

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3986597号
(P3986597)

(45) 発行日 平成19年10月3日(2007. 10. 3)

(24) 登録日 平成19年7月20日(2007. 7. 20)

(51) Int. Cl.

F I

B O 1 D 53/68 (2006. 01)

B O 1 D 53/34 1 3 4 C

B O 1 D 53/34 (2006. 01)

B O 1 D 53/34 Z A B

請求項の数 8 (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平8-272353	(73) 特許権者	000157119
(22) 出願日	平成8年10月15日(1996. 10. 15)		関東電化工業株式会社
(65) 公開番号	特開平10-113536		東京都千代田区丸の内1丁目2番1号
(43) 公開日	平成10年5月6日(1998. 5. 6)	(74) 代理人	100089705
審査請求日	平成15年10月14日(2003. 10. 14)		弁理士 社本 一夫
		(74) 代理人	100071124
			弁理士 今井 庄亮
		(74) 代理人	100076691
			弁理士 増井 忠武
		(74) 代理人	100075236
			弁理士 栗田 忠彦
		(74) 代理人	100075270
			弁理士 小林 泰
		(74) 代理人	100083747
			弁理士 狩野 剛志

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】三フッ化窒素含有ガスの処理方法及びそのための処理剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

N F₃を含むガスを、帯状又はリボン状のC rとF eとを含む合金と接触させてN F₃を無害化することを特徴とする、N F₃を含むガスの処理方法。

【請求項 2】

N F₃を含むガスが酸性フッ化物ガスも含み、

N F₃を含むガスを、帯状又はリボン状のC rとF eとを含む合金と接触させた後、さらに中和剤により処理することを特徴とする、請求項 1 に記載の処理方法。

【請求項 3】

酸性フッ化物ガスがH F、S i F₄、W F₆、M o F₆、又はそれらの組み合わせである
請求項 2 に記載の処理方法。

【請求項 4】

中和剤がソーダライム、活性アルミナ、N a O H、K O H、C a O、又はそれらの組み合わせである請求項 2 又は 3 に記載の処理方法。

【請求項 5】

帯状又はリボン状のC rとF eとを含む合金を含む、N F₃を含むガスの処理剤。

【請求項 6】

C r含有量が1 6 ~ 2 6 重量%である請求項 5 に記載の処理剤。

【請求項 7】

幅が1 ~ 1 0 m mの帯状又はリボン状である請求項 5 又は 6 に記載の処理剤。

20

【請求項 8】

C r と F e とを含む合金の C r 含有率が 1 6 ~ 2 6 重量%であり、該合金と N F₃ を含むガスとの接触が 2 5 0 ~ 4 0 0 の温度で行われる、請求項 1 に記載の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する分野】

本発明は N F₃ を含むガスの除害方法に係わり、特に当該処理対象ガスが N F₃ のみ、N F₃ と不活性ガス又は、N F₃ と他の混合ガスであることに拘わらず、効率的に無害化することのできる N F₃ を含むガスの処理方法に関する。

【0002】

10

【従来の技術】

N F₃ は従来、ロケット等に使用する高エネルギー燃料の酸化剤としてまた、化学レーザーのフッ素源として慣用されてきたが、近年は処理後に残滓の残らない超 L S I 用ドライエッチングガス、クリーニングガスとして使用されている有用なガスである。

【0003】

一方、N F₃ は常温では非常に安定で、水や酸、アルカリ水溶液とも反応しない不燃性のガスであり、又 T L V 値が 1 0 p p m の毒性ガスでもある。従って前記のような諸用途からの排出ガス中の N F₃ の無害化が必要とされる。従来、N F₃ の除害方法としては以下の方法が提案されている。

【0004】

20

(1) 加熱した金属と反応させる方法

この方法では金属フッ化物が生成するが、生成した金属フッ化物が固体の場合、金属表面に被膜を形成するために反応が阻害され、短時間のうちに N F₃ 分解能力が低下する。又、金属フッ化物が粉体の場合、反応器あるいは配管の閉塞を起こしやすい。生成フッ化物がガスである場合、二次処理としてこれを物理吸着、あるいは洗浄除去せねばならず、装置が大型化し、装置の腐食も著しいという問題点がある。

【0005】

(2) 高温の活性炭と反応させる方法

この方法では 4 0 0 以上の反応温度で比較的効率よく N F₃ を分解することができるが、同時に N F₃ よりも毒性が強く、かつ爆発性の二フッ化二窒素が (N₂ F₂) が大量に副生する。

30

【0006】

N₂ F₂ の副生量を抑えるためには N F₃ と活性炭との接触時間を長くし、反応温度を 5 0 0 以上の高温にせねばならないが副生をゼロにすることはできない。又、この場合、生成する C F₄、C₂ F₆ 等のフロロカーボンと N F₃ の混合ガスが N₂ F₂ の爆発により誘爆を起こす危険がある。又、処理対象ガスの中に O₂ が混在すると活性炭が燃焼することがあり、いずれにしても工業的に有効な方法とは言い難い。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記のような問題点がない N F₃ 単独ガスは勿論、H F、S i F₄、W F₆、M o F₆ のような酸性ガスを含む N F₃ に対しても、副生ガスの心配等のない、従来法の欠点を解消した除害方法を提供することを目的とする。

40

【0008】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本発明では H F、S i F₄、W F₆ 等の酸性フッ化物を含む N F₃ を処理無害化する方法として、当該ガスを最初に帯状又はリボン状の C r と F e を含む合金と 2 5 0 以上の温度で反応させて N F₃ を還元し、次に残存する酸性フッ化物を中和剤と反応させることを特徴とする N F₃ の除害方法を提供するものである。

【0009】

すなわち、本発明は、酸性フッ化物を含む N F₃ の処理にあたり、始めに当該混合ガス

50

を帯状又はリボン状のCr合金、特にCr含有率16～26%の合金と250 以上で好ましくは300～600 で反応させて NF_3 を還元無害化し、次に粒状、又はペレット状のソーダライム、 NaOH 、 KOH 、 CaO 、活性アルミナ等から選択される中和剤と反応させて酸性フッ化物を無害化するものである。

【0010】

この場合、処理順序を逆にして、最初に中和剤、次に還元剤を使用すると、 NF_3 が中和剤と反応して NO_x を生成し、次に還元剤と NO_x が接触しても NO_2 のみが還元され、 NO 、 N_2O は排ガス中に混入排出されるため好ましくない。

【0011】

なお、最初に酸性フッ化物が混在しない場合には、上記の如き中和剤処理が不要である。この場合も本発明の基本的な一態様である。

10

【0012】

還元剤としてはCr、Fe、Cu、Al等を含むFeを主体とする合金が効果を示すが、特にCr含有率16～26重量%の合金が卓越した効果を示す。

【0013】

又、その形状としては、反応に關与する表面積、圧力損失を考慮した場合、帯状、リボン状のものが適しており、特に、幅1～10mm厚さ0.2mm以下のものが好ましい。これらの還元剤が処理器に充填する場合、金属成分としてCrを含有するFe合金は特に高い圧縮率が得られることが特徴である。

【0014】

20

又、Crが存在することで比較的低い温度で反応し、生成するCrのフッ化物は粉末状になり、一方Feのフッ化物は合金上に付着した状態になるので閉塞現象を起こすことがなく、圧力損失が大きくなることもないという利点がある。

【0015】

また実用有効寿命が尽きた使用済の帯状またはリボン状の合金は、粉化ないし崩解の程度が低く、ほぼ元の形態を保持した状態であるので、交換のための処理器からの取り出しが容易である。

【0016】

CrとFeを含む合金中のCr含有率は前述のとおり、16～26重量%が好ましく、16重量%未満では低温、例えば300～400 での反応速度が遅く、又、圧縮率も十分に上げることができない。

30

【0017】

Crの含有率が26重量%を超えても反応温度の点では問題ないが、生成する粉末状Crフッ化物の量（閉塞の問題）、経済性等を考慮して26重量%までとした。

【0018】

好ましいCrとFeとを含む合金の具体例としては、SUS201、202、203、303、304、305、309、310、316等があげられる。

【0019】

さらに充填密度について言及すれば1.6～2.2g/cc程度が好ましい範囲である。

【0020】

40

中和剤としては前述のとおり、粒状、又は、ペレット状のアルカリ性薬剤、例えばソーダライム、苛性ソーダ、苛性カリ、酸化カルシウム、活性アルミナから選択された1種、もしくは2種以上の混合物を使用するが、特に好ましいのはソーダライム、もしくは活性アルミナ、あるいは両者の混合使用である。ここで「アルカリ性」は、広義のアルカリ性である。

【0021】

尚、CrとFeとを主体とする合金と中和剤との充填比率については処理するガス組成が分析して適宜決定される。

【0022】

NF_3 単独ガス、あるいは、 NF_3 と不活性ガスとの混合ガスを処理する場合は、上記のC

50

r合金による処理のみで完全に無害化され、それ以上の処理工程を必要としない。この場合に不活性ガスとは、例えば、希釈剤として使用された窒素ガス、あるいはアルゴン等であり、あるいは空気との混合によりもたらされる窒素ガスであることもある。

【0023】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0024】

【実施例1】

4インチ×600mmHのニッケル製容器に層高400mmになるようリボン状のCr-Fe合金(幅5mm、厚み0.05mm、Cr19%、Ni9%、残部Fe)3.5kgを充填し、充填物の中心が400±300になるよう外部からヒーターで加熱した。NF₃2vol%、N₂98vol%の混合ガスを5l/minの流量で流し、10時間の連続処理を行った。1時間毎の排ガスサンプルをガスクロマトグラフィーで分析した。排ガス組成は常にN₂のみであった。

【0025】

【参考例1】

NF₃2vol%、HF0.04vol%、SiF₄0.6vol%、WF₆0.06vol%、N₂97.3vol%から成る混合ガスを5l/minの流量で流し、実施例1と同じ処理を行ないながら1時間毎の排ガスサンプルを分析した。排ガス中NF₃は常にNDであったが平均組成としてtr量のHF、WF₆及び0.34%のSiF₄が検出された。従って、最初に酸性フッ化物が混在する場合には、安全目的のためにさらに中和剤で処理することが必要であることが判る。

【0026】

【実施例2】

実施例1と同じ容器に層高200mmになるようソーダライム1.2kgを装填し、その上に層高200mmになるようリボン状のCr-Fe合金(幅5mm、厚み0.05mm、Cr19%、Ni9%、残部Fe)1.8kgを装填した。NF₃2vol%、HF0.04vol%、SiF₄0.4vol%、WF₆1.6vol%、NO₂0.005%、N₂96%から成る混合ガスを5l/minの流量で容器の上部から流し、実施例1と同じ連続処理を行ないながら1時間毎の排ガスサンプルを分析した。排ガス組成は常にN₂であり、NF₃、酸性フッ化物は検出されなかった。

【0027】

【実施例3】

実施例1と同じ容器に層高200mmになるよう粒状NaOH1.4kgを装填し、その上に層高200mmになるようリボン状のCr-Fe合金(幅5mm、厚み0.05mm、Cr19%、Ni9%、残部Fe)1.8kgを装填した。NF₃2vol%、HF0.04vol%、SiF₄0.4vol%、WF₆1.6vol%、NO₂0.005%、N₂96%から成る混合ガスを5l/minの流量で容器の上部から流し、実施例1と同じ連続処理を行ないながら1時間毎の排ガスサンプルを分析した。排ガス組成は常にN₂であり、NF₃、酸性フッ化物は検出されなかった。

【0028】

【実施例4】

実施例1と同じ容器に層高100mmになるようにソーダライム0.6kgを充填し、その上に層高100mmになるように活性アルミナ0.6kgを、さらにその上に層高200mmになるようにリボン状のCr-Fe合金(幅5mm、厚み0.05mm、Cr19%、Ni9%、残部Fe)を装填した。NF₃3vol%、HF0.05%、SiF₄0.03%、WF₆1.4%、MoF₆tr、N₂99.5%から成る混合ガスを5l/minの流量で容器の上部から流し、実施例1と同じ連続処理を行ないながら1時間毎の排ガスサンプルを分析した。排ガス組成は常にN₂のみであり、NF₃、酸性フッ化物は検出されなかった。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 9 】

【 実施例 5 】

実施例 1 と同じ容器に層高 2 0 0 mm になるようにソーダライム 0 . 6 k g と粒状 K O H 0 . 7 k g の混合物を充填し、その上に層高 2 0 0 mm になるようにリボン状の C r - F e 合金 (幅 3 mm、厚み 0 . 0 3 mm、C r 1 7 %、N i 7 %、残部 F e) を装填した。N F ₃ 3 v o l %、H F 0 . 0 5 %、S i F ₄ 0 . 0 3 %、W F ₆ 1 . 4 %、M o F ₆ t r .、N₂ 9 9 . 5 % から成る混合ガスを 5 l / m i n の流量で容器の上部から流し実施例 1 と同じ連続処理を行ないながら 1 時間毎の排ガスサンプルを分析した。排ガス組成は常に N₂ であり、N F₃、酸性フッ化物は検出されなかった。

【 0 0 3 0 】

10

【 比較例 1 】

(処理順序逆転)

実施例 1 と同じ容器に層高 2 0 0 mm になるようにリボン状の C r - F e 合金を充填し、その上に層高 2 0 0 mm になるようにソーダライム 1 . 2 k g を充填した。N F ₃ 3 v o l %、H F 0 . 0 5 %、S i F ₄ 0 . 0 3 %、W F ₆ 1 . 4 %、M o F ₆ t r .、N₂ 9 9 . 5 % から成る混合ガスを 5 l / m i n の流量で容器の上部から流し実施例 1 と同じ連続処理を行ないながら 1 時間毎の排ガスサンプルを分析した。排ガス中には平均組成として、N F₃ 0 . 2 %、N O 0 . 6 %、N₂ 0 . 3 % N O₂ 0 . 0 7 % が検出された。

【 0 0 3 1 】

【 比較例 2 】

20

実施例 1 と同じ容器に層高 2 0 0 mm になるようにソーダライム 1 . 2 k g を充填しその上に層高 2 0 0 mm になるように繊維状の鉄 1 . 6 k g を充填した。

N F ₃ 3 v o l %、H F 0 . 0 5 %、S i F ₄ 0 . 0 3 %、W F ₆ 1 . 4 %、M o F ₆ t r .、N₂ 9 9 . 5 % から成る混合ガスを 5 l / m i n の流量で容器の上部から流し実施例 1 と同じ連続処理を行ないながら 1 時間毎の排ガスサンプルを分析した。

反応温度 4 0 0 °C では反応速度が遅く、排ガス中に未反応 N F₃ が検出されるため、5 5 0 °C に昇温し、処理を継続した。

排ガスは常に N₂ のみであり N F₃、酸性フッ化物 N O_x 等は検出されなかったが次第にガス出入口の圧力損失が上昇し 4 時間後に処理継続が不可能となった。

フロントページの続き

- (72)発明者 折原 逸雄
群馬県渋川市 1 4 9 7 番地 関東電化工業株式会社 渋川工場内
- (72)発明者 福島 守之
群馬県渋川市 1 4 9 7 番地 関東電化工業株式会社 渋川工場内
- (72)発明者 茂木 栄作
群馬県渋川市 1 4 9 7 番地 関東電化工業株式会社 渋川工場内
- (72)発明者 山下 史朗
群馬県渋川市 1 4 9 7 番地 関東電化工業株式会社 渋川工場内

審査官 小川 慶子

- (56)参考文献 特開平 7 - 2 6 5 6 6 3 (J P , A)
特開平 4 - 2 6 5 1 1 3 (J P , A)
特開平 7 - 1 3 2 2 1 1 (J P , A)
特開平 5 - 2 3 7 3 2 4 (J P , A)
特表平 4 - 5 0 2 7 2 6 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
B01D 53/34-53/90