

申請日期	89.6.23
案 號	89112439
類 別	ins J 5/0

A4
C4

504563

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		
一、發明 名稱	中 文	用冷凝之全氟化合物回收
	英 文	PFC Recovery Using Condensation
二、發明人 創作	姓 名	1. 理查馬丁凱利 (Richard Martin Kelly) 2. 丹特派翠克邦納奎斯特 (Dante Patrick Bonaquist)
	國 籍	1. 英國 2. 美國
	住、居所	1. 美國紐約州 14222 水牛城菲利西街 B12 號 2. 美國紐約州 14072 格蘭島雷恩山路 1036 號
三、申請人	姓 名 (名稱)	普拉塞爾科技股份有限公司 (PRAXAIR TECHNOLOGY, INC.,)
	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國康乃狄克州 06810-5113 丹伯瑞老里其伯瑞路 39 號
	代 表 人 姓 名	喬恩 M. 傑塞 (Joann M. Jelsa)

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

美 國

國 (地 區) 申請專利，申請日期： 案號： ， ☒有 ☐無主張優先權

1999 年 06 月 28 日申請案號第 09/340,031 號 (主張優先權)

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

-2a-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (/)

[發明領域]

本發明主要係關於全氟化合物(PFCs)之回收法。說的更明確一點，本發明係關於一種使用冷凝方式(較宜為迴流式冷凝)來回收 PFC 的方法和系統。

[發明背景]

PFCs 常用於許多製造程序中。特別是，它們被廣泛的使用於半導體元件的製造上。許多此類製造方法在本質上會造成 PFCs 排放於大氣中。由於其價值高且會對環境造成損害，所以最好能將這些排放的 PFCs 予以回收，使其可被再利用。

PFCs 的實例包括三氟化氮(NF₃)、四氟甲烷(CF₄)、三氟甲烷(CHF₃)、六氟乙烷(C₂F₆)和六氟化硫(SF₆)。一般而言，PFCs 為氮、碳和硫的完全氟化化合物。CHF₃ 為其中未完全氟化的一個例子，但由於其化學本質及用途與其它氟飽和的 PFCs 類似，所以它也被視為 PFC 的一種。

製造半導體元件所生成的廢氣一般係包括 PFCs、非 PFC 氣體、微粒物質和載流氣體。自一個製程排出之氣流可每小時高達 400 個標準立方英尺(scfh)，且其中含有少於 1% 的 PFCs。

非 PFC 氣體可包括氟化氫(HF)、四氟化矽(SiF₄)、四氫矽烷(SiH₄)、氟化羰基(COF₂)、二氧化碳(CO₂)、水(H₂O)、甲烷(CH₄)和一氧化碳(CO)。載流氣體可為空氣、氮氣或是其它惰性氣體。大部分的非 PFC 氣體和微粒對於 PFC 回收方法是有害的，並且需要在預純化方法中先行去除。部分

五、發明說明 (2)

的非 PFC 氣體 (例如 一氧化碳)，可能對於 PFC 回收方法為無害的，因此可以允許其隨著載流氣體流入回收程序中。

本發明係利用 PFCs 和各種載流氣體間沸點的大幅差異，藉由冷凝的方式將 PFCs 自純化的載流氣體中回收出來。表一所示為部分一般常見之 PFCs 和氮氣的正常沸點和熔點。

表一

化 合 物	沸 點 (K)	熔 點 (K)
N ₂	77	63
NF ₃	144	66
CF ₄	145	90
CHF ₃	191	118
C ₂ F ₆	195	173
SF ₆	209	222

將氣體流冷卻至 PFCs 組份的露點以下以達成 PFCs 的冷凝。為了達到高的 PFC 回收效率，必須將氣體流冷卻至部分較低揮發性之 PFCs 的熔點以下。PFCs 凍結在冷凝器中是一種相當不好的現象，因為這將降低冷凝器的效率，同時阻止了程序的連續操作。本發明可多方面阻止 PFC 凍結現象的產生。

第一，最好使用迴流式冷凝器來進行 PFCs 的冷凝。在迴流式冷凝器中，冷凝液的流動方向與氣體流入的方向為逆向，因此不必然會進一步的被冷卻。然而，一般而言，傳統的冷凝器仍可用於本發明中。

第二，流動型態係高揮發性的 PFC 冷凝液流動於低揮發

五、發明說明(3)

性 PFCs 冷凝液的上方。易於凍結之低揮發性 PFCs 可溶解於這些高揮發性 PFCs 中，因此可避免凍結之形成。

第三，在較佳的體系中，藉著將高揮發性的 PFCs 在系統中的循環流動來提升其在氣體中之濃度。這可藉由下列方式來達成：將高揮發性之 PFCs 自回收的 PFC 產物中分離出來，接著再添加上游原料。提高高揮發性 PFCs 在氣流中的濃度可降低低揮發性 PFCs 在 PFC 冷凝液中的濃度，同時避免 PFCs 凍結。

已有多種溶液被建議用來自載流氣體中回收 PFCs，當使用致冷裝置來進行回收時，部分溶液可減輕 PFC 的凍結問題。然而，並無任何技藝教導或是建議用於本發明。

在舊有方法中，美國專利第 5,626,023 號中曾以冷凝/溶解的方式自載流氣體中回收 PFCs。氣流中添加了一種溶劑，然後進行冷卻而將 PFCs 和任何揮發的溶劑冷凝出來。易於凍結的低揮發性 PFCs 溶解於添加的溶劑中。然後以蒸餾的方式來分離添加的溶劑和 PFCs，並且回收使用添加溶劑。溶劑必須完全自 PFC 產物中去除，以避免損耗。

美國專利第 5,540,057 號提出了自載流氣體中去除揮發性有機化合物(VOCs)的方法，其係將 VOCs 在迴流式冷凝器中冷凝。載滿 VOC 的載流氣體向上通入管殼式熱交換器的殼側，然後再沿著一連續溫度梯度冷卻。這些 VOCs 在不同的高度以不同的程度冷凝下來，並且在殼側的特殊擋板上收集，其可引導一部分的冷凝液流出冷凝器，並且允許一部分的冷凝液向下迴流滴回冷凝器中。然後冷且清淨的

五、發明說明 (4)

載流氣體與冷凍劑在殼側出口處混合，並且向下通入管側以進行殼側冷卻。藉由將溶劑(尤其是甲苯)添加至氣流中的方式，可避免 VOCs(尤其是苯)的凍結。

美國專利第 5,533,338 號和第 5,799,509 號為針對低溫流體，而產生冷凝凍結 PFCs 之實例。由於要高效率的冷凝高揮發性之 PFCs 需要在低溫下進行，所以就會產生低揮發性 PFCs 凍結的現象。因為此方法必須週期性地進行凍結 PFCs 之除霜工作，並予以去除，所以它並非一種理想的方法。這將導致冷凍效率低，同時為了能維持連續操作，亦需要兩套設備。

利用薄膜滲透度的差異，可用薄膜滲透法自載流氣體中回收 PFCs。氣流與特定薄膜之進料側接觸，其可使載流氣體優先滲透進入，同時亦可將 PFCs 阻絕在外。要達到高的分離效率須使用多重薄膜。PFCs 具有不同的滲透特性，並且回收效率亦多有差異。

吸附法方可自載流氣體中回收 PFCs。氣流與吸附劑接觸，而吸附劑將去除 PFCs。然後將 PFCs 予以脫附，並且以掃流氣體將其自吸附床中移去。掃流的氣體將導致低濃度的 PFC 產物。此外，吸附方法並不具有調整 PFC 濃度和載流氣體流速大幅改變之彈性，而這些正是流出氣流的典型特性。

還有另一種 PFC 回收法係焚化式的能量密集法。將氣流加熱至高溫，而避免 PFCs 的排放。然後將分解的氣體，如氟化氫和氧化氮，自煙道氣中除去。

五、發明說明(5)

PFC 回收系統最好能處理來自小型半導體製造單位的廢氣，而非整個製造設施。如果其中一個系統失靈，只會有一小部分的製造單元受到影響。因此，本發明主要係針對少量廠區之廢氣處理。然而，它也可放大後處理整個半導體製造設施之廢氣。本發明之目的也包括減少 PFC 凍結所伴隨的問題，同時以低溫冷凝的方式將其自載流氣體中回收出來。

本發明係針對使用冷凝法來回收 PFCs 的系統，尤以迴流式冷凝為佳。冷凝器自含有 PFC 之氣流提供間接熱交換，以使其液化成含 PFC 之冷凝液和載流氣流。質傳單元係用來將含 PFC 之冷凝液分餾成高揮發性之 PFC 流及 PFC 產物。

本發明亦針對使用冷凝法來回收 PFCs 的方法，尤以迴流式冷凝為佳。含 PFC 之進料流係通入冷凝器中以使其液化成含 PFC 之冷凝液和載流氣流。同樣的，含 PFC 之產物將通入質傳單元中，以使得含 PFC 之冷凝液分餾成高揮發性之 PFC 流及 PFC 產物。

經由以下對較佳體系之描述和附圖，對於習於本技藝者可輕易了解本發明之其它目的、特色及優點，其中：

第 1 圖為本發明 PFCs 之回收示意圖。

第 2 圖所顯示為本發明之迴流冷凝器中不同階段之冷凝液組成。

本文中所謂的 "高揮發性 PFCs" 係指一或多種正常沸點低於 150K 之 PFCs。其實例包括四氟甲烷 (CF₄) 和三氟化氮

五、發明說明(6)

(NF_3)。

本文中所謂的"低揮發性 PFCs"係指一或多種正常沸點在 150K 以上之 PFCs。其實例包括三氟甲烷(CHF_3)和六氟化硫(SF_6)。

本文中所謂的"間接熱交換"係指使兩種流體之間產生熱交換，但是兩種流體之間沒有物理接觸或是彼此混合。

本文中所謂的"冷凝器"係表示一種可藉由氣體流動產生間接熱交換，以使得一部分流動的氣體產生液化現象之容器。

本文中所謂的"冷凝液"係指一種液化的氣體。

本文中所謂的"迴流式冷凝器"係指一種冷凝器，其中至少有一部分的冷凝液被迫使與一個比使其產生冷凝之熱傳表面還要熱的表面接觸。這項再熱程序造成其中至少一部分被再蒸發。可藉由冷卻上升氣流的方式輕易達到此程序。然後冷凝液下降並且被加溫。在本發明中以使用迴流式冷凝器為佳。

本文中所謂的"迴流式冷凝"係指冷凝在迴流式冷凝器中進行。

本文中所謂的"精餾塔"係指一種蒸餾或分餾區域，其中液相和汽相為逆向接觸以進行流體混合物之分離。在本發明中以使用精餾塔為宜，但是也可使用具有分餾塔類似功能之其它種質傳單元。

再回到第 1 圖，其為本發明之較佳體系的示意性流程圖。將包含載流氣體、高揮發性 PFCs 和低揮發性 PFCs 的溫熱

五、發明說明(7)

氣體進料流 10 加壓至大約 95psia 左右。微粒狀的雜質和非-PFC 氣體(如氟化氫和氟)將在預純化階段中被去除。於預純化階段中，氣流 10 經壓縮之後，以高壓的狀態進入。壓變吸附需要將氣流加壓。其它的吸附方法，包括在較高壓力下的熱變吸附，皆可使用。加壓操作也可用來幫助 PFCs 自載流氣體中分離出來，同時亦可減少所需製程裝置的大小。而各種 PFCs 也會在升壓的情況下降低凝固點。

流 10 在熱交換器 12 中藉著與冷凍劑流 34 間接熱交換的方式而得以冷卻。流 10 的溫度被冷卻至 PFCs 開始凝結(無論是液態或是固態)之溫度以上。值得注意的是：PFCs 不會在熱交換器 12 中凍結，因為沒有任何裝置可用來去除結凍的 PFCs。

然後，經冷卻的氣體進料流 14 自熱交換器 12 排出，並且進入冷凝器 18(以迴流式冷凝器為佳)，其中混有高揮發性的 PFC 流 40。在較佳的體系中，流 40 為液體。它的溫度也會明顯低於流 14。這將會造成流 40 迅速蒸發，而使得混合流 16 的溫度低於流 14。流 16 的溫度必須與 PFCs 開始凝結的溫度相近。流 40 加入流 14 會形成比流 14 之高揮發性 PFC 濃度為高之混合流 16。

流 16 在熱交換器 18 中藉著與冷凍劑流 32 間接熱交換且逆向流動的方式而得以冷卻。冷卻將使得 PFCs 開始凝結，並且向外以與流 16 相反的方向流出，形成 PFC 冷凝液流 22。低揮發性的 PFCs，如六氟乙烷和六氟化硫，朝向冷凝器 18 的較熱端凝結出來，並且易於以固態的形式凝結出來，

五、發明說明 (8)

這是因為它們被冷卻至熔點以下的原因。高揮發性之 PFCs，如四氟化碳和三氟化氮，會朝向冷凝器的較冷端冷凝出來，並且不會以固態的形式冷凝出來，這是因為尚未達到它們的熔點。冷凝器 18 的操作特色為：高揮發性之 PFCs 沖洗越過冷凝器的較熱端，並且扮演著低揮發性 PFCs 之溶劑的角色。因此可避免低揮發性 PFCs 的凍結。這個體系的另一個特色是：流 40 加入流 14 中係提高高揮發性 PFCs 相對於低揮發性 PFCs 的量。流 40 的加入同時亦可安定冷凝器 18 中之 PFC 的組成和濃度。這可使得冷凝器 18 在更接近於穩態的溫度條件下操作，並且幫助程序的控制。

離開冷凝器 18 的冷卻載流氣流 20 已經過去除 PFCs 的處理。液態冷凍劑流 24 經由控制閥 26 加至流 20 中，而生成流 28。載流氣體通常為氮氣，而液態冷凍則通常為液態氮。流 24 的添加速率係由熱交換器 12 和冷凝器 18 的冷凍需求來決定。為了能使高揮發性 PFCs 得以充分冷凝，流 20 的溫度通常須與載流氣體的露點溫度相當接近，而且通常也不會使得流 24 完全蒸發。因此，流 28 通常為兩相。流 28 經過節流閥 30 時，會成冷凍劑流 32。此膨脹行為會造成溫度下降，所需的程度須由冷凝器 18 的冷端溫度差來決定，並且由經過節流閥 30 的壓力降來控制。流 32 流經冷凝器 18，溫熱了混合流 14，同時自冷凝器 18 的底部排出，而成為流 34。然後，流 34 通入熱交換器 12 以冷卻流 10。溫熱的冷凍劑流 36 自熱交換器 12 排出。一部分的流 36 可在預純化階段中用來再生吸附床。也可將一部分添加至半導體

五、發明說明(9)

廠的廢氣中，以使得 PFC 回收系統中的體積流速維持固定。

流 22 通入質傳單元(以精餾塔為佳)38 中，最好是以低溫精餾的方式來分離高揮發性 PFCs 和低揮發性 PFCs。在質傳單元 38 的頂端，形成了流 40，並且在回收後於冷凝器入口處加入流 14。流 40 中也可含有在去除 PFC 過程中冷凝於冷凝器 18 中的載流氣體。因此，質傳單元 38 也可提高系統的 PFC 濃度效率。在質傳單元 38 的底部，形成了液態的 PFC 產物。在穩態的情況下，當 PFC 回收率為 100% 時，在進入系統的流 10 中之質量和關於 PFCs 的部分會與離開系統的流 42 中之質量和關於 PFCs 的部分相等。

在另一個具體例中，流 40 可在任何不同於冷凝器入口的位置處加入，例如在冷凝器 18 的任何位置加入流中；加入流 16 中使其以液體型式向下回流進入冷凝器 18 中；加入冷凝器 18 之前的流 14 中；直接進入熱交換器 12 和熱交換器 12 之前的任何位置，包括預純化階段。流 40 也可為兩相或是完全為氣相。

另一個具體例並不需要用到流 40。通常，流 22 經收集後成為產物。質傳單元 38 並非必須。此體系特別適用於流 10 中含有充分的高揮發性 PFCs，足以確使低揮發性之 PFCs 不致凍結於冷凝器 18 中的情況下。

其它類型的冷凝器也可用來進行 PFCs 的冷凝，其中流 40 係用來避免其在冷凝器中凍結。

某些種類的 PFCs 可用來做為溶劑。例如，在凝固點不會具有高蒸汽壓的低揮發性 PFCs 這些實例包括三氟烷(CHF_3)

五、發明說明 (10)

和八氟丙烷 (C_3F_8)。

質傳單元 38 係用來將高揮發性 PFC 自 PFC 產物中分離出來。除了精餾塔之外，還可使用各種不同的裝置，例如精餾器。同樣的，也可以不同的方式將冷凍作用施加於熱交換器 12 和 / 或冷凝器 18。包括：第一、與冷凍劑 (如液態氮) 進行間接熱交換。第二、使用大氣、氟碳氫化物和 / 或 PFCs 之混合物所構成之工作流體來進行蒸汽壓縮循環，使其產生機械式冷凍效果。第三、藉由乾燥空氣、氮、氬或其混合物的渦輪膨脹作用，而產生機械式冷凍效果。第四、由脈衝式管狀冷凍器產生的冷凍效果，尤以線性馬達壓縮機對脈衝管輸入功為較佳。它也可以在加入冷凍效果之前，將冷卻的載流氣流 20 經過節流閥 28 而膨脹。

當熱交換器 12 和冷凝器 18 為一個單元時，以傳統的方式 (不含迴流操作) 來進行冷凝是相當恰當的。

也可使用多個冷凝器，或是一個具有多個液體出口之冷凝器來產生多種 PFC 冷凝液產物。

也可以在壓力高於或低於約 95psia 的情況下來操作此系統。在壓變吸附的應用方面，壓力範圍約介於 80psia 到 2000psia 之間，尤以介於 90psia 到 125psia 之間為佳，又在大約 95psia 時為最佳。在熱變吸附的應用方面，則須使用較高之壓力範圍。

實施例

先將由氮氣為載流氣體及 1000ppm CH_4 、2000ppm C_2F_6 和 500ppm SF_6 所組成之流 10 予以處理，以去除其中的非 -

五、發明說明(//)

PFC 氣體，如 HF 、 F_2 、 H_2O 和 CO_2 。流 10 的壓力為 94psia，溫度為 288K。

流 10 在熱交換器 12 中被冷卻至 165K 而形成流 14，然後再通入冷凝器 18 中。含有 CF_4 和一部分氮氣載流氣體的流 40 在冷凝器的入口處閃蒸進入流 14 中，使所得流 16 中之 CF_4 的濃度提高至 18,200ppm，並且使溫度降低至 157K。

流 16 在冷凝器 18 中被冷卻，使得 PFCs 冷凝而形成流 22，並且載流氣體以流 20 的形式流出。為了確保高的 PFCs 去除效率，有一部分的氮氣載流氣體也在迴流冷凝器中冷凝下來。在 93psia 的壓力下，冷凝會發生在 97.3K。在含有氮氣的流 20 中，其 CF_4 濃度為 5ppm。第2圖所顯示的是：在迴流冷凝器不同階段中之液體冷凝液組成。階段 1 相當於冷凝器的頂端，階段 5 則相當於冷凝器的底部，而其係以 x-軸的位置來表示。y 軸則是代表每一種化合物的莫耳分率。

在這個實施例中，流 22 係泵入精餾塔 38 中，在塔中被分離後形成流 40 和流 42。在 95psia 的壓力下，流 16 的溫度為 125K，並且含有 87.9 莫耳 % 的 CF_4 和 13.1 莫耳 % 的氮。在 96psia 的壓力下，流 42 的溫度為 209K，並且含有 28.6 莫耳 % 的 CF_4 、57.1 莫耳 % 的 C_2F_6 和 14.3 莫耳 % 的 SF_6 。

CF_4 、 C_2F_6 和 SF_6 的回收效率分別為 99.5%、100% 和 100%。PFC 產物中含有 1ppm 的氮氣載流氣體。而一個 2,000scfh 的系統將每小時消耗大約 50 磅的液態氮冷凍劑。

為了方便起見，僅用一或多個圖式來呈現本發明的特色，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (12)

但仍可依據本發明將每一個特色與其它的特色結合使用。
對於習於此技藝者而言，皆可輕易的辨識其它種可用的具體例，其皆可納入本發明的範疇之內。

符號說明：

- 10.... 流
- 12.... 熱交換器
- 14.... 經冷卻的氣體進料流
- 16.... 流
- 18.... 冷凝器
- 20.... 流
- 22.... 流
- 24.... 流
- 26.... 控制閥
- 28.... 流
- 30.... 節流閥
- 32.... 流
- 34.... 流
- 36.... 流
- 38.... 質傳單元
- 40.... 流
- 42.... 流

四、中文發明摘要 (發明之名稱：

)

用 冷 凝 之 全 氟 化 合 物 回 收

本發明係關於一種使用冷凝方式來回收 PFC 的方法和系統，其係將含有 PFC 的進料流通入冷凝器，(較宜為迴流式冷凝器)以液化成含 PFC 之冷凝液和載氣流，並且將含 PFC 之產物通入質傳單元中，使得含 PFC 之冷凝液分餾成高揮發性的 PFC 氣流及 PFC 產物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

英文發明摘要 (發明之名稱：PFC Recovery Using Condensation

)

This invention is directed to a method, and a system therefor, for recovering PFC using condensation by passing a PFC-containing feed stream into a condenser, preferably reflux condenser, to effect liquefaction into a PFC-containing condensate and a carrier gas stream, and passing the PFC-containing product into a mass transfer unit to fractionate the PFC-containing condensate into a high volatility PFC stream and a PFC product.

91.8.11

六、申請專利範圍

第 89112439 號「用冷凝之全氟化合物回收」專利案

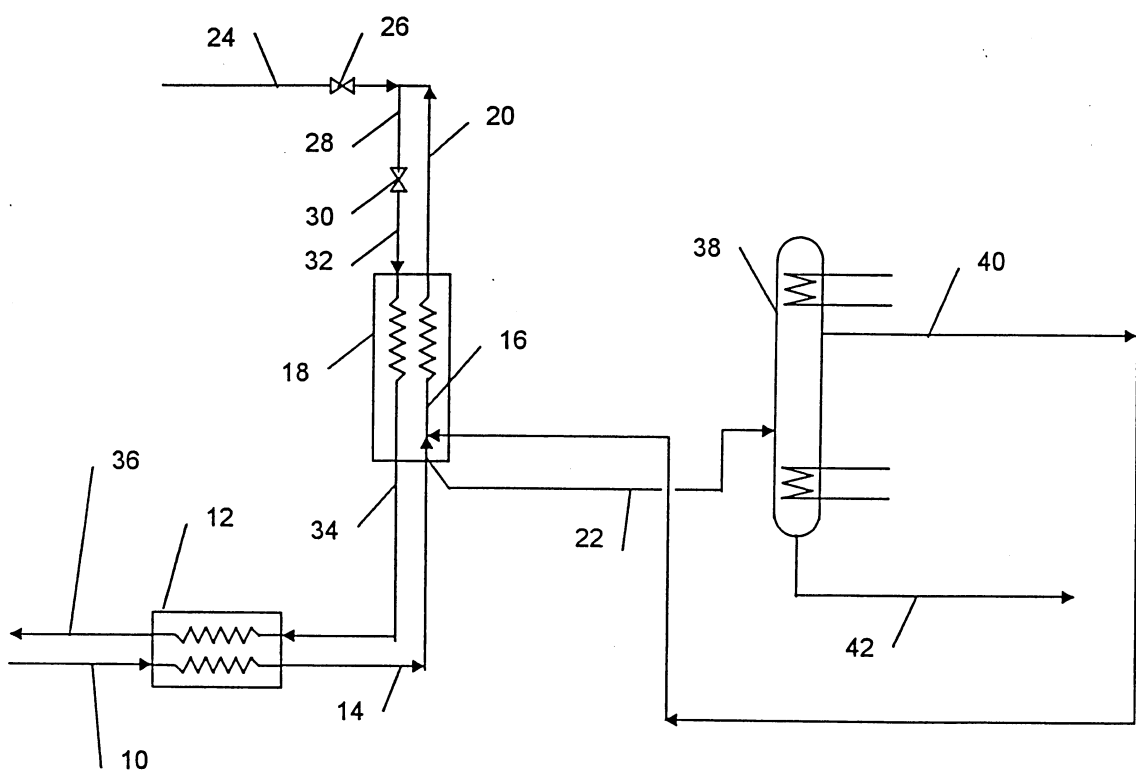
(91 年 4 月修正)

六 申請專利範圍

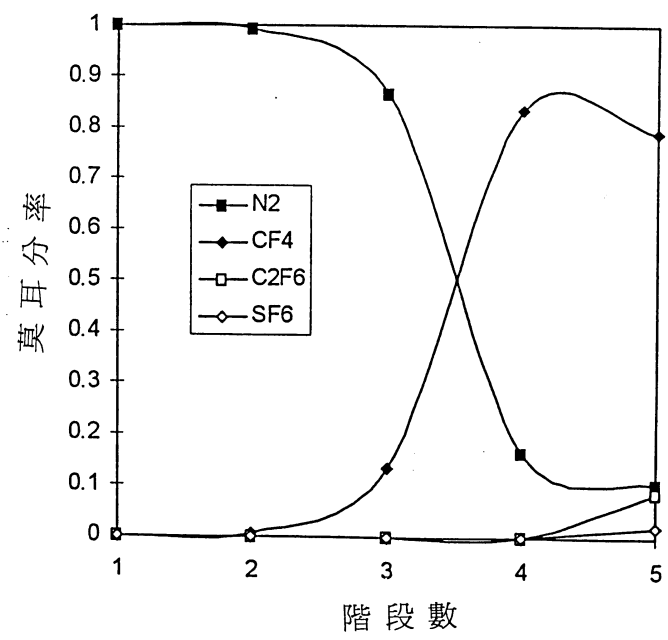
1. 一種使用冷凝方式回收 PFCs 之系統，包括
 - a)自含有 PFC 之氣流提供間接熱交換之冷凝器，以使其液化成含 PFC 之冷凝液和載流氣流；
 - b)用來將含 PFC 之冷凝液分餾成高揮發性之 PFC 流及 PFC 產物之質傳單元；及
 - c)熱交換單元，以使得在將該進料流通入該冷凝器之前使該含 PFC 的進料流得以冷卻；其中該高揮發性的 PFC 流係回流至該冷凝器中，與該種含 PFC 之進料流合流。
2. 如申請專利範圍第 1 項之系統，其中提供冷凍之束流係被加入該載流氣流中，以回流進入該冷凝器中。
3. 如申請專利範圍第 1 項之系統，其中該冷凝器為迴流式冷凝器。
4. 一種使用冷凝方式回收 PFCs 之方法，包括
 - a)將含有 PFC 之進料流通入冷凝器中，使其液化成含 PFC 之冷凝液和載流氣流；
 - b)將該種含 PFC 之冷凝液通入質傳單元中，以使該含 PFC 之冷凝液分餾成高揮發性之 PFC 流及 PFC 產物；及
 - c)將該進料流通入該冷凝器之前，使該種含 PFC 的進料流於熱交換單元中冷卻；以將該高揮發性的 PFC 流返送至該冷凝器中，而與該含 PFC 之進料流合流。

六、申請專利範圍

5. 如申請專利範圍第 4 項之系統，其包括將用以提供冷凍之束流加至該載流氣流中，以循環至該冷凝器中。
6. 如申請專利範圍第 4 項之系統，其包括使用迴流式冷凝器來回收 PFCs。



第1圖



第2圖