

國立交通大學

工學院產業安全與防災學程

碩士論文

彩色濾光片廠 UV 清洗機臭氧逸散調查及改善研究



研究生： 孔令玉
指導教授： 蔡春進 博士

中華民國 九十六年 七月

彩色濾光片廠 UV 清洗機臭氧逸散調查及改善研究

Investigation and Improvement of Ozone Emission from
Ultraviolet Clean Equipment in a Color Filter Plant.

研究生：孔令玉

Student : Ling-Yu kung

指導教授：蔡春進

Advisor : 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

A Thesis

Submitted to Degree Program of Industrial Safety and Risk
Management

College of Engineering

National Chiao Tung University

in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master of Science

in

Industrial Safety and Risk Management

July 2007

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國 九十六年 七月

摘要

彩色濾光片(Color filter,CF)製程對 Indium Tin Oxide (ITO)玻璃上之潔淨度要求非常高。玻璃清潔主要使用低污染、高時效之 Ultraviolet (UV)清洗機進行，它係利用紫外光子對有機物質所起的光敏氧化作用以清洗黏附在玻璃表面上的有機化合物，但在清洗過程中會因光敏氧化作用而產生具刺激氣味之臭氧毒性氣體，並隨著 UV 清洗機反應腔出片過程逸散至潔淨室，造成勞工健康危害。本研究主要目的在研究彩色濾光片廠 UV 清洗機作業環境臭氧逸散濃度分佈情形，藉由煙霧可視化，調查臭氧逸散煙流走向，並以 MDA 毒性氣體偵測器(Scientific ChemKey TLD-1, Zellweger Analytics, England)搭配化學紙帶進行臭氧逸散濃度量測，量測點為勞工個人工作站之呼吸帶及 UV 清洗機台出片端。MDA 毒性氣體偵測器偵測數值每分鐘有一筆數據，另外為調查勞工實際暴露八小時日時量平均濃度，並比對 TLD-1 毒性氣體偵測器偵測數值之差距，本實驗再採用美國勞工安全衛生處(Occupational Safety & Health Administration, OSHA)公告之採樣分析方法 ID-214 進行實驗。在 UV 清洗機作業環境之偵測結果顯示，不論是 MDA TLD-1 毒性氣體偵測器或 OSHA ID-214 採樣分析方法，作業勞工臭氧暴露濃度皆高於勞工作業環境空氣中有害物容許濃度標準-八小時日時量平均容許濃度的 100ppb，且 UV 清洗機台出片端更遠高於此標準。本研究結果顯示，為減少作業環境下 UV 清洗機臭氧逸散濃度，若同時密閉兩台 UV 清洗機出片口之輸送機上方開孔，使其臭氧不直接逸散至作業環境，而直接經由 UV 清洗機反應腔排氣系統及無塵室迴風系統稀釋後排出，則可降低作業環境臭氧濃度 34%~64%，至符合標準的 40~88 ppb。

關鍵詞：彩色濾光片、UV 清洗機、臭氧

ABSTRACT

Process of Color Filter (CF) sets high standard for the cleanness of Indium Tin Oxide (ITO) Glass. Glass is cleaned mainly by low pollution, highly efficient Ultraviolet (UV) equipment. UV equipment makes use of photosensitive oxidation of organic matter on glass surface by ultraviolet light. During cleaning process, photosensitive oxidation produces ozone toxic gas, which is diffused into the Clean Room when the glass comes out from reacting cabin of UV equipment, posing health hazard to the operators. The main purpose of this study is to examine the concentration distribution of emitted ozone in the work environment of UV equipment in a Color Filter plant. A fogger was used to visualize the direction of ozone-laden air flow. MDA toxic gas detector (Scientific ChemKey TLD-1, Zellweger Analytics, England) with chemical paper was used to measure the emitted ozone concentration at the breathing zone of operators and the exit of the UV equipment. MDA toxic gas detector output data every minute. In addition, the sampling and analysis method of OSHA (Occupational Safety & Health Administration) ID-214 was used to measure the 8-h time-weighted average ozone concentration and compared with those measured by the MDA detector.

This study showed that the workers' exposure concentrations measured by the MDA detector or OSHA ID214 all exceeded the current exposure 8-h time-weighted limit of ozone, or 100 ppb. The exit of UV equipment far exceeded this limit value. If the top covers of the carriers at the exit of two UV cleaning equipments were closed, then ozone was forced to discharge into the exhaust system of the reacting cabin of the UV cleaning equipment and diluted by the recirculation air of the clean room. Ozone concentration in the working area was found to reduce by 34%~64%, and ranged from 40~88 ppb.

Keywords : Color Filter (CF), UV clean machine, ozone

誌謝

進入職場多年後，有感於所學之有限及工作實務上之需求，因而再度重返校園進入產業安全與防災專班就讀。求學期間有賴恩師蔡春進、簡弘民及李壽南老師的諄諄教誨，引領我在環保方面獲得更多的知識。而蔡春進老師讓我看到了一位老師對一個邊緣學生所能有的最大包容及耐心，指導我在眾多生活瑣事中有機會慢慢完成論文的撰寫。

本論文的完成，還要感謝任職單位主管、課內同事及廠務、設備部門同仁的指導及協助，他們不斷地提供了許多相關數據，協助檢測之作業，讓本研究得以順利進行。亦感謝旺宏科技孔經理的鼎力相助，提供毒性氣體偵測器，協助我順利完成實驗。

感謝口試委員的指教，你們的指正，讓這篇論文的內容更趨完善，更感謝同學和學長們一路上的照顧，求學路上有大家相伴，互相支援及研討，讓我能增廣見聞。

最後，要感謝我的父母、岳父母及我的老婆偉伶，幫我照顧好家裡的小寶貝，讓我得以安心的學習，感謝你們的支持，陪我走過這段求學路程。



目錄

摘要	i
ABSTRACT	ii
誌謝	iii
目錄	iv
表目錄	vi
圖目錄	vii
一、緒論	1
1.1 前言	1
1.2 研究目的及內容	1
二、文獻回顧	3
2.1 彩色濾光片產業簡介	3
2.2 彩色濾光片簡介	5
2.3 彩色濾光片製程介紹	9
2.4 大氣中臭氧之分佈	11
2.5 臭氧之基本性質與產生	11
2.6 大氣對流層中臭氧的形成機制	16
2.7 臭氧潛在危害相關研究	17
2.8 對流層臭氧之環境危害	19
2.9 彩色濾光片製程臭氧的形成機制	20
2.10 臭氧自解機制	22
三、研究方法	24
3.1 研究對象及背景介紹	24
3.2 量測儀器與工具	25
3.3 實驗方式	30
四、結果與討論	37
4.1 無塵室作業勞工之臭氧暴露情形偵測結果	37
4.2 UV 清洗機臭氧逸散源調查結果	43
4.3 UV 清洗機反應腔抽氣性能煙霧可視化結果	43

4.4	OSHA ID-214 採樣分析結果.....	47
4.5	臭氧逸散控制及測試結果.....	47
五、	結論與建議.....	52
5.1	結論.....	52
5.2	建議.....	52
	參考文獻.....	54
	附錄一 MDA Scientific ChemKey TLD-1 規格表[38].....	56
	附錄二 TLD-1 gas capability list for Chemcassette Based Gas Monitoring. [38].....	57
	附錄三 Honeywell 化學試紙帶校正分析報告.....	58
	附錄四 OSHA ID-214 臭氧採樣分析方法[40].....	60
	附錄五 OSHA ID-214 臭氧採樣分析報告.....	61



表目錄

表 1 臭氧的物理化學性質[16]	13
表 2 各種氧化劑還原電位[17]	14
表 3 臭氧在空氣在濃度的性質及毒性[18]	14
表 4 美國國家穀物減產評估計劃-臭氧暴露濃度與農作物產量（減產 10% ） [9]	20
表 5 無塵室各偵測點臭氧暴露濃度值，單位 ppb	38
表 6 ITO-line UV 清洗機各開口臭氧逸散濃度值，單位 ppb	43
表 7 改善後無塵室各偵測點臭氧暴露濃度值，單位 ppb	48



圖目錄

圖 1 2005-2009 年全球彩色濾光片產值[5].....	4
圖 2 面板廠商彩色濾光片內製化趨勢[5].....	5
圖 3 液晶顯示器顏色產生原理[7].....	6
圖 4 薄膜電晶體液晶顯示器立體結構圖[7].....	7
圖 5 薄膜電晶體液晶顯示器作動示意[7].....	8
圖 6 薄膜電晶體液晶顯示器畫素斷面圖[7].....	9
圖 7 彩色濾光片製程流程圖[7].....	10
圖 8 臭氧結構[12].....	12
圖 9 紫外光表面清洗原理流程圖[36].....	21
圖 10 臭氧暴露區機台平面流程圖.....	25
圖 11 MDA Scientific ChemKey TLD-1 毒性氣體偵測器[38].....	26
圖 12 ChemKey[38].....	27
圖 13 化學試紙帶(Chemcassette) [38].....	27
圖 14 TLD-1 偵測氣體流路圖[38].....	29
圖 15 TLD-1 監測組合.....	31
圖 16 監測定點位置圖.....	32
圖 17 OSHA ID-214 採樣組合.....	33
圖 18 UV 清洗機側面圖各開口測定位置.....	34
圖 19 氣流可視化純水煙霧機[41].....	35
圖 20 進片口煙霧釋放.....	35
圖 21 無塵室各偵測點臭氧暴露濃度比較圖.....	39
圖 22 ITO-line 之 UV 清洗機未使用幕簾.....	40
圖 23 SP-line 之 UV 清洗機有使用幕簾.....	40
圖 24 12/28 臭氧偵測濃度分佈圖.....	41
圖 25 12/29 臭氧偵測濃度分佈圖.....	42
圖 26 UV 清洗機未輸送玻璃基板時煙霧皆遵循無塵室層流狀態.....	44
圖 27 UV 清洗機未出片時氣流正常導入 UV 清洗機反應腔內.....	44
圖 28 UV 清洗機出片時氣流往出片方向逸散狀態.....	45
圖 29 UV 清洗機出片時氣流往出片方向並向上逸散狀態.....	45
圖 30 ITO-line UV 清洗機輸送機上方氣流走向.....	46
圖 31 UV 清洗機氣流走向圖.....	46
圖 32 改善後各偵測點之臭氧濃度比較圖.....	47
圖 33 改善後各偵測點之去除效率.....	49
圖 34 3/27 改善後臭氧偵測濃度分佈圖.....	50
圖 35 3/27 改善後臭氧偵測濃度分佈圖.....	51

一、緒論

1.1 前言

臭氧(Ozone)為吾人所熟知存在於自然環境中的一種氣態物質，它的存在與我們日常生活息息相關。我們可以把大氣層中的臭氧簡單區分成二種，平流層臭氧與對流層的臭氧。平流層的臭氧約佔整個大氣層中臭氧的90%，它可以過濾掉由太陽發出的強烈紫外線，並調節地表的溫度結構，保護地球上的生物不受到傷害。而對流層的臭氧則佔另外10%，雖然二者為同一物質，不過已有相當多的國內外文獻顯示對流層內的臭氧對人類及動植物具有傷害性，而被世界各國列為空氣污染物質而予以持續監測[1]。

在法規面上，美國環保署於1997年七月修改國家空氣品質標準 (National Ambient Air Quality, NAAQS)，逐步捨棄原有的臭氧小時尖峰濃度不得超過120ppb的標準，改以臭氧八小時平均濃度不得超過80ppb。而我國現行的空氣品質標準中，臭氧污染物濃度標準為一小時平均濃度不得超過120ppb，八小時平均濃度則不得超過60ppb[2]。在勞工作業環境空氣中有害物容許濃度標準，其八小時日時量平均容許濃度不得超過100 ppb [3]。

近年來台灣光電產業蓬勃發展，其製程中使用的 UV 清洗機所逸散出的臭氧濃度最高值大於 120ppb 的次數相當多，以此項臭氧監測數據與 2.4 章節所述之流行病學研究結果比較，可見光電產業製程臭氧污染程度已足以產生不可忽視的健康效應。

一座彩色濾光片廠 UV 清洗機台數量約為 15~25 台，機台皆為 24hr 運作，無塵室一般作業人員一週工作四天，每天暴露 12hr，因此作業人員暴露之臭氧量應是相當可觀的。為有效降低 UV 清洗機作業時所逸散之臭氧濃度，以維護無塵室空氣品質與保護維修保養工程師及作業人員之安全衛生，必須有一個良好的控制方法。

1.2 研究目的及內容

本研究的目的係針對 UV 清洗製程產生之臭氧，探討降低其濃度的方法，在不影響生產並符合經濟效應下，有效解決臭氧逸散的問題，研究內容有：

1. 臭氧形成之機制。
2. 臭氧逸散之原因。
3. 臭氧逸散控制之方法。
4. 評估臭氧逸散控制效率。



二、文獻回顧

2.1 彩色濾光片產業簡介

彩色濾光片 (Color Filter) 為 LCD 彩色顯示的關鍵性零組件，佔 LCD 總材料成本將近四分之一，我國業者從 1998 年開始陸續投入大型 TFT LCD 生產，在下游 LCD 面板產業的強勁需求下，也帶動上游彩色濾光片產業的成長。我國彩色濾光片之產業發展，最早起源於工研院執行之平面顯示器科技專案計畫。由工研院電子所負責第一代 (G1)320 mm*400mm 尺寸之 TFT LCD 用彩色濾光片製程技術研究，材料所負責關鍵材料—顏料分散型彩色光阻開發，之後並曾將其開發技術轉移至碧悠、亞洲化學等有意踏入顯示器產業之廠商。國內 TFT LCD 廠商之先驅者-聯友光電(目前為友達光電)，亦曾以染色法製程從事彩色濾光片的小型量產技術開發，主要作為廠內 6 吋以下的 TFT LCD 使用。南亞公司採用第一代玻璃基板尺寸，投入電著法技術製作彩色濾光片之研究，主要開發彩色 STN LCD 用彩色濾光片，初期遭遇製程與材料來源之雙重困難，1999 年才將微影電著法改為目前主流的顏料分散法。而後世界顛峰科技透過日商伊藤忠商社進行技術移轉，並同時購買日本 MICRO 廠商之舊設備，於 1998 年 5 月開始量產小尺寸彩色濾光片(300 mm*400 mm)。在 1998 年期間，東賢科技公司亦計畫投入 STN LCD 用彩色濾光片之生產，該公司向日本廠商購買以微影電著法製作彩色濾光片之舊生產設備，玻璃基板尺寸為 300 mm*400 mm~320 mm*420 mm。奇美實業於 1999 年踏入顯示器材料產業，玻璃基板尺寸為 370 mm*470 mm，採用乾膜轉印法製程技術，主要生產 STN 用小尺寸彩色濾光片為主。而後，彩色濾光片事業部與生產 TFT LCD 之奇晶光電合併為奇美電子，在南科成立彩色濾光片一廠，生產大尺寸 TFT LCD 用彩色濾光片，從此我國進入大尺寸彩色濾光片產業之時代[4]。

TFT-LCD 技術最早源于美國，但將這個技術產業化的是日本，一些高端不容易被制造的液晶面板所需關鍵材料、化學用品和電子材料主要掌握在日本廠商手中。雖然韓國和我國臺灣許多廠商都能夠自主生產彩色濾光片(CF)，但專業濾光片廠仍然以日本凸版印刷(Toppan)、大日本印刷(DNP)為主，事實上，全球絕大部分 CF 廠商的技術都是由凸版印刷、大日本印刷兩家授權的。2005 年全球彩色濾光片市場規模為 7,297 百萬美元較 2004 年的 5,700 百萬美元成長了 28%，我們可以從圖 1 2005-2009 年全球彩色濾光片產值看出，主要成長力道來自於大型 TFT LCD 面板的需求。2005 年第三季 TV 用 TFT

LCD 面板的產量逐漸擴大，因而直接帶動 TV 用彩色濾光片的需求[5]。

一般彩色濾光片廠可區分為二種：其一為專業製造廠商，生產產品主要外售給 LCD 廠用，稱為「外售型」CF 廠，其二為自給自足型，其所生產之產品是提供給自家 LCD 廠使用，稱為「內製型」CF 廠，目前全球專業外售型 CF 廠包括凸版印刷(Toppan)、大日本印刷(DNP)、東麗、STI(住友轉投資)、ACTI(三菱及旭硝子合資)以及國內的和鑫光電、展茂光電、達虹科技、台灣凸版等，至於 LCD 廠含內製型 CF 廠為 Sharp、Toshiba、Hitachi、Torisan、LG Philips、Samsung 以及國內的奇美電子。TFT-LCD 面板廠商為了控制成本，紛紛自主興建或以合資等形式建立彩色濾光片內制生產線。截止到 2005 年的資料顯示，內製型所占的比例已經由 2003 年的 48% 上升到 60% 左右。目前 CF 內制化的趨勢已經日益明顯 (圖 2)，其中日本 TFT-LCD 面板廠商基本上全部實現了 CF 內制，韓國廠商的內制化比例在八成左右[5]。

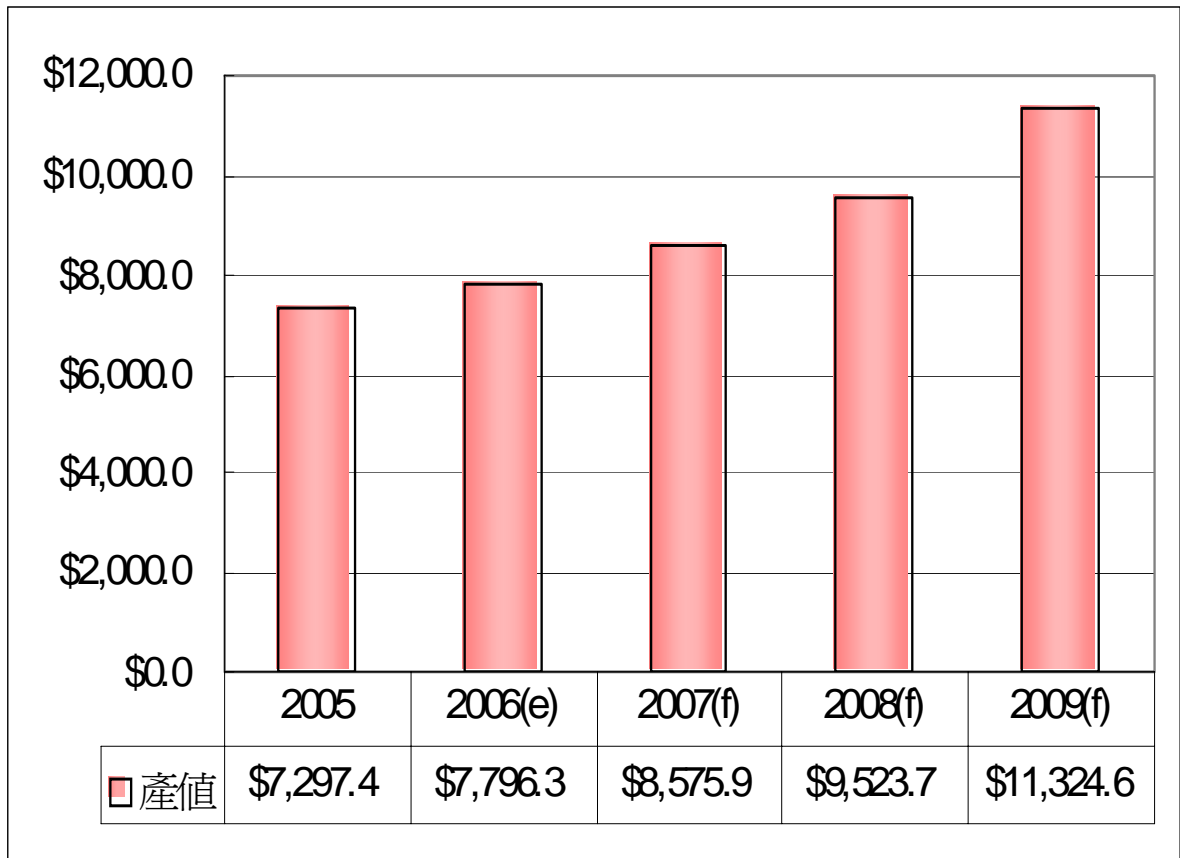


圖 1 2005-2009 年全球彩色濾光片產值[5]

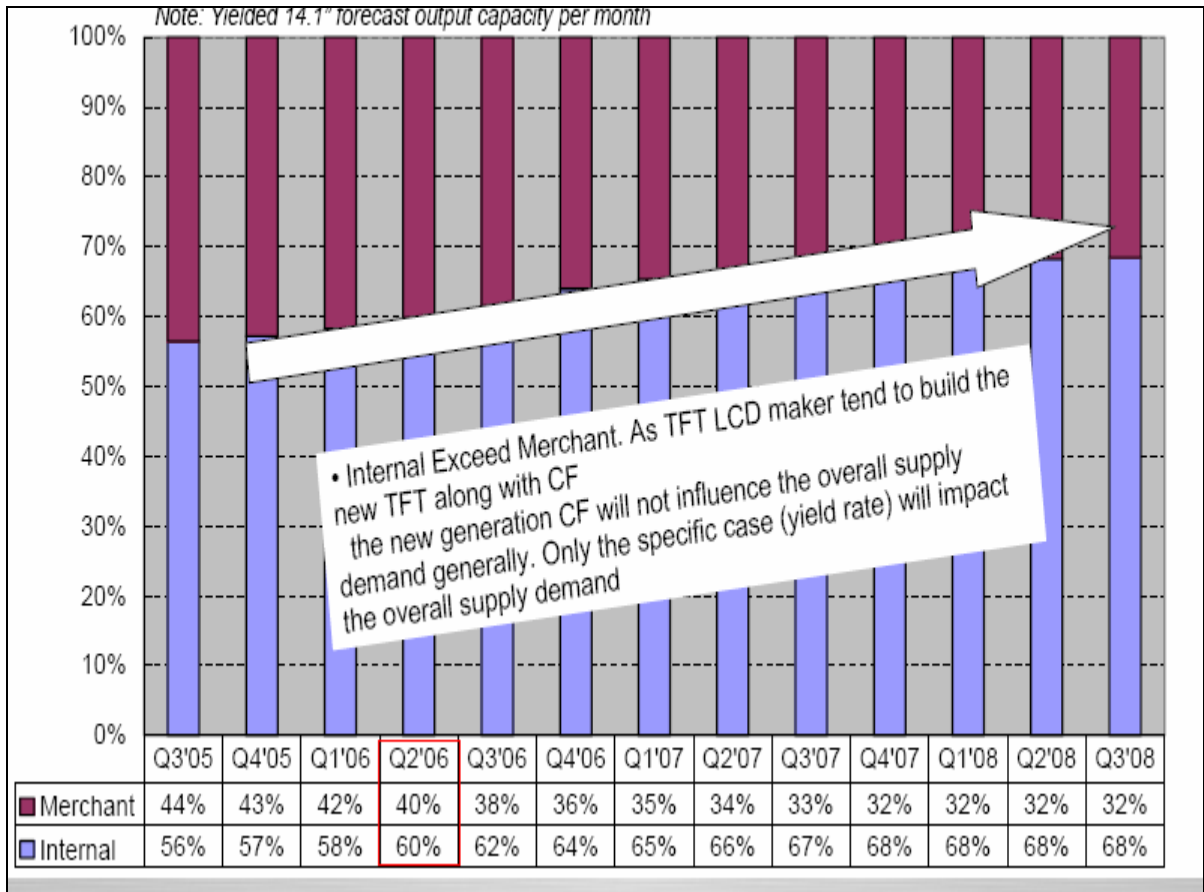


圖2 面板廠商彩色濾光片內製化趨勢[5]

然而彩色濾光片(CF)製造業為爭取更大之市場競爭力，生產製程隨四代、五代及六代不斷地演進，所需之製程用機台亦隨倍數快速增大，製程中產生之臭氧亦隨著UV燈管數之增加而大幅增加，因此，面對光電產業蓬勃發展而臭氧問題未被重視之窘境及未來持續擴充產能將產生大量臭氧問題下，積極開發研究降低作業環境逸散之臭氧，已成為光電產業持續性發展上刻不容緩之行動。

2.2 彩色濾光片簡介

彩色濾光片是彩色LCD裡面一個重要的元件，若是LCD顯示器沒有這層濾光片，則只是一個黑白灰階的顯示器，唯有透過彩色濾光片才能使灰階顯示全彩化。顧名思義就是一種對光的過濾裝置，其功能是在對入射光源某些波段吸收而過濾掉不要的色光，其中有些過濾掉藍光、紅光、及綠光層。CF由許多微小的三色濾光層，組成的白列圖像構成元件，透過LCD光電訊號處理，便可以產生繽紛多彩的影像[6]。

彩色濾光片是液晶顯示器的關鍵零組件之一，由於液晶顯示器本身並不會發光，如圖3所示，其光源是由背光板所提供，而背光板為白光並不產生色彩。因此必須在液晶顯示器上加一片具有紅、綠、藍三原色色彩的罩子，使液晶顯示器由黑白變彩色。因此彩色濾光片是讓液晶顯示器彩色化的關鍵，而彩色濾光片品質的好壞對液晶顯示器的色彩的表現有決定性的影響[7]。

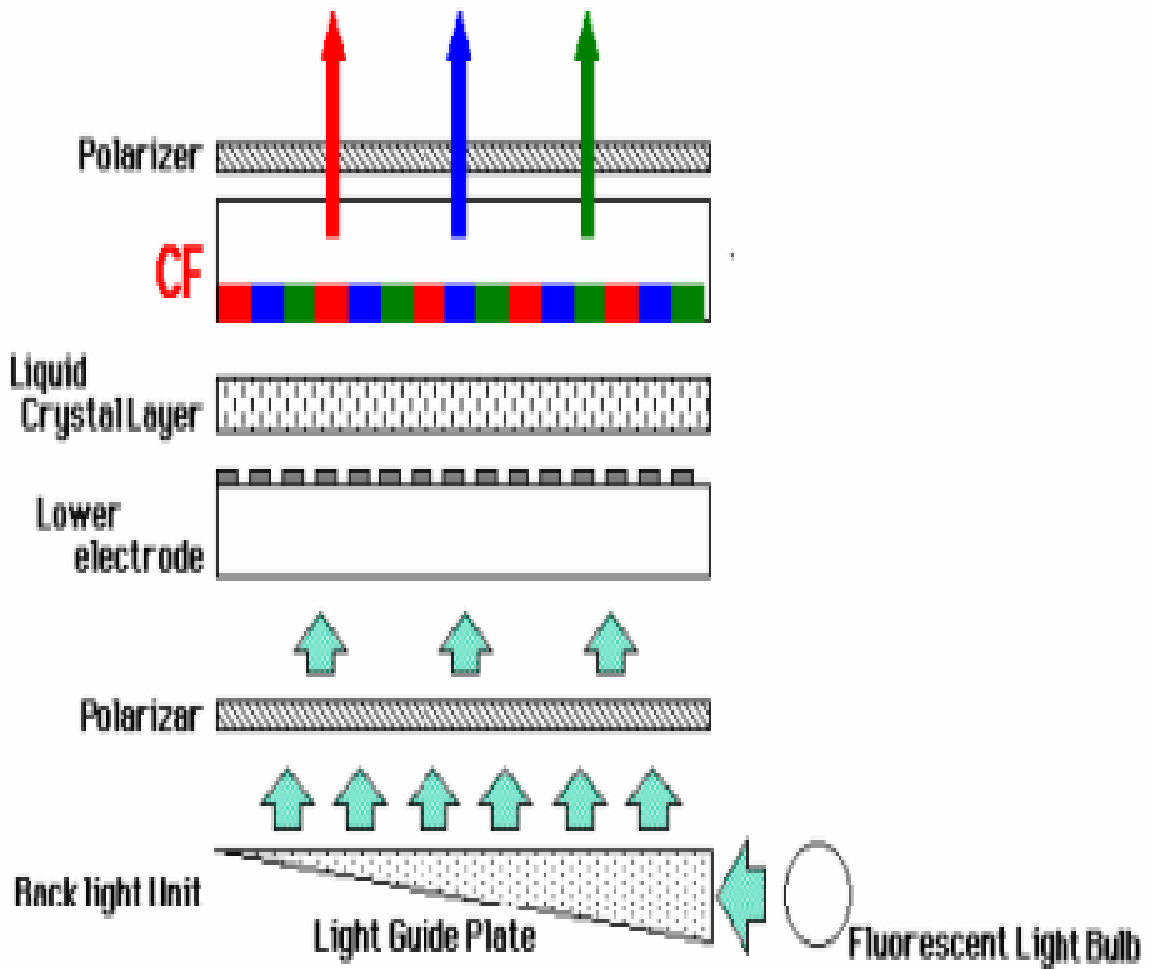


圖3 液晶顯示器顏色產生原理[7]

液晶顯示器乃利用液晶分子具有受電場影響而改變排列方向的特性，進而控制光通過顯示區之強弱以達顯示不同亮、暗訊號之目的。圖4為薄膜電晶體液晶顯示器的立體結構圖，最上面是偏光片，偏光片下即為彩色濾光片，其組成有玻璃基板、黑色陣列、紅、綠、藍的彩色濾光膜層、保護膜及其上的氧化銦錫(Indium Tin Oxide, ITO)膜，在氧化銦錫膜上還有一層間隔層，讓彩色濾光片以及液晶顯示器貼合後，藉由間隔層維持一定的空間使液晶能自由的旋轉。由於製程技術的進步，保護膜的製程已被省略，即在紅、綠、藍濾光層製程結束後就進行氧化銦錫鍍膜製程[7]。

配向膜為液晶顯示器製作技術之一，是用來將液晶未加電場前分子做定位的工作。在已蒸上透明導電膜 (ITO) 的玻璃基板上，繼續加工，用轉輪 (roller) 轉印法，在ITO膜上印出一條一條平行的溝槽，到時候液晶可依此溝槽的方向橫躺於溝槽內，達到使液晶呈同一方向排列之目的[8]。

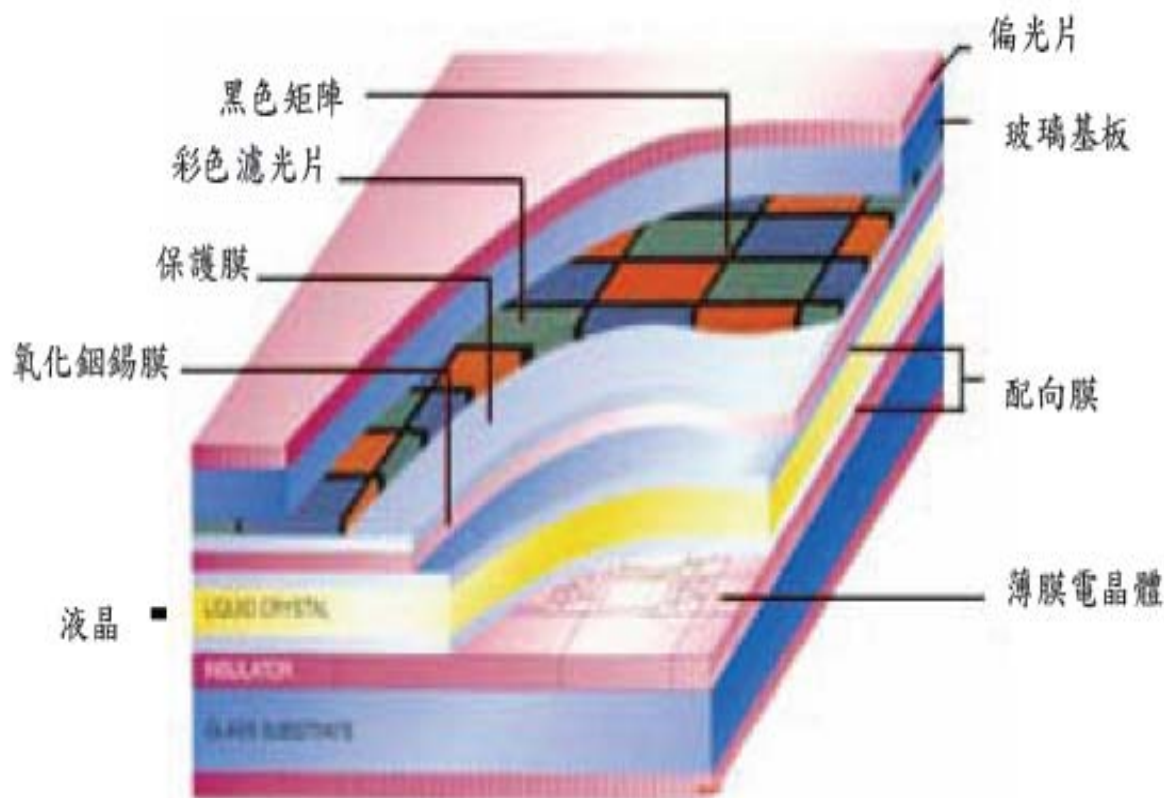


圖 4 薄膜電晶體液晶顯示器立體結構圖[7]

彩色濾光片功能解說可以用圖5 薄膜電晶體液晶顯示器作動示意為例，圖中上層為彩色濾光片玻璃，下層為薄膜電晶體玻璃，當下層薄膜電晶體打開時，液晶直立背光的光線無法穿透，所以沒有任何顏色及亮度，如圖左側示意。當薄膜電晶體關閉時液晶轉動偏折，背光光線延液晶分子間隙穿透而出，再經過彩色濾光片便可顯現出色彩，如圖右側示意。

彩色濾光片是在玻璃基板上製作出許多紅、綠、藍的圖素，如圖6 薄膜電晶體液晶顯示器畫素斷面圖所示，每個圖素對應液晶顯示器上的一個畫素。當白色背光通過這些圖素後，變成紅、綠、藍光，而構成三原色光。其結構由外到內分別為玻璃基板，製作在玻璃基板上，防反射之遮光層，即為黑色陣列層，再依序製作上具有透光性紅、綠、藍三原色之彩色濾光膜層（濾光層之形狀、尺寸、色澤配列，依不同用途之液晶顯示器而異），然後濺鍍上氧化銻錫膜，最後完成間隔層[7]。

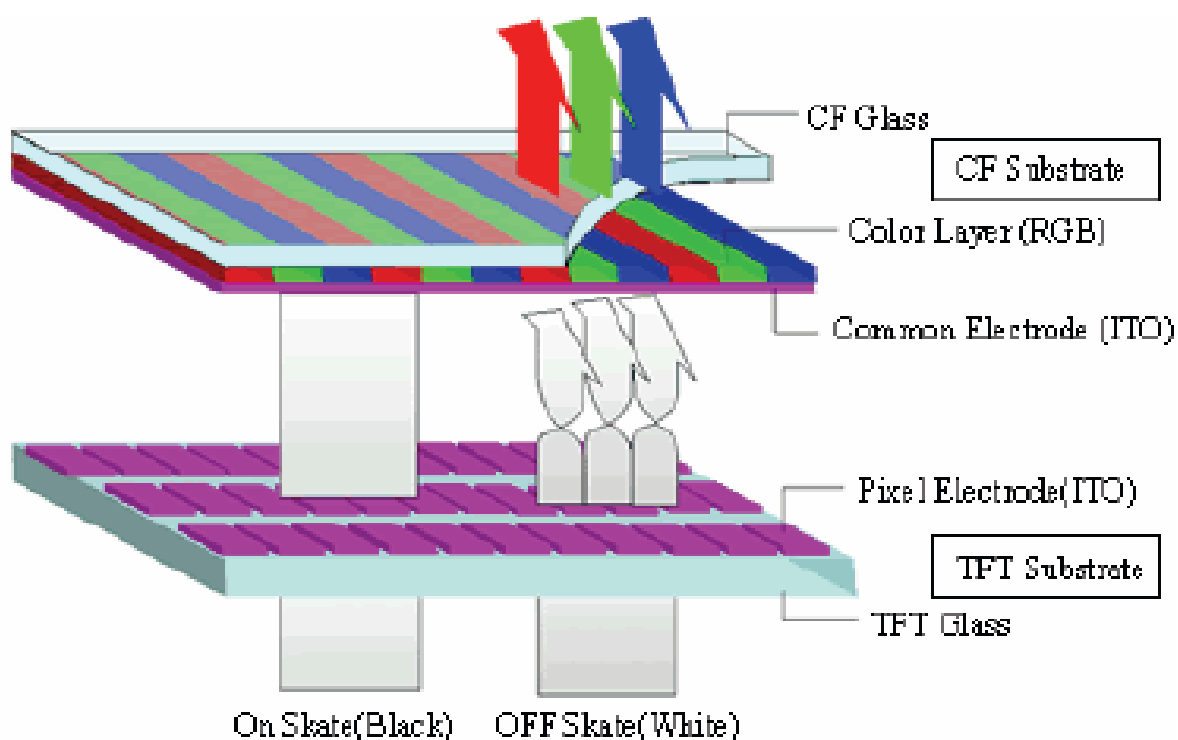


圖 5 薄膜電晶體液晶顯示器作動示意[7]

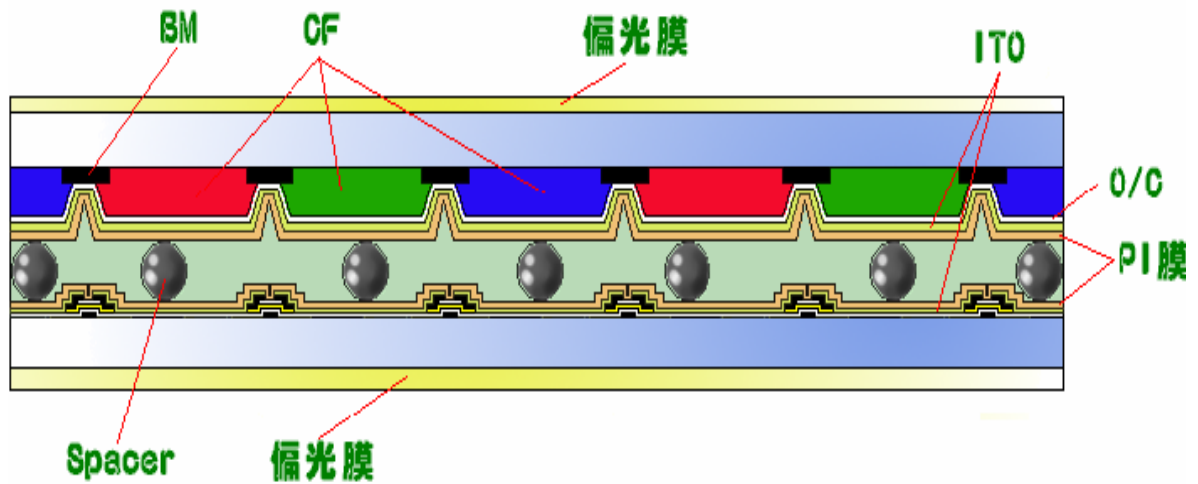


圖6 薄膜電晶體液晶顯示器畫素斷面圖[7]

2.3 彩色濾光片製程介紹

彩色濾光片的製程順序依各家廠商的設計及客戶產品的規格要求而有不同的製程，但是一般說來不外以下的製程順序(以鉻黑色陣列為例)。製程流程圖如圖 7[7]。

1. 受入洗淨製程
2. 鉻濺鍍薄膜製程
3. 黑色陣列製程
4. 紅、綠、藍製程
5. 氧化銻錫濺鍍薄膜製程
6. 間隔層製程
7. 玻璃切割製程



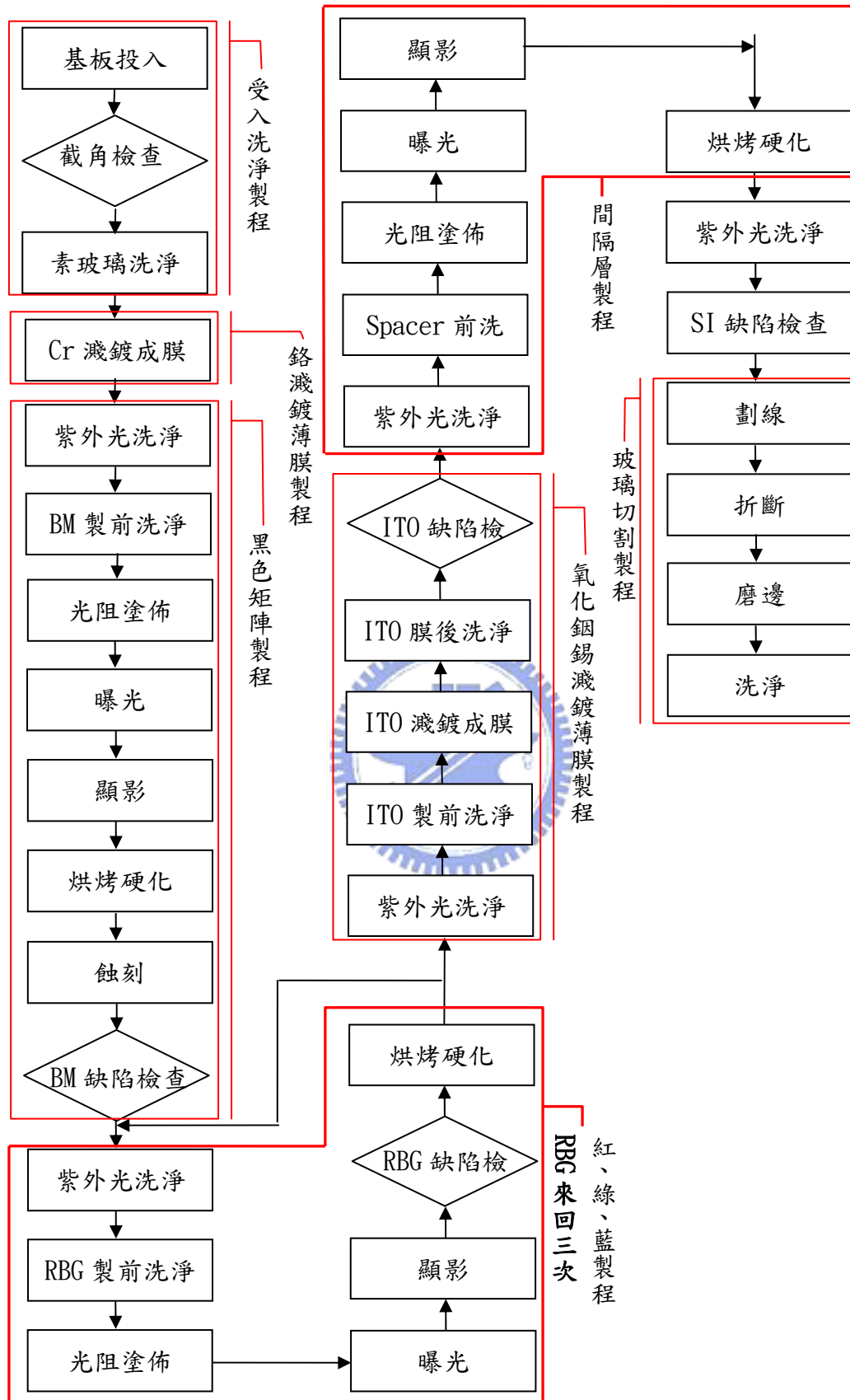


圖7 彩色濾光片製程流程圖[7]

2.4 大氣中臭氧之分佈

當太陽光照射大氣時，碳氫化合物、二氧化氮及氧會產生一系列的光化學分解循環反應以致產生大量的臭氧，這些大氣中的臭氧主要集中於平流層（Stratosphere）中，由於臭氧本身特殊的分子鍵結及結構，於此處的臭氧可吸收太陽及太空中的高能射線，保護地球的生物免受輻射線的危害，濃度約為10ppm；而於對流層(Troposphere)中僅有微量濃度存在，多在10ppb 以下，然隨著工業化空氣污染的結果，對流層中的臭氧逐漸累積，變成一種危害的空氣污染物，其第一個被注意的臭氧污染事件係1940 年代於美國南加州洛杉磯發生的光化學煙霧（Photochemical smog）事件，而後陸續許多研究證實光化學煙霧是衍生性的光化學反應現象，其主要的成分包括臭氧、懸浮微粒、有機及無機類的氮氧化物及醛類，其中臭氧可說是光化學煙霧形成的最主要原因，約佔90%。由於光化學煙霧形成機制複雜且部分的成分不易分析，因此美國乃於1978 根據1977 年清潔空氣法案修正案，將臭氧列為光化學煙霧的指標污染物，並訂定臭氧的空氣品質標準 [9]。

光化學煙霧主要是由汽機車等交通工具廢氣中碳氧化物NO_x(主要為一氧化氮)與碳氫化合物(包括揮發性及半揮發性)，在強烈陽光作用下，產生一系列光化反應而形成。光化學煙霧形成之有害物質包括直接排放之一次污染物，並包括嚴重影響健康之二次污染物如O₃、PM、醛類、過氧乙醯硝酸鹽(PAN)等。除了光化學煙霧外，仍有許多因素影響地表臭氧的生成與累積，包括前趨物質(氮氧化物(NO_x))、揮發性有機碳氫化合物(VOCs)的排放、地形環境及氣象因素等[10]。

2.5 臭氧之基本性質與產生

由陳[11]的研究所述，早在1785年荷蘭科學家Van Marum 在發電機附近發現一種含有特殊刺激味的氣體。1801年Cruickshank在電解水時，也在陽極附近發現刺激性的氣體；而後直到1840年德國一位化學家Schonbein提出此種刺激味道是由一種新物質所引起，並將此氣體命名為臭氧(Ozone)。並在1857年由德國人Siemens首先製造出臭氧產生器；直到1873年Fox提出了臭氧的殺菌能力，而後臭氧的相關性質才陸續被開發利用 [11]。後來在1872年Brodie證實臭氧為氧氣的同素異形體，為三個氧原子所組成，其結構如圖8[12]。

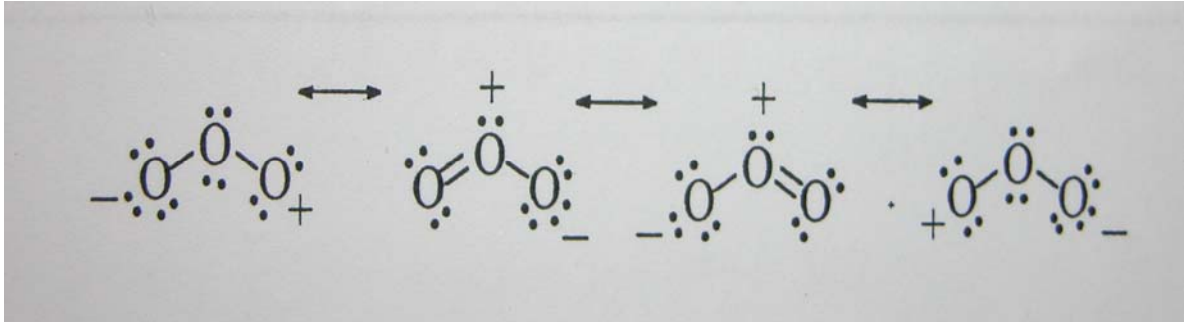


圖 8 臭氧結構[12]

臭氧最初在1893年在荷蘭應用於飲用水處理，而後在歐洲及美國也相繼使用臭氧來消毒及氧化飲用水，在美國1991年大約有40家淨水廠，每廠供應超過一萬人的飲用水，在1998年四月已有264座處理廠使用臭氧，其中有149座是較小型的，臭氧應用在水處理的目的為消毒及氧化，在早期使用臭氧的目的為去除色度及臭味，但最近消毒已變為主要目的。臭氧消毒的機制以大腸桿菌(*E. coli*)為例，主要是臭氧會破壞細胞的DNA而使細胞失去活性[13]。

臭氧屬於一種共振態的混成體 (resonance hybrid)，由每個氧原子中的SP²軌域鍵結和其它未成對的電子所填滿。臭氧分子鍵長為1.28Å，鍵角117°，偶極矩為0.49~0.58 debye，其在25°C時具有34.4 kcal/mol的熱能。臭氧具有很高的氧化能力，有關臭氧之物理化學性質如表1所示[14]。

臭氧具有強大之氧化能力，其還原電位($E^0=+2.07V$)，僅次於氟，表2為臭氧和其他物質還原電位之比較。若再經由UV燈照射或和H₂O₂結合，可產生具有強化力更強的氫氧自由基(OH·)，因此臭氧常被應用在高級氧化程序(AOPS)廢水處理技術。臭氧在水中溶解度遵循著亨利定律，溶解度和本身分壓、溫度、系統壓力有關。溫度越低臭氧在水中溶解度越高，且在低溫狀態下，臭氧在水中溶解度比氧氣還要好。

空氣中分子在高能量電脈波衝擊時產生的反應物稱之為臭氧。氧分子因原子連接鍵造成不平衡而斷鍵，游離出氧原子，並與其餘氧分子結合而形成臭氧。臭氧一般在室溫下為無色氣體，但隨著濃度的升高逐漸為淡藍色，臭氧並且有強烈腐蝕性及氧化性，其空氣中濃度的性質及毒性列於表3 [11]。

高濃度臭氧在空氣中半衰期約為十幾小時，而低濃度臭氧在空氣中的半衰期約為50分鐘左右。臭氧在空氣中，於短暫時間內即可消滅浮游於空氣中之黴菌、細菌等，同時有除臭效果[15]。

表1 臭氧的物理化學性質[16]

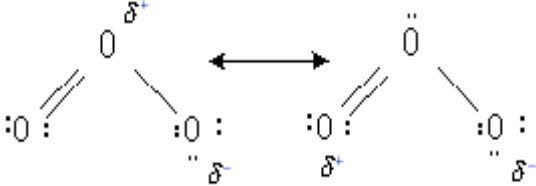
特性	特性說明
符號	O ₃
臭氧結構	
分子重 (g/mole)	48
比重	1.658
熔點(oC)	-251
沸點(oC)	-112
還原電位(volt)	2.07
顏色	無
氣味	Pungent, fresh(< 5ppm) Obnoxious, acrid(> 5ppm)
溶解度	20mg/L(0oC) 8.92mg/L(20oC)
半衰期	41min(pH=7.6) 11min(pH=8.5)

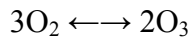
表 2 各種氧化劑還原電位[17]

氧化劑	還原電位
F ₂	3.06
OH	2.8
O	2.42
O ₃	2.07
H ₂ O ₂	1.77
HO ₂	1.7
HOCL	1.49
Cl ₂	1.36
O ₂	0.4

表 3 臭氧在空氣在濃度的性質及毒性[18]

臭氧(ppm)	作用
0.01~0.02	空氣中聞起來，可感覺有略帶草鮮味，無色
0.1	很明顯聞到臭氧的味道，鼻子會有刺激的感覺
0.2~0.6	3~6小時長時間接觸，會感覺到眼睛乾澀、視覺不佳
0.5	味道辛辣、呈淡藍色，明顯感覺咽喉及上呼吸道會有明顯的刺激感。
1~2	接觸時間長達兩小時以上時，會感到頭痛、胸部疼痛、上呼吸道感覺乾燥，可能會造成慢性中毒。
5~10	會感到脈搏加速、身體肌肉酸痛、反應速度受影響等症狀，若長時間曝露則可能會導致水腫。
15~30	小動物若長期暴露2小時以上，會導致死亡。
50	人體若長期暴露1小時以上會有生命危險。

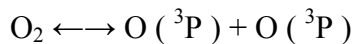
由熱力學的觀點，臭氧產生的全反應為



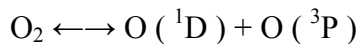
$$\Delta H^0 (1 \text{ atm}) = 142.3 \text{ KJ/mole}$$

$$\Delta G^0 (1 \text{ atm}) = 85.6 \text{ KJ/mole}$$

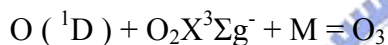
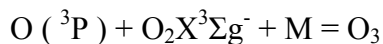
但實際上臭氧的產生還必須有中間產物原子態氧的生成，其反應為



$$\Delta H^0 (1 \text{ atm}) = 493.3 \text{ KJ/mole}$$



$$\Delta H^0 (1 \text{ atm}) = 682.8 \text{ KJ/mole}$$



其中M為第三質； $\text{O} (^3\text{P})$ 為基態氧原子； $\text{O} (^1\text{D})$ 為激發態氧原子； $\text{O}_2\text{X}^3\Sigma\text{g}^-$ 為基態氧分子。因此臭氧的產生如上面的反應，必須得到必要的能量使得通入的氧分子裂解成原子態的氧，原子態的氧再與分子氧反應而產生臭氧。其臭氧的產生方式為一乾式過程，進料氣體來源可為空氣或氧氣，目前臭氧的製造方式有：

一、電暈放電式(corona discharge)

電暈放電式是將氣體通入二電極間，施以6~18 KV 高電壓時，對應電極中間間隙產生的電子來衝擊通過之空氣氧分子以產生臭氧。若是以空氣為進料氣體，產生的臭氧濃度約為12~20 ppm；若是以純氧為進料氣體，產生的臭氧濃度約為30~60 ppm。

二、UV 照射式

一般以低壓汞燈紫外線光學(UV)為主，在波長介於175 nm~200 nm時，可將空氣中氧分子解離再形成臭氧。在波長介於240 nm~300 nm時，反而會造成臭氧解離而還原。此項技術多用於製造少量臭氧的應用。

三、冷電漿法(cold plasma)

利用含鈍氣(inert gas)之玻璃真空管 (鈍氣為電極體，玻璃為介電質) 在高能量下產生的電子衝擊而製造臭氧。

其中電暈放電式(corona discharge)產生臭氧的產生率也會受到進料氣體的含氧濃度、溼度、供電量和冷卻系統的影響；當進料氣體的含氧濃度越高、供電量越大或降低產生時的溫度，會提高電暈放電式的臭氧產生機的臭氧產生率，但進料氣體的濕度越高時，則會降低臭氧的產率[11]。

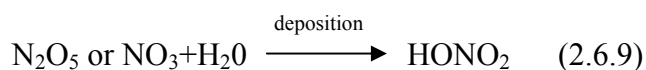
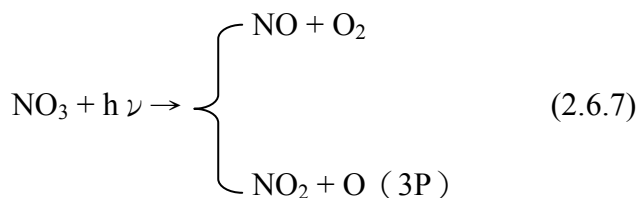
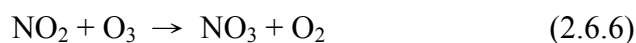
2.6 大氣對流層中臭氧的形成機制

大氣對流層中的NO₂ 會吸收足夠能量且波長小於424 nm 的太陽光，使得NO₂進行光分解作用，如此便會產生對流層中的臭氧，其反應生成式如下所示。

在光照下，NO_x-air 混合物於氣相反應主要途徑為：



由上述三個反應可得知對流層臭氧的形成和對流層中NO₂ 有密切的關係，對流層中的氮氧化物與對流層的臭氧相關反應如下：



反應式(2.6.5)會形成氣態的硝酸，並且是對流層中消耗氮氧化物與OH基的主要氣相反應之一，臭氧與NO₂反應會形成NO₃自由基，NO₃自由基的光解速率非常快（在太陽頂角0°時，生存期約為5秒），NO₃也會和NO快速反應生成NO₂，NO₃及N₂O₅的濃度在白天是較低的，但是在晚上的濃度則會升高。由反應式(2.6.9)可以得知NO₃及N₂O₅與水反應會形成硝酸而沈降，因此NO₃及N₂O₅之沈降大多發生在晚上（包括乾沈降與濕沈降）[19]。

2.7 臭氧潛在危害相關研究

在相關之流行病學研究中指出，空氣中臭氧濃度升高，會造成民眾總死亡率增加[20][21][22][23]；對於呼吸道疾病（如氣喘、COPD）之就診率也有貢獻。而特別針對呼吸道而言，臭氧會產生減少人體肺功能、增加呼吸道表面通透性、促進發炎反應[24][25]。

由研究得知暴露臭氧會造成人體健康的危害，人體急性暴露於120 ppb 以上的臭氧會造成眼睛及呼吸道刺激、頭痛、昏眩、嘴部及喉部乾燥、胸部疼痛以及咳嗽；在暴露於環境中，相對而言較低的臭氧濃度之下(60~120 ppb)，會使人體肺功能受損、咳嗽、深呼吸會肺部疼痛、會對生化及細胞的改變產生免疫反應，並使呼吸道對過敏原及刺激物更為敏感，此外，同時暴露於臭氧及其他刺激物時，會有加成及協同效應產生。並有研究調查顯示，兒童較成人更對臭氧敏感。有關慢性暴露方面，在動物試驗下，暴露於60 ppb 的臭氧濃度，則與肺部的纖維化有相關性[26]。

在臨床及流行病學的研究指出，臭氧會增加正常個體及氣喘患者呼吸道的反應。而且臭氧會增加氣喘患者的發病率及呼吸道阻塞的嚴重度[27]。另一方面，科學家藉由動物實驗發現，長期暴露在低濃度的臭氧中會造成下呼吸道的過度反應，若在較高濃度的臭氧暴露後，則短時間就可產生急性的呼吸道過度反應，造成呼吸道平滑肌收縮、氣管收縮[28]。

近年來，有關臭氧及呼吸系統的研究，主要著重於下呼吸道，所得到的結果具有相當的多樣性，發現臭氧會造成肺泡的巨噬細胞及肺細胞密度的增加，氣管上皮細胞肥大，改變黏膜的血流，而產生黏液過度分泌，降低呼吸道黏膜纖毛的清除作用，促進發炎細胞流入而引發更顯著的發炎反應，而長期的臭氧暴露下還會造成肺泡管纖維化，嚴

重則會引起肺出血[29]。

許多流行病學研究不斷指出空氣污染物會引起人體健康危害，然而這類研究所使用的統計分析模式往往只指出單一污染物和健康效應的相關性，但是近來有相關研究開始指出，空氣中污染物間對健康效應可能具有交互作用關係，特別是以臭氧和大氣微粒對健康效應具有加乘作用最為明顯。而在動物實驗中也證實，同時暴露硫酸鹽微粒和臭氧會增加細胞通透性及降低肺功能，另外將動物同時暴露於大氣微粒及臭氧中，觀察呼吸道型態學和組織學，也發現表皮細胞有較嚴重壞死，發生部份則主要在下呼吸道管壁末端，並且也促使更強烈的發炎反應發生[30]。

與臭氧相關的動物實驗中發現，雌性鼠科動物分別暴露到0.31 和0.50 ppm的臭氧濃度時，與未暴露的對照組相比，會增加產生肺部腫瘤的機率。另外同樣以小鼠暴露0.8 ppm 臭氧，一天8 小時，共暴露18 週，結果造成明顯的肺部腫瘤產生[31]。分別以雌、雄 F344/N 大鼠和B6C3F1 小鼠所做的慢性臭氧暴露實驗，暴露期間一星期5天、一天6小時，共暴露24和30個月，濃度為0.12、0.5和1.0 ppm。與對照組相比，在高暴露濃度的雌鼠肺部組織有明顯之肺泡/支氣管腺癌產生。在雄鼠方面有增加但未達顯著差異[32]。

臭氧是一種高反應性的氣體、具氧化力，會造成氧化壓力，研究發現其主要攻擊的部位為肺部組織，只要是輕微的臭氧濃度上升，就會對肺部上皮細胞造成傷害。主要的健康效應是急性肺部發炎反應、氣喘以及慢性阻礙性肺部疾病等。在進入肺部產生氧化還原反應之後，會將細胞膜上的蛋白質、脂質氧化產生自由基和反應性氧化物(Reactive oxygen species, ROS)，使細胞內氧化壓力增加，造成DNA的傷害。另外臭氧會引發發炎反應，活化肺部的巨嗜細胞以及促使更多的嗜中性白血球至肺部，這些細胞會進一步產生反應性氧化物，這是另一個氧化壓力的來源。其氧化壓力的生成物會傷害細胞膜，進一步使細胞膜通透性增加，改變細胞內生理平衡和干擾酵素作用，影響細胞間訊息傳遞[33]。

高[33]在針對臭氧潛在致癌性研究中發現，80 ppb 臭氧暴露1 小時下會顯著增加肺部上皮細胞DNA傷害，比較過去發炎反應之研究後發現，雖然兩者影響生物體的機制有所不同，但在臭氧較低濃度下(80 ppb)對細胞造成之影響仍是不可忽視的。

吳[1]在利用混合因子模型(Mixed Effects Model)分析空氣污染物與郵務士的肺功能之間的關係後，發現臭氧的確具有急性的健康效應。在平均濃度為35.8ppb 的量測期間，24 小時臭氧平均濃度每上升1ppb 會導致夜間尖峰吐氣流量率下降0.58 L/min，8小時平均濃度每上升1ppb 導致夜間尖峰吐氣流量率下降0.40L/min，最大小時濃度每上升1ppb 導致夜間尖峰吐氣流量率下降0.25L/min。顯示較長時間的暴露會對肺功能造成較大的影響。在健康效應評估方面，研究發現導致郵務士肺功能下降的臭氧濃度是在日間八小時平均值介於8-65ppb 之間，平均濃度為35.8ppb 的範圍內，顯示長期暴露於此濃度臭氧可能導致呼吸系統受損。

吳[34]的實驗結果，可以明顯看到鼻腔經臭氧暴露後，會擴大氣流、辣椒素、組織胺及乳酸對鼻腔的刺激效果，而造成吸氣樣反應及更顯著呼吸終止反應，並且鼻腔阻力在各種不同的刺激下都有明顯的增加，可見，臭氧能夠擴大刺激物對鼻腔的刺激效果，產生鼻腔的過度反應。

2.8 對流層臭氧之環境危害

目前在許多空氣污染物中，臭氧被認為是對植物最重要的污染物，而其對植物的傷害亦是臭氧對環境之危害研究中最早被發現的。1944 年於美國洛杉磯附近，發現農作物產生一種新形式的葉斑病，研究指出是煙霧所造成；1952年，於康乃迪克州發現不明病因煙草葉斑症，1959年臭氧被認定為致病原因。臭氧對農作物的損害相當可觀，包括可見的葉傷害、造成植物生長遲緩、降低經濟收益、改變農作物品質等，有關臭氧暴露濃度與產量的關係，1987年美國的國家穀物減產評估計劃研究結果顯示，臭氧對很多植物的產量造成影響，而且隨作物不同而有不同的反應，結論如表4；另外都會區之臭氧傳輸至森林而造成森林生產力降低、增加樹種對各種害蟲、蕈狀病原體之感受性、減少其對各種生物性及非生物性環境之壓力。臭氧對物體的損害包括合成橡膠、紡織纖維、染料及塗料等。其會造成橡膠破鍵的切斷，造成橡膠碎裂；對紡織品而言，臭氧降低抗拉強度，並增加磨損的速率，且因臭氧滲入纖維而造成染色纖維的變色；對塗料的損害與合成纖維相似，因為鍵的切斷與錯接始其破裂並且裂開[9]。

表4 美國國家穀物減產評估計劃-臭氧暴露濃度與農作物產量（減產10%）[9]

農作物	臭氧暴露濃度 (ppb) (每天暴露時間：0900-1600)
玉米	75-132
小麥	69-93
大豆	38-43
花生	43-49
菜豆	72-86
棉	41
大頭菜	40-61
萵苣	53-57
菠菜	41-60

2.9 彩色濾光片製程臭氧的形成機制

在彩色濾光片的製造過程中，對 ITO 玻璃上的潔淨度要求是非常之高的。對線間距和線寬為 10 μ m 的產品的成品率要能提高的話，曝光前的塗膜要求是相當重要。若使用以往的化學和物理清洗技術，經常很難達到這種潔淨度要求。目前廣泛使用的是 UV 紫外光清洗，它一方面能避免由於使用有機溶劑造成的污染，同時能夠將清洗過程縮短。其工作原理是利用紫外光子對有機物質所起的光敏氧化作用以達到清洗粘附在物體表面上的有機化合物（碳氫化合物）的目的。在實際應用中，通常是利用一種能產生兩種波長為 254nm、185nm 的紫外光。其工作過程是：大多數有機化合物對其中 254nm 波長的紫外光有較強的吸收能力，它們在吸收了紫外光之後，分解為離子、游離原子、受激分子和中性分子，這即是光敏作用。而空氣中的氧氣在吸收了波長為 185nm 的紫外光子後產生臭氧 O₃（通常 O₃ 濃度是控制在 100-130ppm 範圍內）及原子氧 O，產生的 O₃ 對 254nm 波長的紫外光又具有強烈的吸收作用，在光子的作用下，臭氧又會分解為氧氣和

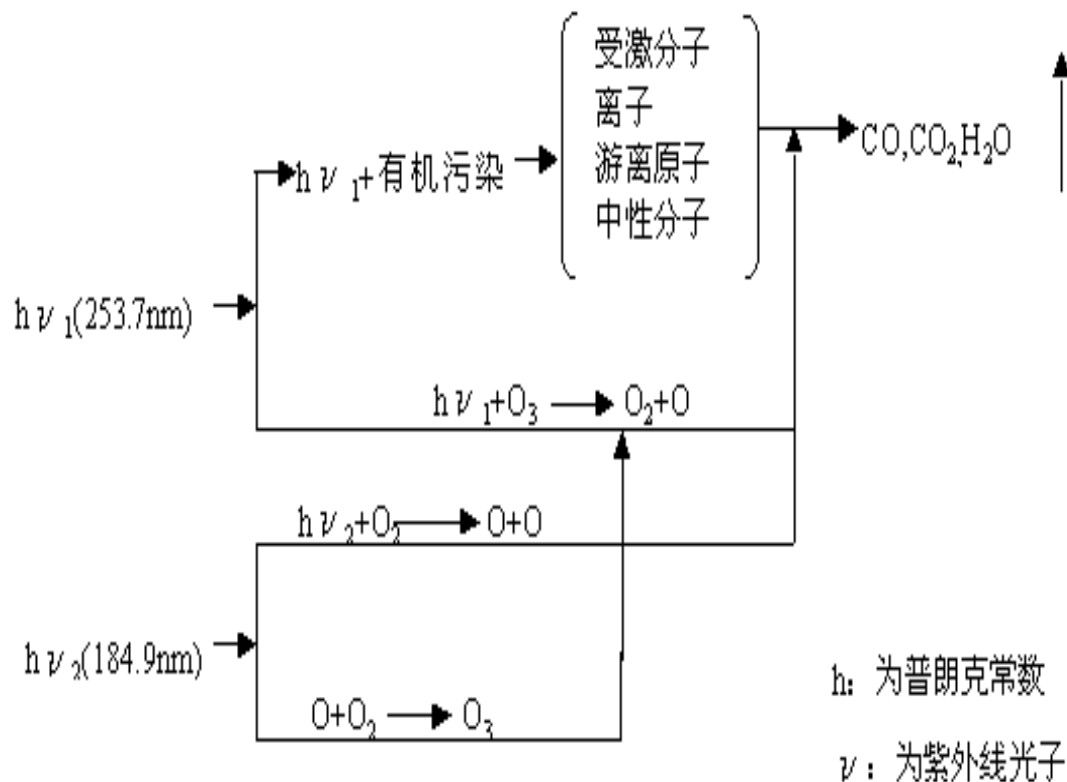


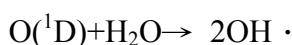
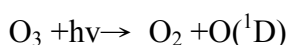
圖 9 紫外光表面清洗原理流程圖[36]

原子氧 O，在兩個短波紫外光照射下，臭氧會不斷的生成和分解，原子氧 O 就會不斷的生成，而且越來越多。由於原子氧極其活潑，物體表面上的碳氫化合物的光敏分解物在它的氧化作用下化合成可揮發性氣體、二氧化碳、氮氣和水蒸氣等，並逸出物體表面，從而達到徹底清除粘附在物體表面上的頑固有機物質的目的[35]。詳細清洗如圖 9。

一般 STN-LCD 製作過程中，需求的玻璃基板累積紫外線能量為 $300\text{nj}/\text{cm}^2(253.7\text{nm})$ 以上。而彩色 STN-LCD 及彩色濾光片製作過程中，要求的玻璃基板累積紫外線能量為 $600\text{nj}/\text{cm}^2(253.7\text{nm})$ 。

光催化臭氧化(臭氧/紫外光)早在1970年代就已實際用來處理含氰化物的廢水。有許多的研究者指出光催化臭氧化處理有機物比單獨使用臭氧效果較好，其主要的原因是臭氧/UV能產生較多的氫氧自由基或其它高氧化力的自由基，而加速污染物的分解。在臭氧/UV程序中，雖然氣相中的臭氧比水溶液中的臭氧穩定，但經由UV照射後，氣相中的臭氧與溶解在水中的臭氧均會吸收UV光而分解。其機制如下：

在氣相中，富含有水蒸氣的情況下，臭氧會吸收UV照射分解成O₂與O(¹D)，之後O(¹D)與水反應生成OH·溶於水中[13]。



2.10 臭氧自解機制

從表1可以得知臭氧之半衰期非常短暫(約45分鐘)，表示臭氧容易被分解，反應性也很高，因此臭氧與有機化合物的反應機制，主要可分為臭氧直接氧化有機物及臭氧自由基後之鏈鎖反應。此兩種反應機制敘述如下[16]：

一、直接臭氧氧化反應：

1. Cyclo addition (又稱Cregee mechanism)：臭氧分子與有機物內之未飽合鍵發生1-3 電偶極的環加成反應後形成臭氧化合物，此臭氧化合物在水溶液中會分解形成羰基化合物及兩性離子，而進一步反應生成氫基-過氧基化合物，之後又分解成羰基及過氧化氫。
2. Electrophilic reaction：在此反應中臭氧會先攻擊分子中高電子密度之位置，如electron donor groups。electron donor groups 包含有OH、NH₂、SH 或相似之官能基。
3. Nucleophilic reaction：有機物中若含有electron-withdrawing groups，則臭氧會局部攻擊分子中缺乏電子之位置。electron-withdrawing groups 主要為-COOH 與-NO₂。

二、自由基鏈鎖反應(Free radical chain reaction)：

臭氧在水中易受氫氧根離子的催化而形成氫氧自由基，由於氫氧自由基還原電位比臭氧分子要來的高，故氧化力比臭氧更強。而自由基與有機物之反應機制如下[37]：

1. 氫氧基加成 (hydroxy addition)
2. 氫離子抽出反應 (hydrogen abstraction)
3. 電子轉移 (electron transfer)

而自由基鏈鎖反應易受水中自由基捕捉劑(radical scavengers)的影響而減少自由基的數量。自由基捕捉劑如碳酸根、碳酸氫根等，其與氫氧自由基之反應速率很大，而對自由基鏈鎖反應造成抑制作用。



三、研究方法

3.1 研究對象及背景介紹

本次研究之對象(簡稱 A 公司)，目前有二條生產線 3.5 世代廠及 4.0 世代廠，二世
代廠座落於工業區內，主要生產 TFT LCD 關鍵零組件之彩色濾光片為主，因光電產業屬
於二兆雙星之高科技產業，A 公司又屬於上市公司，對於勞工安全衛生及環境保護工作
相當重視，並持續推動勞工安全衛生及環境保護相關工作，從建廠至今已取得 ISO 9001
品質管理系統、ISO 14001 環境管理系統及 OHSAS 18001 職業安全衛生管理系統之認證，
並本著符合法令、持續改善的政策，落實勞工安全衛生及環境保護。

3.1.1 暴露調查

A 公司在 Color Filter 的製程中主要為蝕刻區、薄膜區與黃光區，製程分類與半導體
類似，兩者最大的不同是 Color Filter 的製程面板相當大，以五代廠為例，其玻璃基板
大小可達 1,100mm×1,300mm，然而目前最大的半導體晶圓為 12 吋(300mm)，在製程的
控制上因為半導體對於生產的條件較嚴苛，所有的產品都是密閉式作業，製程所使用之
原物料及產生的氣體都可以得到控制防止逸散，但是面板的生產不需要完全密閉，在生
產線使用 UV 清洗機乾式清洗時，易引起臭氧的逸散，特別是 4.0 世代廠產生的臭氧味
道最明顯，所以本實驗係以 4.0 世代廠的 UV 清洗機列為主要調查的目標。本實驗調查之
區域為員工反應臭氧味道較高區，其製程生產順序為氧化銻錫濺鍍薄膜製程→間隔層製
程→SI 缺陷檢查，其機台平面流程如圖 10 所示。

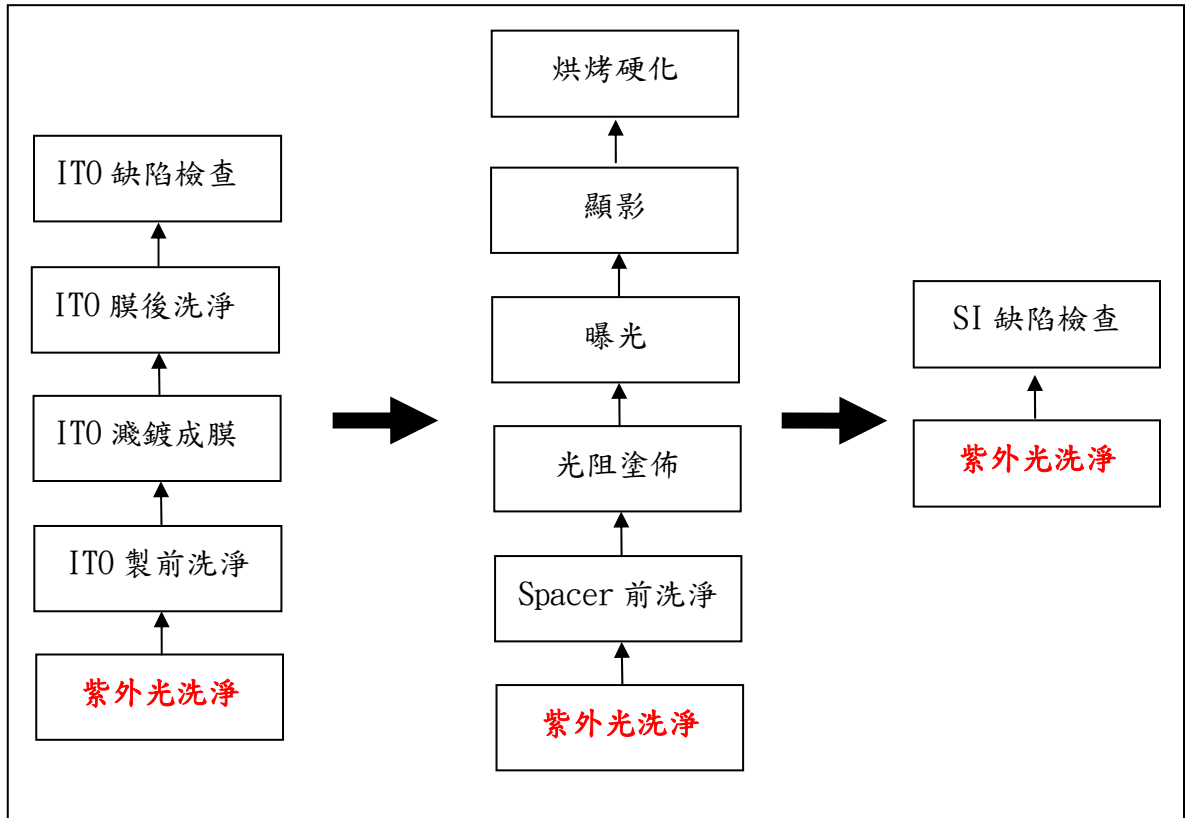


圖 10 臭氧暴露區機台平面流程圖

3.2 量測儀器與工具

3.2.1 TLD-1 毒性氣體偵測器

依據本研究的臭氧濃度測試方法的要求，所使用的偵測儀器至少必須符合以下條件

- 具偵測低濃度臭氧濃度能力，且對臭氧具高度選擇性，不致將其他物質誤為臭氧。
- 具即時偵測功能，反應特性不致顯著影響結果。
- 可攜帶，以便於現場測試。
- 可以穩定流量連續採樣至少數分鐘。
- 性能穩定，再現性佳。
- 價格低廉，使日後稽查工作可採購足夠的數量。
- 妥善率高。
- 國內具有代理廠商，提供維修服務。

基於以上考量，本研究選擇偵測儀器為MDA Scientific ChemKey TLD-1 (Zellweger Analytics, England)毒性氣體偵測器。MDA Scientific ChemKey TLD-1 為一種可攜式多功能多種氣體偵測儀器（如圖11），可測定超過50種之毒性氣體，可依偵測氣體的種類搭配不同的鑰匙(chemkey)（如圖12）及化學試紙帶(Chemcassette)（如圖13）。臭氣之ChemKey其Alarm level設定為100ppb，其反應時間為60秒，即每分鐘顯示一筆數據，其偵測器儀器規格如附錄一。臭氣用化學試紙帶(Chemcassette)之偵測範圍及下限如附錄二 [38]。



圖11 MDA Scientific ChemKey TLD-1毒性氣體偵測器[38]

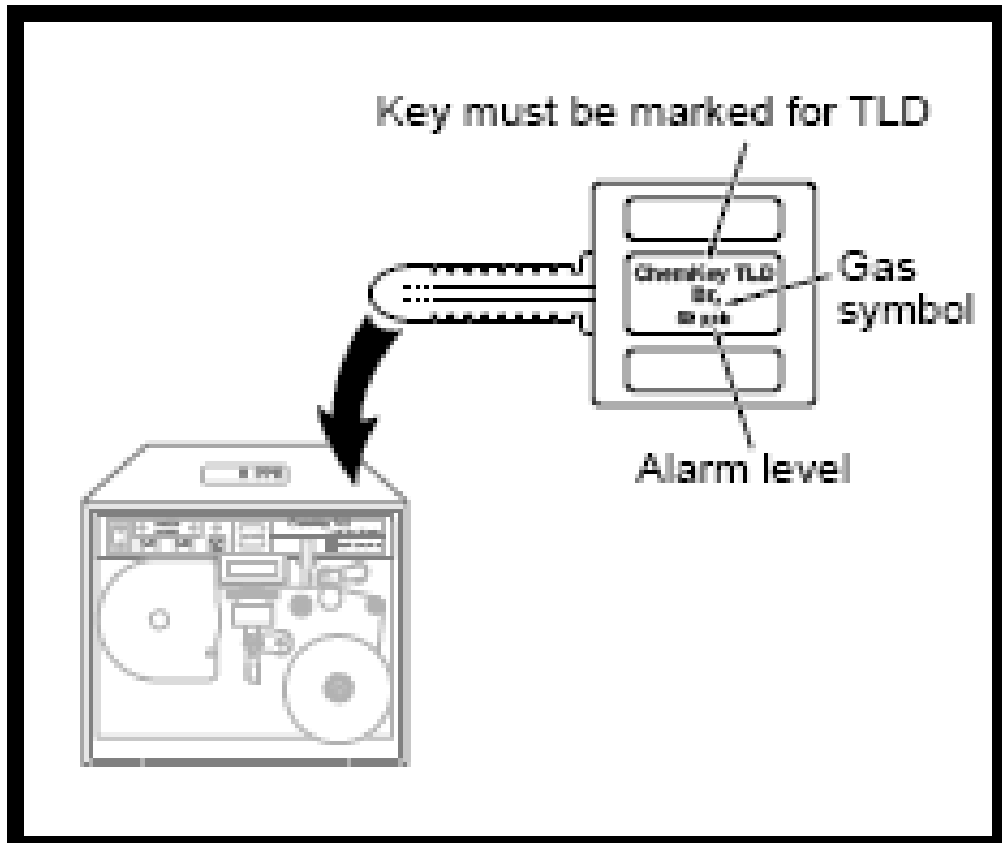


圖12 ChemKey[38]



圖13 化學試紙帶(Chemcassette) [38]

化學試紙帶技術是用經過化學浸泡的紙帶以探測有毒氣體。這種試紙帶非常像石蕊試紙當遇到某種相應的氣體時會改變顏色；TLD-1 通過光電管測量分析紙帶顏色的變化，並將其轉換成氣體濃度值。

這種系統的優點是，作為顏色變化反應的結果，TLD-1 提供的是氣體洩漏的物理證據（相反，電化學型，催化燃燒型，固態金屬氧化物型，和紅外型測量頭僅輸出 4—20mA 的信號）。特別是 TLD-1 也受干擾氣體的影響，但要比電化學型，固態金屬氧化物型的影響小，因此比它們更具專一性。另外，TLD-1 比電化學型能探測更多的氣體[39]。

由 TLD-1 偵測氣體流路圖(圖 14)可看出，取樣器體由 A 進氣口進入，經由光學頭模組，再經過化學試紙帶。

光學頭分析說明：

- 光學頭內部由一組 LED 固定光源及光接收器所組成。
- LED 提供一固定的光源，照射在化學試紙帶上。經化學試紙帶反射回來的光，由光接收器接收。光接收器將收到的反射光，轉變為電子接收訊號後，由偵測器運算處理。
- 當經過化學試紙帶的氣體，含有紙帶反應的成分時，會在化學試紙帶上產生變色反應，紙帶變色深淺與氣體的濃度及累積時間相關，此時經由紙帶反射的光，會因紙帶變色的深淺而改變。偵測器因此可以計算出氣體濃度。

分析完之氣體會經過“E 除酸過濾器”將取樣氣體除酸過濾後，避免造成後續管路及元件(PUMP，流量調整元件等)損壞。F 為流量調整，調整進氣流量大小，平衡進氣流量。G 為 PUMP，負責將氣體吸入偵測器內部。H 為排氣口，排放分析完的廢氣。

本實驗所使用之 Chemcassette，係經由原廠校正之化學試紙帶，其校正報告如附錄三。

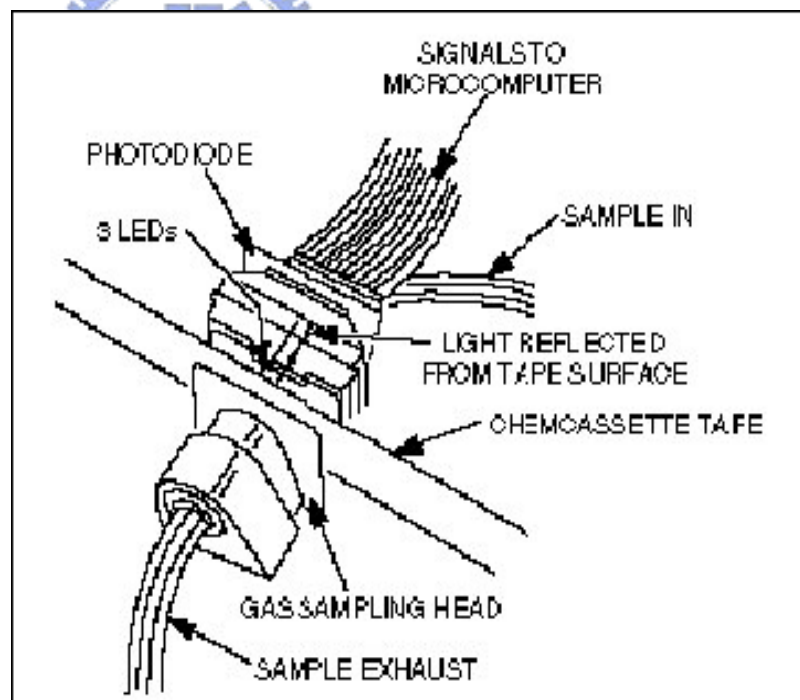
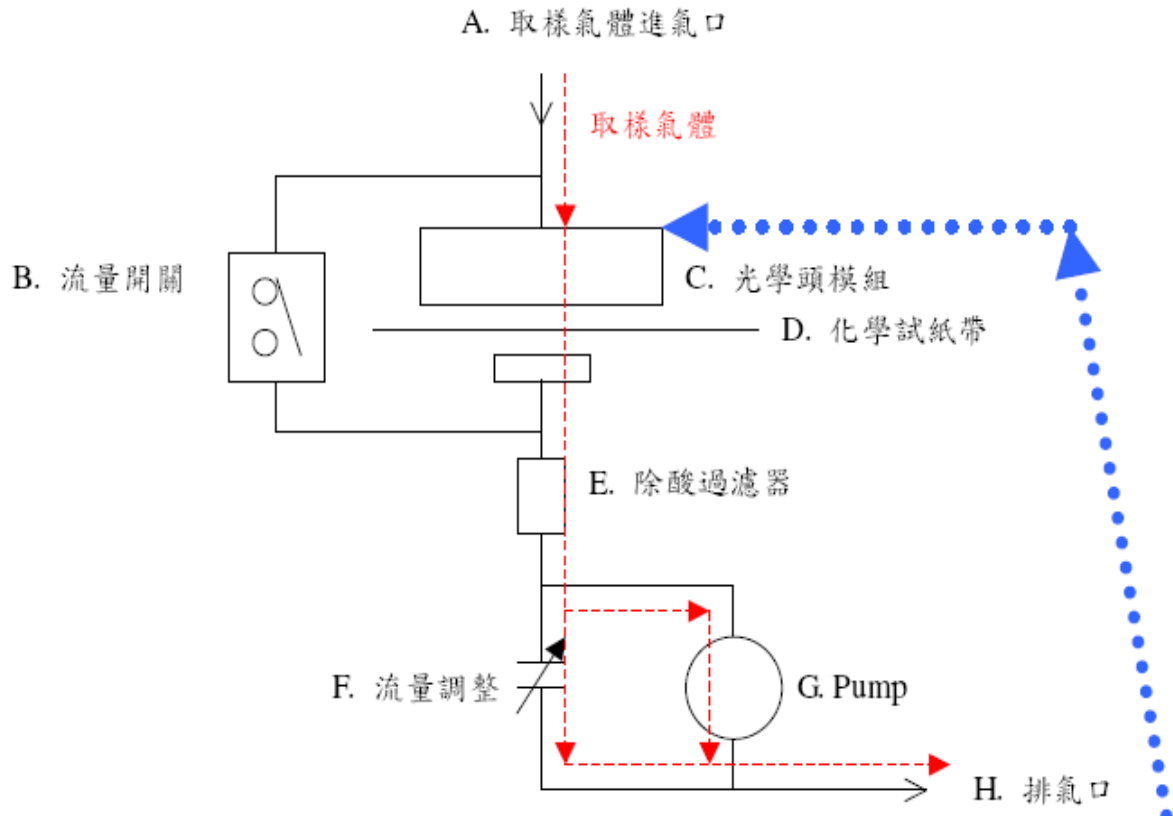
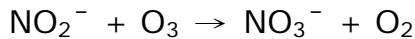


圖 14 TLD-1 偵測氣體流路圖[38]

3.2.2 OSHA 公告之採樣及分析設備

為瞭解作業環境勞工實際暴露8小時之濃度，本實驗所使用的臭氧採樣及分析設備係依據OSHA公告方法ID-214如附錄四所示。採樣設備為個人採樣PUMP、濾紙夾及塗敷亞硝酸鹽之玻璃纖維濾紙，其原理是利用空氣中的臭氧分子擴散到採樣器內後，與塗敷於濾紙上之亞硝酸鹽進行氧化還原反應，其反應式如下[40]:



空氣中的臭氧濃度即可利用離子層析儀(Ion Chromatography)分析所得的硝酸根濃度進行推算。

3.2.3 煙霧可視化設備[41]

- 原理：利用高頻率震波將液態分子結構打散，運用此方式將純水震成極小的霧狀粒子，再利用風扇將霧狀粒子送出。
- 超音波發振週波數：1.7MHZ
- 噴霧能力：0~3 mliter/min
- 霧化粒徑：1~8 μm (粒徑分佈 80%在此值內)
- 送風量：17 liter/min
- 水槽容量：250 mliter
- 產品優點：適合用在觀察 Cleanbooth 及機台運轉時氣流之方向使用純水無污染；最後與空調中之溼度調和。

3.3 實驗方式

3.3.1 TLD-1 毒性氣體偵測器監測策略

本實驗調查之廠房係以某彩色濾光片廠其建築物內單一樓層之無塵室為主，該區域製程分為氧化銦錫濺鍍薄膜製程(ITO-line)、間隔層製程(Spacer-line)、SI缺陷檢查(SI-line)(圖7)。該區域作業人員正常上班時間為工作四天休息兩天，每天工作12小時。除異常片處理、更換尺寸及休息時間會離開座位以外，其工作型態大部分時間皆為定點式。

為了解作業環境臭氧逸散來源及作業人員危害暴露濃度，監測分為區域監測及定點監測方式，定點監測其監測位置係以作業人員之活動範圍，且分散於作業環境之四週為

原則。區域監測則是對臭氧產生之設備(UV清洗機)之各開口位置進行測定，以瞭解逸散來源。量測方式為將TLD-1置放手推車上，將取樣口固定於人體呼吸區高度相當之位置(約150cm)(圖15)，於作業區之不同定點量測臭氧濃度，再將各位置所量測之數據於作業區平面圖上標定出來，以判別作業區內臭氧之濃度分佈及其可能之逸散來源(圖16)。作業區不同監測定點之規劃係依現場作業人員之作業位置進行設定[42]。

為了解作業人員在作業環境中臭氧暴露最高濃度，本實驗監測時段係選擇ITO-line、Spacer-line及SI-line皆正常生產時段，且為避免監測到機台剛啟動時因臭氧半衰期及無塵室迴風稀釋之數值，監測開始時間係以正常生產1小時後執行。

測量步驟如下：

1. 監測點應避開通風口，離牆壁距離應大於0.5m[43]。
2. 架設TLD-1，取樣口應架設在員工呼吸帶附近高度(約150cm)(圖15)。
3. 開機並使儀器暖機1~2分鐘。
4. 開始記錄，每分鐘記錄一次



圖15 TLD-1監測組合

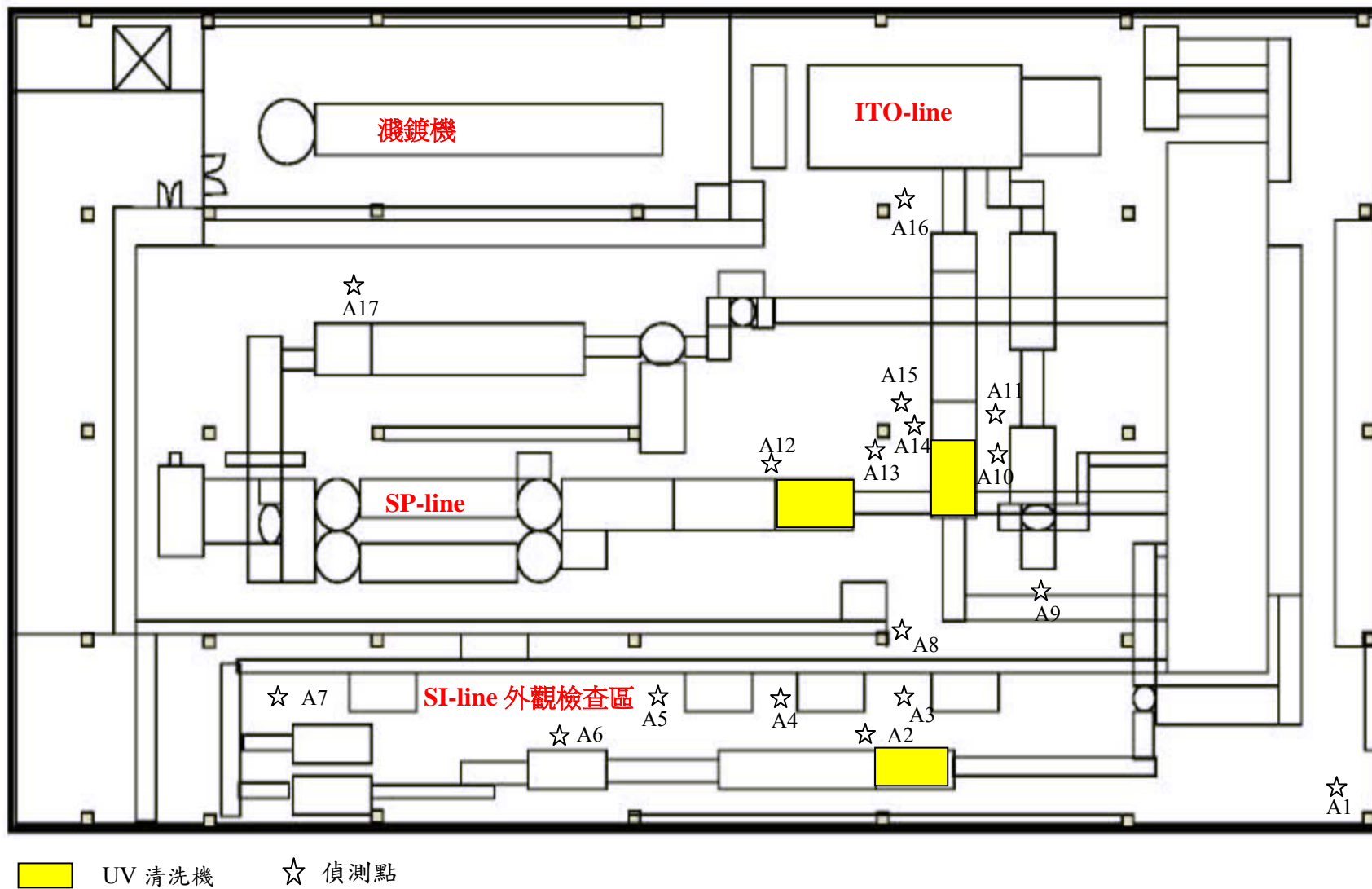


圖 16 監測定點位置圖

3.3.2 OSHA ID-214 採樣策略

為瞭解TLD-1與OSHA偵測數值之差異，本實驗選擇TLD-1監測濃度最高之監測點，進行OSHA ID-214連續6小時定點採樣。採樣日期則依該公司生管排定之生產計劃，選擇4.0G ITO-line、Spacer-line及SI-line皆有作業之日期。量測方式係將三腳架放置於A13監測點，將取樣口固定於人體呼吸區高度相當之位置(約150cm)(圖17)。

為瞭解作業勞工實際暴露8小時之濃度，本實驗另請SP-line作業勞工攜帶採樣設備進行個人採樣。

3.3.3 臭氧逸散來源調查

如 2.5 所述 UV 清洗機產生之臭氧濃度約 100~130ppm，故針對該區域及 UV 清洗機各開口疑似逸散點進行測定，其測點位置如圖 18。B1 監測點係針對 UV 清洗機玻璃基板進片口；B2 監測點為調查 UV 清洗機上蓋接縫處；B3 監測點為調查 UV 清洗機玻璃基板出片口；B4 監測點則針對 UV 清洗前輸送機上方開口；B5 監測點則為 UV 清洗後輸送機上方開口。

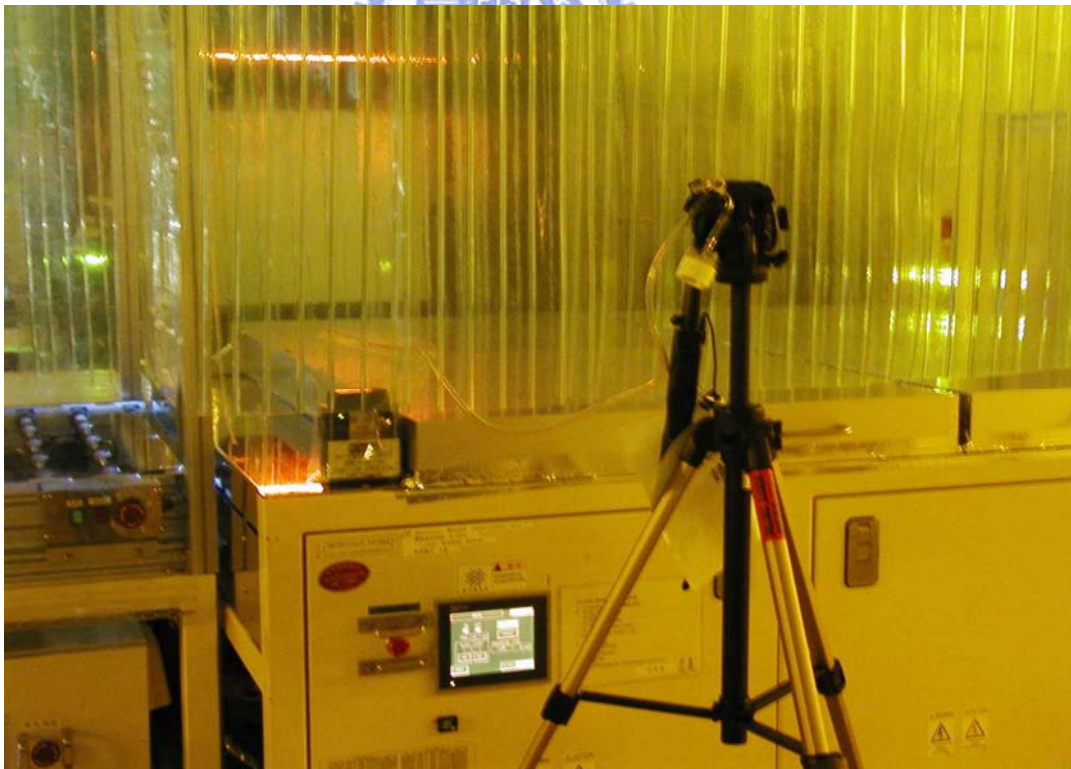


圖 17 OSHA ID-214 採樣組合

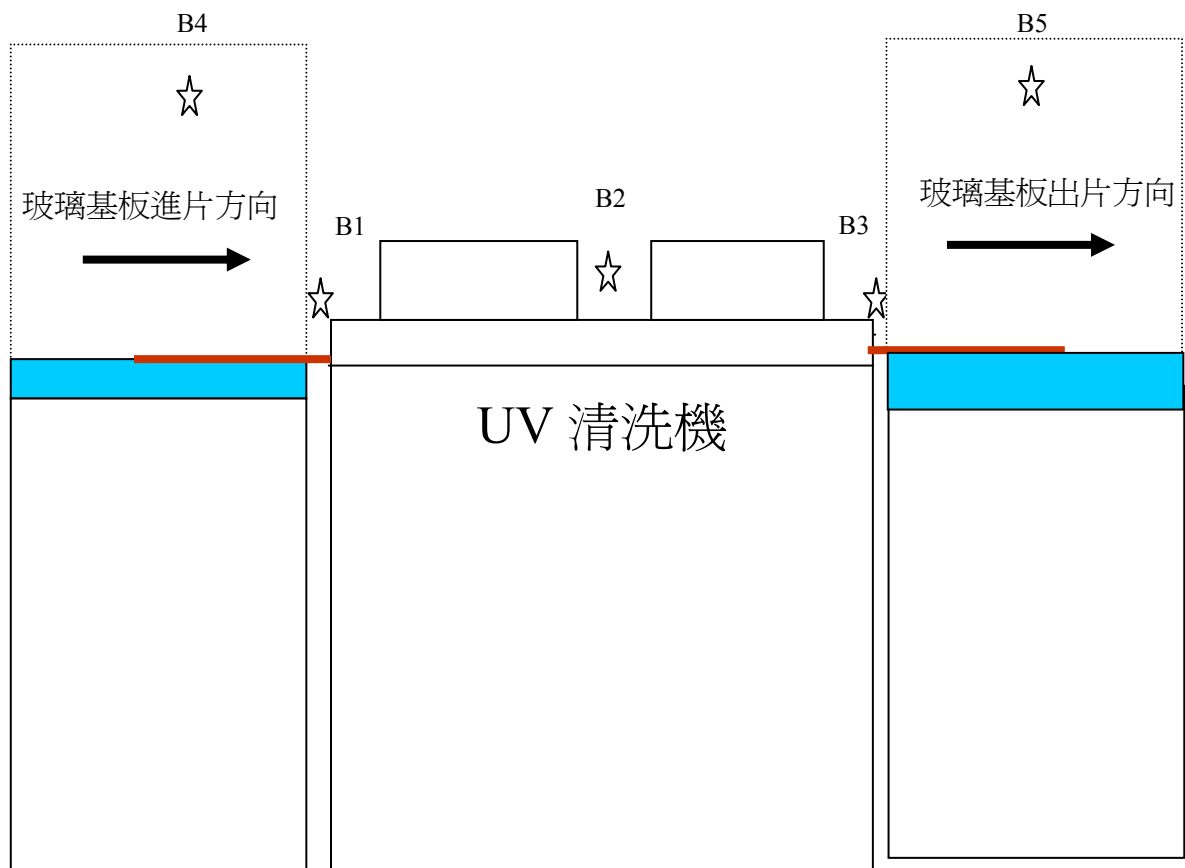


圖18 UV清洗機側面圖各開口測定位置

3.3.4 UV 清洗機反應腔抽氣性能查驗

為瞭解UV清洗機反應腔的設計與其排氣設備是否能夠發揮預期的功能，本實驗採用的量測方式為煙霧可視化技術。

由於空氣中的有害物或污染物均藉由空氣的流動而傳遞，因此只要掌握空氣的流動特性，就能大致掌握有害物或污染物的傳遞特性。所使用的設備材料包括：氣流可視化純水煙霧機（如圖19）與可供採證的相機或攝影機。執行步驟為：

1. 開啟煙霧產生器。
2. 將煙霧產生器一端放置於進片口或出片口並釋放煙霧（如圖20），同時於另一側觀察有無煙霧逸出。若煙霧均順利進入UV清洗機反應腔內，則可初步判定UV清洗機反應腔達到有效阻絕臭氣逸散的功能。

3. 於清洗彩色濾光片時進行測試，比較無彩色濾光片清洗時其煙流是否相同。
4. 在進行上述測試期間，將同時配合相機或攝影機採證，最好採用能以數位方式存檔的數位相機或數位攝影機進行攝影。

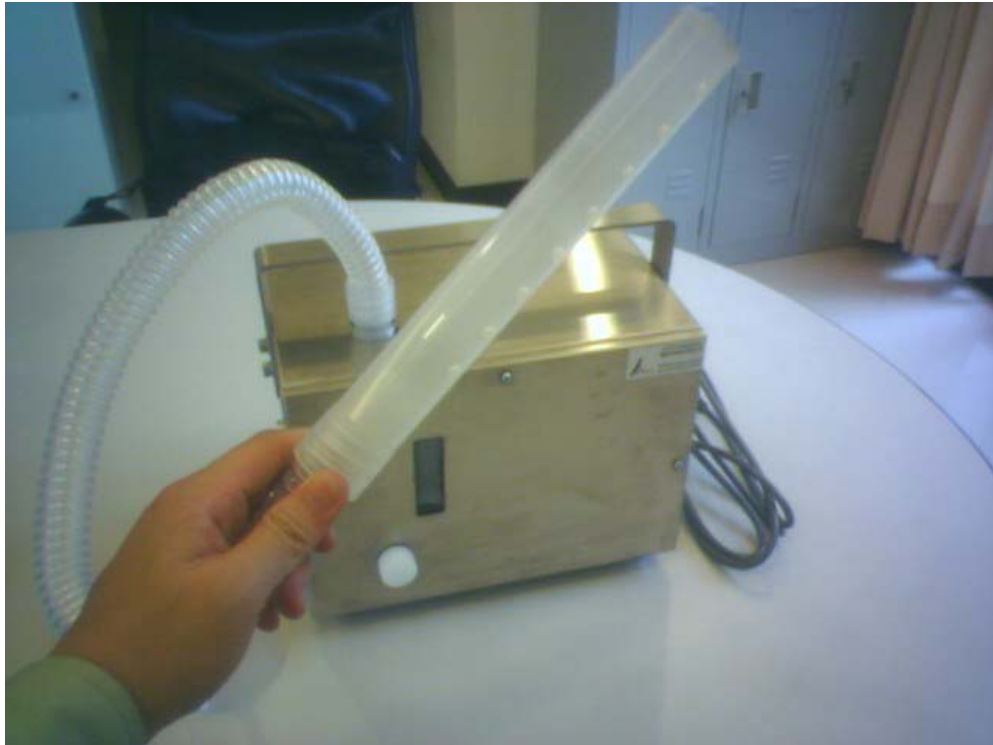


圖19 氣流可視化純水煙霧機[41]



圖 20 進片口煙霧釋放

3.3.5 臭氧逸散控制及測試

我們嘗試利用硬體設備的改善來減少臭氧逸散，以達到降低臭氧濃度之效果。首先調整 UV 清洗機反應腔抽氣性能，再來根據煙霧可視化的結果，使用壓克力密封氣流出口，使大部分氣流可直接由 UV 清洗機反應腔抽氣排出，並裝設具孔洞之高架地板，使部分氣流直接往下經由高架地板進入回風系統稀釋，後續再進行作業環境各定點偵測。



四、結果與討論

4.1 無塵室作業勞工之臭氧暴露情形偵測結果

彩色濾光片製造幾乎每段製程皆有使用 UV 清洗機，本研究之工廠於黑色矩陣製程 (BM-line)、紅、綠、藍製程 (R-line、B-line、G-line)、氧化銦錫濺鍍薄膜製程 (ITO-line)、間隔層製程 (SP-line) 及 SI 缺陷檢查 (SI-line) 皆各有一部 UV 清洗機，每部 UV 清洗機具有 10~13 支 UV 燈管，每部 UV 清洗機反應腔約可產生 100~130ppm 之臭氧 [35]。本次研究範圍只針對具有氧化銦錫濺鍍薄膜製程 (ITO-line)、間隔層製程 (SP-line) 及 SI 缺陷檢查 (SI-line) 等製程之無塵室，此三個製程皆位於無塵室之同一樓層，彼此間並無隔間相隔。UV 清洗機反應腔內雖有收集排氣，但仍有臭氧逸散，且逸散之臭氧經由擴散及無塵室回風系統，造成同一樓層之無塵室皆遭受臭氧之污染。雖然臭氧之半衰期約 45 分鐘，逸散之臭氧可隨時間而衰減，但該廠區製程為二十四小時運作，員工每日工作十二小時，故員工在尚未衰減前就已長時間暴露。

由 TLD-1 所偵測之數據可得知 (如表 5)，本研究之無塵室作業環境空氣中臭氧濃度範圍為 105~165 ppb，該作業環境臭氧暴露濃度若以職業暴露或是公共衛生的角度，連最低濃度都已超過我國行政院勞工安全委員會所公佈的八小時日時量平均濃度不得超過 100ppb 之標準 [3]，亦超過環保署空氣品質標準八小時平均值 60ppb 及每小時平均值 120ppb 之標準 [2]。此亦證實了為何進入無塵室該區的作業員工幾乎都會聞到刺激的草鮮味。

由圖 21 可知二次偵測的結果，第一次 (12/28) 偵測超過 120ppb 的地點共有 8 個地點 (50%) 超過，第二次偵測超過 120ppb 的地點共有 16 個 (94%) 地點。第一次偵測各偵測點數據較第二次為低原因，推論係因測定期間 SI-line UV 清洗機未持續清洗玻璃片導致。根據 Herbert 分別以大鼠和小鼠所做的慢性臭氧暴露實驗，暴露於濃度為 0.12、0.5 和 1.0 ppm 其雌鼠肺部組織有明顯之肺泡/支氣管腺癌產生 [32]；根據高 [33] 的實驗在針對臭氧潛在致癌性研究中也發現到，80 ppb 臭氧暴露 1 小時下會顯著增加肺部上皮細胞 DNA 傷害；另根據吳 [1] 的實驗，在濃度為 35.8ppb 的範圍時，長期暴露於此濃度臭氧可能導致呼吸系統受損。本實驗之作業環境偵測 17 個測點皆已超過 80 ppb 的濃度，顯示臭氧對員工之身體健康可能產生危害，需要加以控制。

表 5 無塵室各偵測點臭氧暴露濃度值，單位 ppb

日期	時間	測定點	最小值	最大值	平均	標準偏差	樣本數
95/12/28	18:20-18:25	A1	108	112	110	2.08	3
	18:26-18:30	A2	122	126	125	2.31	3
	18:31-18:35	A3	106	118	111	6.43	3
	18:36-18:40	A4	102	108	105	3.06	3
	18:41-18:45	A5	110	111	111	0.58	3
	18:46-18:50	A6	107	111	109	2.08	3
	18:51-18:55	A7	100	113	108	7.23	3
	18:56-19:00	A8	122	126	124	2.08	3
	19:01-19:05	A9	118	120	119	1.15	3
	19:06-19:10	A10	110	129	122	10.69	3
	19:11-19:15	A11	121	130	125	4.58	3
	19:16-19:20	A12	113	129	120	8.19	3
	19:21-19:25	A13	148	161	155	6.66	3
	19:26-19:30	A14	141	158	147	9.29	3
	19:31-19:35	A15	121	135	130	8.08	3
	19:36-19:40	A16	112	119	115	3.79	3
	19:41-19:45	A17	117	120	118	1.53	3
95/12/29	16:40-16:45	A1	124	131	128	3.79	3
	16:46-16:50	A2	135	140	138	2.52	3
	16:51-16:55	A3	122	136	128	7.37	3
	16:56-17:00	A4	119	126	123	3.79	3
	17:01-17:05	A5	125	136	129	6.08	3
	17:06-17:10	A6	117	120	119	1.53	3
	17:11-17:15	A7	126	129	127	1.53	3
	17:16-17:20	A8	140	141	141	0.58	3
	17:21-17:25	A9	136	142	139	3.06	3
	17:26-17:30	A10	134	138	136	2.08	3
	17:31-17:35	A11	132	142	138	5.13	3
	17:36-17:40	A12	134	139	133	6.03	3
	17:41-17:45	A13	159	169	165	5.51	3
	17:46-17:50	A14	142	150	147	4.16	3
	17:51-17:55	A15	132	149	140	8.54	3
	17:56-18:00	A16	128	150	136	12.42	3
	18:01-18:05	A17	125	143	132	9.64	3

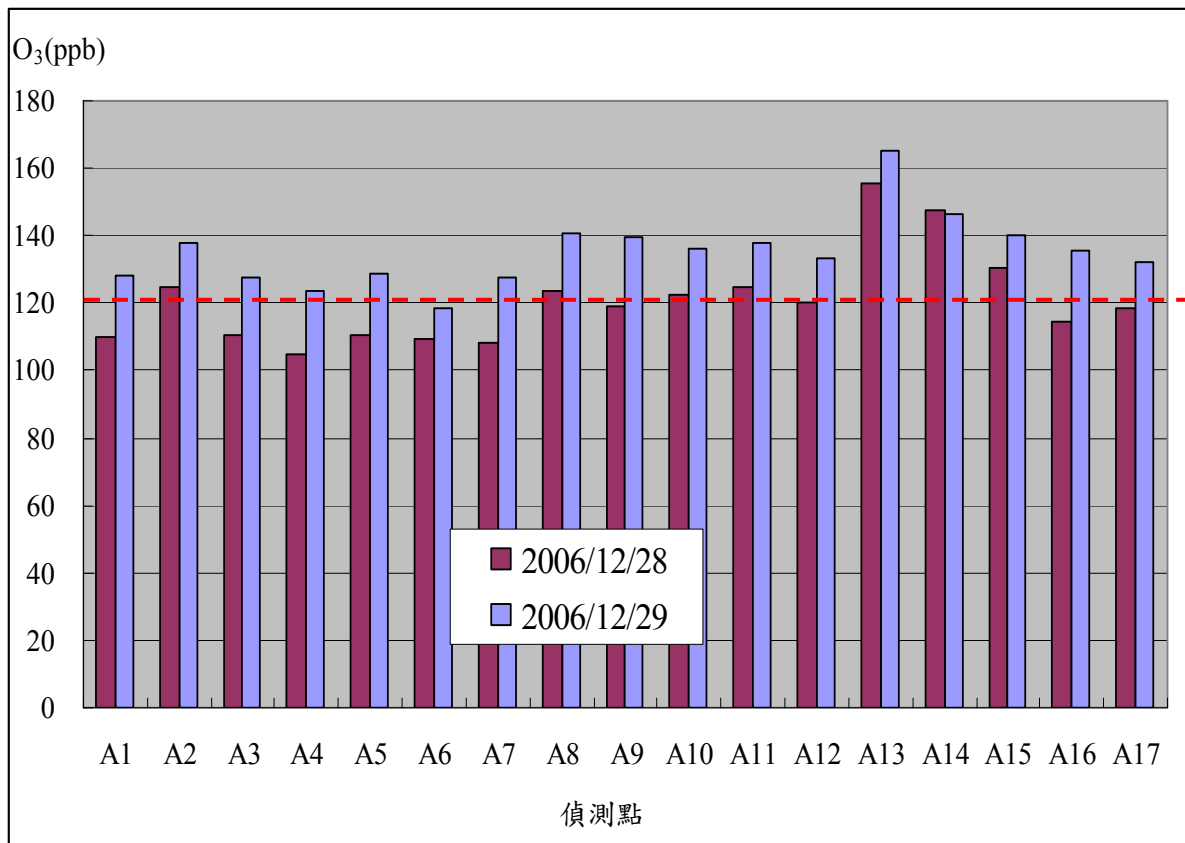


圖21 無塵室各偵測點臭氧暴露濃度比較圖

由圖 21 可知 A13、A14 偵測點相較於其他偵測點濃度高，推論其原因係因這兩處偵測點皆靠近 SP-line、ITO-line 之 UV 清洗機，且 ITO-line 之 UV 清洗機並無使用幕簾圍住，所逸散之臭氧可直接擴散，導致臭氧濃度較高。圖 22 及圖 23 可看出 ITO-line 之 UV 清洗機未使用幕簾，而 SP-line 之 UV 清洗機有使用幕簾之差別。我們可以從圖 24 12/28 臭氧偵測濃度分佈圖及圖 25 12/29 臭氧偵測濃度分佈圖看出 SP-line 及 ITO-line 所在之 UV 清洗機相鄰區濃度最高，即可證明上述之說明。



圖22 ITO-line之UV清洗機未使用幕簾

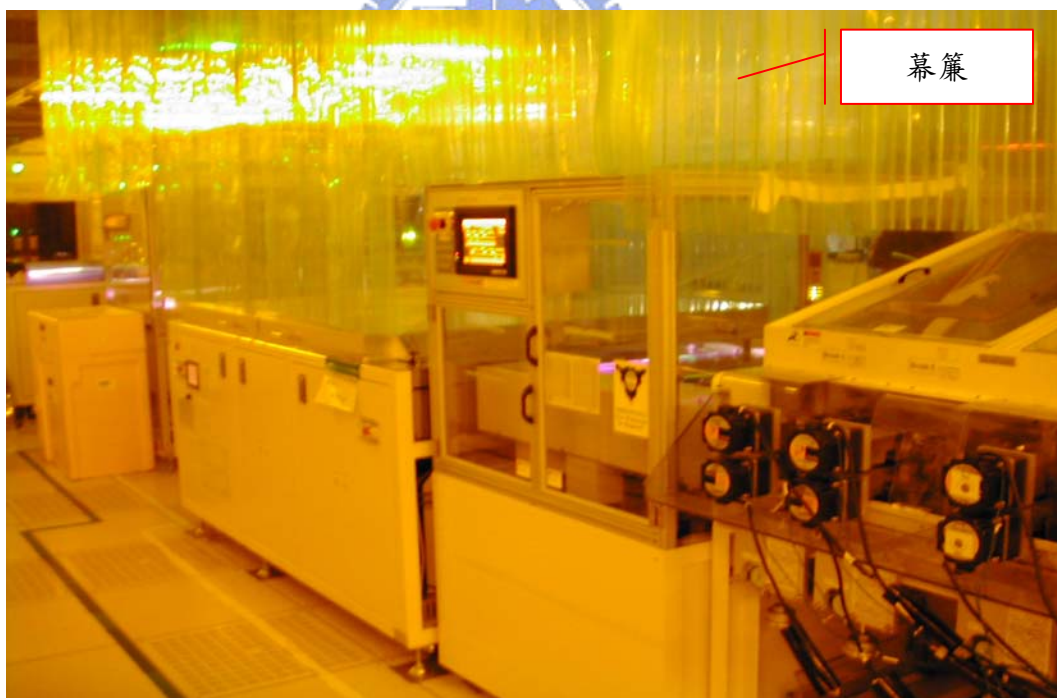
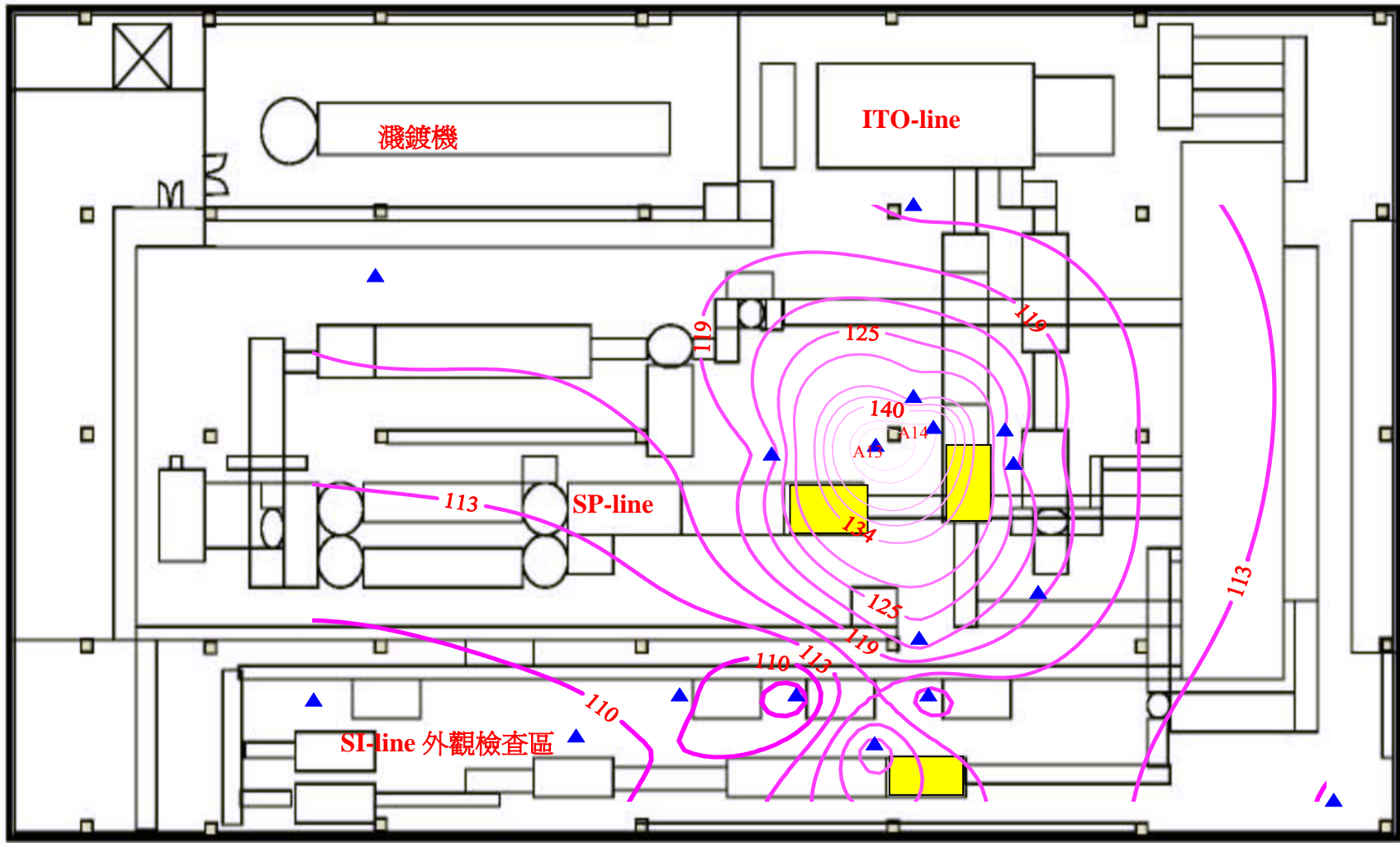


圖23 SP-line之UV清洗機有使用幕簾



UV 清洗機
 偵測點

圖 24 12/28 臭氧偵測濃度分佈圖

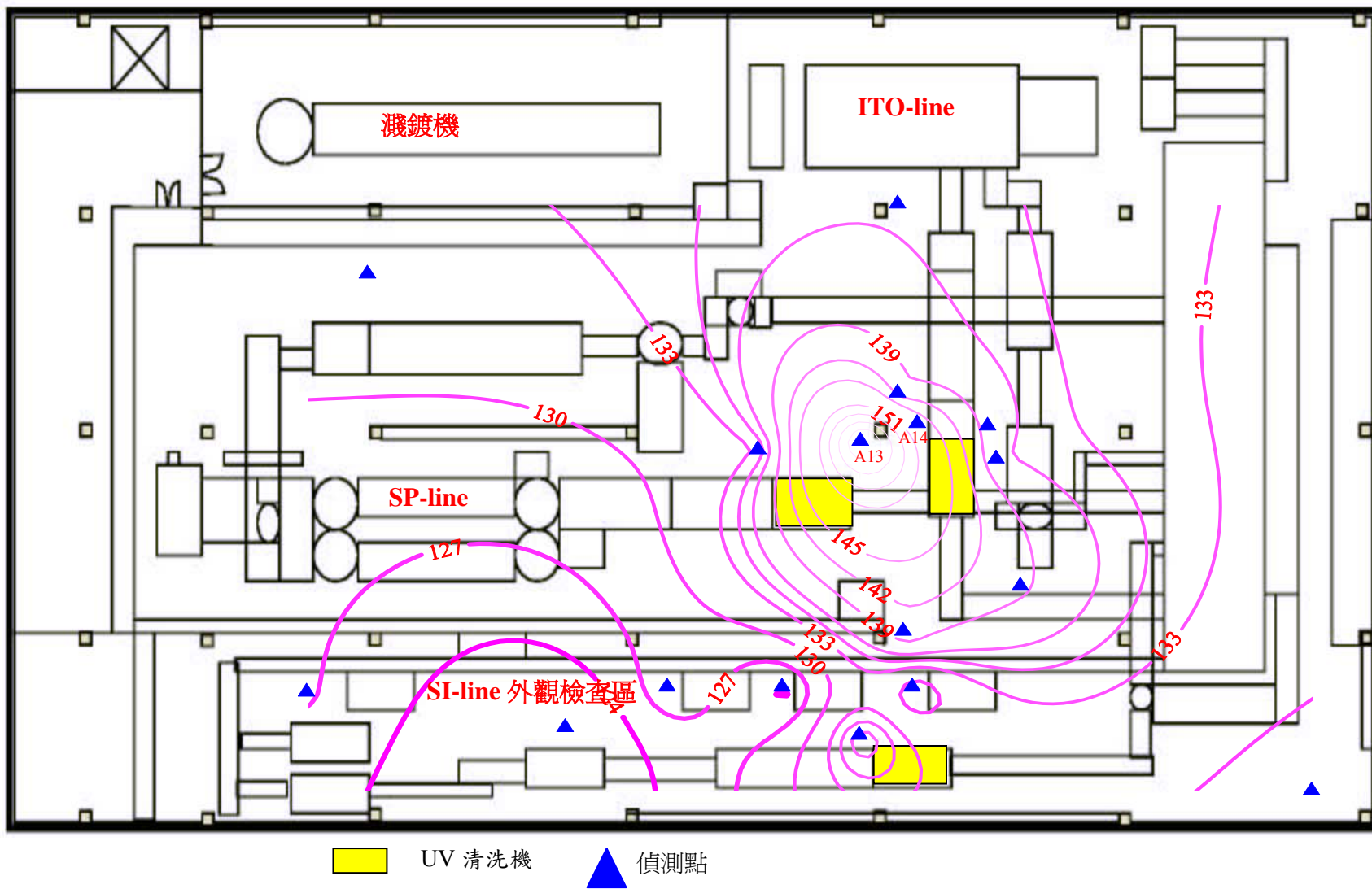


圖 25 12/29 臭氧偵測濃度分佈圖

4.2 UV 清洗機臭氧逸散源調查結果

根據圖 9 可知 UV 清洗機其清洗原理，係利用一種能產生兩種波長的紫外燈，這種 UV 燈能夠產生波長為 254nm、185nm 的紫外光，空氣中的氧氣在吸收了波長為 185nm 的紫外光子後產生臭氧 O₃(通常 O₃ 濃度是控制在 100-130ppm 範圍內)和原子氧 O [35]。所以可以推測其臭氧來源係因 UV 清洗機所產生。為調查其 UV 清洗機臭氧逸散來源，本實驗以 ITO-line UV 清洗機為調查對象，將其 UV 燈管 13 支全部打開，偵測點位置如圖 14，偵測數據如表 6，由表 6 可知玻璃基板出片口(B3)及出片口上方(B5)濃度皆大於 300ppb，已超過 TLD-1 儀器偵測範圍(0~300ppb)，所以 UV 清洗機臭氧逸散主要來源係從排片口逸散而出。

4.3 UV 清洗機反應腔抽氣性能煙霧可視化結果

為了解 UV 清洗機反應腔其排氣設備為何無法有效收集臭氧而導致其從排片口逸散，實驗使用煙霧產生器於進片口及出片口釋放。結果發現 UV 清洗機未輸送玻璃基板時，其煙霧皆遵循無塵室層流，如圖 26。當玻璃基板一進入 UV 清洗機，其煙霧則跟隨玻璃基板進入 UV 清洗機反應腔，如圖 20 進片口煙霧釋放。於出片口釋放煙霧，發現出片口未出片時，氣流正常導入 UV 清洗機反應腔內，如圖 27。當出片口出片時，煙霧並無隨玻璃基板進入 UV 清洗機反應腔，反而由出片方向衝出並往上逸散，由圖 28 及圖 29 可看出。由圖 30 ITO-line UV 清洗機上方氣流走向可知，煙霧並非遵循無塵室層流，而是向 A13 監測點逸散，由此可證明 A13 及 A14 監測點濃度較高原因。綜合上述實驗，推測氣流走向係因垂直升降輸送帶(elevator conveyor)下降壓縮氣流以及 HAPA 氣流經由玻璃基板灌入 UV 清洗機後，再從排片口將臭氧帶出，由圖 31 可說明氣流走向。

表 6 ITO-line UV 清洗機各開口臭氧逸散濃度值，單位 ppb

日期	時間	測定點	最小值	最大值	平均	樣本數
95/12/27	13:20-13:25	B1	118	129	122	3
	13:26-13:30	B2	125	132	128	3
	13:31-13:35	B3	238	>300	>300	3
	13:36-13:40	B4	115	124	120	3
	13:41-13:45	B5	284	>300	>300	3



圖 26 UV 清洗輸送機未輸送玻璃基板時煙霧皆遵循無塵室層流狀態

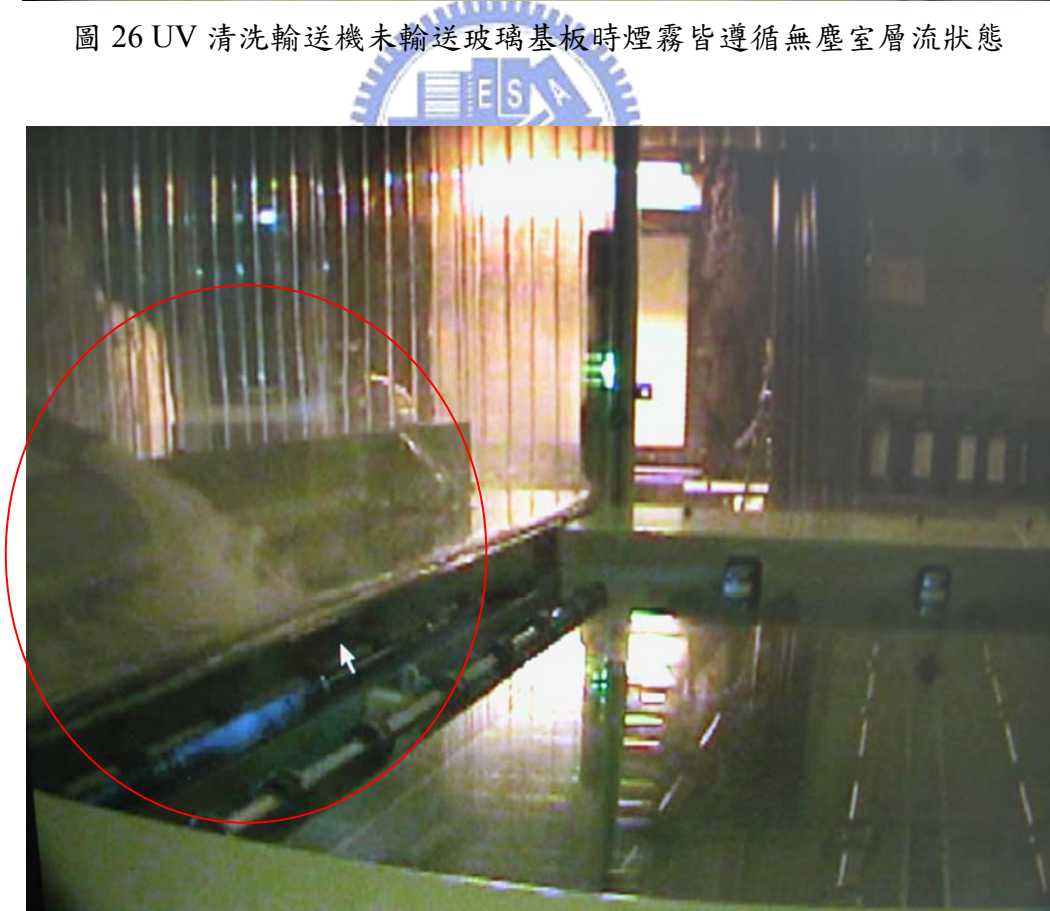


圖 27 UV 清洗機未出片時氣流正常導入 UV 清洗機反應腔內



圖 28 UV 清洗機出片時氣流往出片方向逸散狀態



圖 29 UV 清洗機出片時氣流往出片方向並向上逸散狀態



圖 30 ITO-line UV 清洗傳送機上方氣流走向

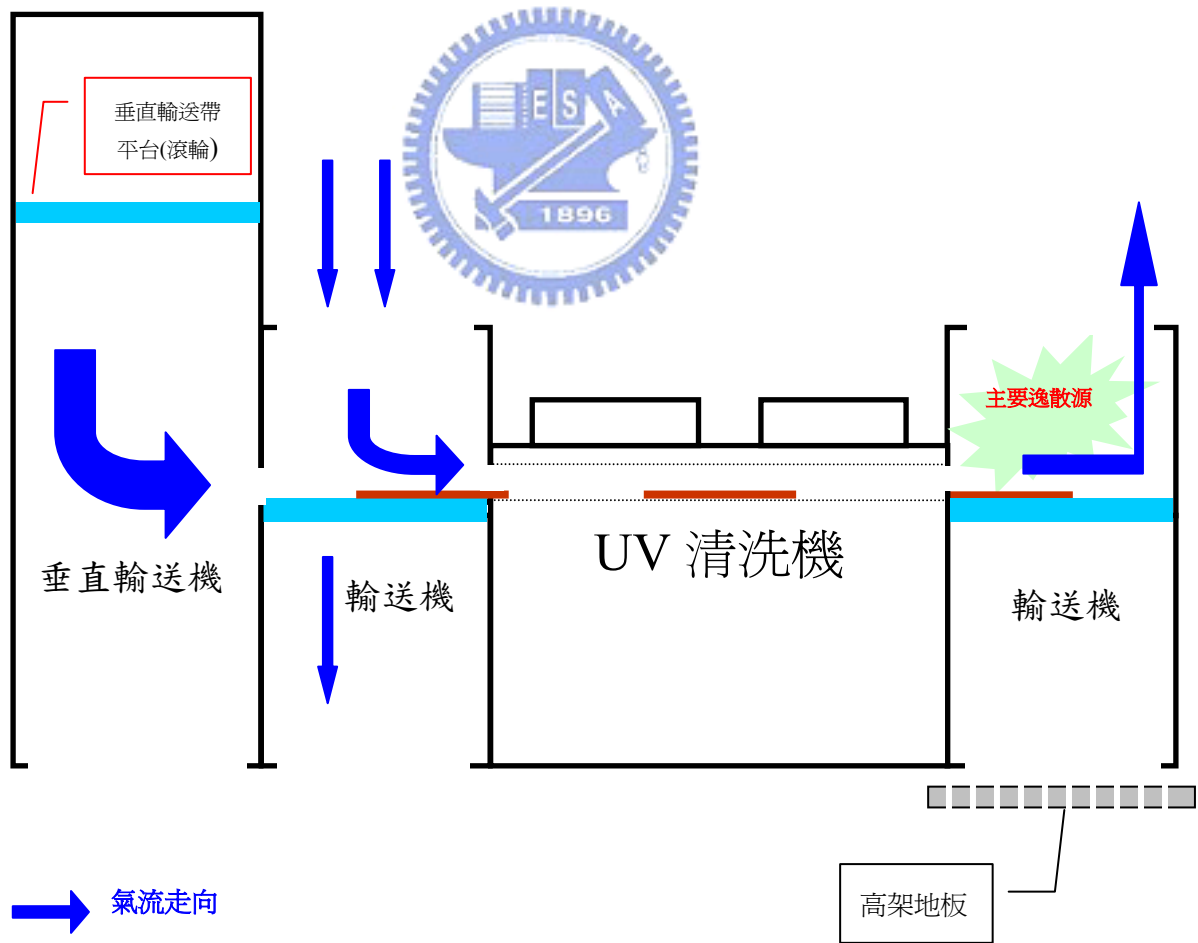


圖 31 UV 清洗機氣流走向圖

4.4 OSHA ID-214 採樣分析結果

為瞭解 TLD-1 與 OSHA ID-214 檢測數值之差異及作業環境勞工實際暴露 8hr 之濃度，針對 TLD-1 偵測數值最高之監測點 A13 進行採樣，採樣分析結果由附錄五採樣編號 0612-53 檢測數值可知其 8hr 平均濃度為 0.13ppm，明顯已超過勞工作業環境空氣中有害物容許濃度標準八小時日時量平均容許濃度 0.1ppm，亦超過環保署空氣品質標準八小時平均值 0.06ppm。採樣編號 0612-54 由 SP-line 作業員配帶個人採樣設備進行個人採樣，其 8hr 平均濃度為 0.17ppm，已超過監測點 A13 採樣之濃度，推測原因為作業員處理異常玻璃基板時，需打開 UV 清洗輸送機，短時間直接暴露高濃度所致。

4.5 臭氧逸散控制及測試結果

本實驗以壓克力密封 SP-line、SI-line 之 UV 清洗機出片口上方(輸送機上端)，並於無塵室內偵測臭氧濃度，各測點的臭氧濃度偵測結果如表 7，比較如圖 32。由圖 32 可知無塵室作業環境空氣中臭氧濃度範圍已控制至 40~88 ppb，已低於我國行政院勞工安全委員會所公佈的八小時日時量平均濃度不得超過 100ppb 之標準。改善後第一次(3/27)偵測低於 60ppb 的地點共有 15 點，有 88%低於環保署空氣品質標準；改善後第二次(3/28)偵測低於 60ppb 的地點共有 14 點，有 82%低於環保署空氣品質標準。

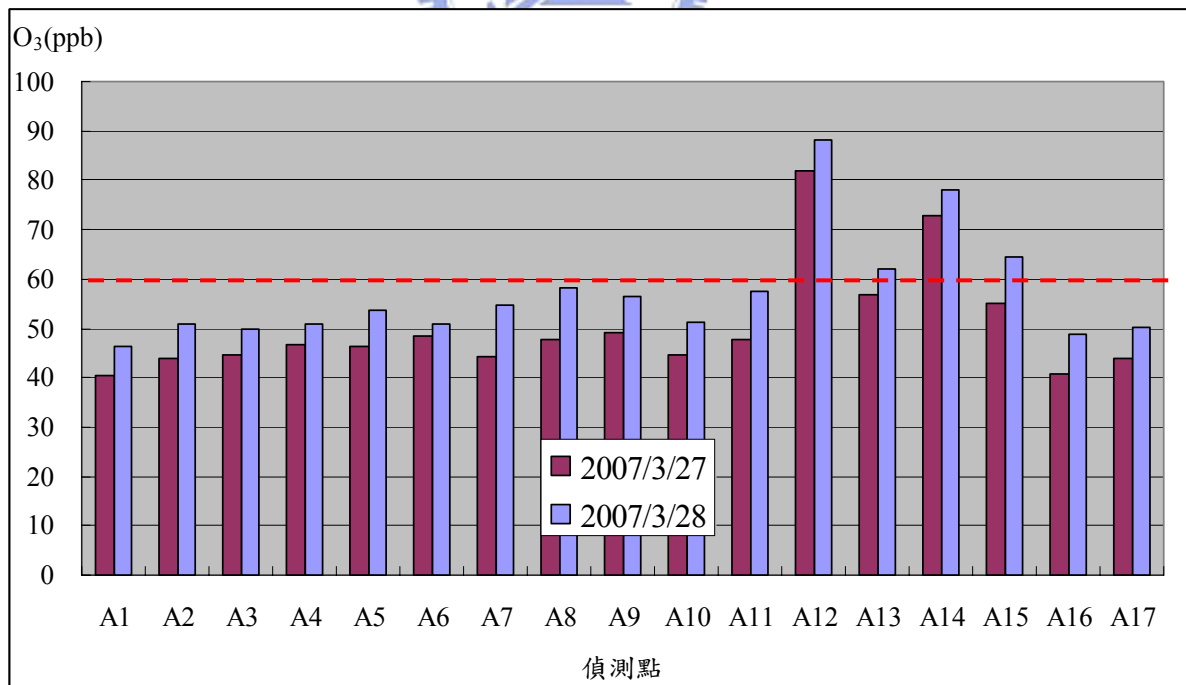


圖 32 改善後各偵測點之臭氧濃度比較圖

表 7 改善後無塵室各偵測點臭氧暴露濃度值，單位 ppb

日期	時間	測定點	最小值	最大值	平均	標準偏差	樣本數
96/3/27	14:20-14:25	A1	38	42	40	2.08	3
	14:26-14:30	A2	43	45	44	1.00	3
	14:31-14:35	A3	41	50	45	4.73	3
	14:36-14:40	A4	43	50	47	3.51	3
	14:41-14:45	A5	42	50	46	4.04	3
	14:46-14:50	A6	43	54	48	5.51	3
	14:51-14:55	A7	42	46	44	2.08	3
	14:56-15:00	A8	47	48	48	0.58	3
	15:01-15:05	A9	43	54	49	5.57	3
	15:06-15:10	A10	42	48	45	3.06	3
	15:11-15:15	A11	43	50	48	4.04	3
	15:16-15:20	A12	77	85	82	4.36	3
	15:21-15:25	A13	53	61	57	4.04	3
	15:26-15:30	A14	69	79	73	5.51	3
	15:31-15:35	A15	53	56	55	1.73	3
	15:36-15:40	A16	40	41	41	0.58	3
	15:41-15:45	A17	41	49	44	4.36	3
96/3/28	09:10-09:15	A1	42	49	46	3.79	3
	09:16-09:20	A2	47	55	51	4.00	3
	09:21-09:17	A3	46	54	50	4.00	3
	09:21-09:18	A4	47	55	51	4.00	3
	09:21-09:19	A5	52	55	54	1.53	3
	09:21-09:20	A6	49	53	51	2.00	3
	09:21-09:21	A7	51	58	55	3.51	3
	09:21-09:22	A8	54	61	58	3.79	3
	09:21-09:23	A9	55	58	56	1.53	3
	09:21-09:24	A10	44	56	51	6.43	3
	09:21-09:25	A11	52	61	57	4.73	3
	09:21-09:26	A12	84	95	88	6.08	3
	09:21-09:27	A13	54	68	62	7.21	3
	09:21-09:28	A14	72	83	78	5.57	3
	09:21-09:29	A15	60	69	64	4.51	3
	09:21-09:30	A16	41	54	49	6.81	3
	09:10-09:31	A17	47	55	50	4.16	3

A13、A14 及 A15 數值異常偏高之原因，推論係因 ITO-line UV 清洗機無使用壓克力密封，導致 >300ppb 之臭氧經由出片口及出片口上方直接逸散。A12 點數值異常偏高之原因，推論係因 SP-line 垂直升降輸送帶(elevator conveyor)較 ITO 及 SI-line 之 UV 清洗機近，而下降壓縮氣流過大導致>300ppb 之臭氧直接由出片口輸送機門框接縫處逸散。改善後各偵測點之去除效率如圖 33。由圖 33 可知，除 A12 及 A14 之外其餘偵測點皆可去除臭氧 50%以上，因此，若上述製程 UV 清洗機臭氧逸散源皆能強化密封，使其經由 UV 清洗機反應腔吸入及回風系統稀釋及衰減，則臭氧之去除率將大幅提升。我們可以從圖 34 3/27 改善後臭氧偵測濃度分佈圖及圖 35 3/28 改善後臭氧偵測濃度分佈圖看出從 A12 及 A14 點向外擴散之濃度分佈，即可證明上述之說明。

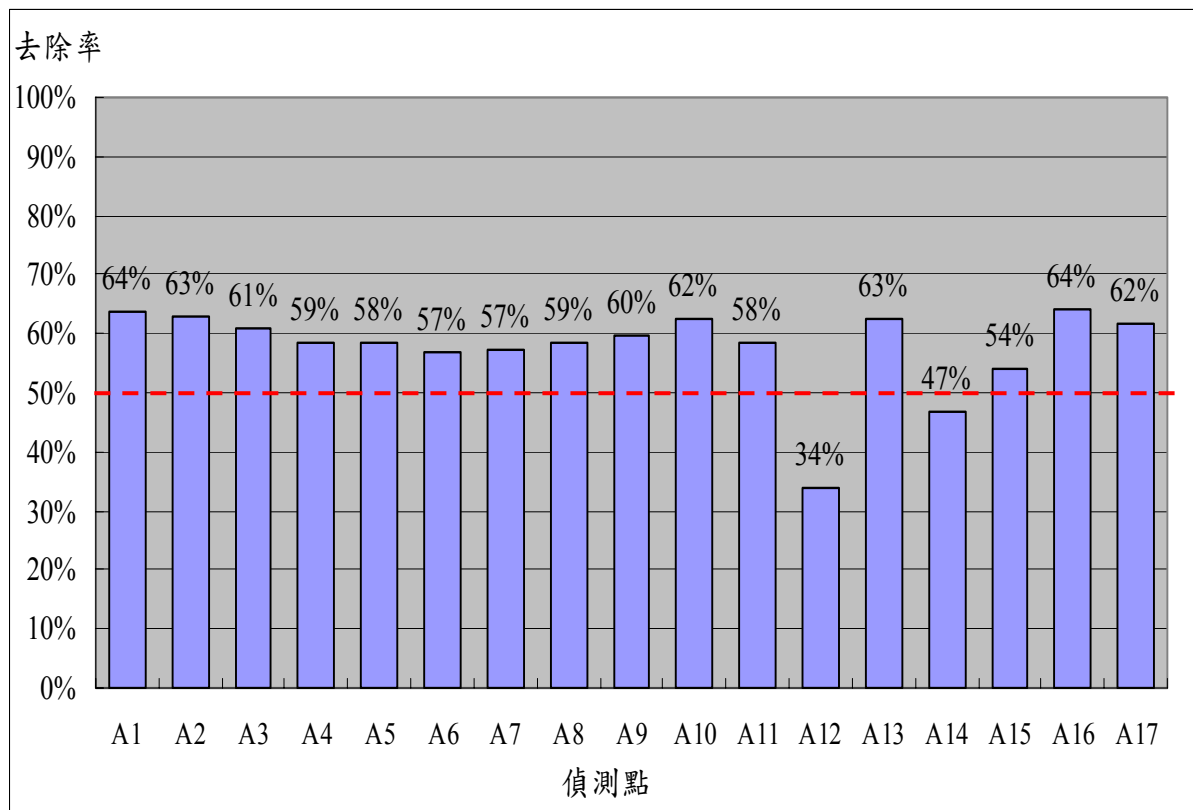


圖 33 改善後各偵測點之去除效率

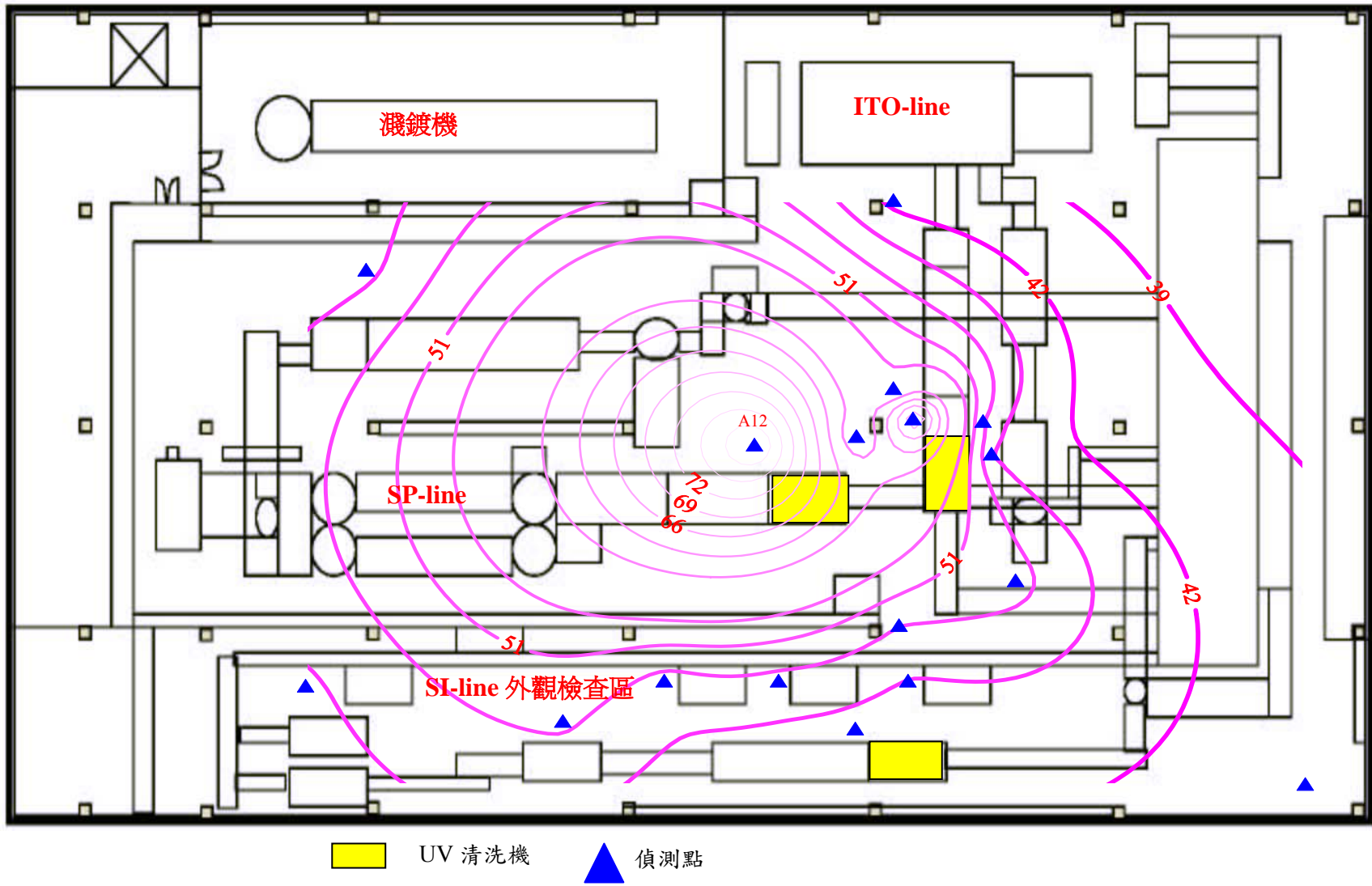


圖 34 3/27 改善後臭氧偵測濃度分佈圖

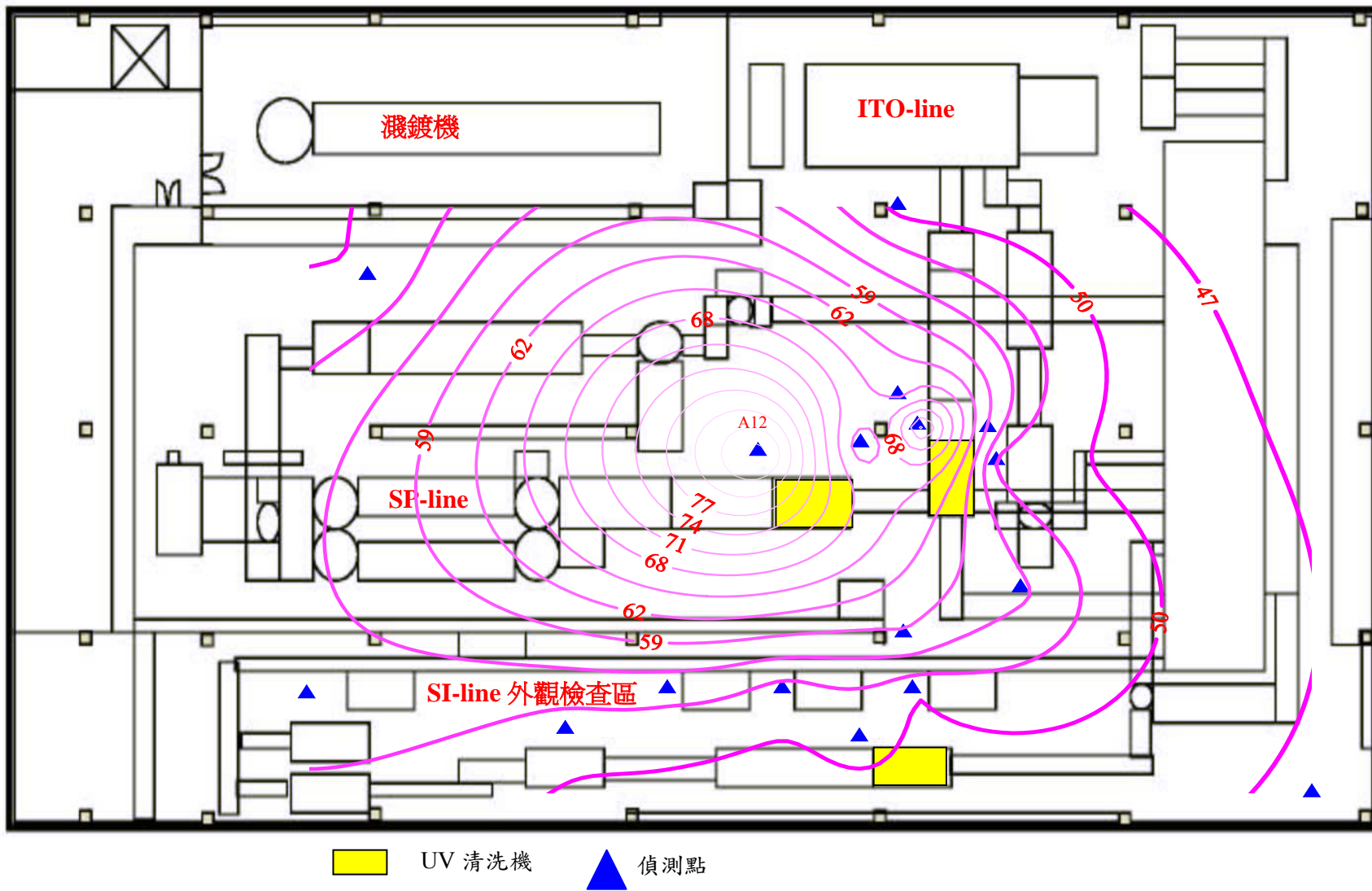


圖 35 3/28 改善後臭氧偵測濃度分佈圖

五、結論與建議

5.1 結論

本研究顯示彩色濾片廠UV清洗機，於清洗玻璃基板作業時，其UV清洗機反應腔內之高濃度臭氧(約100~130ppm)會因無塵室垂直層流及垂直升降輸送帶下壓之氣流而被帶出，造成無塵室臭氧暴露濃度為105~165ppb，明顯已超過我國行政院勞工安全委員會所公佈的八小時日時量平均濃度100ppb之標準。

為避免臭氧經由UV清洗機出片口直接逸散，本實驗使用壓克力密封逸散源，使臭氧經由UV清洗機反應腔吸入及無塵室回風系統稀釋及衰減，可直接降低作業環境臭氧濃度至40~88ppb，去除率達34~64%。因實驗可能涉及製程良率，以致本實驗之3台UV清洗機有1台未進行密封作業，且因SP-line垂直升降機下降壓縮氣流過大，以致A12及A14點兩處測值去除率較低。

本研究發現UV清洗機出片口之濃度，已高於TLD-1儀器可偵測之範圍(>300ppb)，因無其他儀器可進一步偵測實際值，但其300ppb以上之濃度將會造成現場作業員工維修保養時之傷害，將來需要進一步對維修保養作業進行局部排氣。

5.2 建議

當彩色濾光片廠之世代演進到愈來愈大尺寸玻璃基板之同時，UV清洗機所逸散之臭氧濃度，將大有可能超出本實驗所偵測之數據。當臭氧濃度及UV清洗機出片口風量增大時，惟有設置局部排氣裝置，可使問題單純化、去除效率最佳化，這可能是未來努力的方向。

因本實驗並無針對現場作業員執行健康評估，後續應針對現場作業員作健康檢查，探討他們的肺功能，進一步評估臭氧是否造成勞工的肺功能下降。

因本實驗為A公司4.0G世代廠製程機台逸散之濃度，無法代表其他CF廠亦有相同之問題，建議CF廠之環安人員應將臭氧列入作業環境檢測評估項目，以瞭解作業勞工實際暴露值，並尋求改善空間。

由UV清洗機機台特性可知，高濃度臭氧(約100~130ppm)大部份經由UV清洗機反應腔收集後排至大氣，其排放口煙道濃度是否超過環保署空氣品質標準-八小時平均值

60ppb及每小時平均值120ppb之標準，仍須進一步探討，建議環保署應調查該產業排放之濃度，進而修訂相關法令。

建議 UV 清洗機廠商應研擬反應腔之抽氣效率，設法阻止氣流往出片口逸散，並應加長 UV 清洗機與垂直升降輸送帶之距離，避免垂直升降輸送帶下壓氣流，造成臭氧的逸散。



參考文獻

1. 吳宗桓，「中部地區郵務人員空氣污染物臭氧及揮發性有機物暴露及健康效應評估」，國立台灣大學職業醫學與工業衛生研究所碩士論文，(2002)。
2. <http://w3.epa.gov.tw/epalaw/index.aspx>，行政院環保署法規資料庫-空氣品質標準，(2004)。
3. <http://www.iosh.gov.tw/data/f4/law58.htm>，行政院勞委會勞工安全衛生研究所-勞工作業環境空氣中有害物容許濃度標準，(2003)。
4. <http://www.itri.org.tw>，工業技術研究院，(2002)。
5. <http://140.116.50.130/seminar/1stcasestudy/paper/113.doc>，第一屆兩岸經營管理個案研討會，(2006)。
6. 郭義鵬，「藍色系壓克力樹脂光硬化行為之摻合效應及光學性能之研究」，國立台灣科技大學碩士論文，(2004)。
7. 黃騰慶，「顯影液濃度控制系統的不變量分析」，國立交通大學碩士論文，(2005)。
8. <http://www.ntrc.itri.org.tw/dict/content.jsp?newsid=438>，工業技術研究院-奈米科技研發中心，(2005)。
9. 陳幸芬，「台南縣臭氧敏感性物種之調查研究」，國立成功大學環境醫學研究所碩士論文，(2002)。
10. 鄭凱育，「以 **Models-3** 及排放源資料之改進模擬近地表大氣之臭氧濃度」，國立成功大學環境工程研究所碩士論文，(2002)。
11. 陳心誼，「以臭氧水製程改善薄層極氧化層特性之研究」，國立交通大學電子工程學電子研究所碩士論文，(2002)。
12. 陳重男作，「二相溶劑臭氧化系統處理難分解性有機污染物之研究」，行政院國家科學委員會專題計畫成果報告 民 85，pp.16~25。
13. 陳奕宏，「迴流式氣泡反應槽臭氧化處理程序之動態研究」，國立台灣大學環境工程學研究所博士論文，(2003)。
14. 林永璋，「以臭氧/紫外光程序去除乙二胺四乙酸之研究」，國立中山大學環境工程研究所碩士論文，(2003)。
15. 鄧智文，「對位取代苯酚化合物氧化縮合後螢光強度探討及大氣中臭氧濃度之監測應用研究」，國立中央大學化學工程研究所碩士論文，(2000)。
16. Langlias, Reckhow B.D.A, Brink DR (1991). Ozone in Water Treatment Application and Engineering. Lewis publishers, Michigan, U.S.A Inc.
17. Prengle H.W. and Mauk C.E. (1978). New technology ozone/UV chemical oxidation wastewater process for metal complex, organic species and disinfection, AIChE Sym., Vol 74, pp.228.
18. Chiu C.Y. and Leu S.R. (2001). Bulletin of the College of Engineering, N. T. U.,No. 82, pp.77.
19. 黃仍鈺，「煙霧箱中特性測試及臭氧前驅物光化反應性之初步研究」，國立雲林科技大學環境與安全工程系碩士班碩士論文，(2000)。
20. Anderson HR, Ponce de LA, Bland JM (1996). Air pollution and daily mortality in London : 1987-1992. Br Med J 312: 665-669.
21. Ito K and Thurston G (1996) Daily PM10/mortality association: an investigation of at-risk population. J Expos Anal Environ Epidemiol 6: 79-96.
22. Hoek G, Schwartz JD, Groot B and Eilers P (1997). Effects of ambient particulate matter and ozone on daily mortality in Rotterdam, The Netherlands. Arch Environ Health 52: 455-463.

23. Moolgavkar SH, Luebeck EG, Hall TA and Anderson EL (1995). Air pollution and daily mortality in Philadelphia. *Epidemiology* 6(5): 476-484.
24. Burnett RT, Brook JR, Yung WT, Dales RE, Krewski D (1997). Association between ozone and hospitalization for respiratory diseases in 16 Canadian cities. *Environ Res* 72(1): 24-31.
25. Delfino RJ, Murphy-Moulton AM, Becklake MR (1998). Emergency room visits for respiratory illness among the elderly in Montreal: association with low level ozone exposure. *Environ Res* 76(2): 67-77.
26. Boeniger M. F. (1995). Use Ozone Generating Devices to Improve Indoor Air Quality, *J. Am. Ind. Hyg. Assoc.* 56: 590-598.
27. Dockery DW and Pope CA, III. (1994). Acute respiratory effects of particulate air pollution. *Annu Rev Public Health* 15: 107-132.
28. Lee LY, Bleecker ER and Nadel JA. (1977). Effect of ozone on bronchomotor response to inhaled histamine aerosol in dogs. *J Appl Physiol* 43: 626-631.
29. Dormans JA, van Bree L, Boere AJ, Marra M and Rombout PJ. (1999). Interspecies differences in time course of pulmonary toxicity following repeated exposure to ozone. *Inhal Toxicol* 11: 309-329.
30. Vincent R, Bjamason SG, Adamson IY, Hedgecock C, Kumarathasan P, Guenette J, Potvin M, Goegan P, Bouthillier L (1997). Acute pulmonary toxicity of urban particulate matter and ozone. *American Journal of Pathology.* 151(6):1563-70.
31. Last JA, Warren DL, Pecquet-Goad E, Witschi H (1987). Modification by ozone of lung tumor development in mice. *J Natl Cancer Inst* 78(1): 149-154.
32. Herbert RA, Hailey JR, Grumbein S, Chou BJ, Sills RC, Haseman JK, Goehl T, Miller RA, Roycroft JH, Boorman GA (1996). Two -year and lifetime toxicity and carcinogenicity studies of ozone in B6C3F1 mice. *Toxicol Pathol* 24(5):539-548.
33. 高瑄倅, 「臭氧和氣懸微粒對人類上皮細胞 DNA 傷害之研究」, 國立台灣大學職業醫學與工業衛生研究所碩士論文, (2002)。
34. 吳孟娟, 「臭氧造成大白鼠鼻腔過度反應」, 國立陽明大學生理學研究所碩士論文, (2003)。
35. <http://www.chinaecnet.com/ele/el03152.asp>, 中國電子測試製造網。
36. <http://www.uvcleaner.net/techtalk.htm>, 北京高力通科技開發公司網站。
37. Huang T.C. and Chen D.H. (1993). Kinetics of ozone decomposition in aqueous solution with and without ultraviolet radiation. *J. Chin. I. Ch.E. (Taiwan)*, Vol 24, No.4, pp.207.
38. <http://www.cometron.hu/termekek/tld/tld.pdf>, MDA Scientific ChemKey TLD.
39. <http://www.kongzhi.com/chuanganqi/qiti.htm>, 交大智通智慧控制器事業部。
40. <http://www.osha.gov/>, Occupational Safety & Health Administration, (1995)。
41. <http://asc.diytrade.com/>, 耀群科技。
42. 王文忻、石東生、余榮彬、李根周、林嘉明、洪國棟、張錦輝、張振銘、張火炎、黃獻平、葉文裕、蔡春進, 「化學性因子作業環境測定計畫指引(草案)」, 行政院勞工委員會勞工安全衛生研究所, (1998)。
43. http://www.ccd.com.cn/everyone/pic_res/20059214113312858.doc, 中華人民共和國國家標準室內空氣品質標準, (2002)。

附錄一 MDA Scientific ChemKey TLD-1規格表[38]

Alarm Settings	Factory set at one or two times TLV of the target gas for all gases except Diisocyanates(5 ppb or 20 ppb) and low level calibrations(special). Gas and alarm levels are indicated on the faceplate of the instrument (except for ChemKey option)
Detection Technique	Chemcassette Detection System Alarm
Alarm Indications	Audio and visual alarms; SPDT relay contacts.
Voltage	12 VDC Battery; Charger, 115 VAC 50/60 Hz
Fuse Type	5 x 20 mm slo-blo
Fuse Rating	630 mA/250 V slo-blo (time lag) P/N 102669
Line Charger Output	12 VDC at 600 mA output
Battery Life (where applicable)	Approximately 6 hours (with relays disabled)
Relay Rating	48 VAC 5A; 28 VDC 5A
Analog Output	Non-isolated 4-20 mA maximum load 600 ohms
Nominal Dimensions:	6-1/2" x 8-3/8" x 7" (165 x 212 x 177 mm)
Weight	9.5 lbs. (4.3 kg)
Operating Temperature Range:	0 to 40o C (32 to 104o F)

附錄二 TLD-1 gas capability list for Chemcassette Based Gas Monitoring. [38]

TLD-1 Gas Capability List For Chemcassette Based Gas Monitoring										
Item	Model Type	Detector Type	Detect Gas	Chem-key	Detect Range	L.D.L	Response Time	T.L.V	Note	SP Tape PN
1	TLD-1	Hydrides	AsH3	AsH3	0-150ppb	15ppb	15 se conds	50ppb		705502
2			PH3	PH3	0-900ppb	32ppb	15 se conds	300ppb		
3			B2H6	B2H6	0-300ppb	31ppb	30 se conds	100ppb		
4			SiH4	SiH4	0-15ppm	0.5ppm	30 se conds	5ppm		
5			GeH4	GeH4	0-600ppb	141ppb	240 seconds	200ppb		
6			Si2H6	Si2H6	0-15ppm	1.5ppm	10 se conds	5ppm		
7			H2Se	H2Se	0-150ppb	20ppb	60 se conds	50ppm		
8			SbH3	SbH3	0-300ppb	20ppb	30 se conds	100ppm		
9		Hydrides XP	AsH3	AsH3	0-150ppb	10ppb	15 se conds	50ppb		1750-9300
10			AsH3 /LL	AsH3 Low	0-15ppb	0.7ppb	480 seconds	50ppb		
11			PH3	PH3	0-900ppb	30ppb	15 se conds	300ppb		
12			B2H6	B2H6	0-300ppb	20ppb	30 se conds	100ppb		
13		Cl2	SiH4	SiH4	0-15ppm	0.3ppm	30 se conds	5ppm		704006 1750-9308 704007 704007
14			Cl2	Cl2-I	0-3ppm	0.1ppm	15 se conds	0.5ppm		
16			Cl2	Cl2-XP	0-1.5ppm	0.05ppm	30 se conds	0.5ppm		
17			Cl2	Cl2 low level	0-30ppb	1ppb	600 seconds	500ppb		
18		Mineral Acid	ClF3	ClO2	0-300ppb	11ppb	120 seconds	100ppb		705505
19			HCl	HCl	0-15ppm	0.5ppm	10 se conds	5ppm		
20			DCS							
21			BCl3							
22			DCS							
23			HBr	HBr	0-9ppm	0.3ppm	15 se conds	3ppm		
24			WF6	HF	0-9ppm	0.6ppm	30 se conds	3ppm		
25			HF							
26			BF3	BF3 low level	0-1000ppb	67ppb	240 seconds	1ppm		
27			HNO3	HNO3	0-6ppm	0.2ppm	15 se conds	20ppm		
28		H2SO4	H2SO4	0-750ppb	26ppb	120 seconds	250ppb			
29		Flourine	F2	F2	0-3.0ppm	0.1ppm	30 se conds	1ppm		1750-9306
30				F2 low level	0-1ppm	0.06ppm	120 seconds	1ppm		
31		Br2	Br2	Br2	0-300ppb	11ppb	60 se conds	100ppb		711314
32		NH3	NH3	NH3 II	0-75ppm	2.6ppm	15 se conds	25ppm		706042
33		NO	NO	NO2	0-9ppm	0.3ppm	30 se conds	3ppm		703012
34		O3	O3	O3	0-300ppb	31ppb	60 se conds	100ppb		704514
35		HCN	HCN	HCN	0-30ppm	1.1ppm	10 se conds	10ppm		704510
36		SO2	SO2	SO2	0-6ppm	0.2ppm	15 se conds	2ppm		705015
37		H2S	H2S	H2S	0-30ppm	1.1ppm	10 se conds	10ppm		701012
38				H2S low level	0-90ppb	1ppb	600 seconds	10ppm		
39		TDI	TDI	TDI	0-60ppb	2ppb	60 se conds	5ppb		700506
40		SPM-P	NF3	NF3	NF3	0-30ppm	2ppm	10ppm		705505 or 700337

T.L.V : Threshold Limit Value
L.D.L : Lower Detectable Limit

*若上表無列出之氣體請與科學公司聯絡。謝謝！

附錄三 Honeywell 化學試紙帶校正分析報告





Honeywell Analytics Inc.
405 Barclay Boulevard
Lincolnshire, Illinois 60069 U.S.A.
www.honeywellanalytics.com
Tel: 847-955-8200
Fax: 847-955-8208
Toll-free: 800-323-2000
E mail: sales@zelana.com

Certificate of Chemcassette Analysis

1998-0381 Rev 2

Customer Name : Scientek Corporation
Purchase Order No.: n/a

Location: Taiwan
Date: 30-Nov-06

Chemcassette Description					Test Gas Conditions		Test Results		
Part Number	Chemcassette Name	Serial #	Expiration Date	Paper Lot #	Test Date	Test Gas	Monitor Serial #	Analytical Gas Conc.	Actual Reading
704514	Ozone	002C-2456-0321	24-Mar-07	680029-74	21-Sep-06	Ozone	4400	79 ppb	80 ppb

Test performed according to Honeywell Analytics Procedure 990170

We certify that the above listed Chemcassettes have been tested and found to be in conformance with all specifications and requirements of Honeywell Analytics.



Authorized Signature

11/30/06
Date

Production Manager

Title

附錄四 OSHA ID-214 臭氧採樣分析方法[40]

Recommended Air Volume	<p>TWA : 90 L (180 min at 0.5 L/min). Longer sampling times can be used (up to 480 min) when using 0.25 L/min flow rate.</p> <p>STEL: 22.5 L (1.5 L/min for 15 min)</p>
Analytical Procedure	<p>The reaction product is extracted from the filters and blanks using deionized water and the extracts are analyzed by ion chromatography as nitrate using UV-VIS detector at 200 nm wavelength. A conductivity detector can also be used.</p>
Detection Limit	<p>0.008 ppm (90-L air sample)</p> <p>0.032 ppm (22.5-L air sample)</p> <p>0.03 ppm (90-L air sample)</p> <p>0.11 ppm (22.5-L air sample)</p>
Accuracy	<p>Validated Range: 0.070 t 0.224 ppm</p> <p>CV_T(pooled): 0.045</p> <p>Bias: +0.014</p> <p>Overall Error: ±10.4%</p>
Special Precautions	<p>Slight breakthrough (~7.5%) of ozone was noted at approximately 0.4 ppm. If the expected ozone (O₃) concentration is more than 0.2 ppm, the recommended sampling rate can be reduced to 0.25 L/min.</p>
Major Advantages	<p>Simple, rapid, sensitive</p>
Major Disadvantages	<p>Interference from SO₂</p>

附錄五 OSHA ID-214 臭氧採樣分析報告



採樣日期：2007/6/12

採樣人員：
連絡人員：
聯絡電話：

公司名稱：
公司地址：

溫度：26.2 °C 溼度：88.2 % 大氣壓力：752.0 mmHg 行業別 光電業

樣品編號	採樣泵編號	採樣地點/人員	採樣物質	採樣介質	採樣時間 (min)	採集前流速 (mL)	採集後流速 (mL)	採樣氣積 (L)
0612-53	P-120	4.0G(N4F):SP Line 臭氧機台L側	臭氧	IGFSS impregnated glass fiber filters	1010-1610 360	254.5	252.2	91.2
0612-54	P-16	4.0G(N4F):SP Line 臭氧機台R側 安馬莉	臭氧	IGFSS impregnated glass fiber filters	1010-1610 360	255.1	251.4	91.2
0612-BK9	---	空白樣品	臭氧	IGFSS impregnated glass fiber filters	---	---	---	---
		以下空白						

備註：
 1.採樣前後採樣泵之流速誤差不可超過 ± 5%。
 2.每種採樣物質其空白樣本為該物質採樣數目量的10%，若不足時每種物質之介質最多以1個。
 3.若使用單一採樣介質全程連續採樣時，採樣時間最少為6小時以上。



測定人員簽章



台灣檢驗科技股份有限公司
分析報告

報告編號: UH/2007/60025

報告日期: 2007/7/5

頁次: 1 of 1

採樣日期: 2007/6/12

分析日期: 2007/6/25

現場氣溫: 26.2 °C

現場氣壓: 752 mmHg



採樣編號	分析項目	採樣流速 (ml/min)	採樣時間				校正 後採 樣量 (m3)	檢驗結果 (mg)	檢量線最 低濃度值 (mg)	空氣 中 濃度	容許 濃度 標準	單位	分析方法	備註
			開始		終止									
			時	分	時	分								
0612-53	臭氧	253	10	10	16	10	0.09	0.0060	0.0005	0.13	0.1	ppm	OSHA ID-214	
0612-54	臭氧	253	10	10	16	10	0.09	0.0080	0.0005	0.17	0.1	ppm	OSHA ID-214	
0612-BK9	臭氧	-	-	-	-	-	-	<0.0005	0.0005	-	0.1	ppm	OSHA ID-214	現場空白

註1: 樣品破出, 註2: 未附空白樣品, 註3: 採樣介質不適當, 註4: 樣品包裝不良、密封不當、破損, 註5: 樣品超過保存期限,

註6: 採樣體積過大, 註7: 採樣體積過小, 註8: 午休一小時

- 注意事項:
- 一、本報告所記載事項僅作為參考資料, 不得作為廣告、出版物等商業宣傳推銷之用。
 - 二、本報告所用樣品與名稱係由委方提供, 本實驗室僅負責試驗分析。
 - 三、試驗報告數據更正者無效。
 - 四、除非獲得實驗室書面同意, 證書或報告不得摘錄複製, 但全部複製除外。
 - 五、本報告保存年限 三年 十年 三十年 其他 ()。
 - 六、採樣日期資料係由送樣單位提供。
 - 七、空氣中濃度值係由本實驗室分析結果, 並根據送樣單位提供之採樣體積資料換算而得。
 - 八、如有現場空白樣品, 介質空白樣品, 溶劑空白樣品及原料樣品等應於報告中註明。
 - 九、採樣後經校正之體積係指換算成25°C, 一大氣壓後之採樣體積。
 - 十、如有分析圖譜之資料, 應提供部分影印資料。

行政院勞工委員會認可工業衛生實驗室第023號
(台勞安三字0930002963號)

認可類別: 有機、無機

有效期限: 93年1月29日~98年1月28日

認可類別: 粉塵

有效期限: 94年4月29日~99年4月28日

認可類別: 石棉

有效期限: 95年7月19日~100年7月18日

website: www.sgs.com.tw/sgslab



This Test Report is issued by the Company subject to its General Conditions of Service printed overleaf or available on request at www.sgs.com.tw. Attention is drawn to the limitations of liability, indemnification and jurisdictional issues defined therein. Unless otherwise stated the results shown in this test report refer only to the sample(s) tested. This test report cannot be reproduced, except in full, without prior written permission of the Company. Any unauthorized alteration, forgery or falsification of the content or appearance of this report is unlawful and offenders may be prosecuted to the fullest extent of the law. 此報告是臺灣本公司訂定之通用服務條款所製作發放, 請注意其條款列回於背面, 亦可在 www.sgs.com 中查閱。將本公司之義務、免責、管轄權等明確規範之, 除非另有說明, 此報告結果僅對檢驗之樣品負責。本報告未經本公司書面許可, 不可部份複製, 對本報告內容或外觀之任何未經授權之變更、偽造、篡改皆屬非法, 違犯者將會被依法追究。

TW 5049741

SGS Taiwan Ltd. No. 138-1 Wu Kung Road, Wuku Industrial Zone, Taipei County, Taiwan. / 台北縣五股工業區五工路138-1號
台灣檢驗科技股份有限公司 ☎ (886-2) 2299-3939 f (886-2) 2299-1338 www.tw.sgs.com
Member of SGS Group

100

Bios International Calibration Certificate

Cert No. 43990
 Product DCL-M
 Serial No. 107964
 Cal. Date 15 February 2006
 Sale Date 27 March 2006
 Annual Maint. Recommended



Calibration Standards Used

The calibration standards used to calibrate the product were in force at the time that the product was calibrated. As the DryCal is a true primary standard there are no known drift factors. Bios recommends annual preventative maintenance to help ensure proper instrument function. All units tested in accordance with Bios International Corporation test number PR05-2 Rev B or PR01-10 Rev B using high-purity bottled nitrogen.

Asset Number	Description	Cal. Date	Due Date
ML-500-10_102174	ML-500 Low Flow Cell	5/6/2005	5/6/2006
ML-500-44_100392	ML-500 High Flow Cell	12/19/2005	12/19/2006

As Shipped Test Data

Technician Zenaida Ortiz Lab. Pressure 756.8 mmHg
 Lab. Temperature 22.7 °C

Instrument Reading (ml/min)	Lab Standard Reading (ml/min)	Lab Standard Unit No.	Deviation	Allowable Deviation	Condition Shipped
100.4	100.6	2174	-0.20%	1.00%	in tolerance
1992	2001.5	0392	-0.47%	1.00%	in tolerance
10050	10085	0392	-0.35%	1.25%	in tolerance

The allowable deviation consists of the RSS of the expanded uncertainties of the working standards (0.25%), experimental errors (0.25%), and the error of the device under test (DUT), which is the remainder of the allowable deviation.

Each DryCal flow calibrator is dynamically tested by comparing it to a laboratory standard primary piston prover of much higher accuracy ($\pm 0.25\%$ or better) but of similar operating principles. Flow generators of $\pm 0.03\%$ stability are used for the comparison. Use of provers of similar construction to the device under test assures the validity of the flow generator as a transfer standard. The primary laboratory standards are qualified by direct measurement of their dimensions (diameter, length of measured path, time base) against NIST traceable gauges and instruments (NIST numbers available upon request). A rigorous analysis of their accuracy in accordance with the International Guide to Uncertainty in Measurements has been performed, assuring their traceable accuracy. Test procedures ensure temperature matching of the laboratory standards and the device under test.

Harvey Padden, President

Bios International Corporation
 10 Park Place, Butler, NJ 07405 USA
 www.biosint.com

Printed: 27 March 2006
 Page: 1 of 1

CAL02-6 Rev 0 This report shall not be reproduced except in full, without the written approval of Bios International Corporation. It is valid only for the specific calibration.
 All calibrations performed in accordance with ISO 17025.