(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3699844号

(P3699844)

(45)発行日　平成17年9月28日(2005.9.28)　(24)登録日　平成17年7月15日(2005.7.15)

(51)Int.Cl.[7]	F I		
B01D 53/68	B01D	53/34	134D
B01D 53/34	B01J	20/02	A
B01D 53/77	B01J	20/04	A
B01J 20/02	B01D	53/34	ZAB
B01J 20/04	B01D	53/34	134B

請求項の数 3　(全 8 頁)

(21)出願番号　特願平10-354790
(22)出願日　平成10年12月14日(1998.12.14)
(65)公開番号　特開2000-176243(P2000-176243A)
(43)公開日　平成12年6月27日(2000.6.27)
審査請求日　平成14年12月4日(2002.12.4)

(73)特許権者　000195661
住友精化株式会社
兵庫県加古郡播磨町宮西３４６番地の１
(74)代理人　100086380
弁理士　吉田　稔
(74)代理人　100103078
弁理士　田中　達也
(72)発明者　菱池　通隆
大阪府大阪市中央区北浜４丁目７番２８号
株式会社セイカハイテック内
(72)発明者　中西　隆一
大阪府大阪市中央区北浜４丁目７番２８号
株式会社セイカハイテック内

審査官　本間　友孝

最終頁に続く

(54)【発明の名称】酸化性ガス含有排ガスの処理方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

酸化性ガスを含有する排ガスを、亜硫酸カルシウム、亜硫酸マグネシウム、および亜硫酸バリウムから選択される水に難溶性の亜硫酸塩を充填した充填塔において、水を当該充填塔の上部からシャワー状に連続的に導入しながら湿式処理することにより、上記亜硫酸塩を硫酸塩に変化させて上記酸化性ガスを還元するとともに、上記硫酸塩を上記シャワー状に導入された水により洗浄・除去して上記亜硫酸塩において新たな濡れ表面を逐次露出させることを特徴とする、酸化性ガス含有排ガスの処理方法。

【請求項２】

上記排ガスを上記充填塔の下部から導入する、請求項１に記載の酸化性ガス含有排ガスの処理方法。

【請求項３】

上記酸化性ガスが塩素ガス、臭素ガス、フッ素ガスまたは三フッ化塩素ガスである、請求項１または２に記載の酸化性ガス含有排ガスの処理方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は塩素ガス等の酸化性ガスを含有する排ガスの処理方法に関する。特に、半導体製造時のエッチング工程等において発生する排ガスの処理に好適に採用しうる排ガスの処理方法に関する。

【０００２】
【従来の技術】
塩素は半導体製造時のエッチング用として広く用いられている有用物質であるが、毒性が強く取り扱いが難しい物質である。上記エッチング工程において発生する排ガス中には原料ガスである塩素の他、塩化水素、臭化水素並びにフッ素等が残存しており、そのまま大気中に放出すると大気汚染防止や労働安全衛生上の観点等から問題となる。したがって、塩素等を充分に除去してから大気に放出する必要がある。
【０００３】
エッチング用塩素等を含有する排ガスの処理方法としては、活性炭等に吸着処理する乾式法とアルカリ性溶液等を吸収液とする湿式法がある。乾式法は吸着剤の交換作業が煩わしい点や、使用済み吸着剤の処理に問題がある。一方、湿式法は一般的に除去効率が悪く、除去効率を改善するためにはアルカリ性溶液の濃度を高めなければならないといった問題がある。
【０００４】
また、湿式法として、特公昭５２－１９５５６号公報には、水酸化ナトリウム等のアルカリ性薬剤と亜硫酸ナトリウムを組み合わせた混合溶液で塩素含有ガスを吸収させる方法が記載されている。しかしながら、ナトリウムイオン等のアルカリ金属イオンが半導体デバイスの製品品質を低下させる虞れがあるため、高濃度のアルカリ金属を含む薬剤は使用が制限されるという問題がある。
【０００５】
【発明が解決しようとする課題】
そこで、本発明者らは、湿式のガス処理槽に回転式微細気泡発生装置を用いて塩素ガス等の吸収効率を上げると共に、水に難溶性の固形アルカリ化合物を含有する溶液を吸収液として用いた塩素含有ガスの処理方法、及びその処理ガスを第２処理槽に導き、難溶性の固形アルカリ化合物で湿式処理することよりなる塩素含有ガス処理方法を開発したが（特開平７－２１３８６２号公報）、より効率的な処理方法が望まれている。
【０００６】
本発明は上記の状況に鑑み、ナトリウムイオン等のアルカリ金属イオンを含む化合物を用いることなく、経済性に優れたコンパクトな装置により、高濃度の塩素ガス等の酸化性ガスを含有する排ガスを効率よく除去する方法を提供することを課題とする。
【０００７】
【課題を解決するための手段】
本発明者らは従来の単なるアルカリ性薬剤ではなく、還元性を有する亜硫酸塩に着目し、酸化性ガスを含有する排ガスを、水に難溶性の亜硫酸塩を充填した充填塔において、湿式処理することにより、非常に簡単な構造の装置にも関わらず大きな処理能力が得られることを見いだし本発明に到達した。
【０００８】
すなわち、本発明は酸化性ガスを含有する排ガスを、水に難溶性の亜硫酸塩を充填した充填塔において、湿式処理することを特徴とする酸化性ガス含有排ガスの処理方法に関する。
【０００９】
湿式処理は、たとえば上記排ガスを上記充填塔の下部から導入し、水を上記充填塔の上部からシャワー状に導入することによって実現される。
【００１０】
本発明の方法においては、塩素ガス、臭素ガス等の酸化性ガスは充填塔内に充填された水に難溶性の亜硫酸塩と反応し、ハロゲン化水素に変換される。生成したハロゲン化水素は水に容易に吸収されアルカリで中和処理できる。
【００１１】
本発明で用いられる水に難溶性の亜硫酸塩としてはカルシウム、マグネシウム、バリウムの亜硫酸塩が好ましく用いられる。水に難溶性の亜硫酸塩は、充填塔に充填して使用さ

れるため、粒径が１～５０㎜、好ましくは１～１０㎜の粒状品が用いられる。充填塔には磁製ラシヒリング等を混合充填して用いることもできる。

【００１２】

本発明の方法によって効果的に処理が可能な酸化性ガスとしては、塩素ガス、臭素ガス、フッ素ガスまたは三フッ化塩素ガス等が挙げられる。本発明において処理可能な酸化性ガスの濃度は特に限定されないが、通常１ｐｐｍ～５体積％の範囲で処理することができる。

【００１３】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の酸化性ガス含有排ガスの処理方法の一実施形態を、図１に示した処理装置の模式図を参照しつつ説明する。なお、本実施形態では、酸化性ガスとしての塩素ガスを含む排ガスを、難溶性亜硫酸塩としての亜硫酸カルシウムによって処理する場合について説明する。

【００１４】

塩素ガスを含む排ガス１は、亜硫酸カルシウム５０を充填した充填塔５の下部から上方に向けて導入され、水は充填塔５の上部からポンプ３によりシャワー水６として導入される。この結果、排ガス中の塩素が、シャワー水６により表面が濡れて活性化した亜硫酸カルシウムと次式（１）に従って反応し、塩素は塩化水素に還元され、亜硫酸カルシウムは硫酸カルシウムに酸化される。一方、塩素が除去された排ガスは、矢印２に示した如く系外に排出される。

【００１５】

【化１】

$$CaSO_3 + Cl_2 + H_2O \rightarrow CaSO_4 + 2HCl \quad (1)$$

亜硫酸カルシウムの表面に生成した硫酸カルシウムは、連続的に供給されるシャワー水６により洗浄・除去され、亜硫酸カルシウムにおいては新たな濡れ表面が逐次露出する。このため、充填塔５内においては、連続的にシャワー水６を供給することにより、継続して塩素ガスの処理が行える。

【００１６】

また、生成した塩化水素や硫酸カルシウムは、充填塔５の下方からシャワー水により洗浄・除去されるが、これらの生成物を含んだ排水４は処理ガス（排ガス）の同伴を防ぐための液シール７をくぐって排出される。塩化水素は引き続きアルカリにより中和される。

【００１７】

なお、上記した例では、酸化性ガスとしての塩素ガスを処理する場合について説明したが、酸化性ガスとしての臭素ガス、フッ素ガス、または三フッ化塩素ガスを、亜硫酸カルシウムで処理する場合の反応式は、下記式（２）～（４）に示す通りである。

【００１８】

【化２】

$$CaSO_3 + Br_2 + H_2O \rightarrow CaSO_4 + 2H\underline{Br} \quad (2)$$

$$CaSO_3 + F_2 + H_2O \rightarrow CaSO_4 + 2H\underline{F} \quad (3)$$

$$CaSO_3 + ClF_3 + 2H_2O \rightarrow 2CaSO_4 + 3HF + HCl \quad (4)$$

このように、亜硫酸カルシウムと他の酸化性ガスにおいても、硫酸カルシウムとハロゲン化水素が生成し、また酸化性ガスを他の亜硫酸塩によって処理する場合においても、硫酸塩とハロゲン化水素が生成する。したがって、臭素ガス、フッ素ガスあるいは三フッ化塩素ガスなどの酸化性ガスも良好に処理することができ、また亜硫酸カルシウム以外の亜

硫酸塩を用いても塩素ガスなどの酸化性ガスを良好に処理することができる。

【００１９】

ところで、半導体製造時のエッチング工程等において発生する排ガスは、塩素、三塩化ホウ素、四塩化ケイ素や四フッ化ケイ素、フッ化カルボニル等の有害ガスの他、塩化アルミニウムや塩化タングステン等の固形物が一般的に含まれている。

【００２０】

これら水溶性のガスや固形物を除去するため、図２に示すような特公平５－８０２４３号公報や特開平７－２１３８６２号公報に提案した回転式微細気泡発生装置（ロータリーアトマイザー）を用いたガス処理槽で排ガスの前処理をすることにより、より応用範囲の広い排ガス処理が可能となる。

【００２１】

図２に示したように、上記したガス処理槽８内には、水に難溶性のアルカリ化合物を含む吸収液８０が保持されており、さらに回転式微細気泡発生装置９が備えられている。この回転式微細気泡発生装置９は、モータＭなどからの駆動力によって回転するカップ状の回転子９０と、この回転子９０内に通じるガス導入管１０とを有しており、ガス導入管１０を介して導入された排ガス１が回転子９０に供給され、この排ガス１が回転子９０の回転によって微細気泡となって吸収液８０内に分散されるようになされている。回転子９０の外面には複数の突起（インペラ）９１が取り付けられており、これらの突起９１によって回転子９０の回転による吸収液８０の攪拌状態が均一化され、気泡（排ガス）やアルカリ化合物などの分散状態も均一化されている。そして、吸収液８０内に分散された排ガスは、吸収液８０と気液接触し、固体アルカリ化合物と気固接触して前処理される。

【００２２】

ガス処理槽８には、ポンプ３０を介して吸収液８０が供給されるため、前処理によって生成した硫酸塩およびハロゲン化水素は、これらを含んだ排液として、ガス処理槽８からオーバーフローして排出される。そして、未処理の酸化性ガスを含む排ガスは、先に説明した充填塔５に供給されて還元される。

【００２３】

なお、回転式微細気泡発生装置９としては、図２を参照して説明した構成に限定されず、たとえば回転子９０に多数の孔を穿ったもの、回転子９０が有底柱とう体のものなどのように種々の構成のものを採用することができる。

【００２４】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明する。

【００２５】

（実施例１）

容積が５ｄｍ^{3}のガス処理槽に、粒径が２～３㎜の粒状亜硫酸カルシウム３０００ｇ（３．６ｄｍ^3）を充填して充填塔を作成した。この充填塔に１体積％の塩素ガスを含有する窒素ガスを５０ｄｍ^3／ｍｉｎの流量で導入し、シャワー水を２ｄｍ^3／ｍｉｎで流して塩素処理を行った。ガス処理槽より排出される処理ガスを、２つのガス検知管（ガステック（株）社製：型式「８Ｌａ」および「１４Ｌ」）にそれぞれ導入し、それらの変色具合を光学的手法によって分析した。ところで、ガス検知管は、導入したガス中に、対象ガス（型式「８Ｌａ」では塩素ガス、型式「１４Ｌ」では塩化水素ガス）があると薬剤が変色するようになされており、その変色具合を光学的手法などによって分析することにより対象ガスの濃度を測定できる。本実施例では塩素ガス濃度は０．１ｐｐｍ以下、塩化水素ガス濃度は１ｐｐｍ以下であった。

【００２６】

（実施例２～５）

実施例１において、処理ガス（酸化性ガス）の組成を表１に示したようにそれぞれ変更して各種の排ガスの処理を行った。それ以外の窒素ガスの流量やシャワー水量等の条件は実施例１と同様にした。三フッ化塩素ガスはテープ式ガス検知器（理研計器（株）社製：商

品名「ＦＰ－２５０Ａ」）を用い、それ以外のガスはガス検知管（ガステック（株）社製：型式「８Ｌａ」、「１４Ｌ」、「１５Ｌ」および「１７」）を用い分析した。その結果を表１に示した。なお、テープ式ガス検知器は、対象ガス（三フッ化塩素ガス）に触れると発色する薬剤が塗布されたテープであり、その発色具合を光学的手法によって分析することによって三フッ化塩素ガス濃度が測定できる。

【００２７】

（実施例６および７）

実施例１において、充填剤の亜硫酸カルシウムに代えて、粒状に成型した亜硫酸マグネシウム（粒径１～４㎜）または亜硫酸バリウム（粒径１～４㎜）を用い、それ以外は実施例１と同様にして０．５体積％の塩素含有ガスを処理した。その結果を表２に示した。

【００２８】

（比較例１）

実施例１において、充填剤の亜硫酸カルシウムに代えて、粒状の炭酸カルシウム（粒径２～３㎜）を用いた以外は実施例１と同様にして１．０体積％の塩素含有ガスを処理した。その結果を表２に示した。

【００２９】

（比較例２）

実施例６において、充填剤の亜硫酸マグネシウムに代えて、粒状の炭酸マグネシウム（粒径２～３㎜）を用いた以外は実施例６と同様にして０．５体積％の塩素含有ガスを処理した。その結果を表２に示した。

【００３０】

【表１】

	処理ガス調整濃度［体積％］					処理ガス分析値［ppm］					
	Cl_2	Br_2	ClF_3	HCl	HBr	Cl_2	Br_2	ClF_3	HCl	HBr	HF
実施例１	1.0	—	—	—	—	<0.1	—	—	< 1	—	—
実施例２	1.0	—	—	0.5	—	<0.1	—	—	< 1	—	—
実施例３	1.0	—	—	—	0.5	<0.1	—	—	< 1	< 1	—
実施例４	—	1.0	—	—	—	—	<0.1	—	—	< 1	—
実施例５	—	—	0.3	—	—	<0.1	—	<0.1	< 1	—	< 1

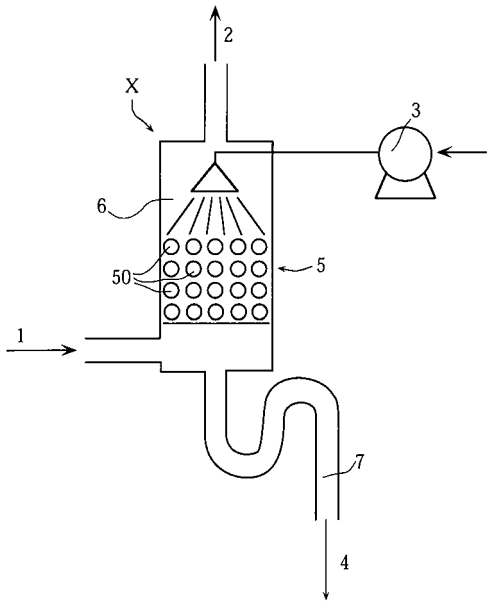
【００３１】

【表２】

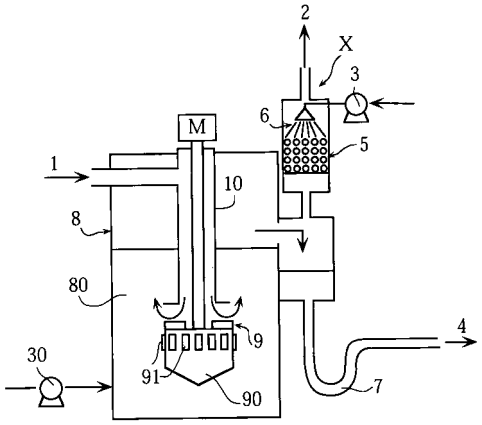
	使用充填剤		塩素ガス濃度［体積％］	処理ガス分析値[ppm]	
	種類	粒径[mm]		Cl_2	HCl
実施例１	$CaSO_3$	２～３	１．０	<0.1	＜１
実施例６	$MgSO_3$	１～４	０．５	<0.1	＜１
実施例７	$BaSO_3$	１～４	０．５	<0.1	＜１
比較例１	$CaCO_3$	２～３	１．０	750	＜１
比較例２	$MgCO_3$	２～３	０．５	150	＜１

【００３２】
表１から明らかなように、充填剤（亜硫酸塩）として亜硫酸カルシウムを用いた場合には、処理ガス（酸化性ガス）が塩素ガス、臭素ガス、三フッ化塩素ガス、あるいは塩化水素ガスであっても、また塩素ガスと塩化水素ガスや臭化水素ガスとの混合ガスであっても、効率良く処理されていることが分かる。
【００３３】
また、表２から明らかなように、充填剤として亜硫酸カルシウム、亜硫酸マグネシウム、あるいは亜硫酸バリウムといった水に難溶性の亜硫酸塩を用いた場合には、塩素ガスが良好に処理されており、一方、水に難溶性の炭酸塩を用いた場合には、塩素ガスの処理効率が悪いのが分かる。
【００３４】
【発明の効果】
以上に説明したように、本発明の酸化性ガス含有排ガスの処理方法では、ナトリウムイオン等のアルカリ金属イオンを含む化合物を用いることなく、排ガス中の塩素ガスあるいは臭素ガスなどといった酸化性ガスを効率良く除去できる。また、多量の水などに亜硫酸塩を溶かすなどする必要がないことから、経済性に優れたコンパクトな装置を構築することができる。
【図面の簡単な説明】
【図１】本発明の排ガス処理方法を実現するための装置の一例を表す模式図である。
【図２】本発明の排ガス処理方法の他の使用態様の一例を表す模式図である。
【符号の説明】
Ｘ　処理装置
１　排ガス
５　充填塔
８　処理槽
９　回転式微細気泡発生装置
５０　亜硫酸カルシウム

【図１】



【図２】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開平０７－２１３８６２（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－２８０８１５（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
B01D 53/34-53/96
B01J 20/00-20/34