



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101784328 A

(43) 申请公布日 2010.07.21

(21) 申请号 200880103862.X

代理人 林柏楠 刘金辉

(22) 申请日 2008.08.29

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

B01D 53/46 (2006.01)

07115443.9 2007.08.31 EP

B01D 53/52 (2006.01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

B01D 53/64 (2006.01)

2010.02.22

A62D 3/30 (2006.01)

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2008/061445 2008.08.29

(87) PCT申请的公布数据

W02009/027534 EN 2009.03.05

(71) 申请人 乔治洛德方法研究和开发液化空气有限公司

地址 法国巴黎

(72) 发明人 U·克鲁格尔

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所 11247

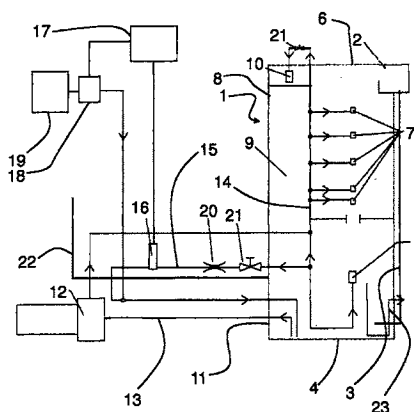
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

(54) 发明名称

用于从废气流中除去至少一种氢硫属元素化合物的方法和设备

(57) 摘要

用于净化半导体元件制造过程中的废气或工艺气体的方法,其中废气或工艺气体包含至少一种氢硫属元素化合物,所述氢硫属元素化合物包含以下至少一种:a) 硫(S);b) 硒(Se);c) 碲(Te);以及d) 钋(Po),其中在湿式洗涤器中通过将工艺气体导入至少一种碱的水溶液、向水溶液供给至少一种碱并从水溶液中提取输出废气流而使所述氢硫属元素化合物从工艺气体中除去,其特征在于控制所供给碱的量使得溶液的pH值大于12.根据本发明的设备(1)和方法能够有效地从半导体化合物如例如光生伏打模块的生产过程的废气中除去氢硫属元素化合物。



1. 用于净化半导体元件制造过程的废气或工艺气体的方法,其中所述废气或工艺气体包含至少一种氢硫属元素化合物,所述氢硫属元素化合物包含以下至少一种:

- a) 硫 (S);
- b) 硒 (Se);
- c) 碲 (Te); 以及
- d) 钋 (Po),

其中通过以下步骤在湿式洗涤器中从工艺气体除去所述氢硫属元素化合物:

- 将工艺气体导入至少一种碱的水溶液中;
- 将至少一种碱供给至水溶液, 以及
- 从水溶液中提取输出废气流,

其特征在于,控制所供给碱的量使得溶液的 pH 值大于 12。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述水溶液不含碳酸盐。

3. 根据前述权利要求任一项所述的方法,其中控制碱的供应使得环境的 pH 值大于 13。

4. 根据前述权利要求任一项所述的方法,其中所述碱包含至少一种以下化合物:

- a) 氢氧化钠 (NaOH), 以及
- b) 氢氧化钾 (KOH)。

5. 根据前述权利要求任一项所述的方法,其中使所述水溶液循环。

6. 根据权利要求 5 所述的方法,其中循环的水溶液至少部分作为液滴引入。

7. 根据权利要求 6 所述的方法,其中引入至少两种直径的液滴。

8. 根据前述权利要求任一项所述的方法,其中

- 回收部分水溶液;
- 测量该部分水溶液的 pH 值;
- 基于该 pH 值,将一定量碱添加至该部分水溶液中; 以及
- 随后将该部分水溶液再循环至剩余水溶液中。

9. 根据前述权利要求任一项所述的方法,其中将包含氧的气体引入至水性环境中。

10. 使用包含至少一种氢硫属元素化合物的工艺气体制造半导体元件的方法,其中所述工艺气体的氢硫属元素化合物以前述权利要求任一项所述的方法除去。

11. 设备 (1),其用于根据权利要求 1-10 任一项所述的方法净化来自输入废气流的半导体元件制造过程中的废气或工艺气体,所述设备 (1) 包括用于水性环境的湿式洗涤器单元,其特征在于用于将水性环境的 pH 值控制在大于 12 的水平上的装置 (17)。

12. 根据权利要求 11 所述的设备 (1),其还包括至少一个 pH 传感器 (16) 和用于将碱溶液计量给予水溶液的泵 (18)。

用于从废气流中除去至少一种氢硫属元素化合物的方法和设备

[0001] 本发明的主题是用于从输入气流中除去至少一种在标准条件下为气态的氢硫属元素化合物 (hydrogen chalcogen compound) 的方法和设备。本发明的优选使用领域为用于净化晶片和 / 或半导体生产如太阳能电池生产中的废气或产物气体。

[0002] 在生产晶片,尤其是在生产太阳能模块时,通常将产物气体如例如硫化氢 (H_2S) 或硒化氢 (H_2Se) 用作向晶片底物提供施主离子的产物气体。这样的生产产地的废气包含必须除去的有毒化合物如例如硫化氢或硒化氢。通常,包含硫化氢和 / 或硒化氢的废气以添加有氧化剂如过氧化氢 (H_2O_2) 和 / 或次氯酸钠 ($NaOCl$) 的苛性碱溶液如例如氢氧化钠 ($NaOH$) 处理。这些氧化剂通过将 Na_2S 转化为硫酸钠 (Na_2SO_4) 来转化硫化氢与氢氧化钠 ($NaOH$) 反应的一种产物 (例如硫化钠 (Na_2S))。

[0003] 这意味着为了从生产工厂的废气中除去这些氢硫属元素化合物必需要使用并储存若干化学品,如例如氢氧化钠、过氧化氢和 / 或次氯酸钠。化合物特别是氧化剂如过氧化氢必须在考虑到例如氧的形成和罐的可能腐蚀方面的受控的条件下储存。此外,必须监管若干化合物的原料。而且由库存及由此产生的费用增加。

[0004] 基于这一点,本发明的目的在于至少部分解决现有技术的问题,特别是在使用较少种类化学药品方面。

[0005] 这些目的通过具有独立权利要求所述特征的方法和设备来实现。相应的从属权利要求涉及方法和设备的改进。

[0006] 用于净化半导体元件制造过程的废气或工艺气体的方法,其中所述废气或工艺气体包含至少一种氢硫属元素化合物,所述氢硫属元素化合物包含以下至少一种:

[0007] a) 硫 (S);

[0008] b) 硒 (Se);

[0009] c) 碲 (Te); 以及

[0010] d) 钋 (Po),

[0011] 其中通过以下步骤在湿式洗涤器中从工艺气体中除去所述氢硫属元素化合物:

[0012] - 将工艺气体导入至少一种碱的水溶液;

[0013] - 将该至少一种碱供给至水溶液, 以及

[0014] - 从水溶液中提取输出废气流。

[0015] 根据本发明控制所供给碱的量使得溶液的 pH 值大于 12。

[0016] 如果在本文中使用的术语标准条件,则应该理解标准条件是标准环境温度和压力如例如 298, 15K (Kelvin) 的温度和 1bar 的压力。应该理解硫属元素是元素周期表中周期表第 16 族 (以前为 VIA 族) 的元素。硫属元素及其族具体地由元素氧、硫、硒、碲、钋和 unuhexium 组成。术语“氢硫属元素化合物”这样具体地理解:其包括硫化氢、硒化氢和 / 或碲化氢。氢硫属元素化合物特别是硫属元素化合物。标准条件下为气态的氢硫属元素化合物特别是除了水以外的所有氢硫属元素化合物。

[0017] 根据本发明的方法特别是在所谓的湿式洗涤器中进行。具体地,通过用洗涤液喷

淋输入废气流、通过迫使气体穿过洗涤液池或通过其它接触方法将输入废气流与作为洗涤液的包含碱的水溶液接触。优选迫使输入废气流穿过水溶液池。

[0018] 例如,氢硫属元素化合物硫化氢 (H_2S) 的化学反应如下:

[0019]



[0020]



[0021] $\text{H}_2\text{S} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaHS} + \text{H}_2\text{O} \quad (2.1)$

[0022] $\text{NaHS} + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \quad \text{pH} > 11 \quad (2.2)$

[0023] pH 值大于 11 时化学反应遵循方程式 (2.1) 和 (2.2), 而 pH 值小于 11 时反应遵循方程式 (1.1) 和 (1.2)。各其它氢硫属元素化合物的反应类似。当根据本发明控制水溶液的 pH 值时发现如果 pH 值大于 12 则反应 (2.1) 被充分抑制。因此可以不添加其它化合物如氧化剂以抑制反应 (2.1) 的逆反应。这意味着仅使用一种为碱如氢氧化钠的化合物可以从输入废气流中完全除去氢硫属元素化合物。完全除去氢硫属元素化合物理解为从输入废气流中除去超过 99wt.-% (重量-%) 氢硫属元素化合物, 特别是超过 99.9wt.-% 或甚至超过 99.99wt.-%。不需要保持库存并控制其它化学品如氧化剂的库存。当使用该方法时使从输入废气流中除去氢硫属元素化合物的过程变容易并降低费用。

[0024] 根据本发明的方法特别有利于除去具有一种上述元素的氢化合物。具体地, 以非常高的除去程度来除去硫化氢和硒化氢, 所述硫化氢和硒化氢是在半导体工业中通常用作工艺气体的硫和硒的氢硫属元素化合物。

[0025] 根据本发明方法的改进, 水溶液不含碳酸盐。

[0026] 不含碳酸盐可具体地这样理解: 未将碳酸盐引入水溶液。

[0027] 根据本发明方法的进一步改进, 控制碱的供给使得环境的 pH 值大于 13。

[0028] 优选使水性环境中的 pH 值恒定地达到高达 13 以上, 因为这导致氢硫属元素化合物的特别高的除去程度。

[0029] 根据本发明方法的进一步改进, 碱包括至少一种以下化合物:

[0030] a) 氢氧化钠 (NaOH), 以及

[0031] b) 氢氧化钾 (KOH)。

[0032] 这些碱特别是氢氧化钠使 pH 值能够控制在大于 13 特别是大于 13.5。这些碱并且特别是至少两种这些碱的混合物使氢硫属元素化合物能够容易地从输入废气流中完全除去。

[0033] 根据进一步改进, 使水溶液循环。

[0034] 这意味着部分水溶液从剩余水溶液中除去并稍后被再引入剩余水溶液中。

[0035] 根据本发明的进一步改进, 循环水溶液至少部分作为液滴被引入。

[0036] 这可以通过使用各喷嘴进行来引入液滴。特别优选以获得碱与剩余水溶液的良好混合程度的方式引入循环水溶液。

[0037] 根据本发明的进一步改进, 引入至少两种直径的液滴。

[0038] 优选分两个阶段供给水溶液。可以在第一阶段引入第一直径的液滴并在随后的第二阶段引入第二较小直径的液滴。较大液滴能够向水性环境供给相当大量的碱, 如果从剩

余水溶液除去的水溶液与引入该除去的水溶液的剩余水溶液部分相比 pH 值增加,则 pH 值可能大幅度增加,而较小液滴与水性环境均匀混合。

[0039] 根据本发明的进一步改进,

[0040] - 回收部分水溶液;

[0041] - 测量该部分水溶液的 pH 值;

[0042] - 基于该 pH 值,将一定量碱添加至部分水溶液中;以及

[0043] - 随后使部分水溶液再循环至剩余水溶液中。

[0044] 在将部分水溶液再循环至剩余水溶液之前将碱引入仅该部分水溶液能够非常稳定地控制 pH 值。

[0045] 根据本发明方法的进一步改进,将包含氧的气体引入至水性环境中。

[0046] 应该理解包含氧的气体可以是周围空气、纯氧或氧与至少一种其它气体如例如氮的混合物。通过引入氧特别改善了硒化氢的除去,因为氧促进硒化氢氧化为红色无定型硒。包含氧的气体的引入可以不取决于碱的引入而实现。

[0047] 根据本发明的另一方面,提出使用包含至少一种在标准条件下为气态的氢硫属元素化合物的工艺气体制造半导体元件的方法,其中以根据本发明的方法除去工艺气体的氢硫属元素化合物。

[0048] 半导体元件具体包括晶片、光生伏打电路和 / 或薄膜光生伏打电路。

[0049] 根据本发明的另一方面,提出用于净化来自输入废气流的半导体元件制造过程中的废气或工艺气体的设备,其包括用于水性环境的湿式洗涤器单元,所述湿式洗涤器单元包括用于将水性环境的 pH 值控制在大于 12 的水平上的装置。该设备可以根据本发明的方法具体操作。

[0050] 根据本发明设备的改善,该设备还包括至少一个 pH 传感器和用于将碱溶液定量给予水溶液的泵。

[0051] 根据本发明设备的进一步改善,用于至少一种碱的受控供给的装置包括至少一个喷嘴。

[0052] 所公开的根据本发明方法的详细内容和优势可以被改变并使其适于本发明的设备,反之亦然。下面通过实施例并参照示意性显示本发明设备的唯一附图进一步描述本发明。

[0053] 仅有的附图示意性显示用于从输入废气流除去在标准条件下为气态的氢硫属元素化合物的设备 1。该设备 1 可以被理解为湿式洗涤器。输入废气流在废气入口 2 进入设备 1 并经由废气入口管路 3 传至第一净化室 4。在该第一净化室 4 中,经由第一喷嘴 5 引入包含至少一种碱的水溶液。第一净化室 4 和第二净化室 6 包括水性环境,向其中引入输入废气流。设计第一喷嘴 5 使其可以特别是以液滴形式提供相当大量的水溶液。

[0054] 使水溶液在设备 1 中循环并从第一净化室 4 传至第二净化室 6。在第二净化室 6 中,经由若干第二喷嘴 7 引入包含至少一种碱如氢氧化钠的水溶液,并且经由第二喷嘴 7 添加的碱的更均匀混合物和水性环境已经存在于第二净化室 6 中,所述第二喷嘴 7 能够比第一喷嘴 5 更少量计量给料。

[0055] 在包含废气的水溶液通过第二净化室 6 后,使其进入包括填充床反应器 9 的第三净化室 8。经由第三喷嘴 10 将水溶液引入第三净化室 8。

[0056] 经由第三喷嘴 10 引入的水溶液流过包括床部件的填充床反应器 9, 所述床部件优选由塑料制成, 特别是具有大表面积如例如珠、环和 / 或球的塑料。特别是由例如 Raschig AG 以商品名 Pall rings、Ralu rings、Raschigrings、berl saddles 等销售的部件可以被有利地用于填充床反应器 9。

[0057] 然后在第三净化室 8 的贮槽 11 中收集水溶液。使用循环泵 12 从贮槽 11 中抽出水溶液。位于再循环管路 13 的该循环泵 12 维持水溶液流过净化室 4、6、8 并在供应管路系统 14 中通过该系统将水溶液供给到喷嘴 5、7、10。通过再循环管路 13 和循环泵 12 在供应管路系统 14 中产生压力差, 该压力差驱使水溶液流过控制管路 15, 所述控制管路 15 包括在控制管路 15 内控制水溶液 pH 值的 pH 传感器 16。将 pH 传感器 16 与装置 17 连接用于控制 pH 值。将这些装置 17 再与计量泵 18 连接用于将来自储存器 19 的氢氧化钠溶液计量给予控制管路 15。由此可以根据本发明将水溶液的 pH 值控制在大于 12.5, 特别是大于 13。

[0058] 控制管路 15 还包括限流器 20 用于将控制管路 15 中的流量限制为低于可预定的上限值。设备 1 还包括若干阀 21, 其可以用于控制通过设备 1 的水溶液流量。已净化的废气流经由出口管路 22 从设备中排放。经由排放管路 23 排空贮槽 11。

[0059] 根据本发明的设备 1 和方法能够有效地从半导体化合物如例如光生伏打模块生产过程的废气中除去氢硫属元素化合物。

[0060] 附图标记说明

[0061] 1 用于从废气除去氢硫属元素化合物的设备

[0062] 2 废气入口

[0063] 3 废气入口管路

[0064] 4 第一净化室

[0065] 5 第一喷嘴

[0066] 6 第二净化室

[0067] 7 第二喷嘴

[0068] 8 第三净化室

[0069] 9 填充床反应器

[0070] 10 第三喷嘴

[0071] 11 贮槽

[0072] 12 循环泵

[0073] 13 再循环管路

[0074] 14 供应管路系统

[0075] 15 控制管路

[0076] 16 pH 传感器

[0077] 17 用于控制 pH 值的装置

[0078] 18 计量泵

[0079] 19 储存器

[0080] 20 限流器

[0081] 21 阀

[0082] 22 出口管路

[0083] 23 排放管路

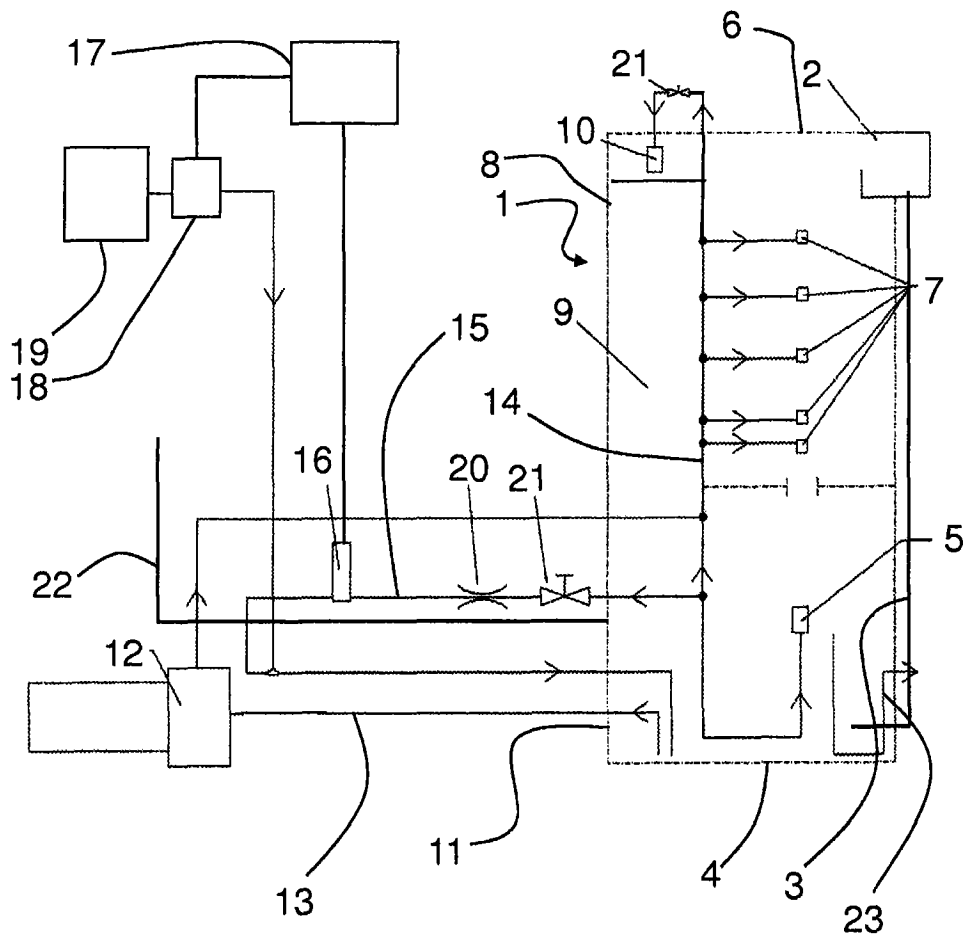


图 1