

專利分析的技術推導價值

——以高純度化學材料製程專利探討為例



蔡坤旺*、劉有台**

壹、序 言

20世紀晚期，創新價值成為工業上的信仰，技術創新是工業發展的道路。同時，創新工業透過「專利分析」之作用得以瞭解競爭者外，亦可藉此掌握關鍵技術以及該技術的生命週期。所謂「專利分析」係針對特定之技術重要特徵或技術主題，採取系統化之方法進行專利檢索後之彙整、分析，產出具有關聯性資訊之分析方法。其乃將繁雜的專利文獻有系統地加以整理，並透過統計分析之方法製作便於閱讀與分析之圖及表¹。為節省研發的經費、時間及精準掌握技術標的的競爭力，企業欲切入有用的產業，通常會通過市場上流通的產品，並就該公司已擁有的專利技術，大量的檢索、分析，甚至製造圖表以明白該技術的生命週期，藉以了解該專利技術的技術手段、技術目的及功能效果。該方法的確是自主研發以外進入市場的選項。

為理解產業界運用技術推導的價值，本文以化學材料中硫酸的純化升級，以加強工業上的運用為探討的標的。亦即，以傳統的硫酸技術為例，探討其運用於新的領域，即電子級硫酸用於矽晶片等電子產品的清洗製程，並探討如何利用「專利分

DOI：10.3966/221845622020100043002

收稿日：2020年3月26日

* 法瑪國際專利法律事務所所長。

** 臺灣大學化學工程學系，膜過濾研究室研究員。

¹ <https://www.tipo.gov.tw/public/Attachment/57171717029.pdf>。

析」的工具強化產業競爭，藉以供產業上之參酌。

硫酸被稱為化學工業之母，工業上的生產始於1746年John Roebuck所使用的「鉛室法（lead chamber process）」²。為了滿足工業上的大量需求，由Peregrine Phillips於1831年申請了以接觸法生產硫酸的專利，以白金觸媒來轉換二氧化硫成三氧化硫，再以硫酸吸收三氧化硫來生產硫酸³。爾後觸媒經過多次演進，包括五氧化二釩及氧化鉍都是選項之一。時至今日接觸法仍為生產三氧化硫、硫酸及發煙硫酸的主流⁴。

隨著電子工業的快速發展，硫酸又廣泛使用於矽晶片的清洗、蝕刻，印刷電路板的腐蝕和電鍍製程等，由於殘留在基板及相關設備上的有機、無機及金屬污染物會對生產的品質與良率產生影響，因此硫酸的不純物含量必須在ppt量級、微粒子含量低及尺寸更管控到奈米等級，傳統方法製得的硫酸已無法滿足此需求，電子級硫酸便應運而生。電子級硫酸用於矽晶片等電子業的清洗製程已有30多年的歷史，其生產技術亦已非常成熟。

與工業級硫酸的後段生產流程類似，電子級硫酸現今多採用接觸法來生產。為三氧化硫溶於水的反應，全反應式為（ $SO_{3(g)} + H_2O_{(l)} \rightarrow H_2SO_{4(l)}$ ）。然而工業實務上，以三氧化硫直接與水反應生成硫酸是不可行的，乃因此反應太過劇烈釋出大量熱能，會形成硫酸蒸氣而非液態硫酸，反而阻礙吸收溶解的過程。此外，三氧化硫在硫酸中的溶解度也比水高，因此硫酸製造廠不會把三氧化硫直接溶於水，通常是用高濃度的硫酸吸收三氧化硫，再以超純水稀釋至所需的濃度，得到電子級硫酸成品。電子級硫酸製程及設備屬於方法的專利標的，早年為眾多廠商所競逐的焦點，本文除了藉以分析其專利權人、申請年份、國家分布外，並藉由回顧此領域的10篇代表專利，一窺其演進歷程及理解現時的習知技術。以下專利文件括號內依序為專利名稱；申請日；申請人。

² D. M. KIEFER, SULFURIC ACID: PUMPING UP THE VOLUME, IN TODAY'S CHEMIST AT WORK, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY 57-58 (2001).

³ E. Cook, *Peregrine Phillips, the Inventor of the Contact Process for Sulphuric Acid*, 117(2942) NATURE 419-21 (1926).

⁴ M. J. KING & W. G. DAVENPORT, CHAPTER 9—Production of $H_2SO_4(l)$ from $SO_3(g)$, in SULFURIC ACID MANUFACTURE 99-118 (M. J. King & W. G. Davenport eds., 2006).

貳、電子級硫酸製程代表專利

一、JPS61136903A⁵（高純度硫酸の製造装置；1984/12/07；日本鉾業株式会社）

三氧化硫雖為製造電子級硫酸的起始物，然而此專利文件揭露的製程卻採用發煙硫酸為原料，確立了一套新的生產流程。發煙硫酸可視為濃度超過100%的硫酸，在空氣中揮發出三氧化硫形成酸霧而發煙，可做為三氧化硫的攜帶者。其發明人指出可有效降低三氧化氮、砷、汞等不純物，其設置示意圖如圖1所示。

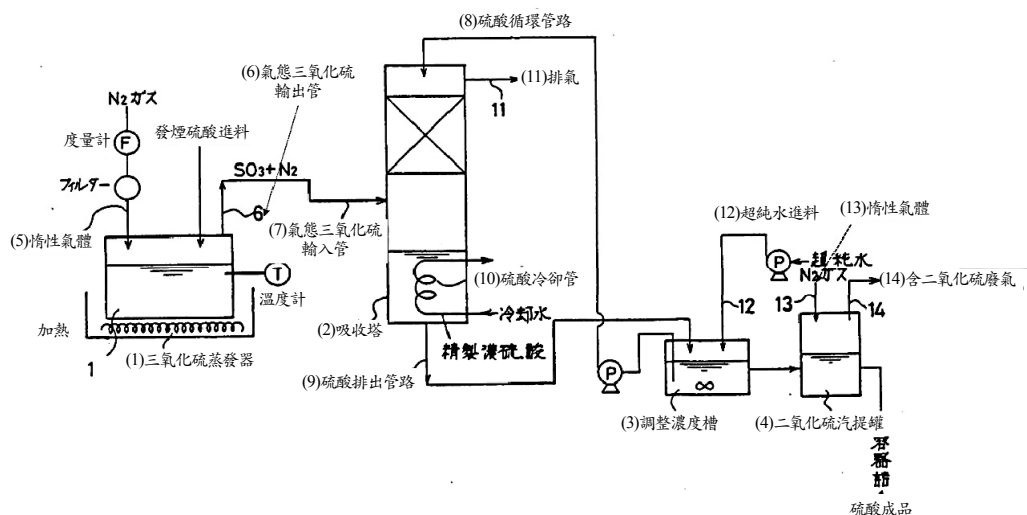


圖 1

以發煙硫酸為原料，在三氧化硫揮發裝置中加熱使其中的三氧化硫汽化，接著藉由氮氣或乾淨的空氣將三氧化硫氣體帶入吸收塔。吸收塔是一個巨大反應槽，內部填充了孔洞材料，硫酸由吸收塔上方通入，三氧化硫則由下方通入，孔洞材料可使硫酸附著於其上，增加氣液接觸面積，提高吸收的效率。反應後的硫酸經冷卻後進入濃度調整槽，加入超純水調整至所需濃度後，一部分循環回到吸收塔繼續吸收

⁵ JPS61136903A，高純度硫酸の製造装置，1984/12/07。

三氧化硫，另一部分則進入下一步驟的二氧化硫除去槽。

二氧化硫為硫酸的主要不純物之一，與三氧化硫一同溶解於硫酸中。二氧化硫除去槽又稱為汽提塔，硫酸在汽提塔通入大量潔淨的高壓空氣而使二氧化硫排出。汽提的原理是利用亨利定律，於密閉容器中，溶於溶劑的一氣體之莫耳體積濃度正比於該氣體的分壓，因此在高壓空氣的環境下，二氧化硫於硫酸中的溶解度降低而釋出，由汽提塔頂與汽提用的過量空氣一併排至廢氣處理系統中。去除二氧化硫後的硫酸即為電子級硫酸成品。

二、JPH05186204A⁶（高純度硫酸の製造方法；1992/01/10；三菱化成株式会社）

電子級硫酸中另一項極力避免的不純物為金屬成分，發明人發現以玻璃材質做為吸收塔填充物時，會有微量的鈉、鉀等金屬成分溶出造成污染。本發明的特徵是選擇不含金屬成分的合成石英玻璃作為吸收塔的填充材料，其設置如圖2。所謂的合成石英，通常是以二氧化矽粉末用作原料，並且通過熔融玻璃化來製備。做為原料的二氧化矽的來源有二：(一)使四氯化矽在高溫下化學反應；(二)以溶膠——凝膠法製備。溶膠凝膠法是將通過水解矽金屬醇鹽而得到的液體（溶膠）凝膠化、乾燥並燒成的方法。本發明中，使用由通過溶膠——凝膠法獲得的高純度二氧化矽粉末製造的合成石英是最優選的，配合對硫酸成品使用過濾器，能夠將各金屬成分減少至100ppt以下。

⁶ JPH05186204A，高純度硫酸の製造方法，1992/01/10。

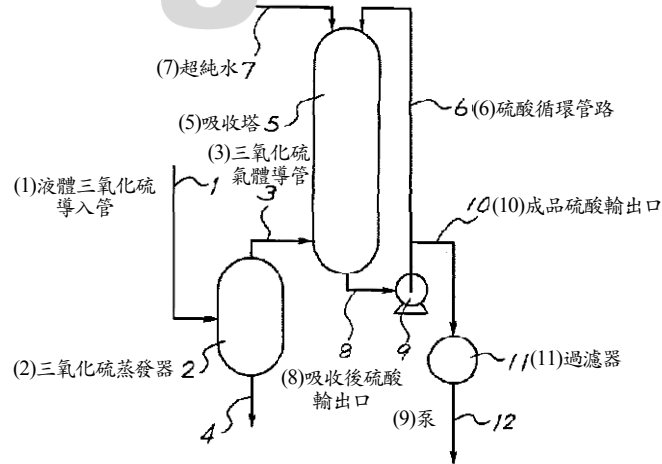


圖2

三、JPH08337406A⁷（高純度硫酸の製造方法；1995/06/15；住友化学工業株式会社）

本發明揭露一種以三氧化硫（包含氣態二氧化硫）與超純水生產高純硫酸的方法，如圖3。本發明的改良在於，在硫酸吸收完三氧化硫後，將循環泵入口處的液體溫度控制在0~30°C，其中一股回到吸收塔，另一股再加溫至60~120°C以供應至汽提步驟。循環泵入口的溫度若太低，則黏度上升，降低輸送效率，並且除去二氧化硫變得困難；溫度若太高則循環泵當中的金屬元件恐會溶出金屬成分。循環泵使用了聚四氟乙烯（鐵氟龍）或碳化矽材質，同樣是為了減少金屬不純物的產生。

⁷ JPH08337406A，高純度硫酸の製造方法，1995/06/15。

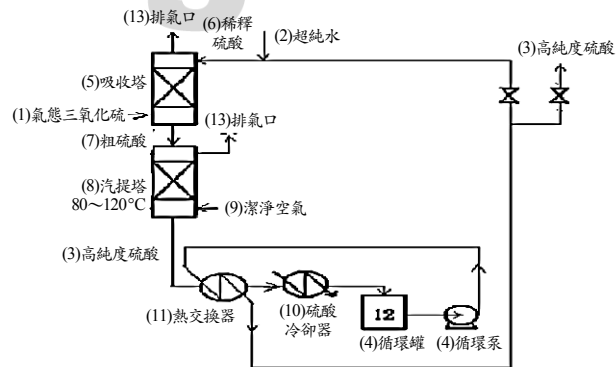


圖 3

四、JPH0930803A⁸（高純度硫酸の製造方法；1995/07/24；住友化学工業株式会社）

注意到系統中的泵所含的金屬部分亦可能造成污染後，除了上篇專利以外，住友株式會社很快地想到了以氣體壓送的方式來輸送硫酸。本發明重點在於輸送的改良，其構造如圖4所示，所有的液體接觸面包括儲存槽、各管線，都以鐵氟龍等氟碳樹脂包覆之外，壓送液體所使用的氣體為氮氣或潔淨空氣，壓力為 $1.0 \sim 2.0 \text{ kg/cm}^2 \text{G}$ ，被壓送的液體之液溫為 80°C 。以此法所製造的硫酸中金屬成分可降至將近10ppt。

⁸ JPH0930803A，高純度硫酸の製造方法，1995/07/24。

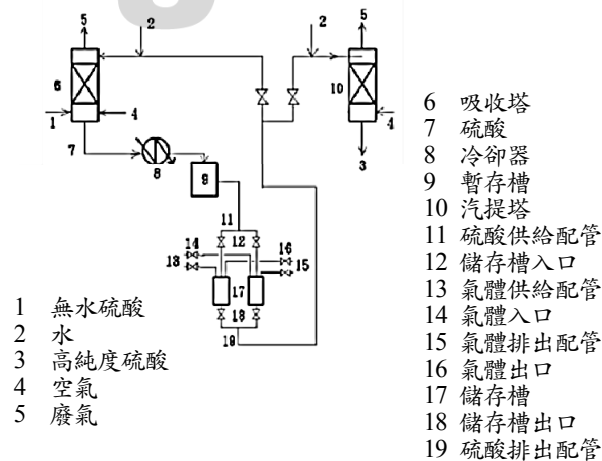


圖 4

五、JP2000302420A⁹（超高純度硫酸の製造方法；2000/02/14；住友化学工業株式会社）

住友株式會社在檢討前述專利文件JPS61136903A之技術時感到疑惑，雖然設備和管道都以鐵氟龍包覆了，卻無法將金屬不純物進一步降到10ppt以下。原來主因在於接液面所使用的墊片是以相對較軟的石棉為芯，再於表面塗上鐵氟龍，三氧化硫氣體或硫酸會滲透鐵氟龍膜，從石棉中洗脫出少量的金屬不純物，而污染了成品硫酸。因此本發明研發了實心的氟碳樹脂墊片，取代了石棉芯。新的氟碳樹脂墊片不只解決金屬不純物滲漏的問題也兼具了耐用性。此外，一般的常用的O型環，雖有高化學耐性，但也有少量金屬不純物殘留，同樣也以氟碳樹脂材質取代。圖5為其設置示意圖。

⁹ JP2000302420A，超高純度硫酸の製造方法，2000/02/14。

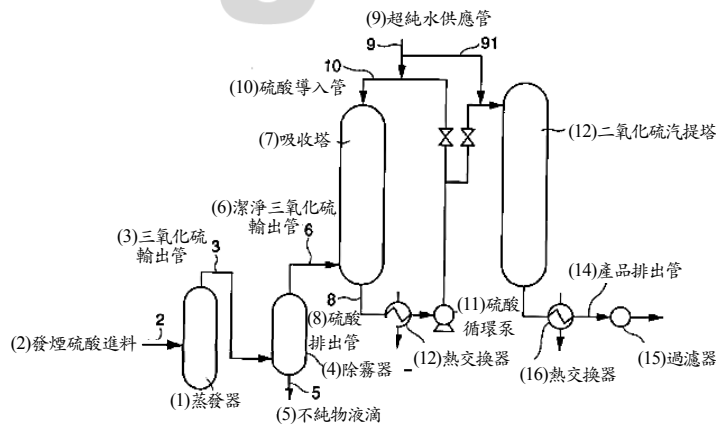


圖 5

六、TW555689¹⁰（製備高純度硫酸的方法；2000/12/26；BASF 股份有限公司）

在除去二氧化硫的手段上，此專利技術是少數利用過氧化氫的例子。本技術預先在發煙硫酸原料中加入過氧化氫將二氧化硫轉化為硫酸（ $SO_2 + H_2O_2 \rightarrow H_2SO_4$ ），而非在形成硫酸後才以汽提法去除。此外，此發明提供之降膜蒸發器的設計可解決非均勻蒸發時，氣流將發煙硫酸雜質帶入三氧化硫蒸氣的缺點。另一項革新為使用除霧器（如濾燭）來去除三氧化硫蒸氣中的重金屬液滴。該除霧器的孔洞為尺寸為 0.1~1 微米的氟碳樹脂或鐵氟龍。其設備的液體接觸面同樣皆內襯有氟碳樹脂，以減低金屬不純物溶出的影響。其設置可參考圖 6。

¹⁰ TW555689，製備高純度硫酸的方法，2000/12/26。

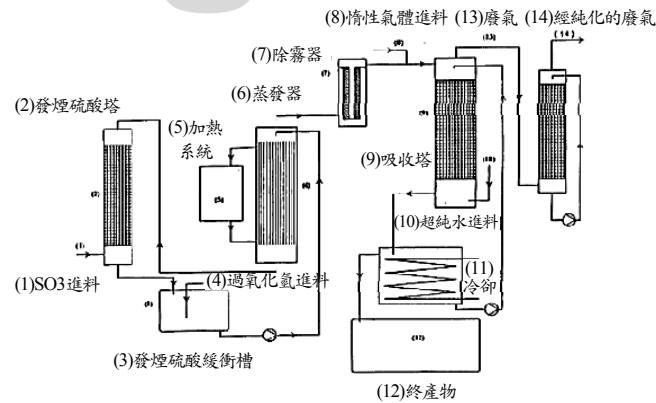


圖6

七、JP2006169106¹¹（高純度硫酸の製造方法；2006/02/20；住友化学工業株式会社）

本發明對汽提塔做了改良，在汽提塔的下半部增加了儲液處，並且將氣體的噴出口設置在儲液處之中，如圖7所示。如此一來，當硫酸由汽提塔上方注入時，不僅與噴出的氣體對向接觸以趕出二氧化硫，落入儲液處後，其中的噴出口繼續在硫酸中供給氣泡，能夠提高汽提的效率。氣液比約為1:10～50(kg)，溫度為10～130℃，儲液處的硫酸約滯留1～20分鐘才輸往下個步驟。氣體的供應是利用帶有5公厘以下孔洞的鼓泡器（sparger），使氣體從噴射口朝向汽提塔的底部噴出。

¹¹ JP2006169106，高純度硫酸の製造方法，2006/02/20。

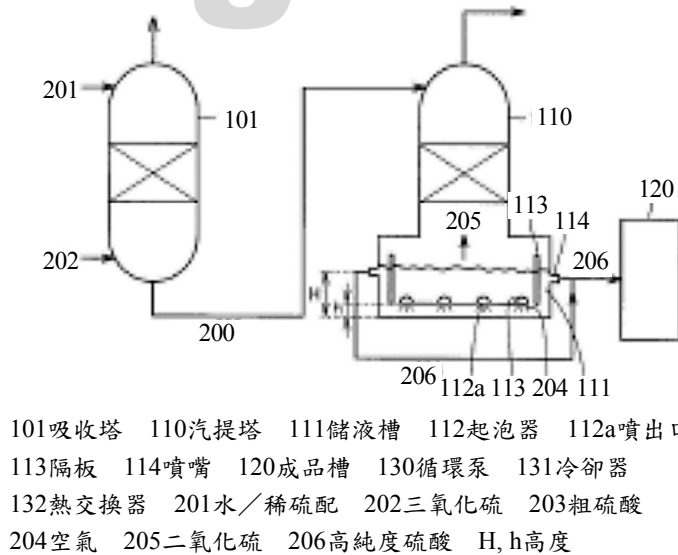


圖 7

八、CN103407972¹²（電子級硫酸生產方法；2013/08/16；上海正帆科技有限公司）

本發明是以工業級的三氧化硫為原料，加熱產生的三氧化硫蒸汽經過過濾器後進入吸收塔。在吸收塔內用電子級超純水對三氧化硫蒸汽進行吸收，是此發明與其他技術相比的不同點，吸收後的溶液經過冷卻器冷卻後進入脫氣塔，吸收塔的溫度控制在80～120℃，第一冷卻器的出口溫度控制在40～80℃。冷卻後的硫酸溶液進入氣提塔內，塔壁為不銹鋼或碳鋼內附鐵氟龍材質，塔內的填料為聚鐵氟龍，氣提塔採用1～3 bar的無油潔淨的壓縮空氣，而後再經過冷卻進入成品儲槽。

¹² CN103407972，電子級硫酸生產方法，2013/08/16。

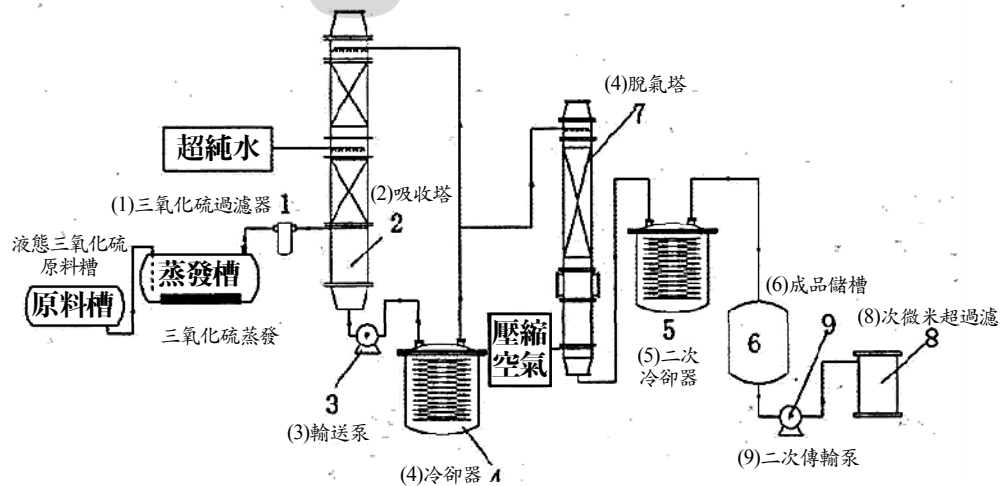


圖 8

九、CN105621374¹³（一種超純硫酸的製備方法；2016/02/16；江蘇達諾爾科技股份有限公司）

本發明以發煙硫酸為原料，在汽化三氧化硫的步驟之後，多增加一道冷凝的步驟。使三氧化硫依次經過20～40°C的冷卻器及5～15°C的冷凝器，目的在於使沸點較低的二氧化硫氣體與三氧化硫液體分離。接著以55～65°C二次蒸發，在吸收塔保持在0～5°C以超純水進行多次吸收及汽提塔除去剩餘的二氧化硫後，得到成品硫酸。本發明的超純硫酸中，大於等於0.5 μm 顆粒濃度小於5p/ml，大於等於0.2 μm 顆粒濃度小於100p/ml，單項金屬離子含量小於可達到ppt等級，二氧化硫含量小於3ppm。

¹³ CN105621374，一種超純硫酸的製備方法，2016/02/16。

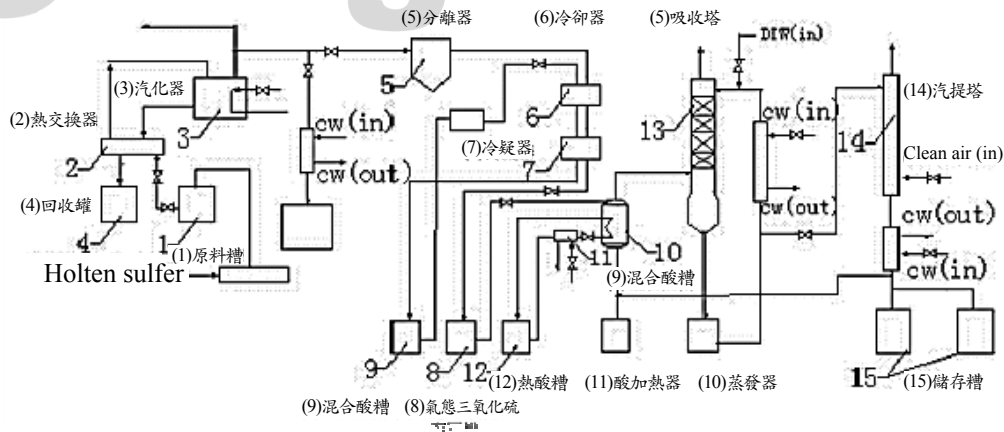


圖9

十、JP2019027619¹⁴（蒸發器；2017/07/26；日本化学機械製造株式会社JCEM）

在三氧化硫蒸發器中，若使用蒸汽作為加熱流體，在發生洩漏時，硫酸和水會發生爆炸性反應，從而導致高溫 and 設備損壞。本發明為蒸發器裝置的改良，具有多管式加熱器的構造，即使產生孔洞或龜裂，也可防止加熱管內部與外部的流體接觸，提高安全性。加熱管為雙層結構，內管與外管分別有不同流體經過進行熱交換。從實施例可以看出，此種蒸發器可以獲得的純度幾乎與常規蒸發器相同，且比空氣加熱和傳熱管更節能，更節省空間。比較特別的是，此蒸發器的頂部出口還設置有除霧器，可去除不純物的液滴。此篇文件對各項操作參數亦有詳盡描述可供參考。

¹⁴ JP2019027619，蒸發器，2017/07/26。

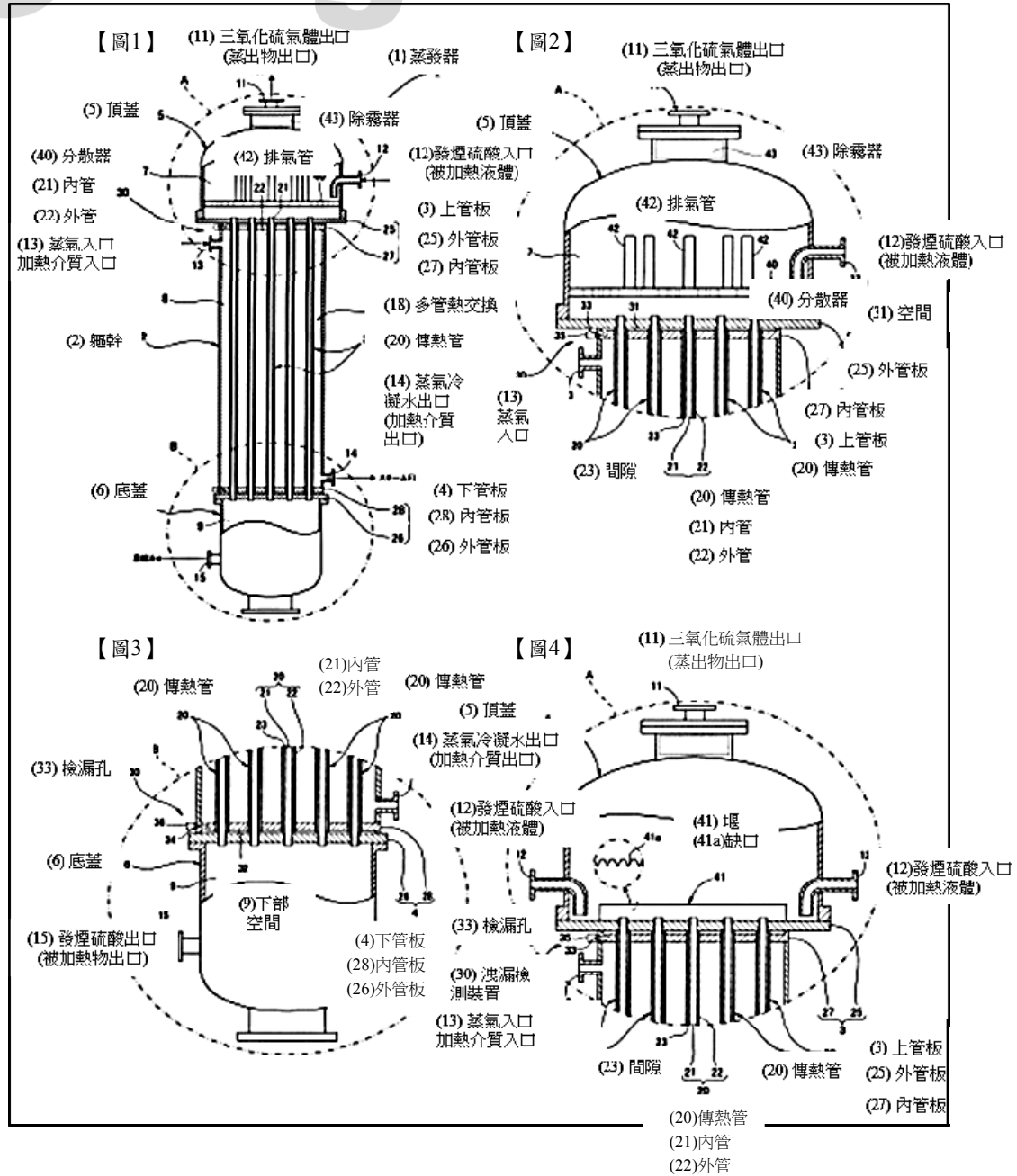


圖 10

參、電子級硫酸製程專利分析

電子級硫酸現今多採用接觸法來生產，在IPC分類號歸類於C01B17/775：“Liquid phase contacting processes or wet catalysis processes”，由申請案量（每2年）觀之，本領域的進展已趨於穩定（如圖11），申請國家則是以歐洲國家居首，如德、法、英等國，而中國與美國則緊迫在後（如圖12）。當前專利權人提供了可能的競爭對手或買家，如目前的十大硫酸製程相關專利權人為：德國金屬工業集團（Metallgesellschaft AG）、孟山都（Monsanto Company）、新日本石油（Nippon Oil Corporation）、托普索公司（Haldor Topsøe AS）、美商美克斯公司（MECS, INC.）、法商液化空氣集團（Air Liquide S.A）、千代田化工建設公司（Chiyoda Corporation）、萊茵褐煤股份公司（Rheinische Braunkohlenwerke AG）、巴斯夫（BASF SE）（如圖13）。

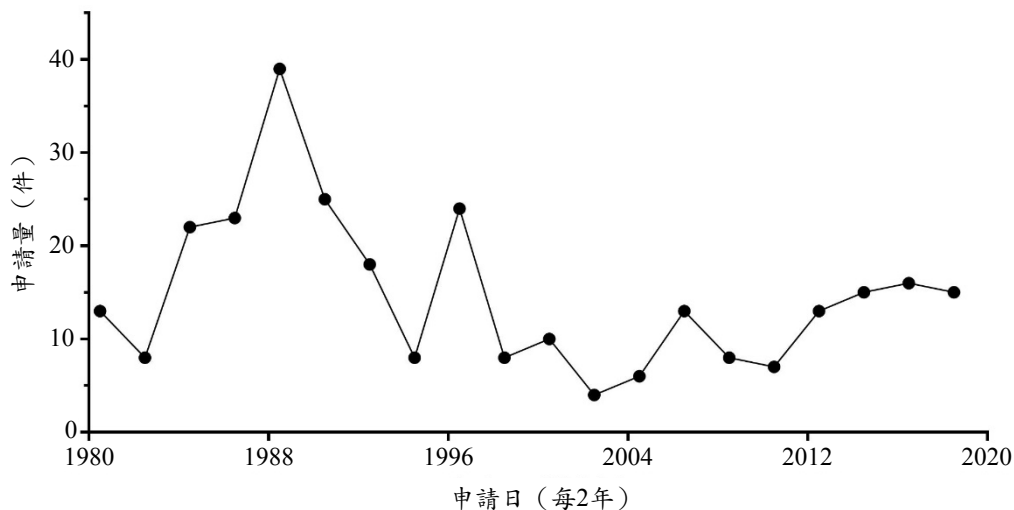


圖11

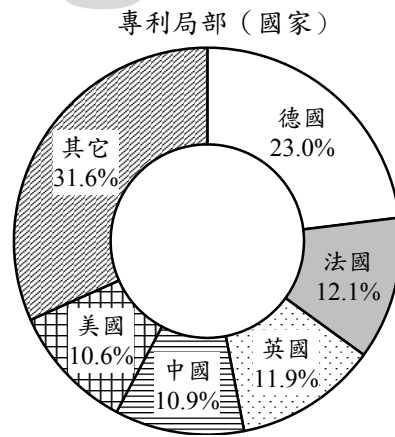


圖 12

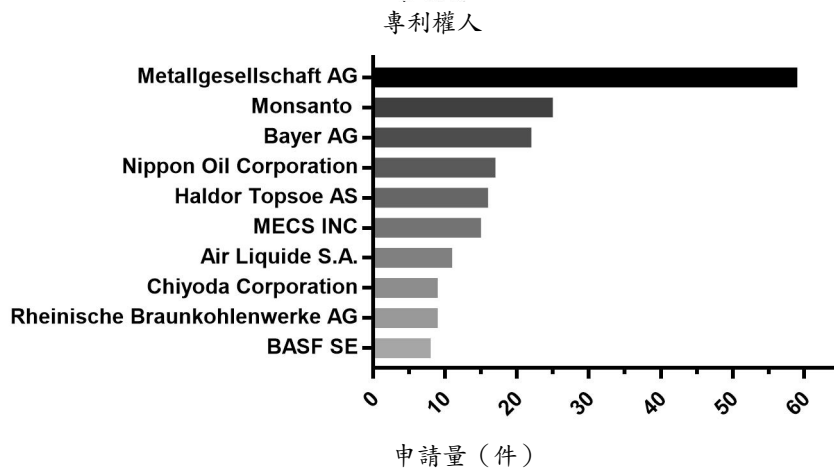


圖 13

近年來，電子或電子材料產業的專利仍是以半導體專利案為申請量最大宗的領域，相較起來，電子級硫酸雖為半導體產業所必須的重要試劑，其生產的相關專利卻為數無幾，足見其流程及技術已經非常成熟，近期申請的專利多以設備改良為主；以地區來看，早期日本發表的電子級硫酸專利雖為數不多，其於20年前所發展出來的製程、材料及設備已可生產出滿足現今半導體業需求的10ppt以下不純物含量

的電子級硫酸。而近10年（2010年以後）所公開的電子級硫酸專利以中國大陸為主（如圖14），但其宣稱專利技術多與主流生產流程無太多差異。

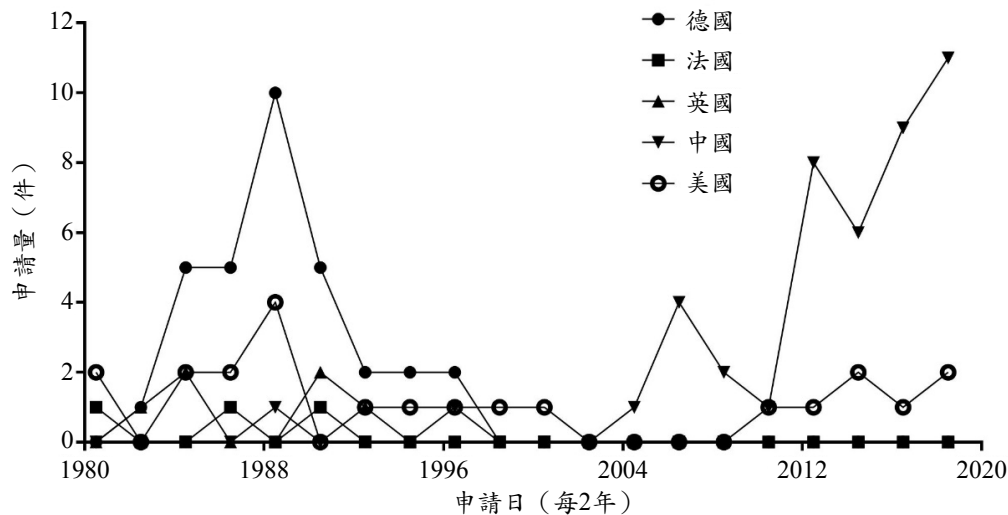


圖14

肆、結 論

由以上專利探討可知，電子級硫酸的製程發展已逾30年，其生產流程及裝置已充分公開。但如何穩定生產高純度的硫酸，以供電子產業的運用，是產業升級的關鍵。關於此，三氧化硫蒸發、三氧化硫純化、接觸法吸收三氧化硫生產硫酸、汽提法去除二氧化硫及以過濾器去除不純物及微粒子為現今生產電子級硫酸所不可欠缺的步驟。

電子級硫酸的標準與其說是濃度，不如說是專注於降低不純物的含量。因此以發煙硫酸為原料乍看之下似乎畫蛇添足，必須先以蒸發器將其中的三氧化硫汽化，其進料量因此受到限制，無法與直接使用三氧化硫為原料相比，然而以發煙硫酸來源蒸發出的三氧化硫比起直接使用工業級的三氧化硫，不純物的含量較少，不必在後續大費周章地純化，反而更能簡化製程與降低成本。

電子級硫酸所需保證的不純物含量主要為重金屬、陰離子、二氧化硫及微粒子

等，又電子級硫酸製程的3個主要反應物為三氧化硫、循環的硫酸、超純水；可想而知，如何得到乾淨的三氧化硫往往是製程中的關鍵。三氧化硫在進吸收塔之前，是一個純化的重要時機，由已知的公開資訊所知，可以利用多次蒸發、除霧器或是類簡單蒸餾方式來去除氣態三氧化硫中的不純物液滴，而去除掉重金屬等低沸點不純物；二氧化硫則與三氧化硫一同溶解於硫酸中，比較普遍用來去除硫酸中二氧化硫的方式為利用亨利定律以汽提的方法來進行，將粗硫酸與大量的潔淨空氣在特定的溫度區間於填充式或是曝氣式汽提塔中接觸來移除硫酸中的二氧化硫；最後是硫酸中的微粒子，各家皆是以商品化的過濾器來去除，過濾器精度一般是依產品所需保證的微粒子含量及產線產量來做選擇。生產電子級硫酸的設備會依製程需求而有變化，數篇專利著眼於硫酸接觸面的材質改良。例如在JPH05186204A為了解決一般玻璃材質易溶出鈉、鉀等金屬的問題，採用了不含金屬成分的合成石英，然而隨著材料科學的發展，鐵氟龍的設備在近一、二十年逐漸取代石英玻璃成為製造電子級硫酸生產設備的主流。

在本文探討的各專利文件中亦對電子級硫酸在生產過程中的物理及化學反應參數做了描述。在三氧化硫蒸發步驟中，不同濃度的發煙硫酸其所需的蒸發熱（熱焓值）是固定的物質常數，因此在此步驟所需加入的熱能及產生的溫度，各供應廠並不會有太大差異。三氧化硫的純化則是廠家利用物理、化學手段，各顯神通的地方。在以接觸法吸收三氧化硫來產生硫酸的步驟中，由於三氧化硫氣體與硫酸混合的反應熱也是固定常數，反應溫度僅因硫酸冷卻器的設計而有些許差異；至於汽提去除硫酸中二氧化硫的步驟，各專利中提到的溫度區間及通入的潔淨空氣量，與基礎化工計算及物質氣——液相平衡圖有關。

學術期刊論文為人類智慧的結晶，若欲一窺尖端的科技進展，是最佳的求知管道。然而在產業界，實務上急需解決的問題往往不見得是一個吸引人的學術題材，因此專利文件可與學術文獻互補，呈現出當代技術的實踐與改良。藉由「專利分析」，細部比較各家專利技術於各步驟的異同，可有效率且詳盡地瞭解特定領域的現有技術及產業現況。諸多領域均可透過「專利分析」進入產業，以瞭解關鍵技術，技術周期及可能的競爭者。