(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
09. November 2023 (09.11.2023)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2023/213973 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
Nicht klassifiziert

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2023/061859

(22) Internationales Anmeldedatum:
04. Mai 2023 (04.05.2023)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2022 111 209.8
05. Mai 2022 (05.05.2022) DE

(71) Anmelder: **FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E. V.** [DE/DE]; Hansastr. 27c, 80686 München (DE).

(72) Erfinder: **ZIMMER, Martin**; Benzengarten 17, 77948 Friesenheim (DE). **WINTER, Daniel**; Carl-Kistner-Str. 29a, 79115 Freiburg (DE).

(74) Anwalt: **FUCHS PATENTANWÄLTE PARTNERSCHAFT MBB**; Tower 185, Friedrich-Ebert-Anlage 35-37, 60327 Frankfurt am Main (DE).

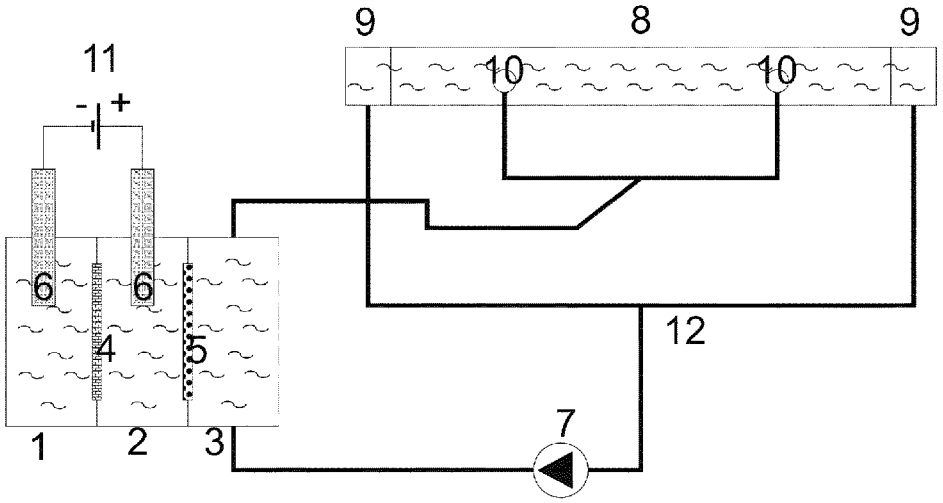
(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY,

WO 2023/213973 A2

(54) **Title:** APPARATUS FOR INTRODUCING IN-SITU GENERATED CHLORINE IN WET-CHEMICAL CLEANING BASINS, AND METHOD FOR PRODUCING IN-SITU GENERATED CHLORINE GAS, AND USE OF THE APPARATUS AND USE OF THE METHOD

(54) **Bezeichnung:** VORRICHTUNG ZUM EINBRINGEN VON IN-SITU-GENERIERTEM CHLOR IN NASSCHEMISCHE REINIGUNGSBECKEN, UND VERFAHREN ZUR ERZEUGUNG VON IN-SITU-GENERIERTEM CHLORGAS, SOWIE VERWENDUNG DER VORRICHTUNG UND VERWENDUNG DES VERFAHRENS



Figur 1

(57) **Abstract:** The present invention relates to an apparatus for introducing in-situ generated chlorine in wet-chemical cleaning basins, and to a method for producing in-situ generated chlorine gas. The apparatus and the method are characterized by an increased efficiency in terms of the use of the required chemicals.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft eine Vorrichtung zum Einbringen von in-situ-generiertem Chlor in nasschemische Reinigungsbecken sowie ein Verfahren zur Erzeugung von in-situ-generiertem Chlorgas. Die Vorrichtung und das Verfahren zeichnen sich durch eine erhöhte Effizienz hinsichtlich des Einsatzes der benötigen Chemikalien aus.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe g)*

— *in Schwarz-Weiss; die internationale Anmeldung enthielt in ihrer eingereichten Fassung Farbe oder Graustufen und kann von PATENTSCOPE heruntergeladen werden.*

Vorrichtung zum Einbringen von in-situ-generiertem Chlor in nasschemische Reinigungsbecken, und Verfahren zur Erzeugung von in-situ-generiertem Chlorgas, sowie Verwendung der Vorrichtung und Verwendung des Verfahrens

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Vorrichtung zum Einbringen von in-situ-generiertem Chlor in nasschemische Reinigungsbecken sowie ein Verfahren zur Erzeugung von in-situ-generiertem Chlorgas. Die Vorrichtung und das Verfahren zeichnen sich durch eine erhöhte Effizienz hinsichtlich des Einsatzes der benötigen Chemikalien aus.

Stand der Technik

DE 10 2017 110297 A1 offenbart ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Behandlung einer Objektoberfläche mittels einer Behandlungslösung, wobei die Behandlungslösung Wasser und eine Quelle für negativ geladene Chlor-Ionen enthält und darin mittels Elektrolyse Chlorgas bereitgestellt wird. Die in DE 10 2017 110297 A1 offenbarte Vorrichtung zur Behandlung einer Objektoberfläche weist ein Prozessbecken mit der Behandlungslösung auf, in der gelöstes Chlorgas gebildet wird. Ferner sind in der Behandlungslösung Elektroden unterschiedlicher Polarität und eine mit den Elektroden elektrisch leitend verbundene Stromquelle angeordnet.

Das in DE 10 2017 110297 A1 offenbarte Verfahren zeichnet sich dadurch aus, dass auf die Verwendung weiterer Oxidationsmittel, z.B. Salpetersäure, verzichtet werden kann. Damit können mögliche Verunreinigungen aus den Zusätzen anderer Oxidationsmittel minimiert oder gänzlich vermieden werden. Nachreinigungsschritte können dadurch auch entfallen. Die elektrolytische Erzeugung von Chlorgas ermöglicht eine effiziente Bereitstellung von Chlorgas in der Behandlungslösung. Chlorgas ist stabil und unterliegt keiner Eigenzersetzung wie z.B. Ozon. Es kann ein geschlossener Chlorkreislauf realisiert werden.

Die Anordnung zumindest eines Teils der Elektroden in dem Vorlagetank und die damit verbundene teilweise oder vollständige Verlagerung der Chlorgaserzeugung in den Vorlagetank ermöglicht es zu verhindern, dass bei der Elektrolyse gebildete Chlorgasblasen an die zu behandelnde Objektoberfläche gelangen. Dort könnten sich die Blasen aus nicht in der Behandlungslösung gelöstem Chlorgas im jeweiligen Anwendungsfall negativ auf das Behandlungsergebnis auswirken. Die Behandlungslösung mit darin gelöstem Chlorgas wird stattdessen mittels der Rohrleitung in das Prozessbecken überführt, wo sie an die zu behandelnde Oberfläche gelangt.

Die Kosten für die in DE 10 2017 110297 A1 offenbarte Elektrolysekammer als auch die Kosten für die zersetzte Salzsäure sind sehr niedrig. Auch ist die in-situ Herstellung von Chlor unter Sicherheitsaspekten vorteilhaft und dem Einbringen von Chlor mittels einer Druckgasflasche vorzuziehen. Es ist jedoch nachteilig, dass die Elektrolyse eine HCl-Konzentration von typischerweise 5% (w/w) benötigt, während Reinigungsbäder üblicherweise auch mit geringeren Konzentrationen von ungefähr 1 bis 2% (w/w) auskommen.

Um eine Anreicherung von Kontaminationen im Prozessbad zu vermeiden, muss das Prozessbad durch regelmäßige Teilentleerung mit anschließender Dosierung von Wasser und Mineralsäuren (sogenanntes „*Feed and bleed*“) aufgefrischt werden. Die Erhöhung der Salzsäurekonzentration im Prozess führt daher zu einer proportionalen Erhöhung der benötigen Chemikalien, d.h. der Säureverbrauch steigt somit um den Faktor 2 bis 5, wodurch wiederum Mehrkosten entstehen.

Demnach ergibt sich die Aufgabe, ein Verfahren zur in-situ Erzeugung von Chlor bereitzustellen, bei gleichzeitiger Minimierung des Chlor-haltigen Agenz, und/oder ein Verfahren zur in-situ Erzeugung von Chlor bereitzustellen, das keine Abhängigkeit zur Salzsäure-Konzentration im Prozessbecken aufweist.

Zusammenfassung der Erfindung

In einem ersten Aspekt betrifft die Erfindung eine Vorrichtung zur Erzeugung von in-situ-generiertem Chlorgas und/oder zur Einspeisung von in-situ-generiertem Chlorgas in nasschemische Reinigungsbecken, umfassend

a.) eine erste Kammer (1) mit einer darin angeordneten ersten Elektrode (6), die optional als Minuspol fungiert,

b.) eine zweite Kammer (2) mit einer darin angeordneten zweiten Elektrode (6), die optional als Pluspol fungiert, wobei die zweite Kammer (2) entweder über einen Stromschlüssel (4) oder eine hydraulische Verbindung (4b) mit der ersten Kammer (1) in Verbindung steht,

c.) eine dritte Kammer (3), die mit der zweiten Kammer (2) funktional in Verbindung steht,

wobei die erste Kammer (1), die zweite Kammer (2) und die dritte Kammer (3) jeweils geeignet sind eine Behandlungslösung aufzunehmen,

wobei die funktionale Verbindung zwischen der dritten Kammer (3) und der zweiten Kammer (2) wenigstens über eine mikroporöse, hydrophobe Membran (5) realisiert ist.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung erlaubt es die Erzeugung von in-situ-generiertem Chlorgas und die Einspeisung des in-situ-generierten Chlorgases in z.B. nasschemische Reinigungsbecken räumlich voneinander zu trennen.

Während die in der ersten und zweiten Kammer benötigte Behandlungslösung eine genügende Konzentration geeigneter Chlor-Spezies aufweisen muss, um eine Elektrolyse und so die Erzeugung von in-situ-generiertem Chlorgas zu gewährleisten, kann die Behandlungslösung in der dritten Kammer eine andere sein und entsprechend des Zwecks der nasschemischen Reinigung angepasst sein. Vor allem bestehen keine quantitativen Anforderungen an die Behandlungslösung in der dritten Kammer bezüglich eines bestimmten, minimalen Gehaltes an Elektrolyten wie es bei einer Elektrolyse der Fall ist. Demnach muss die Behandlungslösung in der dritten Kammer keinen bestimmten Ionengehalt, Salzgehalt oder pH-Wert aufweisen.

Die poröse Mikrostruktur der mikroporösen, hydrophoben Membran erlaubt einen transmembranen Durchtritt von Stoffen in der Gas- bzw. Dampfphase, d.h. z.B. in-situ-generiertes Chlorgas, verhindert jedoch durch ihre hydrophobe Oberfläche ein Eindringen und/oder Durchdringen von flüssiger Phase in den Porenraum, was zu einer hydraulischen Entkopplung der zweiten Kammer (2) und der dritten Kammer (3) führt.

Die verschiedenen Behandlungslösungen in der jeweils zweiten und dritten Kammer werden daher lediglich durch die Reaktionen der Elektrolyse bzw. der Folgereaktionen nach dem transmembranen Durchtritt von Stoffen in der Gas- bzw. Dampfphase verändert.

Vorteilhafterweise, kann z.B. die Salzsäure-Konzentration in der dritten Kammer, aufgrund der Trennung von der zweiten Kammer, niedrig sein und muss nicht an die zu erzeugende Chlor-Menge angepasst werden.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung erlaubt so einen wesentlich ökonomischeren Einsatz von zur Elektrolyse geeigneten Behandlungslösung. Außerdem ist die in der dritten Kammer generierte Behandlungslösung von der zweiten Kammer entkoppelt und kann bei Kontamination gewechselt werden, ohne dass auch die Elektrolyse-Lösung ausgetauscht werden muss. Ferner ist es möglich und vorteilhaft, dass die Behandlungslösung in der dritten Kammer (vor dem Elektrolysebetrieb) wesentlich verdünnter sein kann. Dadurch können Prozesse zur Einspeisung von in-situ-generiertem Chlorgas in nasschemische Reinigungsbecken wesentlich effizienter, ökonomischer und unter Minderung des Materialverbrauchs gefahren und gestaltet werden.

In einem zweiten Aspekt betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Erzeugung von in-situ-generiertem Chlorgas und/oder zur Einspeisung von in-situ-generiertem Chlorgas in nasschemische Reinigungsbecken, umfassend die folgenden Schritte:

- Bereitstellen einer Vorrichtung gemäß der Erfindung,

- Bereitstellen einer ersten Behandlungslösung in der ersten Kammer (1) und der zweiten Kammer (2) der Vorrichtung, wobei die erste Behandlungslösung eine Quelle für Chlor-Ionen umfasst,

- Bereitstellen einer zweiten Behandlungslösung in der dritten Kammer (3),

- Anlegen einer Gleichspannung (11) zwischen der ersten Elektrode (6) und der zweiten Elektrode (6), wobei die Gleichspannung (11) wenigstens der Zersetzungsspannung der Quelle für Chlor-Ionen entspricht, und

- optionale Behandlung einer Objektoberfläche mittels der zweiten Behandlungslösung in der dritten Kammer (3) oder dem Prozessbecken (8).

Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt eine räumliche Trennung der Erzeugung von in-situ-generiertem Chlorgas und der Einspeisung des in-situ-generierten Chlorgases in nasschemische Reinigungsbecken.

Insbesondere können die Anforderungen an die erste Behandlungslösung in der ersten und zweiten Kammer sowie die die Anforderungen an die zweite Behandlungslösung in der dritten Kammer unabhängig voneinander gewählt und angepasst werden. Demgemäß erlaubt es das Verfahren die erste Behandlungslösung insbesondere im Hinblick auf die Quelle für Chlor-Ionen und deren Konzentration so zu wählen, dass eine Elektrolyse zur Erzeugung von in-situ-generiertem Chlorgas stattfindet. Der Fachmann versteht, dass die Elektrolysebedingungen derart gewählt sein müssen, dass das Anlegen einer Gleichspannung (11) zwischen der ersten Elektrode (6) und der zweiten Elektrode (6) voraussetzt, dass die Gleichspannung (11) wenigstens der Zersetzungsspannung der Quelle für Chlor-Ionen entspricht.

Das Verfahren erlaubt es die zweite Behandlungslösung in der dritten Kammer so zu wählen, dass sie zur Behandlung einer Objektoberfläche in der dritten Kammer selbst oder einem separaten Prozessbecken geeignet ist, wobei das Verfahren derart geführt wird, dass eine genügende Menge von in-situ-generiertem Chlorgas über die mikroporöse, hydrophobe Membran der Vorrichtung aus der ersten in die zweite Behandlungslösung diffundieren kann.

Sowohl durch die Vorrichtung als auch das Verfahren kann der Chlorgasgehalt in der zweiten Behandlungslösung zuverlässig und komfortabel eingestellt werden, was wiederum eine zuverlässige Einstellung, Steuerung und Regelung der Reaktivität der zweiten Behandlungslösung

ermöglicht. Das Verfahren kann günstig und ohne unnötigen Aufwand in industriellen Fertigungsprozessen eingesetzt werden.

Kurzbeschreibung der Figuren

Die Figuren 1 bis 4 zeigen Vorrichtungen zur Erzeugung von in-situ-generiertem Chlorgas und/oder zur Einspeisung von in-situ-generiertem Chlorgas in nasschemische Reinigungsbecken.

Figur 1 zeigt eine Variante der Vorrichtung mit einer Inline-Anlage mit einem Prozessbecken (8).

Figur 2 zeigt eine Variante der Vorrichtung, in der der Transfer des elektrolytisch erzeugten Chlors in einem separaten Kontaktormodul stattfindet.

Figur 3 zeigt eine Variante der Vorrichtung, in der die erste Kammer (1) und die zweite Kammer (2) durch eine bauliche Öffnung in der Trennwand (4b) miteinander hydraulisch verbunden sind.

Figur 4 zeigt eine Variante der Vorrichtung, in der die dritte Kammer (3) als Prozessbecken ausgestaltet ist.

Beschreibung der Erfindung

Vorrichtung

In einem ersten Aspekt betrifft die Erfindung eine Vorrichtung zur Erzeugung von in-situ-generiertem Chlorgas und/oder zur Einspeisung von in-situ-generiertem Chlorgas in nasschemische Reinigungsbecken, umfassend

a.) eine erste Kammer (1) mit einer darin angeordneten ersten Elektrode (6), die optional als Minuspol fungiert,

b.) eine zweite Kammer (2) mit einer darin angeordneten zweiten Elektrode (6), die optional als Pluspol fungiert, wobei die zweite Kammer (2) entweder über einen Stromschlüssel (4) oder eine hydraulische Verbindung (4b) mit der ersten Kammer (1) in Verbindung steht,

c.) eine dritte Kammer (3), die mit der zweiten Kammer (2) funktional in Verbindung steht,

wobei die erste Kammer (1), die zweite Kammer (2) und die dritte Kammer (3) jeweils geeignet sind eine Behandlungslösung aufzunehmen,

wobei die funktionale Verbindung zwischen der dritten Kammer (3) und der zweiten Kammer (2) wenigstens über eine mikroporöse, hydrophobe Membran (5) realisiert ist.

Der Fachmann weiß, dass mittels Elektrolyse erzeugtes in-situ-generiertes Chlorgas erst atomar vorliegt und durch Rekombination zu molekularem Chlor reagiert. Der hier verwendete Begriff „in-situ-generiertes Chlorgas" meint beide Spezies zusammen. Der Fachmann kennt die zu Grunde liegenden chemischen Gleichgewichte bezüglich der Rekombination zu molekularem Chlor als auch die Disproportionierung von molekularem Chlor in wässrigen Lösungen, insbesondere alkalischen Lösungen, in Chlorid- und Hypochlorit-Ionen (Cl^- und OCl^-).

In einer Ausführungsform wird eine Vorrichtung zur Erzeugung von in-situ-generiertem Chlorgas bereitgestellt. Es ist vorteilhaft, dass die Vorrichtung die Erzeugung von in-situ-generiertem Chlorgas in der zweiten Kammer von einer Behandlungslösung in der dritten Kammer räumlich und funktional trennt. Dabei kann die Behandlungslösung in der dritten Kammer eine andere sein und anderen Anforderungen genügen als die zur Elektrolyse taugliche Behandlungslösung in der zweiten und ersten Kammer.

Es ist auch vorteilhaft, dass die Ausführungsform einer Vorrichtung zur Erzeugung von in-situ-generiertem Chlorgas ein Modul bereitstellt, das flexibel mit anderen Vorrichtungen und Prozessen kombiniert und integriert, und bei Bedarf auch ausgetauscht und/oder ersetzt, werden kann.

In zwei alternativen Ausführungsformen steht die zweite Kammer (2) entweder über einen Stromschlüssel (4) oder eine hydraulische Verbindung (4b) mit der ersten Kammer (1) in Verbindung.

Der Stromschlüssel kann ein poröses und/oder ionendurchlässiges Diaphragma sein, und z.B. aus einem Ionenaustauscher-Harz bestehen. Der Stromschlüssel kann eine sogenannte Glasfritte sein. Gemäß einer Ausführungsform ist der Stromschlüssel auch als Salzbrücke, Ionenbrücke oder Elektrolytbrücke benannt.

Ein Diaphragma ist eine mechanisch trennende, aber elektrolytisch leitende Scheidewand in oder an einer elektrochemischen (Halb-)Zelle, und verhindert die Durchmischung von (Elektrolyt)Lösungen in den verschiedenen Halbzellen, lässt aber einen elektrischen Strom mittels Ionenleitung durch das Diaphragma hindurch zu. Ein Diaphragma ist entweder eine Membran oder eine poröse Trennwand. Das Material des Diaphragmas ist derart gewählt, dass keine unerwünschten Reaktionen mit den (Elektrolyt)Lösungen auftreten.

In einer Ausführungsform besteht das Diaphragma aus einem keramischen Material oder alternativ aus einem Vliesstoff, z.B. Polytetrafluorethylen (PTFE). In einer Ausführungsform ist der Stromschlüssel eine Glasfritte, d.h. ein poröses Glas.

In einer Ausführungsform hat der Stromschlüssel im Wesentlichen die Form eines Quaders mit einer Länge, einer Breite und einer Dicke, wobei die Dicke kleiner ist als die Länge und wobei die Dicke kleiner ist als die Breite. Unabhängig vom gewählten Material hat der Stromschlüssel in einer Ausführungsform eine Dicke zwischen 1,5 und 10,0 mm, oder 2,0 bis 8,0 mm, oder 2,5 bis 6,0 mm. In einer Ausführungsform ist die Dicke des Stromschlüssels wenigstens 1,5 mm, wenigstens 2,0 mm, oder wenigstens 2,5 mm. In einer Ausführungsform ist die Dicke des Stromschlüssels höchstens 10,0 mm, oder höchstens 8,0 mm, oder höchstens 6,0 mm.

Ein solcher Stromschlüssel ist vorteilhaft, um unerwünschte chemische Reaktionen zu vermeiden, die als Folge der Elektrolyse zwischen den sich verändernden Behandlungslösungen im Kathodenraum und Anodenraum, bzw. der ersten und zweiten Kammer, stattfinden würden. Der Fachmann weiß, dass die im Kathodenraum erzeugten Hydroxid-Ionen zu einer Disproportionierung des erzeugten Chlorgases (in Chlorid und Hypochlorit) im Anodenraum führen würde, was die Menge an erzeugtem Chlorgas wieder reduzieren würde. Der Stromschlüssel ermöglicht jedoch den nötigen Ladungsaustausch zwischen Anoden- und Kathodenraum. Mit anderen Worten dient der Stromschlüssel als ionenleitende Verbindung zwischen den Elektrolyt-Lösungen der ersten Kammer und der zweiten Kammer.

Eine hydraulische Verbindung ermöglicht einen Druckausgleich zwischen Anoden- und Kathodenraum, ohne dabei notwendigerweise eine Trennung der sich verändernden Behandlungslösungen im Kathodenraum und Anodenraum sicherzustellen.

Die mikroporöse, hydrophobe Membran erlaubt einen selektiven Stoffaustausch zwischen der dritten Kammer und der zweiten Kammer. Die mikroporöse, hydrophobe Membran ermöglicht den Austausch von Dämpfen und Stoffen in der Gasphase, d.h. Chlorgas kann durch die Membran durchdringen. Flüssigkeiten, Lösungen und insbesondere die darin enthaltenen Elektrolyte können die mikroporöse, hydrophobe Membran jedoch nicht passieren. Die Poren der Membran sind derart gewählt, dass die Oberflächenspannung keinen Durchtritt von Flüssigkeiten, Lösungen und Elektrolyten ermöglicht.

In einer Ausführungsform ist die mikroporöse, hydrophobe Membran für Flüssigkeiten, Lösungen und insbesondere die darin enthaltenen Elektrolyte undurchlässig. In einer Ausführungsform ist die mikroporöse, hydrophobe Membran ionenundurchlässig.

In einer Ausführungsform wird eine Vorrichtung zur Erzeugung von in-situ-generiertem Chlorgas und zur Einspeisung von in-situ-generiertem Chlorgas in nasschemische Reinigungsbecken bereitgestellt. Die beschriebene Vorrichtung ist modular aufgebaut und kann mit anderen Vorrichtungen kombiniert und integriert werden.

Es ist vorteilhaft die Vorrichtung zur Erzeugung von in-situ-generiertem Chlorgas so zu gestalten, dass die in der dritten Kammer erzeugte Behandlungslösung entweder in der dritten Kammer selbst verwendet werden kann oder in einem separaten nasschemische Reinigungsbecken bereitgestellt bzw. eingespeist werden kann.

In jeweils alternativen Ausführungsform können in der dritten Kammer bzw. einem separaten Prozessbecken, z.B. einem separaten nasschemischen Reinigungsbecken, Silicium-Wafer behandelt werden. Durch die Behandlung der Silicium-Wafer entstehen oft Kontaminationen durch das Ab- und Auswaschen von Metall-Partikeln aus dem Wafer. Typischerweise werden Verunreinigungen von 50 ppb Eisen bis in den Mikrogramm-Bereich hinein beobachtet.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung zeichnet sich dadurch aus, dass die eventuell entstehenden Kontaminationen sich lediglich in der Behandlungslösung niederschlagen, die aus der dritten Kammer kommt bzw. in diese bewusst zurückgeführt wird. Die erfindungsgemäße Vorrichtung verhindert jedoch einen Eintrag der Kontaminationen in die Behandlungslösung(en) in der ersten und zweiten Kammer. Dadurch wird ein wesentlich ökonomischeres, effizienteres und umweltfreundliches Verfahren ermöglich, weil die für die Elektrolyse nötige Behandlungslösung(en) in der ersten und zweiten Kammer nicht vorzeitig ersetzt werden müssen und auch weil die Elektroden vor den Kontaminationen geschützt sind.

Der Fachmann versteht unter Wafern die in der Mikroelektronik, Photovoltaik und/oder Mikrosystemtechnik üblicherweise eingesetzten kreisrunden oder quadratischen Scheiben. Wafer werden aus ein- oder polykristallinen Halbleiter-Materialen (z.B. Silicium) hergestellt und sind oft ein Substrat für elektronische Bauelemente, wie integrierte Schaltkreise oder photoelektrische Beschichtungen.

In einer Ausführungsform umfasst die Vorrichtung ferner eine Nebenkammer (2b), wobei die Nebenkammer (2b) mit der zweiten Kammer (2) über eine Pumpe (7b) verbunden ist, wobei die dritte Kammer (3b) mit der Nebenkammer (2b) über die mikroporöse, hydrophobe Membran (5) funktional in Verbindung steht. Mit anderen Worten betrifft diese Ausführungsform ein separates Modul umfassend eine Nebenkammer (2b) und die dritte Kammer (3b), die mit der Nebenkammer (2b) über die mikroporöse, hydrophobe Membran (5) funktional in Verbindung steht. So-

wohl die Nebenkammer (2b) als auch die dritte Kammer (3b) können dabei über separate Pumpen gespeist werden bzw. kann eine Lösung (zur Behandlung) aus diesen beiden Kammern abgeführt werden. Innerhalb der Vorrichtung ist es vorteilhaft, den Übergang von in-situ-generiertem Chlorgas aus einer elektrolysierten höher-konzentrierten Lösung, wie z.B. 10%iger Salzsäure, in eine separate Behandlungslösung über die mikroporöse, hydrophobe Membran in einem separaten Modul durchzuführen. Wenn z.B. die Membran aufgrund von technischen Alterungsprozessen, oder evtl. Kontamination, ersetzt werden muss, genügt es, das Modul, bestehend aus Nebenkammer (2b), dritter Kammer (3b) und Membran (5), zu ersetzen und an die entsprechenden Pumpen (7,7b) (vgl. Figuren 2 und 3) anzuschließen. In dieser Ausführungsform besteht kein Bedarf, auch den Teil der Vorrichtung bestehend aus erster und zweiter Kammer und/oder das Prozessbecken (8) mit einem eventuell vorhandenen Überlaufkragen (9) zu ersetzen.

In einer Ausführungsform umfasst die Vorrichtung ferner eine Nebenkammer (2b), wobei die Nebenkammer (2b) mit der zweiten Kammer (2) über eine Pumpe (7b) verbunden ist, wobei die dritte Kammer (3b) mit der Nebenkammer (2b) über die mikroporöse, hydrophobe Membran (5) funktional in Verbindung steht, sowie eine Pumpe (7), ein Prozessbecken (8), wenigstens ein Einströmrohr (10), wenigstens einen Überlaufkragen (9), wobei die Vorrichtung dazu geeignet ist eine Prozesslösung aus der dritten Kammer (3b) mit Hilfe der Pumpe (7) über das wenigstens eine Einströmrohr (10) in das Prozessbecken (8) zu pumpen.

In einer Ausführungsform umfasst die Vorrichtung ferner eine Pumpe (7), ein Prozessbecken (8), wenigstens ein Einströmrohr (10), wobei die Vorrichtung dazu geeignet ist eine Prozesslösung aus der dritten Kammer (3) mit Hilfe der Pumpe (7) über das wenigstens eine Einströmrohr (10) in das Prozessbecken (8) zu pumpen.

In einer Ausführungsform umfasst die Vorrichtung ferner eine Pumpe (7), ein Prozessbecken (8), wenigstens ein Einströmrohr (10), wenigstens einen Überlaufkragen (9), wobei die Vorrichtung dazu geeignet ist eine Prozesslösung aus der dritten Kammer (3) mit Hilfe der Pumpe (7) über das wenigstens eine Einströmrohr (10) in das Prozessbecken (8) zu pumpen.

Das Prozessbecken (8) kann als eine Inline-Anlage verstanden und/oder konstruiert werden, in der z.B. Silicium-Wafer behandelt werden können, die über Rollen in das Prozessbecken eingebracht und wieder herausbefördert werden können. Alternativ kann das Prozessbecken so gestaltet werden, dass es geeignet ist eine Transportkassette (15) aufzunehmen, wobei die Transportkassette (15) optional geeignet ist, mehrere Wafer (14) oder eine Charge mehrerer Wafer (14), aufzunehmen. Es ist von Vorteil, das Prozess-Medium bzw. eine Behandlungslösung in das Prozessbecken über eine Pumpe einzubringen und so an die Wafer heranzutragen.

Die Vorrichtung erlaubt es, eine Prozesslösung aus einer dritten Kammer (3,3b) mit Hilfe einer Pumpe über wenigstens ein Einströmrohr (10) in das Prozessbecken (8) zu pumpen. Ein optional vorhandener Überlaufkragen ermöglicht es, dass überschüssige Prozesslösung das Prozessbecken (8) wieder verlassen kann. Die so erzeugte Rezirkulation einer Prozesslösung in dem Prozessbecken sorgt für eine stetige und/oder kontinuierliche Verteilung des Chlorgases. Diese Ausführungsform ist vorteilhat gegenüber einer Variante, in der die Prozesslösung innerhalb des Prozessbeckens stationär ist und ein Stoffaustausch nur durch Diffusion gefördert wird. Durch die erzeugte Rezirkulation der Prozesslösung kommt das Chlor schneller an die Reaktionsfläche der behandelten Silicium-Wafer und wird ein genügend hoher, durch die Chlorgas-Konzentration bereitgestellter Gradient gewährleistet.

In einer Ausführungsform umfasst die Vorrichtung eine Pumpe (7), ein Prozessbecken (8), ein oder mehrere Einströmrohre (10), einen Überlaufkragen (9), wobei die Vorrichtung dazu geeignet ist eine Prozesslösung aus der dritten Kammer (3) mit Hilfe der Pumpe (7) über das Einströmrohr oder die Einströmrohre (10) in einen unteren Bereich des Prozessbeckens (8) zu pumpen. Dabei soll ein unterer Bereich als der Boden oder Grund des Prozessbeckens verstanden werden.

In einer Ausführungsform umfasst die Vorrichtung ein Prozessbecken (8) mit einem oder mehreren Überlaufkragen (9). Die Vorrichtung ist dabei so ausgestaltet, dass ein Überschuss an Prozesslösung das Prozessbecken über die Überlaufkragen (9) wieder verlassen kann. Diese Ausführungsform kann vom Fachmann derart verstanden werden, dass das Prozessbecken in einem oberen Bereich offen ist und überschüssige Prozesslösung das Prozessbecken an einem oder mehreren Rändern desselben verlassen kann, durch die Überlaufkragen aber aufgefangen und/oder kanalisiert und/oder weitergeleitet wird. Das ist z.B. vorteilhaft bei einer eventuellen Rückführung (Rezirkulation) der Prozesslösung in eine dritte Kammer (3,3b), um die Prozesslösung erneut mit Chlorgas anzureichern.

In einer Ausführungsform umfasst die Vorrichtung ferner eine Pumpe (7), ein Prozessbecken (8), wenigstens ein Einströmrohr (10), wenigstens einen Überlaufkragen (9), und eine Rezirkulationsleitung (12), wobei die Vorrichtung dazu geeignet ist eine Prozesslösung aus der dritten Kammer (3) mit Hilfe der Pumpe (7) über das wenigstens eine Einströmrohr (10) in das Prozessbecken (8) zu pumpen, und wobei die Vorrichtung dazu geeignet ist die Prozesslösung aus dem wenigstens einen Überlaufkragen (9) mit Hilfe der Pumpe (7) über die wenigstens eine Rezirkulationsleitung (12) zu der dritten Kammer (3) zurück zu pumpen.

In einer Ausführungsform umfasst die Vorrichtung ferner eine Rezirkulationsleitung (12), wobei die Vorrichtung dazu geeignet ist die Prozesslösung aus dem wenigstens einen Überlaufkragen

(9) mit Hilfe der Pumpe (7) über die wenigstens eine Rezirkulationsleitung (12) zu der dritten Kammer (3) zu pumpen. Die Rezirkulationsleitung (12) erlaubt es bereits eingesetzte Prozesslösung in die dritte Kammer (3,3b) zurückzuführen bzw. zurück zu pumpen, um so eine erneute Chlorgasanreicherung der Prozesslösung in der dritten Kammer zu bewirken.

In einer alternativen Ausführungsform umfasst die Vorrichtung eine dritte Kammer (3), die als ein Prozessbecken (8) fungiert, wobei die dritte Kammer (3) geeignet ist eine Transportkassette (15) aufzunehmen, wobei die Transportkassette (15) optional geeignet ist, mehrere Wafer (14) oder eine Charge mehrerer Wafer (14), aufzunehmen. In dieser Ausführungsform der Vorrichtung sind die dritte Kammer (3) und das Prozessbecken (8) nicht separat ausgestaltet, sondern fungiert die dritte Kammer als das Prozessbecken. Das ist vorteilhaft, weil so die zuvor beschriebenen separaten Module eingespart werden können und keine Notwendigkeit für Pumpen (7,7b) besteht, die jeweils die Behandlungslösung bzw. die Prozesslösung von einer Kammer in eine Nebenkammer bzw. von einer Kammer in ein (separates) Prozessbecken zu pumpen. Diese alternative Ausführungsform spart Material und Komponenten der Vorrichtung selbst ein. Außerdem sind auf dieser Vorrichtung basierte Verfahren auch energetisch effizienter, weil beispielsweise keine Energie zum Betrieb der Pumpen aufgewendet werden muss.

In einer weiteren Ausführungsform umfasst die Vorrichtung eine dritte Kammer (3), die als ein Prozessbecken (8) fungiert, eine Pumpe (7), wenigstens ein Einströmrohr (10), wenigstens einen Überlaufkragen (9) und eine Rezirkulationsleitung (12), wobei die dritte Kammer (3) geeignet ist eine Transportkassette (15) aufzunehmen, wobei die Transportkassette (15) optional geeignet ist, mehrere Wafer (14) oder eine Charge mehrerer Wafer (14), aufzunehmen, wobei die Vorrichtung dazu geeignet ist eine Prozesslösung aus dem wenigstens einen Überlaufkragen (9) mit Hilfe der Pumpe (7) über die Rezirkulationsleitung (12) und über das wenigstens eine Einströmrohr (10) in die dritte Kammer (3) zu pumpen.

Vorteilhafterweise spart diese Ausführungsform Material und Komponenten der Vorrichtung ein, da kein separates Prozessbecken (8) benötigt wird, denn die dritte Kammer fungiert als ein Prozessbecken (8). Gleichwohl ermöglichen die Pumpe (7), das wenigstens eine Einströmrohr (10), der wenigstens eine Überlaufkragen (9) und die Rezirkulationsleitung (12) eine Durchströmung und Durchmischung der Prozesslösung in der dritten Kammer. Bei der Behandlung von einem oder mehreren Wafern (14) oder eine Charge mehrerer Wafer (14), die in der Transportkassette (15) aufgenommen sind, findet so lediglich eine diffusions-limitierte Abreicherung der Chlorgas-Konzentration in der Nähe der Grenzfläche der Wafer zu der Prozesslösung statt. Dadurch wird eine optimale Behandlung der Wafer mit dem in der Prozesslösung enthaltenen Chlorgas gewährleistet.

Sowohl das Einströmrohr (10) als auch die Rezirkulationsleitung (12), die mittels einer Pumpe (7) bedient werden, sind als bekannte, industriell übliche und durchströmbare Verbindungen zu verstehen. Dabei kann es sich um eine Rohrleitung aus Rohren oder um eine Schlauchleitung handeln. Ferner können das Einströmrohr (10) als auch die Rezirkulationsleitung (12) als offene Verbindungen, wie beispielsweise Rinnensysteme, gestaltet werden. Der Fachmann wird dabei eine Rohrleitung aus Rohren, eine Schlauchleitung oder ein Rinnensystem wählen, die oder das den technischen Anforderungen der Vorrichtung und dem im Folgenden beschriebenen Verfahren genügt. Insbesondere ist dabei auf die Säurebeständigkeit zu achten und, dass keine Verunreinigungen eingetragen werden.

Membran

In einer Ausführungsform der Vorrichtung weist die mikroporöse, hydrophobe Membran (5) Poren einer Größe von 0,05 bis 0,5 µm auf, gemessen mittels DIN 66134: 1998-02. Der Fachmann versteht, dass es zwischen den Messverfahren systematische Unterschiede und/oder Abweichungen geben kann. Ferner versteht der Fachmann, dass es sich bei der Porengröße einer Membran (5) um den Durchmesser der größten sphärischen Kugel, die das Gewebe gerade noch passieren kann, handelt.

In einer Ausführungsform der Vorrichtung ist die mikroporöse, hydrophobe Membran (5) aus einem Material, gewählt aus der Liste von Polypropylen (PP), Polytetrafluorethylen (PTFE) und Polyvinylidenfluorid (PVDF), hergestellt.

In einer anderen Ausführungsform der Vorrichtung ist die mikroporöse, hydrophobe Membran (5) eine hydrophob oberflächenbeschichtete poröse Keramik.

Die mikroporöse, hydrophobe Membran zeichnet sich vorteilhafterweise durch einen selektiven Stoffaustausch aus und ermöglicht den Austausch von Dämpfen und Stoffen in der Gasphase, d.h. z.B. Chlorgas kann durch die Membran durchdringen. Flüssigkeiten, Lösungen und insbesondere die darin enthaltenen Elektrolyte können die mikroporöse, hydrophobe Membran jedoch nicht passieren. Die Poren der Membran sind derart gewählt, dass die Oberflächenspannung keinen Durchtritt von Flüssigkeiten, Lösungen und Elektrolyten ermöglicht.

Verfahren

In einem ersten Aspekt betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Erzeugung von in-situ-generiertem Chlorgas und/oder zur Einspeisung von in-situ-generiertem Chlorgas in nasschemische Reinigungsbecken, umfassend die folgenden Schritte:

- Bereitstellen einer Vorrichtung gemäß der Erfindung,

- Bereitstellen einer ersten Behandlungslösung in der ersten Kammer (1) und der zweiten Kammer (2) der Vorrichtung, wobei die erste Behandlungslösung eine Quelle für Chlor-Ionen umfasst,

- Bereitstellen einer zweiten Behandlungslösung in der dritten Kammer (3),

- Anlegen einer Gleichspannung (11) zwischen der ersten Elektrode (6) und der zweiten Elektrode (6), wobei die Gleichspannung (11) wenigstens der Zersetzungsspannung der Quelle für Chlor-Ionen entspricht, und

- optionale Behandlung einer Objektoberfläche mittels der zweiten Behandlungslösung in der dritten Kammer (3) oder dem Prozessbecken (8).

Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt eine räumliche Trennung der Erzeugung von in-situ-generiertem Chlorgas in der ersten Kammer (1) oder der zweiten Kammer (2) und der Einspeisung des in-situ-generierten Chlorgases in nasschemische Reinigungsbecken.

Insbesondere können die Anforderungen an die erste Behandlungslösung in der ersten und zweiten Kammer sowie die die Anforderungen an die zweite Behandlungslösung in der dritten Kammer unabhängig voneinander gewählt und angepasst werden. Demgemäß erlaubt es das Verfahren die erste Behandlungslösung insbesondere im Hinblick auf die Quelle für Chlor-Ionen und deren Konzentration so zu wählen, dass eine Elektrolyse zur Erzeugung von in-situ-generiertem Chlorgas stattfindet. Der Fachmann versteht, dass die Elektrolysebedingungen derart gewählt sein müssen, dass das Anlegen einer Gleichspannung (11) zwischen der ersten Elektrode (6) und der zweiten Elektrode (6) voraussetzt, dass die Gleichspannung (11) wenigstens der Zersetzungsspannung der Quelle für Chlor-Ionen entspricht.

Das Verfahren erlaubt es die zweite Behandlungslösung in der dritten Kammer so zu wählen, dass sie zur Behandlung einer Objektoberfläche geeignet ist, wobei das Verfahren derart geführt wird, dass eine genügende Menge von in-situ-generiertem Chlorgas über die mikroporöse, hydrophobe Membran der Vorrichtung aus der ersten in die zweite Behandlungslösung diffundieren kann. Die Behandlung einer Objektoberfläche kann dabei in der dritten Kammer selbst oder einem separaten Prozessbecken stattfinden.

Eine Quelle für Chlor-Ionen meint und umfasst chemische Verbindungen, die Chlor entweder kovalent gebunden oder in Form einer Ionen-Spezies enthalten, und die sich in der der Elektrolyse unterworfenen Behandlungslösung solvatisieren und/oder damit mischen lassen, wobei die

Quelle für Chlor-Ionen unter Elektrolyse-Bedingungen atomares (bzw. nach Rekombination) molekulares Chlor freisetzt.

Die Einspeisung von in-situ-generiertem Chlorgas in ein nasschemisches Reinigungsbecken meint dabei alle direkten und indirekten chemischen und technischen Möglichkeiten, dass in-situ-generierte Chlorgas aufzufangen oder aufzunehmen, in einem geeigneten Lösungsmittel oder einer Behandlungslösung zu lösen, als Gas zu speichern oder zu transportieren, durch eine Membran zu befördern, und das gasförmige oder gelöste Chlorgas z.B. mittels Pumpen oder anderen mechanischen Vorrichtungen in ein nasschemisches Reinigungsbecken einzuleiten bzw. hinein zu befördern.

Das Bereitstellen einer ersten Behandlungslösung in der ersten Kammer (1) und der zweiten Kammer (2) der Vorrichtung, wobei die erste Behandlungslösung eine Quelle für Chlor-Ionen umfasst, umfasst das Bereitstellen einer ersten Behandlungslösung, die einen geeigneten, entsprechen hohen Elektrolytgehalt aufweist, so dass eine Elektrolyse technisch sinnvoll und ohne Energieverlust durchgeführt werden kann.

In einer Ausführungsform weist die erste Behandlungslösung eine Ionenstärke von wenigstens 0,001 mol/l, wenigstens 0,01 mol/l, oder wenigstens 0,1 mol/l auf, wobei die Ionenstärke *I* sich über die Konzentration c_i und der Ladungzahl z_i der einzelnen vorhandenen Ionenspezies *i* berechnen lässt:

$$I = \frac{1}{2}\sum_i c_i \cdot z_i^2$$

In einer Ausführungsform weist die erste Behandlungslösung eine Ionenstärke von höchstens 1,0 mol/l, höchstens 0,7 mol/l, oder höchstens 0,4 mol/l auf. In einer Ausführungsform weist die erste Behandlungslösung eine Ionenstärke von 0,001 bis 1,0 mol/l, 0,01 bis 0,7 mol/l, oder 0,1 bis 0,4 mol/l auf.

Die erste Behandlungslösung umfasst bzw. enthält eine Quelle für Chlor-Ionen in einer genügenden Konzentration, so dass Chlor-Gas mittels Elektrolyse in einer gewünschten Konzentration erhalten werden kann. In einer Ausführungsform enthält die erste Behandlungslösung eine Quelle für Chlor-Ionen in einer Konzentration, so dass bei laufendem Elektrolyse-Betrieb wenigstens 20 ppm Chlor-Gas, wenigstens 50 ppm Chlor-Gas, oder wenigstens 100 ppm Chlor-Gas, in der ersten Behandlungslösung erzeugt werden kann.

Das Bereitstellen einer zweiten Behandlungslösung in der dritten Kammer (3) umfasst das Bereitstellen einer Lösung, die geeignet ist, das in-situ generierte und durch die Membran diffun-

dierte Chlor-Gas aufzunehmen. In einer Ausführungsform umfasst die zweite Behandlungslösung weitere chemische Komponenten, die kompatibel und/oder geeignet zur Wafer-Behandlung sind.

In einer Ausführungsform umfasst die erste Behandlungslösung Wasser als alleiniges Lösemittel. In einer Ausführungsform umfasst die erste Behandlungslösung Wasser, organische und/oder anorganische Lösemittel. In einer Ausführungsform umfasst die erste Behandlungslösung wenigstens 90 Gew.-% Wasser, organische und/oder anorganische Lösemittel, bezogen auf die Gesamtmasse an Lösemitteln in der ersten Behandlungslösung.

Lösemittel schließen die in der ersten Behandlungslösung anwesenden Elektrolyte sowie die Quelle für Chlor-Ionen nicht mit ein.

In einer Ausführungsform umfasst die zweite Behandlungslösung Wasser als alleiniges Lösemittel. In einer Ausführungsform umfasst die zweite Behandlungslösung Wasser, organische und/oder anorganische Lösemittel. In einer Ausführungsform umfasst die zweite Behandlungslösung wenigstens 90 Gew.-% Wasser, organische und/oder anorganische Lösemittel, bezogen auf die Gesamtmasse an Lösemitteln in der zweiten Behandlungslösung.

In einer Ausführungsform ist die erste Behandlungslösung eine Salzsäure-Lösung einer Konzentration von 5 bis 20 Gew. HCl, bevorzugt 7 bis 15 Gew. HCl, oder 9 bis 11 Gew. HCl.

In einer Ausführungsform ist die erste Behandlungslösung eine Salzsäure-Lösung einer Konzentration von 5 bis 20 Gew.-% HCl, bevorzugt 7 bis 15 Gew.-% HCl, oder 9 bis 11 Gew.-% HCl.

In einer Ausführungsform ist die zweite Behandlungslösung eine Salzsäure-Lösung einer Konzentration von 0,5 bis 2,0 Gew. HCl. In einer Ausführungsform ist die zweite Behandlungslösung eine Salzsäure-Lösung einer Konzentration von 0,8 bis 1,2 Gew. HCl. Der Fachmann versteht, dass die zweite Behandlungslösung durch die Elektrolyse und den Transport durch die Membran mit Chlorgas angereichert wird, wobei die zweite Behandlungslösung wenigstens 10 ppm Chlor-Gas, wenigstens 20 ppm Chlor-Gas, oder wenigstens 40 ppm Chlor-Gas enthält.

In einer Ausführungsform ist die zweite Behandlungslösung eine Salzsäure-Lösung einer Konzentration von 0,5 bis 2,0 Gew.-% HCl. In einer Ausführungsform ist die zweite Behandlungslösung eine Salzsäure-Lösung einer Konzentration von 0,8 bis 1,2 Gew.-% HCl.

Das Anlegen einer Gleichspannung (11) zwischen der ersten Elektrode (6) und der zweiten Elektrode (6), geschieht derart, dass die Gleichspannung (11) wenigstens der Zersetzungsspannung der Quelle für Chlor-Ionen entspricht. In Abhängigkeit von der gewählten Quelle für Chlor-Ionen weiß der Fachmann entweder aus der Literatur oder durch geeignete Experimente welche Zersetzungsspannung anzuwenden ist, um aus der Quelle für Chlor-Ionen mittels Elektrolyse Chlor-Gas zu erzeugen.

In einer Ausführungsform umfasst das Verfahren den Schritt der Behandlung einer Objektoberfläche mittels der zweiten Behandlungslösung in der dritten Kammer (3) oder dem Prozessbecken (8). In einer Ausführungsform umfasst die Behandlung einer Objektoberfläche die Behandlung von Silicium-Wafern. Das Verfahren kann dabei so gestaltet werden, dass die Behandlung in der dritten Kammer stattfindet, so dass die Vorrichtung ohne separate Module und technische Mittel, wie z.B. Pumpen, zur Aufnahme und Weiterleitung der zweiten Behandlungslösung auskommt.

Alternativ kann das Verfahren so gestaltet werden, dass die Behandlung in einem separaten Prozessbecken stattfindet, wodurch das Verfahren flexibler wird. Zum Beispiel kann ein eventuell kontaminiertes Bauteil, wie z.B. das Prozessbecken losgelöst von den anderen Elementen ausgetauscht werden.

In einer Ausführungsform des Verfahrens wird der (quantitative) Chlorgasgehalt in der zweiten Behandlungslösung auf einen Zielwert geregelt. Hierzu wird der Chlorgasgehalt in der zweiten Behandlungslösung gemessen und ein Stromfluss für die Elektrolyse in Abhängigkeit von dem gewünschten Chlorgasgehalt eingestellt. Der Stromfluss wird während der Elektrolyse aufgezeichnet und nachgeregelt. Auf diese Weise kann das Verfahren gut kontrolliert und die Verfahrensparameter angepasst werden. In einer Ausführungsform des Verfahrens kann eine technische und/oder automatisierte Steuerregelung implementiert werden.

Quelle für Chlor-Ionen

In einer Ausführungsform des Verfahrens ist die Quelle für Chlor-Ionen ausgewählt aus der Liste von Salzsäure, Chlorwasserstoff, NaCl, KCl, NH_4Cl, hypochloriger Säure, Dichloroxid, Trichloride, wie z.B. BCl_3, und Hypochlorit.

In einer Ausführungsform des Verfahrens ist die Quelle für Chlor-Ionen Salzsäure.

In einer Ausführungsform des Verfahrens ist die Quelle für Chlor-Ionen Chlorwasserstoff.

In einer Ausführungsform des Verfahrens ist die Quelle für Chlor-Ionen NaCl.

In einer Ausführungsform des Verfahrens ist die Quelle für Chlor-Ionen NH_4Cl.

Der Einsatz von in Wasser eingeleitetem Chlorwasserstoff (HCl) bzw. Salzsäure ist vorteilhaft, weil diese Quelle für Chlor-Ionen die Gefahr vermeidet unerwünschte Beimengungen bzw. Kontamination in das Verfahren und die erste Behandlungslösung einzutragen.

Die Verwendung von NaCl ist vorteilhaft, weil es ein günstiges Massenprodukt ist, das preiswert und ohne technischen Sicherheitsaufwand transportiert, gelagert und eingesetzt werden kann. Der Fachmann weiß, dass er das eingesetzte NaCl auf eventuelle Verunreinigungen unerwünschter Metall(Ionen)-Spezies im ppb Bereich überprüfen muss und er diesem Umstand eventuell entgegenwirken muss.

Die Verwendung von NH_4Cl ist vorteilhaft, weil es ebenso ein günstiges Massenprodukt ist, das preiswert und ohne technischen Sicherheitsaufwand transportiert, gelagert und eingesetzt werden kann. Die Verwendung von NH_4Cl zeichnet sich auch dadurch aus, weil es Metallkontaminationen vermeidet.

Sowohl NaCl als auch NH_4Cl sind vorteilhaft, weil sie als Feststoffe gut und sicher zu transportieren und zu handhaben sind.

Alternativ können hypochlorige Säure, Dichloroxid, Trichloride, wie z.B. BCl_3, oder Hypochlorit eingesetzt werden, die unter Elektrolysebedingungen ebenso Chlorgas freisetzen.

In einer Ausführungsform des Verfahrens sind die erste Behandlungslösung und die zweite Behandlungslösung frei von Wasserstoffperoxid, Schwefelsäure und/oder Salpetersäure.

Es ist vorteilhaft auf die Verwendung anderer bzw. weiterer Mineralsäuren und/oder Oxidationsmittel, wie beispielsweise Salpetersäure, zu verzichten. Dadurch kann ein Verunreinigungseintrag aus diesen anderen Mineralsäuren und/oder Oxidationsmitteln, und ggf. enthaltener Zusatzstoffe vermieden werden. Eventuell erforderliche Nachreinigungsschritte sind damit auch nicht mehr nötig.

Der Verzicht auf Wasserstoffperoxid ist vorteilhaft: Wasserstoffperoxid wird üblicherweise als 30 Gew.-%ige Lösung zugegeben, was zur Folge hat, dass bei Zugabe von Wasserstoffperoxid auch die Mineralsäuren verdünnt werden und ebenfalls dosiert werden müssen. Wasserstoffperoxid zerfällt – insbesondere in Anwesenheit von Metallionen – rasch zu Wasser und Sauerstoff, was wiederum die Konzentration des Oxidationsmittels erniedrigt und weitere Dosierungen erfordert. Dies ist nachteilig, weil stetige (Nach)Dosierungen hohe Kosten für die Versorgung und Entsorgung nach sich ziehen.

In einer Ausführungsform des Verfahrens weist die zweite Behandlungslösung eine Salzsäurekonzentration von 0,5 bis 2 Gew.-% auf. Im Vergleich zu der ersten Behandlungslösung kann die verwendete Salzsäurekonzentration sehr niedrig sein, da diese nicht elektrolysiert wird, und deshalb mit einem nur geringen Elektrolytgehalt auskommt. Die verwendete Salzsäurekonzentration der zweiten Behandlungslösung kann vom Fachmann nach Belieben und im Hinblick auf die zu behandelnde Oberfläche eingestellt werden.

Überdruck

In einer Ausführungsform umfasst das Verfahren den Schritt des Bereitstellens eines Überdrucks von 10 bis 10.000 Pa in der ersten Kammer (1) und/oder der zweiten Kammer (2).

Der Aufbau eines Überdrucks in der Elektrolysekammer ist vorteilhaft, um die Triebkraft des Membrandurchgangs von Chlor zu erhöhen. Dies kann z.B. über eine hydraulische Kopplung der Elektrolysekammer mit einem Vorratsbehälter erfolgen. Bei Einsetzen der Elektrolyse kann ein Teil der ersten Behandlungslösung in den Vorratsbehälter zurückgedrückt werden, was zu einem geringen hydrostatischen Überdruck in der Kammer führt.

Die beschriebene Ausführungsform ist jedoch dahingehend zu optimieren und so zu betreiben, dass die erste Behandlungslösung nicht komplett aus der Elektrolysekammer herausgedrückt wird. Je nach Füllhöhe in der ersten Kammer (1) und/oder der zweiten Kammer (2) ist der fließende Elektrolyse-Strom begrenzt, insofern die Kontaktfläche mit der Elektrode kleiner wird.

Verwendung

In einem Aspekt bezieht sich die Erfindung auf die Verwendung der Vorrichtung zur Reinigung von Halbleitern und/oder Keramikmaterialien.

In einem weiteren Aspekt bezieht sich die Erfindung auf die Verwendung des Verfahrens zur Reinigung von Halbleitern und/oder Keramikmaterialien.

Herkömmliche Vorrichtungen und Verfahren zur Reinigung von Halbleitern und/oder Keramikmaterialien mittels Chlorgas greifen oft auf Chlor aus Chlorgasflaschen zurück. Der Umgang mit Chlor birgt erhebliche Gefährdungen innerhalb industrieller Anlagen und insbesondere für die Gesundheit des Personals sowie die Umwelt. Weitreichende Schutzmaßnahmen sind unumgänglich. Chlorgasflaschen enthalten Chlor als ein komprimiertes, unter Druck verflüssigtes Gas. Es ist schwerer als Luft und umweltgefährlich. Es besteht Lebensgefahr beim Einatmen, ist toxisch, reizt die Augen, die Atemwege und die Haut. Chlor reagiert mit der Feuchtigkeit der

Luft unter Bildung von Salzsäure, die starke Korrosionen auslösen kann. Es kann als Oxidationsmittel Brände auslösen und verstärken.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung und das Verfahren vermeiden die Erzeugung und den Einsatz von Chlor unter Druck und in hohen Konzentrationen. Die Menge des durch die Elektrolyse erzeugten Chlors ist stark begrenzt. Die Gefahr einer Fehlfunktion der Vorrichtung bzw. der Chlorversorgung ist gering und würde nur sehr lokal und dann auch nur eine geringe Menge des giftigen Gases freisetzen. Die Vorrichtung und das Verfahren sind unter heutzutage üblichen Gesichtspunkten des Arbeitsschutzes sehr vorteilhaft.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung und das Verfahren erlauben eine beträchtliche Einsparung an Chemikalien im Zusammenhang mit der Reinigung von Halbleitern und/oder Keramikmaterialien.

In einer Ausführungsform umfassen Halbleiter in der Mikroelektronik, Photovoltaik und/oder Mikrosystemtechnik eingesetzte kreisrunde oder quadratische Scheiben. In einer Ausführungsform umfassen Halbleiter Wafer aus ein- oder polykristallinen Halbleiter-Materialen, wie z.B. Silicium und Germanium. In einer Ausführungsform umfassen Halbleiter Substrate für elektronische Bauelemente, wie z.B. integrierte Schaltkreise oder photoelektrische Beschichtungen.

In einer Ausführungsform umfassen Keramikmaterialien Elektroporzellan für Isolatoren, Titanoxid-Keramik für Kondensatoren, Piezokeramiken für elektroakustische Wandler, Werkstoffe für Magnete und Halbleiterwiderstände.

Beispiele

Membranen

Folgende Membranen und Membrantypen können verwendet werden: PVDF22 und PVDF45 (von Millipore) mit jeweils 0,22 und 0,45 µm Porengröße; PTFE20 und PTFE45 (von Gore) mit jeweils 0,20 und 0,45 µm Porengröße, und die mit PP unterstützte PTFS20 mit einer Porengröße von 0,20 µm. Die Membrandicke beträgt ca. 1 mm. Die Membran wird in einer geeigneten Halterung aus PE fixiert.

Elektrolyse

Die Elektrolysevorrichtung umfasst eine Doppelkammer, welche durch ein zylindrisches Gefäß mit einem Volumen von ca. 3 Litern dargestellt wird. Der zylindrische Grundkörper wird durch

eine Trennwand in zwei Hälften, d.h. Kammer 1 und Kammer 2, aufgeteilt, wobei die Trennwand am unteren Ende einen Abstand von ca. 5 mm zum Boden hat, wodurch die beiden Kammern hydraulisch gekoppelt werden. Das Gefäß wird mit 10%iger Salzsäure befüllt. Im Deckel des Gefäßes befinden sich zwei Öffnungen, die mit einer Absaugung versehen sind, so dass gasförmiges Chlor nicht in die Umgebung gelangen kann. Weiterhin werden durch den Deckel zwei Diamant-Elektroden in die Flüssigkeit getaucht, welche für die Elektrolyse benötigt werden. Die Elektroden werden mit einem Netzteil versehen, welches bei max. 6 V einen Strom von max. 12 A liefert. An der positiven Elektrode bildet sich gasförmiges Chlor, welches sich bis zu einer Konzentration von ca. 1 g/l anreichert.

Aus der der positiven Elektrode zugehörigen Kammer wird optional mittels einer Membranpumpe die mit Chlor angereicherte Flüssigkeit gesaugt und in eine Membrankammer, z.B. gemäß Figur 2 oder Figur 3 befördert. In den Vorrichtungen gemäß Figur 1 und Figur 4 findet keine Beförderung der mit Chlor angereicherten Flüssigkeit in eine Membrankammer statt. Das Chlor durchtritt die Membran, welche eine Fläche von 15 x 25 cm^2 aufweist, und reichert sich somit in der auf der anderen Seite der Membran befindlichen 1%ige HCl-Lösung an. Durch Begrenzung des Stroms in der Elektrolysezelle lässt sich die Konzentration des Chlors in der 1%igen Salzsäure auf ca. 30 ppm (Gew./Gew.) begrenzen, was für Reinigungszwecke von Siliziumhalbleitern eine ausreichend hohe Konzentration darstellt. Die Messung der Chlorkonzentration erfolgt nach Neutralisierung der jeweiligen Lösung mit Hilfe eines Farbreagens photospektrometrisch.

Beispiel 1

Figur 1 zeigt das Schema einer Inline-Anlage mit einem Prozessbecken (8). In den beiden Kammern (1) und (2) des Chlorgenerators befindet sich eine 10%ige Salzsäurelösung. Die beiden Kammern (1) und (2) sind hydraulisch miteinander gekoppelt, d.h. beispielsweise über eine poröse Glasfritte (4) voneinander getrennt. An die beiden Elektroden (6) wird mit Hilfe einer Gleichspannungsquelle (11) eine Gleichspannung angelegt, die mindestens der Zersetzungsspannung für die Chloralkali-Elektrolyse entspricht. In der ersten Kammer (1) bildet sich Wasserstoff, der abgesaugt wird. In der zweiten Kammer (2) bildet sich Chlor, das durch eine mikroporöse, hydrophobe Membran (5) in die dritte Kammer (3) diffundiert. Als Triebkraft für diesen Diffusionsprozess dient das Konzentrationsgefälle zwischen der Chlor-Konzentration in der zweiten Kammer (2) und der dritten Kammer (3). Die Chlor-Konzentration in der zweiten Kammer (2) wird im Wesentlichen durch die Stromstärke der Gleichspannung und das Volumen der Kammer bestimmt. Die Chlor-Konzentration in der dritten Kammer (3) befindet sich im Bereich von 20-30 ppm. Als Prozessmedium in der dritten Kammer (3) wird 2%ige Salzsäure verwendet. Mit Hilfe einer Pumpe (7) wird die Prozesslösung durch die dritte Kammer (3) gepumpt und über

Einströmrohre (10) in das Prozessbecken (8) geleitet. Über einen oder mehrere Überlaufkragen (9) gelangt die Prozesslösung in die Rezirkulationsleitung (12) und wird über die Pumpe (7) wieder in die dritte Kammer (3) eingespeist.

Beispiel 2

Figur 2 zeigt eine weitere Variante von Beispiel 1 (Figur 1): Darin findet der Transfer des elektrolytisch erzeugten Chlors in einem separaten Kontaktormodul statt. Das Kontaktormodul besteht aus einer Nebenkammer (2b) und einer dritten Kammer (3b), die über die mikroporöse, hydrophobe Membran (5) funktional in Verbindung stehen. Die Nebenkammer (2b) ist mit der zweiten Kammer (2) über eine Pumpe (7b) verbunden.

Die Elektrolyse findet in der ersten Kammer (1) und der zweiten Kammer (2) statt. Das Medium aus Kammer (2) wird über eine Pumpe (7b) durch die Nebenkammer (2b) des Kontaktormoduls gepumpt. Durch eine mikroporöse, hydrophobe Membran (5) wird der selektive Übergang des erzeugten Chlors durch Diffusion in das Prozessmedium der dritten Kammer (3b) gewährleistet.

Mit Hilfe der Pumpe (7) wird die Prozesslösung durch die dritte Kammer (3b) gepumpt und über Einströmrohre (10) in das Prozessbecken (8) geleitet. Über einen oder mehrere Überlaufkragen (9) gelangt die Prozesslösung in die Rezirkulationsleitung (12) und wird über die Pumpe (7) wieder in die dritte Kammer (3) eingespeist.

Diese Variante hat den Vorteil, dass die Chlorerzeugung und die Chlorverwendung in dem Prozessmedium räumlich voneinander getrennt sind. In dem Zusammenhang findet kein Austausch von Lösungen und dadurch auch keine Kontamination statt. Außerdem können mit dieser Variante der Vorrichtung mehrere Kontaktormodule von einer Elektrolyseeinheit versorgt werden.

Beispiel 3

Figur 3 zeigt eine Variante von Beispiel 2 (Figur 2). In dieser Variante sind die erste und zweite Kammer (1) und (2) durch eine bauliche Öffnung (4b) in der Trennwand miteinander hydraulisch verbunden.

Dies vereinfacht die Fertigung der Elektrolyseeinheit. Jedoch kann in dieser Variante auch durch Elektrolyse generiertes Chlor aus der zweiten Kammer (2) in die erste Kammer (1) diffundieren. Dies stellt einen – wenn auch geringen – Verlustweg für Chlor dar.

Beispiel 4

Figur 4 zeigt eine Variante, in der die dritte Kammer (3) als Prozessbecken ausgestaltet ist.

In dieser Variante ist das Prozessbecken bzw. die dritte Kammer (3) über eine mikroporöse, hydrophobe Membran (5) mit der zweiten Kammern (2) der Elektrolyseeinheit verbunden. Die beiden Kammern (1) und (2) sind über eine poröse Glasfritte (4) voneinander getrennt. An die beiden Elektroden (6) wird mit Hilfe einer Gleichspannungsquelle (11) eine Gleichspannung angelegt, die mindestens der Zersetzungsspannung für die Chloralkali-Elektrolyse entspricht. In der ersten Kammer (1) bildet sich Wasserstoff, der abgesaugt wird. In der zweiten Kammer (2) bildet sich Chlor, das durch eine mikroporöse, hydrophobe Membran (5) in die dritte Kammer (3) diffundiert.

In dem Prozessbecken (3) sind mehrere Wafer (14) oder eine Charge mehrerer Wafer (14), in einer Transportkassette (15) eingelegt. Um eine Zirkulation im Prozessbecken (3) und somit eine Durchmischung der Komponenten zu erhalten, befindet sich am Rand des Prozessbeckens (3) ein Überlaufkragen (9), welcher über eine Pumpe (7) die Rezirkulationsleitung (12) speist. Die Prozesslösung wird von der Pumpe (7) über Einströmrohre (10) wieder zurück in das Prozessbecken bzw. die dritte Kammer (3) befördert.

Ansprüche

1. Vorrichtung zur Erzeugung von in-situ-generiertem Chlorgas und/oder zur Einspeisung von in-situ-generiertem Chlorgas in nasschemische Reinigungsbecken, umfassend

   a.) eine erste Kammer (1) mit einer darin angeordneten ersten Elektrode (6), die optional als Minuspol fungiert,

   b.) eine zweite Kammer (2) mit einer darin angeordneten zweiten Elektrode (6), die optional als Pluspol fungiert, wobei die zweite Kammer (2) entweder über einen Stromschlüssel (4) oder eine hydraulische Verbindung (4b) mit der ersten Kammer (1) in Verbindung steht,

   c.) eine dritte Kammer (3, 3b), die mit der zweiten Kammer (2) funktional in Verbindung steht,

   wobei die erste Kammer (1), die zweite Kammer (2) und die dritte Kammer (3) jeweils geeignet sind eine Behandlungslösung aufzunehmen,

   wobei die funktionale Verbindung zwischen der dritten Kammer (3) und der zweiten Kammer (2) wenigstens über eine mikroporöse, hydrophobe Membran (5) realisiert ist.

2. Vorrichtung gemäß Anspruch 1, ferner umfassend eine Nebenkammer (2b), wobei die Nebenkammer (2b) mit der zweiten Kammer (2) über eine Pumpe (7b) verbunden ist, wobei die dritte Kammer (3b) mit der Nebenkammer (2b) über die mikroporöse, hydrophobe Membran (5) funktional in Verbindung steht.

3. Vorrichtung gemäß Anspruch 1 oder gemäß Anspruch 2, ferner umfassend eine Pumpe (7), ein Prozessbecken (8), wenigstens ein Einströmrohr (10), wenigstens einen Überlaufkragen (9),

   wobei die Vorrichtung dazu geeignet ist eine Prozesslösung aus der dritten Kammer (3,3b) mit Hilfe der Pumpe (7) über das wenigstens eine Einströmrohr (10) in das Prozessbecken (8) zu pumpen.

4. Vorrichtung gemäß Anspruch 3, ferner umfassend wenigstens eine Rezirkulationsleitung (12), wobei die Vorrichtung dazu geeignet ist die Prozesslösung aus dem wenigstens einen Überlaufkragen (9) mit Hilfe der Pumpe (7) über die wenigstens eine Rezirkulationsleitung (12) zu der dritten Kammer (3) zu pumpen.

5. Vorrichtung gemäß Anspruch 1, wobei die dritte Kammer (3) als ein Prozessbecken (8) fungiert, wobei die dritte Kammer (3) geeignet ist eine Transportkassette (15) aufzunehmen, wobei die Transportkassette (15) optional geeignet ist, mehrere Wafer (14) oder eine Charge mehrerer Wafer (14), aufzunehmen.

6. Vorrichtung gemäß Anspruch 5, ferner umfassend eine Pumpe (7), wenigstens ein Einströmrohr (10), wenigstens einen Überlaufkragen (9) und eine Rezirkulationsleitung (12),

   wobei die Vorrichtung dazu geeignet ist eine Prozesslösung aus dem wenigstens einen Überlaufkragen (9) mit Hilfe der Pumpe (7) über die Rezirkulationsleitung (12) und über das wenigstens eine Einströmrohr (10) in die dritte Kammer (3) zu pumpen.

7. Vorrichtung gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die mikroporöse, hydrophobe Membran (5) Poren einer Größe von 0,05 bis 0,5 µm aufweist, gemessen mittels DIN 66134: 1998-02.

8. Vorrichtung gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die mikroporöse, hydrophobe Membran (5) aus einem Material gewählt aus der Liste von Polypropylen, Polytetrafluorethylen und Polyvinylidenfluorid hergestellt ist, oder wobei die mikroporöse, hydrophobe Membran (5) eine hydrophob oberflächenbeschichtete poröse Keramik ist.

9. Verfahren zur Erzeugung von in-situ-generiertem Chlorgas und/oder zur Einspeisung von in-situ-generiertem Chlorgas in nasschemische Reinigungsbecken, umfassend die folgenden Schritte:

   - Bereitstellen einer Vorrichtung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8,

   - Bereitstellen einer ersten Behandlungslösung in der ersten Kammer (1) und der zweiten Kammer (2) der Vorrichtung, wobei die erste Behandlungslösung eine Quelle für Chlor-Ionen umfasst,

   - Bereitstellen einer zweiten Behandlungslösung in der dritten Kammer (3),

   - Anlegen einer Gleichspannung (11) zwischen der ersten Elektrode (6) und der zweiten Elektrode (6), wobei die Gleichspannung (11) wenigstens der Zersetzungsspannung der Quelle für Chlor-Ionen entspricht, und

   - optionale Behandlung einer Objektoberfläche mittels der zweiten Behandlungslösung in der dritten Kammer (3) oder dem Prozessbecken (8).

10. Verfahren gemäß Anspruch 9, wobei die Quelle für Chlor-Ionen ausgewählt ist aus der Liste von Salzsäure, Chlorwasserstoff, NaCl, KCl, NH_4Cl, hypochloriger Säure, Dichloroxid, Trichloride, wie z.B. BCl_3, und Hypochlorit.

11. Verfahren gemäß Anspruch 9 oder Anspruch 10, wobei die erste Behandlungslösung und die zweite Behandlungslösung frei von Wasserstoffperoxid, Schwefelsäure und/oder Salpetersäure sind.

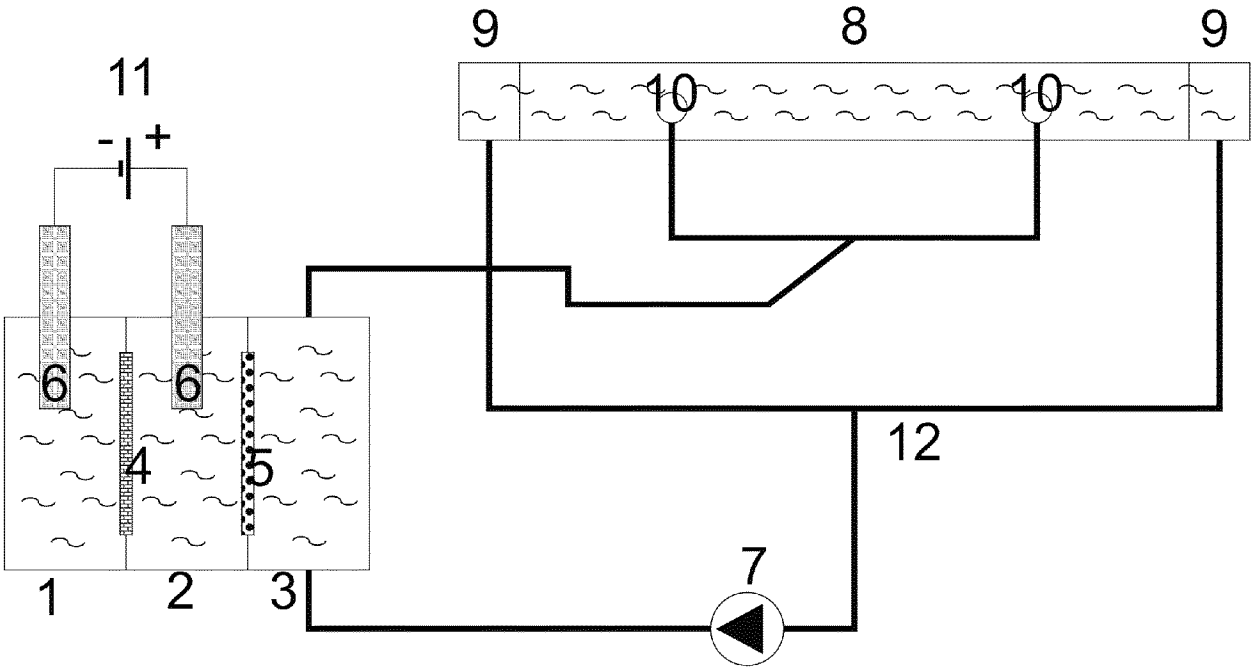
12. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 9 bis 11, wobei die zweite Behandlungslösung eine Salzsäurekonzentration von 0,5 bis 2 Gew.-% aufweist.

13. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 9 bis 12, umfassend den Schritt

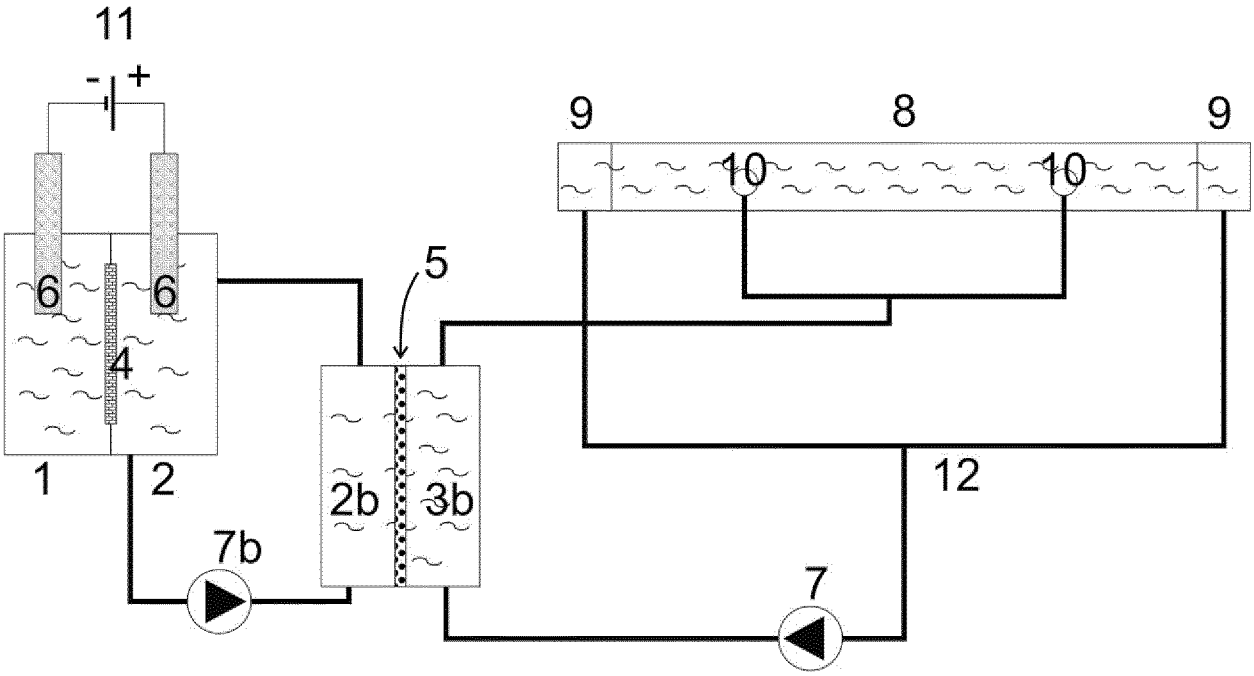
    - Bereitstellen eines Überdrucks von 10 bis 10.000 Pa in der ersten Kammer (1) und/oder der zweiten Kammer (2).

14. Verwendung der Vorrichtung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Reinigung von Halbleitern und/oder Keramikmaterialien.

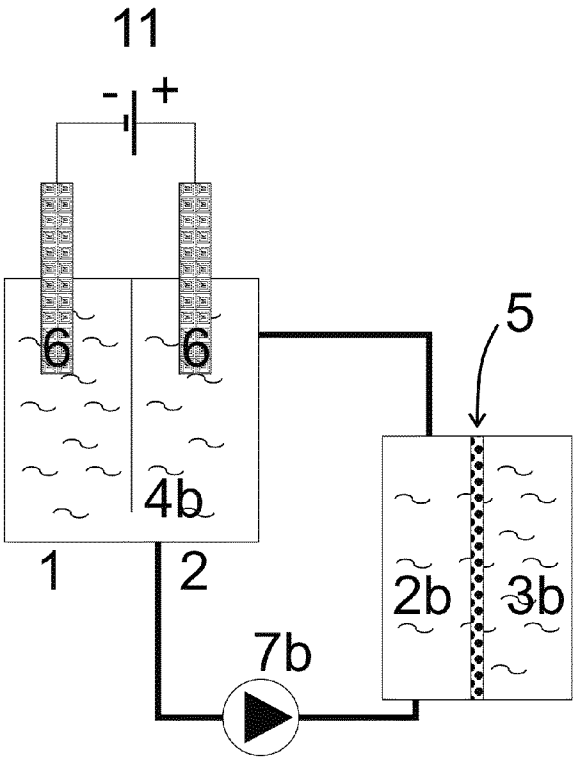
15. Verwendung des Verfahrens gemäß einem der Ansprüche 9 bis 13 zur Reinigung von Halbleitern und/oder Keramikmaterialien.



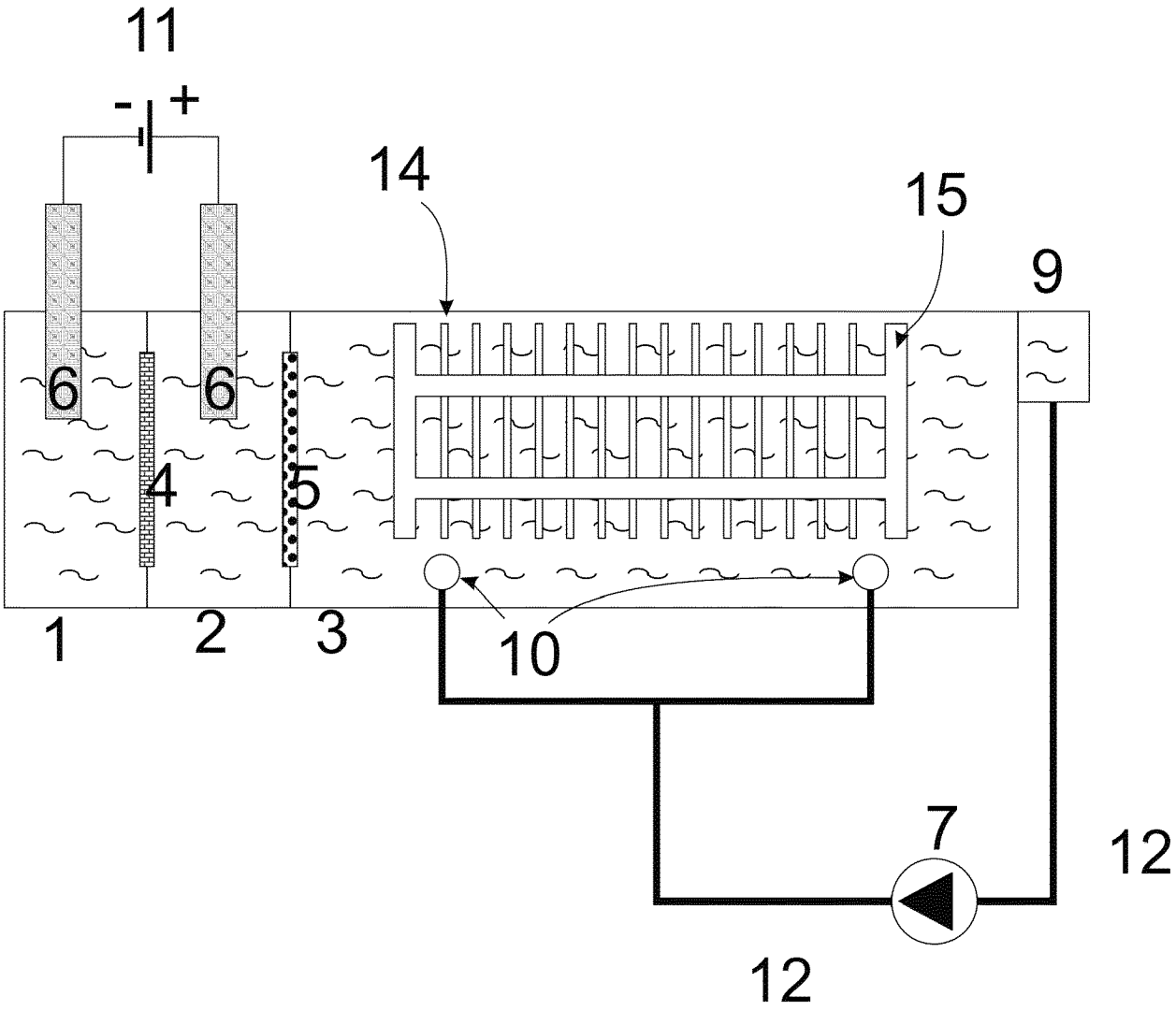
Figur 1



Figur 2



Figur 3



Figur 4