

# 光電業有機酸及無機酸共排淨化效能提升技術

張豐堂\*、粘愷峻\*\*、王秉才\*\*\*、吳珮如\*\*\*

## 摘要

光電業於蝕刻與薄膜製程所產生酸氣成分包括有機酸之醋酸以及無機酸之硝酸與部份鹽酸、硫酸、磷酸、氫氟酸等有機及無機酸共排現象，因此於光電廠除了常有酸氣排放臭味及處理效率須分別同時符合法規有機物及無機酸排放標準之問題。目前業者多數採用濕式洗滌搭配酸鹼中和設備，對於水溶性佳且解離性高的酸性氣體有不錯的淨化處理效果，但是因為濕式洗滌技術對於低濃度時(< 3ppmv)之酸性氣體處理效果並不佳，尤其針對部分酸氣(如醋酸及氫氟酸)之嗅味閾值甚低(10 ppb 及 30ppb)，使用傳統濕式空污處理設備，無法達到排氣標準之要求，也因此經常衍生臭味陳情之問題。本案業者目前採用濕式洗滌設備處理酸性氣體，酸性氣體主要成份為醋酸、硝酸與部份鹽酸、硫酸、磷酸、氫氟酸等且其處理效率除了氫氟酸較差外其他約在 80-85%，處理後無法完全解決衍生之臭味問題。

此類廢氣選擇處理技術必須要符合能處理低濃度有機及無機酸氣以及耐高濕度之環境之技術，因此若於後端加裝一般除臭常用之活性炭吸附設備，將無法達到此廢氣條件下之性能及壽命要求，本案藉由對於特定吸附材之改質，提升對於酸性氣體之吸附能力，也同時具備耐高濕度之操作環境，再搭配線上再生與改質技術，可大幅延長觸媒濾材壽命，如此即可解決業者所面臨之問題。此常溫除臭觸媒濾材於某 7.5 代光電廠進行實廠處理酸排氣之效率及壽命測試，測試結果如下表所示，對於臭味主要之醋酸硝酸與氫氟酸等氣體而言，處理效率 >99% 以上(處理後濃度均低於嗅味閾值)，幾乎沒有任何味道，為一可解決低濃度酸氣臭味問題之處理技術，本技術目前已可將使用過之濾材進行線上再生，經工研院反覆測試結果，已連續再生超過 10 次以上，性能仍然維持高於 95%，並無下降之趨勢。

關鍵字：醋酸、氫氟酸、低濃度、常溫除臭觸媒濾材、配線上再生

\* 傑智環境科技股份有限公司 董事長兼總經理

\*\* 傑智環境科技股份有限公司 研發部 經理

\*\*\* 傑智環境科技股份有限公司 研發部 工程師

本技術為傑智公司分別於 96 及 97 年與工研院執行經濟部工業局研究計畫之成果

(1)96 年度：經濟部工業局功能性精密化學品工業發展計畫：室溫氧化奈米金屬觸媒技術輔導。

(2)97 年度：經濟部工業局平面顯示器自製率倍增計畫：醋酸處理設備與觸媒開發技術輔導。

## 一、前言

高科技業發展是我國近年來最重要的經濟成長指標，自 80 年代新竹科學園區成立之後、高科技電子產業及享有較一般產業優惠的投資條件，如租稅減免、通關程序簡化等等；而 90 年代中期我國 IC 製造業開始在全球高科技經濟網路中佔有重要地位，2000 年初 TFT-LCD 製造急起直追，台灣因高科技電子產業成長快速鑲嵌於全球化經濟體系之中。

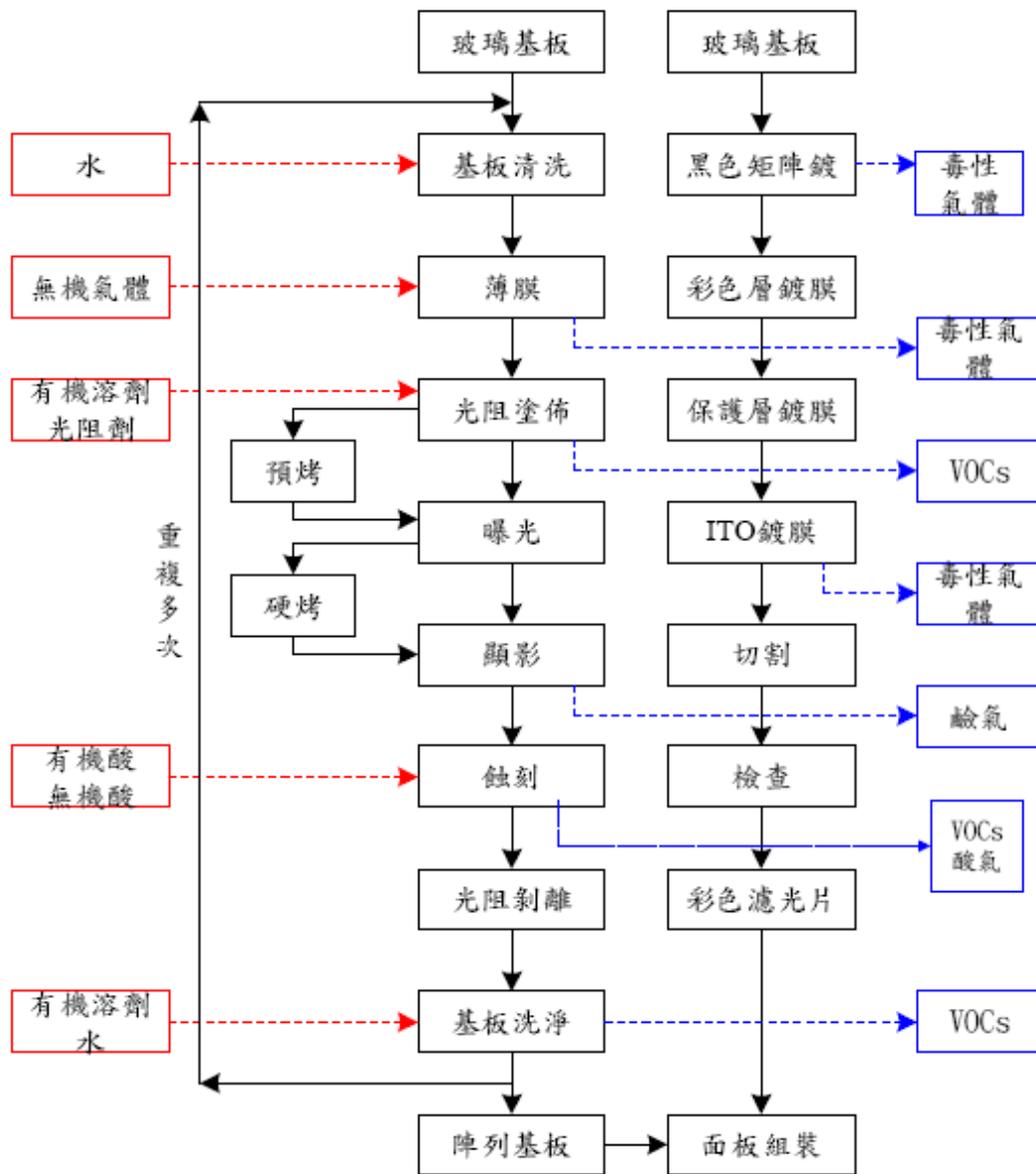
依據環保署之統計資料，空氣污染陳情案件已自 91 年約 3.3 萬件逐年增加到 94 年約 3.8 萬件，其中屬惡臭污染陳情案件則自 91 年約佔陳情案件總數 53%，於 94 年迅速攀升到 74%。若進一步分析近 10 年各污染類別陳情案件量成長率可以發現，惡臭類陳情成長 118%，成長趨勢最為明顯。環保署初步分析認為，惡臭因與民眾生活關係密切，且人口密度增加，是造成其陳情案件量成長趨勢顯著之原因。由此可知，臭味污染已成為民眾日常生活注目之焦點。而我國固定污染源空氣污染物排放標準中之臭氣或厭惡性異味排放標準，自 81 年訂定發布以來，已歷 10 餘年未修正，部分標準值可說已不合目前民眾生活之品質需求。另外為改善工業、農業區緊臨非工業、農業區周界標準差異過大，造成陳情案比例居高不下之問題。關於工業臭味，增加授權直轄市、縣市政府可依當地管制需求劃定、納入民眾陳情機制，讓直轄市、縣市政府可以依據民眾陳情之頻率次數，對臭味污染源劃定較嚴之周界標準管制，期望藉由此次修正排放標準，提升民眾未來生活品質

光電業於蝕刻與薄膜製程所產生酸氣成分包括有機酸之醋酸以及無機酸之硝酸與部份鹽酸、硫酸、磷酸、氫氟酸等有機及無機酸共排現象，因此於光電廠除了常有酸氣排放臭味及處理效率須分別同時符合法規有機物及無機酸排放標準之問題。

## 二、光電業製程概況

本案例之光電業者為一國際知名大廠，主要產品屬於 TFT-LCD。LCD 是屬被動發光式，市場上應用到的 LCD 主要有 TN、STN 及 TFT 三種，A 廠之產品是屬於 TFT。TFT-LCD 製造過程中，玻璃基板需經多次「清洗→薄膜→光阻塗佈→曝光→顯影→蝕刻→光阻剝離→洗淨」步驟(與半導體製程中沉積→光罩→曝光→顯影→蝕刻須多次重複極為相似)，始完成陣列基板製造，所得之陣列基板再與彩色濾光片結合，進行後段面板組裝、裝填液晶、測試等步驟後，方完成 TFT-LCD 成品；TFT-LCD 各製程中所產生之廢氣源與 STN/TN-LCD 類似，但排放量較大。

下圖為 TFT-LCD 製造流程及廢氣產生源，從圖中可看出廢氣主要可分成毒性氣體、酸氣、鹼氣及 VOCs 氣體，其中在濕蝕刻製程會使用到無機酸(硝酸、硫酸、氫氟酸)及有機酸(如醋酸)等酸液，其中有機酸及無機酸之比例配置不盡相同，約略在 1:1 左右，主要之蝕刻作用由無機酸進行，加入有機酸主要是使無機酸更穩定，提高蝕刻的良率。



目前對於濕蝕刻機台之酸排氣處理方式以濕式洗滌方式為主，但酸排經過三段式濕式洗滌塔洗滌後的出口氣體中仍含有1~2ppm左右的醋酸及1~3ppm之無機酸。經過處理之酸氣一般符合排放法規，但由於醋酸的臭味閾值相當低約10ppb，所以當含有2ppm的醋酸廢氣排放到大氣中，周界下風處2公里外仍可聞到醋酸的臭味。

一般5及6代廠之濕蝕刻線約為4條，更進一步之7.5及8代廠則為6條線，而每條線的風量約在800~1400CMM之間，如此大的排放量直接排入大氣中，將直接對於周界空氣品質造成影響，甚至會因為氣體回抽的現象，而造成廠區內空氣污染。竹科有一家中小尺寸面板廠，就因廠內作業人員無法忍受廠區內的醋酸味，導致在一年內撤廠4次，損失相當大，故目前已有多家TFT-LCD廠積極尋找酸排氣中醋酸的去除技術。

### 三、線上再生除酸技術介紹

本技術主要將空氣中酸性分子於常溫下吸附於多孔型觸媒擔體上的活性位置並形成化學鍵結，以作為去除酸氣之主要機制，觸媒濾材處理容量與改質劑含量和改質劑粒子分散情況具相關性，其去除特性與改質後之孔洞特性(孔徑大小、比表面積等等)及改質劑含量有關。傑智公司將此高效率觸媒濾材應用於高科技如光電業關於酸排氣之尾氣處理，對於酸氣濃度 $<10$  ppm以下之酸氣處理，可以取代或串接既有之濕式洗滌塔，且其效率更佳與運轉成本較低，排氣濃度極限值更低(ppb等級)，操作彈性高，並進一步將系統設計研發成可以線上再生之設備，如此可大幅降低操作成本，圖1為此線上再生型酸排乾式洗滌塔之系統流程示意圖(傑智發明專利審查中)。

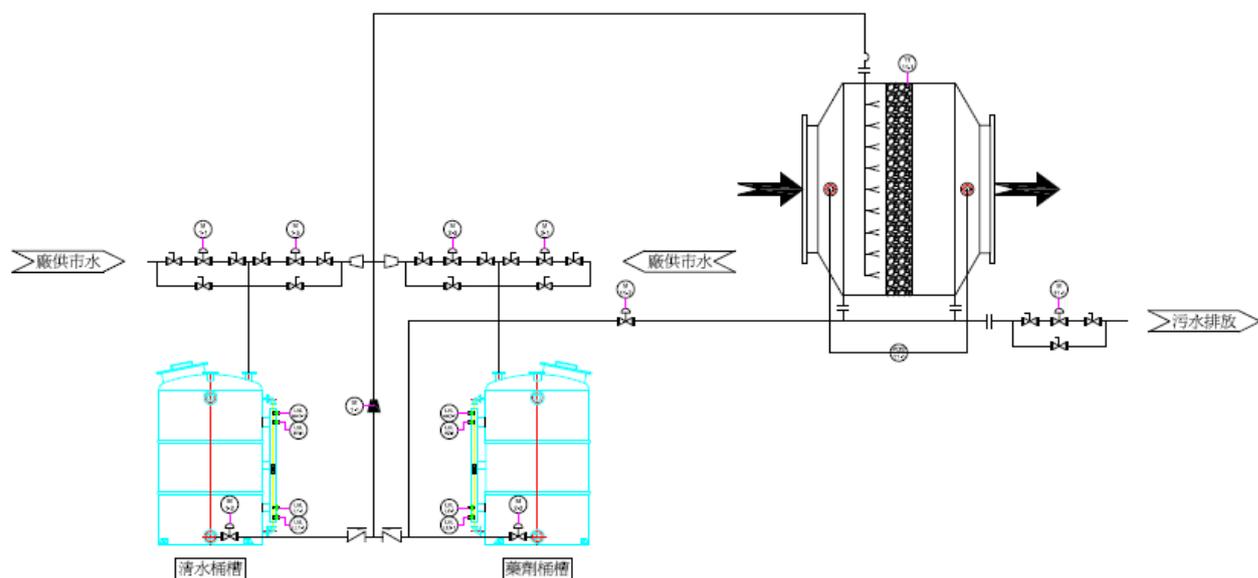


圖1 線上再生型酸排乾式洗滌塔之系統流程示意圖

## 四、廢氣處理現況及問題

本案例為光電相關業者，於既有濕式洗滌塔排氣風車出口進行酸氣去除之測試，其酸氣成分主要包括硝酸( $\text{HNO}_3$ )、亞硝酸( $\text{HNO}_2$ )、鹽酸( $\text{HCl}$ )、醋酸( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )及氫氟酸( $\text{HF}$ )。目前業者多數採用濕式洗滌搭配酸鹼中和設備，對於水溶性佳且解離性高的酸性氣體(如鹽酸( $\text{HCl}$ )、醋酸( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )、硝酸( $\text{HNO}_3$ )、亞硝酸( $\text{HNO}_2$ ))於高濃度下( $>100\text{ppm}$ )有不錯的淨化處理效果，對於氫氟酸( $\text{HF}$ )，因其亨利常數較高( $\text{HF}$  亨利常數： $0.000569 \text{ atm}/(\text{mol}/\text{m}^3)$ )、 $\text{HCL}$  亨利常數： $0.00000144 \text{ atm}/(\text{mol}/\text{m}^3)$ )、醋酸亨利常數： $0.00000117 \text{ atm}/(\text{mol}/\text{m}^3)$ )，因此採用濕式洗滌塔，其處理效果並不高，除此之外，濕式洗滌技術對於低濃度時( $<3\text{ppmv}$ )之酸性氣體處理效果也不好，尤其部分酸氣(如醋酸及氫氟酸)之嗅味閾值甚低( $10 \text{ ppb}$  及  $30\text{ppb}$ )，使用傳統空污處理設備(洗滌塔或活性炭吸附塔)，無法達到異味排氣標準之要求，也因此經常衍生異味陳情之問題，本案業者目前採用濕式洗滌設備處理酸性氣體，對於酸性氣體主要處理效率除了氫氟酸較差外其他約在  $80\sim 85\%$ ，但處理後卻無法完全解決酸味衍生之異味問題。

## 五、現場測試結果

本線上再生型酸排乾式洗滌塔測試機臺，圖 2 為測試機臺相片，主要使用傑智公司與工研院研發之常溫觸媒，可有效提升對於酸性氣體之淨化能力，也同時具備耐高濕度之操作環境，再搭配線上再生技術，可大幅延長觸媒濾材壽命達 2 年以上，如此即可確保排氣度極限降低，有效解決業者所面臨之異味問題。此常溫除臭觸媒濾材於某 7.5 代光電廠進行實廠處理酸排氣之效率及壽命測試，測試結果如下表所示，對於臭味主要之酸性氣體而言，其處理效率都可達  $95\%$  以上，以醋酸及氫氟酸等低閾值氣體而言也可低於嗅味閾值，排氣出口幾乎沒有任何味道，為一可解決低濃度酸氣臭味問題之處理技術，本技術目前已可將使用過之濾材進行線上再生，經工研院反覆測試結果，已連續再生超過 10 次以上，性能仍然維持高於  $95\%$ ，現場測試結果經由不同線上再生方式(浸泡式、淋浴式)，其對於觸媒濾材之效率再現性都相當高，幾乎沒有效率明顯下降之現象，處理效率也相當高，高效率之持續時間約在 1 個月左右，效果相當好，機台測試結果如表 1、2。



圖 2 線上再生型酸排乾式洗滌塔測試機臺相片

運轉天數	CH <sub>3</sub> COOH			HCl			HNO <sub>2</sub>			HNO <sub>3</sub>		
	in	out	%	in	out	%	in	out	%	in	out	%
	ppb			ppb			ppb			ppb		
15	1072	5.5	99.49%	135.7	7.8	94.25%	1228	7.3	99.41%	>1104.8	9.2	99.17%
	72.8	0.4	99.45%	113.5	1.3	98.85%	153.8	1.2	99.22%	>1104.8	2.7	99.76%
	1157	6.5	99.44%	161.4	11.5	92.87%	1396	11.8	99.15%	>1104.8	20.5	98.14%
	982.6	4.6	99.53%	127.2	6.7	94.73%	990.1	60	93.94%	>1104.8	6.7	99.39%
30	493.9	63.7	87.10%	372.7	37.2	90.02%	637.7	15.7	97.54%	3117	71	93.57%
	28.6	4.8	83.22%	13.1	1.1	91.60%	143.9	10.5	92.70%	213.5	24.7	97.76%
	530.9	85.1	83.97%	456	37.4	91.80%	751.6	24.7	96.71%	3347.9	76.7	93.06%
	465.9	67.4	85.53%	270.6	37	86.33%	442.1	35.1	92.06%	2846.1	65.5	94.07%

表 1 浸泡式再生後除酸效率結果

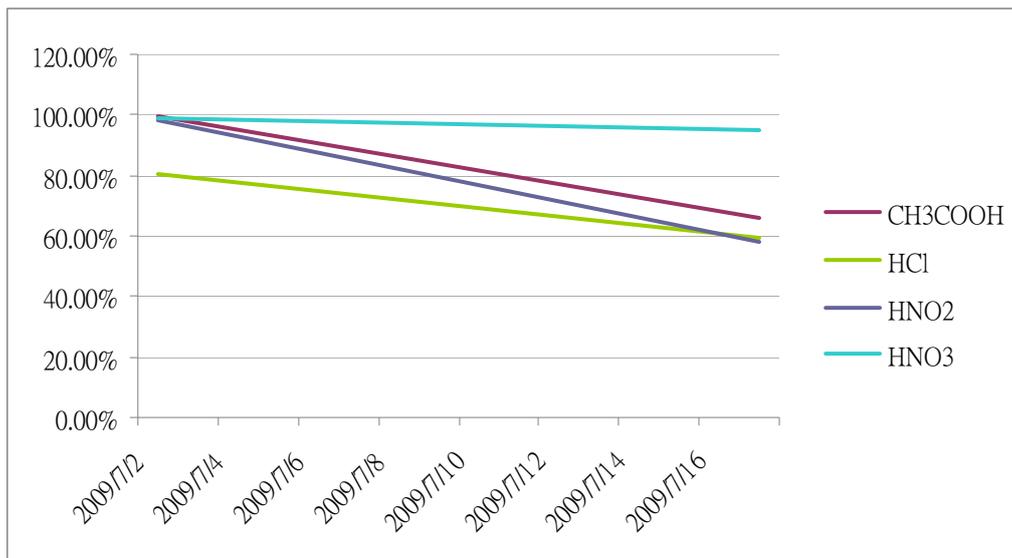


圖 3 浸泡式再生後除酸效率結果

噴灑淋浴式															
運轉天數	CH <sub>3</sub> COOH			HCl			HNO <sub>2</sub>			HNO <sub>3</sub>			HF		
	in	out	%	in	out	%	in	out	%	in	out	%	in	out	%
	ppb			ppb			ppb			ppb			ppb		
7	732.7	8.6	98.83%	27.1	1	96.31%	906.8	9.1	99.00%	2846.5	69	97.58%	285.6	2	99.30%
17	1255	8	99.36%	27.4	0.5	98.18%	641	10.4	98.38%	6788.8	79.9	98.82%	457.3	5	98.91%
19	398.9	2.5	99.37%	46.3	0.2	99.57%	745.5	2.7	99.64%	1347.5	20.4	98.49%	290.1	4	98.62%
26	229.7	11.6	94.95%	92.7	1.3	98.60%	579.3	9.6	98.34%	731.8	19.4	97.35%	89.4	1.7	98.10%
31	518.5	70	86.50%	376	8.5	97.74%	1492	180	87.94%	3592.3	27.7	99.23%	24.4	0.7	97.13%

表 2 淋浴式再生後除酸效率結果

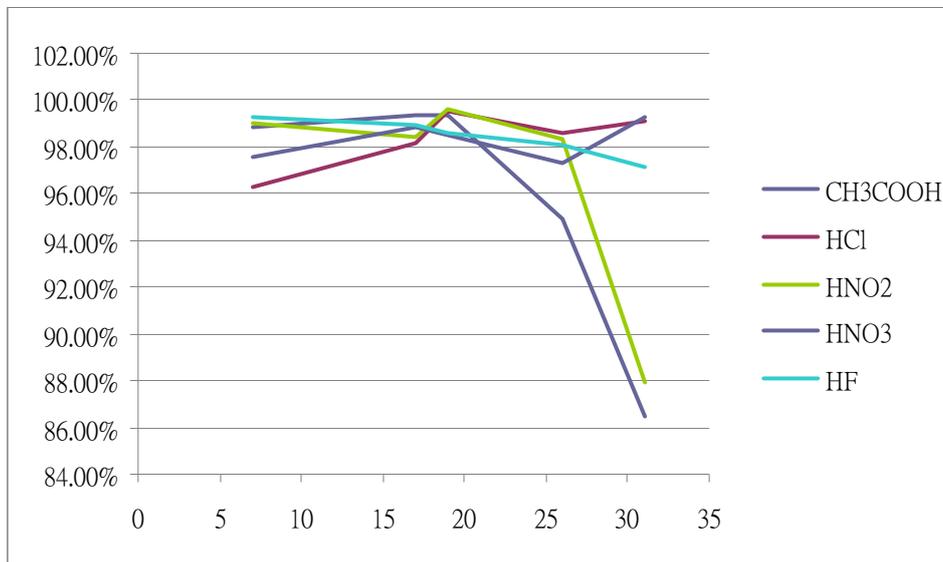


圖 4 淋浴式再生後除酸效率結果

## 六、所需經費

本案光電業有機酸及無機酸共排淨化效能提升所需經費如表 4。

表 4 光電業有機酸及無機酸共排淨化效能提升所需經費

項目	適用酸排處理總濃度(ppmv)	預期效率	設置成本	操作成本	備註
線上再生常溫除酸觸媒系統	< 10	低濃度酸氣去除率 > 95%	約 700-800 萬/套	再生藥劑費 約 6~8 萬/次	含線上再生設備

說明:

1. 設置風量為 600NCMM。
2. 經工研院測試，醋酸濃度 1ppmv，本觸媒濾材飽和吸附量>10-15 wt% 以上，使用壽命相當長，比起傳統改質型活性碳使用壽命>5 倍以上。若搭配專利設計之線上再生改質系統更可延長使用壽命遠大於 50 倍以上。

醋酸處理入口濃度愈低，濾材更換量愈低，操作成本愈低。

## 七、結論

目前經實廠測試證實，本公司專利技術線上再生型酸排乾式洗滌塔對於醋酸、鹽酸、硝酸、氫氟酸之處理效率皆可>95%以上(連續性操作搭配線上再生可持續 365 天以上)。

以此設備之再生時間，在高濃度條件下，本機臺之實際測試後之再生時間約為 1 個月，低濃度機臺之理論再生時間約為 2 個月，需求效率愈低，再生時間可再延長，操作具有相當大之彈性。

傑智公司所研發之線上再生型酸排乾式洗滌塔，能有效提升對於相關酸性氣體之吸附能力，大幅降低排氣濃度之極限(ppb 等級)，也同時具備耐高濕度之操作環境，再搭配可線上即時再生之技術，有效降低操作成本，亦可大幅延長觸媒濾材壽命，不但可以取代現有濕式洗滌塔技術(<10ppm)，亦可解決業者所面臨臭味(醋酸、氫氟酸)之問題。