



(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 I458540 B

(45)公告日：中華民國 103 (2014) 年 11 月 01 日

(21)申請案號：097138841

(22)申請日：中華民國 97 (2008) 年 10 月 09 日

(51)Int. Cl. : **B01D53/00 (2006.01)****B01D71/02 (2006.01)****B01D69/08 (2006.01)**

(30)優先權：2007/10/12 日本

2007-266495

2008/09/17 日本

2008-238357

(71)申請人：大陽日酸股份有限公司 (日本) TAIYO NIPPON SANSO CORPORATION (JP)

日本

獨立行政法人產業技術綜合研究所 (日本) NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY (JP)

日本

(72)發明人：宮澤讓 MIYAZAWA, YUZURU (JP)；小林芳彥 KOBAYASHI, YOSHIHIKO (JP)；

原谷賢治 HARAYA, KENJI (JP)；吉宗美紀 YOSHIMUNE, MIKI (JP)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

(56)參考文獻：

CN 1193619A

WO 95/03885A1

審查人員：李嘉修

申請專利範圍項數：2 項 圖式數：4 共 21 頁

(54)名稱

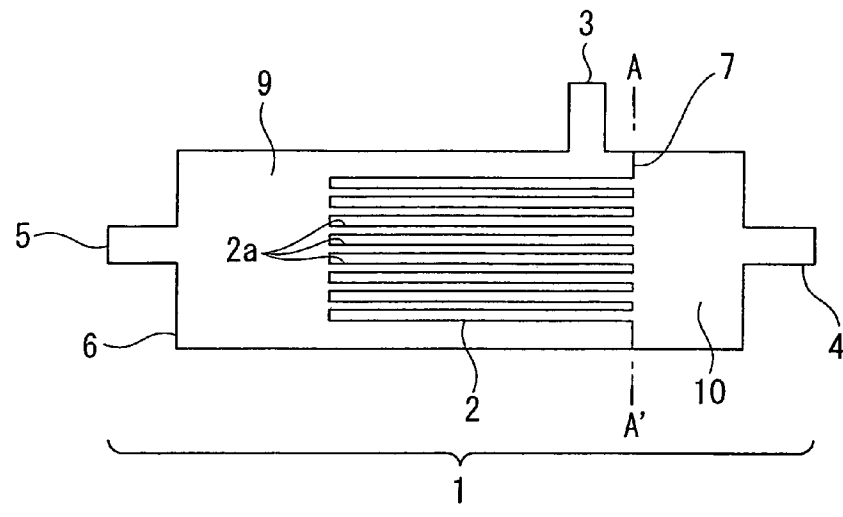
氣體精製方法

GAS PURIFICATION METHOD

(57)摘要

本發明之氣體精製方法係使用具有分子篩作用之碳膜，將選自含有 10ppm 以下不純物的氫化物氣體、鹵化氫氣體、及鹵素氣體所成群組中之至少 1 種氣體進行精製。本發明可使用於將使用後之氣體予以回收並再次做為超高純度之半導體材料氣體利用的回收裝置、製造或填充超高純度之半導體材料氣體的裝置或設備。

A gas purification method of the present invention includes: using a carbon membrane having a molecular sieve action so as to purify at least one selected from the group consisting of a hydride gas, a hydrogen halide gas, and a halogen gas. The present invention can be applied for a recovery unit that recovers a used gas and reuse it as a ultra high purified gas for a semiconductor material and for an unit or equipment that produces or charges a ultra high purified gas for a semiconductor material.



- 1 . . . 碳膜模組
- 2 . . . 碳膜組件
- 2a . . . 中空纖維狀
碳膜
- 3 . . . 氣體供給口
- 4 . . . 穿透氣體排
出口
- 5 . . . 未穿透氣體排
出口
- 6 . . . 密閉容器
- 7 . . . 樹脂壁
- 9 . . . 第 1 空間
- 10 . . . 第 2 空間

第 1 圖

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97138841

※申請日：97.10.9

※IPC分類：B01D53/00, (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

71/07, (2006.01)

氣體精製方法

69/08, (2006.01)

GAS PURIFICATION METHOD

二、中文發明摘要：

本發明之氣體精製方法係使用具有分子篩作用之碳膜，將選自含有 10ppm 以下不純物的氫化物氣體、鹵化氫氣體、及鹵素氣體所成群組中之至少 1 種氣體進行精製。本發明可使用於將使用後之氣體予以回收並再次做為超高純度之半導體材料氣體利用的回收裝置、製造或填充超高純度之半導體材料氣體的裝置或設備。

三、英文發明摘要：

A gas purification method of the present invention includes: using a carbon membrane having a molecular sieve action so as to purify at least one selected from the group consisting of a hydride gas, a hydrogen halide gas, and a halogen gas. The present invention can be applied for a recovery unit that recovers a used gas and reuse it as a ultra high purified gas for a semiconductor material and for an unit or equipment that produces or charges a ultra high purified gas for a semiconductor material.

四、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：

1	碳膜模組	2	碳膜組件
2a	中空纖維狀碳膜	3	氣體供給口
4	穿透氣體排出口	5	未穿透氣體排出口
6	密閉容器	7	樹脂壁
9	第1空間	10	第2空間

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

本案無代表化學式

六、發明說明：

〔相關申請案〕

本申請案係依據 2007 年 10 月 12 日於日本國所申請之日本特願 2007-266495 號、2008 年 9 月 17 日於日本國所申請之日本特願 2008-238357 號主張優先權，並將其內容援用於此。

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關氣體精製方法者，特別是有關使用具有分子篩作用之碳膜將做為半導體材料使用之矽烷、磷等氣體進行精製的氣體精製方法。

【先前技術】

現今，做為半導體材料使用之氣體，正期盼純度較不純物體積濃度為 ppb 至 ppm 等級的高純度氣體，其純度更高之不純物體積濃度為 ppt 至 ppb 等級的超高純度氣體。

半導體材料使用之氣體可舉例如：氮氣、矽烷、磷等氫化物氣體；氟化氫、氯化氫、溴化氫等鹵化物氣體；氟、氯、溴等鹵素氣體。此等氣體之反應性高，且腐蝕性強。

就氣體精製技術之一而言，有藉由氣體分離膜進行精製之方法。藉由氣體分離膜進行精製之例子可舉例如：藉由聚芳醯胺(polyaramide)膜等進行不純物體積濃度為%等級的氫、氮、氫之精製(參照專利文獻 1)；藉由聚芳醯胺膜等進行不純物體積濃度為%等級的磷之精製(參照專利文獻 2)；藉由聚醯亞胺膜進行不純物體積濃度為%等級的碳醯氟(carbonyl fluoride)之精製(參照專利文獻 3)；

藉由滲透氣化膜進行氮氣之回收(參照專利文獻 4); 藉由聚醯亞胺膜進行不純物體積濃度為% 等級的四氟乙烯之精製(參照專利文獻 5); 藉由以磺化一聚砜所組成之膜進行不純物體積濃度為% 等級的矽烷之精製(參照專利文獻 6); 藉由氧化矽、氧化鋁等無機多孔體膜進行氮氣之精製(參照專利文獻 7)等。

[專利文獻 1] 日本特開平 7-171330 號公報

[專利文獻 2] 日本特開 2002-308608 號公報

[專利文獻 3] 日本特開 2005-154203 號公報

[專利文獻 4] 日本特開 2005-60225 號公報

[專利文獻 5] 日本特開 2003-37104 號公報

[專利文獻 6] 日本專利 2615265 號公報

[專利文獻 7] 日本專利 3433226 號公報

【發明內容】

(發明欲解決的課題)

然而，前述專利文獻中所例示之發明，任一者之被精製氣體中所含之不純物體積濃度皆為% 等級，且皆未揭示可進行當不純物體積濃度為 ppm 等級時之精製。此外，習知之做為半導體材料使用之氣體係要求 ppb 至 ppm 等級的不純物體積濃度，但現今逐漸變得要求 ppt 至 ppb 等級的不純物體積濃度。

本發明之目的係提供一種氣體精製方法，其係將反應性高且腐蝕性強的高純度之半導體材料氣體精製成更高純度的超高純度。

(解決課題的手段)

本發明為一種氣體精製方法，係使用具有分子篩作用之碳膜，將選自含有 10ppm 以下不純物的氫化物氣體、鹵化氫氣體、及鹵素氣體所成群組中之至少 1 種氣體進行精製。

在本發明中，前述碳膜以中空纖維(hollow fiber)狀或管狀為佳。

(發明的效果)

根據本發明，使用具有分子篩作用之碳膜，將反應性高且腐蝕性強的高純度之做為半導體材料使用之氫化物氣體、鹵化氫氣體、及鹵素氣體進行精製，即可去除此等中所含之 ppm 等級之不純物而精製成超高純度。

此外，碳膜由於相較於其他具有分子篩作用之氣體分離膜(沸石膜或氧化矽膜)，其耐藥品性更優良，故適用於腐蝕性強的半導體材料氣體之精製。並且，碳膜由於分離性能優良，故可效率良好地將含有 10ppm 以下之不純物之氣體進行精製。再者，藉由將碳膜形成為中空纖維狀，而與平膜狀、螺旋捲狀相比，可將膜模組(membrane module)設計成更緊密。

【實施方式】

以下，以第 1 圖至第 4 圖詳細說明關於實施本發明之形態。

本發明之氣體精製方法所使用之碳膜模組 1 之一實施態樣係如第 1 圖及第 2 圖所示。

在第 1 圖中，符號 1 表示碳膜模組。此碳膜模組 1 係大致由密閉容器 6 與設置於此密閉容器 6 內之碳膜組件 2 所構成。

密閉容器 6 係中空圓筒狀，在其一端部設置有穿透氣體排出口 4，在另一端部設置有未穿透氣體排出口 5。並且，在該密閉容器 6 之周面設置有氣體供給口 3。

碳膜組件 2 係由多根中空纖維狀碳膜 2a、與將此等中空纖維狀碳膜 2a 捆起而予以固定之樹脂壁 7 所構成。樹脂壁 7 係經使用接著劑等密封固著於密閉容器 6 之內壁。第 2 圖係第 1 圖所示之碳膜模組中之 A-A' 剖面圖，係以圖顯示密閉容器 6 中樹脂壁 7 之表面構造。在樹脂壁 7 形成有中空纖維狀碳膜 2a 之開口部。

密閉容器 6 內係由樹脂壁 7 分割成第 1 空間 9 與第 2 空間 10，第 1 空間 9 係具有中空纖維狀碳膜 2a 束之側的空間，第 2 空間 10 係以樹脂壁 7 做為分界而與具有中空纖維狀碳膜 2a 束之側為相反側的空間。

中空纖維狀碳膜 2a 之一端係固定於樹脂壁 7 並且開口，另一端則係閉口。在中空纖維狀碳膜 2a 經樹脂壁 7 固定之部分中，中空纖維狀碳膜 2a 之開口部係與第 2 空間 10 相通，藉此，第 1 空間 9 與第 2 空間 10 係介由碳膜組件相連通。

中空纖維狀碳膜 2a 係在製造有機高分子膜後，藉由燒結而製作。例如：使聚醯亞胺等有機高分子溶於任意溶劑中而製作製膜原液。此外，準備雖可與此製膜原液之溶劑

混合，但相對於聚醯亞胺則為不溶性之溶劑。接著，分別從雙重管構造之中空纖維紡絲嘴之邊緣部環狀口將前述製膜原液、並同時從該紡絲嘴之中央部圓狀口將前述溶劑擠入凝固液中，成形為中空纖維狀，而製造有機高分子膜。接著，將所得之有機高分子膜進行不溶化處理後，使其碳化而製成碳膜。

碳膜係除了僅使用碳膜以外，亦可選擇使用例如塗佈於多孔質支持體而成者、塗佈於碳膜以外之氣體分離膜而成者等最佳形態。多孔質支持體可舉例如：氧化鋁、氧化矽、氧化鋯、氧化鎂、沸石等陶瓷系材料、及金屬系過濾器。塗佈於支撐體，係具有機械性強度增加、簡化碳膜製造等之效果。

再者，做為碳膜之原料的有機高分子可舉例如：聚醯亞胺(芳香族聚醯亞胺)、聚苯醚(PPO)、聚醯胺(芳香族聚醯胺)、聚丙烯、聚糠醇、聚偏二氯乙烯(PVDC)、酚樹脂、纖維素、木質素(lignin)、聚醚醯亞胺、乙酸纖維素等。

以上碳膜之原料中，就聚醯亞胺(芳香族聚醯亞胺)、乙酸纖維素、及聚苯醚而言，係容易進行中空纖維狀之碳膜之成形。具有特別高的分離性能者係聚醯亞胺(芳香族聚醯亞胺)及聚苯醚。進一步而言，聚苯醚比聚醯亞胺(芳香族聚醯亞胺)更為價廉。

其次，說明關於使用第1圖所示之碳膜模組1之氣體精製方法。在此，所謂分子篩作用，係指藉由氣體之分子徑與分離膜之細孔徑的大小，將分子徑小的氣體與分子徑

大的氣體分離之作用。

一般而言，氣體分離膜具有 10 至 1000 之分離係數。因此，為了精製成不純物體積濃度為 ppt 至 ppb 等級的超高純度氣體，而以不純物體積濃度為 10ppm 以下之高純度氣體供給做為被精製氣體。惟，即使在供給不純物體積濃度為 10ppm 以上之氣體之情形，由於氣體分離膜一般具有 10 至 1000 之分離係數，故仍為有效的精製方法。再者，高純度氣體之不純物體積濃度之下限值雖無特別設定，但就進行超高純度精製所需要之不純物體積濃度而言，可例示如 300ppb 左右。

做為精製對象的氫化物氣體、鹵化氫氣體、及鹵素氣體，在製造時、替換鋼瓶時、及自行分解時，有時不純物會混入。在製造時及替換鋼瓶時，大氣成分之氮氣、氧氣、氫氣、或水分有混入上述製品氣體中之可能性。在自行分解時，有產生氫氣之可能性。

例如，當氮氣中含有氧氣做為不純物氣體時，由於氮氣的分子徑為 0.26nm，氧氣的分子徑為 0.346nm，故只要分離膜之細孔徑在氮氣的分子徑與氧氣的分子徑之間即可。從碳膜模組 1 之氣體供給口 3 連續地供給含有氧氣之氮氣後，流入第 1 空間 9 中。從第 1 空間 9 選擇性穿透中空纖維狀碳膜 2a 之氮氣係通過中空纖維狀碳膜 2a 之內側流入第 2 空間 10 中，並自穿透氣體排出口 4 排出。未從第 1 空間 9 穿透中空纖維狀碳膜 2a 之氧氣係自未穿透氣體排出口 5 排出。結果，氮氣中之氧氣濃度降低。

並且，例如當氯氣中含有水分做為不純物氣體時，由於氯氣的分子徑為 0.32nm，水的分子徑為 0.265nm，故只要分離膜之細孔徑在氯氣的分子徑與水的分子徑之間即可。從碳膜模組 1 之氣體供給口 3 連續地供給含有水分之氯氣後，流入第 1 空間 9 中。從第 1 空間 9 選擇性穿透中空纖維狀碳膜 2a 之水係通過中空纖維狀碳膜 2a 之內側流入第 2 空間 10 中，並自穿透氣體排出口 4 排出。未從第 1 空間 9 穿透中空纖維狀碳膜 2a 之氯氣係自未穿透氣體排出口 5 排出。結果，氯氣中之水分濃度降低。

再者，膜之細孔徑係可藉由改變碳化時之煅燒溫度而調整。

在進行精製時，將碳膜模組 1 在 -20°C 至 120°C 之溫度範圍維持一定溫度。若提高維持之溫度，即可使膜之穿透流量增大，但在常溫下使用則在經濟上較有利。

供給至碳膜模組 1 之氣體之壓力通常維持在 0.5MPaG 左右，但只要使用支撐體，即可設定至 1MPaG 以上。所供給之氣體之壓力越高，則可使精製處理量增更多。此外，若穿透氣體排出口 4 係連接於真空設備等，則可降低穿透側之壓力，而更加提高精製效率。本發明之情形，即使不使用加壓器等，而是以減壓器將填充於鋼瓶等容器中之高純度氣體調整至預定壓力後，供給至碳膜模組 1，即可將高純度氣體精製成超高純度氣體。

再者，在將高純度氣體精製成超高純度氣體時，也可將碳膜模組 1 串聯成複數段使用。此外，也可將經碳膜模

組 1 所精製之超高純度氣體再次送回碳膜模組 1 使其循環。

第 3 圖係表示本發明之氣體精製方法所使用之碳膜模組 1 之其他實施態樣。與第 1 圖所示之碳膜模組 1 之構成差異係在於：氣體供給口 3 與未穿透氣體排出口 5 係設置於密閉容器 6 之周面；以樹脂壁 7 固定碳膜組件 2 之兩端，並以此等樹脂壁 7 將密閉容器 6 內分隔成第 1 空間 11、第 2 空間 12、第 3 空間 13 之 3 個空間。在密閉容器 6 之一端部設置吹掃氣體供給口 8，並從碳膜之穿透側（亦即吹掃氣體供給口 8）供給不易穿透碳膜之氣體做為吹掃氣體（sweep gas），即可促進不純物之穿透。吹掃氣體係從氣體供給口 3 供給之氣體中所不含之其他種類之氣體，例如：Ar、He、 N_2 。

第 4 圖係表示本發明之氣體精製方法所使用之碳膜模組 1 之其他實施態樣。與第 3 圖所示之碳膜模組 1 之構成差異係在於：氣體供給口 3 並非設置於密閉容器 6 之周面，而是設置於密閉容器 6 之長邊方向端面；吹掃氣體供給口 8 係設置於周面。

再者，藉由在氣體分離膜之前段或後段使用吸附劑等，即可將僅以氣體分離膜難以分離之氣體成分進行分離、精製。例如，由於氣體分離膜一般係不宜與水接觸，故在氣體分離膜之前段設置分子篩等做為除濕劑。藉此，令含有經僅去除水不純物的氣體做為精製對象氣體，而可長時間維持碳膜之性能。

此外，氣體分離膜可與觸媒等併用。將不純物氣體以

觸媒等轉換成可輕易地以氣體分離膜分離之其他不純物氣體後，再進行分離、精製。例如：當在精製對象氣體中含有二氧化碳做為不純物氣體時，藉由在氣體分離膜之前段設置將二氧化碳進行甲烷化(methanation)之鎳觸媒，而將做為不純物氣體之二氧化碳轉換成甲烷後，以氣體分離膜將甲烷分離。

(實施例)

以下，藉由參考例及實施例更詳細說明本發明。惟，本發明並不受以下實施例之任何限定。

(實施例 1)含有高濃度不純物之氣體之精製

在實施例 1 中，使用記載於第 1 圖之碳膜模組，進行含有高濃度的不純物之氣體之精製。碳膜模組之規格係如同下述。中空纖維狀碳膜管外徑：0.525mm，中空纖維狀碳膜管長度：85mm，中空纖維狀碳膜管支數：13 支，中空纖維狀碳膜管總表面積：18.22cm²。中空纖維狀碳膜係以聚醯亞胺(芳香族聚醯亞胺)做為原料製作有機高分子膜，並使其碳化而製造。

碳膜模組係維持在 25°C，供給氣體之壓力係在未穿透氣體排出口設置背壓調整器，並設定於 0.5MPaG。

- (a) 在氮氣 500sccm 中混合氫氣 500sccm 做為不純物後，將該混合氣體供給至碳膜模組，並測定穿透氣體中做為不純物之氫氣之體積濃度。
- (b) 在氮氣 500sccm 中混合氫氣 500sccm 做為不純物後，將該混合氣體供給至碳膜模組，並測定穿透氣體中做

為不純物之氫氣之體積濃度。

- (c) 在氫氣 500sccm 中混合甲烷 500sccm 後，將該混合氣體供給至碳膜模組，並測定穿透氣體中做為不純物之甲烷之體積濃度。

體積濃度測定係使用具備熱導度型偵測器之氣相層析儀(GC-TCD)。測定結果如表 1 所示。

[表 1]

	不純物氣體成分	供給氣體		穿透氣體	
		流量 (sccm)	體積濃度 (ppm)	流量 (sccm)	體積濃度 (ppm)
(a)	氫氣	1000	500000	17	9990
(b)	氫氣	1000	500000	18.06	3300
(c)	甲烷	1000	500000	17	812

由表 1 得知，穿透之氣體流量在(a)至(c)任一情形皆為 17 至 18sccm 左右，不純物氣體之體積濃度，若為氫氣則可減低至 1/50、若為氫氣則可減低至 1/152、若為甲烷則可減低至 1/616。

(實施例 2)含有低濃度不純物之氣體之精製

在實施例 2 中，使用記載於第 1 圖之碳膜模組，進行含有低濃度不純物之氣體之精製。碳膜模組之規格係如同下述。中空纖維狀碳膜管外徑：0.39mm，中空纖維狀碳膜管長度：117mm，中空纖維狀碳膜管支數：38 支，中空纖維狀碳膜管總表面積：54.9cm²。中空纖維狀碳膜係藉由以

聚苯醚(PPO)做為原料製作有機高分子膜，並在加熱處理後使其碳化而製造。

碳膜模組係維持在 70°C，供給氣體之壓力係在未穿透氣體排出口設置背壓調整器，並設定於 0.45MPaG。

(a) 在氮氣 450sccm 中混合做為不純物之氫氣(14390ppb) / 氮氣 50sccm 後，將該混合氣體供給至碳膜模組，並測定穿透氣體之組成。

(b) 在氮氣 450sccm 中混合做為不純物之氫氣(12150ppb) / 氮氣 50sccm 後，將該混合氣體供給至碳膜模組，並測定穿透氣體之組成。

(c) 在氮氣 450sccm 中混合做為不純物之二氧化碳(9960ppb) / 氮氣 50sccm 後，將該混合氣體供給至碳膜模組，並測定穿透氣體之組成。

(d) 在氮氣 450sccm 中混合做為不純物之甲烷(12230ppb) / 氮氣 50sccm 後，將該混合氣體供給至碳膜模組，並測定穿透氣體之組成。

體積濃度測定係使用具備脈衝放電型偵測器之氣相層析儀(GC-PDD)。測定結果如表 2 所示。

[表 2]

	不純物氣體成分	供給氣體		穿透氣體	
		流量 (sccm)	濃度 (ppb)	流量 (sccm)	濃度 (ppb)
(a)	氫氣	500	1439	162	211
(b)	氮氣	500	1215	183	<3
(c)	二氧化碳	500	996	182	114
(d)	甲烷	500	1223	175	<6

由表 2 得知，穿透之氣體流量在(a)至(d)任一情形皆為 160 至 180sccm 左右，不純物氣體之體積濃度，若為氫氣則可減低至 1/7、若為氮氣則可減低至 1/405 以下、若為二氧化碳則可減低至 1/9、若為甲烷則可減低至 1/204 以下。

(實施例 3)含有低濃度不純物之氣體之精製

在實施例 3 中，使用記載於第 1 圖之碳膜模組，進行含有低濃度不純物之氣體之精製。碳膜模組之規格係如同下述。中空纖維狀碳膜管外徑：0.20mm，中空纖維狀碳膜管長度：120mm，中空纖維狀碳膜管支數：100 支，中空纖維狀碳膜管總表面積：76.9cm²。中空纖維狀碳膜係藉由以聚苯醚(PPO)做為原料製作有機高分子膜，並在加熱處理後使其碳化而製造。

碳膜模組係維持在 30°C，供給氣體之壓力係在未穿透氣體排出口設置背壓調整器，並設定於 0.45MPaG。

在氫氣 1800sccm 中混合做為不純物之氫氣 (9550ppb)、氮氣(9700ppb)、甲烷(9200ppb)、一氧化碳 (9380ppb) / 氫氣 200sccm 後，將該混合氣體供給至碳膜模組，並測定穿透氣體之組成。

體積濃度測定係使用具備脈衝放電型偵測器之氣相層析儀(GC-PDD)。測定結果如表 3 所示。

[表 3]

	不純物氣體成分	供給氣體		穿透氣體	
		流量 (sccm)	濃度 (ppb)	流量 (sccm)	濃度 (ppb)
(a)	氫氣	2000	955	450	22
(b)	氮氣		970		<3
(c)	甲烷		920		<6
(d)	一氧化碳		938		2.5

由表 3 得知，穿透之氣體流量為 450sccm 左右，不純物氣體之體積濃度，即使得多成分混合氣體之情形，若為氫氣則可減低至 1/43、若為氮氣則可減低至 1/323 以下、若為甲烷則可減低至 1/153 以下、若為一氧化碳則可減低至 1/375。

(比較例 1) 藉由有機高分子膜進行含有低濃度不純物之氣體之精製

在比較例 1 中，使用有機高分子膜模組，進行含有低濃度不純物之氣體之精製。此有機高分子膜模組，除了使

用有機高分子膜取代碳膜以外，其餘與記載於第 1 圖之碳膜模組同型。有機高分子膜模組之規格係如同下述。中空纖維狀有機高分子膜管外徑：0.41mm，中空纖維狀有機高分子膜管長度：138mm，中空纖維狀有機高分子膜管支數：10 支，中空纖維狀有機高分子膜管總表面積：17.5cm²。中空纖維狀有機高分子膜係以聚醯亞胺(芳香族聚醯亞胺)做為原料製造。

有機高分子膜模組係維持在 30°C，供給氣體之壓力係在未穿透氣體排出口設置背壓調整器，並設定於 0.45MPaG。

在將氨氣中混合有不純物之氣體供給至碳膜模組前，僅供給氨氣數小時之結果，中空纖維狀有機高分子膜脆化，而無法維持中空纖維狀態。此點可能是因做為此中空纖維狀有機高分子膜原料之聚醯亞胺會因氨氣而變質之故。然而，如先前之實施例 1 所示，若為將此中空纖維狀有機高分子膜碳化而成之中空纖維狀碳膜，則不會因氨氣等反應性氣體而變質。

(比較例 2) 藉由有機高分子膜進行含有低濃度不純物之氣體之精製

在比較例 2 中，使用有機高分子膜模組，進行含有低濃度不純物之氣體之精製。此有機高分子膜模組，除了使用有機高分子膜取代碳膜以外，其餘與記載於第 1 圖之碳膜模組同型。有機高分子膜模組之規格係如同下述。中空纖維狀有機高分子膜管外徑：0.20mm，中空纖維狀有機高分子膜管長度：138mm，中空纖維狀有機高分子膜管支數：

30 支，中空纖維狀有機高分子膜管總表面積：26.0cm²。中空纖維狀有機高分子膜係以多晶矽(polysilicon)做為原料製造。

有機高分子膜模組係維持在 30°C，供給氣體之壓力係在未穿透氣體排出口設置背壓調整器，並設定於 0.45MPaG。

在氫氣 1800sccm 中混合做為不純物之氫氣 (9620ppb)、氮氣 (9820ppb)、甲烷 (9770ppb)、一氧化碳 (9470ppb) / 氮氣 200sccm 後，將該混合氣體供給至有機高分子膜模組，並測定穿透氣體之組成。

體積濃度測定係使用具備脈衝放電型偵測器之氣相層析儀(GC-PDD)。測定結果如表 4 所示。

[表 4]

	不純物氣體成分	供給氣體		穿透氣體	
		流量 (sccm)	濃度 (ppb)	流量 (sccm)	濃度 (ppb)
(a)	氫氣	2000	962	14	365
(b)	氮氣		982		202
(c)	甲烷		977		469
(d)	一氧化碳		947		240

由表 4 得知，穿透之氣體流量為 14sccm 左右，不純物氣體之體積濃度，即使得多成分混合氣體之情形，若為氫氣則可減低至 1/3、若為氮氣則可減低至 1/5、若為甲烷則可減低至 1/2、若為一氧化碳則可減低至 1/4。與先前

碳膜之結果相比，穿透流量、精製能力皆不良。以多晶矽做為原料之所謂多晶矽膜係具有溶解擴散作用(solution diffusion action)之一般有機高分子膜，但與具有分子篩作用之碳膜相比，分離性能不良，因此點而不適於本用途。(產業上之可利用性)

本發明可使用於將使用後之氣體予以回收並再次做為超高純度之半導體材料氣體利用的回收裝置、製造或填充超高純度之半導體材料氣體的裝置或設備。

【圖式簡單說明】

第1圖係表示本發明中碳膜模組之一例之示意剖面圖。

第2圖係第1圖所示碳膜模組中之A-A'剖面圖。

第3圖係表示當本發明中之吹掃氣體供給口設置於碳膜模組一端面時之碳膜模組之一例之示意剖面圖。

第4圖係表示當本發明中之吹掃氣體供給口設置於碳膜模組周面時之碳膜模組之一例之示意剖面圖。

【主要元件符號說明】

1	碳膜模組	2	碳膜組件
2a	中空纖維狀碳膜	3	氣體供給口
4	穿透氣體排出口	5	未穿透氣體排出口
6	密閉容器	7	樹脂壁
8	吹掃氣體供給口	9, 11	第1空間
10, 12	第2空間	13	第3空間

七、申請專利範圍：

1. 一種氣體精製方法，係具有：

使用具有分子篩作用之碳膜，將選自氫化物氣體、鹵化氫氣體、及鹵素氣體所成群組中之至少 1 種精製對象氣體與不純物進行精製分離之步驟，以及

將穿透前述碳膜之前述不純物以吹掃氣體吹掃之步驟之氣體精製方法，

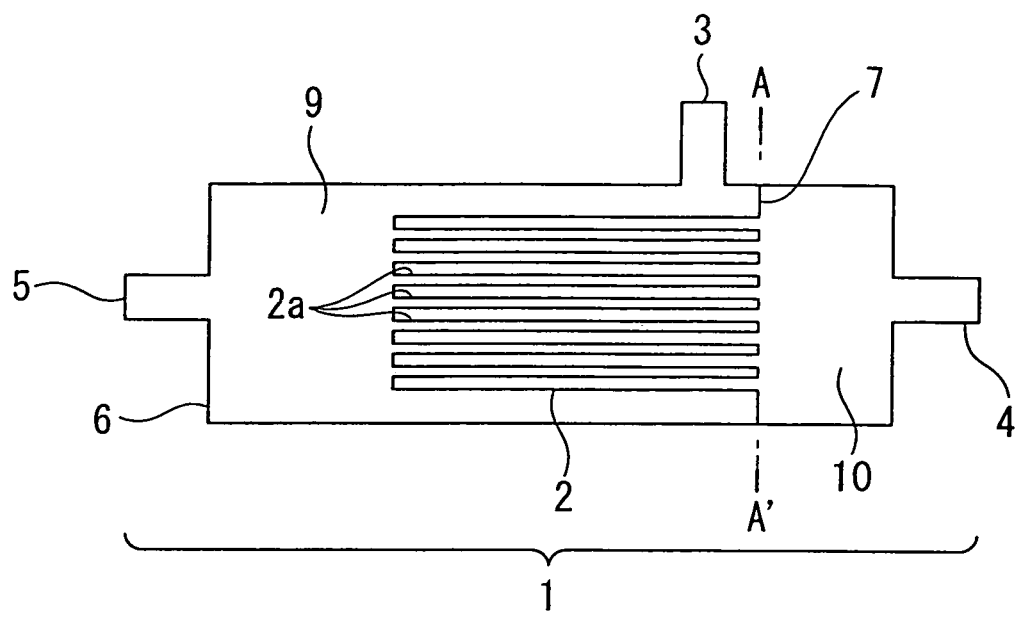
其中，

前述精製對象氣體含有 10ppm 以下之不純物，

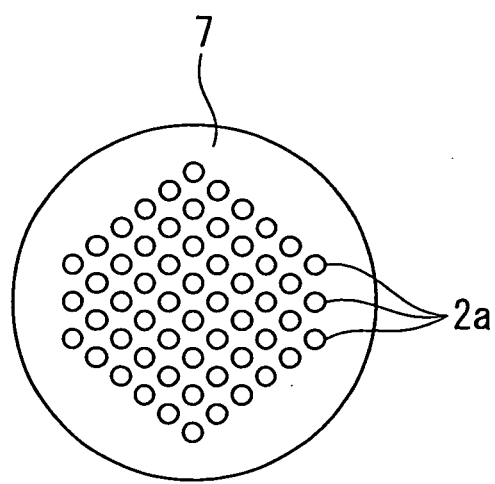
前述不純物的分子徑比前述精製對象氣體的分子徑小。

2. 如申請專利範圍第 1 項之氣體精製方法，其中，前述碳膜係中空纖維狀或管狀者。

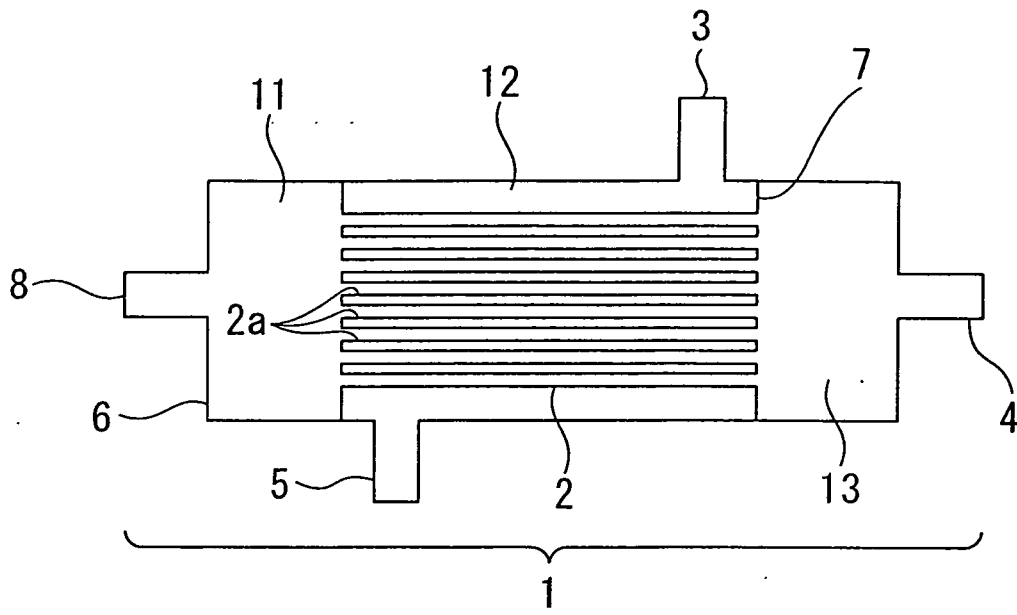
八、圖式：



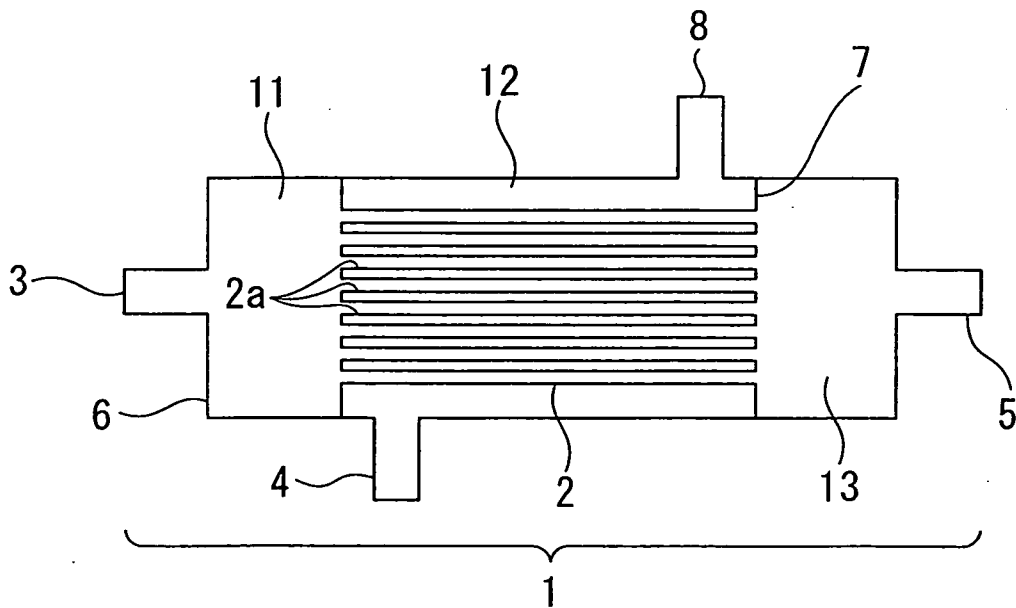
第 1 圖



第 2 圖



第 3 圖



第 4 圖