



(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 I554328 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 10 月 21 日

(21)申請案號：102110011

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 03 月 21 日

(51)Int. Cl. : B01D71/36 (2006.01)

C07C29/76 (2006.01)

C07C31/10 (2006.01)

(30)優先權：2012/05/01 美國

61/640,869

(71)申請人：恩特格林斯公司 (美國) ENTEGRIS, INC. (US)

美國

(72)發明人：李 沙克沙塔 LY, SAKSATHA (US)；蔡偉明 CHOI, WAI MING (US)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

(56)參考文獻：

US 6103092

US 7799452B2

審查人員：謝緯杰

申請專利範圍項數：16 項 圖式數：5 共 27 頁

(54)名稱

有機溶劑純化器及其使用方法

ORGANIC SOLVENT PURIFIER AND METHOD OF USING

(57)摘要

本發明揭示一種用於自有機溶劑移除金屬(諸如鉻)之純化器。該純化器包含外殼，該外殼具有流體入口及與該流體入口流體連通的流體出口；安置於該外殼內在該流體入口下游的離子交換樹脂體積；及在該離子交換樹脂體積下游的過濾部件，該過濾部件包含至少一個具有實質上中性表面之微孔膜及在該至少一個微孔膜下游的微孔聚四氟乙烯膜。本發明亦揭示一種使用本發明純化器自有機溶劑移除金屬(包括鉻)之方法。

A purifier for removing metal, such as chromium, from an organic solvent is disclosed. The purifier comprises a housing having a fluid inlet and a fluid outlet in fluid communication with the fluid inlet; a volume of ion-exchange resin disposed within the housing downstream of the fluid inlet; and a filtration member downstream of the volume of ion-exchange resin, the filtration member comprising at least one microporous membrane having a substantially neutral surface and a microporous polytetrafluoroethylene membrane downstream of the at least one microporous membrane. A method for removing metal, including chromium, from an organic solvent using a purifier of the invention is also disclosed.

指定代表圖：

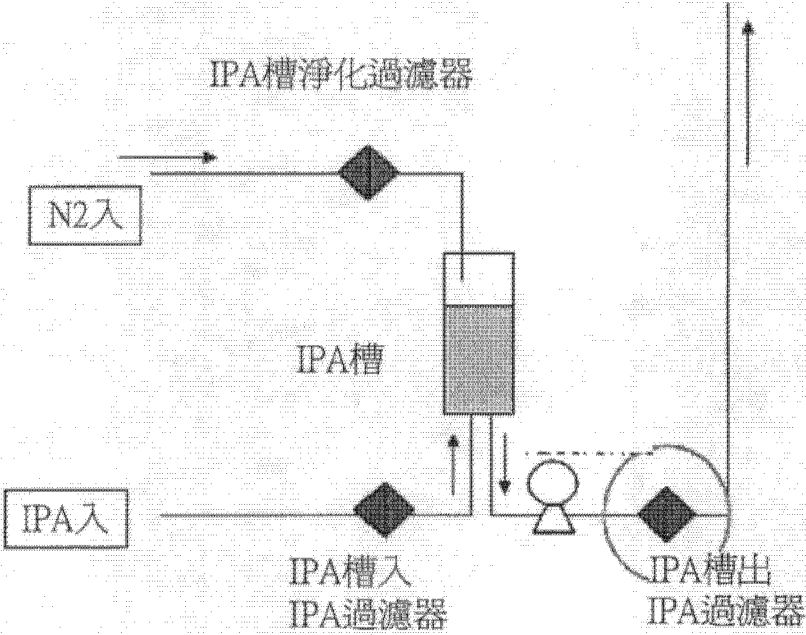
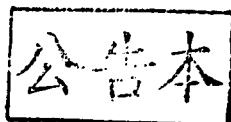


圖1



105年3月3日修正
劃線頁(本)

105年3月3日修正替換頁

發明摘要

※ 申請案號：102110011

※ 申請日：102.3.21

※IPC 分類：

B01D 71/36 (2006.01)
C07C 31/10

【發明名稱】(中文/英文)

有機溶劑純化器及其使用方法

ORGANIC SOLVENT PURIFIER AND METHOD OF USING

【中文】

本發明揭示一種用於自有機溶劑移除金屬（諸如鉻）之純化器。該純化器包含外殼，該外殼具有流體入口及與該流體入口流體連通的流體出口；安置於該外殼內在該流體入口下游的離子交換樹脂體積；及在該離子交換樹脂體積下游的過濾部件，該過濾部件包含至少一個具有實質上中性表面之微孔膜及在該至少一個微孔膜下游的微孔聚四氟乙烯膜。本發明亦揭示一種使用本發明純化器自有機溶劑移除金屬（包括鉻）之方法。

【英文】

A purifier for removing metal, such as chromium, from an organic solvent is disclosed. The purifier comprises a housing having a fluid inlet and a fluid outlet in fluid communication with the fluid inlet; a volume of ion-exchange resin disposed within the housing downstream of the fluid inlet; and a filtration member downstream of the volume of ion-exchange resin, the filtration member comprising at least one microporous membrane having a substantially neutral surface and a microporous polytetrafluoroethylene membrane downstream of the at least one microporous membrane. A method for removing metal, including chromium, from an organic solvent using a purifier of the invention is also disclosed.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

有機溶劑純化器及其使用方法

ORGANIC SOLVENT PURIFIER AND METHOD OF USING

【相關申請案】

【0001】 本申請案主張 2012 年 5 月 1 日申請之美國臨時申請案第 61/640,869 號的權益。上述申請案之全部教示以引用的方式併入本文中。

【技術領域】

【0002】 本發明係關於用於單程自有機溶劑(例如異丙醇)移除金屬(且詳言之鉻)的使用點純化器。本發明純化器提供用於晶圓噴霧加工工具之較高純度之異丙醇，藉此改善半導體裝置效能及整體加工產量。

【先前技術】

背景

【0003】 目前之沾濕台及噴霧處理機需要若干步驟自晶圓移除光阻。標準濕式清洗台組態包括幾個異丙醇(IPA)沖洗步驟，但最終沖洗步驟(通常稱為 IPA 乾燥步驟)為關鍵步驟。在成批應用中，藉由潔淨、蒸餾 IPA 之薄膜提供最終沖洗，該薄膜由位於 IPA 液體上方之蒸汽冷凝於晶圓表面上。在單晶圓應用中，IPA 可以液體形式直接噴灑至晶圓上。此 IPA 溶劑之薄膜製備用於最終乾燥之晶圓。

【0004】 隨著晶圓上的幾何形狀日益變小，IPA 乾燥步驟變得更關鍵。IPA 沖洗正在推行關鍵設計，其僅降低極小節距(線間距)對晶圓之破壞，尤其對金屬污染極關鍵且不能容忍的閘極程度之應用。因此，IPA 純度起較大作用，且確保沒有雜質從 IPA 轉移至晶圓變得極其重要。

【0005】 使用以 IPA 清潔之表面改質之標準微孔膜的小容量版本 IPA 純化器已知用於低溫及高溫應用，但離子交換能力極低。若出現嚴重金屬尖峰，則此過濾器將難以具有足夠容量。

【0006】 半導體製造商購買極乾淨的 IPA，但接著將其經不鏽鋼管線轉移通過加工（fab）及工具。此可使 IPA 自不鏽鋼獲得鐵、鎳及其他痕量金屬，除非移除，否則該等金屬將在噴灑施用期間沈積於晶圓上。因為此等金屬以痕量存在，所以難以量測液流中之污染量；而是通常藉由 TXRF 掃描以晶圓上之金屬污染形式測定污染物之量，此時其已對閘極以及產量效能產生不良影響。

【0007】 一些微孔過濾器已經離子交換材料改質且用於自去離子（DI）水移除金屬污染物。此等過濾器顯示金屬之高度移除而不對任一種金屬具有選擇性。此技術因為一些磺酸官能基可能由於離子交換（IEC）媒劑之降解作用而隨時間分解且流出而受限。此分解亦已在丸粒媒劑中觀測到，其使非揮發性殘餘物（NVR）及磺酸離子在媒劑下游流出。流出殘餘物接著可沈積於晶圓上，此對半導體製造商或最終用戶可能成問題。

【0008】 2007 年 2 月 6 日頒予 Bortnik 之美國專利第 7,172,694 號揭示適於過濾渦輪機械中之流體流量的過濾器組件。過濾器組件包括圓柱形外殼及安置於該外殼內的過濾器元件。該外殼適於與渦輪機流體連接。過濾器元件用於過濾通過渦輪機之流體。過濾器元件包括界定穿過過濾器元件之中央核心元件流槽之流體可滲透核心元件，安置於核心元件周圍且適於自通過過濾器元件之流體移除無機及有機酸的流體可滲透離子交換樹脂層，及安置於離子交換樹脂層及核心元件周圍的摺疊過濾介質。在另一具體實例中，過濾器元件具有安置於核心元件周圍的摺疊過濾介質，及安置於核心元件及摺疊過濾介質周圍的流體可滲透離子交換樹脂層。

【0009】 持續需要提供用於晶圓噴霧加工工具之較高純度溶劑且藉

此提供較佳半導體裝置效能及加工產量的使用點醇純化器。

【發明內容】

【0010】 在一個具體實例中，純化器包含一種外殼，其具有流體入口及與流體入口流體連通之流體出口。離子交換樹脂體積安置於外殼內在流體入口的下游。過濾部件安置於離子交換樹脂體積下游且包含至少一個微孔膜，其具有實質上中性表面以及在至少一個微孔膜下游的聚四氟乙烯（PTFE）膜。

【0011】 在另一具體實例中，純化器包含一種圓柱形外殼，其具有縱軸、流體入口及與流體入口流體連通之流體出口。離子交換樹脂體積安置於圓柱形外殼內在流體入口的下游。離子交換樹脂適於自有機溶劑移除金屬物質。摺疊過濾部件同心安置於圓柱形外殼內的縱軸周圍且在離子交換樹脂體積下游。摺疊過濾部件包含至少一個具有實質上中性表面且適於自有機溶劑移除鉻的微孔膜，及在至少一個微孔膜下游的微孔 PTFE 膜。

【0012】 本發明之另一具體實例為一種用於自有機溶劑移除金屬（諸如鉻）之純化器。純化器包含圓柱形外殼，該外殼具有縱軸、流體入口及與流體入口流體連通的流體出口；安置於圓柱形外殼內在流體入口下游的離子交換樹脂體積，該離子交換樹脂適於自有機溶劑移除金屬物質；及同心安置於圓柱形外殼內的縱軸周圍且在離子交換樹脂體積下游的摺疊過濾部件。摺疊過濾膜包含至少三個微孔膜，各自具有實質上中性表面；及在至少三個微孔膜下游的微孔聚四氟乙烯離子交換膜，其中各微孔膜經醯胺改質且具有比微孔聚四氟乙烯離子交換膜之孔徑級別大的孔徑級別；且微孔聚四氟乙烯離子交換膜具有經磺酸改質之表面及約 1 奈米至約 25 奈米之孔徑級別。至少三個微孔膜中之每一者可為微孔聚四氟乙烯膜。

【0013】 除了能夠自有機溶劑移除鉻之外，一般在單程中，本發明之純化器亦可移除有機溶劑中之其他痕量金屬及減少非揮發性殘餘物。因

此，本發明之另一具體實例為一種自有機溶劑移除金屬之方法，該方法包含使有機溶劑之流通過本文所述之純化器，藉此自有機溶劑移除金屬，諸如鉻。

【0014】 在至少一個具有實質上中性表面之微孔膜下游包含微孔 PTFE 膜之過濾部件的益處為捕捉自至少一個微孔膜流出(shed)或通過其的任何粒子及離子，且由本文實施例 2 中所述之純化器加以說明，其可用於單程自含有 1.5 ppb 鉻之 IPA 溶液移除約 85%以上鉻(參看本文之實施例 2)。

【0015】 當結合以下描述及隨附圖式考慮時，將更佳瞭解及理解本發明之此等及其他態樣。雖然指示本發明之各種具體實例及其許多特定詳情，但下列描述係以說明而非限制方式給出。可在本發明之範疇內進行許多替代、修改、添加或重排，且本發明包括所有該等替代、修改、添加或重排。

【圖式簡單說明】

【0016】 包括隨附且形成本發明部分之圖式以描述本發明之某些態樣。參看圖式中說明的例示性（且因此非限制性）具體實例將更容易顯而易見本發明以及本發明提供之組件及操作系統的較清晰印象，其中相同元件符號指相同組件。圖式中說明之特徵不必按比例繪製。

【0017】 圖 1 顯示 IPA 乾燥法中 IPA 過濾器之例示性組態。

【0018】 圖 2 為顯示流體流動路徑之例示性 IPA 純化器的橫截面圖。

【0019】 圖 3 為例示性 IPA 純化器的橫截面圖。

【0020】 圖 4 為鉻移除效率隨流動速率變化之曲線圖，且顯示塗覆有磺酸之 PRS-45 膜（購自 Tomoegawa 公司）以及 4 個塗覆有醯胺之 0.2 μm PTFE 膜的 IPA 之鉻移除效率。

【0021】 圖 5 為鉻移除效率隨流動速率變化之曲線圖，且顯示自本發明之例示性 IPA 純化器（本文實施例 2 中所述之 IPA 純化器）之 IPA 的鉻

移除效率。

【實施方式】

【0022】 雖然描述多種組成物及方法，但應理解本發明不限於所述特定分子、組成物、設計、方法或方案，因為其可能變化。亦應理解，在描述中使用之術語僅為了描述具體型式或具體實例之目的，且並不意欲限制將僅由隨附申請專利範圍限制的本發明之範疇。

【0023】 亦必須注意，除非上下文另外明確規定，否則如在本文中使
● 用且在隨附申請專利範圍中，單數形式「一」(「a」、「an」)及「該」(the)包括複數個提及物。因此，例如提及「丸粒」為提及一或多個丸粒以及熟習此項技術者已知的其等效物，等等。

● 【0024】 除非另外定義，否則本文所用之所有技術及科學術語具有與一般技術人員通常理解相同的含義。與本文所述者類似或等效之方法及材料可用於實施或測試本發明之具體實例。本文提及之所有公開案以全文引用的方式併入本文中。不應將本文中之任何內容解釋為承認本發明無權先於根據先前發明之此揭示內容。「視情況存在」或「視情況」意謂隨後所述事件或情況可能發生或可能不發生，且該描述包括事件發生之情形及其並未發生之情形。不論是否明確指示，本文中之所有數值均可由術語「約」修飾。術語「約」泛指熟習此項技術者視為與列舉值等效（亦即具有相同功能或結果）之數字範圍。在一些具體實例中，術語「約」係指所述值 $\pm 10\%$ ；在其他具體實例中，術語「約」係指所述值 $\pm 2\%$ 。雖然組成物及方法以「包含」多種組分或步驟（解釋為意指「包括（但不限於）」）之形式來描述，但組成物及方法亦可「基本上由」或「由」多種組分及步驟「組成」，該術語應解釋為限定基本上封閉或封閉成員組。

【0025】 本發明之一個具體實例為用於自有機溶劑移除金屬（諸如鉻）的純化器，其包含具有流體入口及與流體入口流體連通之流體出口的

外殼；安置於該外殼內在流體入口下游之離子交換樹脂體積；及在離子交換樹脂體積下游且包含至少一個具有實質上中性表面之微孔膜的過濾部件。在本發明之一些具體實例中，過濾部件另外包括在至少一個微孔膜下游的微孔聚四氟乙烯（PTFE）膜。

【0026】 本發明之純化器在使用點（POU）應用中可安裝於加工工具內。IPA 乾燥步驟之常見設置包括在加工工具或注入工具之 IPA 流體供應路徑中安裝純化器。舉例而言，如圖 1 中所示，本發明之純化器可安裝於 IPA 槽的出口及/或剛好位於噴頭或噴嘴梢（圖 1 中未示）之前的使用點處。本發明之純化器尤其適用於使用點應用，因為其可自單程通過純化器之溶劑流移除金屬（且特定言之鉻）污染物。

【0027】 本發明之純化器可用於自有機溶劑或有機溶劑混合物移除金屬，諸如鉻。有機溶劑包括醇（例如甲醇、乙醇、異丙醇、乳酸乙酯、乙二醇、丙二醇單甲醚、環己醇及其混合物）、極性非質子溶劑（例如乙腈、丙酮、二甲基甲醯胺、*N*-甲基-2-吡咯啉酮、丙二醇單甲醚乙酸酯及其混合物）、芳族溶劑（例如苯、聚芳醚及其混合物）以及非極性溶劑（例如六甲基二矽氮烷）。本發明之純化器可用於純化無水有機溶劑或含有一定重量百分比之水（例如小於或等於約 1 wt%，小於或等於約 0.25 wt%，小於或等於約 0.1 wt%）的有機溶劑。在本發明之一些具體實例中，有機溶劑為醇。特定言之，醇為異丙醇。

【0028】 有機溶劑通常經不鏽鋼管線轉移通過加工及工具。此轉移過程可能導致有機溶劑中有痕量鉻雜質（例如鉻鹽、鉻錯合物、鉻粒子）。因此，在一些具體實例中，純化器外殼為塑膠的。

【0029】 本發明之純化器適用於自有機溶劑（諸如異丙醇）移除鉻，包括鉻鹽及鉻錯合物。本發明具體實例中之純化器亦可移除其他金屬離子及錯合物，諸如（但不限於）含有鈉、鐵、鋁、鎳及其組合之離子及錯合

物。

【0030】 本發明純化器中之離子交換樹脂由粒子構成。粒子可為可擠出之熱塑性粒子，此為有利地，此係因為離子交換粒子之熱塑性視情況允許其結合於網狀物或其他支撐物。在一些具體實例中，離子交換粒子與支撐物的視情況結合允許將粒子更均勻包裝於外殼中且可消除所純化液體之通道。離子交換樹脂可為 NAFION®。

【0031】 離子交換粒子可為無孔的且應具有不會堵塞或減少經過下游過濾部件之流動的尺寸。此外，離子交換粒子應具有不會通過至少一個微孔膜下游之微孔 PTFE 膜的尺寸。該等粒子可為丸粒、珠粒、其組合或其類似物形式，其可具有小於約 2 mm 之尺寸。然而，視過濾部件中之膜的孔徑而定，亦可使用 2 mm 至 0.1 mm，或 0.5 mm 至 0.1 mm 範圍內的粒子。離子交換粒子可經研磨。較小粒子提供較高表面積及容量。本發明型式中流出離子交換樹脂的粒子在 0.05 μm 下小於每毫升 15 個粒子。在本發明之一些具體實例中，離子交換樹脂為約 15 目至約 40 目，約 15 目至約 30 目，或約 15 目至約 20 目。具有此等尺寸範圍內之粒子的離子交換樹脂宜減少或消除通過離子交換樹脂體積的流體。

【0032】 在本發明之一些具體實例中，純化器另外包含含有離子交換樹脂體積的離子交換樹脂容器。特定言之，離子交換樹脂容器可包含網狀材料（例如網狀網格）或玻璃料（例如多孔玻璃料）。在此具體實例中，粒子必須足夠大以藉由網狀材料或玻璃料滯留，或網狀材料或玻璃料中之孔隙必須足夠小以滯留粒子。網狀材料或玻璃料以及離子交換樹脂體積應為流體可滲透的。

【0033】 過濾部件安置於離子交換樹脂體積下游且包含至少一個具有實質上中性表面之微孔膜以及在至少一個微孔膜下游的微孔 PTFE 膜。在一些具體實例中，過濾部件安置於外殼內。在一些具體實例中，過濾部件

安置於外殼內且在流體出口上游。

【0034】 在一些具體實例中，過濾部件包含一個以上具有實質上中性表面之微孔膜。過濾部件可以包含兩個、至少兩個、三個、至少三個、四個、至少四個或五個具有實質上中性表面之微孔膜。

【0035】 過濾部件中之微孔膜的排列可以變化。舉例而言，在一些具體實例中，至少一個具有實質上中性表面之微孔膜以及微孔 PTFE 膜彼此相鄰安置。

【0036】 各微孔膜可獨立地為摺疊平片膜、中空纖維或平片膜。在本發明之一些具體實例中，至少一個具有實質上中性表面之微孔複合膜以及微孔 PTFE 膜各自為摺疊平片膜。

【0037】 微孔膜可以另外彼此結合。因此，在本發明之一些具體實例中，至少一個具有實質上中性表面之微孔膜以及微孔 PTFE 膜彼此結合。更特定言之，至少一個具有實質上中性表面之微孔膜以及微孔 PTFE 膜中每一者結合於至少一個具有實質上中性表面之微孔膜及/或微孔 PTFE 膜中至少一者。

【0038】 微孔膜或過濾部件之孔徑可由 IPA 起泡點或氫氟醚（HFE）起泡點特性化。在本發明之一些型式中，微孔膜或過濾部件可具有超過約 70 磅/平方吋（psi）之 IPA 起泡點。在本發明之一些型式中，微孔膜或過濾部件可具有由 70 psi 或 70 psi 以上，或 100 psi 或 100 psi 以上的 HFE 起泡點特性化的孔徑。微孔膜或過濾部件亦可由其移除 25 nm 粒子的能力特性化，且可稱為 15 nm 膜或 10 nm 膜。起泡點係指使用氣流孔隙計的平均 IPA 起泡點。在一些情形中，微孔膜起泡點係指 HFE-7200（獲自 3M™, St. Paul, MN）中量測之平均起泡點。HFE-7200 起泡點可藉由將 HFE-7200 量測之起泡點乘以 1.5 或約 1.5 轉化成 IPA 起泡點值。3M™ HFE-7200 為乙氧基-九氟丁烷且在 25°C 下具有 13.6 mN/m 之報導表面張力。

【0039】 對於描述及申請專利範圍而言，術語「微孔膜」將用於包括亦可由諸如超多孔膜、奈米孔膜及微孔膜的術語描述的多孔膜。此等微孔膜滯留進料流組分（滯留物），諸如（但不限於）凝膠、粒子、膠體、細胞及聚寡聚物，同時實質上小於孔隙之組分穿過孔隙至滲透蒸汽中。藉由微孔膜滯留進料流中之組分可取決於操作條件，例如面速度及界面活性劑之使用、pH 值及其組合，且可視相對於微孔膜孔隙之尺寸、結構及分佈的粒子之尺寸及結構（硬粒子或凝膠）而定。

【0040】 在本發明之一些具體實例中，微孔 PTFE 膜為微孔 PTFE 離子交換膜，諸如疏水微孔膜（phobic microporous membrane），例如 QC（QUICK CHANGE®, Entegris 公司），包括 Q-1500 及 Q-3000。微孔 PTFE 離子交換膜及其製造方法揭示於 Moya 之美國專利第 6,179,132 號及國際公開案第 WO 2010/117845 號中，其教示以全文引用的方式併入本文中。在本發明之一些具體實例中，微孔 PTFE 膜藉由起泡點之孔徑級別為約 1 奈米至約 100 奈米，約 1 奈米至約 50 奈米，或約 1 奈米至約 25 奈米。在一些具體實例中，微孔 PTFE 離子交換膜之表面經磺酸改質。磺酸改質之膜及其製造方法揭示於例如國際公開案第 WO 2010/117845 號中，其教示以全文引用的方式併入本文中。

【0041】 在一些具體實例中，微孔 PTFE 離子交換膜在約 1 至約 7 的 pH 值下具有約 60 奈莫耳/平方公分至約 80 奈莫耳/平方公分之離子交換能力（IEC）及/或約-20 毫伏至約-30 毫伏之動電勢（zeta potential）。

【0042】 具有實質上中性表面之微孔膜及其製造方法揭示於 Steuck 之美國專利第 4,618,533 號及國際公開案第 WO 01/51170 號中，其內容以全文引用的方式併入本文中。在本發明之一些具體實例中，具有實質上中性表面之微孔膜適於自有機溶劑（例如 IPA）移除鉻（例如鉻鹽、鉻錯合物）。在本發明之一些具體實例中，具有實質上中性表面之微孔膜為具有實質上

中性表面，例如以醯胺基或包含醯胺基之聚合物改質之表面的微孔 PTFE 膜。醯胺改質之膜及其製造方法揭示於例如國際公開案第 WO 01/51170 號中，其內容以全文引用的方式併入本文中。在本發明之一些具體實例中，以醯胺基改質之膜表面亦有利地減少有機溶劑中非揮發性殘餘物的量。

【0043】 實質上中性表面或帶弱電之表面為靜電勢等於或接近 0 mV 的表面。靜電勢與動電勢成比例。可藉由適當選擇膜材料或藉由對膜進行表面改質形成實質上中性表面。實質上中性表面或帶弱電荷之表面可有利地藉由非篩分滯留機制滯留粒子，例如鉻粒子。出乎意料地，具有實質上中性表面之微孔膜可用於自異丙醇移除鉻。

【0044】 非篩分滯留包括諸如截留、擴散及吸附的滯留機制，其自液流移除粒子而不涉及過濾器或微孔膜之壓力降或起泡點。膜表面的粒子吸附可由例如分子間凡得瓦爾力 (Van der Waals) 及靜電力介導。當行進穿過曲折膜之粒子不能足夠快地改變方向以避免與膜接觸時發生截留。粒子輸送是由於主要為小粒子之無規則或布朗運動 (Brownian motion) 引起之擴散，其造成粒子與過濾介質一定機率碰撞。當粒子與過濾器或膜之間不存在斥力時，非篩分滯留機制可為有效的。

【0045】 典型地，具有實質上中性表面之微孔膜的孔徑級別大於微孔 PTFE 膜的孔徑級別。具有實質上中性表面之微孔膜的粒徑級別可小於或等於約 10 μm ，小於或等於約 5 μm ，小於或等於約 1 μm ，或小於或等於約 0.5 μm 。在一些具體實例中，具有實質上中性表面之微孔膜的粒徑級別可小於或等於約 0.2 μm ，或小於或等於約 0.1 μm 。

【0046】 純化器可另外包括在離子交換樹脂體積下游及過濾部件上游的液體分配器。典型地，液體分配器、離子交換樹脂及過濾部件各自安置於純化器之外殼內。在一些具體實例中，液體分配器自離子交換樹脂收集液流且將其向外分佈於圓柱形外殼邊緣的周圍。如圖 2 及圖 3 中所說明，

例示性液體分配器 11 自離子交換樹脂 9 收集液流且將其向外分佈於圓柱形主體部分 2 邊緣的周圍。

【0047】 圖 2 及圖 3 描繪本發明之例示性純化器。圖 2 及圖 3 中描繪之純化器包含外殼 1。外殼 1 包括圓柱形部分 2、第一外殼端帽 3 及第二外殼端帽 4。在圖 2 及圖 3 中描繪之純化器中，圓柱形主體部分 2 結合於第一及第二外殼端帽 3 及 4。圖 2 及圖 3 中描繪之外殼端帽 3 及 4 包括加工流體或液體入口 5、汲極 6、經純化加工流體或液體出口 7 及通氣孔 8。如圖 2 中之流動箭頭所指示，入口 5 及出口 6 流體連通。

【0048】 離子交換樹脂體積 9 包含於圖 2 及圖 3 之純化器中之外殼 1 中的離子交換樹脂容器 10 中。離子交換樹脂容器 10 包括底部部分 10a，其在圖 2 及圖 3 中描繪之純化器中結合於第一外殼端帽 3。離子交換樹脂容器 10 亦包括頂部部分 10b，其在圖 2 及圖 3 中描繪之純化器中結合於視情況存在之液體分配器 11。離子交換樹脂容器 10 亦包括圓柱形主體部分 10c。離子交換樹脂 9 在入口 5 下游且在視情況存在之液體分配器 11 的上游。在本發明之一些具體實例中，頂部部分 10b 及底部部分 10a 各自包括用於使離子交換樹脂 9 滯留於離子交換樹脂容器 10 中之玻璃料。在本發明之其他具體實例中，離子交換樹脂 9 可由網袋滯留於離子交換樹脂容器 10 中。

【0049】 在圖 2 及圖 3 中描繪之純化器中，過濾芯子 12 在視情況存在之液體分配器 11 的下游。過濾芯子 12 包括第一過濾芯子端帽 13，其在圖 2 及圖 3 中描繪之純化器中結合於第二外殼端帽 4。過濾芯子 12 包括第二過濾芯子端帽 14，其在圖 2 及圖 3 中描繪之純化器中結合於視情況存在之液體分配器 11。在圖 2 及圖 3 中描繪之純化器中，過濾芯子 12 安放第一過濾部件 15 及在第一過濾部件 15 下游之第二過濾部件 16。

【0050】 操作時，圖 2 及圖 3 中描繪之純化器可插入至饋入加工工具（諸如噴霧處理器）的液體供應路徑中。入口 5 可連接於流體供應件（諸如

槽，圖中未示)，且出口 6 可連接於將流體饋入工具中之處理室的組件（諸如管）。流體經入口 5 進入純化器，流經離子交換樹脂容器 10 中所含之離子交換樹脂 9，且進入視情況存在之液體分配器 11。在圖 2 及圖 3 中描繪之純化器中，視情況存在之液體分配器 11 自離子交換樹脂 9 收集液流且將其向外分配於圓柱形外殼 1 邊緣的周圍。流體接著進入過濾芯子 12 且通過第一過濾膜 15，接著第二過濾膜 16，隨後經出口 7 流出純化器。

【0051】 在圖式中，同樣的元件由同樣的元件符號指示。儘管圖 2 及圖 3 描繪本發明例示性純化器之特定組態，但其他純化器組態亦可能。舉例而言，視情況存在之液體分配器 11 可使液流沿外殼 1 之縱軸在中心定向，使得流體以與圖 2 中描繪相反之順序橫穿過濾器（亦即第二過濾膜 16，接著第一過濾膜 15）。熟習此項技術者已知其他可能修改。

【0052】 本發明之另一具體實例為用於自有機溶劑移除金屬（諸如鉻）之純化器，其包含圓柱形外殼，該外殼具有縱軸、流體入口及與流體入口流體連通之流體出口。離子交換樹脂體積安置於圓柱形外殼內流體入口之下游，且離子交換樹脂適於自有機溶劑移除金屬物質。摺疊過濾部件同心安置於圓柱形外殼內的縱軸周圍且在離子交換樹脂體積下游。摺疊過濾部件包含至少一個具有實質上中性表面且適於自有機溶劑移除鉻之微孔膜，以及在至少一個微孔膜下游的微孔聚四氟乙烯膜。

【0053】 用於自有機溶劑移除金屬（諸如鉻）之純化器的另一具體實例包含圓柱形外殼，該外殼具有縱軸、流體入口及與流體入口流體連通的流體出口；安置於圓柱形外殼內在流體入口下游的離子交換樹脂體積，該離子交換樹脂適於自有機溶劑移除金屬物質；及同心安置於圓柱形外殼內之縱軸的周圍且在離子交換樹脂體積下游的摺疊過濾部件。摺疊過濾部件包含至少三個微孔膜，各自具有實質上中性表面；及在至少三個微孔膜下游之微孔聚四氟乙烯離子交換膜，其中各微孔膜以醃胺改質且具有比微孔

聚四氟乙烯離子交換膜之孔徑級別大的孔徑級別；且微孔聚四氟乙烯離子交換膜具有以磺酸改質之表面以及約 1 奈米至約 25 奈米之孔徑級別。至少三個微孔膜中之每一者可為微孔聚四氟乙烯膜。

【0054】 本發明亦涵蓋使用本發明純化器之方法。因此，本發明之一個具體實例為使用本發明之純化器自有機溶劑移除金屬（諸如鉻）之方法。該方法包含使有機溶劑之流通過本發明之純化器，藉此自有機溶劑移除金屬。特定言之，該方法包含使有機溶劑之流通過本發明之純化器一次，以自有機溶劑移除金屬（包括鉻）。

【0055】 在一些具體實例中，純化器自有機溶劑移除鉻，且如在實施例 2 之測試條件下可確定，在約 20 mL/min 之流動速率下，鉻移除大於約 70%，或大於約 75%。特定言之，如在實施例 2 之測試條件下可確定，在約 10 mL/min 之流動速率下，鉻移除大於約 80%或大於約 85%。

【0056】 在本發明之一些具體實例中，純化器之壓力降為約 0.1 kgf/cm（公斤力/公分）至約 0.3 kgf/cm。

實施例

實施例 1.離子交換膜及實質上中性膜自異丙醇移除鉻之能力的評價。

【0057】 以磺酸官能基塗覆且在約 1 至約 7 之間之 pH 值下具有在約 60 奈莫耳/平分公分和約 80 奈莫耳/平分公分之間之 IEC 以及約-20 毫伏至約-30 毫伏之動電勢之微孔 PTFE 離子交換膜（磺酸改質之 PRS-45，孔徑為約 20 微米之非編織 PTFE 膜）（獲自 Tomoegawa 公司）及包括 4 個以醯胺官能基塗覆的 0.2 μ m PTFE 膜之取樣管，（GUARDIAN® DEV，獲自 Entegris 公司）以具有 15 ppb 鉻之異丙醇溶液（來自硝酸鉻於硝酸中之儲備溶液）在多種流動速率下挑戰。各膜之直徑為 47 mm。在各流動速率下繼續挑戰約 20 分鐘。接著藉由感應耦合之電漿質譜法（ICPMS）量測滲透流中之鉻濃度，且計算鉻移除效率。

【0058】 圖 4 為以磺酸官能基塗覆之磺酸改質之 PRS-45 膜以及 4 個塗覆有醯胺之 $0.2\ \mu\text{m}$ PTFE 膜的 IPA 之鉻移除效率隨流動速率變化的曲線圖。圖 4 顯示 GUARDIAN® DEV 膜極有效自挑戰溶液移除鉻，在約 $8\ \text{mL/min}$ 之流動速率下移除超過約 75% 鉻，而磺酸改質之 PRS-45 膜對自異丙醇移除鉻無效，在所有測試流動速率下移除不到 5% 鉻。

實施例 2. 使用本發明之例示性純化器自 IPA 移除鉻。

【0059】 建構例示性純化器且評價其自含有 $1.5\ \text{ppb}$ 鉻之 IPA 溶液移除鉻的能力。使 $8\ \text{g}$ 碾磨成 16 目之離子交換樹脂丸粒進入直徑為 $47\ \text{mm}$ 之圓柱形外殼中。亦安置於外殼內離子交換樹脂下游的過濾部件包括三個塗覆有醯胺官能基之 $0.2\ \mu\text{m}$ PTFE 膜 (GUARDIAN® DEV, 獲自 Entegris 公司) 及在 GUARDIAN® DEV 膜下游的塗覆有磺酸官能基之 $15\ \text{nm}$ 微孔 PTFE 離子交換膜 (TORRENTO™, 獲自 Entegris 公司)。

【0060】 以具有 $1.5\ \text{ppb}$ 鉻 (來自硝酸鉻於硝酸中之儲備溶液) 之異丙醇溶液在多種流動速率下挑戰純化器。在各流動速率下繼續挑戰約 20 分鐘。接著藉由 ICPMS 量測滲透流中之鉻濃度，且計算移除效率。圖 5 為顯示純化器自 IPA 之鉻移除效率隨流動速率變化之曲線圖。圖 5 顯示在僅單程通過純化器就幾乎自異丙醇移除 90% 鉻內容物。

【0061】 雖然已根據一或多個具體實例展示及描述本發明，但其他熟習此項技術者應基於閱讀及理解本說明書及隨附圖式進行等效更改及修改。本發明包括所有該等修改及更改且僅由以下申請專利範圍之範疇限制。另外，雖然本發明之特定特徵或態樣僅根據若干具體實例之一者揭示，但該特徵或態樣可根據任何既定或特定應用所需及有利於任何既定或特定應用與其他具體實例之一或多個其他特徵或態樣組合。此外，就實施方式或申請專利範圍中使用術語「包括 (includes)」、「具有 (having)」、「具有 (has)」、「具 (with)」或其變體而言，該等術語欲以與術語「包含 (comprising)」

類似的方式為包括性的。術語「例示性」亦僅意指實施例，而非最佳的。亦應瞭解，出於簡明性及易於理解之目的，本文描繪之特徵、層及/或元件以特定尺寸及/或相對於彼此之位向說明，且實際尺寸及/或位向可能實質上與本文所說明的不同。雖然本發明已參照其特定具體實例進行相當詳細的描述，但其他型式亦可能。因此，隨附申請專利範圍之精神及範疇不應侷限於本說明書內所含之描述及型式。

【符號說明】

圖 2 中之元件符號

- (1) 外殼
- (2) 圓柱形主體部分
- (3) 第一外殼端帽
- (4) 第二外殼端帽
- (5) 加工流體或液體入口
- (6) 汲極
- (7) 經純化加工流體或液體出口
- (8) 通氣孔
- (9) 離子交換樹脂
- (10) 離子交換樹脂容器

圖 3 中之元件符號

- (1) 外殼
- (2) 圓柱形主體部分
- (3) 第一外殼端帽
- (4) 第二外殼端帽
- (5) 加工流體或液體入口
- (6) 汲極

- (7) 經純化加工流體或液體出口
- (8) 通氣孔
- (9) 離子交換樹脂
- (10) 離子交換樹脂容器
 - (10a) 離子交換樹脂容器之底部部分
 - (10b) 離子交換樹脂容器之頂部部分
 - (10c) 離子交換樹脂容器之圓柱形主體部分
- (11) 視情況存在之液體分配器
- (12) 過濾芯子
- (13) 第一過濾芯子端帽
- (14) 第二過濾芯子端帽
- (15) 第一過濾膜
- (16) 第二過濾膜

申請專利範圍

105 年 6 月 7 日修正頁(本)
劃線

1.一種用於自有機溶劑移除鉻之純化器，其包含：

外殼，該外殼具有流體入口及與該流體入口流體連通之流體出口；

安置於該外殼內、該流體入口下游之離子交換樹脂體積；及

安置於該離子交換樹脂體積下游的過濾部件，該過濾部件包含：

至少一個具有以醯胺改質的中性表面之微孔聚四氟乙烯膜，

以及在該至少一個經醯胺改質的微孔聚四氟乙烯膜下游的微孔聚四氟
乙烯離子交換膜，

其中該至少一個經醯胺改質的微孔聚四氟乙烯膜具有比該微孔聚四氟
乙烯離子交換膜之孔徑級別大的藉由異丙醇起泡點或氫氟醚起泡點之孔徑
級別且小於或等於 $10\ \mu\text{m}$ ，且該微孔聚四氟乙烯離子交換膜藉由異丙醇起
泡點或氫氟醚起泡點之孔徑級別為 1 奈米至 100 奈米。

2.一種用於自有機溶劑移除鉻之純化器，其包含：

圓柱形外殼，其具有縱軸、流體入口及與該流體入口流體連通之流體
出口；

安置於該圓柱形外殼內、該流體入口下游的離子交換樹脂體積，該離
子交換樹脂適於自該有機溶劑移除鉻；及

同心安置於該圓柱形外殼內縱軸周圍且在該離子交換樹脂體積下游的
摺疊過濾部件，該摺疊過濾部件包含：

至少一個具有以醯胺改質的中性表面且適於自該有機溶劑移除鉻之微
孔聚四氟乙烯膜，以及在該至少一個經醯胺改質的微孔聚四氟乙烯膜下游
的微孔聚四氟乙烯離子交換膜，

其中該至少一個經醯胺改質的微孔聚四氟乙烯膜具有比微孔聚四氟乙烯離子交換膜之孔徑級別大的藉由異丙醇起泡點或氫氟醚起泡點之孔徑級別且小於或等於 $10\ \mu\text{m}$ ，且該微孔聚四氟乙烯離子交換膜藉由異丙醇起泡點或氫氟醚起泡點之孔徑級別為 1 奈米至 100 奈米。

3.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之純化器，其中該微孔聚四氟乙烯離子交換膜之表面經磺酸改質。

4.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之純化器，其中該微孔聚四氟乙烯離子交換膜的藉由起泡點之孔徑級別為 1 奈米至 50 奈米。

5.如申請專利範圍第 4 項之純化器，其中該微孔聚四氟乙烯離子交換膜的藉由起泡點之孔徑級別為 1 奈米至 25 奈米。

6.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之純化器，其中該至少一個經醯胺改質的微孔聚四氟乙烯膜及該微孔聚四氟乙烯離子交換膜在該過濾部件中彼此結合。

7.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之純化器，其中該至少一個經醯胺改質的微孔聚四氟乙烯膜及該微孔聚四氟乙烯離子交換膜在該過濾部件中彼此相鄰安置。

8.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之純化器，其中該至少一個經醯胺改質的微孔聚四氟乙烯膜及該微孔聚四氟乙烯離子交換膜各自摺疊。

9.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之純化器，其另外包含含有該離子交換樹脂體積的離子交換樹脂容器。

10.如申請專利範圍第 9 項之純化器，其中該離子交換樹脂容器包含網狀材料或玻璃料。

11.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之純化器，其另外包含在該離子交換樹脂體積下游且在該過濾部件上游之液體分配器。

12.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之純化器，其中該有機溶劑為醇。

13.如申請專利範圍第 12 項之純化器，其中該醇為異丙醇。

14.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之純化器，其中該過濾部件包含至少三個經醯胺改質的微孔聚四氟乙烯膜，各自具有中性表面，以及在該至少三個經醯胺改質的微孔膜下游的微孔聚四氟乙烯離子交換膜。

15.一種用於自有機溶劑移除鉻之純化器，其包含：

圓柱形外殼，該外殼具有縱軸、流體入口及與該流體入口流體連通之流體出口；

安置於該圓柱形外殼內、該流體入口下游的離子交換樹脂體積，該離子交換樹脂適於自該有機溶劑移除鉻；及

同心安置於該圓柱形外殼內的縱軸周圍且在該離子交換樹脂體積下游之摺疊過濾部件，該摺疊過濾部件包含：

至少三個微孔膜，各自具有中性表面；及

在該至少三個微孔膜下游之微孔聚四氟乙烯離子交換膜，

其中各微孔膜為經醯胺改質的微孔聚四氟乙烯膜且具有比微孔聚四氟乙烯離子交換膜之孔徑級別大的藉由異丙醇起泡點或氫氟醚起泡點之孔徑級別且小於或等於 10 μm ；且該微孔聚四氟乙烯離子交換膜具有以磺酸改質之表面及 1 奈米至 25 奈米之藉由異丙醇起泡點或氫氟醚起泡點之孔徑級別。

16.一種用於自有機溶劑移除鉻之方法，該方法包含使該有機溶劑之流

通過如申請專利範圍第 1 項至第 15 項中任一項之純化器。