



(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 I486305 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：099131125

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 09 月 15 日

(51)Int. Cl. : **C01B3/02 (2006.01)** **B01D53/44 (2006.01)**
B01D53/68 (2006.01) **B01D53/85 (2006.01)**
B01D53/75 (2006.01)

(30)優先權：2009/09/30 日本 JP2009-226629
2009/12/03 日本 JP2009-275687

(71)申請人：德山股份有限公司 (日本) TOKUYAMA CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：秋吉彩生 AKIYOSHI, AYAO (JP)；相本忠 AIMOTO, TADASHI (JP)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

(56)參考文獻：

CN 101327912A CN 101357292A
JP 2006-131491A

審查人員：廖學章

申請專利範圍項數：2 項 圖式數：1 共 26 頁

(54)名稱

氫之再利用方法

(57)摘要

本發明之課題如下。從多晶矽之製造步驟所排出之廢氣中的副生成氯化氫已經有效地被利用。另一方面，該廢氣中的氫雖然亦一部分被利用，但用以將隨著該步驟被吸附之氯化氫脫附之淨化氫會以未利用的狀態直接被廢棄掉。從沖洗廢氣回收高純度之氫再將此再利用作為其他製造步驟中之氫源，以助於大幅削減廢棄處理所需之成本以及削減多晶矽之製造成本。

本發明之解決手段如下。使使用有三氯矽烷之多晶矽之沉積製造步驟所排出之廢氣中所含之氯化氫吸附於活性碳，之後以氫氣將此活性碳層淨化使得所吸附之氯化氫脫附，接著將此沖洗廢氣與氫氧化鈉水溶液等氯化氫吸收液接觸，藉由沖洗廢氣來除去氯化氫以分離回收高純度之氫氣，將此所回收之氫氣壓縮，供給作為例如矽製造等其他步驟之氫源。

公告本

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： 99131125

C01B3/62

(2006.01)

※申請日： 99.9.15

※IPC 分類：B01D 53/64 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

53/68 (2006.01)

氫之再利用方法

53/65 (2006.01)

53/75 (2006.01)

二、中文發明摘要：

本發明之課題如下。從多晶矽之製造步驟所排出之廢氣中的副生成氯化氫已經有效地被利用。另一方面，該廢氣中的氫雖然亦一部分被利用，但用以將隨著該步驟被吸附之氯化氫脫附之淨化氫會以未利用的狀態直接被廢棄掉。從沖洗廢氣回收高純度之氫再將此再利用作為其他製造步驟中之氫源，以助於大幅削減廢棄處理所需之成本以及削減多晶矽之製造成本。

本發明之解決手段如下。使使用有三氯矽烷之多晶矽之沉積製造步驟所排出之廢氣中所含之氯化氫吸附於活性炭，之後以氫氣將此活性炭層淨化使得所吸附之氯化氫脫附，接著將此沖洗廢氣與氫氧化鈉水溶液等氯化氫吸收液接觸，藉由沖洗廢氣來除去氯化氫以分離回收高純度之氫氣，將此所回收之氫氣壓縮，供給作為例如燻矽製造等其他步驟之氫源。

三、英文發明摘要：

無

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 無 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於使氫與三氯矽烷反應來製造多晶矽(polysilicon)之過程中所使用之氫的再利用方法。

【先前技術】

從以往開始，已知有各種用以製造被使用作為半導體或太陽光發電用晶圓原料之矽的方法，其中有一些已經實施於工業上。例如其中有一種被稱為西門子法的方法，係將氫與三氯矽烷之混合氣體供給至經通電加熱之纖維(filament)，再利用化學氣相沉積法使矽沉積於纖維上，以獲得多晶矽。利用西門子法之多晶矽的製造步驟所排出之廢氣中，除了氫及未反應之三氯矽烷以外，亦含有為反應副產物之單矽烷、單氯矽烷、二氯矽烷、四氯化矽等矽烷化合物、以及氯化氫等。以下，本發明中，係將三氯矽烷及該矽烷化合物總稱為矽烷類。

在利用上述西門子法之多晶矽的製造方法中，係進行將廢氣所含有之各氣體成分加以分離使之再循環至多晶矽之製造。例如專利文獻 1 中，揭示有一種多晶矽之製造方法，該方法係經過下述步驟，將廢氣中之氫加以純化，使該氫循環於多晶矽之製造步驟：將從多晶矽之製造步驟所排出之含有副生成之氯化氫的廢氣冷卻至 -10°C 以下，以冷凝除去矽烷類之一部分的步驟；使經過前述步驟之廢氣通過活性碳層，以將廢氣中之矽烷類吸附除去的步驟；及使經過吸附除去步驟之廢氣通過具有特定平均細孔半徑之活

性碳層，以將氯化氫吸附除去之步驟。

亦有以下方法被提出：上述將氯化氫吸附除去之步驟中之吸附保持有氯化氫的活性碳層，係使用氫作為沖洗氣(purge gas)，使所吸附之氯化氫脫附，接著使含有氫及脫附下來之氯化氫的沖洗廢氣於洗淨塔接觸鹽酸等酸性水，以使得沖洗廢氣中之氯化氫吸收於酸性水中，然後由此酸性水回收氯化氫。

專利文獻 1：日本特開 2006-131491 號公報

【發明內容】

上述專利文獻 1 中，使沖洗廢氣於洗淨塔與酸性水接觸後所排出之廢氣，雖然係一種含有氫為主成分之氣體，但因為含有難以被鹽酸等酸性水所吸收之雜質，例如甲烷(CH_4)、磷(PH_3)等，甚至含有從洗淨塔伴隨而來之水分所含之微量的氯化氫等雜質，故認為難以將該廢氣使用作為其他反應中之氫源，而到目前為止是經過適當處理後便廢棄掉。

另一方面，隨著利用西門子法之多晶矽的製造量增大，多晶矽製造步驟所排出之廢氣亦增加。因為利用活性碳層之氯化氫的吸附除去能力有限，故因應該廢氣之增加，係將上述活性碳層多個並列來使用。然而，隨著使用多個活性碳層，吸附保持有氯化氫之活性碳層的再生處理，亦即，從使用氫作為沖洗氣之活性碳層的氯化氫脫附次數亦會增加，故氯化氫之脫附時所排出之沖洗廢氣的排出量亦會增加，而期待建立此廢氣之有效再利用方法。另，

氯化氫經脫附後之活性碳，因為再度被使用於從多晶矽製造步驟所排出之廢氣中除去氯化氫，故上述沖洗氣係使用亦為廢氣中之成分氣體的氫。

本發明係有鑑於上述狀況而完成者。亦即，本發明之目的，在於提供一種當使用氫氣作為沖洗氣以使所吸附之氯化氫從吸附保持有氯化氫之活性碳層脫附時，從含有所排出之氯化氫及氫的沖洗廢氣中回收氫並再利用之方法。

本發明人等，鑑於上述課題而進行了潛心研究。首先，本發明人等著眼於使用作為上述沖洗氣之氫為高純度這一點。亦即，多晶矽之製造步驟中，為了製造半導體等級等之極高純度的多晶矽，流通於製造步驟中之各種氣體必須要為高純度。例如，由防止雜質等自活性碳層(用以將來自多晶矽製造步驟之廢氣加以純化)混入廢氣中之觀點來看，將氯化氫從活性碳層脫附時所使用之沖洗氣的氫，亦被要求與流通於多晶矽製造步驟之氫氣相同程度的高純度。

因此，使沖洗廢氣(含有使用氫氣作為沖洗氣使吸附氯化氫從吸附保持有氯化氫之活性碳層脫附時所排出的氯化氫及氫)與氯化氫吸收液接觸，再回收使氯化氫吸收於該吸收液而除去氯化氫後的沖洗廢氣後，該回收氣體確認為含有極高純度之氫的氣體。進而，將此回收氣體加以壓縮，研究作為其他製造步驟中之氫源使用的結果，發現可用作為例如使四氯化矽與氫於火焰上反應之製造所謂燻矽(fumed silica)時的氫源，而完成本發明。

本發明係提供一種沖洗廢氣中之氫的再利用方法，其特徵在於含有以下步驟：

(1) 使氫與三氯矽烷反應製造多晶矽之步驟所排出的廢氣通過活性碳層，藉此吸附氯化氫的氯化氫吸附步驟；

(2) 使作為沖洗氣之氫氣通過吸附保持有氯化氫之活性碳層，以使得所吸附之氯化氫脫附的氯化氫脫附步驟；

(3) 使含有上述氯化氫脫附步驟所脫附之氯化氫及氫的沖洗廢氣與氯化氫吸收液接觸，以獲得經除去氯化氫之氫氣的氫回收步驟；及

(4) 將上述氫回收步驟所回收之氫氣加以壓縮，供給作為其他步驟之氫源的氫供給步驟。

上述氫之再利用方法之發明中，較佳為：

(A) 於氫供給步驟之前，設有將氫回收步驟所回收之氫氣加以水洗的水洗步驟；

(B) 設有使水洗步驟中經水洗之氫氣在氫供給步驟之前、或於氫供給步驟之壓縮時與矽烷捕捉劑接觸，接著從該氫氣將伴隨氫氣之矽烷捕捉劑分離的步驟；

(C) 矽烷捕捉劑為有機溶劑或油；

(D) 於氫供給步驟中，設有壓縮後將水分除去的除濕步驟。

以往，從多晶矽之製造步驟所排出之廢氣中的副生成氯化氫，係經過氯化氫之吸附、利用氫之氯化氫脫附、氯化氫之吸收及回收步驟，來謀求有效利用。另一方面，雖然該廢氣中的氫亦藉由將氯化氫吸附除去來循環利用，但所吸附之氯化氫脫附時所排出之沖洗廢氣中的氫卻未被利用而直接廢棄掉。

藉由本發明可從沖洗廢氣回收高純度之氫，再將其再

利用作為其他製造步驟中之氫源，可助於大幅削減廢棄處理所需要之成本以及削減製造成本。

【實施方式】

本發明之特徵在於：將含有副生成氯化氫之廢氣(係從使氫與三氯矽烷反應來製造多晶矽之步驟所排出)中的氯化氫加以吸附，接著以氫氣進行沖洗使氯化氫從吸附保持有氯化氫之活性碳層脫附，此時從含有所排出之氯化氫及氫之沖洗廢氣回收氫並再利用作為其他製造步驟中之氫源。以下說明本發明之氫之再利用方法。

<多晶矽之製造>

本發明中，所謂製造多晶矽之步驟，係使氫與三氯矽烷進行反應來使得多晶矽沉積之方法，其反應裝置的構造、反應條件並無特別限制，可採用習知的反應裝置及反應條件。具代表性之方法可舉出西門子法。所謂西門子法，係使用矽纖維(silicon filament)作為加熱基材，將其通電加熱使之成為 $900\sim 1250^{\circ}\text{C}$ ，將三氯矽烷與氫一起供給於此，藉此得到矽沉積於纖維上並成長之多晶矽桿(rod)的方法。製造此多晶矽之步驟中所排出之廢氣，係除了氫及未反應之三氯矽烷以外，亦含有為反應副產物之單矽烷、單氯矽烷、二氯矽烷、四氯化矽等矽烷化合物、以及氯化氫等的混合氣體。

<從廢氣除去矽烷類>

藉由使上述製造步驟所產生之廢氣通過活性碳層，可以使得廢氣中的氯化氫吸附於活性碳，而從廢氣除去氯化

氫。然而，矽烷類對於活性碳的吸附力，一般具有高於氯化氫的傾向，就藉由使廢氣直接通過活性碳層來進行廢氣中之氯化氫的除去而言，其活性碳之氯化氫的除去效果低，在工業上難謂具有效率。因此，從效率良好地進行廢氣中之氯化氫之除去的觀點來看，較佳係於使廢氣通過活性碳層之前，預先將矽烷類除去。

從廢氣除去矽烷類之方法並無特別限制，可適當採用習知的方法。具體之矽烷類的除去方法，可舉出使廢氣冷卻，以使得矽烷類冷凝，而從廢氣除去矽烷類之冷凝除去法；利用活性碳之吸附除去法；組合冷凝除去法與吸附除去法之方法等。尤其是組合冷凝除去法與吸附除去法之方法，因為從廢氣中除去矽烷類之效果高，故較佳。

進行冷凝除去時之廢氣的冷卻溫度，只要是矽烷類會冷凝之溫度以下即可，考量冷卻裝置之冷卻能力等適當決定即可。通常，用以除去廢氣中之矽烷類的冷卻溫度為 -10°C 以下，較佳為 -30°C 以下即足夠。又冷凝除去時之壓力，亦只要可充分除去矽烷類即無特別限制，考量冷凝除去裝置的能力等適當決定即可。通常為 300kPaG 以上，較佳為 500kPaG 以上即足夠。

利用活性碳進行之廢氣中矽烷類的吸附除去法，例如可藉由使廢氣通過充填有活性碳之吸附塔來進行。此情況時，因為與活性碳之吸附力較高的矽烷類會優先被吸附，故從該充填塔所排出之氣體主要為含有氫及氯化氫之氣體。

矽烷類吸附除去所用之活性碳，只要是可將矽烷類吸

附除去即無特別限制，可使用習知的活性碳。活性碳雖可在工業上獲得具有各種平均細孔半徑者，但用以將上述矽烷類加以吸附除去之活性碳，只要是平均細孔半徑(R)在 $1 \times 10^{-9} \text{m} \sim 3 \times 10^{-9} \text{m}$ 範圍之活性碳即足夠。另，本發明中之平均細孔半徑(R)，係指由水蒸氣吸附法所得之細孔分布曲線中呈最大波峰之細孔半徑。

利用活性碳吸附除去矽烷類時的吸附溫度及吸附壓力，只要是可充分吸附除去矽烷類的溫度及壓力即無特別限制，考量用來進行吸附除去矽烷類之充填塔的能力適當決定即可。一般而言，吸附溫度為 $-30 \sim 50^{\circ}\text{C}$ ，較佳為 $-10 \sim 30^{\circ}\text{C}$ ，吸附壓力為 300kPaG 以上，較佳為 500kPaG 以上即足夠。

經冷凝除去之矽烷類、或從所吸附之活性碳層脫附而回收之矽烷類，通常亦可藉由蒸餾而純化，視需要再利用作為製造多晶矽之步驟中的沉積原料。

<從廢氣除去氯化氫>

從多晶矽之製造步驟中所排出之廢氣，係藉由通過活性碳層，使廢氣中的氯化氫吸附於活性碳來除去氯化氫。當使用活性碳吸附法作為廢氣中之矽烷類的除去方法時，與活性碳之吸附力較高的矽烷類會優先被吸附，而廢氣中所含有之氯化氫會與氫一起被排出。因此，藉由使經除去矽烷類之廢氣再度通過活性碳層，可使該廢氣中的氯化氫吸附於活性碳而將氯化氫從廢氣中除去。

藉由從前步驟之廢氣除去矽烷，廢氣中的矽烷雖大致被除去，但仍有極微量的矽烷會殘存於廢氣中的情形。此

情況時，於本步驟中，矽烷亦會與氯化氫一起被吸附。

用以將廢氣中之氯化氫吸附除去之活性碳，只要可將氯化氫吸附除去即無特別限制，可使用習知的活性碳。活性碳雖可在工業上獲得具有各種平均細孔半徑(R)者，但用以將氯化氫吸附除去之活性碳，只要是平均細孔半徑(R)在 $5 \times 10^{-10} \text{m} \sim 1 \times 10^{-9} \text{m}$ 範圍之活性碳即足夠，尤其是使用平均細孔半徑(R)在 $5 \times 10^{-10} \text{m} \sim 8 \times 10^{-10} \text{m}$ 之範圍的活性碳，在氯化氫之吸附除去能力高的觀點來看，為較佳。又，用於吸附除去氯化氫之活性碳的形狀亦無特別限制，可使用粒狀、蜂巢狀、纖維狀等工業上可取得之形狀的活性碳。尤其是粒狀者，在充填於充填塔時可增加每單位體積之充填量的觀點，為較佳。

吸附除去氯化氫時之吸附溫度及吸附壓力，只要是可充分吸附除去氯化氫之溫度及壓力即無特別限制，考量用以進行吸附除去氯化氫之充填塔的能力適當決定即可。一般而言，吸附溫度為 50°C ，較佳為 30°C 以下之範圍，吸附壓力為 300kPaG 以上，較佳為 500kPaG 以上。使廢氣通過活性碳層時之速度，只要是可充分吸附除去廢氣中之氯化氫的速度即無特別限制，考量用以進行吸附除去氯化氫之充填塔的能力適當決定即可。一般而言，空間速度(SV)為 $50 \sim 500\text{Hr}^{-1}$ ，較佳為 $50 \sim 150\text{Hr}^{-1}$ 之速度即足夠。

藉由進行利用活性碳層吸附除去氯化氫，可使得從活性碳層所排出之廢氣中所含之氯化氫的量在 0.01 體積%以下，更佳之操作條件下則為 0.005 體積%以下。

當在工業上連續操作上述利用活性碳層吸附除去氯化

氫時，必須交互實施吸附步驟與氯化氫脫附步驟，以連續進行吸附步驟的方式來運用，該吸附步驟，係設置多個充填有活性碳之充填塔，於充填塔內之活性碳層使廢氣中的氯化氫吸附於充填塔內的活性碳層，而該氯化氫脫附步驟，係進行吸附於活性碳層之氯化氫的脫附。例如，設置 2 塔而在 1 塔進行吸附步驟，於其間在另一塔實施氯化氫脫附步驟。或亦可設置 3 塔以上，以 1 塔為吸附步驟，2 塔為氯化氫脫附步驟。進而，亦可設置 4 塔以上。又，當多晶矽之生產能力大的情況時，可作成每 1 塔之容量較大之塔，亦可並列使用多個塔。

當設置多個充填塔，交互切換吸附步驟與脫附再生步驟以使吸附步驟連續進行的方式運用時，切換各充填塔之吸附步驟與氯化氫脫附步驟之時機，可預先設定吸附步驟、氯化氫脫附步驟的時間，在經過一定時間後之階段從吸附步驟切換成氯化氫脫附步驟、或從氯化氫脫附步驟切換成吸附步驟。或者，亦可使用氣相層析法等對充填塔內之活性碳層所排出之廢氣進行定時分析、監視氯化氫含量，在呈一定含量之階段切換各步驟。

<從活性碳層所排出之廢氣>

從上述活性碳層所排出之廢氣為高純度之氫氣，該廢氣可直接循環利用作為上述多晶矽之製造步驟的氫。又，此廢氣係如後所述，亦可使用作為使氯化氫從活性碳層(吸附保持有上述含有副生成氯化氫之廢氣中的氯化氫)脫附時之沖洗氣，並且可使用作為從四氯化矽還原成三氯矽烷之還原反應中所使用之氫、或以四氯化矽為原料之製造二氧

化矽時之氫源。

<氯化氫脫附步驟>

從上述廢氣所除去之氯化氫，在活性碳層中係以冷凝成高濃度之狀態被吸附保持著，藉由實施氯化氫脫附步驟，使氯化氫從該活性碳層脫附，而使活性碳層再生。此再生活性碳層可再利用於從含有副生成氯化氫之廢氣中除去氯化氫。氯化氫脫附步驟，係使作為沖洗氣之氫氣流通於吸附保持有氯化氫之活性碳層來進行。此結果，從活性碳層所排出之沖洗廢氣中含有氯化氫及氫。

另，當進行氯化氫之除去前的廢氣中殘留有極微量之矽烷時，在氯化氫之除去步驟中極微量矽烷會與氯化氫一起被吸附於活性碳，故正式之脫附步驟後的沖洗廢氣中便含有矽烷。

氯化氫脫附之條件，只要是氯化氫可從活性碳層脫附之條件即無特別限制，考量充填塔之能力等適當決定即可。氯化氫從活性碳層之脫附，通常在 $10\sim 300^{\circ}\text{C}$ 、 200kPaG 以下之操作條件下一邊流通氫一邊進行。尤其為了提高氯化氫的脫附效率，較佳在 $150^{\circ}\text{C}\sim 250^{\circ}\text{C}$ 、 100kPaG 以下之操作條件下使氫流通。使作為沖洗氣之氫流通於活性碳層時之速度，只要是可使吸附保持於該活性碳層之氯化氫充分脫附之速度，即無特別限制，考量充填塔的能力等適當決定即可。一般而言，空間速度(SV)為 $1\sim 50\text{Hr}^{-1}$ ，較佳在 $1\sim 20\text{Hr}^{-1}$ 之範圍適當決定。

使用作為沖洗氣之氫的純度並無特別限制，可直接使用工業上可獲得之氫。然而，當使用作為沖洗氣之氫中含

有雜質時，該雜質在氯化氫脫附步驟時會有被活性碳吸附之虞。而將吸附有該雜質之再生活性碳層再利用於從上述含有副生成氯化氫之廢氣中除去氯化氫時，從活性碳層所排出之廢氣會有受到上述雜質污染之虞。因此，為了抑制從活性碳層所排出之氣體被活性碳層污染，較佳係使用高純度之氫。該氫可較佳地使用製造上述多晶矽之步驟中所用之氫、或使含有副生成氯化氫之廢氣通過活性碳層除去氯化氫後之廢氣等。

氯化氫脫附步驟中所排出之沖洗廢氣，可藉由氣相層析等分析手段，來測定該廢氣中之氯化氫的含量。

氯化氫(視情況亦含有矽烷)與脫附開始一起開始被排出，不久便逐漸減少而脫附完成。因此，可藉由上述分析手段來定時分析、監視沖洗廢氣中之氯化氫的含量，進行沖洗氣的流通、進行氯化氫脫附一直到廢氣中未被檢出氯化氫為止。

<氫之回收>

從上述氯化氫脫附步驟所排出之沖洗廢氣，含有氯化氫及氫。本發明中，使此沖洗廢氣與氯化氫吸收液接觸，而使氯化氫吸收於該吸收液，藉此除去氯化氫，回收氫。氯化氫吸收液，只要是能吸收沖洗廢氣中之氯化氫的吸收液即無特別限制，可使用習知的氯化氫吸收液。

該氯化氫吸收液具體而言，可舉出鹽酸水溶液等酸性水溶液；溶解有氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鈣等之鹼性水溶液等；水等。該等之氯化氫吸收液之中，從藉由中和反應可效率良好地進行從沖洗廢氣除去氯化氫之觀點來

看，較佳係使用鹼水溶液。又，當使用鹽酸水溶液作為氯化氫吸收液時，沖洗廢氣中的氯化氫於吸收液中係以鹽酸的形式含有，故藉由將吸收有氯化氫之液擴散、乾燥，則亦可再利用於作為例如三氯矽烷製造中之氯化氫。

沖洗廢氣與氯化氫吸收液之接觸方法，只要是沖洗廢氣與氯化氫吸收液可充分接觸，而將該廢氣中之氯化氫除去即無特別限制，可採用習知的氣液接觸方法。氣液接觸方法具體而言，可舉出噴射器(ejector)等強制地形成沖洗廢氣與氯化氫吸收液之氣液混合流之方法；洗氣器(scrubber)等將氯化氫吸收液散布於沖洗廢氣流之方法；將沖洗廢氣直接吹入由氯化氫吸收液所構成之液相之方法等。

上述之氣液接觸方法之中，從與氯化氫吸收液接觸之沖洗廢氣的排出容易之觀點及裝置簡便之觀點來看，洗氣器等將氯化氫吸收液散布於沖洗廢氣流之方法較佳。

沖洗廢氣與氯化氫吸收液接觸時之溫度，並無特別限制，考量所使用之氣液接觸裝置的能力等適當決定即可。然而，若溫度過高，則來自吸收液之氯化氫、酸、鹼等會容易擴散，有伴隨於沖洗廢氣之傾向。因此，沖洗廢氣與氯化氫吸收液接觸時之溫度較佳為 $10\sim 60^{\circ}\text{C}$ 之範圍。

<氫之供給步驟>

藉由進行從上述沖洗廢氣除去氯化氫，而可大致完全地將廢氣中的氯化氫除去。此結果，該沖洗廢氣便成為用以再利用作為後述其他步驟之氫源之充分高純度氫氣。然而，藉由與氯化氫吸收液接觸，因為沖洗廢氣之壓力為與大氣壓大致相等之壓力，故將所得之氯化氫經除去後之氫

氣供給作為其他步驟之氫源時，必須要利用將氫壓縮之手段來壓縮。

壓縮氫之手段並不特別限制，可採用習知的壓縮手段。該壓縮手段具體而言可舉出離心壓縮機、軸流壓縮機等之渦輪壓縮機、往復式壓縮機、隔膜式壓縮機、螺旋壓縮機、迴轉式壓縮機等之容積壓縮機等壓縮手段。又，亦可適當使用可一邊將潤滑油噴射至壓縮機之壓縮部一邊進行運轉之油冷式、或未使用潤滑油之無給油式之任一之壓縮機。該等壓縮手段之中，從可效率良好地進行氫氣壓縮之觀點來看，螺旋壓縮機尤佳。油冷式之壓縮機所使用之潤滑油具體而言可舉出石臘系油、環烷(naphthene)系油，鹵化碳化氫系油、聚矽氧系油等。

又，當採用油冷式之壓縮手段時，氫氣壓縮後將潤滑油從該氫氣分離，供給作為其他製造步驟中之氫源。從壓縮後之氫氣分離潤滑油之分離方法只要是潤滑油可分離之手段即不特別限定，可採用習知的分離手段。該分離手段具體而言係採用除霧器、油霧過濾器(oil mist filter)、活性炭等分離手段。

氫氣之壓縮壓力只要是能將氫氣壓縮至可作為其他步驟之氫源使用之程度即不特別限制，考量對其他步驟中之製造裝置等之氫供給能力等適當決定即可。通常進行氫氣的壓縮至壓縮後之氫氣壓力為 200~600 kPaG 的程度即足夠。氫氣藉由一連串之壓縮手段被壓縮，而可供給作為其他製造步驟中之氫源。

<水洗步驟>

從上述沖洗廢氣所回收之氫氣為了再利用於作為其他步驟之氫源而為相當高純度之氫氣，但有時仍會因為與氯化氫吸收液之接觸造成同時伴隨有來自氯化氫吸收液之水分，並極微量含有氯化氫吸收液中之成分(酸、鹼等)。當該等成分會在其他製造步驟中造成問題時，在將與氯化氫吸收液接觸後所排出之氫氣加以壓縮之前，較佳係以除去來自該等氯化氫吸收液之成分為目的，設有對氫氣進行水洗之水洗步驟。

氫氣與用以水洗之水的接觸方法只要氫氣與水能充分接觸並且可除去氯化氫吸收液中之成分，即不特別限制，可採用習知的氣液接觸方法。氣液接觸方法具體而言可舉出噴射器等強制性地形成氫氣與水之氣液混合流之方法；洗氣器等將水散佈於氫氣之方法；將氫氣直接吹入水之方法等。該等氣液接觸方法之中，洗氣器等將水散佈至氫氣之方法，從與水接觸之氫氣的排出容易之觀點以及裝置簡便之觀點來看較適當。又，該等氣液接觸方法可單獨使用，亦可將氣液接觸方法串聯來進行，進而亦可組合多個氣液接觸方法來使用。

<殘存矽烷類之分離步驟>

上述沖洗廢氣中有時會存在極微量的矽烷類。所含有之矽烷類之中，大部分之矽烷類係藉由與上述氯化氫吸收液中的水、或水洗步驟中的水之反應而成為二氧化矽等副產物，而從氫氣中分離。然而，一部分不會與水反應而是與氫氣一同，在到達之後的步驟之間，會與氫氣中的水分反應而生成二氧化矽等副產物，或生成之副產物飛散，而

成為造成壓縮機、配管等閉塞的主要原因。

因此，於氫供給步驟前、或氫供給步驟中之壓縮時使於上述水洗步驟經水洗之氫氣與矽烷捕捉劑接觸，接著從該氫氣中將伴隨氫氣之矽烷捕捉劑加以分離，藉此使得矽烷類或來自矽烷類之副產物溶解或懸浮於矽烷捕捉劑中以將矽烷類等從氫分離除去，此為較適當之操作。本發明中，所謂矽烷捕捉劑係指，可將上述單矽烷、單氯矽烷、二氯矽烷、四氯化矽、三氯矽烷等矽烷類、及其分解物、進而來自該等矽烷類之副產物溶解或懸浮，使之從氫氣中分離者。

該矽烷捕捉劑只要是對氫沒有活性且可使得矽烷類、及其分解物、進而來自該等之副產物等溶解或懸濁者即可，考量配管之材質、後段壓縮機之種類、材質等適當決定即可。可舉出例如有機溶劑、油。有機溶劑具體而言，係適當使用己烷、庚烷、醇、丙酮等有機溶劑。油可舉出石臘系油、環烷系油、鹵化碳化氫系油、聚矽氧系油等上述油冷式壓縮機所使用之潤滑油等。具體而言有「KB-310-46」(神戶製鋼所股份有限公司製)、「達福尼阿魯發斯庫留 32」(出光興產股份有限公司製)等。

此矽烷捕捉劑可單獨使用或混合複數之有機溶劑及油使用。如前所述，當於氫供給步驟中之壓縮時使用油冷式壓縮手段的情況時，係可藉由所使用之潤滑油來將殘存之矽烷類等加以分離，並可將與矽烷捕捉劑接觸之步驟與氫壓縮之步驟統整為一個，此乃一較佳態樣。

本發明中，矽烷捕捉劑與於水洗步驟經水洗之氫氣之

接觸可在氫供給步驟前或氫供給步驟中之壓縮時之任一者。又，該氫氣與矽烷捕捉劑之接觸方法只要是殘存於氫氣中之矽烷類等會溶解或懸浮於矽烷捕捉劑中即可，可採用習知的接觸方法。

接觸方法具體而言，可舉出將矽烷捕捉劑噴霧於氫氣使之接觸之方法；將氫氣供給於矽烷捕捉劑中使之接觸之方法；將氫氣吹至矽烷捕捉劑之液流使之接觸之方法等。如前所述，亦可在油冷式之壓縮機中使氫氣與潤滑油接觸。當使用未使用潤滑油之形式的壓縮機時，必須要預先將矽烷捕捉劑除去再供給至壓縮機。

與矽烷捕捉劑接觸後之氫氣中通常伴隨有矽烷捕捉劑，故藉由將所伴隨之矽烷捕捉劑從氫氣分離，可供給作為其他製造步驟中之氫源。將所伴隨之矽烷捕捉劑分離之方法可採用習知的分離方法。具體而言係採用除霧器、油霧過濾器、活性碳等分離手段。

<除濕步驟>

沖洗廢氣所回收之氫氣因為是經過氯化氫吸收液、進而經過水洗步驟之氣體，故含有微量水分。因此，當氫氣中所含有之水分會在使用作為其他製造步驟中之氫源時造成問題時，則較佳係設有將氫氣中之水分除去之除濕步驟。

將氫氣中之水分除去之手段可採用習知的除去手段。具體而言可舉出藉由將氫氣冷卻來使得水分冷凝除去之手段、藉由使氫氣通過分子篩等之乾燥劑的充填層來將水分除去之手段等。又，該等之水分除去手段可單獨使用亦可將同樣的水分除去手段串聯來進行，進而亦可組合多個水

分除去手段來使用。藉由設置此除濕步驟可使得氫氣中之水分的含量成為至 100~500ppm 左右。

<作為其他步驟之氫源之利用>

經由本發明之方法而從沖洗廢氣所回收之氫氣為相當高純度之氫氣，可再利用作為其他步驟之氫源。可使用作為例如使四氯化矽與氫在火焰上進行反應之所謂燻矽製造時之氫源、或與氯反應來製造氯化氫時之氫源等其他步驟中之氫源。

實施例

以下利用實施例來進一步說明本發明，但本發明並不受該等實施例之任何限定。又，實施例之中所說明之特徵的組合並不一定全部是本發明解決手段中所必須要的。

實施例 1

<沖洗廢氣之準備>

使用習知西門子法之鐘罩型反應爐(Bell jar)來進行多晶矽之製造。此時，以多晶矽之沉積溫度為 1150℃、沉積表面積為平均約 1200cm² 的方式、以壓力 50kPaG 供給氫 30Nm³/Hr、三氯矽烷 18kg/Hr 之混合氣體 4 小時，藉此進行沉積。從鐘罩型反應爐所排出之廢氣在以熱交換器冷卻之後，以壓縮機加壓至 700kPaG，進而再冷卻至 -50℃以將矽烷類的一部分冷凝除去，接著以熱交換機使氣體溫度成為 10℃之後，以空間速度(SV)10Hr⁻¹ 供給至充填有平均細孔半徑為 1.2×10⁻⁹m、直徑 3~5mm 之粒狀活性碳 15L 之充填塔，將殘存於該氣體之矽烷類吸附除去。

從矽烷類經吸附除去後之廢氣中將氯化氫吸附除去係

準備 2 座充填有平均細孔半徑為 $8 \times 10^{-10} \text{m}$ 、直徑 3~5mm 之粒狀活性碳 15L 之充填塔，以空間速度(SV) 50Hr^{-1} 將上述矽烷類經吸附除去後之含有副生成氯化氫之氣體供給至其中一座充填塔。

進行 4 小時之將廢氣供給至上述充填塔之操作後，切換對充填塔之供給。以 200°C 、 3kPaG 、空間速度(SV) 3Hr^{-1} 之速度使副生成氯化氫經除去之氫氣流通於吸附保持有氯化氫之活性碳的充填塔 4 小時，以進行氯化氫之脫附。從活性碳之充填塔所排出之沖洗廢氣的平均組成如下。

沖洗廢氣之平均組成；

氫：99.8 體積 %

氯化氫：0.2 體積 % (最大 30 體積 %)

矽烷類：<400ppm

注)矽烷類的量為上述矽烷類的總計。

<從沖洗廢氣回收氫>

將上述沖洗廢氣供給至洗氣器，使之以液氣體比 $50 \text{L}/\text{Nm}^3$ 接觸 pH13 之 NaOH 水溶液。從洗氣器所排出之氫氣接著進行水洗，以使用石臘系油「KB-310-46」(神戶製鋼所股份有限公司製)之油冷式螺旋壓縮機壓縮 450kPaG 。經壓縮後之氫氣通過除霧器、油霧過濾器、及活性碳，將所含有之油除去。油經除去後之氫氣係使用分子篩來將水分除去。回收之氫的純度為 99.99 體積 % 以上。矽烷含量未滿 1ppm。又，上述除霧器、油霧過濾器上確認到有固形物附著。

實施例 2

將上述實施例 1 中所得之沖洗廢氣供給至洗氣器，使之以液氣體比 $50\text{L}/\text{Nm}^3$ 接觸 pH13 之 NaOH 水溶液。從洗氣器所排出之氫氣在進行水洗後，噴霧石臘系油「KB-310-46」(神戶製鋼所股份有限公司製)使之接觸。與石臘系油接觸之氫氣經除霧器及油霧過濾器將伴隨之石臘系油加以分離後，以油冷式壓縮機壓縮至 450kPaG 。經壓縮之氫氣再度通過除霧器、油霧過濾器、及活性碳之後，使用分子篩將水分除去。回收之氫的純度為 99.99 體積%以上。矽烷含量未滿 1ppm。在通過油冷式壓縮機前之除霧器及油霧過濾器上確認到固形物，但在較油冷式螺旋壓縮機後段之除霧器、油霧過濾器上則幾乎未確認到固形物附著。

實施例 3

將四氯化矽、上述實施例 1 所回收之氫、及空氣以體積比 2:5:14 預先混合之後，使用多管燃燒器從圓筒狀反應器上端連續地供給以進行燃燒反應。又，預先混合之氣體係從多管燃燒器之內管供給。係從外管供給空氣，從其內側供給氫與空氣之混合氣體作為密封氣體。所得之燻矽的 BET 比表面積、體積密度如下。又，BET 比表面積係利用氣體吸附 BET 單點測定法來測定。體積密度係在將約 1L 之燻矽靜置 30 分鐘後進行重量測定來算出。鐵濃度、鋁濃度係在對燻矽 2g 進行適當之前處理後利用 ICP 發光分光分析法測定。

BET 比表面積： $220\text{m}^2/\text{g}$

體積密度： $25\text{g}/\text{L}$

實施例 4

<沖洗廢氣之準備>

使用與實施例 1 相同之裝置，將冷凝除去矽烷類之溫度定為 -30°C 以外，係以與實施例 1 相同之方法準備沖洗廢氣。從活性碳之充填塔所排出之沖洗廢氣的隨時間變化與 4 小時之平均組成如下。

沖洗廢氣之隨時間變化；

	氯化氫[體積 %]	矽烷類[ppm]
開始 30 分鐘後	36.0	50
開始 1 小時後	8.8	420
開始 2 小時後	2.7	400
開始 3 小時後	0.1	20
開始 4 小時後	0.0	0

沖洗廢氣之 4 小時之平均組成；

氫：95.0 體積 %

氯化氫：5.0 體積 %

矽烷類：210ppm

注)矽烷類的量為上述矽烷類之總計。

<從沖洗廢氣回收氫>

以與實施例 1 相同之方法回收氫，回收之氫的純度為 99.99 體積 % 以上。矽烷含量未滿 1ppm。又，上述除霧器、油霧過濾器上並未確認到固形物之附著。

實施例 5

使用四氯化矽、上述實施例 4 中所回收之氫以外，係

以與實施例 3 相同之方法製造燻矽。所得之燻矽的 BET 比表面積、體積密度如下。

BET 比表面積： $220\text{m}^2/\text{g}$

體積密度： 25g/L

參考例 1

製造燻矽時，使用淨化的氫氣(純度 99.99 體積%以上)取代廢氣以外，以與實施例 3 完全相同之條件製造燻矽。所得之燻矽的各種物性等如下。

BET 比表面積： $220\text{m}^2/\text{g}$

體積密度： 25g/L

從實施例 3 與參考例 1 之結果的比較來看，明確可知本發明藉由使用沖洗廢氣所回收之氫，具有與使用淨化之氫氣時相等的平均粒徑及比表面積，且可獲得高純度之燻矽。

【圖式簡單說明】

圖 1，係顯示本發明之步驟的流程圖。

【主要元件符號說明】

無

七、申請專利範圍：

1. 一種沖洗廢氣中之氫之再利用方法，其含有以下步驟：

(1) 使氫與三氯矽烷反應製造多晶矽之步驟所排出之廢氣通過活性碳層，藉此吸附氯化氫的氯化氫吸附步驟；

(2) 使作為沖洗氣之氫氣通過吸附保持有氯化氫之活性碳層，以使得所吸附之氯化氫脫附的氯化氫脫附步驟；

(3) 使含有該氯化氫脫附步驟所脫附之氯化氫及氫之沖洗廢氣與氯化氫吸收液接觸，以獲得經除去氯化氫之氫氣的氫回收步驟；

(4) 將氫回收步驟所回收之氫氣加以水洗的水洗步驟；及

(5) 將該水洗步驟中經水洗之氫氣加以壓縮，再供給作為其他步驟之氫源的氫供給步驟；且含有下述步驟：

(6) 使水洗步驟中經水洗之氫氣在氫供給步驟之前、或於氫供給步驟之壓縮時與由有機溶劑或油構成之矽烷捕捉劑接觸，接著從該氫氣將伴隨氫氣之矽烷捕捉劑分離的步驟。

2. 如申請專利範圍第 1 項之氫之再利用方法，其中，係於氫供給步驟中，設有壓縮後將水分除去的除濕步驟。

八、圖式：

(如次頁)

圖 1

