

公告本

A4
C4

申請日期	91 年 9 月 25 日
案 號	91122058
類 別	Co1B ^{2/6} , B01D ^{53/4} , B01D ^{53/6} , B01D ^{53/5}

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 新型名稱	中 文	純化溴化氫之方法及裝置
	英 文	A process and apparatus for purifying hydrogen bromide
二、發明 創作人	姓 名	(1) 奧瑟·荷馬 Holmer, Arthur Edward (2) 納瓦羅·詹姆斯二世 Natwora, Jr., James Philip (3) 莎特莉亞·莎琳 Salim, Sateria
	國 籍	(1) 美國紐約州連瑟列維水晶湖路三十二號 32 Crystal Lake Road, Rensselaerville, NY 12147, U.S.A.
	住、居所	(2) 美國紐約州伊甸高原大道八五九四號 8594 Highland Drive, Eden, NY 14057, U.S.A. (3) 美國加州聖荷西牧草峰廣場一五六四號 1564 Meadow Ridge Circle, San Jose, CA 95131, U.S.A.
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 普雷瑟科技股份有限公司 Praxair Technology, Inc.
	國 籍	(1) 美國
	住、居所 (事務所)	(1) 美國康乃狄克州丹柏立舊里治堡路三十九號 39 Old Ridgebury Road, Danbury, CT 06810- 5113, U.S.A.
	代 表 人 姓 名	(1) 瓊安·耶兒莎 Jelsa, Joann M.

裝

訂

線

I269780

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C 分類：

A6

B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權

美國 2001 年 9 月 26 日 09/963,035 ☒有主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

發明範圍

本發明係針對藉移除雜質和微量金屬而純化溴化氫之方法及裝置。

發明背景

溴化氫因為能夠作為觸媒和 / 或物劑而用途廣泛。一個重要的目前半導體製造應用是作為蝕刻劑。通常，溴化氫中的主要雜質是氧、氮、一氧化碳、甲烷、氫、水氣、二氧化碳、氯化氫和微量金屬(如：鐵)。為在半導體製造方面獲致良好蝕刻效能，通常須要高純度溴化氫。因此，純度以 99.999% 為佳，以控制製造半導體組件之蝕刻。

下面的附表中，99.999% 欄顯示用於半導體法所須溴化氫較佳純度。

<u>純度</u>	<u>99.999%</u>
氧	<1ppm
氮	<3ppm
氫	<500ppm
一氧化碳	<1ppm
甲烷	<1ppm
二氧化碳	<3ppm
水氣	<1ppm
氯化氫	<10ppm
鐵	<0.2ppm

五、發明說明(2)

已經知道許多以前關於溴化氫的技術，但它們皆未提出或建議本發明。

美國專利案第 5,316,616 號提出一種以溴化氫或溴乾蝕材料(如：多晶矽和矽化物)的方法。以溴化氫或溴作為蝕刻劑進行電漿蝕刻，藉由控制欲蝕刻的物質溫度(此物質是摻有磷的 n-型多晶矽、摻有磷的單晶或摻有磷的矽化物半導體晶圓)，能夠準確地達到垂直蝕刻或具所欲錐形角度的錐形蝕刻。

美國專利案第 5,685,169 號提出一種用以製備高純度溴化氫的方法和裝置。起始物(含有低沸點雜質的溴化氫)施用於居間空間。使起始的氣相溴化氫上升通過上方矯正區域，使其與逆向流動的第一種迴餾液接觸。儲於較上方空間的未凝結氣體經冷卻並部分冷凝。使冷凝液體向下流經較上方矯正區域作為第一種迴餾液。起始液相溴化氫與第一種迴餾液在居間空間中混合並作為第二種迴餾液。此液體儲存於較低空間，受熱且部分蒸發。儲於較下方空間的液體以高純度溴化氫形式引至外部。儲於較上方空間中的未凝結氣體被排至外部。

美國專利案第 4,925,646 號提出乾燥氣態鹵化氫以移除其中的水雜質的方法，其中，使用清除劑先質組成物，其包括載體，此載體具有相關的部分或完全烷化金屬烷基化合物或懸垂基團。先質組成物與氣態鹵化氫反應以將金屬烷基化合物和 / 或懸垂官能基轉化成相對應的金屬鹵化物和 / 或懸垂官能基，後者又與水雜質反應得到基本上完全

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(3)

無水(低於 0.1ppm)的氣態鹵化氫流出液。

美國專利案第 4,853,148 號提出一種乾燥氣態鹵化氫以移除其中的水雜質的方法。此活性清除原子團選自下列一或多者：(i)分散於載體中之式 MX_y 的金屬鹵化物；和(ii)共價鍵結於載體上的式 $-MX_{y-1}$ 的金屬鹵化物懸垂官能基，其中 M 是 y 價金屬，y 是 1 至 3 的整數。(a)的金屬鹵化物和 / 或官能基之相關部分或完全烷基化的化合物和 / 或懸垂基團存在時，其中的烷基化的化合物和 / 或懸垂官能基與氣態鹵化氫反應形成相對應(a)鹵素化合物和 / 或懸垂官能基；選擇 M，使得水合的鹵化物 $MX_y(H_2O)_n$ 的形成熱受限於 $\Delta H_f \geq n \times 10.1$ 千卡 / 莫耳此水合的鹵化物化合物，其中 n 是在金屬鹵化物水合物中結合於金屬鹵化物的水分子數目。

美國專利案第 4,119,413 號提出一種以非水性溴化氫吸收劑自氣流回收溴化氫氣體的方法，此吸收劑含有醋酸以吸收至少一部分溴化氫。之後將含有溴化氫的吸收劑加熱而使至少一部分溴化氫脫附。

本發明的目的是要提出一種純化溴化氫的方法，其包含數個步驟，其中，步驟順序製造經高度純化的溴化氫。

本發明的另一目的是要提出一種純化溴化氫的方法，其包含數個步驟，其中的一個步驟包含自溴化氫(這是另一種酸)移除兩種酸，二氧化碳和氯化氫。

本發明的另一目的是要提出一種純化溴化氫的經濟和低成本方法，其未使用慣用蒸餾管柱。

本發明的另一目的是提出純化溴化氫的裝置。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(4)

發明概述

本發明係關於純化溴化氫的方法，其包含步驟(a)將溴化氫餵至冷卻浴中以製得可流動的溴化氫，其溫度高於其冷凍溫度並低於其冰水溫度；(b)將來自步驟(a)的溴化氫餵入第一個吸附床(adsorbent trap)(如：砂床)以有效地移除水氣和任何游離溴；(c)將來自步驟(b)的溴化氫餵至分子篩中，以有效移除任何二氧化碳和氯化氫且未移除溴化氫；及(d)將來自步驟(c)的溴化氫餵至第二個吸附床(如：矽膠吸附床)中，以有效地移除任何殘留水氣和微量金屬，以製得純度高於約 99.9%，以高於約 99.999%為佳的溴化氫。步驟(d)之經純化的溴化氫可以 0.01 微米濾器進一步過濾以移除自吸附床傳送的任何微粒和可能為固體形式的任何微量金屬。此經純化的溴化氫之後可以累積於置於浴中的床中，此浴溫度介於約 -75℃ 和 -196℃ 之間，以介於約 -75℃ 和 -85℃ 之間為佳，約 -78℃ 最佳。步驟(a)中的冷卻浴溫度可介於約 0℃ 和 -86.9℃ 之間，以介於約 -10℃ 和 -50℃ 之間為佳，約 -25℃ 最佳。

通常，溴化氫筒基本上充填至最大充填密度 135%。此充填密度是以筒中的產物質量除以筒裝滿水時的水質量計算而得。因此，溴化氫典型充填會留下約 25%筒體積為蒸汽空間。因此，溴化氫筒通常是欲純化的粗製溴化氫儲槽。此溴化氫基本上為 99.0%純度並含有約 200ppm 氧、3000ppm 氮、5000ppm 氫、200-300ppm 一氧化碳、200-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(5)

300ppm 甲烷、10-100ppm 二氧化碳、10ppm 水氣、200ppm 氯化氫和 5-10ppm 各種微量金屬(主要是鐵)。

粗製溴化氫的頂部空間可藉閥裝置之類抽氣以移除氧、氮、氫、一氧化碳和甲烷。

因此，可以在步驟(a)之前增添額外步驟，這樣的步驟包括對含有溴化氫的筒抽氣以移除氧、氮、氫、一氧化碳和甲烷雜質。較佳情況中，重覆此抽氣步驟 2 至 5 次，每次抽氣 5 至 15 分鐘以實質上移除前述氣體雜質。

本發明亦係關於純化溴化氫之裝置，包含冷卻容器含有：(a)冷卻設備，如：冷卻線圈，用以冷卻溴化氫並具有入口和出口；(b)第一個吸附設備，其具有入口(與冷卻設備的出口連接)和出口，第一個吸附設備用以移除溴化氫中的水氣和游離溴；(c)分子篩設備，其具有入口(與第一個吸附設備的出口連接)和出口，分子篩設備用以移除溴化氫中的二氧化碳和氯化氫；和(d)第二個吸附設備，其具有入口(與分子篩出口連接)和出口，第二個吸附設備用以移除溴化氫中的水氣和微量金屬。可增添過濾設備，其具有入口(與第二個吸附設備出口連接)和出口，此過濾設備用以移除溴化氫中之由裝置的吸附設備傳送的任何微粒。

簡言之，本發明以含括一系列為佳，特別是含括砂床、分子篩床和矽膠床序列。溴化氫法的主要污染物是氯化氫和二氧化碳。意料之外的發現是 5 埃分子篩床用以分離溴化氫中的氯化氫和二氧化碳。自第三種酸(溴化氫)移除氯化氫和二氧化碳(兩種酸)是非常困難的分離。意外發現到 5

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(6)

埃分子篩會以相同酸性性質取得三種酸(溴化氫、氯化氫和二氧化碳)並移除這些酸中的兩者(氯化氫和二氧化碳)且不會移除溴化氫。

本發明的較佳實施例是基於溴化氫筒頂部空間處置、冷卻線圈、矽序列、分子篩床、矽膠床、過濾和冷凝設備之方法，此可製得 99.9%純度或以上的溴化氫。

附圖簡述

圖 1 是溴化氫純化系統圖示。

元件對照表

- 10：溴化氫筒
- 20：頂部空間處置閥
- 30：冷卻線圈
- 40：矽(二氧化矽，石英)床
- 50：5 埃分子篩床
- 60：矽膠床
- 70：0.01 微米濾器
- 80：供經純化的溴化氫使用的接收槽
- 90：冷卻浴
- 110：管線
- 120：管線
- 130：管線
- 140：管線

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (7)

150：管線

160：管線

200：處置系統 -

較佳實施例之詳述

如附圖1所示者，此方法序列含括下列者：1)溴化氫筒 10.2)頂部空間處置閥 20和處置系統 200.3)冷卻線圈 30.4)砂(二氧化矽，石英)床 40.5)5 埃分子篩床 50.6)矽膠床 60.7)0.01 微米濾器 70.8)供經純化的溴化氫使用的接收槽 80。

如附圖1所示，這些組件相連。較佳整個系統置於冷卻浴 90 中。溴化氫 10 經由管線 110 進入冷卻線圈 30 並使其達冷卻浴 90 溫度。溴化氫經由管線 120 進入床 40。氣體自砂床底部離開並經由管線 130 進入 5 埃分子篩床 50。氣體進入 5 埃分子篩床 50 並自 50 底部離開並經由管線 140 進入矽膠床 60。氣體進入矽膠床 60 頂部並由底部離開。氣體之後經由管線 150 進入濾器 70。濾器之後，氣體經由管線 160 進入接收槽 80，此槽置於冷卻浴中。

較佳床之製備如下：

砂(二氧化矽)

500 毫升末端充填玻璃絨的不銹鋼 Hoke 筒以 Fisher Chemical "Fine Granular Grade"砂充填至密度約 2.6 克 / 毫升。此床於 400 毫升 / 分鐘無水氮氣或其他惰性氣體流下

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(8)

於 400℃ 適應條件 48 小時。此床適應條件以移除任何吸附的污染物。如果床未經條件處理，雜質移除會降低且床雜質會被引至溴化氫中成為新的污染物。

5 埃分子篩

500 毫升末端充填玻璃絨的不銹鋼 Hoke 筒以 UOP Chemical 1/16 英吋粒狀 5 埃分子篩充填至密度約 0.65 克 / 毫升。此床於 300 毫升 / 分鐘無水氮氣或其他惰性氣體流下於 400℃ 適應條件 16 小時。此床進一步於 400℃ 真空下適應條件 4 小時。此床適應條件以移除任何吸附的污染物。如果床未經條件處理，雜質移除會降低且床雜質會被引至溴化氫中成為新的污染物。

矽膠

500 毫升末端充填玻璃絨的不銹鋼 Hoke 筒以 Fisher Chemical "Chromatographic Grade", 60-100mesh 矽膠充填至密度約 1.4 克 / 毫升。此床於 375 毫升 / 分鐘無水氮氣或其他惰性氣體流條件下於 300℃ 適應條件 72 小時。此床適應條件以移除任何吸附的污染物。如果床未經條件處理，雜質移除會降低且床雜質會被引至溴化氫中成為新的污染物。

各組件功用如下：溴化氫筒 10 是欲純化的粗製溴化氫的儲槽。此材料純度基本上是 99.0%(2.0)。其基本上含有約 200ppm 氧、3000ppm 氮、5000ppm 氫、200-300ppm 一氧化

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(9)

碳、200-300ppm 甲烷、10-100ppm 二氧化碳、10ppm 水氣、200ppm 氯化氫和 5-10ppm 各種微量金屬(主要是鐵)。頂部空間處置閥 20 用以抽取粗製溴化氫儲槽 10 頂部空間氣體，抽出的物質分散於慣用處置系統 200 中。此移除氧、氮、氫、一氧化碳和甲烷。冷卻線圈 30 使儲槽 10 中的粗製溴化氫溫度下降至冷卻浴 90 溫度。此使得吸附床具最高效能。砂(二氧化矽，石英)床(吸附劑)40 移除水氣和游離溴(若有的話)。5 埃分子篩床 50 移除二氧化碳和氯化氫。矽膠床 60(吸附劑)移除水氣和微量金屬。0.01 微米濾器 70 移除自床運送而來的任何微粒和可能為固體形式的微量金屬。供經純化的溴化氫使用的接收槽 80 用以累積經純化的溴化氫。

本發明方法的較佳實施例之最佳操作如下：1)1%粗製溴化氫以 28sLpm 速率於處置系統 200 處置。此速率可介於約 23 和 43sLm 之間，以介於約 18 和 38sLm 之間為佳。使粗製床靜置至少 1 小時。共 5%起始粗製溴化氫重覆四次。2)將冷卻浴 90 設定於 -25℃，接收浴 80 設定於 -78℃。冷卻浴 90 可介於約 0℃ 和 -86.9℃ 之間，接收浴 80 可介於約 -75℃ 和 -196℃ 之間。3)輸送壓力設定於 20psig，但可介於約 0 和 150psig 之間。4)溴化氫氣流以 1sLpm 速率流經系統。5)持續流通直到約 70 至 90%(以約 80%為佳)起始質量的粗製溴化氫自儲槽移出。

此方法亦以液相溴化氫操作如下：1)處置空間如前述用於蒸汽相純化者。2)冷卻浴 90 設定於 -70℃，接收浴設定

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(10)

於 -78°C 。3)使粗製溴化氫儲槽傾倒。4)溴化氫液體通過系統的流率介於 50 和 500 克 / 分鐘之間，以 250 克 / 分鐘為佳。5)持續流通直到 90 至 100%(以 95%為佳)起始質量的粗製溴化氫自儲槽移出。6)液相處理輸出較迅速，但產物被存在於液相中的非揮發性渣質、顆粒和金屬污染情況較嚴重。氣相處理時，這些雜質留下且不存在於經純化的產物中。

以前技術提出的材料可用以代替前述較佳吸附劑。可以改變方法中所用溫度和壓力。經驗指出溫度降低可改善床吸附情況。吸附的溫度下限是溴化氫凍點 -86.9°C 。但此方法可以在非常低壓和流率時於高於凍點操作。此處，因為溴化氫低蒸汽壓無法提供足夠的驅動力使氣體流經床，所以不合經濟效益。

用於液體處理，下限也是溴化氫的凍點。最適溫度 -70°C 使得足夠氣體具有一些蒸汽壓而作為助力以使物質移動通過此程序。但此方法可於非常低壓(介於約 0 和 1psig 之間)和流率(介於約 1 和 500 克 / 分鐘之間)於高於凍點操作。

基本上，液相處理的操作溫度高於溴化氫的臨界溫度 (89.8°C)。

應瞭解前面的描述僅用以說明本發明。嫻於此技術者知道如何不違背本發明地作出各種變化和修飾。據此，本發明亦欲涵蓋在所附申請專利範圍內的所有這些改變、修飾和變化。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要 (發明之名稱：

純化溴化氫之方法及裝置)

一種自粗製溴化氫移除雜質(如：氧、氮、一氧化碳、氫、水(水氣)、二氧化碳、氯化氫、甲烷和微量金屬的方法)及純化這樣的粗製溴化氫之裝置。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要 (發明之名稱：

)

A PROCESS AND APPARATUS FOR PURIFYING HYDROGEN BROMIDE

Abstract

A process for removing impurities such as oxygen, nitrogen, carbon monoxide, hydrogen, water (moisture), carbon dioxide, hydrogen chloride, methane and trace metals from crude hydrogen bromide and the apparatus for purifying such crude hydrogen bromide.



六、申請專利範圍

附件 2: 第91122058 號專利申請案

中文申請專利範圍 無劃線替換本

民國 92 年 8 月 29 日 修正

修正
補充

1. 一種純化溴化氫的方法，其步驟包含：

(a) 將溴化氫餵至冷卻浴中以製得可流動的溴化氫，其溫度高於冷凍溫度並低於冰水溫度；

(b) 將來自步驟(a)的該溴化氫餵入第一個吸附床(adsorbent trap)以有效地移除水氣和任何游離溴；

(c) 將來自步驟(b)的該溴化氫餵至分子篩中，以有效移除任何二氧化碳和氯化氫且未移除溴化氫；及

(d) 將來自步驟(c)的該溴化氫餵至第二個吸附床中，以有效地移除任何殘留水氣和微量金屬，以製得經純化的溴化氫。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其尚包含步驟：

(e) 過濾來自步驟(d)的溴化氫以移除由吸附床傳送過來的微粒和可為固體形式的任何微量金屬，以製得純度高於 99.9% 和純度為 99.9% 的溴化氫；及

(f) 將該經純化的溴化氫累積於浸在溫度介於 -75°C 和 -196°C 之間之回收浴中的筒中。

3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其尚包含在步驟(a)之前，將溴化氫儲於筒中及自筒抽除任何所得蒸汽，以移除選自氧、氮、氫、一氧化碳和甲烷中之至少一雜質。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

4.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中第一個吸附床包含砂。

5.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中第二個吸附床包含矽膠。

6.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中分子篩包含 5 埃分子篩。

7.如申請專利範圍第 2 項之方法，其尚包含在步驟(a)之前，將溴化氫儲於筒中及自筒抽除任何所得蒸汽，以移除選自氧、氮、氫、一氧化碳和甲烷中之至少一雜質。

8.如申請專利範圍第 7 項之方法，其中第一個吸附床包含砂。

9.如申請專利範圍第 7 項之方法，其中第二個吸附床包含矽膠。

10.如申請專利範圍第 7 項之方法，其中分子篩包含 5 埃分子篩。

11.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中步驟(a)中的冷卻浴溫度介於 0℃ 和 -86.9℃ 之間。

12.如申請專利範圍第 7 項之方法，其中步驟(a)中的冷卻浴溫度介於 0℃ 和 -86.9℃ 之間。

13.如申請專利範圍第 12 項之方法，其中如申請專利範圍第 1 項之冷卻浴溫度為 -25℃，接收床溫度為 -78℃。

14.一種純化溴化氫之裝置，其包含冷卻容器含有：(a)冷卻設備，用以冷卻溴化氫並具有入口和出口；(b)第一個吸附設備，其具有入口(與冷卻設備的出口連接)和出口，該

六、申請專利範圍

第一個吸附設備用以移除溴化氫中的水氣和游離溴；(c)分子篩設備，其具有入口(與第一個吸附設備的出口連接)和出口，該分子篩設備用以移除溴化氫中的二氧化碳和氯化氫；和(d)第二個吸附設備，其具有入口(與分子篩出口連接)和出口，及第二個吸附設備用以移除溴化氫中的水氣和微量金屬。

15.如申請專利範圍第 14 項之裝置，其中過濾設備具有入口(與該第二個吸附設備出口連接)和出口，該過濾設備用以移除微粒和固態金屬顆粒。

16.如申請專利範圍第 14 項之裝置，其中該第一個吸附設備包含砂床。

17.如申請專利範圍第 14 項之裝置，其中該第二個吸附設備包含矽膠床。

18.如申請專利範圍第 14 項之裝置，其中該分子篩設備包含 5 埃分子篩床。

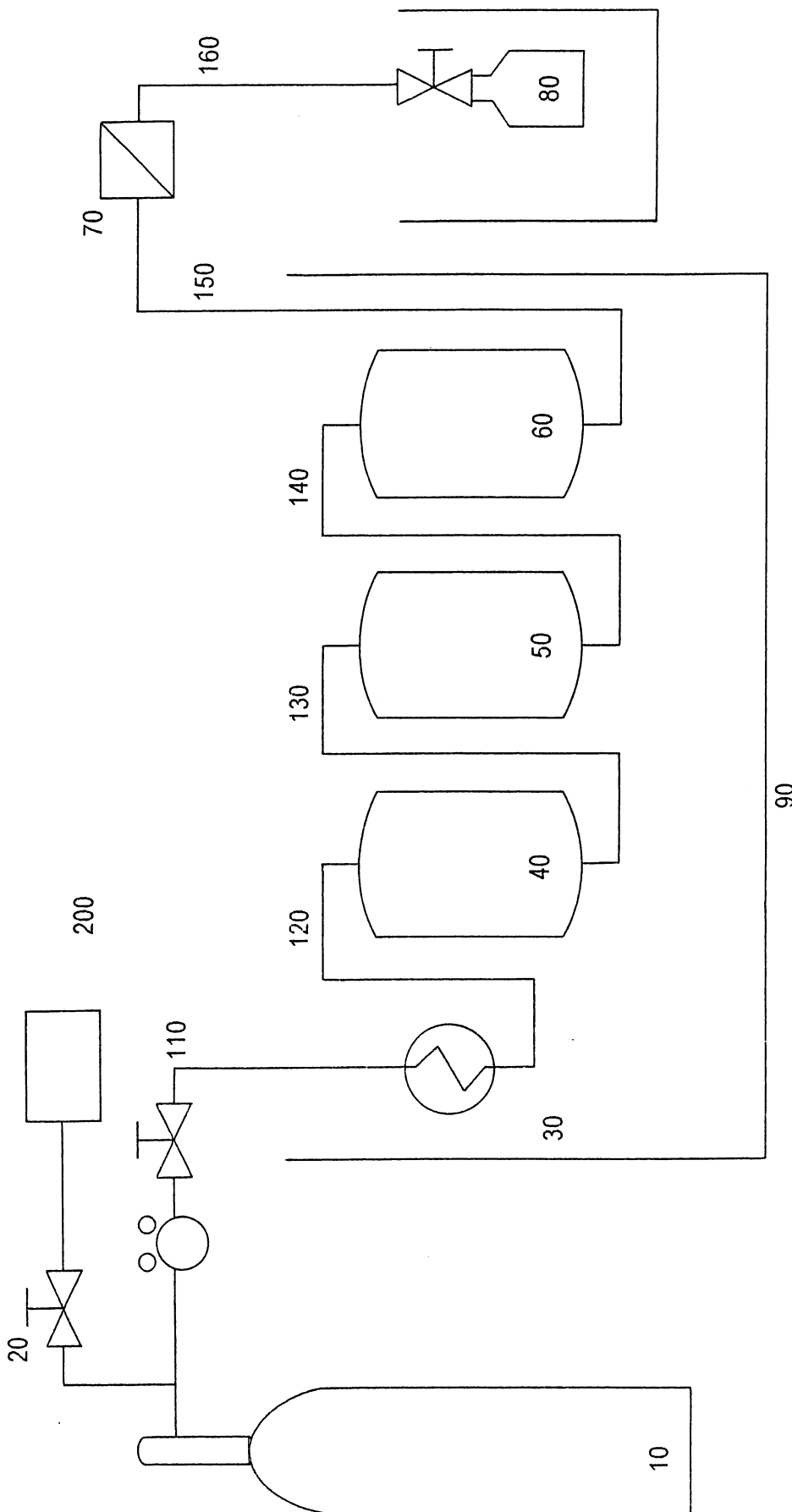


圖 1