

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6027227号
(P6027227)

(45) 発行日 平成28年11月16日(2016.11.16)

(24) 登録日 平成28年10月21日(2016.10.21)

(51) Int.Cl.

B O 1 D 53/04 (2006.01)
B O 1 J 20/06 (2006.01)

F 1

B O 1 D 53/04 220
B O 1 J 20/06 A
B O 1 J 20/06 C

請求項の数 10 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2015-507616 (P2015-507616)
 (86) (22) 出願日 平成25年4月23日 (2013.4.23)
 (65) 公表番号 特表2015-519192 (P2015-519192A)
 (43) 公表日 平成27年7月9日 (2015.7.9)
 (86) 國際出願番号 PCT/IB2013/000753
 (87) 國際公開番号 WO2013/160746
 (87) 國際公開日 平成25年10月31日 (2013.10.31)
 審査請求日 平成28年2月8日 (2016.2.8)
 (31) 優先権主張番号 M12012A000676
 (32) 優先日 平成24年4月24日 (2012.4.24)
 (33) 優先権主張国 イタリア (IT)
 (31) 優先権主張番号 13/866,875
 (32) 優先日 平成25年4月19日 (2013.4.19)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 511020829
 サエス・ゲッターズ・エッセ・ピ・ア
 イタリア・I-20020・ライナーテ・
 ヴィアレ・イタリア・77
 (74) 代理人 100108453
 弁理士 村山 靖彦
 (74) 代理人 100064908
 弁理士 志賀 正武
 (74) 代理人 100089037
 弁理士 渡邊 隆
 (74) 代理人 100110364
 弁理士 実広 信哉
 (72) 発明者 マルコ・スッチ
 イタリア・ミラノ・20131・ミラノ・
 ヴィア・ロモナコ・9

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】亜酸化窒素の、再生可能な室温浄化装置及び方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

入口及び出口を有する導管を備え、活性部分が少なくとも部分的に、酸化ニッケルからなる浄化材料で充填され、前記酸化ニッケルの表面積は $50 \text{ m}^2 / \text{g}$ と等しいか、 $50 \text{ m}^2 / \text{g}$ より大きい、再生可能室温 N_2O 浄化装置。

【請求項2】

入口及び出口を有する導管を備え、活性部分が少なくとも部分的に、酸化ニッケル及びニッケル金属を含む浄化材料で充填され、酸化ニッケルに対するニッケル金属の重量比が 5 % 未満であり、酸化ニッケル及びニッケル金属の表面積は $50 \text{ m}^2 / \text{g}$ と等しいか、 $50 \text{ m}^2 / \text{g}$ より大きい、再生可能室温 N_2O 浄化装置。 10

【請求項3】

酸化ニッケル及びニッケル金属の表面積が $100 \text{ m}^2 / \text{g}$ と等しいか、 $100 \text{ m}^2 / \text{g}$ より大きい、請求項2に記載の再生可能室温 N_2O 浄化装置。

【請求項4】

前記浄化材料がサポートされる、請求項1または2に記載の再生可能室温 N_2O 浄化装置。

【請求項5】

前記浄化材料が、アモルファスシリカ及び酸化マグネシウムの少なくとも一つの上にサポートされる、請求項4に記載の再生可能室温 N_2O 浄化装置。

【請求項6】

净化材料の再生を実行するためのヒーター及び温度制御を備える、請求項 1 または 2 に記載の再生可能室温 N₂O 净化装置。

【請求項 7】

前記活性部分が、長さ L、幅 W を有する体積を区切り、長さと幅との間の比 L / W が、1 から 1.5 の間である、請求項 1 または 2 に記載の再生可能室温 N₂O 净化装置。

【請求項 8】

前記活性部分の体積の少なくとも 30 % が前記净化材料で充填される、請求項 1、2 または 4 に記載の再生可能室温 N₂O 净化装置。

【請求項 9】

前記活性部分の体積が、実質的に完全に前記净化材料で充填される、請求項 8 に記載の再生可能室温 N₂O 净化装置。

【請求項 10】

ガスマニホールドと、その自動制御と、少なくとも二つの、請求項 1 または 2 に記載の再生可能 N₂O 净化装置とを備える、再生可能室温 N₂O 净化装置システム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、亜酸化窒素の、室温における净化方法及び室温での再生可能な净化システムに関連する。

【背景技術】

【0002】

亜酸化窒素は、このガス中の不純物レベルの精密な制御を必要とする多くの工業的利用を有する。最も要求が厳しいものの中には、化学気相堆積等の半導体製造プロセス、ディスプレイ製造等における選択酸化、及び金属酸化物半導体 (MOS) キャパシタの製造用の高速熱酸窒化プロセスがある。

【0003】

これら全ての用途において、H₂O、CO₂、CO 等の不純物は、プロセスガスとして N₂O が用いられる素子 / コンポーネントの特性及び性能を低下させ、それらと干渉することによって、有害な役割を果たす。

【0004】

最も重大な不純物は CO₂ であり、CO₂ と N₂O は凝縮温度が近い値であるために、特許文献 1 等に記述されているような通常の工業的な蒸留プロセスによっては簡単かつ効率的に取り除かれない。このため、CO₂ 量に関しては、分離プラントは、電子級 N₂O に十分なレベルの純度を達成するのに適していない。

【0005】

净化された亜酸化窒素の工業的利用の文脈では、净化装置の寿命を長くするために、通常、室温で運転可能であり、再生可能な净化装置を有することが重要である。

【0006】

N₂O 净化プロセスのためには、過剰量の净化メディアの使用を避けるために、十分に高い容量を達成することができる解決手段を開発することが重要である。過剰量の净化メディアの使用は、関連するコストと、そのようなメディアを使用する净化システムに与れる体積との両方から不利益だろう。さらに、高容量によって過度な頻度で再生プロセスに戻る必要が避けられる。净化材料についての適当な目標容量は、0.5 l / l またはそれ以上である。リットル / リットル単位は、(大気圧、0 °C で測定された際に) 標準リットルで表される、ある体積のガス不純物を除去するための、(リットルで表される) 所定の体積の净化メディアの能力を示す。

【0007】

従来技術の亜酸化窒素净化システムは、一般的に、特許文献 2 に記述されるように、効率レベルに達するために、冷却装置を必要とし、亜酸化窒素を含む様々なガス気流の、異なる材料での低温净化を備える。冷却装置はそのようなシステムのコストと複雑さを増や

10

20

30

40

50

す。

【0008】

従来技術の、これらの、及び他の限定は、以下の記述及び図面のいくつかの図の研究を読むことで、当業者に明らかとなるであろう。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】 欧州特許第0636576号明細書

【特許文献2】 米国特許第7314506号明細書

【特許文献3】 米国特許第6436352号明細書

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

ここに、本明細書及び図面の開示の範囲内での、要素及び作用の様々な組み合わせを描写する目的で、様々な例が明らかとされる。当業者には明らかであるように、要素及び作用の他の組み合わせ並びにそのバリエーションもまた、この中にサポートされる。

【0011】

ここに明らかとされる実施形態の目的は、N₂Oのための、高容量の室温浄化装置を提供することである。

【0012】

20

ここに明らかとされる実施形態の別の目的は、連続的に運転できる、複数の浄化導管(purification vessel)を有するN₂O浄化システムを提供することである。

【0013】

例示としてであり、限定としてではなく明らかにされる、ある実施形態において、N₂Oの浄化の改善した方法は、入口と出口とを有する導管にN₂Oのガス気流を導入するステップを含み、導管は、酸化ニッケルと、任意でニッケル元素とを含む浄化材料で、少なくとも部分的に充填され、酸化ニッケルと任意のニッケル元素との重量比は3と等しいか、それより大きく、酸化ニッケル及び任意のニッケル元素の表面積は50m²/gと等しいか、それより大きい。

30

【0014】

上述した方法に使用されるのに適した例示的な導管は密閉された導管であり得り、通常金属製である。非限定の例として、導管はステンレス鋼から作られ得る。この例では、浄化材料を収容している導管の部分は導管の「活性部分」と定められ、活性部分の内部体積を画定する。活性部分は、例えば粒子フィルター等の素子を維持することによって区切られ得る。

【0015】

ここでサポートされる要素及び作用の組み合わせの、これらの及び他の例は、その利点と同様に、以下の記述及び図面のいくつかの図の研究を読むことで当業者に明らかとなるであろう。

40

【0016】

いくつかの例が図面を参照して記述される。同様の要素及び/または作用は同様の参考番号が与えられる。例は、ここに開示された思想を、限定ではなく、描写することが意図される。図面は以下の図を含む。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】 例示的なN₂O浄化装置の、部分的に破壊された正面図である。

【図2】 浄化材料が除去された、図1の2-2線に沿った断面図である。

【図3】 例示的なN₂O浄化装置システムのブロック図である。

【発明を実施するための形態】

50

【 0 0 1 8 】

ここで用いられる「浄化メディア」、「材料」及び同様の語は、ここに記述する NiO / Ni 重量比及び表面積の観点で特徴を伴うことを意味する。好ましい実施形態において、ここで記述される浄化材料は少なくとも $100\text{ m}^2 / \text{g}$ の表面積を有し、NiO / Ni 重量比は 5 と等しいか、それより大きい。例示的な実施形態において、浄化材料は基本的に完全に酸化され、基本的に NiO から構成される（例えば、NiO に対する Ni の重量分率は 5 % 未満である）。

【 0 0 1 9 】

当業者には理解されるだろうが、浄化材料は不活性材料もまた含むことができる。例えば、例示的な実施形態では、NiO 及び / または Ni の高表面積サポートとしてアモルファスシリカが用いられ得る。別の例では、酸化マグネシウムが NiO 及び / または Ni のサポートとして用いられ得る。更なる非限定の例として、当業者には理解されるだろうが、NiO 及び / または Ni は、アモルファスシリカ及び酸化マグネシウムの少なくとも一つ（つまり、アモルファスシリカ、酸化マグネシウム、またはその両方）によってコート、接着、さもなければサポートされることができる。また、好ましくは、N₂O を浄化する方法は室温で実施される（例えば約 20 ~ 25 °C）。

10

【 0 0 2 0 】

驚くべきことに、目標不純物がマトリクスガスとしての N₂O 中の CO₂ である時には、酸化されたニッケルを（または、より詳細には、酸化されたニッケルベースの高表面積メディアであり、ニッケル元素に関しては NiO フラクションが優勢である）、室温における効率的な浄化メディアとして使用可能であることを発明者らは見出した。より具体的には、この材料について実施された試験は、容量が 0.5 L / L より一貫して高く、この材料が完全に再生可能でもあることを示し、容量及びメディア寿命の観点からの両方の要求を満たす。

20

【 0 0 2 1 】

この解決法は、水素気流から一酸化炭素を除去するためのニッケル元素の使用に関する、同一出願人の特許文献 3 に記述されたものと完全に逆である。上記特許文献が示す通り、目標不純物に対する容量及び効率の観点からの挙動、並びにマトリクスガスに対する親和性のある程度は、予想不可能であることが強調されるべきである。より具体的には、特許文献 3 に記述された解決法は、材料が N₂O に露出された際の発熱挙動に関するハンドリングの問題を引き起こす。

30

【 0 0 2 2 】

N₂O の浄化のための例示的な方法及び装置は、追加の不純物を除去するために一より多くの材料を使用する。非限定の例として、湿気除去にモレキュラーシーブが使用され得る。

【 0 0 2 3 】

図 1 及び図 2 を参照すると、例示的な N₂O 浄化装置 10 は、入口 14 及び出口 16 を有する導管 12 を含む。この例では、第一粒子フィルター 18 は入口 14 に隣接し、第二粒子フィルター 20 は出口 16 に隣接する。例示的な浄化装置 10 は以下で非常に詳細に議論される。

40

【 0 0 2 4 】

ある実施形態では、例示としてであり限定ではなく開示されるが、室温で再生可能な N₂O 浄化装置 10 は入口 14 及び出口 16 を有する導管 12 を含み、活性部分 A は少なくとも部分的に、酸化ニッケル及び任意のニッケル元素を含む浄化材料 22 で充填され、酸化ニッケルと任意のニッケル元素との重量比は 3 と等しいか、それより大きく、酸化ニッケル及び任意のニッケル元素の表面積は $50\text{ m}^2 / \text{g}$ と等しいか、それより大きい。例示的な実施形態において、酸化ニッケルと任意のニッケル元素との重量比は、好ましくは 5 と等しいか、それより大きく、酸化ニッケル及び任意のニッケル元素の表面積は $100\text{ m}^2 / \text{g}$ と等しいか、それより大きい。

【 0 0 2 5 】

50

この非限定の例では、室温浄化装置 10 は導管 12 の温度を下げるための活性機構を含まない。以降非常に詳細に議論されるように、再生プロセスを実施し、制御するために、特定の例示的な実施形態では、ヒーター及び、熱電対などの温度制御コンポーネントが提供され得る。

【 0 0 2 6 】

非限定の例では、浄化装置 10 の導管 12 は密閉された導管であり、通常金属製である。例えば、導管 12 はステンレス鋼を含むことができる。浄化材料 22 を収容している導管 12 の部分が活性部分 A として画定され、活性部分の内部体積を定める。この部分は通常、粒子フィルター 18 及び 20 等の固定器具によって区切られる。

【 0 0 2 7 】

特に図 2 を参照すると、導管 12 の活性部分 A は長さ L、幅 W を有する体積を画定する。典型的には、長さと幅の比は、浄化されるガスと浄化材料との十分な接触時間を保証するため、少なくとも 1 である。浄化メディアによって引き起こされる過剰な圧力低下を避けるために、上記の比は、好ましくは 1.5 以下である。より好ましくは、長さと幅との間の比 L / W は 1 から 1.5 の間である。

【 0 0 2 8 】

例示的な浄化装置 10 は、亜酸化窒素ガスのフローレート及び所望のレベルの浄化に対処するために異なる量の N₂O ニッケル浄化メディアを収容するために、導管の活性部分の長さ / 幅比についての上記寸法の限定にもかかわらず、異なる体積を有し得ることが理解されよう。特定の非限定の例では、活性部分の体積の寸法（リットルで表される）と、 N₂O フロー（m / 時で表される）との比が 0.05 から 2 リットル / m / 時である。

【 0 0 2 9 】

目標不純物が基本的には主に CO₂ である例示的な実施形態では、浄化装置の活性部分 A は、N₂O ニッケル浄化メディアで完全に充填され得る。これは、非限定の例として蒸留塔及び / または水除去システム等の、他の浄化装置システムの上流または下流に浄化装置システムが用いられる際に典型な場合である。代替の例示的な実施形態では、例えば浄化装置システムがメインガスの供給の後に、ガス配給系に取り付けられた際には、浄化装置の密閉導管は他の浄化材料も含む。

【 0 0 3 0 】

様々な非限定の例では、N₂O ニッケル浄化メディアは、浄化装置 10 の密閉された導管 12 の活性部分 A の少なくとも 30 % を充填し、好ましくは活性体積の少なくとも 60 % を充填する。

【 0 0 3 1 】

図 3 は、第一浄化装置 10A、第二浄化装置 10B、マニホールド 26 及びコントローラ 28 を含む例示的な N₂O 浄化装置システム 24 のブロック図である。N₂O ニッケル浄化メディアを含んだ、少なくとも二つの浄化装置導管 10A / 10B と、適当なガスマニホールド 26 と、再生プロセスによって浄化された N₂O のフローが中断しないように、ガス浄化に一方の浄化装置を、再生に他方の浄化装置を選択的に選択するガスマニホールド 26 の自動弁とを有する点で、浄化装置システム 24 は有利であることが理解されよう。

【 0 0 3 2 】

N₂O 浄化システム 24において、浄化装置 10A 及び 10B は、図 1 及び 2 の浄化装置 10 と同様、または同一であり得る。ガスマニホールドは、多くの自動弁 32 と同様に、好ましくはステンレス鋼から作られる一連の管 30 を含み、自動弁 32 は、コントローラ 28 の制御下で開閉され得る。弁 32 を適切に開閉することによって、不純な N₂O を浄化装置 10A 及び 10B の一つに通し、一方で、再生プロセスを促進するために、例えば N₂ を浄化装置 10A 及び 10B の他方に通すことができる。再生された浄化装置は、好ましくはヒーター 34 によって加熱され、温度センサ 36 によってモニタされ、それらも好ましくはコントローラ 28 に接続される。

【 0 0 3 3 】

10

20

30

40

50

再生操作は、浄化装置導管12を加熱しつつ、不活性ガス、好ましくは窒素、を浄化装置にフローさせることによって実行される。窒素フローに特段の制約はない。10リットルの活性部分Aを有する導管については、窒素フローは有利に0.5から5m³/時の間である。より一般的には、そのような間隔は導管の体積にリニアに比例する。

【0034】

再生プロセスの温度はより重要である。特に、1時間から24時間の範囲の再生時間について、温度は好ましくは150から300の間である。再生プロセスの期間は、導管12の温度と直接関連する。

【0035】

本発明の様々な実施形態及び態様が、以下の非限定的な実施例の補助とともにさらに記述される。

【0036】

[実施例1]

長さ4.8cm、直径1.04cmの、体積が4ccである円柱状の浄化装置導管が、異なる浄化材料で充填され、表1のスキームに従う活性化プロセスの対象となり、表1は活性化プロセス中の材料及び平衡温度を示す。表1において、全てのサンプルに共通のパラメータは省略された。すなわち、活性化中にフローされたガスの種類（窒素）、フロー（0.5L/分）、及び活性化プロセスの全体にわたる長さ（21時間）である。

【0037】

【表1】

10

20

30

表1

サンプルID	材料	平衡温度(°C)
S1	N ₂ Oニッケル浄化メディア： 基本的に全てのニッケルはNiOの形態 であった。	200
C1	13X モレキュラーシーブ	200
C2	4A モレキュラーシーブ	200
C3	5A モレキュラーシーブ	200

【0038】

サンプル1は、活性化プロセスに先立って材料が大気に露出されたので、サポートされた完全に酸化されたニッケル（NiO）で基本的には構成された。サンプルS1に使用されたニッケルは、180m²/gの表面積を有した。

【0039】

全ての以前のサンプルは約50ppmのCO₂を含むN₂Oの0.1L/分のフローに露出され、浄化装置の出口は、浄化装置の容量が消耗されたこと、つまり測定器の指示値が0.5ppmに到達したこと、を決定するためにTrace Analytical RGA5ガスクロマトグラフに接続された。

【0040】

40

表2にこの試験の結果が報告され、評価された四サンプルのそれぞれの容量を示す。

【0041】

【表2】

表2

サンプル	容量 (l/l)
S1	1.6
C1	0.1 未満
C2	0.1 未満
C3	0.1 未満

【0042】

CO₂除去に使用されるガス浄化で使用されるモレキュラーシーブの、最も一般的な三種類でできた比較サンプルC1～C3は、マトリクスガスがN₂Oの際には、二酸化炭素に対して容量をほとんど持たないことを観察することができ、別のマトリクスガスで採用されると浄化装置メディアの挙動が予測不可能であることを更に指摘する。

10

【0043】

[実施例2]

ある例示的な実施形態に従ってつくられたサンプルS1が再活性化プロセスの対象とされた。すなわち、導管中のメディアが、その容量を使い果たした（下流に接続された分析装置が0.5 ppmに到達した）後で、表1に記述された活性化プロセスが繰り返された。再活性化の後で、材料が完全に再生可能であり、応用と相性がよいことの証明として、サンプルS1の容量が測定され、同一の値を得た。

20

【0044】

[比較例3]

ニッケル浄化メディアは、10%の水素を含む窒素気流をフローさせることによって、ニッケルへの還元を引き起こす活性化処理の対象とされた。室温にされた後で、材料を条件づけるために、浄化装置は一連の制御されたサイクル中のN₂Oに露出された。これほど用心したにも関わらず、システム温度は250°Cを超え、安全の観点から重大な問題を提起した。このテストは、上述の特許文献3で開示されたメディアは、工業スケールのプロセスで亜酸化窒素の浄化に使用されるのに適していないことを示している。

30

【0045】

特定の用語及び素子を用いて様々な実施例が記述されたが、そのような記述は例示の目的だけである。用いられた語は、限定ではなく記述の語である。ここで記述されたいずれの実施例の精神または範囲から逸脱することなく、当業者は変更または変化を行い得ることを理解されたい。さらに、他の様々な実施例の態様が、全体的にまたは部分的に交換され得ることを理解されたい。従って、以降に表される特許請求の範囲は、それらの真の精神及び範囲に従って、制限または禁反言なしに解釈される。

40

【符号の説明】

【0046】

10 浄化装置

12 浄化装置導管

14 入口

50

- 1 6 出口
 1 8 第一粒子フィルター
 2 0 第二粒子フィルター
 2 2 净化材料
 2 4 净化装置システム
 2 6 マニホールド
 2 8 コントローラ
 3 0 管
 3 2 弁
 3 4 ヒーター
 3 6 温度センサ

10

【図1】

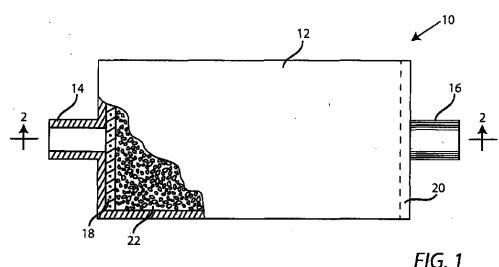


FIG. 1

【図2】

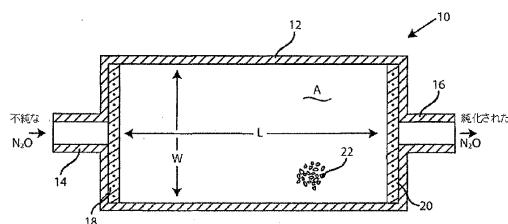


FIG. 2

【図3】

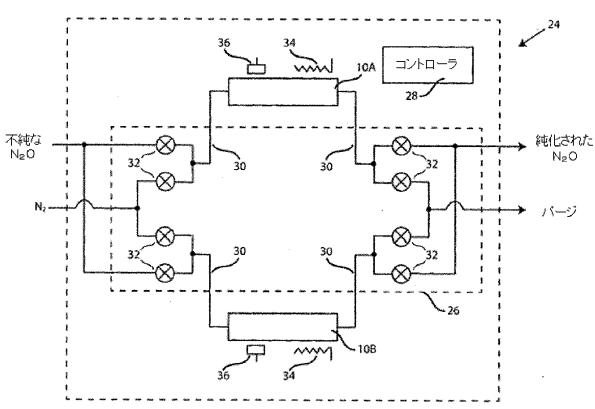


FIG. 3

フロントページの続き

(72)発明者 クリストイアン・ランドニ
イタリア・ノヴァーラ・28100・ノヴァラ・ヴィア・ポンキエッリ・30

審査官 福永 千尋

(56)参考文献 特開平06-016402(JP,A)
特表平08-508968(JP,A)
特表2003-506207(JP,A)
米国特許第06517797(US,B1)
特表2008-517744(JP,A)
米国特許出願公開第2003/0094098(US,A1)
特開昭62-269728(JP,A)
特開平05-124813(JP,A)
特開平07-197037(JP,A)
特開平11-216326(JP,A)
特公昭48-037917(JP,B1)
特表2003-500323(JP,A)
米国特許第06080226(US,A)
特開2002-172171(JP,A)
特開平8-243356(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01D 53/02 - 53/12
C01B 21/22
Caplus(STN)