

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3976459号
(P3976459)

(45) 発行日 平成19年9月19日(2007.9.19)

(24) 登録日 平成19年6月29日(2007.6.29)

(51) Int. Cl. F I
BO1D 53/86 (2006.01) BO1D 53/36 Z A B G
BO1D 53/70 (2006.01) BO1D 53/34 1 3 4 E
BO1J 21/04 (2006.01) BO1J 21/04 A

請求項の数 6 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平11-328411	(73) 特許権者	000000239
(22) 出願日	平成11年11月18日(1999.11.18)		株式会社荏原製作所
(65) 公開番号	特開2001-137659(P2001-137659A)		東京都大田区羽田旭町11番1号
(43) 公開日	平成13年5月22日(2001.5.22)	(74) 代理人	100096415
審査請求日	平成15年10月14日(2003.10.14)		弁理士 松田 大
		(72) 発明者	森 洋一
			東京都大田区羽田旭町11番1号 株式会
			社荏原製作所内
		(72) 発明者	京谷 敬史
			東京都大田区羽田旭町11番1号 株式会
			社荏原製作所内
		(72) 発明者	篠原 豊司
			東京都大田区羽田旭町11番1号 株式会
			社荏原製作所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フッ素含有化合物を含む排ガスの処理方法及び装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

パーフルオロ化合物(以下、PFC)、酸化性ガス、酸性ガス及びCOを含む排ガスを処理する方法であって、該排ガスを固形物処理装置に通し、該排ガスに含まれる固形物や固形するおそれのあるSi化合物を除去すると共に、PFC、F₂及びCOを全量排出する工程と、該排出された排ガスを加熱分解装置に導入し、分解補助ガスとして、PFC中のF原子がHFになるのに必要なモル数以上のH₂ないしH₂Oと、C原子がCO₂になるのに必要なモル数以上のO₂と、酸化性ガス中のハロゲン原子が酸性ガスになるのに必要なモル数以上のH₂を添加し、600～900に加熱したアルミナに接触させ、PFCをH₂とO₂又はH₂Oとの反応によりCO₂とHFに分解し、酸化性ガスをH₂又はH₂Oとの反応により酸性ガスに分解し、COをCO₂に酸化して、加熱分解装置内の排ガスを酸性ガスとCO₂に分解する工程と、該加熱分解装置からの該酸性ガスとCO₂に分解された排ガスをスプレー塔で処理し、酸性ガスを除去することを特徴とする排ガス処理方法。

10

【請求項2】

前記排ガスが通過する排ガス処理装置内の圧力を、空気エジェクターにより負圧に調整することを特徴とする請求項1記載の排ガス処理方法。

【請求項3】

前記固形物処理装置が、水スクラバーであり、前記スプレー塔に用いた水を、循環ポンプにより前記固形物処理装置のスプレー用に用いることを特徴とする請求項1記載の排ガ

20

ス処理方法。

【請求項4】

PFC、酸化性ガス、酸性ガスとCOを含む排ガスを処理する装置であって、該排ガスを通し、該排ガスに含まれる固形物や固形するおそれのあるSi化合物を除去すると共に、PFC、F₂及びCOを全量排出する固形物処理装置と、該排出された排ガスを分解処理する加熱分解装置とを有し、該加熱分解装置には、分解補助ガスとして、PFC中のF原子がHFになるのに必要なモル数以上のH₂ないしH₂Oと、C原子がCO₂になるのに必要なモル数以上のO₂と、酸化性ガス中のハロゲン原子が酸性ガスになるのに必要なモル数以上のH₂を添加する手段と、内部にγ-アルミナを配備し、該γ-アルミナを600～900に加熱して該装置内の排ガスを酸性ガスとCO₂に分解する分解手段とを有し、該加熱分解装置から排出される酸性ガスとCO₂を処理するスプレー塔を備えることを特徴とする排ガス処理装置。

10

【請求項5】

前記排ガスが通過する排ガス処理装置内には、該装置内の圧力を、負圧に調整するための空気エジェクターを備えることを特徴とする請求項4記載の排ガス処理装置。

【請求項6】

前記固形物処理装置が、水スクラバーであり、前記スプレー塔に用いた水を、循環ポンプにより前記固形物処理装置のスプレーに用いる経路を有することを特徴とする請求項4記載の排ガス処理装置。

【発明の詳細な説明】

20

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、フッ素含有化合物を含む排ガスの処理に係り、特に、半導体工業でC₂F₆、C₃F₈、SF₆、NF₃のパーフルオロ化合物(PFC)やCHF₃のフッ化炭化水素により半導体製造装置の内面等をドライクリーニングする工程や、各種成膜をエッチングする際に排出されるPFCの他に、F₂、Cl₂、Br₂等の酸化性ガス、HF、HCl、HBr、SiF₄、SiCl₄、SiBr₄、COF₂等の酸性ガスやCOを効率良く処理する方法と装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

30

半導体工業においては、半導体製造工程の中で多種類の有害ガスが使用され、環境への汚染が懸念される。エッチング工程やCVD工程等からの排ガス中に含まれるPFCは、地球温暖化ガスとしてその除去システムの確立が急務とされている。

従来からPFCの除去方法として、種々の破壊技術や回収技術が提案されており、特に破壊技術のうち触媒加熱分解方式として、次の様な化合物、例えば、Pt触媒、ゼオライト系触媒、活性炭、活性アルミナ、アルカリ金属、アルカリ土類金属、金属酸化物などの使用が挙げられるが、いずれも有効な処理方法が見出されていない。

また、半導体製造工程から排出される排ガス中には、PFCばかりではなく、他にF₂、Cl₂、Br₂等の酸化性ガス、HF、HCl、HBr、SiF₄、SiCl₄、SiBr₄、COF₂等の酸性ガスやCOが含まれるが、これら有害ガスを完全に効果的に処理する方法が確立されていない。

40

【0003】

F₂、Cl₂、Br₂等の酸化性ガスは、湿式処理しようとした場合、水だけでは完全に処理することはできず、アルカリ剤や還元剤を使用する必要があり、管理や装置が複雑になる上にコストがかかる等の問題点があった。

COは、Cu、Mn系の酸化剤等で分解除去する必要があった。PFCについては、アルミナを除去剤として用いる処理方法(特開平10-286434)があり、これはC₂F₆に対して分子状酸素と接触させることを特徴としている。この方法では、C₂F₆の100%分解時の処理量は4.8L/Lと処理剤の寿命が短い上に、分解時に副生成物として発生するCOに関しては、何らの有効的な解決策を示しておらず、しかもPFC以外に共存

50

する酸化性ガスや酸性ガスに対しても、これら进行处理する手立てが開示されていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記従来技術に鑑み、PFCの分解率が高く、長期間有効でしかも排ガス中に含まれる酸化性ガス、酸性ガスやCOを同時に有効に除去できるフッ素含有化合物を含む排ガスの処理方法及び装置を提供することを課題とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するために、本発明では、パーフルオロ化合物(以下、PFC)、酸化性ガス、酸性ガス及びCOを含む排ガスを処理する方法であって、該排ガスを固形物処理装置に通し、該排ガスに含まれる固形物や固形するおそれのあるSi化合物を除去すると共に、PFC、F₂及びCOを全量排出する工程と、該排出された排ガスを加熱分解装置に導入し、分解補助ガスとして、PFC中のF原子がHFになるのに必要なモル数以上のH₂ないしH₂Oと、C原子がCO₂になるのに必要なモル数以上のO₂と、酸化性ガス中のハロゲン原子が酸性ガスになるのに必要なモル数以上のH₂を添加し、600～900に加熱したγ-アルミナに接触させ、PFCをH₂とO₂又はH₂Oとの反応によりCO₂とHFに分解し、酸化性ガスをH₂又はH₂Oとの反応により酸性ガスに分解し、COをCO₂に酸化して、加熱分解装置内の排ガスを酸性ガスとCO₂に分解する工程と、該加熱分解装置からの該酸性ガスとCO₂に分解された排ガスをスプレー塔で処理し、酸性ガスを除去することを特徴とする排ガス処理方法としたものである。

10

20

【0006】

また、本発明では、PFC、酸化性ガス、酸性ガスとCOを含む排ガスを処理する装置であって、該排ガスを通し、該排ガスに含まれる固形物や固形するおそれのあるSi化合物を除去すると共に、PFC、F₂及びCOを全量排出する固形物処理装置と、該排出された排ガスを分解処理する加熱分解装置とを有し、該加熱分解装置には、分解補助ガスとして、PFC中のF原子がHFになるのに必要なモル数以上のH₂ないしH₂Oと、C原子がCO₂になるのに必要なモル数以上のO₂と、酸化性ガス中のハロゲン原子が酸性ガスになるのに必要なモル数以上のH₂を添加する手段と、内部にγ-アルミナを配備し、該γ-アルミナを600～900に加熱して該装置内の排ガスを酸性ガスとCO₂に分解する分解手段とを有し、該加熱分解装置から排出する酸性ガスとCO₂を処理するスプレー塔を備えることを特徴とする排ガス処理装置としたものである。

30

前記処理装置において、固形物処理装置としては、水スクラバーを用いることができ、前記スプレー塔に用いた水を、循環ポンプにより前記固形物処理装置のスプレーに用いることができ、また、前記処理装置は、排ガスが通過する装置内の圧力を調整する機能を有する空気エジェクターを有すると共に、処理ガスの排出濃度を管理するためのFT-IR分析装置を有することができる。

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明では、フッ素含有化合物を含む排ガスを、先ず水スクラバー等の固形物処理装置に通す。その出口ガスを、600～900のγ-アルミナを充填した加熱分解装置に、分解補助ガスとしてH₂、O₂、H₂Oのいずれか1種類又は複数の成分を添加して、PFC、酸化性ガスやCOを酸性ガスとCO₂に完全分解する。発生する酸性ガスは、最終段で水スクラバー等の酸性ガス処理装置で除去するフッ素含有化合物を含む排ガスの処理方法としたものである。

40

また、本発明では、排ガスが通過する装置内の圧力を空気エジェクターで調整する機能を持ち、処理ガスの排出濃度を管理するためのFT-IR分析装置を組み込むことができる。

【0008】

次に、本発明を詳細に説明する。

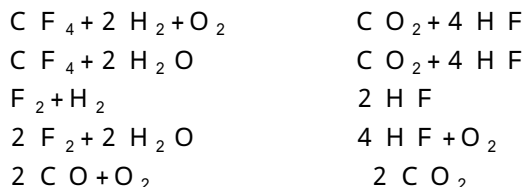
PFC、酸化性ガス、酸性ガスやCOを含む排ガスを、先ず水スクラバー等の固形物処理

50

装置に通す。ここでは、排ガスに含まれる固形物（ SiO_2 等）や後段の加熱分解装置内で固形化するおそれのある Si 化合物（ SiF_4 、 SiCl_4 、 SiBr_4 等）を除去する。固形物処理装置を通さず、直接加熱分解装置に上記排ガスを導入すると、装置内で目詰まりや閉塞をおこす要因になり、排ガスが γ -アルミナの充填層を流れなくなるおそれがある。また γ -アルミナの性能を低下させるおそれがある。前段の固形物処理装置に通すことで、固形物や Si 化合物を含む酸性ガスは除去されるものの、 F_2 、 Cl_2 、 Br_2 等の酸化性ガスの一部と PFC 、 CO は全量排出される。

【0009】

この排ガスを、600～900に加熱した γ -アルミナに接触させて分解処理する際に、分解補助ガスとして H_2 、 O_2 、 H_2O のいずれか1種類又は複数の成分を添加することで、次の反応式にしたがい、これらは酸性ガスと CO_2 に分解される。



【0010】

すなわち、 PFC は H_2 と O_2 又は H_2O との反応により CO_2 と HF に分解される。 F_2 等の酸化性ガスは H_2 又は H_2O との反応により HF の酸性ガスに分解される。また、 CO は CO_2 に酸化される。

H_2 、 O_2 、 H_2O の添加量は、 PFC については、 PFC 中の F 原子が HF になるのに必要なモル数以上の H_2 ないし H_2O と、 C 原子が CO_2 になるのに必要なモル数以上の O_2 とを加え、好ましくは上述の O_2 の最小値に1モル加えたモル数以上の O_2 を導入する。酸化性ガスについては、酸化性ガス中のハロゲン原子（ X ）が酸性ガス（ HX ）になるのに必要なモル数以上の H_2 を導入する。

加熱分解槽からの排ガス中には、酸性ガス（ HX ）と CO_2 のみ存在し、後処理で水スクラバー等で処理することで、酸性ガスは完全に除去される。

【0011】

本発明で使用されるアルミナは、均質な細孔分布を持たない体の結晶構造であればよい。形状は特に限定するものではないが、球状が取り扱い好ましい。 γ -アルミナの粒度は、排ガス通ガス時に通気抵抗が上昇しない範囲であれば、接触面積を大きくとるために細かい方がよく、0.8mm～2.6mmが好ましい。通ガス時の γ -アルミナの温度は、600～900の範囲でよい。

前段の固形物処理装置や後段の酸性ガス処理装置は、充填塔やスプレー塔が好ましく、散水できる構造であればよい。加熱分解装置には、 H_2 、 O_2 、 H_2O のいずれか1種類又は複数の成分を導入できる構造を有しておればよい。

【0012】

図1に、本発明の排ガス処理装置のフローの概略図を示す。

図1において、1は固形物処理装置、2は γ -アルミナ充填層、3は加熱分解装置、4は洗浄水循環ポンプ、5は酸性ガス処理装置、6はFT-IR分析装置、7は空気エジェクター、8はバイパスバルブである。

PFC 、酸化性ガス、酸性ガス、 CO を含んだ排ガス9は、先ずスプレー塔である固形物処理装置1に通ガスし、ここで固形物や Si 化合物を除去する。その後、 γ -アルミナ2を充填した加熱分解装置3に通ガスし、 H_2 、 O_2 、 H_2O を導入して、ここで PFC 、酸化性ガス、 CO を酸性ガスと CO_2 に分解する。さらに、後段のスプレー塔である酸性ガス処理装置5で酸性ガスを除去し、処理ガス10を排出する。

また、これらの処理装置内の圧力を調整するために、空気エジェクター7を設け、処理ガスの管理のためFT-IR分析装置6を組み込んだ装置とする。スプレー塔に用いる水は、酸性ガス処理装置5のスプレー塔に水11を導入して使い、この使用済の水を洗浄水循環ポンプ4により、固形物処理装置1のスプレーに用いた後に、

10

20

30

40

50

排水12として排出される。

【0013】

【実施例】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれに限定されない。

実施例1

径25mmの石英製カラムを用い、これに層高100mmとなるように - アルミナを充填した。 - アルミナは水澤化学製の市販品を用い(ネオビードGB-08)、粒径は0.8mmとした。これをセラミック電気管状炉に装着し、処理剤層を800に加熱した。

ここにN₂ガスで希釈したCF₄の他に、添加ガスとしてH₂やO₂を、それぞれ、CF₄のF原子量に対してH原子量が等原子比以上となるH₂量とし、O₂は導入するH₂量の等モル以上になるようにこれらの総ガス流量408sccmで、流入濃度はそれぞれCF₄ 1%、H₂ 3.0%、O₂ 5.7%に調製した。

処理性能をみるため、出口ガスを適宜分析し、CF₄の除去率が98%以下に下がった時点で通ガスを停止し、それまでの通ガス量からCF₄の処理量を求めた。CF₄等の分析は、質量検出器付ガスクロマトグラフ装置によった。

その結果、通ガスを開始して920min後に、除去率が98%に下がり、この時点でのCF₄の通ガス量から処理量を求めると77L/Lとなった。この間のCOの排出濃度は、常時許容濃度(25ppm)以下であった。

【0014】

比較例1

実施例1と同じ試験装置を用い、 - アルミナや充填量、温度は同じとした。総ガス流量は408sccmで、N₂希釈のCF₄の他にSiF₄を混合し、他に添加ガスとしてH₂やO₂を、それぞれ、CF₄やSiF₄の総F原子量に対してH原子量が等原子比以上となるH₂量とし、O₂は導入するH₂量の等モル以上になるように、流入濃度はそれぞれCF₄ 0.95%、SiF₄ 0.97%、H₂ 5.3%、O₂ 6.0%に調製した。

その結果、通ガスを開始して510min後に、CF₄の除去率が98%以下に下がり、この時の処理量は40L/Lと、CF₄単独通ガス時に比べてCF₄/SiF₄混合通ガス時では、処理量が約半分に低下し、また、この間COは常時許容濃度以下であった。

【0015】

実施例2

実施例1と同じ試験装置を用い - アルミナや充填量、温度は同じとした。総ガス流量は408sccmで、N₂希釈のCF₄の他にF₂を混合し、他に添加ガスとしてH₂やO₂を、それぞれ、CF₄やF₂の総F原子量に対してH原子量が等原子比以上となるH₂量とし、O₂は導入するH₂量の等モル以上になるように、流入濃度は、それぞれCF₄ 0.92%、F₂ 1.1%、H₂ 5.0%、O₂ 6.0%に調製した。

その結果、通ガスを開始して25hr後に、CF₄の除去率が98%以下となり、この時の処理量は115L/Lと、CF₄単独通ガス時に比べて、CF₄/F₂混合通ガス時では、処理量が1.51倍増えていた。また、この間COやF₂は常時許容濃度以下(F₂の許容濃度は1ppm)であり、F₂はHFに分解されていた。

【0016】

参考例1

実施例1と同じ試験装置で、 - アルミナや充填量、温度は同じとした。総ガス流量は408sccmで、N₂希釈のCOの他に、O₂をCOがCO₂になるのに必要なモル数以上になるように、流入濃度はそれぞれCO 1.4%、O₂ 5.7%に調製した。その結果30minの通ガスの間COは常時検出限界以下(2ppm)に処理され、全量CO₂に酸化されていた。

【0017】

比較例2

実施例1と同じ試験装置で、 - アルミナや充填量、温度は同じとした。総ガス流量は4

10

20

30

40

50

0.8 s c c mで、N₂希釈のCOの他に、H₂Oを流量比でCOの2.2倍に相当する量の0.090 ml / min導入し、流入濃度はCO 1.3%に調製した。

その結果、15 minの通ガスでCOが1000 ppmリークした。COはH₂Oの添加だけでは、許容濃度以下(25 ppm)に処理できなかった。

【0018】

参考例2

実施例1と同じ試験装置で、 -アルミナや充填量、温度は同じとした。総ガス流量は4.08 s c c mで、N₂希釈のCOの他に、H₂Oを流量比でCOの1.8倍に相当する量の0.090 ml / min導入し、O₂をCOがCO₂になるのに必要なモル数以上になるように、流入濃度はそれぞれCO 1.5%、O₂ 3.4%に調製した。

その結果、通ガス3 hr後においてCOは検出限界以下(2 ppm)に処理されていた。COはO₂を添加することで、CO₂に酸化された。

【0019】

実施例3

実施例1と同じ試験装置で、 -アルミナや充填量は同じで、温度を700 にした。総ガス流量は4.08 s c c mで、N₂希釈のCF₄の他に、H₂Oを流量比でCF₄の1.4倍に相当する量の0.040 ml / min導入し、O₂はCF₄のC原子がCO₂になるのに必要なモル数以上を加え、流量濃度としてそれぞれCF₄ 0.89%、O₂ 3.0%に調製した。

その結果、通ガス2.3 hr後においてCF₄の除去率が98%に低下し、この時の処理量は110 L / Lと、H₂、O₂添加時のCF₄処理量の1.4倍に増えていた。この間COは常時許容濃度以下に処理されていた。

【0020】

比較例3

湿式での酸化性ガスや酸性ガスの処理効果をみるため、水洗浄塔(210 mm × 430 mm^h / ラシヒリング充填高さ170 mm)に総排ガス量60 L / min、散水量3.5 L / minを導入し、流入濃度としてそれぞれF₂ 1100 ppm、SiF₄ 1600 ppm、Cl₂ 5100 ppmに調製した。

水洗浄槽出口でF₂ 11 ppm、SiF₄ < 1 ppm、Cl₂ 3300 ppmが検出され、SiF₄は処理されるものの、F₂、Cl₂が除去しきれずリークした。

【0021】

実施例4

固形物処理装置として水洗浄塔(210 mm × 430 mm^h / ラシヒリング充填高さ170 mm)を用い、加熱分解装置として予熱室と充填室を設け、酸性ガス処理装置として前と同じ水洗浄塔を使用した。酸性ガス処理装置の出口ガスをモニターするため、FT-IR分析装置(MATTSON製Infinity 6000)を設置し、装置内の圧力を調整するため空気エジェクター(大東製作所製 空気エゼクター)を備えた。固形物処理装置や酸性ガス処理装置に洗浄水をそれぞれ2 L / min、4 L / min通水した。加熱分解装置に空気10 L / minと純水2.4 ml / minを導入した。これの充填室に -アルミナ(水澤化学製 / ネオビードGB-08)を15 L入れた。

【0022】

FT-IR分析装置の前段に排ガス中の水分を除去するためのガスドライヤー(PERMAPURE製 MD-70-72P)を加えた。空気エジェクターに空気30 L / minを導入し、装置内の圧力を-0.5 KPaの負圧に保った。総流量60 L / minでN₂ベースにCF₄、SiF₄、F₂、COがそれぞれ0.5%、0.3%、0.3%、0.3%の濃度になる様に調製した。これを固形物処理装置に通した後に、水とO₂を加えながら触媒層を700 に加温した加熱分解装置に通した。さらに酸性ガス処理装置に通ガスし、処理後のガスをFT-IRで連続的に測定した。その結果、10時間通ガスした時点で、CO₂のみ6900 ppm検出され、CF₄、SiF₄、HF、COはすべて1 ppm以下に処理されていた。F₂は別にイオンクロマトグラフで分析したが、不検出で

10

20

30

40

50

あった。

【0023】

実施例5

実施例4と同じ処理装置や処理条件の下で、 CF_4 の代わりに C_2F_6 を導入し、総流量 $60L/min$ で N_2 ベースに C_2F_6 、 SiF_4 、 F_2 、 CO がそれぞれ 0.5% 、 0.3% 、 0.3% 、 0.3% の濃度になる様に調製した。これを同処理装置に通ガスし、酸性ガス処理装置の処理ガスをFT-IRで連続的に測定した。その結果として、10時間通ガスしたところで、 CO_2 のみ $11000ppm$ 検出され、 C_2F_6 、 SiF_4 、 HF 、 CO はすべて $1ppm$ 以下に処理できていた。 F_2 は同様にイオンクロマトグラフで分析したが検出されなかった。

10

【0024】

【発明の効果】

本発明によれば、半導体製造工程から排出されるPFC、酸化性ガス、酸性ガスやCOを含む有害かつ地球温暖化を促進させる排ガスを高い分解率で長時間処理が行える効果がある。

【図面の簡単な説明】

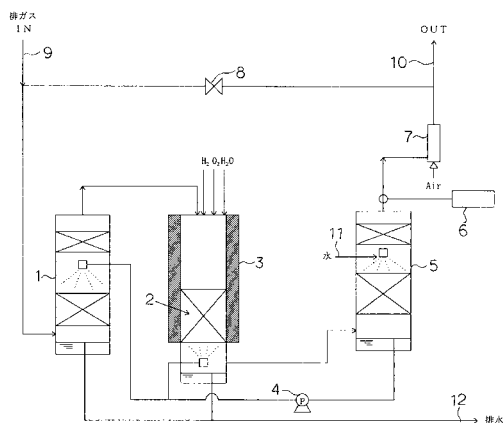
【図1】本発明の排ガス処理装置のフロー概略図。

【符号の説明】

1：固形物処理装置、2：アルミナ充填層、3：加熱分解装置、4：洗浄水循環ポンプ、5：酸性ガス処理装置、6：FT-IR分析装置、7：空気エジェクター、8：パイパスバルブ

20

【図1】



フロントページの続き

審査官 小川 慶子

- (56)参考文献 特開平11-70322(JP,A)
特開平11-76742(JP,A)
特開平11-156156(JP,A)
国際公開第99/020374(WO,A1)
特開平10-286434(JP,A)

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