



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202007444 A

(43)公開日：中華民國 109 (2020) 年 02 月 16 日

(21)申請案號：108126273

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 07 月 25 日

(51)Int. Cl.：

B01J20/08 (2006.01)**B01J20/04 (2006.01)****B01J20/06 (2006.01)****B01D53/68 (2006.01)****B01D53/82 (2006.01)****B01D53/04 (2006.01)****G01N31/22 (2006.01)**

(30)優先權：2018/07/30

日本

2018-142248

(71)申請人：日商科萊恩觸媒股份有限公司(日本)CLARIANT CATALYSTS (JAPAN) K.K. (JP)
日本(72)發明人：砂田健一郎 SUNATA, KENICHIRO (JP)；中嶋直仁 NAKASHIMA, TADAHITO
(JP)；金賢中 KIM, HYUN-JOONG (KR)

(74)代理人：葉璟宗；卓俊傑

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：24 項 圖式數：3 共 44 頁

(54)名稱

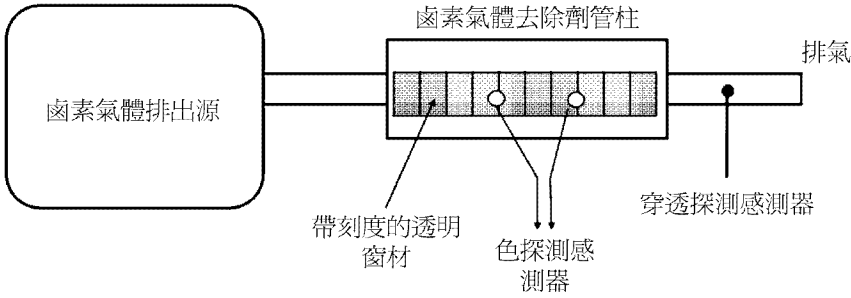
鹵素氣體去除劑與其製造方法、鹵素氣體去除裝置、監測鹵素氣體去除劑的消耗狀態的方法、及去除鹵素氣體的方法

(57)摘要

本發明提供一種去除劑與其製造方法，在利用去除劑處理對從半導體製造製程等排出的鹵素氣體進行處理時，可對去除劑的消耗狀態進行即時監測，並且可減小鹵素氣體的洩漏風險。另外，提供一種使用所述去除劑的鹵素氣體去除裝置、及監測鹵素氣體的消耗狀態的方法。一種鹵素氣體去除劑，至少包含無機化合物基材與含硫還原性化合物、顯色指示劑。尤其通過以擬薄水鋁石為基材，且作為顯色指示劑而加入變色範圍為 pH3 ~ 8 的 pH 指示劑，進而加入氧化鋅之類的鹼性金屬化合物，而獲得鹵素氣體處理能力高、可對去除劑消耗狀態進行監測的去除劑。

Provided are a removing agent, the state of consumption of which can be monitored in real time and which can reduce a risk of leakage of a halogen gas when the halogen gas exhausted from a semiconductor production process, etc. is treated with the removing agent, and a process for producing the removing agent. Also provided are an apparatus for removing a halogen gas using the removing agent, and a method for monitoring the state of consumption of a halogen gas. The halogen gas removing agent comprises at least an inorganic compound base material, a sulfur-containing reducing compound and a color indicator. Particularly by using pseudoboehmite as the base material, adding a pH indicator having a transition range in a pH range of 3 to 8 as the color indicator and further adding a basic metal compound such as zinc oxide, a removing agent, the state of consumption of which can be monitored and which has a high ability for treating a halogen gas, is obtained.

指定代表圖：



鹵素氣體去除系統

經改良的鹵素氣體去除系統的構成

【圖1】

【發明說明書】

【中文發明名稱】 鹵素氣體去除劑與其製造方法、鹵素氣體去除裝置、監測鹵素氣體去除劑的消耗狀態的方法、及去除鹵素氣體的方法

【英文發明名稱】 AGENT FOR REMOVING HALOGEN GAS, METHOD FOR PRODUCING THE SAME, APPARATUS FOR REMOVING HALOGEN GAS, METHOD FOR MONITORING THE CONSUMPTION STATE OF AGENT FOR REMOVING HALOGEN GAS, AND METHOD FOR REMOVING HALOGEN GAS

【技術領域】

【0001】 本發明是關於一種鹵素氣體去除劑，其可效率良好地將鹵素系氣體、尤其是半導體等製造製程的蝕刻氣體或清洗劑中所使用的鹵素系廢氣分解去除，所述去除劑使得能夠利用簡單、且可靠的方法來監測所述去除劑的消耗狀態，由此可預測去除劑的剩餘壽命，並降低有毒氣體洩漏的風險。

【先前技術】

【0002】 鹵素系氣體中有 F_2 、 Cl_2 、 Br_2 、 ClF_3 、 BrF_3 、 BrF_5 ，廣義上包含 SiF_4 、 BCl_3 之類的多種鹵化非金屬氣體。作為這些鹵素系氣體的去除方法之一，自以前以來已知有一種使鹵素氣體物理吸附至例如碳黑等多孔質體等的方法。該方法的處理能力小，另外當對處理後的吸附體進行更換處理時，存在有害氣體游離而對環境帶來不良影響的風險。作為代替其的方法，已知有洗滌器

(scrubber) 方法，所述洗滌器方法在使 Cl_2 之類的鹵素氣體與水接觸而變化為氯化氫並加以吸收後，與苛性鈉等鹼中和。根據所述方式，雖然可實現大量的鹵素系氣體的處理，但需要進行處理液的準備、管理、廢液處理等煩瑣的作業。因此，近年來，代替這些方式，使用容易處理的固體的處理劑的幹式去除方式逐漸普及。

【0003】 作為鹵素系氣體的幹式處理劑所要求的代表性性能，有以下性能。

(1) 每單位重量的處理劑的對鹵素系氣體的處理能力高。

(2) 可將有害氣體固定化，在更換使用完畢的去除劑時，不會發生有害氣體的游離、消散，容易進行去除劑的更換、廢棄。

(3) 在使用時，可通過監測去除劑的消耗狀態來預測去除劑的壽命。

【0004】 關於所述 (1)，尤其是在大量消耗鹵素系氣體的半導體製造製程中成為大的課題。為了解決所述課題，例如在專利文獻 1 中提出了一種包含固體金屬的氧化物、氫氧化物等的無機化合物基材與還原劑的去除劑。利用所述技術，所述 (1) 的問題得到了大幅改善，但仍然不能滿足推進大規模化的半導體製造製程的需求，需要進一步的改良。

【0005】 鹵素去除劑所要求的所述 (3) 的去除劑消耗狀態的監測與利用此進行的壽命預測是用以避免有毒氣體洩漏的重大風險的重要技術。為了使所述技術成為可能，不僅需要對流出的有毒氣體的檢測功能，還需要定量地探測去除劑的消耗狀態，並可據此預測至有毒氣體穿透為止的剩餘壽命。

【0006】 作為向此靠近的嘗試，例如在專利文獻 2 中記載了一種在過渡金屬的氫氧化物中加入剛果紅（Congo red）作為顯色劑而成的鹵素氣體探測劑。所述材料具有通過剛果紅的變色反應來探測鹵素氣體的功能，但所述材料的鹵素氣體去除能力低，為了進行鹵素去除，需要在其之前連接鹵素去除劑。然而，在所述情況下，即使可檢測出有毒氣體穿透去除劑的情況，但無法監測去除劑的消耗狀態並預測穿透時間。

【0007】 作為可進行鹵素氣體探測的另一例，在專利文獻 3 中，在管柱入口側填充載持有苛性鈉的石棉（asbestos），在其下游側填充矽膠載持鹼性染料吸附劑，最後填充鹼性離子交換樹脂，由此可在鹵素去除的同時探測到酸性氣體。利用所述方法，可檢測出鹵素從入口到達探測劑填充部分的時間，但難以進行去除劑消耗狀態的監測、與至氣體穿透為止的剩餘壽命的預測。

【0008】 本申請人為了解決所述現有的課題中的（1）、（2），進行了一種鹵素氣體去除劑的專利申請（專利文獻 4），所述鹵素氣體去除劑以擬薄水鋁石與含硫還原性化合物為主成分，進而視需要並用氧化鋅等鹼性金屬化合物，由此使處理能力明顯提高。

【0009】 專利文獻 4 的去除劑的鹵素氣體處理能力非常高，但不能監測去除劑的消耗狀態。另外，提高了去除能力的含硫還原性化合物雖然可提高鹵素去除能力，但相反地會產生作為副生成物的亞硫酸氣體，從而帶來所述亞硫酸氣體通過去除劑中、洩漏的風險（尤其在未並用所述鹼性金屬化合物的情況下）。因所述情況，去除劑理想的是不僅可監測鹵素氣體、鹵化氫，而且也可監測亞硫酸氣體。

【0010】 如上所述，關於固體幹式處理劑，雖然可見其去除能力的提高，但現實情況是未提出一種滿足（1）～（3）的所有要求的技術。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0011】 [專利文獻 1]日本專利特開 2001-17831 號公報

[專利文獻 2]日本專利 3567058 公報

[專利文獻 3]日本專利特公平 7-16582 號公報

[專利文獻 4]日本專利特願 2017-020456

【發明內容】

【0012】 [發明所要解決的問題]

本發明的第一目的是提供一種鹵素氣體去除劑，其可效率良好地將鹵素系氣體、尤其是半導體等製造時的蝕刻氣體或清洗劑中所使用的鹵素系廢氣分解。

【0013】 本發明的第二目的是提供一種方法與系統，其可通過監測去除劑的消耗狀態而準確地預測去除劑的剩餘壽命，並提前防止有害氣體的外部洩漏。

【0014】 本發明的第三目的是提供一種系統，其不僅對於因鹵素氣體的分解而產生的鹵化氫，而且對於可同時產生的亞硫酸氣體也可檢測出在去除劑中的存在狀態並防止洩漏。

【0015】 本發明的第四目的在於：通過監測去除劑的消耗狀態，可將去除劑使用至接近去除劑的能力極限的狀態為止，其結果減少去除劑更換頻率，從而降低運行成本。

【0016】 本發明的其他目的根據以下的記載也變得明確。

[解決問題的技術手段]

【0017】 本發明者等鑒於所述實際狀況，為了解決現有技術的缺點而進行了努力研究。其結果，作為用以解決本發明的課題的想法，獲得了以下見解、方針。

(1) 鹵素氣體的現有探測方法是在鹵素去除劑之後配置探測劑，或者在去除劑管柱的中途串聯配置與去除劑獨立的探測劑，由此探測鹵素系氣體的到達狀況。所述方法中不能進行去除劑消耗量的連續經過觀察，因此去除劑的壽命預測缺乏準確性，容易產生穿透、外部流出的風險。

(2) 因此，對不將去除劑與探測劑串聯連接，而是使去除劑本身具有分解氣體的探測功能的方法進行了研究。

(3) 作為所述目的下的第一功能，需要對作為分解氣體的氯化氫的探測功能。第二，為了監測去除劑的消耗狀態，在混合使用去除劑與顯色劑時，需要使顯色劑不會明顯降低去除性能，第三，顯色劑需要具有高靈敏度的檢測能力，以便能夠探測到微量的有害氣體。作為此種材料，選擇了通過少量的添加便顯示出敏銳的變色的也稱為酸鹼指示劑的 pH 指示劑。

(4) 另一方面，就監測去除劑的消耗狀態的觀點而言，若考慮去除劑的功能，則第一優選為在去除劑中不包含強酸性物質或鹼性物質。例如，若包含飽和水溶液的 pH 超過 12 的消石灰之類的強鹼物質，則去除劑會變成強鹼性，即使因鹵素氣體的分解而產生 pH 變化，pH 的值變化也小，檢測靈敏度降低。同樣地，包含例如硫酸之類的強酸性物質也同樣如此。就所述方面而言，除

pH 指示劑之外的去除劑若處於中性到弱鹼性，則可高靈敏度地探測到伴隨鹵素分解的 pH 變化，從而優選。基於此種觀點，尤其優選將例如專利文獻 4 所示的擬薄水鋁石用作所述去除劑的基材。

(5) 作為從監測功能來看的去除劑的功能，毒性強的鹵素氣體在去除劑中的擴散速度優選比鹵化氫的擴散速度小。其原因在於：鹵素氣體的分解在去除劑中進行，即使在鹵化氫到達管柱出口側的時間點，伴有更加嚴重的危險的鹵素氣體也未到達出口處，由此，即使在萬一從管柱流出了鹵化氫的情況下，也可稍微提高安全性。基於同樣的理由，因還原劑的分解而可產生的亞硫酸氣體的擴散速度也優選比鹵素氣體的擴散速度大。

(6) 以此種視角對去除劑進行了研究，結果判明尤其優選為將專利文獻 1、專利文獻 4 的還原劑、尤其是專利文獻 4 中記載的還原劑用於鹵素分解的去除劑。認為其理由在於：還原劑、尤其是具有水合水的含硫還原性化合物可明顯提高鹵素分解速度，因此鹵素氣體向管柱出口側的擴散慢，鹵化氫容易擴散至管柱出口側。

(7) 進而，以通過使用光電二極體 (photo diode) 等的彩色感測系統 (color sensing system) 進行的自動監測、作業者日常進行的通過目視的監測兩者均能夠進行的方式，進行了視敏度高的 pH 指示劑的種類選擇、去除劑中的優選添加量等的最優化，從而完成了本發明。

【0018】 即，本發明是關於以下內容：

1. 一種鹵素氣體去除劑，至少包含無機化合物、含硫還原性化合物及顯色指示劑。

2.根據所述 1 所述的鹵素氣體去除劑，其中所述鹵素氣體是包含選自由氟（ F_2 ）、氯（ Cl_2 ）、溴（ Br_2 ）及碘（ I_2 ）所組成的群組中的至少一種的氣體。

3.根據所述 1 或 2 所述的鹵素氣體去除劑，其用以去除氣流中的鹵素氣體。

4.根據所述 1～3 中任一項所述的鹵素氣體去除劑，其中所述氣流是從半導體製造製程排出的氣流。

5.根據所述 1～4 中任一項所述的鹵素氣體去除劑，其中所述無機化合物選自由金屬氧化物、金屬氫氧化物及金屬碳酸鹽所組成的群組中。

6.根據所述 5 所述的鹵素氣體去除劑，其中所述無機化合物是氧化鋁系化合物。

7.根據所述 6 所述的鹵素氣體去除劑，其中所述無機化合物是擬薄水鋁石（pseudoboehmite）及/或蒙脫石（montmorillonite）。

8.根據所述 6 或 7 所述的鹵素氣體去除劑，其中所述無機化合物的比表面積為 $100\text{ m}^2/\text{g} \sim 500\text{ m}^2/\text{g}$ 。

9.根據所述 8 所述的鹵素氣體去除劑，其中所述無機化合物的比表面積為 $200\text{ m}^2/\text{g} \sim 400\text{ m}^2/\text{g}$ 。

10.根據所述 1～9 中任一項所述的鹵素氣體去除劑，其還包含鹼性金屬化合物。

11.根據所述 10 所述的鹵素氣體去除劑，其中所述鹼性金屬化合物是選自由碳酸鋅及氧化鋅所組成的群組中的至少一種鋅化合物。

12.根據所述 1～11 中任一項所述的鹵素氣體去除劑，其中所

述含硫還原性化合物是選自由硫代硫酸鹽、亞硫酸鹽、連二亞硫酸鹽及連四硫酸鹽所組成的群組中的至少一種化合物。

13.根據所述 12 所述的鹵素氣體去除劑，其中所述硫代硫酸鹽是選自由硫代硫酸鈉、硫代硫酸鉀及硫代硫酸銨所組成的群組中的至少一種化合物。

14.根據所述 1~13 中任一項所述的鹵素氣體去除劑，其中所述含硫還原性化合物具有水合水。

15.根據所述 1~14 中任一項所述的鹵素氣體去除劑，其中所述顯色指示劑是在 pH2~9 中具有變色範圍的 pH 指示劑。

16.根據所述 15 所述的鹵素氣體去除劑，其中所述顯色指示劑是在 pH3~8 中具有變色範圍的 pH 指示劑。

17.根據所述 16 所述的鹵素氣體去除劑，其中所述 pH 指示劑是選自由溴酚藍、甲基橙及溴百里酚藍所組成的群組中的至少一種 pH 指示劑。

18.根據所述 10~17 所述的鹵素氣體去除劑，其中所述顯色指示劑、所述無機化合物、所述含硫還原性化合物及所述鹼性金屬化合物的重量組成在將各者的合計設為 100 時為 0.001~1.0：30.00~97.00：1.00~40.00：0.00~40.00。

19.根據所述 18 所述的鹵素氣體去除劑，其中所述顯色指示劑、所述無機化合物、所述含硫還原性化合物及所述鹼性金屬化合物的重量組成在將各者的合計設為 100 時為 0.05~0.5：50.00~75.00：10.00~30.00：10.00~30.00。

20.根據所述 10~19 所述的鹵素氣體去除劑，其中以去除劑總重量為基準，所述顯色指示劑、所述無機化合物、所述含硫還

原性化合物及所述鹼性金屬化合物的合計重量為 90 重量%～100 重量%。

21.一種鹵素氣體去除劑的製造方法，所述鹵素氣體去除劑為根據所述 1～20 中任一項所述的鹵素氣體去除劑，所述鹵素氣體去除劑的製造方法包括：將顯色指示劑、無機化合物、含硫還原性化合物及任意選擇的鹼性金屬化合物與任意選擇的分散介質一起混合及/或混煉，繼而進行成型後加以乾燥。

22.一種鹵素氣體去除裝置，包括容器、以及設置於所述容器的窗材及/或彩色感測器，所述鹵素氣體去除裝置中，

所述容器具有氣流入口及氣流出口，

在所述容器中填充了根據所述 1～20 中任一項所述的去除劑，

所述窗材及/或彩色感測器適合用來觀察及/或檢測伴隨鹵素氣體去除的去除劑的變色。

23.一種方法，其使用根據所述 22 所述的裝置，從去除劑的鹵素氣體流入端測定變色部分的長度，由此監測鹵素氣體去除劑的消耗狀態。

24.一種從含鹵素的氣體中去除鹵素氣體的方法，包括：使含鹵素的氣體與根據所述 1～20 中任一項所述的去除劑接觸，所述去除方法一邊通過觀察及/或檢測伴隨鹵素氣體去除的去除劑的變色來監測去除劑的消耗狀態，一邊將鹵素氣體去除。

[發明的效果]

【0019】 根據本發明：

(1) 鹵素氣體的分解處理能力大，且通過將中性到弱鹼性的

無機化合物基材、與因酸而顯示出顯色反應的指示劑組合，可高靈敏度地監測起因於鹵素分解的去除劑的消耗狀態。

(2) 根據所述(1)的效果，可即時觀察鹵素氣體去除劑的消耗狀態，因此可準確地預測去除劑的剩餘壽命。其結果，容易防止因有害氣體的穿透而引起的重大故障。

(3) 可通過目視來高靈敏度地進行檢測，且可通過添加少量的指示劑來實現目的，因此不會降低去除劑的去除能力。

(4) 容易進行去除劑的殘存去除能力的評價，可將去除劑使用至去除劑能力極限附近為止。由此可降低消耗品成本，減少管柱更換頻率。

(5) 可利用去除劑的變色來探測鹵素系氣體的穿透，因此可使以前在去除劑之後配置的氣體探測器的數量減少或者省去，可實現設備費用的削減、維護費用的減少。

【圖式簡單說明】

【0020】

圖 1 表示本發明的鹵素氣體去除系統與監測系統的一例（經改良的鹵素氣體去除系統的構成）。

圖 2 表示氯去除處理前後的本發明實施例 4 的反射光譜變化（實施例 4 的色調確認前後的去除劑樣品的擴散反射光譜）。

圖 3 表示氯去除處理前後的比較例 2 的反射光譜變化（比較例 2 的色調確認前後的去除劑樣品的擴散反射光譜）。

【實施方式】

【0021】 即，本發明是一種用以去除從半導體製造裝置等排出的

氣流中的鹵素氣體的鹵素氣體去除劑，且所述鹵素氣體去除劑至少包含無機化合物、顯色指示劑及含硫還原性化合物（在本說明書中也稱為「鹵素氣體處理劑」）。所述去除劑將鹵素氣體固定在去除劑中，或者將鹵素氣體分解並將分解物固定在去除劑中，因此，通過利用所述去除劑對含鹵素氣體的氣體進行處理，可從所述氣體中去除鹵素氣體。

【0022】 本發明的鹵素氣體只要是包含鹵族元素的氣體，則並無特別限定。在所述鹵素氣體中，例如包含通過鹵族元素彼此的鍵結而形成的氟（ F_2 ）、氯（ Cl_2 ）、溴（ Br_2 ）、碘（ I_2 ）、三氟化氯（ ClF_3 ），此外還包含三氟化溴（ BrF_3 ）、五氟化溴（ BrF_5 ）、 SiF_4 、 BCl_3 之類的氣體狀的非金屬鹵素化合物。

【0023】 本發明的鹵化氫是指所述鹵素氣體分解後與氫原子鍵結而成的化合物，具體而言有由氯氣產生的氯化氫氣體、由溴氣產生的溴化氫等。

【0024】 在以下的說明中，為了便於理解，主要以鹵素中的氯為例進行說明，且只要無特別說明，則將鹵化氫設為氯化氫，在鹵素的情況（即，在鹵素這一短語之後未附加氫的情況）下，設為僅記述為氯。所述說明也可適用於與氯以外的鹵素相關的其他實施方式，且若為本領域技術人員，則可通過參照這些說明也適當地理解其他實施方式。

【0025】 此外，在本說明書中，根據情況有時將鹵素氣體與鹵化氫統稱為鹵素系氣體，將包含此種鹵素系氣體的氣體/氣流記載為含鹵素的氣體。

【0026】 本發明的鹵素氣體去除劑首選包含無機化合物作為其基

材。在本說明書中，也將所述無機化合物稱為「無機化合物基材」。

【0027】 例如鹼金屬、鹼土金屬、過渡金屬的氧化物及其衍生物、碳酸鹽等可用作所述無機化合物基材。其中，可使用專利文獻 1 所示的材料，例如選自鹼土金屬、Fe、Co、Ni、Zn、Mn、Cu (I) 中的至少一種的金屬氧化物。

【0028】 另外，作為所述無機化合物基材，也可使用鋁化合物，例如鋁的氧化物、氫氧化物或碳酸鹽。

【0029】 去除劑的無機化合物基材需要具有許多功能。首先，所需要的功能可列舉：其表面構造等的物理穩定性高，以便在氯氣存在下也可維持氯氣與還原劑的反應；為了提高每單位去除劑重量的去除能力，需具有大的比表面積等。進而，如前所述，需具有適度的酸度或鹼度，以便伴隨酸產生而 pH 指示劑可敏銳地變色。基於此種理由，氧化鋁系化合物、或蒙脫石等的飽和水溶液的 pH 為中性～弱鹼，對於本發明的目的而言優選。

【0030】 在本發明中，所謂氧化鋁系化合物，表示氧化鋁或以氧化鋁水合物為主成分的化合物。作為可用作所述無機化合物基材的氧化鋁系化合物，例如可列舉：氧化鋁 (Al_2O_3) (α -氧化鋁、 γ -氧化鋁、 η -氧化鋁、 κ -氧化鋁、 θ -氧化鋁、 χ -氧化鋁等)、三水鋁石 (gibbsite) ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、三羥鋁石 (bayerite)、水鋁石 ($\text{AlO}(\text{OH})$) 及擬薄水鋁石。其中，擬薄水鋁石作為本發明的無機化合物基材而尤其優選。

【0031】 所謂本發明的擬薄水鋁石，是由 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=1 \sim 2$) 的分子式表示的鋁化合物，且是共用棱且二層重疊的 AlO_6 八面體 (八面體片)，並利用表面鋁醇基 (aluminol) 的氫鍵而層疊。若

將其加熱，則穩定至 300℃ 左右為止，但若成為 400℃ 以上，則脫水而成為 γ 氧化鋁。

【0032】 本發明的擬薄水鋁石例如可獲取粉末或分散於水中的形態（溶膠）的擬薄水鋁石（例如，岳陽慧璟新材料（Wish Chemicals Yueyang）公司製造的維西（WISH）6006 等），兩者均可在本發明中使用。

【0033】 本發明的所述無機化合物基材、例如擬薄水鋁石粒子的比表面積優選為 $100 \text{ m}^2/\text{g} \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ ，更優選為 $100 \text{ m}^2/\text{g} \sim 650 \text{ m}^2/\text{g}$ ，更優選為 $150 \text{ m}^2/\text{g} \sim 450 \text{ m}^2/\text{g}$ ，尤其優選為 $200 \text{ m}^2/\text{g} \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ 。若比表面積小於所述值，則氯氣與還原劑的反應速度變小，有氯去除性能降低的擔憂，若比表面積大於所述值，則無機化合物基材、例如擬薄水鋁石的物理強度降低而難以維持多孔質結構，同樣有去除性能降低的擔憂。比表面積可通過布厄特（Brunauer-Emmett-Tellern，BET）法測定。

【0034】 在本發明中，所述無機化合物基材、例如擬薄水鋁石優選為直徑 3 nm～500 nm 的細孔總容積為 $0.02 \text{ ml/g} \sim 2.0 \text{ ml/g}$ ，更優選為 $0.05 \text{ ml/g} \sim 1 \text{ ml/g}$ ，尤其優選為 $0.11 \text{ ml/g} \sim 0.7 \text{ ml/g}$ ，例如 $0.2 \text{ ml/g} \sim 0.5 \text{ ml/g}$ 。另外，所述無機化合物基材、例如擬薄水鋁石優選為直徑 10 nm～500 nm 的細孔總容積為 $0.002 \text{ ml/g} \sim 2.0 \text{ ml/g}$ ，更優選為 $0.005 \text{ ml/g} \sim 1 \text{ ml/g}$ ，尤其優選為 $0.01 \text{ ml/g} \sim 0.7 \text{ ml/g}$ ，例如 $0.02 \text{ ml/g} \sim 0.5 \text{ ml/g}$ 。另外，直徑 10 nm～500 nm 的細孔的容積總和相對於直徑 3.0 nm～直徑 500 nm 的細孔的容積總和而優選為 10% 以上，更優選為 25% 以上，進而優選為 40% 以上，例如 60% 以上或 70% 以上。關於上限，並無特別限制，例如可為

90%以下或 85%以下。關於細孔容積，此種範圍優選的理由並不明確，但推測如下。即，在所述範圍內可充分地載持輔助氯氣分解的含硫還原性化合物例如硫代硫酸鹽、及/或可確保氯氣與無機化合物基材例如擬薄水鋁石的充分的接觸面積，因此可實現高去除性能。另外，在細孔總容積處於所述範圍內的情況下，可避免去除劑的物理強度下降而例如因使用時的管柱中的壓力而破損，妨礙氯氣的通過，從而可維持分解速度。細孔容積總和例如可通過水銀壓入法測定。

【0035】 以去除劑的總重量為基準，去除劑中的無機化合物基材的含量例如可為 30 重量%以上，優選為 40 重量%以上。在本發明的一個實施方式中，以去除劑的總重量為基準，所述無機化合物基材、例如擬薄水鋁石的含量為 30 重量%~97 重量%，優選為 45 重量%~90 重量%，尤其優選為 50 重量%~85 重量%，例如 55 重量%~80 重量%。在無機化合物基材、例如擬薄水鋁石的量為所述範圍內的情況下，可獲得尤其良好的氯分解活性。

【0036】 作為本發明的含硫還原性化合物（在本說明書中，也稱為「含硫還原劑」或「還原劑」），只要為具有硫原子的還原性化合物（還原劑），則並無特別限定。例如，可使用硫代硫酸鹽、亞硫酸鹽、連二亞硫酸鹽、連四硫酸鹽等。例如，在使用硫代硫酸鹽作為含硫還原性化合物的情況下，作為其例子，可列舉：硫代硫酸鈉、硫代硫酸鉀、硫代硫酸銨。另外，作為含硫還原性化合物，尤其優選為使用對水進行了水合的還原劑，例如處於水合物的形態的所述鹽（含水鹽）。其中尤其優選為硫代硫酸鹽的五水合物，例如硫代硫酸鈉五水合物。

【0037】 以無機化合物基材與還原劑的合計重量為基準，去除劑中的含硫還原性化合物含量例如可為 1 重量%~70 重量%，優選為 5 重量%~55 重量%，更優選為 10 重量%~50 重量%，進而優選為 12 重量%~40 重量%，尤其優選為 15 重量%~35 重量%，例如 15 重量%~30 重量%。在含硫還原性化合物的量為所述範圍內的情況下，可實現尤其良好的氯分解活性。此外，在所述還原劑為含水鹽的情況下，本說明書中所示的還原劑的含量或比率只要無特別記載，則是包含所述水合水而算出。

【0038】 另外，本發明的去除劑優選為以無機化合物基材與還原劑的合計重量為基準，以硫元素換算計可包含 0.5 重量%~10 重量%、更優選為 1 重量%~8 重量%、例如 3 重量%~7 重量%或 4 重量%~6 重量%的所述還原劑。此種硫原子含有率可通過氧氣流中燃燒-紅外線吸收法測定。

【0039】 在去除劑中可視需要添加除所述無機化合物基材與還原劑以外的添加劑。作為此種添加劑，優選為選自由金屬的氧化物、氫氧化物、碳酸鹽及碳酸氫鹽所組成的群組中的至少一種鹼性金屬化合物，例如鹼性無機金屬化合物。優選為所述鹼性金屬化合物是與所述無機化合物基材不同的化合物。此處，所述金屬優選為自鹼土金屬元素、過渡金屬元素、鋅族元素中選擇至少一種。作為所述鹼性金屬化合物的優選例，例如可列舉：氧化鋅、氫氧化鎂、碳酸鎂、碳酸鈣、碳酸鋅、針鐵礦（goethite）等。其中優選為鋅化合物，更優選為氧化鋅或碳酸鋅，尤其優選為氧化鋅。以去除劑總重量為基準，所述鹼性金屬化合物的含量優選為 1 重量%~50 重量%，更優選為 5 重量%~40 重量%，尤其優選為 10

重量%~35 重量%，例如 15 重量%~25 重量%。

【0040】 如上所述，本發明的去除劑包含顯色指示劑。所述顯色指示劑並無特別限定，例如可使用 pH 指示劑（酸鹼指示劑）或氧化還原指示劑。所述顯色指示劑優選為 pH 指示劑。本申請案發明的 pH 指示劑只要通過顯色來指示 pH，即隨著去除劑中的 pH 的變化而變色，則可使用任意的化合物，作為此種例子，可優選地使用日本專利特開 2001-033438 號公開公報中記載的 pH 指示劑。例如，作為所述 pH 指示劑，可使用靛洋紅（indigo carmine）、1,3,5-三硝基苯、硝銨（nitramine）、金蓮橙（tropaeolin）O、普瓦裡埃藍（poirrier blue）C4B、茜素黃（alizarine yellow）GG、茜素黃（alizarine yellow）R、百里酚酞胺羧錯合劑（thymolphthalein complexon）、百里酚藍（thymol blue）、 α -萘酚苯賽因（ α -naphtholbenzein）、 α -甲酚酞（ α -cresolphthalein）、對二甲酚藍、間甲酚紫、 α -萘酚酞、花青、玫紅酸（rosolic acid）、中性紅（neutral red）、酚紅（phenol sulfonphthalein）、溴甲酚紫、甲基百里酚藍、 α -硝基苯酚、間硝基酚、氯酚紅、甲基紅、溴甲酚綠、溴酚藍、甲基橙、溴百里酚藍、百里酚酞、甲酚紅、溴酚紅、酚酞、對硝基酚。其中，本發明中優選使用選自溴酚藍、甲基橙、溴百里酚藍、百里酚酞、間甲酚紫、甲酚紅、溴酚紅、酚酞、對硝基酚的群組中的一種以上，視需要使用兩種以上。

【0041】 另外，在本發明的一個優選實施方式中，所述 pH 指示劑是在 pH2~9 中具有變色範圍的 pH 指示劑。更優選為所述 pH 指示劑是在 pH3~8 中具有變色範圍的 pH 指示劑。此處，所謂變色範圍是指在加入所述指示劑時顏色變化的 pH 的範圍。

【0042】 在本發明的又一優選實施方式中，所述 pH 指示劑選自由溴酚藍、甲基橙及溴百里酚藍所組成的群組中。

【0043】 以去除劑總重量為基準，所述顯色指示劑、例如 pH 指示劑的含量優選為 0.001 重量%~5 重量%，更優選為 0.005 重量%~1 重量%，進一步優選為 0.007 重量%~0.6 重量%，尤其優選為 0.01 重量%~0.5 重量%，例如為 0.05 重量%~0.4 重量%。

【0044】 如上所述，本發明的氯氣去除劑含有所述無機化合物基材、所述含硫還原性化合物及所述顯色指示劑，例如 pH 指示劑。另外，如上所述，本發明的氯氣去除劑也可進一步包含氧化鋅及其他鹼性金屬化合物。進而，本發明的去除劑可在不損害本發明的效果的範圍內包含其他成分，例如分散介質或成型助劑等。

【0045】 在本發明的一個實施方式中，所述去除劑實質上僅包含所述無機化合物基材、所述含硫還原性化合物、所述顯色指示劑及任意選擇的分散介質，或者所述去除劑實質上僅包含所述無機化合物基材、所述含硫還原性化合物、所述顯色指示劑、所述鹼性化合物及任意選擇的分散介質。

【0046】 在本發明的一個實施方式中，以去除劑總重量為基準，所述去除劑中的所述無機化合物基材、所述含硫還原性化合物及所述顯色指示劑的合計重量（在所述去除劑包含所述鹼性金屬化合物的情況下，所述無機化合物基材、所述含硫還原性化合物、所述顯色指示劑及所述鹼性金屬化合物的合計重量）可為 70 重量%~100 重量%，優選為 80 重量%~100 重量%，尤其優選為 90 重量%~100 重量%，例如 95 重量%~100 重量%。

【0047】 例如，本發明的去除劑中，以去除劑總重量為基準，pH

指示劑、無機化合物基材、含硫還原性化合物及鋅化合物的合計重量為 90 重量%~100 重量%。

【0048】 在本發明的一個實施方式中，在本發明的去除劑中，顯色指示劑、無機化合物基材及含硫還原性化合物的重量組成例如在將各者的合計重量設為 100 時可處於 0.001~1.0：30.00~97.00：1.00~40.00 的範圍內。

【0049】 另外，在本發明的又一實施方式中，本發明的去除劑中的顯色指示劑、無機化合物基材、含硫還原性化合物及鹼性金屬化合物（任意）的重量組成在將各者的合計重量設為 100 時可處於 0.001~1.0：30.00~97.00：1.00~40.00：0.00~40.00 的範圍內。

【0050】 在本發明的去除劑的更優配方中，顯色指示劑、無機化合物基材、含硫還原性化合物及鹼性金屬化合物的重量組成在將各者的合計重量設為 100 時處於 0.05~0.5：50.00~80.00：10.00~30.00：10.00~30.00 的範圍內，更優選為所述重量組成處於 0.05~0.5：50.00~75.00：10.00~30.00：10.00~30.00 的範圍內。

【0051】 另外，在本發明的一個形態中，所述去除劑的振實密度（tap density）可為 0.50 g/ml~1.50 g/ml，優選為 0.65 g/ml~1.30 g/ml，例如為 0.75 g/ml~1.15g/ml。

【0052】 接著，以下對本發明的去除劑的製造方法、去除劑的用途、使用去除劑的系統等進行說明。此處，作為無機化合物基材，可使用如前所述的多種材料，但為了簡化說明，主要對使用擬薄水鋁石作為基材的例子進行說明，同樣主要對使用 pH 指示劑作為顯色指示劑、使用氧化鋅作為鹼性金屬化合物的例子進行說明。所述說明也可適用於使用擬薄水鋁石以外的無機化合物基材、pH

指示劑以外的顯色指示劑、氧化鋅以外的鹼性金屬化合物的其他實施方式，且若為本領域技術人員，則可通過參照這些說明也適當地理解其他實施方式。此外，此處的氧化鋅之類的鹼性金屬化合物可任意選擇使用。

【0053】 本發明的去除劑例如可通過如下方法製造，即：在擬薄水鋁石與含硫還原性化合物、pH 指示劑及氧化鋅中，視需要添加分散介質並進行混合、混煉，繼而進行成型後加以乾燥。擬薄水鋁石、含硫還原性化合物例如硫代硫酸鹽等、氧化鋅分別通常是以粉末的形式被提供。所述情況下，對它們的粉末進行測量、混合。例如，在製造一般的擠出圓柱狀料粒（pellet）的情況下，可將規定量的擬薄水鋁石與含硫還原性化合物粉末、氧化鋅、pH 指示劑在混合混煉裝置中充分地幹式混合之後，相對於混合粉末 1 重量份而添加 0.1 重量份～1 重量份的、優選為 0.3 重量份～0.5 重量份的水並進行混煉。當添加水時，理想的是分批投入，以免混合物變得不均勻。混煉中例如可使用搗潰機等食品製造用的捏和機等。分散介質不僅出於將擬薄水鋁石與含硫還原性化合物、氧化鋅分散並均勻混合的目的而加入，也可用來賦予用以在成型、乾燥步驟中維持一定形狀的凝聚力。作為分散介質，優選使用水，視需要也可使用醇等有機溶劑、其他添加劑。

【0054】 經混煉的原料繼而可進行成型。若直接以粉末形態使用，則存在如下情況：因伴隨氯氣的分解所生成的水而去除劑成為糊狀，氯氣的處理變得困難。為了將氯氣與去除劑的接觸保持為一定，同時防止因伴隨氯氣分解所產生的水等而去除劑的形態崩壞，優選為對去除劑賦予適當的機械強度與形態。

【0055】 本發明的去除劑的形狀或尺寸可根據其使用形態而適宜選擇，一般而言，優選使用直徑為 1 mm～6 mm、長度為 3 mm～20 mm 左右的粒狀成型體或圓柱狀料粒。然而，當然並不限定於此，也可設為各種異形的料粒、片劑形狀、顆粒狀及破碎粒狀、或者通過噴霧乾燥而形成的微粒子狀等。

【0056】 在本發明中，去除劑的細孔容積也能發揮重要的作用，因此優選為使用可賦予適度的機械壓力的成型方法。優選為一邊施加 30 kg/cm²～200 kg/cm² 的壓力、尤其優選為 50 kg/cm²～100 kg/cm² 的壓力一邊進行成型。作為對應的成型機，可使用一般的造粒機等。其中，優選使用能夠進行所述壓力的調整、另外每個成型體的均勻性優異的圓盤製粒機（disk pelleter）、柱塞擠出機（plunger extruder），其中尤其優選為柱塞擠出機。

【0057】 繼而可對經成型的去除劑進行乾燥。本發明的還原劑優選為以水合的狀態包含於去除劑中，因此乾燥優選為低於所述水合水的脫離溫度。例如，在將硫代硫酸鹽用作還原劑的情況下，乾燥溫度優選為室溫～150℃，更優選為 30℃～140℃，進而優選為 40℃～130℃，尤其優選為 50℃～120℃，例如 60℃～115℃。其中，例如在硫代硫酸鈉五水合物的情況下，認為在 60℃～200℃下水合水的脫離會迅速進行。因此，在本發明的一個優選實施方式中，就維持盡可能多的水合水的觀點而言，乾燥溫度也可為室溫～95℃，更優選為 30℃～90℃，進而優選為 35℃～80℃，尤其優選為 40℃～70℃，例如 40℃～55℃。乾燥時間優選為 10 分鐘～一個月，更優選為 1 小時～一周，尤其優選為 3 小時～兩天。若時間短，則由於殘留的水分等而去除劑的物理強度、氣體去除

性能容易下降，若時間長，則去除劑生產效率容易下降。作為乾燥的方法，可使用電熱器等進行，視需要可在之後保管於放入有乾燥劑等的容器中。

【0058】 因此，在本發明的一個實施方式中，本發明是關於一種所述鹵素氣體去除劑的製造方法，包括：在將無機化合物基材、含硫還原性化合物、顯色指示劑、及任意選擇的鹼性金屬化合物（例如擬薄水鋁石、含硫還原性化合物、pH 指示劑及任意選擇的氧化鋅）與任意選擇的分散介質一起混合及/或混煉，繼而進行成型後加以乾燥。

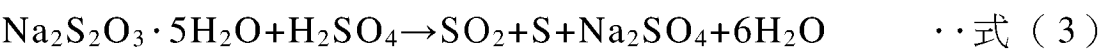
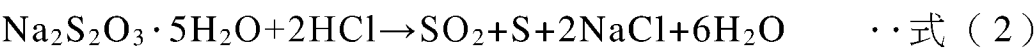
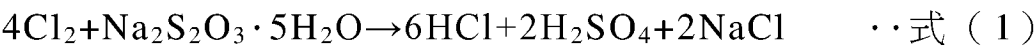
【0059】 另外，在本發明的另一實施方式中，本發明是關於一種利用如下方法製造的鹵素氣體去除劑，所述方法包括：在將無機化合物基材、含硫還原性化合物、顯色指示劑、及任意選擇的鹼性金屬化合物（例如擬薄水鋁石、含硫還原性化合物、pH 指示劑及任意選擇的氧化鋅）與任意選擇的分散介質一起混合及/或混煉，繼而進行成型後加以乾燥。此處，所述乾燥例如可在 30℃～140℃ 的溫度、優選為 50℃～120℃ 的溫度下進行例如 10 分鐘～一個月、優選為 1 小時～一周、更優選為 3 小時～兩天。另外，所述成型例如可使用圓盤製粒機或柱塞擠出機、優選為柱塞擠出機進行。

【0060】 若使氯氣通過利用如上所述的原料、配方、製造方法而獲得的去除劑，則進行氯氣的還原·分解，從而阻止氯氣從去除劑中通過，並且所生成的氯化氫也被捕獲至去除劑中。此時的化學反應式由式（1）～式（6）表示。

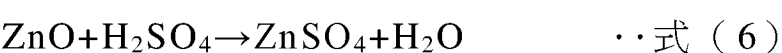
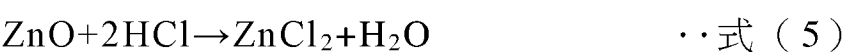
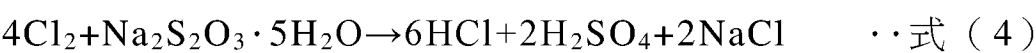
【0061】 在不包含氧化鋅之類的鹼性金屬化合物的情況下，利用

含硫還原性化合物而生成氯化氫 HCl，其進一步與硫化合物反應而轉化為氯化物，所述氯化物被捕獲至去除劑中。若含硫還原性化合物的活性低、或添加量少，則氯氣的擴散比分解速度快，從而在去除劑中擴散並從出口穿透。

【0062】（不包含鹼性金屬化合物的情況）



【0063】（包含鹼性金屬化合物的情況：使用 ZnO 的例子）



【0064】 添加氧化鋅之類的鹼性金屬化合物時的化學反應式由（4）～（6）表示。通過含硫還原性化合物的分解作用促進了氯的分解，經由氯化氫而以固體狀的氯化鋅的形式被固定化。其結果，式（2）、式（3）的貢獻變小，根據後述的實施例 2 與實施例 4 之間的比較可知，添加鹼性金屬化合物後，亞硫酸氣體的穿透時間明顯變大，接近氯化氫的穿透時間。據此可以說，通過調整鹼性金屬的種類、量，也可選擇先穿透的氣體。

【0065】 作為氯去除劑的壽命的一種定義，可列舉氯氣、氯化氫氣體、或亞硫酸氣體的任一者穿透的時間。若有可與所述氣體中的任一者反應而顯色的指示劑，則可探測到所述氣體在去除劑中的擴散，且若對此進行監測，則可預測去除劑的壽命，還可測定穿透的時間。若作為顯色指示劑而使用氧化還原指示劑，則受到

氯氣、或亞硫酸氣體的氧化·還原作用而顯色，因此可檢測出它們的擴散。若使用 pH 指示劑，則可探測到氯氣、氯化氫氣體、亞硫酸氣體的任一者。在本發明中，優選使用 pH 指示劑作為探測劑。

【0066】 如前所述，若最先穿透的氣體是具有強毒性的氯氣，則其向外部洩漏、擴散時的影響遠比氯化氫或亞硫酸氣體的影響大。因此，就安全性的方面而言，優選為在氯氣穿透之前氯化氫氣體或亞硫酸氣體會穿透而去除劑的壽命結束，並進行更換。即，優選為去除劑中的氯化氫氣體的擴散速度比氯氣的擴散速度大。

【0067】 另外，若在去除劑中包含足夠量的氧化鋅，則如式（4）～式（6）所示般以非揮發性的氯化鋅、硫酸鋅的形式被固定化，從而防止有害氣體的洩漏。若氧化鋅被消耗，則有氯化氫擴散、穿透的擔憂。如上所述，本發明的去除劑通過調整還原劑與氧化鋅之類的鹼性金屬化合物的量，可在提高氯氣的分解處理的同時延緩其穿透，進而通過監測 pH 指示劑的變色，可預測去除劑的壽命。相反，若擬薄水鋁石、含硫還原性化合物、氧化鋅的組成不恰當，則即使可監測到伴隨氯氣擴散的 pH 指示劑的變色，也不會發現所述變色為氯，從而造成氯氣流出的故障。用以避免此種故障的優選配方為：pH 指示劑、擬薄水鋁石、含硫還原性化合物及鋅化合物的重量組成在將各者的合計重量設為 100 時為 0.05～0.5：50.00～80.00：10.00～30.00：10.00～30.00，例如為 0.05～0.5：50.00～75.00：10.00～30.00：10.00～30.00，所述重量組成作為顯色指示劑、無機化合物基材、含硫還原性化合物及鹼性金屬化合物的優選重量組成而相當於所述重量比。

【0068】 如圖 1 所示般示意性地表示使用了本發明的去除劑的氯

氯氣去除系統。從半導體製造裝置、例如幹式蝕刻裝置之類的氯氣排出源排出的氯氣流入氯去除劑管柱，並如上所述般分解、固定化，從而被淨化，並排出水之類的經無害化的氣體（即，去除了氯氣的氣體）。若伴隨氯氣流入而生成亞硫酸氣體或氯化氫，則從氯氣去除管柱入口側開始去除劑的變色，隨著時間推移，變色範圍擴展至出口側。通過帶刻度的透明窗材以目視觀察所述變色情況，或者測定變色部分的長度，由此可預測去除劑的殘存能力。視需要，也可通過設置例如將發光二極體與光感測器組合而成的顏色探測裝置，來實現去除劑消耗狀態的自動監測。根據情況，也可在去除劑管柱的後段設置穿透探測（**Breakthrough detection**）感測器，來探測氯化氫或亞硫酸氣體並發出警報，由此，即使在萬一所述氣體從去除劑管柱中穿透的情況下，也可通過停止裝置運行來防止氯氣的流出，進一步提高安全性。

【0069】 本發明的去除劑的使用方法並無特別限定，也可用於動床或流床，但通常用於固定床。例如，可填充於筒狀的管柱內，並使含有氯氣的氣體在其中流通，從而安全且效率良好地加以去除。關於此種氯氣的去除，例如可對包含 0.01 ppmv $\sim$ 100 vol%、優選為 0.1 ppmv $\sim$ 10 vol%、更優選為 1 ppmv $\sim$ 5 vol%的氯氣的排放氣體進行；及/或可在 200 $^{\circ}$ C 以下、優選為 10 $^{\circ}$ C $\sim$ 100 $^{\circ}$ C、更優選為 20 $^{\circ}$ C $\sim$ 90 $^{\circ}$ C 的溫度、例如室溫下進行；及/或可以 1 cm $\sim$ 1000 cm、例如 10 cm $\sim$ 200 cm 的去除劑填充層厚度進行；及/或可以 1 h $^{-1}$ $\sim$ 2000 h $^{-1}$ 、例如 100 h $^{-1}$ $\sim$ 1000 h $^{-1}$ 的含氯的氣體的空間速度進行。

【0070】 在前述說明中，去除劑中的 pH 指示劑的功能是探測氯化氫氣體的作用，但如式（2）、式（3）所示，在不存在氧化鋅之類

的鹼性金屬化合物的情況下，會產生亞硫酸氣體。所述亞硫酸氣體的一部分被擬薄水鋁石固定化，但若超過擬薄水鋁石的固定化能力，則與氯化氫同樣地會穿透去除劑而成為環境污染的原因。本發明的 pH 指示劑也可具有探測所述酸性亞硫酸氣體的作用。所述情況下，通過使用不同種類的兩種以上的 pH 指示劑，例如通過使探測到氯化氫而變色的 pH 指示劑、與探測到亞硫酸氣體而變色的 pH 指示劑不同，也可觀察各氣體在管柱中的擴散情況。

【0071】 在本發明的一個實施方式中，本發明是關於一種鹵素氣體去除裝置，其包括容器、以及設置於所述容器的窗材及/或彩色感測器，所述鹵素氣體去除裝置中，

所述容器具有氣流入口及氣流出口，

在所述容器中填充了所述去除劑，

所述窗材及/或彩色感測器適合用來觀察及/或檢測伴隨鹵素氣體去除的去除劑的變色。從所述氣流入口導入含有鹵素氣體的氣體（氣流中的鹵素氣體）。

【0072】 另外，在本發明的另一實施方式中，本發明是關於一種方法，其使用所述裝置，從去除劑的鹵素氣體流入端測定變色部分的長度，由此監測鹵素氣體去除劑的消耗狀態。具體而言，例如，當使含有鹵素的氣體在填充至具有氣流入口及氣流出口的容器的去除劑（層）中流通而進行鹵素氣體的去處時，如上所述般去除劑隨著被消耗而變色，其變色範圍從去除劑區（去除劑層）的鹵素氣體流入端（氣流入口側一端）開始向流出端（氣流出口側一端）的方向擴大。因此，通過將如上所述的窗材及/或彩色感測器配置於所述容器，並使用它們對去除劑區（去除劑層）的變

色範圍的大小進行測定，或者通過方便地測定去除劑區（去除劑層）的鹵素氣體流入端與變色及/或不變色的邊界之間的長度，即可連續地觀察及/或檢測去除劑的變色狀況，從而監測去除劑的消耗狀態（即，相對於去除劑的鹵素系氣體固定能力極限，所述去除劑因所述氣體而飽和至何種程度）。

【0073】 另外，本發明是關於一種從含鹵素的氣體中去除鹵素氣體的方法，其包括：使含鹵素的氣體與所述去除劑接觸。在本發明的又一實施方式中，本發明還是關於一種從含鹵素的氣體中去除鹵素氣體的方法，其包括：使含鹵素的氣體與所述去除劑接觸，所述去除方法一邊通過觀察及/或檢測伴隨鹵素氣體去除的去除劑的變色來監測去除劑的消耗狀態，一邊將鹵素氣體去除。在所述實施方式中，優選可使用所述裝置。另外，為了進行監測，也可使用所述監測方法。所述接觸例如可對包含 0.01 ppmv ~ 100 vol%、優選為 0.1 ppmv ~ 10 vol%、更優選為 1 ppmv ~ 5 vol% 的鹵素氣體的含鹵素的氣體進行；及/或可在 200°C 以下、優選為 10°C ~ 100°C、更優選為 20°C ~ 90°C 的溫度、例如室溫下進行；及/或可以 1 cm ~ 1000 cm、例如 10 cm ~ 200 cm 的去除劑填充層厚度進行；及/或可以 1 h⁻¹ ~ 2000 h⁻¹、例如 100 h⁻¹ ~ 1000 h⁻¹ 的含鹵素的氣體的空間速度進行。

【0074】 進而，在本發明的一個實施方式中，本發明是關於一種所述裝置的用途，所述用途是從去除劑的鹵素氣體流入端測定變色部分的長度，由此用來監測鹵素氣體去除劑的消耗狀態。

【0075】 在本發明的又一實施方式中，本發明還是關於一種所述去除劑的用途，所述用途是用以在下述條件下，從含有鹵素氣體

的氣體中去除鹵素氣體，或者所述用途是用以在下述條件下，從含鹵素的氣體中去除鹵素氣體，所述用途一邊通過觀察及/或檢測伴隨鹵素氣體去除的去除劑的變色來監測去除劑的消耗狀態，一邊將鹵素氣體去除：

含鹵素氣體的氣體中的鹵素氣體濃度：0.01 ppmv ~ 100 vol%；及/或

溫度：200℃ 以下；及/或

去除劑填充層厚度：1 cm ~ 1000 cm；及/或

含鹵素氣體的氣體的空間速度：100 h⁻¹ ~ 1000 h⁻¹。

【0076】 以下示出實施例，對本發明進一步詳細地加以說明，但本發明並不受以下例子任何限定。

[實施例]

【0077】 以下的實施例、比較例中所使用的去除劑的特性評價、性能評價等利用了以下方法。

【0078】 (1) 試樣反射率測定：在日本分光股份有限公司製造的型號 V-650 中使用積分球單元(日本分光股份有限公司製造 型號 ISV-722)、標準白板(美國藍菲光學(Labsphere)公司製造 斯佩克特拉倫(Spectralon)™)，進行紫外可見擴散反射光譜測定。其後，對去除劑樣品以相同方式進行紫外可見擴散反射光譜測定。根據所獲得的結果，使用式(I)來算出相對擴散反射率 R_∞。

$$R_{\infty}=R_{\infty}^s/R_{\infty}^0$$

R_∞^s：樣品的擴散反射光譜

R_∞⁰：標準白板的擴散反射光譜

.....式(I)

光譜強度是使用下式 (II)，根據相對擴散反射率 R_{∞} ，由庫伯卡-曼克 (Kubelka-Munk) 函數 $F(R_{\infty})$ 來表示。

$$F(R_{\infty}) = (1 - R_{\infty})^2 / 2R_{\infty} \quad \dots\dots \text{式 (II)}$$

【0079】 (2) 色調評價試驗：將去除劑 20 ml 填充至內徑 2.23 cm 的帶夾套 (jacket) 的透明玻璃製管狀反應器，使用質量流量控制器 (mass flow controller) 使含有 1.0 vol% 的氯 (Cl_2) 氣的乾燥氮以空間速度 (氣體空間時速 (gas hourly space velocity, GHSV)) 500 h^{-1} 流通 12 小時以上後，採取氣體入口部的樣品 5 ml 進行所述試樣反射率測定，並進行顏色變化觀察。

【0080】 (3) 去除劑的振實密度測定：將 100 g 的去除劑放入 200 ml 量筒 (measuring cylinder) 中，讀取振實 100 次之後的容積，由此查明振實密度 (g/ml)。所使用的設備為康塔儀器日本 (Quantachrome Instruments Japan) 公司製造的型號奧托泰普 (Autotap)。

【0081】 (4) 氯去除能力評價：將作為試驗對象的去除劑 20 ml 填充至內徑 2.23 cm 的帶夾套的透明玻璃製管狀反應器，使用質量流量控制器使含有 1.0 vol% 的氯 (Cl_2) 氣的乾燥氮以空間速度 (GHSV) 500 h^{-1} 流通，查明直至在被處理氣體中探測到 1 ppmv 的氯氣或氯化氫 (HCl) 氣體、亞硫酸氣體時的通氣時間。溫度的控制是通過使一定溫度的水在夾套中迴圈來進行，並設為 25℃ 或 80℃。氯氣的探測中使用氣體技術 (Gastec) 公司製造的探測管 (產品編號 8La)，氯化氫氣體的探測中使用氣體技術 (Gastec) 公司製造的探測管 (產品編號 14L)，每 10 min ~ 15 min 進行分析。使用下式 (III) 計算處理劑的氯去除能力 (L/kg)。

$$\begin{aligned} \text{氯去除能力 (L/kg)} &= \text{空間速度 (500 h}^{-1}\text{)} \times \text{氯濃度 (1.0 vol\%)} \\ &\times \text{氯氣處理時間 (h)} \div \text{振實密度 (g/ml)} \\ &\dots\dots\text{式 (III)} \end{aligned}$$

【0082】 (5) 亞硫酸氣體探測：亞硫酸氣體 (SO₂) 的探測中使用氣體技術 (Gastec) 公司製造的探測管 (產品編號 5La)。

【0083】 (6) 去除劑的消耗狀態監測：在進行所述 (2) 或 (4) 的測試時，通過玻璃製管狀反應器觀察去除劑的色相隨時間推移的變化。

【0084】 [實施例 1]

去除劑樣品的製備方法如下。以溴酚藍成為 0.01 重量%、擬薄水鋁石成為 81.99 重量%、硫代硫酸鈉五水合物成為 18.00 重量%的方式稱量溴酚藍粉末、擬薄水鋁石粉末 (比表面積 340 m²/g) 與硫代硫酸鈉五水合物粉末，使用搗潰機 (石川工廠 (股) 製造，型號 18)，一邊添加水一邊進行混合，由此獲得混煉餅 (cake)。使用柱塞擠出機將混煉餅製成直徑約 2 mm、長度約 6 mm 的粒狀成型體。將所獲得的成型體在保持為 110℃ 的電氣乾燥機中乾燥一晚，然後放入乾燥器中保持 1 小時以上，由此降溫至室溫，獲得實施例 1 的去除劑樣品。對所獲得的樣品進行色調評價試驗。在氯處理前後，去除劑的色調自藍色變化為黃色。

【0085】 [實施例 2]

利用與實施例 1 相同的方法、條件製備了溴百里酚藍為 0.01 重量%、擬薄水鋁石為 81.99 重量%、硫代硫酸鈉五水合物為 18.00 重量%的實施例 2 的去除劑樣品 (振實密度 0.85 g/ml)。對所獲得

的樣品進行 25℃ 下的氯去除評價。在氯氣流入開始後，觀察到慢慢從入口附近開始變色，且隨著時間推移變色範圍增加的現象。在氯氣通氣 150 分鐘後最先探測到亞硫酸氣體，與此同時變色範圍到達出口處。繼而，在 240 分鐘後探測到氯化氫氣體。若將最先的氣體穿透時間定義為去除劑能力，則所述去除劑能力為 14 Lkg⁻¹。另外，對所製備的樣品進行色調評價試驗。在色調評價試驗前後，去除劑的色調自藍色變化為紅色。作為評價後的色調成為紅色的理由，認為在於：成為了比溴百里酚藍變化為黃色時的 pH6.0 更低的 pH。所述情況也可適用於其他實施例。

【0086】 [實施例 3]

利用與實施例 1 相同的方法、條件製備了酚酞為 0.01 重量%、擬薄水鋁石為 81.99 重量%、硫代硫酸鈉五水合物為 18.00 重量%的實施例 3 的去除劑樣品。對所獲得的樣品進行色調評價試驗。在色調評價試驗前後，去除劑的色調自紅色變化為白色。

【0087】 [實施例 4]

去除劑樣品的製備方法如下。對溴百里酚藍粉末、擬薄水鋁石粉末、硫代硫酸鈉五水合物粉末與氧化鋅粉末以各者的重量組成成為 0.01%、59.99%、20.00%、20.00%的方式進行稱量，繼而利用與實施例 1 相同的方法獲得實施例 4 的樣品（振實密度 1.06 g/ml）。對所獲得的樣品進行 25℃ 下的氯去除能力評價。在氯氣流入開始後，觀察到慢慢從入口附近開始變色，且隨著時間推移變色範圍增加的現象。在氯氣通氣 400 分鐘後最先探測到亞硫酸氣體，與此同時變色範圍到達出口處。繼而，在 460 分鐘後探測到氯化氫氣體。若將最先的氣體穿透時間定義為去除劑能力，則所

述去除劑能力為 30 Lkg^{-1} 。對氯去除能力評價前後的樣品進行試樣反射率測定。將其結果示於圖 2。評價前後的色調自藍色變化為紅色。

【0088】 [實施例 5]

對實施例 4 中所製備的去除劑樣品在 80°C 下進行色調評價試驗。在色調評價試驗前後，去除劑的色調自藍色變化為紅色。

【0089】 [實施例 6]

以溴百里酚藍、擬薄水鋁石、硫代硫酸鈉五水合物、氧化鋅各自的重量組成成為 0.30% 、 59.70% 、 20.00% 、 20.00% 的方式進行稱量，除此以外，利用與實施例 4 相同的方法、條件製備實施例 6 的去除劑樣品。對所獲得的樣品進行色調評價試驗。在色調評價試驗前後，去除劑的色調自藍色變化為紅色。

【0090】 [比較例 1]

比較例 1 的樣品的製備方法如下。對擬薄水鋁石粉末與硫代硫酸鈉五水合物粉末以各者的重量組成成為 82.00% 、 18.00% 的方式進行稱量。除不添加 pH 指示劑的方面以外，利用與實施例 1 相同的方法製作比較例 1 的樣品。對所獲得的樣品進行 25°C 下的去除能力評價。其結果，在氯氣通氣 60 分鐘後探測到亞硫酸氣體，繼而在 240 分鐘後探測到氯化氫氣體。若將最先的氣體穿透時間定義為去除劑能力，則所述去除劑能力為 5 Lkg^{-1} 。對所製備的樣品進行色調評價試驗。在色調評價試驗前後，去除劑的色調保持白色，利用試樣反射率測定而得的通氣前後的 $F(R_{\infty})$ 差小。

【0091】 [比較例 2]

比較例 2 的樣品的製備方法如下。對擬薄水鋁石粉末、硫代

硫酸鈉五水合物粉末與氧化鋅粉末以各者的重量組成成為 60.00%、20.00%、20.00%的方式進行稱量。除不添加 pH 指示劑的方面以外，利用與實施例 4 相同的方法製作比較例 2 的樣品。對所獲得的樣品進行 25℃ 下的氯去除能力評價。其結果，在氯氣通氣 420 分鐘後探測到亞硫酸氣體，繼而在 450 分鐘後探測到氯化氫氣體。若將最先的氣體穿透時間定義為去除劑能力，則所述去除劑能力為 34 Lkg^{-1} 。對氯去除能力評價前後的樣品進行試樣反射率測定。將其結果示於圖 3，但其顏色變化極小，難以利用目視進行觀察。

【0092】 將所述實施例、比較例樣品的評價結果示於表 1。

【0093】 [表 1]

	原料混合比率	氯去除能力評價溫度	反射率峰值波長	通氣前後的 F (R _∞) 差	氯化氫穿透時間	亞硫酸氣體穿透時間	去除劑能力 (Lkg ⁻¹)
實施例 1	0.01 wt% 溴酚藍 (變色範圍 pH : 3.0 ~ 4.6) 81.99 wt% 擬薄水鋁石 18.00 wt% 硫代硫酸鈉五水合物	25℃	597 nm	0.150	-	-	-
實施例 2	0.01 wt% 溴百里酚藍 (變色範圍 pH : 6.0 ~ 7.6) 81.99 wt% 擬薄水鋁石 18.00 wt% 硫代硫酸鈉五水合物	25℃	617 nm	0.091	240 分鐘	150 分鐘	14
實施例 3	0.01 wt% 酚酞 (變色範圍 pH : 8.3 ~ 10.0) 81.99 wt% 擬薄水鋁石 18.00 wt% 硫代硫酸鈉五水合物	25℃	537 nm	0.010	-	-	-
實施例 4	0.01 wt% 溴百里酚藍 59.99 wt% 擬薄水鋁石 20.00 wt% 硫代硫酸鈉五水合物 20.00 wt% 氧化鋅	25℃	617 nm	0.306	460 分鐘	400 分鐘	30
實施例 5	0.01 wt% 溴百里酚藍 59.99 wt% 擬薄水鋁石 20.00 wt% 硫代硫酸鈉五水合物 20.00 wt% 氧化鋅	80℃	617 nm	0.289	-	-	-

實施例 6	0.30 wt%溴百里酚藍 59.70 wt%擬薄水鋁石 20.00 wt%硫代硫酸鈉五水合 物 20.00 wt%氧化鋅	25℃	617 nm	1.628	-	-	-
比較例 1	82.00 wt%擬薄水鋁石 18.00 wt%硫代硫酸鈉五水合 物	25℃	423 nm	0.001	240 分鐘	60 分鐘	5
比較例 2	60.00 wt%擬薄水鋁石 20.00 wt%硫代硫酸鈉五水合 物 20.00 wt%氧化鋅	25℃	642 nm	0.002	450 分鐘	420 分鐘	34

表 1.氯去除劑評價結果

【0094】 將以上結果整理如下。

1) 根據實施例 2 可知，在將包含擬薄水鋁石、硫代硫酸鈉與 pH 指示劑的去除劑用於氯氣處理的情況下，最先穿透的氣體為亞硫酸氣體，其次是氯化氫氣體。另外，幾乎在變色範圍到達出口處的同時，探測器探測到亞硫酸氣體。作為變色的原因，推斷在於：因去除劑為中性～弱鹼性，故因亞硫酸氣體的產生而 pH 偏移至酸性側並變色。

2) 根據實施例 1 (pH 指示劑溴酚藍的變色範圍為 pH3.0～4.6)、實施例 2 (pH 指示劑溴百里酚藍的變色範圍為 pH6.0～7.6)、實施例 3 (pH 指示劑酚酞的變色範圍為 pH8.3～10.0) 的結果，優選使用變色範圍處於 2～9、優選為 3～8 的範圍的 pH 指示劑。

3) 對實施例 2 與實施例 4 進行比較，通過添加氧化鋅，亞硫酸氣體、氯化氫的穿透時間均變長，且氯化氫的延遲時間變小。

4) 可理解：在實施例 4 的變色反應中，亞硫酸或氯化氫、或者作為氧化鋅與氯化氫的反應生成物的氯化鋅有貢獻。

5) 在將變色到達出口處的時間作為去除劑的壽命基準來更換去除劑的情況下，通過添加氧化鋅而將氯去除能力提高了 2.1 倍左右。進而，如表 1 所示，通過添加氧化鋅而使用前的去除劑的色相變濃，因此伴隨氯氣處理的變色量也非常大，提高了作業者進行監測時的視認性。

6) 如表 1 所示，相對於實施例 4，增加了 pH 指示劑量的實施例 6 中，617 nm 中的氯氣通氣前後的 $F(R_{\infty})$ 的值、換句話說

檢測靈敏度通過增加 pH 指示劑量而成為約 5.3 倍。在設置窗材並利用目視監測去除劑的消耗狀態的情況下，非常容易進行觀察，另外，在利用彩色感測器的測定中也可獲得信噪比（S/N）高的信號，從而有利。

7) 在以不同溫度 25℃、80℃ 分別進行了色調評價試驗的實施例 4、實施例 5 中，氯氣通氣前後的 $F(R_{\infty})$ 的差顯示出大致相同的值。考慮到擬薄水鋁石、硫代硫酸鈉、氧化鋅不具有 200℃ 以下的熱分解溫度，本發明的具有探測功能的氯去除劑也可在 100℃ 前後或其以上的溫度下使用。

8) 在使用以前的不具有顯色功能的去除劑的情況下，當探測最先的氣體穿透時，無法兼用探測氯化氫或氯氣的探測器、與亞硫酸氣體用的探測器，因此，為了在任意氣體最先穿透時均可探測到，必須設置兩種或三種探測器。本發明的去除劑在任意氣體到達出口處時，均可將其作為顏色變化來識別，安全性進一步提高，並且也可省去探測器，在成本節減、安全性提高的方面也優選。

【符號說明】

【0095】

無



202007444

【發明摘要】

【中文發明名稱】 鹵素氣體去除劑與其製造方法、鹵素氣體去除裝置、監測鹵素氣體去除劑的消耗狀態的方法、及去除鹵素氣體的方法

【英文發明名稱】 AGENT FOR REMOVING HALOGEN GAS, METHOD FOR PRODUCING THE SAME, APPARATUS FOR REMOVING HALOGEN GAS, METHOD FOR MONITORING THE CONSUMPTION STATE OF AGENT FOR REMOVING HALOGEN GAS, AND METHOD FOR REMOVING HALOGEN GAS

【中文】

本發明提供一種去除劑與其製造方法，在利用去除劑處理對從半導體製造製程等排出的鹵素氣體進行處理時，可對去除劑的消耗狀態進行即時監測，並且可減小鹵素氣體的洩漏風險。另外，提供一種使用所述去除劑的鹵素氣體去除裝置、及監測鹵素氣體的消耗狀態的方法。一種鹵素氣體去除劑，至少包含無機化合物基材與含硫還原性化合物、顯色指示劑。尤其通過以擬薄水鋁石為基材，且作為顯色指示劑而加入變色範圍為 pH3~8 的 pH 指示劑，進而加入氧化鋅之類的鹼性金屬化合物，而獲得鹵素氣體處理能力高、可對去除劑消耗狀態進行監測的去除劑。

【英文】

Provided are a removing agent, the state of consumption of which can be monitored in real time and which can reduce a risk of

leakage of a halogen gas when the halogen gas exhausted from a semiconductor production process, etc. is treated with the removing agent, and a process for producing the removing agent. Also provided are an apparatus for removing a halogen gas using the removing agent, and a method for monitoring the state of consumption of a halogen gas. The halogen gas removing agent comprises at least an inorganic compound base material, a sulfur-containing reducing compound and a color indicator. Particularly by using pseudoboehmite as the base material, adding a pH indicator having a transition range in a pH range of 3 to 8 as the color indicator and further adding a basic metal compound such as zinc oxide, a removing agent, the state of consumption of which can be monitored and which has a high ability for treating a halogen gas, is obtained.

【指定代表圖】圖1。

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種鹵素氣體去除劑，至少包含無機化合物、含硫還原性化合物及顯色指示劑。

【第2項】 如申請專利範圍第1項所述的鹵素氣體去除劑，其中所述鹵素氣體去除劑所去除鹵素氣體是包含選自由氟、氯、溴及碘所組成的群組中的至少一種的氣體。

【第3項】 如申請專利範圍第1項或第2項所述的鹵素氣體去除劑，其用以去除氣流中的鹵素氣體。

【第4項】 如申請專利範圍第3項所述的鹵素氣體去除劑，其中所述氣流是從半導體製造製程排出的氣流。

【第5項】 如申請專利範圍第1項或第2項所述的鹵素氣體去除劑，其中所述無機化合物選自由金屬氧化物、金屬氫氧化物及金屬碳酸鹽所組成的群組中。

【第6項】 如申請專利範圍第5項所述的鹵素氣體去除劑，其中所述無機化合物是氧化鋁系化合物。

【第7項】 如申請專利範圍第6項所述的鹵素氣體去除劑，其中所述無機化合物是擬薄水鋁石及/或蒙脫石。

【第8項】 如申請專利範圍第6項所述的鹵素氣體去除劑，其中所述無機化合物的比表面積為 $100\text{ m}^2/\text{g} \sim 500\text{ m}^2/\text{g}$ 。

【第9項】 如申請專利範圍第8項所述的鹵素氣體去除劑，其中所述無機化合物的比表面積為 $200\text{ m}^2/\text{g} \sim 400\text{ m}^2/\text{g}$ 。

【第10項】 如申請專利範圍第1項或第2項所述的鹵素氣體去除劑，其還包含鹼性金屬化合物。

【第11項】 如申請專利範圍第10項所述的鹵素氣體去除劑，其中所述鹼性金屬化合物是選自由碳酸鋅及氧化鋅所組成的群組中的至少一種鋅化合物。

【第12項】 如申請專利範圍第1項或第2項所述的鹵素氣體去除劑，其中所述含硫還原性化合物是選自由硫代硫酸鹽、亞硫酸鹽、連二亞硫酸鹽及連四硫酸鹽所組成的群組中的至少一種化合物。

【第13項】 如申請專利範圍第12項所述的鹵素氣體去除劑，其中所述硫代硫酸鹽是選自由硫代硫酸鈉、硫代硫酸鉀及硫代硫酸銨所組成的群組中的至少一種化合物。

【第14項】 如申請專利範圍第1項或第2項所述的鹵素氣體去除劑，其中所述含硫還原性化合物具有水合水。

【第15項】 如申請專利範圍第1項或第2項所述的鹵素氣體去除劑，其中所述顯色指示劑是在pH2~9中具有變色範圍的pH指示劑。

【第16項】 如申請專利範圍第15項所述的鹵素氣體去除劑，其中所述顯色指示劑是在pH3~8中具有變色範圍的pH指示劑。

【第17項】 如申請專利範圍第16項所述的鹵素氣體去除劑，其中所述pH指示劑是選自由溴酚藍、甲基橙及溴百里酚藍所組成的群組中的至少一種pH指示劑。

【第18項】 如申請專利範圍第10項所述的鹵素氣體去除劑，其中所述顯色指示劑、所述無機化合物、所述含硫還原性化合物及所述鹼性金屬化合物的重量組成在將各者的合計設為100時為0.001～1.0：30.00～97.00：1.00～40.00：0.00～40.00。

【第19項】 如申請專利範圍第18項所述的鹵素氣體去除劑，其中所述顯色指示劑、所述無機化合物、所述含硫還原性化合物及所述鹼性金屬化合物的重量組成在將各者的合計設為100時為0.05～0.5：50.00～75.00：10.00～30.00：10.00～30.00。

【第20項】 如申請專利範圍第10項所述的鹵素氣體去除劑，其中以所述鹵素氣體去除劑總重量為基準，所述顯色指示劑、所述無機化合物、所述含硫還原性化合物及所述鹼性金屬化合物的合計重量為90重量%～100重量%。

【第21項】 一種鹵素氣體去除劑的製造方法，所述鹵素氣體去除劑為如申請專利範圍第1項至第20項中任一項所述的鹵素氣體去除劑，所述鹵素氣體去除劑的製造方法包括：將顯色指示劑、無機化合物、含硫還原性化合物及任意選擇的鹼性金屬化合物與任意選擇的分散介質一起混合及/或混煉，繼而進行成型後加以乾燥。

【第22項】 一種鹵素氣體去除裝置，包括容器、以及設置於所述容器的窗材及/或彩色感測器，所述鹵素氣體去除裝置中，

所述容器具有氣流入口及氣流出口，

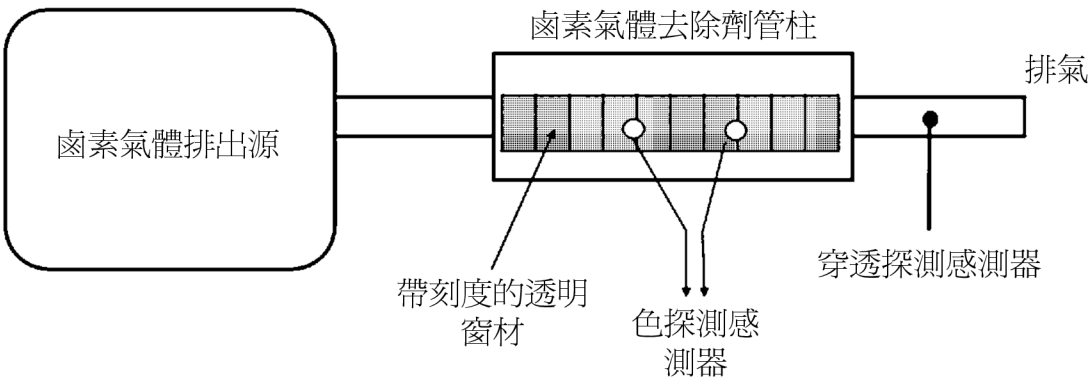
在所述容器中填充了如申請專利範圍第1項至第20項中任一項所述的鹵素氣體去除劑，

所述窗材及/或彩色感測器適合用來觀察及/或檢測伴隨鹵素氣體去除的鹵素氣體去除劑的變色。

【第23項】 一種監測鹵素氣體去除劑的消耗狀態的方法，其使用如申請專利範圍第22項所述的鹵素氣體去除裝置，從鹵素氣體去除劑的鹵素氣體流入端測定變色部分的長度，由此監測鹵素氣體去除劑的消耗狀態。

【第24項】 一種從含鹵素的氣體中去除鹵素氣體的方法，包括：使含鹵素的氣體與如申請專利範圍第1項至第20項中任一項所述的鹵素氣體去除劑接觸，所述去除方法一邊通過觀察及/或檢測伴隨鹵素氣體去除的鹵素氣體去除劑的變色來監測鹵素氣體去除劑的消耗狀態，一邊將鹵素氣體去除。

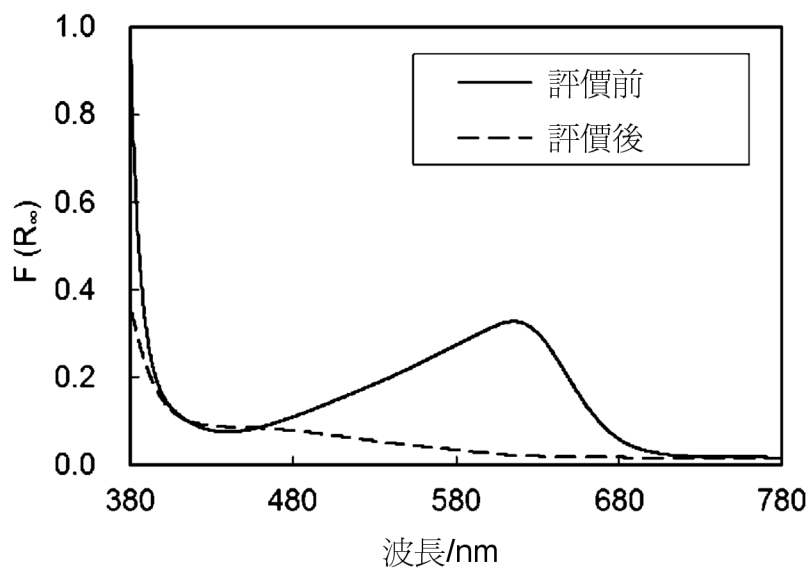
【發明圖式】



鹵素氣體去除系統

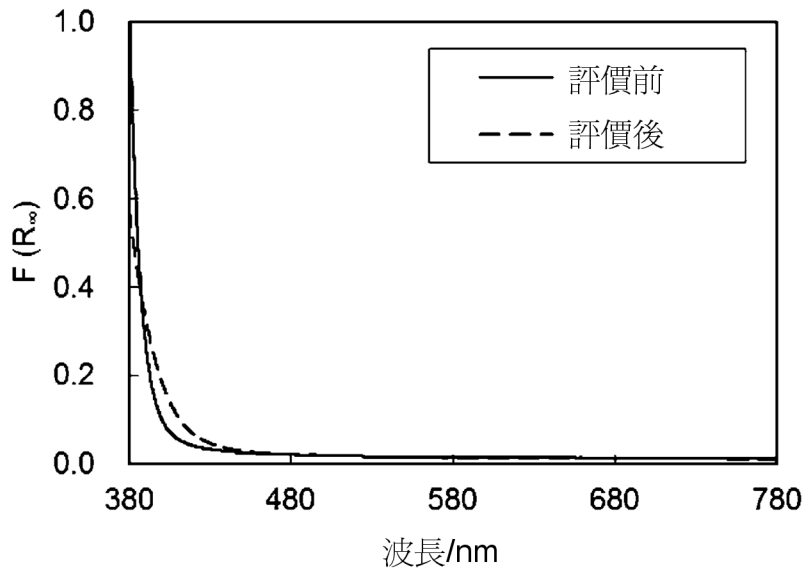
經改良的鹵素氣體去除系統的構成

【圖1】



實施例4的色調確認前後的去除劑樣品的擴散反射光譜

【圖2】



比較例2的色調確認前後的去除劑樣品的擴散反射光譜

【圖3】