

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4701825号
(P4701825)

(45) 発行日 平成23年6月15日(2011.6.15)

(24) 登録日 平成23年3月18日(2011.3.18)

(51) Int.Cl.		F I	
BO1D 53/86	(2006.01)	BO1D 53/36	G
BO1D 53/70	(2006.01)	BO1D 53/34	134E
BO1D 53/68	(2006.01)	BO1D 53/34	134C
		BO1D 53/36	ZABB

請求項の数 6 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2005-139231 (P2005-139231)	(73) 特許権者	000005108
(22) 出願日	平成17年5月12日 (2005.5.12)		株式会社日立製作所
(65) 公開番号	特開2006-314906 (P2006-314906A)		東京都千代田区丸の内一丁目6番6号
(43) 公開日	平成18年11月24日 (2006.11.24)	(74) 代理人	100100310
審査請求日	平成19年6月6日 (2007.6.6)		弁理士 井上 学
		(72) 発明者	佐々木 崇
			茨城県日立市大みか町七丁目2番1号
			株式会社 日立製作所
			電力・電機開発研究所内
		(72) 発明者	菅野 周一
			茨城県日立市大みか町七丁目2番1号
			株式会社 日立製作所
			電力・電機開発研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排ガス処理剤供給システム及び供給方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

触媒式 P F C 分解装置により排ガス中の P F C を分解し酸性ガスを生成するガス分解工程と、前記ガス分解工程から排出された酸性ガスを除去する酸性ガス処理工程と、前記酸性ガス処理工程に酸性ガス除去剤を供給する除去剤供給工程とを有する排ガス処理方法であって、

前記除去剤供給工程は、前記触媒式 P F C 分解装置上流部に設置されたガス分析計により前記触媒式 P F C 分解装置に流入する P F C 量を測定し、予めわかっている P F C 分解率により、測定した P F C 量から分解により生成する酸性ガス量を予測し、その予測結果に基づいて除去剤供給手段から酸性ガス除去剤を供給することを特徴とする排ガス処理方法。

【請求項2】

請求項1記載の排ガス処理方法であって、前記除去剤がアルカリ金属，アルカリ土類金属の塩基性塩の粉末であることを特徴とする排ガス処理方法。

【請求項3】

請求項1記載の排ガス処理方法であって、前記除去剤の量を運転条件または排ガス組成のいずれかと、前記 P F C 量に基づいて予測することを特徴とする排ガス処理方法。

【請求項4】

請求項1記載の排ガス処理方法であって、前記ガス分解工程の上流部に設置された温度分析計によりガス温度を測定し、前記酸性ガス量の予測結果より算出された除去剤量を調

整することを特徴とする排ガス処理方法。

【請求項 5】

排ガス中の P F C を触媒により分解し、酸性ガスを生成する触媒式 P F C 分解装置と、前記触媒式 P F C 分解装置から排出された酸性ガスを除去する酸性ガス処理装置と、前記酸性ガス処理装置に酸性ガス除去剤を供給する除去剤供給装置を有する排ガス処理装置であって、

前記触媒式 P F C 分解装置上流部に設置され、前記触媒式 P F C 分解装置に流入する P F C 量を測定するガス分析計と、予めわかっている P F C 分解率により、前記ガス分析計により測定された P F C 量に基づいて前記触媒式 P F C 分解装置通過後に生成する酸性ガス量を予測し、前記予測結果に基づいて酸性ガスの除去剤を供給する酸性ガス除去剤供給装置を備えたことを特徴とする排ガス処理装置。

10

【請求項 6】

請求項 5 記載の排ガス処理装置であって、前記触媒式 P F C 分解装置上流部に設置されたガス温度測定装置を有し、前記酸性ガス除去剤供給装置は前記ガス温度の測定結果により前記酸性ガス除去剤量を調整することを特徴とする排ガス処理装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、排ガス処理システムとその処理方法に関し、詳しくは、半導体や液晶製造工場から排出される P F C (perfluorocompound) を P F C 分解装置で分解する際に発生する排ガス中の酸性ガス成分を効率良く無害化する排ガス処理システムとその処理方法に関する。

20

【背景技術】

【0002】

半導体、または液晶製造工場のエッチング工程、C V D クリーニング工程で高い温暖化係数を持つ P F C が使用されている。P F C は $C F_4$ 、 $C_2 F_6$ 、 $C_3 F_8$ 、 $C H F_3$ 、 $C_4 F_8$ 、 $S F_6$ 、及び $N F_3$ などの弗素化合物の総称である。P F C の処理方法としては、燃焼法、プラズマ法、触媒法等が知られている。現在は簡便なメンテナンス、低ランニングコスト、高 P F C 分解率の面から、触媒法を用いた P F C 分解方法の普及が広がっている。しかし、いずれの処理方法でも、P F C 分解後に高濃度の腐食性酸性ガスである弗化水素が生成する。

30

【0003】

現在は生成した弗化水素ガスを湿式洗浄方式で除去する方式が主流である。湿式洗浄方式の利点は高い弗化水素除去率が得られることである。また、多量の酸性水が排出するので、酸性ガスの処理施設を付帯する必要があることが課題となっている。排水ゼロという社会ニーズの高まりから、酸性排ガス処理方式は湿式洗浄方式から薬剤を用いた乾式方式への移行が推進されている。

【0004】

ごみ焼却施設では早くから湿式洗浄方式に変わる酸性ガス処理方式としてバグフィルタ方式での処理を行っている。バグフィルタ方式では排ガス経路にあるダクトなどに水酸化カルシウムや炭酸水素ナトリウムを供給し、中和反応により $C a C l_2$ 、 $N a C l$ としてハロゲンを固定化させることにより酸性成分を除去している。特開 2 0 0 2 - 361040 号公報（特許文献 1）は、酸性成分を含む排ガスを処理する集塵手段（バグフィルタ）の上流側または下流側のいずれか一方または双方にレーザー式ガス分析計を設置し、このレーザー式ガス分析計の測定結果に基づいて、酸性ガスを処理するために供給するアルカリ性薬剤の供給量を増減調節することについて記載されている。

40

【0005】

【特許文献 1】特開 2 0 0 2 - 3 6 1 0 4 0 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

50

【 0 0 0 6 】

特許文献 1 に記載の発明ではごみ焼却施設から排出される H C l , S O x などの処理対象ガスをガス分析の対象としている。しかし、P F C を分解することで排出される弗化水素ガス (H F) は高腐食性を有し分析装置を壊す可能性が高いため、直接分析することは困難である。また、集塵手段の上流部でレーザー式ガス分析計により酸性ガス量を測定して、その測定量に見合ったアルカリ性薬剤を供給する場合、分析してからガス除去に見合ったアルカリ性薬剤を供給するまでの時間が短く、測定したガス量に見合ったアルカリ性薬剤をリアルタイムに供給することは困難である。

【 0 0 0 7 】

本発明の課題は、分解により弗化水素のような高腐食性を有する酸性ガスを生成する化合物量を測定し、酸性ガスを除去するための酸性ガス除去剤を酸性ガス処理装置に効率良く供給し、ランニングコストの低減を実現するシステムと方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

上記課題を解決する本発明の特徴は、触媒式 P F C 分解装置上流部にガス分析計を設置し、P F C 分解装置に流入する P F C 量を測定することにより、P F C 分解装置出口の高腐食性を有する弗化水素ガスを含む排ガス中の酸性ガス量を算出し、その算出結果から供給する除去剤量を決定し、効率良く酸性ガス除去剤を供給する排ガス処理システムである。

【発明の効果】

【 0 0 0 9 】

本発明により得られる効果は、触媒式 P F C 分解装置出口の弗化水素量を算出することで供給する酸性ガス除去剤量を調節することにより、効率良く弗化水素を除去することである。その結果、余分な酸性ガス除去剤の使用、弗化水素除去により生成する廃棄物量を抑えることができ、ランニングコストの低減が見込まれる。

【 0 0 1 0 】

また、モニタリングが困難な酸性ガスに対しても生成量を予測することができ、それによりその酸性ガスを除去するのに必要な酸性ガス除去剤供給量を適宜調節することができ、酸性ガス除去剤の余分な供給によるコストを削減するとともに、排出される固形廃棄物量も抑制することができ、最終処分場の負担を低減することができるようになる。

【 0 0 1 1 】

また、P F C 分解装置上流部で P F C を測定することにより、P F C 分解装置の後段に設置している酸性ガス処理装置に供給する酸性ガス除去剤量を決定するので、酸性ガス除去剤供給に時間的な余裕があり、酸性ガスの流量変化に対応し、効率良く供給することができる。

【 0 0 1 2 】

また、触媒式 P F C 分解装置上流部にガス分析計を設置し、装置に流入する P F C 量を測定することにより触媒の劣化状況を明確に見極めることができ、触媒交換時期を早期に決定することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

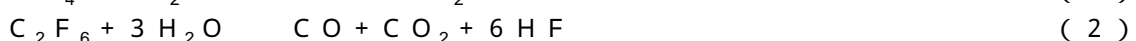
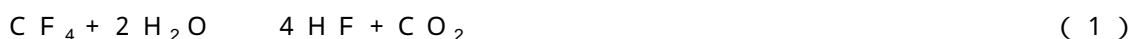
【 0 0 1 3 】

P F C を分解する代表的な方法として、触媒法、プラズマ法、燃焼法が挙げられるが、いずれの方法でも分解により弗化水素ガスが生成する。

【 0 0 1 4 】

例えば触媒法で P F C を加水分解した場合の代表的な反応例を式 (1) - (4) に示す。

【 0 0 1 5 】



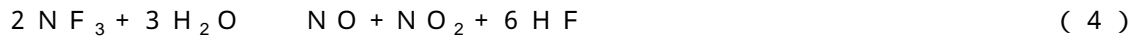
10

20

30

40

50



したがって、触媒によるPFC分解率が予め分かっているならば、PFC量を測定することで生成HF量を予測できる。PFC量をPFC分解装置上流に設置したガス分析計により分解前に測定し、PFC分解装置出口の高腐食性を有する弗化水素ガスを含む排ガス中の酸性ガス量を直接測定せずに算出することによって、分析装置の腐食等による測定値の変化の影響を受けずに、除去材料を低減するとともに流量の変化に即応した処理が可能となる。

【0016】

触媒式PFC分解装置前段部には、固形物を除去するための水スプレ塔を設置することが望ましい。水スプレ塔を設置することにより、触媒式PFC分解装置に流入するPFCを含む排ガス中の固形物を除去することができる。また、分解前より含まれている排ガス中の酸性成分を除去することができ、ガス分析装置の負荷を小さくすることができる。排ガス中に含まれている酸性成分がガス分析に影響を及ぼさない範囲であれば、水スプレ塔の代わりに脱塵フィルタやバグフィルタを設置し、排ガス中の固形物のみを除去する方式でもよい。

10

【0017】

PFCを測定するガス分析計の例としては、レーザー式ガス分析計、ガスクロマトグラフィ（GC）、フーリエ変換赤外分光高度計（FT-IR）がある。本発明に適した分析計は、測定時間が短く、連続測定が可能なものである。

【0018】

上記反応により触媒式PFC分解装置で生成した弗化水素ガス等の酸性ガスを除去する酸性ガス除去剤としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属の塩基性塩、例えば水酸化カルシウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カルシウム、酸化カルシウムが使用できる。高い弗化水素除去率、除去剤利用率を得るためには、上記化合物で、高いアルカリ金属またはアルカリ土類金属含有率を持ち、且つ、高比表面積を持つものが望ましい。

20

【0019】

酸性ガス除去剤を排ガス経路である混合室に供給し、触媒式PFC分解装置から排出された酸性ガスと混合させる。混合室は加熱することが望ましく、加熱によりガス中の水分が凝縮するのを防ぎ、凝縮水に溶けた弗化水素により装置が腐食されるのを防ぐ。また、酸性ガス除去剤は混合室に供給するのではなく、直接煙道内に供給してもよい。

30

【0020】

固形物捕集装置としては耐酸性を有する濾布及び装置材質から構成されるバグフィルタ装置が望ましい。煙道中で反応した薬剤を捕集するとともに未反応の水酸化カルシウムを濾布表面に堆積させ、未反応の弗化水素を除去する。濾布表面に堆積した酸性ガス除去剤は、圧縮空気等で剥離させる。これにより、装置系内の圧力損失の上昇を抑制する。

【0021】

バグフィルタ装置材料は、使用温度に応じて変える必要がある。200以上の高温での使用なら、インコネル、ハステロイ等のニッケル基合金が良い。200以下での使用なら、排ガス中に含まれる水蒸気が凝縮し、それに弗化水素等の酸性ガスが溶けて、インコネル等の金属材質を腐食する恐れがあるので、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素樹脂が望ましく、さらに60以下まで減温が可能であれば塩化ビニル等が使用できる。いずれも耐食性材料が望ましい。

40

【0022】

濾布材料は弗化水素濃度、バグフィルタの温度使用条件によって材質を変えることが望ましい。反応温度150以下ならポリエステル、ポリプロピレン、アクリル製濾布、150以上なら耐熱ナイロン、ポリイミド、ポリフェニレンサルファイド（PPS）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）製濾布が望ましい。酸に対する耐食性は150以下ならポリプロピレンが、150以上ならPPS、PTFEが優れている。

【0023】

50

バグフィルタの下流部にドレインタンクを設置するのが望ましい。ドレインタンクを設置することによりバグフィルタを通過した排ガス中の水分を捕集することができる。また、万が一バグフィルタで捕集できなかった弗化水素ガスが流出しても、ドレインタンクを通過させることにより、凝縮水中に弗化水素を捕集することができ、バグフィルタを通過した弗化水素濃度の十分の一以下に低減できる。排ガスが高温であればブロウまたはエジェクタの下流部に、低温であれば上流部にドレインタンクを設置することが望ましい。

【0024】

弗化水素等の酸性ガスと酸性ガス除去剤の反応性は排ガス温度、含水率、流量等の運転条件、排ガス組成により変化すると考えられる。酸性ガスは、前記で示した濾布の表面に堆積した酸性ガス除去剤を通過する際に除去される量が多い。したがって、濾布表面での排ガスの濾過速度が酸性ガスと酸性ガス除去剤の反応にとって重要なパラメータとなる。濾過速度は2.0 m/min以下となるように設計することが望ましい。

10

【0025】

また、排ガスの含水率が高いと濾布表面に堆積した酸性ガス除去剤に水分が付着し、濾布の目詰まりを引き起こす。また、水分中にも酸性ガスは溶解し、酸性ガスと酸性ガス除去剤の反応に影響を与える。したがって、バグフィルタ内もしくはバグフィルタまでの配管を加熱することが望ましい。

【0026】

バグフィルタまでの配管の加熱方法としては配管をヒータで加熱することが望ましい。さらに望ましくは酸性ガス除去剤を供給する混合室にヒータを設置し加熱するのがよい。また、バグフィルタの加熱方法としては濾布の内部に棒状ヒータを設置して濾布の内部から加熱するのが望ましい。

20

【0027】

前記ガス分析計で測定したPFC量から触媒式PFC分解装置後に排出される弗化水素等の酸性ガスを算出し、その算出結果から酸性ガス除去剤を供給するにあたり、酸性ガス除去剤量は理論的に酸性ガスを除去するのに必要な量よりも多く供給することが望ましい。排ガス温度、含水率、及び流量により酸性ガスと酸性ガス除去剤の反応性は変化すると考えられるので、試験的、または計算により上記パラメータ変化における酸性ガス除去剤による酸性ガスの除去効率の相関関係を明らかにし、酸性ガス除去剤を供給する際はこれらのことも考慮し、完全に酸性ガスが除去できる量の酸性ガス除去剤を供給することが望ましい。

30

【0028】

そのため、排ガス温度測定装置等を設けることも可能である。その際は、上記の流量測定装置と同様の理由により、分解装置の上流側に設置する必要がある。

【0029】

以下、実施例にて本発明を詳細に説明する。

【実施例1】

【0030】

本発明のシステムフローを図1に示す。分解して酸性ガスを生成するガス成分をガス分解工程で分解し、生成した酸性ガスを酸性ガス除去剤供給工程から供給される酸性ガス除去剤により酸性ガス処理工程で分解されるシステムにおいて、ガス分解工程上流部に設置したガス分析計で、分解して酸性ガスを生成するガス成分量を測定し、測定したガス量から分解により生成する酸性ガスを予測し、その予測結果に基づいて酸性ガス除去剤供給工程から酸性ガス除去剤を供給するシステムである。

40

【0031】

以下に半導体製造工場のドライエッチング装置から排出されるPFCの処理フローを例に挙げ、さらに詳しく説明する。

【0032】

半導体製造工場のPFCの処理フローを図2に示す。半導体製造工場から排出されたPFCを固形物除去用スクラバーに送り、ガス中の固形分を除去する。スクラバーを通過

50

したガスは後段部のPFC分解装置に送り、PFCを分解する。PFC分解装置上流部に設置したPFC量測定装置によりガス中のPFC量を測定し、予めわかっているPFC分解率により、分解によって生成する弗化水素等の酸性ガス量を算出し、その算出した酸性ガスを除去するために必要な酸性ガス除去剤量を予測し、酸性ガス除去剤供給サイロに予測結果を出力する。PFC分解装置でPFCの分解によって生成した弗化水素等の酸性ガスは煙道上に設けられた酸性ガス除去剤供給室で酸性ガス除去剤供給サイロから供給された酸性ガス除去剤と混合され、後段のバグフィルタに送られる。バグフィルタでは反応した薬剤を捕集するとともに未反応の酸性ガス除去剤を濾布表面に堆積させ、堆積した酸性ガス除去剤に酸性ガスを通させることにより、未反応の酸性ガスを除去して、系外に排出する。

10

【実施例2】**【0033】**

本発明での装置構成の一例を図3に示す。

【0034】

半導体製造プロセスからの排ガス中にはドライエッチング工程で消費されなかったPFC含有ガスが含まれる。PFC含有ガスは水スプレ塔100で固形物及び酸性分が除去され、触媒式PFC分解装置103に導入され、触媒104により分解される。触媒によるPFC分解反応は加水分解によるので、分解装置内には反応水11を常時流入させる。

【0035】

前記の触媒式PFC分解装置の上流部で一定時間毎に触媒式PFC分解装置内に流入するPFC量をガス分析計112で測定する。PFC量を測定すると同時に排ガス中の含水率、排ガス流量等も測定しておくことが望ましい。ガス分析計112で測定した値は制御装置113に出力され、制御装置で、測定された量のPFCが分解した際に生成する酸性ガス量を算出する。その算出結果と、混合室105の温度や排ガス量、排ガス中の含水率等のパラメータを考慮し、酸性ガスを完全に除去可能な酸性ガス除去剤量を算出する。その算出結果を酸性ガス除去剤供給サイロ114に送り、入力した酸性ガス除去剤量を混合室105に供給する。

20

【0036】

触媒式PFC分解装置103から排出された酸性ガスと酸性ガス除去剤供給サイロ114から供給された酸性ガス除去剤は混合室105で混合される。

30

【0037】

混合室105で酸性ガスと酸性ガス除去剤が混合された排ガスはバグフィルタ107に送られる。バグフィルタ107では濾布108表面に堆積した酸性ガス除去剤を酸性ガスが通過することにより酸性分を除去し、同時に、酸性ガス除去剤等の固形分を除去する。濾布表面での酸性ガス除去剤と酸性ガスとの反応性は濾過速度に影響を受ける。濾布材質の劣化防止、酸性ガスの高除去率を維持するのであれば、濾過速度が2.0m/min以下になるように設計することが望ましい。

【0038】

また、水分を含んだ酸性ガス除去剤は濾布表面に堆積し、装置内の圧力を上昇させる。定期的に圧縮空気12を送り込み、濾布表面に堆積した酸性ガス除去剤等の固形分を除去する必要がある。

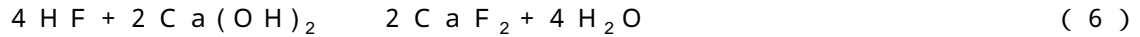
40

【0039】

PFCの中で、 CF_4 を例に挙げると、図2の触媒式PFC分解装置103で CF_4 1モルが完全に分解されると、(5)の反応式から、弗化水素は4モル生成する。また、(6)の反応式から、弗化水素4モルを分解するのに必要な水酸化カルシウムの物質量は2モルである。ここで生成した弗化水素ガスと供給した水酸化カルシウムが1:1で反応するわけではなく、温度、含水率、ガス流量等のパラメータによって反応性は変化する。よって、それらのパラメータを考慮した値を酸性ガス除去剤供給サイロ114に出力し、供給する酸性ガス除去剤量を供給する。

【0040】

50



同様の方法によりその他のPFC(C₂F₆, SF₆, NF₃等)を分解することにより生成する酸性ガス量から、供給する酸性ガス除去剤量を決定する。

【実施例3】

【0041】

本実施例は、200 - 400 において水酸化カルシウムと弗化水素ガスを反応させた例である。

【0042】

弗化水素はCF₄を触媒により分解することにより供給した。

10

【0043】

水酸化カルシウムと弗化水素の反応性の指標を理論反応率という値で評価した。理論反応率は、CF₄を分解することで生成する弗化水素により、充填した水酸化カルシウムが1対1で反応した場合に完全に消費される時間(A)と実際にインコネル管下部で弗化水素が検知された時間(B)との比率で表した。

【0044】

$$\text{理論反応率}(\%) = B / A * 100$$

試験に用いた二種の異なる水酸化カルシウムA, Bの200 - 400 での理論反応率を図4に示す。水酸化カルシウムBの方が同温度域において高反応率を示し、水酸化カルシウムA, B共に反応温度約320 で反応率は99%以上となった。また、高温になるにしたがい反応率は低下した。ここでいう理論反応率は水酸化カルシウムと弗化水素が1対1で反応した場合を100%としているので、100%以下の条件については水酸化カルシウム量を増やすことにより処理可能な弗化水素の量は増加すると考えられる。例えば反応率60~80%の条件では水酸化カルシウム投入量を2~3倍、60%以下の条件では4~5倍とすることが望ましい。

20

【0045】

表1に水酸化カルシウムA, BのBET比表面積を示す。

【0046】

【表1】

表 1

30

	BET比表面積 (m ² /g)
水酸化カルシウムA	20
水酸化カルシウムB	35

【0047】

同温度域で高反応率であった水酸化カルシウムBの方が比表面積が大きい。水酸化カルシウムと弗化水素が効率良く接触しているため反応性が高いと考えられる。使用薬剤は高比表面積であることが望ましい。

40

【実施例4】

【0048】

バグフィルタ方式で、固形物、酸性ガスの除去に影響を与える因子に濾過速度がある。バグフィルタの濾布表面での反応を模擬し、固定層で充填した水酸化カルシウムを通過するガスの線速度を変えて理論反応率を測定した。充填層の温度を約300 とし、線速度は1.7~3.2 m/minとした。

【0049】

試験結果を図5に示す。線速度が大きくなるにしたがい理論反応率は緩やかな下降傾向である。濾布素材の耐圧性により異なるが線速度(濾過速度)が2.0 m/min以下であれ

50

ば水酸化カルシウムと弗化水素を 1 対 1 で反応させた場合、反応率 8 0 % 以上が期待できる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 5 0 】

【図 1】本発明の処理システムフローを示した図である。

【図 2】本発明における半導体製造工場の P F C 処理フローを示した図である。

【図 3】本発明の装置構成を示した図である。

【図 4】2 種の水酸化カルシウムによる H F 除去能の温度変化を示した図である。

【図 5】線速度と H F 除去能の関係を示した図である。

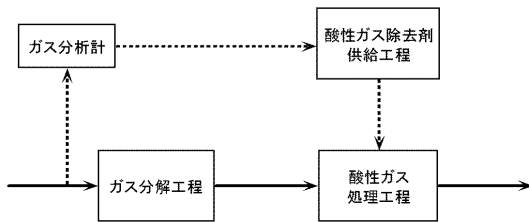
【符号の説明】

【 0 0 5 1 】

1 0 0 ... 水スプレ塔、1 0 2 , 1 0 6 ... 加熱器、1 0 3 ... 触媒式 P F C 分解装置、1 0 5 ... 混合室、1 0 7 ... バグフィルタ、1 0 8 ... 濾布、1 0 9 ... 固形物回収槽、1 1 2 ... ガス分析計、1 1 3 ... 制御装置、1 1 4 ... 酸性ガス除去剤供給サイロ。

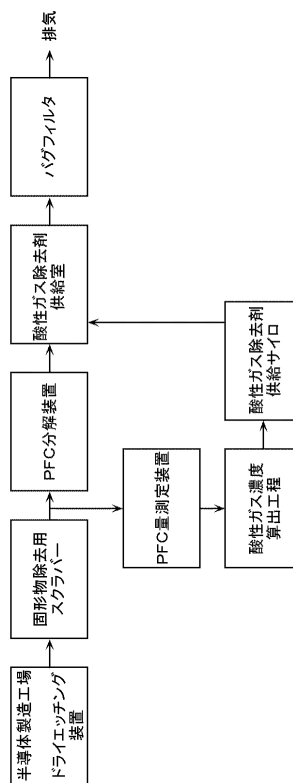
【 図 1 】

図 1



【 図 2 】

図 2



フロントページの続き

(72)発明者 玉田 慎

茨城県日立市幸町三丁目1番1号
所内

株式会社 日立製作所 日立事業

審査官 山本 吾一

(56)参考文献 特開2003-088727(JP,A)

特開2000-070668(JP,A)

特開2000-317263(JP,A)

特開昭55-054022(JP,A)

特開2003-120918(JP,A)

特開昭63-224719(JP,A)

特開2001-038145(JP,A)

特開2005-111423(JP,A)

特開2000-279764(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01D 53/34 - 53/96