

化學濾網用之活性碳改質技術

Technologic Development of Activated Carbon Chemical Filter

楊憲昌¹、吳信賢¹、陳姿名¹、黃俊超¹、顏紹儀^{1,2}

工研院能環所(EEL/ITRI) ¹研究員、²經理

氣懸分子污染物(airborne molecular contamination : AMC)的控制是無塵室環境管理的關鍵因子，最常用的方法為使用經過特殊處理的活性碳化學濾網去除這些氣懸分子污染物，這些活性碳因為經過特殊的物理或化學方法改質，比起未改質的活性碳有更強的污染物去除效能和長效的濾材使用壽命。另外，傳統的化學濾網具有因吸附飽和而常需更換濾材的問題，而最新發展的濾材，則是結合了光觸媒的分解能力，因此新的活性碳化學濾網具有吸附和分解的能力，相較於傳統吸附型濾材，可能有更長的使用壽命。本文將介紹活性碳/活性碳纖維的改質方法，和此種結合吸附-分解型的濾材。

The airborne molecular contamination (AMC) is a crucial element of cleanroom management in semiconductor manufacturing environment. The utilization of activated carbon chemical filter (ACCF) is the most common method to remove AMC. The activated carbon (AC), in ACCF, was treated by a particular chemical or physical method. Compared with the unmodified AC, the treated AC has higher removal efficiency and longer life, therefore satisfies cleanroom requirements more. For the traditional ACCF, there are problems of adsorption saturation and frequent replacement. The newly developed filters combine AC with TiO_2 photocatalyst which can photodecompose pollutants. This hybrid material which has abilities of adsorption and decomposition shows remarkably high performance and enhanced life. In this study, we propose a series of technologies to effectively modify the AC /AC fiber and introduce the hybrid material.

關鍵字/Key Words

氣懸分子污染物(airborne molecular contamination : AMC)、活性碳(activated carbon)、化學濾網(chemical filter)

一、前言

半導體生產製程包含精密的微機電和積體電路，對於生產環境潔淨度的要求特別嚴格，因此整個製造過程都在嚴格控制的環境條件下進行，也就是業界熟悉的潔淨室(clean room)。潔淨室的空氣污染問題除了粒狀污染物之外，氣懸分子污染物(airborne molecular contamination；AMC)的問題受到重視的程度與日俱增。外氣引進及內部作業產生是AMC的兩大來源，半導體製程常用有機溶劑及酸鹼溶液、氣體來進行蝕刻或清潔，當洩漏事件或室內循環設計不良時，便可能在潔淨室中累積出足以影響產品良率的污染物濃度。為了能夠從容面對未來嚴峻的潔淨室空氣品質挑戰，現階段應深入了解現有AMC控制產品的限制，為發展高效益(高效率、低成本)的AMC控制技術投入更多的研發。

二、ITRS對未來潔淨室AMC濃度的看法

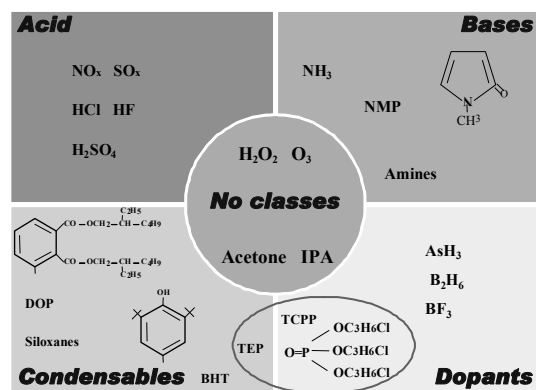
國際半導體設備材料產業協會(Semiconductor Equipment and Materials International；SEMI)在其制定的標準(SEMI F21-1102)⁽¹⁾中，將氣懸分子污染物(AMC)定義了acids(MA)、bases(MB)、condensables(MC)、dopands(MD)等4類，其分別敘述如下。

(1)MA：腐蝕性物質，在化學反應中為電子接受者，例如蝕刻區常用的氫氟酸、鹽酸、硝酸與硫酸，外氣所進入的二氧化硫等；(2)MB：腐蝕性物質，在化學反應中為電子提供者，主要來源為氨氣、氨水、製造過程所用的除水劑與清潔劑，也包括人員所呼出的氨氣；(3)MC：通常是指沸點大於150℃的有機

污染物，容易凝結在物體表面的有機物，包括碳氫化合物、矽氧化合物、全氟高分子有機物與可塑劑等分子量大於250以上的成分；(4)MD：能夠改變半導體材料導電特性的化學元素，近年的研究發現，在氫氟酸的存在或是高濕度下，會使HEPA/ULPA過濾材料所產生的硼濃度增加，各種重金屬也會經由外氣進入。另外還有其它未分類物(no classes)，這五大類氣態污染分類如圖一⁽²⁾所示。

由於半導體製程線寬愈來愈小，為了避免微污染導致良率下降，每年國際半導體技術藍圖(international technology roadmap for semiconductors；ITRS)會皆依據製程演進，對不同線寬建議污染物的容許範圍，詳如表一⁽³⁾，其單位為ppt(part-per-trillion； 10^{-12})，若以這些建議作為未來要達成的目標，未來幾年半導體業者在潔淨空氣處理上，再投資的經費必定相當可觀。

在AMC去除技術方面，傳統上隨著積體電路製程技術的快速發展及元件精小化，產品品質及良率要求也越來越高。在發展奈米等級的製程技術時，晶圓製程或玻璃面板之製程環境下的潔淨程度也相對提高，目前潔淨室主要



▲圖一 典型五大類氣態微污染之分類及代表物

▼表一 一般環境之無塵室AMC濃度規範

年度	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013
Total Inorganic Acid (MA)	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	500	500	500	500
Total organic Acid (MA)	—	TBD	TBD	TBD	TBD	TBD	TBD	TBD	TBD
Total Bases (MB)	5,000	5,000	5,000	5,000	5,000	2,500	2,500	2,500	2,500
Condensable Organics ¹ (MC)	4,000	3,500	3,000	3,000	2,500	2,500	2,500	2,500	2,500
Dopants (MD)	10	10	10	10	10	10	10	10	10
SMC ²	2	2	2	2	2	0.5	0.5	0.5	0.5

1: w/GCMS retention times $\geq$ benzene, calibrated to hexadecane2: Surface Molecular Condensable, organics on wafer, ng/cm²/day

在外氣處理箱、室內空調系統以及機台人員操作台上設置濾網，在粒狀污染物的控制而言，一般常用的有高效率濾網 (high efficient particulate air filter；HEPA filter)，對於微粒 (0.3 μ m以上) 去除率可達99.99%，或是超低量穿透濾網 (ultra low penetration air filter；ULPA filter)，對於微粒 (0.12 μ m以上) 去除率亦可達99.999%。而為了有效地控制AMCs，吸附式化學濾網 (chemical filter) 的控制技術最普遍。目前化學濾網已經被認為是所有半導體生產設備必要的設計要求，其本身材質常以活性碳為主，利用吸附作用去除無塵室中之氣態污染物，因而需要經常更換，以防止本身因吸附飽和而釋出氣態污染物。因此各半導體廠在化學濾網的花費不斐，如何提升化學濾網的去除效能和壽命，是令人關切課題。

三、化學濾材改質技術介紹

吸附是當氣體分子接近吸附材表面活性位置時，由於彼此間相互吸引，使分子附著於吸附材表面，依吸附作用力的不同，區分為物理及化學吸附兩種。當氣體分子依著靜電力或凡得瓦爾力與吸附劑表面結合，此現象稱為物理吸附，其吸附能力及吸附量均有限，可是當活

性碳含浸特定的化學藥劑或經過特殊處理，使特定氣體分子因此產生了化學鍵結，此為化學吸附，可藉以提升對氣體分子的吸附能力。

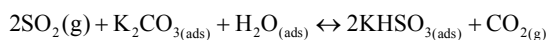
(一) 數種活性碳/活性碳纖維增加吸除效能技術

一般傳統化學濾網最常用的吸附劑為多孔性活性碳，其優點是成本低和具有極大的表面積，足以提供吸引氣體分子的活性位置。單純活性碳利用物理吸附機制來吸引氣體分子，可適用於多種污染物的處理。因此可嘗試進行改質，以提升對特定氣體分子的親和力。舉例來說，可將活性碳含浸5~10%的磷酸，增加對鹼性分子污染物 (MB) 的效率，亦可將活性碳含浸5~10%的氫氧化物 (鉀或鈉)，增強其對酸性分子污染物 (MA) 的吸附效率，吸附後產生化學反應中和污染物，以提升去除效能。濾網要兼顧更高的去除效率、更長的使用壽命、維持低運轉成本及吸附劑成本，則需要不斷開發新的突破技術，使效能上做跳躍式進步的策略。為使吸附材擁有更高的效能，在文獻中有許多改質技術，可歸納如下。

1. 含浸化學藥劑增加吸附點

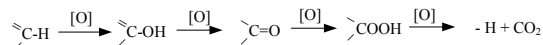
前述所言，含浸氫氧化物和磷酸即是利用此法，藉著活性碳/活性碳纖維所提供的大比

表面積，含浸與吸附物產生化學鍵結的化學藥劑以提升吸附量。早在1994年日本Hitachi公司發表針對無塵室中氨氣去除的化學濾網進行效能研究⁽⁴⁾，並進行原始和改質後的活性碳去除300ppb氨氣測試(圖二)，單純活性碳因只有物理吸附，所以初始去除效率只有14%，而且效能隨著時間增加而衰退，但含浸磷酸或化學鹽類後的活性碳，去除效能達96%以上，且效能隨著時間增加而持續。在進行實廠去除氨氣測試時，發現原始的活性碳只吸附了10mol/m³，而含浸藥劑後的活性碳吸附量可提升100倍，吸附量達1,000mol/m³；在壽命測試中原始活性碳只用了10天，但含浸後的活性碳使用壽命可長達730天。相似的研究也出現在Fortier等人⁽⁵⁾的研究中，其利用初濕含浸法將碳酸鉀(K₂CO₃)含浸在活性碳孔道裡，藉由SO₂的吸附破出曲線(breakthrough curve)觀察其破出時間和含浸碳酸鉀擔載量的關係(圖三)。破出時間愈長，表示活性碳對污染物的吸附量愈大，結果發現，隨著載量增加而破出時間增加，當載量到12%時達到最大量吸附，其可增加約95%的吸附量，但當隨著載量持續增加，因為碳酸鉀阻塞孔道，導致吸附面積縮小，而使吸附量下降，其提出的化學反應式為：

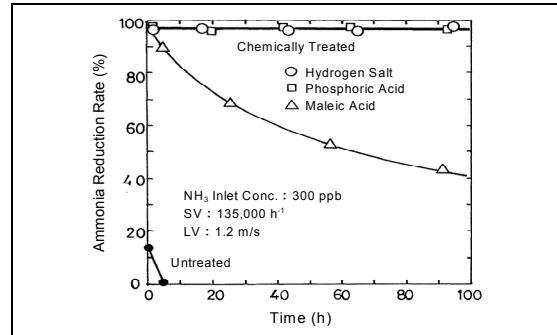


2. 表面氧化法增加吸附點

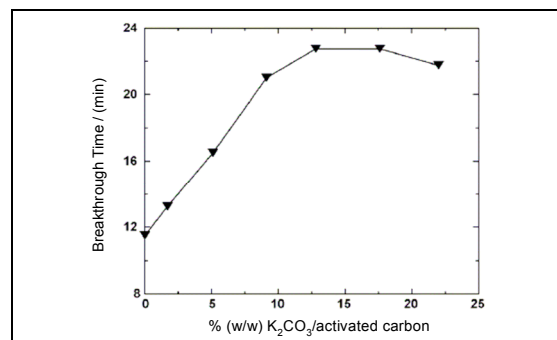
活性碳表面含有多種不同的官能基，若能將表面氧化成含氧官能基，就可以幫助吸附極性物種。早在1976年Horie等人⁽⁶⁾就提出活性碳表面氧化機制，如下所示：



但由於氧化過程會破壞活性碳的結構，使有效的吸附面積變少，因此氧化劑的選擇及氧化濃度及時間的控制，均是很重要的技術。



▲圖二 含浸磷酸和鹽類的活性碳和未改質的活性碳去除氨氣效率測試(氨氣濃度：300ppb)



▲圖三 活性碳擔載不同K₂CO₃量與吸附SO₂破出時間關係圖(SO₂濃度：15,000ppm)

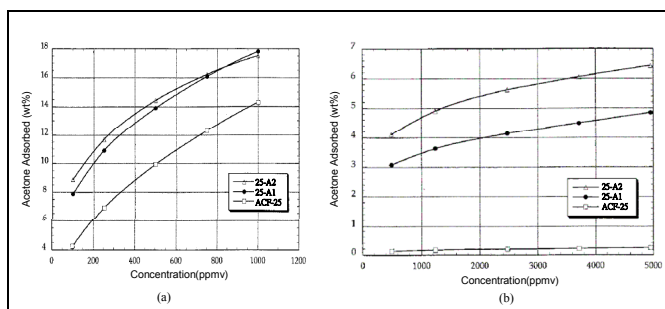
Mangun等人⁽⁷⁾就利用氧化劑氧化活性碳纖維表面，並在25℃的吸附溫度進行對丙酮和氨氣(acetone; NH₃)吸附能力測試，結果如圖四所示。圖四(a)為改變不同丙酮進料濃度進行吸附測試，在進料丙酮為100ppm，吸附量從未改質活性碳纖維的4.2%到氧化後的8.8%，吸附效能增加為110%；而進料增加到1,000ppm，吸附量也從未氧化的14.4%增加到氧化後的17.8%，吸附效能亦提升24%。圖四(b)為不同NH₃進料濃度的吸附測試，當NH₃的進料為500ppm時，原始的活性碳纖維吸附量為0.15%，氧化後的吸附量可增到3.4%，增加21倍的吸附量。由結果可知，當活性碳經氧化劑氧化改變了表面極性，也進而改變了吸附

量。Park和Jin⁽⁸⁾也有相似的發現，利用臭氧氧化活性碳讓表面生成大量含氧官能基，在吸附氨氣時也觀察到可以大幅提升吸附能力。

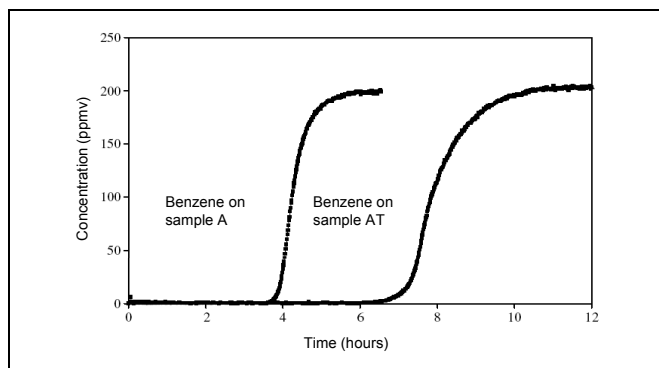
3. 熱處理增加吸附點

一般活性碳表面有著許多的官能基，官能基的種類及數目會影響吸附行為，若要吸附芳香族物種，就要對活性碳煅燒以進行表面去除官能基的處理。Lillo-Ródenas等人⁽⁹⁾利用未處理活性碳(sample A)，在He環境下將活性碳加熱到900℃，以去除表面含氧官能基(sample AT)，在進料苯為200ppm下進行破出曲線測試，吸附結果如圖五所示：

由結果看出吸附苯的效能增加了33%，這是因為移除了含氧官能基後，表面會有較多含 π 電子區域，這會增加芳香族(苯、甲苯)的去除效能。



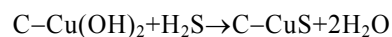
▲圖四 不同進料濃度與吸附量關係圖 (a) 丙酮；(b) 氨氣 (ACF-25：活性碳纖維；25-A1：濃硫酸/硝酸氧化10分鐘；25-A2：濃硫酸/硝酸氧化60分鐘)



▲圖五 原始和去官能基的活性碳吸附苯的破出曲線

4. 含浸金屬為吸附點

當污染物易與金屬起反應，便可含浸特定金屬在活性碳，藉以增加去除效能。Huang等人⁽¹⁰⁾改變不同pH值含浸硝酸銅在活性碳，因銅會形成氫氧化銅而沈積在活性碳的表面上，藉此以製備不同銅載量的活性碳，並進行惡臭氣體硫化氫(H_2S)的吸附能力測試(圖六)，從中可得知改質前後活性碳對硫化氫吸附能力的影響。結果發現，未含浸銅的活性碳吸附量為0.127mmol/g，而含浸銅的活性碳可以提升近10倍的吸附能力，達到1.364mmol/g，反應式如下：



研究並發現相對濕度對吸附能力也有影響，相對濕度增加會導致吸附效能下降，原因在於銅的吸附活性價數為+2價，在有水氣存在時會變成+1價，這會讓吸附能力衰退。You等人⁽¹¹⁾則製備含浸鎳的活性碳應用在去除甲乙醚，將活性碳含浸在不同濃度的硝酸鎳水溶液，經乾燥及煅燒後即製備出不同鎳載量的活性碳，並進行甲乙醚的吸附破出測試以評估去除能力，結果發現含浸鎳可以增強吸附能力，縮小吸附段(adsorption zone)的長度，未含浸鎳的活性碳破出時間約在88分鐘，而含浸鎳的活性碳吸附效能提升約60%，破出時間延長到約142分鐘。

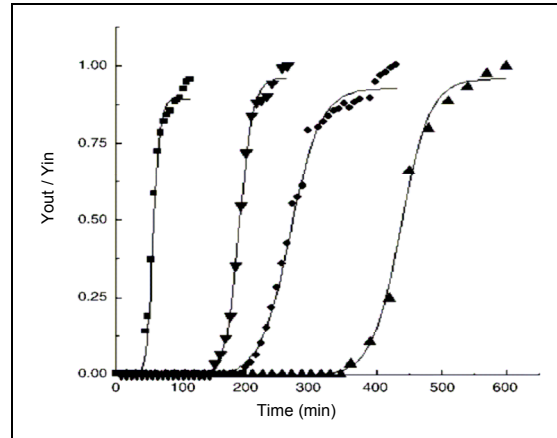
5. 酸鹼化學處理增加吸附點

此法利用酸鹼化學藥劑以改變活

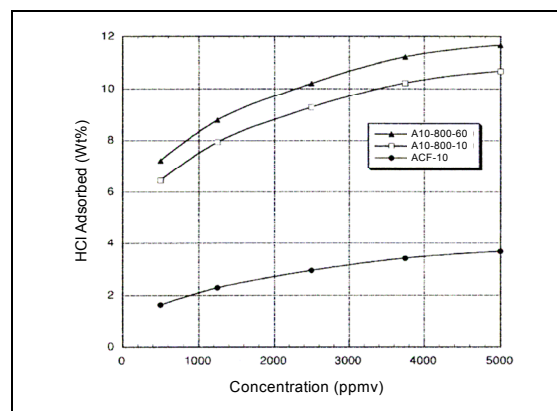
性碳表面特性，進而增加特定物種的吸附效能。Mangun等人⁽¹²⁾在800°C下通入氨氣改質活性碳纖維，再進行不同濃度HCl氣體吸附測試，結果如圖七所示。在進料濃度為500ppm，原始的活性碳纖維(ACF-10)吸附量為1.7%；經氨氣處理10分鐘者(ACF-10-800-10)，其對HCl的吸附量則上升到6.4%；若增加處理時間到60分鐘的吸附材(ACF-10-800-60)，其對HCl的吸附量則上升到7.3%。吸附能力分別提升了276及329%，這是由於表面上的鹼基(basic site)數目增加所致，由XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)觀察，主要是生成芳香胺(aromatic amine)和苯胺(aniline)。上述方法是氣相化學改質法。此外，在文獻中也有利用液相化學處理改質活性碳表面，Park和Kim⁽¹³⁾分別在30%的鹽酸和氫氧化鈉水溶液中放入活性碳並靜置24小時，取出後利用丙酮清洗再乾燥後進行低濃度氨氣吸附實驗，結果如圖八所示。由結果可知，在氨氣分壓(P/P₀)為0.09，原始活性碳吸附量為120(ml/g)，經鹽酸改質的活性碳因酸基數目增加，進而對氨氣的吸附量提升到150(ml/g)，增加了25%，但經氫氧化鈉改質者則吸附效能下降12.5%到105(ml/g)，原因是酸基數目降低了。

(二)結合光催化與吸附技術

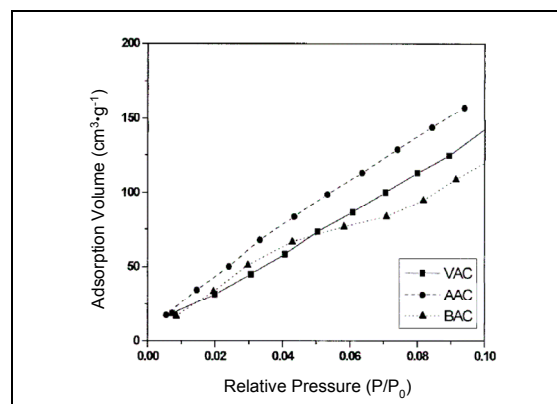
傳統化學濾網本身材質以大比表面積的吸附材為主要材質，但缺點為使用一段時間後達到吸附飽和狀態，必須丟棄而衍生廢棄物問題，化學濾網也容易因飽和後而釋出氣態污染物，或無法同時有效去除競爭吸附污染物(例如不同沸點有機污染物)等缺點，因此需要經常更換以確保去除效能，而更換濾網也使成本提高。在面對未來更加嚴峻的潔淨室空氣品質要求時，傳統化學濾網的缺點因而促進新型態



▲圖六 活性碳含浸不同銅載量對吸附H₂S之破出曲線(H₂S進料濃度為270ppm；■:未改質活性碳, Cu: 0%; ▼Cu: 16.2%; ● Cu: 24.1%; ▲ Cu: 40%)



▲圖七 氣相氨氣改質活性碳纖維吸附不同濃度HCl氣體效能



▲圖八 液相酸鹼改質活性碳在不同分壓下吸附氨氣

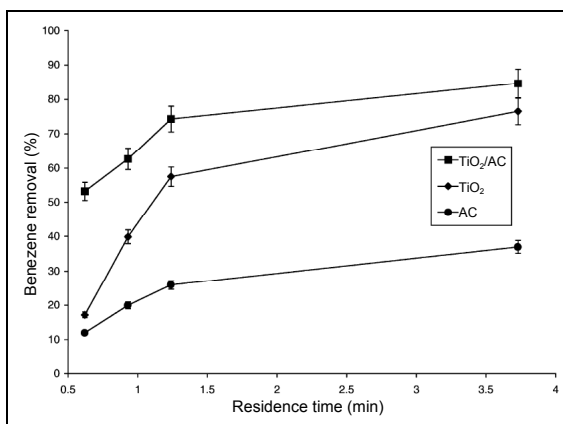
濾網的發展。將化學濾材吸附劑與光觸媒結合，主要藉助吸附劑的吸附作用，先有效地捕捉吸附物質，再於光觸媒表面進一步加以分解，使活性碳原先的吸附位置空出，再度擁有吸附捕捉能力，並使化學濾材不易飽和而延長使用壽命。Yoneyama和Torimoto⁽¹⁴⁾指出，結合光觸媒催化分解和大比表面積的吸附劑，其特點包括：(1)吸附劑提高TiO₂周圍污染物的濃度，可提升光觸媒反應速率；(2)被吸附的污染物在光觸媒表面氧化，所產生的中間產物亦被活性碳吸附而進一步氧化，以減少中間產物造成的二次污染。最常用的光觸媒就是二氧化鈦，其具有製備容易、無毒性、價格低廉及不易腐蝕之特性。光觸媒分解有機污染物的原理，是在被紫外光激發後，價帶電子會被激發至導帶，產生自由電子(e⁻)，而價帶因損失電子而產生正電荷電洞(h⁺)，因而在電子-電洞對形成後，經由電子移轉到觸媒表面過程，再進行一連串氧化還原反應，產生具高反應性氫氧自由基(-OH)，再利用自由基與有機物進行氧化反應，而達到有機污染物礦化的目的。現在

合成技術不斷提升，若能將光觸媒吸收紫外光能量產生電子電洞應用在化學濾網上，將有助於有效分解污染物並延長濾網的使用壽命，可大幅降低更換濾網的使用成本，並提高晶圓產品的良率，為一具有商業價值開發的技術。

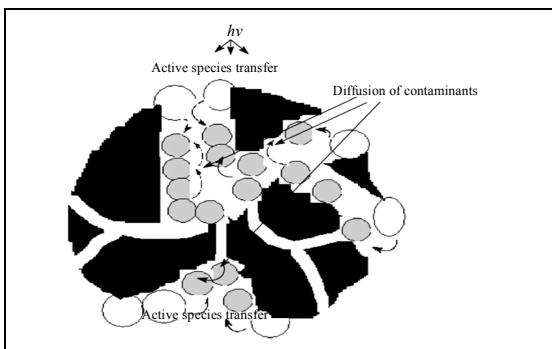
2003年Ao和Lee⁽¹⁵⁾利用結合TiO₂光觸媒和活性碳纖維，並在反應槽內先行吸附一段時間以達到平衡狀態，再打開紫外燈進行20ppb氣體苯的去除測試，其結果如圖九。在相同的滯留時間(1分15秒)下，單純活性碳纖維去除效率只剩26%，若利用光觸媒，可增加去除效率達到58%，而結合光催化和活性碳吸附可達最高為74%，比起單純活性碳纖維吸附，可增加約184%的去除效能。

而Li等人⁽¹⁶⁾進行反應速率常數實驗，發現結合光觸媒及活性碳吸附材的分解速率常數，較單純光催化高出一倍，可見結合活性碳吸附材可提升光觸媒的分解能力。Liu等人⁽¹⁷⁾探討活性碳結合光觸媒移除污染物的機制(圖十)，污染物擴散到孔道內並質傳到觸媒表面是關鍵步驟，所以適當的吸附量非常重要，倘若光觸媒載量過高會阻塞孔道，造成質傳阻力，此時吸附量下降也會影響催化能力。

一般光觸媒皆利用電能消耗較鉅的紫外燈來激發催化能力，若考量到電能使用成本，目



▲圖九 活性碳纖維(AC)、光觸媒(TiO₂)及結合光觸媒及活性碳纖維(TiO₂/AC)在不同滯留時進行苯去除測試(反應條件：濕度2,100ppm；苯20ppb)



▲圖十 吸附-催化之反應機制

▼表二 活性碳改質所使用方法及去除污染物種類

技術	方法說明	主要處理污染物種類	可能效能增加幅度(倍)
含浸化學藥劑法	藉特殊化學藥劑與吸附物產生化學鍵結，以提升吸附量	MA、MB	100.00
表面氧化法	表面氧化成含氧官能基，以幫助吸附極性或含氧物種	MB、MC、MO	21.00
熱處理法	表面去除官能基，利用 π 電子，以增加芳香族(苯、甲苯)的去除效能	MC(以芳香族為主)	0.33
含浸金屬法	利用金屬與污染物作用，以增加去除效能	MA(以硫化物為主)、MC	10.00
酸鹼化學處理法	藉酸鹼藥劑以改變表面酸鹼性，而增加吸附效能	MA、MB	3.29
光催化與吸附法	將活性碳與光觸媒結合，利用光觸媒分解污染物，以延長吸附壽命	MC	1.84

前已有用藍色LED燈泡取代耗能的UV燈，如Lin等人⁽¹⁸⁾就利用LED照射光觸媒分解NO_x污染物，亦可得到很高的活性。

綜括前述將技術總結於表二，由此可瞭解對特定污染物有特定活性碳改質技術，必須先瞭解污染物的特性，進而尋求解決方案，要處理特定物種需要特定的處理濾網，因此應用上需要設置多道的改質濾網分別處理特定氣體，以達環境需求。

四、結論

面對未來潔淨室空氣品質的挑戰及降低AMC控制成本的迫切需求，活性碳仍為最常利用在製作化學濾網的基材。在面對多變的環境大氣污染物種，透過活性碳改質的技術，以提高對污染物去除及延長使用壽命。由於一般傳統化學濾材均利用吸附原理，常有吸附飽和需花人工更換、濾材壽命短、處理高低沸點有機污染物時無法同時去除等缺點。因此若將活性碳改質結合光觸媒，再搭配省電的照明裝置，應用在去除空氣污染物，可以延長濾材壽命，減少更換頻率並同時去除高低沸點有機物污染物，未來可進行光觸媒改質以提高分解能力，搭配活性碳可以進行新世代濾材發展。另外，由於國人每人每天約有80~90%的時間處

於室內環境中，室內空氣健康危害的議題逐漸被大家所重視，而環保署也在民國94年提出室內空氣物種的建議值。前述的活性碳改質技術，有助於提升對污染物去除效能，不但可應用於高科技廠的環境控制，亦可運用於商售空氣清淨機的效能改良。

參考文獻

- SEMI F21-1102 classification of airborne molecular contamination levels in clean environmental. Semiconductor Equipment and Materials International. 2001.
- Ayre, C.R., A.K. Mittal, J.F. O'sullivan, Semiconductor Fabtech, 24th Edition, 2005.
- The International technology roadmap for Semiconductors 2006 Update 2006
- Saiki, A., R. Oshio, M. Suzuki, A. Tanika, T. Itoga, R. Yamanaka, Jpn. J. Appl. Phys., 33, 2504-2508 (1994)
- Fortier, H., C. Zelenietz, T.R. Dahn, P. Westreich, D.A. Stevens, J.R. Dahn, Appl. Surf. Sci., 253, 3201-3207 (2007)
- Horie, K., H. Murai, I. Mita, Fiber Sci. Technol., 9, 253-264 (1976).
- Mangun, C.L., K.R. Benak, M.A. Daley, J. Economy, Chem. Mater., 11, 3476-3483 (1999).
- Park, S.J., S.Y. Jin, J. Colloid Interf. Sci., 286, 417-419 (2005).
- Lillo-Ródenas, M.A., D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, Carbon, 43, 1758-1767 (2005).
- Huang, C.C., C.H. Chen, S.M. Chu, J. Hazard. Mater. B, 136, 866-873 (2006).
- You, J.H., H.C. Liang, P.H. Chang, F.C. Huang, Journal of the Chinese Institute of Environmental Engineering, 9, 135-143 (1999)
- Mangun, C.L., K.R. Benak, J. Economy, K.L. Foster, Carbon, 39, 1809-1820 (2001).
- S.J. Park, K.D. Kim, J. Colloid Interf. Sci., 212, 186-189 (1999).
- Yoneyama, H., T. Torimoto, Catal. Today, 58, 133-140 (2000).
- C.H. Ao, S.C. Lee, Appl. Catal. B, 44, 191-205 (2003).
- Li, X. P., F. Yin, Y. Lin, J.B. Zhang, X.R. Xiao, Chinese Chem. Lett., 12, 549-550 (2001)
- Liu, S.X., X.Y. Chen, X. Chen, J. Hazard. Mater., 143, 257-263 (2007)
- Lin, Y.M., T.H. Tseng, J.H. Huang, C.C. Chao, C.C. Chen and I.K. Wang., Environ. Sci. Technol., 40 (2006) 1616.