

國立交通大學

工學院產業安全與防災學程

碩士論文

半導體作業環境中有害物砷之探討

Hazardous Arsenic in Semiconductor Working Area

研究生：戴振勳

指導教授：石東生 博士、蔡春進 博士

中華民國九十二年七月

半導體作業環境中有害物砷之探討
Hazardous Arsenic in Semiconductor Working Area

研究生：戴振勳

Student：Cheng-Hsun Tai

指導教授：石東生 博士
蔡春進 博士

Advisor：Dr. Tung-Sheng Shih
Dr. Chuen-Jinn Tsai

國立交通大學
工學院產業安全與防災學程
碩士論文



Submitted to Master 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

Engineering

July 2003

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十二年七月

摘要

半導體離子植入機臺 (Ion Implant) 進行晶片製程中，除正常例行預防保養 (PM: Preventive Maintenance) 外，尚有設備除污作業 (Equipment Decontamination)。此除污作業之時機為整廠除役 (Phase Out)、設備移轉 (公司內部，國內移轉至國外，機臺展示之後移機)，設備等級提昇及舊式機臺移轉。本研究的目的為了解目前進行設備移轉前的除污程序完成之後，在設備主要零組件表面的有害物砷之總質量探討。

本研究針對殘餘砷及其化合物 (以總砷計) 的總質量，配合檢測機構，使用擦拭試驗 (Wipe Test) 方法取樣。目前國內砷及其化合物 (以總砷計) 在空氣中的容許濃度為 0.5 mg/m^3 ， AsH_3 在空氣中的容許濃度為 0.05 ppm (0.16 mg/m^3)，尚無砷表面質量之標準。本研究分析了 29 個樣本，採樣方法是以 37 mm 的混酸纖維濾紙 (MCE) 沾去離子水擦拭。當擦拭區域為規則的平整表面時，擦拭的表面為 $10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$ ；若為不規則表面，則僅控制擦拭的面積大小為 100 cm^2 。目前擦拭的結果顯示每 100 cm^2 的砷總質量為 $0.1 \sim 96.73 \text{ } \mu\text{g}$ ，低於一般工業界的參考限值 $100 \text{ } \mu\text{g}$ 。另外，本研究針對設備主要零組件除污作業廠商進行工具、桌面、包裝箱表面取樣擦拭之採樣，結果顯示每 100 cm^2 的表面砷總質量為 $0.011 \sim 39.03 \text{ } \mu\text{g}$ 。

本研究擦拭試驗的結果發現，離子植入機臺經設備除污作業，移轉至新半導體廠，再進行機臺設備裝機及測試，每 100 cm^2 的表面砷之總質量為 $0.1 \sim 96.73 \text{ } \mu\text{g}$ ，在容許可接受範圍。另外，零組件除污作業廠商之各項表面取樣擦拭之採樣結果，每 100 cm^2 的表面砷總質量為 $0.011 \sim 39.03 \text{ } \mu\text{g}$ ，均在容許可接受範圍。

關鍵詞: 砷，離子植入機，預防保養，設備除污作業，表面擦拭試驗

ABSTRACT

Ion Implant Tool is one of the wafer manufacturing processes in Semiconductor Industry. In addition to the routine preventive maintenance, equipment decontamination operation is also needed. The equipment decontamination operation is conducted during the factory phase-out, tool transfer (within company, transfer to foreign country, after tool demonstration), upgrade of the tools and relocation of the old tools. The purpose of this study is to know the total amount of Arsenic compound which exists on the surface of the tool parts, after equipment decontamination is completed and before relocation of the tools.

This study use the wipe test method to find-out the mass of the residual Arsenic, and its compounds (total As), with the aid of the consultant company. In Taiwan, the Permissible Exposure Level) of Arsenic, inorganic compounds (as total As) is 0.5 mg/m^3 , and 0.05 ppm (0.16 mg/m^3) for AsH_3 , respectively. However, there is no standard for the amount of As on the surface. This study has analyzed 29 samples taken from wipe test using 37 mm MCE filters wetted by D.I. water. If the surface is flat, the wiping area is 10 cm X 10 cm. For irregular surface, the wiping area is controlled within about 100 cm^2 . The experimental data show that the As mass per 100 cm^2 is $0.1 \sim 96.73 \text{ }\mu\text{g}$, lower than the reference limiting value of $100 \text{ }\mu\text{g}$ in the industry. In addition, this study also conducted the wipe test on the tools, desk surface, and the surface of packaging boxes of the major company that handled the decontamination operation. The test results show that As mass per 100 cm^2 is from $0.011 \sim 39.03 \text{ }\mu\text{g}$.

This study wipe test experimental data show that the As mass per 100 cm^2 is $0.1 \sim 96.73 \text{ }\mu\text{g}$, lower than the reference limiting value in the industry , after the Ion Implant Tool equipment decontamination and transfer to new Semiconductor Industry for installation 、testing. In addition, this study also conducted the wipe test on the major company that handled the decontamination operation, the test experimental data show that the As mass per 100 cm^2 is $0.011 \sim 39.03 \text{ }\mu\text{g}$, lower than the reference limiting value in the industry.

Keywords: Arsenic, Ion Implant, Preventive Maintenance, Equipment Decontamination, Wipe test.

誌謝

首先要感謝指導教授石東生博士與蔡春進教授，三年多來對愚生於上班繁忙之餘，給予論文的指正與方向之開導，才有今日之成果。同時，感謝交通大學產業安全與防災研究所所有師長們，戰小姐的不吝指導以及同學們、學長、學弟妹相互鼓勵與支援。

回想這三年半以來，內心有無比之感慨。當初放榜時，先父欣喜的笑容，如今他已於兩年多前，因病而離開人間。幸好家慈、岳母，內人以及六位小孩們無怨無悔支持與包容，感謝他們相助，使得我能忙中偷閒，再上學去。

其次，工研院環安衛中心，簡弘民博士、黃奕孝博士、謝瑞豪兄、林木榮兄、劉維義兄，及多位夥伴們鼎力相助，謝謝您們。

應用材料總公司易隆毅博士、SEAN COLLINS 先生、NANCY ERICKSON 小姐，及本公司翁德宗主管大力支持，同事廖欽立、蔡明達、方世道、陳文宏....等支持；園區管理局朱振群先生、鍾錦海專委，一直照顧我，提攜我。

另外，台灣大學公共衛生學院職業醫學與工業衛生研究所黃耀輝博士、陳由瑄、朱萬澤...等同學們之協助取樣分析；A 公司張總經理、楊蘇副理，羅小姐之全力配合進行曝露評估研究。

你們都是我生命中的貴人，祝福大家，在此萬分感謝所有幫助過我的人。

目錄

中文摘要.....	i
英文摘要.....	ii
誌謝.....	iii
目錄.....	iv
表目錄.....	vi
圖目錄.....	vii
附錄.....	viii
一、 緒論.....	1
1-1 研究動機.....	2
1-2 研究目的.....	3
1-3 研究範圍.....	3
1-4 研究架構.....	4
二、 文獻回顧.....	6
2-1 砷的毒理資料，管制標準，暴露及健康效應.....	6
2-2 砷的代謝，控制，生化檢查.....	13
三、 研究材料與方法.....	15
3-1 研究對象選取.....	15
3-2 採樣前之資料收集及採樣量測.....	15
3-3 採樣策略及採樣規劃.....	19
3-4 材料實驗、設備及方法.....	25
3-5 樣本分析.....	27
3-6 直讀式儀器採樣分析.....	31
3-7 品質管制與品質保證 (QA/QC).....	33
四、 結果與討論.....	37
4-1 離子植入機臺移機除污完成後之擦拭採樣分析結果.....	37
4-2 除污清理廠商作業環境採樣.....	38
4-3 國外作業環境取樣結果.....	40

4-4 研究限制.....	41
五、 結論與建議.....	42
5-1 本研究的結論如下:.....	42
5-2 本研究的建議如下:.....	42
參考文獻.....	45



表目錄

	頁次
表 1-1 半導體常用之化學品.....	2
表 2-1 半導體製程使用氣體與可能副產物對照表.....	7
表 2-2 常見之砷化合物.....	8
表 2-3 砷及砷化氫之物理性質.....	8
表 2-4 勞工作業環境空氣中有害物容許濃度標準.....	9
表 2-5 國內外砷容許暴露法令標準.....	10
表 2-6 砷暴露所導致之健康效應.....	11
表 3-1 離子植入機臺表面擦拭取樣表	21
表 3-2 半導體零件清洗廠初步採樣計劃	24
表 3-3 砷及砷化氫樣本採樣條件設定.....	27
表 3-4 MARS-5 微波消化爐條件設定.....	29
表 3-5 HG-AAS 分析砷樣本之儀器條件設定.....	31
表 3-6 GF-AAS 分析砷化氫樣本之儀器條件設定.....	32
表 3-7 兩種不同偵測原理之直讀式儀器條件說明.....	33
表 3-8 HG-AAS 及 GF-AAS 偵測極限.....	35
表 3-9 各種採樣介質回收率.....	35
表 4-1 國內機臺移轉採樣結果.....	37
表 4-2 國外機臺移轉採樣結果.....	37
表 4-3 除污廠採樣結果(1).....	38
表 4-4 除污廠採樣結果(2)	39
表 4-5 國外離子植入機臺作業區採樣結果.....	40

圖目錄

	頁次
圖 1-1 研究架構圖.....	5
圖 3-1 積體電路之製造流程圖.....	17
圖 3-2 除污廠商作業程序圖.....	18
圖 3-3 除污廠商作業區無機砷/砷化氫取樣位置圖(A).....	22
圖 3-4 除污廠商作業區無機砷/砷化氫取樣位置圖(B).....	23
圖 3-5 無機砷檢量線.....	34
圖 3-6 砷化氫檢量線.....	34
附錄一 說明	
圖 1-1 規則表面.....	47
圖 1-2 不規則表面.....	47
圖 1-3 第一次擦拭(A).....	47
圖 1-4 第一次擦拭(B).....	48
圖 1-5 第二次擦拭(A).....	48
圖 1-6 第二次擦拭(B).....	49
圖 1-7 第三次擦拭.....	49
圖 1-8 樣品存放.....	50
圖 1-9 編號紀錄.....	50



附錄

	頁次
附錄一 NIOSH Surface Wipe Sampling Procedure 表面擦拭取樣程序.....	47
附錄二 國內機臺移轉採樣(1).....	51
附錄三 國內機臺移轉採樣(2).....	52
附錄四 國外機臺移轉參考資料.....	53
附錄五 離子植入機臺國內移轉至英國.....	54
附錄六 除污作業前離子植入機臺表面擦拭取樣表.....	55
附錄七 國外表面擦拭 Results(1)	56
附錄八 國外 Summary of Wipe Sample Results(2).....	57
附錄九 國外表面擦拭 Results(3).....	58



一、緒論

半導體應用市場可分為資訊、通訊、消費性、工業用、車用與國防航太等六大市場，其中資訊應用在 90 年代一直扮演著最主要的市場，佔整個市場的一半以上。CPU 與 DRAM，成為佔半導體產品應用市場比重最高的兩個項目。

IC (Integrated Circuit, 積體電路) (1)，又被稱為是「資訊產業之母」，資訊產品最基本、也是最重要的元件。積體電路是將電晶體、二極體、電阻器及電容器等電路元件，聚集在矽晶片上，形成完整的邏輯電路，以達成控制、計算或記憶等功能，為人們處理各種事務。積體電路種類複雜，可分為記憶體積體電路、微元件積體電路、邏輯積體電路及類比積體電路四大類。

積體電路的製作過程，由矽晶圓開始，經過一連串製程步驟，包括光學顯影、快速高溫製程、化學氣相沉積、離子植入、蝕刻、化學機械研磨與製程監控等前段製程，以及封裝、測試等後段製程方始完成。近來逐漸成為半導體製程技術主流的銅製程，其製作流程則與傳統鋁導線製程稍有不同。(2)

在所有半導體元件製造作業中，離子植入製程 (Ion Implant) 是電晶體結構中一項相當重要的技術。在離子植入製程中，晶圓會受到被稱為摻質的帶電離子束撞擊，當摻質加速到獲得足夠的能量後，即可植入薄膜達到預定的深度，進而改變材料的性質，提供特定的電氣特性。(3)

離子植入是一個添加製程，其以高能量帶電離子束注入 (injection) 的形式將摻雜物原子強力地加入半導體晶片中。這是在半導體工業中的主要摻雜方法而且在積體電路製造中它通常被用在各種不同的摻雜製程中。(4)

積體電路晶圓的製造過程中一般所使用之化學物質可分為有機溶劑、酸鹼液體、特殊氣體及致癌金屬等四大類。大致約有 150 種不同的化學物質存在於各製程中，有關半導體常用化學原料，詳如表 1-1 所示。(5)

表 1-1 半導體常用之化學品

製程	方法	主要使用化學品
Photolithography	Positive	Ortho-diazoketone 、 Polymethacrylate 、 Polyfluoroalkymethacrylate 、 <i>NaOH</i> 、 <i>KOH</i> 、 Ethylene Glycol 、 IPA 、 Ethanolamine
	Negative	Isoprene 、 Ethyl Acrylate 、 Xylene 、 n-Butyl Acetate 、 IPA
Etching	Wet	H_2SO_4 、 H_2O_2 、 H_3PO_4 、 HNO_3 、 <i>HF</i> 、 <i>HCl</i>
	Dry	Cl_2 、 <i>HBr</i> 、 CF_4 、 SF_6 、 CHF_3 、 F_2 、 CCl_4 、 H_2 、 BCl_3 、 Freons
Oxidation	---	Trichloroethane 、 Trichloroethylene
Deposition	---	SiH_4 、 $SiCl_4$ 、 NH_3 、 N_2O 、 WF_6 、 AsH_3 、 PH_3 、 B_2H_6
Ion Implantation	---	AsH_3 、 PH_3 、 BF_3 、 $As_{(s)}$ 、 $P_{(s)}$
Others	Cleaning	H_2O 、 IPA 、 <i>Methanol</i> 、 <i>Acetone</i> 、 H_2O_2 、 H_2SO_4 、 1,1,1-Trichloroethane 、 C_2F_6 、 NF_3 、 <i>HCl</i>

1-1 研究動機

離子植入製程所使用 AsH_3 為摻質的離子植入機臺，經由電場所產生的電子撞擊使其離子化，經離子化的物質會與機臺內部材質接觸，並且沉積在零件表面。故維修作業前，當打開機臺接觸內部零件時，無機砷會是維修作業勞工最可能接觸暴露的有害物危害來源。(6)在無機砷方面有研究顯示，晶圓廠離子植入機臺維修作業的空氣採樣中沒有量測到明顯的砷暴露來佐證砷進入人體的情況，但在尿液中無機砷代謝含量隨著工作後的時間而有上升的趨勢，可證明維修作業人員應有遭受相當砷含量的暴露，維修作業人員尿液中無機砷代謝產物濃度分佈於 1.55 至 1.42 $\mu g/g$ creatinine；另外發現作業人員在維修期間若未佩戴呼吸防護具，尿液中的無機砷代謝產物濃度有上升的趨勢；若是佩戴者，尿液中的無機砷代謝產物濃度則沒有顯著上升。(7)

然而預防保養作業人員卻需以人工方式清理附著於機件上的砷殘餘物，加上作業頻率甚高，且摻質種類繁多，只要稍有管理不佳(例如：使用防護器具、工具及作業區廢棄物與非砷作業區之交互污染)，作業環境極可能遭受到有害物無機砷暴露。尤其無機砷是已知的人類致癌物，故其嚴重職業性健康危害不容忽視。(8)

1-2 研究目的

根據上述之背景分析，選擇半導體晶圓廠 Ion Implant Tool（離子植入機臺）進行有關設備移轉前，經過設備除污程序，除污完成之後，設備零組件表面上，有害物無機砷濃度之探討。藉以提供半導體晶圓廠，移轉機臺拆卸，移機及重新裝置機臺作業時段，作業場所之安全衛生改善措施及職業衛生管理之參考。第一線工作人員的暴露有害物之工作情況，為了了解其作業中有害物的釋放/殘存的情形，以及人員可能接觸的有害化學物質質量(9)，並保障其勞工之作業安全與健康，藉此達到下列研究目的：

- 1.瞭解晶圓廠離子植入機臺維修/除污作業現況。
- 2.進行比較不同維修條件之狀況，除污廠商工作人員處於各種作業環境條件，可能接觸釋放及殘留砷(無機砷)質量/砷化氫的濃度及其分佈情況。
- 3.提出維修/除污廠商作業環境之工業衛生改善建議。
- 4.達到關心/關懷維修保養與除污廠商工作人員健康與工作安全。
- 5.完成設備供應廠商，提供半導體產業晶圓廠與除污廠商之間全方位整合解決方案，共同完成三贏的境界。

1-3 研究範圍

本次研究為了更深入探討作業人員於半導體業晶圓製造廠離子植入機臺移轉前、後階段，以及除污維修保養人員，除污廠商區域工作環境砷(無機砷)質量/砷化氫濃度。避免所有相關工作人員，遭受到砷(無機砷)/砷化氫的職業衛生暴露危害。

1. 設備移機作業：

相關半導體晶圓製造廠設備移轉作業項目，詳述如下：

- 1.國內公司內部之移機:新竹科學工業園區製造廠與臺南科學工業園區製造廠之間互相移機。
- 2.由國內移機到國外區域：由新竹科學工業園區製造廠移機到國外，如日本、大陸、新加坡等半導體產業晶圓製造廠。
- 3.半導體晶圓設備供應商於提供之展示、試驗後移機。
- 4.機臺設備提昇等級：為提昇運轉等級(線徑縮減)，進而將更換之舊式機臺設備移轉至其他半導體廠。

5.半導體產業晶圓廠發生緊急狀況後移機。

6.半導體產業晶圓廠整廠除役(Phase Out)。

以上作業之拆卸，移機及重新裝置機臺作業時段。配合客戶機臺保養前、後進行無機砷質量擦拭採樣，測試分析及採樣結果比較。

2. 除污廠商工作區域：

半導體產業晶圓廠離子植入機臺，進行有關設備移轉前，經過設備除污程序，除污完成之後，設備零組件表面上，可能接觸釋放及殘留砷(無機砷)質量，除了自行拆卸、除污；經常採取委託除污廠商，委外從半導體產業晶圓製造廠攜出進行零組件表面清洗除污。本研究並同時探討除污廠商的工作區域，相關設備零組件表面上及作業環境，可能接觸釋放及殘留砷(無機砷)質量，進行擦拭採樣、測試分析。相關研究項目如下：

1.零組件裝箱盒

2.除污工作區域

3.使用工具

4.使用除污設備

5.作業區地面污染

6.人員操作時段作業狀況



3.與半導體晶圓設備供應商總公司之無機砷質量進行擦拭採樣，測試分析及比較。

除了於國內半導體產業晶圓廠進行無機砷質量進行擦拭採樣，測試分析及比較，並且蒐集半導體晶圓設備供應商總公司所執行設備移轉，進行無機砷質量測試結果數據，作為本研究分析及比較參考資料。

1-4 研究架構

本研究所有採樣程序及樣品分析分法，均以行政院勞委會公告之採樣分析建議方法(10)或美國 NIOSH #7300 制訂之採樣分析方法(11)為基準。

有關本研究之研究架構，詳述如圖 1-1。

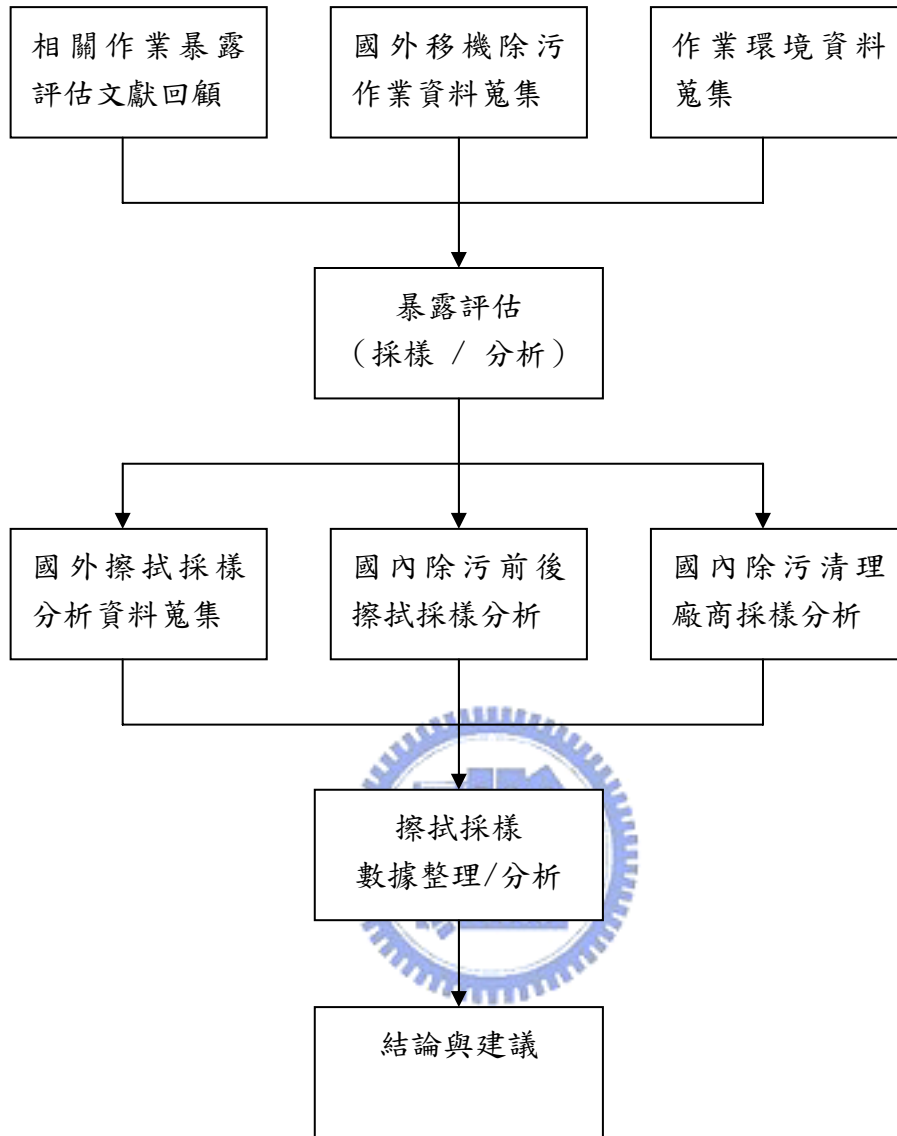


圖 1-1 研究架構圖

二、文獻回顧

半導體晶圓製程中的廢棄物或副產物，在一般正常作業環境狀況下未必會釋出或存在，但處於某些作業情況下(例如：移機、故障排除、預防保養...)即有可能釋放至工作場所，污染環境。假如安全衛生管理不完善，更對現場人員的作業安全與身體健康具有莫大的潛在危害。國內外多位學者與先進針對半導體晶圓製程砷暴露及作業環境研究有詳細深入探討，在離子植入機臺內測零組件砷殘餘總質量的測定，半導體晶圓廠雖然有執行檢測，提供公司內部參考使用，並無對外發表結果說明詳情，因此不易取得參考數據資料進行差異比較。本研究針對殘餘砷及其化合物(以總砷計)的總質量，配合檢測機構，使用擦拭試驗(Wipe Test)方法取樣。目前國內砷及其化合物(以總砷計)在空氣中的容許濃度為 0.5 mg/m^3 ， AsH_3 在空氣中的容許濃度為 0.05 ppm (0.16 mg/m^3)，尚無砷表面質量之標準。離子植入機臺經設備除污作業，移轉至新半導體廠，再進行機臺設備裝機及測試，藉由機臺零組件擦拭試驗(Wipe Test)方法取樣，確保機臺零組件表面殘留砷總質量值，要求在容許可接受範圍內。

2-1 砷的毒理資料，管制標準，暴露及健康效應

砷可分為兩種形式存在自然界，有機砷與無機砷，引起原因則包括天然形成與人造兩種。砷可以結合一些碳原子與氫原子而形成有機砷的形式，有機砷通常是有毒性，存在於魚類或是貝類等海鮮食物，但是也可以發現在除草劑成份中。砷也可以結合一些元素，例如氧、氯和硫。雖然在海鮮中也可以發現微量的無機砷，但是通常主要來源並非海鮮食物。純的砷包含33個質子與42個中子。自然界可形成不同狀態的化合物，最常出現的形式為三價砷，它的毒性也是最強，包括三氧化砷(Arsenic trioxide)、砷酸鈉(Sodium arsenite)和三氯化砷(Arsenic trichloride)。六價的無機砷物則包括六氧化砷 (Arsenic trioxide)與砷酸(Arsenic acid)。

有關用在半導體晶圓製程中的氣體原料與製程可能副產物，詳述如表2-1

砷在製程中產生之副產物(Byproduct) 為 As_2O_3 及As (12)

表 2-1 半導體製程使用氣體與可能副產物對照表

機臺 Tool	製程氣體 Recipe Gases	可能副產物 Possible Byproducts
PVD	N_2, Ar, O_2, NH_3	None
HTF & RTP	$Ar, N_2, O_2, N_2O, PH_3, B_2H_6, HCl, H_2, SiH_4, NH_3, SiH_2Cl_2$	$SiH_2Cl_2, SiHCl_3, PH_3, B_2H_6, HCl, NH_3, SiO_2, N_2O, SiH_4$
CVD	$He, Ar, N_2, H_2, NF_3, O_2, C_2F_6, TEOS, TMB, TEPO, SiF_4, TEFS, CHF_3, CF_4, WF_6, O_3, TEB, SiH_4, TDMAT$	$HN(CH_3)_2, NH_3, TDMAT, Ti, W, HF, C_2F_6, TEOS, AlF_3, Si, NxFx, SiF_4, TMB, TEPO, CO_2, CO, WF_6, C_2F_6O_2, BF_3, (NH_4)_2SiF_6$
Implant	$Sb, BF_3, Ar, PH_3, AsH_4, As, P$	$SbHF, BF_3, B, PH_3, As_2O_3, As, P$
ETCH	$O_2, CF_4, CHF_3, NF_3, Ar, SiF_4, BCl_3, HCl, He, Cl_2$	$CF_4, CHF_3, NF_3, SiF_4, HF, Cl_2, HCl, BCl_3, SiCl_4, SF_6$
ECP	$CuSO_4, H_2SO_4, HCl, KCl, KI, Citric Acid, Cu Gleam Stock$	$CuSO_4, H_2SO_4, HCl, KCl, KI, Citric Acid, Cu Gleam Stock$
CMP	$NH_4OH, HF, H_2O_2, Slurry$	$NH_4OH, HF, H_2O_2, Slurry$

1. 常見之砷化合物，其特性說明如下：(13)

元素砷：元素砷 (Elemental Arsenic) 一種易碎的固體，顏色為金屬灰或黑色。在空氣中加熱燃燒會有青色火焰，並釋出大蒜的味道和三氧化二砷的濃白色氣體。具有毒性，並且是確認的人類致癌物。它的恕限值 (Threshold Limit Value, TLV) 是 0.10 mg/m^3 ，OSHA 的行動標準 (Action Level) 為 0.005 mg/m^3 。

砷化氫：砷化氫 (Arsine) 一種無色比空氣重，具有大蒜味的氣體。它比元素砷更具有急毒性，而且具有可燃性。

三乙基砷酸：三乙基砷酸是一種無色帶有甜味或水果味的液體。它具有毒性，是一種致癌物，而且具有腐蝕性與可燃性。分解時的產物包括砷酸 (Arsenic acid) 與三氧化砷 (Arsenic trioxide)。

三氧化砷：三氧化砷 (Arsenic trioxide) 是一種沒有味道的白色粉末，是存在半導體擴散爐所發現的一種副產物，製程中其他的氧化物也會出現。

有關常見不同之砷化合物及化學式，詳述如表 2-2

表 2-2 常見之砷化合物

化合物	化學式
Arsenic trioxide	As_2O_3 , As_4O_6
Arsenite	AsO_3^{3-}
Arsenate	AsO_3^{3-} , AsO_2^-
Arsenic trisulfide	As_2S_3
Gallium arsenide	$GaAs$
Arsine	AsH_3
Methyarsonic acid(MMA)	$CH_3AsO(OH)_2$
Dimethylarsine(DMA)	$(CH_3)_2AsO(OH)$
Dimethylarsine oxide	$(CH_3)_3As = O$
Arsenobetaine	$(CH_3)_3As + CH_2COO^-$
Arsenocholine	$(CH_3)_3As + CH_2CH_2OHX^-$

有關砷及砷化氫之物理性質，詳述如表 2-3

表 2-3 砷及砷化氫之物理性質

	砷(As)	砷化氫(AsH_3)
物質狀態	固態	氣態
顏色	灰黑色	無色
比重(水=1)	5.72	1.65
溶解度	不溶於水	0.07
沸點	613°C	-55°C
熔點	848°C	-116.3°C

2.職業暴露標準-砷氣態污染物

砷的行政院勞委會容許濃度標準：0.5 mg/m³ (14)

有關砷及其化合物勞工作業環境空氣中有害物容許濃度標準，詳述如表 2-4

表 2-4 勞工作業環境空氣中有害物容許濃度標準

中文名稱	英文名稱	化學式	符號	容許濃度		化學文摘 社號碼 (CAS. No.)	備註
				ppm	mg/m ³		
砷及其化合物 (以砷計)	Arsenic & its compounds (as As)	As	瘤		0.5	7440-38-2	

說明：

1. 對於未註明可呼吸性粉塵之粒狀有害物，其容許濃度是指總粉塵。
2. 本表內註有「皮」字者，表示該物質易從皮膚、粘膜滲入體內，並不表示該物質對勞工會引起刺激感、皮膚炎及敏感等特性。
3. 本表內註有「瘤」字者，表示該物質經證實或疑似對人類會引起腫瘤之物質。
4. 本表內註有「高」字者：表示為該物質的最高容許濃度標準，為不得使一般勞工有任何時間超過此濃度之暴露，以防勞工不可忍受之刺激或生理病變者。

有關國內外砷容許暴露法令標準，詳述如表 2-5

表 2-5 國內外砷容許暴露法令標準 (15)

	Arsenic (As)	Arsine (AsH ₃)
Taiwan	TWA : 砷及其化合物 0.5 mg/m ³	TWA : 0.05 ppm
U.S OSHA	PEL-TWA : inorg. As 0.01 mg/m ³ (except AsH ₃)	TWA : 0.05 ppm
U.S NIOSH	RE : 0.002 mg/m ³ (STEL) Ceiling IDLH : 5 mg/m ³	RE : 0.0007 ppm (STEL) Ceiling IDLH : 3 ppm
ACGIH	TLV-TW : inorg. As 0.01 mg/m ³ (except AsH ₃), 1997	50 ppb (2001 年修訂為 3 ppb)
Austria	TWA : 0.05 mg/m ³ , Carcinogen, JAN 1993	TWA : 0.05 ppm
Germany	0.05 ppm, Carcinogen, JAN 1999	TWA : 0.05 ppm STEL : 0.25 ppm/30min (twice per shift)
Sweden	TWA : 0.03 mg/m ³ , Carcinogen, JAN 1999	TWA : 0.02 ppm
United Kingdom	0.2 mg/m ³ , 1993	TWA : 0.05 ppm

3. 擦試標準-表面污染物

目前行政院勞委會容許濃度標準沒有砷的表面污染的容許濃度值。(14)

半導體工業的擦試標準-表面污染物參考標準是每 100 cm² 的擦試範圍，單位表面積質量為 < 100 μg。(12)

4. 砷的健康效應

有關健康效應依下列項目，說明如後：

依暴露途徑，急性健康效應，慢性健康效應，一般慢性健康效應，與致癌效應說明。

文獻所述砷暴露所導致之健康效應，詳述如表 2-6

表 2-6 砷暴露所導致之健康效應 (15)

暴露劑量($\mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$)	健康影響	參考文獻
1000~2600 (急性暴露)	死亡 (70kg 成人)	Vallee et al, 1968
500 (短期暴露)	嚴重血液、神經、腸胃系統病變，嚴重致死。	ATSDR, 1993
50~300 (短期暴露)	大多數人會有嚴重血液、神經、腸胃系統病變，少數人症狀較輕微。	ATSDR, 1993
10~100 (慢性暴露)	產生神經、皮膚、肝臟等部位病變。	ATSDR, 1993
11 (慢性暴露)	LOAEL，增加皮膚癌與血管病變(BFD)發生率。	曾文賓,1968,1997
0.8 (慢性暴露)	由空氣食物水等綜合途徑攝得砷之背景暴露值。	ATSDR, 1993
0.5 (慢性暴露)	LOAEL，未觀察到任何皮膚癌與血管病變發生。	曾文賓,1968,1997
0.17~0.36	對身體有益之量。	Uthus, 1992 Nielsen,1991

註：Lowest Observed Adverse Effect Level, LOAEL.

砷的暴露途徑 (16)

砷的暴露途徑為食物、水與空氣，飲水與食物是最大的暴露來源。魚類與貝類等海鮮食物，通常含有有機砷。地殼表面的沉積物中，會含有無機砷，也會經由食物與飲水進入人體。煉銅的過程也會將無機砷排放到大氣中。

事實上，使用燃燒石化產品與吸煙，也會有引起少量的無機砷的產生。砷在自然環境中無法被分解，但是它會經由自然的化學反應形成其他形式的砷。

急性暴露效應 (17)

急性的砷暴露 (> 70 mg)會引起死亡，雖然有這樣的職業暴露的劑量考量，但是這樣的急性暴露較不常見。

砷的毒性效應抑制細胞粒腺體的能量功能，急性砷暴露的症狀包括虛弱、厭食、

心律不整、腸胃道的不良效應、造成血紅素破裂、皮膚色素沉積和雷氏症候群(微血管不正常的破損)。有些形式的砷，例如三氯化砷，會經由皮膚快速吸收，如果眼睛碰到蒸氣會導致失明。

作業中會有急性暴露 (緊急狀況- 洩漏，緊急搶修等)

急性暴露到砷化氫，會在2到24小時出現症狀。

另一種指標是暴露到4到6小時，尿液會出現深紅色，經常也會轉變為棕色。低濃度的砷 (0.3 ppm 到 30 ppm) ，假如食入時，會引起過敏反應、痛、反胃、嘔吐、下痢、紅血球與白血球數目增高、心律不整、肝腎的衰竭，因為會傷害微血管所以會在末梢會有點或線狀特徵的出現。

慢性暴露 (18)

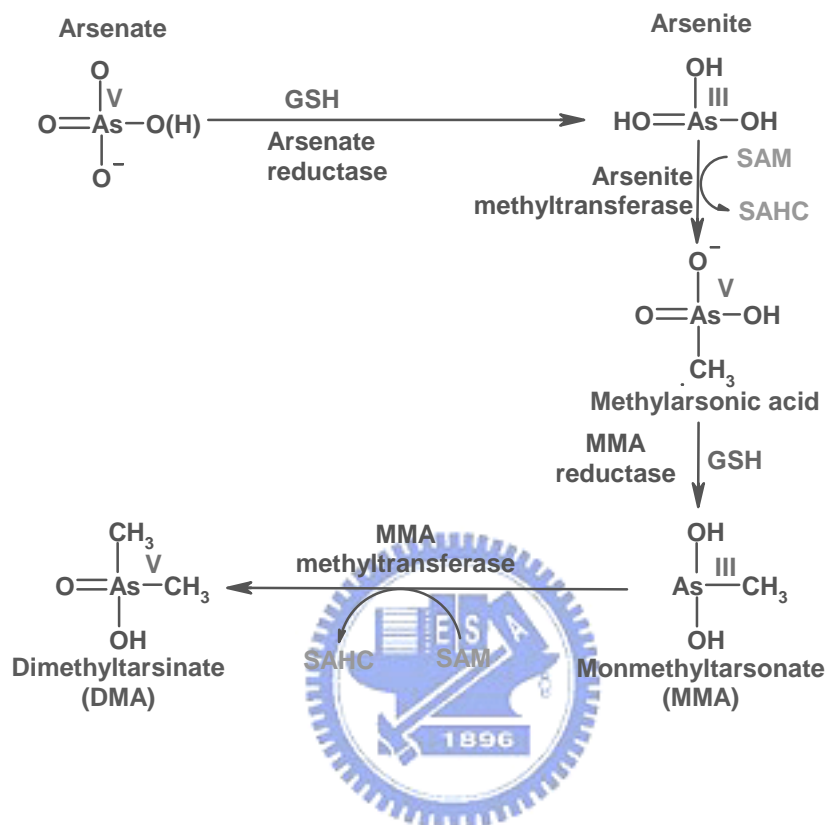
典型的慢性砷暴露會在皮膚有不正常的色素沉積，並會在手掌、腳掌或四肢形成明顯由淺到深的小點或是如米粒大小的斑點。這些斑點會引起皮膚癌，無論是 IARC 或是美國 EPA 都是將砷分類為確定的人類致癌物。研究結果一致顯示，經由吸入途徑，會增加肺癌、腸胃癌、腎癌等癌症的發生率。經由食入途徑會增加皮膚、肝、膀胱、腎臟與肺的癌症發生率。



2-2 砷的代謝，控制，生化檢查

1. 砷的代謝 (19)

詳述如下列反應式：



2. 有效的控制技術

特殊健康檢查：包括肺功能測試、胸部X-光檢查、鼻腔與皮膚試驗、口腔黏膜試驗(非強制性)、建立尿液砷之背景值與其他醫師所要求的測試。

防護具之選用：防護具的選用密合度測試等。(20)

砷的危害通識訓練：項目包括砷的基本物理特性、健康危害、暴露症狀、取用的方法、個人防護具。同時也必須將機臺的操作步驟與維護保養的程序文件化。

3. 生化檢查

對於維修工程師的生化檢查，可以了解是否遭受到砷的暴露，通常尿液的試驗必須要在PM (預防保養作業)完成四個小時後，才能收集到砷的代謝物，藉以評估砷的職業衛生暴露。樣品的必須保存在冰箱，並送至合格的認證實驗室分析。

一般腎功能正常的人，對於砷的代謝半衰期為10小時到59小時之間，有機砷通常會被代謝為單甲基砷酸。ACGIH的生物暴露指數 (Biological Exposure Index, BEI)，在元素砷與無機砷為 $35 \mu\text{g} / \text{g creatinine}$ (肌酐酸)。(21)



三、研究材料與方法

3-1 研究對象選取

1. 離子植入機臺設備保養

維護保養之前，必須先以氮氣 N_2 將機臺內部清空，並將未使用完的原料以容器承裝，當然這必須依據不同的機台有不同的方式。儘可能的減低砷粉塵的污染，必須以柵欄隔離或是劃分區隔這些作業區域，最好是能用柵欄來區隔效果較佳。用沾黏式防塵墊鋪於地板下方，當有污染時，必須更換防塵墊。Tyvek的防護衣或手套，必須在這個區域內使用與更換。保養工具都必須是專為這個製程使用，在保養過程中，必須於入口或是走道間，以醒目的標示這是可能會有砷污染的保養作業進行中。

假如會有砷粉塵的溢散到Sub Fab無塵室機房，這些區域也必須以柵欄隔離。

此外保養過程中所有移出來的零件，必須以雙層的袋子密封，避免有砷的污染。

2. 人員除污

對於設備與人員除污是一件重要的步驟，可經由排空的方式或以 IPA 擦拭比較難處理的表面。所以擦拭採樣法是必要的措施，因為這樣可以確保除污工作的效果。

在除污的過程中，可使用經處理的Tyvek[®] 材質的Barrier Man[®]特衛強這類防護衣，可符合無塵室級數 Class 100至1000的需求；(22)可以防止在無塵室中處理的電子零件受到人體或衣服散落的極細粒子的污染；可以保護穿用者的皮膚免於接觸到腐蝕性的化學液體及其他有危險性材料。

所以在使用後必須以砷的不繡鋼廢棄物處理桶來存放後，才可以移出工作區域。

在離開無塵室之後，工作人員必須以清潔劑與清水來沐浴全身，如此可以預防砷的微粒經由食入、皮膚接觸進入人體。

3-2 採樣前之資料收集及採樣量測

一般維修作業原則是週、雙週、月、季等週期進行，但遇突發狀況均會更改保養週期。為能有效清除附著於機件上的無機砷化合物，通常會先噴灑 30%的過氧化

氫，使之與附著於機件表面的無機砷起反應，再以菜瓜布或刮刀刷洗，最後使用異丙醇(23)或純水拭淨並吹乾。

此次測量，針對機台移機前的保養之後，於各個組件之表面，取其表面 As 砷(無機砷)之殘餘物，進行化驗分析。(24)

1. 資料收集

工作場所的分析（包括危害評估），衛生管理計劃有效的基本元件。(25)有效的之工作場所的危害評估分析，必須考慮表面的污染會造成勞工直接更由皮膚或是食入的途徑進入人體（例如：氰酸鹽類、農藥），或因為間接經由污染物的揚起經由呼吸道進入人體（例如：石綿）。

許多化學物質，會經由皮膚接觸或是食入的方式進入人體，比經由吸入的方式來的容易，例如以手和上臂暴露到醇醚類的 2-methoxy-ethanol(ME)和 2-ethoxy-ethanol (EE)十五分鐘，比八小時吸入性暴露劑量還高。(15)在過去，工業衛生師偏愛空氣採樣，卻忽略了表面污染引起健康的危害。(26)

擦拭採樣是對於工作場所評估的重要工具，包括界定污染危害的狀態和評估個人防護具、工作場所的整齊清潔與工業衛生制度管理文件的建立。所以儘管勞委會對於工作場所表面污染並沒有規範，但是也必須考慮這類採集方法，來保障勞工的健康。

目前勞工空氣中容許濃度標準中，有 125 種項目中的符號有“皮”，表示這類物質會經由皮膚接觸人體。過去在高科技產業大量使用特殊化學物質，就可能經由皮膚接觸而進入人體。(27)

1-(1) 相關作業流程基本資料收集

A. 積體電路之製造流程：

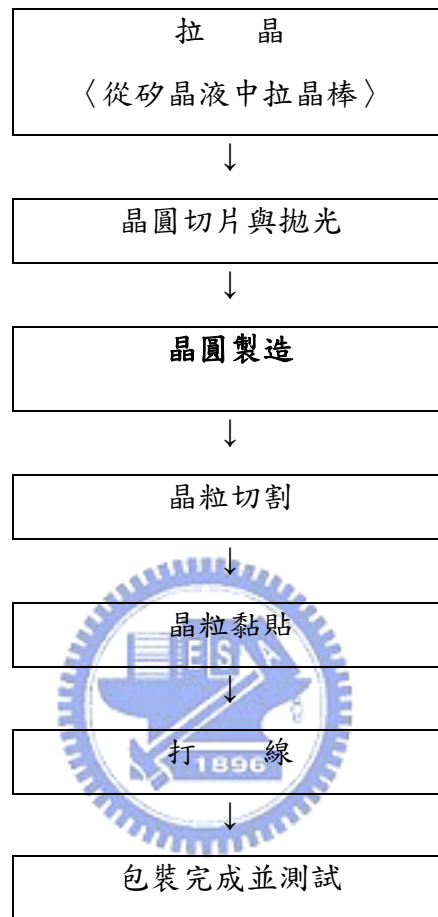


圖 3-1 積體電路之製造流程圖

針對離子植入機臺之客戶區，配合移轉機臺之時段，進行各個資料收集。
與客戶區工安人員討論，進行各個資料收集，作為取樣之依據。(28)

B.除污廠商作業程序：

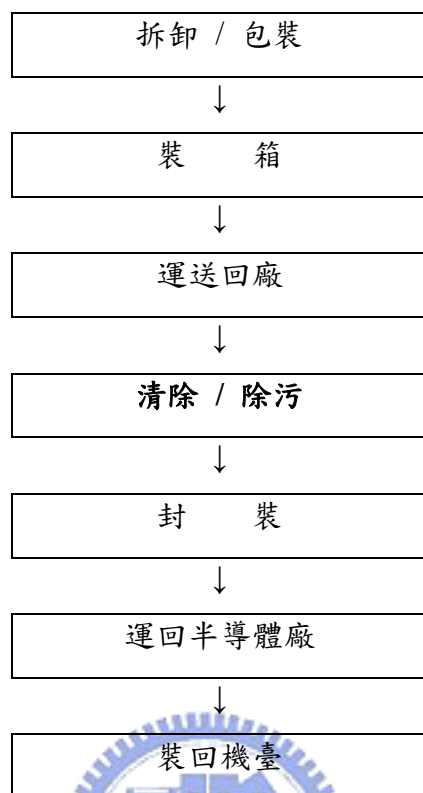


圖 3-2 除污廠商作業程序圖

除污廠商作業工廠，設立於工業區內。由拆卸/包裝、裝箱、運送回廠、進行清除 / 除污之後，再加以封裝並運回半導體廠，裝回機臺。本次研究針對清除 / 除污作業，進行砷(無機砷)/砷化氫的暴露危害採樣/分析。(12)(29)

1-(2)作業勞工之工作內容及防護具使用情形：

有效清除附著於機件上的無機砷化合物，通常會先噴灑 30%的過氧化氫，使之與附著於機件表面的無機砷起反應，再以菜瓜布或刮刀刷洗，最後使用異丙醇或純水拭淨並吹乾。

一般使用輸氣式供氣面罩，防護手套及防護衣。(30)

2. 採樣量測

除污作業及零件清洗廠之採樣量測：

採取擦拭取樣方法，與個人採樣器。並與客戶區工安人員討論，進行各個資料收集，明白取樣之重點，注意事項，配合時段與除污作業及零件清洗廠商配討論。

A 半導體零件清洗廠砷暴露採樣計劃

本採樣計劃將針對 A 廠負責清潔含有砷之半導體零組件作業進行環境定點採樣、個人空氣採樣、人員尿液採樣等，以了解是否有作業環境砷暴露的狀況，採樣分析所取得之數據將提供 A 廠參考。A 廠配合相關事項如下：

1. 安排可進行環境採樣日期的前兩天通知可供採樣的預定時程與作業內容。
2. 需要採集尿液之員工，要求配合在採樣前一天勿進食海鮮類相關食物(魚、蝦、貝類、海菜...等)。

本研究將有利於 A 廠對砷污染源的掌控，釐清可能產生較高暴露濃度之來源或作業程序，以期能減少人員暴露與環境污染，降低週遭環境衝擊。



3-3 採樣策略及採樣規劃

1. 採樣策略

1-(1) 半導體晶圓廠離子植入機臺 NIOSH Surface Wipe Sampling Procedure

表面擦拭取樣程序 (31)

相關表面擦拭取樣，詳如附表 3-1，採取 29 個點，及 5 個空白樣本。

- A. 採取 29 個點的樣本，包括從晶片載入室、製程反應室內、離子源、離子路徑、電子槍、擴散幫浦、飛輪等離子植入機臺內部各個不同可能遭受到砷及其化合物污染之位置，分別執行表面擦拭取樣，合計 29 個點。
- B. 另外，於離子植入機臺旁邊取 5 個空白樣本，作為環境參考對照樣本。
- C. 表 4-1 國內機臺移轉採樣結果，廠商代號：

T-1 u, T-2a, T-2b, T-2c, M213, M422 代表國內半導體廠離子植入機臺，機臺之位置編號。礙於保密規範要求，無法提供廠商公司名稱。

D. 表 4-2 國外機臺移轉採樣結果，廠商代號：

Micron, DTI -M410, DTI-M413 代表國外半導體廠離子植入機臺，機臺之位置編號。礙於保密規範要求，無法提供廠商公司名稱。



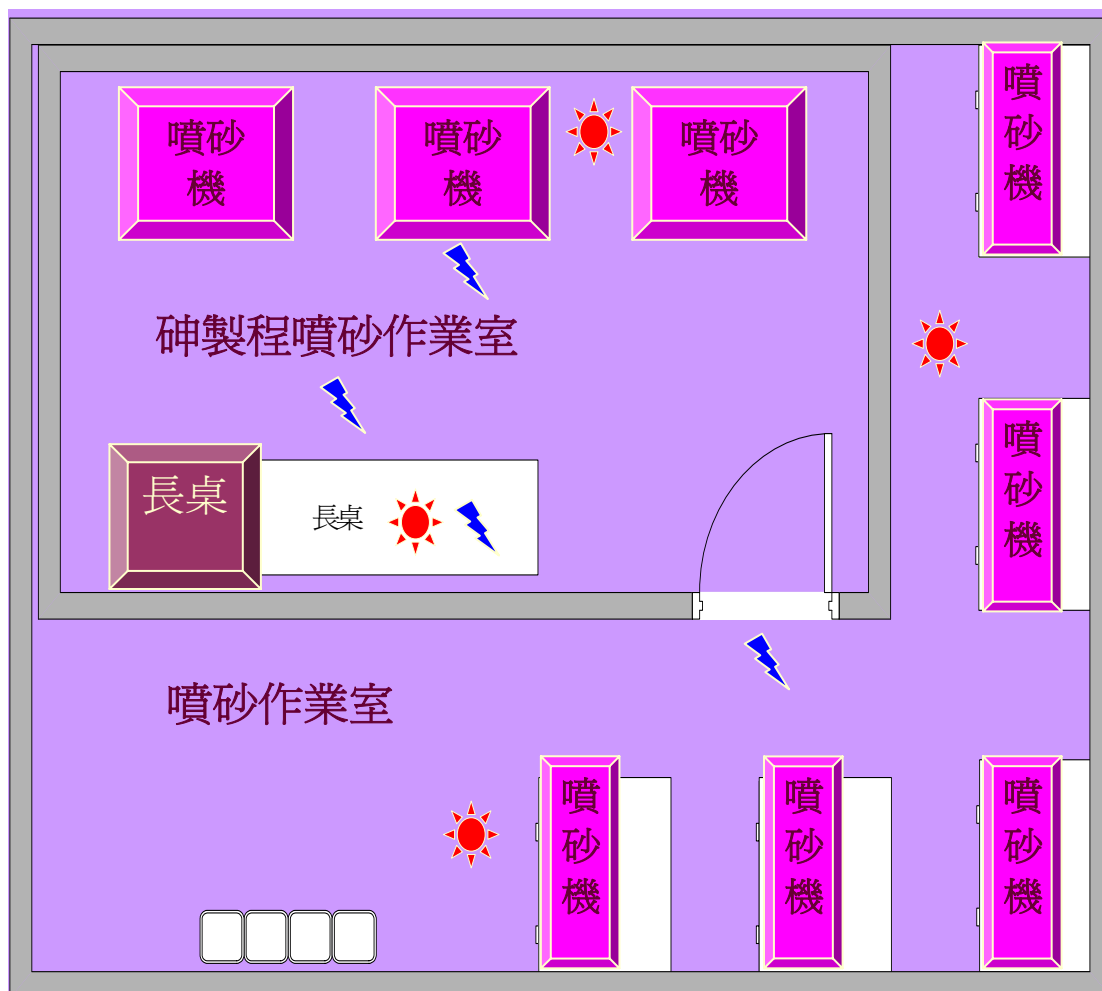
表 3-1 離子植入機臺表面擦拭取樣表 (32)


編號	採樣點	分析結果 (μg)	濃度 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)
1	Ion-Source Assy 離子源總成		
2	Source Cooling Tube 離子源冷卻管		
3	Source bushing 離子源絕緣環		
4	Extraction Assy 吸引電極總成		
5	Extraction chamber 吸引電極反應室		
6	Flight tube 分析磁場反應室		
7	MRS Assy MRS 總成		
8	MRS chamber MRS 反應室		
9	PA Electrode Assy 後段加速電極總成		
10	PA tube 後段加速電極絕緣環		
11	Flood gun Assy 電子槍總成		
12	Diff pumping box Assy 擴散式幫浦總成		
13	Process chamber interior back wall 製程反應室內壁		
14	Processes chamber interior side wall (diff pumps) 製程反應室側壁		
15	Process chamber interior bottom 製程反應室內壁下方		
16	Process chamber interior top 製程反應室內壁上方		
17	Process chamber door interior 製程反應室起閉門內壁		
18	Scan arm Assy Scan 支臂總成		
19	Wheel 飛輪		
20	Diff pump rear 擴散幫浦背面		
21	Diff pump side 擴散幫浦側面		
22	Beam stop Assy Beam Stop 總成		
23	Beam line base frame 離子路徑之抽氣管路		
24	Process chamber base frame 製程反應室抽氣管路		
25	Enclosure exterior beam line side 離子路徑外部		
26	Enclosure exterior rear 離子路徑背部		
27	Enclosure exterior processor side 製程反應室外部		
28	Wafer loader chamber interior 晶片載入室內壁		
29	Source isolation valve 離子源隔離閥門		

1-(2).除污廠商作業區

除污廠商作業區無機砷/砷化氫取樣位置，詳如圖示。

圖 3-3 除污廠商作業區無機砷/砷化氫取樣位置圖(A)

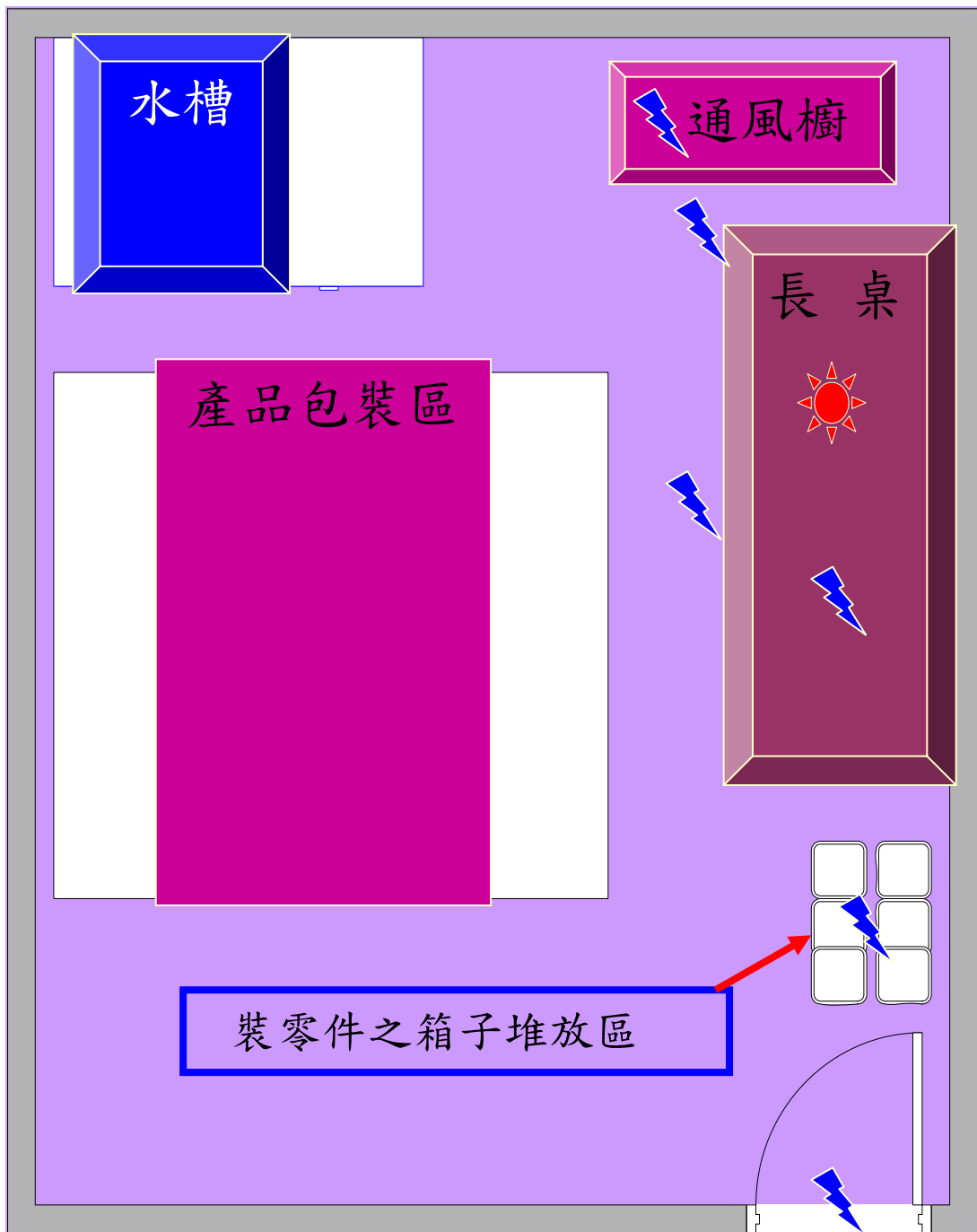



 砷與砷化氫採樣點

 擦拭點

圖 3-4 除污廠商作業區無機砷/砷化氫取樣位置圖 (B)

離子植入機臺零件清理區



 砷與砷化氫採樣點

 擦拭點

2. 作業之採樣規劃

- A. 配合客戶區域之除污作業，執行機臺設備除污後與除前之擦拭採樣。
- B. 除污廠商作業區無機砷/砷化氫採樣。

表 3-2 半導體零件清洗廠初步採樣計劃

半導體零件清洗廠初步採樣計劃---採樣點一覽表

空氣樣本收集

區 域	樣本數	位 置	備註
wet 清洗室	1	工作平檯	
噴砂間	2	工作平檯 1、噴砂機旁 1	
含砷機頭清潔人員	2	隨身佩帶 (人員 2)	
噴砂間外	2	噴砂間外工作平檯	
總計	7		

*每個採樣點包含 Arsenic、Arsine

擦拭樣本採樣點數

位置	數量	備註
wet 清洗室	4	工作檯面.地板.Hood 內部
噴砂間	3	工作檯面.地板.噴砂機內部
含砷機頭清潔人員衣服表面	2	
總計	9	

粉塵收集

位置	數量	備註
噴砂機內部	2	噴砂機內部粉塵
Hood 內部	2	Hood 內部粉塵
噴砂機台下方	2	機台下方地板粉塵
總計	6	

尿液樣本 FMV(早晨醒來第一泡尿液)

位置	數量	備註
含砷之半導體零件清潔人員	3	
其餘工作人員	2	
行政人員	2	
總計	7	

*參與受試人員.採樣前一天勿進食海鮮類食物

其餘樣本收集

位置	數量	備註	
內襯	2	裝零件之金屬(瓦楞)箱內	
泡棉	2	裝零件之金屬(瓦楞)箱內	
塑膠袋	2	裝零件之金屬(瓦楞)箱內	
總計	6		

*將樣本收集帶回分析



3-4 材料實驗、設備及方法

1. 材料與設備(15)

- (1) 個人採樣器(personal pump) (SKC[®] Model 224-PCXR3)---採取砷(As)樣本(2 L/min)。
- (2) 流量記數器(counter) (SKC[®] Model 224-3)---採取砷化氫(AsH₃)樣本(0.15 L/min)。
- (3) 纖維素酯濾紙及墊片(0.8 μ m, 37mm \varnothing) (SKC[®] Cat.No.225-5)。
- (4) 直徑 37mm 丙烯腈材質濾紙匣。
- (5) 活性碳採樣管(100 mg/50 mg) (SKC[®] Cat.No.226-01)。
- (6) Gillian 紅外線皂泡式氣體流量計。
- (7) 90 mm 擦拭用濾紙(Toyo Advantec I)。
- (8) 採樣管切開器。
- (9) 塑膠接管。
- (10) 二次去離子水(18.3 M Ω)。

(11)石蠟膜(American National Can_{TM})。

2. 空氣樣本

空氣樣本可分為定點作業環境空氣中之砷及砷化氫濃度採樣，以及針對可能暴露到較高濃度之離子源腔(Source chamber)零件清潔作業場所之維修程序分段採樣。

3. 擦拭樣本

係利用 90 mm 擦拭用濾紙(*Toyo Advantec 1*)以去離子水沾濕後，擦拭離子植入機臺作業區域之地板、手工具以及人員物品或衣著等，擦拭面積為 $10 \times 10 \text{ cm}^2$ ，採樣後立即置於夾鏈袋內，並攜回存於 4°C 冰箱等待分析。另以同一批號之潔淨擦拭用濾紙製備空白樣本，以資對照。

4. 其他樣本

其他樣本包括現場人員使用過之口罩、手套以及無塵布等三項。直接由現場收集後，置入夾鏈袋中並予以密封標示，攜回後暫存於 4°C 冰箱中等待分析。此外亦採集相同未使用過之口罩、手套以及無塵布作為空白樣本以資對照。



表 3-3 砷及砷化氫樣本採樣條件設定

	無機砷及其化合物	砷化氫
參考方法	NIOSH 7900 採樣分析方法	NIOSH 6001 採樣分析方法
採樣 Pump	SKC [®] Personal pump (Model 224-PCXR3)	SKC [®] Counter (Model 224-3)
採樣流量	2 L/min	0.15 L/min
採樣介質	0.8 μ m，直徑 37 mm 纖維素酯 (MCE)濾紙	活性碳採樣管 (Coconut shell charcoal)100/50 mg(並於採樣介質前置一纖維素酯濾紙以去除含砷微粒)
採樣時間	1. 定點作業環境採樣：即預防保養全程所需時間(約 1~4 小時)。 2. Source chamber 清理程序分段採樣：共分(1)Source chamber 開啟前, (2) Source chamber 開啟後, (3)噴灑 H ₂ O ₂ 後, (4)刮除清理後, (5)PM 作業結束等五階段，每階段採樣 5 分鐘，共計 25 分鐘。	1. 定點作業環境採樣：即預防保養全程所需時間(約 1~4 小時)。 2. Source chamber 清理程序分段採樣：共分(1)Source chamber 開啟前, (2) Source chamber 開啟後, (3)噴灑 H ₂ O ₂ 後, (4)刮除清理後, (5)PM 作業結束等五階段，每階段採樣 5 分鐘，共計 25 分鐘。
採樣位置	1. 定點作業環境採樣：分別於 Source chamber 前方作業區域、Source chamber 外側、Beam line 外側、Process chamber 外側、Walkway、噴砂間置物架、噴砂間工作檯。 2. Source chamber 清理程序分段採樣：Source chamber 內部。	1. 定點作業環境採樣：分別於 Source chamber 前方作業區域、Source chamber 外側、Beam line 外側、Process chamber 外側、Walkway、噴砂間置物架、噴砂間工作檯。 2. Source chamber 清理程序分段採樣：Source chamber 內部。

3-5 樣本分析

1. 材料與設備

1-(1)試劑與耗材

- (1)試藥級硝酸 65 % (Merck[®] , GR)。
- (2)試藥級過氯酸 70~72 % (Merck[®] , GR)。
- (3)試藥級硫酸 95~97 % (Merck[®] , GR)。
- (4)試藥級鹽酸 37 % (Merck[®] , GR)。
- (5)消化酸：以硝酸、過氯酸、硫酸比例 3 : 1 : 1(v/v)混合。

- (6)稀釋酸：以 15 %硝酸、5 %過氧酸、5 %硫酸比例(v/v)混合。
- (7)硼氫化鈉(NaBH_4) (Merck[®] , GR)。
- (8)氫氧化鈉(NaOH) (Merck[®] , GR)。
- (9)1000 mg/L 砷檢量儲備溶液(Merck[®] , GR)。
- (10)二次去離子水(18.3MΩ-cm)。
- (11)瓶裝高純氫。

1-(2)儀器設備

(1)砷(As)分析儀器設備

- a.氫化式原子吸收光譜儀(Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry, HG-AAS ; Perkin Elmer[®] 3310)。
- b.氫化產生器(Perkin Elmer[®] FIAS 400)。
- c.無電極放電燈管(EDL 燈管)，As 波長 193.7 nm。
- d.微波消化爐及 Teflon 消化瓶組 (CEM[®] , MRS-5)。

(2)砷化氫(AsH_3)分析儀器設備

- a.石墨爐式原子吸收光譜儀(Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, GF-AAS ; Perkin Elmer[®] 5100)。
- b.中空陰極管(HCL 燈管)，As 波長 193.7 nm。
- c.石墨管(Perkin Elmer[®])。
- d.超音波震盪器(Branson Inc. , 50/60 Hz)。
- e. Micro centrifuge Tube 1.5 mL (K.S.T Inc.)。
- f.離心機。

2.空氣樣本

2-(1)砷樣本分析(參考方法為 NIOSH 7900)

(1)前處理(微波消化)：

將濾紙匣開啟後，以乾淨夾子取出濾紙並將之放入消化瓶中，然後加入 2.5 mL 消化酸，並旋緊瓶蓋開始進行微波消化。該微波爐所設定之條件如表 3-2。消化完成後，以去離子水定量至 10 mL 後等待分析。

表 3-4 MARS-5 微波消化爐條件設定

	Stage 1	Stage 2
Power (%)	100 %	80 %
Time (min)	10 min	30 min
Temp.(°C)	180°C	180°C

(2) 氫化法試劑：

Carrier Solution：10 % HCL

Reducing agent：0.2 % NaBH₄

(3) 儀器設定：

砷(As)樣本分析係使用氫化法原子吸收光譜儀(Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry, HG-AAS；Perkin Elmer[®] 3310)，該儀器之各項條件設定如表 3-3 所示。



2-(2) 砷化氫樣本分析(參考方法為 NIOSH 6001)

(1) 前處理(脫附)：

分別取出採樣管內前段與後段之活性碳，並將之放入 Micro-centrifuge Tube。之後加入 1 mL HNO₃，以超音波震盪器震盪 30 分鐘以上進行脫附，並於離心後取出。

(2) 基質修飾劑

Ni²⁺ 1000µg/mL (Merck[®]，GR)。

(3) 儀器設定：

砷化氫(AsH₃)樣本分析係使用石墨爐式原子吸收光譜儀(Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, GF-AAS；Perkin Elmer[®] 5100)，該儀器之各項條件設定如表 3-4 所示。

3. 擦拭樣本

(1)前處理 (微波消化)

將採得之濾紙樣本由夾鍊袋中取出，置於消化瓶中並加入 12.5 mL 消化酸後鎖緊瓶蓋，然後進行消化。當消化完成後，加去離子水定量至 50 mL。

(2)氫化法試劑

Carrier Solution : 10 % HCL

Reducing agent : 0.2 % NaBH₄

(3)儀器設定

砷(As)樣本分析係使用氫化法原子吸收光譜儀(Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry, HG-AAS ; Perkin Elmer[®] 3310)，該儀器之各項條件設定如表 3-3 所示。

4. 其他樣本

4-(1)無塵布擦拭樣本

(1)前處理 (微波消化)

以乾淨之剪刀將所採集之無塵布樣本剪下 5 × 5 cm² 大小，並將之置於 50 mL 燒杯中，加入 1M HNO₃ 20 mL，以超音波震盪器震盪 30 分鐘。繼之將震盪後之溶液混合均勻，並取其 1 mL 加入消化酸進行微波消化，俟消化完成後，加去離子水定量至 10 mL。

(2)氫化法試劑

Carrier Solution : 10 % HCL

Reducing agent : 0.2 % NaBH₄

(3)儀器設定

砷(As)樣本分析係使用氫化法原子吸收光譜儀(Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry, HG-AAS ; Perkin Elmer[®] 3310)，該儀器之各項條件設定如表 3-3 所示。

4-(2)手套與口罩樣本

(1)前處理 (微波消化)

以乾淨之剪刀將所採集之口罩樣本整個剪碎，並將之置於 150mL 燒杯中，

加入 1.0 M HNO₃ 100 mL，以超音波震盪器震盪 30 分鐘。繼之將震盪後之溶液混合均勻，並取其 1 mL 加入消化酸進行微波消化，俟消化完成後，加去離子水定至 10 mL。

(2) 氫化法試劑

Carrier Solution : 10 % HCL

Reducing agent : 0.2 % NaBH₄

(3) 儀器設定

砷(As)樣本分析係使用氫化法原子吸收光譜儀(Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry, HG-AAS ; Perkin Elmer[®] 3310)，該儀器之項條件設定如表 3-3 所示。

3-6 直讀式儀器採樣分析

一般而言，傳統的介質採樣與實驗室分析所得結果固然較為精準，然卻無法即時防範危害於未然。為彌補此缺憾，坊間已有數種直讀式儀器可即時得知砷化氫(AsH₃)濃度，對於保障人員作業時的安全有莫大助益。因此，本研究選取兩種不同偵測原理之直讀式儀器(表 3-5)，並與傳統活性碳介質採樣作比較，評估其在實際運用上之可行性。

表 3-5. HG-AAS 分析砷樣本之儀器條件設定

項 目	設定參數
Lamp	(As)EDL
Power	400 mA
Wavelength	193.7 nm
Slit	0.7 nm
Cell Temp	900 °C
Sample Volume	500µL
Carrier Gas Flow	50 mL/min (Ar)

表 3-6. GF-AAS 分析砷化氫樣本之儀器條件設定

項 目	設定參數
Lamp	HCL(As)
Wavelength	193.7 nm
Slit	0.7 nm
Cell Temp	2600 °C

GF-AAS Furnace program :

Step	Temp. (°C)	Ramp (sec)	Hold (sec)
1	110	1	40
2	300	1	25
3	1200	1	15
4	20	1	10
5	2540	0	7
6	2600	1	5

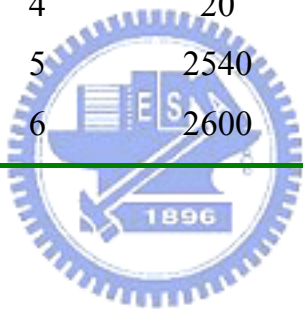


表 3-7.兩種不同偵測原理之直讀式儀器條件說明

種類	手動抽氣式檢知器組	可攜式直讀式氣體偵測器
廠牌 型號	檢知器：RAE [®] LP-1200 檢知管：Gastec No.19 LA	偵測器：Drager [®] Multiwarn II B Sensor：Drager Sensor [®] XS Hydride Part No.6809135
偵測原理	利用砷化氫與氯化銀反應產生氯化氫(由試料顏色黃變紅得知) $AsH_3 + 3HgCl_2 \rightarrow As(HgCl)_3 + HCl$	利用電化學原理，當氣體進入感測器內之電解質，其內部含有測量電極、計數電極及參考電極，選擇性電壓將其產生一對應之電流強度
儀器校正	測漏試驗：每次使用前以未開封之檢知管置於檢知器前端，將抽氣拉柄拉到底(100 mL)並持續 2 分鐘。若放開抽氣拉柄後，未回復之拉柄長度 < 3 mm 即為合格。	儀器本身執行前歸零校正及每半年送檢校正一次
偵測範圍	0.04~10 ppm	0.01~20 ppm
檢測方式	將檢知管前端套一橡皮管延長至植入機臺離子腔源，連續抽取 10 次後(100 mL/次)，觀察檢知管內填充物之顏色變化(黃→紅)並配合刻度判讀之。	開啟 Multiwarn II B 之吸氣 pump，並於採樣口前端套一橡皮管延長至離子源腔，藉由儀器上所顯示之讀值判讀之。
干擾因子	HCl、B ₂ H ₆ 、PH ₃	H ⁺

3-7 品質管制與品質保證 (QA/QC)

1.採樣流量

採樣流量是否合乎標準，與採樣器之穩定性有密切關係。因此每部採樣器於採樣前後均以紅外線皂泡式氣體流量計實施流量校正，採樣前後之流量差異必須 < 5 % 方可接受該採樣器所收集之樣本。

2.檢量線置備

以 1000 mg/L 之砷儲備溶液配製成標準溶液，再以標準溶液製作檢量線，且每次分析時均重新配製標準溶液。所有檢量線之 r^2 均需達 0.995 以上，方得接受該批樣品之測定結果。本研究所製配之檢量線分別為：

(1) 砷檢量線：標準品濃度分別為 0、5、10、20、30、40、50 $\mu\text{g/L}$ 。

$$r^2 = 0.9997$$

(2) 砷化氫檢量線：標準品濃度分別為 0、5、10、20、30、40 $\mu\text{g/L}$ 。

$$r^2 = 0.9984$$

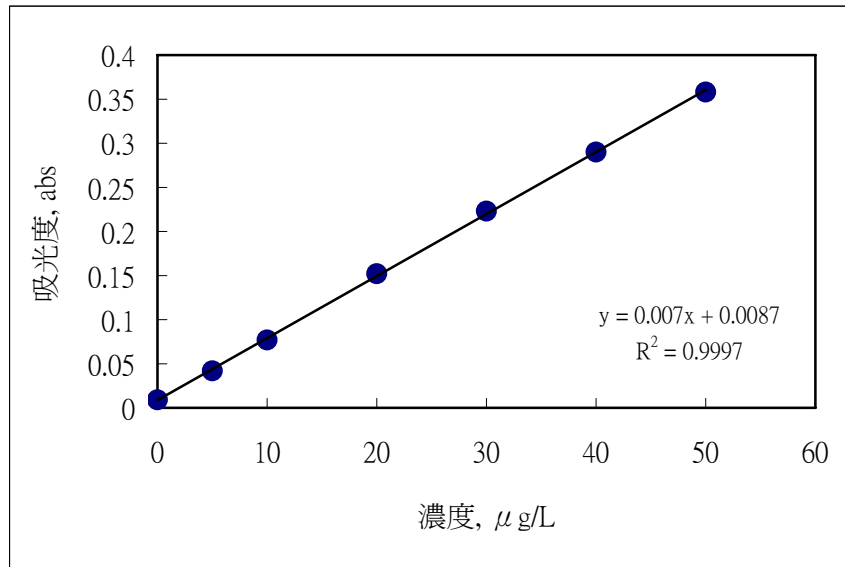


圖 3-5. 無機砷檢量線

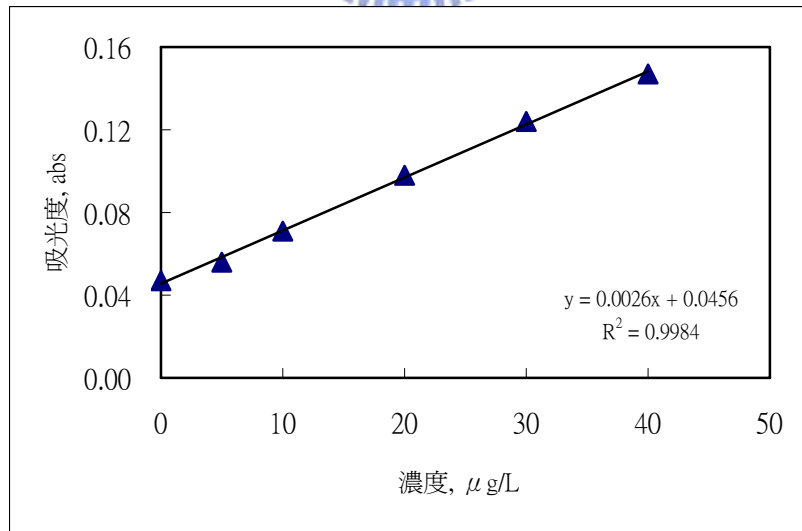


圖 3-6. 砷化氫檢量線

3.偵測極限

係以不含待測樣品之空白溶液(blank)，注入分析儀器之中，且重複七次以上量測所得之濃度結果，並計算其標準偏差(表 3-6 所示)。之後以三倍的標準偏差作為本實驗儀器之偵測極限。

表 3-8. HG-AAS 及 GF-AAS 偵測極限

	砷量測濃度($\mu\text{g/L}$)							平均值 ($\mu\text{g/L}$)	標準偏差 ($\mu\text{g/L}$)
	1 ST	2 ND	3 RD	4 TH	5 TH	6 TH	7 TH		
砷空白樣本	0.186	0.471	0.329	0.329	0.614	0.186	0.471	0.369	0.15
砷化氫空白樣本	19.76	33.61	29.77	23.23	21.69	20.53	24.38	24.71	5.14

HG-AAS 儀器偵測極限 = $0.45 \mu\text{g/L}$ (3 倍標準偏差)

GF-AAS 儀器偵測極限 = $15.4 \mu\text{g/L}$ (3 倍標準偏差)

4.回收率

在欲分析之採樣介質中加入已知濃度之標準溶液，各採樣介質前處理方式均與實際樣本分析相同，並於上機分析後對應至檢量線，求其回收率。

可接受之誤差範圍為 $100 \pm 20\%$ ，各採樣介質之回收率如表 3-7 所示。

回收率 = (實際測得濃度 \div Spike 已知濃度) $\times 100\%$

表 3-9 各種採樣介質回收率

樣本種類	回收率(%)
空氣中砷(As)樣本	$100.5 \pm 5.3(n=9)$
空氣中砷化氫(AsH_3)樣本	$99.5 \pm 9.8(n=9)$
擦拭樣本	$99.9 \pm 5.7(n=9)$
手套樣本	$94.3 \pm 12(n=9)$
無塵布樣本	$95.1 \pm 8.4(n=9)$
口罩樣本	$92.2 \pm 6.8(n=9)$

5. 精密度

每一分析批次中，取一樣本進行重複分析，求其變異係數(CV)，以評估分析方法之再現性，可接受之誤差範圍為 $\pm 10\%$



四、結果與討論

4-1 離子植入機臺移機除污完成後之擦拭採樣分析結果

本次分析一共 29 個樣本，使用的採樣方法是以 37 mm 的混酸纖維素濾紙(MCE)沾去離子水擦拭。當擦拭區域規則平整表面時，擦拭的面積為 10 cm × 10 cm 的範圍，計 14 個樣本；不規則表面，則考慮擦拭的面積 100 cm² 大小，計 15 個樣本。

附表為所有砷的分析結果，分析的數據的結果包含兩種方式，以分析質量(μg)與單位面積的分析質量(μg/cm²)來表示，其中單位面積的濃度是以擦拭 10 cm × 10 cm 的面積來計算。

在不規則表面的十五個採樣點，皆可以發現有無機砷的存在。濃度範圍從 0.03 μg 到 96.73 μg，在這些樣本中以 Extraction Assy 的濃度最高，但不是以 10 cm × 10 cm 的擦拭面積來採樣，僅是這些元件表面的砷的污染量。除了 Extraction Assy 之外在 Beam stop assy 可以量測到 17.51 μg，其他 13 個採樣點的濃度則是低於 10 μg。

在規則表面的十四個採樣點，依次濃度最高為 Extraction Chamber 濃度為 0.27 μg/cm²，其他採樣點在 10 cm × 10 cm 的擦拭區域，詳如分析濃度結果附錄二所示。

表 4-1 國內機臺移轉採樣結果

廠商(代號)	平均值(μg)	參考標準值(μg)	備註
T-1 u	13.877	< 100	
T-2 a	11.374	< 100	
T-2 b	7.076	< 100	
T-2 c	1.627	< 100	
M213	1.426	< 100	
M422	4.095	< 100	

表 4-2 國外機臺移轉採樣結果

廠商(代號)	平均值(μg)	參考標準值(μg)	備註
Micron	4.428	< 100	
DTI – M410	5.131	< 100	
DTI – M413	5.979	< 100	

機臺移轉採樣結果，以下各別之取樣點，數值較高。

1. Ion-Source Assy 離子源總成
2. Extraction Assy 吸引電極總成
3. Extraction chamber 吸引電極反應室
4. Process chamber interior bottom 製程反應室內壁下方
5. Process chamber interior top 製程反應室內壁
6. Wheel 飛輪
7. Beam line base frame 離子路徑之抽氣管路
8. Source isolation valve 離子源隔離閥門

4-2 除污清理廠商作業環境採樣

取樣日期：91 年 12 月 2 日

結果如下

表 4-3 除污廠採樣結果(1)

矽擦拭樣本	mean	RSD %	換算濃度 ($\mu\text{g/L}$)	換算重量(μg)	擦拭面積 (cm^2)	實際濃度 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)
離子植入室 Hood 地面	0.716	2.28	703.6	35.18	100	3.52×10^{-1}
噴沙間門口	0.14	0.31	4.655	0.232	100	2.33×10^{-3}
離子植入室瓦楞箱	0.069	5.13	1.745	0.087	100	8.73×10^{-4}
離子植入室門口	0.541	1.35	21.090	1.054	100	1.05×10^{-2}
噴沙間工作台之地面	0.049	2.33	0.926	0.046	100	4.63×10^{-4}
噴沙間工作台面	0.367	9.31	13.959	0.697	100	6.98×10^{-3}
葉 XX 衣服	0.016	12.58	N.D.	N.D.	100	N.D.
范 XX 衣服	0.033	4.49	0.270	0.013	100	1.35×10^{-4}
噴沙機台地面	0.345	0.19	13.057	0.652	100	6.53×10^{-3}
離子植入室 Hood	0.284	0.77	10.557	0.527	100	5.28×10^{-3}
離子植入室桌面	0.793	1.6	780.6	39.03	100	3.90×10^{-1}
離子植入室地面	0.277	0.69	10.270	0.513	100	5.14×10^{-3}
手套	0.128	5.6	4.163	0.208		

*擦拭樣本經消化後定量成 50 ml

*氫化法原子吸收光譜儀(HG-AAS)之儀器偵測極限(IDL)為 $0.169 \mu\text{g/L}$.
換算成擦拭面積即為 $8.45 \times 10^{-5} (\mu\text{g}/\text{cm}^2)$

*N.D.(Non-detectable 係指 $< 8.45 \times 10^{-5} (\mu\text{g}/\text{cm}^2)$)

表 4-4 除污廠採樣結果(2)

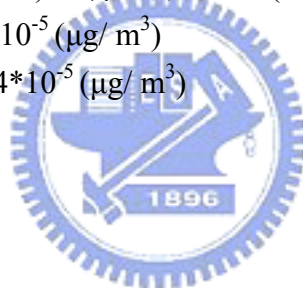
空氣中砷採樣	mean	RSD %	換算濃度 (g/L)	換算重量(μg)	流量 (ml/min)	採樣時間 (min)	採樣總體積(L)	實際濃度 (μg/m ³)
(personal 葉 XX)	0.061	2.92	1.42	0.0141	1649	80	131.92	1.07*10 ⁻¹
(personal 范 XX)	0.035	4.08	0.3524	0.0035	1689	68	114.852	3.07*10 ⁻²
噴沙室 As 製程	0.012	0	N.D.	N.D	1616	70	N.D.	N.D.
噴沙作業室	0.007	14.24	N.D.	N.D.	1725	66	113.85	N.D.
噴沙室的 As 製程	0.009	12.71	N.D.	N.D.	1706	67	114.302	N.D.
噴沙作業室	0.008	13.18	N.D.	N.D.	1943	63	122.409	N.D.

*濾紙樣本經消化後定量成 10ml

*氫化法原子吸收光譜儀(HG-AAS)之儀器偵測極限(IDL) 為 0.169 μg/L.

換算成空氣中砷濃度即為 1.54*10⁻⁵ (μg/ m³)

*N.D.(Non-detectable)係指< 1.54*10⁻⁵ (μg/ m³)



4-3 國外作業環境取樣結果

由於進行機臺移機與廠商除污過程，各項採樣分析進行之中，同時也洽詢國外總公司離子植入機臺作業區之採樣分析。其結果如下：

表 4-5 國外離子植入機臺作業區採樣結果

採樣 Location 位置	Date 日期	砷 Arsenic $\mu\text{g/wipe}$	參考標準值 (100 μg)
Entry area to analyzing magnet	20-Sep-01	27	
Door bar leading into fume hood room(left)	21-Sep-01	4.2	
Toxic vacuum	21-Sep-01	540	
IPA bottle-pre PM	25-Mar-02	430	
Floor wipe-between yellow tape markings	25-Mar-02	410	
Floor wipe-in front of analyzing magnet work area	25-Mar-02	62	
IPA bottle-post PM	25-Mar-02	92	
Exterior of John Wilson's respirator after PM	25-Mar-02		
Exterior of source cab-on top of warning label(Pre-clean)	5-Feb-02	40	
Top of trash can-center 10x10 starting at lip of lid	5-Feb-02	93	
Bushing, lower portion	5-Feb-02	250	
Glove (after cleaning)	5-Feb-02	650	
Exterior of source cab-on top of warning label (post cleaning)	5-Feb-02	112	
Top of vacuum cleaner	5-Feb-02	56	
Floor below source cabinet (interior of tool)	5-Feb-02	130	
Small toxic vacuum-on/off switch and 1/2 of handle	5-Feb-02	26	

4-4 研究限制

1. 除污廠商配合意願不佳:

半導體產業較其他產業製程有著較高的機密性，願意配合除污廠商不多，所以取樣有所限制。雖然經過多次接洽，但是願意配合的廠商只有 A 公司。該公司位於新竹工業區內，接近新竹科學工業園區。

2. 離子植入機台移機次數較少

新竹與台南科學工業園區之離子植入機台移機次數受限於廠商南北之間機台對調或對於國外移機之時段。因此配合移機台之取樣次數並不如預期之次數，形成取樣之分析機會較少。

3. 定期維護保養空檔時間縮短

基於產能，離子植入機台上機時間及人事成本考量之壓力，半導體晶圓的製造廠採用委外廠商進行定期維護保養之例行性工作。受限於半導體製程上機時間之目標的達成率，要求設備供應廠商及除污廠商配合時段，逐次縮短定期維護保養停機時間，採取先行清除污染之零件置廠。因此，日班時段可以取樣時段較少。

4. 離子植入機台當機突發事件

除了定期維護保養之例行性工作外，僅僅一次能夠於離子植入機台當機突發時段取樣。因此，受限於次數，較難執行比較及分析。

五、結論與建議

5-1 本研究的結論如下:

藉由無塵室機臺除污之後，經過擦拭取樣採取 29 個點的樣本，包括從晶片載入室、製程反應室內、離子源、離子路徑、電子槍、擴散幫浦、飛輪等離子植入機臺內部各個不同可能遭受到砷及其化合物污染之位置；並且在 T-1 u, T-2a, T-2b, T-2c, M213, M422 代表國內半導體廠不同離子植入機臺，擦拭的結果顯示每 100 cm² 的砷總質量為 0.1~96.73 μg；至於與國外機臺移轉採樣結果，廠商代號如 Micron, DTI - M410, DTI-M413 代表國外半導體廠離子植入機臺，擦拭的結果顯示每 100 cm² 的砷總質量為 4.428 ~ 5.979 μg 比較，均低於一般工業界的參考限值 100 μg。仔細探討各別採樣點分析結果數據，國內半導體廠的數據較高於國外半導體廠。並且數據中 ND 的位置，每次離子植入機臺的擦拭的結果，國外半導體廠有 17~26 點，而國內半導體廠祇有 2 點，代表除污作業結果潔淨程度的差異。另外，針對設備主要零組件除污作業廠商進行工具、桌面、包裝箱表面取樣擦拭之採樣，結果顯示每 100 cm² 的表面砷總質量為 0.011~39.03 μg，低於一般工業界的參考限值 100 μg。

基於有效執行工業衛生管理考量，無論國內廠與廠之間，甚至國內廠與國外廠移機作業。拆卸與裝機作業階段，人員接受無機砷暴露值控制均在一般工業界的參考限值 100 μg 容許範圍之內。

5-2 本研究的建議如下:

1. 除污前之無機砷表面質量之取樣由於客戶不同型式離子植入機臺之停機配合不易，因此，無法作多次擦拭取樣。必需針對此作業階段，人員接受無機砷暴露值是否在容許範圍之評估再一次探討？確認無機砷暴露值是否大於容許範圍，造成人員接受無機砷暴露之健康危害，產生職業衛生病變。
2. 為了更進一步掌握並降低除污人員無機砷之暴露濃度，除污廠商之人員接受無機砷暴露值是否在容許範圍之內？以及除污清洗區之工程控制與行政管理是否依據法令執行？均是晶圓廠必需定期嚴格追蹤事項。

3.作業區域管制禁止非作業區域之人員與非確實使用全面式供氣呼吸等防護具人員進入機台除污作業區域，及使用工具分區管理，達成無交互污染事件，避免產生廠內污染事件。

4.有關機台除污作業，必須採取下列措施：

4-(1)工程控制

工業通風設施，離子植入機臺上方吸引式氣罩開啟，控制風速測量，確保無外洩事件，污染非砷污染物之作業區。

4-(2)行政管理

-呼吸防護器具使用

使用全面式供氣呼吸防護具(Supplied Air Respirator with Full Face Piece, Hood or Helmet, SAR)，或電動抽氣輸氣管面罩(3M – Jupiter Type)。

-人員衣著防護改善

本研究建議於無塵衣外穿著 Tyvek 拋棄式防護衣，減少砷污染物之累積或流佈之虞。增加無塵衣換洗頻率由每五天洗一次提高為每兩天換洗一次。

-定期實施作業環境測定

對於其他有砷污染物之離子植入機臺零件委外定期清理，加強追蹤；並評估其無機砷暴露濃度大小。其他如何降低瞬間濃度使作業環境更好，是晶圓廠對環境品質要求的努力方向。

-危害通識與教育訓練

雇主應對砷污染物之作業區特別標示，提供勞工必要之安全衛生訊息。提供勞工必要防護器具，依法執行危險物有害物通識規則規定之教育訓練。勞工知其然與知其所以然。

-依勞工健康保護規則實施定期健康檢查

雇主應對離子植入機臺砷污染物之作業區勞工，依勞工健康保護規則提供勞工必要之體格檢查及健康檢查。實施分級健康管理，屬於第二級或第三級管理，實施健康追蹤或職業病特別門診健康管理。

5.環保廢棄物管理

事業單位之離子植入機臺產生之固體(污染防護器具及有害廢棄物)、液體及氣態污染物，依廢棄物清除與處理法執行處理。避免二次污染事件再度產生，形成公害事件，才能達到事業永續經營目標。



參考文獻

- (1) 莊達人，VLSI 製造技術，高立，臺北，民國八十四年。
- (2) 羅正忠，張鼎張譯，半導體製程技術導論，歐亞，臺北，民國九十一年。
- (3) 張勁燕，半導體製造設備，五南，臺北，民國九十年。
- (4) 陳力俊等編著，微電子材料與製程，中國材料學會，新竹，民國八十九年。
- (5) 呂長柏等編著，半導體產業健康風險評估模式之建立，工業安全科技，臺北，民國九十一年。
- (6) 余榮彬，半導體化學性暴露評估與管理計畫，工研院，新竹，民國八十八年。
- (7) 黃耀輝等編著，半導體作業人員砷暴露及其影響，工業安全科技，臺北，民國八十九年。
- (8) 戴毓志，漫談毒物，銀禾，臺北，民國八十一年。
- (9) 張振平等編著，半導體工業維修作業勞工暴露評估調查，勞委會勞研所，臺北，民國八十七年。
- (10) 莊倫哲等編著，作業環境測定實驗，全威，臺北，民國八十七年。
- (11) NIOSH, Criteria for a Recommended Standard...Occupational Exposure to Inorganic Arsenic，DHEW (NIOSH)，USA，1975。
- (12) Applied Materials, Equipment Decontamination Procedure，USA，2002。
- (13) Edward J. Calabrese et al, Air Toxics and Risk Assessment，Lewis PUBLISHERS，USA，1991。
- (14) 勞委會，勞工作業環境空氣中有害物容許濃度標準，行政院勞工委員會，民國八十四年。
- (15) 呂逸群，半導體製程砷暴露改善計畫之成效評估，臺灣大學，臺北，民國九十一年。
- (16) Michael E. Williams et al, Semiconductor Industrial Hygiene Handbook，Noyes，USA，1995。
- (17) 勞委會，歐洲聯盟職業病診斷指引，行政院勞工委員會，民國八十六年。
- (18) INCHEM, <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc224.htm> (EHC 224, 2001)
- (19) Willard R. Chappell et al, Arsenic Exposure and Health Effects，Elsevier，USA，1999。
- (20) 潘致弘等編著，防護手套使用研究-半導體業，勞委會勞研所，臺北，民國八十七年。
- (21) C. Hopenhayn-Rich, Reproductive and Development Effects Associate with Chronic Arsenic Exposure，USA，1999。
- (22) 戴基福，防護具選用技術手冊-化學防護衣，勞委會勞研所，臺北，民國八十四年。
- (23) 勞委會，有機溶劑中毒預防標準，行政院勞工委員會，民國八十九年。

- (24) Google.com Search, Arsenic + wipe Decontamination Procedures for Toxic Metals and Final Acceptance Criteria, USA, 1999。
- (25) 黃清賢, 危害分析與風險評估, 三民, 臺北, 民國八十四年。
- (26) SEM-S12-0298, Guidelines for equipment Decontamination, SEMI, USA, 1998。
- (27) V. Bencko et al, „Preliminary Incidence Analysis in Skin Basalioma Patients Exposed to Arsenic in Environmental and Occupational setting, USA, 1999。
- (28) 勞委會, 半導體業砷金屬作業勞工健康危害調查研究, 行政院勞工委員會, 民國八十九年。
- (29) 勞委會, 晶圓製造業之離子植入製程化學性危害評估研究-保養與操作過程之化學性氣體危害, 行政院勞工委員會, 民國八十九年。
- (30) 余榮彬等編著, 呼吸防護具選用指引, 工研院, 新竹, 民國八十二年。
- (31) Brookhaven National Center, Surface Wipe Sampling Procedure, IH #75190, USA, 2001。
- (32) J.F Ziegler, Ion Implantation Science and Technology, USA, 1996。



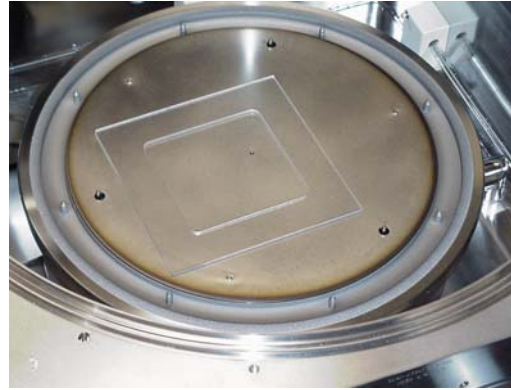
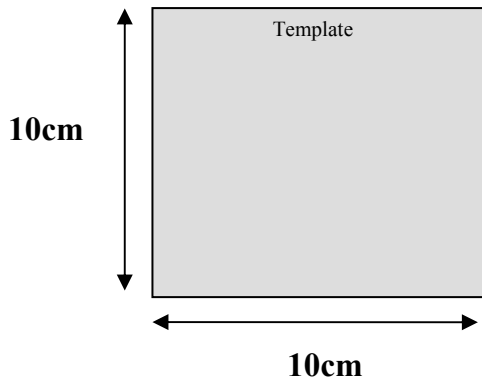
附錄

附錄一

NIOSH Surface Wipe Sampling Procedure 表面擦拭取樣程序

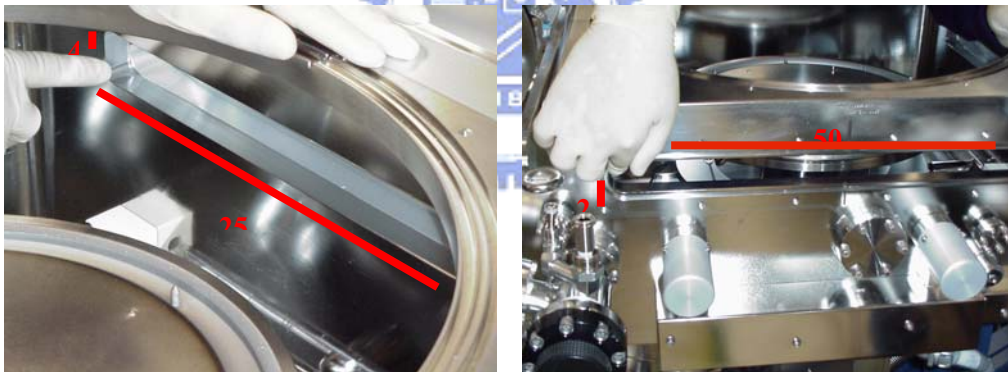
1-1 採樣面積(100 cm²)-規則表面

圖 1-1 規則表面



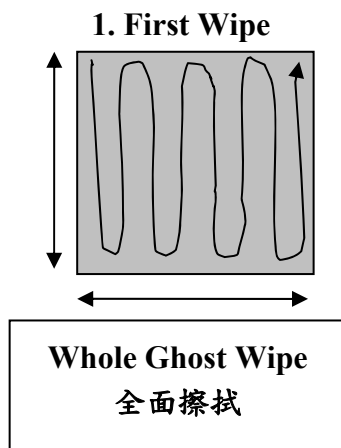
1-2 採樣面積(100 cm²)-不規則表面

圖 1-2 不規則表面



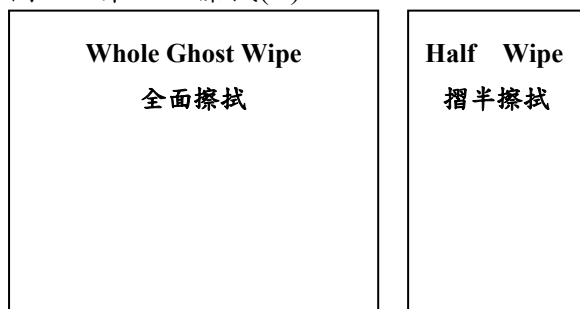
1-3 第一次擦拭(A)

圖 1-3 第一次擦拭(A)

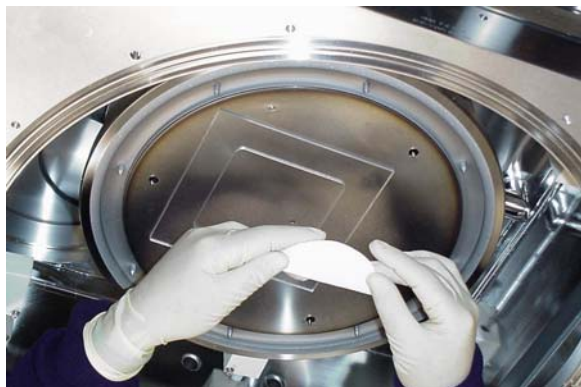


1-4 第一次擦拭(B)

圖 1-4 第一次擦拭(B)



污染物置於內側

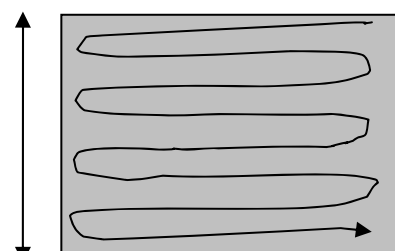


1-5 第二次擦拭(A)

圖 1-5 第二次擦拭(A)



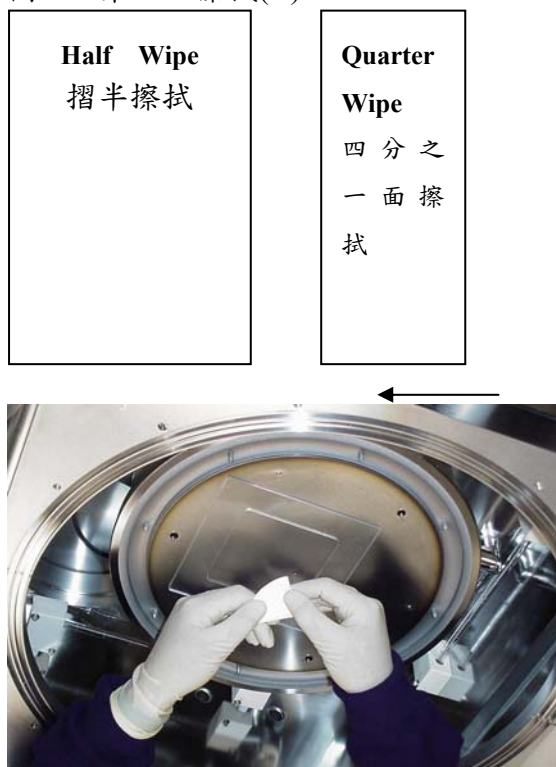
2. Second Wipe



Half Wipe
摺半擦拭

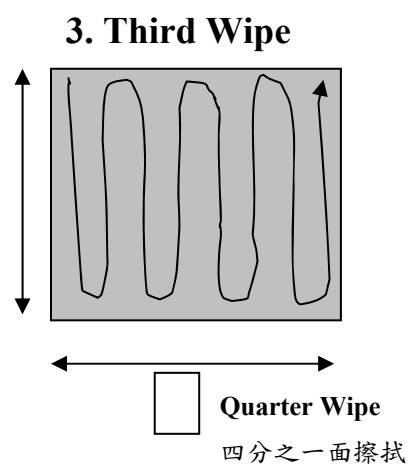
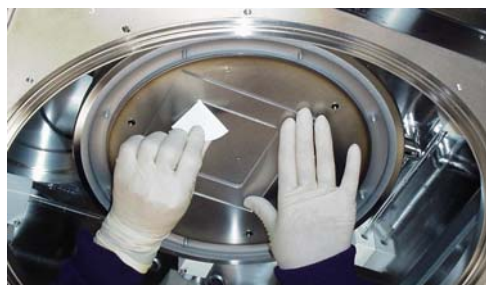
1-6 第二次擦拭(B)

圖 1-6 第二次擦拭(B)



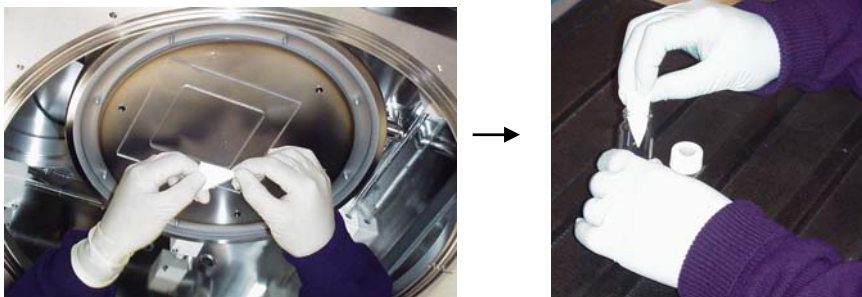
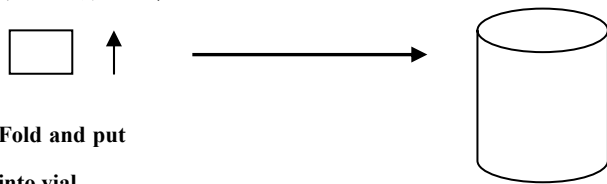
1-7 第三次擦拭

圖 1-7 第三次擦拭



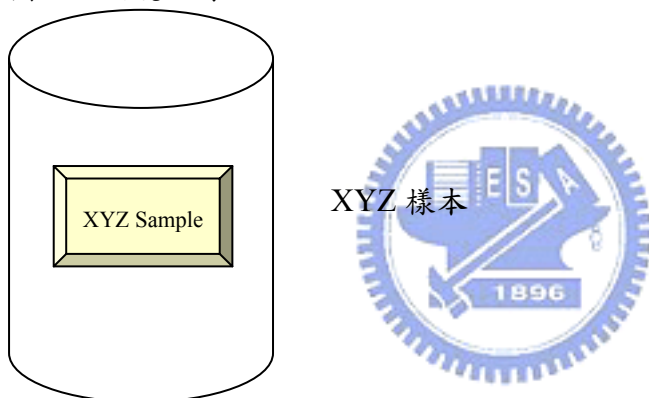
1-8 樣品存放

圖 1-8 樣品存放



1-9 編號紀錄

圖 1-9 編號紀錄



Vial with Label 試管標示

附錄 二 國內機臺移轉採樣(1) --分析結果的 As 質量 (µg)

編號	採樣點	T-1u*	T-2a	T-2b	T-2c **
1	Ion-Source Assy 離子源總成	17	7.23	0.18	0.93
2	Source Cooling Tube 離子源冷卻管	8.5	4.65	2.65	0.39
3	Source bushing 離子源絕緣環	8.5	17.08	0.04	0.077
4	Extraction Assy 吸引電極總成	5.5	84.93	96.73	27
5	Extraction chamber 吸引電極反應室	40	10.93	27.26	3.0
6	Flight tube 分析磁場反應室	5.5	5.4	1.52	3.5
7	MRS Assy MRS 總成	1.7	3.88	0.26	0.20
8	MRS chamber MRS 反應室	0.7	5.03	7.14	0.46
9	PA Electrode Assy 後段加速電極總成	4.4	1.25	0.03	0.046
10	PA tube 後段加速電極絕緣環	22	1.61	0.08	0.17
11	Flood gun Assy 電子槍總成	0.65	21.23	0.06	0.074
12	Diff pumping box Assy 擴散式幫浦總成	85	0.45	0.26	4.0
13	Process chamber interior back wall 製程反應室內壁	3.2	52.1	3.09	0.033
14	Processes chamber interior side wall (diff pumps) 製程反應室側壁	3.8	0.82	1.06	0.056
15	Process chamber interior bottom 製程反應室內壁下方	2.3	8.85	4.19	0.12
16	Process chamber interior top 製程反應室內壁上方	1.2	20.35	0.50	1.1
17	Process chamber door interior 製程反應室起閉門內壁	4.5	3.23	3.46	0.43
18	Scan arm Assy Scan 支臂總成	4.7	11.32	2.98	0.68
19	Wheel 飛輪	8.5	28.63	6.59	2.0
20	Diff pump rear 擴散幫浦背面	0.6	0.2	4.16	0.17
21	Diff pump side 擴散幫浦側面	2.2	0.22	11.13	0.14
22	Beam stop Assy Beam Stop 總成	6.0	0.36	17.51	0.37
23	Beam line base frame 離子路徑之抽氣管路	100	35.08	4.49	1.9
24	Process chamber base frame 製程反應室抽氣管路	6.0	0.035	5.04	0.038
25	Enclosure exterior beam line side 離子路徑外部	14	0.206	0.20	0.0027
26	Enclosure exterior rear 離子路徑背部	ND	0.0184	0.06	0.0062
27	Enclosure exterior processor side 製程反應室外部	14	0.0046	0.05	0.0069
28	Wafer loader chamber interior 晶片載入室內壁	ND	0.0291	1.22	0.11
29	Source isolation valve 離子源隔離閥門	32	4.7427	3.27	0.18

REMARK:

A. T-1u, T-2a, T-2b, & T-2c 為國內廠商代號

B. 採樣及分析

***Sampling/Assay: By England company 採樣/分析：由英國廠商執行**

**** Sampling: By ITRI, Assay: By CHEMTRACE company**

採樣：工研院環安衛中心，分析：晶科美國總公司

附錄三 國內機臺移轉採樣(2) --分析結果的 As 質量 (µg)

編號	採樣點	T-2c **	除污前***
1	Ion-Source Assy 離子源總成	0.93	
2	Source Cooling Tube 離子源冷卻管	0.39	
3	Source bushing 離子源絕緣環	0.077	
4	Extraction Assy 吸引電極總成	27	137.50
5	Extraction chamber 吸引電極反應室	3.0	
6	Flight tube 分析磁場反應室	3.5	
7	MRS Assy MRS 總成	0.20	
8	MRS chamber MRS 反應室	0.46	
9	PA Electrode Assy 後段加速電極總成	0.046	
10	PA tube 後段加速電極絕緣環	0.17	
11	Flood gun Assy 電子槍總成	0.074	2.07
12	Diff pumping box Assy 擴散式幫浦總成	4.0	
13	Process chamber interior back wall 製程反應室內壁	0.033	
14	Processes chamber interior side wall (diff pumps) 製程反應室側壁	0.056	6.06 /2.75
15	Process chamber interior bottom 製程反應室內壁下方	0.12	22.65
16	Process chamber interior top 製程反應室內壁上方	1.1	6.75
17	Process chamber door interior 製程反應室起閉門內壁	0.43	3.31
18	Scan arm Assy Scan 支臂總成	0.68	0.89
19	Wheel 飛輪	2.0	
20	Diff pump rear 擴散幫浦背面	0.17	
21	Diff pump side 擴散幫浦側面	0.14	
22	Beam stop Assy Beam Stop 總成	0.37	
23	Beam line base frame 離子路徑之抽氣管路	1.9	
24	Process chamber base frame 製程反應室抽氣管路	0.038	
25	Enclosure exterior beam line side 離子路徑外部	0.0027	
26	Enclosure exterior rear 離子路徑背部	0.0062	
27	Enclosure exterior processor side 製程反應室外部	0.0069	
28	Wafer loader chamber interior 晶片載入室內壁	0.11	
29	Source isolation valve 離子源隔離閥門	0.18	

REMARK:

A. T-2c 為國內廠商代號

B. 採樣及分析

*Sampling/Assay: By England company 採樣/分析：由英國廠商執行

**Sampling: By ITRI , Assay: By CHEMTRACE company

採樣：工研院環安衛中心，分析：晶科美國總公司

*** Sampling/Assay: By ITRI. 採樣/分析：工研院環安衛中心

附錄四 國外機臺移轉參考資料 --分析結果的 As 質量 (µg)

編號	採樣點	Micron	DTI - M410	DTI - M413
1	Ion-Source Assy 離子源總成	30	ND	2.1
2	Source Cooling Tube 離子源冷卻管	28	ND	ND
3	Source bushing 離子源絕緣環	11	6.8	6.8
4	Extraction Assy 吸引電極總成	34	ND	50
5	Extraction chamber 吸引電極反應室	4.3	56	8.5
6	Flight tube 分析磁場反應室	4.0	86	15.0
7	MRS Assy MRS 總成	1.1	ND	11
8	MRS chamber MRS 反應室	0.33	ND	ND
9	PA Electrode Assy 後段加速電極總成	ND	ND	ND
10	PA tube 後段加速電極絕緣環	0.28	ND	ND
11	Flood gun Assy 電子槍總成	2.4	ND	ND
12	Diff pumping box Assy 擴散式幫浦總成	ND	ND	ND
13	Process chamber interior back wall 製程反應室內壁	ND	ND	ND
14	Processes chamber interior side wall (diff pumps) 製程反應室側壁	ND	ND	ND
15	Process chamber interior bottom 製程反應室內壁下方	ND	ND	ND
16	Process chamber interior top 製程反應室內壁上方	ND	ND	ND
17	Process chamber door interior 製程反應室起閉門內壁	ND	ND	ND
18	Scan arm Assy Scan 支臂總成	2.0	ND	ND
19	Wheel 飛輪	15	ND	ND
20	Diff pump rear 擴散幫浦背面	ND	ND	ND
21	Diff pump side 擴散幫浦側面	ND	ND	ND
22	Beam stop Assy Beam Stop 總成	ND	ND	25
23	Beam line base frame 離子路徑之抽氣管路	ND	ND	ND
24	Process chamber base frame 製程反應室抽氣管路	ND	ND	42
25	Enclosure exterior beam line side 離子路徑外部	ND	ND	ND
26	Enclosure exterior rear 離子路徑背部	ND	ND	ND
27	Enclosure exterior processor side 製程反應室外部	ND	ND	ND
28	Wafer loader chamber interior 晶片載入室內壁	ND	ND	ND
29	Source isolation valve 離子源隔離閥門	ND	ND	13

REMARK:

A. Micron, DTI- M410, DTI-M413 為國外廠商代號

附錄五 離子植入機臺國內移轉至英國 --分析結果的 As 質量 (µg)

編號	採樣點	DTI	DTI
		M0213	M0422
1	Ion-Source Assy 離子源總成	ND	ND
2	Source Cooling Tube 離子源冷卻管	ND	ND
3	Source bushing 離子源絕緣環	10	1.01
4	Extraction Assy 吸引電極總成	ND	1.94
5	Extraction chamber 吸引電極反應室	3.2	28.2
6	Flight tube 分析磁場反應室	ND	5.48
7	MRS Assy MRS 總成	ND	ND
8	MRS chamber MRS 反應室	11	ND
9	PA Electrode Assy 後段加速電極總成	ND	ND
10	PA tube 後段加速電極絕緣環	2.5	2.94
11	Flood gun Assy 電子槍總成	ND	ND
12	Diff pumping box Assy 擴散式幫浦總成	ND	ND
13	Process chamber interior back wall 製程反應室內壁	0.55	2.50
14	Processes chamber interior side wall (diff pumps) 製程反應室側壁	ND	2.94
15	Process chamber interior bottom 製程反應室內壁下方	ND	2.9
16	Process chamber interior top 製程反應室內壁上方	1.2	ND
17	Process chamber door interior 製程反應室起閉門內壁	1.1	10.1
18	Scan arm Assy Scan 支臂總成	2.1	ND
19	Wheel 飛輪	0.83	1.07
20	Diff pump rear 擴散幫浦背面	ND	ND
21	Diff pump side 擴散幫浦側面	ND	ND
22	Beam stop Assy Beam Stop 總成	ND	4.64
23	Beam line base frame 離子路徑之抽氣管路	1.8	5.26
24	Process chamber base frame 製程反應室抽氣管路	0.26	9.17
25	Enclosure exterior beam line side 離子路徑外部	ND	ND
26	Enclosure exterior rear 離子路徑背部	ND	ND
27	Enclosure exterior processor side 製程反應室外部	ND	40.6
28	Wafer loader chamber interior 晶片載入室內壁	ND	ND
29	Source isolation valve 離子源隔離閥門	ND	ND

Remark: A. 國外 DTI 公司取樣&化驗

B. DTI- M0213, DTI-M0422 為國外廠商代號

附錄六 除污作業前離子植入機臺表面擦拭取樣表--分析結果的 As 質量 (μg)

編號	採樣點	M-183	M-260
1	Ion-Source Assy 離子源總成		
2	Source Cooling Tube 離子源冷卻管		
3	Source bushing 離子源絕緣環		
4	Extraction Assy 吸引電極總成	26.5	126.5
5	Extraction chamber 吸引電極反應室		
6	Flight tube 分析磁場反應室		
7	MRS Assy MRS 總成		
8	MRS chamber MRS 反應室		
9	PA Electrode Assy 後段加速電極總成		
10	PA tube 後段加速電極絕緣環		
11	Flood gun Assy 電子槍總成	4.7	4.0
12	Diff pumping box Assy 擴散式幫浦總成		
13	Process chamber interior back wall 製程反應室內壁		
14	Processes chamber interior side wall (diff pumps) 製程反應室側壁	8.2/8.9	55.1/25.9
15	Process chamber interior bottom 製程反應室內壁下方	37.9	101.0
16	Process chamber interior top 製程反應室內壁上方	11.0	727.5
17	Process chamber door interior 製程反應室起閉門內壁	8.2	105.1
18	Scan arm Assy Scan 支臂總成		
19	Wheel 飛輪	22.7	1715
20	Diff pump rear 擴散幫浦背面		
21	Diff pump side 擴散幫浦側面		
22	Beam stop Assy Beam Stop 總成		
23	Beam line base frame 離子路徑之抽氣管路		
24	Process chamber base frame 製程反應室抽氣管路		
25	Enclosure exterior beam line side 離子路徑外部		
26	Enclosure exterior rear 離子路徑背部		
27	Enclosure exterior processor side 製程反應室外部		
28	Wafer loader chamber interior 晶片載入室內壁		
29	Source isolation valve 離子源隔離閥門		

Remark: A. ITRI 取樣&化驗

B. M-183, M-260 為國內廠商代號

附錄七 國外表面擦拭 Wipe Sample Results(1)

Sample ID	Date	Wipe Sample Location	Arsenic $\mu\text{g}/\text{wipe}$	Antimony $\mu\text{g}/\text{wipe}$	Boron $\mu\text{g}/\text{wipe}$	Indium $\mu\text{g}/\text{wipe}$	Phosphorus $\mu\text{g}/\text{wipe}$
SWIFT-W-01	20-Sep-01	Entry area to analyzing magnet	27	7.4	21	ND	200
SWIFT-W-02	21-Sep-01	door bar leading into fume hood room (left)	4.2	ND	ND	ND	ND
SWIFT-W-03	21-Sep-01	door bar leading into fume hood room (right)	ND	ND	ND	ND	ND
SWIFT-W-04	21-Sep-01	toxic vacuum	540	15	10	20	320
SWIFT-W-05	21-Sep-01	back side of cordless phone	ND	ND	45	ND	ND
SWIFT-W-06	21-Sep-01	fume hood room door closest to fume hood	ND	ND	30	ND	ND
SWIFT-W-07	21-Sep-01	Blank	ND	ND	27	ND	ND
None assigned	NA	Lab blank	ND	ND	ND	ND	ND
Analytical Limit of Detection	Arsenic	Antimony	Boron	Indium	Phosphorus		
$\mu\text{g}/\text{wipe}$	3	2.5	2.5	2.5	35		

Remark: Sample ID 為國外廠商採樣點代號

附錄八 國外 Summary of Wipe Sample Results (2)

Sample ID	Date	Wipe Sample Location	Results Arsenic $\mu\text{g}/\text{wipe}$	Results Boron $\mu\text{g}/\text{wipe}$	Results Germanium $\mu\text{g}/\text{wipe}$	Results Lead $\mu\text{g}/\text{wipe}$	Results Phosphorus $\mu\text{g}/\text{wipe}$
		Limit of Detection	2	2	10	1	75
SWIFT-W-01	25-Mar-02	IPA bottle-pre PM	430	3	ND	12	180
SWIFT-W-02	25-Mar-02	Floor wipe-between yellow tape markings	410	3	ND	35	400
SWIFT-W-03	25-Mar-02	Floor wipe-in front of analyzing magnet work area	62	5	ND	3	220
SWIFT-W-04	25-Mar-02	IPA bottle-post PM	92	3	ND	18	130
SWIFT-W-05	25-Mar-02	Exterior of John Wilson's respirator after PM	47	4	ND	5	110
SWIFT-W-06	25-Mar-02	Blank	ND	ND	ND	ND	ND
		Lab Prep Blank	ND	ND	ND	ND	ND

Remark: Sample ID 為國外廠商採樣點代號

附錄九 國外表面擦拭 Wipe Sample Results (3)

Sample	Date	Location	Arsenic µg /wipe	Boron µg /wipe	Germanium µg /wipe	Phosphorus µg /wipe
Wipe-1	5-Feb., 02	Exterior of source cab.-on top of warning label(pre-clean)	40	1	ND	6
Wipe-2	5-Feb., 02	Top of trash can-center 10x10 starting at lip of lid	93	1	ND	15
Wipe-3	5-Feb., 02	Bushing, lower portion	250	8	ND	11
Wipe-4	5-Feb., 02	Glove (after cleaning)	650	1	ND	21
Wipe-5	5-Feb., 02	Exterior of source cab.-on top of warning label (post cleaning)	112	ND	ND	5
Wipe-6	5-Feb., 02	Top of vacuum cleaner	56	ND	ND	22
Wipe-7	6-Feb., 02	Floor below beam stop portal- between bolts (post cleaning)	ND	ND	ND	22
Wipe-8	6-Feb., 02	Floor below source cabinet (interior of tool)	130	ND	ND	7
Wipe-9	6-Feb., 02	Small toxic vacuum-on/off switch and 1/2 of handle	26	ND	ND	20
Wipe-10	6-Feb., 02	Door handle leading from lab to gowning room	ND	ND	ND	ND
Wipe-11	6-Feb., 02	Blank	ND	51	ND	ND
Wipe-12	5-Mar.,02	IPA squeeze bottle, lot 10300440,exp. 3/31/02, From under fume hood	4	19	ND	4
		Analytical Limit of Detection	1	1	10	2

Remark: Sample Wipe - # 為國外廠商採樣點代號