



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I767193 B

(45)公告日：中華民國 111 (2022) 年 06 月 11 日

(21)申請案號：109106450

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 02 月 27 日

(51)Int. Cl. : **B01D71/64 (2006.01)**

(30)優先權：2019/02/27 美國 62/811,334

(71)申請人：美商恩特葛瑞斯股份有限公司 (美國) ENTEGRIS, INC. (US)
美國

(72)發明人：大屋敷靖 OYASHIKI, YASUSHI (JP)；坂野明廣 SAKANO, AKIHIRO (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 200815086A

TW 201703851A

審查人員：陳子明

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：5 共 44 頁

(54)名稱

含聚醯亞胺之過濾膜、過濾器及方法

(57)摘要

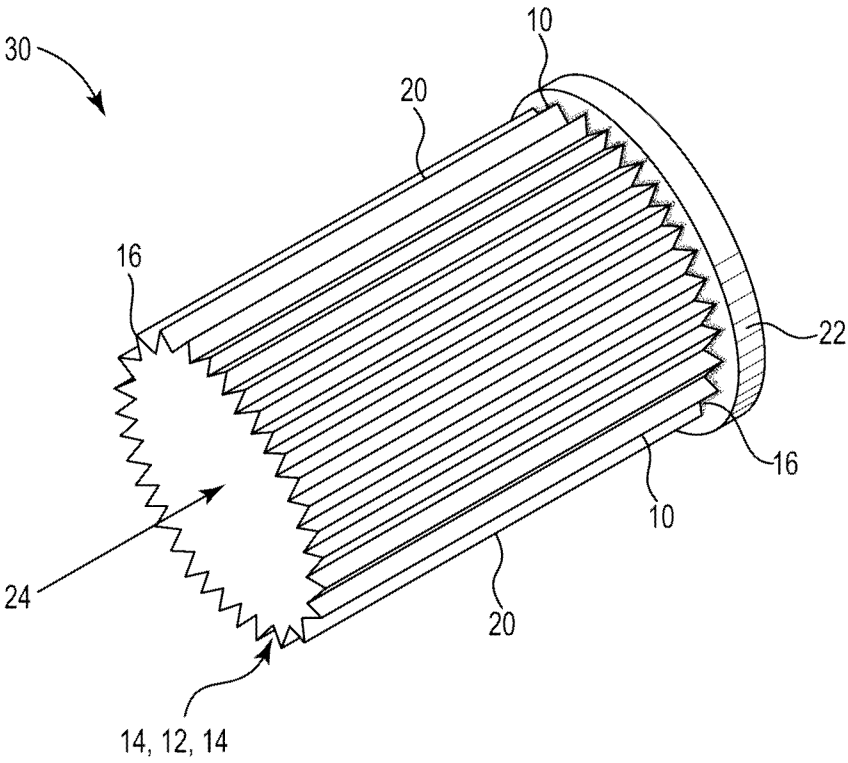
本發明描述包括多孔聚醯亞胺膜及熱穩定離子基團之過濾膜；包括此等過濾膜之過濾器及過濾器組件；製造該等過濾膜、過濾器及過濾器組件之方法；及使用過濾膜、過濾器組件或過濾器自流體移除非所需材料之方法。

Described are filtration membranes that include a porous polyimide membrane and thermally stable ionic groups; filters and filter components that include these filtration membranes; methods of making the filtration membranes, filters, and filter components; and method of using a filtration membrane, filter component, or filter to remove unwanted material from fluid.

指定代表圖：

符號簡單說明：

- 10:組件
- 12:過濾膜
- 14:支撐材料
- 16:層壓膜
- 20:褶狀部分
- 22:端件
- 24:內部開口
- 30:過濾器組件



【圖1D】



I767193

【發明摘要】

【中文發明名稱】

含聚醯亞胺之過濾膜、過濾器及方法

【英文發明名稱】

POLYIMIDE-CONTAINING FILTRATION MEMBRANE,
FILTERS, AND METHODS

【中文】

本發明描述包括多孔聚醯亞胺膜及熱穩定離子基團之過濾膜；包括此等過濾膜之過濾器及過濾器組件；製造該等過濾膜、過濾器及過濾器組件之方法；及使用過濾膜、過濾器組件或過濾器自流體移除非所需材料之方法。

【英文】

Described are filtration membranes that include a porous polyimide membrane and thermally stable ionic groups; filters and filter components that include these filtration membranes; methods of making the filtration membranes, filters, and filter components; and method of using a filtration membrane, filter component, or filter to remove unwanted material from fluid.

【指定代表圖】

圖1D

【代表圖之符號簡單說明】

10: 組件

12: 過濾膜

- 14: 支撐材料
- 16: 層壓膜
- 20: 褶狀部分
- 22: 端件
- 24: 內部開口
- 30: 過濾器組件

【發明說明書】

【中文發明名稱】

含聚醯亞胺之過濾膜、過濾器及方法

【英文發明名稱】

POLYIMIDE-CONTAINING FILTRATION MEMBRANE,
FILTERS, AND METHODS

【技術領域】

【0001】 以下說明書係關於含有聚醯亞胺之多孔過濾膜(「聚醯亞胺膜」或「聚醯亞胺過濾膜」)；包括聚醯亞胺過濾膜之過濾器及過濾器組件(亦即，過濾器之任何部分、零件、子組件或結構)；製造過濾器組件及過濾器之方法；及使用過濾膜、包括聚醯亞胺膜之過濾器組件或過濾器之方法。

【先前技術】

【0002】 過濾膜及過濾器產品為現代工業必不可少的工具，用於自有用的流體材料分離非所需的材料。非所需材料包括雜質及污染物，如粒子、微生物及溶解的化學物質，其可自適用流體移除，如：水；液體工業溶劑、原料或處理流體；或具有醫療或醫藥價值之液體溶液。例示性過濾器用於自溶液(如緩衝液及製藥業中之含有治療劑之溶液)移除粒子及細菌，用於處理用於微電子及半導體加工之超純水溶液及有機溶劑溶液，及用於水純化製程。在一種特定用途中，用於半導體加工之光刻步驟之液體必須使用過濾器處理以移除雜質。

【0003】 為了執行過濾功能，過濾器產品包括負責自流體移除非所需材料之過濾膜。過濾膜可視需要呈平薄片形式，其可為捲繞(例如以螺

旋方式)或褶狀的等。過濾膜可替代地呈中空纖維或毛細管形式。過濾膜可含於包括入口及出口之外殼內，以使得過濾之流體經由入口進入且在穿過出口之前穿過過濾膜。

【0004】 流體中之非所需材料藉由以機械或靜電方式經過過濾膜捕獲，例如藉由篩分或「非篩分」機制，或兩者自流體移除。篩分機制為藉以自液體流移除粒子之一種過濾模式，其藉由歸因於粒子移動對膜孔之機械干擾而將粒子保留於膜孔中。在此機制中，粒度之至少一個維度大於孔徑。「非篩分」過濾機制為藉以使過濾膜保留流動穿過過濾膜之液體中所含之懸浮粒子或溶解材料之過濾模式，其不僅以機械之方式，例如其包括靜電機制，以使粒子或溶解材料靜電吸引至及保留於過濾膜之外表面或內表面(深度過濾)。

【0005】 過濾膜可為多孔聚合膜，其平均孔徑可基於過濾器之預期用途，亦即，將使用過濾器進行之過濾類型而選擇。典型孔徑在微米或亞微米範圍內，例如為約0.001微米至約10微米。具有約0.001至約0.05微米之平均孔徑之膜有時分類為超過濾膜。孔徑在約0.05與10微米之間的膜有時分類為微孔膜。

【0006】 對於商業使用，過濾膜亦必須展現有效及可靠的過濾功能性，例如必須能夠自穿過過濾膜之連續流體流有效地移除高量的雜質。通常藉由包括通量及保留率之兩個參數來評估過濾效能。通量評估流體藉由過濾器或過濾膜之流動速率，且必須足夠高以反映穿過過濾器之高流量水準為可能的，因此過濾器為經濟上可行的。保留率一般係指自穿過過濾器之流體流移除之雜質之量(以%計)且為過濾器效率之示度。膜通量及保留率均顯著取決於膜微觀結構。具有較小孔之膜以較低通量為代價而具有較

高泡點及較好篩分保留能力(假設相同膜形態及厚度)。假設相同膜形態及厚度，較大孔徑對應於較低泡點及較低篩分保留率，但通量較高。膜之非篩分保留能力為一種更複雜的特性，除膜微觀結構及孔徑以外，其亦取決於膜表面特性(如電荷)。

【0007】 膜過濾之主要商業興趣之一個領域為半導體工業中自光致抗蝕劑溶液移除污染。隨著半導體工業走向較小節點，污染問題變得更難以解決，因為較小尺寸之粒子變為可在半導體基板中產生缺陷之潛在污染物。光致抗蝕劑流體中之潛在污染物包括有機或無機性質凝膠、離子或奈米粒子。

【0008】 在較大加工系統內適用之過濾器(例如用於半導體裝置製造)將包括含有過濾膜及其他非膜結構之外殼。非膜結構之材料應較佳為惰性的且對經過濾器處理之流體無影響。非膜結構不應以任何方式影響流體，如藉由向流體中呈現污染物而改變流體之組成。隨著微電子裝置特徵及相關加工特徵之尺寸持續減小，允許愈來愈小的材料變為半導體加工中之潛在污染物，用於製備過濾器外殼及其他非膜過濾器結構的材料可自彼等材料移除(提取)且變得存在於穿過過濾器之流體中之有機材料之形式促進污染物。

【0009】 已知氟化聚合物，例如熱塑性氟化聚合物適用作過濾器外殼或其他非膜過濾器結構。含氟聚合物為相對惰性的，且可藉由提取產生比藉由其他聚合物，如聚烯烴(例如聚乙烯)產生之有機材料污染水準更低的水準。但並非全部類型之聚合過濾膜能夠併入至由含氟聚合物製成之過濾器外殼中。在組裝過濾器期間，過濾膜之末端或邊緣必須以在末端或邊緣與支撐表面(例如端件)之間產生液密密封件之方式緊固至熱塑性含氟聚

合物支撐表面(例如，及「端件」)。此步驟有時稱為「罐封(potting)」步驟(亦稱為「熱黏合步驟」)，需要將聚合過濾膜及熱塑性含氟聚合物支撐件加熱至相對較高溫度以軟化含氟聚合物，例如至少200、300或400℃。用於形成聚合過濾膜之許多聚合物不足夠熱穩定以耐受在熱黏合步驟期間達到的溫度。

【0010】 過濾技術(尤其在半導體製造工業中)需要朝向鑑別新過濾膜及過濾器持續進展，該新過濾膜及過濾器有效地自適用流體移除不斷變小之污染物，且不導致材料(例如有機材料)自過濾器結構釋放至經處理以移除污染物之流體中。

【發明內容】

【0011】 以下說明書係關於過濾器組件及過濾器，其包括固定至熱塑性結構(例如非膜過濾器組件)，如含氟聚合物端件之含有聚醯亞胺之過濾膜(有時在本文中簡稱為「聚醯亞胺過濾膜」或「聚醯亞胺膜」)。本說明書亦關於製備如所描述之過濾器及過濾器組件之方法，及使用如所描述之過濾膜、過濾器組件或過濾器之方法。

【0012】 聚醯亞胺膜可適用於任何類型的用於任何目的之過濾器，但在本文中描述為適用於過濾半導體加工中所用之液體流體，例如光致抗蝕劑溶液或光致抗蝕劑溶液之溶劑。在微電子裝置加工領域中，使用廣泛多種液體材料，其中許多在極高純度水準下使用。舉例來說，用於微電子裝置光刻加工之溶劑必須為極高純度，並且因此，需要穩定及清潔的過濾膜來提供此等材料之有用來源。

【0013】 微電子加工中所用之液體材料可為強酸性或腐蝕性的，且通常在高溫下使用。此等液體尤其在高溫下傾向於溶解或減弱過濾器中所

用之許多常用聚合材料，如聚烯烴及耐綸。出於此原因，視為展現高水準之化學惰性及熱穩定性之氟化聚合物，如聚(四氟乙烯)(PTFE)通常用於過濾器，該過濾器用於處理微電子裝置加工中所用之液體材料。

【0014】 各種商業使用可受益於如本文所述之過濾器之效能特性，包括：用於半導體、LCD平板顯示器、硬盤驅動器、有機發光二極體(OLED)半導體結構及其他電子裝置製造行業之光致抗蝕劑化學分配系統；用於半導體、LCD平板顯示器、硬盤驅動器、OLED及其他電子裝置製造行業之有機溶劑過濾；供此等特定化學調配物之化學公司供應商使用之光致抗蝕劑化學製造方法；有機溶劑純化及供應系統；以及高純度有機溶劑製造方法。

【0015】 根據本發明說明書，使用含有聚醯亞胺之過濾膜及用於非膜結構之含氟聚合物材料製得過濾器或過濾器組件。聚醯亞胺膜在將膜緊固至熱塑性含氟聚合物支撐件(如端件)之罐封步驟所需之溫度下為溫度穩定的。聚醯亞胺膜亦展現有用或有利之過濾特性，如可流過膜之液體之有用的流動水準(例如通量)，及良好或有利的粒子移除效率(例如「保留率」)。相比於其他類型之聚合過濾器外殼，用於非膜過濾器結構之含氟聚合物材料產生較低水準的提取至穿過過濾器之液體中之有機材料。

【0016】 如本文中所呈現，由含有聚醯亞胺之聚合物製成之膜可適用作過濾膜，因為此等類型之聚合物可展現極好的化學相容性，包括與許多通常用於進行半導體製造製程之光刻應用之有機溶劑。聚醯亞胺膜亦可藉由篩分及非篩分(吸附)機制而製備為具有產生極好粒子移除效能之結構，且此等聚合物可展現高拉伸強度。

【0017】 在一個態樣中，過濾器組件包括：包含聚醯亞胺聚合物且

具有邊緣之多孔過濾膜；及包含熱塑性含氟聚合物之支撐件。邊緣熱黏合至支撐件以在邊緣與支撐件之間提供不透流體之密封件。

【0018】 在另一態樣中，製備過濾器組件之方法包括使多孔過濾膜與熱塑性含氟聚合物接觸。多孔過濾膜包括聚醯亞胺聚合物且具有邊緣。方法包括加熱熱塑性含氟聚合物以軟化熱塑性含氟聚合物。

【圖式簡單說明】

【0019】 圖1A展示含有如所描述之聚醯亞胺膜之例示性多層結構。

【0020】 圖1B及圖1C展示如所描述之例示性過濾器組件之端視圖。

【0021】 圖1D為如所描述之例示性過濾器組件之側透視圖，包括熱黏合至端件之過濾膜。

【0022】 圖2為如所描述之例示性過濾器之剖視圖。

【0023】 圖3為具有與線性烴瀝濾相關之資料之表。

【0024】 圖4A及圖4B為具有與有機可提取物及金屬可提取物相關之資料之表。

【0025】 圖5為具有與粒子保留率相關之資料之表。

【0026】 圖式為示意圖，不按比例，且不被認為限制本發明說明書之任何態樣。

【實施方式】

【0027】 本申請案主張2019年2月27日申請之美國申請案第62/811,334號之權益，該申請以全文引用之方式併入本文中。

【0028】 本文描述包括含有聚醯亞胺之過濾膜(有時在本文中簡稱為「聚醯亞胺過濾膜」或「聚醯亞胺膜」)之過濾器組件及過濾器。亦揭示

製備如所描述之過濾器及過濾器組件之方法，及使用如所描述之過濾膜、過濾器組件或過濾器之方法。

【0029】 過濾器組件包括聚醯亞胺過濾膜及聚醯亞胺過濾膜所附接至之含氟聚合物(例如熱塑性含氟聚合物)支撐結構，如端件。聚醯亞胺膜藉由罐封步驟緊固至含氟聚合物支撐結構，該罐封步驟將聚醯亞胺膜及含氟聚合物支撐結構加熱至罐封溫度(至少200℃)，以在聚醯亞胺過濾膜之邊緣與含氟聚合物支撐結構(例如端件)之間產生不透流體之密封件。

【0030】 聚醯亞胺過濾膜可為多孔膜，其可呈平的平面薄片、平圓盤、褶狀薄片、捲繞薄片、中空纖維膜形式，或可併入至如所描述之過濾器組件或過濾器中之另一多孔過濾膜形式。聚醯亞胺過濾膜可展現如下之物理及化學特性：允許聚醯亞胺膜有效地作為在商業規模上將有機溶劑加工(過濾)至極高純度水準之過濾膜。

【0031】 聚醯亞胺(有時縮寫為PI)為包括醯亞胺鍵之聚合物。聚醯亞胺聚合物可視情況含有除醯亞胺鍵以外之化學鍵，如醯胺鍵。含有醯亞胺及醯胺鍵之聚合物係稱為「聚醯亞胺-聚醯胺」聚合物。不含醯胺鍵或其他非醯亞胺鍵(例如酯鍵、醚鍵)之聚合物係稱為「純」聚醯亞胺；此等聚合物含有醯亞胺鍵，但不含酯、醯胺或醚鍵，或可含有相對於醯亞胺鍵非實質量之該鍵，如按醯亞胺鍵之總量計小於5、2或1%之總酯、醚及醯胺鍵。當在本文中使用的術語「聚醯亞胺」時，其共同地指代純聚醯亞胺及聚醯亞胺-聚醯胺聚合物兩者。

【0032】 聚醯亞胺及聚醯亞胺-醯胺可藉由已知方法製備，包括藉由使包括二胺及二酐之單體組合反應，以產生具有多個聚醯亞胺鍵之聚合物。藉由替代途徑，此等材料可藉由使二異氰酸酯單體與二酐單體反應而

製得。

【0033】 如本申請人現在所理解，含有沿聚合物分佈之醯亞胺鍵連同芳族基之聚醯亞胺可展現有用的非篩分過濾特性，例如在極性粒子或凝膠之情況下，其為有時發現於用於加工微電子裝置、半導體裝置之溶劑，例如用於光刻製程之光致抗蝕劑溶液中之粒子類型。因此，例示性聚醯亞胺聚合物意圖包括芳族基與醯亞胺鍵之組合；亦即，例示性聚醯亞胺聚合物包括芳族聚醯亞胺。

【0034】 有用或較佳的聚醯亞胺可由包括芳族官能基之單體製備，以使得聚醯亞胺將沿聚合物鏈包括芳族官能基。有效提供包括芳族官能基之聚醯亞胺之單體包括芳族二胺及芳族二酐。單獨或與芳族二胺組合之脂族二胺亦可為有用的。

【0035】 例示性包括芳族二胺基化合物，如二胺基苯基化合物、二胺基二苯基化合物等。更特定實例包括苯二胺及其衍生物、二胺基聯苯化合物及其衍生物、二胺基二苯基化合物及其衍生物、二胺基三苯基化合物及其衍生物、二胺基萘及其衍生物、胺基-苯基-胺基茛滿及其衍生物、二胺基四苯基化合物及其衍生物、二胺基六苯基化合物及其衍生物，以及卡多(cardo)萸二胺衍生物。

【0036】 例示性苯二胺化合物包括間苯二胺、對苯二胺及具有連接的烷基(如乙基或甲基)之苯二胺衍生物，例如2,4-二胺基甲苯等。

【0037】 二胺基聯苯化合物之實例包括4,4'-二胺基二苯基、4,4'-二胺基-2,2'-雙(三氟甲基)聯苯等。

【0038】 二胺基二苯基化合物為具有二個藉由另一(連接)基團彼此鍵聯之胺基苯基之化合物，連接基團如醚、磺醯基、硫醚、伸烷基、亞胺

基、偶氮基、氧化膦基團、醯胺鍵、亞脲基鍵等。

【0039】 例示性二胺基二苯基化合物包括：3,3'-二胺基二苯基醚、3,4'-二胺基二苯基醚、4,4'-二胺基二苯基醚、3,3'-二胺基二苯基砜、3,4'-二胺基二苯基砜、4,4'-二胺基二苯基砜、3,3'-二胺基二苯基甲烷、3,4'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基二苯基硫醚、3,3'-二胺基二苯基酮、3,4'-二胺基二苯基酮、2,2'-雙(對胺基苯基)丙烷、2,2'-雙(對胺基苯基)六氟丙烷、4-甲基-2,4-雙(對胺基苯基)-1-戊烯、4-甲基-2,4-雙(對胺基苯基)-2-戊烯、4-甲基-2,4-雙(對胺基苯基)戊烷、雙(對胺基苯基)氧化膦、4,4'-胺基偶氮苯、4,4'-二胺基二苯基脲、4,4'-二胺基二苯基醯胺、1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(3-胺基苯氧基)苯、4,4-雙(4-胺基苯氧基)聯苯、雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]砜、雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]砜、2,2雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]等。

【0040】 二胺基三苯基化合物包括二個胺基苯基及一個伸苯基，各自藉由另一基團鍵聯，該另一基團如醚、磺醯基、硫醚、伸烷基、亞胺基、偶氮基、氧化膦基團、醯胺鍵、亞脲基鍵等。實例包括1,3-雙(間胺基苯氧基)苯、1,3-雙(對胺基苯氧基)苯、1,4-雙(對胺基苯氧基)苯等。

【0041】 二胺基萘化合物之實例包括1,5-二胺基萘、2,6-二胺基萘等。

【0042】 胺基苯基-胺基茛滿化合物之實例包括5或6-胺基-1-(對胺基苯基)-1,3,3-三甲基茛滿等。

【0043】 二胺基四苯基化合物之實例包括4,4'-雙(對胺基苯氧基)聯苯、2,2'-雙[對(p'-胺基苯氧基)苯基]丙烷、2,2'-雙[對(p'-胺基苯氧基)聯

苯]丙烷、2,2'-雙[(間胺基苯氧基)苯基]二苯甲酮等。

【0044】 例示性咪唑第胺衍生物包括9,9-雙苯胺第等。

【0045】 例示性脂族二胺包括含有約2至15個碳原子之彼等，如五亞甲基二胺、己二胺等。

【0046】 適用之二酐單體可為芳族或脂族的。實例大體上包括芳族四羧酸二酐化合物及脂族四羧酸二酐化合物。

【0047】 芳族四羧酸二酐之實例包括苯均四酸二酐、1,1-雙(2,3-羧基苯基)乙烷二酐、雙(2,3-羧基苯基)甲烷二酐、雙(3,4-羧基苯基)甲烷二酐、3,3',4,4'-聯苯四甲酸二酐、2,3,3',4'-聯苯四甲酸二酐、2,2,6,6-聯苯四甲酸二酐、2,2-雙(3,4-羧基苯基)丙烷二酐、2,2-雙(2,3-二羧基苯基)丙烷二酐、2,2-雙(3,4-羧基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷二酐、2,2-雙(2,3-羧基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐、雙(3,4-羧基苯基)醚二酐、雙(2,3-羧基苯基)醚二酐、2,2',3,3'-二苯甲酮四甲酸二酐、4,4-(對伸苯基氧基)雙苯二甲酸酐、4,4-(間伸苯基二氧基)雙苯二甲酸二酐、1,2,5,6-萘四甲酸二酐、1,4,5,8-萘四甲酸二酐、2,3,6,7-萘四甲酸二酐、1,2,3,4-苯四甲酸二酐、3,4,9,10-蒽四甲酸二酐、1,2,7,8-菲四甲酸二酐、9,9-雙鄰苯二甲酸酐第、3,3',4,4'-二苯砜四甲酸二酐等。

【0048】 脂族四羧酸二酐之實例包括乙烯四甲酸二酐、丁烷四甲酸二酐、環戊烷四甲酸二酐、環己烷四甲酸二酐環己烷、1,2,4,5己酸二酐環己烷、1,2,3,4-環己烷四甲酸二酐等。

【0049】 用於過濾膜之聚醯亞胺之另一所需特性為高機械強度，例如拉伸強度。適用於如所描述之過濾膜之有用或較佳的聚醯亞胺可展現至少1000、2500或4000 mN/5 mm之拉伸強度(縱向)及至少1000、2500或

4000 mN/5 mm 之拉伸強度(橫向)(例如如使用 Shimadzu AGS-H autograph在20 mm/min之十字頭速度，測力計100N下所量測。

【0050】商業聚醯亞胺之實例包括由DuPont以商品名Kapton®出售之聚合物，及由DuPont出售之聚合物，及由Tokyo Ohka Kogyo Co. Ltd 出售之聚醯亞胺。

【0051】如本文中使用的術語「聚醯亞胺膜」係指具有如所描述之物理特性及過濾效能特性，且包括適用或高量的如所描述之聚醯亞胺(包括純聚醯亞胺聚合物及聚醯亞胺-聚醯胺聚合物)之多孔(例如微孔、超孔等)過濾膜。必要時，但未必較佳的，聚醯亞胺膜可由聚醯亞胺及一或多種其他聚合物之摻合物製成。有用的聚醯亞胺膜可包含聚醯亞胺、由其組成或基本上由其組成。舉例來說，聚醯亞胺膜可包括聚醯亞胺聚合物與另一聚合物，如熱塑性聚烯烴(例如聚乙烯或聚丙烯)、耐綸、聚砜或含氟聚合物之摻合物。在特定實例中，聚醯亞胺膜可主要由聚醯亞胺聚合物，例如至少70、80、90、90、98或99重量%之聚醯亞胺聚合物製成。基本上由聚醯亞胺(包括聚醯亞胺-聚醯胺)組成之多孔聚醯亞胺膜為僅含有聚醯亞胺及不超過2、1、0.5或0.1重量%之任何其他類型之聚合物之膜。

【0052】在一些實施例中，聚醯亞胺材料已鑑別用於如所描述之過濾器(如過濾膜)與含氟聚合物支撐件(例如端件)之組合，其部分歸因於可提供該組合之有用或有利加工及效能特性之聚醯亞胺特性。可尤其非常適用作過濾膜之聚醯亞胺聚合物之特定特性包括：所需之拉伸強度；高熱穩定性及高化學穩定性，亦即，良好的耐高溫性及良好的耐化學降解性；及將聚醯亞胺形成為展現有用或有利過濾效能(例如流動時間、泡點、保留率)之多孔過濾膜之能力。

【0053】 聚醯亞胺作為膜材料之特定優勢為高熱穩定性，其允許加工聚醯亞胺膜以形成包括由含氟聚合物製成其他零件之過濾器或過濾器組件。聚醯亞胺及聚醯亞胺膜可對於加工聚醯亞胺膜以形成過濾器組件，如對於將聚醯亞胺膜之邊緣附接至由熱塑性含氟聚合物製成之過濾器組件之另一零件，如端件或其他支撐件熱穩定。足夠熱穩定性係指聚醯亞胺膜在適用於將膜緊固至熱塑性端件之罐封步驟中之溫度下穩定，例如膜將在加熱至罐封步驟之溫度時保留所需物理及過濾效能特性。例示性的此類溫度可為至少200℃，例如至少250或300℃，或甚至至少400或500℃。

【0054】 更詳細地，藉由包括藉由加熱端件以軟化或熔化熱塑性氟化端件而將膜之邊緣緊固至熱塑性氟化端件之步驟(例如「罐封」步驟)，如所描述之聚醯亞胺過濾膜在加熱以耐受用於將聚醯亞胺過濾膜轉化為過濾器組件或成品過濾器之加工步驟時足夠穩定。罐封步驟通常用於藉由使用可熱加工的含氟聚合物(其可為端件之材料)將過濾膜緊固至非膜過濾器結構，例如將過濾膜之邊緣緊固至過濾器之端件(或其他支撐結構)表面。為了進行罐封步驟，可將熱塑性含氟聚合物(例如端件)加熱至一定溫度，在該溫度下，熱塑性含氟聚合物變得足夠軟或熔融以允許含氟聚合物接觸膜之邊緣(在壓力下)且變得牢固黏合至膜之邊緣且在邊緣與端件之間形成不透流體之密封件。所需的溫度取決於所用之熱塑性含氟聚合物之類型，且可至少為200℃，例如至少250或300℃，或甚至至少400或500℃。

【0055】 如所描述之聚醯亞胺過濾膜為多孔的，具有「開孔」結構，其允許流體(例如液體)自過濾膜之一側或表面穿過過濾膜之厚度以離開過濾膜之相對側或表面之所需流動。在兩個相對表面之間，沿膜之厚度為呈封閉式泡孔，亦即「開孔」或「孔」形式以允許液體流體穿過膜厚度

之多孔狀、三維、空隙微觀結構。開孔可稱為開口、孔、通道或通路，其在相鄰泡孔之間很大程度上互連，以允許液體流體自第一側流經泡孔、在泡孔之間流動及流經聚醯亞胺過濾膜之厚度，到達第二相對側之出口。

【0056】 與過濾效能相關的過濾膜之物理特性包括孔隙率、厚度及孔徑，其與所需特性泡點、過濾效率(例如藉由「保留率」量測)及穿過過濾膜之流動速率(或通量)(例如藉由流動時間量測)相關。

【0057】 適用的如所描述之聚醯亞胺膜之實例可呈薄片形式，其可在併入至過濾器組件或過濾器時視情況為平坦、摺疊(例如褶狀)或捲繞的。薄片可具有任何適用的厚度，其中適用或較佳的實例為在5至100微米，例如10至80微米，或20至50微米範圍內。

【0058】 膜可具有允許膜有效之孔隙率(如本文所述)，以允許液體以合適的流動速率穿過膜，同時亦自液體移除高水準之污染物或雜質。適用膜之實例可具有至多80%之孔隙率，例如在60至80，例如60至70%或40至60%範圍內之孔隙率。如本文中及多孔體領域中所使用，多孔體之「孔隙率」(有時亦稱作「空隙率」)為主體中之空隙(亦即，「空的」)空間在主體之總體積中所占百分比之量度，且經計算為主體之空隙體積與主體總體積之分率。具有0%孔隙度之主體完全為固體。

【0059】 將適用於特定聚醯亞胺膜之孔徑可取決於例如以下之因素：膜之厚度；流體穿過膜之所需流動特性(例如流動速率或「流動時間」)；所需過濾水準(例如藉由「保留率」所量測)；將藉由穿過膜加工(過濾)之流體之特定類型；將自穿過膜之流體移除之特定污染物；以及其他因素。對於某些本發明理解之實例，適用孔徑可在約10、20、30或40奈米直至約4、8或10微米範圍內，包括有時分類為「微孔」、「超孔」或

「奈米多孔」之孔徑範圍。術語「微孔」有時用於指在此等尺寸範圍中之任一者，包括微孔及亞微孔尺寸內之孔，作為與具有較大孔徑之材料進行區分，亦即，與被視為「大孔」之材料進行區分的方法。孔徑常常報告為多孔材料之平均孔徑，其可藉由已知技術量測，例如藉由汞壓孔隙率測定法(MP)、掃描電子顯微法(SEM)、液體位移(LLDP)或原子力顯微法(AFM)量測。

【0060】 亦可基於與稱為「泡點」之特性之相關性來評估膜之孔徑，泡點為多孔過濾膜之被理解之特性。泡點對應於孔徑，孔徑亦可對應於過濾效能，例如藉由保留率所量測。較小孔徑可與較高泡點相關且通常與較高過濾效能(較高保留率)相關。但是，通常，較高泡點亦與流經多孔材料之相對較高阻力及較高流動時間(針對給定壓降之較低流動速率)相關。本發明說明書之例示性過濾膜可展現相對較高泡點、適用或有利過濾效能及適用流動水準(例如允許過濾膜用於商業過濾製程之流動速率)之組合。

【0061】 根據一種測定多孔材料之泡點之方法，將多孔材料樣品浸入具有已知表面張力之液體中且用該液體潤濕，且向樣品之一側施加氣壓。氣壓逐漸增加。氣體流動穿過樣品之最小壓力稱作泡點。使用乙氧基-九氟丁烷(HFE 7200)在20-25°C(例如22°C)之溫度下量測的根據本發明說明書適用之多孔聚醯亞胺膜之適用泡點之實例可在10至300磅/平方吋(psi)範圍內，例如在20至200或30至150 psi範圍內。

【0062】 有利地，使用聚醯亞胺製得之多孔膜可經製備以獲得比類似(非聚醯亞胺)膜之泡點更大的泡點。作為一個特定實例，如所描述之熱穩定聚醯亞胺可經製備以獲得比類似過濾膜之泡點更高的泡點，該類似過

濾膜由含氟聚合物，例如聚(四氟乙烯)(PTFE)或另一常用作多孔過濾膜材料之含氟聚合物或全氟聚合物製成。多孔膜之相對較高泡點可對於過濾效能為所需或有利的，因為總體上較大程度之粒子或污染物經具有較高泡點之膜移除；膜仍應具有所需流動特性，例如藉由流動速率或流動時間所量測。

【0063】 過濾效能之另一量度稱為「保留率」，此量度涉及過濾膜在自液體移除非所需材料(亦即，污染物)中之有效性水準。關於過濾膜(例如如所描述之過濾膜)之有效性，保留率一般係指相對於液體穿過過濾膜時液體中雜質之總量，自含有雜質之液體移除之雜質之總量(實際或在效能測試期間)。過濾膜之「保留率」值因此為百分比，其中具有較高保留率值(較高百分比)之過濾器在自液體移除粒子中相對更有效，且具有較低保留率值(較低百分比)之過濾器在自液體移除粒子中相對更低效。

【0064】 在如所描述之聚醯亞胺膜之例示實施例中，膜可針對1.0%之單層覆蓋度展現超過80或90%之保留率，較佳地，針對1.0%之單層覆蓋度超過95、98或99%之保留率，如使用實例部分中描述之測試在穿過膜之適用流動速率下所量測。另外或替代地，膜可針對2.0%之單層覆蓋度展現超過80或90%之保留率，較佳地，針對2.0%之單層覆蓋度超過92或95%之保留率，如使用實例部分中描述之測試在穿過膜之適用流動速率下所量測。

【0065】 另外，與先前過濾器及過濾膜比較，聚醯亞胺膜可具有與類似含氟聚合物過濾器(鑒於兩個膜之類似物理特徵，如膜厚度、孔隙率、形態等)相比更大的移除效率(如藉由保留率所量測)，但聚醯亞胺膜具有較小孔徑及較高泡點；例如，在1.0%之單層覆蓋度下，聚醯亞胺膜

之移除效率(如藉由保留率所量測)可比類似含氟聚合物過濾器之移除效率大至少10或20%，或者或另外，在2.0%之單層覆蓋度下，移除效率(如藉由保留率所量測)比類似含氟聚合物過濾器之移除效率大至少15、20、25或30%。

【0066】 與所需泡點及過濾效能(例如藉由保留率量測)組合，如所描述之膜可展現適用(商業上可接受)水準的液體穿過膜之流動阻力。液體流動阻力可關於流動速率或流動時間(其為流動速率之倒數)來量測。如所描述之聚醯亞胺膜可較佳具有適用或相對較低的流動時間，較佳與相對較高泡點組合，以及展現良好或有利過濾效能(例如藉由保留率所量測)。適用或較佳的流動時間(亦即，「IPA流動時間」)之實例可為低於約60,000秒/500毫升，例如低於約50,000或40,000或20,000秒/500毫升；「IPA流動時間」量測為500 ml異丙醇(IPA)流體在14.2 psi及21℃之溫度下穿過表面積為13.8 cm²之膜所花費之時間。

【0067】 聚醯亞胺膜可用於含有過濾膜之過濾器(例如作為濾筒之組件)，流體可穿過該過濾膜以允許或使得藉由膜自流體移除流體內之非所需材料。「過濾器」係指含有過濾膜之結構及額外(視情況存在之)結構，如框架、外殼、視情況存在之圓柱形芯、支撐件、層壓膜、流量控制結構等，其共同允許將流體導引通過過濾器，同時穿過過濾膜，使過濾膜用以自流體過濾非所需材料。過濾器之此等結構在本文中有時稱作「非膜過濾器結構」。

【0068】 例示性過濾器可包括具有入口及出口之外殼，且具有含於外殼內且位於入口與出口之間的如所描述之聚醯亞胺過濾膜。聚醯亞胺膜可以要求進入過濾器入口之流體中之一些或全部在穿過外殼之出口離開過

濾器之前流經過濾膜之方式定位及密封在外殼內。在外殼內，過濾膜可採用任何形狀或形式，如中空過濾膜、盤形膜或可捲繞或褶疊之薄片狀膜。

【0069】 過濾膜可藉由各種額外材料及結構而含於過濾器結構內，該材料及結構將過濾膜支撐或包含(容納)在過濾器內且使流體在穿過過濾器(亦即，非膜過濾器結構)時流經過濾膜。用於包括圓柱形褶狀過濾膜之過濾器之此類非膜過濾器結構之實例包括以下，其中之任一者可包括於過濾器結構中但可能並非必需的：在圓柱形褶狀過濾膜之內部開口處支撐圓柱形褶狀過濾膜之剛性或半剛性芯；在褶狀膜外部支撐圓柱形褶狀過濾膜之剛性或半剛性籠；沿圓柱形膜之縱向接縫連接褶狀過濾膜之縱向邊緣以將膜形成為褶狀圓筒之縫合材料；一或多種有孔的膜支撐材料(例如呈有孔的網或網眼形式)，其支撐流體流經之過濾膜之一個或兩個主表面，但其並非有效地作為過濾材料所必需的；位於褶狀圓柱形過濾膜之兩個相對的褶狀末端中之每一者處之端件(或「端板」或「圓片」)；呈可用於將過濾膜之褶狀邊緣熱黏合至端件之可熔融加工含氟聚合物形式之視情況存在之(非所需的)灌封化合物；及層壓膜，其位於圓柱形褶狀膜之相對的褶狀末端邊緣，其中邊緣與端件相接。

【0070】 根據如所描述之濾筒及過濾器之適用及較佳實施例，除聚醯亞胺膜以外的過濾器組件可由含氟聚合物製成，例如全氟化聚合物，包括但未必為熱塑性含氟聚合物。各非膜過濾器結構可為氟化的(至少部分氟化的)或全氟化的(基本上完全氟化的)。

【0071】 基於常用術語，全氟化聚合物(「全氟聚合物」)為其中聚合物之所有或基本上所有(例如至少95、98或99%)的氫原子經氟原子置換之聚合物。基於常用術語，氟化聚合物(「含氟聚合物」)為一種具有碳主

鏈之聚合物，該碳主鏈具有用於置換氫原子之氟原子，但亦可包括超過非實質量的直接與碳主鏈連接之氫原子、氯原子或兩者，其中氟原子含量足夠高(例如50、60、70或80%)以向聚合物提供所需的熱及化學穩定性特性。

【0072】 適用作如所描述之濾筒或過濾器之組分之氟化及全氟化聚合物之實例包括聚(四氟乙烯) (PTFE)、聚(四氟乙烯-共-六氟丙烯) (FEP)、聚(四氟乙烯-共-全氟(烷基乙烯基醚)) (PFA)、聚(乙烯-共-四氟乙烯) (ETFE)、聚(氯三氟乙烯) (CTFE)、聚(氯三氟乙烯-共-乙烯) (ECTFE)、聚偏二氟乙烯(PVDF)及聚氟乙烯(PVF)。

【0073】 根據本發明說明書之較佳過濾器，過濾器可部分、主要、完全或基本上完全由經非膜過濾器結構支撐之聚醯亞胺膜製成，非膜過濾器結構由氟化(例如全氟化)聚合材料製成，其中之每一者獨立地亦可為「可熱加工的」，亦即，「熱塑性的」。較佳的過濾器可完全由氟化材料或全氟化材料之非膜過濾器結構製成，意味著至少90、95、98、99或100%之非膜過濾器結構為氟化或全氟化的。

【0074】 另外，與意圖包括其他(非氟化)類型之聚合物作為非膜過濾器結構之替代過濾器產品比較，此等結構之氟化材料可有利地產生較低量之有機材料(例如直鏈烴材料)，該有機材料自非膜過濾器結構提取(亦即，烴瀝濾或直鏈烴瀝濾)至穿過過濾器之液體流體中。作為特定比較，與由製備自其他(非氟化)聚合物，如聚烯烴，包括聚乙烯或聚丙烯之非膜過濾器結構製成之相當過濾器產品相比，含有完全由含氟聚合物製成之非膜過濾器結構之過濾器可展現顯著較低量(例如降低20、40、50、70或甚至80%)的在使用或測試期間提取之直鏈烴。

【0075】 以不同方式考慮，可構建某些較佳過濾器產品，以使得在液體流體穿過過濾器時將接觸液體流體之所有過濾器表面均由氟化或全氟化材料製成。此等非膜過濾器結構包括所需及視情況存在之組件，如芯、籠、縫合材料、在膜邊緣處之聚合(例如熱塑性)「層壓膜」、跨越膜之一個或兩個表面延伸之膜支撐材料(如網)、聚合端件以及過濾器結構之任何其他組件，如流量控制表面、墊圈、黏著劑、密封劑、扣環、入口、出口、外殼組件等。完全由氟化非膜過濾器結構製成，或在接觸穿過過濾器之流體之所有位置含有氟化結構及表面之過濾器有時被稱為「全鐵氟龍(Teflon)」或「全含氟聚合物」過濾器。此等過濾器可被視為具有由含氟聚合物材料組成或基本上由含氟聚合物材料組成，例如由全氟聚合物材料組成或基本上由全氟聚合物材料組成之非膜過濾器結構。含有基本上由含氟聚合物材料或全氟聚合物材料組成之非膜過濾器結構之過濾器(或過濾器組件)為含有非膜結構之過濾器(或過濾器組件)，按非膜過濾器結構之總重量計，該非膜結構由至少98、99或99.5重量%之含氟聚合物或全氟聚合物材料(或其組合)，及不超過2、1或0.5重量%之非氟化材料或結構製成。

【0076】 某些非膜過濾器結構較佳為可熱加工的(亦即，「可熔融加工的」或「熱塑性的」)，包括濾筒或過濾器之端件，聚醯亞胺膜之邊緣藉由罐封步驟緊固至該端件。可熱加工之含氟聚合物為氟化(例如部分氟化或完全氟化(全氟化))聚合物，其能夠在加熱至高於聚合物材料所特有的軟化溫度之溫度時可逆地軟化或熔融以變得柔韌或可流動，且在冷卻至低於軟化溫度之溫度時將再固化。較佳的可熱加工之含氟聚合物可經加熱以可逆地軟化或熔融，接著冷卻且再固化，反覆進行而無含氟聚合物之大

量降解。可熔融加工之含氟聚合物之特定實例包括聚(四氟乙烯-共-六氟丙烯) (FEP)及聚(四氟乙烯-共-全氟(烷基乙烯基醚)) (PFA)。

【0077】 根據藉由將聚醯亞胺膜之邊緣緊固至端件(或其他支撐結構或灌封化合物(例如黏著劑))來製備過濾器或濾筒之適用及較佳方法，端件(或其他結構)可為在200°C或更高的溫度下軟化或熔融之熱塑性含氟聚合物。熱塑性含氟聚合物可較佳為在灌封步驟期間聚醯亞胺膜之邊緣所附接至之端件之材料。或者或另外，但未必的，額外熱塑性材料，如熱塑性灌封化合物(其可為如本文所述之含氟聚合物)亦可置於邊緣與端件之間。但是，根據某些本發明適用之實施例，熱塑性灌封化合物並非必需的且可特定地排除。

【0078】 現參看圖1A，說明如本文所述之過濾膜之單一、非限制性實例，其呈用作過濾器組件之一部分之褶狀薄片型膜形式。過濾器組件10包括如本文所述之聚醯亞胺過濾膜12。抵靠過濾膜12之兩個相對主表面中之每一者置放膜支撐材料14 (支撐件)，其較佳為含氟聚合物網或網織材料(例如全氟聚合物材料，如PFA)。沿膜12及支撐材料14之相對邊緣，在組合層之兩個相對褶狀末端中之每一者處可視情況為一定量之層壓膜(未示出)，其沿末端置放以將獨立層之邊緣保持在一起。層壓膜可由含氟聚合物，較佳地可熔融加工之含氟聚合物材料(例如全氟-乙烯-丙烯聚合物(FEP)、PFA等)製成。

【0079】 參看圖1B及圖1C，此等圖展示過濾器組件30之截面端視圖(其中圖1C為特寫)，過濾器組件包括由過濾膜12及支撐材料14製成之褶狀、多層圓柱形組件10，其經加工以沿縱向形成包含褶狀部分20之褶狀圓筒。在形成褶狀部分20之後，多層膜結構之相對縱向(非褶狀)邊緣彙集

在一起以形成褶狀圓筒，且藉由使用縫合材料(未示出)黏附在一起，該縫合材料可為可熔融加工之含氟聚合物材料，如氟化黏著劑或聚合物，例如可熔融加工之全氟聚合物材料，如PFA。

【0080】圖1C展示過濾器組件30，其為褶狀、多層圓柱形組件10、籠18、芯15及兩個相對的熱塑性氟化端件(未示出)之產品(參見圖1D)。籠18可較佳為含氟聚合物材料，如PFA。芯15亦可較佳為含氟聚合物材料，如PFA。

【0081】圖1D展示無籠18或芯15，僅包括由過濾膜12及支撐材料14製成之褶狀、多層圓柱形組件10之過濾器組件30之側透視圖，其中一個褶狀邊緣藉由罐封步驟附接至端件22 (支撐件)。端件22可較佳由可熔融加工之含氟聚合物材料(例如可熔融加工之全氟聚合物材料，如PFA)製成。將褶狀、多層圓柱形組件10之褶狀邊緣罐封至端件22之步驟包括將圓柱形組件10及端件22加熱至將軟化端件22之可熔融加工之含氟聚合物材料，及相對褶狀末端處之視情況存在之層壓膜16 (亦由可熔融加工之含氟聚合物材料製成)之溫度，及將褶狀末端按壓至端件22之經軟化或熔融之表面中。罐封步驟之加熱溫度、接觸壓力及時間量可足以允許軟化或熔融可熔融加工之含氟聚合物材料，且含氟聚合物材料相對於圓柱形組件10之褶狀末端處之邊緣之流動足以使過濾膜12之整個邊緣變得經可熔融加工之含氟聚合物覆蓋或滲透，以沿邊緣產生將不允許流體(例如液體)穿過邊緣與端件22之相鄰表面之間的邊緣之「液密」密封件，亦即在已熱黏合至端件22之表面之褶狀末端之位置處產生不透流體之(尤其液密)密封件。

【0082】仍參看圖1D，將過濾膜12轉化為過濾器組件或過濾器之其他步驟包括將圓柱形芯(例如15，未示出)置於褶狀圓柱形組件10之內部開

口24處，及將圓柱形籠(例如18，未示出)置於褶狀圓柱形組件10之外部周圍，例如在罐封步驟之前。

【0083】 另一額外步驟可為將第二端件(未示出)熱黏合至圖1D之褶狀圓柱形組件10之第二褶狀末端。第二端件亦可為氟化熱塑性聚合物。所得褶狀圓柱形組件，其中兩個褶狀末端藉由罐封緊固至熱塑性含氟聚合物端件以形成相對的不透流體之密封件，及視情況存在之芯及籠零件，可接著置於過濾器外殼中，過濾器外殼包括入口及出口且經組態以使得全部量的進入入口之流體必定在出口離開過濾器之前穿過過濾膜12。

【0084】 根據一個適用的步驟系列，如所描述之過濾膜及視情況存在之含氟聚合物支撐層可首先經加工以使用熱塑性含氟聚合物FEP作為層壓膜來熱層壓一片材料之兩個相對邊緣。具有熱層壓邊緣之該過濾膜及(一個或多個)視情況存在之支撐層接著褶疊，且使用熱塑性含氟聚合物(如FEP)將褶狀膜沿非褶狀邊緣縫合為圓柱形「褶包」以連接其餘的兩個(非褶狀)邊緣。熱塑性含氟聚合物(例如PFA)圓柱形芯結構插入至褶包中間，且褶包插入至圓柱形含氟聚合物(例如PFA)籠中。此組套件(或「濾筒」)準備好藉由將一個端件熱黏合至褶狀圓筒之兩個相對褶狀末端中之每一者而熱黏合至兩個熱塑性含氟聚合物(例如PFA)端件(或「圓片」)。褶狀圓筒之相對褶狀末端(邊緣)處之熱塑性含氟聚合物端件及層壓膜藉由暴露於加熱元件5分鐘(例如3至7分鐘)而軟化，在5分鐘之後，濾筒降入經軟化端件內且罐封步驟完成。

【0085】 包括聚醯亞胺膜的如所描述之濾筒可包括於過濾器外殼中，以形成過濾器產品。過濾器外殼可為任何適用及所需之尺寸、形狀及材料，且可較佳為氟化聚合物，如聚(四氟乙烯-共-全氟(烷乙烷基醚))、

TEFLON®、全氟烷氧基烷烴(PFA)、全氟甲基烷氧基(MFA)或另一合適的含氟聚合物(例如全氟聚合物)。

【0086】 膜可含於過濾系統中使用之較大過濾器結構，例如過濾器外殼或濾筒內。過濾系統將會把膜(例如作為過濾器或濾筒之一部分)置於液體化學物質之流動路徑中，以使得至少一部分液體化學物質流穿過膜，以使得膜自液體化學物質移除一定量的雜質或污染物。過濾器或濾筒之結構可包括將膜支撐在過濾器內之各種額外材料及結構(例如非膜過濾器結構)中之一或多者，以使得流體自過濾器入口流經膜，且流經過濾器出口，由此在穿過過濾器時穿過膜。

【0087】 圖2在截面中說明在包括完全由含氟聚合物製成之非膜過濾器結構之過濾器組合件中包括本發明說明書之聚醯亞胺膜之流體分離裝置或「過濾器」的實例。流體分離裝置(過濾器) 200包括外殼210，其在內部含有聚醯亞胺膜12。膜12包括位於兩個相對褶狀末端中之每一者處之兩個相對邊緣。各褶狀邊緣熱黏合至熱塑性含氟聚合物端件220a (頂部端件)及220b (底部端件)，以在褶狀末端之邊緣與各平面端件220a、220b之表面之間形成不透流體之密封件。膜12之褶狀末端處之熱黏合邊緣(亦即，末端褶狀末端之邊緣與平面端件220a、220b之熱黏合連接部)不允許液體在膜12之褶狀末端與端件220a或220b之間穿行(洩漏)。膜12之熱結合末端與平面端件220a、220b之間各連接部因此為「不透流體的」。

【0088】 用於過濾器200之非膜過濾器結構之較佳結構材料包括：作為網支撐件(圖1A中之14，在圖2中未說明)之PFA (全氟烷氧基聚合物)；用於外殼210、芯15、籠18、頂蓋(頂部端件) 220a及底蓋(底部端件) 220b之PFA；及作為連接膜12與網支撐件14之邊緣層壓膜(未示出)之FEP

(全氟乙烯-丙烯聚合物)。罐封步驟不需要黏著劑，例如灌封化合物，且灌封化合物可較佳地自結構排除。非膜過濾器結構可完全由全氟化聚合物構建，且接觸流體之入口201與出口206之間的流動路徑之所有表面(除聚醯亞胺膜以外)為全氟化材料。

【0089】 在使用中，液體進料在開口201處進入外殼且引入至外殼內部之膜12之第一側。膜12將外殼內之空間分離為第一體積203a及第二體積203b。經由入口201引入至體積203a之液體「進料」接觸且穿過膜12且以「滲透物」形式進入體積203b，該滲透物為已藉由膜12移除污染物或雜質之後的原始進料。滲透物藉由出口206離開體積203b。

【0090】 如本文所述之過濾膜，或含有過濾膜之過濾器或過濾器組件可適用於過濾以自液體化學物質純化或移除非所需材料之方法。液體化學物質可為各種組合物中之任一者，且可為適用於或用於任何應用之液體化學物質，用於任何工業或商業使用。如所描述之過濾器之特定實例可用於純化用於或適用於半導體或微電子製造應用之液體化學物質，例如用於過濾用於半導體製造或加工之光刻方法之液體溶劑或其他製程溶液(例如液體光致抗蝕劑溶液)、濕式蝕刻或清潔步驟、形成旋塗玻璃(SOG)之方法、用於背側抗反射塗層(BARC)方法等。

【0091】 流體可為任何流體，例如需要在用於半導體光刻方法時展現極高水準之純度，包括極低水準之溶解金屬，及極低水準之懸浮粒子或其他雜質或污染物之溶劑。可使用如所描述之過濾膜過濾之溶劑之一些特定、非限制性實例包括：乙酸正丁酯(nBA)、異丙醇(IPA)、乙酸2-乙氧基乙酯(2EEA)、二甲苯、環己酮、乳酸乙酯、 γ -丁內酯、六甲基二矽氮烷、2-羥基異丁酸甲酯、甲基異丁基甲醇(MIBC)、乙酸正丁酯、甲基異

丁基酮(MIBK)、乙酸異戊酯、四乙基氫氧化銨(TMAH)、丙二醇單乙醚、丙二醇甲醚(PGME)、2-庚酮及丙二醇單甲醚乙酸酯(PGMEA)。

實例

【0092】 圖3展示與自使用兩種不同類型的過濾器外殼製成之兩種過濾器產品進行直鏈烴提取相關之效能資料：PE外殼(比較)及PFA外殼(本發明)。實例過濾器PFA係使用如所描述之聚醯亞胺膜及完全由PFA製成之非膜過濾器結構製成。比較實例過濾器PE係使用相同聚醯亞胺膜及由聚乙烯製成之非膜過濾器結構製成。圖3之表中之資料展示具有PFA非膜過濾器結構之PFA過濾器展現使用購自TOK America之OK73 Thinner、環己酮(CHN)及丙二醇單乙醚(PGEE)之基本上較低水準之烴瀝濾。

【0093】 如下地進行直鏈烴提取之測試：藉由在各過濾器裝置中填充各溶劑，使其在室溫下靜置，在24小時後自過濾器裝置收集溶劑，且接著用GC (氣相層析)量測提取之直鏈烴。過濾器裝置再次用各溶劑填充且使其在隨後24小時在40℃下靜置。用GC量測溶劑中之直鏈烴。

【0094】 圖4A展示與來自使用兩種不同類型的過濾器外殼製成之兩種過濾器產品之有機可提取物相關之效能資料：PE外殼(比較)及PFA外殼(本發明)。實例過濾器PFA係使用如所描述之聚醯亞胺膜及完全由PFA製成之非膜過濾器結構製成。比較實例過濾器PE係使用相同聚醯亞胺膜及由聚乙烯製成之非膜過濾器結構製成。圖4A之表中之資料展示具有PFA非膜過濾器結構之PFA過濾器展現基本上較低水準之烴瀝濾。

【0095】 如下進行直鏈烴提取之測試：藉由用PGME及PGMEA之組合填充各過濾器裝置，使其在室溫下靜置，在24小時後自過濾器裝置收集溶劑，且接著用GC (氣相層析)量測提取之直鏈烴。

【0096】 圖4B藉由測試使用兩種不同類型的過濾器外殼製成之兩種過濾器產品展示與金屬可提取物相關之效能資料：PE外殼(比較)及PFA外殼(本發明)。實例過濾器PFA係使用如所描述之聚醯亞胺膜及完全由PFA製成之非膜過濾器結構製成。比較實例過濾器PE係使用相同聚醯亞胺膜及由聚乙烯製成之非膜過濾器結構製成。圖3之表中之資料展示具有PFA非膜過濾器結構之PFA過濾器展現基本上較低水準之滲漏。

【0097】 如下進行金屬可提取物提取之測試：用PGME及PGMEA之組合填充各過濾器裝置，使其在室溫下靜置，在24小時後自過濾器裝置收集溶劑，且接著使用電感耦合電漿-質譜(ICP-MS)量測提取之金屬。下表1列出結果。

表1 以微克/裝置計的提取之金屬之量

裝置	PFA 過濾器1	PFA 過濾器2	PFA 過濾器3	PFA 過濾器4	PE 過濾器1	PE 過濾器2	PE 過濾器3	PE 過濾器4
Li	0	0	0	0	0	0	0	0
Na	0	0	0.0092	0	0.0247	0.0125	0.0132	0.0211
Mg	0	0	0	0	0.0039	0.0008	0.0006	0.0028
Al	0	0	0	0	0.0078	0	0	0.0010
K	0	0	0.0040	0.0011	0.0075	0.0013	0.0026	0.0045
Ca	0	0	0	0	0.0035	0.0038	0.0040	0.0061
Ti	0	0	0	0.0007	0.0037	0	0	0
V	0	0	0	0	0.0004	0	0	0
Cr	0	0	0	0	0	0	0	0
Mn	0	0	0	0	0	0	0	0
Fe	0	0	0.0012	0	0	0	0	0
Co	0	0	0	0	0.0001	0	0	0
Ni	0.0005	0	0	0	0.0005	0	0	0
Cu	0.0014	0	0	0	0.0003	0	0	0.0001
Zn	0	0	0	0.0002	0.0010	0	0	0
Ge	0.0005	0.0002	0.0005	0.0001	0	0	0	0

As	0.004	0	0	0	0	0	0	0.0002
Sr	0	0	0	0	0.0001	0	0	0.0001
Mo	0.0003	0	0	0	0	0	0	0
Ag	0	0	0	0	0	0	0	0
Cd	0	0	0	0.0003	0.0003	0	0.0002	0
In	0	0	0	0	0	0	0	0
Sn	0	0	0.0001	0	0	0	0	0
Ba	0	0	0	0	0.0010	0	0	0
Ta	0.0001	0	0	0	0.0007	0.0003	0	0.0006
W	0	0	0	0	0	0	0	0
Au	0.0004	0	0	0	0.0003	0	0	0
Pb	0	0	0	0	0.0003	0	0	0.0001

【0098】 圖5藉由比較四種過濾器產品展示與粒子移除效率(粒子保留率)相關之效能資料：聚醯亞胺過濾器(本發明)及過濾器1、2及3 (比較)。實例1 (聚醯亞胺過濾器)係使用如所描述之聚醯亞胺膜及完全由PFA製成之非膜過濾器結構製成。比較實例過濾器1、2及3係使用PTFE膜及完全由PFA製成之非膜過濾器結構製成。

【0099】 圖5之「粒子保留率」或「覆蓋度」係指可藉由置於流體流之流體路徑中之膜自流體流移除之粒子數目之百分比。樣品過濾膜盤之粒子保留率可如下量測：藉由使足夠量的含有8 ppm標稱直徑為0.03微米之聚苯乙烯粒子(購自Duke Scientific G25B)之0.1% Triton X-100之進料水溶液以7 mL/min之恆定流量穿過膜，以達到1%單層覆蓋度，及收集滲透物。滲透物中聚苯乙烯粒子之濃度可計算自滲透物之吸收率。粒子保留率接著使用以下方程式計算：

$$\text{Particle Retention (\%)} = \frac{(\text{Absorbance of Feed} - \text{Absorbance of Permeate})}{\text{Absorbance of Feed}} \times 100\%$$

達到1%單層覆蓋度所必需之粒子數目(#)可計算自以下方程式：

$$\text{Particle Number (\#)} = \frac{(\text{Absorbance of Feed} - \text{Absorbance of Permeate})}{\text{Absorbance of Feed}} \times 100$$

其中

a =有效膜表面積

d_p =粒子直徑

如本文所用，「標稱直徑」為如藉由光子相關光譜法(PCS)、雷射繞射或光學或SEM顯微法測定之粒子直徑。通常，計算之直徑或標稱直徑表示為與粒子之所投影影像具有相同投影面積之球體之直徑。PCS、雷射繞射及光學顯微法技術為此項技術中熟知的。

【0100】 在第一態樣中，一種過濾器組件，其包含多孔過濾膜，該多孔過濾膜包含聚醯亞胺聚合物且具有邊緣；及包含熱塑性含氟聚合物之支撐件，其中邊緣熱黏合至支撐件以在邊緣與支撐件之間提供不透流體之密封件。

【0101】 根據第一態樣之第二態樣，其中藉由使過濾膜及支撐件持續足以軟化熱塑性含氟聚合物之時間暴露於至少300℃之溫度，邊緣熱黏合至支撐件。

【0102】 根據第一或第二態樣之第三態樣，其中聚醯亞胺聚合物具有至少1000 mN/5 mm之拉伸強度(縱向)及至少1000 mN/5 mm之拉伸強度(橫向)。

【0103】 根據任一前述態樣之第四態樣，其中過濾膜之厚度在10至200微米範圍內。

【0104】 根據任一前述態樣之第五態樣，其中過濾膜展現：使用乙氧基-九氟丁烷(HFE-7200)在25℃之溫度下量測的10至300磅/平方吋範圍內之泡點、在21℃下量測的低於20,000秒/500毫升之IPA流動時間或兩者。

【0105】 根據任一前述態樣之第六態樣，其中多孔膜含有至少90%聚醯亞胺聚合物。

【0106】 根據任一前述態樣之第七態樣，其中熱塑性含氟聚合物選自由以下組成之群：聚(四氟乙烯) (PTFE)、聚(四氟乙烯-共-六氟丙烯) (FEP)及聚(四氟乙烯-共-全氟(烷基乙烯基醚)) (FPA)。

【0107】 根據任一前述態樣之第八態樣，其中過濾膜為薄片或褶狀薄片。

【0108】 在第九態樣中，過濾器包括根據任一前述態樣之過濾器組件，過濾器包含：在過濾膜周圍的含氟聚合物外殼、允許流體流入外殼之入口及在流體穿過膜之後允許流體流出外殼之出口。

【0109】 根據第九態樣之第十態樣，其包含由與在入口及出口之間流動的流體接觸之表面界定之流動路徑，其中流動路徑之所有表面均由含氟聚合物或過濾膜製成。

【0110】 在第十一態樣中，一種使用第九或第十態樣之過濾器之方法，該方法包含使流體穿過過濾膜。

【0111】 根據第十一態樣之第十二態樣，其中流體包含選自由以下組成之群的溶劑：乙酸正丁酯(nBA)、異丙醇(IPA)、乙酸2-乙氧基乙酯(2EEA)、二甲苯、環己酮、乳酸乙酯、甲基異丁基甲醇(MIBC)、甲基異丁基酮(MIBK)、乙酸異戊酯、丙二醇甲醚(PGME或(2-甲氧基-1-甲基乙基乙酸酯))，及丙二醇單甲醚乙酸酯(PGMEA)、丙二醇乙醚(PGEE)、NMP (1-甲基-2-吡咯啉酮)、 γ -丁內酯、二甲醚、二丁醚及甲苯。

【0112】 根據第十一態樣或第十二態樣之第十三態樣，其中流體包含選自由以下組成之群的溶劑：丙二醇甲醚(PGME)、丙二醇單甲醚乙酸

酯(PGMEA)、丙二醇乙醚(PGEE)及環己酮，且相對於含有聚醯亞胺膜及聚乙烯外殼之相當過濾器，該過濾器展現減少量之滲漏。

【0113】 根據第十三態樣之第十四態樣，其中相對於含有聚醯亞胺膜及聚乙烯外殼之相當過濾器，該過濾器展現滲漏之至少50%減少。

【0114】 在第十五態樣中，一種製備包括與熱塑性含氟聚合物接觸之多孔過濾膜之過濾器組件之方法，多孔過濾膜包含聚醯亞胺聚合物且具有邊緣，該方法包含加熱熱塑性含氟聚合物以軟化熱塑性含氟聚合物。

【0115】 根據第十五態樣之第十六態樣，其進一步包含將熱塑性含氟聚合物加熱到至少400°C之溫度後維持足以軟化熱塑性含氟聚合物之時間。

【0116】 根據第十五或第十六態樣之第十七態樣，其中熱塑性含氟聚合物為端件，且該方法包含：使過濾膜及熱塑性含氟聚合物持續足以軟化熱塑性含氟聚合物之時間暴露於至少400°C之溫度，及使過濾膜之邊緣與經軟化之熱塑性含氟聚合物接觸，接著降低熱塑性含氟聚合物之溫度以在邊緣與端件之間提供不透流體之密封件。

【0117】 根據第十五至第十七態樣中任一項之第十九態樣，其中熱塑性含氟聚合物選自由以下組成之群：聚(四氟乙烯) (PTFE)、聚(四氟乙烯-共-六氟丙烯) (FEP)及聚(四氟乙烯-共-全氟(烷基乙烯基醚)) (FPA)。

【符號說明】

【0118】

10: 過濾器組件/組件

12: 過濾膜

14: 支撐材料

- 15: 芯
- 16: 層壓膜
- 18: 籠
- 20: 褶狀部分
- 22: 端件
- 24: 內部開口
- 30: 過濾器組件
- 200: 流體分離裝置/過濾器
- 201: 入口
- 203a: 第一體積
- 203b: 第二體積
- 206: 出口
- 210: 外殼
- 220a: 頂部端件
- 220b: 底部端件

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種過濾器組件，其包含：

包含聚醯亞胺聚合物且具有邊緣之多孔過濾膜；及

包含熱塑性含氟聚合物之支撐件，

其中該邊緣熱黏合至該支撐件以在該邊緣與該支撐件之間提供不透流體之密封件，且該邊緣按壓至該支撐件之一表面內，使得該多孔過濾膜之該邊緣經該熱塑性含氟聚合覆蓋或滲透。

【請求項2】

如請求項1之過濾器組件，其中該聚醯亞胺聚合物具有至少1000 mN/5 mm之拉伸強度(縱向)及至少1000 mN/5 mm之拉伸強度(橫向)。

【請求項3】

如請求項1之過濾器組件，其中該過濾膜展現：

使用乙氧基-九氟丁烷(HFE-7200)在25°C之溫度下量測的10至300磅/平方吋範圍內之泡點，

在21°C下量測的低於20,000秒/500毫升之IPA流動時間，或

兩者。

【請求項4】

如請求項1至3中任一項之過濾器組件，其中該多孔膜含有至少90%聚醯亞胺聚合物。

【請求項5】

如請求項1至3中任一項之過濾器組件，其中該熱塑性含氟聚合物選自由以下組成之群：聚(四氟乙烯) (PTFE)、聚(四氟乙烯-共-六氟丙烯)

(FEP)及聚(四氟乙烯-共-全氟(烷基乙烯基醚)) (FPA)。

【請求項6】

一種過濾器，其包括如請求項1至3中任一項之過濾器組件，該過濾器包含：

在過濾膜周圍之含氟聚合物外殼，

允許流體流入該外殼之入口，及

在該流體穿過該膜之後允許該流體流出該外殼之出口。

【請求項7】

一種使用如請求項1至3中任一項之過濾器組件或如請求項6之過濾器之方法，該方法包含使流體穿過過濾膜。

【請求項8】

如請求項7之方法，其中

該流體包含選自由以下組成之群的溶劑：丙二醇甲醚(PGME)、丙二醇單甲醚乙酸酯(PGMEA)、丙二醇乙醚(PGEE)及環己酮，且

相對於含有聚醯亞胺膜及聚乙烯外殼之相當過濾器，該過濾器展現減少量之滯滯。

【請求項9】

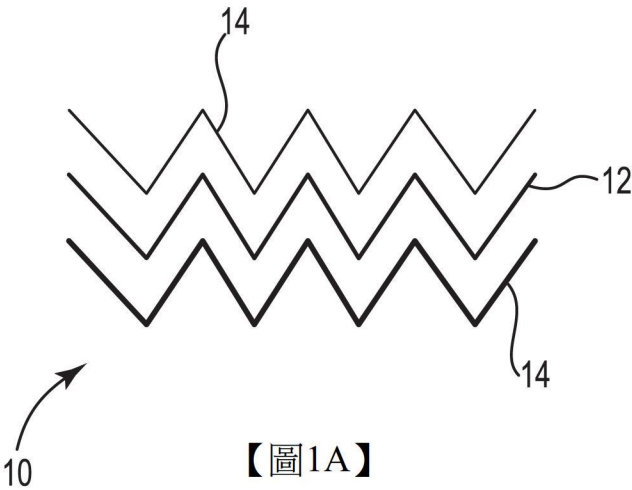
一種製備包括與熱塑性含氟聚合物接觸之多孔過濾膜之過濾器組件之方法，該多孔過濾膜包含聚醯亞胺聚合物且具有邊緣，該方法包含加熱該熱塑性含氟聚合物以軟化該熱塑性含氟聚合物；及

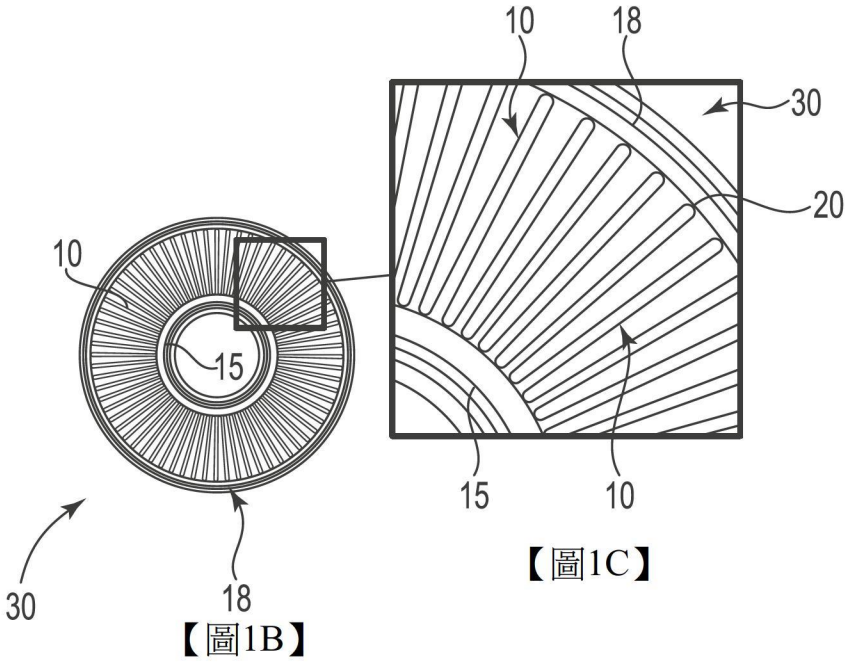
按壓該多孔過濾膜之一邊緣至該熱塑性含氟聚合物之一表面內，使得該多孔過濾膜之該邊緣經該熱塑性含氟聚合覆蓋或滲透。

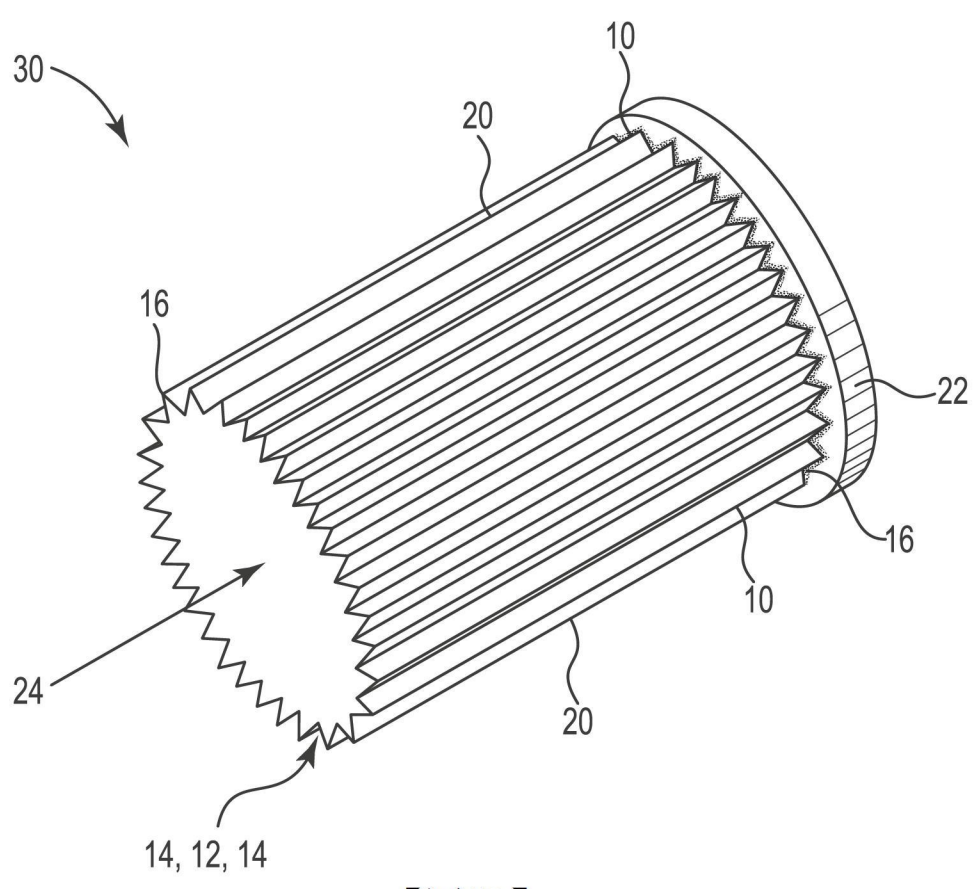
【請求項10】

如請求項9之方法，其包含將該熱塑性含氟聚合物加熱至至少400℃之溫度後維持足以軟化該熱塑性含氟聚合物之時間。

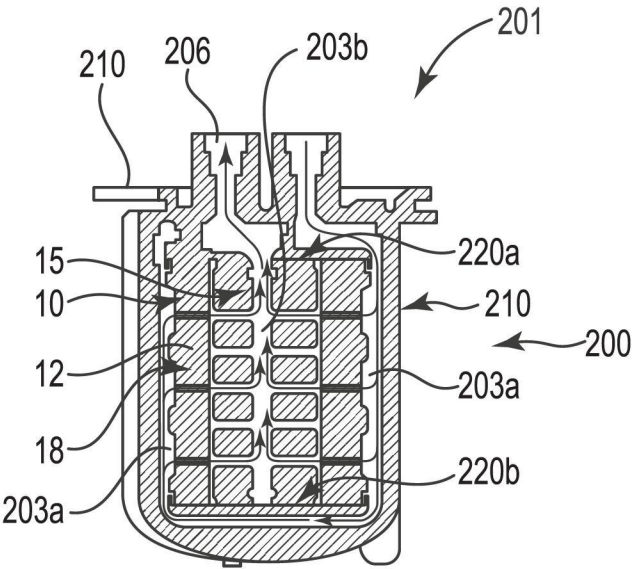
【發明圖式】





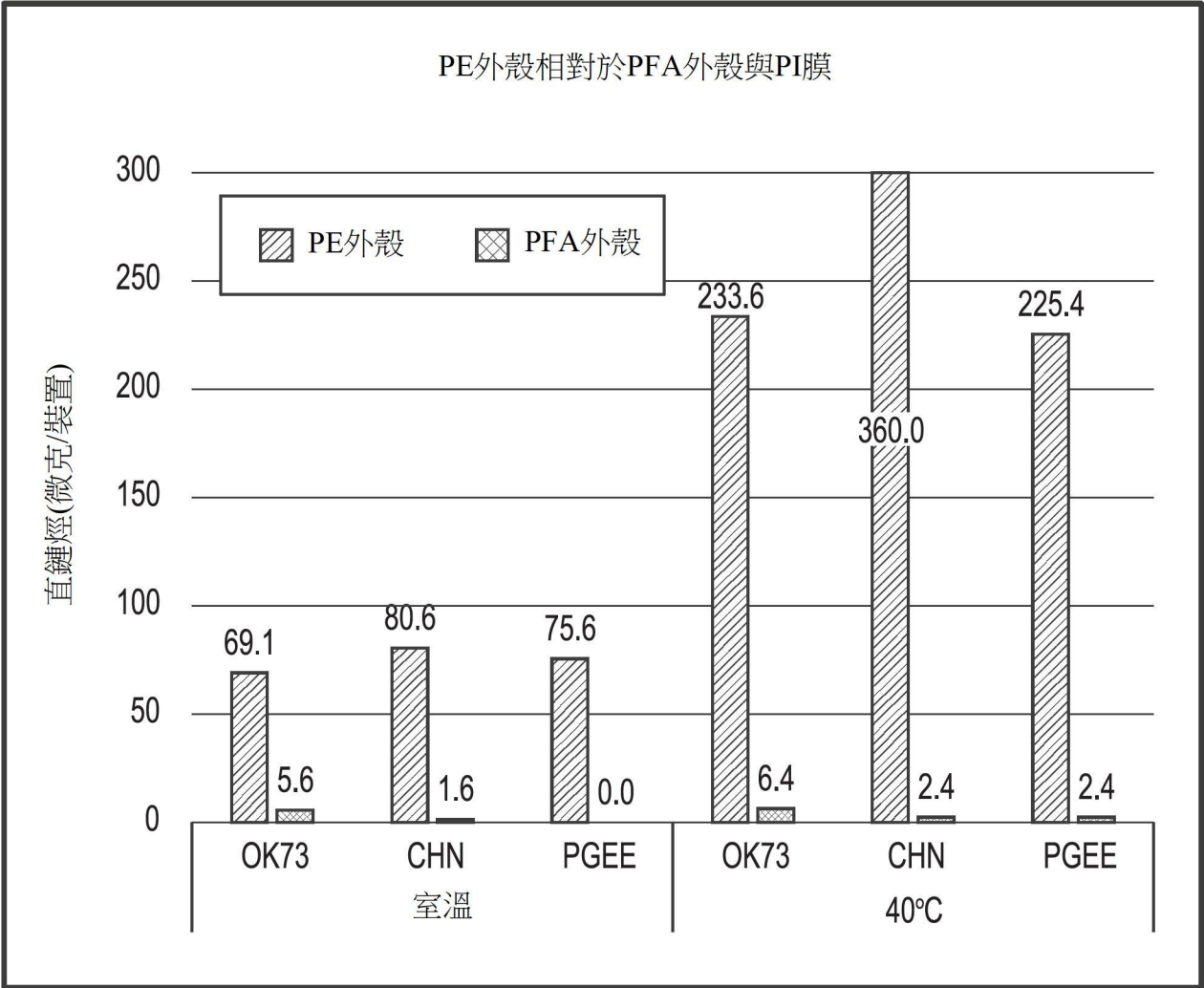


【圖1D】



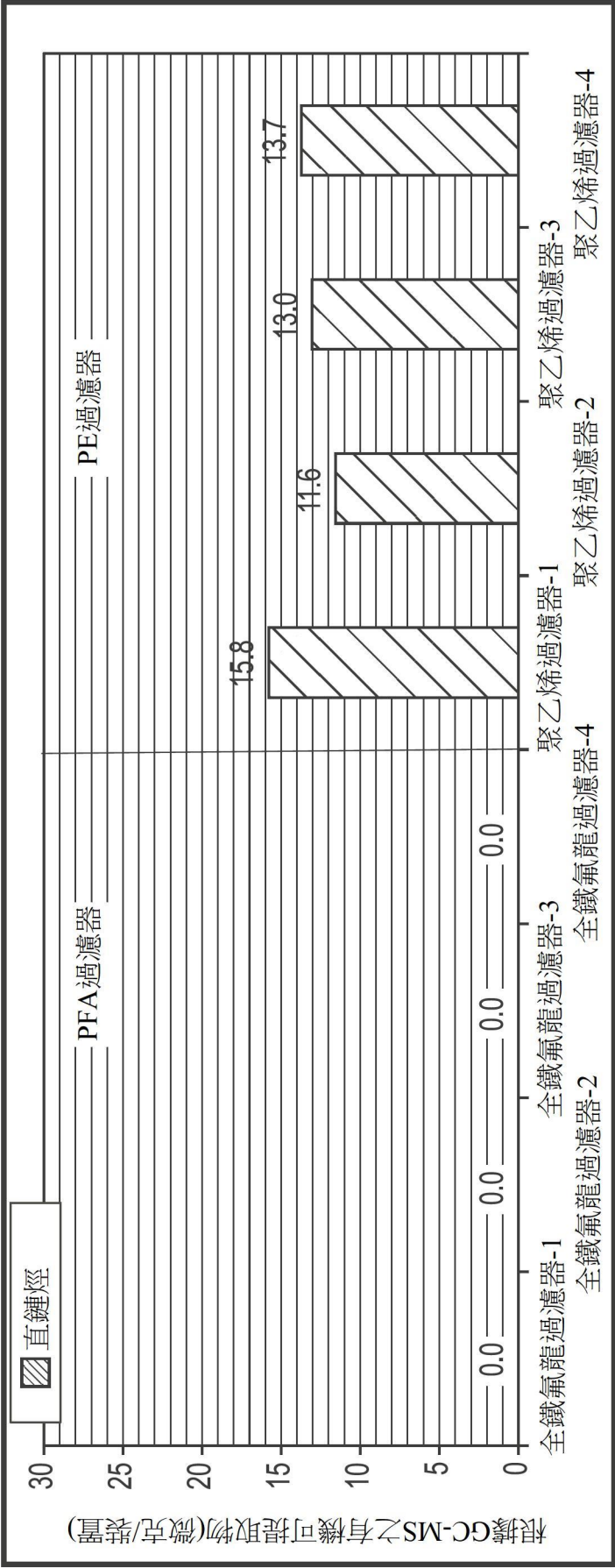
【圖2】

直鏈烴瀝瀘(提取)



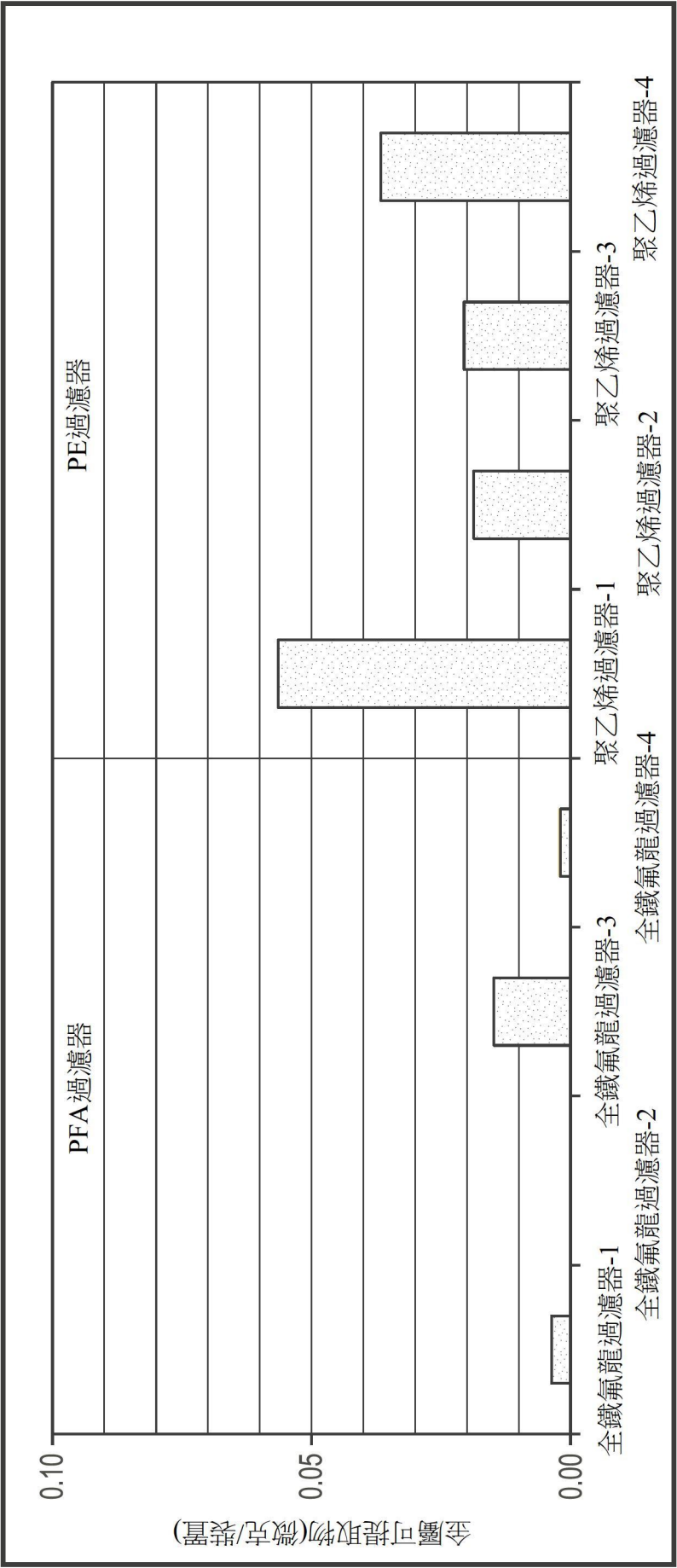
【圖3】

在室溫下持續24小時的PGME/PGMEA THINNER中之GC-MS有機可提取物

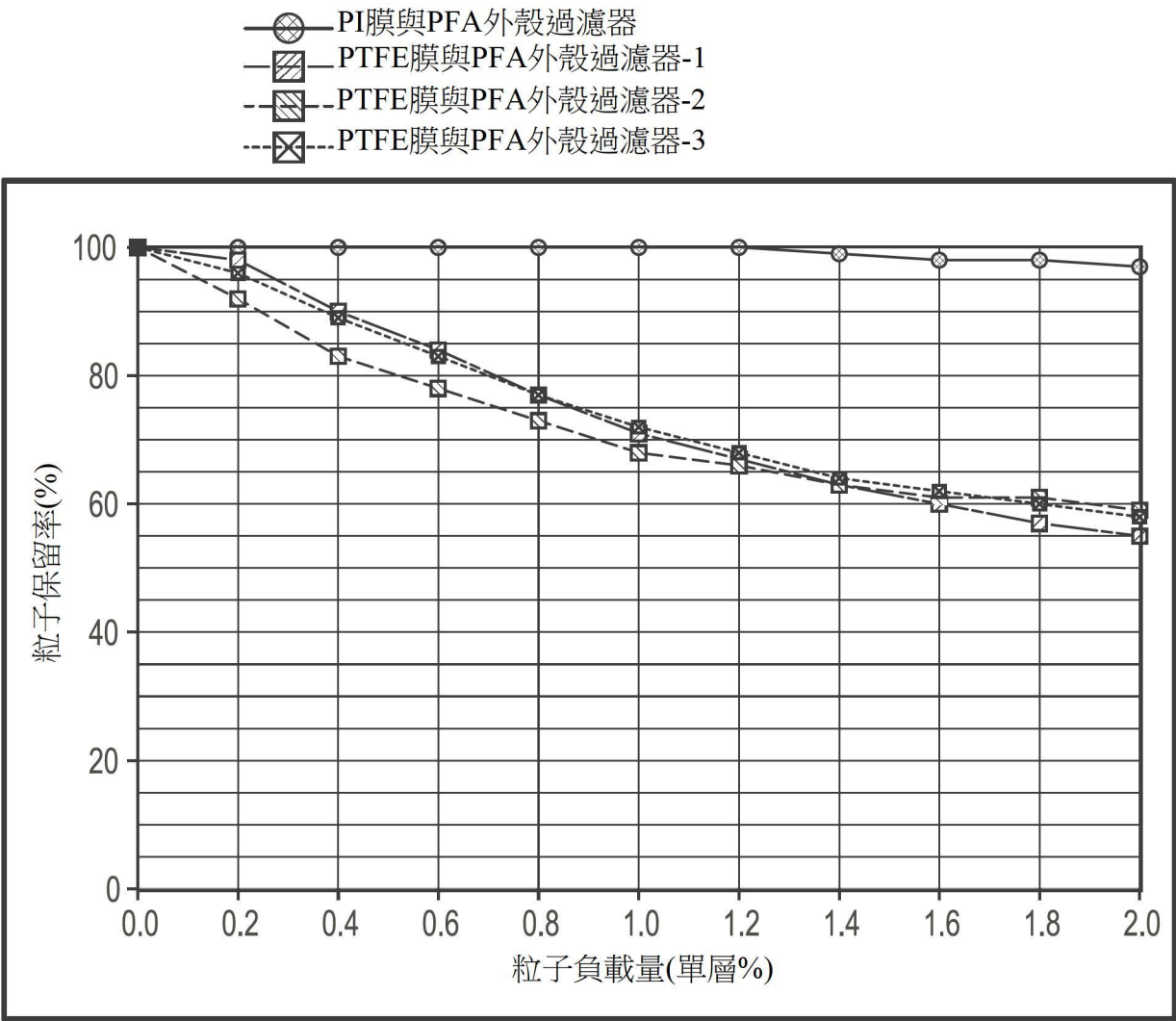


【圖4A】

在室溫下持續24小時的PGME/PGMEA THINNER中之金屬可提取物



【圖4B】



【圖5】