

## 結合細水霧及活性碳法處理光電半導體廠製程機台含氟氣尾氣之研究

張原銘，崑山科技大學環境工程系所大學部專題生  
黃英瑞，崑山科技大學環境工程系所碩士班研究生  
蔣 威，崑山科技大學環境工程系所碩士班研究生  
李崑池，崑山科技大學環境工程系所助理教授

國科會計畫編號：96WFDA700388

### 摘要

本研究結合細水霧及活性碳法進行光電半導體廠製程機台含氟氣( $F_2$ )尾氣處理，配合  $F_2$  偵測器、液相離子層析儀等氣相及液相分析，探討不同系統( $F_2$ /細水霧系統、 $F_2$ /活性碳系統、 $F_2$ /細水霧/活性碳系統)對  $F_2$  反應行為之影響，以作為工程設計及改善之依據。由實驗結果中發現  $F_2$ /細水霧系統，在鹼性條件下有較好的處理效果；腔體溼度及腔體溫度幾乎不受溶液 pH 值變化而明顯變化； $F_2$  出口濃度隨水洗量的增加而降低、及腔體溼度隨著水洗量增加而增加，但腔體溫度幾乎不受水洗量增加影響；當酸性條件下的液相  $F^-$  濃度/氣相  $F_2$  入出口濃度差比值比在鹼性條件下液相  $F^-$  濃度/氣相  $F_2$  入出口濃度差比值高，此顯示在酸性條件下以細水霧系統處理  $F_2$  在氣相中不含  $F^-$  的副產物濃度相對較少； $F_2$ /乾式活性碳系統，其  $F_2$  出口濃度隨乾式活性碳添加量增加而降低，因  $F_2$  與活性碳反應為放熱反應，腔體溫度隨著乾式活性碳量增加而增加； $F_2$ /細水霧/乾式活性碳系統，其  $F_2$  出口濃度隨乾式活性碳添加量增加而降低、且腔體溼度隨著活性碳添加量增加而減少，但腔體溫度隨著乾式活性碳量增加而增加； $F_2$ /細水霧系統/乾式活性碳比  $F_2$ /細水霧系統對  $F_2$  去除效率佳，且乾式活性碳會吸附細水霧系統溼氣，吸附濕氣過量將導致乾式活性碳變成溼式活性碳，進而降低其對  $F_2$  的處理效率；當細水霧/乾(濕)式活性碳系統對  $F_2$  的處理效果約等於  $F_2$ /細水霧獨立系統加上  $F_2$ /乾(濕)式活性碳各別獨立系統對  $F_2$  去除效果的總和。

關鍵字：氟氣、細水霧、活性碳

## 一、前言

隨著半導體及光電產業的高度成長，高科技產業背後所隱藏的工業安全衛生與環保問題也日益受到重視。在半導體或光電廠的生產過程中均可能使用大量的易燃性、腐蝕性或高毒性的化學原料，在半導體或光電產業快速建廠的過程中，設備、廠務暨環安人員若未能詳細瞭解製程尾氣的成份及特性，不僅無法選擇最適當的尾氣處理系統，也將在日後的系統運作中衍生出種種問題。以 HDP CVD 製程為例，製程尾氣中  $F_2$  所佔比率高達約 88% (AMAT, 2004)，因為加熱/水洗及水洗處理設備無法有效處理製程產生之  $F_2$ ，加上如果選擇之 scrubber exhaust 管之材質為 PP，如表 1-1 因為 PP 與  $F_2$  不相容(Coleparmer, 2009)，進而導致如圖 1-1，管路於 local scrubber 出口處破裂(於管路熱熔處尤其明顯)，造成  $F_2$  及 HF 外洩進而危害人體。

表 1-1、 $F_2$  氣體與管材相容性一覽表

Compatibility	PP	PVC	Teflon	SS316	PPS
$F_2$	D	D	C	A	D

A : Excellent ; B : Good (minor effect) ; C : Fair (moderate effect) ; D : Severe Effect

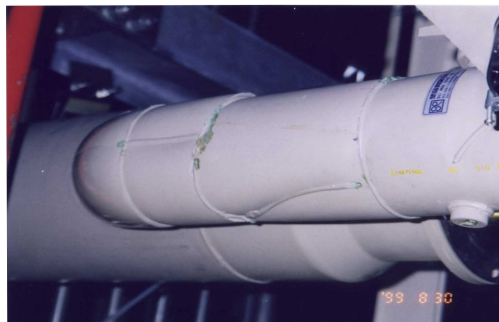


圖 1-1、HDP CVD 機台加熱/水洗式 local scrubber 後 exhaust 管路破裂圖

有效改善水洗式 local scrubber、加熱/水洗式 local scrubber 及水洗/加熱/水洗式 local scrubber 於水洗階段對於  $F_2$  的處理效果，將有助於改善並降低工安事故之發生，因此以下特別針對  $F_2$  處理方法進行說明，分述如下：

- (a).以水洗法處理  $F_2$
- (b).以水洗/添加劑法處理  $F_2$
- (c).以活性碳法處理  $F_2$
- (d).以水洗/活性碳法處理  $F_2$
- (e).結合細水霧/活性碳法處理  $F_2$

### 1-1.以水洗法處理 F2

以水洗式 wet scrubber 處理 F2，目前被部分應用於 IC/HDP，TFT/PI rework 等的製程，以下僅就學者的相關研究進行說明：

- a. 由 Appelman and Thompson 兩位學者的研究顯示(Appelman and Thompson, 1984)，F2 會與 water 進行以下反應，研究中並提及 F2 無法快速有效地與 water 進行反應。
- b. wet scrubber 受限於無塵室空間限制，因此 F2 於 wet scrubber 的停留時間介於 0.5 sec~1 sec，以目前 wet scrubber 後段 exhaust/pp 管線受 F2 腐蝕，導致管線破裂進而造成 F2 及 HF 外洩的現象，此顯示 F2 無法於此停留時間下與 water 有效進行反應。

### 1-2.以水洗/添加劑法處理 F2

由於多筆資料顯示，F2 與 water 反應過程中會產生 OF<sub>2</sub>，因此因此 ATMI 設備廠商於 F2 與 water 反應過程添加化學品，以降低 OF<sub>2</sub> 之濃度，實驗結果也顯示添加化學品於 F2/water 系統中，可以有效降低 OF<sub>2</sub> 的濃度(Arno and Sweeney, 2000)。

### 1-3.以活性碳法處理 F2

Del Cul 等作者的研究中提及(Del Cul, et. al., 2000)，F2 與活性碳反應，會於固體表面生成的產物以氟化碳為主。Watanable 等作者的文章提及(Watanable, et. al., 1988)，F2 與活性碳反應，會進一步燃燒，其中間產物氣體包含 CF<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>、COF<sub>2</sub>、CO 及 CO<sub>2</sub>。因此直接以活性碳處理 F2，由於會產生燃燒問題，並會衍生 PFC 等溫室效應氣體，因此商業化 local scrubber 不會直接採用活性碳進行 F2 處理。

### 1-4.以水洗/活性碳法處理 F2

整合水洗法及活性碳法處理 F2 進行之相關研究較少，目前處理 F2 氣體之方法各有優缺點，因此結合水洗及活性碳法處理 F2 氣體，只需於水洗式 local scrubber 添加合適的活性碳即可能有效處理 F2，因此將有機會提供業者效率高且成本低之處理選擇。

### 1-5.結合細水霧/活性碳法處理 F2

由於配合細水霧之蒸發熱(539 cal/g)以有效吸收 F2 與活性碳所放出之反應熱，並同時儘可能降低活性碳表面之水膜，以有效處理業界間接產生 F2 及直接使用 F2 產生之製程尾氣之 F2，因此本研究將結合細水霧及活性碳進行光電半導體製程尾氣 F2 之處理。

## 二、實驗設備儀器及方法

### 1. 實驗設備及儀器

實驗設備及儀器如圖 2-1 所示。

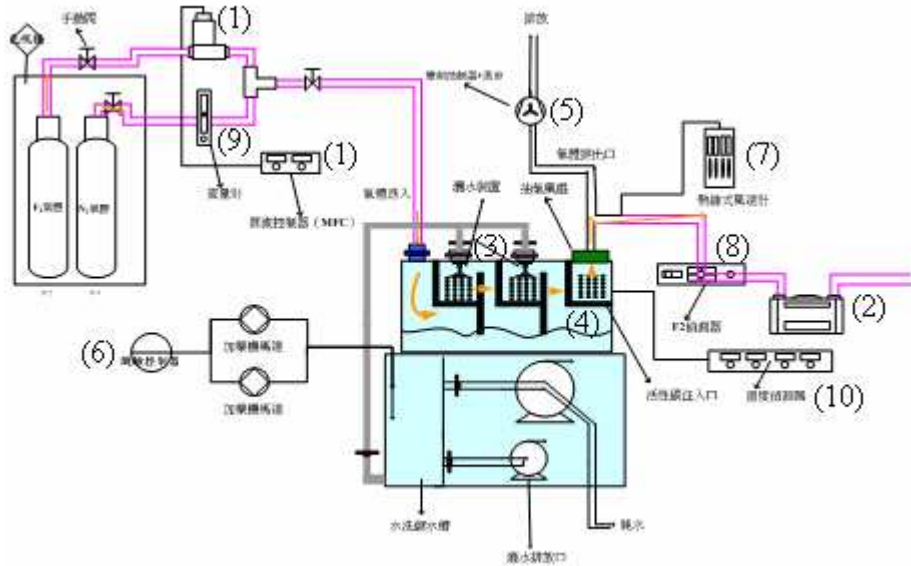


圖 2-1、F<sub>2</sub> 實驗系統裝置圖

- |                 |                        |
|-----------------|------------------------|
| (1) 質流控制裝置(MFC) | (7) 熱線式風速計             |
| (2) 粗抽馬達        | (8) F <sub>2</sub> 偵測器 |
| (3) 灑水裝置        | (9) 浮子流量計              |
| (4) 系統反應槽       | (10) 溫度顯示器             |
| (5) 風車和變頻器      |                        |
| (6) pH 控制加藥設備   |                        |

### 2. 實驗方法:

本研究之實驗流程如圖 2-1 所示。由於本實驗設定在負壓下條件操作，因此於實驗之初需要先使用風車對整個管路和腔體先行抽氣處理，已達到實驗負壓要求。實驗的流程主要將氣態之 N<sub>2</sub> 經由浮子流量計、F<sub>2</sub> 經由質量流量控制器定量後，一同導入細水霧產生系統裝置，控制之操作參數包括溶液 pH 值、細水霧流量、活性碳劑量等，利用 F<sub>2</sub> 偵測器即時性連續偵測 F<sub>2</sub> 濃度變化情形。另外，實驗後利用離子層析儀，檢測水洗 F<sub>2</sub> 的液相水中含 F 濃度。

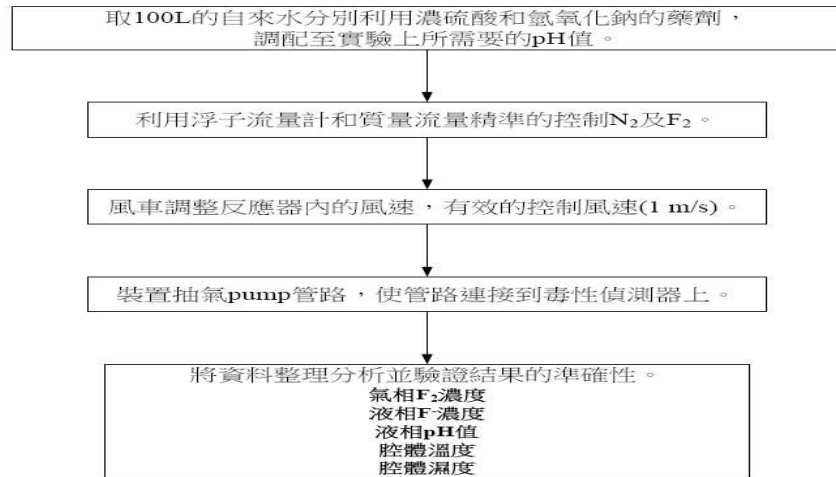


圖 2-2、實驗流程圖(處理目標： $F_2$ )

### 三、結果與討論

#### 3-1. 背景實驗

3-1-1. 背景實驗以  $F_2$  鋼瓶濃度為 8000ppm，配合調整  $F_2$ 、 $N_2$  的流量調整，將尾氣  $F_2$  濃度控制其 50ppm 左右，經由風速的精確控制後，開始量測  $F_2$  出口濃度、腔體的溫度及腔體的溼度，作為日後實驗的控制條件。

3-1-2.  $F_2$  系統其  $F_2$  出口濃度變化，如圖 3-1 所示，當  $N_2$  的流量為 100 L/min，以  $F_2$  濃度為 8000ppm，分別為 1 L/min、1.3 L/min 去進行稀釋，平衡時間為 5 分鐘時，量測  $F_2$  出口濃度分別為 32.6ppm、48.2 ppm。

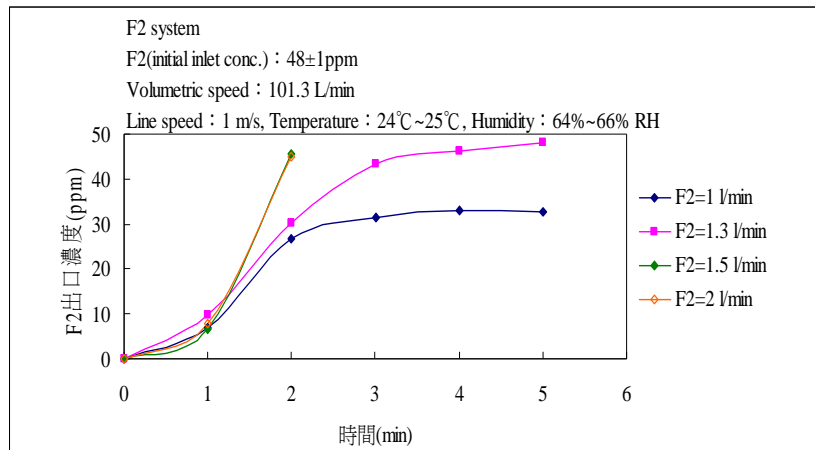


圖 3-1、 $F_2$  系統中  $F_2$  出口的濃度之變化圖

### 3-2.F<sub>2</sub>/細水霧系統

#### 3-2-1.水洗量效應

細水霧水洗量處理 F<sub>2</sub> 去除效率之影響，如圖 3-2 至 3-3 顯示，當 N<sub>2</sub> 的流量為 100 L/min，當 F<sub>2</sub> 的流量為 1.3 L/min，當風速的流速為 1 m/s，當溶液 pH1 及 pH11，平衡時間為 5 分鐘後，量測其 F<sub>2</sub> 出口的濃度，實驗結果發現 F<sub>2</sub>/細水霧系統溶液 pH1 及 pH11 其 F<sub>2</sub> 出口濃度隨水洗量增加而降低。

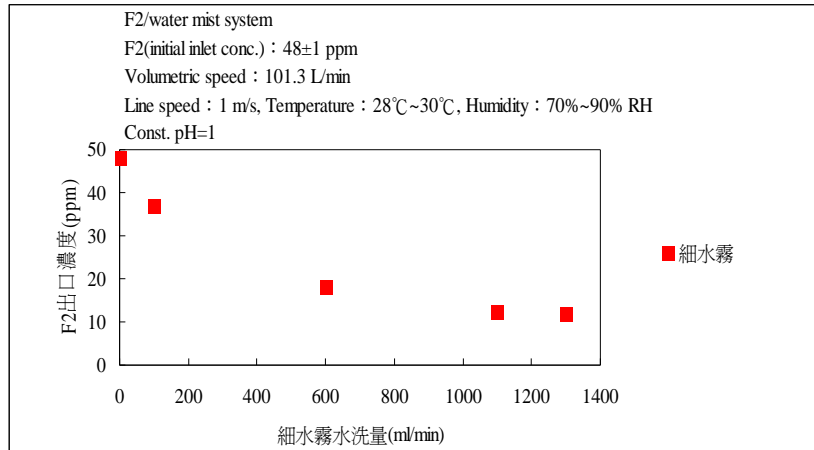


圖 3-2、細水霧水洗量(pH1)處理 F<sub>2</sub> 去除效率之變化圖

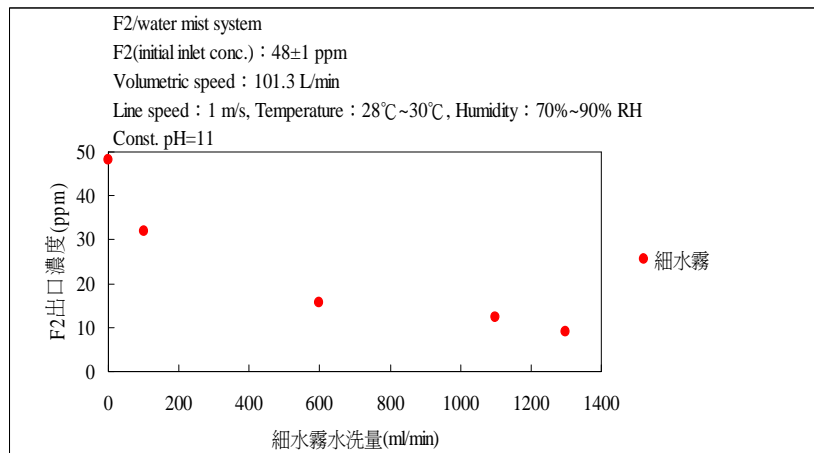


圖 3-3、細水霧水洗量(pH11)處理 F<sub>2</sub> 去除效率之變化圖

細水霧水洗量對腔體出口溫度之影響，如圖 3-4 至 3-5 顯示，當溶液 pH1 及 pH11，腔體溫度不會隨水洗量增加而影響。

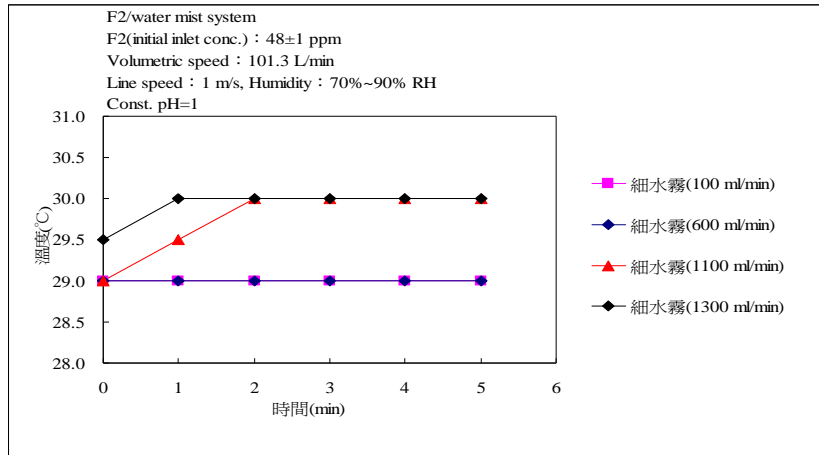


圖 3-4、細水霧水量(pH1)處理 F<sub>2</sub> 造成腔體溫度之變化圖

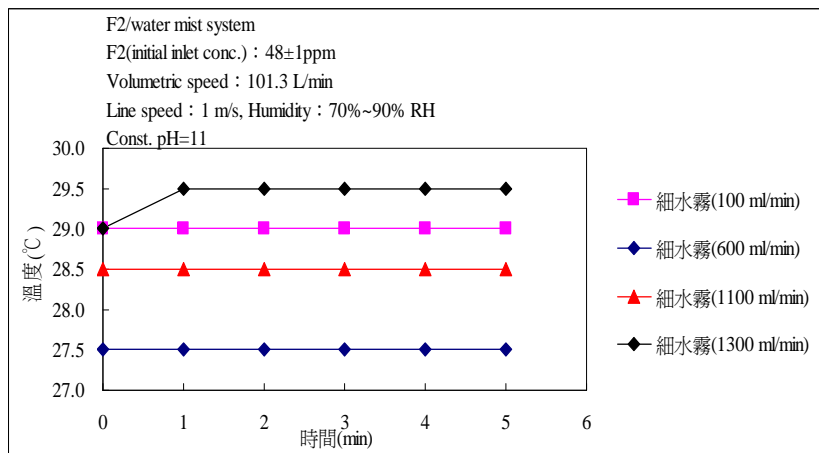


圖 3-5、細水霧水量(pH11)處理 F<sub>2</sub> 造成腔體溫度之變化圖

由圖 3-6 至 3-7 顯示，當 N<sub>2</sub> 的流量為 100 L/min，當 F<sub>2</sub> 的流量為 1.3 L/min，當風速的流速為 1 m/s，當溶液 pH1 及 pH11，平衡時間為 5 分鐘時，由實驗結果顯示 F<sub>2</sub>/細水霧系統中其腔體濕度隨水洗量增加而明顯增加。

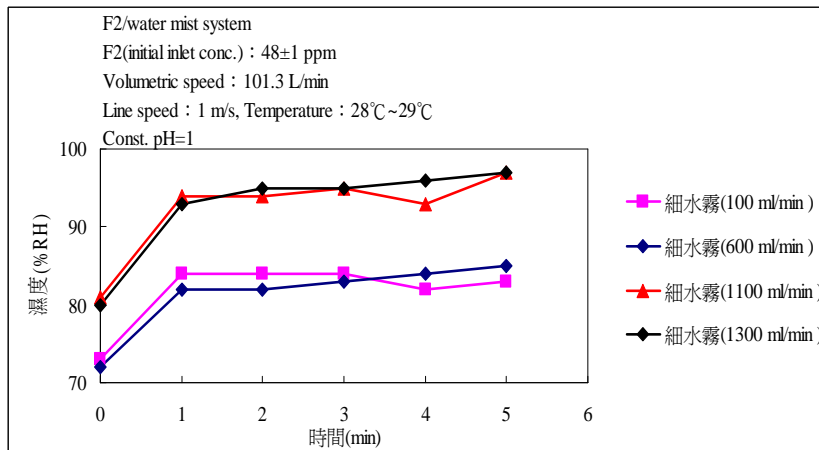


圖 3-6、細水霧水洗量(pH1)處理 F<sub>2</sub> 造成腔體溼度之變化圖

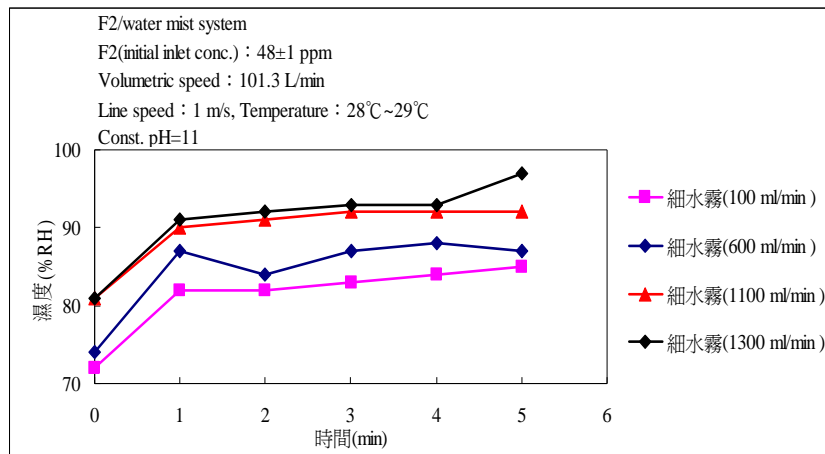


圖 3-7、細水霧水洗量(pH11)處理 F<sub>2</sub> 造成腔體濕度之變化圖

### 3-2-2. 溶液 pH 值效應

#### 3-2-2-1. 出口濃度影響

如圖 3-8 顯示，當 N<sub>2</sub> 的流量為 100 L/min，當 F<sub>2</sub> 的流量為 1.3 L/min，當風速的流速為 1 m/s，以細水霧的水洗量為 100 ml/min 進行水洗，反應平衡時間為 5 分鐘後，實驗結果顯示 F<sub>2</sub>/細水霧系統去除 F<sub>2</sub> 出口濃度於鹼性條件下出口濃度較低。

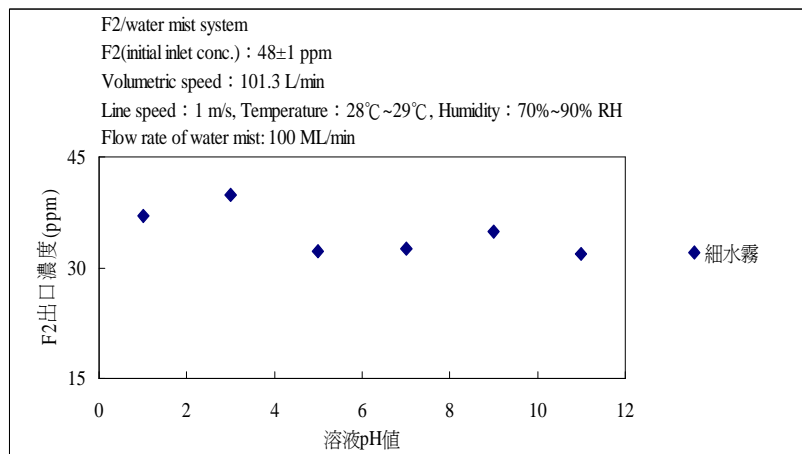


圖 3-8、細水霧 pH 值處理 F<sub>2</sub> 去除效率之變化圖

#### 3-2-2-2. 溶液中 F<sup>-</sup> 產生量

細水霧溶液 pH 值對液相 F<sup>-</sup> 產生量之影響如圖 3-9 顯示，當 N<sub>2</sub> 的流量為 100 L/min，當 F<sub>2</sub> 的流量為 1.3 L/min，當風速的流速為 1 m/s，反應平衡時間為 5 分鐘後，取水槽的溶液經離子層析儀分析，實驗結果顯示溶液在酸性條件下其 F<sup>-</sup> 濃度較高，而在鹼性條件下其 F<sup>-</sup> 濃度較低；加上圖 3-8 顯示 F<sub>2</sub>/細水霧系統去除 F<sub>2</sub> 出口濃度於鹼性條件下較低，因此了解 F<sub>2</sub>/細水霧系統於酸性條件下衍生之不



是 HF 之副產物量低於在鹼性條件下衍生之不是 HF 之副產物，此可作為後續應用之參考依據。

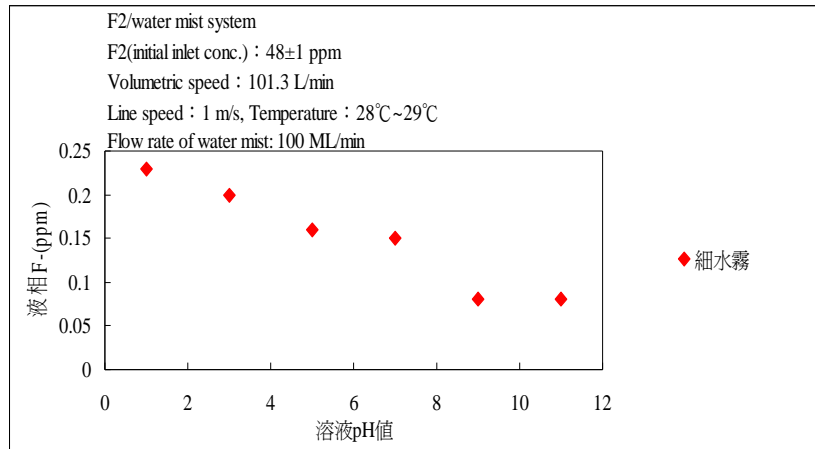


圖 3-9、細水霧 pH 值對液相 F<sub>2</sub> 產生量之變化圖

### 3-2-3. 細水霧與水洗式系統進行比較

以細水霧與水洗式進行 F<sub>2</sub> 處理之結果比較如圖 3-10 所示，當 N<sub>2</sub> 的流量為 100 L/min，當 F<sub>2</sub> 的流量為 1.3 L/min，當風速的流速為 1 m/s，實驗結果顯示相同流量下 F<sub>2</sub>/細水霧系統 F<sub>2</sub> 出口濃度低於 F<sub>2</sub>/水洗式系統，且 F<sub>2</sub> 去除效率隨 pH 增加而增加。

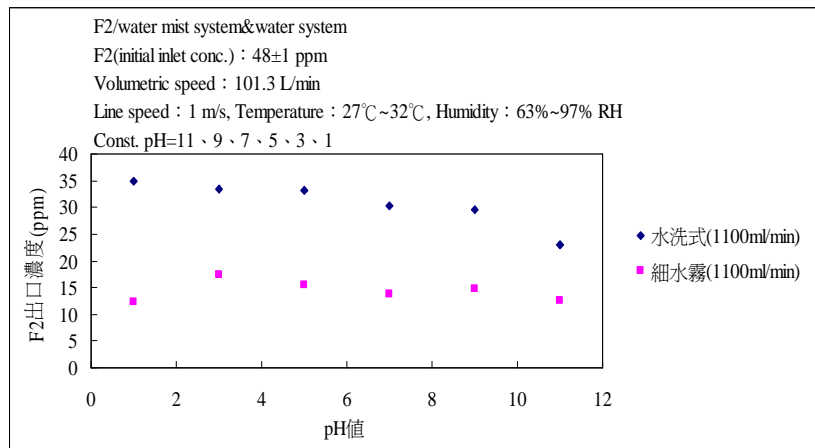


圖 3-10、細水霧與水洗式 1100ml/min 水洗量各溶液 pH 值處理 F<sub>2</sub> 出口濃度比較

如圖 3-11 顯示，當 N<sub>2</sub> 的流量為 100 L/min，當 F<sub>2</sub> 的流量為 1.3 L/min，當風速的流速為 1 m/s，結果顯示各溶液 pH 值下細水霧系統溼度較水洗式系統來得高。

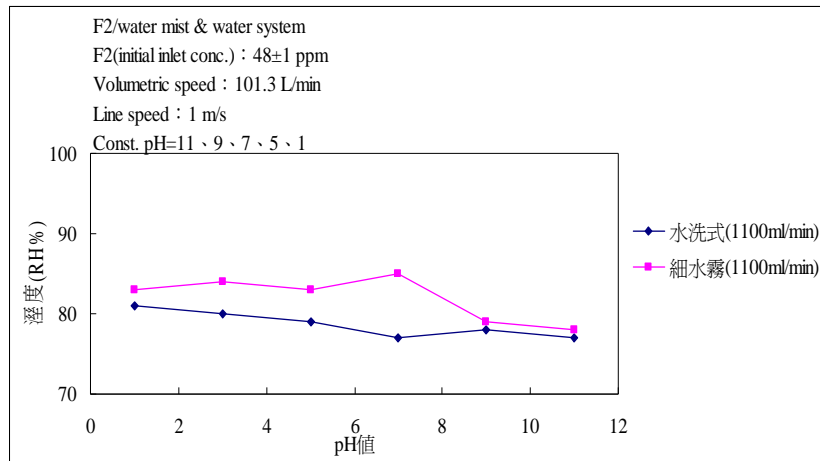


圖 3-11、細水霧及水洗式處理 F<sub>2</sub> 造成腔體濕度之變化圖

### 3-3.F<sub>2</sub>/活性碳系統

#### 3-3-1.乾/濕活性碳對 F<sub>2</sub> 出口濃度影響

如圖 3-12 所示，當 N<sub>2</sub> 的流量為 100 L/min，當 F<sub>2</sub> 的流量為 1.3 L/min，當風速的流速為 1 m/s，結果顯示 F<sub>2</sub>/乾式活性碳系統 F<sub>2</sub> 出口濃度比 F<sub>2</sub>/濕式活性碳系統來得低，此顯示 F<sub>2</sub> 與活性碳之反應速率高於 F<sub>2</sub> 與活性碳上水膜之反應速率，此可作為後續應用之參考。

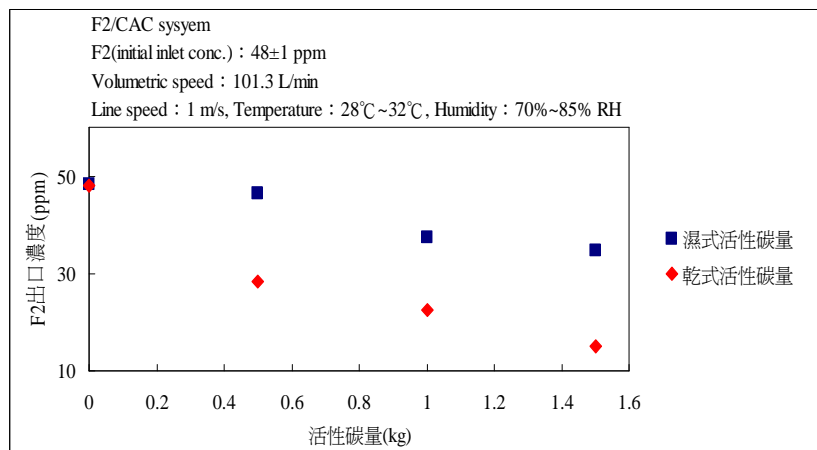


圖 3-12、活性碳處理 F<sub>2</sub> 去除效率之變化圖

#### 3-3-2.乾/濕活性碳對腔體溫度影響

如圖 3-13 及圖 3-14，當 N<sub>2</sub> 的流量為 100 L/min，當 F<sub>2</sub> 的流量為 1.3 L/min，當風速的流速為 1 m/s，F<sub>2</sub>/乾式活性碳系統其腔體溫度隨乾式活性碳添加量增加而明顯增加，但 F<sub>2</sub>/濕式活性碳系統其腔體溫度幾乎不受濕式活性碳添加量增加而影響。

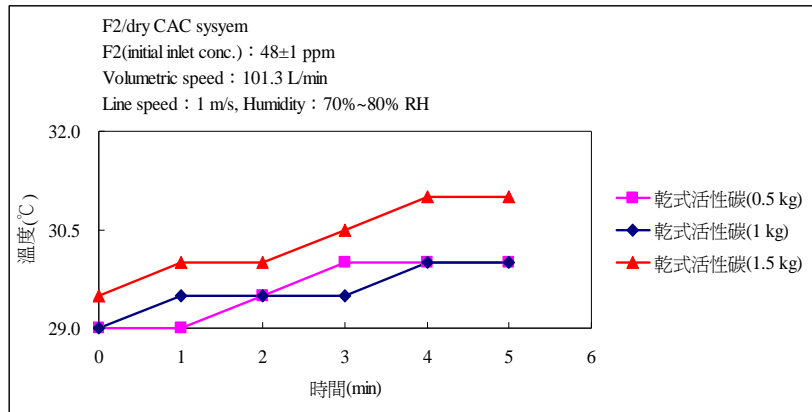


圖 3-13、乾式活性碳處理 F<sub>2</sub> 造成腔體溫度之變化圖

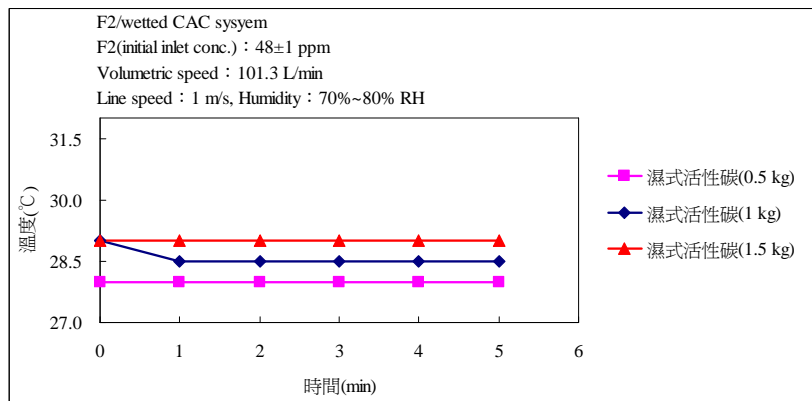


圖 3-14、濕式活性碳處理 F<sub>2</sub> 造成腔體溫度之變化圖

### 3-3-2. 乾/濕活性碳對腔體濕度影響

如圖 3-15 至 3-16，當 N<sub>2</sub> 的流量為 100 L/min，當 F<sub>2</sub> 的流量為 1.3 L/min，當風速的流速為 1 m/s，當乾式活性碳、濕式活性碳的添加量，分別為 0 kg、0.5 kg、1 kg 及 1.5 kg 進行反應，平衡時間為 5 分鐘時，實驗數據中發現 F<sub>2</sub>/乾式活性碳系統其腔體濕度隨乾式活性碳添加量增加而降低；F<sub>2</sub>/濕式活性碳系統其腔體濕度幾乎不受濕式活性碳添加量增加而影響。

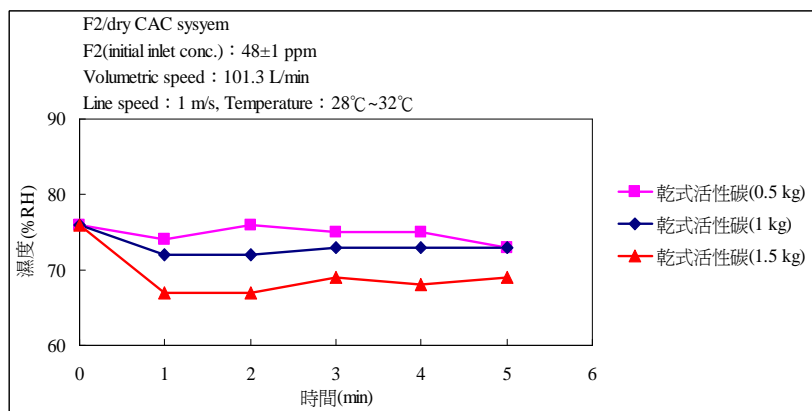


圖 3-15、乾式活性碳處理 F<sub>2</sub> 造成腔體濕度之變化圖

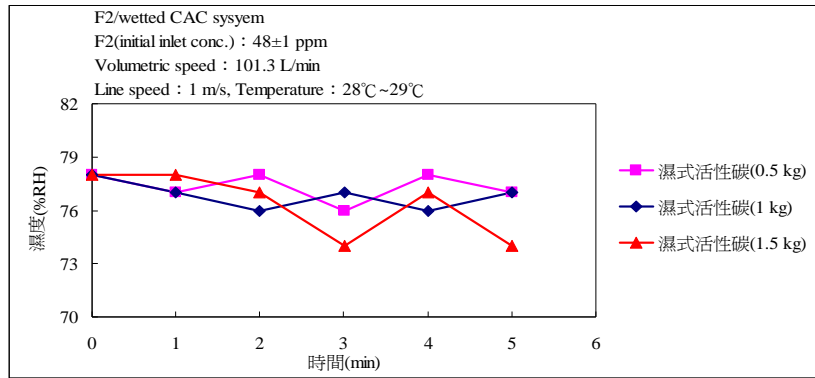


圖 3-16、濕式活性碳處理 F<sub>2</sub> 造成腔體濕度之變化圖

### 3-4.F<sub>2</sub>/細水霧/活性碳系統

如圖 3-17 及圖 3-18 顯示，當 N<sub>2</sub> 的流量為 100 L/min，當 F<sub>2</sub> 的流量為 1.3 L/min，且水洗量為 100 ml/min 進行水洗，當乾式活性碳、濕式活性碳的添加量，分別為 0.5 kg、1 kg 及 1.5 kg 進行反應，反應平衡時間為 5 分鐘後，F<sub>2</sub>/細水霧/乾式活性碳系統及 F<sub>2</sub>/細水霧/濕式活性碳系統 F<sub>2</sub> 出口濃度均隨活性碳添加量增加而降低，且 F<sub>2</sub>/細水霧/乾式活性碳系統比 F<sub>2</sub>/細水霧/濕式活性碳系統去除 F<sub>2</sub> 效率更佳。

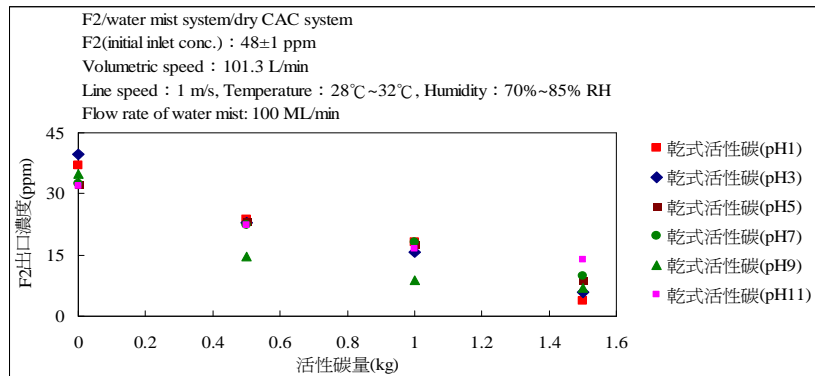


圖 3-17、結合細水霧與乾式活性碳處理 F<sub>2</sub> 去除效率之變化圖

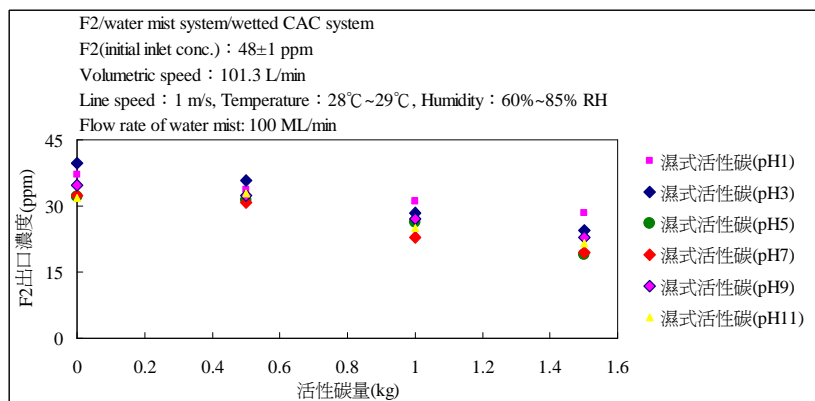


圖 3-18、結合細水霧與濕式活性碳處理 F<sub>2</sub> 去除效率之變化圖

### 3-5. 結合細水霧與活性碳法相關結果整理表

如表 3-1 顯示，細水霧/乾(濕)式活性碳系統對 F<sub>2</sub> 的處理效果約等於細水霧獨立系統及乾(濕)式活性碳獨立系統對活性碳去除效果的總和，此此作為工程設計及改善之依據。

表 3-1、相關系統 F<sub>2</sub> 出口濃度(ppm)實驗數據整理表

項目	細水霧							
	pH1	pH11	X	X	pH1	pH1	pH11	pH11
流量(ml/min)	100	100	---	---	100	100	100	100
乾式活性碳	---	---	V	---	V	---	V	---
濕式活性碳	---	---	---	V	---	V	---	V
活性碳劑量(kg)	---	---	1	1	1	1	1	1
F <sub>2</sub> 出口濃度(ppm)	37	31.9	22.4	37.4	18	31.1	16.5	24.9
F <sub>2</sub> 出口濃度估算值(ppm)					17.2	28.9	14.9	24.9

## 四、結論

本研究進行結合細水霧及活性碳處理光電半導體廠製程機台含氟氣尾氣之研究。探討溶液特性及活性碳種類對反應行為之影響，相關結論說明如下：

1. F<sub>2</sub>/細水霧系統，F<sub>2</sub> 出口濃度於鹼性條件下較低、腔體溼度及腔體溫度亦幾乎不受溶液 pH 值變化而明顯變化。且 F<sub>2</sub> 出口濃度隨水洗量的增加而降低、及腔體溼度隨著水洗量增加而增加，但腔體溫度幾乎不受水洗量增加影響。
2. F<sub>2</sub>/水洗式系統，F<sub>2</sub> 出口濃度隨 pH 值的增加而降低、及腔體溼度隨著水洗量增加而增加，但腔體溫度幾乎不受水洗量增加影響。
3. F<sub>2</sub>/乾式活性碳系統，F<sub>2</sub> 出口濃度隨乾式活性碳添加量增加而降低，因 F<sub>2</sub> 與活性碳反應為放熱反應，腔體溫度隨著乾式活性碳量增加而增加。
4. F<sub>2</sub>/溼式活性碳系統，F<sub>2</sub> 出口濃度隨溼式活性碳添加量增加而降低，但腔體溫度及腔體濕度幾乎不受水洗量增加影響。
5. F<sub>2</sub>/細水霧/乾式活性碳系統，F<sub>2</sub> 出口濃度隨乾式活性碳添加量增加而降低、且腔體溼度隨著活性碳添加量增加而減少，但腔體溫度隨著乾式活性碳量增加而增加。
6. 細水霧系統/乾式活性碳比細水霧系統對 F<sub>2</sub> 去除效率佳，且乾式活性碳可能會吸附細水霧系統溼氣，吸附濕氣過量將導致乾式活性碳變成溼式活性碳，進而降低其對 F<sub>2</sub> 的處理效率。
7. 細水霧/乾(濕)式活性碳系統對 F<sub>2</sub> 的處理效果約等於細水霧獨立系統及乾(濕)式活性碳獨立系統對活性碳去除效果的總和，此可作為工程設計及改善之依據。

## 五、參考文獻

1. AMAT, 2004, "SSPS of HDPCVD Tool," AMAT. Co. LTD.
2. Appelman, E. H. and Thompson, R. C., 1984, "Study of the Aqueous Chemistry of Fluorine and Hypofluorous Acid," J. Am. Chem. Soc., 106, 167~4172.
3. Arnó, J. and Sweeney, J. D., 2000, "Facing the challenges of reducing PFC emissions in plasma chamber cleans" Technical Report, ATMI.
4. Coleparmer, 2009, "Coleparmer Resistance Database," Coleparmer. Co. LTD.
5. Del Cul, G. D., Trowbridge, L. D., Toth, L. M. and Fiedor, J. N., 2000, "Some Investigations of the Reaction of Activated Charcoal with Fluorine and Uranium Hexafluoride.," Journal of Fluorine Chemistry, 101, 137-148.
6. Watanabe, N., Nakajima, T. and Touhara, H., 1988, "Graphite Fluorides. Studies in Inorganic Chemistry 8, Elsevier, Amsterdam.