

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5148490号  
(P5148490)

(45) 発行日 平成25年2月20日 (2013. 2. 20)

(24) 登録日 平成24年12月7日 (2012. 12. 7)

(51) Int. Cl.

F I

C O 1 F 11/02 (2006. 01)

C O 1 F 11/02 Z A B B

B O 1 D 53/28 (2006. 01)

B O 1 D 53/28

B O 1 J 20/04 (2006. 01)

B O 1 J 20/04 A

請求項の数 25 (全 28 頁)

(21) 出願番号 特願2008-520562 (P2008-520562)  
 (86) (22) 出願日 平成19年6月4日 (2007. 6. 4)  
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2007/061295  
 (87) 国際公開番号 W02007/142192  
 (87) 国際公開日 平成19年12月13日 (2007. 12. 13)  
 審査請求日 平成22年5月10日 (2010. 5. 10)  
 (31) 優先権主張番号 特願2006-155291 (P2006-155291)  
 (32) 優先日 平成18年6月2日 (2006. 6. 2)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)  
 (31) 優先権主張番号 特願2006-155292 (P2006-155292)  
 (32) 優先日 平成18年6月2日 (2006. 6. 2)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 504157024  
 国立大学法人東北大学  
 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号  
 (73) 特許権者 000231235  
 太陽日酸株式会社  
 東京都品川区小山一丁目3番26号  
 (73) 特許権者 000119988  
 宇部マテリアルズ株式会社  
 山口県宇部市大字小串1985番地  
 (74) 代理人 100074675  
 弁理士 柳川 泰男  
 (72) 発明者 大見 忠弘  
 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号  
 国立大学法人東北大学内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多孔質酸化カルシウム粒状物及び多孔質水酸化カルシウム粒状物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

酸化カルシウム多孔質粒子の集合体である、B E T比表面積が  $50 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上の多孔質酸化カルシウム粒状物であって、該酸化カルシウム多孔質粒子が球状の形態にあり、かつ全多孔質粒子に含まれる直径  $2 \sim 100 \text{ nm}$  の範囲にある細孔の全細孔容積が  $0.40 \sim 0.70 \text{ mL} / \text{g}$  の範囲にある多孔質酸化カルシウム粒状物。

【請求項 2】

直径  $2 \sim 100 \text{ nm}$  の範囲にある細孔の全細孔容積が  $0.40 \sim 0.60 \text{ mL} / \text{g}$  の範囲にある請求項 1 に記載の多孔質酸化カルシウム粒状物。

【請求項 3】

極大細孔直径が  $30 \text{ nm}$  以上である請求項 1 に記載の多孔質酸化カルシウム粒状物。

【請求項 4】

極大細孔直径が  $30 \sim 100 \text{ nm}$  の範囲にある請求項 1 に記載の多孔質酸化カルシウム粒状物。

【請求項 5】

B E T比表面積が  $50 \sim 120 \text{ m}^2 / \text{g}$  の範囲にある請求項 1 に記載の多孔質酸化カルシウム粒状物。

【請求項 6】

B E T比表面積が  $60 \sim 90 \text{ m}^2 / \text{g}$  の範囲にある請求項 1 に記載の多孔質酸化カルシウム粒状物。

## 【請求項 7】

粒子径が 1 mm 以下の粒子を 5 質量 % 以上含有することなく、粒子径が 1 0 mm 以上の粒子を 5 質量 % 以上含有することのない請求項 1 に記載の多孔質酸化カルシウム粒状物。

## 【請求項 8】

水酸化カルシウムを 1 0 質量 % 以下の量にて含有する請求項 1 に記載の多孔質酸化カルシウム粒状物。

## 【請求項 9】

B E T 比表面積が  $30 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上の水酸化カルシウム粉末と水とを混合して含水率 3 5 ~ 5 5 質量 % の高含水水酸化カルシウム粉末を調製する工程、該高含水水酸化カルシウム粉末を回転下にある粒子同士の接触によって粒子を凝集させる方法により造粒して、球状の含水多孔質粒子の集合体である、含水率 2 8 ~ 5 0 質量 % の含水水酸化カルシウム粒状物を得る工程、該含水水酸化カルシウム粒状物を 1 0 0 ~ 2 5 0 の温度で 5 時間以上の時間を掛けて含水率が 0 . 5 質量 % 以下となるまで乾燥して、乾燥水酸化カルシウム粒状物を得る工程、そして乾燥水酸化カルシウム粒状物を 3 0 0 P a 以下の圧力下、3 1 5 ~ 5 0 0 の温度にて焼成して酸化カルシウム多孔質粒子を生成させる工程を含む請求項 1 に記載の多孔質酸化カルシウム粒状物の製造方法。

## 【請求項 1 0】

粉末状もしくは粒状の酸化カルシウムに、オキシカルボン酸、オキシカルボン酸塩、糖類、糖アルコール、一価アルコール、多価アルコール、一級アミン、二級アミン、アルコールアミン、コハク酸、金属コハク酸及びリグニンスルホン酸塩よりなる群から選ばれる水溶性化合物を含む消化水を、該酸化カルシウムの消化に必要な理論量の 1 . 5 ~ 5 質量倍の量にて、攪拌下に接触させることにより消化を行ない、含水率が 5 ~ 3 3 質量 % の低含水水酸化カルシウム粉末を得る工程、該低含水水酸化カルシウムに水を加えて攪拌し、含水率が 3 5 ~ 5 5 質量 % の高含水水酸化カルシウム粉末を得る工程、該高含水水酸化カルシウム粉末を回転下にある粒子同士の接触によって粒子を凝集させる方法により造粒して、球状の含水多孔質粒子の集合体である、含水率 2 8 ~ 5 0 質量 % の含水水酸化カルシウム粒状物を得る工程、該含水水酸化カルシウム粒状物を 1 0 0 ~ 2 5 0 の温度で 5 時間以上の時間を掛けて含水率が 0 . 5 質量 % 以下となるまで乾燥して、乾燥水酸化カルシウム粒状物を得る工程、そして乾燥水酸化カルシウム粒状物を 3 0 0 P a 以下の圧力下、3 1 5 ~ 5 0 0 の温度にて焼成して酸化カルシウム多孔質粒子を生成させる工程を含む請求項 1 に記載の多孔質酸化カルシウム粒状物の製造方法。

## 【請求項 1 1】

酸化カルシウム粒状物を主成分とする、ハロゲン化物ガスもしくはハロゲン化物ガスの分解生成物の固定処理材であって、該酸化カルシウム粒状物が、酸化カルシウム多孔質粒子の集合体であって、B E T 比表面積が  $50 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上の多孔質酸化カルシウム粒状物であり、該酸化カルシウム多孔質粒子が球状の形態にあって、かつ全多孔質粒子に含まれる直径 2 ~ 1 0 0 n m の範囲にある細孔の全細孔容積が 0 . 4 0 ~ 0 . 7 0 m L / g の範囲にある多孔質酸化カルシウム粒状物であることを特徴とする固定処理材。

## 【請求項 1 2】

多孔質酸化カルシウム粒状物の直径 2 ~ 1 0 0 n m の範囲にある細孔の全細孔容積が 0 . 4 0 ~ 0 . 6 0 m L / g の範囲にある請求項 1 1 に記載の固定処理材。

## 【請求項 1 3】

多孔質酸化カルシウム粒状物の極大細孔直径が 3 0 n m 以上である請求項 1 1 に記載の固定処理材。

## 【請求項 1 4】

多孔質酸化カルシウム粒状物の極大細孔直径が 3 0 ~ 1 0 0 n m の範囲にある請求項 1 1 に記載の固定処理材。

## 【請求項 1 5】

多孔質酸化カルシウム粒状物の B E T 比表面積が  $50 \sim 120 \text{ m}^2 / \text{g}$  の範囲にある請求項 1 1 に記載の固定処理材。

## 【請求項 16】

多孔質酸化カルシウム粒状物の B E T 比表面積が  $60 \sim 90 \text{ m}^2 / \text{g}$  の範囲にある請求項 11 に記載の固定処理材。

## 【請求項 17】

多孔質酸化カルシウム粒状物が、粒子径が  $1 \text{ mm}$  以下の粒子を 5 質量%以上含有することなく、粒子径が  $10 \text{ mm}$  以上の粒子を 5 質量%以上含有することのない請求項 11 に記載の固定処理材。

## 【請求項 18】

多孔質酸化カルシウム粒状物が、水酸化カルシウムを 10 質量%以下の量にて含有する請求項 11 に記載の固定処理材。

10

## 【請求項 19】

多孔質酸化カルシウム粒状物のハロゲン化物ガスもしくはハロゲン化物ガスの分解生成物との反応に寄与する割合が 60 モル%以上である請求項 11 に記載の固定処理材。

## 【請求項 20】

請求項 1 に記載の多孔質酸化カルシウム粒状物を充填した反応筒であって、ハロゲン化物ガスもしくはハロゲン化物ガスの分解生成物を固定処理した時に、充填した多孔質酸化カルシウム粒状物の利用効率が 30 モル%以上であることを特徴とするハロゲン化物ガスもしくはハロゲン化物ガスの分解生成物の固定処理用の反応筒。

## 【請求項 21】

反応筒内に充填された、酸化カルシウム多孔質粒子の集合体であって、B E T 比表面積が  $50 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上の多孔質酸化カルシウム粒状物であり、該酸化カルシウム多孔質粒子が球状の形態にあって、かつ全多孔質粒子に含まれる直径  $2 \sim 100 \text{ nm}$  の範囲にある細孔の全細孔容積が  $0.40 \sim 0.70 \text{ mL} / \text{g}$  の範囲にある多孔質酸化カルシウム粒状物に、ハロゲン化物ガスもしくはハロゲン化物ガスの分解生成物を減圧下にて接触させることを特徴とする、ハロゲン化物ガスもしくはハロゲン化物ガスの分解生成物の固定処理方法。

20

## 【請求項 22】

多孔質酸化カルシウム粒状物の極大細孔直径が  $30 \text{ nm}$  以上である請求項 21 に記載の固定処理方法。

## 【請求項 23】

多孔質酸化カルシウム粒状物が、水酸化カルシウムを 10 質量%以下の量にて含有する請求項 21 に記載の固定処理方法。

30

## 【請求項 24】

反応筒内に充填された、酸化カルシウム多孔質粒子の集合体であって、B E T 比表面積が  $50 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上の多孔質酸化カルシウム粒状物であり、該酸化カルシウム多孔質粒子が球状の形態にあって、かつ全多孔質粒子に含まれる直径  $2 \sim 100 \text{ nm}$  の範囲にある細孔の全細孔容積が  $0.40 \sim 0.70 \text{ mL} / \text{g}$  の範囲にある多孔質酸化カルシウム粒状物に、半導体装置製造プロセスで用いられたハロゲン化物ガスもしくはその分解生成物を減圧下にて接触させることを特徴とする半導体装置製造プロセス廃ガスの固定処理方法。

## 【請求項 25】

半導体基板をハロゲン化物ガスを用いて処理する工程と、前記工程で用いたハロゲン化物ガスを、反応筒内に充填された、酸化カルシウム多孔質粒子の集合体であって、B E T 比表面積が  $50 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上の多孔質酸化カルシウム粒状物であり、該酸化カルシウム多孔質粒子が球状の形態にあって、かつ全多孔質粒子に含まれる直径  $2 \sim 100 \text{ nm}$  の範囲にある細孔の全細孔容積が  $0.40 \sim 0.70 \text{ mL} / \text{g}$  の範囲にある多孔質酸化カルシウム粒状物に減圧下にて接触させる前記工程の廃ガスを固定処理する工程とを含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

40

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

50

本発明は、多孔質の酸化カルシウム粒状物及び水酸化カルシウム粒状物に関するものである。

【背景技術】

【0002】

酸化カルシウム（生石灰）や水酸化カルシウム（消石灰）は、酸に対して高い反応性を有するため、フッ化水素ガス、塩化水素ガス、二酸化硫黄ガス、炭酸ガスなどの酸性ガスの吸着材（化学吸着材）として利用されている。また、酸化カルシウムは、水との反応性が高いため吸湿材としても利用されている。さらに最近では、酸化カルシウムや水酸化カルシウムを、半導体装置製造プロセスで用いられる  $C_xF_y$  ガス（例えば、 $CF_4$ 、 $C_5F_8$  ガスなど）や  $SiF_4$  ガスなどのハロゲン化物ガスもしくはその分解生成物の固定処理材として利用することが検討されている。ここで、「半導体装置製造プロセスで用いられる」とは、半導体基板（本明細書では半導体材料の基板、絶縁物等の基体上に半導体材料の膜が設けられた基板、これら基板の上に直接または間接的に絶縁体材料被膜、半導体材料被膜及び／又は導電体材料被膜が一つ以上設けられた構造を総称して「半導体基板」という）の半導体材料、絶縁体材料、又は導電体材料を選択的にエッチング処理するプロセスや、半導体基板に  $CF$  膜などを  $CV$   $D$  形成するプロセスや、 $CV$   $D$  プロセス等の後にチャンバー内壁に付着した不要堆積物をクリーニング処理するプロセスなどに用いられることを意味する。

【0003】

特許文献 1 には、半導体装置の製造設備内で排気される排ガスに含まれるハロゲン化物ガスの処理方法として、ハロゲン化物ガスを減圧下にてプラズマで処理して励起状態とした後、反応筒内に充填された酸化カルシウムもしくは水酸化カルシウム及び酸化カルシウムと水酸化カルシウムとの混合物からなる粒状物（反応除去材）に減圧下にて接触させることからなる方法が開示されている。

【0004】

特許文献 2 には、フルオロカーボンガスを、加熱下で、酸化アルミニウムの粒状物と、アルカリ土類金属の酸化物（例：酸化カルシウム）又は加熱分解されてアルカリ土類金属化合物（例：水酸化カルシウム）の粒状物との混合物に接触させるフルオロカーボンガスの分解処理方法が開示されている。

【0005】

吸湿材や酸性ガス固定処理材として有用な高反応性酸化カルシウムは、次に述べる文献に開示されている。

特許文献 3 には、高反応性酸化カルシウムとして、水酸化カルシウムの焼成により酸化カルシウムを製造するに際して、原料となる水酸化カルシウムの  $BET$  比表面積、そしてその焼成温度、焼成時間及び雰囲気圧力を、それぞれ特定の関係を満たすように設定して製造した、 $BET$  比表面積が  $30\text{ m}^2/\text{g}$  以上で、かつ総細孔容積が  $1.0 \times 10^{-4}\text{ dm}^3/\text{g}$  以上の酸化カルシウムが開示されている。この特許文献 3 には、酸化カルシウムの水和反応性及び酸性ガス等との反応性にとって、 $BET$  比表面積とともに総細孔容積が大きいことが重要であるとの記載がある。なお、この特許文献 3 の実施例に開示されている酸化カルシウムのうち、 $BET$  比表面積が最も大きいものは  $56.2\text{ m}^2/\text{g}$  で、その総細孔容積は  $0.18 \times 10^{-4}\text{ dm}^3/\text{g}$  ( $0.018\text{ mL/g}$ ) である。

【0006】

特許文献 4 には、粒子径が  $300\text{ }\mu\text{m}$  以下の水酸化カルシウム粉末を造粒して得た顆粒を、常圧下で  $390$  から  $480$  の間を少なくとも 5 分間で昇温させる条件で焼成して製造した酸化カルシウム多孔質体が開示されている。この特許文献 4 の実施例には、 $BET$  比表面積を  $50\text{ m}^2/\text{g}$  を超える直径  $3\text{ mm}$ 、長さ  $3\text{ mm}$  の円柱状顆粒に造粒された酸化カルシウム多孔質体が開示されている。但し、この特許文献 4 には、細孔容積についての具体的な値は示されていない。

【0007】

酸性ガス固定処理材として有用な高反応性水酸化カルシウムとしては、次に述べる文献

に開示されている。

特許文献5には、高BET比表面積で、かつ細孔容積が大きい水酸化カルシウム粒状物として、バインダーを用いる押出法で製造された円筒状の水酸化カルシウム多孔質粒子からなる粒状物が開示されている。この特許文献3の実施例には、BET比表面積が最高で  $34 \text{ m}^2/\text{g}$  であって、直径  $2 \sim 100 \text{ nm}$  の範囲にある細孔の全細孔容積が  $0.240 \text{ mL/g}$  の円筒状の水酸化カルシウム粒状物が記載されている。

【0008】

特許文献6は、水酸化カルシウム粉末に関するものであるが、この特許文献には、BET比表面積が  $30 \text{ m}^2/\text{g}$  以上で、かつ直径  $2 \sim 100 \text{ nm}$  の範囲にある細孔の全細孔容積が  $0.30 \text{ mL/g}$  以上の水酸化カルシウム粉末が記載されている。

10

【特許文献1】国際公開第2005/072852号パンフレット

【特許文献2】特開2002-224565号公報

【特許文献3】特開2006-21945号公報

【特許文献4】特開平7-149580号公報

【特許文献5】特表2002-516247号公報

【特許文献6】特開2005-350343号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

上記特許文献1及び特許文献2に開示されているように、酸化カルシウムあるいは水酸化カルシウムを、ガス固定処理材として反応筒に充填して利用する場合には、反応筒内での処理対象ガスの流通を過度に阻害しないように、酸化カルシウム及び水酸化カルシウムは粒状物であることが好ましい。

20

従って、本発明の目的は、反応筒に充填して利用するのに適した酸化カルシウム及び水酸化カルシウムの粒状物であって、特に、ハロゲン化物ガスもしくはその分解生成物との反応性の高いものを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者は、BET比表面積が  $30 \text{ m}^2/\text{g}$  以上の水酸化カルシウム粉末と水とを混合して調製した含水率  $35 \sim 55$  質量%の高含水水酸化カルシウム粉末を、回転下にある粒子同士の接触によって粒子を凝集させる方法により造粒して、球状の含水多孔質粒子の集合体である、含水率  $28 \sim 50$  質量%の含水水酸化カルシウム粒状物を得て、その含水水酸化カルシウム粒状物を  $100 \sim 250$  の温度で5時間以上の時間を掛けて、ゆっくりと含水率が  $0.5$  質量%以下となるまで乾燥して、乾燥水酸化カルシウム粒状物とし、そしてその乾燥水酸化カルシウム粒状物を  $300 \text{ Pa}$  以下の圧力下、 $315 \sim 500$  の温度にて焼成して酸化カルシウム多孔質粒子を生成させることによって得られる多孔質酸化カルシウム粒状物は、BET比表面積が  $50 \text{ m}^2/\text{g}$  以上であって、かつ全多孔質粒子に含まれる直径  $2 \sim 100 \text{ nm}$  の範囲にある細孔の全細孔容積が  $0.40 \sim 0.70 \text{ mL/g}$  と大きな値を示すことを見出した。さらに本発明者は、高含水水酸化カルシウム粉末に、粉末状もしくは粒状の酸化カルシウムに、オキシカルボン酸、オキシカルボン酸塩、糖類、糖アルコール、一価アルコール、多価アルコール、一級アミン、二級アミン、アルコールアミン、コハク酸、金属コハク酸及びリグニンスルホン酸塩よりなる群から選ばれる水溶性化合物を含む消化水を、該酸化カルシウムの消化に必要な理論量の  $1.5 \sim 5$  質量倍の量にて、攪拌下に接触させることにより消化を行ない、含水率が  $5 \sim 33$  質量%の低含水水酸化カルシウム粉末を得て、次いでその低含水水酸化カルシウムに水を加えて攪拌して、含水率を  $35 \sim 55$  質量%とした高含水水酸化カルシウム粉末を用いても、上記と同様の高BET比表面積で、細孔容積が大きい多孔質酸化カルシウム粒状物を得ることができることを見出した。そして、本発明者は、BET比表面積が  $50 \text{ m}^2/\text{g}$  以上であって、かつ全多孔質粒子に含まれる直径  $2 \sim 100 \text{ nm}$  の範囲にある細孔の全細孔容積が  $0.40 \sim 0.70 \text{ mL/g}$  にある多孔質酸化カルシウム粒状物は、ハロゲン化物ガス及び

30

40

50

その分解生成物に対して高い固定能力を有することを確認して本発明に到達した。

【 0 0 1 1 】

また、本発明者は、B E T比表面積が $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の水酸化カルシウム粉末と水とを混合して調製した含水率 $35 \sim 55$ 質量%の高含水水酸化カルシウム粉末を、回転下にある粒子同士の接触によって粒子を凝集させる方法により造粒して球状の含水多孔質粒子からなる含水水酸化カルシウム粒状物とし、次いでその含水水酸化カルシウム粒状物を乾燥する方法によって得られる水酸化カルシウム粒状物は、B E T比表面積が $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以上で、かつ直径 $2 \sim 100\text{ nm}$ の範囲にある細孔の全細孔容積が $0.25 \sim 0.40\text{ mL/g}$ の範囲と従来の水酸化カルシウム粒状物と比べて細孔容積が大きいことを見出した。さらに本発明者は、高含水水酸化カルシウム粉末に、粉末状もしくは粒状の酸化カルシウムに、オキシカルボン酸、オキシカルボン酸塩、糖類、糖アルコール、一価アルコール、多価アルコール、一級アミン、二級アミン、アルコールアミン、コハク酸、金属コハク酸及びリグニンスルホン酸塩よりなる群から選ばれる水溶性化合物を含む消化水を、該酸化カルシウムの消化に必要な理論量の $1.5 \sim 5$ 質量倍の量にて、攪拌下に接触させることにより消化を行ない、含水率が $5 \sim 33$ 質量%の低含水水酸化カルシウム粉末を得て、次いでその低含水水酸化カルシウムに水を加えて攪拌して、含水率を $35 \sim 55$ 質量%とした高含水水酸化カルシウム粉末を用いても、上記と同様の高B E T比表面積で、かつ細孔容積が大きい水酸化カルシウム粒状物を得ることができることを見出した。

10

【 0 0 1 2 】

従って、本発明は、酸化カルシウム多孔質粒子の集合体である、B E T比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の多孔質酸化カルシウム粒状物であって、該酸化カルシウム多孔質粒子が球状の形態にあり、かつ全多孔質粒子に含まれる直径 $2 \sim 100\text{ nm}$ の範囲にある細孔の全細孔容積が $0.40 \sim 0.70\text{ mL/g}$ の範囲にある多孔質酸化カルシウム粒状物にある。

20

【 0 0 1 3 】

本発明の多孔質酸化カルシウム粒状物の好ましい態様は、次の通りである。

- ( 1 ) 直径 $2 \sim 100\text{ nm}$ の範囲にある細孔の全細孔容積が $0.40 \sim 0.60\text{ mL/g}$ の範囲にある。
- ( 2 ) 極大細孔直径が $30\text{ nm}$ 以上である。
- ( 3 ) 極大細孔直径が $30 \sim 100\text{ nm}$ の範囲にある。
- ( 4 ) B E T比表面積が $50 \sim 120\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲にある。
- ( 5 ) B E T比表面積が $60 \sim 90\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲にある。
- ( 6 ) 粒子径が $1\text{ mm}$ 以下の粒子を $5$ 質量%以上含有することなく、粒子径が $10\text{ mm}$ 以上の粒子を $5$ 質量%以上含有することのない。
- ( 7 ) 水酸化カルシウムを $10$ 質量%以下の量にて含有する。

30

【 0 0 1 4 】

本発明はまた、B E T比表面積が $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の水酸化カルシウム粉末と水とを混合して含水率 $35 \sim 55$ 質量%の高含水水酸化カルシウム粉末を調製する工程、該高含水水酸化カルシウム粉末を回転下にある粒子同士の接触によって粒子を凝集させる方法により造粒して、球状の含水多孔質粒子の集合体である、含水率 $28 \sim 50$ 質量%の含水水酸化カルシウム粒状物を得る工程、該含水水酸化カルシウム粒状物を $100 \sim 250$ の温度で $5$ 時間以上の時間を掛けて含水率が $0.5$ 質量%以下となるまで乾燥して、乾燥水酸化カルシウム粒状物を得る工程、そして乾燥水酸化カルシウム粒状物を $300\text{ Pa}$ 以下の圧力下、 $315 \sim 500$ の温度にて焼成して酸化カルシウム多孔質粒子を生成させる工程を含む上記本発明の多孔質酸化カルシウム粒状物の製造方法にもある。

40

【 0 0 1 5 】

本発明はまた、粉末状もしくは粒状の酸化カルシウムに、オキシカルボン酸、オキシカルボン酸塩、糖類、糖アルコール、一価アルコール、多価アルコール、一級アミン、二級アミン、アルコールアミン、コハク酸、金属コハク酸及びリグニンスルホン酸塩よりなる群から選ばれる水溶性化合物を含む消化水を、該酸化カルシウムの消化に必要な理論量の

50

1. 5 ~ 5 質量倍の量にて、攪拌下に接触させることにより消化を行ない、含水率が 5 ~ 33 質量%の低含水水酸化カルシウム粉末を得る工程、該低含水水酸化カルシウムに水を加えて攪拌し、含水率が 35 ~ 55 質量%の高含水水酸化カルシウム粉末を得る工程、該高含水水酸化カルシウム粉末を回転下にある粒子同士の接触によって粒子を凝集させる方法により造粒して、球状の含水多孔質粒子の集合体である、含水率 28 ~ 50 質量%の含水水酸化カルシウム粒状物を得る工程、該含水水酸化カルシウム粒状物を 100 ~ 250 の温度で 5 時間以上の時間を掛けて含水率が 0.5 質量%以下となるまで乾燥して、乾燥水酸化カルシウム粒状物を得る工程、そして乾燥水酸化カルシウム粒状物を 300 Pa 以下の圧力下、315 ~ 500 の温度にて焼成して酸化カルシウム多孔質粒子を生成させる工程を含む上記本発明の多孔質酸化カルシウム粒状物の製造方法にもある。

10

**【0016】**

本発明はまた、酸化カルシウム粒状物を主成分とする、ハロゲン化物ガスもしくはハロゲン化物ガスの分解生成物の固定処理材であって、該酸化カルシウム粒状物が、酸化カルシウム多孔質粒子の集合体であって、BET比表面積が  $50 \text{ m}^2/\text{g}$  以上の多孔質酸化カルシウム粒状物であり、該酸化カルシウム多孔質粒子が球状の形態にあって、かつ全多孔質粒子に含まれる直径 2 ~ 100 nm の範囲にある細孔の全細孔容積が  $0.40 \sim 0.70 \text{ mL/g}$  の範囲にある多孔質酸化カルシウム粒状物であることを特徴とする固定処理材にもある。

**【0017】**

本発明のハロゲン化物ガスもしくはその分解生成物の固定処理材の好ましい態様は、次の通りである。

20

(1) 多孔質酸化カルシウム粒状物の直径 2 ~ 100 nm の範囲にある細孔の全細孔容積が  $0.40 \sim 0.60 \text{ mL/g}$  の範囲にある。

(2) 多孔質酸化カルシウム粒状物の極大細孔直径が 30 nm 以上である。

(3) 多孔質酸化カルシウム粒状物の極大細孔直径が 30 ~ 100 nm の範囲にある。

(4) 多孔質酸化カルシウム粒状物の BET 比表面積が  $50 \sim 120 \text{ m}^2/\text{g}$  の範囲にある。

(5) 多孔質酸化カルシウム粒状物の BET 比表面積が  $60 \sim 90 \text{ m}^2/\text{g}$  の範囲にある。

(6) 多孔質酸化カルシウム粒状物が、粒子径が 1 mm 以下の粒子を 5 質量%以上含有することなく、粒子径が 10 mm 以上の粒子を 5 質量%以上含有することのない。

30

(7) 多孔質酸化カルシウム粒状物が、水酸化カルシウムを 10 質量%以下の量にて含有する。

(8) 多孔質酸化カルシウム粒状物のハロゲン化物ガスもしくはハロゲン化物ガスの分解生成物との反応に寄与する割合が 60 モル%以上である。

**【0018】**

本発明はまた、上記本発明の多孔質酸化カルシウム粒状物を充填した反応筒であって、ハロゲン化物ガスもしくはハロゲン化物ガスの分解生成物を固定処理した時に、充填した多孔質酸化カルシウム粒状物の利用効率が 30 モル%以上であることを特徴とするハロゲン化物ガスもしくはハロゲン化物ガスの分解生成物の固定処理用の反応筒にもある。

40

**【0019】**

本発明はまた、反応筒内に充填された、酸化カルシウム多孔質粒子の集合体であって、BET比表面積が  $50 \text{ m}^2/\text{g}$  以上の多孔質酸化カルシウム粒状物であり、該酸化カルシウム多孔質粒子が球状の形態にあって、かつ全多孔質粒子に含まれる直径 2 ~ 100 nm の範囲にある細孔の全細孔容積が  $0.40 \sim 0.70 \text{ mL/g}$  の範囲にある多孔質酸化カルシウム粒状物に、ハロゲン化物ガスもしくはハロゲン化物ガスの分解生成物を減圧下にて接触させることを特徴とする、ハロゲン化物ガスもしくはハロゲン化物ガスの分解生成物の固定処理方法にもある。

**【0020】**

本発明のハロゲン化物ガスもしくはその分解生成物の固定処理方法の好ましい態様は、

50

次の通りである。

(1) 多孔質酸化カルシウム粒状物の極大細孔直径が30 nm以上である。

(2) 多孔質酸化カルシウム粒状物が、水酸化カルシウムを10質量%以下の量にて含有する。

【0021】

本発明はまた、反応筒内に充填された、酸化カルシウム多孔質粒子の集合体であって、BET比表面積が $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の多孔質酸化カルシウム粒状物であり、該酸化カルシウム多孔質粒子が球状の形態にあって、かつ全多孔質粒子に含まれる直径2～100 nmの範囲にある細孔の全細孔容積が $0.40 \sim 0.70 \text{ mL/g}$ の範囲にある多孔質酸化カルシウム粒状物に、半導体装置製造プロセスで用いられたハロゲン化物ガスもしくはその分解生成物を減圧下にて接触させることを特徴とする半導体装置製造プロセス廃ガスの固定処理方法にもある。

10

【0022】

本発明はまた、半導体基板をハロゲン化物ガスを用いて処理する工程と、前記工程で用いたハロゲン化物ガスを、反応筒内に充填された、酸化カルシウム多孔質粒子の集合体であって、BET比表面積が $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の多孔質酸化カルシウム粒状物であり、該酸化カルシウム多孔質粒子が球状の形態にあって、かつ全多孔質粒子に含まれる直径2～100 nmの範囲にある細孔の全細孔容積が $0.40 \sim 0.70 \text{ mL/g}$ の範囲にある多孔質酸化カルシウム粒状物に減圧下にて接触させる前記工程の廃ガスを固定処理する工程とを含むことを特徴とする半導体装置の製造方法にもある。

20

【0023】

本発明はまた、水酸化カルシウム多孔質粒子の集合体である、BET比表面積が $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の多孔質水酸化カルシウム粒状物であって、該水酸化カルシウム多孔質粒子が球状の形態にあり、かつ全多孔質粒子に含まれる直径2～100 nmの範囲にある細孔の全細孔容積が $0.25 \sim 0.40 \text{ mL/g}$ の範囲にある多孔質水酸化カルシウム粒状物にもある。

【0024】

本発明の多孔質水酸化カルシウム粒状物の好ましい態様は、次の通りである。

(1) 直径2～100 nmの範囲にある細孔の全細孔容積が $0.25 \sim 0.35 \text{ mL/g}$ の範囲にある。

30

(2) 粒子径が1 mm以下の粒子を5質量%以上含有することなく、粒子径が10 mm以上の粒子を5質量%以上含有することのない。

(3) BET比表面積が $20 \sim 55 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲にある。

【0025】

本発明はまた、BET比表面積が $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の水酸化カルシウム粉末と水とを混合して含水率35～55質量%の高含水水酸化カルシウム粉末を調製する工程、該高含水水酸化カルシウム粉末を回転下にある粒子同士の接触によって粒子を凝集させる方法により造粒して、含水多孔質粒子からなる含水水酸化カルシウム粒状物を得る工程、そして該含水水酸化カルシウム粒状物を乾燥する工程を含む上記本発明の多孔質水酸化カルシウム粒状物の製造方法にもある。

40

【0026】

本発明はさらに、粉末状もしくは粒状の酸化カルシウムに、オキシカルボン酸、オキシカルボン酸塩、糖類、糖アルコール、一価アルコール、多価アルコール、一級アミン、二級アミン、アルコールアミン、コハク酸、金属コハク酸及びリグニンスルホン酸塩よりなる群から選ばれる水溶性化合物を含む消化水を、該酸化カルシウムの消化に必要な理論量の1.5～5質量倍の量にて、攪拌下に接触させることにより消化を行ない、含水率が5～33質量%の低含水水酸化カルシウム粉末を得る工程、該低含水水酸化カルシウムに水を加えて攪拌し、含水率が35～55質量%の高含水水酸化カルシウム粉末を得る工程、該高含水水酸化カルシウム粉末を回転下にある粒子同士の接触によって粒子を凝集させる方法により造粒して、含水多孔質粒子からなる含水水酸化カルシウム粒状物を得る工程、

50



そして該含水水酸化カルシウム粒状物を乾燥する工程を含む上記本発明の多孔質水酸化カルシウム粒状物の製造方法にもある。

【発明の効果】

【0027】

本発明の多孔質酸化カルシウム粒状物及び多孔質水酸化カルシウム粒状物は、特にハロゲン化物ガス及びその分解生成物などの各種ガスとの反応性が高い。すなわち、本発明の多孔質酸化カルシウム粒状物及び多孔質水酸化カルシウム粒状物は、ハロゲン化物ガスもしくはハロゲン化物ガスの分解生成物の固定処理材として特に有用である。

また、本発明のハロゲン化物ガスもしくはハロゲン化物ガスの分解生成物の固定処理方法を利用することによって、半導体装置の製造設備などから排気される廃ガス中のハロゲン化物ガスもしくはその分解生成物を工業的に有利に固定除去することができる。

10

さらに、本発明の製造方法を利用することによって、ハロゲン化物ガス及びその分解生成物などの各種ガスとの反応性が高い多孔質酸化カルシウム粒状物及び多孔質水酸化カルシウム粒状物を工業的に有利に製造することが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0028】

本発明の多孔質酸化カルシウム粒状物は、酸化カルシウム多孔質粒子の集合体である。酸化カルシウム多孔質粒子は、酸化カルシウムの微粒子（一次粒子）が球状に凝集した凝集粒子である。本発明の酸化カルシウム粒状物は、BET比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、好ましくは $50 \sim 120\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲にあり、特に好ましくは $60 \sim 90\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲にある。

20

【0029】

本発明の酸化カルシウム粒状物は、直径 $2 \sim 100\text{ nm}$ の範囲にある細孔の全細孔容積が $0.40 \sim 0.70\text{ mL/g}$ の範囲、特に $0.40 \sim 0.60\text{ mL/g}$ の範囲にある。本明細書において、全細孔容積は、窒素ガスの脱離等温線からBJH法により求められる細孔容積を意味する。

【0030】

本発明の多孔質酸化カルシウム粒状物は、極大細孔直径が $30\text{ nm}$ 以上であることが好ましく、 $30 \sim 100\text{ nm}$ の範囲にあることがより好ましく、 $40 \sim 80\text{ nm}$ の範囲にあることが特に好ましい。本明細書において、極大細孔直径とは、水銀圧入法により測定された細孔のモード径であり、 $d_v(\log d)$ で表現される細孔容積が最も大きい細孔の直径を意味する。極大細孔直径が小さくなりすぎると、粒状物を構成する多孔質粒子の内部に処理対象ガスが浸入しにくくなり、処理対象ガスの固定効率が低下する傾向にある。一方、極大細孔直径が大きくなりすぎると、粒状物を構成する多孔質粒子の強度が低下し、崩壊し易くなり、ハロゲン化物ガスなどのガス固定処理材として反応筒に充填して使用すると、ガスの固定処理の際に多孔質粒子が崩壊して、適切な粒径を保てず、反応筒のコンダクタンスを低下させるなどの問題が生じる恐れがある。特にハロゲン化物ガスの励起をプラズマで行なう場合、極大細孔直径が過度に大きいと、粒子の骨格を維持できず、反応筒に起因する圧力損失を増加させて、プラズマ放電を阻害する恐れがある。

30

【0031】

本発明の多孔質酸化カルシウム粒状物は、粉化率が $2.0$ 質量%以下であることが好ましく、 $1.5$ 質量%以下にあることがより好ましく、 $1.0$ 質量%以下にあることがさらに好ましく、 $0.4$ 質量%以下にあることが特に好ましい。ここで、本明細書において、粉化率は、多孔質酸化カルシウム粒状物を、目開き $250\text{ }\mu\text{m}$ の篩に投入して、振幅 $1\text{ mm}$ 、振動数 $50$ 回/秒の条件にて $10$ 分間振動したときに、多孔質酸化カルシウム粒状物の全体量に対して篩を通過した粒子の質量百分率を意味する。この粉化率は、輸送中や反応筒（カラム）充填時などでの多孔質粒子の崩壊のし易さを表す指標となる。すなわち、反応筒に充填して利用する多孔質酸化カルシウム粒状物では、特に粉化率は低い方が好ましい。

40

【0032】

50

本発明の多孔質酸化カルシウム粒状物は、炭酸カルシウム及び／又は水酸化カルシウムを、その含有率が20質量%、特に10質量%を超えない範囲で含んでいてもよい。

【0033】

本発明の多孔質酸化カルシウム粒状物は、窒素ガスを用いて測定された脱離等温線からB J H法を用いて求められる細孔分布において、直径2～9 nmの細孔と直径10～100 nmの細孔との二つに分かれるピークをもって分布していることが好ましい。具体的には、B J H法を用いて求められる比表面積を基準とした細孔径分布曲線 $D_s(\log d)$ において、細孔直径2～9 nmの範囲と細孔直径10～100 nmの範囲とに、それぞれピークが一つ以上見られることが好ましい。

【0034】

直径2～9 nmの範囲にある細孔は、多孔質粒子を構成する微粒子の表面及び内部に形成された細孔に相当する。従って、直径2～9 nmの範囲にある細孔の全細孔の比表面積が大きいと、多孔質粒子を構成する微粒子のガス吸着能が向上する。B J H法により求められる直径2～9 nmの範囲にある細孔の全細孔比表面積は、 $20 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲にあることが好ましく、 $30 \sim 85 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲にあることが特に好ましい。

【0035】

直径10～100 nmの範囲にある細孔は、多孔質粒子を構成する微粒子と微粒子との間の隙間として形成された細孔に相当する。従って、直径10～100 nmの範囲にある細孔の全細孔の容積が大きいと、多孔質粒子を構成する微粒子と微粒子との間に処理対象ガスが浸入し易くなり、多孔質粒子のガス吸着能が向上する。B J H法により求められる直径10～100 nmの細孔の全細孔容積は $0.10 \sim 0.60 \text{ mL/g}$ の範囲にあることが好ましく、 $0.20 \sim 0.55 \text{ mL/g}$ の範囲にあることがより好ましく、 $0.35 \sim 0.55 \text{ mL/g}$ の範囲にあることが特に好ましい。

【0036】

本発明の多孔質酸化カルシウム粒状物は、ハロゲン化物ガスもしくはハロゲン化物ガスの分解生成物の固定処理材に用いるとき、ハロゲン化物ガスもしくはハロゲン化物ガスの分解生成物との反応に寄与する割合が60モル%以上であることがさらに好ましい。本明細書において、反応に寄与する割合とは、多孔質酸化カルシウム粒状物中のカルシウムに対して、ハロゲン化物ガスもしくはその分解生成物に接触させることによりハロゲン化カルシウムに変化したカルシウムのモル百分率をいう。

【0037】

また、本発明の多孔質酸化カルシウム粒状物を充填した反応筒では、ハロゲン化物ガスもしくはハロゲン化物ガスの分解生成物を固定処理した時に、充填した多孔質酸化カルシウム粒状物の利用効率が30モル%以上であることが好ましい。本明細書において、利用効率とは、反応筒に充填された多孔質酸化カルシウム粒状物全量中のカルシウムに対して、ハロゲン化物ガスもしくはその分解生成物に接触させることによりハロゲン化カルシウムに変化して有効に利用されたカルシウムのモル百分率をいう。

【0038】

本発明の多孔質酸化カルシウム粒状物は、B E T比表面積が $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の水酸化カルシウム粉末と水とを混合して含水率35～55質量%の高含水水酸化カルシウム粉末を調製する工程、該高含水水酸化カルシウム粉末を回転下にある粒子同士の接触によって粒子を凝集させる方法により造粒して、球状の含水多孔質粒子の集合体である、含水率28～50質量%の含水水酸化カルシウム粒状物を得る工程、該含水水酸化カルシウム粒状物を100～250の温度で5時間以上の時間を掛けて含水率が0.5質量%以下となるまで乾燥して、乾燥水酸化カルシウム粒状物を得る工程、そして乾燥水酸化カルシウム粒状物を300 Pa以下の圧力下、315～500の温度にて焼成して酸化カルシウム多孔質粒子を生成させる工程を含む方法によって製造することができる。

【0039】

上記の多孔質酸化カルシウム粒状物の製造において用いる原料の水酸化カルシウム粉末は、B E T比表面積が $30 \sim 65 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲、さらには $30 \sim 60 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲にあ

10

20

30

40

50

ることが好ましい。また、水酸化カルシウム粉末は、直径  $2 \sim 100 \text{ nm}$  の範囲にある細孔の全細孔容積が  $0.25 \sim 0.50 \text{ mL/g}$  の範囲にあることが好ましい。

BET比表面積が  $30 \text{ m}^2/\text{g}$  以上の水酸化カルシウム粉末は、例えば、下記の(1)～(3)に記載の方法により製造することができる。

【0040】

(1) 粉末状もしくは粒状の生石灰に、オキシカルボン酸、オキシカルボン酸塩、糖類、糖アルコール、一価アルコール、多価アルコール、一級アミン、二級アミン、アルコールアミン、コハク酸、金属コハク酸及びリグニンスルホン酸塩よりなる群から選ばれる水溶性化合物を含む消化水を、該生石灰の消化に必要な理論量の  $1.5 \sim 5$  質量倍の量にて、攪拌下に接触させることにより消化を行ない、含水率が  $5 \sim 33$  質量%の低含水水酸化カルシウムを得る工程、該低含水水酸化カルシウムに水を加えて攪拌し、含水率が  $35 \sim 55$  質量%の高含水水酸化カルシウムを得る工程、そして該高含水水酸化カルシウムを乾燥する工程からなる方法。この方法については、特開 2005 - 350343 号公報（前記特許文献 6）に記載されている。

10

【0041】

(2) 粉末状もしくは粒状の生石灰に、オキシカルボン酸、オキシカルボン酸塩、糖類、糖アルコール、一価アルコール、多価アルコール、一級アミン、二級アミン、アルコールアミン、コハク酸、金属コハク酸及びリグニンスルホン酸塩よりなる群から選ばれる水溶性化合物を含む消化水を、該生石灰の消化に必要な理論量の  $3.2$  質量倍以上の量にて攪拌下に接触させることにより消化を行ない、含水率が  $35 \sim 55$  質量%の高含水水酸化カルシウムを得る工程、そして該高含水水酸化カルシウムを乾燥する工程からなる方法。この方法については、特開 2005 - 350343 号公報（前記特許文献 6）に記載されている。

20

【0042】

(3) 粉末状もしくは粒状の酸化カルシウムを、その消化後に生成する水酸化カルシウムの量に対して  $0.8 \sim 3$  質量%に相当する量のジエチレングリコールを含む、消化に必要な理論量の  $1.5$  質量倍以上の水に接触させることにより、消化を行ない、含水率が  $5 \sim 30$  質量%の低含水水酸化カルシウム粉末を得た後、該低含水水酸化カルシウム粉末を乾燥する方法。この方法については、特開 2003 - 300725 号公報に記載されている。

30

【0043】

また、高含水水酸化カルシウム粉末として、上記(1)の水酸化カルシウム粉末の中間生成物である高含水水酸化カルシウム粉末を用いることもできる。すなわち、高含水水酸化カルシウム粉末として、粉末状もしくは粒状の酸化カルシウムに、オキシカルボン酸、オキシカルボン酸塩、糖類、糖アルコール、一価アルコール、多価アルコール、一級アミン、二級アミン、アルコールアミン、コハク酸、金属コハク酸及びリグニンスルホン酸塩よりなる群から選ばれる水溶性化合物を含む消化水を、該酸化カルシウムの消化に必要な理論量の  $1.5 \sim 5$  質量倍の量にて、攪拌下に接触させることにより消化を行ない、含水率が  $5 \sim 33$  質量%の低含水水酸化カルシウム粉末を得て、次いでその低含水水酸化カルシウムに水を加えて攪拌して、含水率を  $35 \sim 55$  質量%とすることによって調製した高含水水酸化カルシウム粉末を用いることができる。

40

【0044】

上記の高含水水酸化カルシウム粉末の製造に際して、水溶性化合物は糖アルコール及び多価アルコールであることが好ましく、ソルビトール及びジエチレングリコールであることが特に好ましい。消化水中の水溶性化合物の量は、水溶性化合物にソルビトール及びジエチレングリコールを用いる場合で、酸化カルシウムの消化により生成する水酸化カルシウムに対して、一般に  $0.1 \sim 20$  質量%の範囲、好ましくは  $0.1 \sim 10$  質量%の範囲、より好ましくは  $0.1 \sim 5.0$  質量%の範囲にある。また、原料となる粉末状もしくは粒状の酸化カルシウムは、日本石灰協会参考試験方法に規定されている粗粒滴定法により測定した活性度（酸化カルシウム  $50 \text{ g}$ 、 $4 \text{ N}$  塩酸使用での測定値）が  $200 \text{ mL}$ （ $5 \text{ 分}$

50

値)以上であることが好ましい。

【0045】

本発明の多孔質酸化カルシウム粒状物の製造においては、上記の高含水水酸化カルシウム粉末を、回転下にある粒子同士の接触によって粒子を凝集させる方法により造粒して、含水率28～50質量%の含水水酸化カルシウム粒状物(球状の含水多孔質粒子の集合体)とする。回転下にある粒子同士の接触によって粒子を凝集させる方法としては、転動造粒法及び攪拌造粒法を用いることができる。回転下にある粒子同士の接触によって粒子を凝集させる方法を用いて造粒することにより、高含水水酸化カルシウム粉末に過度の圧力を付与することなく含水多孔質粒子を得ることができる。従って、この造粒工程にて得られる含水多孔質粒子は、押出法によって得られる多孔質粒子と比べて水酸化カルシウム微粒子同士の間隔が大きくなる傾向にある。

10

【0046】

高含水水酸化カルシウム粉末の造粒は、高含水水酸化カルシウム粉末を100～200の温度にて加熱しながら行なうことが好ましい。高含水水酸化カルシウム粉末を加熱しながら造粒を行なうことによって、水酸化カルシウム微粒子の粒成長が進むとともに水酸化カルシウム微粒子(一次粒子)同士の結合が強くなるため、得られる含水多孔質粒子の強度が強くなる傾向がある。

【0047】

上記の造粒工程で得られた含水水酸化カルシウム粒状物は、5時間以上の時間を掛けて含水率が0.5質量%以下となるまで乾燥する。乾燥温度は、一般に100～250の範囲、好ましくは120～200の範囲である。含水水酸化カルシウム粒状物の乾燥は、水酸化カルシウムの炭酸化を防止するために、密閉式の乾燥機を用いて乾燥機内を脱気しながら行なうことが好ましい。乾燥機内の圧力を脱気によって調節することにより、含水水酸化カルシウム粒状物の含水率が0.5質量%以下となるまでの時間を調整することができる。乾燥機内の圧力は、通常は大気圧～ $0.1 \times 10^5$  Paの範囲とする。

20

【0048】

含水水酸化カルシウム粒状物の含水率を0.5質量%にするまでの乾燥時間は10～30時間の範囲にあることが好ましく、20～30時間の範囲にあることが特に好ましい。この乾燥工程での乾燥時間が長い方が、最終的に得られる酸化カルシウム粒状物の粉化率が低減する、すなわち微粉末が発生しにくくなる傾向にある。

30

【0049】

上記の乾燥工程で得られる乾燥水酸化カルシウム粒状物は、BET比表面積が一般に $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $20 \sim 55 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲、特に好ましくは $20 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲にある。乾燥水酸化カルシウム粒状物の直径 $2 \sim 100 \text{ nm}$ の範囲にある細孔の全細孔容積は、一般に $0.25 \sim 0.40 \text{ mL/g}$ の範囲、好ましくは $0.25 \sim 0.35 \text{ mL/g}$ の範囲にある。

【0050】

本発明の多孔質酸化カルシウム粒状物の製造においては、上記の乾燥水酸化カルシウム粒状物を、通常は300 Pa以下、好ましくは1～200 Paの範囲、より好ましくは1～150 Paの範囲の圧力下、通常は315～500、好ましくは330～450の温度にて焼成して、多孔質酸化カルシウム粒状物とする。焼成時間は、焼成温度などの条件によっても異なるが一般に30分～30時間の範囲にある。

40

【0051】

本発明の多孔質酸化カルシウム粒状物は、吸湿材、酸性ガスの固定処理材、ハロゲン化物ガス及びその分解生成物の固定処理材として有利に利用することができる。本発明の多孔質酸化カルシウム粒状物にて固定処理可能な酸性ガスの例としては、フッ化水素ガス、塩化水素ガス、二酸化硫黄ガス及び炭酸ガスを挙げることができる。本発明の多孔質酸化カルシウム粒状物にて固定処理可能なハロゲン化物ガスとしては、炭化水素の水素の一部又は全部をハロゲン(特に、フッ素、臭素)で置換した化合物のガスの分解生成物が含まれる。ハロゲン化物ガスの例としては、フルオロカーボンガス(パーフルオロカーボンガ

50

スを含む)及びハロゲンガスを挙げることができる。

【0052】

本発明の多孔質酸化カルシウム粒状物は、フルオロカーボンガスの分解触媒と混合してフルオロカーボンガス(パーフルオロカーボンガスを含む)の固定処理材として利用することができる。本発明の多孔質酸化カルシウム粒状物と併用するフルオロカーボンガスの分解触媒としては、酸化アルミニウム、酸化アルミニウムを80%及び酸化ニッケル( $\text{NiO}_2$ )を20%含むアルミナ系触媒を挙げることができる。フルオロカーボンガスの分解触媒は、水蒸気の下、通常は300~1000(特に、700~1000)の温度下で、フルオロカーボンガスを分解できるものであることが好ましい。フルオロカーボンガスの分解触媒は、多孔質粒状物であることが好ましい。フルオロカーボンガス分解処理材中のフルオロカーボンガスの分解触媒と、本発明の多孔質酸化カルシウム粒状物との配合比は、質量比で10:90~90:10の範囲にあることが好ましい。

10

【0053】

本発明の多孔質酸化カルシウム粒状物は、特に反応筒(カラム)充填用として有利に利用することができる。本発明の多孔質酸化カルシウム粒状物が充填されている反応筒は、処理対象ガスの流通路に配置することができる。

【0054】

本発明の多孔質酸化カルシウム粒状物は、用途に応じてそのサイズ(粒子サイズ)を適宜調整して使用することができる。反応筒に充填して用いる際の多孔質酸化カルシウム粒状物は、一般に粒子径が1mm以下の粒子の含有率が5質量%未満(特に、1質量%以下)であり、粒子径が10mm以上の粒子の含有率が5質量%未満(特に、1質量%以下)である。

20

【0055】

図1は、本発明の多孔質酸化カルシウム粒状物を固定処理材として用いたハロゲン化物ガスの固定処理装置の一例を示す構成図である。

図1において、ハロゲン化物ガスの固定処理装置3は、前処理部31、そして該前処理部31と配管36を介して接続するガス固定部32から構成されている。前処理部31では、ハロゲン化物ガスを励起状態として、ハロゲン化物ガスの酸化カルシウムに対する反応性を向上させる、あるいはハロゲン化物ガスを分解して、酸化カルシウムに対する反応性の高い分解生成物に変換させるための前処理を行なう。ハロゲン化物ガスを励起状態とする方法としては、プラズマ処理を挙げることができる。ハロゲン化物ガスを高反応性の分解生成物に変換する方法としては、加水分解処理、燃焼分解処理、酸化分解処理、熱分解処理、及び触媒分解処理を挙げることができる。ガス固定部32では、ハロゲン化物ガスもしくはその分解生成物を、多孔質酸化カルシウム粒状物に接触させることにより、ハロゲン化物ガスもしくはその分解生成物と多孔質酸化カルシウム粒状物とを反応させて、固定する。図1において、ガス固定部32は、内部に備えられた多孔板34と、該多孔板34の上に充填された多孔質酸化カルシウム粒状物33とからなる筒状容器である。ガス固定部32の底部と多孔板34との間の空隙35には、排気ポンプ5が接続されている。ハロゲン化物ガスの固定処理中は、排気ポンプ5にてガス固定部32内のガスを排気することによって、ガス固定部32の内圧を100Pa~大気圧に維持することが好ましい。なお、前処理部31及びガス固定部32において、その他の処理条件は本発明の効果を損なわない限り特に制限されない。

30

40

【0056】

図1において、半導体装置(半導体デバイス)の製造設備1において半導体基板(先に説明した通り、半導体材料の基板、絶縁物等の基体上に半導体材料の膜が設けられた基板、又はこれらの基板の上に直接又は間接的に絶縁体材料被膜、半導体材料被膜及び/又は導電体材料被膜が一つ以上設けられた構造)の半導体材料、絶縁体材料、又は導電体材料を選択的にエッチング処理するプロセスや、半導体基板にCF膜などをCVD形成するプロセスや、CVDプロセス等の後にチャンバー内壁に付着した不要堆積物をクリーニング処理するプロセスなどに用いられたハロゲン化物ガスは、排気ポンプ2によって、半導体

50

装置の製造設備 1 から排気される。ここで、エッチング処理の場合の廃ガスには  $C \times F_y$  ガス（例えば、 $CF_4$ 、 $C_5F_8$  ガスなど）などのハロゲン化物ガスもしくはそれが分解した  $C \times F_y$  ガス、及び被エッチング材料（例えば、 $Si$  や  $SiO_2$ ）由来の  $SiF_4$  ガスなどが含まれる。 $CF$  膜の  $CV$  プロセスでは原料となる  $C \times F_y$  ガス（例えば、 $C_5F_8$  ガス）の非使用非分解ガス及びそれが分解した  $C \times F_y$  ガス（例えば、 $C_2F_4$  ガス、 $C_2F_6$  ガス、 $C_3F_8$  ガスなど）が廃ガスに含まれる。プラズマクリーニング（チャンバー内壁に堆積した  $CF$  膜の酸素プラズマによる燃焼クリーニング処理）では、 $CF_3$  ガス、 $CF_4$  ガス、 $COF_2$  ガス等が排ガスに含まれる。半導体装置の製造設備 1 から排気された廃ガスは、ハロゲン化物ガスの固定処理装置 3 に送られる。ハロゲン化物ガスの固定処理装置 3 において、廃ガスは前処理部 3 1 にて励起もしくは分解されたのち、配管 3 6 を通って、ガス固定部 3 2 に送られる。ガス固定部 3 2 では、励起されたハロゲン化物ガスもしくはその分解生成物が、減圧下で多孔質酸化カルシウム粒状物に接触して固定除去される。ハロゲン化物ガスもしくはその分解生成物が除去されたガスは、空隙 3 5 を通って、排気ポンプ 5 により外部に排気される。

10

#### 【0057】

次に本発明の多孔質水酸化カルシウム粒状物について説明する。

本発明の多孔質水酸化カルシウム粒状物は、水酸化カルシウム多孔質粒子の集合体である。水酸化カルシウム多孔質粒子は、水酸化カルシウム微粒子（一次粒子）が球状に凝集した凝集粒子である。本発明の多孔質水酸化カルシウム粒状物は、 $BET$  比表面積が  $20 \text{ m}^2/\text{g}$  以上、好ましくは  $20 \sim 55 \text{ m}^2/\text{g}$ 、特に好ましくは  $20 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$  の範囲にあり、直径  $2 \sim 100 \text{ nm}$  の範囲にある細孔の全細孔容積が  $0.25 \sim 0.40 \text{ mL/g}$  の範囲、特に  $0.25 \sim 0.35 \text{ mL/g}$  の範囲にある。即ち、本発明の多孔質水酸化カルシウム粒状物は、本発明の多孔質酸化カルシウム粒状物の製造における乾燥水酸化カルシウム粒状物として使用できるものであり、これを前述のように焼成すれば、本発明の多孔質酸化カルシウム粒状物を得ることができる。

20

#### 【0058】

本発明の多孔質水酸化カルシウム粒状物は、粉化率が  $2.0$  質量%以下であることが好ましく、 $1.0$  質量%以下にあることがより好ましく、 $0.4$  質量%以下にあることがさらに好ましく、 $0.2$  質量%以下にあることが特に好ましい。

#### 【0059】

本発明の多孔質水酸化カルシウム粒状物は、炭酸カルシウム及び/又は酸化カルシウムを、その含有率が  $20$  質量%、特に  $10$  質量%を超えない範囲で含んでいてもよい。

30

#### 【0060】

本発明の多孔質水酸化カルシウム粒状物は、窒素ガスを用いて測定された脱離等温線から  $BJH$  法を用いて求められる細孔分布において、直径  $2 \sim 9 \text{ nm}$  の細孔と直径  $10 \sim 100 \text{ nm}$  の細孔との二つに分かれるピークをもって分布していることが好ましい。具体的には、 $BJH$  法を用いて求められる比表面積を基準とした細孔径分布曲線  $D_s(\log d)$  において、細孔直径  $2 \sim 9 \text{ nm}$  の範囲と細孔直径  $10 \sim 100 \text{ nm}$  の範囲とに、それぞれピークが一つ以上見られることが好ましい。

#### 【0061】

直径  $2 \sim 9 \text{ nm}$  の範囲にある細孔は、多孔質粒子を構成する微粒子の表面及び内部に形成された細孔に相当する。従って、直径  $2 \sim 9 \text{ nm}$  の範囲にある細孔の全細孔の比表面積が大きいと、多孔質粒子を構成する微粒子のガス吸着能が向上する。 $BJH$  法により求められる直径  $2 \sim 9 \text{ nm}$  の範囲にある細孔の全細孔比表面積は、 $5 \sim 25 \text{ m}^2/\text{g}$  の範囲にあることが好ましく、 $10 \sim 25 \text{ m}^2/\text{g}$  の範囲にあることが特に好ましい。

40

#### 【0062】

直径  $10 \sim 100 \text{ nm}$  の範囲にある細孔は、多孔質粒子を構成する微粒子と微粒子との間の隙間として形成された細孔に相当する。従って、直径  $10 \sim 100 \text{ nm}$  の範囲にある細孔の全細孔の容積が大きいと、多孔質粒子を構成する微粒子と微粒子との間に処理対象ガスが浸入し易くなり、多孔質粒子のガス吸着能が向上する。 $BJH$  法により求められる

50

直径10～100nmの細孔の全細孔容積は0.20～0.35mL/gの範囲にあることが好ましく、0.25～0.35mL/gの範囲にあることが特に好ましい。

【0063】

本発明の多孔質水酸化カルシウム粒状物の製造において用いる含水率35～55質量%の高含水水酸化カルシウム粉末は、BET比表面積が30m<sup>2</sup>/g以上の水酸化カルシウム粉末と水とを混合することにより調製することができる。原料の水酸化カルシウム粉末は、BET比表面積が30～65m<sup>2</sup>/gの範囲、さらには30～60m<sup>2</sup>/gの範囲にあることが好ましい。また、水酸化カルシウム粉末は、直径2～100nmの範囲にある細孔の全細孔容積が0.25～0.50mL/gの範囲にあることが好ましい。

【0064】

また、高含水水酸化カルシウム粉末として、粉末状もしくは粒状の水酸化カルシウムに、オキシカルボン酸、オキシカルボン酸塩、糖類、糖アルコール、一価アルコール、多価アルコール、一級アミン、二級アミン、アルコールアミン、コハク酸、金属コハク酸及びリグニンスルホン酸塩よりなる群から選ばれる水溶性化合物を含む消化水を、該水酸化カルシウムの消化に必要な理論量の1.5～5質量倍の量にて、攪拌下に接触させることにより消化を行ない、含水率が5～33質量%の低含水水酸化カルシウム粉末を得て、次いでその低含水水酸化カルシウムに水を加えて攪拌して、含水率を35～55質量%とすることによって調製した高含水水酸化カルシウム粉末を用いることができる。

【0065】

上記の高含水水酸化カルシウム粉末の製造に際して、水溶性化合物は糖アルコール及び多価アルコールであることが好ましく、ソルビトール及びジエチレングルコールであることが特に好ましい。消化水中の水溶性化合物の量は、水溶性化合物にソルビトール及びジエチレングルコールを用いる場合で、水酸化カルシウムの消化により生成する水酸化カルシウムに対して、一般に0.1～20質量%の範囲、好ましくは0.1～10質量%の範囲、より好ましくは0.1～5.0質量%の範囲にある。

【0066】

本発明の多孔質水酸化カルシウム粒状物の製造においては、上記の高含水水酸化カルシウム粉末を、回転下にある粒子同士の接触によって粒子を凝集させる方法により造粒して、含水率28～50質量%の含水水酸化カルシウム粒状物（球状の含水多孔質粒子の集合体）とする。回転下にある粒子同士の接触によって粒子を凝集させる方法としては、転動造粒法及び攪拌造粒法を用いることができる。

【0067】

高含水水酸化カルシウム粉末の造粒は、高含水水酸化カルシウム粉末を100～200の温度にて加熱しながら行なうことが好ましい。高含水水酸化カルシウム粉末を加熱しながら造粒を行なうことによって、水酸化カルシウム微粒子の粒成長が進むとともに水酸化カルシウム微粒子（一次粒子）同士の結合が強くなるため、得られる含水多孔質粒子の強度が強くなる傾向がある。

【0068】

上記の造粒工程で得られた含水水酸化カルシウム粒状物の乾燥は、100～250の温度、さらには120～200の温度にて行なうことが好ましい。含水水酸化カルシウム粒状物の乾燥は、水酸化カルシウムの炭酸化を防止するために、密閉式の乾燥機を用いて乾燥機内を脱気しながら行なうことが好ましい。乾燥機内の圧力を脱気によって調節することにより、含水水酸化カルシウム粒状物の乾燥に要する時間を調整することができる。乾燥機内の圧力は、通常は大気圧～0.1×10<sup>5</sup>Paの範囲とする。

【0069】

本発明の多孔質水酸化カルシウム粒状物は、前記本発明の多孔質水酸化カルシウム粒状物と同様に、酸性ガスの固定処理材、ハロゲン化物ガス及びその分解生成物の固定処理材として有利に利用することができる。本発明の多孔質水酸化カルシウム粒状物は、フルオロカーボンガスの分解触媒と混合してフルオロカーボンガス（パーフルオロカーボンガスを含む）との混合して利用することができる。本発明の多孔質水酸化カルシウム粒状物は

10

20

30

40

50

、用途に応じてそのサイズ（粒子サイズ）を適宜調整して使用することができる。反応筒に充填して用いる際の多孔質水酸化カルシウム粒状物は、一般に粒子径が1 mm以下の粒子の含有率が5質量%未満（特に、1質量%以下）であり、粒子径が10 mm以上の粒子の含有率が5質量%未満（特に、1質量%以下）である。

#### 【実施例】

#### 【0070】

実施例において、含水率、BET比表面積、全細孔比表面積、全細孔容積、極大細孔直径及び粉化率の測定並びに細孔分布の確認は、以下の方法により行なった。

#### 【0071】

##### [含水率の測定]

測定対象物を、棚型真空乾燥機を用いて50 Pa以下の压力下、180 の温度で90分間乾燥したときの乾燥減量を測定して、下記の式により算出する。

$$\text{含水率 [質量\%]} = 100 \times \text{乾燥減量 [g]} / \text{測定対象物の質量 [g]}$$

#### 【0072】

##### [BET比表面積の測定]

Quantachrome（株）製、全自動ガス吸着量測定装置（Autosorb-3B）を用いて、5点法にて測定する。

#### 【0073】

##### [細孔分布の確認、細孔比表面積及び細孔容積の測定]

細孔分布の確認は、脱離等温線からBJH法により算出した比表面積を基準とした細孔径分布曲線Ds（log d）により行なう。細孔比表面積は、脱離等温線からBJH法により算出した累積細孔比表面積曲線から求める。細孔容積は、脱離等温線からBJH法により算出した累積細孔容積曲線から求める。なお、脱離等温線は、Quantachrome（株）製、全自動ガス吸着量測定装置（Autosorb-3B）を用いて、窒素ガス吸着法により求める。

#### 【0074】

##### [極大細孔直径の測定]

極大細孔直径は、Quantachrome社製、全自動細孔分布測定装置（PoreMaster 60-GT）を用いて、水銀圧入法により測定する。

#### 【0075】

##### [粉化率（10分値）の測定]

測定対象粒状物60 gを正確に計り取り、これを目開き250 μm、直径75 mmの円形標準篩に投入する。円形標準篩を、電磁式振盪機（FRITSCHE（株）製、A-3PRRO）を用いて、振幅1 mm、振動数50回/秒の条件にて10分間振動させる。10分後に篩目を通じた篩下の試料の質量を測定し、下記の式にて粉化率（10分値）を算出する。なお、粉化率測定の一連の操作はすべて、窒素ガスで置換したグローブボックス内（温度：25 、相对湿度：3 %RH以下）にて行ない、測定中の試料に水分や炭酸ガスとの反応による質量変化が生じないようにする。

$$\text{粉化率 (10分値) [質量\%]} = 100 \times \text{篩下の試料質量 [g]} / 60 [g]$$

#### 【0076】

##### [実施例1]

##### (1) 酸化カルシウム粉末の製造

粒子径が40～70 mmの酸化カルシウム塊状物（焼成生石灰）を、目開き74 μm（200メッシュ）篩を75質量%以上パスするまで粉碎した。得られた酸化カルシウム粉末の活性度は、5分値で205 mL、10分値で212 mLであった。なお、活性度は下記の方法（日本石灰協会参考試験方法の粗粒滴定法に基づく方法）により測定した。

#### 【0077】

##### [活性度の測定方法]

30 の純水500 mLを容量2 Lの容器に入れ、少量のフェノールフタレイン指示薬を加え、攪拌機にて攪拌を350 rpmにて続ける。試料の酸化カルシウム粉末を25 g

10

20

30

40

50



正確に計り取り、純水中に投入する。投入と同時に、その時刻を記録し、指示薬の色が消えないように、4 Nの塩酸をビュレットから滴下し続ける。試料投入後の5分間に滴下した塩酸の量を活性度の5分値とし、10分間に滴下した塩酸の量を活性度の10分値とする。

#### 【0078】

##### (2) 高含水水酸化カルシウム粉末の製造

有効容積75 Lのジャケット付き攪拌混合機(高速混合機ブローシェアーミキサー、大平洋機工(株)製)のジャケットに110 のスチームを導入して、攪拌混合機内の温度を110 に調節した後、攪拌混合機内に、上記(1)にて製造した酸化カルシウム粉末9 kgと、純水に1.8質量%のジエチレングルコールを溶解させて得た消化水9.73 kg(生成する水酸化カルシウムに対するジエチレングルコール量:1.5質量%)とを投入し、両者を攪拌速度85 rpmの条件で5分間攪拌混合して含水率2.5質量%の低含水水酸化カルシウム粉末を得た。次いで攪拌混合機内に、さらに純水(二次水)を3.2 kg投入し、純水と低含水水酸化カルシウム粉末とを攪拌速度120 rpmの条件で5分間攪拌混合して、含水率3.7%の高含水水酸化カルシウム粉末を得た。

#### 【0079】

##### (3) 含水水酸化カルシウム粒状物の製造

続いて、攪拌混合機の攪拌速度を180 rpmに変えて、高含水水酸化カルシウム粉末を5分間攪拌して、球状の含水多孔質粒子に造粒した。得られた含水水酸化カルシウム粒状物は、含水率が30質量%であった。

#### 【0080】

##### (4) 含水水酸化カルシウム粒状物の乾燥(乾燥水酸化カルシウム粒状物の製造)

上記(3)にて製造した含水水酸化カルシウム粒状物を、棚型真空乾燥機内に投入して、真空ポンプを用いて、乾燥機内の圧力を約 $1.0 \times 10^5$  Paとなるように脱気しながら、180 の温度にて含水率が0.5質量%以下になるまで24時間の時間を掛けて乾燥した。次いで、得られた乾燥水酸化カルシウム粒状物を円形振動篩にて分級して、粒子径を2.0~5.6 mmの範囲に調整した。

#### 【0081】

##### (5) 乾燥水酸化カルシウム粒状物の焼成(酸化カルシウム粒状物の製造)

上記(4)にて製造した乾燥水酸化カルシウム粒状物を真空焼成電気炉に入れ、炉内圧力を、真空ポンプを用いて50 Pa以下にした後、炉内温度を常温から1.5 /分の速度で425 まで昇温し、その炉内温度を維持しながら14時間焼成した。次いで、真空焼成電気炉の炉内温度が250 となるまで放冷して、炉内から焼成物を取り出した。なお、焼成時は、真空ポンプにて常に真空焼成電気炉内を脱気して、炉内圧力が150 Pa以上にならないようにした。また、焼成物の取り出しは、窒素ガスにて炉内圧力を大気圧に調整した後に行なった。

#### 【0082】

得られた焼成物の化学組成をX線回折法により分析したところ、得られた焼成物は酸化カルシウムの多孔質粒状物であることが確認された。得られた多孔質酸化カルシウム粒状物は、BET比表面積が $75.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 、直径2~100 nmの範囲にある細孔の全細孔容積が $0.560 \text{ mL/g}$ 、極大細孔直径が $58.8 \text{ nm}$ 、粉化率が0.18質量%であった。また、得られた多孔質酸化カルシウム粒状物の細孔分布を、比表面積を基準とした細孔径分布曲線 $D_s(\log d)$ により確認したところ、得られた粒状物は細孔直径2~9 nmの範囲と細孔直径10~100 nmの範囲とにそれぞれピークをもって細孔が分布していることが確認された。直径2~9 nmの範囲にある細孔の全細孔比表面積は $67.3 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、直径10~100 nmの範囲にある細孔の全細孔容積は $0.459 \text{ mL/g}$ であった。

#### 【0083】

上記のようにして製造した多孔質酸化カルシウム粒状物(粒子径が約3 mmであって、粒子径が1 mm以下又は10 mm以上の粒子の含有率がそれぞれ1質量%以下)を、図1

に示したハロゲン化合物ガスの固定処理装置のガス固定部 32 に充填して  $\text{CF}_4$  ガスとその分解生成物の固定処理を行なった。固定処理装置の前処理部 31 には、アルミナ製円筒状処理管、該処理管外周に巻きつけた高周波コイル及び周波数 2 MHz の高周波電源からなる市販の高周波プラズマ発生装置を使用した。高周波電源の出力は 3.0 kW として、該処理管内部に誘導結合型プラズマを発生させた。またガス固定部 32 には、内径 150 mm、長さ 600 mm のステンレス製の有底円筒の反応筒を用いた。ガス固定部 32 に充填した多孔質酸化カルシウム粒状物の質量は 2 kg、その充填高さは 155 mm とした。

【0084】

ガス固定部 32 に接続している排気ポンプ 5 の排気側には、赤外吸収分光分析装置 (FT-IR) を配置して、排気ポンプ 5 の排気ガスに含まれる成分を連続的に計測しながら、 $\text{CF}_4$  ガスとその分解生成物の固定処理を行なった。 $\text{CF}_4$  ガスとその分解生成物の固定処理は、排気ガス中のフッ化水素 (HF) が検出される (FT-IR で確認：検出下限：500 ppm) まで継続した。

【0085】

$\text{CF}_4$  ガスとその分解生成物の固定処理に際して、前処理部 31 には、Ar ガス、 $\text{O}_2$  ガス及び  $\text{CF}_4$  ガスからなる混合ガスを、Ar : 300 sccm、 $\text{O}_2$  : 150 sccm、 $\text{CF}_4$  : 50 sccm となる流量にて導入した。固定処理中の前処理部 31 の内圧は、0.4 kPa (3 トル) に維持した。固定処理中は、ガス固定部 32 に充填した多孔質酸化カルシウム粒状物は崩壊せずに安定し、処理中はガス固定部 32 に起因する圧力損失が 0.2 kPa と低いと、前処理部 31 の内圧も安定し、良好なプラズマ放電を維持することができた。即ち、本発明の多孔質酸化カルシウム粒状物は、粉化率が低く粒子の骨格を維持することができ、ガス固定部 32 に起因する圧力損失を増加させることなくプラズマ放電を維持することができた。

【0086】

固定処理開始から 47.4 時間後に、排気ポンプ 5 の排気ガスから HF ガスが検出された。 $\text{CF}_4$  ガス及びその分解生成物のフッ素成分が  $\text{CaF}_2$  として多孔質酸化カルシウム粒状物に固定されたと仮定すると、ガス固定部 32 内に充填した多孔質酸化カルシウム粒状物の利用効率は 35.1 モル% であった。

【0087】

固定処理終了後、ガス固定部 32 内の多孔質酸化カルシウム粒状物の充填表面から深さ 50 mm の位置にある多孔質酸化カルシウム粒状物の一つをサンプリングし、その一つの粒状物の断面について、EDX (エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置) を用いて、Ca と F の組成分析を行なった。その結果を図 2 に示す。図 2 に示すように、反応処理後の多孔質酸化カルシウム粒状物の  $\text{F}_2/\text{Ca}$  比は、中心付近で約 0.7 であり、外殻付近では 0.9 程度であった。その粒状物全体では、 $\text{F}_2/\text{Ca}$  比が 0.86、すなわち反応寄与割合は 86 モル% であった。

【0088】

[実施例 2]

実施例 1 (4) の含水水酸化カルシウム粒状物の乾燥において、乾燥機内の圧力を約  $0.5 \times 10^5$  Pa に変えて、180 の温度にて含水水酸化カルシウム粒状物の含水率が 0.5 質量% 以下になるまで 8 時間の時間を掛けて乾燥した以外は実施例 1 と同様にして焼成物を製造した。

【0089】

得られた焼成物の化学組成を X 線回折法により分析したところ、得られた焼成物は酸化カルシウムの多孔質粒状物であることが確認された。得られた多孔質酸化カルシウム粒状物は、BET 比表面積が  $70.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 、直径 2 ~ 100 nm の範囲にある細孔の全細孔容積が  $0.567 \text{ mL/g}$ 、極大細孔直径が 37.1 nm、粉化率が 0.45 質量% であった。また、得られた多孔質酸化カルシウム粒状物の細孔分布を、比表面積を基準とした細孔径分布曲線  $D_s(\log d)$  により確認したところ、得られた粒状物は細孔直径 2 ~ 9 nm の範囲と細孔直径 10 ~ 100 nm の範囲とにそれぞれピークをもって細孔が

10

20

30

40

50

分布していることが確認された。直径  $2 \sim 9 \text{ nm}$  の範囲にある細孔の全細孔比表面積は  $40.9 \text{ m}^2/\text{g}$  であり、直径  $10 \sim 100 \text{ nm}$  の範囲にある細孔の全細孔容積は  $0.505 \text{ mL/g}$  であった。

#### 【0090】

得られた多孔質酸化カルシウム粒状物（粒子径が約  $3 \text{ mm}$  であって、粒子径が  $1 \text{ mm}$  以下又は  $10 \text{ mm}$  以上の粒子の含有率がそれぞれ  $1 \text{ 質量}\%$  以下）を実施例 1 と同様に、ハロゲン化物ガスの固定処理装置のガス固定部 32 に充填して  $\text{CF}_4$  ガスとその分解生成物の固定処理を行なった。

固定処理開始から  $40.8$  時間後に、排気ポンプ 5 の排気ガスから  $\text{HF}$  ガスが検出された。 $\text{CF}_4$  ガス及びその分解生成物のフッ素成分が  $\text{CaF}_2$  として多孔質酸化カルシウム粒状物に固定されたと仮定すると、ガス固定部 32 内に充填した多孔質酸化カルシウム粒状物の利用効率は  $30.3 \text{ モル}\%$  であった。

10

#### 【0091】

固定処理終了後の多孔質酸化カルシウム粒状物を実施例 1 と同様にサンプリングし、その粒状物の断面の  $\text{Ca}$  と  $\text{F}$  の組成分析を行なった。その結果を図 2 に示す。図 2 に示すように、反応処理後の多孔質酸化カルシウム粒状物の  $\text{F}_2/\text{Ca}$  比は、中心付近で約  $0.5$  であり、外殻付近では  $0.7$  程度であった。その粒状物全体では、 $\text{F}_2/\text{Ca}$  比が  $0.60$ 、すなわち反応寄与割合は  $60 \text{ モル}\%$  であった。

#### 【0092】

##### [比較例 1]

20

実施例 1 (5) の乾燥水酸化カルシウム粒状物の焼成において、炉内圧力を  $500 \text{ Pa}$  以上にならないようにし、焼成温度を  $550$ 、焼成時間を 7 時間とした以外は、実施例 1 と同様にして焼成物を製造した。

#### 【0093】

得られた焼成物は X 線回折法により酸化カルシウムの多孔質粒状物であることが確認され、その BET 比表面積は  $41.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 、直径  $2 \sim 100 \text{ nm}$  の範囲にある細孔の全細孔容積は  $0.344 \text{ mL/g}$ 、極大細孔直径は  $45 \text{ nm}$ 、粉化率は  $0.45 \text{ 質量}\%$  であった。また、細孔直径  $2 \sim 9 \text{ nm}$  の範囲と細孔直径  $10 \sim 100 \text{ nm}$  の範囲とにそれぞれピークをもって細孔が分布していることが確認でき、細孔直径  $2 \sim 9 \text{ nm}$  の範囲にある細孔の全細孔比表面積は  $27.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔直径  $10 \sim 100 \text{ nm}$  の範囲にある細孔の全細孔容積は  $0.312 \text{ mL/g}$  であった。

30

#### 【0094】

得られた多孔質酸化カルシウム粒状物（粒子径が約  $3 \text{ mm}$  であって、粒子径が  $1 \text{ mm}$  以下又は  $10 \text{ mm}$  以上の粒子の含有率がそれぞれ  $1 \text{ 質量}\%$  以下）を、ハロゲン化物ガスの固定処理装置のガス固定部 32 に、質量が  $18 \text{ g}$ 、その充填高さが  $5 \text{ mm}$  となるように充填し、 $\text{Ar}$  ガス、 $\text{O}_2$  ガス及び  $\text{CF}_4$  ガスからなる混合ガスの流量を、 $\text{Ar} : 264 \text{ sccm}$ 、 $\text{O}_2 : 9 \text{ sccm}$ 、 $\text{CF}_4 : 1.6 \text{ sccm}$  とし、固定処理中の前処理部 31 の内圧を  $1 \text{ kPa}$  に維持した以外は、実施例 1 と同様にして、 $\text{CF}_4$  ガスとその分解生成物の固定処理を行なった。

排気ポンプ 5 の排気ガスから  $\text{HF}$  ガスが検出された時点で、固定処理を止め、反応筒内の充填表面の多孔質酸化カルシウム粒状物の一つをサンプリングし、その一つの粒状物の断面の  $\text{Ca}$  と  $\text{F}$  の組成分析を行なった。その結果を図 2 に示す。図 2 に示すように、反応処理後の多孔質酸化カルシウム粒状物の  $\text{F}_2/\text{Ca}$  比は、中心付近で約  $0.3$  であり、外殻付近でも約  $0.4$  程度であった。その粒状物全体では、 $\text{F}_2/\text{Ca}$  比が  $0.36$ 、すなわち反応寄与割合は  $36 \text{ モル}\%$  であった。

40

#### 【0095】

実施例 1、2 及び比較例 1 にて製造した多孔質酸化カルシウム粒状物の BET 比表面積、直径  $2 \sim 100 \text{ nm}$  の範囲にある細孔の全細孔容積、極大細孔直径並びに利用効率を下記の表 1 にまとめて示す。

#### 【0096】

50

【表 1】

表 1

	B E T比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	全細孔容積 ( $\text{mL}/\text{g}$ )	極大細孔直径 ( $\text{nm}$ )	反応寄与割合 (モル%)
実施例 1	75.4	0.560	58.8	86
実施例 2	70.0	0.567	37.1	60
比較例 1	41.8	0.344	45	36

10

## 【0097】

上記の表に示す実施例 1、2 及び比較例 1 の比較から、B E T 比表面積及び全細孔容積を拡大する効果が、多孔質酸化カルシウム粒状物の反応寄与割合の向上に大きく寄与していることがわかる。一方、実施例 1 と実施例 2 とを比較すると、B E T 比表面積及び全細孔容積を拡大した効果以上に、反応寄与割合が向上していることがわかる。これは、極大細孔直径を 1.58 倍 ( $= 58.8 / 37.1$ ) に拡大した効果が大きく寄与しているためであり、圧力雰囲気が高い場合には、ガス分子の平均自由行程が長くなり、細孔径が小さい粒子の中心部にはガス分子が到達しにくいことによると考えられる。

20

## 【0098】

## [ 実施例 3 ]

実施例 1 (4) の含水水酸化カルシウム粒状物の乾燥において、乾燥時間を 72 時間とした以外は、実施例 1 と同様にして、焼成物を製造した。

得られた焼成物の化学組成を X 線回折法により分析したところ、得られた焼成物は酸化カルシウムの多孔質粒状物であることが確認され、その B E T 比表面積は  $108.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 、直径 2 ~ 100 nm の範囲にある細孔の全細孔容積が  $0.415 \text{ mL}/\text{g}$ 、極大細孔直径は 70.5 nm、粉化率が 1.2 質量%であった。また、得られた多孔質酸化カルシウム粒状物の細孔分布を、比表面積を基準とした細孔径分布曲線  $D_s(\log d)$  により確認したところ、得られた粒状物は細孔直径 2 ~ 9 nm の範囲と細孔直径 10 ~ 100 nm の範囲とにそれぞれピークをもって細孔が分布していることが確認され、直径 2 ~ 9 nm の範囲にある細孔の全細孔比表面積は  $113.5 \text{ m}^2/\text{g}$  であり、直径 10 ~ 100 nm の範囲にある細孔の全細孔容積は  $0.297 \text{ mL}/\text{g}$  であった。

30

## 【0099】

得られた多孔質酸化カルシウム粒状物を実施例 1 と同様に、ハロゲン化物ガスの固定処理装置のガス固定部 32 に充填して  $\text{CF}_4$  ガスと分解生成物の固定処理を行なった。固定処理中のガス固定部 32 に起因する圧力損失は 0.4 kPa で、実施例 1 よりもやや高くなったが、 $\text{CF}_4$  ガスの除去効果は実施例 1 とほぼ同等であった。

40

## 【0100】

## [ 実施例 4 ]

乾燥水酸化カルシウム粒状物の焼成時間を 4 時間とした以外は、実施例 2 と同様にして多孔質酸化カルシウム粒状物を製造した。得られた多孔質酸化カルシウム粒状物は、B E T 比表面積が  $78.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 、直径 2 ~ 100 nm の範囲にある細孔の全細孔容積は  $0.558 \text{ mL}/\text{g}$ 、粉化率は 0.14 質量%であり、水酸化カルシウムを 4 質量%含有していた。

## 【0101】

得られた多孔質酸化カルシウム粒状物を実施例 1 と同様に、ハロゲン化物ガスの固定処理装置のガス固定部 32 に充填して  $\text{CF}_4$  ガスとその分解生成物の固定処理を行なった。

50

なお、固定処理開始から排気ポンプ5の排気ガス中の水分量をFT-IRにて測定した。

固定処理開始から12時間後に、排気ポンプ5の排気ガスから水分が検出された。反応処理開始から30時間後には、水分量はほぼ安定して10mL/分(排気ガス中の水分濃度として1.0体積%)を示した。この水分量は、露点で7℃に相当し、常温常圧では結露しない量である。

【0102】

[実施例5]

実施例1(5)の乾燥水酸化カルシウム粒状物の焼成において、乾燥水酸化カルシウム粒状物の焼成時間を4.5時間とした以外は、実施例1と同様にして焼成物を製造した。

【0103】

得られた焼成物の化学組成をX線回折法により分析したところ、得られた焼成物は酸化カルシウムの多孔質粒状物であることが確認された。得られた多孔質酸化カルシウム粒状物は、BET比表面積が77.4m<sup>2</sup>/g、直径2~100nmの範囲にある細孔の全細孔容積が0.557mL/g、粉化率が0.15質量%であった。また、得られた多孔質酸化カルシウム粒状物の細孔分布を、比表面積を基準とした細孔径分布曲線Ds(logd)により確認したところ、得られた粒状物は細孔直径2~9nmの範囲と細孔直径10~100nmの範囲とにそれぞれピークをもって細孔が分布していることが確認された。直径2~9nmの範囲にある細孔の全細孔比表面積は72.8m<sup>2</sup>/gであり、直径10~100nmの範囲にある細孔の全細孔容積は0.456mL/gであった。

【0104】

[実施例6]

実施例1(4)の含水水酸化カルシウム粒状物の乾燥において、乾燥機内の圧力を約0.5×10<sup>5</sup>Paに変えて、180℃の温度にて含水率が0.5質量%以下になるまで8時間の時間を掛けて乾燥し、さらに(5)の乾燥水酸化カルシウム粒状物の焼成において、乾燥水酸化カルシウム粒状物の焼成時間を4.5時間とした以外は、実施例1と同様にして焼成物を製造した。

【0105】

得られた焼成物の化学組成をX線回折法により分析したところ、得られた焼成物は酸化カルシウムの多孔質粒状物であることが確認された。得られた多孔質酸化カルシウム粒状物は、BET比表面積が79.0m<sup>2</sup>/g、直径2~100nmの範囲にある細孔の全細孔容積が0.573mL/g、粉化率が0.62質量%であった。また、得られた多孔質酸化カルシウム粒状物の細孔分布を、比表面積を基準とした細孔径分布曲線Ds(logd)により確認したところ、得られた粒状物は細孔直径2~9nmの範囲と細孔直径10~100nmの範囲とにそれぞれ細孔のピークをもって細孔が分布していることが確認された。直径2~9nmの範囲にある細孔の全細孔比表面積は54.5m<sup>2</sup>/gであり、直径10~100nmの範囲にある細孔の全細孔容積は0.500mL/gであった。

【0106】

[実施例7]

実施例1(2)の高含水水酸化カルシウム粉末の製造と同様にして製造した高含水水酸化カルシウム粉末を、棚型真空乾燥機内に投入して、真空ポンプを用いて乾燥機内の圧力を0.5×10<sup>5</sup>Pa以下となるように脱気しながら、180℃の温度にて高含水水酸化カルシウム粉末の含水率が0.5質量%以下となるまで乾燥し、解砕した。得られた水酸化カルシウム乾燥粉末は、BET比表面積が38.5m<sup>2</sup>/gで、直径2~100nmの範囲にある細孔の全細孔容積は0.317mL/gであった。

【0107】

有効容積75Lのジャケット付き攪拌混合機のジャケットに110℃のスチームを導入して、攪拌混合機内の温度を110℃に調節した後、攪拌混合機内に、上記の水酸化カルシウム乾燥粉末9kgと純水6kgとを投入し、両者を攪拌速度120rpmの条件で5分間攪拌混合して含水率37質量%の高含水水酸化カルシウム粉末を得た。続いて、攪拌混合機の攪拌速度を180rpmに変えて、高含水水酸化カルシウム粉末を5分間攪拌し

10

20

30

40

50

て、球状の含水多孔質粒子に造粒した。得られた含水水酸化カルシウム粒状物は、含水率が30質量%であった。

得られた含水水酸化カルシウム粒状物を実施例1と同様にして、乾燥（乾燥機内圧力：約 $1.0 \times 10^5$  Pa、温度：180℃、含水率が0.5質量%以下になるまでの時間：24時間）して乾燥水酸化カルシウム粒状物とし、分級した後、焼成（炉内圧力：150 Pa以下、温度：425℃、焼成時間：14時間）した。

#### 【0108】

得られた焼成物の化学組成をX線回折法により分析したところ、得られた焼成物は酸化カルシウムの多孔質粒状物であることが確認された。得られた多孔質酸化カルシウム粒状物は、BET比表面積が $72.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 、直径2～100 nmの範囲にある細孔の全細孔容積が $0.575 \text{ mL/g}$ 、粉化率が0.08質量%であった。また、得られた多孔質酸化カルシウム粒状物の細孔分布を、比表面積を基準とした細孔径分布曲線 $D_s(\log d)$ により確認したところ、得られた粒状物は細孔直径2～9 nmの範囲と細孔直径10～100 nmの範囲とにそれぞれピークをもって細孔が分布していることが確認された。直径2～9 nmの範囲にある細孔の全細孔比表面積は $67.3 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、直径10～100 nmの範囲にある細孔の全細孔容積は $0.475 \text{ mL/g}$ であった。

#### 【0109】

##### [実施例8]

有効容積75 Lのジャケット付き攪拌混合機のジャケットに110℃のスチームを導入して、攪拌混合機内の温度を110℃に調節した後、攪拌混合機内に、実施例1(1)にて製造した酸化カルシウム粉末9 kgと、純水に1.8質量%のジエチレングルコールを溶解させて得た消化水8.67 kg（生成する水酸化カルシウムに対するジエチレングルコール量：1.3質量%）とを投入し、両者を攪拌速度85 rpmの条件で5分間攪拌混合して含水率20質量%の低含水水酸化カルシウム粉末を得た。得られた低含水水酸化カルシウム粉末を、真空ポンプを用いて乾燥機内の圧力を $0.5 \times 10^5$  Pa以下となるように脱気しながら、180℃の温度にて含水率が0.5質量%以下となるまで乾燥し、解砕した。得られた水酸化カルシウム乾燥粉末は、BET比表面積が $47.0 \text{ m}^2/\text{g}$ で、直径2～100 nmの範囲にある細孔の全細孔容積は $0.276 \text{ mL/g}$ であった。

#### 【0110】

有効容積75 Lのジャケット付き攪拌混合機のジャケットに110℃のスチームを導入して、攪拌混合機内の温度を110℃に調節した後、攪拌混合機内に、上記の水酸化カルシウム乾燥粉末9 kgと純水6 kgとを投入し、両者を攪拌速度120 rpmの条件で5分間攪拌混合して含水率37質量%の高含水水酸化カルシウム粉末を得た。続いて、攪拌混合機の攪拌速度を180 rpmに変えて、高含水水酸化カルシウム粉末を5分間攪拌して、球状の含水多孔質粒子に造粒した。得られた含水水酸化カルシウム粒状物は、含水率が31質量%であった。

得られた含水水酸化カルシウム粒状物を実施例1と同様にして、乾燥（乾燥機内圧力：約 $1.0 \times 10^5$  Pa、温度：180℃、含水率が0.5質量%以下になるまでの時間：24時間）して乾燥水酸化カルシウム粒状物とし、分級した後、焼成（炉内圧力：150 Pa以下、温度：425℃、焼成時間：14時間）した。

#### 【0111】

得られた焼成物の化学組成をX線回折法により分析したところ、得られた焼成物は酸化カルシウムの多孔質粒状物であることが確認された。得られた多孔質酸化カルシウム粒状物は、BET比表面積が $77.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 、直径2～100 nmの範囲にある細孔の全細孔容積が $0.537 \text{ mL/g}$ 、粉化率が0.15質量%であった。また、得られた多孔質酸化カルシウム粒状物の細孔分布を、比表面積を基準とした細孔径分布曲線 $D_s(\log d)$ により確認したところ、得られた粒状物は細孔直径2～9 nmの範囲と細孔直径10～100 nmの範囲とにそれぞれピークをもって細孔が分布していることが確認された。直径2～9 nmの範囲にある細孔の全細孔比表面積は $80.8 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、直径10～100 nmの範囲にある細孔の全細孔容積は $0.418 \text{ mL/g}$ であった。

## 【 0 1 1 2 】

## [ 実施例 9 ]

含水水酸化カルシウム粒状物の乾燥を、乾燥機内の圧力を約  $0.5 \times 10^5 \text{ Pa}$  に変えて、含水率が  $0.5$  質量% 以下になるまで 8 時間の時間を掛けて行なった以外は実施例 6 と同様にして焼成物を製造した。

## 【 0 1 1 3 】

得られた焼成物の化学組成を X 線回折法により分析したところ、得られた焼成物は酸化カルシウムの多孔質粒状物であることが確認された。得られた多孔質酸化カルシウム粒状物は、BET 比表面積が  $76.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 、直径  $2 \sim 100 \text{ nm}$  の範囲にある細孔の全細孔容積が  $0.579 \text{ mL/g}$ 、粉化率が  $0.78$  質量% であった。また、得られた多孔質酸化カルシウム粒状物の細孔分布を、比表面積を基準とした細孔径分布曲線  $D_s(\log d)$  により確認したところ、得られた粒状物は細孔直径  $2 \sim 9 \text{ nm}$  の範囲と細孔直径  $10 \sim 100 \text{ nm}$  の範囲とにそれぞれピークをもって細孔が分布していることが確認された。直径  $2 \sim 9 \text{ nm}$  の範囲にある細孔の全細孔比表面積は  $47.6 \text{ m}^2/\text{g}$  であり、直径  $10 \sim 100 \text{ nm}$  の範囲にある細孔の全細孔容積は  $0.512 \text{ mL/g}$  であった。

## 【 0 1 1 4 】

下記の表 2 に、実施例 5 ～実施例 9 での含水水酸化カルシウム粒状物の乾燥時間、並びに得られた多孔質酸化カルシウム粒状物の BET 比表面積、直径  $2 \sim 100 \text{ nm}$  の範囲にある細孔の全細孔容積及び粉化率をまとめて示す。

## 【 0 1 1 5 】

## 【 表 2 】

表 2

	含水水酸化カルシウム 粒状物の乾燥時間	BET 比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	全細孔容積 ( $\text{mL/g}$ )	粉化率 (質量%)
実施例 5	24 時間	77.4	0.557	0.15
実施例 6	8 時間	79.0	0.573	0.62
実施例 7	24 時間	72.3	0.575	0.08
実施例 8	24 時間	77.0	0.537	0.15
実施例 9	8 時間	76.8	0.579	0.78

## 【 0 1 1 6 】

表 2 の結果から、実施例 5 ～実施例 9 で製造した多孔質酸化カルシウム粒状物は、いずれも高 BET 比表面積で、細孔容積が大きいことが分かる。特に、含水水酸化カルシウム粒状物の乾燥時間を 24 時間として製造した多孔質酸化カルシウム粒状物は、粉化率が  $0.2$  質量% 以下で、微粉末化が起こりにくいことから、反応筒（カラム）に充填して利用するのに非常に有利である。

## 【 0 1 1 7 】

## [ 実施例 10 ]

粒子径が  $40 \sim 70 \text{ mm}$  の酸化カルシウム塊状物（焼成生石灰）を、目開き  $74 \mu\text{m}$ （ $200$  メッシュ）篩を  $75$  質量% 以上パスするまで粉碎した。得られた酸化カルシウム粉末の活性度は、5 分値で  $205 \text{ mL}$ 、10 分値で  $212 \text{ mL}$  であった。

## 【 0 1 1 8 】

有効容積  $75 \text{ L}$  のジャケット付き攪拌混合機（高速混合機ブローシェアーミキサー、大平洋機工（株）製）のジャケットに  $110$  のスチームを導入して、攪拌混合機内の温度を  $110$  に調節した後、攪拌混合機内に、上記の酸化カルシウム粉末  $9 \text{ kg}$  と、純水に  $1.8$  質量% のジエチレングルコールを溶解させて得た消化水  $9.73 \text{ kg}$ （生成する水

酸化カルシウムに対するジエチレングルコール量：1.5質量％）とを投入し、両者を攪拌速度85rpmの条件で5分間攪拌混合して含水率2.5質量％の低含水水酸化カルシウム粉末を得た。次いで攪拌混合機内に、さらに純水（二次水）を3.2kg投入し、純水と低含水水酸化カルシウム粉末とを攪拌速度120rpmの条件で5分間攪拌混合して、含水率37％の高含水水酸化カルシウム粉末を得た。続いて、攪拌混合機の攪拌速度を180rpmに変えて、高含水水酸化カルシウム粉末を5分間攪拌して、球状の含水多孔質粒子に造粒した。得られた含水水酸化カルシウム粒状物は、含水率が30質量％であった。

#### 【0119】

上記の含水水酸化カルシウム粒状物を、棚型真空乾燥機内に投入して、真空ポンプを用いて、乾燥機内の圧力を約 $1.0 \times 10^5$ Paとなるように脱気しながら、180の温度にて含水率が0.5質量％以下になるまで24時間の時間を掛けて乾燥した。次いで、得られた多孔質水酸化カルシウム粒状物を円形振動篩にて分級して、粒子径を2.0～5.6mmの範囲に調整した。

#### 【0120】

得られた多孔質水酸化カルシウム粒状物は、BET比表面積が $28.7 \text{ m}^2/\text{g}$ 、直径2～100nmの範囲にある細孔の全細孔容積が $0.301 \text{ mL/g}$ 、粉化率が0.07質量％であった。また、得られた多孔質水酸化カルシウム粒状物の細孔分布を、比表面積を基準とした細孔径分布曲線 $D_s(\log d)$ により確認したところ、得られた粒状物は細孔直径2～9nmの範囲と細孔直径10～100nmの範囲とにそれぞれピークをもって細孔が分布していることが確認された。直径2～9nmの範囲にある細孔の全細孔比表面積は $13.0 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、直径10～100nmの範囲にある細孔の全細孔容積は $0.286 \text{ mL/g}$ であった。

#### 【0121】

##### [実施例11]

実施例10と同様にして製造した高含水水酸化カルシウム粉末を、棚型真空乾燥機内に投入して、真空ポンプを用いて乾燥機内の圧力を $0.5 \times 10^5$ Pa以下となるように脱気しながら、180の温度にて含水率0.5質量％以下となるまで乾燥し、解砕した。得られた水酸化カルシウム乾燥粉末は、BET比表面積が $38.5 \text{ m}^2/\text{g}$ で、直径2～100nmの範囲にある細孔の全細孔容積は $0.317 \text{ mL/g}$ であった。

有効容積75Lのジャケット付き攪拌混合機のジャケットに110のスチームを導入して、攪拌混合機内の温度を110に調節した後、攪拌混合機内に、上記の水酸化カルシウム乾燥粉末9kgと純水6kgとを投入し、両者を攪拌速度120rpmの条件で5分間攪拌混合して含水率37質量％の高含水水酸化カルシウム粉末を得た。続いて、攪拌混合機の攪拌速度を180rpmに変えて、高含水水酸化カルシウム粉末を5分間攪拌して、球状の含水多孔質粒子に造粒した。得られた含水水酸化カルシウム粒状物は、含水率が30質量％であった。

得られた含水水酸化カルシウム粒状物を実施例10と同様にして、乾燥（乾燥機内圧力：約 $1.0 \times 10^5$ Pa、温度：180、含水率が0.5質量％以下になるまでの時間：24時間）し、分級して、粒子径を2.0～5.6mmの範囲に調整した。

#### 【0122】

得られた多孔質水酸化カルシウム粒状物は、BET比表面積が $29.6 \text{ m}^2/\text{g}$ 、直径2～100nmの範囲にある細孔の全細孔容積が $0.293 \text{ mL/g}$ 、粉化率が0.08質量％であった。また、得られた多孔質水酸化カルシウム粒状物の細孔分布を、比表面積を基準とした細孔径分布曲線 $D_s(\log d)$ により確認したところ、得られた粒状物は細孔直径2～9nmの範囲と細孔直径10～100nmの範囲とにそれぞれピークをもって細孔が分布していることが確認された。直径2～9nmの範囲にある細孔の全細孔比表面積は $17.5 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、直径10～100nmの範囲にある細孔の全細孔容積は $0.274 \text{ mL/g}$ であった。

#### 【0123】



## [ 実施例 1 2 ]

有効容積 75 L のジャケット付き攪拌混合機のジャケットに 110 のスチームを導入して、攪拌混合機内の温度を 110 に調節した後、攪拌混合機内に、実施例 10 と同様にして製造した酸化カルシウム粉末と同じ酸化カルシウム粉末 9 kg と、純水に 1.8 質量% のジエチレングルコールを溶解させて得た消化水 8.67 kg (生成する水酸化カルシウムに対するジエチレングルコール量: 1.3 質量%) とを投入し、両者を攪拌速度 85 rpm の条件で 5 分間攪拌混合して含水率 20 質量% の低含水水酸化カルシウム粉末を得た。得られた低含水水酸化カルシウム粉末を、真空ポンプを用いて乾燥機内の圧力を  $0.5 \times 10^5$  Pa 以下となるように脱気しながら、180 の温度にて含水率が 0.5 質量% 以下となるまで乾燥し、解砕した。得られた水酸化カルシウム乾燥粉末は、BET 比表面積が  $47.0 \text{ m}^2/\text{g}$  で、直径 2 ~ 100 nm の範囲にある細孔の全細孔容積は  $0.276 \text{ mL/g}$  であった。

10

## 【 0 1 2 4 】

有効容積 75 L のジャケット付き攪拌混合機のジャケットに 110 のスチームを導入して、攪拌混合機内の温度を 110 に調節した後、攪拌混合機内に、上記の水酸化カルシウム乾燥粉末 9 kg と純水 6 kg とを投入し、両者を攪拌速度 120 rpm の条件で 5 分間攪拌混合して含水率 37 質量% の高含水水酸化カルシウム粉末を得た。続いて、攪拌混合機の攪拌速度を 180 rpm に変えて、高含水水酸化カルシウム粉末を 5 分間攪拌して、球状の含水多孔質粒子に造粒した。得られた含水水酸化カルシウム粒状物は、含水率が 31 質量% であった。

20

得られた含水水酸化カルシウム粒状物を実施例 10 と同様にして、乾燥 (乾燥機内圧力: 約  $1.0 \times 10^5$  Pa、温度: 180、含水率が 0.5 質量% 以下になるまでの時間: 24 時間) し、分級して、粒子径を 2.0 ~ 5.6 mm の範囲に調整した。

## 【 0 1 2 5 】

得られた多孔質水酸化カルシウム粒状物は、BET 比表面積が  $23.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 、直径 2 ~ 100 nm の範囲にある細孔の全細孔容積が  $0.260 \text{ mL/g}$ 、粉化率が 0.07 質量% であった。また、得られた多孔質水酸化カルシウム粒状物の細孔分布を、比表面積を基準とした細孔径分布曲線  $D_s(\log d)$  により確認したところ、得られた粒状物は細孔直径 2 ~ 9 nm の範囲と細孔直径 10 ~ 100 nm の範囲とにそれぞれピークをもって細孔が分布していることが確認された。直径 2 ~ 9 nm の範囲にある細孔の全細孔比表面積は  $15.5 \text{ m}^2/\text{g}$  であり、直径 10 ~ 100 nm の範囲にある細孔の全細孔容積は  $0.244 \text{ mL/g}$  であった。

30

## 【 0 1 2 6 】

## [ 実施例 1 3 ]

含水水酸化カルシウム粒状物の乾燥を、乾燥機内の圧力を約  $0.5 \times 10^5$  Pa に変えて、含水率が 0.5 質量% 以下になるまで 8 時間の時間を掛けて行なった以外は実施例 10 と同様にして水酸化カルシウム多孔質粒子からなる粒状物を製造した。

得られた多孔質水酸化カルシウム粒状物は、BET 比表面積が  $46.6 \text{ m}^2/\text{g}$ 、直径 2 ~ 100 nm の範囲にある細孔の全細孔容積が  $0.316 \text{ mL/g}$ 、粉化率が 0.20 質量% であった。また、得られた多孔質水酸化カルシウム粒状物の細孔分布を、比表面積を基準とした細孔径分布曲線  $D_s(\log d)$  により確認したところ、得られた粒状物は細孔直径 2 ~ 9 nm の範囲と細孔直径 10 ~ 100 nm の範囲とにそれぞれピークをもって細孔が分布していることが確認された。直径 2 ~ 9 nm の範囲にある細孔の全細孔比表面積は  $18.7 \text{ m}^2/\text{g}$  であり、直径 10 ~ 100 nm の範囲にある細孔の全細孔容積は  $0.289 \text{ mL/g}$  であった。

40

## 【 0 1 2 7 】

## [ 実施例 1 4 ]

含水水酸化カルシウム粒状物の乾燥を、乾燥機内の圧力を約  $0.5 \times 10^5$  Pa に変えて、含水率が 0.5 質量% 以下になるまで 8 時間の時間を掛けて行なった以外は実施例 11 と同様にして水酸化カルシウム多孔質粒子からなる粒状物を製造した。

50

得られた多孔質水酸化カルシウム粒状物は、BET比表面積が $41.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 、直径 $2 \sim 100 \text{ nm}$ の範囲にある細孔の全細孔容積が $0.296 \text{ mL/g}$ 、粉化率が $0.05$ 質量%であった。また、得られた多孔質水酸化カルシウム粒状物の細孔分布を、比表面積を基準とした細孔径分布曲線 $D_s(\log d)$ により確認したところ、得られた粒状物は細孔直径 $2 \sim 9 \text{ nm}$ の範囲と細孔直径 $10 \sim 100 \text{ nm}$ の範囲とにそれぞれピークをもって細孔が分布していることが確認された。直径 $2 \sim 9 \text{ nm}$ の範囲にある細孔の全細孔比表面積は $14.5 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、直径 $10 \sim 100 \text{ nm}$ の範囲にある細孔の全細孔容積は $0.276 \text{ mL/g}$ であった。

【0128】

[実施例15]

含水水酸化カルシウム粒状物の乾燥を、乾燥機内の圧力を約 $0.5 \times 10^5 \text{ Pa}$ に変えて、含水率が $0.5$ 質量%以下になるまで8時間の時間を掛けて行なった以外は実施例12と同様にして水酸化カルシウム多孔質粒子からなる粒状物を製造した。

得られた多孔質水酸化カルシウム粒状物は、BET比表面積が $42.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 、直径 $2 \sim 100 \text{ nm}$ の範囲にある細孔の全細孔容積が $0.313 \text{ mL/g}$ 、粉化率が $0.05$ 質量%であった。また、得られた多孔質水酸化カルシウム粒状物の細孔分布を、比表面積を基準とした細孔径分布曲線 $D_s(\log d)$ により確認したところ、得られた粒状物は細孔直径 $2 \sim 9 \text{ nm}$ の範囲と細孔直径 $10 \sim 100 \text{ nm}$ の範囲とにそれぞれピークをもって細孔が分布していることが確認された。直径 $2 \sim 9 \text{ nm}$ の範囲にある細孔の全細孔比表面積は $18.6 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、直径 $10 \sim 100 \text{ nm}$ の範囲にある細孔の全細孔容積は $0.288 \text{ mL/g}$ であった。

【0129】

下記の表3に実施例10～15にて製造した多孔質水酸化カルシウム粒状物のBET比表面積、直径が $2 \sim 100 \text{ nm}$ の範囲にある細孔の全細孔容積、及び粉化率をまとめて示す。

【0130】

【表3】

表3

	BET比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	全細孔容積 ( $\text{mL/g}$ )	粉化率 (質量%)
実施例10	28.7	0.301	0.07
実施例11	29.6	0.293	0.08
実施例12	23.5	0.260	0.07
実施例13	46.6	0.316	0.20
実施例14	41.2	0.296	0.05
実施例15	42.8	0.313	0.05

【0131】

表3に示す結果から実施例10～15で製造した球状の水酸化カルシウム多孔質粒子からなる多孔質水酸化カルシウム粒状物は、高BET比表面積で、細孔容積が大きく、かつ微粉末の発生が起こりにくいことが分かる。

【図面の簡単な説明】

【0132】

【図1】本発明の多孔質酸化カルシウム粒状物を固定処理材として用いたハロゲン化物ガスの固定処理装置の一例を示す構成図である。

【図2】実施例1、実施例2及び比較例1でのハロゲン化物ガスの固定処理装置による固定処理終了後の多孔質酸化カルシウム粒状物の粒子断面のCaとF<sub>2</sub>の組成分析の結

果を示す図である。なお、測定位置は、粒状物の半径のほぼ 1 / 4 の等間隔である。

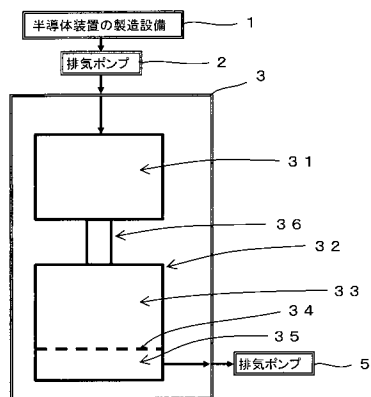
【符号の説明】

【 0 1 3 3 】

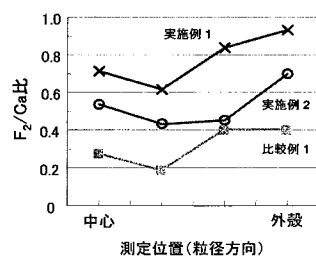
- 1 半導体装置の製造設備
- 2 排気ポンプ
- 3 ハロゲン化物ガスの固定処理装置
- 5 排気ポンプ
- 3 1 前処理部
- 3 2 ガス固定部
- 3 3 多孔質酸化カルシウム粒状物
- 3 4 多孔板
- 3 5 空隙
- 3 6 配管

10

【 図 1 】



【 図 2 】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 石原 良夫  
東京都品川区小山一丁目3番26号 大陽日酸株式会社内
- (72)発明者 鈴木 克昌  
東京都品川区小山一丁目3番26号 大陽日酸株式会社内
- (72)発明者 迫田 薫  
東京都品川区小山一丁目3番26号 大陽日酸株式会社内
- (72)発明者 三隅 修  
山口県宇部市大字小串1985番地 宇部マテリアルズ株式会社内
- (72)発明者 渡辺 高行  
山口県宇部市大字小串1985番地 宇部マテリアルズ株式会社内

審査官 横山 敏志

- (56)参考文献 特開2005-350343(JP,A)  
特開2002-029738(JP,A)  
特開平04-074710(JP,A)  
特開平07-149580(JP,A)  
特開2001-354414(JP,A)  
特表2002-516247(JP,A)  
特開2004-161536(JP,A)  
特開2005-104754(JP,A)  
特開2006-021945(JP,A)  
米国特許出願公開第2005/0230659(US,A1)  
米国特許第05492685(US,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01F1/00-17/00  
B01D53/28  
B01J20/04  
CAplus(STN)  
JSTPlus(JDreamII)  
Science Direct  
WPI