

發明專利說明書

公告本

(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： 97136194

C01B 33/07 (2006.01)

※ 申請日期： 97 9 19

※IPC 分類：

B01D 53/62 (2006.01)

B01J 39/2 (2006.01)

B01J 39/8 (2006.01)

B01J 23/84 (2006.01)

B01J 35/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

純化四氟化矽之方法

PROCESSES FOR PURIFICATION OF SILICON TETRAFLUORIDE

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商MEMC電子材料公司

MEMC ELECTRONIC MATERIALS, INC.

代表人：(中文/英文)

葛瑞翰 R 費雪

FISHER, GRAHAM R.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國米蘇里州聖彼得斯市珍珠大道501號

501 PEARL DRIVE, P.O. BOX 8, ST. PETERS, MISSOURI 63376, U.S.A.

國籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 維希爾 雷偉卡
REVANKAR, VITHAL
2. 傑莫爾 雅柏漢
IBRAHIM, JAMEEL

國 籍：(中文/英文)

1. 印度 INDIA
2. 美國 U.S.A.

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：

1. 美國；2007年09月21日；60/974,182
2. 美國；2008年09月11日；12/208,464

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

- 1.
- 2.

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：

本發明揭示藉由使來源氣體經受一或多個純化製程來純化四氟化矽來源氣體之方法，該純化方法包括：使該四氟化矽來源氣體與離子交換樹脂接觸以去除酸性污染物，使該四氟化矽來源氣體與觸媒接觸以去除一氧化碳，藉由使用吸收液體去除二氧化碳，及藉由低溫蒸餾去除惰性化合物；適用於自該四氟化矽來源氣體中去除一氧化碳之觸媒及製造該等觸媒之方法。

六、英文發明摘要：

Processes for purifying silicon tetrafluoride source gas by subjecting the source gas to one or more purification processes including: contacting the silicon tetrafluoride source gas with an ion exchange resin to remove acidic contaminants, contacting the silicon tetrafluoride source gas with a catalyst to remove carbon monoxide, by removal of carbon dioxide by use of an absorption liquid, and by removal of inert compounds by cryogenic distillation; catalysts suitable for removal of carbon monoxide from silicon tetrafluoride source gas and processes for producing such catalysts.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無元件符號說明)

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】

本發明係關於藉由去除酸性化合物、一氧化碳、二氧化碳、惰性化合物及其組合來純化四氟化矽氣體，且更具體而言，係關於藉由使用離子交換樹脂去除酸性化合物，藉由使用在惰性基材表面上或其附近包含催化金屬氧化物之觸媒去除一氧化碳，藉由使用包含至少一種二醇二醚之吸收液體去除二氧化碳，藉由使用低溫蒸餾方法去除惰性氣體及其組合。

【先前技術】

多晶矽係包括(例如)積體電路及光伏打(即，太陽能)電池等許多商業產品之重要組份。通常，多晶矽係藉由化學蒸氣沈積機制製造，其中在流化床反應器中自熱可分解矽化合物(通常為矽烷)將矽沈積至種晶粒子上。矽烷可由四氟化矽藉由四氟化矽與金屬氫化物(例如四氫化鋁鈉(NaAlH_4))間之反應來製造。

四氟化矽可藉由各種方法製造，例如，作為來自氟矽酸(製造磷肥之副產物)之氣體。商業生產的四氟化矽氣體通常含有大量雜質，例如一氧化碳、二氧化碳、惰性化合物、諸如硼等金屬雜質、亞磷及鈣化合物及諸如鹽酸、二氧化硫、三氧化硫及氫氟酸等酸性化合物。該等雜質可引起缺陷且可能使微電子器件失效。因此，人們需要自商業生產的四氟化矽來源氣體中減少該等雜質之方法。

【發明內容】

根據一個態樣，製造經純化四氟化矽氣體之方法包含使四氟化矽來源氣體與觸媒接觸。四氟化矽來源氣體包含四氟化矽及一氧化碳。觸媒包含惰性基材及在該惰性基材表面上或其附近之催化金屬氧化物。藉由使一氧化碳與催化金屬氧化物反應將至少部分一氧化碳吸附於觸媒表面上。此反應形成一或多種羰基金屬錯合物。此可導致產生具有低濃度一氧化碳之經純化四氟化矽氣體流。

根據另一態樣，用於自四氟化矽氣體中去除雜質之觸媒包含選自由下列各者組成之群之惰性基材：氧化鋯、矽酸鋁、二氧化矽、氧化鋁、氧化鈮及其混合物。該觸媒在惰性基材表面上或其附近包含催化金屬氧化物，該催化金屬氧化物含有選自由下列各者組成之群之催化金屬：銅、錳、鉻、鈷、鈳、鉬、銀及其混合物。

在另一態樣中，製備包含惰性基材及在該惰性基材表面上或其附近之催化金屬氧化物之觸媒之方法包含在惰性基材表面上或整個惰性基材主體浸漬催化金屬。將經金屬浸漬之惰性基材加熱至至少約 1000°C 之溫度以在惰性基材表面上或其附近形成催化金屬氧化物。

其他目標及特徵將在下文中部分地顯而易見且部分地指出。

【實施方式】

在本發明之各個態樣中包括純化四氟化矽來源氣體之方法。純化技術包括(例如)藉由使用離子交換樹脂自四氟化矽來源氣體中去除酸性氣體，藉由使用觸媒去除一氧化

碳、藉由使用包含至少一種二醇二醚之吸收液體去除二氧化碳，藉由使用低溫蒸餾去除惰性氣體及其組合。

在本發明之其他態樣中包括藉由使氣體與包含惰性基材及在惰性基材表面上或其附近之金屬氧化物之觸媒接觸來純化四氟化矽來源氣體之方法、包含惰性基材及在惰性基材表面上或其附近之金屬氧化物之觸媒及製造該種觸媒之方法。

根據本發明實施例之方法，使包含雜質之四氟化矽來源氣體經受一或多個純化步驟以去除部分或全部雜質。舉例而言，如圖1所示，可使來源氣體與離子交換樹脂接觸以去除所存在的部分或全部酸性氣體及至少部分或全部存在於氣體流中之任何水分。或者或另外，可使來源氣體與一或多種觸媒接觸以去除任何存在之一氧化碳之部分或全部。或者或另外，可使來源氣體與吸收液體接觸以去除二氧化碳。分離再生系統可用於再生離子交換材料、觸媒及吸收液體。最後，或者或除現有純化步驟外，可將四氟化矽來源氣體輸送至低溫蒸餾單元以去除惰性氣體。低溫蒸餾後，可將四氟化矽作為液體儲存並進一步壓縮用於鋼瓶充裝。

儘管圖1以特定順序連續地闡述包括上述每一純化步驟之整個製程，應理解，可省略一或多個純化步驟而不背離本發明之範圍。此外，可以任何組合實施純化步驟，然而，如下文更詳細說明，某些製程順序具有優於其他順序之協同益處。儘管較佳係連續地實施純化步驟，其亦可並

行實施，但該製程方案可減少總個製程期間所去除雜質總量。儘管圖1未指示，但在任何純化步驟後，均可輸送經純化四氟化矽氣體以供壓縮及鋼瓶充裝。可完全重新安排純化步驟之次序及/或省略純化步驟而不背離本發明之範圍。

A. 藉由使用離子交換樹脂去除酸性化合物

四氟化矽來源氣體通常包含諸如氟化氫、鹽酸、二氧化硫、三氧化硫、硫化氫及其混合物等酸性化合物。根據一個實施例，使部分四氟化矽來源氣體與離子交換床接觸以產生具有低濃度酸性化合物之經純化四氟化矽氣體流。

離子交換床通常包含一或多種離子交換樹脂。適宜離子交換樹脂易為熟習此項技術者所熟知且可在文獻中發現(參見，例如，Perry's Chemical Engineering Handbook，第7版，表16-6，第16-10頁)。通常，陰離子交換樹脂可用於去除酸性化合物之帶負電荷組份(例如，氟化物、氯化物)。適宜樹脂包括以聚苯乙烯為主的樹脂及以纖維素為主的樹脂。適宜的以聚苯乙烯為主的樹脂包括三甲基苄基銨及二甲基羥乙基銨。適宜的以纖維素為主的樹脂包括乙基三甲基銨、三乙基羥丙基銨、胺乙基及二乙基胺乙基。

在至少一個實施例中，可藉由使用包含無機酸及有機溶劑之溶液沖洗而再裝離子交換樹脂。適宜無機酸包括鹽酸、硝酸及硫酸。適宜有機溶劑包括烷醇。

視情況或另外，可使四氟化矽來源氣體與離子交換樹脂(例如上文所列舉之彼等物)接觸以去除諸如煙、一氧化碳

及二氧化碳等非酸性化合物。

B. 催化純化諸如一氧化碳等雜質

在本發明之至少某些實施例中，使四氟化矽來源氣體與包含惰性基材及在惰性基材表面上或其附近之催化金屬氧化物之觸媒接觸。

在至少某些實施例中，觸媒包含選自由下列各者組成之群之惰性基材：氧化鋯、矽酸鋁、二氧化矽、氧化鋁、氧化鈮及其混合物；及在惰性基材表面上或其附近之催化金屬氧化物，其包含選自由下列各者組成之群之催化金屬：銅、錳、鉻、鈷、鈹、鉬、銀及其混合物。儘管觸媒極適用於自四氟化矽來源氣體中去除一氧化碳，但應瞭解，觸媒亦能去除其他化合物且能自除四氟化矽來源氣體以外之來源氣體去除化合物。

1. 觸媒

本發明之觸媒包含惰性基材及在惰性基材表面上或其附近之催化金屬氧化物。觸媒通常具有大比表面積及高孔隙率以增強選擇性。通常，觸媒呈現微孔性(即，分子層面之孔隙率)。此外，較佳地，觸媒係能夠暴露於酸性環境(例如鹽酸、二氧化硫、三氧化硫及氫氟酸)而基本不降低觸媒之性能。就此而言，較佳地，觸媒不與上文所列舉之酸反應。

I. 基材

適宜惰性基材包括(例如)氧化鋯、矽酸鋁、二氧化矽、氧化鋁、氧化鈮及其混合物。諸如沸石及黏土等其他基材

儘管可呈現所需孔隙率，然而當該等基材與酸性化合物接觸時，其通常更易於降解。就此而言，較佳者係在氣體流與包含一或多種基材(包含沸石及/或黏土)之觸媒接觸之前自氣體流中去除酸性化合物。

具有所需整體孔隙率及微孔性之基材可藉由將含有金屬(例如，鋯、矽、鋁、及鈦)之化合物暴露於氫及氧焰中而製造。金屬化合物分解形成金屬氧化物粉末(例如，氧化鋯、矽酸鋁、二氧化矽、氧化鋁、氧化鈦)。可將該粉末與黏結劑合併並模製形成基材體。然後加熱基材體以釋放先前所吸收的氫，因此產生較大的孔及微小的孔。加熱基材體到達之溫度應足夠高以允許釋放先前所吸收的氫。通常，將基材體加熱至至少約300°C之溫度。在某些實施例中，將基材體加熱至至少約400°C、至少約500°C或甚至至少約600°C之溫度。然而，應注意，根據所用基材，高於約1000°C之溫度可引起燒結及基材失去微孔結構。在該等情形中，加熱基材體以釋放先前所吸收氫之溫度可小於約1000°C。因此，通常將基材體加熱至約300°C至約1000°C、且更通常約400°C至約600°C之溫度。

可在惰性基材中添加相穩定化添加劑。適宜添加劑包括包含諸如鑰系元素、鈳系元素、鎂、鈦、鈣及其混合物等金屬之金屬氧化物穩定劑。吾人發現鈦氧化物("氧化鈦")係尤其有效的相穩定劑。根據本發明之一個實施例，觸媒包含少於約0.1重量%之穩定劑。根據其他實施例，觸媒包含小於約0.05重量%、小於約0.025重量%、或甚至約0.025

重量%至0.1重量%之穩定劑，且根據另一實施例，其包含約0.05重量%至約0.1重量%之穩定劑。

藉由將包括金屬之化合物(例如，包含鑰系元素、銅系元素、鎂、鋇、鈣及其混合物之化合物)引入氫及氧焰可將相穩定劑添加至觸媒中，同時形成惰性基材。此產生金屬氧化物，其作為穩定相被納入惰性基材結構中。金屬氧化物穩定劑係惰性的且據信無催化活性且在四氯化矽氣體純化中無活性。

II. 催化活性金屬氧化物

為了在基材體表面上或其附近形成催化活性金屬氧化物(即，催化金屬氧化物)，使基材體與包括催化活性金屬之金屬鹽溶液接觸。將鹼(例如氫氧化銨)添加至溶液中以將金屬自溶液沈澱於基材體上。根據其他實施例，藉由電化學置換反應或藉由無電鍍敷來沈積金屬。

在金屬沈積於基材上後，可將經金屬浸漬的惰性基材加熱至足夠溫度以煨燒催化活性金屬並形成金屬氧化物。催化活性金屬煨燒一般發生在至少約250°C之溫度下。可將經金屬浸漬之惰性基材加熱至約250°C至約1500°C之溫度，加熱至約250°C至約1000°C之溫度，通常加熱至約300°C至約850°C之溫度或甚至加熱至約400°C至約600°C之溫度。

不欲受特定理論束縛，據信催化活性金屬氧化物係位於觸媒表面上或其附近(包括微孔表面)作為部分覆蓋惰性基材之覆層或作為延伸入觸媒整體之連續相，其中發現在表

面上之催化活性金屬氧化物濃度最高。適宜催化活性金屬氧化物包括諸如銅、錳、鉻、鈷、鈇、鉬、銀及其混合物等金屬。根據一個實施例，金屬氧化物包含銅、錳或其混合物。

在本發明之至少某些實施例中，觸媒包含約0.001重量%至約1重量%之催化金屬，約0.01重量%至約1重量%、0.1重量%至約1重量%、約0.5重量%至約1重量%、0.001重量%至約0.5重量%、0.001重量%至約0.1重量%、或甚至約0.001重量%至約0.01重量%之催化金屬。

觸媒一般包含約95重量%至約99.999重量%之惰性基材，通常約95重量%至約99.99重量%、約95重量%至約99.9重量%、約95重量%至約99重量%、約95重量%至約97.5重量%、97.5重量%至約99.999重量%、約99重量%至約99.999重量%、約99.9重量%至約99.999重量%、或甚至約99.99重量%至約99.999重量%之惰性基材。

在至少一個實施例中，觸媒包含至少約95重量%之惰性基材、小於約3重量%之催化金屬及小於約0.5重量%之穩定劑。

藉由上述方法製造之觸媒在微觀規模及整體規模下通常呈現足夠大表面積及相對高孔隙率。一般而言，本發明觸媒之表面積為約1 m²/g至約1000 m²/g、通常約1 m²/g至約750 m²/g、約1 m²/g至約500 m²/g、約1 m²/g至約100 m²/g、約1 m²/g至約10 m²/g、約10 m²/g至約1000 m²/g、約100 m²/g至約1000 m²/g、約500 m²/g至約1000 m²/g、或甚

至約 750 m²/g 至約 1000 m²/g。整體孔隙率一般係約 30% 至約 80%、通常約 30% 至約 60%、約 30% 至約 40%、約 40% 至約 80%、或甚至約 60% 至約 80%。微孔率一般係約 1% 至約 20%、約 1% 至約 15%、約 1% 至約 10%、約 1% 至約 5%、約 5% 至約 20%、約 10% 至約 20%、或甚至約 15% 至約 20%。

由於煨燒溫度可影響孔徑及表面積，故較佳在觸媒煨燒後測定孔隙率及表面積。

2. 使用催化金屬氧化物去除雜質

上述觸媒係尤其適用於自來源氣體(例如，四氟化矽來源氣體)中去除一氧化碳。在本發明之一個實施例中，使包含四氟化矽及一氧化碳之四氟化矽來源氣體與包含惰性基材及在基材表面上或其附近之金屬氧化物之觸媒接觸。

不欲受特定理論限制，據信一氧化碳化合物與金屬氧化物反應形成吸附於觸媒之羰基金屬化合物。自四氟化矽來源氣體中吸附一氧化碳，因此降低四氟化矽來源氣體中之一氧化碳濃度。

可使用本發明之方法純化實質上包含任何濃度一氧化碳之四氟化矽氣體。而實際上，四氟化矽氣體流可含有極高濃度一氧化碳，通常四氟化矽來源氣體通常包含約 0.001 體積% 至約 3.0 體積% 之一氧化碳。更通常地，四氟化矽來源氣體包含以體積計約 30 ppm 至約 30,000 ppm 之一氧化碳。一般而言，本發明之催化金屬氧化物純化方法可用於去除部分或全部一氧化碳。通常，可去除來源氣體之至少約 97% 一氧化碳且更通常可去除至少約 99% 一氧化碳。在

某些情形下，可去除至少約99.9%一氧化碳。

在催化金屬氧化物純化製程期間，一般將四氟化矽氣體維持於約-30°C至約90°C之溫度下。通常，可將四氟化矽氣體維持於約0°C至約90°C、約45°C至約90°C、約70°C至約90°C、約-30°C至約70°C、約-30°C至約45°C、或甚至約-30°C至約0°C之溫度下。

一般而言，四氟化矽來源氣體經過觸媒床之速率對本發明而言不是特別關鍵，只要允許以足夠接觸時間去除一氧化碳。一般而言，氣體經過床之線性速度係約1 cm/sec至約200 cm/sec、通常約10 cm/sec至約50 cm/sec、或甚至約17 cm/sec至約35 cm/sec。

設計用於使氣體與固體接觸之任何製程設備均可用於實施上述方法。舉例而言，具有適於觸媒及待處理氣體之結構材料之流化床反應器及填裝管柱係適宜的。

如上所述，酸性化合物在觸媒處理之氣體流中的存在性可對處理製程不利。因此，在本發明之某些實施例中，在使四氟化矽來源氣體與觸媒接觸之前，可優先使四氟化矽來源氣體與離子交換樹脂接觸以去除部分酸性化合物。此使得可在四氟化矽來源氣體與觸媒接觸之前，先自其中去除氫氟酸。期望在來源氣體與觸媒接觸之前自四氟化矽來源氣體中去除氫氟酸，乃因氫氟酸可分解並引起觸媒氣中毒。

如上所述，一氧化碳形成羰基金屬錯合物，其吸附於觸媒活性位點。這樣，隨著羰基金屬錯合物阻塞更多位點，

觸媒活性將隨時間推移而降低。儘管可簡單地廢棄觸媒並插入新觸媒，但基於經濟與環境原因，較佳再生至少部分或全部觸媒。可藉由將觸媒加熱至足以引起羰基金屬錯合物分解形成碳氧化物(其隨後自觸媒表面釋放)之溫度使觸媒再生。舉例而言，可將觸媒加熱至至少約500°C、至少約700°C或甚至更高之溫度。通常，當氣體流出物經過反應容器時，將觸媒加熱至下列範圍內之溫度：約500°C至約1400°C、約500°C至約1000°C、約500°C至約700°C、或甚至約500°C至約570°C。

C. 藉由使用吸收流體去除二氧化碳

四氟化矽通常含有約2體積%至約3體積%之二氧化碳。可藉由自四氟化矽來源氣體中去除一定量二氧化碳來純化四氟化矽來源氣體。根據本發明之一個實施例，藉由吸收流體與四氟化矽氣體接觸去除一定量二氧化碳。根據另一實施例，吸收流體包含二醇二醚(即，"二醇二甲醚")，例如乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚、聚乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇二丁醚、乙氧第三丁氧乙烷及其混合物。四氟化矽來源氣體與二醇二醚接觸可將四氟化矽來源氣體中之二氧化碳氣體之量減少至小於約2體積%。根據本發明之其他實施例，四氟化矽來源氣體與二醇二醚接觸可將四氟化矽來源氣體中之二氧化碳氣體之量減少至以體積計小於約0.5 ppm，且根據另一實施例，減少至以體積計小於約0.1 ppm。

可用各種製程設備使四氟化矽氣體與吸收液體接觸，例如吸收管柱。可藉由使汽提氣體經過管柱而在解吸附管柱中脫附二氧化碳來再生吸收液體。

D. 藉由使用低溫蒸餾去除惰性化合物

四氟化矽通常包含一定量惰性氣體，例如氮氣。通常，四氟化矽來源氣體含有約0.5體積%至約10體積%之惰性化合物。可藉由低溫蒸餾去除該等惰性化合物。低溫蒸餾包括冷卻四氟化矽來源氣體至低溫溫度，通常約 -200°C 至約 -50°C 。根據另一實施例，將四氟化矽冷卻至約 -90°C 至約 -60°C 。將經冷卻四氟化矽來源氣體供至蒸餾管柱以產生具有低濃度惰性化合物之經純化四氟化矽氣體流。低溫蒸餾方法可包括一系列可在不同壓力下作業之蒸餾區。

低溫蒸餾步驟可在四氟化矽來源氣體與本發明實施例之觸媒接觸之前或之後(即，去除一氧化碳之前或之後)發生且可在與離子交換樹脂接觸之前或之後(即，去除酸性氣體之前或之後)發生。在一個實施例中，將四氟化矽來源氣體冷卻至低溫溫度並，在使四氟化矽來源氣體與觸媒接觸之後供至蒸餾管柱。

低溫蒸餾通常能去除來源氣體中至少約95%的惰性化合物、且更通常至少約98%的惰性化合物。根據另一實施例，低溫蒸餾方法去除至少約99%惰性化合物，且根據另一實施例，去除至少約99.9%惰性化合物。

實例1：製備在氧化鋯基材表面上或其附近包含催化銅及錳氧化物之觸媒

現在參考圖 2，藉由使氯化鋇與氫在氫及氧焰 22 中反應製備氧化鋇。三個同心管 4、7、11 可用於運輸反應氣體。經由最內部管 11 供應氧氣體，經由中間管 7 供應金屬鹵化物，且經由最外面管 4 供應氫。為了製備氧化鋇，經由中間管 7 供應氯化鋇及惰性氫氣體之混合物。氫的供應量多達 50%，此超過其化學計量量。藉由控制氫及惰性氣體流速將火焰溫度維持於約 800°C 左右。使氣體經過電極 15。將所產生氧化鋇粉末 27 收集於接收器 31 中。藉由在接收器 31 中注入冷氫氣體迅速驟冷氧化鋇粉末產物 27。藉由維持溫差分離出氯化氫。

在某些情形中，氧化釷(即，釷氧化物)可用作穩定化合物。同時供應氯化釷及氯化鋇以共產生氧化釷及氧化鋇。

在某些情形中，將氯化銅及氯化錳與氯化鋇一起添加於中間管 7 中以共產生氧化鋇及催化銅及錳氧化物。

以 8 份有機黏結劑(聚乙烯醇)/100 份乾燥鋇粉末之量壓縮鋇粉末產物與該黏結劑。藉由壓模形成呈圓板形狀(直徑 35 mm，厚度 8 mm)之模製體。在 400°C 下將模製體維持於氫氣氛中達三個小時以去除黏結劑。然後將模製體加熱至 750°C 保持一小時並在真空下冷卻以藉由氫解吸附產生較大及微小孔。將相同量錳及銅溶液(相對於最終觸媒之 5 重量%銅及 5 重量%錳)添加至容納模製體達半小時之容器中。用氫氧化銨自溶液中沈澱出錳及銅。排出液體並在輕度真空下將所產生物質加熱至 1400°C 並保持 2 小時。

藉由上述方法所產生之氧化鋇粉末具有小於約 1 nm 之平

均孔徑及大於約 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 之表面積。藉由布龍瑙爾-埃梅特-特勒 (Brunauer-Emmett-Teller) 方法測定孔體積及孔徑。根據 ASTM 標準 D 4284-83，使用水銀測孔計量測孔直徑小於 65 nm 之孔之體積。藉由氬 NMR 方法測定微孔直徑小於 1.5 nm 之孔之體積，如由 Fraissard 在 *Journal de Chimie Physique* (6, 83 (1986)) 中所闡述。煨燒之前及之後均量測孔隙率及表面積。

文獻中提及，業內已熟知升高煨燒溫度或給定多孔產物實際應用之溫度可減小比表面積及孔體積。然而，在煨燒溫度範圍內對此種材料未觀測到此種情況。

實例 2：使用在氧化鋯基材表面上或其附近包含催化銅及錳氧化物之觸媒自含有其他污染物之四氟化矽來源氣體中去除一氧化碳

以 1 cm/sec 之線性速度在 1-5 個大氣壓之壓力及 15°C 下使含有約 3000 ppm 一氧化碳之四氟化矽氣體經過觸媒床 (長 15 cm ，直徑 4 cm)。一氧化碳濃度被降至 1 ppm 以下。

實例 3：使用在氧化鋯基材表面上或其附近包含催化銅及錳氧化物之觸媒自基本不含其他污染物之四氟化矽來源氣體中去除一氧化碳

以 1 cm/sec 之線性速度在 1-5 個大氣壓之壓力及 15°C 下使含有 1% 一氧化碳之四氟化矽氣體經過觸媒床 (長 15 cm ，直徑 4 cm)。一氧化碳濃度被降至 1 ppm 以下。

實例 4：使用藉由將催化金屬沈澱於觸媒表面上製備之觸媒

在 24°C 下使含有 540 ppm 一氧化碳之四氟化矽氣體經過

觸媒床(長15 cm，直徑4 cm)。藉由在觸媒表面上沈積催化錳及銅製備觸媒。在各種線性速度下且在觸媒再生之前及之後進行若干輪試驗。結果顯示於下表1中。

線性速度 (cm/sec)	時間 (min)	觸媒再生之前或 之後	使用氧化鋯載體之排出CO濃度 (ppm)
15	5	之前	1.75
15	30	之前	1.41
15	60	之前	2.75
25	5	之前	8.20
25	30	之前	9.17
25	60	之前	11.20
15	5	之後	4.87
15	30	之後	8.55
15	60	之後	9.23
25	5	之後	10.90
25	30	之後	11.23
25	60	之後	12.34

表1：使用藉由沈積催化金屬製備之觸媒自四氟化矽來源氣體中去除一氧化碳之去除活性

實例5：使用在氧化鋯基材表面上或其附近包含催化銅及錳氧化物之觸媒自四氟化矽來源氣體中去除一氧化碳

在24°C下使含有540 ppm一氧化碳之四氟化矽氣體經過觸媒床(長15 cm，直徑4 cm)。在各種線性速度下且在觸媒再生之前及之後進行若干輪試驗。結果顯示於下表2中。

線性速度 (cm/sec)	時間 (min)	觸媒再生之前或 之後	使用氧化鋯載體之排出CO濃度 (ppm)
15	5	之前	0.50
15	30	之前	0.49
15	60	之前	0.61
25	5	之前	1.10
25	30	之前	2.05
25	60	之前	1.20

15	5	之後	0.49
15	30	之後	0.53
15	60	之後	0.59
25	5	之後	0.92
25	30	之後	1.01
25	60	之後	2.11

表 2：自四氟化矽來源氣體中去除一氧化碳之去除活性

實例 6：比較基於氧化鋯基材之觸媒及基於矽酸鋁基材之觸媒間之一氧化碳去除活性

製備矽酸鋁粉末。矽酸鋁粉末載體之表面積及孔隙率係比氧化鋯載體大 10%。然而，如在下表 3 中可看出，基於矽酸鋁基材之觸媒去除之一氧化碳不如基於錳載體之觸媒多。在比較測試中，四氟化矽來源氣體含有 540 ppm 一氧化碳且係於 24°C 之溫度下。觸媒床係 15 cm 長且直徑為 4 cm。

線性速度 (cm/sec)	觸媒再生之 前或之後	使用氧化鋯載體之排出 CO 濃度(ppm)	使用矽酸鋁載體之排出 CO 濃度(ppm)
10	之前	0.40	2.1
25	之前	0.45	2.0
10	之後	0.47	17.8
25	之後	0.44	9.1

表 3：在使用氧化鋯基材之觸媒與使用氧化鋁基材之觸媒間比較自四氟化矽來源氣體中去除一氧化碳

在介紹本發明之要素或其較佳實施例時，"一(a, an)"、"該(the, said)"等冠詞意指存在一個或多個要素。術語"包含(comprising)"、"包括(including)"、"具有(having)"意欲具有囊括性，且意指除所所列舉要素外尚有其他要素。

根據上文所述可以看出已達成本發明之若干目標，並且獲得了其他有利結果。

由於可對上文方法實施各種改變而不背離本發明之範圍，因此上述說明書所含有及附圖中所示之所有內容均應視為具有說明性而不具限制意義。

【圖式簡單說明】

圖1係顯示本發明之一個實施例之純化四氟化矽來源氣體之流程圖的方塊圖；且

圖2係用於製備如實例1中所述觸媒之惰性基材之反應設備的剖面圖。

在該等圖式中，相應之參考符號表示相應之部件。

【主要元件符號說明】

4	最外面管
7	中間管
11	最內部管
15	電極
22	氫及氧焰
27	氧化鋯粉末
31	接收器

十、申請專利範圍：

1. 一種製造經純化四氟化矽氣體之方法，該方法包含：

使包含四氟化矽及一氧化碳之四氟化矽來源氣體與包含具有表面之惰性基材及在該表面上或該表面附近之催化金屬氧化物之觸媒接觸，該催化金屬氧化物包含選自由下列各者組成之群之催化金屬：銅、錳、鉻、鈷、鉍、鉅、銀及其混合物；及

藉由使該一氧化碳與該催化金屬氧化物反應以形成黏著至該觸媒之一或多種羰基金屬錯合物而在該觸媒表面上吸附至少一部分該一氧化碳，由此產生具有低濃度一氧化碳之經純化四氟化矽氣體流。

2. 如請求項1之方法，其中該催化金屬氧化物包含銅、錳或其混合物。
3. 如請求項1之方法，其中該惰性基材係選自由下列各者組成之群：氧化鋯、矽酸鋁、二氧化矽、氧化鋁、氧化鈮及其混合物。
4. 如請求項3之方法，其中該惰性基材包含氧化鋯、矽酸鋁或其混合物。
5. 如請求項1之方法，其中該惰性基材包含金屬氧化物穩定劑，該穩定劑含有由下列各者組成之群之金屬：鈾系元素、鈾系元素、鎂、鈮、鈣及其混合物。
6. 如請求項5之方法，其中該惰性基材包含小於約0.1重量%之穩定劑。
7. 如請求項1之方法，其中該惰性基材包含氧化鈮作為穩

定劑。

8. 如請求項1之方法，其中該四氟化矽來源氣體包含約0.001體積%至約3.0體積%之一氧化碳。
9. 如請求項1之方法，其中該觸媒包含約0.001重量%至約1.0重量%之催化金屬。
10. 如請求項1之方法，其中該觸媒包含約95重量%至約99.999重量%之惰性基材。
11. 如請求項1之方法，其中該惰性基材具有約1 m²/g至約1000 m²/g之表面積。
12. 如請求項1之方法，其中該惰性基材具有約30%至約80%之整體孔隙率。
13. 如請求項1之方法，其中該惰性基材具有約1%至約20%之微孔率。
14. 如請求項1之方法，其中去除該四氟化矽來源氣體中之至少約97%之該一氧化碳。
15. 如請求項1之方法，其中該四氟化矽來源氣體包含選自由下列各者組成之群之酸性化合物：氟化氫、鹽酸、二氧化硫、三氧化硫、硫化氫、及其混合物，且其中使一部分該四氟化矽來源氣體與離子交換樹脂接觸以產生具有低濃度酸性化合物之經純化四氟化矽氣體流。
16. 如請求項15之方法，其中使該四氟化矽來源氣體與該離子交換樹脂接觸以在該四氟化矽來源氣體與該觸媒接觸之前去除一部分該酸性化合物。
17. 如請求項1之方法，其中該四氟化矽來源氣體包含惰性

化合物，且其中：

將該四氟化矽來源氣體冷卻至低溫溫度；及

將該經冷卻四氟化矽來源氣體供至蒸餾管柱中以產生具有低濃度惰性化合物之經純化四氟化矽氣體流。

18. 如請求項17之方法，其中將該四氟化矽來源氣體冷卻至低溫溫度並在使該四氟化矽來源氣體與該觸媒接觸之後供至蒸餾管柱中。
19. 如請求項1之方法，其中該四氟化矽來源氣體包含二氧化碳且一部分該二氧化碳係藉由使包含至少一種二醇二醚之吸收液體與該四氟化矽氣體接觸而去除。
20. 如請求項1之方法，其中將該觸媒與黏著至該觸媒之羰基金屬錯合物加熱至約500°C至約570°C之溫度以分解該羰基金屬錯合物並形成碳氧化物，該碳氧化物自該觸媒中釋放以使該觸媒再生。
21. 如請求項1之方法，其中使該四氟化矽來源氣體與該觸媒在約-30°C至約90°C之溫度下接觸。
22. 如請求項1之方法，其中使該四氟化矽來源氣體以約1 cm/sec至約200 cm/sec之線性速度與該觸媒接觸。
23. 一種用於自四氟化矽氣體中去除雜質之觸媒，該觸媒包含：

惰性基材，其具有表面且係選自由氧化鋯、矽酸鋁、二氧化矽、氧化鋁、氧化鈮及其混合物組成之群，該惰性基材包含金屬氧化物穩定劑，該金屬氧化物穩定劑包含選自由下列各者組成之群之金屬：鑰系元素、鈷系元

素、鎂、鈮、鈣及其混合物，且該惰性基材中之穩定劑量係小於約0.1重量%；及

催化金屬氧化物，其在該惰性基材表面上或其附近包含選自由下列各者組成之群之催化金屬：銅、錳、鉻、鈷、鈳、鉬、銀及其混合物。

24. 如請求項23之觸媒，其中該催化金屬氧化物包含選自由下列各者組成之群之催化金屬：銅、錳及其混合物。
25. 如請求項23之觸媒，其中該惰性基材包含氧化鋯、矽酸鋁及其混合物。
26. 如請求項23之觸媒，其中該惰性基材包含小於約0.1重量%之氧化鈮作為穩定劑。
27. 如請求項23之觸媒，其中該觸媒包含至少約95重量%之惰性基材及小於約3重量%之催化金屬。
28. 如請求項23之觸媒，其中該觸媒包含約0.001重量%至約1.0重量%之催化金屬。
29. 如請求項23之觸媒，其中該觸媒包含約95重量%至約99.999重量%之惰性基材。
30. 如請求項23之觸媒，其中該基材具有約1 m²/g至約1000 m²/g之表面積。
31. 如請求項23之觸媒，其中該基材具有約30%至約80%之整體孔隙率。
32. 如請求項23之觸媒，其中該基材具有約1%至約20%之微孔率。
33. 一種製備包含惰性基材及在該惰性基材表面上或其附近

之催化金屬氧化物之觸媒之方法，該方法包含：

使惰性基材之表面上或整個惰性基材主體浸漬催化金屬，該惰性基材包含金屬氧化物穩定劑，該金屬氧化物穩定劑包含選自由下列各者組成之群之金屬：鑰系元素、銅系元素、鎂、鈮、鈣及其混合物，且該惰性基材中之穩定劑量係小於約0.1重量%；及

將該經金屬浸漬之惰性基材加熱至至少約250°C之溫度以在該惰性基材表面上或其附近形成催化金屬氧化物。

34. 如請求項33之方法，其中將該經金屬浸漬之惰性基材加熱至約250°C至約1000°C之溫度。
35. 如請求項33之方法，其中該惰性基材包含惰性金屬氧化物且可藉由使包含惰性金屬之第一金屬鹵化物與氫在氧及氫焰中反應以產生惰性基材粉末來製備。
36. 如請求項35之方法，其中藉由使包含該催化金屬之第二金屬鹵化物與氫在氧及氫焰中反應、同時以該第一金屬鹵化物與氫間之反應來使該催化金屬浸漬整個該惰性基材。
37. 如請求項33之方法，其中藉由自金屬鹽溶液將催化金屬沈積於該惰性基材上而將該催化金屬浸漬於該惰性基材上。
38. 如請求項33之方法，其中該催化金屬氧化物包含選自由下列各者組成之群之金屬：銅、錳、鉻、鈷、鈇、鉍、銀及其混合物。

39. 如請求項38之方法，其中該催化金屬氧化物包含選自由銅、錳或其混合物組成之群之金屬。
40. 如請求項33之方法，其中該惰性基材係選自由下列各者組成之群：氧化鋯、矽酸鋁、二氧化矽、氧化鋁、氧化鈮及其混合物。
41. 如請求項40之方法，其中該惰性基材係選自由氧化鋯、矽酸鋁或其混合物組成之群。
42. 如請求項33之方法，其中該惰性基材包含小於約0.1重量%之氧化鈮作為穩定劑。
43. 如請求項33之方法，其中該觸媒包含至少約95重量%之惰性基材及小於約3重量%之催化金屬。
44. 如請求項33之方法，其中該觸媒包含約0.001重量%至約1.0重量%之催化金屬。
45. 如請求項33之方法，其中該觸媒包含約95重量%至99.999重量%之惰性基材。
46. 如請求項33之方法，其中該基材具有約1 m²/g至約1000 m²/g之表面積。
47. 如請求項33之方法，其中該基材具有約30%至約80%之整體孔隙率。
48. 一種製備包含含有惰性金屬氧化物之惰性基材及在該惰性基材表面上或其附近之催化金屬氧化物之觸媒之方法，該方法包含：

將包含該惰性金屬之第一金屬鹵化物在氫氧焰下與氫反應，以產生惰性基材粉末；

使包含該催化金屬之第二金屬鹵化物在氫氧焰下與氫反應，該反應係與該第一金屬鹵化物與氫之反應同時進行，以將該催化金屬整個浸漬於該惰性基材上；及

將該經金屬浸漬之惰性基材加熱至至少約250°C之溫度以煨燒該催化劑。

49. 如請求項48之方法，其中該經金屬浸漬之惰性基材加熱至約250°C至約1000°C之溫度。
50. 如請求項48之方法，其中該催化金屬氧化物包含選自由下列各者組成之群之金屬：銅、錳、鉻、鈷、鉍、鉕、銀及其混合物。
51. 如請求項48之方法，其中該惰性基材係選自由下列各者組成之群：氧化鋅、矽酸鋁、二氧化矽、氧化鋁、氧化鈮及其混合物。
52. 如請求項48之方法，其中該惰性基材包含金屬氧化物穩定劑，該穩定劑含有選自由下列各者組成之群之金屬：鏷系元素、鈷系元素、鎂、鈮、鈣及其混合物。
53. 如請求項52之方法，其中該惰性基材包含小於約0.1重量%之穩定劑。
54. 如請求項52之方法，其包含將含有該穩定劑之金屬之化合物引入該氫氧焰中以產生該惰性基材粉末。
55. 如請求項48之方法，其中該惰性基材包含小於約0.1重量%之氧化鈮作為穩定劑。

十一、圖式：

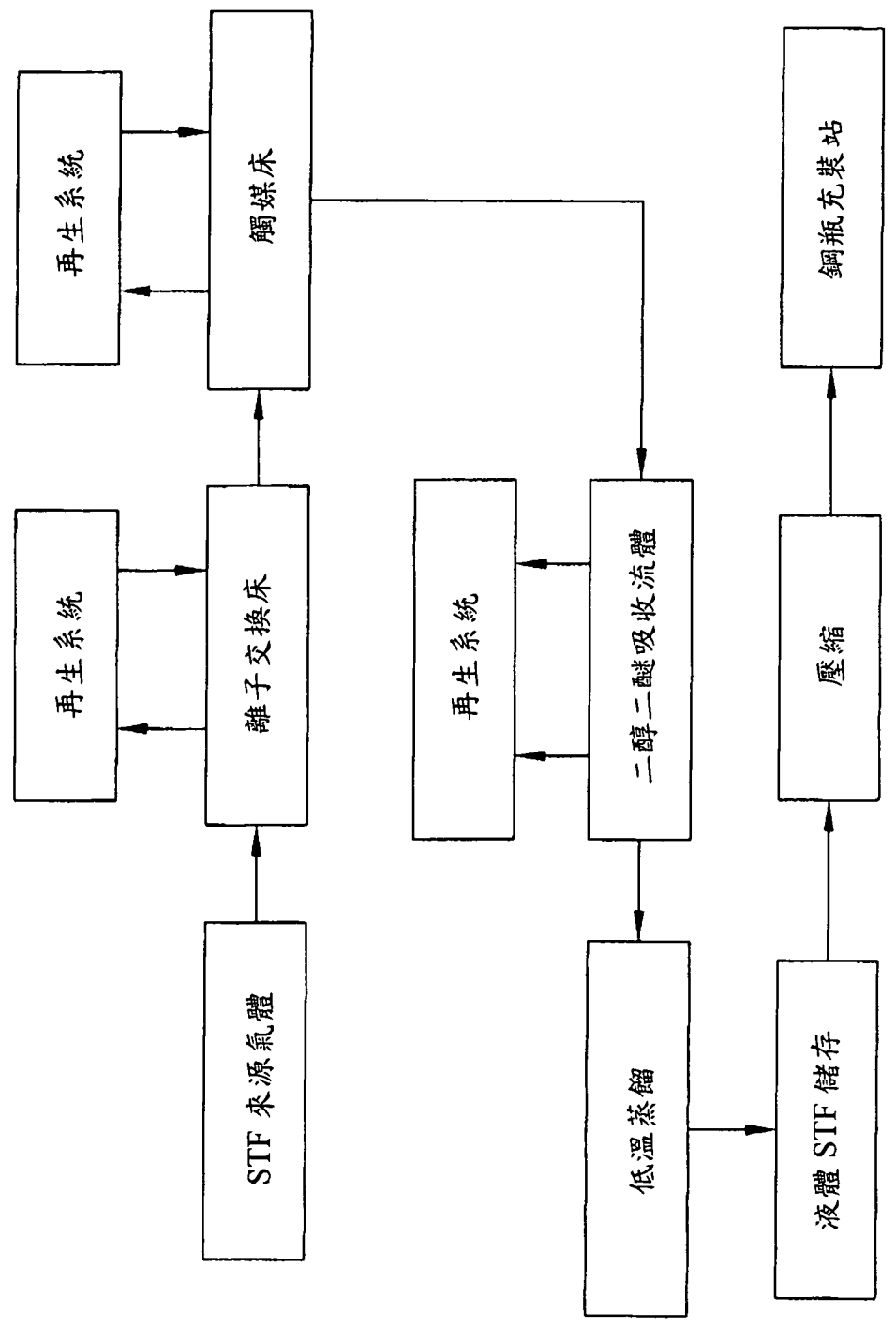


圖 1

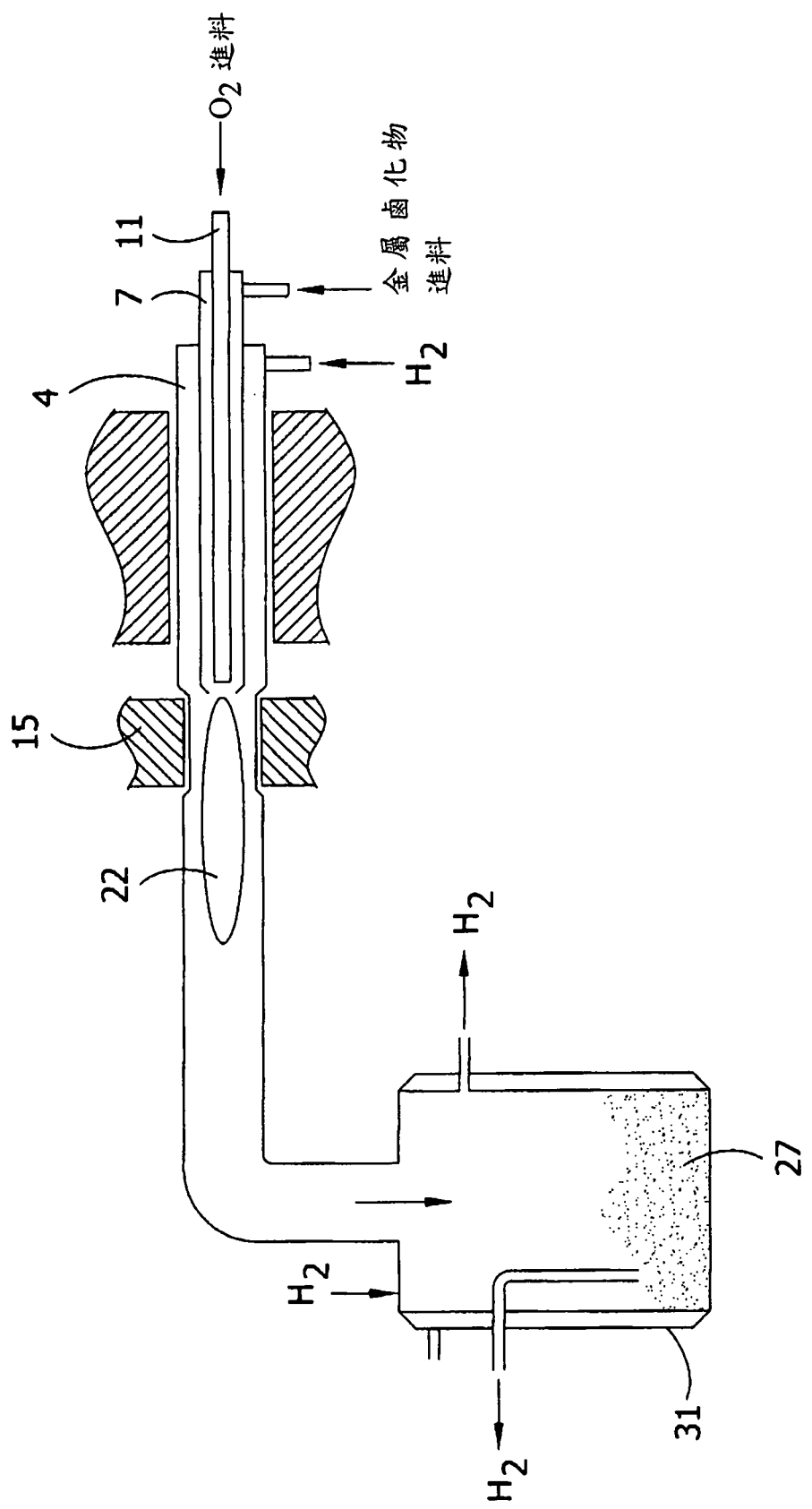


圖 2