

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

空氣負離子控制半導體產業氣相揮發性有機物之研究

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC92-2211-E-002-024-

執行期間：92 年 08 月 01 日至 93 年 07 月 31 日

執行單位：國立臺灣大學環境工程學研究所

計畫主持人：李慧梅

計畫參與人員：吳致呈

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 93 年 11 月 1 日

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

空氣負離子控制半導體產業氣相揮發性有機物之研究

Negative Air Ion Technology for Control of VOCs Emission from Semiconductor Industry

計畫編號：NSC 92-2211-E-002-024

執行期限：92 年 8 月 1 日至 93 年 7 月 31 日

主持人：李慧梅 國立台灣大學環境工程學研究所

計畫參與人員：吳致呈 國立台灣大學環境工程學研究所

一、中英文摘要

本研究探討空氣負離子(NAI)與揮發性有機污染物(VOCs)之反應，並選擇半導體產業相關之三種揮發性有機污染物作為研究之對象(chloroform, toluene 與 1,5-hexadiene)。實驗之 NAI 利用負極高壓放電產生，放電電壓為 15.0 kV。反應器中的放電裝置，以 dark discharge 設計用以防止 O₃ 與 NO_x 副產物之產生。在相對溼度為 0 到 70% 之間，NAI 濃度為 1.34×10^6 到 1.24×10^6 ion cm⁻³。實驗結果顯示 NAI 與 chloroform, toluene 的反應級數為零級反應。NAI 與 1,5-hexadiene 的反應級數為 0.433。chloroform, toluene 與 1,5-hexadiene 在相對溼度 0 到 70% 之間的反應速率常數分別為 $1.74 - 3.07$ ppb min⁻¹, $1.07 - 2.66$ ppb min⁻¹, 以及 $0.463 - 0.478$ ppb^{0.567} min⁻¹。相對溼度對於 chloroform, toluene 與 NAI 的反應，有顯著的影響。但對於 NAI 與 1,5-hexadiene 的反應則沒有顯著的影響。此外 NAI 與 1,5-hexadiene 之反應，會生成一個相對穩定的中間產物 4-pentenal。整體而言 NAI 與 VOCs 的反應屬於緩慢的反應。在半導體無塵室中的應用，適合濃度等級在 ppb 以下之有機污染物，並需考量相關副產物之生成。

關鍵詞：空氣負離子、揮發性有機污染物、半導體產業、負極放電

Abstract

Although negative air ionizers have been used in air cleaning, little study have been done on removal of volatile organic

compounds (VOCs) by negative air ions (NAI). This study investigated the reactions of NAI and VOCs in a batch reactor. Three species of VOCs - chloroform, toluene and 1,5-hexadiene - were selected to react with NAI at relative humidity of 0, 25 and 70%. The NAI was generated by a negative electric discharge at 15.0 kV. The reaction chamber was designed as a dark discharge to prevent the generation of O₃ and NO_x. The NAI concentrations were 1.34×10^6 to 1.24×10^6 ion cm⁻³ at relative humidities between 0 and 70%. The results indicate that the order of the reactions of chloroform and toluene with NAI was zero, and 0.433 order for 1,5-hexadiene. The reaction rate constants of chloroform, toluene and 1,5-hexadiene were $1.74 - 3.07$ ppb min⁻¹, $1.07 - 2.66$ ppb min⁻¹ and $0.463 - 0.478$ ppb^{0.567} min⁻¹ at relative humidity from 0 to 70%. The effect of relative humidity on the reaction kinetics was obvious for chloroform and toluene but not for 1,5-hexadiene. The reaction between 1,5-hexadiene and NAI generated a relatively stable intermediate species, 4-pentenal. The oxidation of chloroform, toluene and 1,5-hexadiene by NAI proceeded slowly.

Keywords: Negative air ion; Semiconductor industry; VOCs

二、緣由與目的

由於半導體產業之無塵室面臨揮發性有機污染物對人員健康與產品良率之問題，因此本研究探討空氣負離子控制低濃度揮發性有機污染物之反應特性，並針對半導體產業中，低濃度之氣相有機污染物作為污

染物控制之對象。Daniels(2002)之研究指出空氣負離子的應用包含消除室內粒狀物、微生物、臭味，以及揮發性有機污染物。有關空氣負離子對污染物的作用，主要來自空氣負離子中的氧陰離子自由基，與空氣中的污染物進行反應或使其帶電，而產生去除的機制。Wu et al. (2003)指出空氣負離子能有效的去除室內空氣中的次微米微粒。Shargawi et al. (1999)的研究顯示空氣負離子能對一些微生物具有殺菌的效能。然而目前對於空氣負離子對揮發性有機污染物的控制，仍然沒有明確的研究指出其控制效能。因此本研究以化學反應器探討空氣負離子與揮發性有機污染物之反應。

三、結果與討論

本實驗系統之示意圖如圖 1 所示，整個實驗系統包含：乾淨空氣及溼度控制系統、空氣負離子反應器，以及揮發性有機物分析系統。實驗結果顯示，在放電電壓低於 16.0 kV 時，沒有臭氧與氮氧化物產生。但是放電電壓高於 17.0 kV 之後，隨著放電電壓的增加，產生臭氧與氮氧化物的濃度隨之增加。因此本實驗之放電電壓設定在 15.0 kV。此外實驗結果顯示相對溼度的升高，使空氣負離子濃度下降，並以 $y = 1330439 - 1148(x)$, $R^2 = 0.9022$ 的關係式遞減。平均空氣負離子之濃度在相對溼度為 0%、25% 與 70% RH 下分別為： 1.34×10^6 、 1.29×10^6 與 $1.24 \times 10^6 \text{ ion cm}^{-3}$ 。

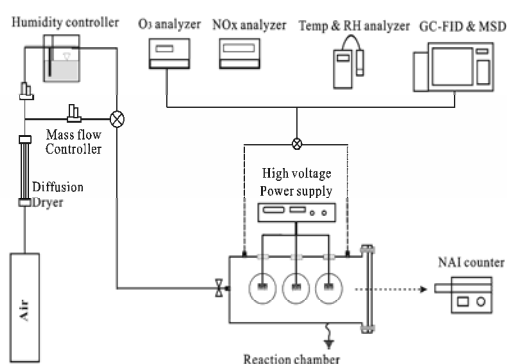
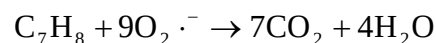


圖 1. Illustration of experimental system

(1)Toluene

空氣負離子與甲苯之反應實驗進行 25 小時。圖 2 為反應速率與反應時間之關係

圖。顯示反應速率隨時間之變化，呈現穩定的反應速率。由 $(C_0 - C)$ 與反應時間做圖，可由斜率求得反應速率常數。由於 $(C_0 - C)$ 與時間的數據通過原點，因此反應為零級反應。反應速率常數整理如表 1 所示，分別為 2.66, 1.32 與 $1.07 \text{ ppb min}^{-1}$ (0, 25 與 70% RH)。反應速率常數的大小為 $k_{(0\%)} > k_{(25\%)} > k_{(70\%)}$ 。此結果顯示，反應速率常數隨著相對溼度的上升，而下降。這可能是由於相對溼度的升高，而導致 NAI 濃度下降。Smirnov (1992)指出 NAI 與 H_2O 能夠結合成離子團，如 $\text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})_n$ ，而離子團的形成將會降低 NAI 的活性。經由 GC-MSD 的定性分析結果顯示，反應的最終產物為 CO_2 與 H_2O 。因此簡單的反應機制可以以下列之反應式表示：



不過實際上的反應機制遠比上式來的複雜。

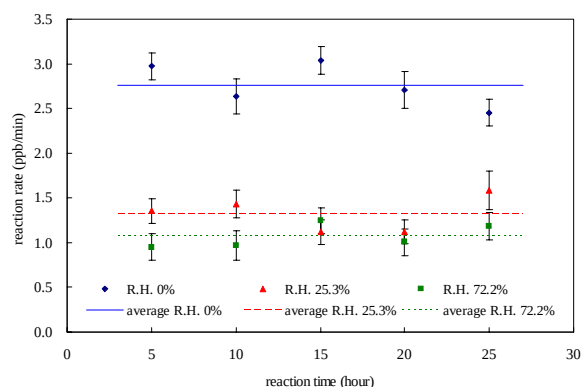


圖 2. Reaction rate of toluene at different reaction time

表 1. Reaction order and reaction rate constant at 25°C

VOCs	Reaction order	Reaction rate constant (k)		
		0	25	70
Chloroform (ppb/min)	0	2.18	3.07	1.74
Toluene (ppb/min)	0	2.66	1.32	1.07
1,5-Hexadiene (ppb ^{0.567} /min)	0.433	0.478	0.471	0.463

(2)Chloroform

NAI 與 chloroform 的反應實驗進行 20 小時。並增加相對溼度為 50%的實驗。圖 3 顯示，在不同溼度下反應速率與反應時間之

關係圖。結果顯示反應速率，不隨著時間變化，且 NAI 與 chloroform 的反應為零級反應。在不同相對溼度下(0, 25, 50 與 70%) 的反應速率常數分別為，2.18, 3.07, 2.30 與 1.74 ppb min^{-1} 其結果整理如表 1 所示。不同溼度下反應速率常數的排序，為 $k(25\%) > k(50\%) > k(0\%) > k(70\%)$ 。其結果顯示，除了相對溼度為 0% 之外，反應速率常數隨著相對溼度的增加而下降。推測在相對溼度為 0% 的反應，可能有不同的反應機制。這可能與 H_2O 參與反應有關。比較相對溼度為 25, 50 與 70% 的反應速率常數顯示 $k(25\%) > k(50\%) > k(70\%)$ ，反應速率常數隨著溼度的增加而下降。這樣的結果可能由於水分子與 NAI 形成 cluster ion 而導致 superoxide 的活性下降(Hirota et al., 2000)。此外 H_2O 參與 NAI 與 chloroform 的反應，也可能導致這樣的結果。定性分析顯示最終的產物為 CO_2 , H_2O 與 HCl 。因此簡單的反應式可以，以下式表示：

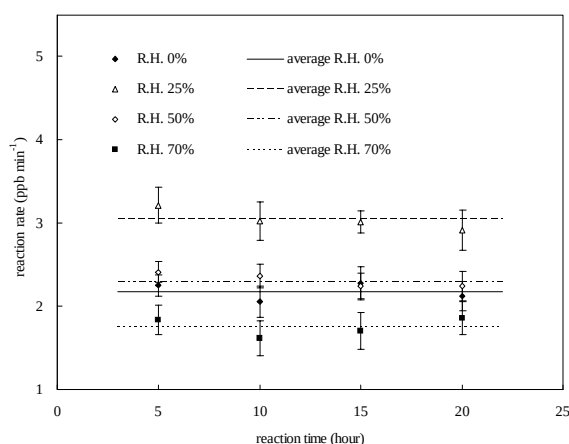
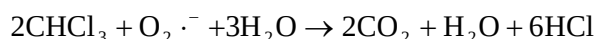


圖 3. Reaction rate for reaction of NAI and chloroform at different reaction time

(3)1,5-Hexadiene

空氣負離子與 1,5-hexadiene 進行 20 小時的反應。1,5-hexadiene 的化學結構包含兩個雙鍵，是氧化反應中的活性反應位置。在 NAI 與 1,5-hexdiene 的反應中，經由 GC-MSD 定性分析的結果顯示，有一個相對穩定的中間產物會在反應中產生。這個中間產物為 4-pentenal ($\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$)，而最終產物則為完全氧化的 CO_2 與 H_2O 。圖 4 為 1,5-hexadiene 濃度與 4-pentenal 濃

度，在相對溼度 0% 條件下，隨著反應時間變化的關係圖。結果顯示 1,5-hexadiene 隨著與 NAI 的反應，由起始的 13.8 ppm 隨著反應時間而下降，反應了 13 個小時之後，達到無法偵測的濃度。此外 4-pentenal 的濃度則隨著反應時間的增加而上升，在大約 8 小時左右，達到最大濃度。在 17 個小時之後達到無法偵測的濃度。此外研究結果顯示 1,5-hexadiene 的氧化速率，隨著反應時間而下降，其下降的速率為 $3.34 \times 10^{-2} \text{ ppb min}^{-2}$ 。4-pentenal 的產生速率隨著反應時間下降，其下降的變化量有兩個階段，第一階段為 $2.24 \times 10^{-2} \text{ ppb min}^{-2}$ ；第二階段為 $9.54 \times 10^{-3} \text{ ppb min}^{-2}$ 。這是由於第一階段為 4-pentenal 的累積，第二階段為 4-pentenal 的消滅。NAI 與 1,5-hexadiene 的反應顯示，其反應比 NAI 與 chloroform 或 toluene 的反應複雜。

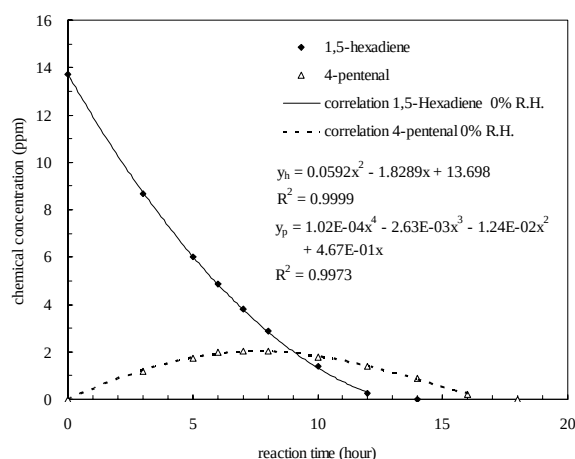


圖 4. Concentration of 1,5-hexadiene and 4-pentenal at different reaction time

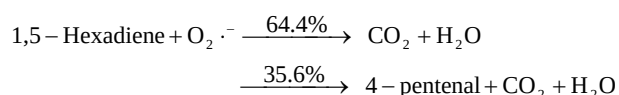
經由反應動力之分析顯示 1,5-hexadiene 與 NAI 的反應級數並非整數。在不同相對溼度 0, 25 與 70% 之反應級數分別為 0.432, 0.438 與 0.430，其平均反應級數為 0.433。其反應速率常數 k 分別為 0.478, 0.471 與 0.463 $\text{ppb}^{0.567} \text{ min}^{-1}$ (如表 1 所示)。其結果顯示反應速率常數，隨著相對溼度的升高而輕微上升，其變化不大。因此相對溼度對於 NAI 與 1,5-hexadiene 的影響不大。此外中間產物 4-pentenal 的反應級數為 0.436，其平均反應速率常數為 0.215 $\text{ppb}^{0.564} \text{ min}^{-1}$ 。同樣的相對溼度也沒有對 4-pentenal 與 NAI 的反應有重要的影響。綜合上述的資料，可以將反應速率式寫成下列

方程式：

$$\frac{dC_H}{dt} = 0.478 C_H^{0.433}$$

$$\frac{dC_P}{dt} = \phi 0.478 C_H^{0.433} - 0.215 C_P^{0.436}$$

上式中 C_H 為 1,5-hexadiene 之濃度(ppb)， C_P 為 4-pentenal 之濃度(ppb)。t 為反應時間， ϕ 為 1,5-hexadiene 生成 4-pentenal 的分率。實驗結果顯示 $\phi = 0.356 \pm 0.107$ 。因此 NAI 與 1,5-hexadiene 的反應可以以下式表示：



(4)Oxidation of VOCs by NAI

綜合分析顯示 VOCs 與 NAI 的反應屬於緩慢且複雜的反應。在本研究中所產生的 NAI 濃度，超過一般商品化空氣負離子產生機所產生的濃度。本研究中 0% RH，25°C 下，所產生之 NAI 濃度 $1.34 \times 10^6 \text{ ion cm}^{-3}$ ，可換算為 $5.44 \times 10^{-2} \text{ ppt}$ 。由此顯示 NAI 的濃度遠小於實驗中 VOCs 濃度為 ppm 的等級。因此 VOCs 與 NAI 的反應須耗時數小時，才能觀測。因此對於 ppb 濃度的 VOCs 等級，NAI 才能有良好的控制效能。此外 NAI 的反應機制與 superoxide radical 息息相關。因此常伴隨自由基複雜的鏈反應(complex chain reaction)。例如：NAI 與 chloroform 的反應會產生自由基 $CCl_3 \cdot$ 而導致一連串複雜的反應發生(Huyser, 1970; Niki, 1993)。而相對溼度對 NAI 反應的影響，也相當複雜。Smirnov (1992) 的研究顯示 NAI 會與 H_2O 生成離子團 $O_2^-(H_2O)_n$, $n = 1, 2, \text{ or } 3$ 。這樣的離子團會使 $O_2^-(H_2O)_n$ 的 κ 商與焓，隨著結合水的數目增加而下降。因此離子團將會使 superoxide 自由基的反應性下降，因而抑制氧化的效應(Hirota et al., 2000)。此外 Richardson et al. (2003) 的研究指出 NAI 在含有溼度的空氣中，會產生氣態的過氧化氫(hydrogen peroxide)。而且過氧化氫的濃度會隨著相對溼度的增加而增加。因此 VOCs 與 NAI 的反應事實上是比上述的反應機制還要複雜，這是由於自由基的鏈反應，以及 H_2O 與 H_2O_2 的參與。比較 NAI 與 chloroform, toluene 以及

1,5-hexadiene 的反應顯示 1,5-hexadiene 與 NAI 的氧化速率，比 NAI 與 chloroform 與 toluene 的氧化速率高。這可能是由於 1,5-hexadiene 中的雙鍵，比 aromatic 與 chloride hydrocarbons 具有較高的 NAI 反應性。

四、計畫成果自評

本計畫針對空氣負離子與三種代表性揮發性有機污染物之化學反應，進行深入的基礎研究。研究成果能作為相關控制技術之應用基礎。此研究並已發表於 SCI 期刊 *Atmospheric Environment* (Impact Factor: 2.3)。相關資料如下：Wu, C.C., Lee, G.W.M., 2004. Oxidation of volatile organic compounds by negative air ions. *Atmospheric Environment* 38, 6287- 6295.

五、參考文獻

- [1] Daniels, S.L., 2002. On the ionization of air for removal of noxious effluvia. *IEEE Transactions on Plasma Science* 30, 1471-1481.
- [2] Hirota, K., Arai, H., Hashimoto, S., 2000. Electron-beam decomposition of carbon tetrachloride in air/nitrogen. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 73, 2719-2724.
- [3] Huyser, E.S., 1970. Free-Radical Chain Reactions, pp. 70-84. Wiley-Interscience, New York.
- [4] Niki, E., Scott, G. (Eds), 1993. *Atmospheric Oxidation and Antioxidants*, vol. 3, pp. 1-8. Elsevier, London.
- [5] Richardson, G., Eick, S.A., Harwood, D.J., Rosén, K.G., Dobbs, F., 2003. Negative air ionisation and the production of hydrogen peroxide. *Atmospheric Environment* 37, 3701-3706.
- [6] Shargawi, J.M., Theaker, E.D., Drucker, D.B., MacFarlane, T., Duxbury, A.J., 1999. Sensitivity of *Candida albicans* to negative air ion streams. *Journal of Applied Microbiology* 87, 889-897.
- [7] Smirnov, B.M., 1992. Cluster Ions and Van der Waals Molecules, pp. 18-24. Gordon and Breach Science Publishers, Philadelphia.
- [8] Wu, C.C., Lee, G.W.M., 2003. The temporal aerosol size distribution in indoor environment with negative electric discharge. *Journal of Aerosol Science* 34 (Suppl. 2), S999-S1000.