

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：

97129724 (由92133152分割)

※ 申請日期：92年11月26日

※IPC 分類：F17C 11/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

B01D 53/04 (2006.01)

具有單塊碳吸附劑之氣體儲存及配送系統

GAS STORAGE AND DISPENSING SYSTEM WITH MONOLITHIC
CARBON ADSORBENT

二、申請人：(共1人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商·尖端科技材料股份有限公司

ADVANCED TECHNOLOGY MATERIALS, INC.

代表人：(中文/英文)

雪瑞達辛西雅 L

SHEREDA, CYNTHIA L.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國康乃迪克州丹布里市商業大道7號

7 Commerce Drive, Danbury, CT 06810-4169, U.S.A.

國籍：(中文/英文)

美國/USA

三、發明人：(共1人)

姓名：(中文/英文)

唐諾卡路瑟斯/J. DONALD CARRUTHERS

國籍：(中文/英文)

美國/USA

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：

美國；2002 年 12 月 10 日；10/315,635

☐ 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】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

一種流體儲存及配送裝置，包括一具有內部體積之流體儲存及配送容器，其中該內部體積包含將流體吸附滯留於其上，且流體可自其脫附以自容器配送之物理吸附劑，及連結至容器，以自容器配送脫附流體之配送組件。物理吸附劑包括單塊碳物理吸附劑，其特徵在於以下特徵之至少一者：(a)在 25°C 及 650 托爾 (torr) 壓力下對砷氣體測量為每公升吸附劑大於 400 克砷之填充密度；(b)吸附劑之整體孔隙度的至少 30%，包括尺寸在自約 0.3 至約 0.72 奈米之範圍內之狹縫形孔隙，及整體孔隙度之至少 20% 包括直徑 <2 奈米之微孔隙；及 (c)在低於 1000°C 之溫度下經由熱解及非必需之活化形成，且具有每立方公分自約 0.80 至約 2.0 克之體密度 (bulk density)。

六、英文發明摘要：

A fluid storage and dispensing apparatus, including a fluid storage and dispensing vessel having an interior volume, in which the interior volume contains a physical adsorbent sorptively retaining a fluid thereon and from which the fluid is desorbable for dispensing from the vessel, and a dispensing assembly coupled to the vessel for dispensing desorbed fluid from the vessel. The physical adsorbent includes a monolithic carbon physical adsorbent that is characterized by at least one of the following characteristics: (a) fill density measured for arsine gas at 25°C and pressure of 650 torr that is greater than 400 grams arsine per liter of adsorbent; (b) at least 30% of overall porosity of the adsorbent including slit-shaped pores having a size in a range of from about 0.3 to about 0.72 nanometer, and at least 20% of the overall porosity including micropores of diameter <2 nanometers; and (c) having been formed by pyrolysis and optional activation, at temperature (s) below 1000°C, and having a bulk density of from about 0.80 to about 2.0 grams per cubic centimeter.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (3) 圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

200	儲存及配送系統	204	儲存及配送容器
205	單塊吸附劑本體	206	閥頭
208	主動引動器	210	聯結器
212	配送導管	214	壓力轉換器
216	惰性沖洗單元	220	質量流量控制器
222	過濾器	224	聯結器

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

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明大致係關於氣體儲存及配送系統，及尤其係關於利用單塊碳吸附劑作為氣體儲存介質之此種類型的系統。

【先前技術】

Tom 等人之美國專利 5,518,528 中所揭示之以物理吸附劑為基礎之氣體儲存及配送系統係完全改變在半導體工業中之有害氣體的輸送、供給及使用。此系統包括容納對儲存於容器中及自其中選擇性配送之氣體具有吸附親和力之物理吸附劑介質，諸如分子篩或活性碳之容器。相對於容納在「游離」（未吸附）狀態之相當量之氣體，該氣體之相對的空（指吸附劑）容器在減壓下以在吸附劑介質上之吸附狀態收容於容器中。

藉由此種減壓儲存，由於相對於習知之高壓氣體儲存鋼瓶，任何洩漏導致氣體逸入至周遭環境中之速率係非常低，因而氣體儲存及配送操作之安全性可實質上地獲得改良。此外，由於減壓降低在系統組件諸如閥、流量控制器、聯結器、接頭等等上之應力及磨損，因而以吸附劑為基礎之系統之低壓操作使此種氣體洩漏事件的可能性較低。

在此種以吸附劑為基礎之氣體儲存及配送系統中，物理吸附劑介質之工作容量係為操作限制。工作容量係可儲存（「負載」）於吸附劑介質上，及自此種吸附劑介質脫附移除供使用之氣體量。工作容量係含吸附劑介質之氣體儲存容器中之氣體之儲存壓力、及脫附氣體之配送條件（例如，

當使用壓差於達成脫附時為脫附氣體之配送壓力，及當使用氣體之熱脫附作為配送形式時為各別儲存及配送條件之溫度值)、及吸附劑介質本身之類型和特性(例如，包括諸如吸附劑介質大小、形狀、孔隙度、孔隙大小分佈、及內部孔隙通道之曲折之參數)之函數。

技藝中仍持續尋求以物理吸附劑為基礎之氣體儲存及配送系統之工作容量的改良。

【發明內容】

本發明係關於以物理吸附劑為基礎之氣體儲存及配送系統，及關於改良工作容量之此種類型的系統。

在一態樣中，本發明係關於一種流體儲存及配送裝置，其包括一具有內部體積之流體儲存及配送容器，其中內部體積包含將流體吸附滯留於其上，且流體可自其脫附以自容器配送之物理吸附劑，及連結至容器，以自容器配送脫附流體之配送組件，其中物理吸附劑包括單塊碳物理吸附劑，其特徵在於以下特徵之至少一者：

(a)在 25℃ 及 650 托爾(torr)壓力下對肺氣體測量為每公升吸附劑大於 400 克肺之填充密度；

(b)該吸附劑之整體孔隙度的至少 30%，包括尺寸在自約 0.3 至約 0.72 奈米之範圍內之狹縫形孔隙，及整體孔隙度之至少 20%包括直徑 <2 奈米之微孔隙；及

(c)在低於 1000℃ 之溫度下經由熱解及非必需之活化形成，且具有每立方公分自約 0.80 至約 2.0 克之體密度(bulk density)。

本發明之另一態樣係關於一種形成使用於氣體儲存及配送系統中之單塊吸附劑之方法，該方法包括：將可熱解材料成型成單塊形狀；及將可熱解材料在熱解條件下熱解，而產生特徵在於以下特徵之至少一者之單塊吸附劑：

(a)在 25°C 及 650 托爾壓力下對肺氣體測量為每公升吸附劑大於 400 克肺之填充密度；

(b)該吸附劑之整體孔隙度的至少 30%，包括尺寸在自約 0.3 至約 0.72 奈米之範圍內之狹縫形孔隙，及整體孔隙度之至少 20% 包括直徑 < 2 奈米之微孔隙；及

(c)每立方公分自約 0.80 至約 2.0 克之體密度，其中前述之熱解條件包括低於 1000°C 之溫度。

本發明之再一態樣係關於一種儲存及配送氣體之方法，包括：製造氣體儲存及配送容器；將對該氣體具吸附親和力之物理吸附劑設置於容器中；將該氣體裝填至該容器，以吸附於物理吸附劑上；利用包含可引動閥之閥頭密封容器，以封住物理吸附劑及吸附氣體，及使其與容器之外部環境隔離；使吸附氣體自物理吸附劑脫附，及引動閥頭中之可引動閥，以使氣體自容器流經可引動閥，而進行氣體配送，其中物理吸附劑之特徵在於以下特徵之至少一者：

(a)在 25°C 及 650 托爾壓力下對肺氣體測量為每公升吸附劑大於 400 克肺之填充密度；

(b)該吸附劑之整體孔隙度的至少 30%，包括尺寸在自約 0.3 至約 0.72 奈米之範圍內之狹縫形孔隙，及整體孔隙度

之至少 20% 包括直徑 < 2 奈米之微孔隙；及

(c) 每立方公分自約 0.80 至約 2.0 克之體密度，其中該熱解條件包括低於 1000°C 之溫度。

本發明之其他態樣、特徵及具體例將可由隨後之揭示內容及隨附之申請專利範圍而更加明白。

【實施方式】

本發明係基於發現可利用其中具有單塊碳吸附劑材料之流體儲存及配送容器製造以物理吸附劑為基礎之流體儲存及配送裝置而完成，其有關於在吸附劑上吸附及脫附之氣體之性質及程度，容器中之物理吸附劑介質所可達到之填充密度，及包括此種容器之流體儲存及配送裝置對於半導體製造操作之效用之驚人且在意料之外的優點。

本發明因此於技藝中獲致較諸如說明於 Tom 等人之美國專利第 5,518,528 號中之類型之以吸附劑為基礎之氣體儲存及配送系統（其迄今為止使用呈微細分割形態之物理吸附劑介質，諸如所謂的珠粒活性碳）的實質進步。根據本發明，當活性碳並非以珠粒或顆粒形態，而係以特定特性之單塊形態提供時，氣體儲存及配送系統之工作容量可顯著地獲得改良。

可經由使用單塊形態活性碳所達到之相對於先前技藝中所使用之微細分割形態的改良程度係高度地在意料之外，且當氣體儲存及配送容器係為配合吸附劑單塊之形狀時，其可再獲得更驚人的改良。

舉例來說，當容器係為與於 2002 年 12 月以 Dennis

Brestovansky、Michael J. Wodjenski、Jose I. Arno 及 J.D. Carruthers 之名義提出申請之共同提出申請之美國專利申請案第_[ATMI-566]號，「長方體形流體儲存及配送系統(Rectangular Parallelepiped Fluid Storage and Dispensing System)」之揭示內容一致之較佳的立方體或其他長方體形狀時，使用形狀可配合之單塊可使以物理吸附劑為基礎之氣體儲存及配送系統之工作容量相對於使用經填裝珠粒活性碳之相同「足跡(footprint)」及容器內部體積之氣體儲存鋼瓶之先前技藝系統提高至少 85%。

經由說明本發明之單塊物理吸附劑於以物理吸附劑為基礎之流體儲存及配送裝置中之長方體構形容器中較佳填裝之意料外之優點的背景，將長方體構形使用於以物理吸附劑為基礎之流體儲存及配送系統之一開始的考量由於下列因素而似乎相當不利：(i)長方體容器具有六個面，如容器之各面為個別物件，則將需製作 12 個熔接線(相對地，可自管狀捲繞鋼原料形成沒有接縫的圓柱形容器)；(ii)與(i)一致地，預期矩形構形容器之製造成本實質上將較相對的圓柱形容器高；(iii)長方體構形包括在相鄰垂直取向壁之接面的「尖銳」角落，其提供在接線處形成空隙的可能，其中吸附劑床將不會相對於相對的圓柱形體容器(其沒有此種角落，反之其係包圍容器之內部體積中之物理吸附劑材料床的最小截面積形狀)「填充」於角落；及(iv)兩垂直壁彼此的相交產生相對於「無接縫」圓柱形容器易受作用於上之壓力或力破壞之接點。

然而，經測定長方體構形產生在鄰接於相鄰壁交點之接縫，係具有較不緊密填充之吸附劑床區域的容器，但其並非缺點，此種較低密度之吸附劑床區域，事實上由於可使間隙的脫附或未吸附氣體流出吸附劑床之整體體積有較高的氣體流動傳導路徑而有利。

此外，確切而言由於圓柱形容器係最小截面積的構形，其具有包圍壁面積之最小周圍程度，因而對圓柱形容器之壁所「呈現」的吸附劑量為最大。反過來思考，包圍（鄰接於）截面中之吸附劑床之壁的周邊範圍在長方體構形中較在圓柱形容器中為大。由於包圍吸附劑床之壁表面為非吸附性，且其在矩形構形容器中在吸附劑床之外圍較於圓柱形容器中成比例地較高，因而長方體構形可使較自相對尺寸之圓柱形容器大之體積之氣體自容器離開。結果，在壁區域之脫附氣體於其之自吸附劑介質之起始脫附釋放後，將較在吸附劑床內部部分中之脫附氣體不易再被吸附。

基於此等理由，長方體容器構形對於容納本發明之單塊形態之物理吸附劑具有特殊之效用。

此處所使用之「單塊」係指吸附劑介質係為單一或塊狀的形態，例如，呈塊、磚、碟、鑲嵌物(boules)等等之形態，其係對比於一般利用於包括大量習知之微細分割形態，諸如珠粒、顆粒、細粒、圓球等等床形態中之此種珠粒、顆粒、細粒、圓球等等。因此，在大量微細分割物理吸附劑元件之床形態中，活性吸附劑之空隙體積的特性主要為間隙或顆粒間，其係根據吸附劑顆粒之尺寸、形狀及

填裝密度而異。相對地，在單塊形態中，活性吸附劑之空隙體積係為吸附劑材料之本質之孔隙度及可能係在其之加工過程中形成於整體吸附劑本體中之空隙的形態。

本發明之一態樣係關於一種流體儲存及配送裝置，其包括一具有內部體積之流體儲存及配送容器，其中內部體積包含將流體吸附滯留於其上，且流體可自其脫附以自容器配送之物理吸附劑，及連結至容器，以自容器配送脫附流體之配送組件，其中物理吸附劑包括單塊碳物理吸附劑，其特徵在於以下特徵之至少一者：

(a)在 25°C 及 650 托爾壓力下對氫氣體測量為每公升吸附劑大於 400 克氫之填充密度；

(b)該吸附劑之整體孔隙度的至少 30%，包括尺寸在自約 0.3 至約 0.72 奈米之範圍內之狹縫形孔隙，及整體孔隙度之至少 20% 包括直徑 < 2 奈米之微孔隙；及

(c)在低於 1000°C 之溫度下經由熱解及非必需之活化形成，且具有每立方公分自約 0.80 至約 2.0 克之體密度。

單塊吸附劑可為單一單塊吸附劑物件或多數單塊吸附劑物件之形態。吸附劑可經適當成形成配合於其所設置之容器之內部體積，及其以佔據容器之內部體積之至少 60%，例如，此內部體積之 75 至 95% 較佳。雖然本發明就將單塊吸附劑容納於較佳之長方體形容器中而更完整論述於下，但當明瞭本發明並不因此受限，而係可利用其他的容器形狀及構形，例如，圓柱形容器、桶形容器、截頂圓錐形容器等等。

單塊吸附劑可經形成為有機樹脂之熱解產物，及更一般而言，其可自任何適當的可熱解材料，諸如，比方說，聚偏二氯乙烯、酚-甲醛樹脂、聚呋喃甲醇、椰子殼、花生殼、桃子核、橄欖核、聚丙烯腈、及聚丙烯醯胺形成。吸附劑可於將要儲存流體供後續配送用之流體儲存及配送容器中，即於原位形成，或可先形成吸附劑，然後再將其引入至流體儲存及配送容器中。在一具體例中，吸附劑具有其孔隙中之孔隙度之至少 20% 具低於 2 奈米之直徑。

吸附劑可以多數聚集構成吸附劑物質之單塊吸附劑物件提供於流體儲存及配送容器中。在此種多數單塊物件之配置中，多數個別單塊吸附劑物件之各者可具有在容器內部體積之高度之 0.3 及 1.0 倍之間的長度，及在容器之矩形截面積之 0.1 及 0.5 倍之間的截面積。多數個別單塊物件之各者可具有長方體形狀或圓柱形或其他適當的形狀。在流體儲存及配送容器之內部體積中，個別的單塊物件可橫向及／或縱向緊靠，而與相鄰的單塊元件表面接觸。在一具體例中，多數個別單塊物件之各者具有自約 2 至約 20，例如，在自約 4 至約 15 之範圍內之長度對截面尺寸比 L/D ，其中 L 係單塊碳吸附劑物件之長度或主軸尺寸，及 D 係橫向或次軸尺寸。在另一具體例中，單塊吸附劑物件可具有高度對直徑比 H/D 係自約 0.10 至約 0.80 之碟形。

吸附滯留於吸附劑上，及於適當脫附條件下脫附以進行流體配送之流體儲存及配送容器中之流體可為任何適當類型之流體，例如，具有在半導體製造中之效用之流體，諸

101年8月30日修(更)正替換頁

如氫化物、鹵化物及有機金屬氣態試劑，例如，矽烷、鋳烷、肼、膦、光氣、二硼烷、鋳烷、氮、腈、硫化氫、硒化氫、碲化氫、一氧化二氮、氟化氫、環氧乙烷、氟化氫化物、鹵化物（氯、溴、氟及碘）化合物及有機金屬化合物。

容器中之流體可儲存於任何適當的大氣壓力、低於大氣壓力或超過大氣壓力下，例如，低於 2500 托爾之壓力，諸如在自約 20 托爾至約 1200 托爾之範圍內，或對供離子植入或其他低於大氣壓力應用之氣體之低於大氣壓力供給在自約 20 托爾至約 750 托爾之範圍內之壓力。

容納其上經吸附流體之吸附劑的容器可由任何適當的容器構造材料，諸如金屬（例如，鋼、不銹鋼、鋁、銅、黃銅、青銅及其合金）、玻璃、陶瓷、玻化材料、聚合物、及複合材料形成。

容器可為適合於特定流體儲存及配送應用之任何適當的形狀及尺寸。例如，容器可為具方形截面之細長垂直豎立形態之長方體形狀，或容器可為具圓形截面之圓柱形，或任何其他適當的形狀、尺寸及形態。

在一具體例中，本發明在界定一封閉內部體積，且具有與使氣體自容器選擇性排出之氣體配送組件連結之口的長方體容器中利用單塊形態之物理吸附劑。本發明之單塊形態之吸附劑介質提供使吸附質氣體以期望量吸附滯留的足夠容量，氣體在脫附條件下之良好的脫附釋放，及具良好底部(heels)行為之良好的工作容量（即起始吸附氣體之高

的脫附程度)，且對相關氣體具有適當的吸附親和力，以致在將氣體儲存於其中之過程中於容器之內部體積中維持低氣體壓力。

根據本發明之物理吸附劑可為任何適當的單塊形態，例如，塊、磚、鑲嵌物之形態或大小與流體儲存及配送容器相稱之類似的吸附劑材料形態，以致容器包含一個或少數，例如，低於 75 個，以低於 20 個更佳之個別的單塊物件。在再一較佳態樣中，容器包含不多於 8 個此種個別的單塊物件，不多於 4 個此種物件再更佳，及容器包含單一的單塊物理吸附劑物件最佳。

配置於流體儲存及配送容器中之單塊物件提供尺寸及形狀配合於流體儲存及配送容器之內部體積，以致單塊物件之吸附劑物質佔據容器內部體積之至少 60% 較佳，以在此種容器之內部體積之自約 75% 至約 95% 之範圍內較佳的聚集吸附劑物質。

如以單一的單塊吸附劑物件提供，則吸附劑介質可對此種用途在容器中於原位形成，例如，經由使呈液態或其他可流動形態之有機樹脂熱解，在於容器中將其熱解之前，將其於容器中填充至期望程度。

或者，如以多個單塊物件之形態提供，則此種物件之各者可具有在容器內部體積之高度之 0.3 及 1.0 倍之間的長度，及在容器之矩形截面積之 0.1 及 0.5 倍之間的截面積。當容器為長方體形狀時，各單塊元件可具有長方體形狀，以使容器內部體積之體積利用率最大化，其中各單塊元件

可橫向及／或縱向緊靠，而與容器內部體積中之相鄰的單塊元件表面接觸。或者，在一些情況中，可能希望吸附劑單塊元件係為實心圓柱之形態，其中各別的圓柱形元件係經裝入至內部體積中，使其沿其之面對側面彼此相切緊靠，及至少在其之圓形截面端面彼此面對面地部分接觸緊靠。除立方體或其他長方體形狀外之形狀的流體儲存及配送容器中，可相對地形成配合容器內部體積之形狀的單塊吸附劑物件。舉例來說，流體儲存及配送容器可為圓柱形狀，而其中之單塊吸附劑物件包括吸附劑之碟形本體的垂直堆疊，其各具有使其之周邊順應於容器形狀，與容器之面對內壁表面緊鄰的直徑。

由於物理吸附劑材料一般係以其可供吸附滯留工作氣體（吸附質）用之表面積分類，因此具其之高表面對體積比之顆粒形態一直被視為優於具較低視表面對體積比之整體形態諸如塊及磚（即單塊形態），因而伴隨使用單塊形態之活性炭而來之較諸先前技藝之微細分割顆粒形態的改良程度係在意料之外。因此，直覺上將會預期單塊形態之吸附劑將係具降低吸附容量及工作容量之低效率形態。

然而，經發現可形成具有與相對之珠粒碳類似之微孔隙體積，但具實質上較高之密度，例如，在較相對之珠粒碳之密實密度高自約 25% 至約 80% 之範圍內之密度的碳單塊，且當將此種高密度單塊使用於以物理吸附劑為基礎之氣體儲存及配送系統中時，其可相較於珠粒碳之床而提供每單位體積之吸附劑所吸附之氣體質量的驚人改良。

有用於本發明之廣義實行的碳單塊包括粗磚、塊及錠形態作為整體形態，其以具有三維(x, y, z)特性較佳，其中各此種尺寸係大於 1.5 公分，及以大於 2 公分較佳。舉例來說，碳單塊可為由聚合木炭諸如聚偏二氯乙烯(PVDC)或其他適當聚合物所製得之單塊煤磚的形態，其具有高體密度(將空隙測量在內)，例如，在每立方公分自約 0.80 至約 2.0 克左右，具高工作容量(高微孔隙度及低底部)及夠低而可確保容易及快速之吸附及脫附之孔隙曲折。

在一具體例中，本發明之單塊碳吸附劑包括在活性碳上之摻雜劑，以使吸附質流體在長期儲存過程中之分解減至最小。可有用於本發明之廣義實行之摻雜劑的說明例為硼酸(H_3BO_3)、四硼酸鈉($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$)、矽酸鈉(Na_2SiO_3)及磷酸氫二鈉(Na_2HPO_4)。

在另一態樣中之單塊碳吸附劑物件可具有自約 2 至約 20，及自約 4 至約 15 更佳之長度對截面尺寸比 L/D ，其中 L 係單塊碳吸附劑物件之長度或主軸尺寸，及 D 係橫向或次軸尺寸。在一特定具體例中，單塊碳吸附劑係以高度大約 6 英吋之 1 英吋 $\times$ 1 英吋方形截面 PVDC 木炭單塊煤磚的形態提供。

一較佳的單塊碳吸附劑包括 Saran A、Saran MC-10S 或 Saran XPR-1367-D-01452-050 PVDC 均聚物或共聚物之熱解產物，由於超微孔隙性碳具有高比例之小尺寸，例如，在自約 0.3 至約 0.75 奈米之範圍內之狹縫形孔隙。

當單塊碳吸附劑具有直徑低於約 2 奈米之孔隙時，單塊

碳吸附劑可在高於其之臨界溫度吸附氣體，例如，三氟化硼，至與吸附劑材料之微孔隙體積成比例的程度。供此種用途用之較佳的單塊碳吸附劑材料具有高比例之孔隙，例如，至少 50% 之孔隙度，在小微孔隙，例如，超微孔隙之大小範圍內。此效應可經由參照圖 5 而得見，其係

(i) Kureha 珠粒活性碳(以實心菱形記號標示之數據點)及
(ii) 由聚偏二氯乙烯聚合物(Saran A, Dow Chemical Co.)
形成之碳(以實心方形記號標示之數據點)之每公升碳所吸附之三氟化硼(BF_3)之以克為單位之重量成以托爾為單位之壓力值之函數的圖。

雖然微孔隙體積係選擇使用於本發明之單塊碳吸附劑系統中之碳的重要標準，且希望使微孔隙體積最大化，但以每公升吸附劑之體積的基準適當地比較儲存於固定體積容器中之氣體。在此種情況中，吸附劑填充密度變得極度重要。為此，單塊碳可消除其所使用之流體儲存及配送容器中之空隙體積。

在一較佳具體例中，根據本發明之流體儲存及配送容器中之空隙體積不超過容器之總內部體積之約 40%，及儘可能地低更佳。希望單塊碳吸附劑之填充密度儘可能地高，其具有以每單位體積吸附劑之體積為基準之最大微孔隙體積，且有高比例之孔隙體積係為超微孔隙。微孔隙之構形亦重要，希望孔隙係狹縫形狀以提供高吸附值，但不會過小，以致狹縫構形會干擾在脫附條件下之氣體的容易釋放，例如，在 40 托爾左右之壓力值下之脫附。

在碳活化形成活性碳之期間，孔隙在非氧化氣體諸如氮之存在下在高溫下加寬，隨後再暴露至氧化氣體諸如氧或蒸氣短期間，然後再於非氧化大氣中冷卻。在此種活化中，由於高度的燒盡(burn-off)會導致孔隙之加寬，而提高微孔隙體積及伴隨顆粒密度之下降，因而要小心控制材料之燒盡程度。

本發明之單塊碳吸附劑可以任何適當的方式適當地形成。在一具體例中，單塊碳係自聚合材料諸如購自 The Dow Chemical Company(Midland, MI)之 Saran A 或 Saran MC-10S 聚合物之聚偏二氯乙烯聚合物，在適當的壓力，例如，在自約每平方英吋 10 仟磅至約每平方英吋 20 仟磅之範圍內之壓力下壓力成型，然後再於氮氣流中在自約 600℃ 至約 900℃，例如，在約 700℃ 左右之溫度下熱解而形成。此方法產生具大大增加之填充密度(即每公升碳所吸附之例如，以克為單位之氣體重量)的碳吸附劑材料，如示於圖 1 及 2 之圖中。

本發明之單塊碳吸附劑顯著不同於利用微細分割顆粒，諸如具 0.1-1.0 公分之顆粒直徑，及更典型為 0.25-2.0 毫米之顆粒直徑之珠粒活性碳，或在整體微孔隙性碳材料之情況中(參見 2002 年 2 月 21 日公告之 Wojtowicz 等人之美國專利申請案公告 US2002/0020292 A1)，利用高溫，例如，>1000℃ 及以 >1100℃ 較佳，於引發高石墨化程度，並結合包括經進行多達 76 次之重複化學吸附／脫附步驟之活化(參見 Quinn 等人之美國專利 5,071,820)於獲致適當

第 97129124 號專利案 101.8.30、修正頁

的微孔隙體積、表面積及每單位體積之碳吸附劑之微孔隙體積(其係製得供高壓氣體儲存應用用之適當吸附劑材料之耗時且昂貴的方法)的先前技藝實務(Wojtowicz 等人之美國專利申請案公告 US2002/0020292 A1 揭示吸附質氣體之最佳的儲存容量需將氣體「在自約 500 psi 至約 3500 psi 之範圍內之壓力下引入至儲存容器中」, 第 2 頁, 段落 [0013], 最後一句)。

相對於此等先前技藝之方法, 本發明之單塊碳吸附劑係由適當的聚合材料, 例如, 選自聚偏二氯乙烯、酚-甲醛樹脂、聚吡喃甲醇、椰子殼、花生殼、桃子核、橄欖核、聚丙烯腈、聚丙烯醯胺等等之聚合物形成, 其可在例如, 至多約 20,000 psi 或更高之成型壓力下壓力成型, 而產生經壓力成型之「生樹脂(green resin)」本體, 其可在低於 1000°C, 以不超過約 900°C 較佳, 例如, 在自約 500°C 至約 900°C 之範圍內, 及在自約 600°C 至約 900°C 之範圍內更佳之溫度下熱解, 而產生具有供預期氣體儲存及配送應用之適當高值之填充密度的單塊碳材料。有用於實施本發明之單塊碳吸附劑包括具有對氫氣體在 25°C 及 650 托爾壓力下測量為每公升碳吸附劑超過 400 克氫, 及以每公升碳吸附劑大於 450 克氫較佳之填充密度的碳吸附劑。

可將熱解產物就此使用作為根據本發明之單塊吸附劑本體, 但將此種熱解產物以可產生具高比例, 例如, 狹縫形孔隙之至少 30%之孔隙度, 及以至少 60%之孔隙度較佳, 具有在自約 0.3 至約 0.72 奈米之範圍內之大小, 及有顯著

的孔隙度，例如，整體孔隙度之至少 20%，及以至少 30% 較佳，包括直徑 < 2 奈米之微孔隙之具超微孔隙度之單塊碳吸附劑產物的方式活化較佳。活化程序可包括用於增進材料對相關吸附質氣體之吸附親和力，或者改良吸附劑介質對吸附／脫附工作之特性的任何適當加工步驟。舉例來說，活化程序可包括在非氧化大氣，例如，氮、氫、氦或其他非氧化氣體中加熱，隨後再在轉變為非氧化大氣及冷卻至環境溫度（例如，室溫）之前先將大氣轉變為氧化大氣，諸如二氧化碳或蒸氣短期間。活化程序之明確條件，例如，溫度值及連續步驟之期間，可經由簡單地改變各別的程序條件及分析測定所得之吸附劑性能，諸如填充密度、多孔計定性等等，而於技藝技能內無需過多的實驗容易地決定。

圖 1 係 Kureha 578-66-6 珠粒活性碳（以實心菱形記號標示之數據點）、Takachiho ABF 14-03 顆粒活性碳（Takachiho Kabushiku Kogyo, Ltd., 日本東京）（以實心方形記號標示之數據點）、及由聚偏二氯乙烯聚合物（Saran A, Dow Chemical Co.）形成之單塊碳（以空心三角形記號標示之數據點）之每公升碳所吸附之磷（ PH_3 ）之以克為單位之重量成以托爾為單位之壓力值之函數的圖。

圖 1 中之數據顯示由 PVDC 聚合物形成之單塊碳具有較珠粒活性碳吸附劑或 Takachiho 顆粒活性碳吸附劑實質上更高之每公升碳的吸附磷重量，其在自 0 托爾至 750 托爾之壓力範圍內一般有多於兩倍的磷吸附載入量。

圖 2 係 Kureha 578-66-6 珠粒活性碳 (以實心菱形記號標示之數據點) 及由聚偏二氯乙烯聚合物 (Saran A, Dow Chemical Co.) 形成之碳 (以空心三角形記號標示之數據點) 之每公升碳所吸附之肅 (AsH_3) 之以立方公分為單位之體積成以托爾為單位之壓力值之函數的圖。

圖 2 證實單塊碳吸附劑較諸珠粒活性碳對於肅載入的優越性。在 0 托爾至 770 托爾之壓力範圍內，單塊碳吸附劑之以每公升碳之立方公分計之肅的體積載入量高 50-100%+。

下表 1 記述肅在關於圖 1 論述於上之三類型之吸附劑材料，包括 Kureha 578-66-6 珠粒活性碳、Takachiho ABF 14-03 顆粒活性碳、及 PVDC 木炭單塊吸附劑上之填充密度值。在 650 托爾之肅壓力下對各材料評估兩樣品。填充密度係以每克吸附劑之吸附肅之克數之重量基準，以及以每公升吸附劑之吸附肅之克數之體積基準測定。

表 1. 在非單塊活性碳及單塊碳上之腫容量

吸 附 劑	在 650 托爾 壓 力 下 之 填 充 密 度 (克 腫 ／ 克 吸 附 劑)	在 650 托爾 壓 力 下 之 填 充 密 度 (克 腫 ／ 公 升 吸 附 劑)
Kureha 578-66-6(樣 品 1)	0.51	301
Kureha 578-66-6(樣 品 2)	0.51	301
Takachiho ABF 14-03(樣 品 1)	0.55	319
Takachiho ABF 14-03(樣 品 2)	0.55	319
PVDC 木 炭 (樣 品 1)	0.43	486
PVDC 木 炭 (樣 品 2)	0.45	504

表 1 中之結果顯示雖然單塊碳吸附劑之以重量基準計之填充密度大約較非單塊活性碳吸附劑低 15-20%，但以體積基準計之單塊碳吸附劑之填充密度則較相對之非單塊活性碳吸附劑之填充密度高超過 50%。

下表 2 係購在關於圖 1 論述於上之三類型之吸附劑材料，包括 Kureha 578-66-6 珠粒活性碳、Takachiho ABF 14-03 顆粒活性碳及 PVDC 木炭單塊吸附劑上之填充密度值之相對的填充密度列表。

表 2. 在非單塊活性碳及單塊碳上之磷容量

吸 附 劑	在 650 托 爾 壓 力 下 之 填 充 密 度 (克 磷 ／ 克 吸 附 劑)	在 650 托 爾 壓 力 下 之 填 充 密 度 (克 磷 ／ 公 升 吸 附 劑)
Kureha 578-66-6	0.165	97.4
Takachiho ABF 14-03	0.184	107
PVDC 木 炭	0.188	212

表 2 中之結果顯示單塊碳吸附劑(PVDC 木炭)具有高於非單塊形態之活性碳吸附劑之以重量及體積計之填充密度，以體積基準計之填充密度較磷在非單塊形態之活性碳上之體積填充密度高 100%左右。

在本發明之廣義實行中滯留於單塊碳吸附劑上之吸附質流體可為任何適當類型，包括，例如，氫化物氣體(諸如肰、磷、鍍烷、矽烷、經單-、二-、及三-取代之矽烷，例如，此種類型之烷基矽烷)、鹵化物氣體(諸如三氟化硼、三氟化硼、經鹵素取代之矽烷等等)及氣態有機金屬組成物。

可在實施本發明時有用地儲存及配送之說明性的吸附質氣體種類包括矽烷、鍍烷、肰、磷、光氣、二硼烷、鍍烷、氮、腈、硫化氫、硒化氫、碲化氫、一氧化二氮、氟化氫、環氧乙烷、氘化氫化物、鹵化物(氯、溴、氟及碘)化合物，包括諸如 F_2 、 SiF_4 、 Cl_2 、 ClF_3 、 GeF_4 、 SiF_4 、鹵化硼等等之化合物，及金屬諸如鋁、鋇、鋇、鎳、銅、鎢、鎢、銀、金、鈹、釷等等之有機金屬化合物。

吸附質氣體儲存於容器中之壓力可為任何適用於使用

本發明之氣體儲存及配送系統之應用的適當壓力。一般有用於實施本發明之說明性的壓力值包括不超過約 2500 托爾之壓力，不超過 2000 托爾更佳，例如，在自約 20 托爾至約 1800 托爾之範圍內之壓力，或更限制性地自約 20 托爾至約 1200 托爾。對於諸如離子植入之應用，氣體儲存及配送容器中之氣體壓力典型上不超過約 800 托爾，且儲存氣體可在低於大氣壓力下，例如，在自約 20 托爾至約 750 托爾之範圍內之壓力。

圖 3 係根據本發明之一具體例之儲存及傳送系統的概略圖式。

如圖所示，儲存及配送系統 200 包括儲存及配送容器 204，其於其之上部結合至閥頭 206，其包括包含在鋼瓶上配合閥頭用之手動引動器 208 之配送組件的部分。容器可由任何適當的構造材料形成，例如，包括諸如金屬、玻璃、陶瓷、玻化材料、聚合物及複合材料之材料。供此種用途用之說明性的金屬包括鋼、不銹鋼、鋁、銅、黃銅、青銅及其合金。閥頭藉由聯結器 210 結合至其中設置壓力轉換器 214 之配送導管 212，用於以惰性氣體沖洗配送組件之惰性沖洗單元 216，在配送操作中維持通過配送導管 212 之恒定流率的質量流量控制器 220，及在配送氣體自配送組件排出之前將顆粒自配送氣體移除之過濾器 222。

配送組件進一步包括聯結器 224，以可配合地將配送組件與下游管件、閥件、或其他與使用脫附流體之軌跡相關之結構，例如，包括半導體製造設備諸如使用配送氣體作

為植入物種之離子植入工具結合。

流體儲存及配送容器 204 經部分剖開展示，以顯示內部的單塊吸附劑本體 205。

圖 4 係根據本發明之另一及較佳態樣之使用長方體流體儲存及配送容器 310 之流體儲存及配送裝置之透視圖。長方體流體儲存及配送容器 310 設有管閥連接閥頭 312 及熔接至容器之頂面的手柄 314。在一特定具體例中之容器 310 係經形成為沿容器之垂直（縱向）軸具有方形截面之熔接鋼壁構造。容器之壁為 0.100 英吋厚之碳鋼，及容器之內部體積為 3.62 公升。手柄 314 為 $\frac{1}{4}$ 英吋之桿原料，其經形成為如圖所示之形狀，並於各別端熔接至容器 310。

管閥連接閥頭 312 之配送閥係藉由 $1\frac{1}{2}$ 英吋管螺紋連接而與容器 310 經螺紋結合。閥頭可具有任何適當數目的口，例如，單口閥頭、雙口閥頭、三口閥頭等等。

長方體流體儲存及配送容器 310 於其之內部體積中包括單塊碳吸附劑，其中單塊物質可包括一或多個單塊碳本體，其各者之形狀為長方體，以配合容器之內部體積的形狀，如先前所說明較佳。

當明瞭本發明之組成物及方法可與文中之廣義揭示內容一致地以各種不同方式實行。因此，雖然本發明已參照特定的特徵、態樣及具體例說明於文中，但當明瞭本發明並不因此受限，反之其可以其他的變化、修改及具體例實行。因此，應將本發明廣義地解釋為包括在於後文提出專利申請之發明範圍內之所有此種其他的變化、修改及具體

例。

【圖式簡單說明】

圖 1 係 Kureha 578-66-6 珠粒活性碳(以實心菱形記號標示之數據點)、Takachiho ABF 14-03 顆粒活性碳(以實心方形記號標示之數據點)及由聚偏二氯乙烯聚合物(Saran A, Dow Chemical Co.)形成之碳(以空心三角形記號標示之數據點)之每公升碳所吸附之磷(PH_3)之以克為單位之重量成以托爾為單位之壓力值之函數的圖。

圖 2 係 Kureha 578-66-6 珠粒活性碳(以實心菱形記號標示之數據點)及由聚偏二氯乙烯聚合物(Saran A, Dow Chemical Co.)形成之碳(以空心三角形記號標示之數據點)之每公升碳所吸附之砷(AsH_3)之以立方公分為單位之體積成以托爾為單位之壓力值之函數的圖。

圖 3 係根據本發明之一具體例之利用單塊吸附劑之儲存及傳送系統的概略圖式。

圖 4 係根據本發明之另一具體例之利用單塊吸附劑之長方體流體儲存及配送容器之透視圖。

圖 5 係 Kureha 578-66-6 珠粒活性碳(以實心菱形記號標示之數據點)及由聚偏二氯乙烯聚合物(Saran A, Dow Chemical Co.)形成之碳(以實心方形記號標示之數據點)之每公升碳所吸附之三氟化硼(BF_3)之以克為單位之吸附重量成以托爾為單位之壓力值之函數的圖。

(元件符號說明)

200 儲存及配送系統

204	儲存及配送容器
205	單塊吸附劑本體
206	閥頭
208	手動引動器
210	聯結器
212	配送導管
214	壓力轉換器
216	惰性沖洗單元
220	質量流量控制器
222	過濾器
224	聯結器
310	流體儲存及配送容器
312	管閥連接閥頭
314	手柄

十、申請專利範圍：

1. 一種碳經熱解之單塊吸附劑，其特徵在於具有約 0.80~約 2.0 克/立方公分之一體密度(bulk density)以及至少一個以下特徵：

(a) 一大於 400 克腫/公升吸附劑之填充密度，該填充密度是在 25℃ 及 650 托爾(torr)的壓力下對腫氣體測量而得；以及

(b) 該吸附劑之整體孔隙度的至少 30% 包括尺寸在約 0.3 至約 0.72 奈米之範圍內的狹縫形孔隙，且該整體孔隙度的至少 20% 包括直徑 <2 奈米之微孔隙。

2. 如申請專利範圍第 1 項之吸附劑，其中該吸附劑之特徵為特徵(a)。

3. 如申請專利範圍第 1 項之吸附劑，其中該吸附劑之特徵為特徵(b)。

4. 如申請專利範圍第 1 項之吸附劑，其中該吸附劑之特徵為特徵(a)與(b)。

5. 如申請專利範圍第 1 項之吸附劑，其包括一或更多個經熱解之單塊吸附劑物件，其中各個上述之物件具有一盤狀。

10/年 8月30日 修正替換頁

6.如申請專利範圍第5項之吸附劑，其中該吸附劑包括複數個該物件，該等物件呈一垂直堆疊。

7.如申請專利範圍第6項之吸附劑，其中各個上述之物件具有約0.10至約0.80的一高度/直徑比(H/D)。

8.如申請專利範圍第1項之吸附劑，其中該吸附劑係一有機樹脂熱解產物。

9.如申請專利範圍第1項之吸附劑，其中該吸附劑係一材料之一熱解產物，該材料選自由下列所構成之群組：聚偏二氯乙烯、酚-甲醛樹脂、聚呋喃甲醇、椰子殼、花生殼、桃子核、橄欖核、聚丙烯腈及聚丙烯醯胺。

10.如申請專利範圍第5項之吸附劑，其中各個上述之物件具有x、y與z分別大於1.5公分的三維尺寸。

11.如申請專利範圍第5項之吸附劑，其中各個上述之物件具有x、y與z分別大於2公分的三維尺寸。

12.如申請專利範圍第1項之吸附劑，其中該吸附劑已經在低於1000°C之溫度下熱解。

13.如申請專利範圍第1項之吸附劑，其中在經過熱解之

後的該吸附劑已經進行活化，該活化包括使該吸附劑暴露至一高溫下之非氧化環境，隨後再使該吸附劑暴露至一氧化環境。

14.如申請專利範圍第1項之吸附劑，其中該吸附劑中至少30%之孔隙度係直徑低於2奈米之孔隙。

15.如申請專利範圍第1項之吸附劑，其中該吸附劑具有一摻雜劑於其上。

16.如申請專利範圍第1項之吸附劑，其中該摻雜劑包括選自由下列所構成之群組的至少一試劑：硼酸、四硼酸鈉、矽酸鈉及磷酸氫二鈉。

17.如申請專利範圍第1項之吸附劑，其中該在25℃及650托爾壓力下對腫氣體測量之填充密度係大於450克腫/公升吸附劑。

18.如申請專利範圍第1項之吸附劑，其中該吸附劑包括經熱解之PVDC樹脂。

19.如申請專利範圍第1項之吸附劑，其中該吸附劑已經在約600℃至約1000℃之範圍內的溫度下熱解。

20.如申請專利範圍第1項之吸附劑，其中該吸附劑之整體孔隙度的至少50%包括尺寸在約0.3至約0.72奈米之範圍內的孔隙。

21.如申請專利範圍第1項之吸附劑，其包括多個經熱解之單塊吸附劑物件，該等物件呈一堆疊，其中各個上述之物件具有約0.10至約0.80的一高度/直徑比(H/D)。

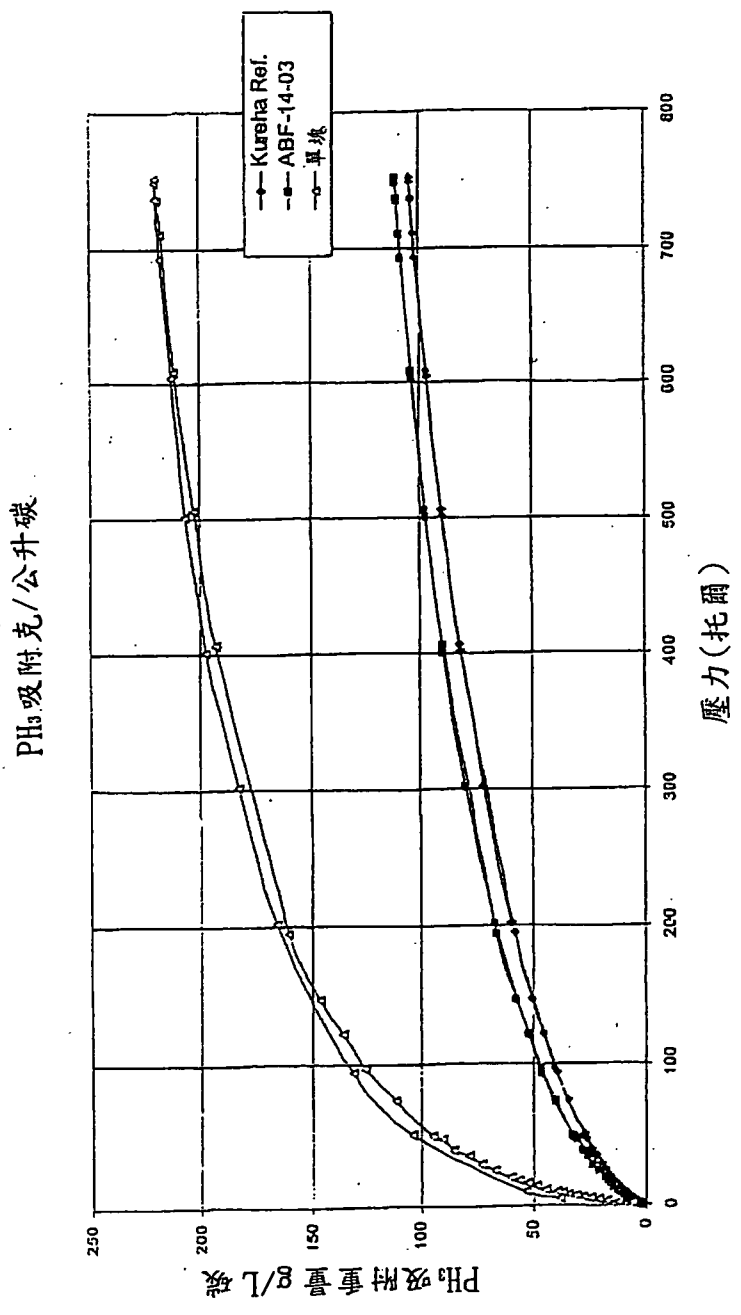


圖 1

每公升碳吸附之 AsH_3 的吸附立方公升

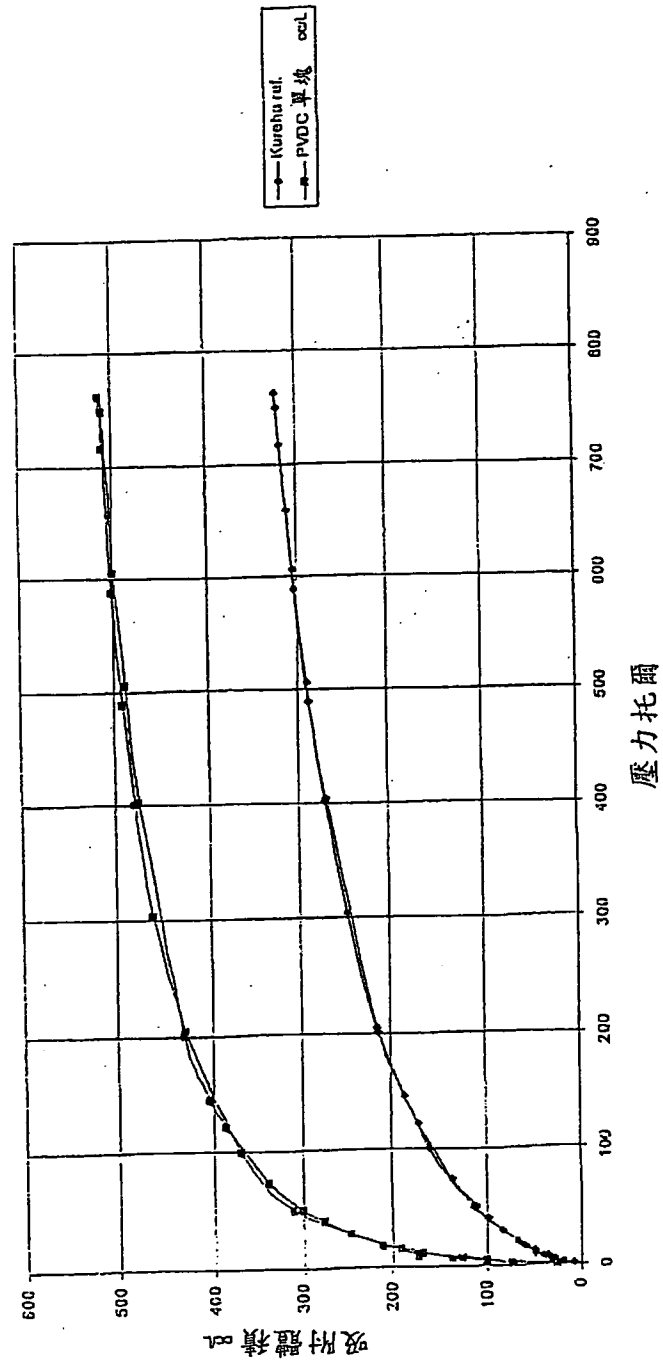


圖 2

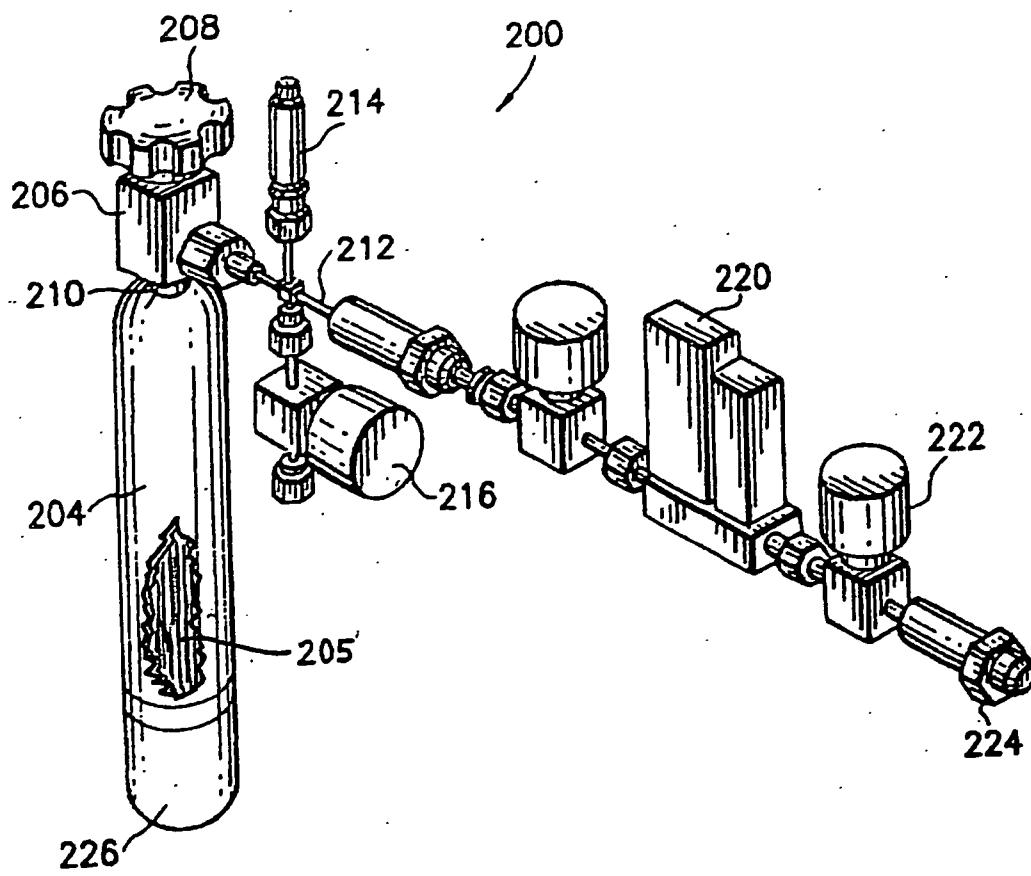


圖 3

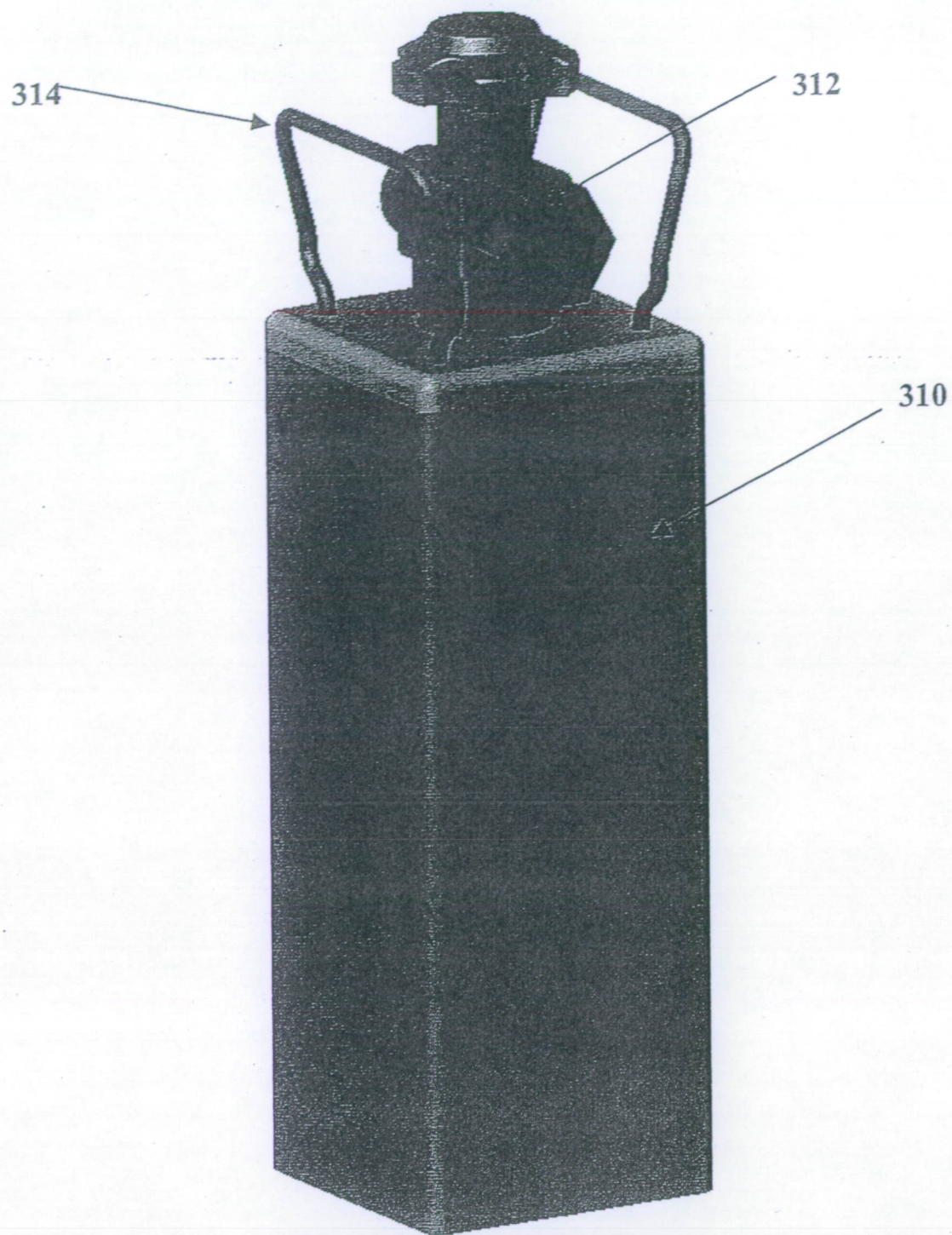


圖 4

在 Kureha BAC 及 PVDC 木炭單塊上之 BF_3 吸附

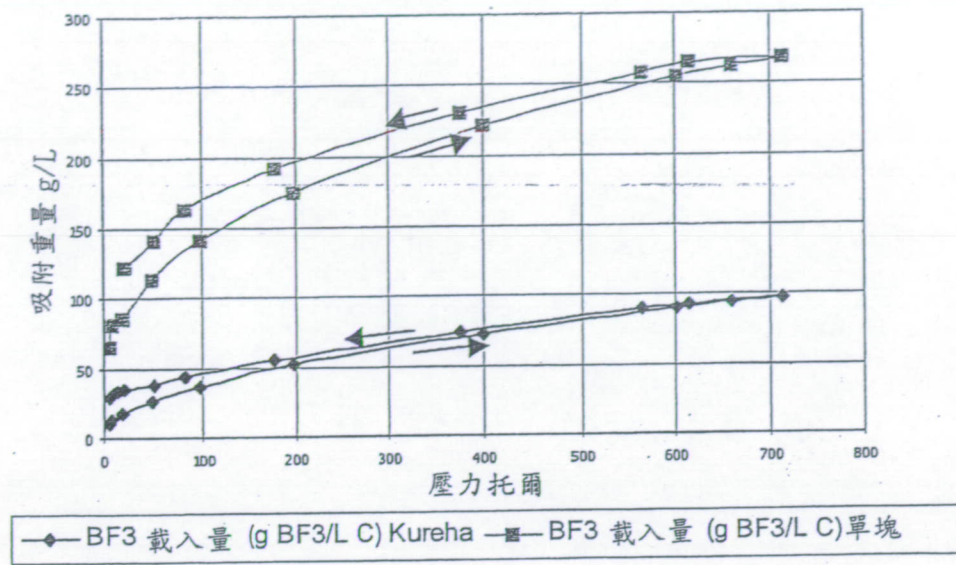


圖 5