

國立交通大學

工學院產業安全與防災學程

碩士論文

某印刷電路板濕式蝕刻區酸性氣體污染
改善研究

Reduction of acidic gas pollution in the wet etching area of a
Printed Circuit Board factory

研究生：曹育菁

指導教授：蔡春進

中華民國九十八年一月

某印刷電路板濕式蝕刻區酸性氣體污染改善研究

Reduction of acidic gas pollution in the wet etching area of a Printed Circuit Board factory

研究生: 曹育菁
指導教授: 蔡春進

Student : Yu-Ching Tsao
Advisor : Chuen-Jinn Tsai

國立交通大學

工學院產業安全與防災學程



A Thesis

Submitted to Degree Program of Industrial Safety and Risk
Management

College of Engineering

National Chiao Tung University

in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master of Science

in

Industrial Safety and Risk Management

Jan 2009

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國 九十八 年 一 月

某印刷電路板濕式蝕刻區酸性氣體污染改善研究

學生：曹育菁

指導教授：蔡春進

國立交通大學工學院產業安全與防災學程

摘要

本研究針對某一印刷電路板濕式蝕刻區裝設的空氣洗滌設備 Air Washer，研究其對濕式蝕刻作業區內無機酸性 HCl 氣體濃度之降低是否有效，並研究 Air Washer 洗滌液之 pH 值，對氣體濃度的改善效率之影響。研究結果發現純水洗滌液的 pH 值在 6 以上時，HCl 氣體的濃度可由 Air Washer 設備裝設前的最高 114.79 ppb 下降到裝設後的 15.86 ppb，濃度改善效率可達 50 % 以上；但當洗滌液的 pH 值降至 5 以下，則濃度的改善效率會降低至 20 % 以下。另外本研究也發現於純水洗滌液中加入 3 % 的 NaOH 調整洗滌液的 pH 值在 7 ~ 9 之間時，HCl 氣體的濃度改善效率為 90 ~ 95 %，且濕式蝕刻作業區的 HCl 氣體濃度可控制在 10 ppb 以內。由研究結果顯示 Air Washer 空氣洗滌設備的裝設對無機酸性氣體的去除具有一定的成效，但需維持洗滌液的 pH 值在 7 ~ 9 時，才可達到最好的 HCl 濃度改善效率。

關鍵字：Air Washer、濕式蝕刻區、矽膠管

Reduction of acidic gas pollution in the wet etching area of a Printed Circuit Board factory

Student: Yu-Ching Tsao

Advisor: Chuen-Jinn Tsai

Industrial Safety and Risk Management College of Engineering
National Chiao Tung University

Abstract

This research was to confirm the effectiveness of reducing the acidic HCl gas concentration in the working environment of the wet etching area of a printed circuit board plant by using an Air Washer equipment. The effect of the pH value of the scrubbing liquid of the Air Washer on the control efficiency of HCl gas concentration was also investigated. The experiment results show when the pH value of the DI water used in the Air Washer is greater than 6, HCl concentration in the wet etching area can be lowered from the maximum value of 114.79 ppb to 15.86 ppb by using the Air Washer. The control efficiency of HCl gas concentration in the etching area is over 50 %. However when the pH value of Air Washer DI water is under 5, the control efficiency of HCl gas concentration is lower than 20 %. When the pH value of Air Washer liquid is maintained between 7 and 9 by adding 3 % of NaOH, HCl gas concentration in the wet etching area can be controlled under 10 ppb and the control efficiency of HCl gas concentration is found between 90 % and 95 %. This research shows that the Air washer equipment can effectively eliminate acidic gas pollution in the etching area, the best control efficiency of acidic HCl gas concentration is obtained when the pH value of the Air Washer scrubbing liquid is kept between 7 to 9.

Keyword : Air Washer 、 wet etching area 、 Silica gel tube

誌 謝

首先感謝指導老師 蔡春進教授的悉心指導，讓我得以順利完成本論文，並感謝簡弘民博士、洪益夫博士、余榮彬博士於百忙之中前來擔任學生的口試委員，對論文內容提供許多寶貴的建議及指導，使論文內容更趨完善，在此致上誠摯的感謝。

本論文的完成，亦要感謝任職單位內的主管、課內同事、廠務部門同仁及蔡老師實驗室學生和助理的指導與協助，他們不斷的提供許多建議、操作數據、協助採樣作業及檢測分析方法的教導，使得本研究得以順利的進行。

進入職場多年後再回到學校求學，難免總有時感覺到力不從心，感謝我最摯愛的父母、老公在這段時間給予我精神上的支持、關懷與鼓勵，讓我可以無後顧之憂的情況下完成學業，謹以此論文獻給我愛的家人和朋友，願與你們分享我最大的喜悅。



總目錄

摘要	I
ABSTRACT	II
誌謝	III
總目錄	IV
表目錄	VI
圖目錄	VII
第一章 前言	1
1.1 研究緣起	1
1.2 研究目的	4
第二章 文獻回顧	5
2.1 印刷電路板業製程簡介 ^[3]	5
2.1.1 製造方法 ^[3]	5
2.1.2 製造流程 ^[3]	10
2.2 空氣污染物種類及來源 ^[3]	16
2.3 空氣污染物的採樣與檢測方法	18
第三章 研究方法	20
3.1 研究架構	20
3.2 採樣地點介紹	22
3.3 AIR WASHER 設備簡介	26
3.4 採樣及分析方法概述	30
3.4.1 採樣方法概述	30
3.4.2 實驗器材	32
3.4.3 實地採樣/分析流程	34
3.4.4 樣品分析之品保及品管	38

第四章 結果與討論	40
4.1 實驗過程的品保與品管	40
4.1.1 檢量線之建立與確認.....	40
4.1.2 採樣泵穩定性確認.....	40
4.1.3 空白值分析	40
4.1.4 方法偵測極限建立.....	40
4.2 濕式蝕刻區採樣結果.....	45
4.2.1 Air Washer 運轉前採樣濃度	45
4.2.2 Air Washer 運轉後採樣濃度	46
4.2.3 Air Washer pH 值操作參數.....	50
4.3 AIR WASHER 成本及效益評估.....	50
第五章 結論	53
5.1 結論	53
參考文獻.....	55



表 目 錄

表 1.1 歷年作業環境測定檢測結果(個人 8 小時平均暴露濃度).....	2
表 3.1 製程基線資料表.....	23
表 4.1 CI 檢量線.....	41
表 4.2 採樣泵流率穩定性分析.....	42
表 4.3 CI 空白分析值.....	44
表 4.4 CI 方法偵測極限.....	44
表 4.5 Air Washer 運轉前採樣結果.....	45
表 4.6 第一階段 Air Washer 運轉後採樣結果(僅純水洗滌).....	46
表 4.7 第一階段 Air Washer 運轉前後採樣結果比較表(僅純水洗滌).....	47
表 4.8 第二階段 Air Washer 運轉後採樣結果(添加 3 %NaOH).....	48
表 4.9 第二階段 Air Washer 運轉前後採樣結果比較表(添加 3 %NaOH)	49



圖 目 錄

圖 1.1 天花板輕鋼架鏽蝕情形-1	2
圖 1.2 天花板輕鋼架鏽蝕情形-2	2
圖 1.3 貓道內吊筋、空調管路鏽蝕情形.....	3
圖 1.4 貓道內吊筋、管路鏽蝕情形.....	3
圖 2.1 減除法製造流程 ^[3]	6
圖 2.2 加成法製造流程 ^[3]	8
圖 2.3 局部加成法製造流程 ^[3]	9
圖 2.4 單面板製造流程 ^[3]	12
圖 2.5 典型雙面板製造流程 ^[3]	13
圖 2.6 典型多層板製造流程 ^[3]	14
圖 2.7 雙面板/多層板製造流程 ^[4]	15
圖 2.8 製程污染物種類及來源.....	17
圖 3.1 研究架構.....	21
圖 3.2 濕式蝕刻區製程配置圖.....	22
圖 3.3 半罩式帷幕型式-1	25
圖 3.4 半罩式帷幕型式-2	25
圖 3.5 Air Washer 系統示意圖 ^[12]	27
圖 3.6 Air Washer 設置平面圖 ^[12]	27
圖 3.7 Air Washer 外觀-1.....	28
圖 3.8 Air Washer 外觀-2.....	28
圖 3.9 Air Washer 風車段內部圖	29
圖 3.10 Air Washer 洗滌段內部圖	29
圖 3.11 Air Washer nozzle 內部配置圖 ^[12]	30
圖 3.12 矽膠管採樣方式.....	31
圖 3.13 採樣流量校正 ^[13]	31
圖 3.14 SKC#226-10-03 矽膠管	32
圖 3.15 Gillian Gilair-5 空氣採樣器	32

圖 3.16 SKC 717 型乾式流量校正器	33
圖 3.17 離子層析儀 DX-120 型	34
圖 3.18 濕式蝕刻區採樣點配置圖	35
圖 3.19 採樣分析流程圖	36
圖 4.1 CI 檢量線	41
圖 4.2 第一階段 Air Washer 濃度改善效率	47
圖 4.3 第二階段 Air Washer 濃度改善效率	49



第一章 前言

1.1 研究緣起

台灣電路板工業的發展自1969年迄今，已有近40年的歷史；目前國內專業的全製程印刷電路板廠家約有150家，年產值高居世界第三。

印刷電路板製造程序中使用種類繁多的化學物質，產生許多種類及特性繁雜的污染物，尤其以濕式製程中大量使用許多的酸鹼性化學藥劑，如硫酸、鹽酸、硝酸、氨氣...等，這些被使用的酸鹼液體最後都會產生大量的無機酸鹼廢氣，大部份的廢氣會由抽氣設備經工廠的空氣污染防制設備處理後，排入大氣中；但仍難免有小部份的無機酸鹼廢氣會逸散至作業環境內，影響人員健康及造成製程設備產品乃至作業環境的腐蝕危害，其所產生的工業安全衛生和環境上的問題不容忽視。

本研究之場所常年大量的使用酸鹼性化學品，如：硫酸、鹽酸、氫氧化鈉...等，依據「勞工作業環境測定實施辦法」^[1]每半年採定點及個人採樣方式檢測硫酸、鹽酸一次，其檢測結果空氣中的容許濃度均遠低於「勞工作業環境空氣中有害物容許濃度標準」^[2]所定硫酸 1 mg/m^3 、氯化氫 5 ppm 之規定，歷年作業環境測定檢測結果如表1.1，顯示勞工個人8小時暴露濃度測值均遠低於法規標準，不致產生健康上的不良反應。但因長期微量無機酸性氣體的累積造成作業區設備管線、天花板輕鋼架鏽蝕及損壞的情形卻是不可忽視的，如圖1.1~1.4。以天花板為例，每年均因輕鋼架鏽蝕造成天花板坍塌需進行輕鋼架的更換工程，造成不少金錢及工時上的損失。為避免此一情形一再發生，本廠裝設一套Air Washer空氣洗滌設備，直接抽取污染區域的無機性酸鹼污染物質，經水洗後再經由空調箱導入作業區內循環使用，以期有效降低AMC(Airborne Molecular Contamination, 氣態分子污染物)濃度達到防止管線、設備、天花板鏽蝕的目的。本研究以HCl為AMC之代表，因為表1.1所示之HCl濃度比 H_2SO_4 高很多，較易量測到。

表 1.1 歷年作業環境測定檢測結果(個人 8 小時平均暴露濃度)

檢測區域	檢測項目	單位	法定值	檢測結果			
				93年度	94年度	95年度	96年度
濕式蝕刻區	硫酸	mg/m ³	1	0.03~0.04	<0.01~0.03	<0.005~0.01	<0.09~0.1
濕式蝕刻區	鹽酸	ppm	5	<0.01~0.27	<0.01~0.17	<0.01~1.57	<0.08



圖 1.1 天花板輕鋼架鏽蝕情形-1



圖 1.2 天花板輕鋼架鏽蝕情形-2



圖 1.3 貓道內吊筋、空調管路鏽蝕情形

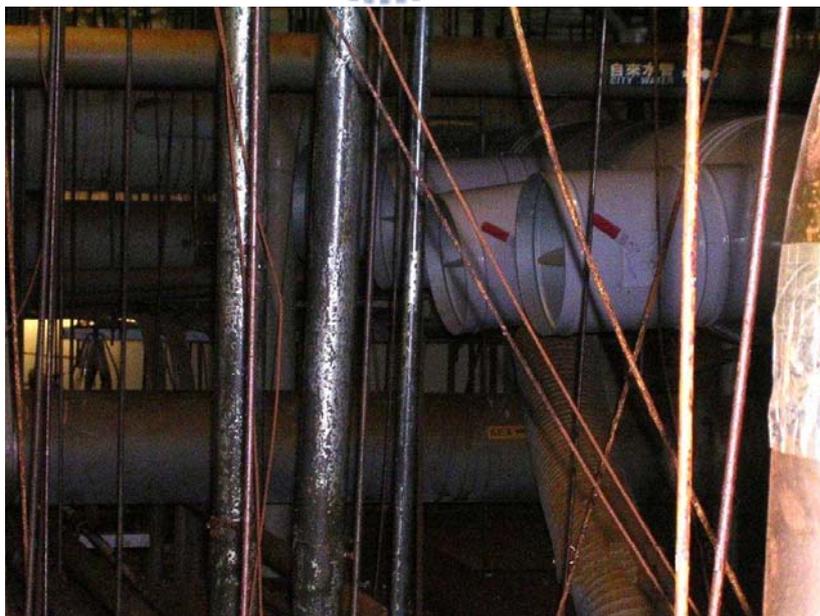


圖 1.4 貓道內吊筋、管路鏽蝕情形

1.2 研究目的

為防止管線、設備、天花板的鏽蝕情形，本研究目的在於確認 Air Washer 空氣洗滌設備之裝設後，對濕式蝕刻作業環境區域內 HCl 濃度是否可以有效的降低，以及是否可達工程設置規劃之初，預估作業場所無機酸性氣體濃度的改善效率為 50 % 的目標。本研究主要目的如下：

1. 評估 Air Washer 裝設後濕式蝕刻作業區的 HCl 降低情形。
2. 測試 Air Washer 裝設後洗滌液最佳 pH 操作參數。
3. 評估 Air Washer 裝設後的效益及成本。



第二章 文獻回顧

2.1印刷電路板業製程簡介^[3]

印刷電路板的種類多用途廣泛，其在製造方法上可概分為減除法(subtractive)及加成法(additive)，前者以銅箔基板為基材，經印刷或壓膜曝光、顯像的方式在基材上形成一線路圖案的銅箔保護層，然後將板面上線路部份以外的銅箔溶蝕除去，再剝除覆蓋在線路上的感光性乾膜阻劑或油墨，以形成電子線路的方法；而後者則採未壓覆銅箔的基板，以化學銅沉積的方法，在基板上欲形成線路的部份進行銅沉積，以形成導體線路，另還有將上述兩種製造方法折衷改良的局部加成(partial additive)法。目前國內電路板廠之製造方法以減除法為主，在製造流程上依產品型態及層次可再區分為軟式或硬式單面板、雙面板和多層板，軟式及硬式電路板的製造方式大致同相。



2.1.1 製造方法^[3]

1.減除法

減除法的製造方式是從銅箔基板開始，基板本身由非導電性材質組成，如環氧樹脂，酚醛樹脂及其他特殊樹脂或陶瓷等材料，經加熱加壓方式與銅箔貼合後即為銅箔基板。由於電路板板面形成線路的厚度組成，除了原來銅箔以外，尚需依靠後續製程中的電鍍來補足加厚，因此，減除法中又可細分為全板鍍銅法(panel process)及線路鍍銅法(pattern process)。請參見圖2.1所示，當銅箔基板在鑽好插裝零件的通孔後，為使上下銅層得以導通，以化學鍍銅在非導體的通孔壁上沉積金屬銅，而全板鍍銅法是在鍍化學銅後即以電鍍銅方式將通孔及板面一律鍍厚到所需的規格，然後進行正片蝕刻阻劑轉移，即在所欲形成的線路及通孔上覆蓋一層耐蝕刻的乾膜或油墨阻劑，經蝕刻溶蝕除去未覆蓋蝕刻的銅面，再去除阻劑，即可得到線路板。而線路鍍銅法則是在鍍化學銅後進行負片抗鍍阻劑轉移，即在線路

及通孔以外的銅箔表面上覆蓋一層抗電鍍的乾膜或油墨阻劑，然後進行電鍍銅及電鍍錫鉛製作，此時銅及錫鉛僅沉積於線路及通孔上，使線路銅達到一定的厚度，並於線路及通孔表面形成一錫鉛保護層，以抵抗後續的蝕刻製作在完成銅及錫鉛電鍍後，再將線路以外的銅箔表面油墨或乾膜(抗鍍阻劑)剝除，然後再進行蝕刻，將裸露之銅箔溶蝕除去，此時，線路及通孔因有錫鉛的保護而不被溶蝕得以保留，最後進行剝錫鉛，將錫鉛去除，以形成板面之線路及通孔。

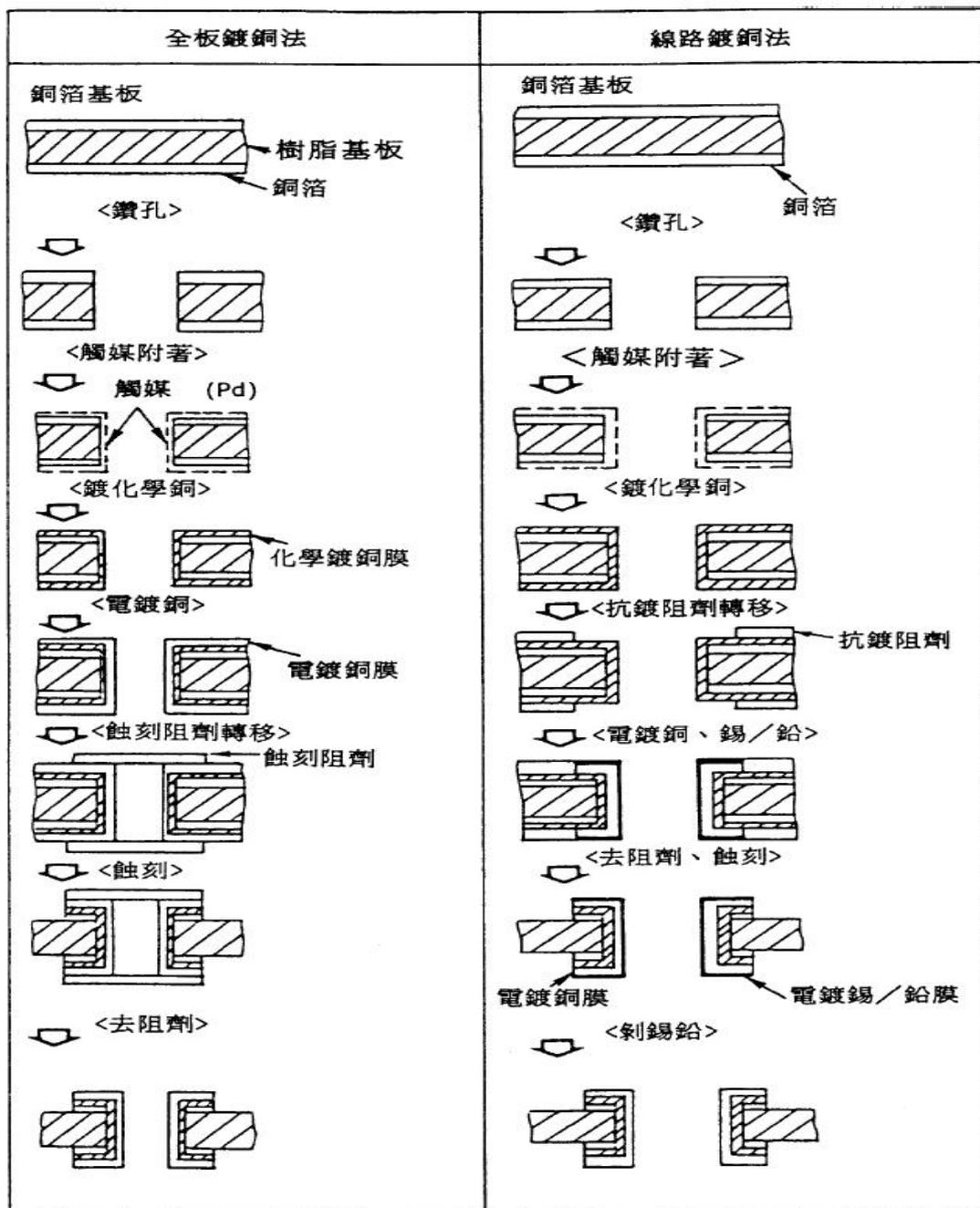


圖 2.1 減除法製造流程^[3]

2. 加成法

加成法所採用的基板，板面上並未能貼合銅箔，其製作方式亦可區分為兩種，請參見圖2.2所示，一者以事先做過特殊催化處理的基板，在板面上又另塗上一層做過同樣催化處理的塗料，當此種基板經鑽孔後，即在板面上進行永久性的負片抗鍍阻劑轉移，即在非線路及通孔的板面上覆蓋一層抗電鍍的乾膜或油墨阻劑使在進行化學銅沉積時，銅僅沉積於線路及通孔上，當銅沉積完成後，這種阻劑不需再剝除，當成永久性的板面材料，之後使用強氧化劑將塗層表面及孔壁咬蝕出許多微孔，以強化化學銅之銅沉積於塗層表面及孔壁上的密著性，然後以化學銅將線路及孔壁同時沉積到所需的厚度。另一種方法採非催化處理的基板，板面上塗以非催化處理的塗料，鑽孔完畢後也同樣浸入強氧化劑中進行粗化處理，之後再進行催化反應，待其乾燥後，再進行永久性的負片抗鍍阻劑轉移，最後在未覆蓋阻劑的板面線路及孔壁進行化學銅的銅沉積，直至所需的厚度。

3. 局部加成法

局部加成法的基材也是採用銅箔基板，其製造流程如圖2.3所示。製作時直接在銅箔基板上進行正片蝕刻阻劑轉移，再蝕刻出線路來，並除去阻劑，當板面上形成所要的線路圖形後，再將板面完全覆蓋上抗鍍阻劑，然後進行鑽孔及對各孔壁進行催化，最後進行孔壁化學銅沉積，當其到達所需的厚度時，在去除阻劑後即可得到線路板。

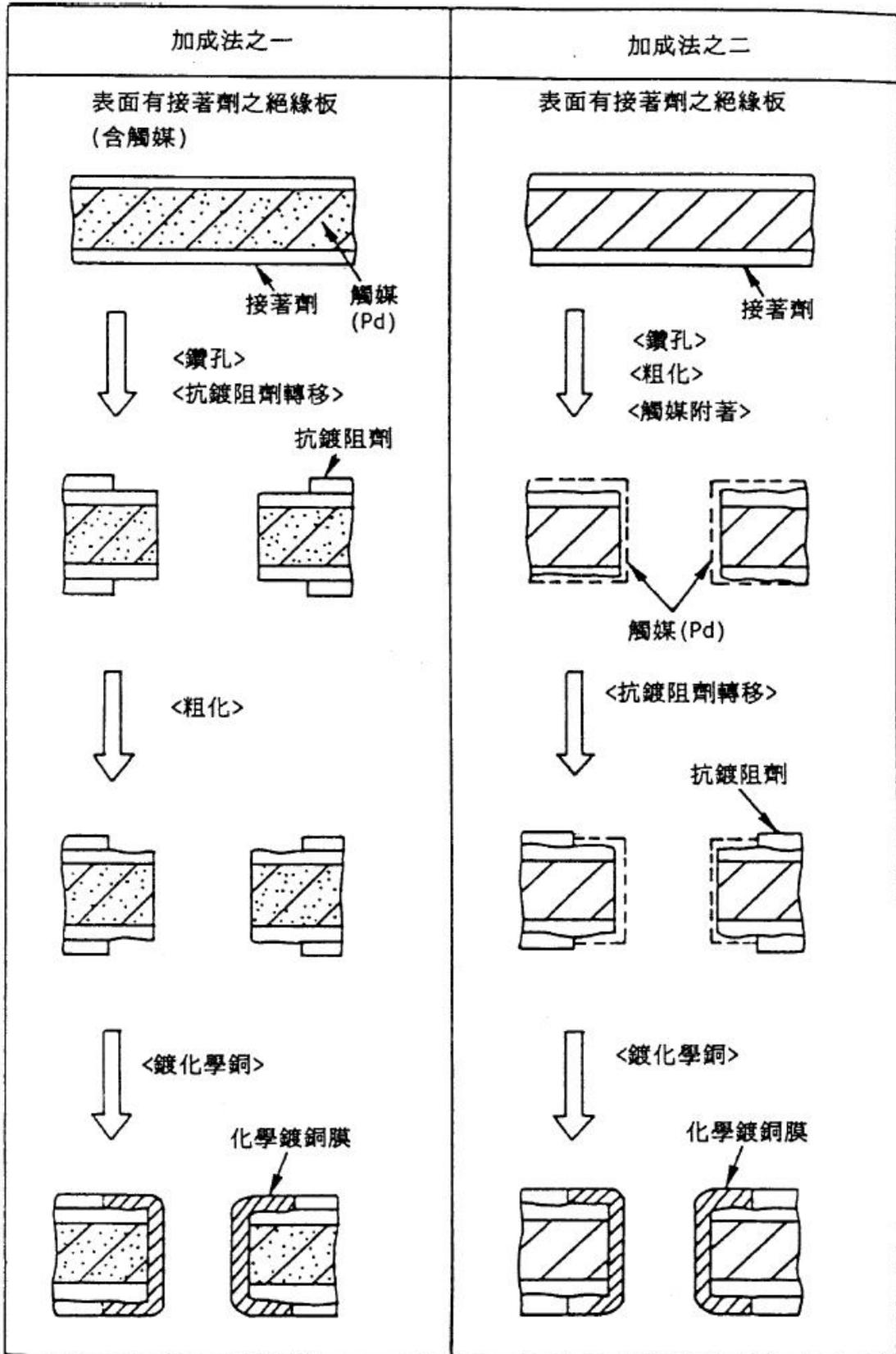


圖 2.2 加成法製造流程^[3]

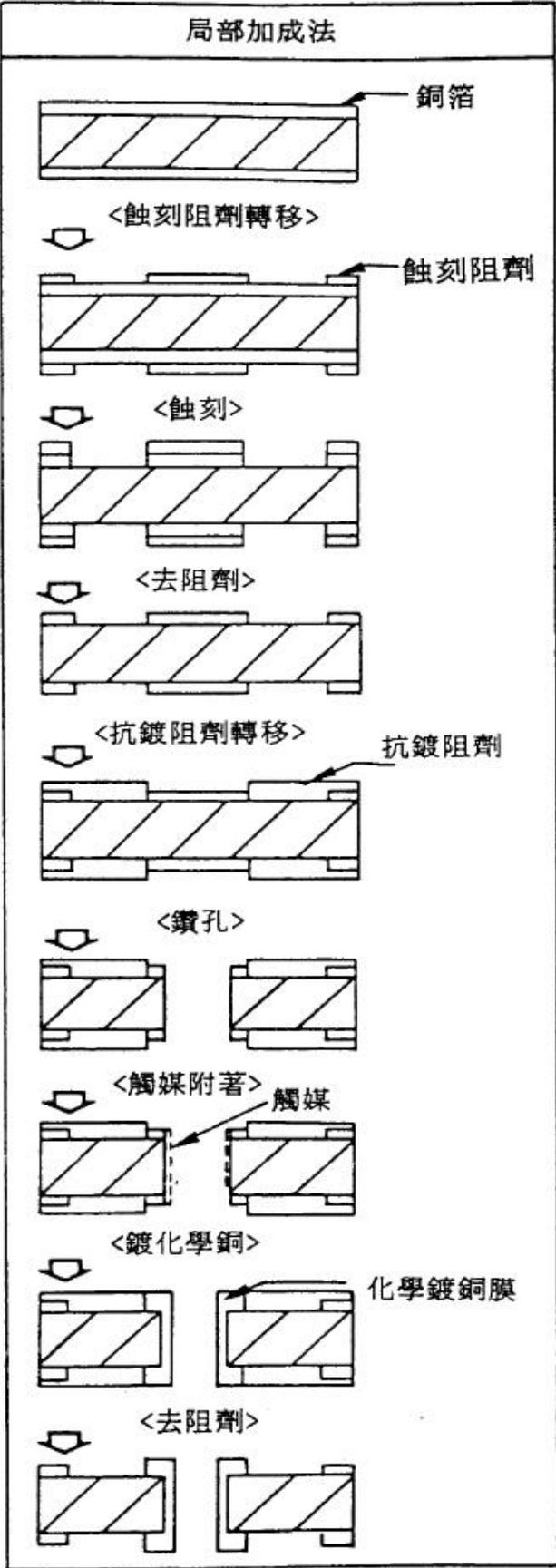


圖 2.3 局部加成法製造流程^[3]

2.1.2 製造流程^[3]

1. 單面板

單面板的基材主要為酚醛樹脂基板，少部份為環氧樹脂基板，經單面貼合銅箔於加熱加壓下形成單面銅箔基板，進行裁切成一定尺寸規格後，即進行一系列線路形成的作業，其典型製造流程如圖2.4所示。首先在銅面上施以輕刷粗化，以加強蝕刻阻劑與銅面的附著力，然後再進行正片蝕刻阻劑轉移，在所欲形成的線路上覆蓋一層耐蝕刻的乾膜或油墨阻劑，一般都採用油墨網板印刷方式經蝕刻溶蝕除去線路以外的銅面，再將阻劑去除，板面上即出現所要的線路圖形，接著進行鑽孔，所形成的通孔用以提供未來電子零件導線插入及焊接之用，再行刷磨去鑽孔時在孔口形成的毛頭，以增加後續防焊綠漆與板面的附著力，最後全板再加印防焊綠漆，但要留出板面的通孔及線路，以便鍍鎳及鍍金，或噴附上一層錫，作為電子零件裝配焊錫之用。

2. 雙面板

雙面板的基板乃以環氧樹脂為主，兩面貼合銅箔以成雙面銅箔基板，其典型製造流程如圖2.5所示。在裁切好的基板上進行鑽孔及孔口毛頭去除後，進行化學銅導通孔，即在非導體的通孔壁及兩面銅層上沉積銅，使上下兩面銅層經由化學銅導體化後的通孔得以連通，在化學銅之後需先做上一次很薄的全板鍍銅，以加厚孔壁上的銅層，再行表面刷磨清潔及粗化銅面後，進行負片抗鍍阻劑轉移，再進行線路鍍銅及鍍錫鉛，然後去除劑，經蝕刻將兩面所要形成的線路及通孔裸露出來，錫鉛鍍金板則先行鍍鎳鍍金，再將板面已鍍上灰暗的錫鉛合金層用高溫的媒體（如甘油、石臘）熔融成為光澤表面的合金實體，以增加美觀、防銹及焊接的功能，噴錫鍍金板則需剝除錫鉛鍍層，以形成裸銅板然後進行防焊綠漆塗佈，最後在待插焊之通孔及其焊墊上進行噴錫，使裸銅能得到保護及具備良好的焊錫性。

3. 多層板

多層板的製造包含內層及外層線路的製作，雙面銅箔薄基板為多層板主要的內層材料，另配合膠片及銅箔與完成導體線路製作的內層板進行疊

板層壓以形成多層板，其典型製造流程如圖2.6所示。內層板導體線路的形成與單面板相同，待完成內層線路後，進行黑／棕氧化使內層板線路表面上形成一粗糙的結構，以增加在進行疊板層壓時與膠片之間的結合能力，在疊板過程中，四層板用一片內層板，六層板用兩片，八層板則用三片，中間以膠片作為黏合及絕緣材料，外層再覆蓋銅箔，進行層壓後成為多層板，為使內外層線路得以連通，需行鑽孔，而鑽孔後在孔壁上形成的膠渣，先行去除後，再進行鍍通孔(PTH)作業，其後之外層線路作業流程與雙面板相同。

早期多層板之製作，內外層板線路之連通係採行全通式鑽孔及鍍通孔(PTH)的方式來達成，通孔並提供作為電子零件引腳之插裝位置。由於當時電路板之線路及電子產品之組裝尚未如現今之細密輕小，故乃可符合市場需求。然而近年來由於電子產品功能的提升及零組件的增加，通孔插裝之技術逐漸為可量化生產且可節省組裝面積之表面黏裝技術(SMT)所取代，1980年開始SMT正式進入量產，細線路小孔化之電路板成為電路板工廠發展之主流。然由於電子產品功能不斷的提昇及日益輕薄短小，電子零組件及引腳持續增多，高精密度「晶片級封裝」之多層板市場需求亦漸行增加，傳統之機械鑽孔及鍍通孔技術，已逐漸不符所需，電路板產業界從1990年起發展出「非機械鑽孔」方式之盲孔、埋孔甚至通孔製程技術，應用此一技術多層板之製作可由內而外逐次增加層面，多層板之製程技術在微薄化方面之發展自此出現革命性的重大進步，此一新製程技稱為「增層法」(build up process)。

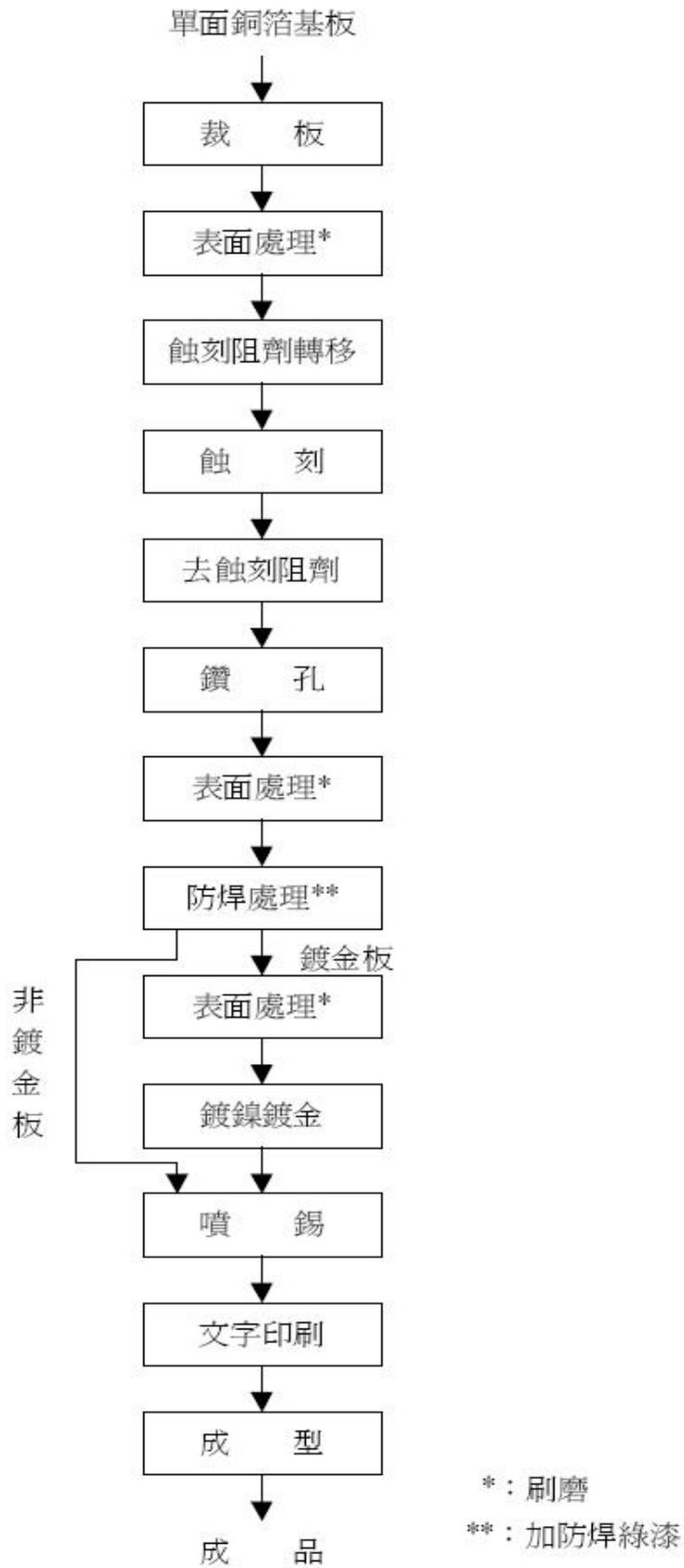
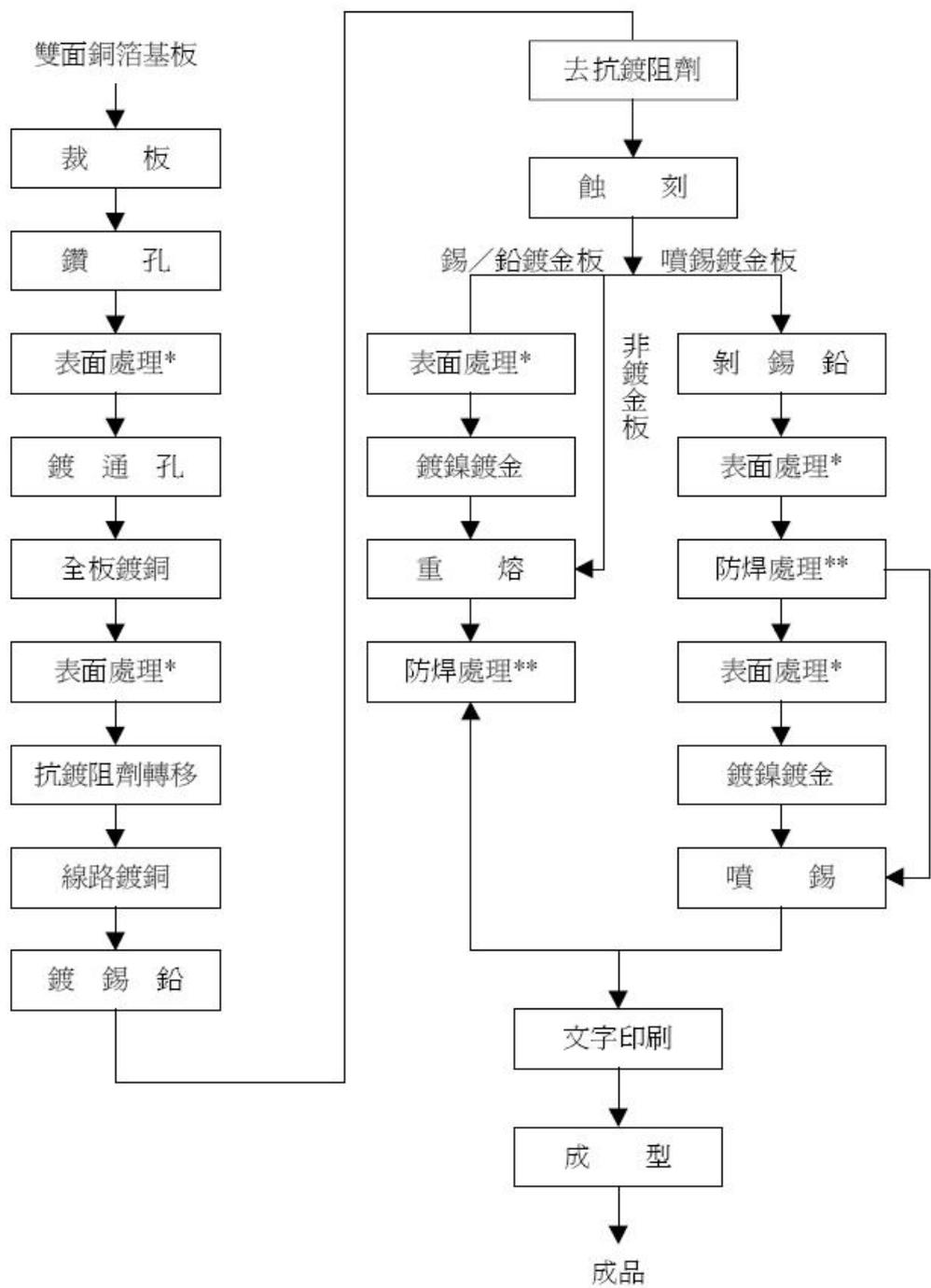


圖 2.4 單面板製造流程^[3]



*: 刷磨
 **: 加防焊綠漆

圖 2.5 典型雙面板製造流程^[3]

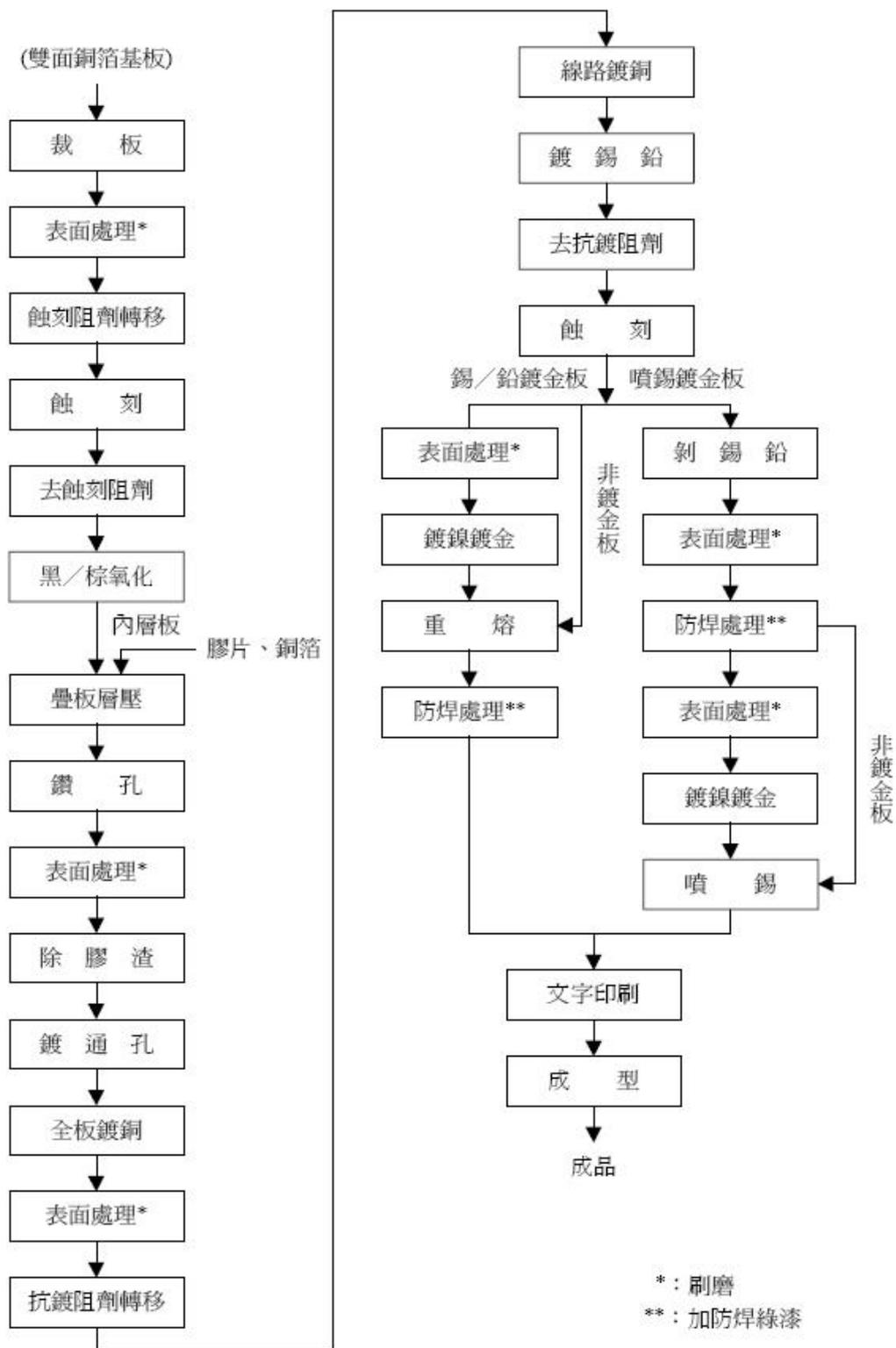


圖 2.6 典型多層板製造流程^[3]

本研究之工廠所採用的製造方法為減除法，產品型態以硬式雙面及多層板為主，製造流程如圖2.7。

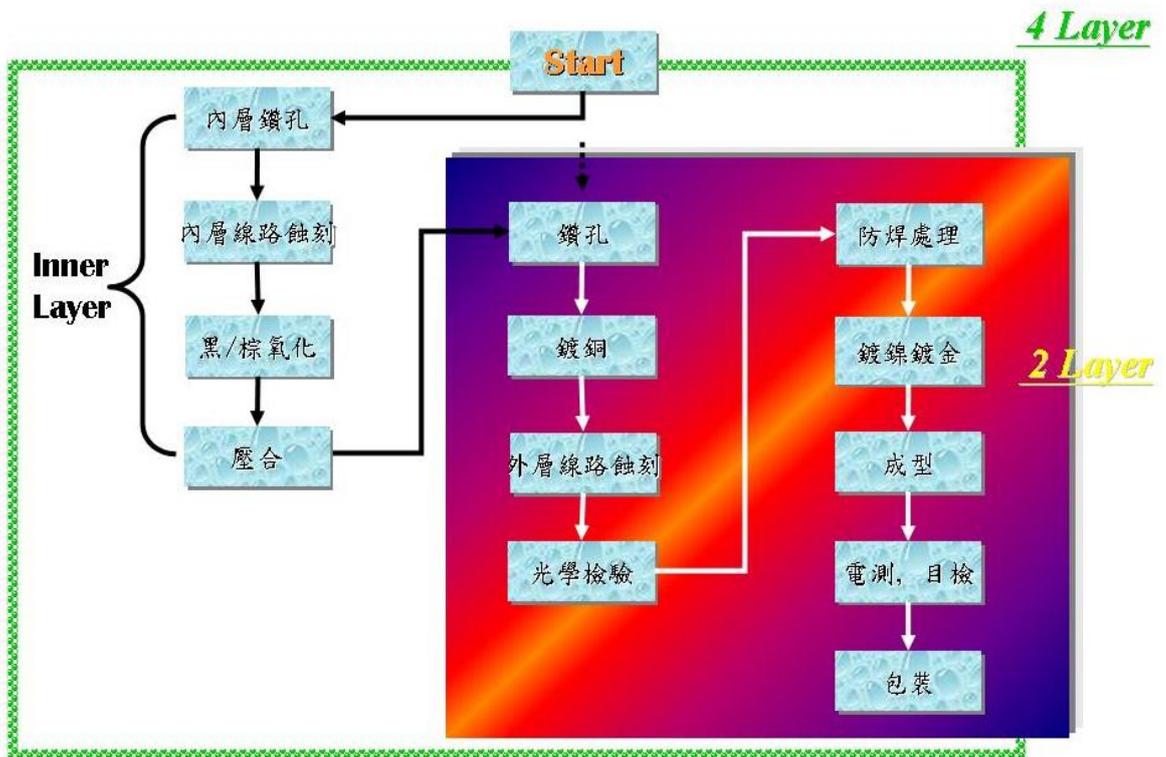


圖 2.7 雙面板/多層板製造流程^[4]

2.2 空氣污染物種類及來源^[3]

印刷電路板製程可區分為乾式製程(dry process)及濕式製程(wet process)，以本研究工廠多層板製程為例，乾式製程包含裁板、乾膜壓合、疊板層壓、鑽孔、成型裁邊等。濕式製程包含內/外層蝕刻、黑/棕氧化、鍍銅、防焊處理、鍍鎳鍍金等。

在製程中所產生的空氣污染物可概分成以下三類：

- 第一類：乾式製程中裁板、鑽孔過程所產生之大粒徑($>10\ \mu\text{m}$)粉塵微粒。
- 第二類：濕式製程中使用酸鹼化學物質所產生之酸鹼廢氣，其中以硫酸、鹽酸及氫氧化鈉等酸鹼煙霧為主。
- 第三類：於印刷塗佈製程中使用油墨溶劑、防焊綠漆溶劑及網版清洗劑等所排放之有機溶劑廢氣，其成份以酯、醇、醚類、乙基苯、甲苯、二甲苯及丁酮等為主。

依據前述三類空氣污染物之分類方式，分別就其所屬排放源之污染特性分析說明如下：

- (1)粒狀污染物排放之主要污染源包括裁板與鑽孔過程所逸散之基板碎片及銅箔碎片，基板碎片與銅箔碎片排放量雖大且含銅量高，但由於粒徑較大，不易飛揚於空氣中，故對人體健康之影響有限，而且目前國內大部份電路板工廠皆已採用袋濾集塵機進行污染控制，因其處理效率可高達 99 % 以上，故能有效去除基板碎片與銅箔碎片，此類粒狀污染物對環境空氣品質之影響不大。
- (2)酸鹼煙霧之排放污染源幾乎遍佈整個濕式製程，乃是因為印刷電路板濕式製程大量使用酸鹼化學藥劑之故，以下針對製程中廢氣排放量大或環境空氣品質衝擊較為嚴重之污染源進行說明：
 - a.單面板與多層板內層蝕刻過程：由於使用氯化物系列之蝕刻液，致使操作過程中產生鹽酸煙霧。
 - b.雙面板與多層板外層線路鍍銅：由於使用硫酸系列之電鍍液，致使操作過程中產生硫酸酸霧。
- (3)揮發性有機溶劑廢氣排放之污染源均集中於以塗佈為主之線路，文字

及防焊綠漆等印刷製程與其網版清洗作業。

本研究工廠之製程污染物種類及來源如圖2.8。

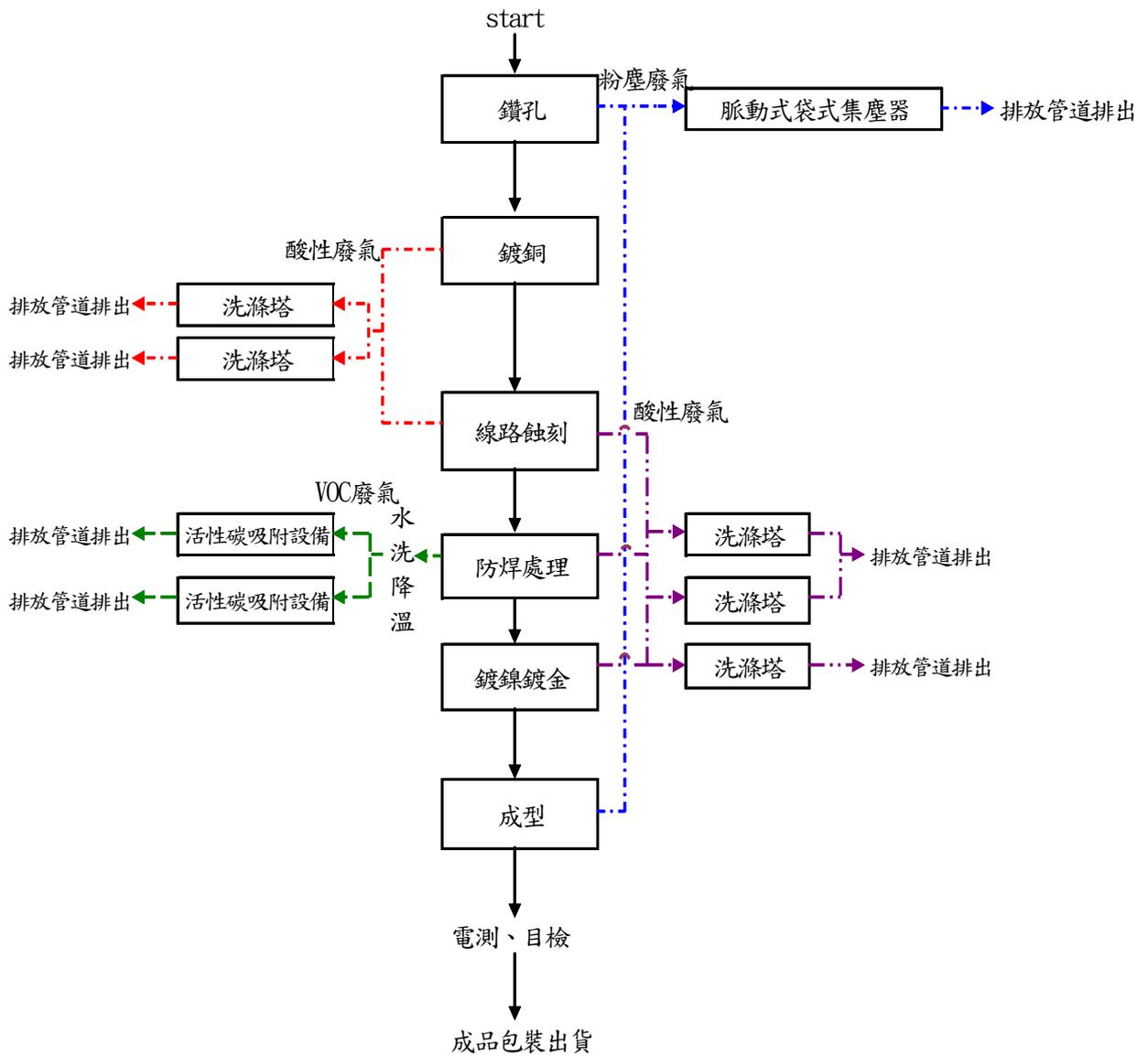


圖 2.8 製程污染物種類及來源

2.3 空氣污染物的採樣與檢測方法

依據勞委會「作業環境空氣中有害物標準分析參考方法」(行政院勞委會標準分析參考方法氯化氫 2901, 1991)^[5]與環檢所公告之檢測方法(空氣中無機酸類之檢測方法 NIEA A435.70C, 1997)^[6]之建議,對於作業環境和空氣中的無機酸性氣體,如:HCl、HF、H₂SO₄、HNO₃...等,以型號 SKC# 226-10-03 及 SUPELCO ORBO-53 矽膠管(silica gel tube)進行樣本之採樣,此兩種採樣方法均參考美國安全衛生協會NIOSH 7903 所公告之無機酸採樣方式而定^[7],採樣完成後以流洗液進行脫附取得萃取液後,再以離子層析儀分析得到作業環境或空氣中的樣本氣體濃度。

Lue et al.(1998)^[8]利用 SUPELCO ORBO-53 型矽膠管於無塵室中採集微量無機酸性氣體(無機酸濃度<0.3 ppm),研究結果認為矽膠管可適用於無塵室之低濃度採樣。劉^[9]研究中針對 SUPELCO ORBO-53 型與 SKC# 226-10-03 型矽膠管,在某半導體廠無塵室 (CLASS 1) 之採樣結果發現,此兩種型號之矽膠管於空白分析實驗時,每根矽膠管皆有Cl⁻、F⁻、NO₂⁻、NO₃⁻及SO₄²⁻等離子之殘留背景值,各離子於每根矽膠管之殘留背景值並不穩定且變異性很大,甚至同一批號之矽膠管亦有相同之情形,尤其 SUPELCO ORBO-53 型矽膠管背景殘留量比 SKC#226-10-03 型矽膠管來得高,因此在相同之低濃度作業環境如果使用矽膠管進行採樣時, SKC #226-10-03 型矽膠管之適用性將高於 SUPELCO ORBO-53 型矽膠管,但劉認為矽膠管採樣結果分析值,在低濃度時容易受殘留背景值干擾導致偏差,不適用於低濃度之環境檢測,可是於研究中並未對其可適用之最低濃度範圍加以明確的定義。

林^[10]在低濃度(ppb 級)酸性氣體工作場所(半導體工廠的廢水處理廠)的研究中發現,矽膠管(SKC#226-10-03型)的採樣結果若扣除殘留背景值,採樣的結果與其他採樣設備之分析值十分接近,但若沒有扣除矽膠管殘留背景值,則會對低濃度的無機酸性氣體造成很大的正誤差,誤差值最高可達 170 % ,故此研究判定矽膠管可用於低濃度 ppb 級的無機酸性氣體採樣。

本研究場所依據歷年作業環境測定分析結果得知，該區域屬於ppb 級的低濃度無機酸性氣體工作場所，由上述學者之研究可知矽膠管仍可適用於該區域採樣，但需進行空白試驗，以避免殘留背景值對低濃度區域採樣所造成的誤差。



第三章 研究方法

3.1 研究架構

研究架構如圖3.1，首先進行印刷電路板業製程流程、氣態污染物種類及來源與採樣檢測方法等相關文獻蒐集與回顧。再來針對本次研究的場所進行製程設備、作業方式和使用化學物質等基線資料蒐集，依據蒐集的基線資料決定欲檢測的物質及採樣分析方法，並評估採樣點數及採樣位置，完成採樣規劃後即開始進行實廠量測，而後進行離子層析儀分析與數值計算。最後將Air Washer設備運轉前後濕式蝕刻作業區的HCl氣體濃度進行比較，以了解此套設備對HCl之改善效率及設備之最佳操作參數。

定義說明：

一般來說去除效率是指在設備的前端及後端所測得的污染物濃度值削減情形計算而得。然而本研究是以濕式蝕刻作業區內污染氣體經由Air Washer處理後再送回作業區內的空氣中污染物濃度值，做為Air Washer裝設前後污染物濃度削減率之依據，由於經Air Washer處理後再進入作業區內之空氣，所量測的污染物濃度值會因作業區外氣補給等其它因素，造成空氣中污染物濃度值微量上升或下降，導致可能有低估或高估設備去除效率的情形，因此本研究將濕式蝕刻作業區內量測到的Air Washer裝設前後污染物濃度削減量計算而得的數值稱之為改善效率。

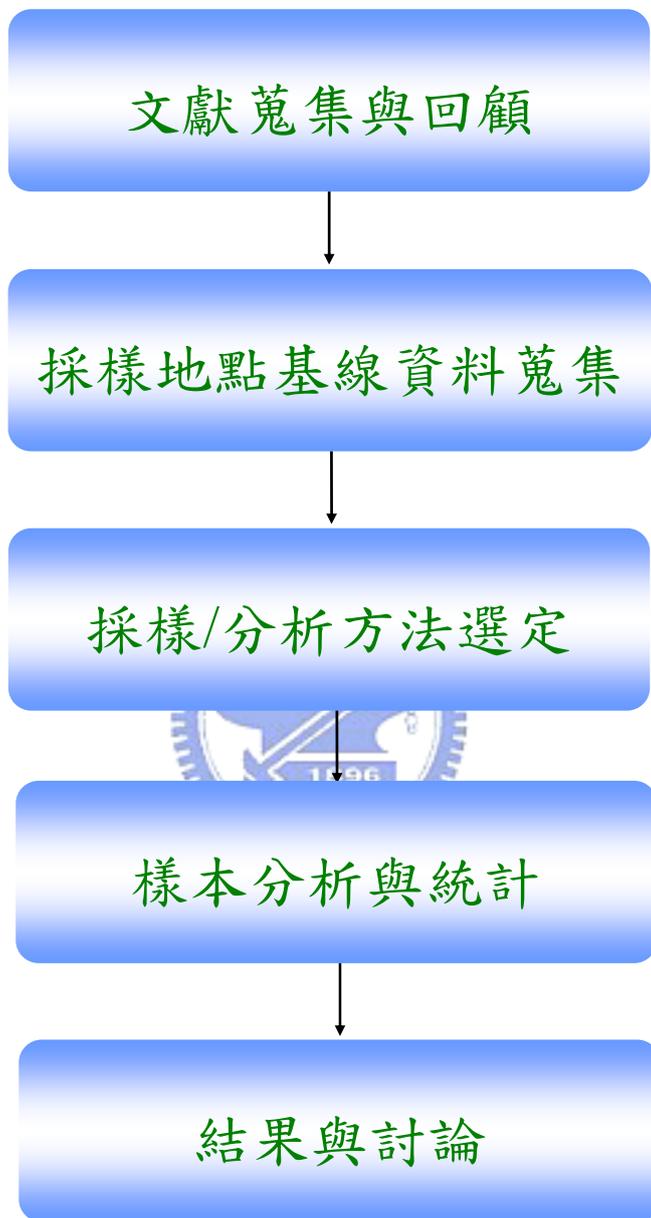


圖 3.1 研究架構

3.2 採樣地點介紹

本研究場所為某印刷電路板廠之濕式蝕刻區，區域內共有6條製程線分別為D#1、D#2、L#1、L#2、B#1、B#2，區域配製如圖3.2所示，各製程線使用之化學物質及保養頻率如表3.1。

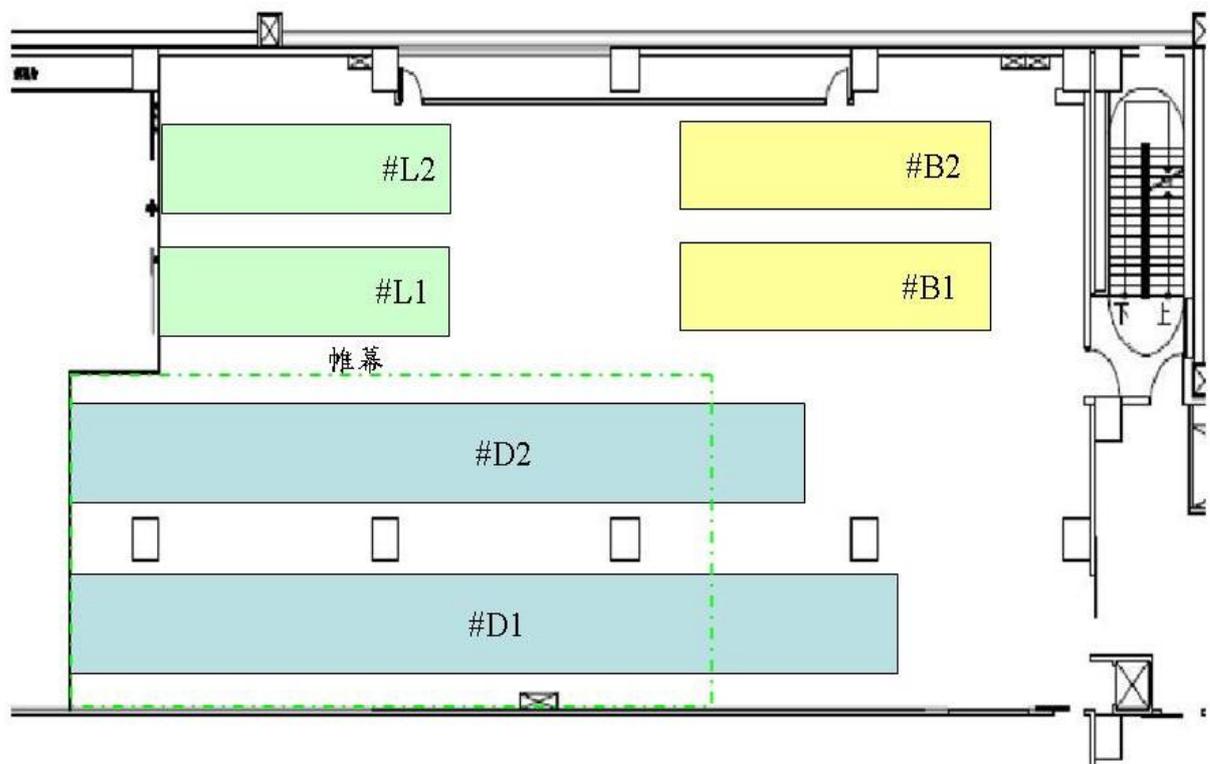
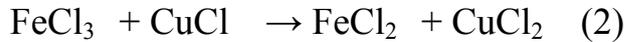


圖 3.2 濕式蝕刻區製程配置圖

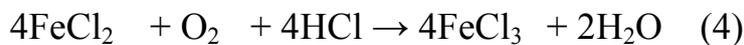
表 3.1 製程基線資料表

Process	Chemical Solution	Maintain Frequency
D#1	Na_2CO_3 HCl FeCl_3 City Water NaOH H_2SO_4	Open the tank 1 time/month
D#2	Na_2CO_3 HCl FeCl_3 City Water NaOH H_2SO_4	Open the tank 1 time/month
L#1	DI Water HCl	Open the tank 1 time/month
L#2	DI Water HCl	Open the tank 1 time/month
B#1	City Water	Open the tank 1 time/month
B#2	City Water	Open the tank 1 time/month

該區域的 D#1 及 D#2 製程為酸性蝕刻系統中的氯化鐵/鹽酸系統，反應式如下^[11]：



反應式(1)~(3)中，三價鐵會將表面接觸到的銅氧化成一價銅，此一價銅會再被三價鐵氧化成二價銅，而二價銅本身即具備將銅面氧化的能力，整個過程中的金屬離子僅有二價鐵本身不具蝕刻力，因此需要將二價鐵再氧化成三價鐵以維持槽液的活性，續見(4)、(5)^[11]：



由(4)、(5)兩式可知在氧氣充足的情況下添加鹽酸可以將二價鐵氧化成三價鐵，且當鹽酸消耗過多時會產生氧化鐵沉澱，因此控制酸含量對於氯化鐵蝕刻液的系統十分重要，一般而言pH值通常控制在0.5~1之間^[11]。

而 L#1 及 L#2 所使用之鹽酸僅為電路板一般前處理製程酸洗之用，對酸性化學品的用量不大。

由上述化學物質使用情形及化學反應式判定，該區域主要的AMC物質為無機酸性氣體，其中以HCl為主要污染物質，且污染來源以酸性蝕刻系統製程之蝕刻段為主。該區域早期為避免酸性蝕刻系統製程。逸散出的無機酸性氣體污染其他製程，因此於酸性蝕刻系統製程上方加裝半罩式帷幕如圖3.3、3.4，以防止污染氣體飄散。但該區域內之空調循環系統並未加以區隔，以致無機酸性氣體仍在整個區域中循環累積，造成作業區域內所有管線及天花板的鏽蝕。



圖 3.3 半罩式帷幕型式-1



圖 3.4 半罩式帷幕型式-2

3.3 Air Washer設備簡介

本研究工廠於2008年3月，為期有效降低濕式蝕刻區內AMC濃度，以達到防止管線、設備、天花板鏽蝕的目的，在該區域空調循環設備前端加裝一套Air Washer。此套洗滌設備先抽取帷幕內酸性蝕刻系統製程所逸散產生的無機酸性氣體，當污染氣體進入洗滌設備本體後，與本體內經微霧噴嘴所產生的水霧接觸，利用水霧吸收各種氣態分子污染物的原理，去除空氣中所含的腐蝕性氣體，再經由空調箱將乾淨的氣體導入作業區內循環使用，Air Washer系統示意圖如圖3.5、Air Washer設置平面圖如圖3.6所示。

Air Washer形狀為長方型體，體積為3.8 m(L)×2.2 m(W)×2.3 m(H)，主體分為三段，第一段為整流段(長度為0.8 m)用以調節氣流，使氣流平穩均勻延長設備壽命，第二段為洗滌段(長度為1.6 m)使污染氣體與洗滌液接觸，達到去除污染物的效果，第三段為風車(長度為1.4 m)。設計風量為25000 CMH，平均風速2.9 m/s，風車馬力為15 HP，主體設備端風管管徑1 m ϕ 、中段管徑0.65 m ϕ ，後端管徑為0.45 m ϕ 。洗滌段內共配置64個微霧噴嘴，各噴嘴之噴角為80度，噴水量0.5Mpa 56.3 L/hr，平均粒徑為130 μ m，Air Washer外觀及內部圖面如圖3.7~3.11所示。

Air Washer所使用之洗滌液為純水(DI Water)，內部循環水量為1100公升，操作時不添加任何化學藥劑，洗滌水之操作pH值介於4~6之間，為保持洗滌水的pH操作條件，固定每8小時排水一次，每次排水3分鐘。

本實驗為確認Air Washer洗滌水之pH值，是否會影響污染氣體的處理效率，並進行最佳pH操作條件測試，於純水中定時添加3%的NaOH，使其pH值達到本研究之要求，並關閉排水閥停止排水，改為每月更換循環水一次。



圖 3.7 Air Washer 外觀-1



圖 3.8 Air Washer 外觀-2



圖 3. 9 Air Washer 風車段內部圖



圖 3. 10 Air Washer 洗滌段內部圖

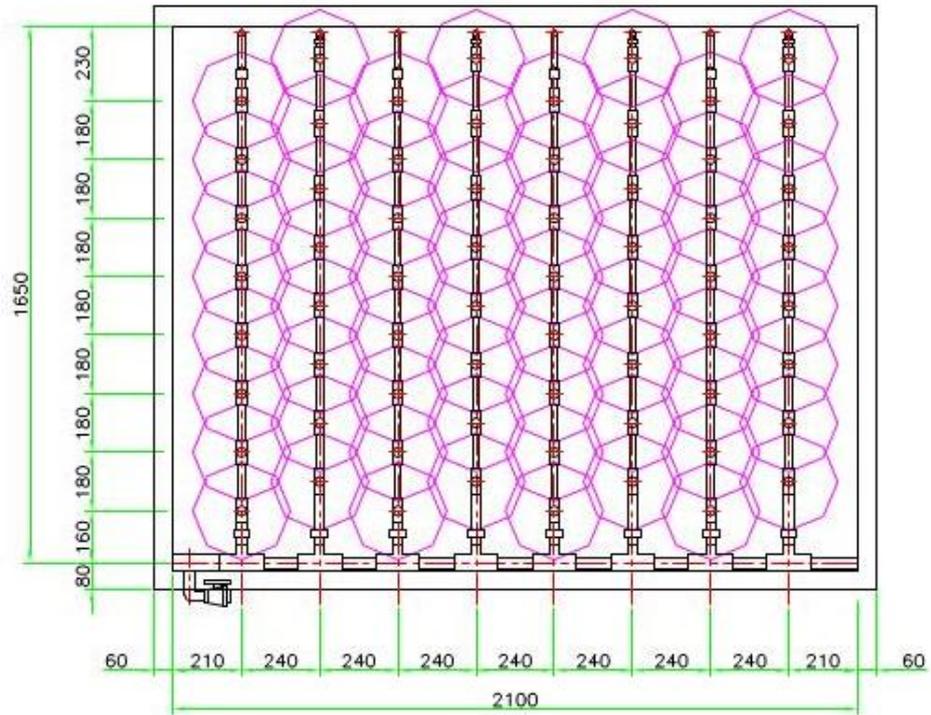


圖 3. 11 Air Washer nozzle 內部配置圖^[12]



3.4 採樣及分析方法概述

3.4.1 採樣方法概述

本研究依據勞委會的標準分析參考方法氯化氫2901^[5]與環檢所公告空氣中無機酸類之檢測方法NIEA A435.70C^[6]，以矽膠管作為採樣介質(400 mg/200 mg)，矽膠管前端為填充400 mg之矽膠，用來採集作業環境內之無機酸性氣體，後端填充200 mg 之矽膠作為測定是否有破出之情形，以確保採樣結果之有效性。

採樣時利用切管器將矽膠管兩端封口折斷，矽膠管後端以軟管連接於採樣泵上進行樣本採集，採樣泵流量設定為 1000 mL/min；採樣後將矽膠管以塑膠蓋蓋好，並以石蠟薄膜密封後保存，採樣完成後樣品在25 °C

下至少可安定儲存21天。採樣方式如圖3.12所示。

採樣前後採樣泵均需以流量校正器進行校正，校正時需模擬實際採樣組合情形進行校正(流量校正器-採樣管-採樣泵)^[13]，如圖3.13。每次量測三次數值，採樣前後採樣泵的採樣流率誤差值不超過5%時視為沒有差異，以採樣前後的採樣流率平均值作為採樣時的採樣流率。若採樣前後流率誤差值大於5%時，即表示採樣泵不穩定，該次採樣視為失敗^[15]。

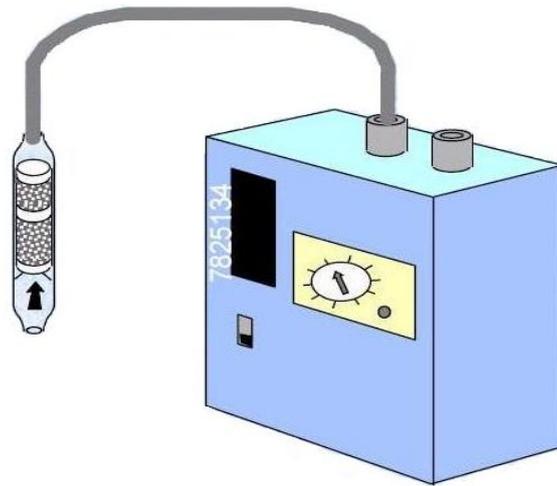


圖 3.12 矽膠管採樣方式

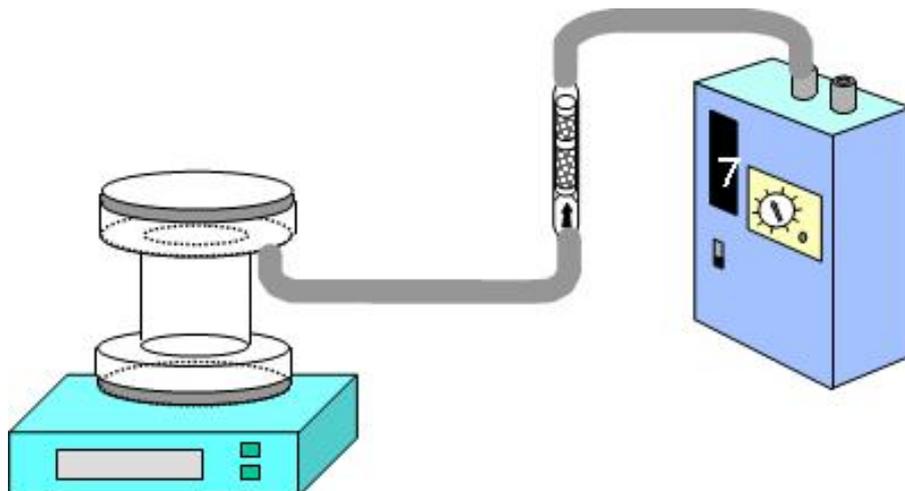


圖 3.13 採樣流量校正^[13]

3.4.2 實驗器材

(1) 矽膠管 (Silica gel tube)

使用型號為勞委會建議 SKC#226-10-03 (美國SKC公司所製造)，管內填充順序為玻璃纖維綿、聚氯乙稀濾紙、400 mg 矽膠、玻璃纖維綿、200 mg 矽膠及玻璃纖維綿，尺寸：外徑 7 mm×長度 110 mm^[14]，如圖3.14。



圖 3. 14 SKC#226-10-03 矽膠管

(2) 個人採樣泵(personal pump)

型號為Gillian Gilair-5，流量範圍：750~5000mL/min，如圖3.15。



圖 3. 15 Gillian Gilair-5 空氣採樣器

(3)空氣流量校正器

型號為SKC 717型乾式流量校正器，可自動連續測定與平均。主要用於採樣前後的採樣泵流量校正，如圖3.16。

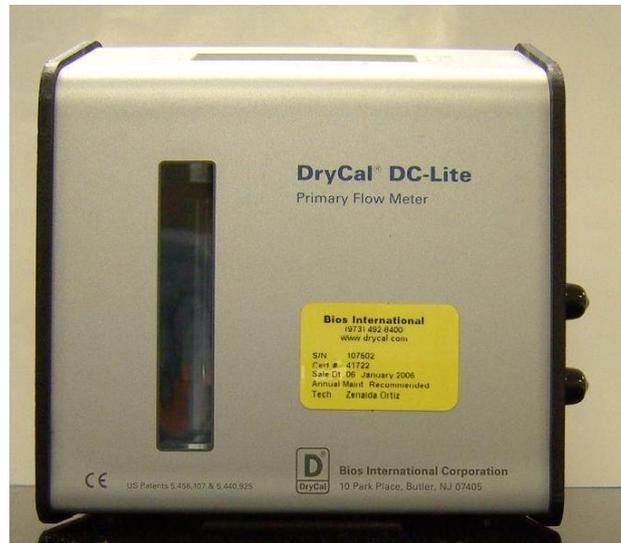


圖 3.16 SKC 717 型乾式流量校正器

(4)離子層析儀(ion chromatography)

本實驗離子層析儀使用DIONEX公司DX-120型，分離無機酸性氣體樣本中所含陰離子(Cl⁻)之待測物，如圖3.17。

內部相關設備如下：

- (a) 分離管柱 (analytical column): 陰離子分析採用Dionex DX-120型IC (Dionex Corporation, Sunnyvale, CA, U.S.A)，分離管柱為IonPac AS12A型，規格為4 × 200 mm，分析流速設定在1.5 mL/min，背景電導度值穩定值在12 ~ 13 ms間。
- (b) 保護管柱 (guard column): IonPac AG 12A型，規格為4 mm×5 cm。
- (c) 抑制管(suppressor): 型號為ASRS-ULTRA 4-mm，主要是將含有強電解質的流洗液轉變成弱電解質的溶液，用來抑制流洗液成份對電導度偵測器之干擾，及強化樣本訊號，使波峰更容易解讀。
- (d) 濃縮管柱(Concentration): 型號為IonPac TAC-2。濃縮時間2分鐘，每分鐘抽取試樣2 mL，濃縮4 mL樣品。

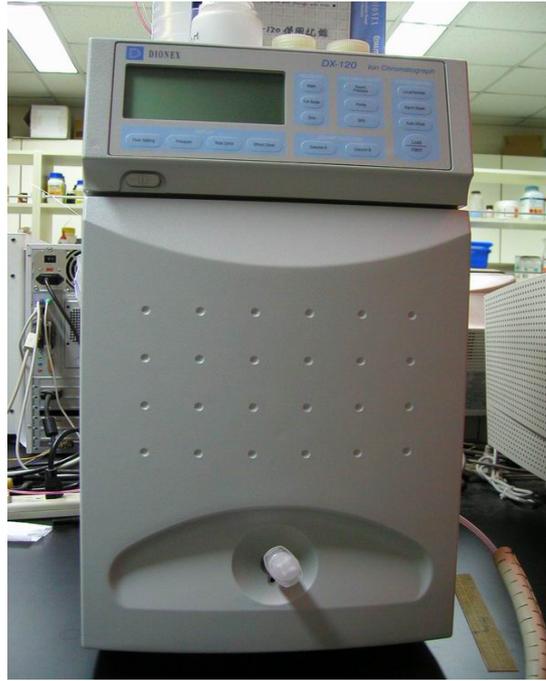


圖 3.17 離子層析儀 DX-120 型

(5) 超音波震盪清洗器

本研究採用Delta DC400H型，水槽尺寸為 $500 \times 300 \times 200$ mm (L \times W \times H)，槽體容量為30 L，振盪頻率40 KHz，洗淨功率為400 watt。主要用於實驗器具之清洗及矽膠管萃取。

(6) 切管器

用於切斷矽膠管之兩端封口。

3.4.3 實地採樣/分析流程

本研究在2008年3月6日 Air Washer設備尚未開始運轉前，即對作業區環境進行採樣，以了解設備未使用前的作業環境濃度，作為評估Air Washer設備運轉後對HCl的濃度改善是否有效之依據，並驗證酸性蝕刻系統製程之鹽酸/氯化鐵反應(蝕刻槽)是否為主要污染源。

Air Washer設備開始運轉後，依設備操作情形分二階段進行採樣：

第一階段：Air Washer操作方式以未添加任何化學藥劑之純水與氣態污染物接觸。

第二階段：於Air Washer中添加3%的NaOH使純水之pH值達到本實驗所設定pH 6~9 之要求。

採樣方式為定點採樣，採樣高度約150公分，採樣點數為2~6點，製程區採樣點位配置方式如圖3.18。本研究場所屬於24小時連續式生產，各採樣的時間設定為上午9點至下午6點之間，每次採樣5~6個小時，採樣時避開維修及保養時段，在正常生產操作的情況下進行，且每次採樣時均選定該製程區產能利用率達70~85%之時間點進行採樣，以確保原物料使用量及污染物濃度於每次採樣時均可保持在相同的狀態。

本研究場所之各製程線屬於水平式連續生產設備，各製程設備於正常生產操作的情形下各槽體均屬於密閉的情形，因此於每次採樣時各採樣點之槽體均為密閉的狀態。

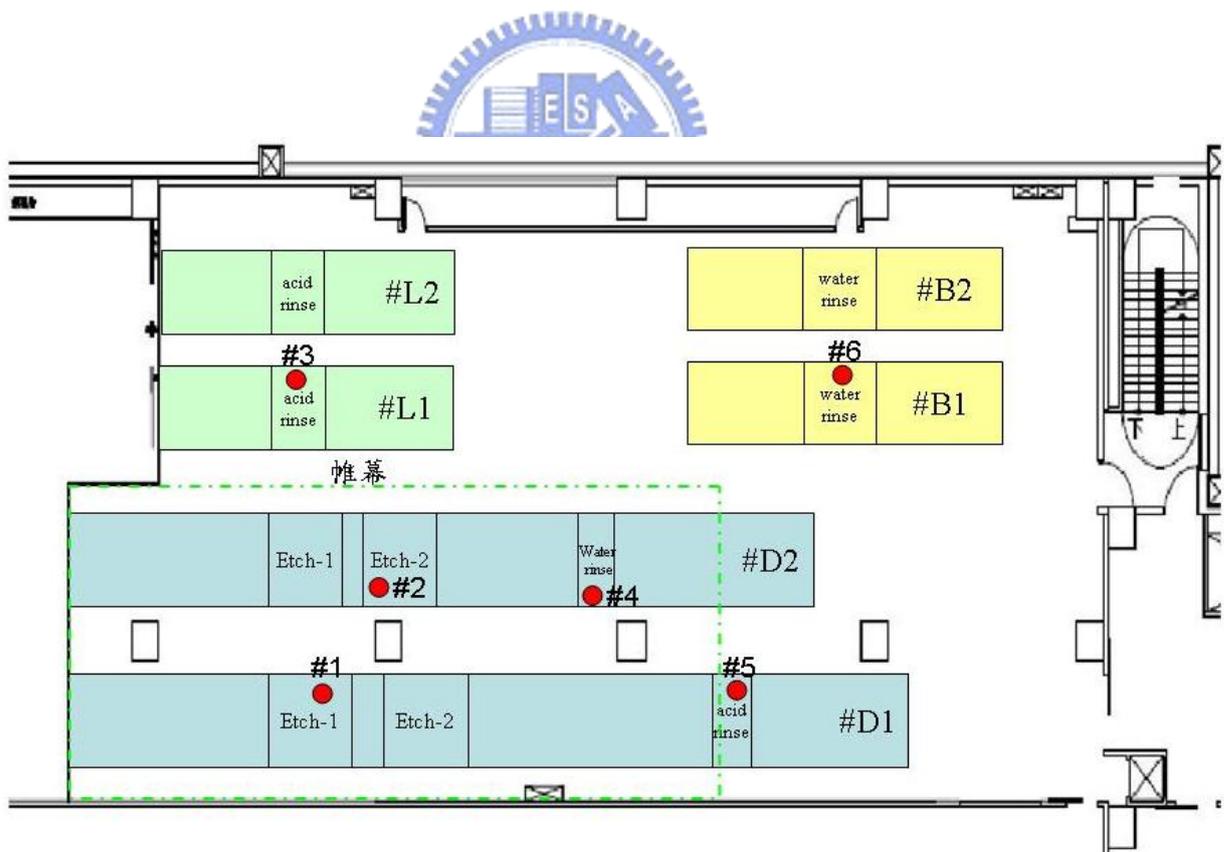


圖 3.18 濕式蝕刻區採樣點配置圖

採樣完成後的矽膠管帶回實驗室，依據環檢所公告的空氣中無機酸類之檢測方法(NIEA A435.70C)^[6]中樣品分析步驟及結果處理進行分析與濃度計算。採樣分析流程圖，可參考圖3.19。

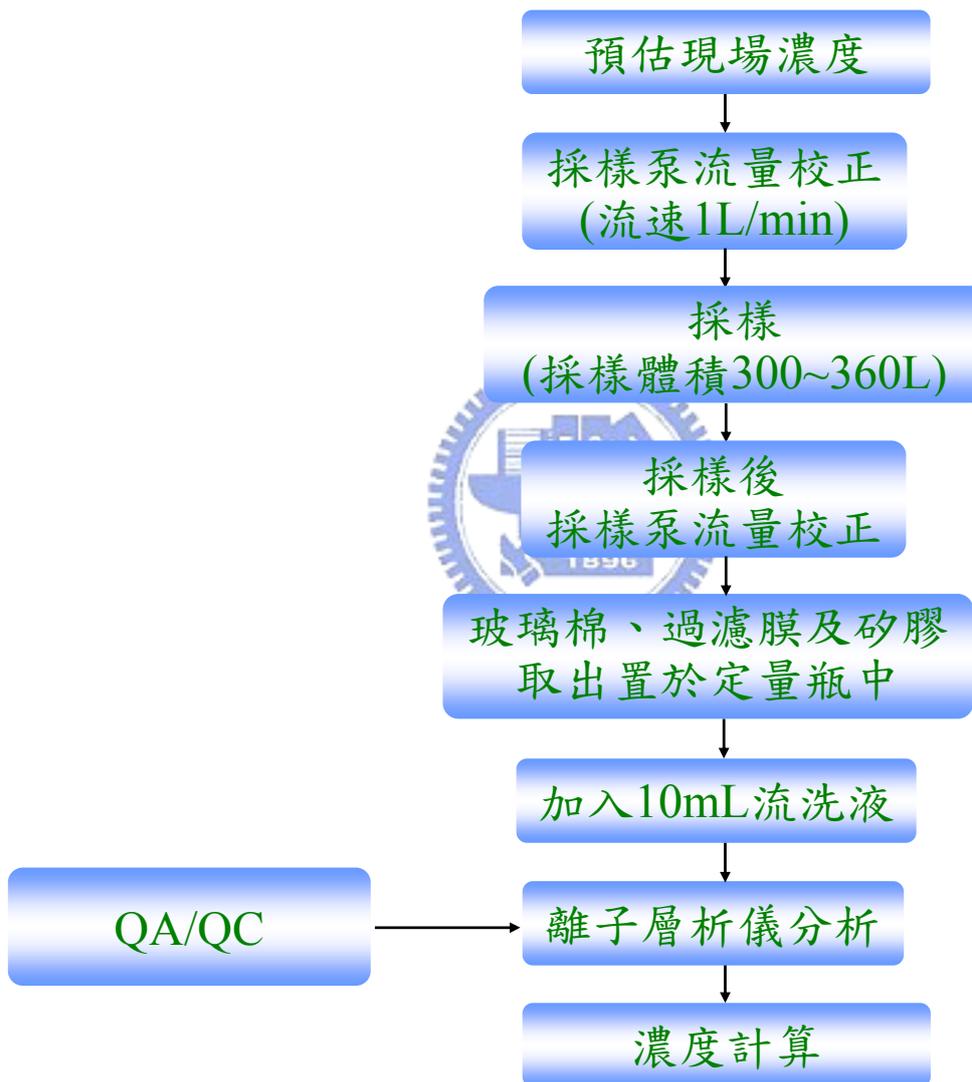


圖 3.19 採樣分析流程圖

樣品分析前處理步驟：

- (1)利用斜口鉗分別剪開矽膠管前端及後端玻璃。
- (2)將矽膠管前端聚氯乙稀濾紙及 400 mg 矽膠倒入 20 mL 之定量瓶中。
- (3)另將後端 200 mg 矽膠倒入另一個 20 mL 之定量瓶中。
- (4)添加 7 mL 的流洗液至各定量瓶中，再將定量瓶放入注有沸騰水的燒杯中，水浴加熱 10 分鐘。
- (5)水浴 10 分鐘後取出定量瓶冷卻，再加入 3 mL 流洗液使其總計稀釋達 10 mL。
- (6)將定量瓶瓶口以石蠟薄膜密封後放入超音波震盪清洗器中震盪 20 分鐘。
- (7)經震盪後定量瓶內的樣品溶液利用塑膠注射器，將樣品溶液經由孔徑 0.45 μ m 以下的過濾頭去除粒狀物後，注入另一個乾淨的定量瓶中，以避免使用管柱吸取樣品溶液時因粒狀物造成管線阻塞，導致壓力上升損壞儀器。

流洗液 (2.7mM Na₂CO₃/0.3mM NaHCO₃)

本研究所使用之矽膠樣本萃取液，係以離子層析儀流洗液為矽膠管的萃取溶液，以減少儀器在分析時的干擾，流洗液的配置方式為分別取 0.2862 克的 Na₂CO₃ 及 0.0252 克的 NaHCO₃ 於 1000 mL 的定量瓶中，加入去離子水定量至 1000 mL，並使用超音波震盪清洗器震盪幫助粉末完全溶解，即得離子層析儀之流洗液，配置完成之流洗液先放置於 4°C 以下冷藏室中保存，需要時再取出使用。

3.4.4 樣品分析之品保及品管

為了能從實驗中得到正確的濃度值，所以需藉著品保及品管的作業來確保數據分析的可信度。

(1) 檢量線

在分析樣品前，利用標準溶液配製至少5種不同濃度的各離子已知標準品，來做為樣品濃度的定量。標準品的濃度必須涵蓋所有待測樣品之濃度值，經IC 分析後繪出檢量線，檢量線之迴歸係數(R^2)需大於0.995 以上才算符合標準。並於每次樣品分析前配置檢量線上任一濃度之標準液進行檢量線確認，查核分析值之相對誤差值應在 $\pm 15\%$ 以內^[16]。

(2) 採樣泵穩定性分析

採樣前後，需對採樣泵之流量進行校正，每次量測三次，採樣前後採樣泵的流量經計算後差異應 $\leq 5\%$ ，採樣流量以採樣前後的平均值為之，若採樣前後流量差異 $> 5\%$ 時，表示該次採樣流量不穩定，採樣無效^[15]。


$$\text{流量差異計算式}^{[15]} : \left[\frac{|\text{採樣前流率} - \text{採樣後流率}|}{\left(\frac{\text{採樣前流率} + \text{採樣後流率}}{2} \right)} \right]$$

(3) 空白樣本分析

利用與採樣管同批之矽膠管靜置於採樣地點，但不進行抽氣採樣，待採樣結束後再與採樣樣品經相同處理程序帶回實驗室分析，以避免採樣介質本身的殘留背景值影響樣本之分析結果。

(4) 方法偵測極限

偵測極限 (Detection Limit)^[9, 17]之定義為待測物以某一特定檢驗方法所能量測分析物之最低量或最小濃度。首先配製 7 瓶濃度值預估為偵測極限 1 ~ 5 倍的分析樣品進行離子層析儀(IC) 測試，並求得此 7 次濃度值之標準偏差值 (RSD)，三倍的標準偏差即為儀器 (IC)的偵測極限稱之為IDL，而方法偵測極限(MDL)則為儀器偵測極限加上動態空白

值。

由於矽膠管本身具有殘留背景濃度的特性，因此動態空白值即為矽膠管之空白分析值，但因各矽膠管的空白值並不穩定，在計算上以最大空白值作為依據。



第四章 結果與討論

4.1 實驗過程的品保與品管

4.1.1 檢量線之建立與確認

分析前先利用標準品配置八種已知濃度的標準液，標準液的濃度需涵蓋欲分析所有樣品的濃度，將IC分析結果製成檢量線，本實驗分析結果檢量線之迴歸係數(R^2)為 0.9997 如表4.1，檢量線圖譜如圖4.1所示。每次樣品分析前配製 2、10、80 ppb 濃度之標準液進行檢量線確認，查核分析結果相對誤差值均在 $\pm 15\%$ 以內。

4.1.2 採樣泵穩定性確認

本實驗於採樣前後，對採樣泵之流量進行校正並記錄，以確認每次採樣流量之穩定性及採樣之有效性，校正記錄如表4.2所示，採樣流量量測及計算結果誤差值均 $<5\%$ 。



4.1.3 空白值分析

本實驗之空白分析結果顯示，每根矽膠管皆有 Cl^- 、 F^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 及 SO_4^{2-} 等離子殘留，且每根矽膠管的殘留背景值並不穩定，空白分析結果如表4.3所示，結果發現矽膠管的 Cl^- 背景值前端為2.68 ppb、後端為2.26 ppb(水樣溶液10 mL)。

4.1.4 方法偵測極限建立

依本研究 3.4.4 節(4)所述之方式，將儀器的偵測極限加上矽膠管的最大空白分析值即為方法偵測極限，如表 4.4 所示，本實驗之 Cl^- 方法偵測極限前端為 3.46 ppb、後端為 2.89 ppb(水樣濃度)。

表 4.1 Cl⁻檢量線

分析離子	Cl ⁻ (ppb)							
標準液濃度	0	2	5	10	30	60	80	100
Correlation Coefficient(R ²)	0.9997							
Calibration	$y = 10603x - 6719.9$							

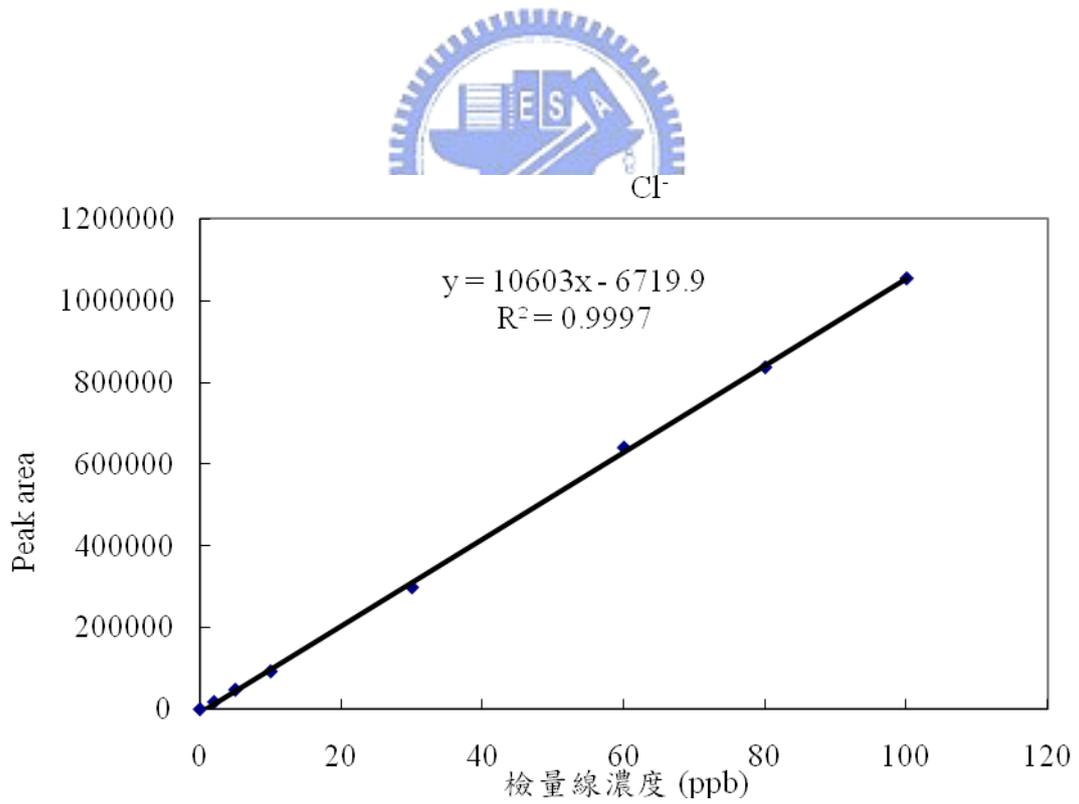


圖 4.1 Cl⁻檢量線

表 4.2 採樣泵流率穩定性分析

Date	Location	Flow rate(L/min)		誤差(%) ^a	Average Flow rate (L/min)
		Start(n=3)	End(n=3)		
2008/03/06	#1	1.021	1.015	0.59%	1.018
	#2	1.009	1.011	0.20%	1.010
	#3	1.016	1.013	0.30%	1.015
	#4	1.002	1.007	0.50%	1.005
	#5	0.997	1.006	0.90%	1.002
	#6	1.008	1.003	0.50%	1.006
2008/03/27	#1	1.003	0.998	0.50%	1.001
	#2	1.025	1.019	0.59%	1.022
	#3	1.002	0.995	0.70%	0.999
	#4	1.015	1.009	0.59%	1.012
	#5	1.009	1.012	0.30%	1.011
	#6	1.011	1.015	0.39%	1.013
2008/09/11	#1	0.998	1.001	0.30%	1.000
	#2	1.005	1.009	0.40%	1.007
2008/09/15	#1	1.012	1.011	0.10%	1.012
	#2	1.006	1.002	0.40%	1.004
2008/09/16	#1	1.001	0.996	0.50%	0.999
	#2	1.008	1.001	0.70%	1.005
2008/09/17	#1	1.010	1.009	0.10%	1.010
	#2	1.003	1.010	0.70%	1.007
2008/09/22	#1	0.992	0.991	0.10%	0.992
	#2	1.002	0.997	0.50%	1.000
2008/09/30	#1	1.027	1.029	0.19%	1.028
	#2	1.009	1.013	0.40%	1.011

NOTE : ^a[(採樣前流率-採樣後流率)/平均採樣流率]

表 4.2 採樣泵流率穩定性分析

Date	Location	Flow rate(L/min)		誤差(%) ^a	Average Flow rate (L/min)
		Start(n=3)	End(n=3)		
2008/10/09	#1	1.018	1.007	1.09%	1.013
	#2	1.007	1.012	0.50%	1.010
2008/10/10	#1	0.991	0.989	0.20%	0.990
	#2	1.017	1.016	0.10%	1.017
2008/10/11	#1	1.008	1.002	0.60%	1.005
	#2	1.005	1.006	0.10%	1.006
2008/10/12	#1	1.019	1.022	0.29%	1.021
	#2	1.009	1.008	0.10%	1.009
2008/10/13	#1	1.006	1.011	0.50%	1.009
	#2	1.001	0.999	0.20%	1.000
2008/10/18	#1	1.019	1.016	0.29%	1.018
	#2	0.998	1.005	0.70%	1.002
2008/10/28	#1	1.012	1.011	0.10%	1.012
	#2	1.009	1.002	0.70%	1.006
2008/10/30	#1	1.011	1.016	0.49%	1.014
	#2	1.013	1.008	0.49%	1.011
2008/10/31	#1	1.019	1.016	0.29%	1.018
	#2	1.023	1.016	0.69%	1.020
2008/11/01	#1	1.004	0.995	0.90%	1.000
	#2	0.999	0.997	0.20%	0.998
2008/11/03	#1	1.016	1.021	0.49%	1.019
	#2	1.005	1.001	0.40%	1.003
2008/11/10	#1	1.009	1.002	0.70%	1.006
	#2	1.010	0.998	1.20%	1.004

NOTE : ^a[(採樣前流率-採樣後流率)/平均採樣流率]

表 4.3 Cl⁻ 空白分析值

次數	Cl ⁻ (Front)		Cl ⁻ (Back-up)	
	ppb (水樣濃度)	μg/Nm ³ (空氣濃度)	ppb (水樣濃度)	μg/Nm ³ (空氣濃度)
1	2.68	0.099	2.57	0.095
2	2.76	0.102	2.53	0.094
3	2.33	0.086	2.22	0.082
4	2.97	0.110	2.22	0.082
5	3.14	0.116	1.93	0.071
6	2.03	0.075	1.89	0.070
7	2.46	0.091	2.18	0.081
8	3.08	0.114	2.55	0.094
Mean	2.68	0.099	2.26	0.084



表 4.4 Cl⁻ 方法偵測極限

Analyte	Calibration(y=ax+b)	Correlation Coefficient(R ²)	IDL(ppb) (水樣濃度)	動能空白(ppb) (水樣濃度)		MDL(ppb) (水樣濃度)	
				Front	Back-up	Front	Back-up
Cl ⁻	y = 10603x - 6719.9	0.9997	0.32	2.68	2.57	3.46	2.89
				2.76	2.53		
				2.33	2.22		
				2.97	2.22		
				3.14	1.93		
				2.03	1.89		
				2.46	2.18		
				3.08	2.55		

4.2 濕式蝕刻區採樣結果

4.2.1 Air Washer運轉前採樣濃度

本實驗以HCl氣體濃度為主要採樣對象，採樣點位置依據圖3.18之規劃，共採集6點，採樣點# 1 ~ # 6的HCl濃度值分別為114.79 ppb、32.96 ppb、ND、ND、ND、ND，採樣結果如表4.5所示。本研究所使用的採樣結果均先扣除矽膠管內的殘留背景濃度平均值後計算而得，殘留背景濃度平均值為空白樣本前端的平均值加上空白樣本後端的平均值，計算結果為 $0.183 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ (Cl⁻空氣中濃度)。

採樣結果顯示HCl所測得的濃度來源為採樣點# 1及# 2，即為酸性蝕刻系統製程之蝕刻槽(鹽酸/氯化鐵反應)，而酸性蝕刻系統製程的其他槽體與其他製程線並無測得明顯之HCl氣體濃度。因此依據採樣結果可驗證基線資料查核時認定本研究工廠濕式蝕刻區，主要污染源為酸性蝕刻系統製程之蝕刻槽的判斷是正確的，並藉以確認Air Washer抽氣風管佈點位置規劃的完整性及正確性，得使此項改善工程可以達到最大的成效。



表 4.5 Air Washer 運轉前採樣結果

日期/設備狀 物質 濃度 編號/Process		3/6(Air Washer機台尚未運轉)		
		Cl ⁻ , $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$	HCl, $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$	HCl, ppbv
#1	D#1蝕刻槽	164.23	168.82	114.79
#2	D#2蝕刻槽	47.15	48.47	32.96
#3	L#1酸洗槽	ND	ND	ND
#4	D#2水洗槽	ND	ND	ND
#5	D#1酸洗槽	ND	ND	ND
#6	B#1水洗槽	ND	ND	ND

4.2.2 Air Washer運轉後採樣濃度

Air Washer運轉後之採樣依設備操作條件不同分成二階段進行，且因於運轉前採樣結果得知主要污染來源為酸性蝕刻製程之蝕刻槽，所以設備運轉後的採樣位置點設定為2點，即為圖3.18所示之採樣點# 1及# 2。

當設備操作條件為使用無添加任何化學藥劑的純水與污染氣體接觸時，設定為第一階段採樣。第一階段採樣執行3次，2008年3月27日設備開始運轉第9天，執行第1次採樣及分析，本次為自行採樣與分析，自行分析值的水樣中Cl⁻濃度MDL如4.1.4節所示，而2008年5月8日及2008年11月21日為本研究工廠每半年委託合格檢測公司進行的作業環境測定結果，第一階段採樣結果如表4.6所示。

表 4.6 第一階段 Air Washer 運轉後採樣結果(僅純水洗滌)

採樣位置 編號	日期/操作條件	3/27(pH6 ~ 7)	5/08(pH4 ~ 5)	11/21(pH4 ~ 5)
	物質 濃度	HCl, ppbv	HCl, ppbv	HCl, ppbv
#1		15.86	104	90.4
#2		15.52	ND ^a	ND ^a

NOTE：^a檢測公司檢量線最低濃度為1000 ppb

依據觀查Air Washer開始運轉後設備pH值在5 ~ 7之間，經過約2 ~ 3週的時間，洗滌液的pH值均維持在4 ~ 5之間，雖然設備每8小時定時排水3分鐘，並補充乾淨的純水進入本體，但仍無法提升本體內洗滌水之pH值，因此若純水在不添加任何化學藥劑的情況下使用，則Air Washer的pH值操作參數為4 ~ 5之間。

比較設備運轉前後採樣結果，如表4.7，設備操作pH值在6 ~ 7時，HCl氣體濃度可由運轉前的114.79 ppb(採樣點# 1)及32.96 ppb (採樣點# 2)下降至15.86 ppb及15.52 ppb，HCl濃度改善效率約可達50 ~ 85 %。但若設備之pH值維持在4 ~ 5之間時，經水洗後的HCl氣體濃度範圍則在90.4 ~ 104

ppb之間，濃度改善效率僅為9~21%如圖4.2所示。由採樣結果可知設備操作pH值在4~5之間的濃度改善效率明顯比pH值在6~7時下降許多，且改善效果並不顯著。

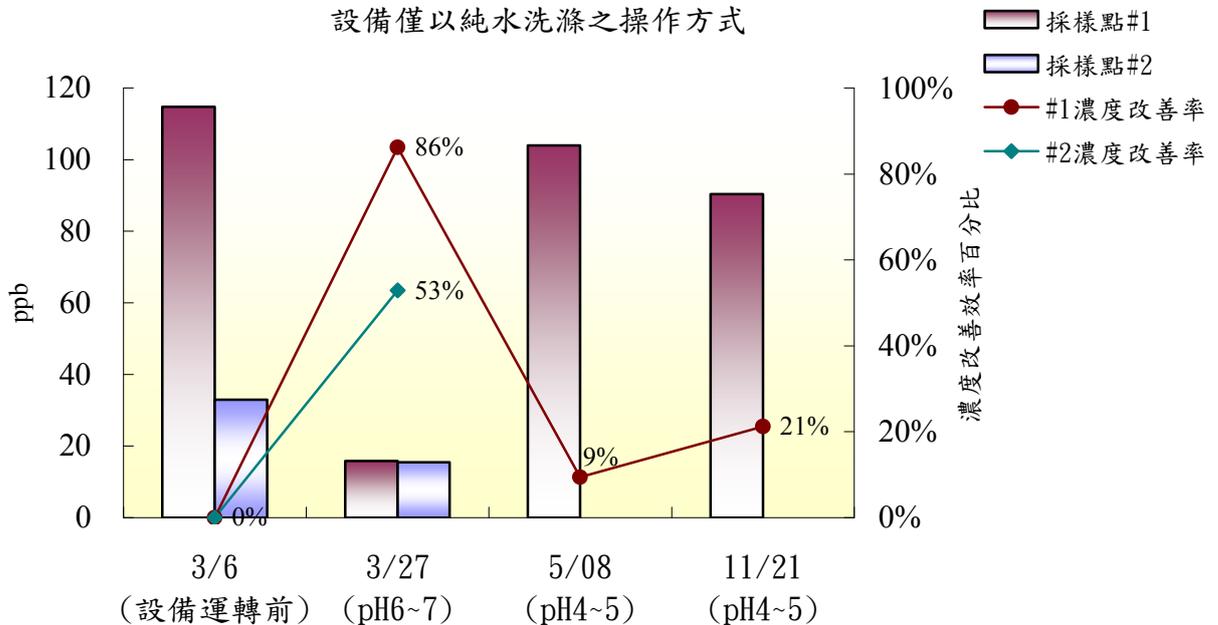
表 4.7 第一階段 Air Washer 運轉前後採樣結果比較表(僅純水洗滌)

採樣位置 編號	日期/操作條件 物質 濃度	3/6	3/27	5/08	11/21
		(設備運轉前) HCl, ppbv	(pH6~7) HCl, ppbv	(pH4~5) HCl, ppbv	(pH4~5) HCl, ppbv
#1		114.79	15.86	104	90.4
#2		32.96	15.52	ND ^a	ND ^a

NOTE: ^a檢測公司水樣中Cl⁻濃度MDL為1000 ppb



設備僅以純水洗滌之操作方式



NOTE: 採樣點#2部份採樣結果為ND值無法計算濃度改善效率

圖 4.2 第一階段 Air Washer 濃度改善效率

第二階段採樣是於設備中添加3 %的NaOH，使洗滌液的pH值達到本實驗所設定pH值6 ~ 9之要求，以測試Air Washer設備之最佳操作pH值為何。本實驗所設定的設備操作pH值為pH8 ~ 9、pH7 ~ 8、pH6 ~ 7、pH5 ~ 6、pH4 ~ 5、pH3 ~ 4等共6個等級，每次每個等級均進行採樣一次，依上述規劃之6個等級為一次採樣循環，總共進行三個循環的採樣，第二階段採樣結果如表4.8所示。

表 4.8 第二階段 Air Washer 運轉後採樣結果(添加 3 %NaOH)

Air Washer pH 值	檢測位置	第一次	第二次	第三次	平均值
	編號	HCl, ppbv	HCl, ppbv	HCl, ppbv	HCl, ppbv
pH8~9	#1	7.06	3.35	8.47	6.30
	#2	1.91	1.59	2.82	2.11
pH7~8	#1	6.24	5.38	9.11	6.91
	#2	2.99	3.77	2.41	3.05
pH6~7	#1	14.38	14.58	22.73	17.23
	#2	15.69	9.82	16.01	13.84
pH5~6	#1	69.67	49.71	71.44	63.61
	#2	14.72	19.97	21.33	18.67
pH4~5	#1	82.57	89.65	92.13	88.12
	#2	33.35	29.83	32.48	31.89
pH3~4	#1	108.06	97.89	102.71	102.89
	#2	36.44	33.25	32.01	33.90

第二階段採樣以三次採樣結果的平均值與設備運轉前的採樣結果進行比較，如表4.9。依據設備運轉前後比較表可得知，當操作pH值介於6 ~ 9時HCl氣體濃度明顯由114.79 ppb(採樣點# 1)及32.96 ppb(採樣點# 2)降

低至17.23 ppb及13.84 ppb，濃度改善效率約為55~95%，pH值越高濃度改善效率越佳，反之當設備pH值越小時，則HCl氣體濃度越高，如pH值在3~4時HCl濃度為102.89 ppb及33.57 ppb，顯示在低pH值時Air Washer設備對HCl氣體並無顯著之改善效率，濃度改善效率比較圖如圖4.3所示。

表 4.9 第二階段 Air Washer 運轉前後採樣結果比較表(添加 3 %NaOH)

Air Washer 狀態	設備 運轉前	pH8~9 (avg.)	pH7~8 (avg.)	pH6~7 (avg.)	pH5~6 (avg.)	pH4~5 (avg.)	pH3~4 (avg.)
檢測位置 編號	HCl, ppbv	HCl, ppbv	HCl, ppbv	HCl, ppbv	HCl, ppbv	HCl, ppbv	HCl, ppbv
#1	114.79	6.30	6.91	17.23	63.61	88.12	102.89
#2	32.96	2.11	3.05	13.84	18.67	31.89	33.57

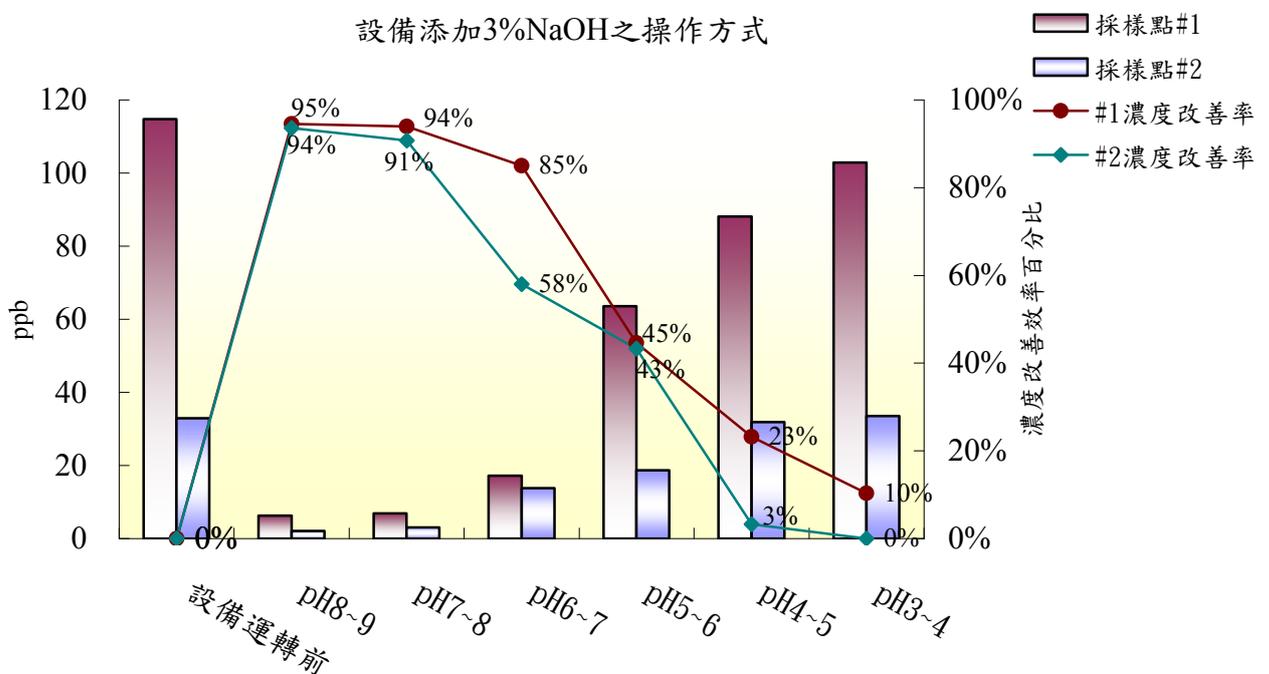


圖 4.3 第二階段 Air Washer 濃度改善效率

4.2.3 Air Washer pH值操作參數

依據設備運轉後第一階段及第二階段採樣結果可知，Air Washer設備之裝設對濕式蝕刻區內無機酸性氣體濃度的改善具有一定的成效，但濃度改善效率的高低需取決於設備洗滌液之pH值。由採樣結果顯示不論是僅用純水洗滌或是添加3 %的NaOH，只要洗滌液的pH值維持在6以上，無機酸性氣體的濃度改善效率就可達到50 %以上，相反的若洗滌液的pH值在5以下時，則無機酸性氣體的濃度改善效率會降低至20 %以下，對AMC濃度的改善成效有限。

經由本研究設定的pH值試驗可得，本場所Air Washer設備pH值最佳操作參數在7~9之間，濃度的改善效率最高可達95 %，最低也可維持約90 %的改善效率，使HCl污染氣體的濃度值控制在10ppb以內，已達設備裝設前所設定之目標。

依本研究4.2.2節所述，Air Washer設備之洗滌液於未添加化學藥劑的情況下，乾淨的洗滌液進入本體後pH值即為4~5之間，因此如果僅以純水做為洗滌液將無法達到所設定的濃度改善效率，所以在進行pH操作參數設定時，應定時添加3 %的NaOH以保持pH值在最佳處理效率的狀態。

4.3 Air Washer成本及效益評估

Air Washer設置成本為138萬元，耗電量約10.6KWH/hr，平均每度用電費用為2.2元，年用電費計算如下：

$$10.6 \frac{\text{KWH}}{\text{hr}} \times 24 \frac{\text{hr}}{\text{day}} \times 365 \frac{\text{day}}{\text{year}} \times 2.2 \frac{\text{元}}{\text{KWH}} \cong 204,283 \frac{\text{元}}{\text{年}}$$

Air Washer設備之裝設，每年耗用電費約增加20.4萬元。

Air Washer依據不同的操作方式，其操作成本亦不相同，以下依二種不同的操作方式分別計算操作成本：

(i)操作方式一：Air Washer僅以純水做為洗滌液；設備本體內循環水量為1100公升，操作時每8小時排水一次，每次排水3分鐘，每分鐘的排水量約為36公升，每年需補進的循環水量計算如下：

$$36 \frac{\text{L}}{\text{min}} \times 3 \frac{\text{min}}{\text{次}} \times \frac{24 \frac{\text{hr}}{\text{day}}}{8 \frac{\text{hr}}{\text{次}}} \times 365 \frac{\text{day}}{\text{year}} = 118260 \frac{\text{L}}{\text{year}} = 118.26 \text{ m}^3/\text{年}$$

每年用水量=循環水量+補水量，約為119.4 m³/年；純水費用為30元/m³，年純水費用為3,582元/年。

$$119.4 \frac{\text{m}^3}{\text{year}} \times 30 \frac{\text{元}}{\text{m}^3} = 3582 \frac{\text{元}}{\text{年}}$$



操作方式一年純水費用與用電費用總和為207,865元/年，使用此方式操作年操作費用約為20.8萬元。

(ii)操作方式二：於Air Washer純水洗滌液中添加3 %的NaOH；本體內循環水量為1100公升，平時不排水，每月更換洗滌液一次，且為維持pH值在7～9之間，每2～4天定時添加3 %的NaOH一次。

年用水量為13.2 m³；純水之費用為30元/m³，年純水操作費用為396元/年。

$$\left(1100 \frac{\text{L}}{\text{月}} \times 12 \frac{\text{月}}{\text{year}} \times 0.001 \frac{\text{m}^3}{\text{L}} \right) \times 30 \frac{\text{元}}{\text{m}^3} = 396 \frac{\text{元}}{\text{年}}$$

每年3%的NaOH加藥費用計算如下：

每月更換新的純水後洗滌液的pH值約為4，pH 4～7需添加1600 mL的 3 % NaOH，而平時為保持pH在7～9之間，需每2～4天定時添加3 % NaOH一次，每次添加約900 mL，3 % NaOH的費用為每100 mL 0.07元。

$$\left[\left(1600 \frac{\text{mL}}{\text{月}} \times 12 \frac{\text{月}}{\text{年}} \right) + \left(\frac{900 \text{mL}}{2 \text{天}} \times 30 \frac{\text{天}}{\text{月}} \times 12 \frac{\text{月}}{\text{年}} \right) \right] \times \frac{0.07 \text{元}}{100 \text{mL}} \doteq 127 \text{元/年}$$

操作方式二年純水費用與3 %的NaOH加藥費及用電費用總和為204,806元/年，使用此方式操作年操作費用約為20.5萬元。

若不裝設Air Washer設備需每1～2年更換本研究場所天花板輕鋼架結構一次，每次工程費用約80萬元，且該區域酸性蝕刻系統製程會有酸性刺鼻氣味產生。雖然無機酸性氣體污染濃度未達對人體有害的法定標準，但於感官上仍會令人產生不舒適的感覺。而Air Washer在97年3月份裝設至98年1月(約10個月)，尚未發現天花板輕鋼架有嚴重鏽蝕的情形；在設備裝設後，酸性刺鼻氣味亦獲得相當程度的改善，設備年操作費用約21萬元，相較之下Air Washer之裝設，不僅可改善無機酸性氣體濃度，在後續維護保養上也較具有相當的經濟效益。

第五章 結論

本研究目的在於確認Air Washer之裝設，對濕式蝕刻作業區域內無機酸性氣體濃度降低是否有效，經由相關實驗結果所得結論與建議如下：

5.1 結論

1. 比較Air Washer裝設前後採樣結果濃度值，可確認Air Washer對無機酸性氣體濃度的改善具有成效，但改善效率依洗滌液的pH值不同而有所變化，當洗滌液的pH值維持在6以上，無機酸性氣體濃度的改善效率可達到50 %以上，而洗滌液的pH值在5以下時，則無機酸性氣體濃度的改善效率會降低至20 %以下。
2. 依本研究所設定的pH操作等級實驗結果，洗滌液的操作範圍在pH值7~9時，濃度的改善效率可達90~95 %，HCl污染氣體的濃度值可控制在10 ppb以內，所以依據測試結果Air Washer設備的最佳pH值操作參數為pH 7~9之間。
3. 依本研究實驗結果發現，僅使用純水做為洗滌液無法使pH值維持在7~9之最佳操作參數範圍內，因此Air Washer設備操作時純水洗滌液應添加3 %的NaOH，以保持pH值在最佳處理狀態。
4. Air Washer裝設後可降低濕式蝕刻區內無機酸性氣體的濃度，同時減少設備管線及天花板被酸氣鏽蝕的機會，並可減輕酸性刺鼻氣味對人員所產生不舒適感；在成本上設備的年操作費用亦比更換一次天花板的費用減少1/4，可有效的降低成本支出。
5. 本研究使用矽膠管對濕式蝕刻區無機酸性氣體進行採樣，依據檢測分析結果發現，矽膠管確實具有殘留背景值的特性，且容易因各矽膠管內的殘留背景值濃度不穩定導致分析結果產生偏差的情形。
6. 由實驗結果得知使用矽膠管進行採樣時，應進行多次的空白分析，以取得較為穩定的平均殘留背景值，各採樣分析結果均需扣除殘留背景值後

計算而得，此方式可大為減少背景濃度值所造成的酸性氣體濃度誤差。
依據本研究的檢測分析結果可知矽膠管可使用於低濃度PPb級的酸性氣體工作場所的採樣與分析。



參考文獻

1. 行政院勞工委員會，「勞工作業環境測定實施辦法」，民國93年12月31日。
2. 行政院勞工委員會，「勞工作業環境空氣中有害物容許濃度標準」，民國92年12月31日。
3. 經濟部工業區，「ISO14000系列—電路板業環境技術與建制環境管理系統指引」技術手冊，民國89年2月。
4. 某印刷電路板廠內部訓練教材。
5. 行政院勞委會勞工安全研究所(IOSH)，「標準分析參考方法氯化氫2901」，1991。
6. 行政院環境保護署環境檢驗所，空氣中無機酸類之檢測方法—離子層析電導度法(NIEA A435.70C)，1997。
7. NIOSH. <http://www.cdc.gov/niosh/nmam/>
8. Lue S.J., Wu T., Hsu H., and Huang C., Application of ion chromatography to the semiconductor industry. I. measurement of acidic 137 airborne contaminants in cleanroom, *J. Chromatogr. A.*, 804(1-2), 273-278 (1998)
9. 劉政彰，「以矽膠管與吸收瓶採集無塵室無機酸性氣體之方法比較」，國立交通大學環境工程研究所碩士論文，民國91年6月。
10. 林耀琦，「不同酸性氣膠採樣器的現場測試研究」，國立交通大學環境工程研究所碩士論文，民國89年。
11. 台灣電路板產業學院，「電路板濕製程全書」，2005年10月。
12. 正洋工程股份有限公司，Air Washer工程設計圖。
13. 石東生、鄭蓉瑛，「化學性暴露作業環境測定計畫技術手冊」，行政院勞工委員會勞工安全衛生研究所，民國87年11月30日。
14. SKC Inc. <http://www.skcinc.com/>
15. 採樣分析方法通則，勞工安全衛生研究所分析方法資料庫，勞工安全衛生研究所。<http://www.iosh.gov.tw/Publish.aspx?cnid=243>
16. 行政院環境保護署環境檢驗所，NIEA-PA103環境檢驗檢量線製備及查

核指引，民國94年01月15日。

17. 行政院環境保護署環境檢驗所，NIEA-PA107環境檢驗方法偵測極限測定指引，民國93年10月04日。

