

公告未

修正
年月日
補充

申請日期	88.12.14
案號	88121904
類別	COZF 1/62

A4
C4

508344

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明名稱	中文	用於自半導體廢水沉澱金屬離子同時提昇微過濾操作的化合物與方法
	英文	COMPOSITION AND METHOD FOR SIMULTANEOUSLY PRECIPITATING METAL IONS FROM SEMICONDUCTOR WASTEWATER AND ENHANCING MICROFILTER OPERATION
二、發明人	姓名	1. 克里斯汀 S. 薩爾曼 2. 安吉拉 S. 柯瓦斯基 3. E.H. 凱利·日賀 4. 威廉 J. 華德
	國籍	美國
三、申請人	住、居所	1. 美國伊利諾州納波維爾·布萊頓路1105號 2. 美國伊利諾州芝加哥市·北須費爾德2435號#2 3. 美國伊利諾州納波維爾·西班牙頓巷213號 4. 美國伊利諾州格蘭伊林·邊緣木巷23W305號
	姓名 (名稱)	美商·尼可化學公司
代表人姓名	國籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國伊利諾州納波維爾·一尼可中心
代表人姓名	姓名	羅納德 J. 亞蘭

裝
訂
線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

美國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， 有 無主張優先權
 1999,01,15 09 232,485

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

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

發明領域

本發明一般係有關廢水處理，且更特別而言，係有關同時自半導體廢水沈澱金屬離子及促進微過濾操作之組成物及方法。

發明背景

至銅交連技術技術發展為止，銅未被半導體工業發現於自生產多層微晶片之廢水中。銅現因其較低之電阻而被作為鋁及鎢之取代物。於製備多層晶片方法中，其具有許多步驟，包含沈積介電層(二氧化矽或低-k聚合物)，蝕刻相互連接圖案(渠及道)於介電層內，使銅金屬沈積於渠及道，及化學機械拋光(CMP)以移除過量之銅及於產生晶片之下一次前產生水平表面。CMP步驟藉由使用拋光墊及適當之拋光漿液(其含有諸如氧化鋁之磨料顆粒、諸如過氧化物之氧化劑、諸如檸檬酸鹽之螯合劑及諸如腐蝕抑制劑之其它添加物)而達成。因此，所形成之廢水含有螯合銅、氧化劑、添加劑及磨料固體。濃度為200-5000mg/L之磨料固體之存在使廢水不同於典型之來自電鍍操作之含金屬之廢水。

來自微晶片製備之金屬-CMP步驟之廢水係依原始漿液組成及CMP工具設計及操作參數而廣泛變化。漿液藉由拋光期間之洗淨水而稀釋。所用洗淨水之量取決於廢水中之金屬及磨料固體量。

數種聚合物化學品已被用於處理含有過渡金屬錯合物(諸如，銅-乙二胺四乙酸)之廢水，造成金屬-聚合物固體

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(2)

之沈澱。此等聚合物化學品含有胺官能性，其能與二硫化碳反應而於聚合物主幹上形成二硫代氨基甲酸酯(DTC)官能性。一此種聚合物係二硫化碳改質之伸乙基二氯化物-氮縮合聚合物，如美國專利第5,164,095號案中所述者。於'095號案所揭示之聚合物係低分子量且高分枝之材料。其它適用於以二硫化碳改質之聚合物主幹包含描述於美國專利第5,387,365號案之聚伸乙基醯亞胺(PEI)聚合物、揭示於美國專利第4,670,160及5,500,133號案之表氯醇及多官能性之胺縮合聚合物及教示於EP 0 581 164 A1之聚烯丙基胺聚合物。但是，即使此等已知聚合物化學品，其仍需含有DTC官能性之新聚合物，其能有效處理廢水及擁有其它所欲性質，諸如，低含量之產物雜質(例如，硫化鈉，其係有毒且具噁臭)，相對較輕易之製備(例如，避免伸乙烯二氯化物中之氣態氮及PEI中之azeridine)及改良固體/體分離性質。

美國專利第5,346,627號案描述使用含有DTC官能性之聚合物於處理可溶性金屬及其後移除過濾裝置內沈澱之固體，包含微過濾。但是，'627號專利案未描述使用此等聚合物於同時自半導體廢水沈澱金屬離子及促進微過濾操作。

於微過濾操作期間具有二考量參數。其一係通量，其被定義成純化水之流量除以膜面積。於微過濾中，其表示方法之一者係每平方英尺之膜每天之純水之加崙數，或GFD。另一種表示方式係滲透率，其係通量除以可透膜壓

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (3)

力(TMP)。滲透率基本上係“正規化”之通量，其考量系統壓力之變化。通量及滲透率被用以描述通過膜之水，但是，其係不能相互改變。另一考量參數係固體通量。一般而言，微過濾之目的係使固體於整體溶液內之液體分離。因為微過濾具有不同之斷開尺寸(範圍係約0.1至5.0微米，其係依製備方法而定)，理論上僅大於斷開者之顆粒被保留。但是，於具有所有膜處理之情況中，一百分率之總固體會通過膜。因此，供料水之起始濃度增加時，滲透水之固體含量之絕對值亦會增加。但是，通過過濾器之材料之百分率大體保持相同，除非膜產生受損。

於許多操作中，微過濾被用於施行分類器及介質過濾之作用。此係因其具有小的足跡且比傳統技術以更快速地施行此等操作。因此，重要的是使微過濾器保持良好操作狀況。微過濾之主要問題係過濾器會變臭或被細微固體堵塞住。此造成單元內之通量減少，且其需離線清洗。微過濾器操作可藉由使用添加劑而促進，其造成更高之通量值及阻塞產生之間之較長時間。通量促進係所期望的，因為其降低裝置不能服務之時間，藉此，增加其整體效率。

因此，期望能提供一種新的含有DTC官能性之水溶性聚合物，其能有效處理被金屬污染之廢水及擁有其它所欲性質，諸如，低含量之產物雜質，相對較輕易之製備及改良固體/體分離性質。亦期望提供一種使用此一聚合物而同時自含有磨料固體之半導體廢水沈澱可溶性重金屬離子及促進微過濾操作之方法。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明（4）

發明之綜述

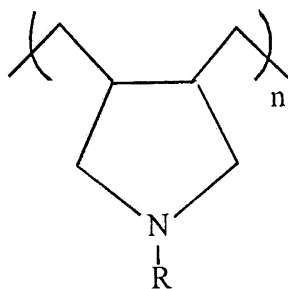
本發明係有關一種含有DTC官能性之新的水溶性聚合物及使用此一聚合物於同時自含有磨料固體之半導體廢水沈澱可溶性重金屬離子及促進微過濾操作之方法。

含有DTC官能性之新的水溶性聚合物能有效處理半導體廢水，含有低含量之產物雜質，可被相對較輕易製備及展現改良之固體/液體分離性質。當有效量之含有DTC官能性之此種或相似之聚合物被添加至半導體廢水時，可達成同時自含有磨料固體之半導體廢水沈澱可溶性重金屬離子及促進微過濾操作。

本發明之詳細描述

本發明係有關同時自含有磨料固體之半導體廢水沈澱可溶性重金屬離子及促進微過濾操作之組成物及方法。

本發明之組成物係一種水溶性聚合物，其含有DTC官能性且具有下述化學式：



其中R係H或 $CS_2^-X^+$ ，且 X^+ 係鹼金屬（諸如，鈉或鉀），鹼土金屬或鋁，且n係使聚合物具有約3000至約100,000範圍之總分子量之重複單元數。

此新穎組成物係藉由聚合烯二烯丙基胺且然後使其與

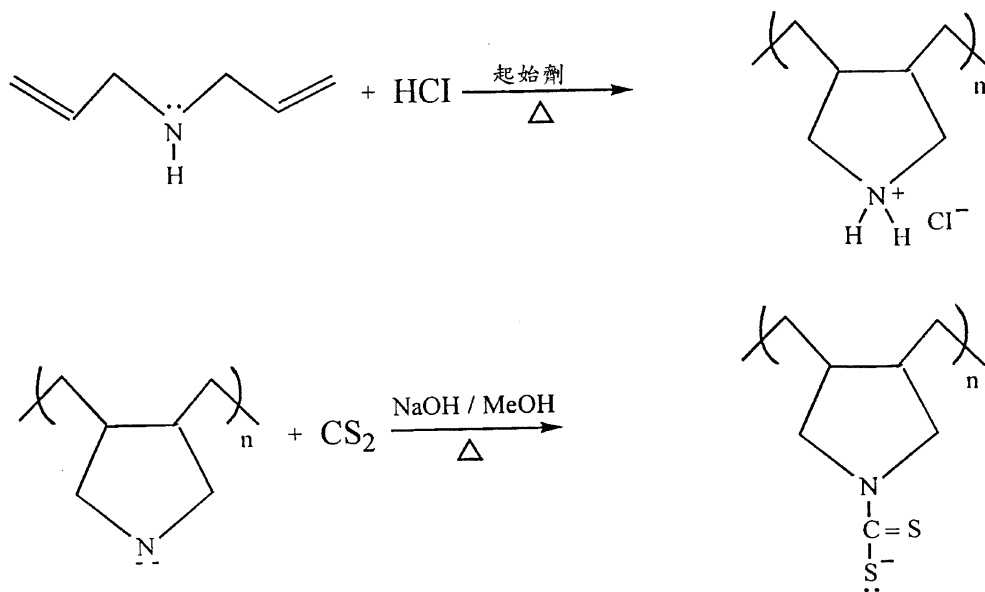
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明 (5)

CS₂反應而於聚合物主幹上具有DTC官能性而製得。二烯丙基胺亦可與可溶性單體共聚合。例如，適當單可具有陰離子性、陽離子性或中性之電荷且可包含含有丙烯酸酯、丙烯醯胺或乙烯基之單體。合成方法係如下所述：



聚合物上之DTC官能性之量(即，以CS₂-X⁺存在之R)可被控制且應為至少約5%，且較佳係約20%至約70%。所形成之含有DTC官能性之水溶性聚合物係較已知之使用聚伸乙基亞胺型主幹之其它DTC聚合物更具線性，即，較少分枝，且含有環狀胺。再者，本發明聚合物於聚合物主幹僅含有二級胺基，其排除形成不穩定之二硫代氨基甲酸鈉及其後之降解成硫化鈉。

依據本發明之方，新穎或已知之含有DTC官能性之水溶性聚合物被用於同時自含有磨料固體之半導體廢水沈澱可溶性重金屬離子及促進微過濾操作。

水溶性聚合物含有DTC官能性且具有化學式為R'₂N-R

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(6)

，其中R'係烷基、芳基或其被取代之衍生物，且R係H或 $CS_2^-X^+$ ，且 X^+ 係鹼金屬(諸如，鈉或鉀)，鹼土金屬或鋁。熟習此項技藝者會瞭解 R'_2N-R 係聚合物中之重複單元。可被用於實施本發明之水溶性聚合物較佳係包含聚二烯丙基胺、聚伸乙基亞胺及表氯醇及美國專利第5,387,365號案(其揭示在此被併入以供參考)之多官能性胺縮合聚合物之二硫代氨基甲酸酯衍生物。在此所用之“聚伸乙基亞胺”係指包含自伸乙基二氯化物及氨製得之縮合反應聚合物。任何適當之含有一級或二級胺基之聚合物(其可被改質形成二硫代氨基甲酸酯官能性)亦可被用於本發明之實施中。

可自半導體廢水沈澱之可溶性重金屬離子包含銅、鎳、鋅、鉛、汞、鎘、銀、鐵、錳及其混合物。

可存在於半導體廢水內之磨料固體包含氧化鋁、矽石、氧化鈾、氧化鋳、氧化鈦、氧化鋯及其混合物。

氧化劑亦可存在於半導體廢水中。此等氧化劑包含碘酸鉀、氟鐵酸鉀、過氧化氫、硝酸鐵、硝酸銀、硝酸、硫酸、次氯酸鉀、過硫酸銨、過洋二硫酸銨、過乙酸、過碘酸、過氧單硫酸、過氧單硫酸鉀、過氧單硫酸鹽、丙二醯胺、尿素-過氧化氫、二鉻酸鉀、溴酸鉀、三氧化鈮、氧化水、重氮水及其混合物。

雖然於本發明中並非必需，氧化劑可選擇性地自廢水移除。移除此等氧化劑之方法一般熟習此項技藝者已知(參見，例如，美國專利第5,464,605號案)。但是，若氧化

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(7)

劑未自廢水移除或若任何氧化劑被保留，其可以本發明方法降低。

含有DTC官能性之水溶性聚合物係以能有效自含有磨料固體之半導體廢水沈澱可溶性重金屬離子及同時促進微過濾操作之量使用之。較佳者，DTC-聚合物係以至少能自廢水沈澱重金屬離子之有效量添加至廢水。此一有效量之添加能同時促進微過濾操作。若欲進一步增加滲透物質經過微過濾器之通量，大於金屬沈澱量之量可被添加至廢水。劑量之調整可由熟習微過濾技藝者以人工方式為之或藉由使用聚合物特定感應器自動為之。

DTC-聚合物可藉由任何傳統方式添加至半導體廢水，較佳係於微過濾器前。再者，於添加DTC-聚合物至半導體廢水前，廢水之pH值較佳係調整至4與12之間。更佳者，pH值可被調整至6與10之間，且最佳係7與9之間。

適用於施行本發明之微過濾之型式一般係熟習此項技藝者已知。此等微過濾器包含陶瓷膜及合成膜單元，諸如，各別為U.S. Filter Membralox®及U.S. Filter Memtek單元。較佳係微過濾器具有約0.1至約0.5微米之分子斷開尺寸，更佳係約0.1至約1微米之範圍。

本發明已發現一種能有效處理半導體廢水之含有DTC官能性之新穎水溶性聚合物，其含有低含量之產物雜質，相對較輕易之製備及展現改良之固體/體分離性質。再者，已發現當有效量之本發明或相似之含有DTC官能性之聚合物被添加至半導體廢水，可達成同時自廢水沈澱可溶性

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(8)

重金屬離子及促進微過濾操作。此係驚人的，因為含有DTC官能性之聚合物於處理pH時係負電荷且陽離子聚合物典型上被用於此種通量促進之應用。(參見水處理膜之方法，American Water Works Association Research Foundation, Lyonnaise des Eaux, Water Research Commission of South Africa, McGraw-Hill, 1996, 第6章，凝結及膜分離)。

使用具有陽離子凝結物之小分子沈澱二甲基二硫代氨基甲酸鈉(DMDTC)係熟習金屬離子沈澱及使用微過濾裝置自廢水移除之技藝者已知。但是，於此情況中，適當劑量之個別決定需對於凝聚物及沈澱劑為之，其係因分散及金屬負載之改變量之故。雖然凝結產物可改良通量，此性能之一致性係差的，即，將具有減少之滲透通量及性質。使用含有DTC官能性聚合物之優點係相對於滲透通量及滲透性質及改變廢水組成之此性能改變之一致性之膜單元之促進性能。再者，相對於DMDTC及凝結物，所用化學品之量及最終產生之化學沈澱物之量會因DTC-聚合物而大大地減少。

範例

下列範例係用以例示本發日用以教示熟習此項技藝者如使製備及使用本發明，此等範例非用以以任何方式限制本發明或其保護。

範例 1

製備聚二烯丙基胺二硫代氨基甲酸酯
(聚(DAADTC))

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(9)

24.25克之濃縮水性HCl被添加融24.25克之冷卻之二烯丙基胺。混合物被調整pH值至0.6，且11.62克之水及0.25毫升之甲酸被添加。溶液被攪拌並以氮充氣，然後加溫至80°C。由3.71克之過流酸鈉及5.7克之去離子水組成之起始劑溶液被製備及於1小時期間使用注射泵連續添加。反應開始後約5分鐘，溶液開始放熱且被迴流(106°C)。放熱於1/2小時後開始減少。起始劑添加完成後，反應於80°C加熱另一小時，然後冷卻。10.3克之水及數滴NaOH被添加至冷卻混合物以調整pH值至7.5。最後之聚二烯丙基胺產物係金色且具有80泊之黏度。理論之聚合物固體(自由胺)係30%。

下述方法被用以製備聚(DAADTC)化合物，而使50%之胺基以CS₂官能化：25.0克之上述製得之聚二烯丙基胺產物與9.0克之25%NaOH溶液混合。12.0毫升之甲醇被添加以溶解任何不可溶之聚合物。另外之6.2克之25%NaOH溶液其後與1滴Dowfax 2A1界面活性劑被添加至混合物。混合物被置於反應燒瓶且加溫至35°C。其次，2.94克之CS₂被添加至反應，其係藉由注射器以小增量且於1小時期間為之。於添加CS₂期間，小量(總量係5.7克)之25%NaOH被添加以便保持溶液之均勻性。於CS₂添加完成後，溶液溫度升至45°C且被保持，並攪拌2小時。形成之清淅金棕色溶液具有12.2之pH值及19%之理論性聚合物固體值(鈉鹽)。

範例2

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (10)

下述聚合產物(8702-1)藉由使用NALCO® 603(較高分子量之伸乙基二氯化物-氨之縮合反應聚合物(NALCO® 603係可購自Nalco化學公司)及使其改質使其含有約35%之DTC官能性併入量而製得。形成之產物基本上係較高分子量形式之NALMET® 8702。(NALMET® 8702係可購自Nalco化學公司)。150毫升之NALCO® 603聚合物樣品使用50%之NaOH調整pH值至9.1。123.54克之調整pH值之聚合物被添加至配置迴流冷凝器及磁性攪拌棒之燒瓶。35毫升之去離子(D.I.)水、36.5克之50%NaOH及0.24克之Dowfax 2A1界面活性劑其次被添加之。溶液被加溫至34°C且20.72克之二硫化碳經由注射於1小時期間且以小增量添加。於添加成後，反應溫度被升至45°C且混合物被攪拌及加熱另外之3小時。形成之清淅之金色溶液具有12.3之pH值及28%之理論性聚合物固體值(鈉鹽)。

範例3

下述聚合產物(8702-2)藉由使用NALCO® 634(稍微較高分子量形式之NALCO® 603)及使其改質使其含有約35%之DTC官能性併入量而製得(NALCO® 634係可購自Nalco化學公司)。形成之產物基本上係較高分子量形式之NALMET® 8702。8702-2之分子量係高於8702-1之分子量。150毫升之NALCO® 634聚合物樣品使用50%之NaOH調整pH值至9.0。100.0克之調整pH值之聚合物被添加至配置迴流冷凝器及磁性攪拌棒之燒瓶。23.9毫升之去離子(D.I.)水、27.35克之50%NaOH及0.18克之Dowfax 2A1界面活性

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (11)

劑其次被添加之。溶液被加溫至34°C且15.54克之二硫化碳經由注射於1小時期間且以小增量添加。於添加成後，反應溫度被升至45°C且混合物被攪拌及加熱另外之3小時。形成之清淅之金色溶液具有12.3之pH值及27%之理論性聚合物固體值(鈉鹽)。

一般之實驗條件

下述之所有微過濾實驗中(範例4-9)，加崙/英呎²/天(GFD)之膜通量或GFDB之滲透率被用以比較性能數據。膜之滲透率被定義成通量(GFD)除以可膜壓(TMP)(以巴表示(B))。

$$TMP = \frac{(P_{入口} - P_{出口})}{2} - P_{滲透物}$$

於標準溫度時，滲透率(P_0)係表示如下述者：

$$P_0 = \frac{GFD}{TMP_e}$$

對於各種不同溫度下之操作需作大約之校正。若於實驗中可能的話，溫度被保持固定或接近固定以使通量因溫度而改變達最小。若嚴謹之控制不可能，校正需對溫度誘生之通量變化為之。

陶瓷微過濾器程序

裝設連續後脈衝裝置之T1-70臺架式陶瓷膜微過濾試驗單元(U.S. Filter, Warrendale, PA)(其於所定間隔被施以小的後脈衝)被用以下述所有範例。後脈衝被設定以於約每2分鐘操作且具有2-3秒之時期。除非其它表示，微過濾

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (12)

器係以”連續重複旋轉”模式操作。4公升之供料溶液於每天被新鮮製備且於添加處理前pH值被調整至7.0與7.5之間(除非其它特定化外)。然後以此處理混合，溫度地以藥刀混合(約30秒)，若需要則調整pH值，且置於微過濾內。測試一般係持續4-8小時。於連續重複旋轉模式中，濃縮物及滲透流於微過濾槽內混合，產生固定組成之供料流。

用於晶元處理之典型漿液組成物可含有尺寸為50nm至大至300nm範圍之磨料顆粒。以於研究組所視之各種不同樣品為基準，決定出Nalco標準測試溶液係由1000ppm之75nm(0.075u)之膠體SiO₂顆粒(NALCO® 2329, 40%矽石混合物)組成。溶液被施以檸檬酸銅銨以產生0至10ppm之最Cu濃度。

於下述範例可看出者，於某些例子中，漿液固體之濃度、漿液固體之性質、Cu之濃度及標準混合物之pH值被改變。微過濾器之操作條件被保持於下述參數內：

溫度：24°C至30°C

壓力_{入口}：10-25 psig

壓力_{出口}：10-25 psig (TMP=0.6至1.7巴)

流量：2.5gpm

因為實驗壓力及TMP於某些實驗期間廣泛變化，所有陶瓷微過濾器實驗結果(通量)係以溫度校正之滲透率表示。

陶瓷膜清洗程序

當清潔水之滲透率降至低於450-500GFDB範圍時膜需

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (13)

被清洗。所有清潔水之通量係使用 Milli-Q 純化水獲得，因去離子水含有足夠之溶解物質使陶瓷膜孔溶阻塞。Milli-Q 水係自己被被以活性碳、紫外線及顆粒過濾處理而去離子化之自來水產生之 18 百萬歐姆之高純度之水。

清潔溶液係由 2% 之 NaOH 及 1000ppm 之漂白水組成。溶液被加熱至約 70°C 且經由膜重複循環約 1 小時。冷卻後，單元被排水且以 Milli-Q 水沖洗。

第 1 表所示之聚合物被用於下列範例中。

第 1 表

聚合物產物	CS ₂ 加入之%	固體%	主幹之分子量(DA)	IV
NALMET® 8702	35	30	500至10,000	0.06
NALMET® 1689	50	30	500至10,000	0.16
8702-1	35	27	100至20,000	0.16
8702-2	35	27	100至30,000	0.26
Betz 1722-150	50-75	20-25	3,000	(25泊)
聚(DAADTC)	50	15-20		

NALMET® 8702及NALMET® 1689(可得自Nalco化學公司，Naperville, Illinois)及聚合物8702-1及8702-2(個別於上述範例2及3製得)皆係自伸乙基二氯化物及氮製得之縮合聚合物製備之聚伸乙基亞胺之DTC衍生物。Betz 1722-150 (可得自BetzDearborn, Trevose, PA)係聚伸乙基亞胺之DTC衍生物。聚二烯丙基胺之DTC衍生物(聚(DAADTC))係於上述範例製備。

範例 4

於一系列實驗中，經過膜之通量使用標準測試溶液監

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (14)

測。溶液以二甲基二硫代氨基甲酸酯(DMDTC)或衍生成含有二硫代氨基甲酸酯官能性之聚合物處理。DMDTC被包含於測試中作標記點。所有聚合物產物以200ppm之劑量供應。下述第2表綜述各種化學品之結果。

所有聚合物產物(除Betz 1722-150外)顯示相對於未處理溶液及相對於以DMDTC處理之溶液之增加之通量(促進)。具有較高CS₂併入百分率之產物(諸如, Betz 1722-150及NALMET® 1689)於此基材中較其它者施行較差。然而, 預期此等產物於最佳條件之金屬濃度、固體濃度、pH、劑量等下能促進經過微過濾器之通量。最終之銅濃度於所有情況中係少於1ppm。

第2表

	未處理之 溶液 (空白組)	DMDTC 鈉	NALMET® 8702	8702-1	8702-2	Betz 1722-150	NALMET® 1689
平均通量	144.0	153.2	466.8	217.8	500.0	156.1	192.1
滲透物中之 最大Cu	2.4	0.1	0.3	0.1	0.8	0.2	0.0

範例5

NALMET® 8702使用標準之漿液溶液(1000ppm之SiO₂, 10ppm Cu)研究。產物以200ppm之劑量供應。性能係於7與11之間之pH值測試。通量促進於pH值為7及9時良好, 但於pH11時差(約未處理溶液之值)。Cu於所有樣品之滲透物內係<0.5ppm。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (15)

第3表

	未處理之溶液(空白組)	NALMET®8702				
		PH=7	pH=7	pH=9	pH=9	pH=11
平均通量	144.0	466.8	430.1	400.0	576.8	168.1
滲透液之最大Cu	2.4	0.6		0.33		0.1

範例6

含有 2000ppm 之 SiO₂ 及 10ppm 之 Cu 之實驗溶液以各重劑量之 NALMET® 8702 處理。用以於此等條件下移除 Cu 所需之 NALMET® 8702 之理論值係 200ppm (20:1 之產物 /Cu 之比例)。如第 4 表所示，通量促進於少於用以移除 Cu 至少於 1ppm 之 Cu 所需者之劑量被注意。增加劑量造成增加之通量促進，至高達約 500ppm 產物。高於此濃度，無進一步之性能促進被觀察到。於此理論性最小時或高於此值之劑量時，Cu 被移除至少於 1ppm。

第4表

	未處理之溶液(空白組)	NALMET®8702			
		100ppm	300ppm	500ppm	700ppm
平均通量	117.1	207.5	380.6	471.1	432.0
滲透液之最大Cu	1.92	2.56	0.02	0.00	0.06

範例7

上述範例 1 製得之聚(DAATC)產物以各種劑量於標準條件(1000ppm 之 SiO₂ ; 10ppm Cu ; pH=7)下測試。如下述第 5 表所示，於 300 至 600ppm 劑量範圍，相對於未被處理之溶液，可看到通量之促進。最終之銅濃度於所有情況中

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (16)

係少於0.1ppm。

第5表

	未被處理	600ppm	400ppm	300ppm
平均通量	144	521.5	505.9	422.3
滲透物內之最大Cu	2.4	0.01	0.04	na*

*不可得

範例8

NALMET® 8702被測試於含有不同磨料固體之溶液內之通量促進及Cu之移除。測試之固體係氧化鋁漿液(MSW 1500-可得自Rodel公司, Newark, DE)及煙燻矽石漿液(Semi-Sperse 12-可得自Cabot公司, Boston, MA)。測試係於1000ppm固體及10ppm Cu時為之。此外, 氧化鋁漿液以600-800ppm之二硫化物預處理以移除存在於漿液內之過量氧化劑。於所有情況中, 聚合物之劑量係200ppm。如下述第6及7表所示, 相較於未被處理(空白)溶液, 可看到良好之通量促進。實驗期間, 滲透物內之Cu濃度係少於1pp,(氧化鋁漿液)及少於0.1ppm(煙燻矽石漿液)。

第6表

	氧化鋁 未被處理	200ppm 之 NALMET® 8702加上600ppm 二硫 化物	200ppm NALMET® 8702加上800ppm 二硫 化物
平均通量	134	497.4	498.2
滲透物內之最Cu	3.77-6.04	0.89-1.41*	na

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(17)

第7表

	1000ppm煙燻矽石	
	未被處理	200ppm NALMET® 8702
平均通量	181.4	483.2
滲透物內之最大Cu	3.12	0.1

範例9

含有2000ppm煙燻矽石固體及10ppm Cu之測試溶液以200及400ppm劑量之NALMET® 8702測試。相對於未被處理之煙燻矽石漿液，添加200ppm之處理產生通量之促進，如第8表所示者。更高劑量之NALMET® 8702不會進一步促進通量。滲透物樣品內之Cu濃度係低於檢測極限值。

第8表

	2000ppm之煙燻矽石		
	未被處理*	200ppm NALMET®8702	400ppm NALMET®8702
平均通量	181.4	347.3	338.6
滲透物內之最大Cu	3.12	0.06	不可檢測

*未被處理之數據係含有1000ppm煙燻矽石固體之溶液。
2000ppm之煙燻矽石固體被預期顯示與1000ppm相同或更差之性能。

雖然本發明於上述結合較佳或例示之實施例描述，此等實施列並非用以無遺漏或限制本發明。相反地，本發明欲涵蓋所有包含於所附申請專利範圍界定之精神及範圍內之改變、改良及等化物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

A5
B5

四、中文發明摘要(發明之名稱： 用於自半導體廢水沈澱金屬離子同時提昇微過濾操作的組成物與方法)

同時自含有磨料固體之半導體廢水沈澱可溶性重金屬離子及促進微過濾操作係藉由添加有效量之含有二硫代氨基甲酸酯官能性之水溶性聚合物至該廢水而達成。

(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： COMPOSITION AND METHOD FOR SIMULTANEOUSLY PRECIPITATING METAL IONS FROM SEMICONDUCTOR WASTEWATER AND ENHANCING MICROFILTER OPERATION)

The simultaneous precipitation of soluble heavy metal ions from semiconductor wastewater containing abrasive solids and enhancement of microfilter operation is achieved through the addition of an effective amount of a water-soluble polymer containing dithiocarbamate functionalities to the wastewater.

訂

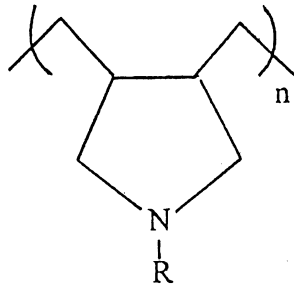
線

六、申請專利範圍

第88121904號專利申請案申請專利範圍修正本

修正日期：90年11月

1. 一種如下化學式之化合物：



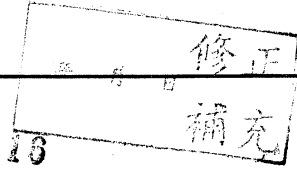
其中R係H或 $CS_2^-X^+$ ，且 X^+ 係鹼金屬，鹼土金屬或鋁，且n係使聚合物具有3000至100,000範圍之總分子量之重複單元數。

2. 如申請專利範圍第1項之化合物，其中5%之R係為 $CS_2^-X^+$ 。
3. 如申請專利範圍第1項之化合物，其中20-70%之R係為 $CS_2^-X^+$ 。
4. 一種同時自含有磨料固體之半導體廢水沈澱可溶性重金屬離子及提昇微過濾器之運作的方法，係包含以下步驟：

(a) 添加有效量的含有二硫代氨基甲酸酯官能度之水溶性聚合物至含有磨料固體之半導體廢水中；

其中，該可溶性重金屬離子係選自由銅、鎳、鋅、鉛、汞、鎘、銀、鐵、錳及其混合物所組成之群中；

該磨料固體係選自由氧化鋁、矽石、氧化鈣、氧



六、申請專利範圍

化銻、氧化鈦、氧化鋯及其混合物所組成之群中；

該微過濾器具有0.1至5微米之分子斷開尺寸；

該含有二硫代氨基甲酸酯官能度之水溶性聚合物係選自由聚二烯丙基胺二硫代氨基甲酸酯、及含有二硫代氨基甲酸酯官能度與二氯化乙烯-氮縮合主鏈之水溶性聚合物所組成之群中；該水溶性聚合物二硫代氨基甲酸酯官能度係以至少約200ppm之量添加至該廢水中；

該含有二硫代氨基甲酸酯官能度之水溶性聚合物係結合有35%-50%之CS₂；

該微過濾器之運作的提昇係表示以至少48gal/ft²/day之增加量增進平均流通量；

(b)使該重金屬離子沉澱；及，

(c)使該廢水通過一微過濾器俾以除去該磨料固體及業經沉澱之重金屬離子。

5. 如申請專利範圍第4項之方法，其中該水溶性聚合物係選自含有二硫代氨基甲酸酯官能度與二氯化乙烯-氮縮合主鏈之水溶性聚合物。
6. 如申請專利範圍第4項之方法，其中該水溶性聚合物係聚二烯丙基胺二硫代氨基甲酸酯。
7. 如申請專利範圍第4項之方法，其中該微過濾器具有0.1至1微米之分子斷開尺寸。
8. 如申請專利範圍第4項之方法，其更包含以下步驟，即：

六、申請專利範圍

- 於添加含有二硫代氨基甲酸酯官能度之水溶性聚合物至該廢水前，調整該半導體廢水之pH值至4與12之間。
9. 如申請專利範圍第4項之方法，其更包含以下步驟，即：
於添加含有二硫代氨基甲酸酯官能度之水溶性聚合物至該廢水前，調整該半導體廢水之pH值至6與10之間。
10. 如申請專利範圍第4項之方法，其更包含以下步驟，即：
於添加含有二硫代氨基甲酸酯官能度之水溶性聚合物至該廢水前，調整該半導體廢水之pH值至7與9之間。
11. 如申請專利範圍第4項之方法，其中該含有二硫代氨基甲酸酯官能度之水溶性聚合物係於該微過濾器之前被添加至該廢水中。
12. 如申請專利範圍第4項之方法，其中該半導體廢水更含有氧化劑。
13. 如申請專利範圍第12項之方法，其中該氧化劑係選自由
碘酸鉀、氰鐵酸鉀、過氧化氫、硝酸鐵、硝酸銀、硝酸、
硫酸、次氯酸鉀、過硫酸銨、過洋二硫酸銨、過乙酸、
過碘酸、過氧單硫酸、過氧單硫酸鉀、過氧單硫酸鹽、
丙二醯胺、尿素-過氧化氫、二鉻酸鉀、溴酸鉀、三氧化
鈮、氧化水、重氮水及其混合物所組成之群中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

錄