

國立交通大學

工學院產業安全與防災學程

碩士論文

高科技產業高沸點製程廢氣調查技術研究

**Study of the High Boiling Point Air Pollutants from
Process Exhaust of High-tech Industries**

研究生：張瑞琪
指導教授：白曠綾 教授

中華民國九十九年七月

高科技產業高沸點製程廢氣調查技術研究
**Study of the High Boiling Point Air Pollutants from
Process Exhaust of High-tech Industries**

研究生：張瑞琪

Student : Juichi Chang

指導教授：白曠綾

Advisor : Dr. Hsunling Bai

國立交通大學

工學院產業安全與防災學程



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

July 2010

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國 99 年 7 月

高科技產業高沸點製程廢氣調查技術研究

學生：張瑞琪

指導教授：白曠綾

國立交通大學工學院產業安全與防災學程

摘要

國內相關半導體與光電廠等高科技產業興起，光電產業在前段列陣(Array)製程之製造技術與半導體雷同，其差別僅為將技術分別應用於玻璃基板或晶圓上，此兩大產業於此製程中皆產生大量的製程廢氣，其乃由清洗溶劑、光阻稀釋劑以及去光阻劑等揮發所致。

本研究主要針對製程中所使用的清洗溶劑、光阻劑以及去光阻劑等揮發性有機物(Volatile organic compounds, VOCs)以及半揮發性有機物(Semivolatile organic compounds SVOCs)等共計十二項目標化合物建立採樣分析技術。方法建立係利用衝擊瓶(Impinger)之採樣方式，搭配氣相層析儀/火焰離子化偵測器(Gas chromatography-Flame ionization detector, GC-FID)與離子層析儀(Ion Chromatography, IC)作為主要分析方法，針對半導體廠及光電廠等相關高科技產業目標化合物之濃度進行調查。

本研究所建立的偵測極限(MDL)依各目標化合物之分析設備不同，有機物之MDL為0.027 mg/L至0.263 mg/L之間，至於無機物之MDL則分別為小於0.001 µg/L至0.073 µg/L，精密度範圍為小於0.1%至2.9%，準確度範圍由85.0%至113.3%。在實廠的調查結果中發現兩種產業的廢氣種類均包含乙醇胺(MEA)、二甲亞砜(DMSO)、丙二醇單甲基醚(PGME)、丙二醇單甲基醚酯(PGMEA)與環己酮(CHN)等化學物質，其中半導體廠廢氣濃度低於光電廠，另外半導體產業廢氣中還有氫氧化四甲銨(TMAH)，至於光電廠廢氣中則有二乙二醇單丁醚(BDG)。整體而言，本研究針對高沸點製程廢氣，建立了完整的採樣分析方法。

關鍵字：高沸點製程廢氣、衝擊瓶、氣相層析儀/火焰離子化偵測器、離子層析儀

Study of the High Boiling Point Air Pollutants from Process Exhaust of High-tech Industries

student : Juichi Chang

Advisors : Dr. Hsunling Bai

Degree program of Industrial Safety and Risk Management

College of Engineering

National Chiao Tung University

Abstract

As the yields of semiconductor and TFT - LCD panel production technology industries continuously increase, the environmental consciousness is also raising. The Environmental Protection Agency (EPA) of Taiwan therefore tightens the air pollution control and emission regulations. Properly evaluating the removal efficiencies of treatment units from process exhausts have become a very important issue both for the industrial plants and the EPA.

In this research, sampling and analysis for the high boiling point compounds were developed. They can provide representative efficiency evaluation of the treatment units for removing the high boiling point compounds which often exist in the thinners and strippers. The high boiling point air pollutants being investigated were ethanolamine (MEA), dimethyl sulfoxide (DMSO), diethylene glycol butyl ether (BDG), tetramethylammonium hydroxide (TMAH), propylene glycol methyl ether (PGME), propylene glycol methyl ether acetate (PGMEA), 1-Methyl -2-pyrrolidinone (NMP), cyclo-hexanone (CHN) and tetra-methyl-ammonium hydroxide (TMAH).

The process exhaust was sampled with impingers, then analyzed using either gas chromatographer/flame ionization detector or ion chromatographer. The detection limits in this study for organic compounds were 0.027~0.263 mg/L, and for the inorganic compounds they were less than 0.001~0.073 $\mu\text{g/L}$. The precision range was less than 0.1~2.9 %, the accuracy range was from 85.0 ~ 113.3 %.

Keywords: High boiling point compounds, Impingers, Gas chromatographer/flame ionization detector (GC/FID), Ion chromatographer (IC)

謝誌

從未想到會再進入學校當起學生的角色，雖然在這段求學研究期間面對各種壓力時，總覺得快要喘不過氣來，但憑藉著堅強的意志力與各方的支持與鼓勵，終於完成了這個階段的學位。在此期間，特別要感謝恩師 白曠綾教授的鼓勵、提攜與論文撰寫上的教導；論文口試期間，感謝口試委員張豐堂博士與杜敬民博士給予寶貴的建議與指正。

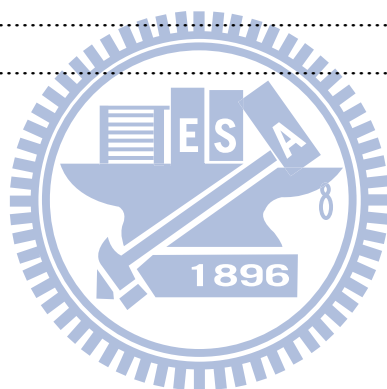
論文研究期間，承蒙研究室同仁在實務上樣品採集，與實驗室樣品分析執行上的協助，讓整個研究的期程可以更順利，且更快速的獲得足夠的測試資料與數據，在此謝謝您們的付出與鼎力相助；另外也要感謝工研院長官的支持與肯定。最後，要感謝先生、寶貝兒子與家人，在進修的這段期間，總是給予最大的支持與包容，使我完全無後顧之憂，能全力以赴的完成學業。

在此衷心的感謝所有曾經幫助、關心我的親朋好友與同事，有大家的協助與相伴，才能使得論文研究最終有豐碩的成果呈現，謝謝您們!

目 錄

摘要	i
Abstract.....	ii
謝誌	iii
目 錄	iv
表目錄	vi
圖目錄	vii
第一章 前言	1
1.1 研究動機	1
1.2 研究目的	3
第二章 研究背景與文獻回顧	5
2.1 高科技產業製程原物料	5
2.1.1 去光阻製程與原物料	9
2.1.2 光阻塗佈製程與原物料	12
2.1.3 製程常用化學品特性	14
2.2 製程廢氣產生源	19
2.3 製程廢氣之控制技術	21
2.4 製程廢氣濃度檢測技術	26
第三章 研究方法	28
3.1 研究架構	30
3.2 化學試藥及材料	31
3.2.1 試藥	31
3.2.1 實驗用材料	32
3.3 採樣設備與材料	32
3.3.1 衝擊瓶與空氣採樣器	33
3.3.2 管件與材料	34
3.4 分析儀器	34
3.4.1 氣相層析儀火銨離子偵測器(GC-FID).....	35
3.4.2 離子層析儀(IC)	37
3.5 採樣分析設計與規劃	39
3.5.1 採樣設計	41
3.5.1.1 採樣方法建立	42
3.5.1.2 採樣與保存	45
3.5.2 分析模式規劃	47
3.5.2.1 氣相層析儀火銨離子偵測器(GC-FID)分析方法.....	47
3.5.2.2 離子層析儀(IC)分析方法	49
3.5.3 品保品管規範	50

3.5.1.3	品質系統說明	50
3.5.1.4	方法偵測極限 (MDL)	52
3.5.1.5	精密度及準確度分析	55
第四章	結果與討論	57
4.1	方法驗證	57
4.1.1	檢量線建立	58
4.2	採樣效率	60
4.3	實廠調查結果	66
4.3.1	各產業化合物採樣分析結果	67
4.3.1.1	半導體產業調查結果	68
4.3.1.2	光電產業化合物調查結果	70
4.3.2	化學需氧量 (COD)分析結果	79
4.4	調查結果討論	81
第五章	結論與建議	88
5.1	結論	88
5.2	建議	90
第六章	參考文獻	93



表目錄

表 2-1、半導體製程黃光區常用之原物料	6
表 2-2、光電產業各製程常用之化學品	7
表 2-3、製程廢氣性質簡易分類	8
表 2-4、光阻塗佈與去光阻製程常見之廢氣成份及相關特性清單	15
表 2-5、各化合物於冷凝設備理想的濃度削減率	17
表 2-6、各化合物亨利常數列表	18
表 2-7、半導體製造業與光電業空氣污染管制及排放標準比較	25
表 3-1、本研究擬建立採樣分析之化合物其參考方法比較	29
表 3-2、標準品列表	31
表 3-3、採樣設備檢點表	33
表 3-4、採樣分析之化合物其參考方法比較	41
表 3-5、分析之參數條件	50
表 3-6、目標化合物 MDL 測試結果	54
表 3-7、目標化合物精密度及準確度測試結果	56
表 4-1、目標化合物檢量下線濃度	60
表 4-2、COD 調查資料	79
表 4-3、不同產業各製程廢氣濃度削減率	83
表 4-4、冷凝與洗滌設備調查流程	85

圖目錄

圖 2-1、去光阻流程示意圖	10
圖 2-2、晶圓光阻塗佈示意圖	13
圖 2-3、塗佈模式演變	13
圖 2-4、高沸點化合物溫度與蒸氣壓關係圖	16
圖 2-5、低沸點化合物溫度與蒸氣壓關係圖	16
圖 2-6、半導體晶圓製造流程與廢氣產生源示意圖	20
圖 2-7、光電面板製造流程與廢氣產生源示意圖	21
圖 2-8、有機廢氣處理適用控制技術	22
圖 2-9、有機廢氣處理適用控制技術	23
圖 3-1、研究架構示意圖	30
圖 3-2、氣相層析儀/火絨離子偵測器(GC/FID)設備示意圖	35
圖 3-3、離子層析儀(IC)設備示意圖	35
圖 3-4、衝擊瓶採集器採樣組合	44
圖 3-5、衝擊瓶採樣方向示意圖	44
圖 3-6、pH 試紙顯示	45
圖 3-7、採樣記錄表	46
圖 3-8、高沸點化合物層析條件	48
圖 3-9、低沸點化合物層析條件	48
圖 4-1、採樣分析流程圖	58
圖 4-2、目標化合物的層析圖譜	60
圖 4-3、乙醇胺採樣效率	62
圖 4-4、乙醇胺廢氣濃度與採樣效率關係圖	62
圖 4-5、二甲亞砷採樣效率	63
圖 4-6、二甲亞砷廢氣濃度與採樣效率關係圖	63
圖 4-7、二乙二醇單丁醚採樣效率	64
圖 4-8、二乙二醇單丁醚廢氣濃度與採樣效率關係圖	64
圖 4-6、光阻稀釋劑採樣效率	65
圖 4-7、各產業不同製程濃度比較	68
圖 4-8、半導體業去光阻製程廢氣濃度比較	69
圖 4-9、半導體乙醇胺廢氣濃度削減率比較	69
圖 4-10、半導體二甲亞砷廢氣濃度削減率比較	69
圖 4-11、光電業高沸點製程廢氣濃度比較	71
圖 4-12、光電業光阻塗佈製程廢氣濃度比較	71
圖 4-13、光電業去光阻製程廢氣濃度比較	72
圖 4-14、光電業乙醇胺廢氣濃度削減率比較	73
圖 4-15、光電業二甲亞砷廢氣濃度削減率比較	73

圖 4-16、光電業二乙二醇單丁醚廢氣濃度削減率比較	73
圖 4-17、TVOC 濃度變化趨勢圖-1	75
圖 4-18、TVOC 濃度變化趨勢圖-2	75
圖 4-19、光電業光阻稀釋劑廢氣濃度削減率比較	76
圖 4-20、MEA&NH ₃ 濃度相關性比較	77
圖 4-21、MEA&NH ₃ 濃度線性迴歸關係圖	78
圖 4-22、MEA&NH ₃ 濃度指數迴歸關係圖	78
圖 4-23、COD 濃度削減率比較	80
圖 4-24、空氣污染控制設備調查評估流程	85



第一章 前言

1.1 研究動機

國內相關半導體與光電廠等高科技產業興起，這些產業所使用的化學物質種類繁多、製程變化迅速與製程參數常列為機密，因此對於處理相關問題的挑戰越來越大，各類污染物之去除技術因其特性則互異，而目前揮發性有機物控制技術[1]，主要包括非破壞性(冷凝法、吸附法、吸收法)與破壞性(直燃式/觸媒式焚化法、生物法)處理技術等二類[2]。一般而言，低濃度廢氣建議以活性炭吸附進行去除處理，中低濃度廢氣則適合利用生物法或吸附濃縮/脫附焚化處理，中濃度廢氣以蓄熱式焚化(RTO)處理，中高濃度廢氣則以觸媒焚化較經濟，高濃度廢氣則可以火焰焚化、冷凝或活性炭吸附回收處理，至於含有中/低濃度硫或氮成分臭氣則可以化學洗滌法處理[3]，因此處理設備效率的評估以及其效能提升便成為一項極重要的工作。

過去處理設備主要目標皆著重在總碳氫化合物(Total Hydrocarbon, THC)與全氟化物(Perfluorinated Compound, PFC)廢氣之去除，至於高沸點低蒸氣壓有機廢氣處理，並沒有受到很多的關注，但這些高沸點的有機化合物若不先去除，除了易造成末端管路冷凝而有堆積及漏液之虞，進而影響空氣品質與異味抱怨，亦將造成廢水處

理相當大的負擔，所以必須妥善且有效率的處理。

高科技產業於去光阻製程(Stripping process)中，所使用去光阻液(Strippers)大部分為 ACT690、ACT690C、TOK106、N300 與 SPS-200 等系列產品，而此類產品所含之化學物質皆具有高沸點低蒸氣壓，且易溶於水之相同特性，其中主要成份包含有乙醇胺(Monoethanolamine, MEA)、二甲亞砜(Dimethylsulfoxide, DMSO)、正-甲基-2-吡咯酮(1-Methyl-2-pyrrolidinone, NMP)、二乙二醇單丁醚(Butyl diglycol, BDG) 以及氫氧化四甲銨 (Tetramethylammonium hydroxide, TMAH) 等化學物質。另外光阻塗佈製程(Coating process)中光阻稀釋劑(Thinners)所含的成份有丙二醇單甲基醚(1-Methoxy-2-propanol, PGME)、丙二醇單甲基醚酯(1-Methoxy-2-propyl acetate, PGMEA) 與環己酮(Cyclohexanone, CHN)等化學物質，這些成份也是屬於沸點相對較高的製程廢氣。

經長期實際勘查與研究後發現，不論是吸附管、不鏽鋼筒或採樣袋採集與分析之方式，其主要是針對揮發性有機物質，無法適用於高沸點有機物去除之冷凝式處理設備的採樣分析。因此針對此類案件尋求一更佳之採樣分析技術，將冷凝設備 (Condenser)或濕式洗滌塔(Scrubber)應用於含高沸點有機物之製程廢氣削減率進行全面性調查評估，以還原冷凝設備濃度削減效率之真實績效，為本研究之動機。

1.2 研究目的

當空氣污染控制設備對於製程廢氣濃度削減效率不彰時，如何針對廢氣成份中不同物理或化學特性，提供正確相關資訊以利於處理設備內、外系統性參數的調整，進而達成污染控制設備最佳的處理狀況，實為設備商與裝設業主之間最首重的要務。參考歷年的污染防制設備測試之相關資料可以發現，現有的方法中不論是不鏽鋼筒或採樣袋採集之方式，其主要是針對揮發性有機物質，此方面之相關技術雖然成熟，但是對於要應用於採集光阻塗佈(Coating)與去光阻(Stripping)兩個製程中屬於高沸點低蒸氣壓且具有黏稠性的廢氣，卻仍無法確實採集獲得真實的濃度，更遑論以現有的採樣分析技術，進行評估與釐清高沸點廢氣之濃度削減效率。

考量到此類的製程廢氣皆屬於高沸點之化學物質，除了因為黏稠不易揮發造成濃度無法真實且全面性被評估外，亦可能造成設備內部相關吸附系統阻塞，最後影響其處理效率與設備的壽命，所以對於上述所提及之化合物建立適合的採樣方法，並合宜的進行定量與定性的評估，為關鍵之課題。因此本研究擬針對處理乙醇胺(MEA)、二甲亞砜(DMSO)、二乙二醇單丁醚(BDG)、丙二醇單甲基醚(PGME)、丙二醇單甲基醚酯(PGMEA)與環己酮(CHN)等去光阻液(Strippers)以及光阻稀釋劑(Thinners)中的化合物進行研究。茲將本研究之目的

說明如下：

1. 建立可有效採集與分析高沸點、低蒸氣壓化學物質之方法。
2. 針對高科技產業中高沸點化合物進行採樣分析，以合理評估冷凝設備(Condenser)或濕式洗滌塔(Scrubber) 對於具高沸點、低蒸氣壓之化學物質處理效能。

整體而言，希望藉由本研究建立相關處理設備之調查一更佳之採樣分析技術，以徹底解決早期於去光阻(Stripping)或光阻塗佈(Coating)製程廢氣採樣上的困難，以及濃度削減效率一直無法確認之問題。



第二章 研究背景與文獻回顧

半導體與光電產業為帶動台灣電子業的重要產業，雖然區隔成兩種不同之業別，但是光電產業在前段列陣(Array)製程之製造技術與半導體雷同，其差別則端視將技術應用於玻璃基板或晶圓上，但不論如何，半導體產業及光電產業於此製程中皆產生了大量的製程廢氣，而製程中所使用的清洗溶劑、光阻劑以及去光阻劑等原物料成份，則為大部分廢氣主要的產生源。

2.1 高科技產業製程原物料

半導體製造業以及光電材料及元件製造業製造技術，主要製程分別為黃光、擴散、蝕刻與薄膜等部份。在半導體產業中，黃光區製程包含光阻→曝光→顯影等步驟，其中會使用光阻劑(成份為樹脂、感光劑、稀釋溶劑)與去光阻液等化學品；擴散製程是以化學溶劑除去晶圓表面的粉塵、金屬污染或光阻劑，並利用晶圓反應形成晶圓各層沈積；至於薄膜製程則分為離子植入和沈積薄膜，將砷等離子植入半導體中；蝕刻製程為利用蝕刻確定各元件佈局，製程中使用之原物料與用途[4]列於表 2-1。

表 2-1、半導體製程黃光區常用之原物料[4]

化合物	沸點 (°C)	用途
丙酮(Acetone)	56	清洗、溶劑
異丙酮(Isopropyl alcohol)	83	清洗、蝕刻
三氯乙烯(Trichloroethylene)	87	清洗
三氯乙烷(Trichloroethane)	74	清洗
甲醇(Methanol)	65	清洗、溶劑
甲苯(Toluene)	110	溶劑、清洗
乙酸正丁酯(n-butyl acetate, NBA)	127	光阻溶劑、顯影劑
丙二醇單甲基醚(1-Methoxy-2-propanol, PGME)	125	光阻稀釋劑
環戊酮(Cyclopentanone)	131	顯影劑
二甲苯(Xylene)	138	光阻溶劑、清洗
乙酸丙二醇單甲基醚酯(1-Methoxy-2-propyl acetate, PGMEA)	146	光阻稀釋劑
乙二醇單乙醚醋酸酯(2-ethoxyl ethyl acetate)	156	光阻溶劑、清洗
二甲基亞砜(Dimethyl sulfoxide, DMSO)	189	去光阻劑
乙醇胺(Methyl ethyl amide, MEA)	172	去光阻劑
N-甲基 2-四氫吡咯酮(n-Methyl pyrrolidone, NMP)	204	去光阻劑

相較於半導體產業，液晶顯示器(Thin-film transistor liquid-crystal display, TFT-LCD) 為另一項先進製造業，此產業結合了陣列(Array)、面板(Cell)組合以及模組組裝(Module)三大製程。陣列又稱為電極圖案形成製程，主要過程式將玻璃基板清洗乾淨後，進行透明導電膜(indium tin oxide, ITO)成膜、光阻塗佈及預烤，再行曝光、顯影、蝕刻與光阻剝離。組立製程是以前段陣列的玻璃基板與彩色濾光片的玻璃基板結合，並在兩片玻璃基板間灌入液晶(Liquid-crystal, LC)。後段模組組裝製程是將 Cell 製程後的玻璃與其他如背光板、電路、外框等多種零組件組裝的生產作業。至於製程中常用之化學品，其相關化學物質使用資料則如表 2-2 所示。

表 2-2、光電產業各製程常用之化學品[5]

製程分類		使用化學品
Array	Cleaning	IPA, Acetone
	Black Matrix	Al / Cr / ITO / SIO Etchant
	Etching	
Process	Photo Ancillaries	TMD series, NBA, PGME&PGMEA
	Stripper	NaOH,, KOH NMP/DMSO, MEA/DMSO, MEA/BDG
Color Filter	Cleaning	KOH, NaOH,Detergent: IPA, Acetone
	Black Matrix	Cr / Cr-T Etchant: HNO3/ Ce(NH4)2(NO3)6 / HClO
	Etching	
	Photo Ancillaries	KOH, TMAH, NBA, Cyclohexanone, Toluene, PGME/PGMEP, PGME/PGMEA
	Stripper	KOH, NaOH, NMP/DMSO, TMAH/DMSO, MEA/DMSO
Cell Process	Cleaning	γ -Butyrolactone, NMP, n-Sweeper
	LC Chemical	Liquid Crystal

藉由常期實務經驗所得之資料，將不同產業各製程所常見的化學原物料匯整，主要可區分為 4 大類，分別為有機化學物質、酸/鹼性的無機物質、毒性氣體以及經過反應之後所衍生的副產物，其中包括了沸點與蒸氣壓不同，另外也涵概了有機化合物以及無機化合物，這些不同化合物依類別整理如表 2-3 所詳列。

表 2-3、製程廢氣性質簡易分類

類別	分類	化合物名稱	
		中文	英文簡稱
有機物	低沸點溶劑類	異丙醇/丙酮/丁酮/乙醇/甲醇...	IPA/ Acetone/ MEK/ EtOH/ MeOH...
	高沸點溶劑類	環己酮/丙二醇單甲基醚/乙酸丙二醇單甲基醚酯/甲苯/乙酸正丁酯/二甲基亞砷/二乙二醇單丁醚...	CHN/PGME/PGMEA/Toluene/ NBA/DMSO/BDG...
無機酸鹼	酸性物質	氟化氫/氯化氫/溴化氫/硝酸/硫酸/醋酸...	HF/HCl/HBr/HNO ₃ /H ₂ SO ₄ /Acetate...
	鹼性物質	氨氣/乙醇胺/正-甲基-2-吡咯酮/氫氧化四甲銨...	NH ₃ /MEA/NMP/TMAH...
毒性氣體	氯化物	三氯化硼/四氯化矽/三氯氫矽/三氯氟矽...	BCl ₃ /SiCl ₄ /SiHCl ₃ /SiFCl ₃ ...
	氟化物	六氟化硫/三氟化氮...	SF ₆ /NF ₃ ...
	其他	矽甲烷/砷化氫/磷化氫	SiH ₄ /AsH ₃ /PH ₃ ...
副產物		二甲基硫/二甲基二硫/丙烯/二氧化矽	DMS/DMDS/Propene/SiO ₂ /...

光阻塗佈(Coating)與去光阻(Stripping)製程廢氣濃度之削減，主要是針對冷凝器或冷凝吸收器(Condenser)或者是濕式洗滌塔(Scrubber)等此類處理設備進行評估。Schnelle and Brown [6]指出，在此項控制技術之濃度削減效率評估方面，當廢氣濃度介於 5000 ppm~10000 ppm 之範疇下，其濃度削減效率範圍約在 50 %至 85 %之間，當濃度大於 10000 ppm 以上時，則濃度削減效率將可能達到 90 %以上。

半導體及光電產業等高科技產業於去光阻製程中，所使用去光阻液[7,8]產品大部分包含 AC T-690、ACT-690C、ACT-935、TOK-106、

SPS-200、N-300 以及 N-321 等多種系列產品，而此類產品中主要成份，則包括有乙醇胺 (MEA)、二甲亞砜 (DMSO)、氫氧化四甲銨 (TMAH)、正-甲基-2-吡咯酮 (NMP) 以及二乙二醇單丁醚(BDG) 等，高沸點低蒸氣壓且具黏稠性之製程廢氣。但是在去光阻製程廢氣中，除了本身主要使用的原物料外，還包含了如 DMSO 之副產物，包括二甲基硫(Dimethyl sulfide, DMS)以及二甲基二硫(Dimethyl disulfide, DMDS)等具有臭異味性質的化合物，另外還有在清洗流程中所使用的清洗溶劑如異丙醇(Isopropyl alcohol, IPA)與丙酮(Acetone, ACO)等化學物質。

至於在光阻塗佈製程(Coating process)中稀釋劑(Thinners)產品如 EBR-7030 或 OK-73 所含主要成分，分別包括丙二醇單甲基醚(PGME)與丙二醇單甲基醚酯(PGMEA)這兩種化學物質，再加上環己酮(CHN)、乙酸正丁酯(NBA)與甲苯(Toluene)等多種物質。

2.1.1 去光阻製程與原物料

半導體與光電產業中去光阻製程最常使用兩種去除光阻材料之方法，分別為濕式去光阻法與乾式去光阻法[9]。濕式去光阻法，是利用有機溶液將光阻材料溶解而達到去光阻之目的，常用之有機溶劑如 MEA、DMSO、BDG、NMP 或是 TMAH 等具有溶解大量光阻特性之化學物質；乾式去光阻法則是使用氧氣或其電漿將光阻加以灰化

(Ashing) [10]，去光阻相關簡易的流程圖則如圖 2-1 所示。

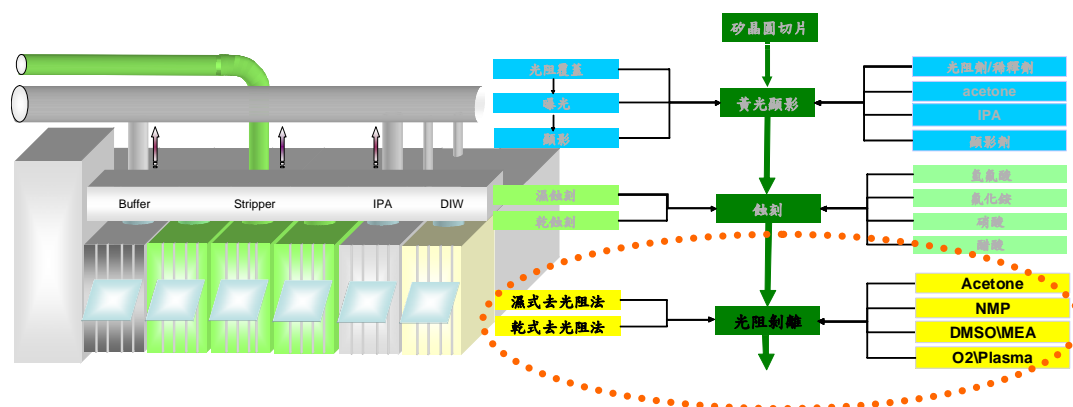


圖 2-1、去光阻流程示意圖

上述製程所使用原物料主要成分之特性簡述如後，首先為 DMSO 以及其衍生物 DMS 與 DMDS，其中 DMSO 具有高極性、高吸濕性，不但能溶於水，亦可溶於一些有機溶劑，經厭氧分解成臭味物質-DMS 與 DMDS，此類副產物水溶解性很低，經曝氣流程後逸散到空氣中造成廢水處理廠的異味問題。BDG 為去光阻劑成份，具高沸點之無色液態物質，具愉悅味，正常狀況下安定。

MEA 為光電產業中去光阻劑重要成份之一，其主要化學性質屬於鹼性 (pH 值約為 12.6)，MEA 在好氧生物作用下會分解形成氨氮和乙醛，依據國際半導體設備暨材料協會 (Semiconductor Equipment and Materials International, SEMI) 對於無塵室空氣品質所建議的 SEMI F21-95、SEMI F21-1102 標準 [11, 12]，MEA 主要是被歸類為鹼 (Bases, Class MB) 的範疇，且因為此化合物為含有氮元素的化學物質，所以可能會產生氨氣 (NH₃) 之副產物。所以在評估的時候除了針對 MEA

調查外，其副產物所可能產生的影響也必須注意。首先是對濃度削減效率的影響，由於 NH_3 易揮發的特性使得冷凝處理的效果有限，導致處理低濃度去光阻製程廢氣時，影響冷凝式設備之總去除效率評估，因此此化合物與 MEA 之間的相關性必須要釐清。另外針對潔淨室環境空氣品質的影響，尤其是半導體製程技術的發展，隨著晶圓線徑愈來愈密集化，微污染的控制品質好壞已成為產品良率提昇的重要關鍵因素。

TMAH 目前大量地使用在半導體與光電等電子高科技產業中，主要用途除了作為製程中的顯影劑外，也是去光阻劑成份；另外也當作品圓清潔溶劑使用，物質狀態為無色至微黃色的液體(pH 值 13 以上)。NMP 為先進產業中去光阻劑成份與清洗劑之一，其主要化學性質屬於鹼性 (pH=8.5~10)，常溫下呈現無色到微黃色液體，其氣味似胺類。

2.1.2 光阻塗佈製程與原物料

光阻劑是一種感光材料，其主要成份分別為感光化合物 (Photo-Active-Compound)、樹脂(Resin)、溶劑(Solvent)與介面活性劑(SFA) [13]，溶劑則是當做上述溶解的稀釋液體，將光阻中的物質均勻的分散開，使光阻以液態形式存在。半導體 IC 製程中黃光微影製程中，光阻旋轉塗佈 (Spin Coating) 時，旋轉載台的軸心提供適當真空度吸著上方晶片，當旋轉載台帶動晶片旋轉後，灑在晶片上之光阻將因離心力而往晶片外圍移動，最後形成一厚度均勻之光阻層，相關示意圖則如圖 2-2。至於在光電製造業的製程中，隨著玻璃基板尺寸逐步的增大，高世代彩色濾光片製程上最大的差異性之一為光阻塗佈 (Coating) 方式 [14]。最初光阻塗佈的方式是由中央滴下 (Center Dispense) 加上旋轉塗佈 (Spin Coating)，漸漸演進到目前的狹縫式塗佈 (Slit) 加上旋轉塗佈，至於第五代彩色濾光片 (C/F) 產線則採用單獨的 Spinless (Slit Coating)。此方法除了可以減少光阻的用量至中央滴下法的 10 % 外，在清洗溶劑與晶邊清洗溶液的減量方面亦有很大的成效，無論是從降低生產成本或是環保上的訴求都是彩色濾光片 (C/F) 廠商所樂意見到的，其相關塗佈模式的演變則如圖 2-3 所示。

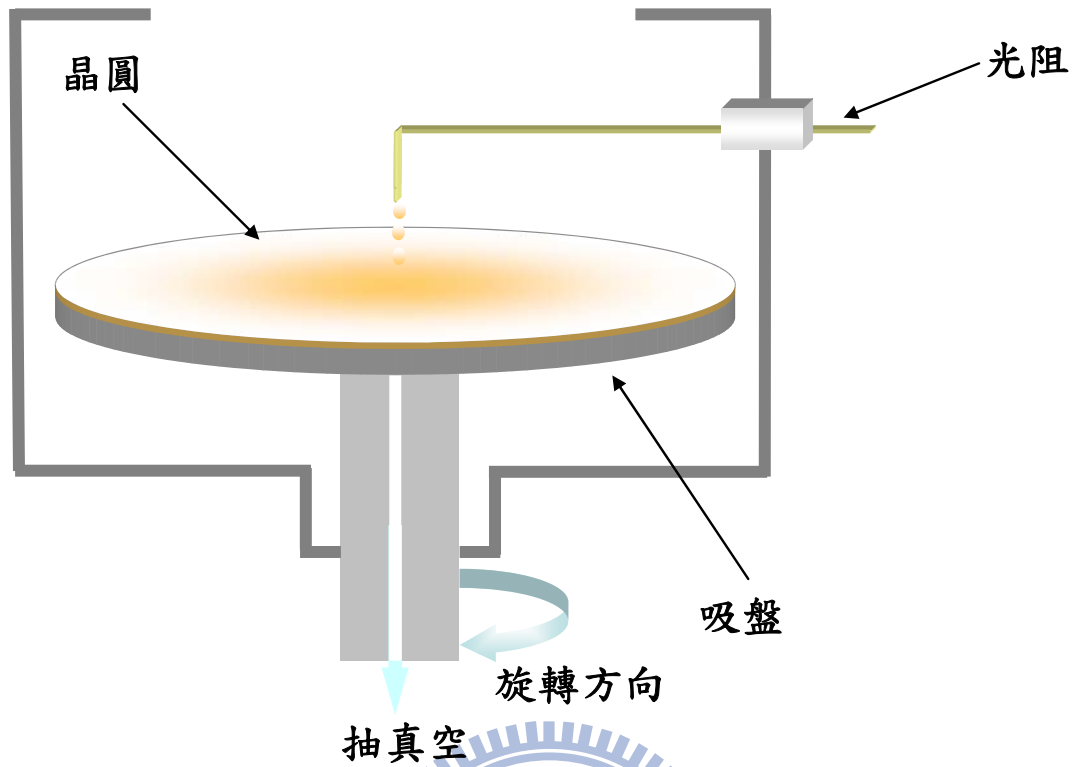


圖 2-2、晶圓光阻塗佈示意圖[15]

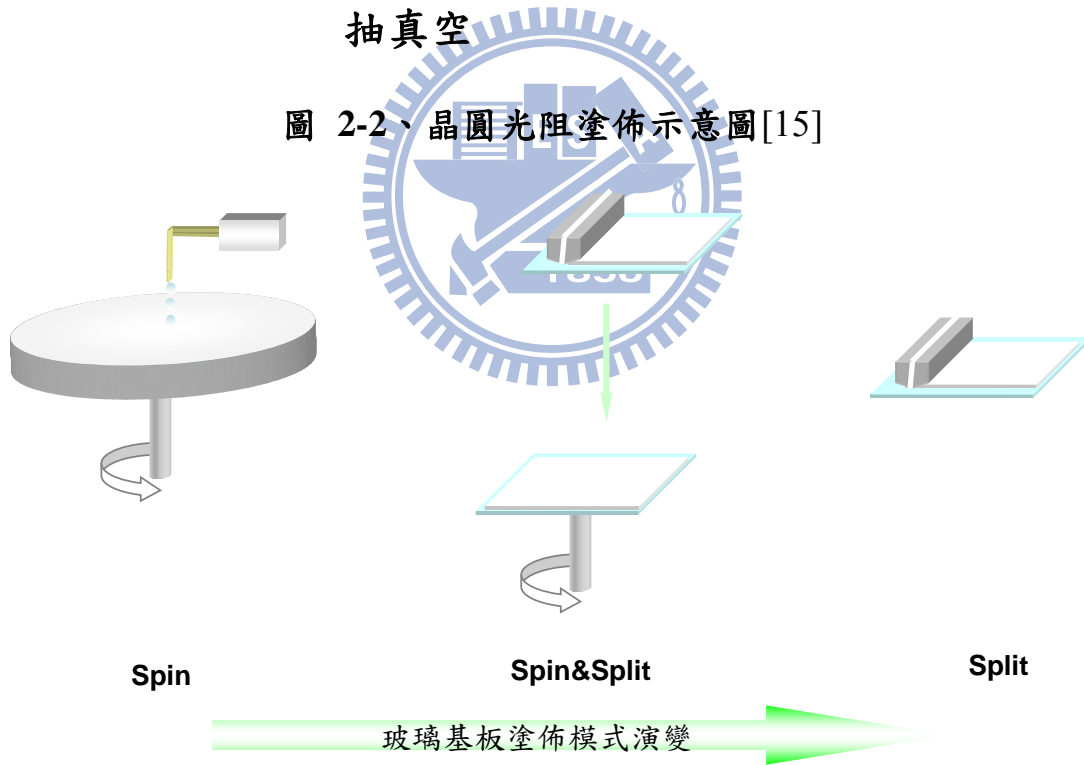


圖 2-3、塗佈模式演變[16]

在光阻塗佈製程 (Coating process) 中稀釋劑 (Thinners) 產品如 EBR-7030 或 OK-73，所含主要成分分別包括丙二醇單甲基醚 (PGME)

與丙二醇單甲基醚酯(PGMEA)這兩種化學物質[17, 18], 再加上環己酮(CHN)、乙酸正丁酯(NBA)與甲苯(Toluene)等多種溶劑類之化學物質。PGME 及 PGMEA 混和的溶劑為業界廣泛接受, PGME 為無色液體, 具醚的甜味與刺激性(催淚), 全溶於水, PGMEA 為淡黃透明液體, 溶解度 18.5% 以上, 正常狀況下皆安定, 不會發生危害的聚合反應。CHN 為六個碳的環狀酮, 室溫下為無色油狀液體, 有類似薄荷油和丙酮的氣味, 久置顏色變黃, 微溶於水(5 g/100 mL 至 10 g/100 mL), 可與大多數有機溶劑混溶。

2.1.3 製程常用化學品特性

去光阻與光阻塗佈製程常用相關化學品原物料特性資料, 經匯整後如表 2-4 所列, 針對部分高、低沸點化合物蒸氣壓關係圖, 乃利用美國環保署所發展之 Estimation Program Interface (EPI) Suite v4.00 進行製作[19], 主要利用此軟體中內鍵的資料庫, 求出各個化合物在不同溫度下的蒸氣壓, 再將溫度與蒸氣壓作圖, 依高低沸點不同作區隔, 所完成之關係圖則分別如圖 2-4 與圖 2-5 所示。

表 2-4、光阻塗佈與去光阻製程常見之廢氣成份及相關特性清單

分類	化合物	化學式	CAS#	分子量	沸點 (°C)	蒸氣壓 (mmHg) 25 °C
去光阻液 成分	Monoethanolamine (MEA)	C_2H_7NO	141-43-5	61	171	0.41
	Butyl diglycol (BDG)	$C_8H_{18}O_3$	112-34-5	162	231	0.02
	1-Methyl-2-pyrrolidino ne (NMP)	C_5H_9NO	872-50-4	99	202	0.33
	Tetramethylammonium hydroxide (TMAH)	$C_4H_{13}NO$	75-59-2	91	100	18.00
	Dimethylsulfoxide (DMSO)	C_2H_6OS	67-68-5	78	189	0.62
副產物	Dimethylsulfide(DMS)	C_2H_6S	75-18-3	62	38	479.00
	Disulfide, dimethyl- (DMDS)	$C_2H_6S_2$	624-92-0	94	108	24.50
	Ammonia (NH ₃)	NH_3	7664-41-7	17	-33	7641.63
光阻稀釋 劑成分	1-Methoxy-2-propanol(PGME)	$C_4H_{10}O_2$	107-98-2	90	120	11.00
	1-Methoxy-2-propyl acetate(PGMEA)	$C_6H_{12}O_3$	108-65-6	132	145	3.90
	Cyclohexanone(CHN)	$C_6H_{10}O$	108-94-1	98	156	4.00 (@20 °C)
	n-Butyl Acetate(NBA)	$C_6H_{12}O_2$	123-86-4	116	126	11.90
	Toluene	C_7H_8	108-88-3	92	111	28.40
溶劑類	Isopropyl Alcohol (IPA)	C_3H_8O	67-63-0	60	88	49.60
	Acetone(ACO)	C_3H_6O	67-64-1	58	56	249.00

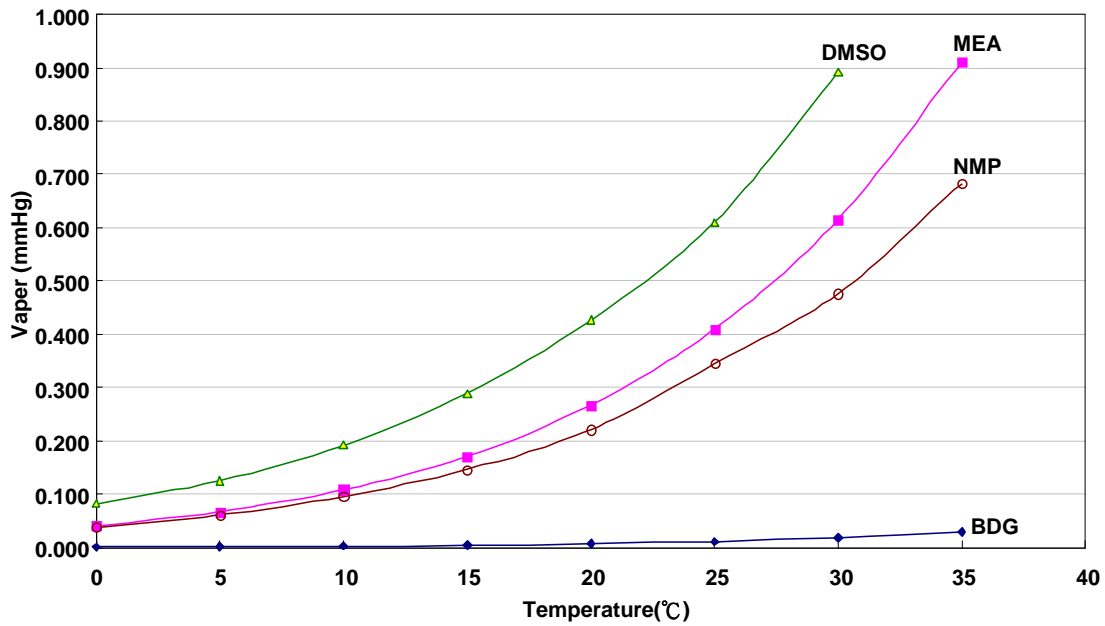


圖 2-4、高沸點化合物溫度與蒸氣壓關係圖

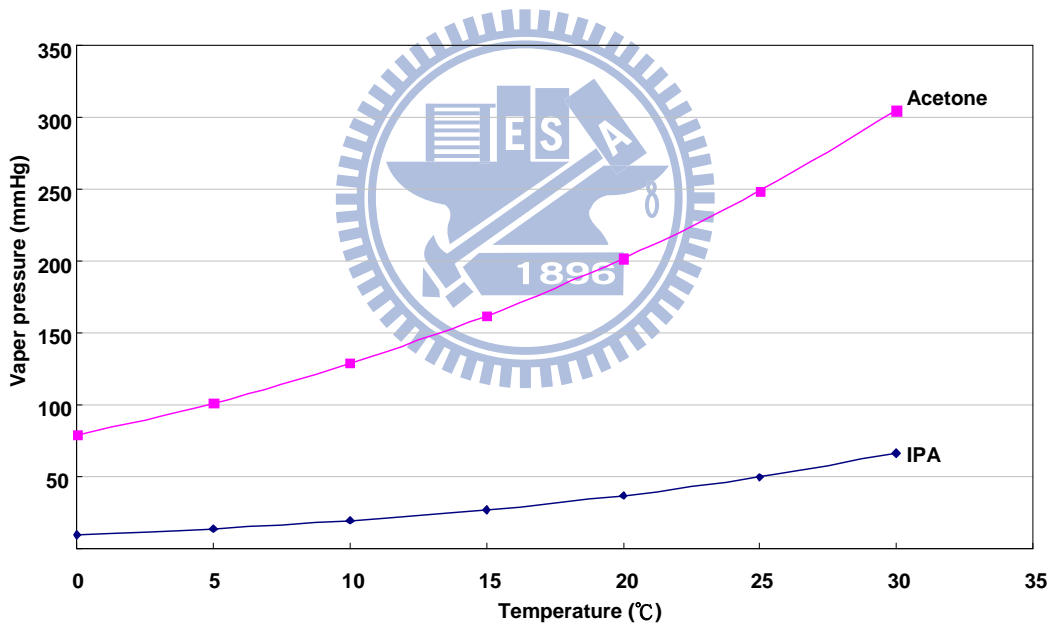


圖 2-5、低沸點化合物溫度與蒸氣壓關係圖

各化合物於冷凝處理設備相關操作條件下，進行廢氣的削減去除步驟，溫度的條件在冷凝式的處理設備中也是一項重要的設定參數。進口端常見的溫度範圍大約落在 26 °C 至 39 °C 左右，至於出口端溫度則通常落在 10 °C 至 18 °C 之間，如果取進口端 35 °C 與出口端 10

°C 兩端的蒸氣壓值計算，則可算出各化合物在此參數下理想的濃度削減效率，相關的計算資料則如表 2-5 中的數據所表示。

表 2-5、各化合物於冷凝設備理想的濃度削減率

分類	化合物	化學式	沸點 (°C)	蒸氣壓 (mmHg)		理想濃度 削減率 (%)
				35 °C	10 °C	
去光阻 液成分	Monoethanolamine (MEA)	C ₂ H ₇ NO	171	0.910	0.108	88
	Butyldiglycol (BDG)	C ₈ H ₁₈ O ₃	231	0.029	0.002	93
	1-Methyl-2-pyrrolidinone (NMP)	C ₅ H ₉ NO	202	0.683	0.096	86
	Tetramethylammonium hydroxide (TMAH)	C ₄ H ₁₃ NO	100	1.3E-006	1.8E-008	99
	Dimethylsulfoxide (DMSO)	C ₂ H ₆ OS	189	1.260	0.192	85
副產物	Dimethylsulfide (DMS)	C ₂ H ₆ S	38	700.000	254.000	64
	Disulfide, dimethyl- (DMDS)	C ₂ H ₆ S ₂	108	41.500	10.200	75
溶劑類	Isopropyl Alcohol (IPA)	C ₃ H ₈ O	88	87.400	19.300	78
	Acetone(ACO)	C ₃ H ₆ O	56	370.000	129.000	65

另外在化合物的物理化學參數中，亨利常數被認為是決定化合物在水溶液中之溶水性與揮發性[20]最重要因子，其中如 Munz and Roberts[21]、Hsieh 等學者[22]與 Zytner 等學者[23]，其研究報告也提出高亨利常數之化合物往往具有較高的揮發速率[24]，因此 VOCs 在氣液界面上之平衡可以亨利定律表示，亨利常數越低，VOCs 水溶性越佳，各目標化合物於 25 °C 水中亨利常數資料則如表 2-6 所列。

表 2-6、各化合物亨利常數列表[25]

分類	化合物	CAS#	亨利常數
去光阻液成分	Monoethanolamine (MEA)	141-43-5	3.7E-10
	Butyl diglycol (BDG)	112-34-5	1.5E-09
	1-Methyl-2-pyrrolidinone (NMP)	872-50-4	3.2E-08
	Tetramethylammonium hydroxide (TMAH)	75-59-2	4.4E-16
	Dimethylsulfoxide (DMSO)	67-68-5	5.0E-08
副產物	Dimethylsulfide(DMS)	75-18-3	7.9E-04
	Disulfide, dimethyl- (DMDS)	624-92-0	1.2E-03
	Ammonia (NH ₃)	7664-41-7	3.5E-06
光阻稀釋劑成分	1-Methoxy-2-propanol(PGME)	107-98-2	5.6E-08
	1-Methoxy-2-propyl acetate(PGMEA)	108-65-6	3.6E-06
	Cyclohexanone(CHN)	108-94-1	5.1E-05
	n-Butyl Acetate(NBA)	123-86-4	4.1E-04
	Toluene	108-88-3	6.0E-03
溶劑類	Isopropyl Alcohol (IPA)	67-63-0	7.5E-06
	Acetone(ACO)	67-64-1	5.0E-05

上述主要是針對製程化學品於溫度與水溶性等特性的探討，另外經長期實廠勘查與採樣分析經驗且與控制設備相關專業工程師溝通討論後發現，不論是環保署的標準分析方法中不鏽鋼筒[26，27，28]或採樣袋[29]採集之方式，其主要是針對揮發性有機物質，此方面之技術雖成熟，但是對於冷凝設備主要應用於高沸點化合物之去除而言，卻無法確實採集到此類的製程廢氣。因此本研究針對這些沸點高

不易揮發，且具黏稠性之製程廢氣尋求一更佳之採樣分析技術，以期望能全面性評估此類化合物真正的濃度。

本研究調查評估技術主要是應用在 Stripping 與 Coating 製程，針對這些製程所使用去光阻液類別，與光阻稀釋劑相關廢氣之濃度削減效率能夠有效且全面性的評估外，亦可以同步確認揮發性與半揮發性有機物的濃度。

2.2 製程廢氣產生源

在半導體產業中，製造技術及規模逐漸擴大[30]，各製程中產生的廢氣主要可分為有機廢氣、酸鹼性廢氣以及特殊廢氣等類別，其中以黃光顯影製程中使用的化學品原物料，包含了相對較多清洗用的溶劑、光阻稀釋劑與顯影劑等，因此該製程所產生的有機廢氣比例相對比較高，另外在蝕刻製程中所使用的去光阻液產品，其中主要成份則屬於高沸點、低蒸氣壓的化合物，各製程中所使用的化學原物料及相關製程廢氣產生的示意圖如圖 2-6 所示。

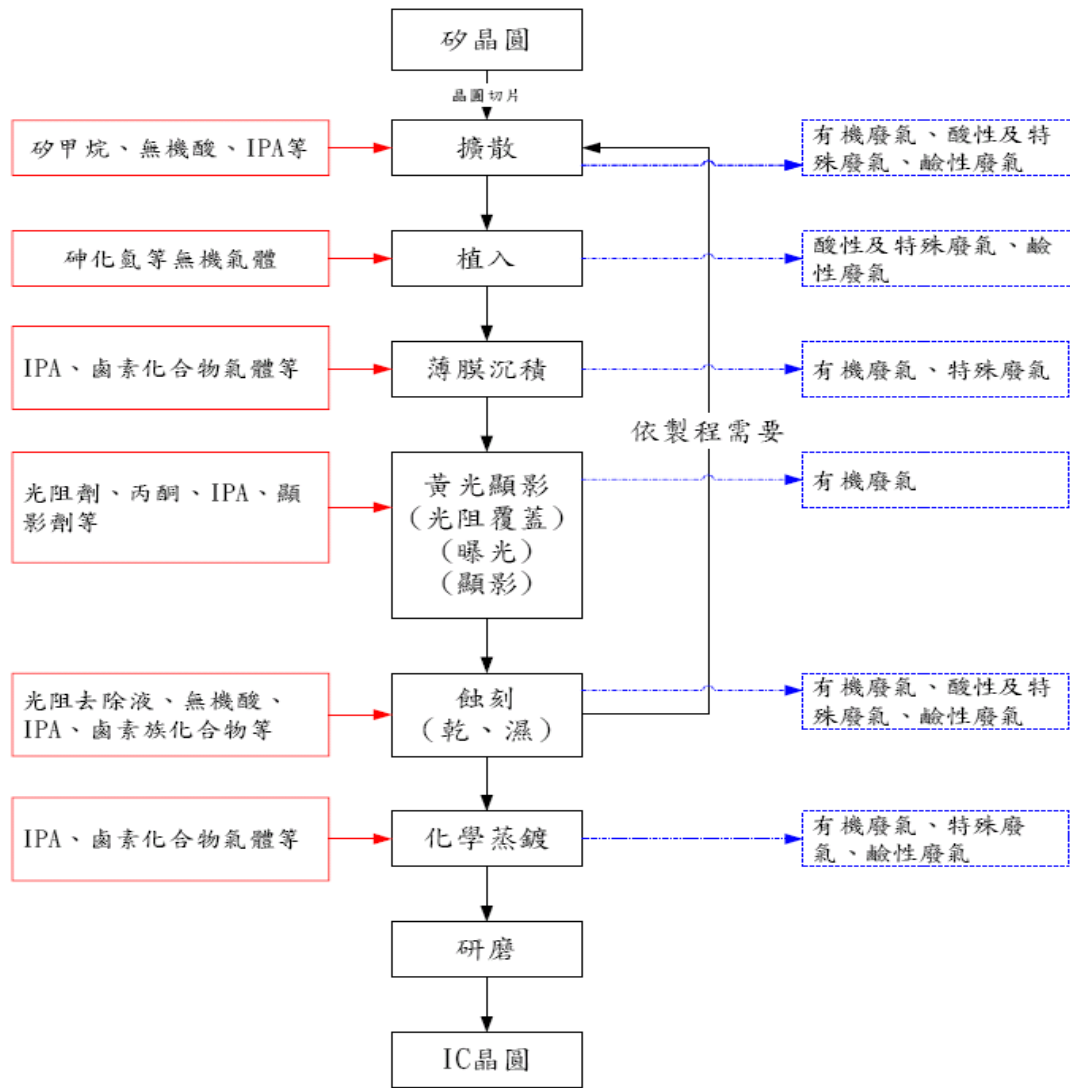


圖 2-6、半導體晶圓製造流程與廢氣產生源示意圖[31]

光電製造產業製程主要分為陣列(Array)、組立(Cell)、模組組裝(Module)等三個製程階段 [32]，如果單以與半導體製造技術類似的陣列(Array)製程來看，所產生廢氣的複雜性與濃度在三個製程中是相對偏高的。也因為此製程之流程與半導體廠的黃光製程相似，須經過多次黃光、蝕刻製程，使用相對比較大量的清洗溶劑、塗佈的光阻劑以及去光阻劑等原物料產品，因此會產生較多的廢氣，關於三個製程完整之流程架構以及廢氣產生的示意圖則如圖 2-7 所示。

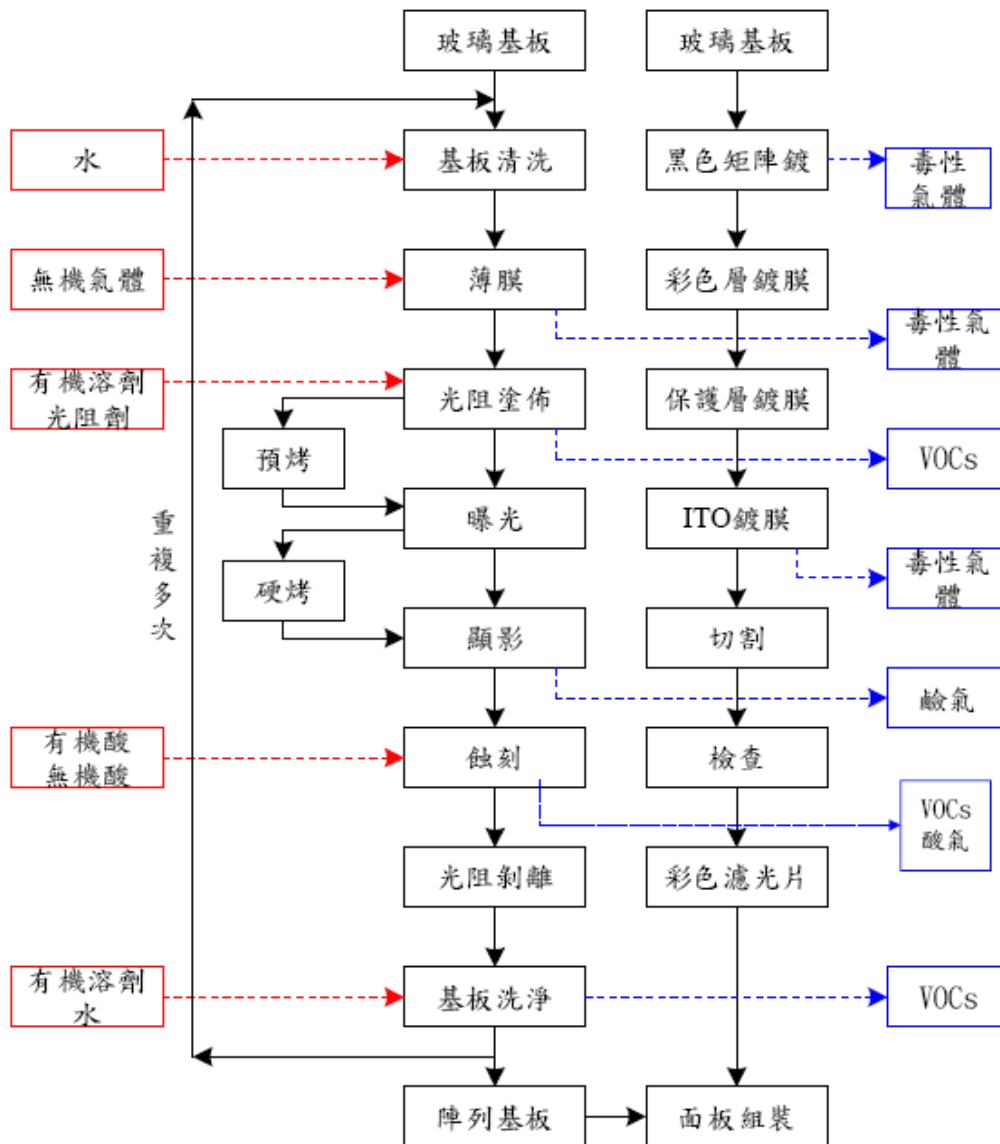


圖 2-7、光電面板製造流程與廢氣產生源示意圖[33]

2.3 製程廢氣之控制技術

製程廢氣的控制與處理技術之選擇，主要考量點為廢氣濃度的高/低、廢氣是否可以回收，以及化合物之水溶性高/低等物化特性。但是因為各產業對製程廢氣的認定不同，所以在廢氣排放的認知與處理機制也會有所差異，其中最明顯的部分為去光阻製程廢氣的處理，由於主成份之一的乙醇胺(MEA)為強鹼性，因此

部分光電廠於廠務規劃時將此類的廢氣歸屬於鹼性排放[34]，至於半導體產業則仍將去光阻之製程廢氣，規劃於 VOCs 處理設備進行去除，關於廢氣處理所適用的控制技術與方法則如圖 2-8 與圖 2-9 所示。對於複雜製程氣體狀況與處理設備濃度削減效率問題的關聯性與釐清，基於產業、維修保養機制與控制成本考量不同，必須分別根據不同需求裝設合適的處理設備，如此才能有效且確實的解決廢氣排放可能造成的環保問題。

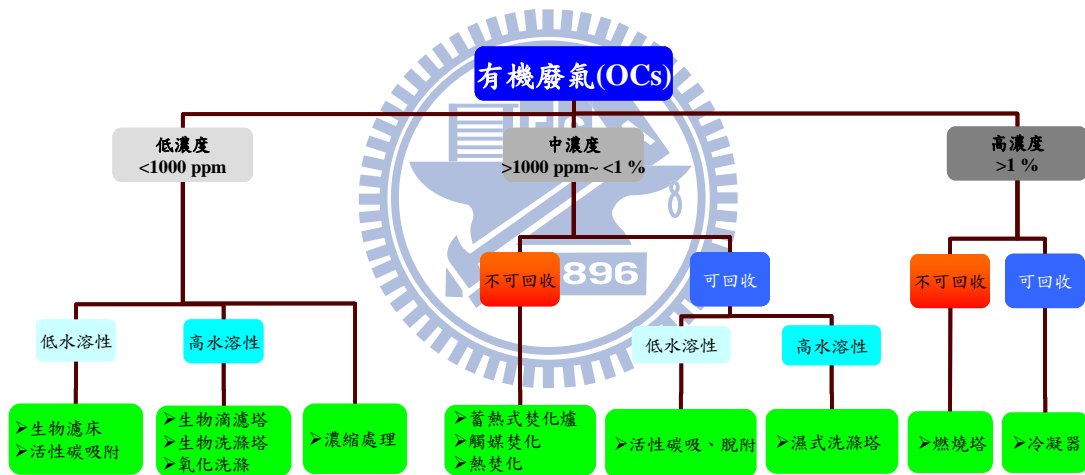


圖 2-8、有機廢氣處理適用控制技術[35]

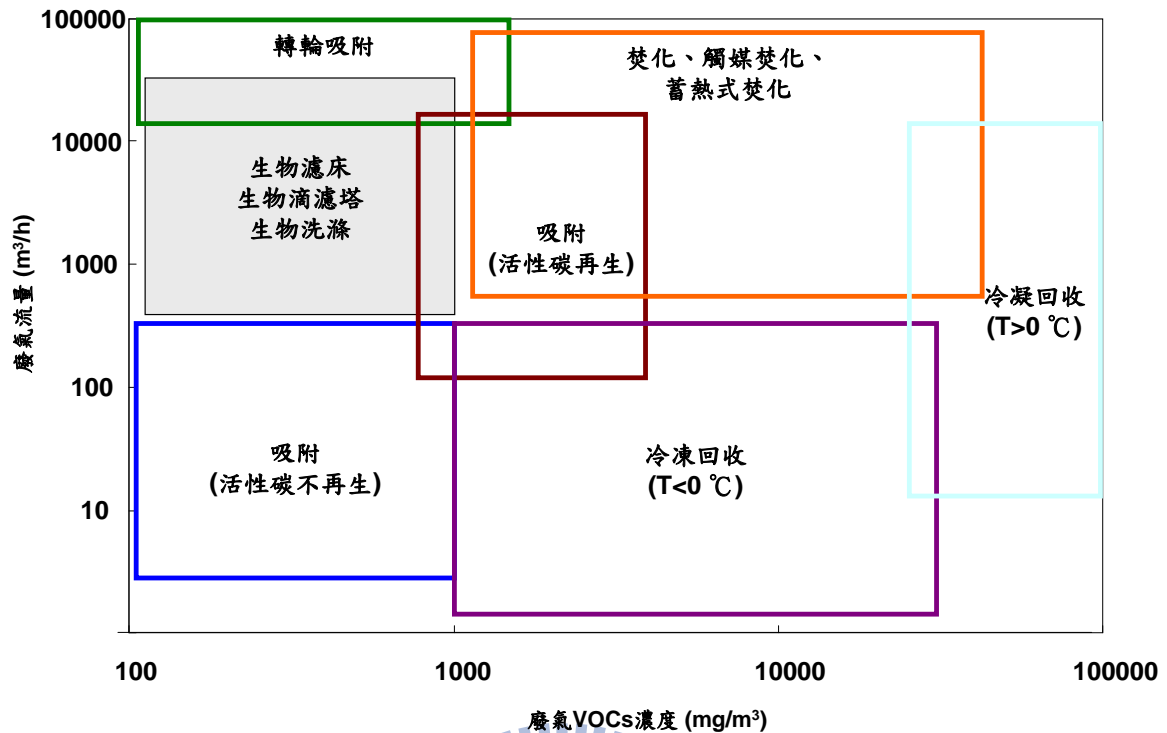


圖 2-9、有機廢氣處理適用方法 [36]

由上圖中可以瞭解針對製程廢氣去除的設備種類非常多，因各類污染物之去除技術因其特性則互異，每一類廢氣皆有其相對應的處理設備。在製程廢氣的控制與處理技術的選擇中，先進產業目前普遍常運用的污染防制設備，主要包括沸石轉輪、活性炭化床、洗滌塔與冷凝器或冷凝吸收器等不同的型式。其中沸石轉輪主要是針對高風量低濃度的 VOCs 廢氣進行削減[37, 38]，利用沸石進行 VOCs 廢氣的吸附處理，雖然整體去除成效良好，但是如果廢氣中含有高沸點特性的化學物質時，則會造成沸石吸附位置遭阻塞，而且因為高沸點廢氣不易被脫附出來，進而影響處理設備的效能與其運轉的壽命[39、40、41]。至於活性炭吸附床

可簡單分為固定床與流體化床兩種型式，主要也是針對中低濃度 VOCs 廢氣的去除[42]。濕式洗滌塔也普遍運用於處理有機類與鹼性製程廢氣的排放[43、44]，由於去光阻液中高水溶性的 MEA 為主要成份之一，因此在部分光電廠會將去光阻製程的廢氣排入處理鹼性類別之洗滌塔進行去除。冷凝式的處理設備則常見於去光阻與光阻塗佈製程廢氣的削減[45、46]，由於這些類型的化學物質具有沸點與黏稠性相對較高，而且蒸氣壓低水溶性佳的特性，因此利用冷凝器或冷凝吸收器先行處理對串聯在後端處理設備之負荷減低將有相當程度幫助。

隨著環保意識的抬頭，不管在周界或潔淨室內空氣品質皆為眾所矚目的焦點，因此環保署從民國 80 年就著手調查半導體產業的空氣污染，於民國 87 年 1 月公告「半導體製造業空氣污染管制及排放標準」，並且在民國 89 年 7 月 1 日正式施行「半導體製造業空氣污染管制及排放標準」，至 91 年 10 月 16 日修正了部份條文並發佈施行，嚴格管制晶圓製造等相關半導體產業所排放之空氣污染物。

針對光電業之快速發展及擴廠，環保署亦於民國 95 年 1 月 5 日發佈並施行「光電材料及元件製造業空氣污染管制及排放標準」，另外環保署亦針對半導體製造業以及光電材料及元件製造

業空氣污染管制及排放標準制訂空氣污染管制及排放規範[47、48]，其詳細匯整之相關資料如表 2-7 所條列，面對越來越嚴謹的規範，因此後續對於處理製程所產生廢氣之相關問題的挑戰將越來越大。

表 2-7、半導體製造業與光電業空氣污染管制及排放標準比較

排放標準	適用對象	空氣污染物				
		VOCs(以甲烷為計算基準)	硝酸	鹽酸	無機酸 氫氟酸	磷酸
	半導體	排放削減率應> 90 % 工廠總排放量應< 0.6 kg/h	各污染物排放削減率應> 95 % 各污染物工廠總排放量應< 0.6 kg/h			排放削減率應> 95 % 或工廠總排放量應< 0.1 kg/h
	新設製程	各污染物排放削減率應> 85 % 或管道排放量應< 0.6 kg/h(以甲烷為計算基準)				
	既存製程	各污染物排放削減率應> 75 % 或管道排放量應< 0.4 kg/h(以甲烷為計算基準)				
光電	污染防制設備前端廢氣濃度>3 ppm		各污染物排放削減率應> 85 % 或管道排放量< 0.2 kg/h 以下	各污染物排放削減率應> 85 % 或管道排放量< 0.1 kg/h 以下		
	污染防制設備前端廢氣濃度<3 ppm		各污染物排放削減率應> 75 % 或管道排放量< 0.2 kg/h 以下	各污染物排放削減率應> 75 % 或管道排放量< 0.1 kg/h 以下		

過去處理設備主要目標，皆著重於總碳氫化合物(THC)與全氟化

物(PFC)廢氣之去除，至於高沸點低蒸氣壓且具黏稠性的有機廢氣[49]處理，如光阻稀釋劑以及去光阻液等化學物質，並沒有受到較多的關注，但這些高沸點有機化合物若不先去除，除了容易覆蓋於處理設備吸附系統孔洞而不易脫附外，也將造成末端管路冷凝而有堆積及漏液之虞，由於這些高沸點且具黏稠性有機廢氣容易被吸附，但可能因為後端所銜接的設備脫附溫度不足，導致這類化合物蓄積於設備中[50]，最終影響到處理設備整體運作效率，因此高沸點的製程廢氣必須與現有的處理機制進行分割，以串聯不同處理設備的模式來達到廢氣確實的削減。另外產生的副產物也可能影響整廠內外的空氣品質或者引起異味抱怨，亦將造成廢水處理相當大的負擔，所以必須妥善且有效率的處理。



2.4 製程廢氣濃度檢測技術

目前針對製程所產生的有機廢氣濃度與處理設備去除削減率之檢測技術，包括利用線上火燄離子化偵測法，進行總碳氫化合物(THC)的連續監測[51、52]，另外也使用吸附管、不鏽鋼採樣筒或者是採樣袋，分別搭配氣相層析質譜儀(GC-MS)或火燄離子偵測器(GC-FID)作為評估的工具[53、54]。在廢氣類別處理的區分中，製程使用的光阻劑、去光阻劑、顯影劑等化學原物料，大部分皆被歸類於揮發性有機物(VOCs)，然而上述之採樣分析技術卻無法針對全部化合物，進

行確實且全面性的採集與分析，導致在調查結果中始終缺少這些廢氣的實際濃度。

由製程廢氣的控制與處理技術的選擇中，可以發現目前普遍常運用的污染防制設備，主要包括沸石轉輪、活性炭化床、洗滌塔與冷凝器或冷凝吸收器等，而且各類型的處理設備分別針對不同種類的製程廢氣進行削減。沸石轉輪與活性炭吸附床主要是針對 VOCs 廢氣的去除，但是在文獻資料中卻經常提到這類的處理設備，以現有的採樣分析技術調查後，仍無法提供全面性的數據資料，作為該類設備條件參數調校與效能評估上的參考，其中可能原因為現有的各產業對製程廢氣的認定不同，所以在廢氣排放的認知與處理機制也會有所差異 [55]。先進產業製程廢氣具複雜且變化性大的特性，現階段的採樣分析技術大部份仍偏重於揮發性相對較高的化合物種類，而對於高沸點的化學物質目前皆無任何公告的方法可以確實的採集與檢測 [56]，因此必須發展相關的技術適切的模式，以達到製程廢氣個別濃度與成份調查的完整性。

第三章 研究方法

本研究主要評估的化學物質包含製程中所使用的清洗溶劑、光阻劑與去光阻劑等揮發性有機物(VOCs)以及半揮發性有機物(SVOCs)等共計十二項目標化合物(如表 3-1 所列)之採樣分析技術，化合物包括有乙醇胺 (MEA)、二甲亞砜 (DMSO)、氫氧化四甲銨 (TMAH)、正-甲基-2-吡咯酮 (NMP) 以及二乙二醇單丁醚(BDG)等，屬於高沸點低蒸氣壓的去光阻液成份，另外光阻稀釋劑類的丙二醇單甲基醚 (PGME)、丙二醇單甲基醚酯 (PGMEA)、環己酮(CHN)以及環戊酮 (CPN)等化合物是屬於沸點相對較高者，至於揮發性相對較高溶劑類的化合物則有甲醇(MeOH)、異丙醇(IPA)以及丙酮(ACO)等。

本研究採樣分析方法機制建立之初，係參考行政院勞工委員會採樣分析建議方法勞委會公佈的“作業環境空氣中有害物質標準參考分析方法” [57]，IOSH 2401 分析方法、IOSH 1904 分析方法與美國職業安全衛生研究所(National Institute for Occupational Safety and Health, NIOSH) [58]之 NIOSH Method 3509、NIOSH 6701、NIOSH 1400 以及美國職業安全衛生管理局(Occupational Safety & Health Administration) [59]CSI(Chemical Sampling Information)，以上述的方法為基礎進行本研究目標化合物，採樣與分析方法相關搜集與調查，至於相關詳細參考方法比較則如表 3-1 所列。

表 3-1、本研究擬建立採樣分析之化合物其參考方法比較

ID	化合物名稱		TO-14/TO-15/ NIEA	IOSH	Others	本研究	
	中文	英文	Canister/GC/ MS	Tube/ GC/FID		Impinger/ GC/FID	Impinger/ IC
1	丙酮	Acetone	*	1121	OSHA 69/ NIOSH 1300	*	--
2	異丙醇	Isopropyl Alcohol	*	1904	NIOSH 1400	*	--
3	甲醇	Methanol	--/*	1207	OSHA 91/ NIOSH 2000	*	--
4	丙二醇單甲基醚	1-Methoxy-2-propanol	*	RM014A	OSHA 99	*	--
5	環戊酮	Cypentanone	*		OSHA 01	*	--
6	丙二醇單甲基醚酯	1-Methoxy-2-propyl acetate	*	RM014A	OSHA 99	*	--
7	環己酮	Cyhexanone	*	1225	NIOSH 1300	*	--
8	二甲亞砜	Dimethylsulfoxide	--		OSHA CSI	*	--
9	正-甲基-2-吡咯酮	1-Methyl-2-pyrrolidinone	--	--	NIOSH1302	*	--
10	乙二醇單丁醚	Butyl Di Glycol	--	--	--	*	--
11	乙醇胺	Monoethanolamine	--	5016	NIOSH 2007	--	*
12	氫氧化四甲銨	Monoethanolamine	--	5016	NIOSH 2007	--	*

備註 1：*表示儀器可採樣分析之化合物

備註 2：--表示儀器無法採樣分析之化合物

本研究參考其他國內外相關之檢測技術原則，蒐集整理相關管制標準和國內相關業別污染源資料，並考量上述目標化合物之特性，再加上需使用之儀器設備及前處理方式，以規劃合宜之方法程序。因此綜合搜尋所得之參考資料，本研究方法建立的流程是利用衝擊瓶（Impinger）之採樣方式，搭配以氣相層析儀/火焰離子化偵測器（GC-FID）以及離子層析儀（IC）作為主要分析方法之主要設備，以進行相進行半導體廠及光電廠等相關高科技產業目標化合物濃度之背景調查工作。

3.1 研究架構

本研究主要以高科技產業中高沸點之製程廢氣濃度調查為目標，建立此類化學物質採樣與分析技術，提供正確相關資訊以利於處理設備內、外系統性參數調整之參考依據，進而達成污染控制設備最佳的處理狀況，為達到上述之目標，本研究整體架構如圖 3-1 所示

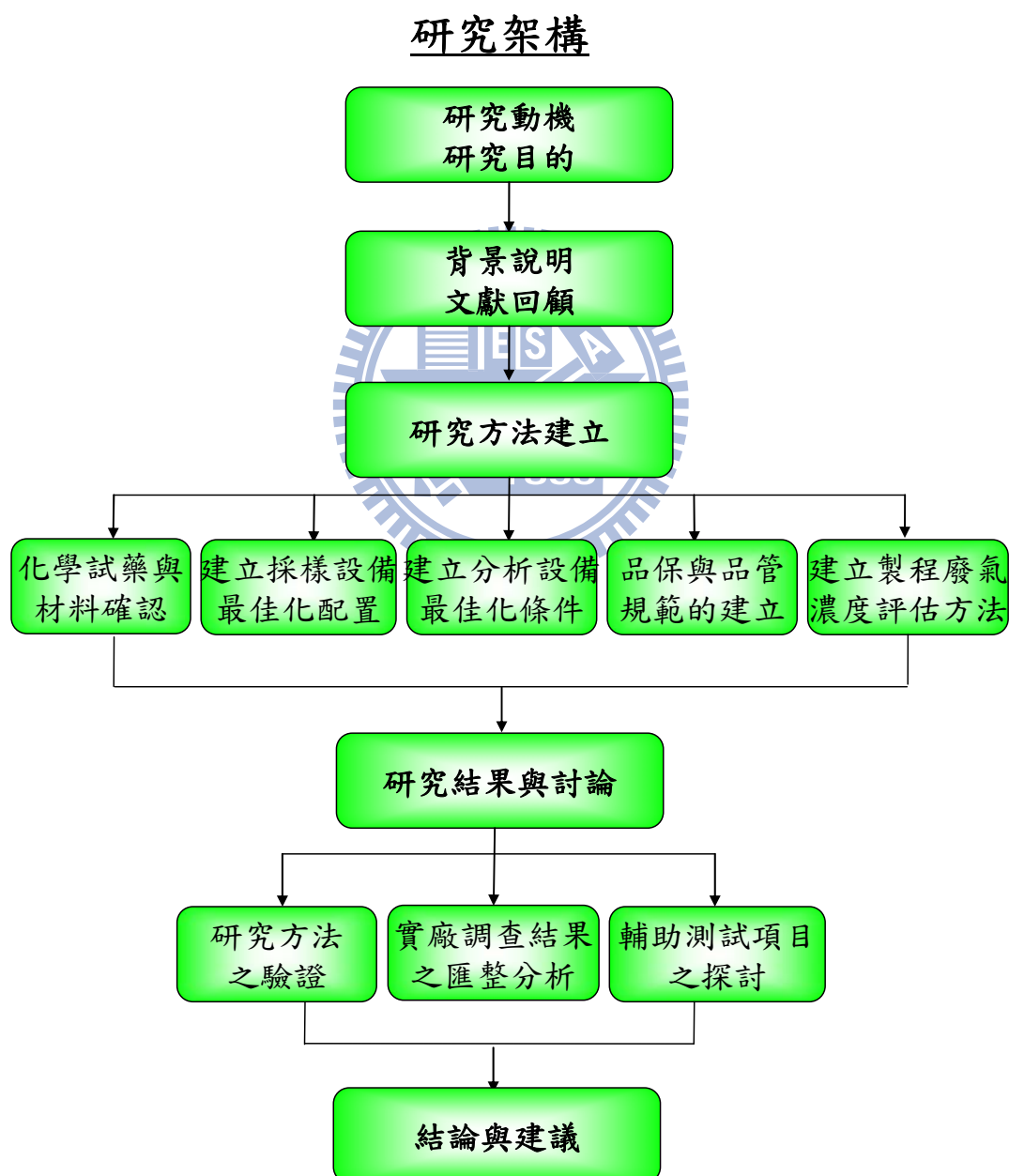


圖 3-1、研究架構示意圖

3.2 化學試藥及材料

實驗過程中所使用試藥及器材都有可能干擾到樣品的分析結果，本研究為確保實驗之數據結果具有準確性與精密性，所有的化學品皆使用分析級試藥，確定該標準品附有濃度證明可進行追溯，而且利用該標準品進行校正曲線與 QC 樣品配製等品管作業。

3.2.1 試藥

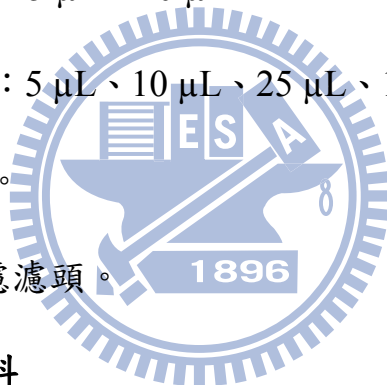
所有的化學品皆使用附有濃度證明可進行追溯之分析級試藥，以確保實驗之定量結果之可性度，各類別標準品相關資料如表 3-2 所列。

表 3-2、標準品列表

類別	化合物名稱		純度/濃度	廠牌
	中文	英文		
有機物	甲醇	Methanol	電子級	J.T.Baker
	丙酮	Acetone	99.5 %	Millinckrodt
	異丙醇	Isopropanol	99.7 %	MERCK
	丙二醇單甲基醚	1-Methoxy-2-propanol	> 98.0 %	MERCK
	丙二醇單甲基醚酯	1-Methoxy-2-propyl acetate	99.0 %	ALPRICH
	環戊酮	Cyclopentanone	> 99.0 %	ACROS
	環己酮	Cyclohexanone	> 99.0 %	MERCK
	二甲亞砜	Dimethyl sulfoxide	0.995	Riedel-de Haën
	正-甲基-2-吡咯酮	N-methylpyrrolidone	0.995	Riedel-de Haën
	二乙二醇單丁醚	Butoxydiglycol	0.99	Riedel-de Haën
無機物	氨	Ammonia	1000 µg/mL ± 0.5 % in H ₂ O	友和
	乙醇胺	Monoethanolamine	99.5 % in H ₂ O	Chem Service
	氫氧化四甲銨	Tetramethylammonium	10 % in H ₂ O	Fluka

3.2.1 實驗用材料

1. 離心管：10 mL、15 mL，且附有刻度及封蓋
2. 滴管：50 μL ～ 250 μL 、500 μL 、1000 μL 等微量滴管。
3. 玻璃/PP 定量瓶：10 mL、22 mL、25 mL、50 mL、100 mL
以及 500 mL。
4. 玻璃/PP 樣品瓶：1.8 mL。
5. 鐵氟龍墊片。
6. 自動注射針：5 μL 、10 μL 。
7. 手動注射針：5 μL 、10 μL 、25 μL 、100 μL 、1 mL、5 mL
以及 10 mL。
8. 0.22 μm 過濾頭。



3.3 採樣設備與材料

利用衝擊瓶（Impinger）之採樣模式，再依據不同的現場濃度，組裝不同尺寸與不同數量之衝擊瓶採樣瓶，以及添加適量體積的吸收液；至於採樣點與採樣設備之間的銜接，則是利用鐵氟龍材質之連接管進行串接，最後再與空氣採樣器連接，形成一組採樣設備的完整配置。另外去光阻製程廢氣大部分所使用的產品系列，所含主要成分具有鹼性的特性，因此在採樣設備的配置上，加入了 pH 試紙與指示劑的即時顯示，相關詳細的檢點表則如表 3-3 所列。

表 3-3、採樣設備檢點表

採樣設備檢點表		
項次	採樣設備	備註
1 <input type="checkbox"/>	AC2000PUMP	檢查電池狀況
2 <input type="checkbox"/>	玻璃Impinger	50 mL、500 mL、2000 mL
3 <input type="checkbox"/>	FID or PID	充飽氫氣檢查電池狀況
4 <input type="checkbox"/>	採樣箱	更換內部管件
5 <input type="checkbox"/>	採樣袋	10 L or 20 L
6 <input type="checkbox"/>	指示劑	
7 <input type="checkbox"/>	PH試紙	
8 <input type="checkbox"/>	溫溼度計	
9 <input type="checkbox"/>	風速計	
10 <input type="checkbox"/>	Teflon管	
11 <input type="checkbox"/>	採樣鋼管	
12 <input type="checkbox"/>	鋁箔紙	
13 <input type="checkbox"/>	裁管器	
14 <input type="checkbox"/>	Nut & Ferrule	
15 <input type="checkbox"/>	板手	
16 <input type="checkbox"/>	無塵室用膠帶	
17 <input type="checkbox"/>	無塵室用採樣紀錄表	
18 <input type="checkbox"/>	三通閥	
19 <input type="checkbox"/>	黑色垃圾袋	
20 <input type="checkbox"/>	Tygon管	
21 <input type="checkbox"/>	Parafilm	
22 <input type="checkbox"/>	乳膠手套	



3.3.1 衝擊瓶與空氣採樣器

1. 採樣衝擊瓶：100 mL、250 mL 以及 2000 mL。玻璃材質，德國 SCHOTT DURAN。
2. 超純水：比電阻達 18.2 MΩ-cm，符合 ASTM TYPE I 級之

純水。

3. 空氣流量校正器：SKC 717 型乾式流量校正器。
4. 微電腦高低流量空氣採樣器：SKC AirChek2000，流量範圍 5 mL/min ~3250 mL/min，其中 5 mL/min ~750 mL/min 需加裝低流量套件。

3.3.2 管件與材料

1. 採樣管：1/4"鐵氟龍材質。
2. pH 試紙：109535 pH-indicator strips pH 0 至 pH 14 Universal indicator，Merck。
3. 指示劑：使用變色範圍為 pH8 至 pH10 鹼性之試劑，例如酚酞等試劑。

3.4 分析儀器

本研究所建立之分析機制，是將藉由衝擊瓶(Impinger)所採集的樣品，分別使用氣相層析儀搭配火燄離子偵測器(GC-FID)分析，以及離子層析儀(IC)等儀器進行目標化合物的分析，相關設備如圖 3-2 與圖 3-3 所示。

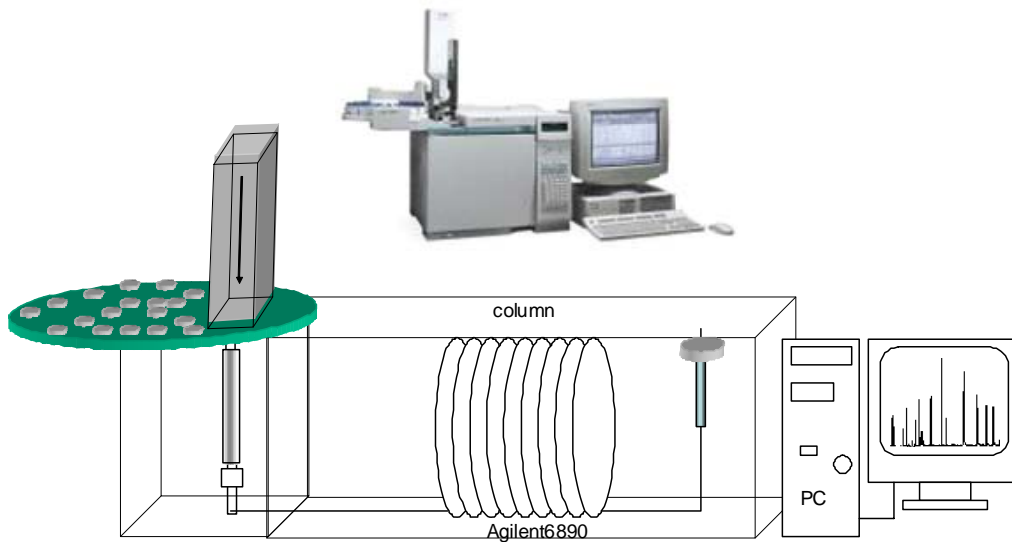


圖 3-2、氣相層析儀/火燄離子偵測器(GC/FID)設備示意圖

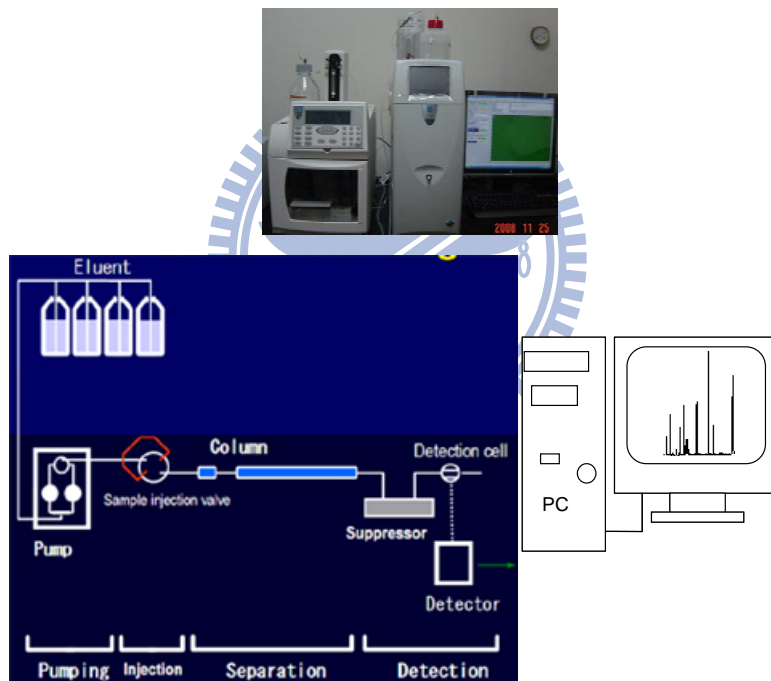


圖 3-3、離子層析儀(IC)設備示意圖

3.4.1 氣相層析儀火燄離子偵測器(GC-FID)

氣相層析儀搭配火燄離子偵測器(Gas Chromatography- Flame Ionization Detector ,GC-FID)，主要由 2 個不同功能的儀器組成，其中

包括具有將混合物分離的氣相層析儀(GC)，以及最廣泛使用的偵檢器火燄離子偵測器(FID)。

3.4.1.1 氣相層析儀

本研究針對有機化合物所使用的分析儀器，為安捷倫(Agilent)所生產氣相層析儀搭配火燄離子偵測器(6890 Gas Chromatograph-Flame Ionization Detector) [60]。就一部氣相層析儀而言，基本上可分為四大部份，一為注射器(injector)部份，一為分離管柱(column)與烘箱(Oven)部份，一為偵測器(detector)部份，一為記錄器(recorder)部份。簡而言之，注射器是用來將測試樣品注入，分離管柱的功能為將樣品內的化學物質進行分離，加熱烘箱主要則依據欲分離的樣品，依不同化合物需求具有層溫控制的功能，偵測器則是提供測試樣品通過的訊號，而記錄器則將偵測結果以書面方式呈現出來。

氣相層析的原理，是利用各種成分在一種固定的液相(靜相,Stationary Phase)及一種流動的氣相(移動相,Mobile Phase)中，依各化合物分配率的不同，而達到分離的效果。靜止的液相通常是塗佈在固體的支持物上，將待測樣品注入氣體流中，各成分以不同流速通過塗有液體的支持物，由於各成分蒸汽壓不同，與液體產生的作用力也不同，所以離開管柱的時間也不一樣，因此得以分離。

3.4.1.2 火燄離子偵測器

火燄離子偵測器(FID)，因其設備結構簡單、靈敏度高、反應快、線性範圍廣、選擇性好且低干擾，所以被廣泛的使用在有機物的定量分析上。其偵測的原理主要是利用 H₂ 及 O₂ 燃燒生成火焰，測試樣品在火焰中生成離子、電子，於電場下形成離子流，收集於電極成為電流而加以偵測，電流大小與離子數目成正比。FID 的特性是對大部分有機化合物都有反應，FID 之核心為燃燒小室，當攜帶氣體與氫氣混合並以四周注入之空氣助燃即產生火燄，火燄上方配有直流電場，當清潔的攜帶氣體、氫氣與空氣燃燒時，火燄中電離甚微，如果攜帶氣體中帶有有機物時，在火燄中會有部分電離，使離子流迅速增加，其電離電流的高低與進入火燄的有機物呈定量關係。由於此偵測器主要針對有機物，因此對於 carbonyl(C=O)、alcohol (-OH)、halogen (鹵素)、amine(NH₂, 胺)、H₂O、CO₂、SO₂、NO、NO₂、SiF₄、SiCl₄、CS₂ 以及 NH₃ 等物質則相對較不靈敏，而且對樣品具有破壞性。

3.4.2 離子層析儀(IC)

本研究使用之 IC 廠牌及型號為 DIONEX DX-100, 或者是 Dionex ICS-2000，其基本結構主要包括泵浦、分離管柱(separator column)、抑制管柱(suppressor)、偵測器及資料處理系統等部份。離子層析儀原理是以離子交換樹脂當作靜相，分析物離子與流洗液的離

子在樹脂上進行離子交換平衡反應，利用不同離子對離子交換樹脂親和力之不同而達到分離的目的。也就是使待測溶液通過充填樹脂之分離管，離子與樹脂產生交換作用而吸附於樹脂交換基之上，此時加入流洗液沖提，使其脫離交換基，再度變成自由離子，再不斷重複此一吸附—沖提之循環作用[61]。

由於溶液中離子電荷數(電荷高者取代電荷低者)，離子半徑(離子大者取代離子小者)及濃度(濃度高者取代濃度低者，高濃度氫離子可取代其它陽離子)等因素[62]。對樹脂之親和力會產生差異，親和力越大越容易吸附，且越難沖提，因此造成通過分離管所需之時間不同，並且各自形成離子群，此時再測量其總導電值，便可做定性定量分析。

離子層析儀採用 Dow Chemical 公司專利的高效率離子交換樹脂，配合可送定流量溶媒(eluent)之泵浦，高靈敏度之電導計，記錄器等，分析程序是由泵浦泵送定流量溶媒，並將由注入口注入之被檢體，推送入分離管(Separation column)，在管中各離子經過樹脂交換而分離，然後依次再被推送入抑制管(Suppressor Column)，此時溶媒之離子都被抑制管吸附，不會影響電導計之檢出，而祇有所欲分析的離子被沖洗出來，進入電導計中，由其進入的順序及時間(Retention time)來定性，由電導度之大小來定量，這些都以尖峰(peaks)的型態，出現在記錄器上[63]。

管柱的原理是利用親和力較強的樹脂，使該離子不易被帶出，滯留時間長。反之親和力較弱，離子易保持原有離子狀態，離子滯留時間短。因而分離管柱充填之樹脂多為低容量有機離子交換樹脂，可耐強酸鹼，且低容量可延長抑制管柱壽命，且可使抑制效果更佳。

沖提液一般為強電解液，濃度高而多量，造成背景值相當高，訊號雜訊比(S/N)變小，常會遮蓋欲分析離子之訊號，因此需沖提液流經分離管柱後再經過一抑制管柱，將沖提液中之強電解質轉變為微弱電解質，並且能將原欲分析之離子由鹽類轉變為酸或鹼加強其電導度。電導度抑制管柱一般為高容量交換樹脂，其作用可降低沖提液之電導度也可以提高離子之解離度。

3.5 採樣分析設計與規劃

利用衝擊瓶 (Impinger) 之採樣模式，再依據本研究目標化合物不同的物化特性，其中包括具高揮發性溶劑類 (Solvents) 之化合物，另外再加上黏稠又具高沸點低揮發性之光阻稀釋劑類 (Thinners) 成份，以及去光阻劑 (Strippers) 之化學物質，分別選用氣相層析儀搭配火燄離子偵測器 (GC-FID) 針對製程中的有機物進行調查評估。至於離子層析儀 (IC) 最主要是進行無機化合物的準確定量，因此此項分析設備與技術將針對本研究中乙醇胺 (MEA) 以及氫氧化四甲銨 (TMAH) 等高沸點目標化合物分析。

本研究建立的採樣模式與分析方法的機制，主要是希望可以解決現階段廠商以及裝置設備的廠房，苦於無任何有效且具代表性的採樣方法，與分析不出主要關鍵成份的困難。至於整個採樣分析方法模式的開發，係參考行政院勞工委員會採樣分析建議方法 IOSH 2401 分析方法、IOSH 1904 分析方法以及美國國家安全衛生研究所之 NIOSH Method 3509、NIOSH 6701、NIOSH 1400 以及美國職業安全衛生管理局之 OSHA CSI 等國內/外之公告方法。

由表 3-4 可以發現大部分有機的目標化合物在採樣模式上，主要是利用活性碳管或是矽膠管作為介質進行樣品之採集，但是分析前必須利用溶劑進行萃取，將吸附在管內吸附劑的化合物脫附出來。至於在無機物的部分，除了與有機物一樣可以利用吸附管吸附外，其中還可以選擇使用衝擊瓶內裝吸收溶液進行樣品的採集，而此方法與冷凝器或冷凝吸收器或濕式洗滌塔針對溶於水製程廢氣之削減或去除之模式雷同，因此在採樣上針對這些溶於水之目標化合物，則是利用衝擊瓶進行同時捕集的採樣方式，最後再依不同化合物之特性，以及參考公告方法的在分析設備上之建議，以最合適的儀器進行化合物的分析步驟。

表 3-4、採樣分析之化合物其參考方法比較

ID	化合物名稱		參考方法	採樣介質	分析設備
	中文	英文			
1	丙酮	Acetone	IOSH 1121/OSHA 69/ NIOSH 1300	活性碳管	GC-MS /GC-FID
2	異丙醇	Isopropyl Alcohol	IOSH 1904/NIOSH 1400	活性碳管	GC-MS /GC-FID
3	甲醇	Methanol	IOSH 11207/OSHA 91/ NIOSH 2000	矽膠管	GC-MS /GC-FID
4	丙二醇單甲基醚	1-Methoxy-2-propanol	RM014A /OSHA 99	活性碳管	GC-MS /GC-FID
5	環戊酮	Cypentanone	OSHA 01	活性碳管	GC-MS /GC-FID
6	丙二醇單甲基醚酯	1-Methoxy-2-propyl acetate	RM014A /OSHA 99	活性碳管	GC-MS /GC-FID
7	環己酮	Cyhexanone	IOSH 1225/NIOSH 1300	活性碳管	GC-MS /GC-FID
8	二甲亞砜	Dimethylsulfoxide	OSHA CSI	活性碳管	GC-FID
9	正-甲基-2-吡咯酮	1-Methyl-2-pyrrolidinone	NIOSH1302	活性碳管	GC-FID
10	二乙二醇單丁醚	Butyldiglycol	--	--	GC-FID
11	乙醇胺	Monoethanolamine	IOSH 5016/NIOSH 2007/ NIOSH 3509	矽膠管/ 衝擊瓶	GC-FID /IC
12	氫氧化四甲銨	Tetramethylammonium	IOSH 5016/NIOSH 2007/ NIOSH 3509	矽膠管/ 衝擊瓶	GC-FID /IC

3.5.1 採樣設計

採樣設備與方法設計部分，研究執行之初因為原有的採樣模式所使用的設備與技術(Canister/Bag-GC-MS)，皆針對採集 VOCs 的採樣設計為主，因此經由各採樣方法探討與參考，以及因應各化學物質之物化特性，最後以特殊設計之衝擊瓶搭配指示劑的應用，針對黏稠性高又具高沸點低揮發性物質，進行採集技術之規劃研發，期望可以進而掌控樣品採集的有效性。

本研究中之目標化合物，幾乎大部分為高沸點低蒸氣壓且具黏稠

性之化學物質，為目前高科技產業製程普遍使用之化學原物料，因此本研究所建立採樣分析調查之新模式，與目前各公告方法中採樣分析方法訂定方向稍有差異，進而補足了這些化合物尚無法確實採樣分析的缺口。整個研究執行過程中，主要進行了兩類空氣污染防治設備評估，其中包括了光阻塗佈以及去光阻製程廢氣處理設備，至於所需設置的污染防治設備，在濃度削減效率評估中涵概了有冷凝器或冷凝吸收器(Condenser)與濕式洗滌塔(Scrubber)。

3.5.1.1 採樣方法建立

在樣品採集模式的規劃部分，雖然各家廠商所使用之去光阻液(Strippers)以及光阻稀釋劑(Thinners)等產品系列不盡相同，但是這些製程廢氣，除了皆屬於高沸點低蒸氣壓且黏稠性大之化合物外，更具備對水溶解性甚佳之共同特性，所以在採集時所應用之採樣設備之設計原理，則與處理設備去除與控制之模式雷同，進行此類型製程廢氣樣品的採集。衝擊式採集瓶中均裝有一定量之吸收液，其中吸收液的體積則依據現場製程所排放廢氣量，以及參考控制設備工程師所提供的資料，因此所添加吸收液體積量必須根據處理的廢氣濃度與經驗值而定，體積量添加的範圍由 100 mL 至 500 mL 之間；採樣設備後端再銜接以空氣採樣器，採集管道所排放的廢氣。空氣採樣器在執行採樣前必須先進行流量校正，首先利用軟管將衝擊瓶頂部入口接至流量

計，該衝擊瓶內應加入吸收液，通常衝擊瓶樣品捕集流量設定為 1000 mL/min，其中建議若流量少於 750 mL/min 時，應於空氣採樣器和衝擊瓶間加裝低流量控制器。

採樣的原理主要為採樣器啟動後，所抽取之氣體衝擊液面，利用溶解、反應、吸收等多方面作用來採集所要評估之物質。必須注意的是採樣時衝擊瓶不可以傾斜，且為了保護空氣採樣器不吸入從衝擊瓶內衝溢出來的液體，因此必須在衝擊瓶與空氣採樣器之間多加裝一個緩衝瓶(或稱除霧器)，以避免吸收液流入空氣採樣器中。由於採樣時間太短時，可能造成樣品不具代表性，因此考量採樣時間與樣品代表性的關係，採樣時間由原始的 5 分鐘以內修正至 10 分鐘以上，以利採樣時可以採集到更具代表性的樣品。

衝擊瓶除了有不同尺寸的設計與不同數量的串接搭配外，在衝擊瓶內部之內管噴頭為多細孔型噴頭時，主要是增加其撞擊吸收面積，至於衝擊瓶採集器法之採樣組合則如圖 3-4，此三種尺寸的採樣配置，可依不同濃度高低搭配適合的吸收液體積。採集方向的示意圖則如圖 3-5 所示，其中編號為# 1 與# 2 之衝擊瓶內裝入含有去離子水(DIW)之吸收液，以利樣品的吸收與採集，並且由# 2 的分析數據初步判斷採樣是否有破出的疑慮，至於編號# 3 之衝擊瓶則裝入了酸鹼指示劑，經由指示的變色與否，可以再進一步的瞭解採樣當下的狀

況，最後銜接在空氣採樣器前端的衝擊瓶則為一保護裝置，目的為保護空氣採樣器不吸入從衝擊瓶內衝溢出來的液體。

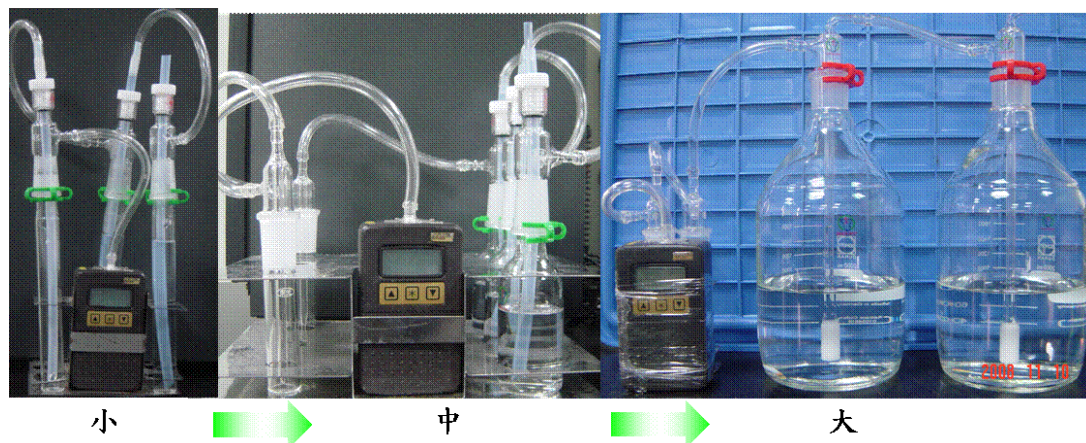


圖 3-4、衝擊瓶採集器採樣組合

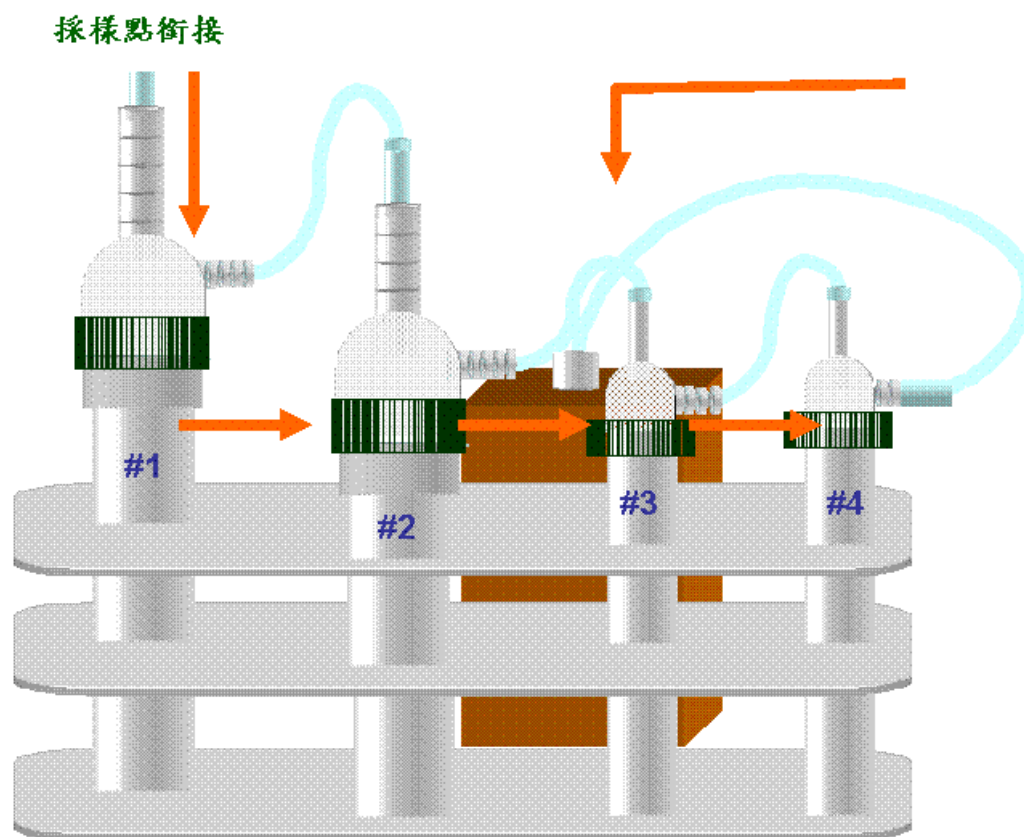


圖 3-5、衝擊瓶採樣方向示意圖

另外去光阻製程廢氣的採集規劃上，因大部分所使用的產品系列

所含主要成分(MEA)具有鹼性的特性，因此在採樣設備的配置規劃上，加入了 pH 試紙與指示劑的即時顯示。如此一來，將使採樣執行人員與在場相關工程師，皆可以在採樣當下充份了解即時採樣狀況，更可以預防樣品採集時最不想見之採樣破出的失誤樣品，也可以使得全程的採樣流程更具有可靠性，pH 試紙顯示的狀況則如圖 3-6 所示。

採樣點		pH試紙	pH測值
inlet	1		9.32
	2		7.43
	3		6.45
outlet	1		8.69
	2		7.28
	3		6.41

圖 3-6、pH 試紙顯示

至於在採集光阻塗佈製程中的光阻稀釋劑前，可以先利用手提直讀式光離子化偵測器（Photoionization Detector, PID）[64]進行濃度趨勢的評估，以初步確認收集到的污染物為一具有代表性樣品。

3.5.1.2 採樣與保存

執行採樣前必須進行空氣採樣器之流量校正，方法為利用軟管將衝擊瓶頂部入口接到流量計，該校正用衝擊瓶應加入屆時採樣時設定之吸收液體積量，衝擊瓶樣品捕集流量初步設定為 1000 mL/min。至

3.5.2 分析模式規劃

化合物濃度分析調查流程方面，在樣品經由特殊設計之採樣設備採集後，則依各化合物之沸點、分子量、官能基以及酸\鹼性質等特性，再選擇搭配定量功能最強的 GC-FID 與 IC 等分析設備，建立十二項相關製程廢氣中各化合物最適合之偵測條件方法。

在整體分析設備調整的參數中，包括層析儀器最佳化之分離與升溫條件、適用濃度範圍，可能造成之干擾及去除方法等，最後再依據各類目標化合物個別的物化特性，建立合宜之分析方法與程序，以求得具代表性的濃度。

3.5.2.1 氣相層析儀火燄離子偵測器(GC-FID)分析方法

有機類別化合物利用安捷倫(Agilent)所生產氣相層析儀搭配火燄離子偵測器(6890 GC-FID)，進行目標分析物的分析，其中必須分析的化學物質包括製程原物料以及清洗用的溶劑。由於採集到的樣品的沸點高低皆有，因此為了縮短分離的流程與分析的時間，氣相層析儀溫度方程的設定，依沸點高低分成 2 組的分析升溫條件。

首先是高沸點化合物的分析條件，方法中載留氣體為氮氣流速為 8 mL/min，層析條件採分段式的升溫方式，考量目標分析物沸點相對較高，因此氣相層析儀(GC)烘箱(Oven)起始溫度為 60 °C 持續 0.5

min, 以 10 °C/min 速度升溫至 100 °C 持續 0.5 min, 最後再以 70 °C/min 速度升溫至 210 °C 持續 1 min, 整個分析的時間為 7.6 min。至於低沸點的化合物的升溫條件, 烘箱起始溫度為 35°C 持續 4.5 min, 以 70 °C/min 速度升溫至 105 °C 持續 0.5 min, 整個分析的時間為 6 min, 上述相關的層溫條件分別如圖 3-8 與圖 3-9 所示。至於層析管柱則選用 DB-FFAP, 管柱長 30 m, 內徑(ID)為 0.25 mm, 膜厚為 0.5 μm。

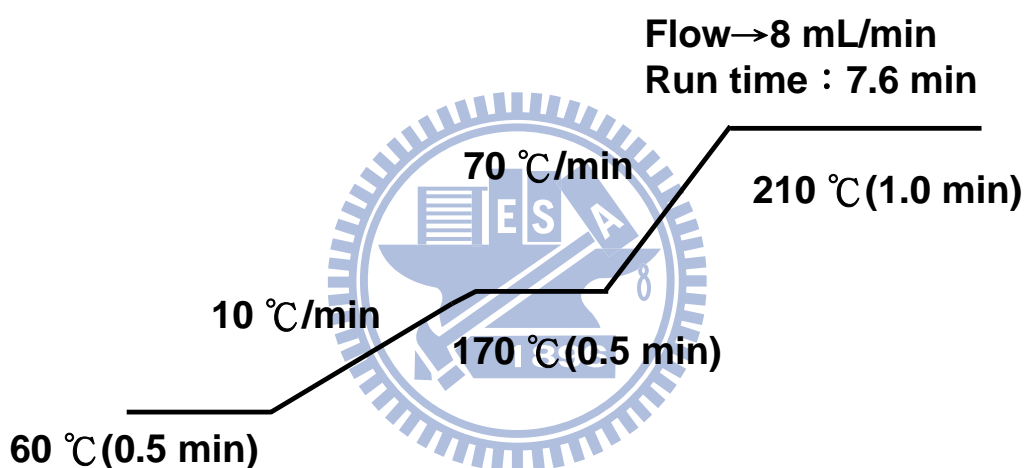


圖 3-8、高沸點化合物層析條件

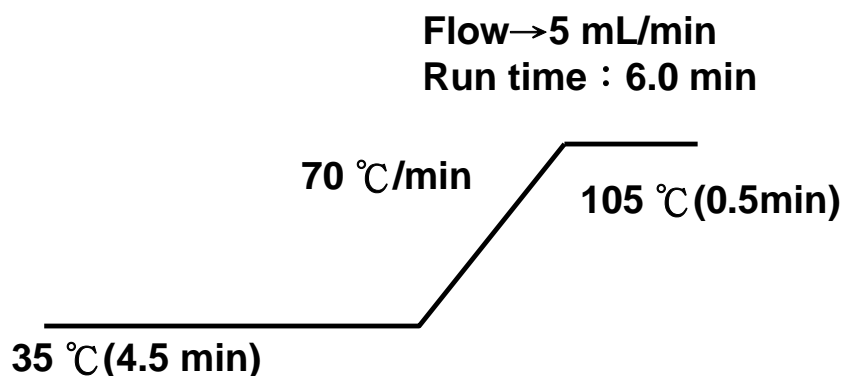


圖 3-9、低沸點化合物層析條件

3.5.2.2 離子層析儀(IC)分析方法

無機性的目標化合物則應用離子層析儀(IC)進行樣品的分析，使用之 IC 廠牌及型號分別有 DIONEX DX-100 或者是 DIONEX ICS-2000 兩種型號，選用原則是依樣品濃度高低進行儀器型號之選擇。在分析樣品以前需將確認各項性能正常，並且調整儀器各項操作參數至最適合分析樣品的狀態，由於層析管柱之溫度會影響待測物滯留時間，故層析管柱應安置於恆溫箱內保持於 30 ~ 35 °C，避免受環境因素之影響。至於分析前之準備工作如下所列：

1. 開機前

- (1) 檢查流洗液瓶蓋口是否栓緊
- (2) 除氣泡動作
- (3) 預先將抑制器潤濕
- (4) 檢查管柱管線是否接好
- (5) 檢查流洗液量是否需要重新配置

2. 開機程序

- (1) 打開氮氣鋼瓶使其壓力到達 80 Kg/cm²
- (2) 轉動氣體流量控制閥，使其流量到達 4 Psi 或 30 Kpa 壓力位子
- (3) 開啟設備之電源
- (4) 打開電腦電源使其與儀器連線



(5) 點選 IC Chromeleon 控制軟體

樣品分析之前處理則必須以 0.22 μ m 孔徑的濾膜過濾水樣，再將樣品裝入 PP 的 vial 瓶中，當樣品有冰存時則必須等待水樣回復到室溫後方可上機分析，至於分析之參數條件說明如表 3-5 所列。

表 3-5、分析之參數條件

參數條件	高濃度樣品	低濃度樣品
分析設備	DIONEX DX-100	DIONEX ICS-2000
分離管柱	CS-15	CG15 + CS15
分析時間	20 min	25 min
流洗液種類/濃度	甲烷磺酸(MSA)/11 mMol	甲烷磺酸(MSA)/2 mMol
壓力	1900 ~2000 psi	200 psi
流洗液流速	1 mL/min	0.25 mL/min

3.5.3 品保品管規範

由於各項目標化合物皆必須確實的定量，為了控制分析數據品質的準確呈現，因此在品保與品管的建立與確認上，必須依據一定的規範與流程進行。

3.5.1.3 品質系統說明

方法執行與分析時相關的品質項目則如下幾項所詳列

1. 所有品管數據應加以保存以利日後參考或查閱。
2. 在開始分析檢量線以前須先分析檢量線空白溶液。
3. 檢量線須以至少五種不同濃度的標準品製作，其線性相關係數須

大於 0.995，檢量線製備完成應即以第二來源標準品配製接近檢量線中點濃度之標準品進行分析作確認，其相對誤差值應落在 10 % 以內。

4. 檢量線查核溶液進行檢量線查核，檢量線品管樣品之準確度誤差應小於 $\pm 10\%$ ，而檢量線最低一點品管樣品之準確度誤差應小於 $\pm 25\%$ ，且檢量線之線性相關係數不得小於 0.995。
5. 每分析 10 個樣品，須以檢量線查核溶液和檢量線空白溶液進行檢量線查核。檢量線查核分析之相對誤差值應在 10 % 以內，否則必須停止分析，待問題修正後，再重新利用檢量線查核溶液進行儀器之校正查核。另外，當發現檢量線查核結果不符時，受影響樣品應利用重新製作之檢量線再次進行分析。
6. 配製檢量線濃度範圍需涵蓋待測物之濃度範圍，不可用外插法推估待測物濃度，若有特殊需求狀況，得經書面同意後為之。
7. 分析時，若樣品最高濃度已超過檢量線之線性範圍，必須稀釋或增建檢量點。
8. 配製檢量標準溶液時，僅可從標準儲備溶液中取液稀釋而得。
9. 空白分析
 - i、方法空白分析：每 10 個或每批樣品應有一個現場空白樣品，應在準備採樣器材的階段時一起準備，並與採樣流程相同，

用來確認採樣過程中是否有污染。

- ii、現場空白樣品：採樣人員將採集介質帶至現場，在採樣後於採樣地點，開封後並立即加蓋封閉；其用意是在偵測樣品於採樣後，處理運送過程及送實驗室等待分析期間，是否受到污染。分析員於測定真實樣品時，現場空白樣品之測定值僅提供為報告參考，不以為校正數據之依據。

3.5.1.4 方法偵測極限 (MDL)

方法偵測極限 (MDL) 為待測物在某一基質於 99% 之可信度下中以指定檢測方法所能測得之最低濃度；也就是待測物在某一基質中，以指定的檢測方法所能測得之最低濃度。MDL 的計算方法是參考環保署環境檢驗方法偵測極限測定指引[65] (NIEA-PA107，自 94 年 01 月 15 日起實施)。首先必須分析連續 7 個相同濃度之為了預估 MDL 的待測物樣品，計算檢量線及 7 個連續待測物樣品的測定值，接著將數據資料帶入下列方程式，以計算出 7 次測定值之標準偏差 (Standard Deviation, S)，如公式(2)所列；方法偵測極限 (MDL) 則為標準偏差值再乘上 3，如公式(3)所示。

$$S = \sqrt{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2 / n - 1} \quad (2)$$

其中：S = 標準偏差

X_i = 待測樣品之個別測定值

\bar{X} = 待測樣品測定值之平均值

n = 測定次數 (7 次)

$$MDL = S \times 3 \quad (3)$$

$$MDL = t(n-1, 1-\alpha=0.99) \times S,$$

[$t(n-1, 1-\alpha=0.99)$ 為當自由度為 $n-1$,

可信度為 99% 之 students' t value, $n=7$ 時]

針對本研究之目標化合物，分別使用 GC-FID 與 IC 兩種不同的分析設備，連續分析 7 支相同濃度的目標化合物標準樣品，7 個樣品濃度間的標準偏差需低於 $\pm 10\%$ ，在得到穩定的最低點濃度後，便可依上述的公式計算出方法偵測極限值，相關的實驗結果如表 3-6 所詳列。由 MDL 值可瞭解針對此類製程廢氣的調查評估中，不論是在進口端的高濃度或者是出口端的低濃度，皆可以經由本研究所開發的方法得到具有代表性的濃度。

表 3-6、目標化合物 MDL 測試結果

化合物濃度		添加濃度	分析結果							平均值 (Avg)	標準偏差 (SD)	MDL (3SD)	濃度單位
中文	英文		1	2	3	4	5	6	7				
丙二醇單甲基醚	1-Methoxy-2-propanol	0.919	0.944	1.015	0.982	0.982	0.943	1.010	0.993	0.979	0.031	0.093	mg/L
環戊酮	Cypentanone	0.949	0.834	0.846	0.833	0.833	0.809	0.831	0.865	0.831	0.012	0.036	
丙二醇單甲基醚酯	1-Methoxy-2-propyl acetate	0.966	0.930	0.935	0.918	0.918	0.939	0.951	0.951	0.932	0.013	0.039	
環己酮	Cyhexanone	0.944	0.949	0.956	0.946	0.946	0.945	0.929	0.931	0.945	0.009	0.027	
二甲亞砜	Dimethylsulfoxide	1.099	1.134	1.083	1.069	1.069	1.090	1.108	1.118	1.092	0.025	0.075	
正-甲基-2-吡咯酮	1-Methyl-2-pyrrolidinone	1.025	1.042	1.026	0.994	0.994	1.029	1.018	1.001	1.017	0.019	0.057	
乙二醇單丁醚	Butyldiglycol	0.948	1.035	1.034	1.012	1.012	1.024	1.010	1.029	1.021	0.011	0.033	
丙酮	Acetone	3.139	3.342	3.289	3.335	3.258	3.258	3.266	3.078	3.261	0.088	0.263	
異丙醇	Isopropyl Alcohol	3.135	3.067	3.216	3.019	3.024	3.209	3.098	3.184	3.117	0.085	0.256	
甲醇	Methanol	3.115	3.190	3.364	3.186	3.303	3.137	3.162	3.296	3.234	0.086	0.258	
乙醇胺	Monoethanolamine	116.000	116.100	115.900	114.000	116.300	116.400	116.000	115.600	115.757	0.818	2.455	µg/L
氫氧化四甲銨	Tetramethylammonium	2.040	1.926	1.976	1.926	1.926	1.926	1.926	1.977	1.941	0.024	0.073	

3.5.1.5 精密度及準確度分析

進行精密度及準確度分析時，依據 USEPA SW-846 準確度 (%)

可由下列公式計算得知：

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X}_n)^2}{n-1}} \quad (4)$$

$$\bar{X}_n = \frac{X_1 + X_2 + \dots + X_n}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n} \quad (5)$$

$$\bar{X} (\%) = \left(\frac{\bar{X}_n}{C} \pm \frac{2S}{C} \right) \times 100\% \quad (6)$$

X_i ：個別分析結果

n ：分析次數

\bar{X} ：分析結果平均值

S ：標準偏差

C ：標準樣品濃度



精密度必須要落在 25% 以內，精密度(RSD)的計算公式如下：

$$RSD(\%) = \frac{S}{\bar{X}_n} \times 100\% \quad (7)$$

使用配製的標準溶液重複分析 7 次，算其平均回收率、標準偏差，進而推算其標準偏差及準確度範圍，測試結果如表 3-7，由表中資料可發現精密度範圍由 <0.1 % 至 2.9 % 之間，至於準確度則落在 113.3 % 至 85.0 % 之間。

表 3-7、目標化合物精密度及準確度測試結果

化合物名稱		添加 濃度	分析結果							濃度單位	精密度 (%)	準確度 (%)		
中文	英文		1	2	3	4	5	6	7					
丙二醇單甲基醚	1-Methoxy-2-propanol	0.919	0.944	1.015	0.982	0.982	0.943	1.010	0.993	mg/L	2.9	113.3	99.8	
環戊酮	Cypentanone	0.949	0.834	0.846	0.833	0.833	0.809	0.831	0.865		2.0	90.1	85.0	
丙二醇單甲基醚酯	1-Methoxy-2-propyl acetate	0.966	0.930	0.935	0.918	0.918	0.939	0.951	0.951		1.5	99.2	93.8	
環己酮	Cyhexanone	0.944	0.949	0.956	0.946	0.946	0.945	0.929	0.931		1.0	102.0	98.2	
二甲亞砜	Dimethylsulfoxide	1.099	1.134	1.083	1.069	1.069	1.090	1.108	1.118		2.3	103.9	94.8	
正-甲基-2-吡咯酮	1-Methyl-2-pyrrolidinone	1.025	1.042	1.026	0.994	0.994	1.029	1.018	1.001		1.8	102.9	95.5	
乙二醇單丁醚	Butyldiglycol	0.948	1.035	1.034	1.012	1.012	1.024	1.010	1.029		1.0	110.0	105.4	
丙酮	Acetone	3.139	3.342	3.289	3.335	3.258	3.258	3.266	3.078		2.7	109.5	98.3	
異丙醇	Isopropyl Alcohol	3.135	3.067	3.216	3.019	3.024	3.209	3.098	3.184		2.7	104.9	94.0	
甲醇	Methanol	3.115	3.190	3.364	3.186	3.303	3.137	3.162	3.296		2.7	109.4	98.3	
乙醇胺	Monoethanolamine	116.000	116.100	115.900	114.000	116.300	116.400	116.000	115.600		μg/L	0.7	101.2	98.4
氫氧化四甲銨	Tetramethylammonium	2.040	1.926	1.976	1.926	1.926	1.926	1.926	1.977			1.3	97.5	92.7

第四章 結果與討論

本研究主要是針對製程廢氣中屬於高沸點、低蒸氣壓且具有黏稠性的化學物質，建立適合的採樣分析方法，進而合理的評估冷凝設備 (Condenser) 或濕式洗滌塔 (Scrubber) 對於這類化學物質之處理效能。

4.1 方法驗證

本研究所建立採樣分析方法機制，是將藉由衝擊瓶 (Impinger) 所採集的樣品，分別使用氣相層析儀搭配火燄離子偵測器 (GC-FID)，以及離子層析儀 (IC) 等分析設備進行目標化合物的分析。所有的目標化合物依個別物化特性，分別經由實驗室配製各標準品進行分析，以獲得完整的數據結果。採樣前後皆必須進行空氣採樣器流速的校正，並於採樣當下將所有採樣資訊記錄採樣記錄表中，樣品採集完畢後經收發登錄再依不同之化合物特性進行分析項目類別的分發，樣品分析前個別的分析方法必須先進行檢量線之配製與分析，經確認符合品保品管規範後再進行真實樣品的分析與定量，以計算樣品濃度與製作報告，關於本研究採樣分析之流程圖則如圖 4-1 所表示。

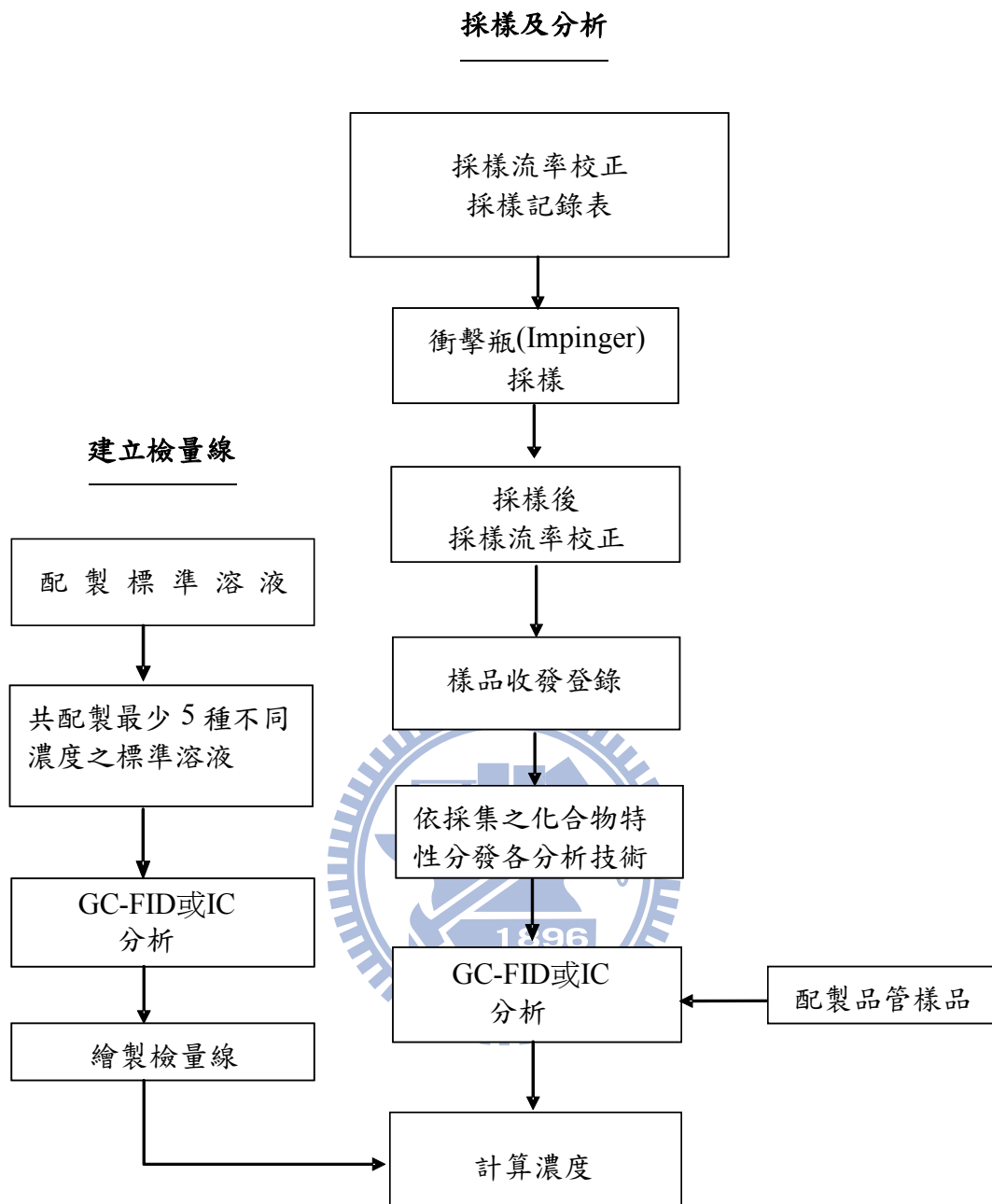


圖 4-1、採樣分析流程圖

4.1.1 檢量線建立

關於目標化合物在檢量線製備與確認部分，首先必須配製至少 5 種不同濃度之檢量線標準溶液，將波峰面積與對應之檢量線標準品的濃度作線性迴歸，得到如下之方程式

$$y = ax + b \quad (1)$$

其中 y ：儀器訊號

a ：直線的斜率(亦稱 x 的係數)

x ：濃度

b ：截距

線性迴歸相關係數 R 必須大於或等於 0.995 才能用來定量。至於檢量線初始校正確認的部份，則於完成檢量線分析後，必須以不同於檢量線來源之標準品，配製檢量線中間點濃度之檢量線初始確認標準溶液，以查核檢量線之適用性，其百分偏差應在 $\pm 10\%$ 間。若無法達到，則需重新製作檢量線。另外於每次分析時，需以檢量線中間濃度之標準溶液，注入氣相層析儀，確認檢量線之準確性，其百分偏差應在 $\pm 10\%$ 間。每隔 4 個小時或 20 個樣品至少執行一次查核樣品分析，其回收率應介於 90% 至 110% 之間。分析樣品前、高濃度樣品分析後至少執行一次空白分析，以查核是否受到污染。

依上述流程所建立之各目標化合物檢量線下限數據資料，與線性迴歸相關係數 R 值等詳細的數據結果如表 4-1 所列，至於主要目標化合物的層析圖譜則如圖 4-2 所表示。而且經與各公告方法[66]比較後，則可明顯發現相關化合物檢量下限濃度向下修正，可以針對相對較的樣品濃度進行偵測，而且不再出現偵測不到(ND)的分析結果。

表 4-1、目標化合物檢量下線濃度

項次	化合物名稱		檢量下限 (mg/L)	濃度單位	線性迴歸係數 (R)
	中文	英文			
1	丙二醇單甲基醚	1-Methoxy-2-propanol	0.4600	mg/L	0.9999
2	環戊酮	Cypentanone	0.4750		
3	丙二醇單甲基醚酯	1-Methoxy-2-propyl acetate	0.4835		
4	環己酮	Cyhexanone	0.4725		
5	二甲亞砜	Dimethylsulfoxide	1.0988		
6	正-甲基-2-吡咯酮	1-Methyl-2-pyrrolidinone	0.5130		
7	乙二醇單丁醚	Butyldiglycol	0.4745		
8	丙酮	Acetone	0.7894		
9	異丙醇	Isopropyl Alcohol	0.7834		
10	甲醇	Methanol	0.3946		
11	乙醇胺	Monoethanolamine	116.000	μg/L	0.9993
12	氫氧化四甲銨	Tetramethylammonium	1.0200		0.9996

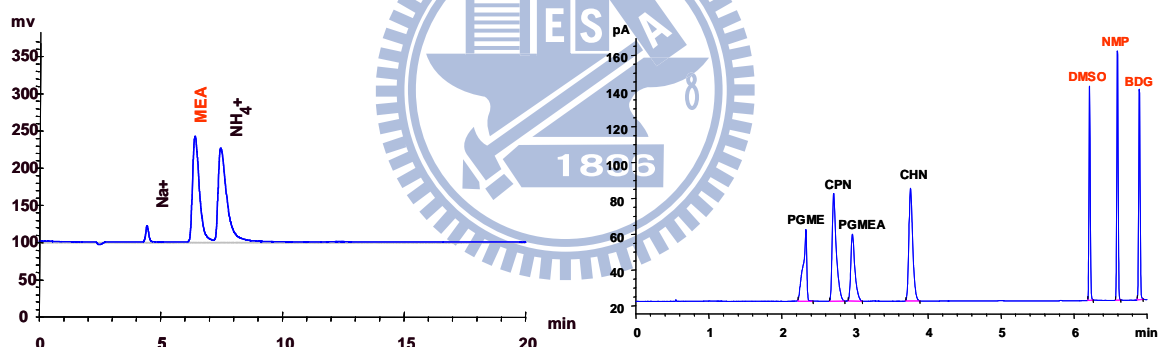


圖 4-2、目標化合物的層析圖譜

4.2 採樣效率

採樣的原理主要為採樣裝置啟動後，所抽取之氣體衝擊液面，利用溶解、反應與吸收等多方面作用來採集所要評估之物質。樣品採集時採樣效率會受到採樣當下，包括吸收液的體積量多寡、排放廢氣濃度高低、溫度高低與採樣流速大小等因素的影響，因此不一樣的環境

與條件參數有可能會對於樣品的採集結果與濃度，造成程度上不同的差異性。

首先在去光阻製程常使用的成份，如乙醇胺(MEA)、二甲亞砜(DMSO)與二乙二醇單丁醚(BDG)等化合物，不同製程廢氣中根據其化合物亨利常數高低，於衝擊瓶內被採集的效率將可能有所不同。由於化合物在氣液界面上之平衡可以亨利定律表示，通常亨利常數越低，VOCs 水溶性越佳，本研究主要是依不同製程所產生的廢氣利用衝擊瓶採樣分析，最後再依衝擊瓶編號中 #1 與 #2 之分析濃度數據，進行相關的結果討論與採樣率比較圖之製作。

由於乙醇胺(MEA)之亨利常數相對較低，也就是說其水溶性相對較佳，因此於衝擊瓶採樣之採集效率，由圖 4-3 可知編號#1 的衝擊瓶普遍皆有 95 %左右的採集率，另外圖 4-4 可以看出廢氣濃度與採樣效率也有直接的關係，但是圖中第 9 個資料點則是因為採樣當下該製程停機，以致於濃度偏低所造成採樣效率提升，所以此數據資料點數據不具代表性；二甲亞砜(DMSO)之亨利常數相對較高，因此於衝擊瓶採樣之採集效率與亨利常數相呼應，編號#1 採集效率則如圖 4-5 所示，平均大約落在 87 %左右，由圖 4-6 則可看出廢氣濃度與採樣效率之間的關係，濃度相對較高時所對應的採集效率也較高；至於二乙二醇單丁醚(BDG)為光電廠經常選用的去光阻產品主成份之一，其

中考量亨利常數對於此化合物採樣效率則如圖 4-7 所表示，由圖中也可發現編號#1 衝擊瓶的採集率範圍為 98 %至 73 %之間，另外由圖 4-8 濃度與採樣效率之關係圖也可發現濃度較高時採集效率也較高。

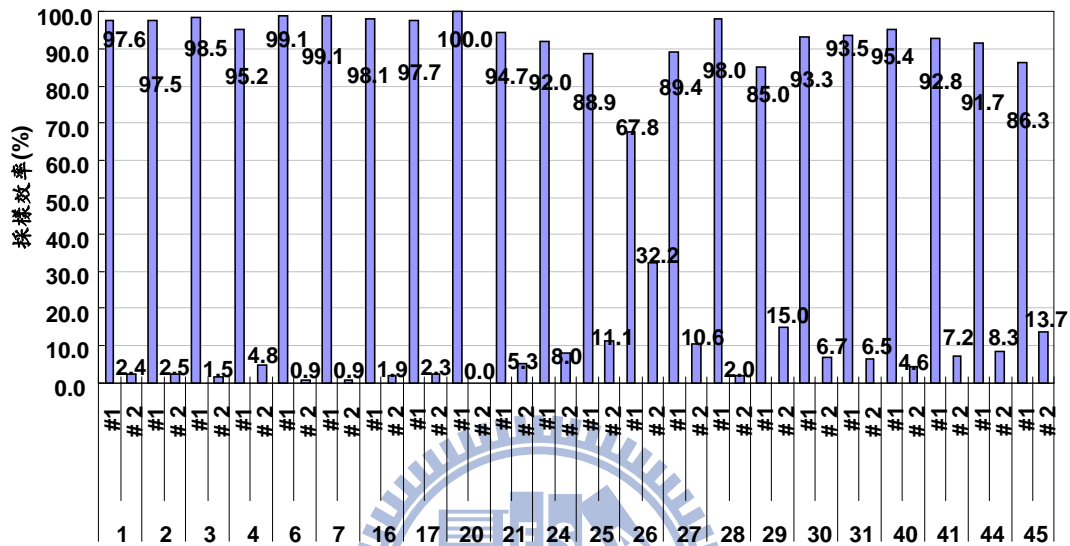


圖 4-3、乙醇胺採樣效率

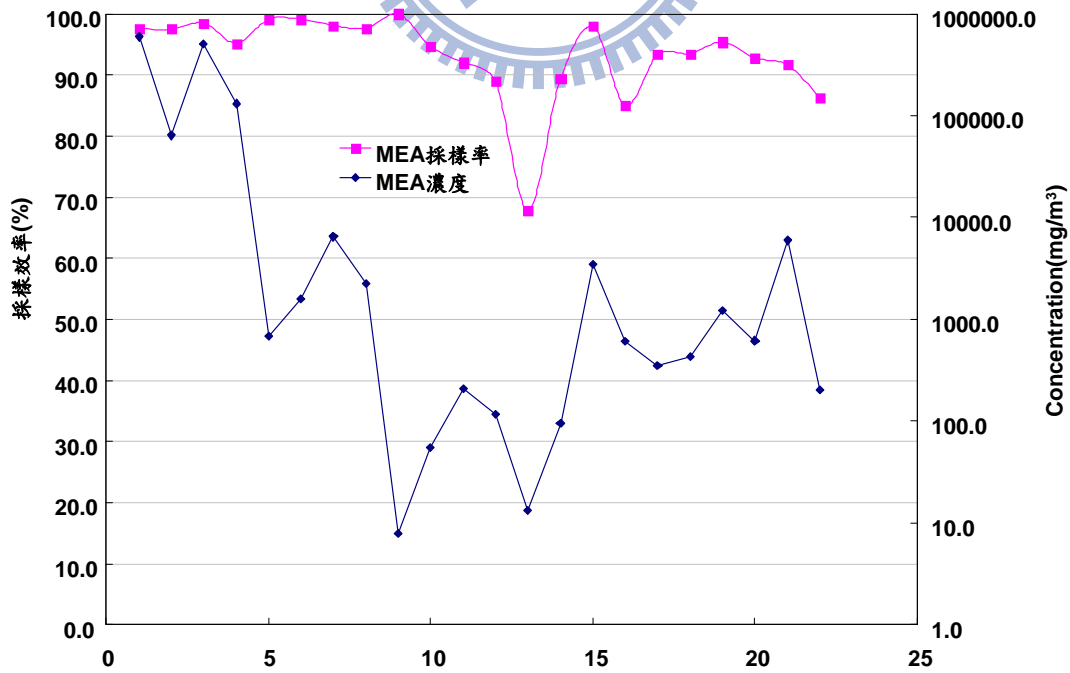


圖 4-4、乙醇胺廢氣濃度與採樣效率關係圖

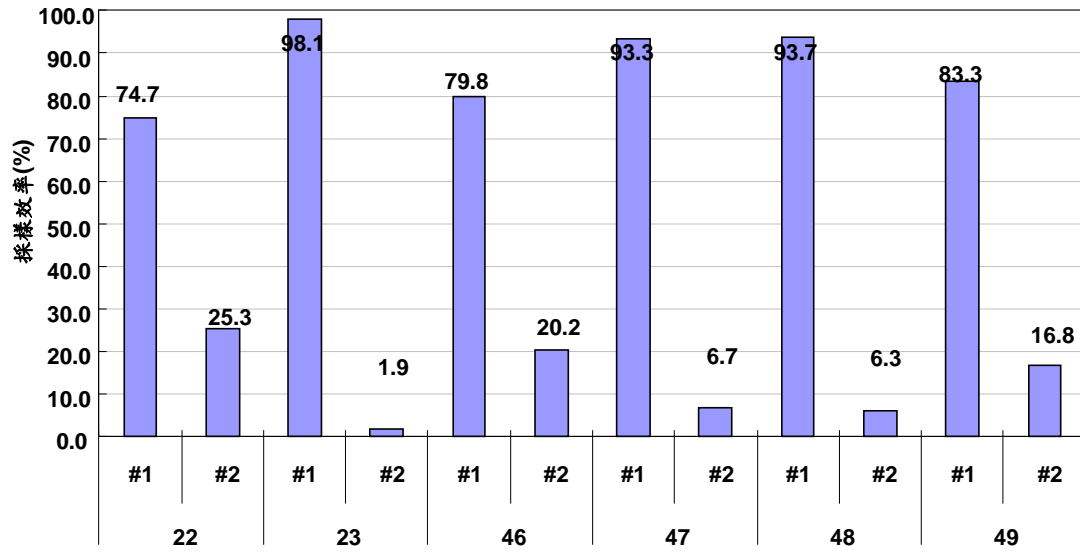


圖 4-5、二甲亞砷採樣效率

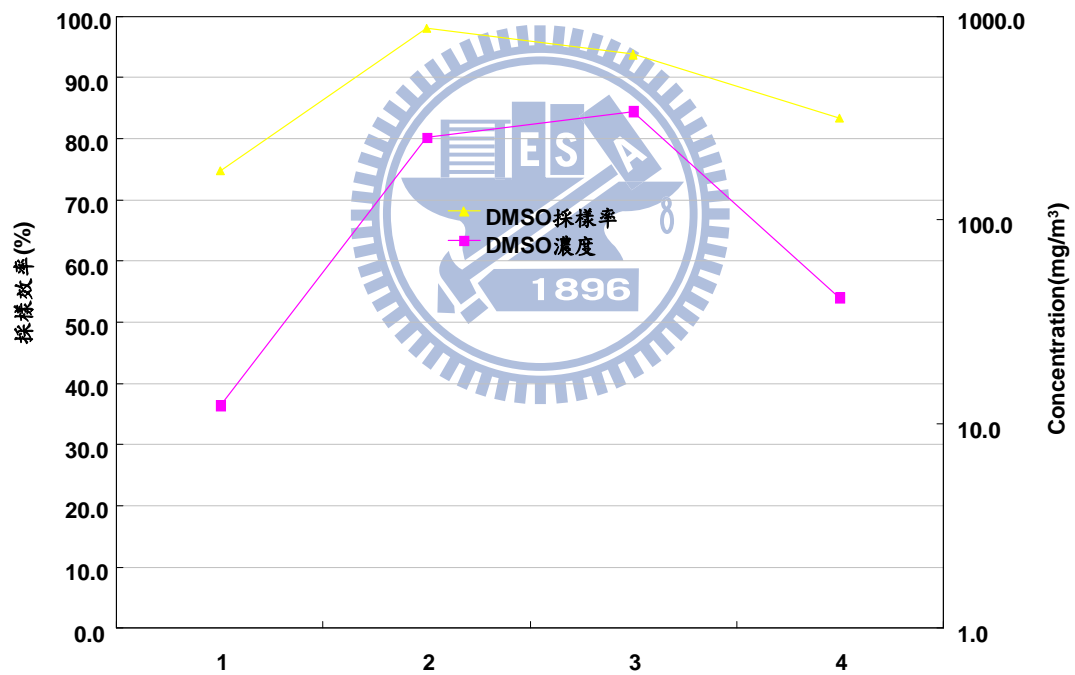


圖 4-6、二甲亞砷廢氣濃度與採樣效率關係圖

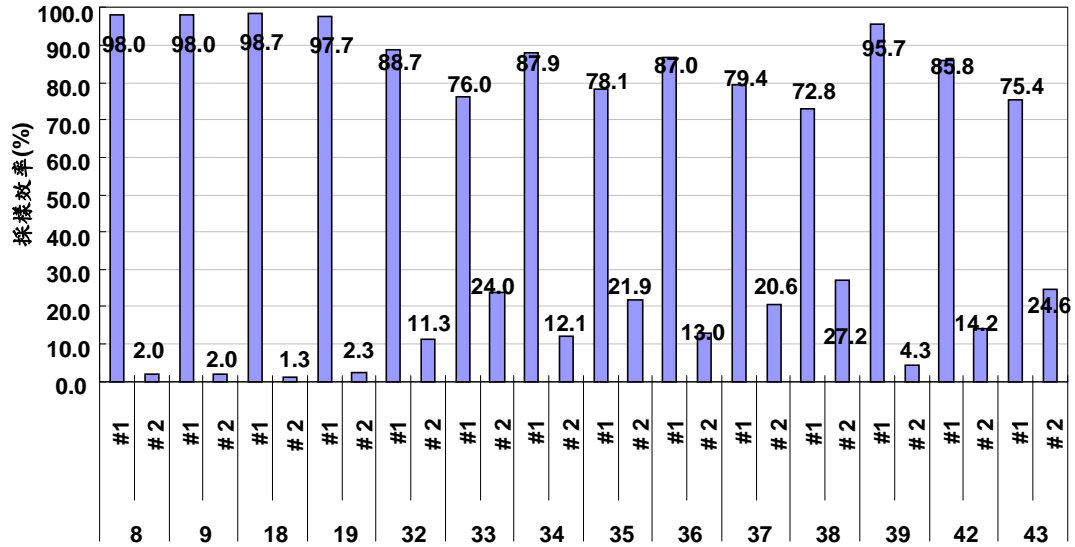


圖 4-7、二乙二醇單丁醚採樣效率

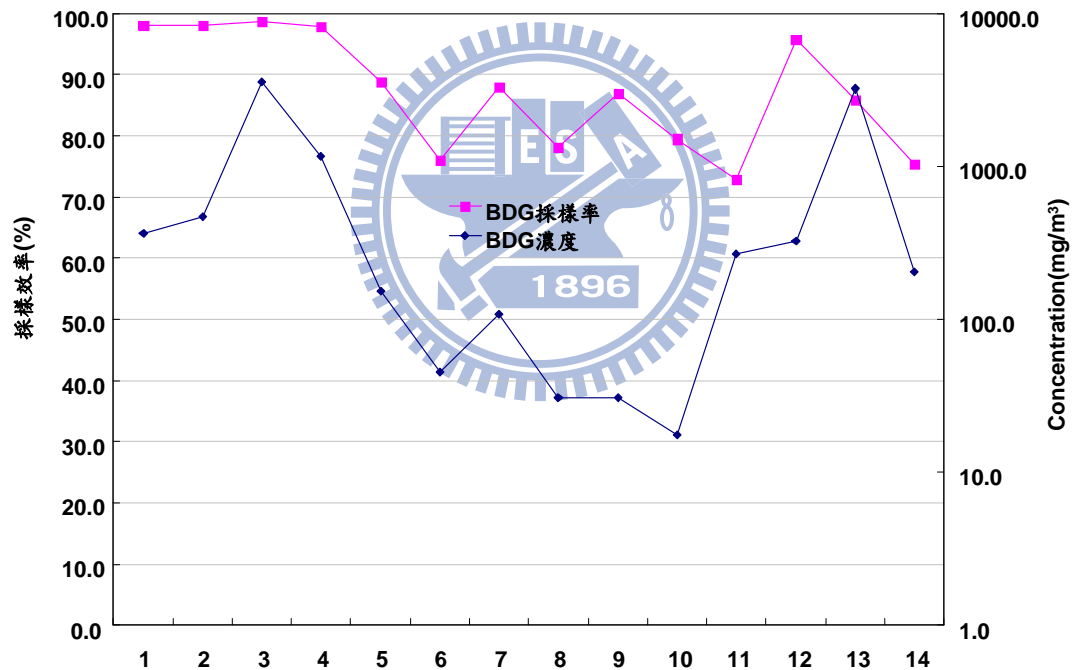


圖 4-8、二乙二醇單丁醚廢氣濃度與採樣效率關係圖

光阻塗佈製程所使用的稀釋劑成份，大部分為丙二醇單甲基醚 (PGME)與丙二醇單甲基醚酯(PGMEA)，針對這 2 種化合物在衝擊瓶中被採集的效率，以分析濃度之數據做圖，由圖 4-9 可發現衝擊瓶編

號#1 的補集效率範圍為 86 %至高於 99 %之間。至於 PGME 與 PGMEA 等化合物於實廠之採集效率相對較高的狀況，經推判其中之相關因素，可能原因為此類別成份(如 PGME 與 PGMEA 等化合物)的採集為本研究中後期，採樣設備經過不斷的改良與測試，因此相較之下具有採集效率相對較高的結果。

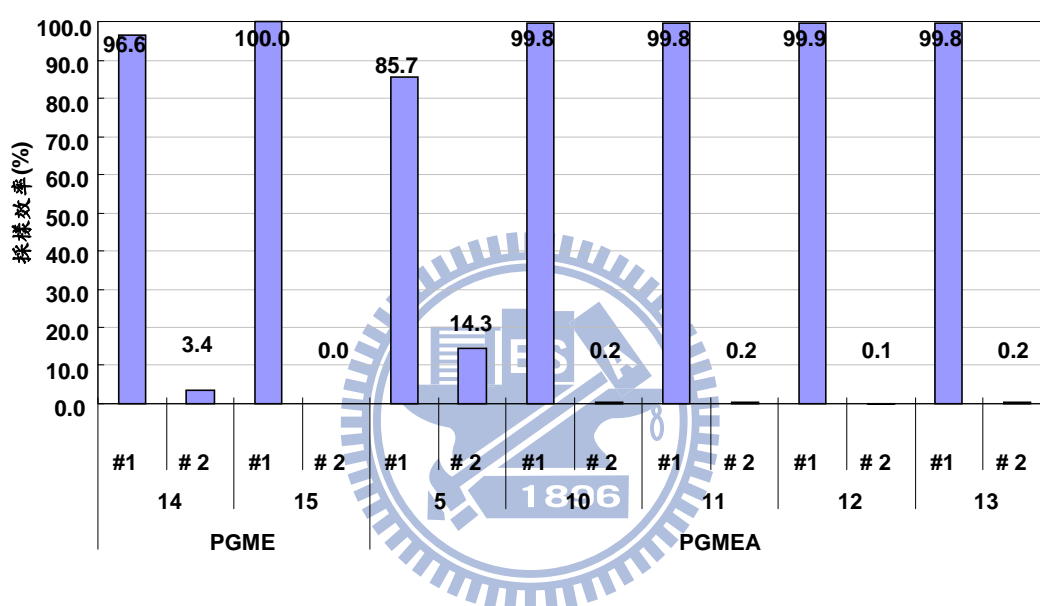


圖 4-9、光阻稀釋劑採樣效率

依據採集之化合物種類與特性，理論上應該以水溶性相對較佳之製程廢氣所得到之採樣率為高，但是可能因為此方法於建立之初，所使用的衝擊瓶吸收液體積與容量相對比較少，化合物於吸收溶液中的滯留時間不足，因此於採集時可能造成吸收液的體積量無法及時吸附所有之化合物，另外也可能受到採樣當下吸收液的體積量多寡、廢氣濃度高低、溫度高低與採樣流速大小等條件參數不同的影響，進而影

響樣品採集時之補集率。

最後匯整與分析研究期間採樣率計算結果可發現，本研究的目標化合物於衝擊瓶採樣，大部分皆有 90 %以上的採集效率。經由相關採樣的資訊推判，其中採樣率相對較低之相關因素，除了該化合物於採集時之濃度可能相對較低以外，也可能因為此方法於建立之初，所使用的衝擊瓶吸收液體積與容量相對比較少，因此於採集時可能造成吸收液的體積量無法及時吸附所有之化合物，進而影響樣品採集時之補集率，另外於研究初期採樣流速的配置上，如果流速不適當也可能因為流量過大，而造成化合物於吸收液中之滯留時間太短，進而發生採樣率偏低的狀況。

最後樣品濃度的計算則是取編號#1 與#2 之衝擊瓶內之吸收液分別上機分析，將 2 瓶吸收液測定所得之待測物質量 (mg 或 μg)，各別除上採樣之空氣總體積，即得#1 與#2 吸收液中待測物之濃度。最後濃度計算則是將編號#1 與#2 所測得之待測物濃度相加計算，便可以得出該次採樣分析之濃度結果。

4.3 實廠調查結果

本研究所建立之採樣技術與模式，也進行實廠處理設備濃度以及削減率實務調查評估，至於產業別大約區分成半導體與光電產業高、

低不同濃度，由於目前相關的污染控制設備所應用的部份，主要目標項目為處理光阻塗佈(Coating)與去光阻(Stripping)兩種製程的廢氣，因此實廠調查所採集與分析的重點，也鎖定在高沸點的目標化合物上。研究期間除了進行實廠各別目標化合物的採樣分析以外，也加入行政院環境保護署公告認可之化學需氧量測定(Chemical Oxygen Demand, COD) [67]方法，希望藉以評估樣品中有機物與 COD 之間的相關性，以及此項輔助檢測對於結果呈現上的適用性。

4.3.1 各產業化合物採樣分析結果

依據相關實廠測試調查所獲得的數據資料可明顯的判別，由於光電製造業因為產品尺寸相對較大，因此光阻塗佈所使用的稀釋劑，以及去光阻液等類別的化學原物料用量大，相對所產生的廢氣濃度也高，至於各產業不同製程所產生的廢氣濃度比例高低之比較圖如圖 4-10 所列，圖內 X 軸所列之 S1-S17(Sampling 1-Sampling17)則為本研究實廠採樣編號，由圖中也確實看出光電產業所測得之濃度比例相對較高。

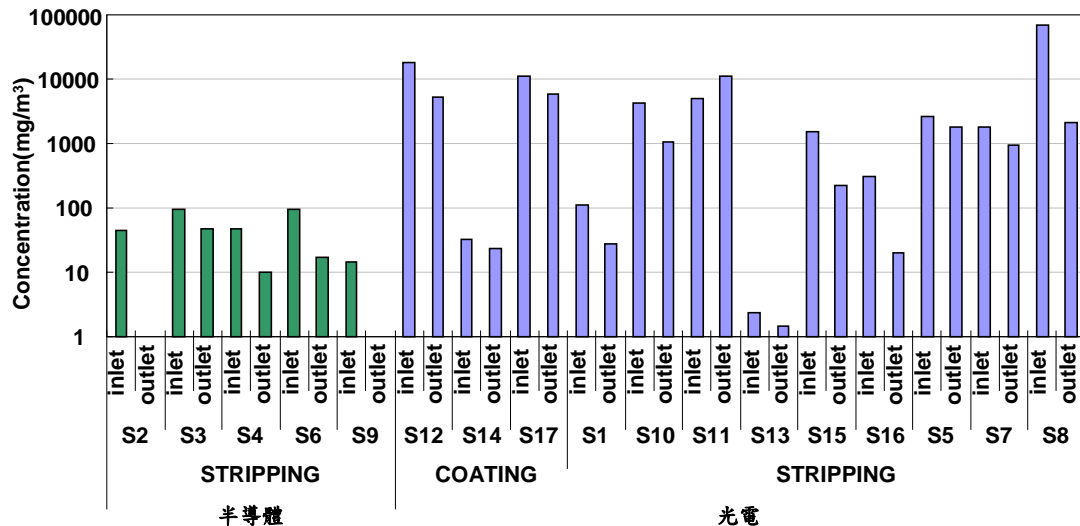


圖 4-10、各產業不同製程濃度比較

4.3.1.1 半導體產業調查結果

在半導體製造業關於去光阻製程，現階段於實廠調查經驗中大部分使用的去光阻產品主要系列為 ACT690 或 ACT690C，此系列產品所含主要成份包含有乙醇胺(Monoethanolamine, MEA)、二甲亞砜(Dimethylsulfoxide, DMSO)等化學物質，其中 MEA 的調查濃度由 7.0 mg/m³ 至 88.9 mg/m³ 之間，至於 DMSO 濃度範圍則落在 0.9 mg/m³ 至 38.4 mg/m³ 之間，由圖 4-11 可以瞭解此產業所產生的廢氣經控制設備處理前/後所得到的相關數據資料。各處理設備對於去光阻製程廢氣濃度削減率，其中圖 4-12 為乙醇胺(MEA)廢氣濃度削減率之比較，削減率範圍落在 48 %至高於 99 %之間，圖 4-13 則為二甲亞砜(DMSO) 廢氣濃度削減率之比較，削減率範圍則落在 28 %至高於 99 %之間。

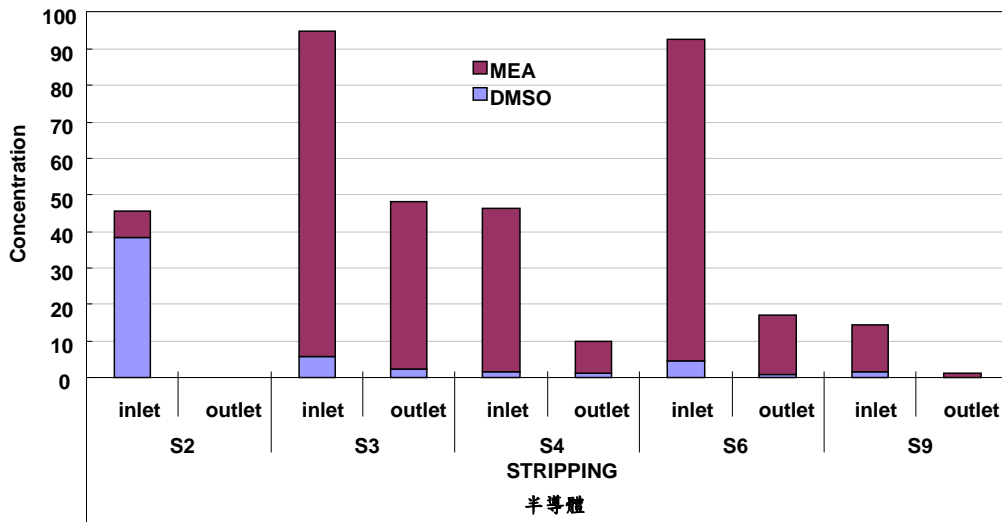


圖 4-11、半導體業去光阻製程廢氣濃度比較

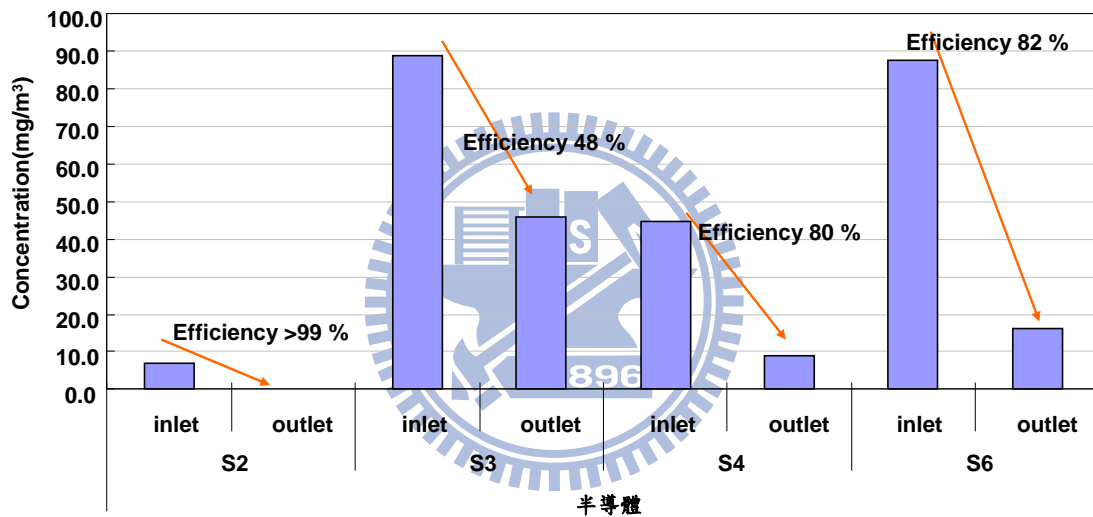


圖 4-12、半導體乙醇胺廢氣濃度削減率比較

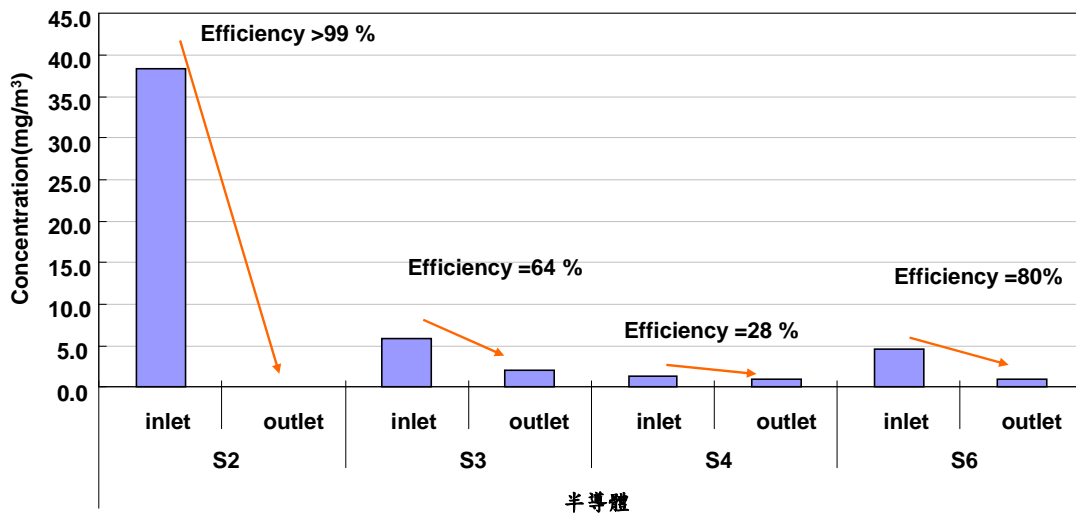


圖 4-13、半導體二甲亞砷廢氣濃度削減率比較

4.3.1.2 光電產業化合物調查結果

光電製造業的部分，因為產品尺寸相對較大，因此製程上化學原物料用量大，相對所產生的廢氣濃度也高，主要進行測試的製程種類為光阻塗佈製程與光阻製程兩種。此產業普遍常用的去光阻產品為 TOK 106、N 300 與 N 321 等系列產品，這些產品所含主要原物料為二甲亞砜 (Dimethylsulfoxide, DMSO)、二乙二醇單丁醚 (Butyldiglycol, BDG) 以及乙醇胺 (Monoethanolamine, MEA) 等化學物質。至於光阻稀釋劑常見的為 OK73 或 EBR7030 等產品，其中主要成份分別為丙二醇單甲基醚 (PGME) 與丙二醇單甲基醚酯 (PGMEA) 這兩種化學物質。其中 MEA 的調查濃度由 7.9 mg/m^3 至 69024.1 mg/m^3 之間，至於 DMSO 濃度範圍則落在 12.4 mg/m^3 至 252.7 mg/m^3 之間，BDG 的調查濃度則由 28.0 mg/m^3 至 2347.7 mg/m^3 之間，至於光阻稀釋劑成份中之 PGME 濃度範圍為 16.1 mg/m^3 至 32.3 mg/m^3 ，PGMEA 的調查濃度則由 5848.3 mg/m^3 至 18322.6 mg/m^3 之間。

由圖 4-14 濃度比較可以瞭解在光電業這些相對高沸點的製程廢氣濃度高低之差異性，如果進一步將製程類別進行區分後，圖 4-15 為光阻塗佈製程所產生的廢氣濃度比較圖，測得的結果以 PGMEA 濃度相對較高，圖 4-16 則為去光阻製程廢氣經過本研究所建立之採樣分析模式所得到之濃度比較圖，圖中的異丙醇 (IPA) 基本上為去光阻

後所使用的清洗溶劑，由於此製程會重覆好幾次，因此造成廢氣中會發現上一個流程中所使用的製程原物料。

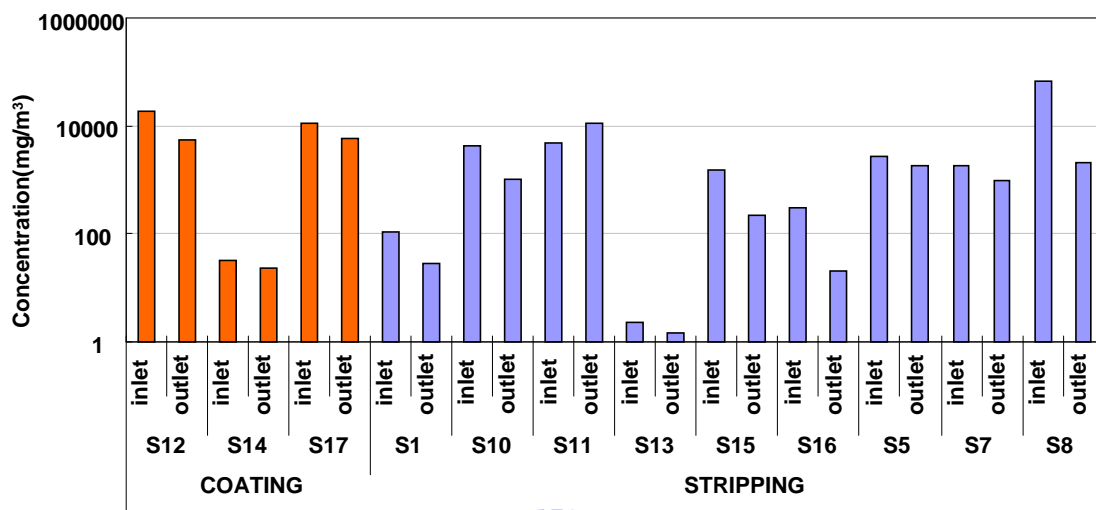


圖 4-14、光電業高沸點製程廢氣濃度比較

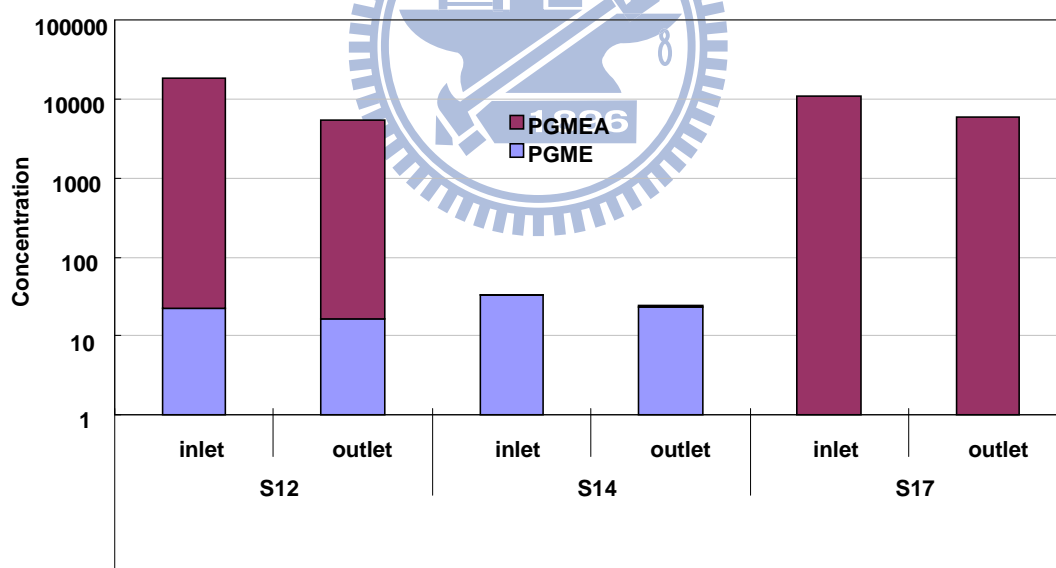


圖 4-15、光電業光阻塗佈製程廢氣濃度比較

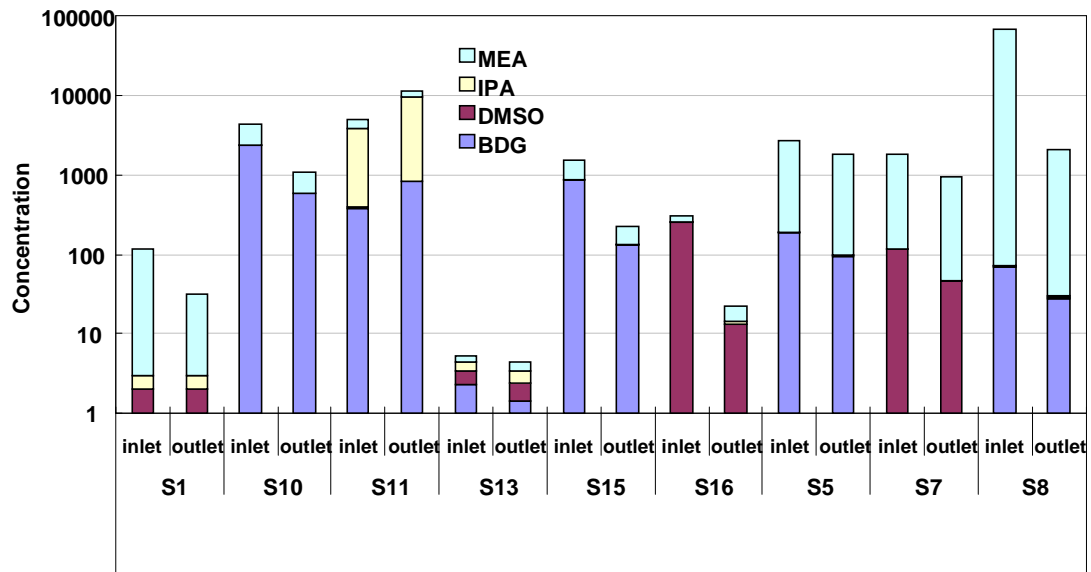


圖 4-16、光電業去光阻製程廢氣濃度比較

各處理設備對於去光阻製程廢氣濃度削減率，其中圖 4-17 為乙醇胺(MEA)廢氣濃度削減率之比較，削減率範圍落在 32 %至 97 %之間，圖 4-18 則為二甲亞砜(DMSO) 廢氣濃度削減率之比較，削減率範圍則落在 61 %至高於 95 %之間，光電業常用的去光阻液成份乙二醇單丁醚(BDG)其削減率之比較則如圖 4-19 所示，削減率範圍則落在 49 %至高於 85 %之間。

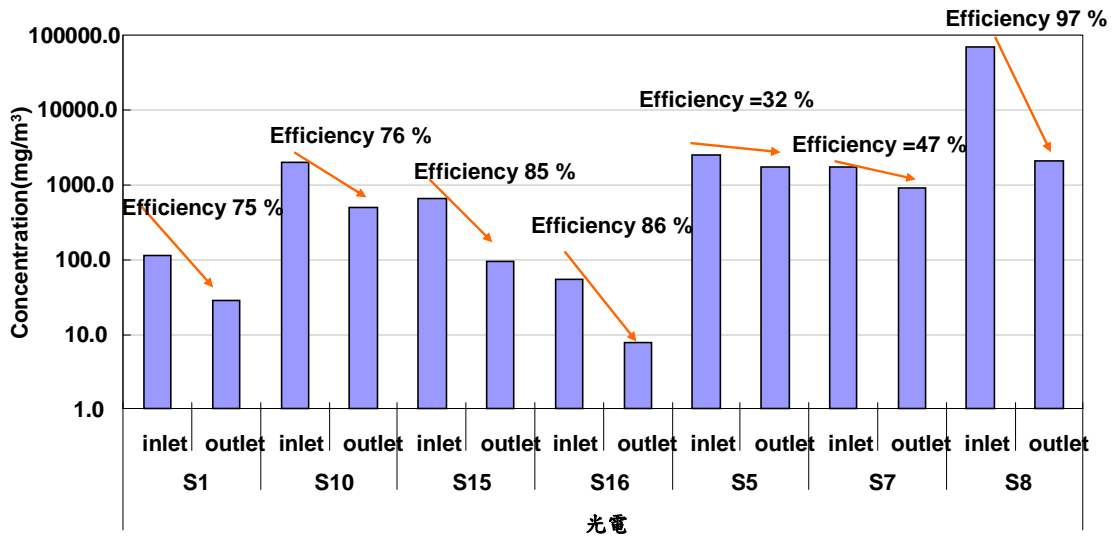


圖 4-17、光電業乙醇胺廢氣濃度削減率比較

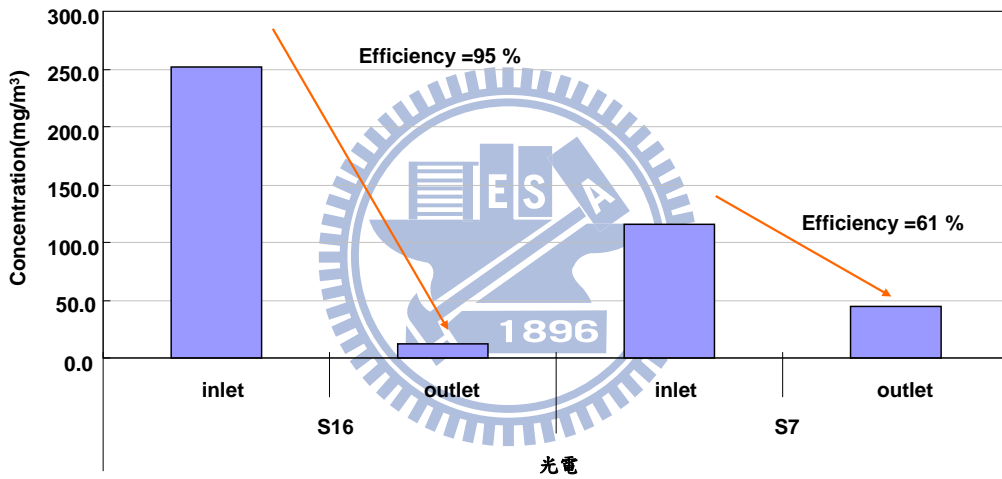


圖 4-18、光電業二甲亞砷廢氣濃度削減率比較

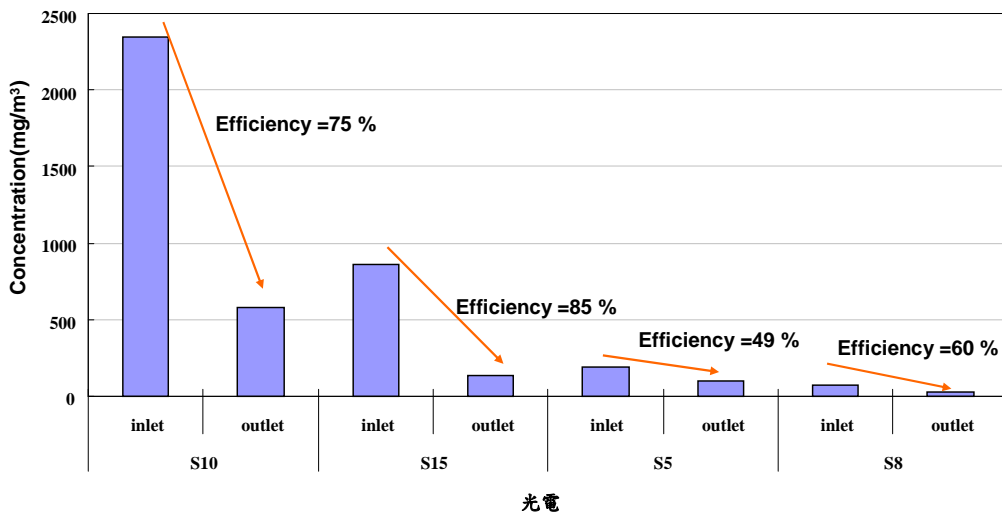


圖 4-19、光電業二乙二醇單丁醚廢氣濃度削減率比較

在光阻塗佈製程中的光阻稀釋劑可以利用手提直讀式光離子化偵測器 (Photoionization Detector, PID) 進行濃度趨勢的評估，以確認在採樣期間收集到的污染物為一具有代表性樣品。由於為了有效的採集到實際排放之化學物質，所以在採樣的模式上，搭配了攜帶式直讀式光離子監測器(PID)進行現場濃度變化之趨勢監測，由時間與總揮發性有機物(TVOC)濃度所做的趨勢圖可清楚看出廢氣排放的循環間隔，初步的瞭解廢氣排放的趨勢變化後，確認可以收集到具有代表性樣品的氣態污染物時，再利用衝擊瓶採集樣品，最後將樣品依其特性分別運用 GC-FID 與 IC 進行濃度的調查。另外應用 PID 在採樣現場的即時監測，也可以在採樣當下初步瞭解處理設備進出口端濃度差異程度，不同的採樣點所監測之濃度趨勢圖分別如圖 4-20 與圖 4-21 所示，由圖中除了可看出進出口端 TVOC 濃度高低之區別外，也可以發現不同機檯廢氣排放的循環間隔模式稍有不同，因此搭配此項線上直讀之設備可以協助確認樣品之代表性。

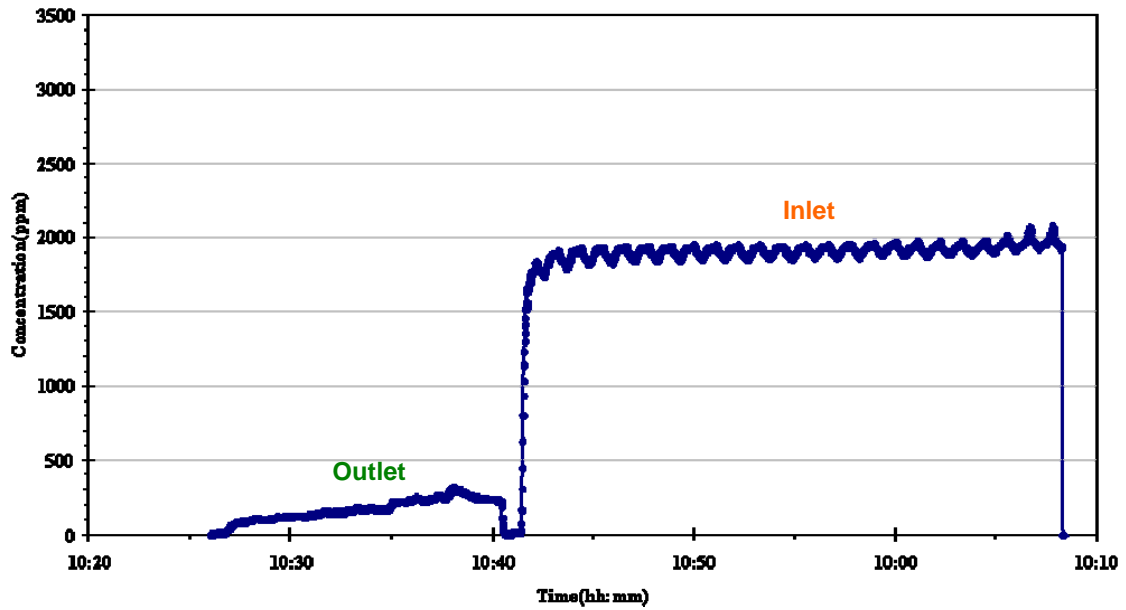


圖 4-20、TVOC 濃度變化趨勢圖-1

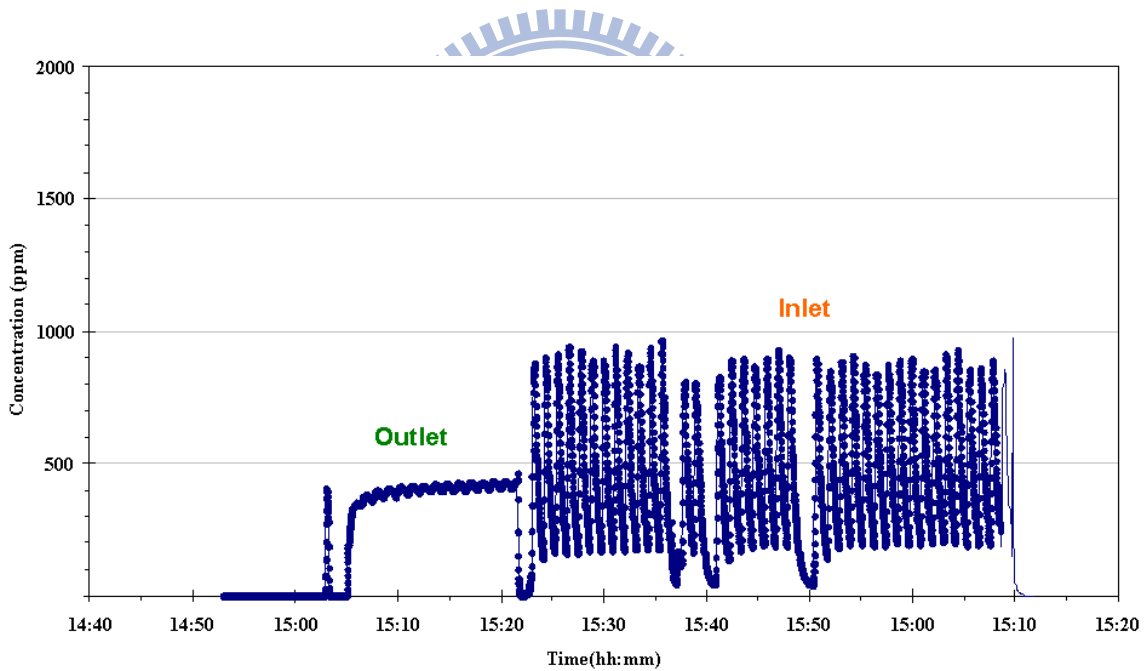


圖 4-21、TVOC 濃度變化趨勢圖-2

至於各處理設備對於光阻塗佈製程廢氣濃度削減率之實廠測試案例則如圖 4-22 所列，削減率範圍落在 28 %至 71 %之間，此類製程廢氣主要是應用冷凝式之控制設備進行濃度削減，削減效能之差異

可能來自於不同設備設計之條件參數。

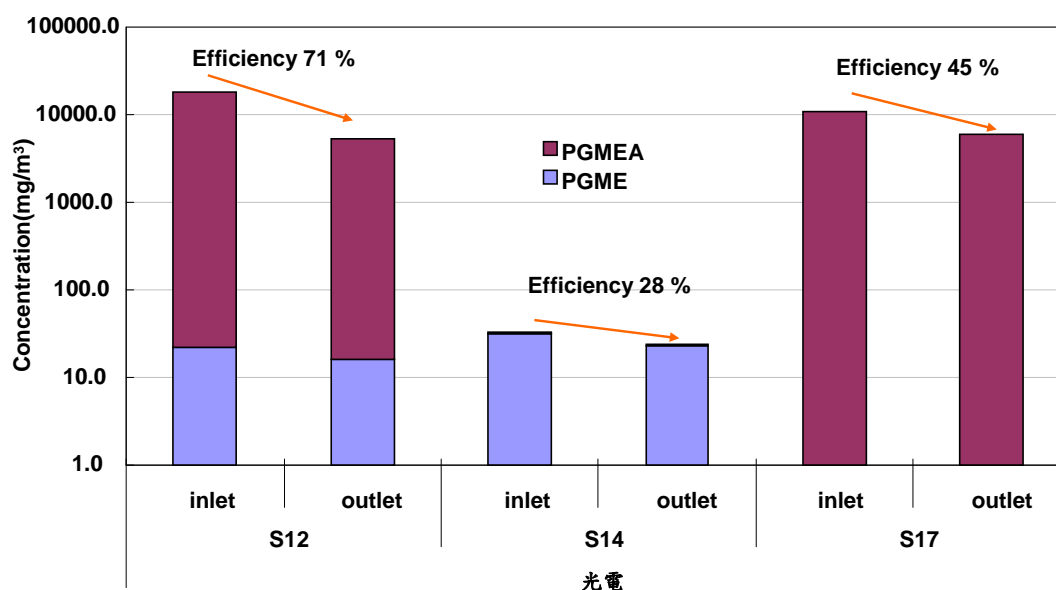


圖 4-22、光電業光阻稀釋劑廢氣濃度削減率比較

依據國際半導體設備暨材料協會(Semiconductor Equipment and Materials International, SEMI)對於無塵室空氣品質所建議的標準，MEA 主要是被歸類為鹼(Bases, Class MB)的範疇，因為此化合物為含有氮元素的化學物質，所以可能會產生氨氣(NH₃)之副產物[68]，至於相關趨勢圖則如圖 4-23 所示，圖中包括了不同控制設備進口端(Inlet)與出口端(Outlet)的濃度，由於 NH₃ 屬於易揮發之氣體，因此濃度似乎無法被冷凝處理設備去除，所以圖中編號 3 在處理設備前後端，MEA 濃度具有明顯之削減效率，但是 NH₃ 之濃度卻沒有削減的效果。

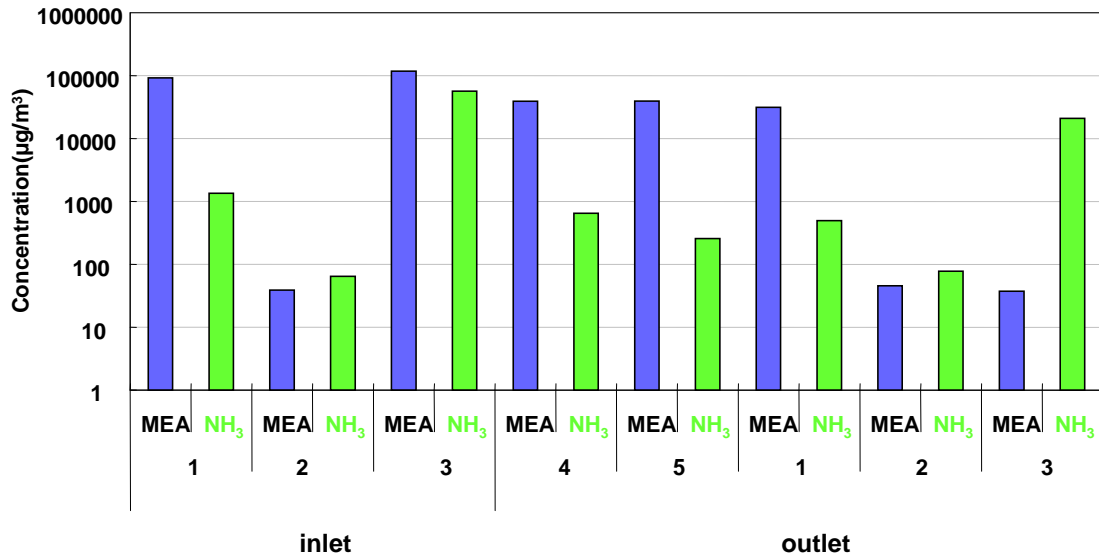


圖 4-23、MEA&NH₃ 濃度相關性比較

利用迴歸模式來瞭解 MEA 與 NH₃ 之間濃度的相關性，當以 MEA 濃度為 X 軸，NH₃ 濃度為 Y 軸作線性迴歸之關係圖如圖 4-24 所示，由濃度資料進行線性迴歸所求得之 R² 值為 0.35，因此由數據上看起來相關性並不大，主要影響的原因應該是在出口端(Outlet)所分析到的高濃度 NH₃，由於 NH₃ 易揮發的特性使得冷凝的效果有限，因此與該出口端的 MEA 濃度比例上差異甚大，若將出口端編號 3 之採樣點數據剔除，再加上數據中有濃度非常高的資料點，因此是應用指數趨勢線來進行驟增資料值之迴歸作圖，可發現迴歸之關係圖則如圖 4-25 所示，進行指數迴歸所求得之 R² 值為 0.85，因此依據作圖結果發現 MEA 與 NH₃ 之間濃度似乎仍呈現出某些程度上的相關趨勢。

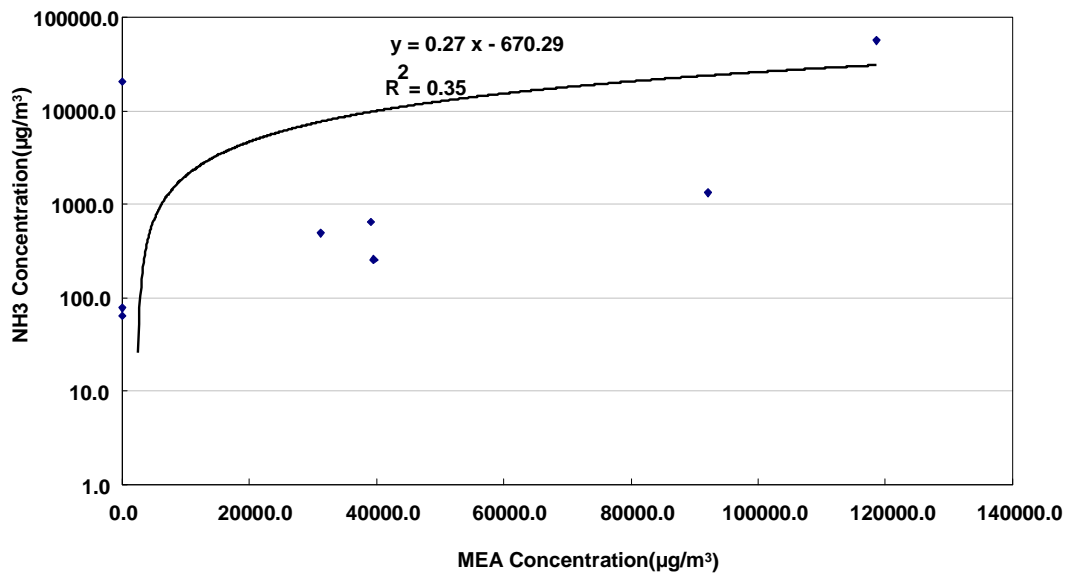


圖 4-24、MEA&NH₃ 濃度線性迴歸關係圖

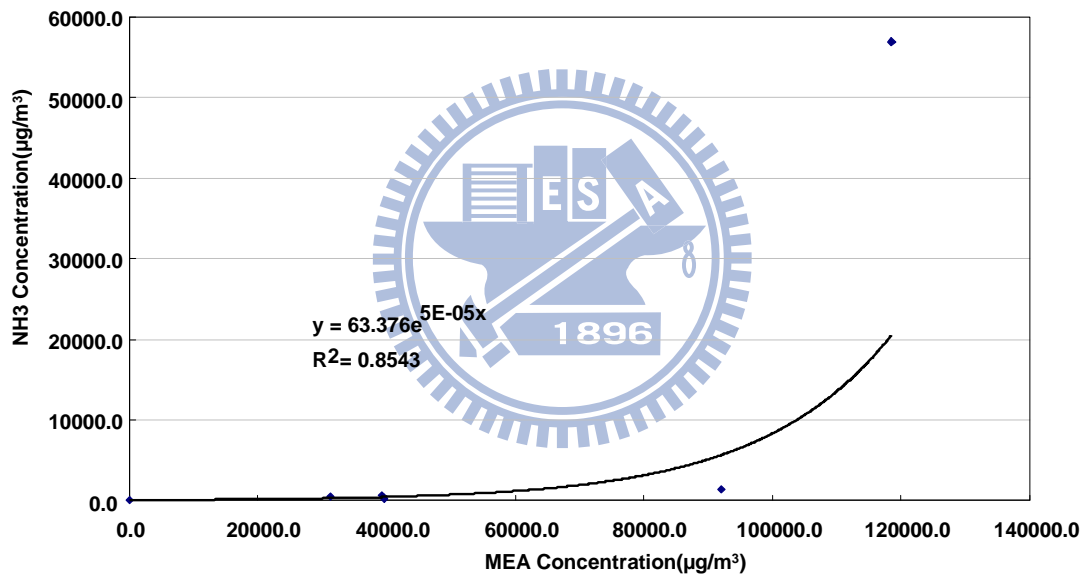


圖 4-25、MEA&NH₃ 濃度指數迴歸關係圖

雖然兩者之間濃度因為經過溫度、除霧器其他去除的參數，但是由於 NH₃ 易揮發的特性可能產生對整體濃度削減效率的影響，導致處理低濃度去光阻製程廢氣時，影響冷凝器或冷凝吸收器總去除效率評估，所以在評估的時候除了針對 MEA 調查之外，也必須考量 NH₃ 所造成的影響。

4.3.2 化學需氧量 (COD)分析結果

水中有機物檢測方法有生化需氧量測定(Biochemical Oxygen Demand, BOD₅) [69]、化學需氧量測定(Chemical Oxygen Demand, COD)以及總有機碳測定(Total Organic Carbon, TOC) [70]。其中化學需氧量與總有機碳測定是水中有機物污染最常用的指標之一，因此本研究於實廠測試時也加入 COD 相關的測試，至於測試的結果則如表 4-2 所詳列。但由於測試的樣品數量有限，相對之代表性可能有待評估，另外也有相關文獻指出以 COD 的測試模式，並不適用於含有 DMSO 以及 TMAH 削減指標的應用上[71]，因此除了可以運用 COD 的測試項目以外，也建議可以考慮加入 TOC 的測試，此類測試項目對於本研究的評估，也許不失為一項輔助的調查結果呈現。

表 4-2、COD 調查資料

項次	分析結果(mg/L)		削減率 (%)
	入口端	出口端	
1	38	7	82
2	532	25	95
3	7	2	71

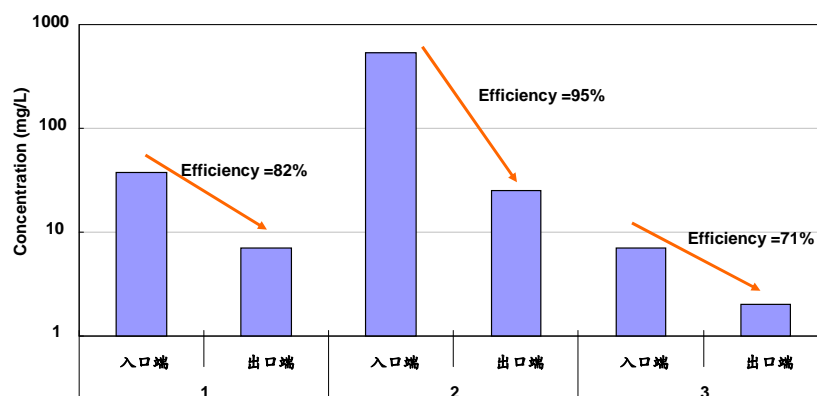
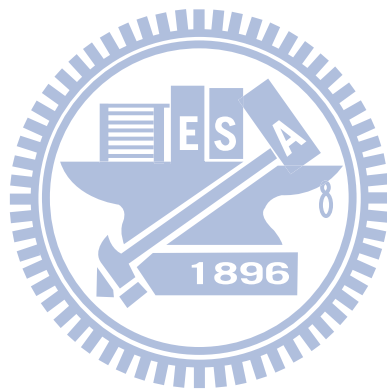


圖 4-26、COD 濃度削減率比較



4.4 調查結果討論

本研究所開發的採樣分析模式，主要是解決高沸點的製程廢氣在以往的檢測上，無法被採樣與分析的窘境。根據本研究實廠採樣的數據結果可瞭解，主要的製程廢氣其採樣效率大部分皆有 80 %至 95 % 左右，因此除瞭解決在樣品採集的困境與分析儀器被嚴重污染的問題外，也經由此技術還原高沸點化合物的真實濃度，也確實掌握了冷凝器或冷凝吸收器設備(Condenser)與洗滌塔設備(Scrubber)之濃度削減率的狀況。

經由本研究一系列的調查評估之後，在冷凝器或冷凝吸收器(Condenser)與濕式洗滌塔(Scrubber)等控制設備，針對處理高沸點且易溶於水的廢氣成份資訊掌握方面，已經有相當程度瞭解。化合物種類包括半導體與光電業常見的乙醇胺(MEA)、二甲亞砜(DMSO) 與二乙二醇單丁醚(BDG)等去光阻液成份，以及光阻稀釋劑中的丙二醇單甲基醚(PGME)與丙二醇單甲基醚酯(PGMEA)等化學物質。另外依產業別也可發現光電業所排放之廢氣濃度明顯高於半導體製造業，所以採樣模式上也可以因不同濃度做區別配置。

本研究所建立的採樣分析模式，進行了多家實廠對於高沸點處理設備濃度削減率的調查評估，以目前現有整合的相關數據資料，也確實瞭解雖然半導體製造業製程的變化相對快，且使用的原物料複雜繁

多，但是由於光電產業製程原物料使用量比半導體製造業來得大，因此所產生之廢氣濃度初步估算約略為半導體製造業之數百倍至千倍左右，而且廢氣中所含高沸點化合物也相對比較多，所以在冷凝或洗滌設備濃度削減率部份，大約可區分成半導體與光電產業高/低不同濃度。目前可以確實的掌握高沸點廢氣的濃度與種類外，表 4-3 所列為目前現有整合的相關數據資料，可以看出不同製程廢氣濃度削減效率，雖然廢氣削減率理論上可能與進口端濃度高低有關，但是由多次的採樣經驗上瞭解，若出口端採樣點位置太靠近冷凝設備時，在採集當下可能會將冷凝下來之廢液抽至採樣器內，影響到出口端樣品濃度，進而造成整體去除效率結果下降，另一個重要之影響因素不外乎是各設備商自家處理設備參數條件之設計不同所致。

表 4-3、不同產業各製程廢氣濃度削減率

產業別	代稱	化合物	削減率(%)
半導體	S2	DMSO	>99
		MEA	>99
	S3	DMSO	64
		MEA	48
	S4	DMSO	28
		MEA	80
S6	DMSO	80	
	MEA	82	
光電	S1	MEA	75
	S10	BDG	75
		MEA	76
	S12	PGME	28
		PGMEA	71
	S13	BDG	38
	S14	PGME	28
	S15	BDG	85
		MEA	85
	S16	DMSO	95
		MEA	86
	S17	PGMEA	45
	S5	BDG	49
		MEA	32
S7	DMSO	61	
	MEA	47	
S8	BDG	60	
	MEA	97	

因此本研究希望除了開發出可以確實採集與分析高沸點製程廢氣外，採樣的手法與規劃透過經驗上累積，再加上與後續與設備中冷凝系統內，所包含之溫度高低、風量大小與冰水流量等相關機械設定做整合，對這類高沸點高黏稠性的處理設備削減效率，有更確實且更全面性的模式。依據本研究針對冷凝與洗滌設備削減效能之影響因素

所匯整的相關資料請參閱表 4-4 所列，由表中廢氣濃度雖然可能會影響控制設備之削減效能，但是採樣與分析方法之適切性也將是決定樣品真實濃度之重點，至於採樣點的設置也會影響進出口廢氣濃度之代表性。至於空氣污染控制設備自裝設至達成廢氣削減處理效率完整之評估，則整理成圖 4-27 之魚骨圖所示，圖中包含了各種不同類型之控制設備，其中也囊括了本研究所評估之冷凝設備與濕式洗滌塔等設備，而這些處理設備也普遍的裝設於各類產業中，因此針對不同處理設備必須去除或削減之製程廢氣，應用適合的採樣分析方法以提供確切且具代表性之濃度值，如此才能提供控制設備參數條件改善，與真正釐清控制設備對廢氣的去除效能。



表 4-4、冷凝與洗滌設備調查流程

處理設備	調查資料	調查模式	備註
	廢氣排放濃度對效率的影響	必須依據廢氣真實濃度訂定濃度削減效率規範	1. 濃度 5000 ppm ~10000 ppm 之去除效率範圍約在 50 %至 85 % 2. 濃度大於 10000 ppm，去除效率應可達到 90 %以上
冷凝與洗滌設備	樣品採集方式造成濃度失真	1. 選擇合適採樣分析技術與設備 2. 必須為有效採集之樣品	因去光阻液/光阻稀釋劑為高沸點、不易揮發之化學物質
	採樣點設置對效率的影響	1. 入口端設置盡量靠近製程排放口 2. 出口端則必須遠離冷凝設備	1. 入口濃度不因冷凝在排放管線中而失真 2. 避免將冷凝下來之廢液抽至採樣器內

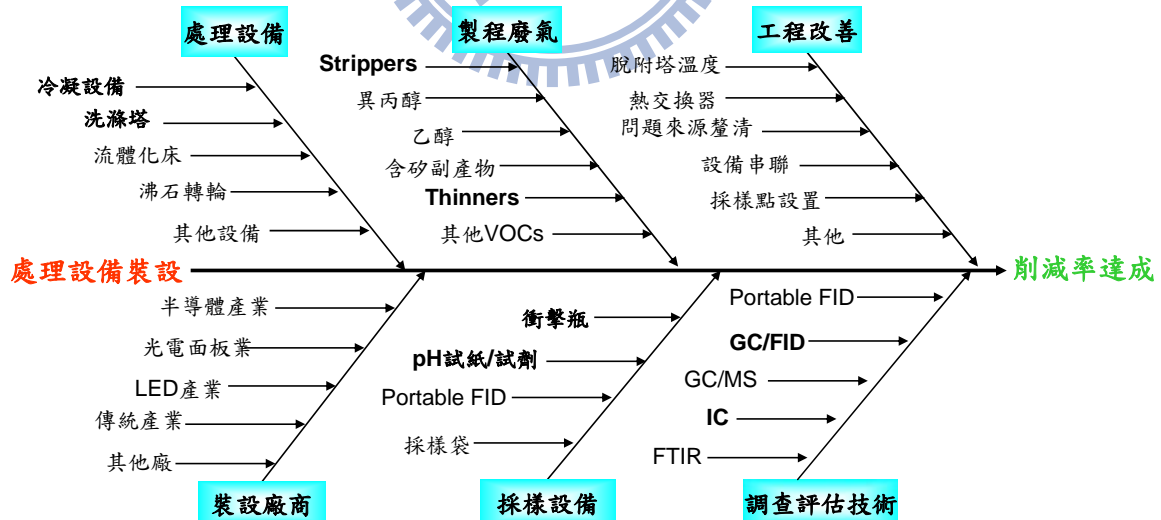


圖 4-27、空氣污染控制設備調查評估流程

因製程排放之化學物質成份與種類複雜，其中各化合物之物理化

學特性互異，且在製程流程中環環相扣，而且因高沸點揮發性有機化合物(VOCs) 雖容易被吸附於處理設備上，但若由於脫附不易，最後使高沸點 VOCs 將蓄積於處理設備上且佔據吸附位置，造成尾氣處理設備的負擔，進而影響系統整體效能。因此根據上述之討論可發現，廢氣濃度削減控制其實與許多細節有著不可忽略的相關性，針對本研究執行相關數據資料討論匯整如下列：

1. 由於各製程廢液中將或多或少會殘存上一個製程的化學品；如玻璃基板在清洗後便進入光阻塗佈製程，塗佈完成後則會利用去光阻劑將多餘之光阻去除。基於上述原因，執行調查時除了瞭解處理設備欲去除焦點化學品外，也建議額外進行成份調查的項目，作為後續處理設備設計或參數更新的參考，進而有效降低往後相關問題發生頻率或因搜尋解決方案所付出時間與人力，也可藉此調查來釐清處理效率成效之影響因素，所以此項規劃確實是值得考量的重要步驟。
2. 當廢氣中含有較多量之高沸點化學物質時，則必須考量是否從製程端先以 local 處理系統廢氣減量後，再匯排至主排放管線進行最末處理，以減低後段尾氣之污染控制設備的處理負擔。
3. 另外對於進出、口採樣點設置也要列入考量範疇內，若出口端採樣點位置太靠近冷凝設備時，在採集當下可能會將冷凝下來之廢

液抽至採樣器內，影響到出口端樣品濃度，進而造成整體濃度去除效率結果下降。

4. 化學需氧量(COD)與總有機碳測定(TOC)是水中有機物污染最常用的指標之一，因此本研究於實廠測試時也加入 COD 相關的測試，但由於測試的樣品數量甚少，相對之代表性可能有待評估，另外也有文獻指出以 COD 的測試模式，並不適用於含有 DMSO 以及 TMAH 的削減指標的應用，因此後續可以再加入 TOC 的調查，如此將可以更進一步的瞭解與還原，這些高沸點卻溶於水的製程廢氣被處理與控制的狀況。

基於各種類本身物化特性不同，如高沸點的光阻稀釋劑類以及去光阻液，混雜了乙醇與丙酮等高揮發性之溶劑類物質，或是對水溶解性不同之有機物，以及相關廢氣濃度太低等因素，進而導致濃度削減率不顯著，甚至造成化合物在處理設備進、出口兩端濃度相近，所以處理設備參數之設定必須根據，欲處理物種之濃度高、低以及化學與物理相關特性進行調整，以因應現場高濃度的製程廢氣採集，以獲得更具有代表性與完整性的樣品。

第五章 結論與建議

本研究以衝擊瓶等採樣設備，搭配氣相層析儀火燄離子偵測器與離子層析儀，探討與現有的檢測方法在針對高科技產業高沸點的製程廢氣調查上，數據結果的適切性與差異性的分析。並針對所開發的採樣分析方法，在品保與品管的規範、對於目標化合物採樣設備的採集效率，與樣品分析的規劃等項目，評估此方法應用於高沸點製程廢氣採集與分析之可行性，以及進行實廠調查過程中所遇到的困難點，提供產業各界參考。

5.1 結論

經由本研究的執行所得到之相關結論如下述所條列：

1. 所開發之技術在製程廢氣採樣上，在編號#1 的衝擊瓶之採集效率大部分皆有 80 %至 95 %左右，可以解決現有方法在樣品採集時的困境。
2. 分析設備主要是應用氣相層析儀搭配火燄離子偵測器 (GC-FID)與離子層析儀(IC)，這兩種分析設備為目前最成熟且定量上非常準確的分析儀器。由測試數據中可發現本研究所建立的偵測極限(MDL)依各目標化合物之分析設備不同，有機物之 MDL 為 0.027 mg/L 至 0.263 mg/L 之間，至於無機物之 MDL 則分別為小於 0.001 $\mu\text{g/L}$ 至 0.073 $\mu\text{g/L}$ ，精密度範

圍為由<0.1 %至 2.9 %，準確度範圍由 85.0 %至 113.3 %。

3. 由實廠所進行之採樣分析結果可發現，半導體廠乙醇胺(MEA)與二甲亞砜(DMSO)濃度之削減率，分別為 48 %至高於 99 %與 28 %至高於 99 %之間；光電廠依廢氣成份乙醇胺(MEA)、二甲亞砜(DMSO)與二乙二醇單丁醚(BDG)等去光阻液濃度之削減率，分別為 32 %~97 %、61 %~95 %與 49 %~85 %。至於處理設備對於光阻塗佈製程廢氣濃度削減率範圍落在 28 %至 71 %之間。雖然廢氣削減率理論上可能與進口端濃度高低有關，但是由多次的採樣經驗發現當出口端採樣點位置太靠近冷凝設備時，在採集當下可能會將冷凝下來之廢液抽至採樣器內，影響到出口端樣品濃度，進而造成整體濃度去除效率結果下降。
4. 由匯整的相關數據資料，瞭解雖然半導體製造業製程的變化相對快，且使用的原物料複雜繁多，但是由於光電產業製程原物料使用量比半導體製造業來得大，因此所產生之廢氣濃度初步估算約略為半導體製造業之數百倍至千倍左右。
5. 本研究應用的製程類別上包括了去光阻與塗佈兩種，在實廠的調查結果中發現兩種產業的廢氣種類均包含乙醇胺(MEA)、二甲亞砜(DMSO)、丙二醇單甲基醚(PGME)、丙二

醇單甲基醚酯(PGMEA) 與環己酮(CHN)等化學物質，其中半導體廠廢氣濃度低於光電廠，另外半導體產業廢氣中還有氫氧化四甲銨(TMAH)，至於光電廠廢氣中則有二乙二醇單丁醚(BDG)；經由實廠採樣時也瞭解兩大產業在去光阻製程所進行之廢氣排放管線亦不盡相同。

5.2 建議

因製程排放之化學物質成份與種類複雜，其中各化合物之物理化學特性互異，且在製程流程中環環相扣，廢氣濃度削減控制其實與許多細節有著不可忽略的相關性，針對本研究執行相關數據資料討論，所匯整的建議如下列：

1. 本研究所建立的方法經過品保品管規範與實場採樣效率評估後，相對於傳統或公告採樣方法(如 Canister/Bag-GC-MS)所採集的樣品，以溶劑類化合物居多，如異丙醇(IPA)、丙酮(ACO)與二甲基硫(DMS)等化合物，更適合針對高沸點的製程廢氣濃度的調查，因此建議將高\低沸點的採樣分析方法進行區分，使得不同特性的廢氣可以各自合宜的模式可以評估。
2. 本方法在採集去光阻製程廢氣的規劃上，因大部分所使用的產品系列所含主要成分乙醇胺(MEA)具有鹼性的特性，因此

在採樣設備的配置規劃上，加入了 pH 試紙與指示劑的即時顯示。但是如果採集的污染物為光阻塗佈製程廢氣時，因主要成份為中性的有機物，因此必須注意採樣量與採樣破出的問題。

3. 化學需氧量(COD)與總有機碳測定(TOC)是水中有機物污染最常用的指標之一，因此本研究於實廠測試時也加入 COD 相關的測試，但由於測試的樣品數量甚少，相對之代表性可能有待評估，另外也有文獻指出以 COD 的測試模式，並不適用於含有二甲亞砜(DMSO)以及氫氧化四鉀(TMAH)的削減指標的應用，因此後續建議可以再加入 TOC 的調查，如此將可以更進一步的瞭解與還原，這些高沸點卻溶於水的製程廢氣被處理與控制的狀況。
4. 當廢氣中含有較多量之高沸點化學物質時，則必須考量是否從製程端先利用 local 處理系統將廢氣減量後，再匯排至主排放管線進行最末處理，以減低後段尾氣之污染控制設備的處理負擔。
5. 採集樣品時發現採樣口位置通常都設置在處理設備的附近位置，因為當出口端採樣點位置太靠近冷凝設備時，在採集當下可能會將冷凝下來之廢液抽至採樣器內，影響到出口端

樣品濃度，進而造成整體濃度去除效率結果下降，因此對於進出、口採樣點設置也要列入考量範疇內。

6. 目前光電與半導體產業中乙醇胺(MEA)、氫氧化四鉀(TMAH)等化合物之濃度檢測，環檢所尚無公告檢測分析方法，建議此類化學物質以離子層析儀(IC)分析法進行檢測分析。

基於各種類本身物化特性不同，如高沸點的光阻稀釋劑類以及去光阻液，混雜了乙醇與丙酮等高揮發性之溶劑類物質，或是對水溶解性不同之有機物，以及相關廢氣濃度太低等因素，進而導致濃度削減率不顯著，甚至造成化合物在處理設備進、出口兩端濃度相近，所以處理設備參數之設定必須根據，欲處理物種之濃度高、低以及化學與物理相關特性進行調整，以因應現場高濃度的製程廢氣採集，以獲得更具有代表性與完整性的樣品。

第六章 參考文獻

- 1 鄧宗禹，「半導體製程排放之揮發性有機廢氣之控制技術」，奈米通訊，第六卷第四期，1998年11月。
- 2 洪文雅，「揮發性有機廢氣處理技術簡介」，台灣環保產業月刊，台灣綠色生產力基金會，2003年10月20日。
- 3 周明顯，「揮發性有機物及臭味控制技術」，環保資訊月刊第54期，2002年10月。
- 4 洪珮珮，「半導體製程健康潛在危害簡介」，勞工安全衛生研究所-勞工安全衛生簡訊，第11期，1995年。<http://www.iosh.gov.tw/frame.htm>
- 5 蔡崇偉，「TFT-LCD 製造業之廢溶劑回收再利用程序」，環安簡訊，第37期，2004年。<http://www.iosh.gov.tw/frame.htm>
- 6 Karl B Schnelle, Jr. ;Charles A Brown. ”Control of VOC and HAP by Condensation. Air Pollution Control Technology Handbook. Chapter: 14 , CRC Press LLC, 2002.
- 7 Joseph Zahka and Roger Blum, Millipore; Curtis R. Olson,” Optimizing filtration for solvent photoresist removal processes”, SCP Global Technologies; and Bharat Rajaram, Texas Instruments, March, 1999.
- 8 J Zahka, “Filtration of Organic Photoresist Strippers”, Millipore Microelectronics Applications Note MA 101, September 14, 1998.
- 9 「平面顯示器生產設備專題研究，第二章產品定義與範圍」，工研院 IEK 系統能源組，ITRIEK-0267-S402(90)，2001年。
- 10 「平面顯示器生產設備專題研究，第五章技術發展現況與趨勢」，工研院 IEK 系統能源組，ITRIEK-0267-S402(90)，2001年。
- 11 SEMI F21-95, Classification of Airborne Molecular Contaminant Levels in Clean Environments. Semiconductor Equipment and Materials International, Mountain View, CA, 1995, 1996年。
- 12 SEMI F21-1102, Classification of Airborne Molecular Contaminant Levels in Clean Environments. Semiconductor Equipment and Materials International, Mountain View, CA, 2002.
- 13 顏以明、張雍政，「TFT-LCD 光阻劑技術發展趨勢」，化合物半導體與光電技術技術專文，P 55-P 58，August, 2005年。
- 14 王惠芳，「TFT-LCD 用 Array 光阻及彩色光阻發展現況」，工研院經資中心，新竹，2007年。
- 15 曾俊杰，「環狀脂肪族高分子之合成及其在化學增幅正型光阻劑之應用」，國

-
- 立成工大學，碩士論文，2003 年。
- 16 蔡坤賢、張雍政，「LCD 光阻塗佈技術與發展趨勢」，化合物半導體與光電技術技術專文，P 61-P 64，June ,2006 年。
 - 17 楊炎勝，「以冷風濃縮設備重複回收光阻劑廢液之可行性研究」，國立中央大學環境工程研究所，碩士論文，2006 年。
 - 18 吳文定、蔡春進，「某彩色濾光片廠的潔淨室內揮發性有機氣體濃度分佈研究」，工業安全衛生月刊，2007 年 10 月。
 - 19 US EPA, “Estimation Program Interface (EPI) Suite”, v4.00, Exposure Assessment Tools and Models.
<http://www.epa.gov/oppt/exposure/pubs/episuite.htm>, access date : 2008/04/28.
 - 20 趙煥平，「有機物自水中揮發之研究」，國立中央大學環境工程研究所，博士論文，2003 年。
 - 21 Munz C. and Roberts P. “Gas- and Liquid-Phase Mass Transfer Resistances Of Organic Compounds During Mechanical Surface Aeration”, Water Res., 23(5), 589- 601, 1989.
 - 22 Hsieh C.C., Babcock Jr. R.W. and Stenstorm M.K. “Estimating Semivolatile Organic Compound Emission rate and Oxygen Transfer Coefficients in Diffused Aeration”, Water Environ.Res., 66 (3), 206- 210, 1994.
 - 23 Zytner R.G., Madani-Isfahani M.R., Corsi L. “Oxygen Uptake and VOC Emissions at Enclosed sewer Drop Structure”, Water Environ.Res., 69 (3), 286-294, 1997.
 - 24 連文琪，「有機物於不同環境條件下揮發特性之探討」，國立中央大學環境工程研究所，碩士論文，2003 年。
 - 25 林秀銘，「以濕式洗滌塔處理印刷電路板產業中乾膜及印刷製程揮發性有機物效率之探討」，國立中央大學環境工程研究所，碩士論文，2007 年。
 - 26 環境檢驗所-檢測方法查詢-空氣及物理-「空氣中揮發性有機化合物檢測方法－不銹鋼採樣筒/氣相層析質譜儀法」(NIEA A715.13B)。
<http://www.niea.gov.tw/>
 - 27 US EPA, “Compendium Method TO-14A, Determination of Volatile Organic Compounds (VOCs) In Ambient Air Using Specially Prepared Canisters With Subsequent Analysis By Gas Chromatography” , Second Edition, EPA Contract 68-C3-0315, NERL, USEPA, Research Triangle Park, NC. 1999.
 - 28 US EPA, “Compendium Method TO-15, Determination Of Volatile Organic Compounds (VOCs) In Air Collected In Specially-Prepared Canisters And

Analyzed By Gas Chromatography Mass Spectrometry (GC/MS)”, Second Edition, EPA Contract 68-C3-0315, NERL, USEPA, Research Triangle Park, NC. 1999.

- 29 環境檢驗所-檢測方法查詢-空氣及物理-「排放管道中氣態有機化合物檢測方法—採樣袋採樣/氣相層析火焰離子化偵測法」(NIEA A722.74B).
<http://www.niea.gov.tw/>
- 30 半導體製程及原理概述網站。
<http://www2.nsysu.edu.tw/IEE/lou/elec/web/process/semi.htm>，下載日期：2008年05月。
- 31 經濟部工業局-產業環保輔導計畫-空污防制-蘇茂豐，「國內半導體製造業及光電業之產業現況、製程廢氣污染來源與排放特性」，環保技術 e 報，第3期，2003年。<http://proj.moeaidb.gov.tw/>
- 32 林原德，「TFT-LCD 產業的介紹」，台灣康寧顯示玻璃，2004年12月01日。
- 33 龍柏華，「濕蝕刻製程介紹暨機台原理簡介」，光電科技工業協進會光連雙月刊，48期，2003年11月。
- 34 張豐堂、粘愷峻、陳見財、陳文輝、張智能、王慧貞，「高科技業 VOCs 廢氣冷凝回收技術效率提升實務探討」，半導體科技誌，No.64，2006年10月31日。<http://sstpro.acesuppliers.com/>
- 35 吳信賢、林樹崧、賴慶智，「應用於半導體業有機廢氣處理的氧化洗滌技術」，產業環保工程實務研討會論文集，2001年，台北，經濟部工業局產業綠色技術輔導與推廣計畫網站，<http://proj.moeaidb.gov.tw/eta/>。
- 36 周明顯，「揮發性有機物及臭味控制技術」，環保資訊月刊第54期，2002年10月。
- 37 白曠綾、林育旨、張豐堂、陳建志，沸石濃縮轉輪焚化系統操作績效自我評估管理制度參考手冊，第二版，科學工業園區管理局，2003年12月。
- 38 張豐堂、沈克鵬、粘愷峻、陳見財、林華宇、陳良凍，「光電業沸石轉輪焚化系統效率提升實廠改善案例」，工業污染防治季刊，第93期 P 53~ P 76，2005年1月。
- 39 廖大惟、張豐堂、沈克鵬、粘竺耕、葉智雄，「光電業沸石濃縮轉輪處理系統效率提升改善實例探討」，經濟部工業局二〇〇四產業環保工程實務技術研討會論文集，2005年。

- 40 莊淳元，「運用沸石吸附半導體揮發性有機物丙酮、單甲基醚丙二醇及乙酸甲氧基異丙酯控制技術之評估研究」，國立雲林科技大學環境與安全衛生工程研究所，碩士論文，2004 年。
- 41 李獻欽，「運用 Y 型疏水性沸石去除甲苯及醋酸丁酯之吸附與脫附能力與其影響機制」，國立雲林科技大學環境與安全衛生工程系學刊，第六期，2005 年。
- 42 朱小蓉，「流體化床吸附系統於光電業 VOC 廢氣之處理應用」，高科技產業研討會論文集，P.52~P.57，2003 年。
- 43 周明顯，「揮發性有機物及臭味控制技術」，環保資訊月刊第 54 期，2002 年 10 月。
- 44 簡弘民，吳信賢，「低濃度酸鹼廢氣高效率洗滌處理技術」，工業污染防治季刊，第 89 期 P 193~ P 211，2004 年 1 月。
- 45 張豐堂、廖大惟、粘愷峻、林忠逸、陳見財、陳良棟，「去光阻 VOCs 廢氣冷凝吸收技術效率提升實務探討」，經濟部工業局二〇〇五產業環保工程實務技術研討會論文集，2005 年。
- 46 粘愷峻、張豐堂、陳見財，「改良式 VOCs 冷凝吸收技術介紹」，2006 環保技術 e 報，第 35 期，產業製程清潔生產與綠色技術資訊網，2006 年 6 月。
<http://proj.moeaidb.gov.tw/eta/epaper/epaper/Eco-035.htm>
- 47 行政院環境保護署，半導體製造業空氣污染管制及排放標準，中華民國九十一年十月十六日行政院環境保護署環署空字第 091006 號。
- 48 行政院環境保護署，光電材料及元件製造業空氣污染及排放標準，中華民國九十五年一月五日行政院環境保護署環署空字第 0950000717 號。
- 49 張瑞琪，謝瑞豪，「高科技產業去光阻液廢氣濃度評估研究」，2006 年產業環保工程實務研討會論文集，台北，2006 年。經濟部工業局產業綠色技術輔導與推廣計畫網站 <http://proj.moeaidb.gov.tw/eta/>。
- 50 Chang FT, Lin YC, Bai H, Pei BS. "Adsorption and desorption characteristics of semiconductor volatile organic compounds on the thermal swing honeycomb zeolite concentrator". J Air Waste Manag Assoc., 53 (11):1384-90, Nov 2003.
- 51 環境檢驗所-檢測方法查詢-空氣及物理-「排放管道中總碳氫化合物及非甲烷總碳氫化合物含量自動檢測方法—線上火燄離子化偵測法」(NIEA A723.72B).

-
- 52 莊錦烽、葉國棟、李素梅、許健毅，「高科技 VOC 管理與控制技術研析」，工業污染防治季刊，第 106 期 P 185~P213，2008 年，4 月。
- 53 白曠綾、林育旨、張豐堂、陳建志，沸石濃縮轉輪焚化系統操作績效自我評估管理制度參考手冊，第二版，科學工業園區管理局，2003 年 12 月。
- 54 楊健華，「GC-FID 在沸石轉輪處理系統中效率檢測之應用」，環保資訊專欄，中冠資訊股份有限公司，2004 年。
- 55 張豐堂，張智能，「半導體及光電產業現行揮發性有機廢氣控制設備之研發」，化工技術，二十四卷第一期，元月號，2006 年。
- 56 鄭華安等，「南科台南園區光電產業廢水特性研究暨管制策略研訂」，行政院國家科學委員會 96 年度自行研究計畫，2007 年。
- 57 作業環境空氣中有害物質標準分析方法操作手冊，第一版，行政院勞工委員會，1990 年 10 月。
- 58 "NIOSH Manual of Analytical Method", 4th ed, Department of Human and Health Service, USA. August, 1994.
- 59 "Chemical Sampling Information", OSHA, U.S. Department of Labor. , July 1, 1991. http://www.osha.gov/dts/chemicalsampling/toc/toc_chemsamp.html
- 60 "Agilent 6890 Series Gas Chromatograph, Operating Manual Volume 1. General Information", First edition, Agilent Technologies, Inc., Jan , 20000.
- 61 Douglas A. Skoog, F.James Holler, Timothy A. Nieman, "Principle of Instrumental Analysis", P 675-P 678,1998.
- 62 <http://juang.bst.ntu.edu.tw/ECX/Pur3.htm>,access date : 2002/08/23
- 63 <http://www.techmaxasia.com/index.php/articles/detail/139>, access date : 2007/12/24
- 64 李勝利，「各類型偵測感應器簡介」，勞工安全衛生簡訊，第 76 期，勞工安全衛生研究所，2006 年 4 月。
- 65 環境檢驗所-環境檢驗方法偵測極限測定指引(NIEA PA107)，93 年 10 月 04 日環署檢字第 0930072069G 號公告修正。
- 66 環境檢驗所-檢測方法查詢-水質-水中異丙醇、四氫呋喃檢測方法—共沸蒸餾/氣相層析/火焰離子偵測器法(NIEA W788.50B)。 <http://www.niea.gov.tw/>
- 67 環境檢驗所-水中化學需氧量檢測方法—密閉式重鉻酸鉀迴流法(NIEA W517.52B)，中華民國 98 年 7 月 14 日環署檢字第 0980060634D 號公告。
- 68 Ndegwa A.W, Wo C.K.R, Chu A, Bentley L.R, Lunn R.D.S,"Degradation of

-
- monoethanolamine in soil”. Environmental Engineering Science 3:137-145, 2004.
- 69 環境檢驗所-水中生化需氧量檢測方法(NIEA W510.54B)，中華民國 98 年 7 月 14 日環署檢字第 0980060634D 號公告。
- 70 環境檢驗所-水中總有機碳檢測方法－燃燒／紅外線測定法(NIEA W530.51C)，中華民國 89 年 11 月 16 日 (89) 環署檢字第 67787 號公告。
- 71 黃淑君，「不織布薄膜反應槽好氧生物分解 TFT-LCD 製成有機廢水程序功能及生態變化之研究」，國立成功大學環境工程學系，碩士論文，2006 年。

