

新型半導體全氟化物廢氣電漿處理技術

New Plasma Treatment for Semiconductor Waste PFC Gases

陳永枝、陳孝輝

Yung-Chih Chen, Shiaw-Huei Chen

2005年2月16日正式生效的京都議定書 (Kyoto Protocol) 主要管制六種溫室氣體 (CO₂, CH₄, N₂O, HFCs, PFCs, SF₆) 的排放，其中列入管制名單之全氟化物 (perfluorocompounds, PFCs) 是一人造的、極穩定很難裂解去除的強效溫室效應氣體，常見於半導體製程及鋁製程產業之排氣中。現今半導體廠採用的尾氣處理裝置普遍對 PFCs 之去除效果不彰，因而一新而有效之 PFCs 尾氣處理機台需求是可預期的，且為未來一大商機。這篇文章主要說明利用電漿火炬產生之高溫電漿進行對半導體全氟碳化物氣體直接裂解的破壞與去除實驗成果，對 C₂F₆ 及 CF₄ 等常見之全氟化物去除效率均能達到 99.9%，副產物主要為 CO₂ 與 HF。目前此技術已技轉給國內廠商，並與其合作組裝成一完整半導體尾氣局部洗滌機台，也通過工業技術研究院環安中心檢驗認證。

Kyoto Protocol, which regulates and limits mainly the emission of six kinds of greenhouse gases (CO₂, CH₄, N₂O, HFCs, PFCs, and SF₆), came into effect on February 16, 2005 officially. Among these regulated greenhouse gases perfluorocompounds (PFCs), which were used commonly in aluminium and semiconductor manufacturing industries, are the artificial, most stable and effective greenhouse gases and are difficult to remove. Traditional tail gas abatement equipments of PFCs used by semiconductor factory were less effective, so a new and efficient removal equipment of PFCs is very anticipated and holds a great business opportunity in the future. In this paper a thermal plasma torch technique is introduced, high temperature plasma is generated and utilized to destruct PFCs of semiconductor waste gas directly, and the efficiency of abatement can be up to 99.9% for C₂F₆ and CF₄, and the byproducts were mainly CO₂ and HF which can be easily handled. Currently this technology had obtained patent and been transferred, a plasma local scrubber based on this had been assembled and evaluated in various semiconductor plants. For quality assurance, this equipment also had passed the test of PFC removal verification performed by the center of environment and safety of ITRI.

一、溫室效應氣體管制與 PFCs

近幾年來全球氣候異常，造成環境生態受損，目前亦有越來越多的相關氣候研究及觀測數據指出此乃地球之溫室效應造成，若不早點採取防範措施減少溫室效應氣體排放，將造成更大環境災難，甚至影響到人類生存。鑑於此溫室效應之潛在禍害，故早在 1997 年聯合國氣候變化綱要公約中各國即通過「京都議定書」，管制六種主要溫室氣體 (CO₂、CH₄、N₂O、SF₆、HFCs 及 PFCs 等) 的排放與規範各國之具體減量目標及達成目標值時程表，其中 CO₂、CH₄、N₂O 的管制基準為回歸 1990 年排放值，而 HFCs、PFCs 與 SF₆ 則定在 1995 年⁽¹⁾。由於京都議定書必須獲 1990 年二氧化碳及其他溫室效應氣體排放量佔 55% 的 55 個國家簽署批准，條約才能正式生效，歷經多年之努力，此議定書最後在 2004 年十月俄羅斯加入簽署後於 2005 年 2 月 16 日正式生效。世界主要各國及相關產業界均在研擬規畫最有利之策略來遵循京都議定書的減量目標，美國雖未加入但也有擬定其對應政策，因應此溫室效應氣體排放限制對產業之衝擊^(2,3)。

在這六種主要管制溫室氣體中，二氧化碳排放量占全體溫室效應氣體總排放量絕大部分。表 1 為一般常見溫室氣體之全球暖化潛勢指數值與生命期，其中暖化潛勢指數值是以一百年暖化效應為基準，標記為 GWP100，並以二氧化碳之 GWP100 值定為 1 作為基準。從此表中可看出含氟溫室氣體暖化能力 GWP100 遠大於二氧化碳達 5,000—20,000 倍，加上其生命週期亦大於二氧化碳，其整體溫室效應至少萬倍於二氧化碳。雖然其中 PFCs 排放量遠低於二氧化碳、氮氧化物等其他溫室氣體，但由於 PFCs 是導致溫室效應及破壞臭氧層的重要因子，且其環境代謝壽命極為長久，一經排放至大氣中，則須歷時千百年之久方能消失。雖然 PFCs 的化學結構穩定，對人體健康的危害程度不大，但基於防範全球溫室效應及臭氧層破壞等因素，各國均將其列為重要管制及削減對象。

PFCs 排放源常見於半導體製程及鋁製程中，由於國內目前並無排放 PFCs 的大型鋁製造及鋁金屬的鑄造產業，因此國內半導體業實為臺灣 PFCs

之主要排放源。目前在半導體製程中較常使用的 PFCs 氣體包括：四氟化碳 (perfluoromethane, CF₄)、六氟乙烷 (perfluoroethane, C₂F₆)、全氟丙烷 (perfluoropropane, C₃F₈)、三氟甲烷 (trifluoromethane, CHF₃)、六氟化硫 (sulfur hexafluoride, SF₆) 及三氟化氮 (nitrogen trifluoride, NF₃)。據 2004 年統計資料顯示⁽⁴⁾，目前在 2004 年台灣的 PFCs 排放量為 1.50 MMTCE (million metric tons carbon equivalent)。若依 PFCs 之用量而言，佔最大宗者為 C₂F₆，約為 57%，其餘依次為 CF₄ 及 SF₆，約各佔 18% 及 12%，NF₃ 佔 9%。以半導體製程而言，其中 80% 的全氟化物係使用於化學氣相沈積 (chemical vapor deposition, CVD) 的機台清洗，20% 則用於蝕刻 (etching)，一般清洗製程使用率約為 10—20%，且上述製程中會產生其他如 SiF₄、OF₂、COF₂、HF 與 F₂ 等副產物。另外，由於近年來薄膜電晶體液晶顯示螢幕 (TFT-LCD) 製造產業迅速興起，其液晶製程所排放 PFCs 的量亦受重視。據統計，其在台灣 2004 年的排放量為 0.399 MMTCE，依用量而言，佔最大宗者為 SF₆ 約為 85%，其餘主要為 NF₃ 佔 10%。若依 TFT-LCD 製程而言，其中 54% 的全氟化物係使用於 CVD 的機台清洗，39% 則用於蝕刻，一般製程使用率則為 28—99%⁽⁵⁾。

目前全球的主要半導體業者透過世界半導體協會 (World Semiconductor Council, WSC) 合作參與 PFCs 排放減量計畫，共同致力於具成本效益的排放減量。台灣半導體產業為避免受到其他國家的攻

表 1. 常見溫室氣體之全球暖化潛勢指數值與生命期。

溫室效應氣體	大氣存活年限 (年)	全球暖化潛勢指數值 (GWP100)
CO ₂	5—200	1
C ₂ F ₆	10,000	11,900
CF ₄	50,000	5,700
CHF ₃	260	12,000
NF ₃	740	10,800
C ₃ F ₈	243	8,600
SF ₆	3,200	22,200
C ₄ F ₈	3,200	10,000

評亦加入，由台灣半導體產業協會 (TSIA) 代表自願加入世界半導體協會的聯合 PFCs 排放減量合作計畫，並簽署 PFCs 排放減量協議書，承諾自我約束管制 PFCs 的排放量，允諾於 2010 年達到基線的 10% 的排放減量目標。台灣的 2010 年 PFCs 排放減量基線較 1998 年平均排放量 (1997 年與 1999 年的平均值) 低 10%，此排放值為 0.66 MMTCE。另外，臺灣新興的液晶產業亦由台灣液晶產業聯盟 (TTLA) 代表承諾配合 World LCD Industry Corporation Committee (WLICC) 達到 2010 年 PFCs 排放減量目標 0.82 MMTCE (台、日、韓允諾總量)。

由於科技進步與電腦使用普及化，使得半導體市場持續擴大，台灣半導體業亦隨此國際趨勢蓬勃發展，促使半導體業 PFCs 的使用量不見遞減反而與日俱增，更使減量目標的達成難度提昇。目前半導體業界雖然有進行評估，如程序最佳化減量、替代化學品、回收與再利用、排放消除等相關減量及污染防治技術的可行性規畫⁽⁶⁻⁹⁾，以期達到 2010 年的減量目標。半導體業界雖努力開發出其他足以完全取代 PFCs 的化學品，如 C₃F₈、C₄F₈ 及 C₄F₈O 等利用率高之全氟化物氣體，但面對 PFCs 的回收、再利用及減量等製程控制與設備仍處於發展階段尚未普及，故近幾年內可能無法大幅降低 PFCs 之用量及排放量，因而目前仍必須依賴 PFCs 排放消除防制技術來大幅減低排放量。但無論如何，最後仍避免不了須採用新的 PFCs 尾氣處理裝置，以因應未來更加嚴苛之氣體排放標準。

二、現有半導體 PFCs 去除技術

目前半導體廠積體電路製程排放之廢氣多採製程尾端局部處理系統 (POU) 於製程末端立即處理，再經廠務排氣風管排入大氣。然而半導體廠現有尾氣處理設備對於 PFCs 之處理效能卻被質疑，國內有些量測報告證實此疑慮。早在民國 88 年由李文亮等人⁽¹⁰⁾ 在工程實務技術研討會發表論文中指出，在半導體廠現有尾氣處理設備效率評估部分，A type 去除設備對 PFCs 化合物之處理效率為 66—86%，B type 去除設備對 PFCs 化合物之處理

效率為 45—80%。工業技術研究院工安衛中心葉銘鵬、吳榮泰二人在進行「半導體廠氣體量測」研究⁽¹¹⁾ 時發現，在金屬蝕刻製程後之乾式洗滌塔對 HCl、BCl₃ 及 CCl₄ 之處理效率可達 99%，但對含氟之化合物處理效果不佳，尤其對 PFCs 類化合物 (例如 CF₄) 幾乎無處理效果。在另一篇由工業技術研究院工安衛中心吳榮泰、葉銘鵬等人與國立清華大學羅俊光教授合作之研究⁽¹²⁾ 中亦指出，在薄膜製程機台氣體排放口使用 FTIR 進行監測控制式熱解氧化器 (CDO) 尾氣處理設備進口端與出口端之氣體濃度，結果發現 CDO 尾氣處理設備對於 NH₃、SiF₄ 有極佳之處理效率 (大於 99%)，對於 SiH₄、N₂O 與 NF₃ 等氣體之處理效率則均在 30% 以下。但依據鄭瑞翔等人對電熱式處理設備的研究⁽¹³⁾，對 SiH₄ 及 NF₃ 其處理效率分別可達 96.3% 及 53.1%。從以上研究可發現，國內半導體廠目前所採用的尾氣處理設備對 CF₄、C₂F₆ 及 NF₃ 等全氟化物去除普遍不佳。另外從文獻中⁽¹⁴⁾ 亦得知，基於 C-F 鍵的穩定性，要去除 C₂F₆ 尾氣處理設備，燃燒室溫度應高於 1200 °C，去除更加穩定的 CF₄ 則燃燒室溫度應提高到 1600 °C 以上。

目前世界各國均加緊研發能有效分解處理 PFCs 排放的控制技術，雖然有許多新的 PFCs 去除技術仍在研發中，但有許多號稱能有效去除 PFC 的尾氣處理設備已經上市。同樣地在 WSC 規範中為方便計算各種 PFCs 排放的 MMTCE 值，將電熱式尾氣處理設備對 PFCs 的破壞與去除效率 (DRE) 指定為 0%，而對下列三種有經過實地場測的尾氣處理設備之 DRE 指定為 90%，分別為燃料燃燒氧化 (fuel combustion oxidation)、觸媒氧化裝置 (catalytic oxidation device) 與電漿 (plasma) 等。而對於上列這三種 PFCs 處理機台，工業技術研究院環安中心亦與廠商做了許多實地場測，其測試結果及相關資料可見於參考文獻⁽¹⁵⁻¹⁷⁾。下面將作一簡單整理及說明。

燃料燃燒氧化法是目前發展最完整的 PFCs 處理技術，它是利用燃料氣體 (H₂ 和 CH₄)、空氣或 / 和氧氣以約 1200 °C 的高溫將低極性之 PFCs 轉換成低分子量且具親水性之極性化合物，如 HF、COF₂ 及 CO₂ 等，再水洗及吸附等方法去除危害

處理技術	技術優點	技術缺點
燃燒破壞法	<ol style="list-style-type: none"> 1. PFCs 破壞率 > 99% 2. 技術成熟度高 3. 結構簡單易維護 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 須提供大量 H₂/CH₄ 等燃料氣體增加成本 2. H₂/CH₄ 易燃易爆炸性氣體，增加工安風險 3. CF₄ 處理效率稍差 (80–92%) 4. 易產生 NO_x、CO 與 C₂H₄ 等副產物
觸媒熱裂解	<ol style="list-style-type: none"> 1. PFCs 破壞率 > 99% 2. 技術成熟度高 3. 工作溫度低，省能源 4. 結構簡單易維護 5. 處理後氣體無副產物 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 觸媒老化、毒化問題 2. 觸媒更換、回收處理成本高 3. 不適用處理 SiH₄ 4. 觸媒被粉塵阻塞 5. 使用後之觸媒為列管的毒性物質，需由甲級廢棄物處理商處理
電漿 (RF/微波)	<ol style="list-style-type: none"> 1. PFCs 破壞率 > 90% 2. 無接觸式處理且電極壽命長 3. 局部高溫，低耗能 4. 無須熱機時間 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 技術成熟度中，研發進行中 2. 有害副產物 COF₂ 與 HF，仍需後端尾氣處理設施 3. 真空泵須耐酸氣 HF 4. 對製程機台之干擾

表 2. 實地場測的三種 PFC 尾氣處理設備評估。

性尾氣。目前市售之尾氣處理設備主要的有 Deltech CDO、Eco Phoenix IV、BOC Edwards TPU 4214、DAS ESCAPE、SAAN SBRN 和 Ebara GDC250A 等。基本上對 PFC 的去除效率 (DRE) 在 90% 以上，但對 CF₄ 稍差一些 (80–92%)。燃料氣體 (如常採用之 CH₄) 之消耗為 13–20 LPM。主要顧慮在於使用的燃料氣體在工安廠務與火災防治上的考量，但從另一觀點而言，此法又增加了另一溫室氣體二氧化碳排放量。

觸媒氧化方式則是可採用日本日立 (Hitachi) 公司所開發的高溫觸媒反應機台 SCDS⁽¹⁸⁾ 為代表，其特點是藉由特殊觸媒以較低的溫度 (500 °C–750 °C) 促進 PFCs 與 H₂O 反應而將 PFCs 加以分解破壞，高濃度的 HF 副產物則以後續濕式滌氣系統處理。對 CF₄ 的去除效率達 99% 以上，優於其他方式，且因可在相對低溫操作，能源利用率較經濟。但是就實地運作觀點而言，觸媒系統能否長期穩定運作的關鍵繫於尾氣成分中是否含有會毒化觸媒的化學物質，且觸媒尚有老化、效能降低與回收處理等問題。另外，此系統不適於處理矽甲烷 (SiH₄, silane) 氣體，須先加一前處理裝置去除，且避免 SiO₂ 粉塵阻塞觸媒。目前市售之觸媒氧化尾氣處理設備主要的有 Hitachi SCDS、Showa Clean-S-PFC、BOC Edwards GRC 和 EM Trinity 等。

至於電漿方式在此指的是微波電漿，代表機台為美國 Litmas 公司所開發之微波電漿反應器 Limas

Blue，採用的高功率微波源為工藝成熟的 915 MHz/2.45 GHz 磁控管。該設備基本上在低壓環境下操作，因此機台安裝點位於製程機之後而在真空泵之前，其作用機制同樣是利用微波引燃電漿後加入水氣，引導其高溫電漿裂解 PFCs 生成 HF 酸氣及二氧化碳。但是因設備設置在低壓環境點，其反應產物如 HF 仍需穿越真空泵後再做後續尾氣處理，因此真空泵必須能夠承受高濃度酸氣的侵蝕。此外此處理方式亦產生較多的其他副產物，如 OF₂、COF₂ 及 F₂ 等。基於微波電漿採較乾淨的非接觸性處理方式，目前亦有研究單位與廠商在發展大氣微波電漿 (atmospheric microwave plasma) 的 PFCs 處理技術⁽¹⁹⁻²¹⁾，此大氣微波電漿技術對於一般 PFCs 仍有相當好的處理效率，對 CF₄ 稍低，在 90% 附近，但仍產生較多的副產物，如 CF₄、CO、NO、COF₂ 與 F₂ 等，目前並未看到有工業技術研究院的實場測試結果發表。但為因應在管末一大氣壓下之大流量尾氣處理，其採用的 2.45 GHz 微波功率相對地提昇到 5–10 kW，因而其微波設備成本亦增加許多，降低其市場競爭力。表 2 歸納整理上述三種 PFCs 尾氣處理設備的優缺點⁽²²⁾，以利於比較。

對於上列三種已推出商用設備的 PFCs 處理技術而言，均有其獨特的優缺點。除此以外，現在仍有許多技術在研發中，例如目前另一研發中之熱門技術則是採非熱電漿 (non-thermal plasma, NTP)，

或稱低溫電漿 (low temperature plasma) 的方式。此技術可在一大氣壓下直接游離氣體分子，並將主要能量傳給電子，產生高溫電子碰撞氣體分子，產生活化基分解有害氣體分子成為無害或較易後續處理的氣體。其主要優點在於耗能低，因不必加熱整個氣體且具有可同時處理多種有害氣體的能力⁽²³⁾。處理方式可分為直接安裝在製程低壓後端的線上處理方式，或為管末一大氣壓下之尾氣處理。非熱電漿研究⁽²⁴⁻²⁶⁾ 則可依其放電方式與反應器的結構分類，目前主要研究可分為脈沖電暈 (PCR)、無聲放電 (silent discharge, SDP) 或稱介質屏壁放電 (dielectric barrier discharge, DBD)，及鐵電性堆積床 (ferroelectric packed-bed, FPR) 等三種不同電漿反應器，而其中以 FPR 電漿反應器可產生強電場放電且耗能低與可結合觸媒、吸附劑等優點受重視，但是其缺點為壓差大、易受粉粒阻塞。K. Urashima 等人⁽²⁷⁾ 採用鐵電性堆積床電漿反應器加上吸附劑之混合系統來處理 C_2F_6 氣體，其研究顯示 3000 ppm 濃度之 C_2F_6 氣體在處理氣體流量 25 mL/min (滯留時間 10 s) 下去除效率為 45%，經過沸石 (zeolite) 或活性炭 (activated carbon) 吸附劑後去除效率可達 95–100%。但吸附劑因放電分解會產生積碳，其處理效率在一小時後減少一半。J. S. Chang 等人⁽²⁸⁾ 及 T. Yamamoto 等人⁽²⁹⁾ 等亦研究採用鐵電性堆積床 (FPB) 電漿反應器加上吸附過濾器的混合系統來處理 NF_3 氣體，其研究顯示 5000 ppm 濃度之 NF_3 氣體在四個 FPB 反應器串聯，處理氣體滯留時間為 10 s，經過吸附劑後去除效率可達 99.6%，同時沒有其他有害副產物排出。

國內學術單位與研究機構亦有進行非熱電漿 PFCs 去除技術研究。工業技術研究院工安衛中心⁽³⁰⁾ 及中央大學環工所採用無聲放電方式之技術進行 PFCs 之管末尾氣處理去除技術研究⁽³¹⁻³³⁾，其中中央大學提出結合電漿觸媒 (combined plasma catalyst, CPC) 技術提昇 PFCs 去除率 (NF_3 , SF_6 > 99%, CF_4 = 66%, C_2F_6 = 83%)，沒有或減少有害副產物的產生。還有中原大學及雲林科大仿美國 Litmas 公司開發之微波電漿反應器在低壓端進行 PFCs 處理去除研究。

綜合以上對 PFC 非熱電漿先進研究，大部分

之非熱電漿去除技術研發成果均局限在長滯留時間及低流量 (0.025–10 L/min) 情況下，才能有較好的去除率，仍停留在模擬氣體與實驗室規模下，與實際尾氣中多種複雜成分及實用處理流量 (150–200 L/min) 的商品化階段還有段距離。但是該新興技術非常具有發展潛力。

三、熱電漿環保技術簡介

物質有三常態：固態、液態與氣態，而電漿 (plasma) 則被稱為物質第四態。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。在宇宙中 99% 以上的物質都是電漿，例如太陽是一個天然的電漿體。而人工產生的電漿源則有霓虹燈管的輝光放電和日光管等。電漿的產生是藉由電子在電場中加速，使其帶有極高的動能，此高速電子撞擊到其他氣體原子或分子而產生離子化，被離子化的氣體原子或分子再被加速，如此連續反應，而將反應區域的氣體電漿化。當離子化速率與結合速率相等時，電漿中的電子濃度與離子濃度即達到一個穩定值，形成穩定狀態的電漿。電漿的種類可依氣體壓力、離子的密度與溫度來區分。若以常見溫度來分類：高溫電漿為 10^6 – 10^8 K，低溫電漿則從室溫到數萬度之間。若依氣體壓力來區分，則電漿可分為 100 Torr 以上的熱電漿及 1 Torr 以下的冷電漿，如圖 1 所示。當氣體的壓力小於 1 Torr 時，表示內部的氣體粒子數量相當少，碰撞的機會亦小，因此電子在平均自由路徑極大的狀態下可被電場加速至高動能，其電子溫度 (T_e) 可高達攝氏 30,000 度，離子因質量遠大於電子，電場加速獲得的動能將遠小於電子的動能。因此，離子的溫度 (T_i) 遠較電子低，約為攝氏 200 °C 左右。當壓力高於 100 Torr 以上時，由於電子、離子和中性粒子間的碰撞極為頻繁，得以互相傳遞彼此間的能量，使各粒子的溫度趨於一致，是為熱力平衡態的熱電漿 (thermal plasma)。

直流電漿火炬⁽³⁴⁾ 係氣體放電的一種形式，主要指在工作氣壓大於 1 atm 的自我維持弧光放電，

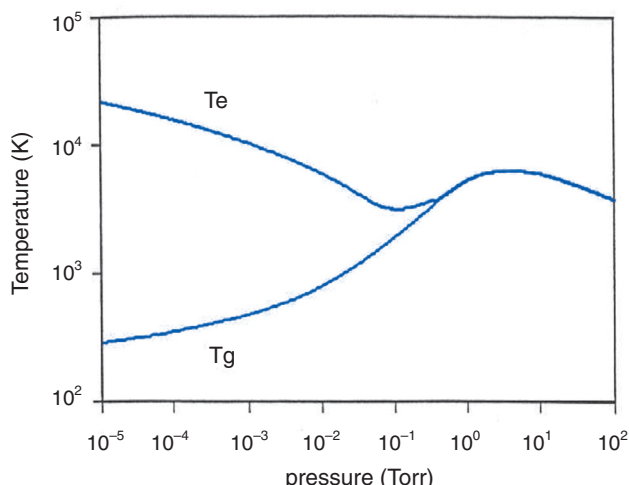


圖 1. 以常見之氣體壓力來區分電漿為 100 Torr 壓力以上的高溫電漿及 1 Torr 以下的冷電漿。

其電流密度為 $10^2 - 10^7$ A/cm²，電場強度為 $1 - 10^2$ V/cm，電壓與電流的關係隨工作氣壓的大小、氣體種類及放電結構等而有所改變。高功率電漿火炬的工作電壓由 $10^2 - 10^3$ V，電流則在 $10 - 10^3$ A 之間。金屬電極的流失量在實心電極的情況約 10^{-7} g/C (公克 / 庫侖)，而在空心電極的情況下，配合螺旋流動 (vortex flow) 的工作氣體或外加磁場，使弧根在電極上作圓周轉動以降低電極溫度，可減少電極流失量到 $10^{-9} - 10^{-10}$ g/C。因電極的流失量與通過電極的總電荷數成正比，在額定的功率下，應盡可能提高火炬的工作電壓，減小放電電流，才能延長火炬電極的使用壽命。

核能研究所研發的直流電漿火炬可分類為傳輸型直流電漿火炬 (transferred DC plasma torch) 及非傳輸型直流電漿火炬 (non-transferred DC plasma torch) 兩種。傳輸型火炬的電極一端在火炬本體上，另一端則在工作物體上，藉著改變火炬與工作物的距離、氣體流量及氣體種類來調整火炬的功率。而非傳輸型火炬的兩電極都在火炬的本體上，它主要是藉著改變氣體流量及氣體的種類來調整火炬的輸出功率。兩極間裝置了旋流產生器 (swirler)，用以產生火炬空心電極內的旋流氣體，造成密度梯度，使空心電極中心氣體的密度比接近電極壁之氣體密度低，有利於氣體沿著電極中心放電。此外，旋轉氣體快速地流動可把氣體放電加在

電極內壁的高輻射熱迅速帶走，降低電極的溫度，並且造成壓力梯度，將電弧沿旋流產生器兩端的電極延伸拉長，增加火炬的輸出功率。旋流產生器係由一個有對稱切線孔洞的圓管、火炬放電室及氣體供應室所組成，氣體由切線孔洞進入火炬放電室後，即造成旋轉流動。另外，外加磁場所造成電漿的旋轉必須和旋流的方向相同，才能加速電極均勻受熱的效率，以減少電極的損耗率。圖 2 為典型的非傳輸型電漿火炬基本結構示意圖。

直流電漿火炬技術為產生高溫熱電漿方式之一，早已應用於工業界多年。利用熱電漿火炬技術處理有害廢棄物在美國、法國、德國、加拿大、日本及中國大陸等地均已實廠運作。熱電漿處理廢棄物的基本工作原理在於將高溫電漿的熱能施加於電漿電弧下的廢棄物上，廢棄物中的有機物質在瞬間被原子化、離子化、熱解，其中有機組成物之間的化學鍵被瓦解而摧毀，而這些有機物質被高溫電漿處理後只會產生一些簡單的分子或原子，如氫、一氧化碳、二氧化碳和氯化氫等，而沒有時間組合成較大或較複雜分子的可能。因為熱電漿火炬處理廢棄物的優勢在於電漿火炬噴出火燄的極高溫度 (大於 10,000 °C)，這是一般傳統熱燃燒爐所無法達到的。在廢氣處理方面，利用高溫電漿處理各種揮發性有機氣體 (volatile organic compounds, VOCs) 與氯氟碳化物 (chlorofluorocarbons, CFCs) 已有許多相關的研究^(35,36)，但在 PFCs 方面則不多。對

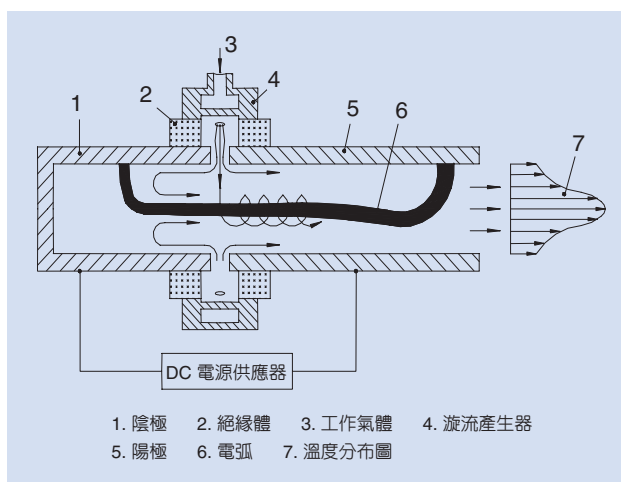


圖 2. 非傳輸型電漿火炬基本結構示意圖。

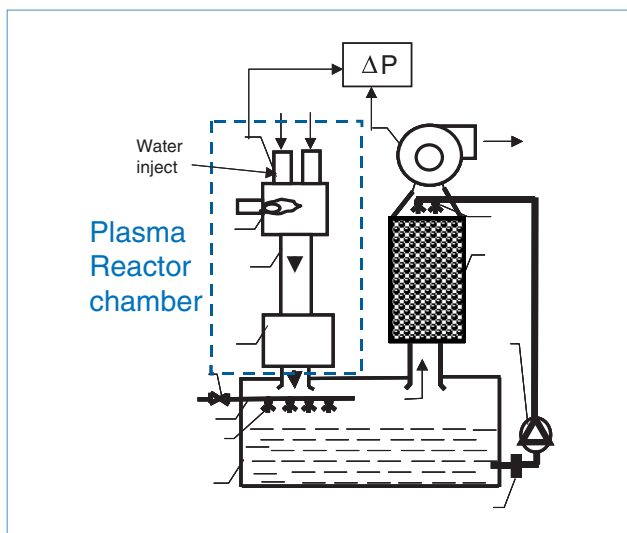


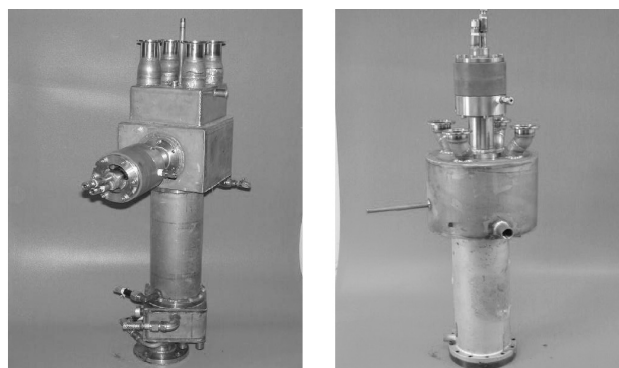
圖 3. 電漿洗滌器系統的結構示意圖。

VOCs 而言，高溫電漿處理後主要反應產物為 CO_2 與 H_2O ，較單純，但 CFC 處理後產物則是多了酸性氣體 HF 與 HCl，另需後續溼式洗滌系統來去除。PFCs 為與 CFCs 類似的鹵素碳化合物但更穩定，基本上應也能用高溫電漿技術來處理。

四、熱電漿去除 PFCs 處理技術

在本文中提出採用高溫電漿火炬來進行對 PFCs 氣體的去裂解驗證⁽³⁷⁾，主要實驗設計為藉由數位流量控制器來控制不同流量的氮氣與 PFCs 氣體於混氣槽內混合，調配出適當濃度的實驗氣體（約 1–2%），再送入電漿氣體反應室進行高溫裂解反應。而反應後之氣體大部分處理後，經一後續溼式滌氣系統 (wet scrubber) 洗滌降溫後排放到大氣中，僅取樣一小部分送到分析儀器。圖 3 為此實驗系統的結構示意圖。廢氣處理則是在處理機台進氣口處用出氣口處風車控制轉速維持一微負壓狀態 ($\Delta P = 3 \text{ mbar}$) 進行測試。

本實驗的主要裝置，電漿火炬，為一小功率 (5–15 kW) 非傳輸型直流電漿火炬。此火炬採用空心陰極配合螺旋氣流之設計，具有能控制功率及電漿溫度、便於啟動及較長火炬壽命等優點。相應的電漿火炬電源供應器則是台灣電漿公司製造，其開路電壓為 600 V，最大工作電壓及電流分別為



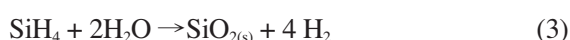
橫置式

直立式

圖 4. 直式與橫式二種電漿火炬反應器的照片。

300 V/40 A，可在氮氣氣氛下直接點燃火炬工作，此仍配合半導體業實際製程狀況。在圖 3 中的電漿反應室有兩種設計，依電漿火炬安置方式分為直立式與橫置式。直立式設計則需考慮到矽甲烷 (silane) 氧化成矽土 (SiO_2) 粒塵後的去除問題。圖 4 為直立式與橫置式二種電漿火炬反應器的照片。

電漿破壞法主要工作原理是利用電漿火炬的高溫電漿將 CF_4 與 C_2F_6 等 PFCs 有害溫室效應氣體分子的化學鍵加以破壞，提供水氣使裂解後再結合成 HF 與 CO_2 ，其處理效率一般皆可以達到 > 99% 以上。在有水氣環境下主要化學反應：



本實驗所採用的分析儀器為德國 Bruker FTIR 傅利葉轉換紅外線分析儀，型號 Vector 33，其最大解析度為 0.4 cm^{-1} 。其功用是可將氣體分子的干涉光譜轉換成吸收光譜，與標準圖譜進行光譜比對分析。且根據 Beer-Lambert 定律，氣體分子的吸收光譜強度與其濃度成線性關係，因而可從 FTIR 光譜得知量測氣體之種類及濃度等相關資訊。而實驗中電漿火炬的氣體供應、流量控制，與不同 PFCs 氣體濃度、流量與組成之控制所採用的氣體數位質量流量控制器 (mass flow controller, MFC) 為美國 Teledyne Hastings-Raydist 公司及美國 Brooks 公司產品。實驗所採用的氮氣與氬氣皆為三福化工所提

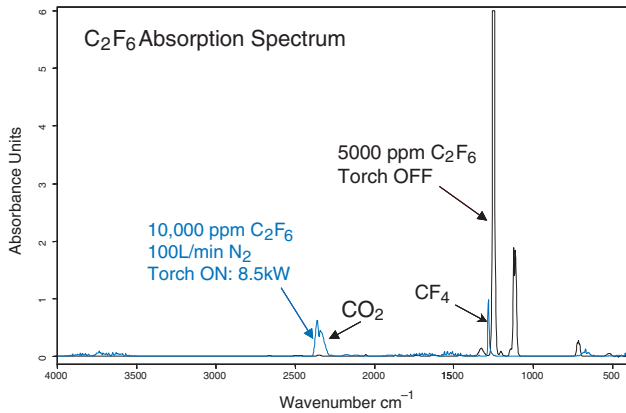


圖 5. 顯示 C_2F_6 完全去除的 FTIR 吸收光譜以及主要副產物 CF_4 與 CO_2 。

供，純度 99.99%。特殊規格訂購的 2% SiH_4 與 5% PFC 為調配氮氣提供，且附有檢驗證明，誤差為 $\pm 5\%$ 。

1. C_2F_6 的去除效率

C_2F_6 為半導體製造業中全氟化物使用量最高的氣體，在 2004 年其用量約佔 57%⁽⁴⁾。處理 C_2F_6 時二種電漿反應器均有測試，表 3 為採用橫置式電漿反應室在不同流量、不同濃度下處理 C_2F_6 時的去除數據，使用的電漿火炬功率則固定為 8.5 kW，括號內表示火炬功率為 10 KW 之 C_2F_6 去除率。有「#」符號註記則表示有 CF_4 之副產物產生，在高濃度及高氣流量特別明顯。但隨火炬功率的提昇， CF_4 副產物的濃度亦下降。圖 5 則是 FTIR 吸收光譜顯示出的 C_2F_6 完全去除以及主要副產物 CF_4 與 CO_2 。

另外，亦有用直立式電漿反應室來處理 C_2F_6 ，圖 6 為不同流量及濃度下處理 C_2F_6 時的去除效率，但此時電漿火炬功率則固定為 10 kW。基本上

流量 \ 濃度	20,000 ppm	10,000ppm	5,000 ppm
50 L/min	99.9%	99.9%	99.9%
100 L/min	99.9%#	99.9%# (99.9%#)	99.9%
150 L/min	91.7%# (99.9%#)	99.5%# (99.9%#)	99.9%
200 L/min	76.9%# (99.9%#)	76.9%# (97.7%#)	76.7%#

* 括弧內的數值為火炬功率為 10 kW 時所得的去除效率

* 右上角有標示“#”的代表有副產物 CF_4 存在

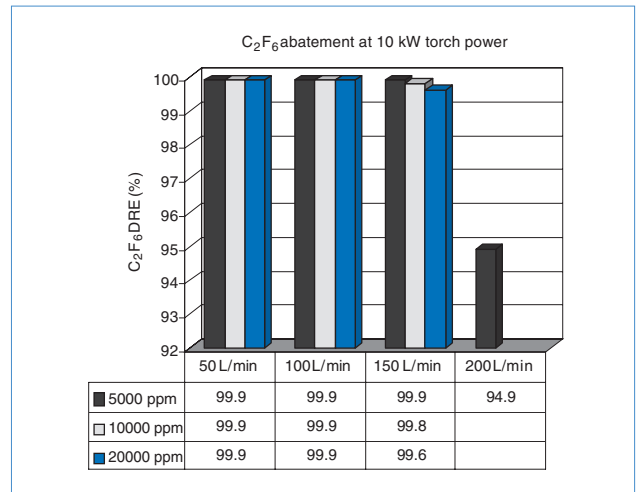


圖 6. 直立式電漿反應室在不同流量及濃度下處理 C_2F_6 時的去除效率。

可獲得與表 3 同樣的去除率 ($> 99.9\%$)，但在 200 L/min 高流量時，則因滯留時間過短、受熱不足而使效率變差。圖 7 為對應圖 6 情況下所量測到的副產物 CF_4 濃度。在 50 L/min 低流量時，無論 C_2F_6 濃度高低均沒有 CF_4 副產物發生。但隨著處理流量之增加， CF_4 副產物亦隨 C_2F_6 濃度增加而增加。為確認是因滯留時間過短受熱不足，提昇火炬功率至 12 kW，重複在 C_2F_6 濃度為 10,000 ppm、流量為 100 L/min 及 150 L/min 時之測試，所得 CF_4 副產物濃度數據之變化分別為 71 ppm \rightarrow 7.8 ppm，99 ppm \rightarrow 31.8 ppm。此結果表示提供足夠高溫完全裂解 C_2F_6 ，減少 CF_x 基再結合才是主要因素。

2. CF_4 的去除效率

CF_4 為 PFCs 中最穩定之化合物，需要極高溫才能破壞。採直立式電漿反應室氣體混合作用不佳、受熱不足，初步測試之去除效率不行，下列的

表 3.

橫置式電漿反應室在不同流量及濃度下處理 C_2F_6 時的去除效率。

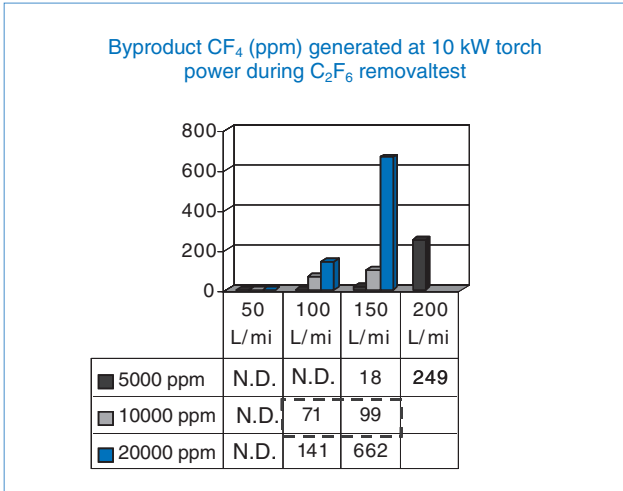


圖 7. 對應圖 6 情況下所量測到的副產物 CF₄ 濃度。

測試結果均是以採橫置式電漿反應室的電漿洗滌機台為主。初步測試為 50 L/min 流量下、火炬功率為 10 kW 時在原始 CF₄ 濃度 5,000 ppm 時，得到的去除率為 > 99.9%，當原始 CF₄ 濃度為 10,000 ppm 則去除率降至 73.6%。有一特殊現象則是當停掉水氣供給時，去除率微升為 76.5%。後來此機台在某半導體廠內實地測試，其對 CF₄ 的去除效率亦顯示出停掉水氣供給時，去除率會微升。由圖 8 中展示的四條 CF₄ 的 FTIR 吸收光譜可看出去除效果，且顯示主要副產物只有 HF 與 CO₂。由於公式 (2) 是正確的，我們推測此原因可從在電漿反應室出口端量到之氣體溫度仍有 500–600 °C，公式 (2) 反應所需之水可從驟冷 (quench) 噴水處受熱汽化提供。但此解釋尚需小心實驗求證與化學反應分析。針對較高濃度及流量的 CF₄ 廢氣，則必須提高火炬功率才能有較高的去除效率⁽³⁸⁾。

3. 矽甲烷的去除

矽甲烷 (SiH₄) 為一燃燒氣體，常用於半導體製程中，通常若曝露在大氣中，很快就會氧化成白色粉末狀的 SiO₂。在半導體廠中處理含 SiH₄ 廢氣最大的問題並非在於 SiH₄ 的去除效率，而是 SiH₄ 氧化成 SiO₂ 後 SiO₂ 粒塵的去除。通常 SiO₂ 粒末於機台管路內累積造成阻塞是機台故障的主因。橫置式電漿反應室機台基本上不適合用於矽甲烷的去除，我們進行過一次試驗，它對矽甲烷的去除效率很好，

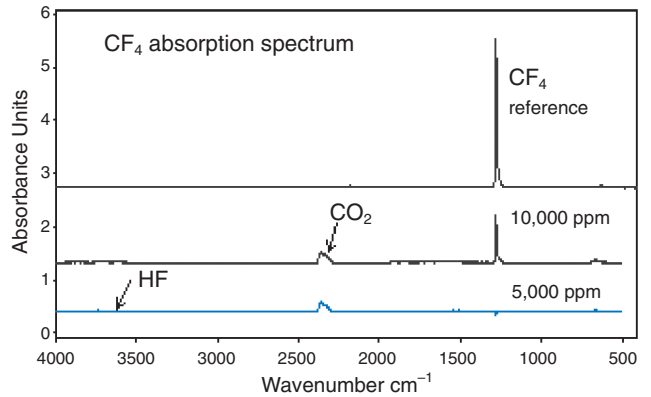


圖 8. CF₄ 的 FTIR 吸收光譜與顯示主要副產物為 HF 與 CO₂。

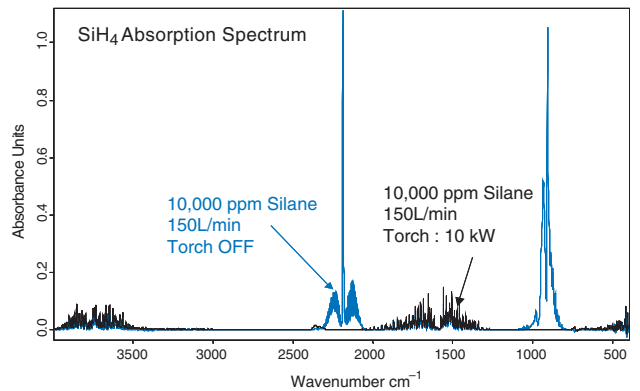


圖 9. 矽甲烷去除的 FTIR 吸收光譜對照圖。

可達 99.9%，但是不多久 (> 50 min) 電漿反應室內管路便阻塞了。這也是為何研發直立式電漿反應室機台的原因。直立式電漿反應室機台對矽甲烷的去除效率同樣可達 99.9% 以上，去除效果極佳。圖 9 為矽甲烷去除的 FTIR 吸收光譜對照圖，顯示矽甲烷完全去除。直立式電漿反應室因採直通式管路設計，電漿火炬的火燄與處理氣體流向一致，有助於帶走粉塵。

對於此直立式電漿反應室的去除粉塵效果測試則是採等效方式，連續處理 4 小時流量為 150 L/min 及濃度為 10,000 ppm 的 SiH₄，估算約產生一公斤重的粉塵量，實驗後拆開反應室觀看內部粉塵累積情況。圖 10 為對照不同電漿反應室的去除 SiO₂ 粉塵效果，(a) 原先橫置式電漿反應室管道阻塞情況，(b) 直立式電漿反應室管道無阻塞情況。

4. 電漿火炬的陰極壽命測試

目前直流電漿火炬技術推廣到商業產品之主要阻礙在於火炬電極使用壽命，通常是指電弧引出端的電極。以目前發展較多的 MW 等級電漿火炬而言，根據目前收集到的文獻資料顯示火炬平均壽命在 100–1000 小時之間，並不穩定，小功率 (10–20 kW) 電漿火炬其電極平均壽命在 400–600 小時左右。對於某些須連續 24 小時運轉之設施裝置而言，停機保養更換電極頻率過高是一大顧慮。

由於電漿火炬電極的平均壽命關係到此機台日後定期維護週期之長短，但核能研究所以前從未真正針對電漿火炬的電極壽命進行長期不中斷的破壞性試驗。原先筆者根據相關文獻資料與經驗，推估電漿火炬的陰／陽電極平均壽命分別為 300/1000 小時，陰極因為是引出電弧的起點，壽命較短。但是 300 小時的平均陰極壽命表示維修人員每二週就必須拆下火炬更換陰極，亦即半導體廠每二週其製程就要受到干擾，縱然更換火炬電極花費時間不到 15 分鐘。因此便配合技轉廠商進行火炬電極壽命真正的測試，提供一正確數值以做為估計參考。圖 11 為電漿火炬的陰極剖面照片，展示出引弧點處的高溫侵蝕現象。圖 (a) 之電極壽命只有 215 小時，而圖 (b) 中電極壽命則是將冷卻水加壓再加強火炬陰極的冷卻效果，得到大於 800 小時壽命。電極壽命主要關鍵在於電極內壁引弧端侵蝕現象穩定均勻分布，且有效地增強外部冷卻散熱。

圖 11 電漿火炬的陰極剖面照片展示出引弧點處的高溫侵蝕現象。此電漿 PFC 廢氣局部洗滌機

台通過 SEMI 認證及工業技術研究院環安中心檢驗認證，也在多處半導體製造廠內實地場測。根據合作廠商的火炬壽命統計數據顯示，火炬工作在 10 kW 時最大壽命有 800 小時，但若火炬工作在 7 kW 時則最大壽命可達 1,500 小時。目前與廠商合作修改現有火炬設計及加上外接磁場等措施來延長火炬壽命，目標是 1500–2000 小時。另外，亦設計一較大功率電漿火炬 (20 kW)，以提昇處理較高濃度與流量的 CF_4 廢氣能力。

對如何增加電漿火炬電極平均壽命的相關研發仍為一熱門課題，研發方向主要是如何增加電弧引出端處的高溫散熱，方法有採耐高溫導熱快之電極材料如鈦鎢、銀合金等取代銅電極，或對中空電極採用螺旋氣流沿管壁帶走熱，以及利用外加磁場方式將引弧端旋轉避免熱滯留等。由於近年來電腦科技的進步，核能研究所藉由電腦軟體輔助新型電漿火炬設計研發，計算分析相關電漿火炬內部的氣流場、熱流場與電磁場分布，模擬各種參數及錯誤工作狀況⁽³⁹⁾，增進對電漿火炬的了解，以期得到一最佳設計，再實際製作成品進行驗證，提昇時效。

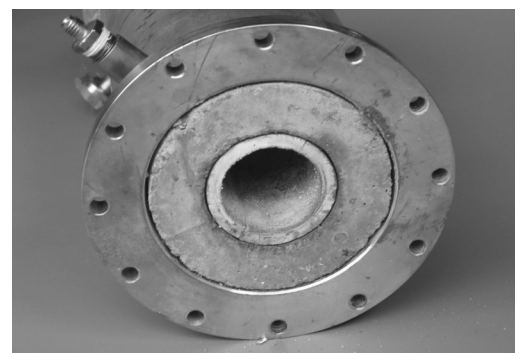
五、結論

半導體 PFC 廢氣電漿處理技術可對 PFCs 直接裂解破壞，其去除效率可達到 99% 以上，可有效降低 PFCs 排放量，協助國內半導體廠達到 2010 年 PFCs 減量目標。副產物主要為 CO_2 與 HF ，其中 C_2F_6 分解後少量再結合生成 CF_4 副產物，但在

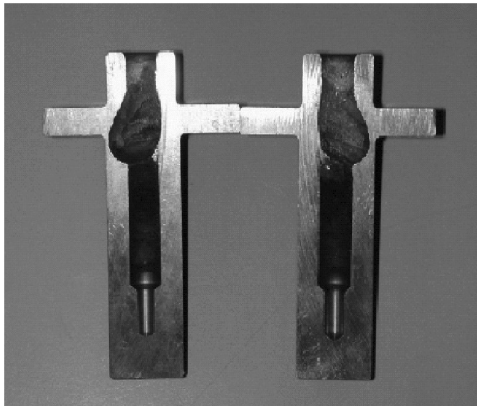
圖 10. 對照不同電漿反應室的去除 SiO_2 粉塵效果；(a) 橫置式電漿反應室管道，(b) 直立式電漿反應室管道。



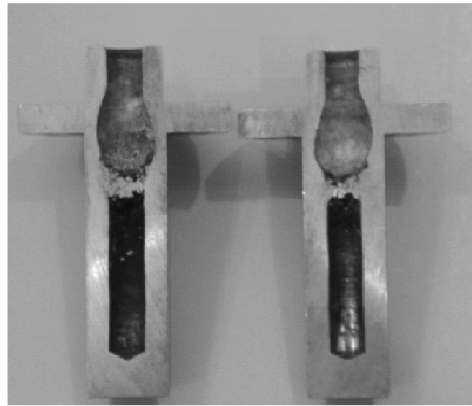
(a)



(b)



(a)



(b)

圖 11.
電漿火炬的陰極剖面照
片，展示出引弧點處
的高溫侵蝕現象。

提高火炬功率後，可大幅減少 CF_4 副產物。橫置式電漿反應室機台可專門用於處理 PFC 廢氣，因它對 CF_4 有較佳處理功效。而直立式電漿反應室機台則可用於處理 C_2F_6 及 SiH_4 ，它較不怕 SiO_2 粉塵堵塞問題。

針對火炬電極壽命，實驗證實當工作在 10 kW 時，最大壽命有 800 小時，但若火炬工作在 7 kW 時，則最大壽命可達 1,500 小時。對延長火炬壽命的研究仍持續在進行中。目前此技術已獲得中華民國專利，並技轉與廠商合作組裝成一電漿廢氣局部洗滌機台，也通過 SEMI 認證及工業技術研究院環安中心檢驗認證，現正在多處半導體製造廠內進行實地場測中。

參考文獻

1. http://unfccc.int/essential_background/kyoto_protocol/items/2830.php
2. J. Fenhann, *Technological Forecasting and Social Change*, **63** (2-3), 313 (2000).
3. 盧裕倉, <http://sd.er1.itri.org.tw/fccc/nsletter/news23/n023-4.htm>
4. 顏紹儀, 李壽南, 林俊男, 江鴻銘, *化工技術*, **154**, 158 (2006).
5. K.-S. Wang, J.-H. Cheng, S.-F. Chiou, S.-N. Li, and K. Tang, *ISESH Conference*, St. Julians, Malta, June 11-15 (2006).
6. S. P. Sun, 光電及半導體產業 PFC 減量技術國際研討會, 新竹 (2003).
7. S. A. Rogers, 光電及半導體產業 PFC 減量技術國際研討會, 新竹 (2003).
8. C. H. Lee, 光電及半導體產業 PFC 減量技術國際研討會, 新竹 (2003).
9. W.-T. Tsai, H.-P. Chen, and W.-Y. Hsien, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, **15** (2), 65, (2002).
10. 李文亮, 陳其華, 靳易安等, 工業實務技術研討會, <http://www.etdc.org.tw/a03161.htm> (1999).
11. 葉銘鵬, 吳榮泰, http://www.cish.itri.org.tw/info/ann10_paper03.html
12. 吳榮泰, 葉銘鵬, 王守芃, 王榮輝, 羅俊光, <http://140.96.170.24/idb/tech/33/5.html>
13. 鄭瑞翔, 游生任, 李壽南, 王光聖, *半導體科技*, **68** (2004).
14. R. E. Banks, B. E. Smart, and J. C. Tatlow, *Organicfluorine Chemistry*, New York: Plenum Press (1994).
15. 余榮彬, 台灣半導體產業協會簡訊專文 (1999).
16. S. N. Li, J. N. Hsu, S. J. Lin, J. L. Hong, and H. Y. Shih, *Solid State Technology*, **156** (2002).
17. 鄭瑞翔, 游生任, 李壽南, 徐彰孚, 楊明達, *半導體科技*, **25**, 63 (2002).
18. K. Ri, *ITRI Local Scrubber Symposium*, Hsinchu, Taiwan, Sep. 24 (2002).
19. Y. C. Hong, H. S. Kim, and H. S. Uhm, *Thin Solid Films*, **435** (1-2), 329 (2003).
20. M. T. Radoiu, *Radiation Physics and Chemistry*, **69** (2), 113 (2004).
21. J.-C. Rostaing, *Future Fab Intl.*, **14** (2003).
22. 莊涵翔, 許榮男, 蔡春進, 李壽南, 吳宗學, *化工技術*, **154**, 135 (2006).
23. J.-S. Chang, *Science and Technology of Advanced Materials*, **2** (3-4), 571 (2001).
24. M. G. Grothaus, R. K. Hutcherson, R. A. Korzekwa, R. Brown, M. W. Ingram, R. Roush, S. E. Beck, M. George, R. Pearce, and R. G. Ridge, *Workshop on The Treatment of Gaseous Emissions Via Plasma Technology*, Gaithersburg, Maryland, March 19-21 (1995).
25. S. Futamura, H. Einaga, and A. Zhang, *IEEE IAS Annual Meeting*, **2**, 1105, (1999).
26. J. Y. Park, J. G. Jung, J. S. Kim, G.-H. Rim, and K. S. Kim, *IEEE of Plasma Science*, **31**, 1394 (2003).
27. K. Urashima, K. G. Kostov, J. S. Chang, Y. Okayasu, T.

- Iwaizumi, K. Yoshimura, and T. Kato, *IEEE IAS Annual Meeting*, **2**, 1136 (1999).
28. J. S. Chang, K. G. Kostov, K. Urashima, Y. Yamamoto, Y. Okayasu, T. Kato, T. Iwaizumi, and K. Yoshimura, *IEEE IAS Annual Meeting*, **3**, 1845 (1998).
29. Y. Yamamoto, J. S. Chang, K. G. Kostov, Y. Okayasu, T. Kato, T. Iwaizumi, and K. Yoshimura, *Proceeding of 2nd Int. Symp. Non-Thermal Plasma Technology For Gaseous Pollution Control*, 162 (1998).
30. 游生任, 邱信夫, 呂建豪, *化工資訊*, **5**, 48 (2003).
31. M. B. Chang and S. J. Yu, *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 1587 (2001).
32. S. J. Yu and M. B. Chang, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, **21** (3), 311 (2001).
33. M. B. Chang and H. M. Lee, *Catalysis Today*, **89** (1-2), 109 (2004).
34. 曾錦清, *物理雙月刊*, **18** (5), 563 (1996).
35. J.-S. Chang and R. P. Mahant, *Proceedings Of The International Symposium on Resource Conservation And Environmental Technologies in Metallurgical Industries*, Toronto, Ontario, 127 (1994).
36. B. Glocker, G. Nentwig, and E. Messerschmid, *Vacuum*, **59**, 35 (2000).
37. S.-H. Chen, C. C. Tzeng, Y. J. Yu, S. Y. Liu, N. F. Tseng, and N. H. Guo, *International Conference on Incineration and Thermal Treatment Technologies*, Orlando, Florida, May 13-17 (2003).
38. S-H Chen, C.-C. Tzeng, Y-J Yu, S-Y L, and S-J Chu, *Proceedings of the Third Asia-Pacific International Symposium on the Basic and Application of Plasma Technology*, Taoyuan, Taiwan, 56 (2003).
39. S.-H. Chen, C.-L. Huang, and C.-C. Tzeng, *International Symposium on Nanotechnology and Energy*, Hsinchu, Taiwan, Apr. 24 (2004).
-
- 陳永枝先生為國立台灣大學化學博士，現任行政院原子能委員會核能研究所副工程師。
 - 陳孝輝先生為美國馬里蘭大學物理博士，現任行政院原子能委員會核能研究所副研究員。
 - Yung-Chih Chen received his Ph.D. in chemistry from National Taiwan University. He is currently an associate engineer in the Institute of Nuclear Energy Research at Atomic Energy Council.
 - Shiaw-Huei Chen received his Ph.D. in physics from Maryland University, USA. He is currently an associate researcher in the Institute of Nuclear Energy Research at Atomic Energy Council.