

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：96137233

※ 申請日期：96.10.4

※IPC 分類：B01D 53/04 (2006.01)

B01D 53/86 (2006.01)

B01J 20/64 (2006.01)

B01J 20/18 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

含氟化合物氣體之處理方法

Method for treating gas containing fluorine compound

二、申請人：(共 2 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

1. 財團法人工業技術研究院/ INDUSTRIAL TECHNOLOGY
RESEARCH INSTITUTE

2. 成泰科技股份有限公司/ Cherng Tay Co., Ltd.

代表人：(中文/英文)

1. 林信義/ LIN, HSIN-I

2. 黃美鈴/ Huang Mei Ling

住居所或營業所地址：(中文/英文)

1. 新竹縣竹東鎮中興路4段195號/ No. 195, Sec. 4, Chung Hsing Rd.,
Chutung, Hsinchu Taiwan, R. O. C.

2. 台北市南京東路4段171號8樓之1/ 8F-1, No. 171, Sec. 4, Nanking E.
Road, Taipei, Taiwan, R. O. C.

國 籍：(中文/英文)

1. 中華民國 TW

2. 中華民國 TW

三、發明人：(共 4 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 黃建良/ Chien-Liang Hwang
2. 李秋煌/ Lee Chiou-Hwang
3. 盧敏彥/ Man-Yin LO
4. 張美元/ Mei-Yuan CHANG

國 籍：(中文/英文)

1. 中華民國 TW
2. 中華民國 TW
3. 中華民國 TW
4. 中華民國 TW

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實
發生日期為： 年 月 日。

☐ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☐ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☒ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

2007/8/20、96130702

☐ 主張專利法第三十條生物材：

☐ 須寄存生物材者：

國內生物材 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於一種含氟化合物氣體之處理方法，特別有關於一種含氟化合物氣體的吸附置換反應。

【先前技術】

近年來環保意識高漲，為了降低溫室效應，在半導體製程中使用的含氟化合物必須經過處理才可排放至大氣中，一般所使用的含氟化合物例如為全氟碳化合物(perfluorocarbons，簡稱 PFCs)，其為包括 CF_4 、 C_2F_4 、 C_2HF_3 、 C_2F_6 、 C_3F_6 等含有多個氟原子之碳氫化合物的統稱，具有極高之化學穩定性。

現行的含氟化合物處理技術主要有高溫直接分解法、高能離子分解法及觸媒分解法，其中以高溫直接分解法及觸媒分解法最為成熟，而觸媒分解法更具有操作溫度低、分解效率高且安全性高之優點。

觸媒分解法主要有循環水解反應及吸附置換反應兩種方式，水解反應必須在含有水氣之情況下進行反應，PFC 經觸媒反應後會轉化成氫氟酸及二氧化碳，故需加設一濕式洗滌器以去除氫氟酸；而吸附置換反應則是利用化學吸附劑在高溫($400\sim 700^\circ\text{C}$)情況下，使化學吸附劑吸附 PFC 化合物後進行氧和氟的置換反應將 PFC 去除，反應後產生一氧化碳或二氧化碳，不會產生酸性氣體。循環水解具有較高的處理

量及壽命，但設備較為複雜且不易維護；吸附置換的處理量與吸附劑量相關，但相對壽命較短，若處理高濃度 PFC 則需經常更換化學吸附劑。

Guild Associates 公司在美國專利早期公開第 US2002150527 號中描述一種使用 Al_2O_3 為載體，活性成分為 ZrO_2 及 Co_2O_3 的水解型觸媒分解 PFCs，其觸媒活性在 90% 以上。Showa Denko 公司在美國專利第 US6309618 號中描述一種使用 Al_2O_3 及 AlPO_4 為載體，活性成分為 CeO_2 、 La_2O_3 及 CrO_3 的水解型觸媒分解 PFCs，其觸媒活性接近 100% 之轉化率。值得注意的是，在上述之反應條件中均需含有水汽，若進氣組成中不含水汽，則去除效果將大打折扣，轉化率僅為 7.5 %。

Showa Denko KK 公司在美國專利第 6,630,421 B1 號中描述一種吸附置換反應型吸附劑，其為含有氧化鋁與鎂、鈣、鋇或鋇之碳酸鹽的鹼土金屬化合物，可在不含水汽的條件下將氟化物轉化成氧化物而將其去除，優點為設備簡易且反應後不產生氫氟酸，但缺點是使用壽命短，吸附劑更換頻率高。

因此，業界亟需一種用於去除含氟化合物之吸附置換反應型吸附劑，其可以在不含水汽的條件下將氟化物轉化成穩定化合物而將其去除，同時具有較長之觸媒壽命。

【發明內容】

本發明提供一種含氟化合物氣體之處理方法，將含有含氟化合物之氣體接觸活性吸附劑，使含氟化合物被活性吸附劑吸附並與活性吸附劑反應，其中活性吸附劑之組成包括沸石及鹼土金屬化合物，且其中沸石和鹼土金屬化合物之重量比為 1:20 至 4:6。

為了讓本發明之上述目的、特徵、及優點能更明顯易懂，以下配合所附圖式，作詳細說明如下：

【實施方式】

本發明之目的在於開發一種可處理 PFC 之化學吸附劑，而本發明之含氟化合物氣體的處理方法，係利用下述之吸附反應型觸媒作為活性吸附劑進行吸附置換反應，由於該活性吸附劑之比表面積大於 $100\text{m}^2/\text{g}$ ，其進氣條件中不需含有水氣或水氣含量低於 1 重量%，即可使得初始轉化率達到 99% 以上，並具有相當長之壽命。

本發明所提供之去除氣體中含氟化合物的活性吸附劑及處理方法係將一含有含氟化合物的氣體於 $300\sim 800^\circ\text{C}$ 通過由沸石與鹼土金屬化合物所形成之活性吸附劑，氣體中的氟化物將會被活性吸附劑吸附並與其反應，將氟化物轉化成穩定的化合物，例如將 CF_4 轉化成 CO 或 CO_2 ，反應後氟將被活性吸附劑吸附或與活性吸附劑反應生成穩定化合物。

本發明之活性吸附劑的組成包括：沸石及鹼土金屬化合物，且沸石和鹼土金屬化合物之重量比約為 1:20 至 4:6，其中鹼土金屬化合物例如為鎂、鈣、鋇或鋇之碳酸鹽，

沸石之比表面積大於 $400\text{m}^2/\text{g}$ ，沸石之成分可為 SiO_2 和 Al_2O_3 ，且 SiO_2 和 Al_2O_3 之莫耳比為 10:1 至 100:1。本發明之活性吸附劑中沸石與鹼土金屬化合物的比例需在一定範圍內，當沸石成分太低時，無法達到快速分解含氟化合物之效果；當鹼土金屬化合物太低時，則會降低吸附容量。一般而言，在上述活性吸附劑的組成中，沸石約為 4~40 重量百分比，鹼土金屬化合物約為 96~60 重量百分比。

除了沸石與鹼土金屬化合物之外，本發明之顆粒狀活性吸附劑中還可額外選擇性地包括一黏合劑(Binder)以幫助成型，適當的黏合劑在活性吸附劑中的重量比為 0.5%~9%，此處所使用的黏合劑並無特別限制，熟悉此技藝人士可視需要任意選用適當之黏合劑。黏合劑可為有機或無機化合物，且其中有機化合物例如為甲基纖維素、聚乙烯醇(polyvinyl alcohol)、聚碳酸酯樹脂(polycarbonate)或聚丙烯酸(polyacrylic acid)，無機化合物例如為矽溶膠及氧化鋁或其前驅物硝酸鋁、水鋁土(boehmite)、擬薄水鋁土(pseudo boehmite)或三氯化鋁，常用之黏合劑包括，但不限於：矽酸鈉、氧化鋁、甲酸鈉、氫氧化鈉、甲基纖維素、聚乙烯醇等。黏合劑一般約佔該吸附劑 0.4~10 重量%，較佳約為 0.5~3 重量%。

本發明之處理方法可去除的含氟化合物包括全氟碳化物(perfluorocarbons)、氫氟碳化物(hydrofluorocarbons)、 NF_3 或 SF_6 等，含氟化合物在進氣氣體中的濃度可為 0.01~5 莫耳%(mol%)，並且在進氣氣體中氧氣的濃度可為 2~20

莫耳％(mol％)。本發明之處理方法可利用傳統固定床反應系統，將上述之顆粒大小為 0.3~0.8 公分的活性吸附劑取約 72 毫升置入內徑 2 公分的不鏽鋼管中，利用電熱爐加熱並控制進料氣體進入不鏽鋼管的入口溫度約在 300~800℃ 之間，進氣氣體的空間流速約為 437 小時⁻¹，進料氣體總流量約為 525 ml/分鐘，進行吸附容量評估測試。

本發明之處理方法及活性吸附劑特別適用於處理半導體或光電產業之乾蝕刻製程及化學氣相沈積(CVD)設備所排放之含有氟化合物的氣體，此外，本發明之處理方法及活性吸附劑亦並非僅限用於半導體或光電產業，反之，任何含有含氟化合物成分之工業廢氣均可利用本發明之活性吸附劑及處理方法加以處理。同時，由於本發明之處理方法係採用吸附置換反應，因此不像水解反應會產生氫氟酸，故不需加設濕式洗滌器以去除氫氟酸。

以下為本發明之活性吸附劑的製備與處理含氟化合物氣體之實施例，以及傳統的吸附反應型觸媒的製造方法與處理含氟化合物氣體之比較例。

【實施例 1】

活性吸附劑 $\text{CaCO}_3/\text{Y-Zeolite}$ (重量比為 70/30) 的製備

取碳酸鈣(純度 98.6%)140 克加 Y 型沸石 60 克，其中 Y 型沸石之成分包括 SiO_2 和 Al_2O_3 ，且 SiO_2 和 Al_2O_3 的莫耳比為 30:1，充分混合後加入 54 克 1wt % 甲基纖維素及 42 克的水，以混練機將混合物充分攪拌及混練約 20 分鐘，直至混練物呈現麵團狀，再以

擠出成型機將其擠出成長條狀(直徑 0.4 公分)後，在 110℃ 下乾燥 4 小時，再移至高溫爐中以 550℃ 煅燒 4 小時。將燒結後之白色產物粉碎過篩取 0.3~0.8 公分之柱狀物備用。

【實施例 2】

活性吸附劑 $\text{CaCO}_3/\text{ZSM-5-Zeolite}$ (重量比為 70/30) 的製備

取碳酸鈣(純度 98.6%)157.5 克加 ZSM-5 型沸石 67.5 克，其中 ZSM-5 型沸石之成分包括 SiO_2 和 Al_2O_3 ，且 SiO_2 和 Al_2O_3 的莫耳比為 50:1，充分混合後加入 54 克 1wt % 甲基纖維素及 40 克的水，以混練機將混合物充分攪拌及混練約 20 分鐘，直至混練物呈現麵團狀，再以擠出成型機將其擠出成長條狀(直徑 0.4 公分)後，在 110℃ 下乾燥 4 小時，再移至高溫爐中以 550℃ 煅燒 4 小時。將燒結後之白色產物粉碎過篩取 0.3~0.8 公分之柱狀物備用。

【實施例 3】

活性吸附劑 $\text{CaCO}_3/\text{Y-Zeolite}$ (重量比為 76/24) 的製備

取碳酸鈣(純度 98.6%)130 克加入 Y 型沸石 40 克，其中 Y 型沸石之成分包括 SiO_2 和 Al_2O_3 ，且 SiO_2 和 Al_2O_3 的莫耳比為 30:1，充分混合後加入黏結劑(54 克 1wt % 甲基纖維素及擬薄水鋁土(pseudo boehmite) 15 克)和 35 克的水，以混練機將混合物充分攪拌及混練約 20 分鐘，直至混練物呈現麵團狀，

再以擠出成型機將其擠出成長條狀(直徑 0.4 公分)後，在 110℃ 下乾燥 4 小時，再移至高溫爐中以 550℃ 煅燒 4 小時。將燒結後之白色產物粉碎過篩取 0.3~0.8 公分之柱狀物備用。

【實施例 4】

活性吸附劑 CaCO_3 / ZSM-5-Zeolite (重量比為 93/7)的製備

取碳酸鈣(純度 98.6%)170 克加入 ZSM-5 型沸石 12 克，其中 ZSM-5 型沸石之成分包括 SiO_2 和 Al_2O_3 ，且 SiO_2 和 Al_2O_3 的莫耳比為 50:1，充分混合後加入黏結劑(54 克 1wt % 甲基纖維素及擬薄水鋁土(pseudo boehmite) 24.2 克)和 18.5 克的水，以混練機將混合物充分攪拌及混練約 20 分鐘，直至混練物呈現麵團狀，再以擠出成型機將其擠出成長條狀(直徑 0.4 公分)後，在 110℃ 下乾燥 4 小時，再移至高溫爐中以 550℃ 煅燒 4 小時。將燒結後之白色產物粉碎過篩取 0.3~0.8 公分之柱狀物備用。

【比較例 1】

活性吸附劑 CaCO_3 / Kaolin (70/30)的製備

取碳酸鈣 140 克加上高嶺土(kaolin)(Showa Chemicals Inc.， SiO_2 含量 72.10%， Al_2O_3 含量 19.57%)60 克，充分混合後加入 54 克 1wt % 甲基纖維素及 40 克水，以混練機將混合物充分攪拌及混練約 20 分鐘，直至混練物呈現麵團狀，再以擠出成型機將其擠出成長條狀(直徑 0.4 公分)

後，在 110℃ 下乾燥 4 小時，再移至高溫爐中以 550℃ 煅燒 4 小時。將燒結後之灰白色產物粉碎過篩取 0.3~0.8 公分之柱狀物備用。

實施例與比較例之觸媒分解 PFC 的能力測試

利用傳統固定床反應系統，測試上述實施例與比較例之觸媒分解全氟碳化物(PFC)的分解能力。分別取 72 毫升比較例 1 及實施例 1、2、3 及 4 合成之顆粒狀觸媒，置入內徑 2 公分之不鏽鋼管中，再利用電熱爐加熱並控制進料氣體進入不鏽鋼管的入口溫度，進料氣體條件為：

1.SF₆ 之濃度為 3000 ppm，氧濃度為 5mol%，其它為氮氣。

2.反應溫度為 650℃。

3.進料氣體空間流速為 437 小時⁻¹，進料氣體總流量約為 525ml/分鐘。

其中，進料氣體中不含水氣。

比較例 1 及實施例 1、2、3 及 4 合成之顆粒狀觸媒對於全氟碳化物(PFC)的去除率與反應時間的曲線圖如第 1 圖所示。

上述之觸媒分解全氟碳化物(PFC)的分解能力如下表 1 所列：

表 1 活性吸附劑分解 PFC 的效果

觸媒	初始去除率(%)	去除率達 86% 之時間(小時)
比較例 1	>99	0.1
實施例 1	>99	18
實施例 2	>99	19
實施例 3	>99	24
實施例 4	>99	29

由表 1 的結果可得知，比較例 1 中使用由高嶺土和碳酸鈣所構成之活性吸附劑對於 PFCs 之處理壽命短，幾乎無法有效處理 PFCs 氣體。由於高嶺土是由不同比例之 SiO_2 及 Al_2O_3 混合而成之混合物，不像沸石具有特殊結構可將 PFCs 加以吸附分解。而本發明實施例 1、2、3 及 4 為含有不同種類沸石的活性吸附劑，其初始去除率與比較例 1 相當，且其去除率降至 86% 的時間則更為延長，顯示本發明含有沸石成分之活性吸附劑具有相當高之初始去除率及處理壽命，因此可降低吸附劑的更換頻率。

雖然本發明已揭露較佳實施例如上，然其並非用以限定本發明，任何熟悉此項技藝者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可做些許更動與潤飾，因此本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定為準。

【圖式簡單說明】

第 1 圖為實施例 1、2、3 及 4 與比較例 1 之去除率與反應時間的曲線圖。

【主要元件符號說明】

無。

五、中文發明摘要：

本發明提供一種含氟化合物氣體之處理方法，將含有含氟化合物之氣體接觸活性吸附劑，使含氟化合物被活性吸附劑吸附並與活性吸附劑反應，其中活性吸附劑包括沸石與鹼土金屬化合物。

六、英文發明摘要：

A method for treating a gas containing a fluorine compound. The fluorine-compound-containing gas is contacted with a reactive adsorbent such that the fluorine compound thereof is adsorbed to the reactive adsorbent. The reactive adsorbent comprises zeolite and alkaline earth metal compound.

十、申請專利範圍：

1.一種含氟化合物氣體之處理方法，包括：

將一含有含氟化合物之氣體接觸一活性吸附劑，使該含氟化合物被該活性吸附劑吸附並與該活性吸附劑反應，

其中該活性吸附劑之組成包括：

沸石以及鹼土金屬化合物，且其中沸石和鹼土金屬化合物之重量比為 1:20 至 4:6。

2.如申請專利範圍第 1 項所述之含氟化合物氣體之處理方法，其中鹼土金屬化合物包括鎂、鈣、鋇或鋇之碳酸鹽。

3.如申請專利範圍第 1 項所述之含氟化合物氣體之處理方法，其中沸石之比表面積大於 $400\text{m}^2/\text{g}$ 。

4.如申請專利範圍第 1 項所述之含氟化合物氣體之處理方法，其中沸石之成分包括 SiO_2 和 Al_2O_3 ，且 SiO_2 和 Al_2O_3 之莫耳比為 10:1 至 100:1。

5.如申請專利範圍第 1 項所述之含氟化合物氣體之處理方法，其中該活性吸附劑之組成更包括一黏合劑，且黏合劑在活性吸附劑中的重量比為 0.5%~9%。

6.如申請專利範圍第 5 項所述之含氟化合物氣體之處理方法，其中該黏合劑包括有機或無機化合物，且該有機化合物包括甲基纖維素、聚乙烯醇(polyvinyl alcohol)、聚碳酸酯樹脂(polycarbonate)或聚丙烯酸(polyacrylic acid)，該無機化合物包括矽溶膠及氧化鋁或其前驅物硝酸鋁、水鋁土(boehmite)、擬薄水鋁土(pseudo boehmite)或三氯化鋁。

7.如申請專利範圍第 1 項所述之含氟化合物氣體之處理方法，其中該氣體中的含水量不超過 1 重量％。

8.如申請專利範圍第 1 項所述之含氟化合物氣體之處理方法，其中該活性吸附劑之比表面積大於 $100\text{m}^2/\text{g}$ 。

9.如申請專利範圍第 1 項所述之含氟化合物氣體之處理方法，其中該含氟化合物包括全氟碳化物(perfluorocarbons)、氫氟碳化物(hydrofluorocarbons)、 NF_3 或 SF_6 。

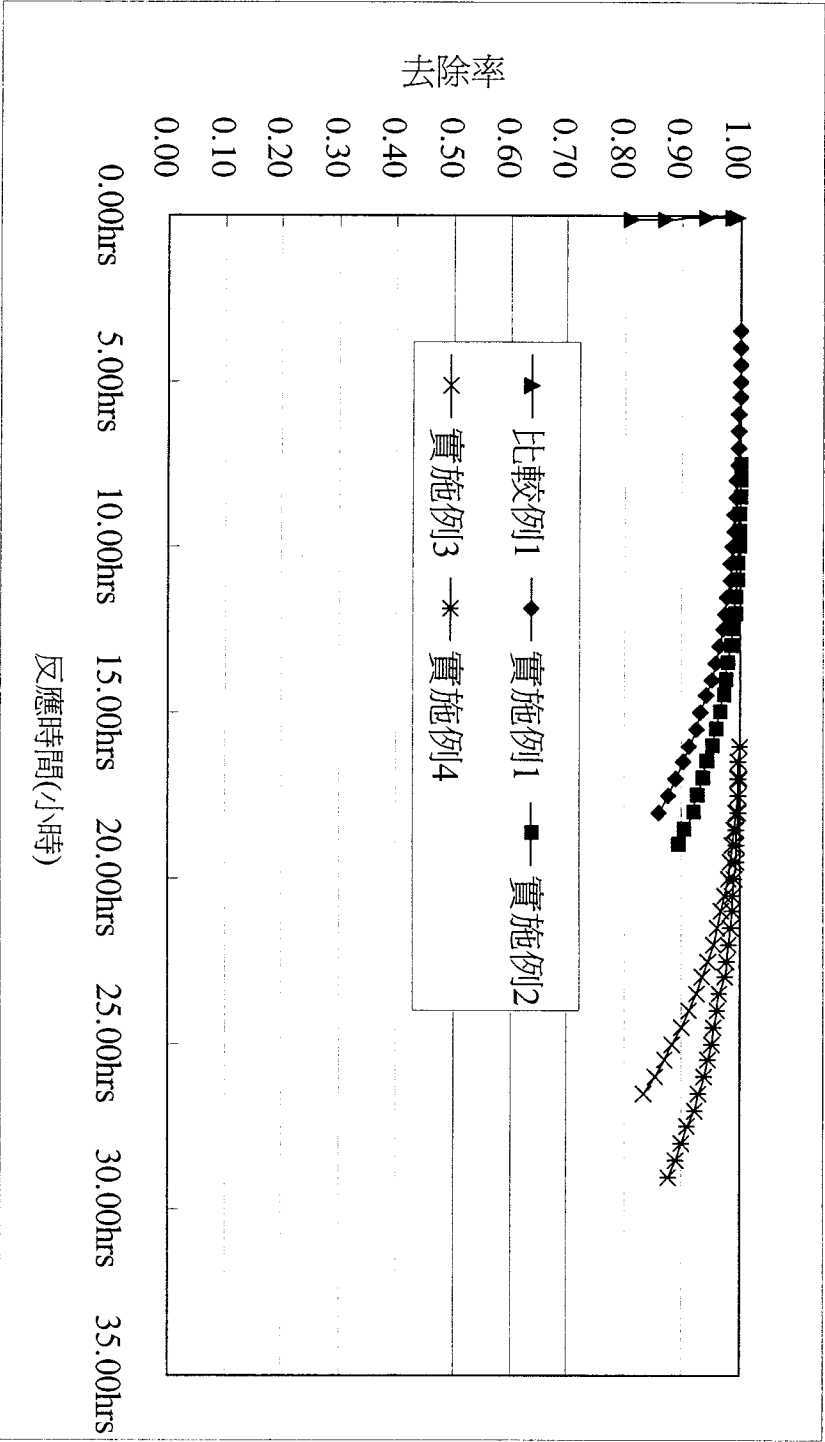
10.如申請專利範圍第 1 項所述之含氟化合物氣體之處理方法，其中該氣體中含氧的比例為 2～20 莫耳％。

11.如申請專利範圍第 1 項所述之含氟化合物氣體之處理方法，其中該氣體中含氟化合物的比例為 0.01～5 莫耳％。

12.如申請專利範圍第 1 項所述之含氟化合物氣體之處理方法，其中該含氟化合物與該活性吸附劑的反應為一吸附置換反應。

13.如申請專利範圍第 1 項所述之含氟化合物氣體之處理方法，其中該吸附置換反應的初始轉化率高於 99％。

14.如申請專利範圍第 13 項所述之含氟化合物氣體之處理方法，其中該吸附置換反應的反應溫度為 $300\sim 800^\circ\text{C}$ 。



第 1 圖

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無。

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。