

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2012年2月2日(02.02.2012)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2012/014497 A1

- (51) 国際特許分類:  
B01D 53/46 (2006.01) H01L 21/205 (2006.01)  
C01B 33/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/004329
- (22) 国際出願日: 2011年7月29日(29.07.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2010-171980 2010年7月30日(30.07.2010) JP  
特願 2011-078522 2011年3月31日(31.03.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): J  
X日鉱日石エネルギー株式会社(JX NIPPON OIL  
& ENERGY CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008162 東  
京都千代田区大手町二丁目6番3号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大内 太  
(OHUCHI, Tai) [JP/JP]; 〒1008162 東京都千代田区  
大手町二丁目6番3号 J X日鉱日石エネル  
ギー株式会社内 Tokyo (JP). 岡部 隆志(OKABE,  
Takashi) [JP/JP]; 〒1008162 東京都千代田区大手  
町二丁目6番3号 J X日鉱日石エネルギー株

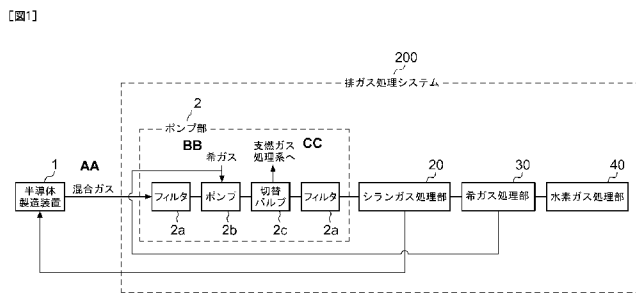
式会社内 Tokyo (JP). 朝野 剛(ASANO, Tsuyoshi)  
[JP/JP]; 〒1008162 東京都千代田区大手町二丁目  
6番3号 J X日鉱日石エネルギー株式会社内  
Tokyo (JP).

- (74) 代理人: 森下 賢樹(MORISHITA, Sakaki); 〒  
1500021 東京都渋谷区恵比寿西2-1-1-2  
Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保  
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,  
BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO,  
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,  
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS,  
JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,  
LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW,  
MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH,  
PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST,  
SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,  
VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保  
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,  
MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア  
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ  
(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,  
GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,

[続葉有]

(54) Title: EXHAUST GAS PROCESSING SYSTEM

(54) 発明の名称: 排ガス処理システム



- 1 Semiconductor Production Device
- 2 Pump Unit
- 2a Filter
- 2b Pump
- 2c Switch Valve
- 20 Silane Gas Processing Unit
- 30 Noble Gas Processing Unit
- 40 Hydrogen Gas Processing Unit
- 200 Exhaust Gas Processing System
- AA Mixed Gas
- BB Noble Gas
- CC To Combustion Assisting Gas Processing System

(57) Abstract: In the present disclosures, a mixed gas containing monosilane is discharged from a semiconductor production device (1). A pump unit (2) sucks the mixed gas discharged from the semiconductor production device (1), and sends the mixed gas to a later-stage silane gas processing unit (20). Argon gas is used as a purging gas in the pump unit (2). The silane gas processing unit (20) process the mixed gas that contains at least monosilane and argon and that is discharged from the semiconductor production device (1) through the pump unit (2), and isolates, recovers, and recycles the monosilane. A noble gas processing unit (30) isolates, recovers, and recycles the argon from the mixed gas. The argon recovered by the noble gas processing unit (30) is used as the purging gas of the pump unit (2).

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2012/014497 A1

NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI 添付公開書類:  
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))  
NE, SN, TD, TG).

---

半導体製造装置 1 からモノシランを含む混合ガスが排出される。ポンプ部 2 は、半導体製造装置 1 から排出された混合ガスを吸引し、後段のシランガス処理部 20 に送出する。ポンプ部 2 においてパージ用ガスとしてアルゴンガスが使用される。シランガス処理部 20 は、半導体製造装置 1 からポンプ部 2 を通して排出される少なくともモノシランとアルゴンを含む混合ガスを処理し、モノシランを分離回収しリサイクルする。希ガス処理部 30 は、混合ガスからアルゴンを分離回収しリサイクルする。希ガス処理部 30 で回収されたアルゴンは、ポンプ部 2 のパージガスとして使用される。

## 明 細 書

**発明の名称**：排ガス処理システム

### 技術分野

[0001] 本発明は、半導体製造装置から排出されるモノシランを含む混合ガスから、モノシランを分離回収しリサイクルするシステムに関する。

### 背景技術

[0002] 半導体製造装置、特に、プラズマCVD装置から排出される排ガスには、未使用のモノシランが含まれる。このモノシランを分離回収してリサイクルすることは、モノシランの利用効率を高め、ガスの用役費を軽減できると期待される。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0003] 特許文献1：特表2010-504436号公報  
特許文献2：国際公開第08/154293号パンフレット  
特許文献3：特許公開平7-267625号公報

#### 非特許文献

[0004] 非特許文献1：JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 105, 074509 (2009)  
非特許文献2：JOURNAL OF NON-CRYSTALLINE SOLIDS 354 (2008) 2268-2271

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0005] 上記の目的に鑑みて、半導体製造装置から排出されるモノシランをリサイクルする手法も報告されているが、排ガス中の微粒子を後段のフィルタでトラップし、フィルタを通過したモノシランを含むガスをチャンバーへ循環するという方法であり、モノシランガスの純度は決して高くないため、作製する半導体には不純物が含まれると考えられる（特許文献1、特許文献2参照）

)。

[0006] また、従来の太陽電池製造装置としてのプラズマCVD装置から排出される排ガスには、プラズマCVD装置の後段に設置したドライポンプのパージ窒素が混入している。窒素を含むモノシランガスを太陽電池製造装置に循環して再利用すると、製造した太陽電池に窒素が混入し、性能の低下することが報告されている（非特許文献1、非特許文献2参照）。

[0007] これらに鑑みて、窒素とモノシランを分離する試みもなされているが、精留塔のような大掛かりな設備が必要で、回収コストが高くなるという問題があった（特許文献3参照）。

[0008] 本発明はこうした課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、半導体製造装置から排出される排ガス中に含まれるモノシランを効率よく分離回収し、再利用しつつ、半導体製造装置への不純物の混入を抑制することができる排ガス処理システムおよび技術の提供にある。

### 課題を解決するための手段

[0009] 上記課題を解決するために、本発明のある態様の排ガス処理システムは、半導体製造装置から排出される少なくとも水素およびモノシランを含む混合ガスからモノシランを回収する排ガス処理システムであって、半導体製造装置から排出された混合ガスを排気するポンプ部と、前記混合ガスからモノシランを分離・回収し、半導体装置にリサイクルするシランガス処理部と、を備え、前記ポンプ部に導入するパージガスとしてアルゴンを用いることを特徴とする。

### 発明の効果

[0010] この態様によると、半導体製造装置から排出されるモノシランを分離回収し、半導体製造装置に循環し、再利用することにより、モノシランの利用効率を高め、運転コストを低減することができる。

[0011] また、ポンプ部のパージガスとしてアルゴンを使用することにより、回収したモノシラン中の不純物濃度を低減でき、さらに使用したアルゴンを分離回収し、ポンプ部に循環し再利用することで、パージガスの利用効率を高め

、運転コストを低減することができる。

[0012] さらに、太陽電池製造ラインとして、ドーパントガスを添加しない、*i* ( *i n t r i n s i c* ) 層のみを作製する際に排出されるガスだけを回収・処理するようにシステムを構成することで、効率よく目的のガスを分離回収することができる。

### 図面の簡単な説明

[0013] [図1]実施の形態1に係る排ガス処理システムの概略の一例を示す系統図である。

[図2]シランガス処理部の具体的な構成を示す概略図である。

[図3]希ガス処理部の具体的な構成を示す概略図である。

[図4]実施の形態1に係る排ガス処理システムの構成をより詳細に示した系統図である。

[図5]シランガス精製部の具体的な構成を示す概略図である。

[図6]第一および第二精製部の具体的な構成を示す概略図である。

[図7]実施例に係る排ガス処理システムの構成を示す概略図である。

[図8]実施例に係る排ガス処理システム中のシランガス処理部として吸着分離を使用する場合の具体的な構成を示す概略図である。

[図9]実施例に係る排ガス処理システム中のシランガス処理部として膜分離を使用する場合の具体的な構成を示す概略図である。

[図10]実施例に係る排ガス処理システム中のシランガス処理部として深冷分離を使用する場合の具体的な構成を示す概略図である。

[図11]実施例に係る排ガス処理システム中のシラン精製部の具体的な構成を示す概略図である。

[図12]実施の形態2に係る排ガス処理システムの概略の一例を示す系統図である。

[図13]シランガス処理部の具体的な構成を示す概略図である。

[図14]ウェットスクラバー部の具体的な構成を示す概略図である。

[図15]実施例に係る排ガス処理システムの構成を示す概略図である。

[図16]実施例に係る排ガス処理システム中のシランガス処理部の具体的な構成を示す概略図である。

[図17]実施例に係る排ガス処理システム中のシランガス精製部の具体的な構成を示す概略図である。

[図18]実施の形態3に係る排ガス処理システムの概略の一例を示す系統図である。

[図19]ガス圧縮部の具体的な構成を示す概略図である。

[図20]シランガス処理部の具体的な構成を示す概略図である。

[図21]実施例に係る排ガス処理システムの構成を示す系統図である。

[図22]実施例に係る排ガス処理システム中のガス圧縮部の構成をより詳細に示した系統図である。

[図23]実施例に係る排ガス処理システム中のシランガス処理部の構成をより詳細に示した系統図である。

[図24]実施例に係る排ガス処理システム中のシランガス精製部の構成をより詳細に示した系統図である。

[図25]実施の形態4に係る排ガス処理システムの概略の一例を示す系統図である。

[図26]希ガス/シラン分離部の具体的な構成を示す概略図である。

[図27]実施の形態に係る排ガス処理システムの構成をより詳細に示した系統図である。

[図28]実施例に係る排ガス処理システムの構成を示す概略図である。

[図29]実施例に係る排ガス処理システム中のガス圧縮部の具体的な構成を示す概略図である。

[図30]実施例に係る排ガス処理システム中のシランガス処理部として吸着分離を使用する場合の具体的な構成を示す概略図である。

[図31]実施例に係る排ガス処理システム中のシランガス精製部の具体的な構成を示す概略図である。

[図32]実施例に係る排ガス処理システム中の希ガス/シラン分離部の具体的な

構成を示す概略図である。

### 発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明の実施の形態を図面を参照して説明する。なお、すべての図面において、同様な構成要素には同様の符号を付し、適宜説明を省略する。

[0015] (実施の形態1)

図1は、実施の形態1に係る排ガス処理システムの概略の一例を示す系統図である。本実施の形態に係る排ガス処理システム200は、図1に示すように、半導体製造装置1からポンプ部2を通して排出される少なくともモノシランと水素およびアルゴンを含む混合ガスを処理し、モノシランを分離回収し再利用するシランガス処理部20と、シランガス処理部20から排出される混合ガスからアルゴンを分離回収し再利用する希ガス処理部30と、を備える。

[0016] 半導体製造装置1としては、特に限定されないが、太陽電池に用いられる薄膜シリコンを成膜するためのプラズマCVD装置などが挙げられる。

[0017] 半導体製造装置1から排出される混合ガスの組成は、特に限定されないが、例えば、モノシラン、水素および微量不純物を含む。微量不純物として、ジシラン、トリシランなどのSiを複数含む高次シラン、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{PH}_3$ 、 $\text{B}_2\text{H}_6$ 。(それぞれ0.0001~1%)などが挙げられる。本実施の形態の排ガス処理システムには、半導体製造装置1として、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{PH}_3$ や $\text{B}_2\text{H}_6$ などの各種ドーパントガスを導入しない系列のみを接続することが望ましい。

[0018] ポンプ部2は、半導体製造装置1から排出された混合ガスを吸引し、後段のシランガス処理部20に送出する。使用されるポンプの種類としては特に限定されないが、半導体製造装置にはドライポンプが一般的に使用されることが多い。ドライポンプには、気密性保持や不要な堆積物の防止、ポンプ内部の腐食防止、排気能力の向上などの目的でパージガスを導入する必要がある。本実施の形態において使用するパージガスとしては、モノシランと反応しないこと、プロセスガスに混入してもドーパントとして作用しないこと、ポンプを正常に稼動し得るだけのガス密度を有することの3つを満たせば特

に制限されないが、このような性質を有するパージガスとしては、ヘリウム以外の希ガス（ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノンなど）が挙げられる。中でも経済性を考慮するとアルゴンが最も好ましい。また、パージガスの導入量は、特に限定されないが、ポンプ1台につき10～50NL/min程度が一般的である。

[0019] また、ポンプ2bの前段または／および後段にフィルタ2aを設けることもできる。特に、排気ガスに高次シラン等の微粒子が比較的多く存在している場合は、フィルタ2aを設けることが好ましい。フィルタ2aは、混合ガス中に含まれる高次シラン等の微粒子を選択的に除去する微粒子捕捉フィルタである。使用するフィルタとしては特に限定されないが、渦巻式などのフィルタが使用できる。

[0020] さらに、半導体製造装置1では成膜によるチャンバー内の堆積物を除去するためにケミカルクリーニングが行われることがある。ケミカルクリーニングでは、チャンバーに堆積したシリコン薄膜を除去するために、 $\text{NF}_3$ や $\text{F}_2$ などのガスの導入下でプラズマ処理することが一般的である。しかしながら、これらのガスは支燃性であるため、水素やモノシランのような可燃性ガスとの接触は避けなければならない。ポンプ2bの後に切替バルブ2cを設置することが好ましい。これにより、ケミカルクリーニングの排ガスが出てくる際には、支燃性ガス処理系に切替えることで、そのような排ガスがシラン系ガスの処理ラインに混入することが防止される。なお、この切替バルブ2cはポンプ自体にその機構が内蔵されていてもよい。また、支燃性ガスを大気に放出する際は、窒素などの不活性ガスで希釈することが望ましい。

[0021] シランガス処理部20は、混合ガスを通過させ、混合ガスに含まれているモノシランとそれ以外の主成分混合ガス（例えば水素、アルゴンなど、水素およびパージガスを多く含む水素・希ガスリッチガスともいう）とに分離する。この分離方法としては、モノシランとそれ以外の主成分混合ガスとに分離することができれば、特に限定されないが、吸着材を用いた吸着分離や膜分離モジュールを用いた膜分離、混合ガスを低温に冷却して液化させ凝縮す

る際の温度の違いを利用して蒸留あるいは部分凝縮によって分離する深冷分離などが挙げられる。

[0022] 図2は、シランガス処理部20として吸着分離を用いた場合の具体的な構成を示す概略図である。図2に示すように、シランガス処理部20は、加熱部21、吸着塔22a~22c、吸着切替用バルブ23a~23c、キャリアガス導入切替用バルブ24a~24c、吸脱着切替用三方弁25a~25c、ガス分析部26、および真空ポンプ27を有する。

[0023] 加熱部21に供給されるキャリアガスとして、水素、アルゴン、ヘリウムなどの不活性ガスが挙げられる。キャリアガスは40~200℃に加熱され、各吸着塔22a~22cに供給される。

[0024] 本実施の形態に係る吸着塔22a~22cは、水素、窒素、アルゴンなどと比較して、モノシランをより効率的に吸着することができる吸着材が充填されている。このような吸着材としては、前記目的に合致すれば特に限定されないが、活性炭、シリカゲル、アルミナゲル、および、3A、4A、5A、13X等のゼオライトなどが例示される。吸着塔22a~22cの外側は、例えば電気炉のような温度を一定に保つことができる構造を有してもよい。吸着塔22a~22cの内部に挿入された温度検出器（図示せず）の検出結果に基づいて温度を調整することができ、また、温度検出器を複数挿入することで、吸着帯を把握し、吸着挙動を把握することもできる。また、吸着塔22a~22cは、その内部圧力を複数の圧力センサ（図示せず）により測定することで、吸着塔22a~22cの差圧をモニタし、吸着材の粉化の状況を把握することもできる。

[0025] 次に、吸着材を用いたモノシランの分離方法について具体的に説明する。はじめに、加熱部21で40~200℃程度まで加熱された水素などのキャリアガスを吸着材が充填された各吸着塔22a~22cに導入する。そして、真空ポンプ27により-0.1MPaG~-0.09MPaGまで排気し、1時間~100時間程度その状態を保持した後、吸着塔22a~22cの温度を所定の温度に冷却する（吸着材前処理）。その後、吸着塔22a~2

2cに温度0~100℃、圧力-0.01MPaG~1.0MPaGの混合ガスを導入すると、混合ガスに含まれているモノシランは内部に充填された吸着材に吸着されるため、導入初期は吸着塔22a~22cからモノシラン濃度1.0%以下のガスが排気される。また、エネルギー効率の観点から、温度は30~40℃、圧力は-0.01MPaG~2.0MPaGの混合ガスを導入することが好ましい。

[0026] この際、吸着塔22a~22cの排気経路が希ガス処理部30と連通するように吸脱着切替用三方弁25a~25cが制御される。ガス分析部26にて、フーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR)やオンラインのガスクロマトグラフィー(GC)により、吸着材から排出された混合ガスの組成分析を行ない、モノシランが所定濃度検出された時点で、吸脱着切替用三方弁25a~25cにより吸着塔22a~22cと希ガス処理部30との経路が遮断される。

[0027] このとき、吸着材にはモノシランが吸着されている。そこで、本実施の形態に係るシランガス処理部20は、例えば、TSA(Temperature Swing Adsorption)プロセスにより吸着されているモノシランを脱離させる。具体的には、吸着塔22a~22cを電気炉により40~120℃程度まで加熱することで吸着材からモノシランが脱離するため、吸着塔22a~22cから排気されるガスは実質的にモノシランを高濃度に含む。そこで、吸着塔22a~22cの排気経路が半導体製造装置1と連通し循環するように吸脱着切替用三方弁25a~25cが制御される。また、PSA(Pressure Swing Adsorption)プロセスにより吸着されているモノシランを脱離させることもできる。具体的には、吸着塔22a~22cを真空ポンプ27により-0.1MPaG~-0.05MPaGまで減圧することで吸着材からモノシランが脱離するため、吸着塔22a~22cから排気されるガスは実質的にモノシランを高濃度に含む。そこで、吸着塔22a~22cの排気経路が半導体製造装置1と連通し循環するように吸脱着切替用三方弁25a~25cが制御される。

[0028] このように、シランガス処理部20は、TSAの場合、混合ガスの導入および吸着塔の加熱のタイミングを制御することで、PSAの場合は、混合ガスの導入および吸着塔内の減圧のタイミングを制御することで、モノシランガスのみを分離して高濃度で半導体製造装置1へ送り循環することができる。また、吸着切替用バルブ23a~23c、24a~24cにより、混合ガスもしくはキャリアガスを導入する吸着塔を順次切替えることで、混合ガス中のモノシランの吸着および脱離を途切れることなく連続的に行うことができる。すなわち、吸着切替用バルブ23aを開放し、その他のバルブを閉じ、吸脱着切替用三方弁25aを希ガス処理部30に切替えれば、吸着塔22aのみに混合ガスが流通され、混合ガス中のモノシランが吸着され、希ガス処理部30にモノシラン濃度を低減したガスを得ることができる。所定時間吸着させた後、吸着切替用バルブ23bを開放し、その他のバルブを閉じ、吸脱着切替用三方弁25bを希ガス処理部30側に切替えれば、吸着塔22bに混合ガスが流通され、混合ガス中のモノシランが吸着され、継続して希ガス処理部30側にモノシラン濃度を低減したガスを得ることができる。それと並行して、吸脱着切替用三方弁25aを半導体製造装置1側に切替え、上述したPSAもしくはTSAにより吸着塔22aに吸着したモノシランを脱着させることで、半導体製造装置1側にモノシランを高濃度に含むガスを循環することができる。これらの操作を各吸着塔ごとに交互に繰り返すことで、途切れることなく、希ガス処理部30側、半導体製造装置1側に所定のガスを供給することができる。

[0029] 希ガス処理部30は、シランガス処理部20でモノシランと分離された水素およびアルゴンが主成分の混合ガスを通過させ、水素とアルゴンとに分離することができる。特に限定されないが、吸着材を用いた吸着分離や膜分離モジュールを用いた膜分離、混合ガスを低温に冷却して液化させ凝縮する際の温度の違いを利用して蒸留あるいは部分凝縮によって分離する深冷分離などが挙げられる。

[0030] 図3は、希ガス処理部30として膜分離を用いた場合の具体的な構成を示

す概略図である。図3に示すように、希ガス処理部30は、膜分離装置32と透過側圧力制御部33aおよび／または非透過側圧力制御部33bを備える。膜分離装置32は、水素を選択的に透過させる膜であれば特に限定されないが、各種半透膜などが挙げられる。半透膜としては、例えば、水素を選択的に透過させる緻密層と、緻密層を支持する多孔質性の基材とを含む。半透膜の形状としては、平膜、スパイラル膜、中空糸膜が挙げられるが、このうち、中空糸膜がより好ましい。

[0031] 緻密層に用いられる材料としては、ポリイミド、ポリシロキサン、ポリシラザン、アクリロニトリル、ポリエステル、セルロースポリマー、ポリスルホン、ポリアルキレングリコール、ポリエチレン、ポリブタジエン、ポリスチレン、ポリビニルハライド、ポリビニリデンハライド、ポリカーボネートおよびこのうちのいずれかの繰り返し単位を有するブロックコポリマーが挙げられる。

[0032] 基材に用いられる材料としては、ガラス、セラミック、焼結金属などの無機材料、および多孔質性の有機材料が挙げられる。多孔質性の有機材料としては、ポリエーテル、ポリアクリロニトリル、ポリエーテル、ポリ（アリーレンオキシド）、ポリエーテルケトン、ポリスルフィド、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリビニルなどが挙げられる。

[0033] 膜分離装置32に供給される混合ガスの流量、圧力、温度、混合ガス中のアルゴン濃度、および膜分離装置32の非透過側圧力、透過側圧力は特に限定されないが、例えば、流量としては、膜分離装置の容量1Lに対して、5NL/min~500NL/min、好ましくは、10NL/min~1000NL/minが望ましく、圧力としては、-90kPaG~1.0MPaGが望ましく、温度としては、-20℃~100℃程度が望ましく、混合ガス中のアルゴン濃度としては、50vol%以下が望ましく、膜分離装置32の非透過側圧力としては、-90kPaG~1.0MPaG、透過側圧力としては、-100kPaG~0.9MPaGが望ましい。

[0034] ここで、膜分離装置の容量とは、膜分離装置内の分離膜が十分に充填さ

れた部分の容積のことを示す。

[0035] また、上述した膜分離装置 3 2 に供給される混合ガスの温度として室温以外で運転する場合には、図 3 に示すような温度制御部 3 1 を設ける必要がある。

[0036] 温度制御部 3 1 は、混合ガスを冷却または加熱する機能があれば、特に限定されないが、電熱ヒーターや各種熱交換器、などが挙げられる。温度制御部 3 1 で冷却または加熱された混合ガスは膜分離装置 3 2 に供給される。

[0037] 膜分離装置 3 2 で分離された水素ガスは、水素ガス処理部 4 0 へ、高濃度のアルゴンはポンプ 2 b にそれぞれ送られる。水素ガス処理部 4 0 では、単に回収した水素を燃焼処理や燃料として利用したり、窒素や空気などで、爆発限界以下に希釈した後、外部に放出されるように構成してもよい。また、この希釈の際は、水素濃度を爆発下限界以下（4 v o l %以下）まで希釈する方が安全上好ましい。希釈の方法としては、膜分離方式や P S A 方式による窒素製造装置を用いて窒素により行うことが経済的に安価で望ましい。希釈されたガスは、ブローアにより外部に放出される構成にしてもよい。また、水素ガス精製部を設置し、水素を精製して再利用できるように構成してもよい。精製した水素を燃料電池の原料としてもよい。水素をどのように処理するかは透過側に設けたガス分析部 3 4 a で回収水素の純度測定を行った結果から判断することもできる。

[0038] また、膜分離装置 3 2 で分離された高濃度のアルゴンは、ポンプ 2 b に循環され再利用することができる。その際、非透過側に設けたガス分析部 3 4 b で回収アルゴンの純度測定を行った結果から循環の可否を判断することもできる。また、ポンプ 2 b に循環される高濃度アルゴンガスの純度によっては、ポンプのパージガスにのみ循環する機構を備えてもよい。具体的には水素を 4 . 0 v o l . %以上含む高濃度アルゴンガスを循環する場合は、ポンプ 2 b のパージガスとしてのみ循環することが望ましい。その場合、ポンプ 2 b に供給されるシール用アルゴンガスはボンベからのフレッシュなアルゴンを提供することが望ましい。ポンプ 2 b のパージガスとしてのみ高濃度ア

ルゴンガスを循環する場合は、膜分離装置 3 2 の運転条件を選ぶことにより、更に高効率にアルゴンガスを回収することができる機構を備えてもよい。ポンプ 2 b に供給されるパージガス（ポンプ供給ガス）の量を変動なく供給できるように、循環されたアルゴンの量に対して、ポンプからの供給希ガス量を制御する機構が備わっていてもよい。また、後述するように、ポンプへの循環ラインの途中に蓄圧部 9 a を設け、ポンプへの供給圧力を一定に保つこともできる。

[0039] 本実施の形態に係る排ガス処理システムでは、図 4 および図 5 に示すような各種付帯設備を追加することもできる。

[0040] 図 4 に示す排ガス処理システムは、複数台の半導体製造装置からの排ガスを処理できるシステムである。

[0041] ガス圧縮部 3 としては、特に限定されないが、ダイヤフラム式圧縮機、遠心圧縮機、軸流圧縮機、レシプロ圧縮機、ツインスクリュー圧縮機、シングルスクリュー圧縮機、スクロール圧縮機、ロータリー圧縮機等があげられるが、中でもダイヤフラム式圧縮機がより好ましい。

[0042] ガス圧縮部 3 の運転条件としては、特に限定されないが、圧縮後の混合ガスの温度がモノシランの分解温度である 200℃以下となるように運転することが好ましい。つまり、ポンプ部 2 から排出された混合ガスを常圧から圧縮すると考えると、圧縮比 4.4 以下で圧縮機を運転することが望ましい。また、 $B_2H_6$  などの熱的に不安定な不純物が混合ガス中に存在する場合は、これらの不純物を分解する目的で、圧縮後の混合ガスの温度を 100℃以上にすることが好ましい。つまり、ポンプ部 2 から排出された混合ガスを常圧から圧縮すると考えると、圧縮比 2.0 以上で圧縮機を運転することが望ましい。

[0043] ガス圧縮部 3 に使用される圧縮機の構成に関しては、特に限定されないが、圧縮機に供給される混合ガスの流量が変動した場合でも圧縮機を安定して運転するために、インバーターを併設した構成、あるいは、圧縮機で一旦圧縮した混合ガスを再度圧縮機のサクシオン側に戻すスピルバック方式の構成

を有することが好ましい。

[0044] ガス収容部4は、複数の半導体製造装置1からポンプ部2を通して排出される混合ガスを十分な容量のタンク等を集めることで、各々の半導体製造装置1から排出される混合ガスの流量、圧力変動を平均化し、後段のシランガス処理部20に常に一定流量、圧力の混合ガスを流通させるためのものである。また、構造を工夫することで、混合ガスに含まれる微粒子を除去する機能を付与することも可能である。

[0045] ガス収容部4に使用されるタンクのサイズは、特に限定されないが、各々の半導体製造装置1に供給するガスの最大流量の合計値以上にすることが望ましい。

[0046] ガス収容部4に使用されるタンク内の圧力は、特に限定されないが、最大で10MPaG、好ましくは5.0MPaG、さらに好ましくは1MPaGまで蓄圧することができる。

[0047] また、装置の運転開始時には、ガス収容部4の出口バルブを閉じた状態で、ポンプのパージガスや排ガスをガス圧縮部3からガス収容部4に供給し、ガス収容部4に蓄圧することが好ましい。これにより、半導体製造装置の排ガス流量が大きく変動した際にも、後段の各種分離装置への供給流量の変動を緩和するための十分な圧力を維持することが可能になると共に、ガス収容部4に収容できるガス量を増加することができるため、ガス収容部の容積を小さくすることができる。さらには、十分な圧力を蓄圧すれば、各種分離装置における分離効率が向上し、運転上も有利になる。

[0048] 流量制御部5は、ガス収容部4に集められた混合ガスの流量、圧力を、一定に制御するためのものである。その制御方法に関して特に限定されないが、流量制御部5に供給される混合ガスの圧力変動の影響を受けないものが望ましく、例えば、マスフローコントローラーなどが挙げられる。また、圧力に関しても、ガス圧縮部3の運転条件を選択することにより、必要な圧力を確保することができる。

[0049] 昇圧部7は、シランガス処理部で分離されたモノシラン主体のガスを後述

するシランガス精製部50に導入したり、半導体製造装置1に循環するために一定圧力まで昇圧するためのものである。昇圧部7としては、前記目的が達成できれば、特に限定されないが、前述したガス圧縮部3と同等の要件を有するものが好ましい。

[0050] 図5は、シランガス精製部50の具体的な構成を示す概略図である。シランガス精製部50は、シランガス処理部20で分離されたモノシラン中に含まれる、ホスフィン、ジボラン、ジシラン等の不純物を除去し、より高純度なモノシランを回収するためのものである。

[0051] シランガス精製部50は、その内部に第一精製部60を備える構造を有する。さらに、第一精製部の後段に第二精製部70を備えてもよい。

[0052] 図6は、第一および第二精製部の具体的な構成を示す概略図である。第一精製部60および第二精製部70は、加熱部61(71)、吸着塔62a~62c(72a~72c)、吸着切替用バルブ63a~63c(73a~73c)、キャリアガス導入切替用バルブ64a~64c(74a~74c)、吸脱着切替用三方弁65a~65c(75a~75c)、および真空ポンプ66(76)を有する。

[0053] 吸着塔62a~62c(72a~72c)に使用される吸着材は、モノシランを主体とする混合ガス中のホスフィン、ジボラン、ジシラン等の不純物を選択的に吸着できれば特に限定されないが、活性炭、シリカゲル、アルミナゲル、および、3A、4A、5A、13X等のゼオライトなどが例示される。特に、マグネシウムやマンガンでイオン交換したA型ゼオライトやモルデナイト型構造を有するゼオライトを選択することが好ましい。

[0054] 吸着塔62a~62c(72a~72c)の外側は、例えば電気炉のような温度を一定に保つことができる構造を有してもよい。吸着塔62a~62c(72a~72c)の内部に挿入された温度検出器(図示せず)の検出結果に基づいて温度を調整することができ、また、温度検出器を複数挿入することで、吸着帯を把握し、吸着挙動を把握することもできる。また、吸着塔62a~62c(72a~72c)は、その内部圧力を複数の圧力センサ(

図示せず)により測定することで、吸着塔62a~62cの差圧をモニタし、吸着材の粉化の状況を把握することもできる。

[0055] 加熱部61(71)に供給されるキャリアガスの種類は、水素、アルゴンなどの不活性ガスが挙げられる。キャリアガスは40~200℃に加熱され、各吸着塔62a~62c(72a~72c)に供給される。

[0056] 第一精製部60および第二精製部70の運転は、まず加熱部61(71)で40~200℃程度まで加熱された水素などのキャリアガスを各吸着塔62a~62c(72a~72c)に導入する。次いで、真空ポンプ66(76)により-0.1MPaG~-0.09MPaGまで排気し、1時間~100時間程度その状態を保持した後、吸着塔62a~62c(72a~72c)の温度を所定の温度に冷却する(吸着材前処理)。その後、吸着塔62a~62c(72a~72c)に温度0~100℃、圧力-0.01MPaG~5.0MPaGの混合ガスを導入すると、混合ガスに含まれているホスフィン、ジボラン、ジシラン等は吸着材に吸着されるため、導入初期は吸着塔62a~62c(72a~72c)からホスフィン、ジボラン、ジシラン等のトータル濃度1000ppm以下、好ましくは100ppm以下、さらに好ましくは10ppm以下のガスが排気される。また、エネルギー効率の観点から、温度は30~40℃、-0.01MPaG~1.0MPaGの混合ガスを導入することが好ましい。

[0057] 吸着塔62a~62c(72a~72c)の排気経路は第一精製部の場合では第二精製部70と連通するように、第二精製部の場合は、ガス分析部6eと連通するように吸脱着切替用三方弁65a~65c(75a~75c)が制御される。その後、ガス分析部6eのフーリエ変換赤外分光光度計(F-TIR)やオンラインのガスクロマトグラフィー(GC)によりホスフィン、ジボラン、ジシラン等が所定濃度検出された時点で、吸脱着切替用三方弁65a~65c(75a~75c)により吸着塔62a~62c(72a~72c)と上記連通した経路が遮断される。

[0058] 第一精製部60および/または第二精製部70に吸着したホスフィン、ジボ

ラン、ジシランなどは、例えば、T S AやP S Aプロセスにより脱離させることができる。具体的には、吸着塔6 2 a~6 2 c (7 2 a~7 2 c) を電気炉により4 0~1 2 0℃程度まで加熱することで(T S Aの場合)、吸着塔6 2 a~6 2 c (7 2 a~7 2 c) を-0. 1 M P a G~-0. 0 5 M P a Gまで減圧することで(P S Aの場合)、吸着材からホスフィン、ジボラン、ジシラン等が脱離するため、吸着塔6 2 a~6 2 c (7 2 a~7 2 c) から排気されるガスは実質的にホスフィン、ジボラン、ジシラン等を高濃度に含む。このホスフィン、ジボラン、ジシラン等を高濃度に含む混合ガスは、排気経路に流通し混合ガス処理部8で適切かつ安全に処理される。

[0059] 混合ガス処理部8とは、毒性ガスであるモノシラン、ホスフィン、ジボラン、ジシラン等は無害化する装置であり、希釈ガスで所定の濃度に希釈された後、除害部に導入されることで、モノシラン、ホスフィン、ジボラン、ジシラン等の許容濃度以下に無害化されて外部に放出される機構を備える。

[0060] 流量制御部5からシランガス処理部に流通されるガスの組成や、シランガス精製部5 0および希ガス処理部3 0で分離されて排出された、高濃度モノシランガスおよび高濃度アルゴンの成分濃度を測定するためにガス分析部6 a~6 fを設置することができる。このガス分析部6 aおよび6 fでは、少なくとも、混合ガス中のモノシラン濃度およびアルゴン濃度を測定できれば、その方法は特に限定されないが、例えば、ガス流通式のサンプルセルを備えたF T-IRや、オンライン式のガスクロマトグラフ等が挙げられる。

[0061] また、ガス分析部6 cおよび6 eで測定された、アルゴン濃度およびモノシラン濃度が、所定の濃度に満たない場合は、半導体製造装置1およびポンプ部2へそれぞれ循環することなく、モノシラン除害部(図示せず)および希ガス排気部(図示せず)に送られ、安全かつ適切に処理できる機構を付帯してもよい。

[0062] 蓄圧部9 a、9 bは、希ガス処理部3 0、シランガス精製部5 0で回収されたアルゴンやモノシランをポンプ部2や半導体製造装置1に一定圧力で循環するためのものである。蓄圧部9 a、9 bとしては、前記目的が達成でき

れば特に限定されないが、蓄圧部 9 a、9 b に蓄圧する圧力としては、蓄圧部 9 a、9 b に供給されるガスの圧力よりも低く、かつ、半導体製造装置 1 の流量制御装置の作動差圧を確保できる圧力よりも高い圧力が必要である。このような圧力範囲が得られない場合には、蓄圧部 9 a、9 b への供給圧力を上げるため、蓄圧部前段に昇圧機を設けることが好ましい（図示せず）。ここで使用される昇圧機は、前述したガス圧縮部 3 と同様の要件も満たすものが好ましい。蓄圧部 9 a、9 b に蓄圧する圧力としては、前記目的が達成できれば特に限定されないが、0.05 MPa G ~ 10 MPa G、好ましくは、0.1 MPa G ~ 0.5 MPa G が望ましい。

[0063] 以下、本実施の形態を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

[0064] (実施例 1-1)

図 7 および図 8 は、実施例 1-1 に係る排ガス処理システムの構成を示した系統図である。実施例 1-1 では、図 7 中のシランガス処理部としては図 8 に示すような吸着分離方式となっている。図 7 に示すように、上述の実施の形態 1 に係る排ガス処理システムを半導体製造装置 1 の一つである薄膜シリコン太陽電池用 CVD 装置 80、3 台に接続した。排ガス処理システムは、複数の薄膜シリコン太陽電池用 CVD 装置 80 から排出された混合ガスを、ドライポンプ 81 b に導入されるパージガスとともにそれぞれの装置に対応したドライポンプ 81 b で吸引し、フィルタ 81 a を介し、圧縮機 82 a に向けて送出する。なお、ドライポンプ 81 b の後には切替バルブ 81 c が設置されている。これにより、ケミカルクリーニングの排ガスが出てくる際には、支燃系ガス処理系に切替えることで、そのような排ガスがシラン系ガスの処理ラインに混入することが防止される。

[0065] 圧縮機 82 a としては圧縮比 4 で運転できるものを選定した。加圧タンク 83 a (容量: 1 m<sup>3</sup>) の出口バルブ (図示せず) を閉止した状態で、それぞれのドライポンプ 81 b にパージガスとしてアルゴンを 10 NL/min の流量で流して、加圧タンク 83 の圧力を 0.5 MPa G まで昇圧した。その

後、加圧タンク 83 a の出口バルブを開け、マスフローコントローラー 84 a へのガス供給を開始すると共に、それぞれの薄膜シリコン太陽電池用 CVD 装置 80 を 4 分ずつずらして運転を開始した。マスフローコントローラー 84 a でガス流量を 20 NL/min に制御して、シランガス処理部 20 の吸着塔 101 a (吸着材として活性炭を充填、充填容量 21.6 L) に供給した。マスフローコントローラー 84 a で一定流量に制御されたガスはガス分析部 85 a にてガス組成分析を行い、吸着塔 101 a の圧力は背圧弁 107 にて 0.4 MPaG に制御した。吸着塔 101 a ~ 101 c はそれぞれ運転開始前に、水素 10 NL/min 流通下、200°C まで加熱し 4 時間前処理を行った後、室温まで冷却し、その後所定の吸着温度 (30°C) で制御した。吸着塔 101 a を通過したガスは希ガス処理部 30 の温度調節器 90 でガス温を 30°C に調整された後、膜分離モジュール 91 (ポリイミド中空糸膜、容量 1.2 L) に導入される。膜分離モジュール 91 の透過側には真空ポンプ 93 が接続され透過側背圧弁 92 a で透過側圧力を -0.1 MPaG に調整した。透過側のガスの流量、組成は流量計 94 a およびガス分析部 85 c の GC (ガスクロマトグラム)、FT-IR にて測定した。また非透過側背圧弁 92 b で、膜分離モジュール 91 の非透過側圧力を 0.4 MPaG に制御した。非透過側のガスの流量、組成は流量計 94 b およびガス分析部 85 c の GC (ガスクロマトグラム)、FT-IR にて測定した。吸着塔 101 a は 1 時間運転後、吸着切替用バルブ 102 a、103 a を閉止、102 b、103 b を開とすることで、吸着塔 101 b に切替、運転を継続すると共に、脱着切替用バルブ 104 a およびキャリアガス導入切替用バルブ 105 a を開け、水素を 10 NL/min 流通すると共に、真空ポンプ 106 にて -0.09 MPaG まで 1 時間かけて減圧することで、吸着塔 101 a に吸着した成分を脱離した。脱離ガスの流量、組成は流量計 108 a およびガス分析部 85 b にて測定した。運転条件および結果を表 1 およびに表 2 にまとめた。

[0066]

[表1]

番号	シランガス処理部		シランガス処理部への供給ガス								運転条件	
	分離方式	吸着材	流量 NL/min	組成, vol%							圧力 MPaG	温度 °C
				H <sub>2</sub>	SiH <sub>4</sub>	Ar	N <sub>2</sub>	Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	PH <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>		
実施例 1-1	吸着	活性炭	20	40	10	50	---	0.1	---	---	0.4	30
実施例 1-2	吸着	活性炭	50	25	5	70	---	0.05	---	---	0.4	30
実施例 1-3	吸着	活性炭	100	89.9	0.1	10	---	0.001	---	---	0.4	30
実施例 1-4	吸着	ゼオライト	20	40	10	50	---	0.1	---	---	0.4	30
実施例 1-5	吸着	ゼオライト	50	25	5	70	---	0.05	---	---	0.4	30
実施例 1-6	吸着	ゼオライト	100	89.9	0.1	10	---	0.001	---	---	0.4	30
実施例 1-7	膜		20	40	10	50	---	0.1	---	---	0.4	30
実施例 1-8	膜		50	25	5	70	---	0.05	---	---	0.4	30
実施例 1-9	膜		100	89.9	0.1	10	---	0.001	---	---	0.4	30
実施例 1-10	深冷		20	40	10	50	---	0.1	0.02	---	1	-173
実施例 1-11	深冷		50	25	5	70	---	0.05	0.025	---	1	-173
実施例 1-12	深冷		100	89.9	0.1	10	---	0.001	0.001	---	1	-173
実施例 1-13	深冷		20	40	10	50	---	0.1	---	---	3	-173
実施例 1-14	深冷		50	25	5	70	---	0.05	---	---	3	-173
実施例 1-15	深冷		100	89.9	0.1	10	---	0.001	---	---	3	-173
実施例 1-16	深冷		20	40	10	50	---	0.1	---	---	1	-203
実施例 1-17	深冷		50	25	5	70	---	0.05	---	---	1	-203
実施例 1-18	深冷		100	89.9	0.1	10	---	0.001	---	---	1	-203
実施例 1-19	深冷		20	40	10	50	---	0.1	---	---	3	-203
実施例 1-20	深冷		50	25	5	70	---	0.05	---	---	3	-203
実施例 1-21	深冷		100	89.9	0.1	10	---	0.001	---	---	3	-203
実施例 1-22	吸着	活性炭	20	40	10	50	---	0.1	0.01	0.005	0.4	30
実施例 1-23	吸着	活性炭	50	25	5	70	---	0.05	0.005	0.0025	0.4	30
実施例 1-24	吸着	活性炭	100	89.9	0.1	10	---	0.001	1E-04	5E-05	0.4	30
実施例 1-25	吸着	ゼオライト	20	40	10	50	---	0.1	0.01	0.005	0.4	30
実施例 1-26	吸着	ゼオライト	50	25	5	70	---	0.05	0.005	0.0025	0.4	30
実施例 1-27	吸着	ゼオライト	100	89.9	0.1	10	---	0.001	1E-04	5E-05	0.4	30

(---は検出限界以下)

[0067]

[表2]

番号	シランガス処理部		回収SiH4								回収Ar	
	分離方式	吸着材	回収率 %	組成, vol%							回収率 %	純度 %
				H <sub>2</sub>	SiH <sub>4</sub>	Ar	N <sub>2</sub>	Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	PH <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>		
実施例 1-1	吸着	活性炭	100.0	3.24	92.9	2.9	---	0.929	---	---	31.2	100.0
実施例 1-2	吸着	活性炭	100.0	5.65	86.5	7.0	---	0.865	---	---	80.3	100.0
実施例 1-3	吸着	活性炭	100.0	21.94	77.3	0.0	---	0.773	---	---	52.4	100.0
実施例 1-4	吸着	ゼオライト	100.0	1.20	94.1	3.8	---	0.941	---	---	31.0	100.0
実施例 1-5	吸着	ゼオライト	100.0	2.62	87.5	9.0	---	0.875	---	---	80.1	100.0
実施例 1-6	吸着	ゼオライト	100.0	14.60	84.6	0.0	---	0.846	---	---	52.4	100.0
実施例 1-7	膜		100.0	0.00	29.8	69.9	---	0.298	---	---	20.1	100.0
実施例 1-8	膜		100.0	0.02	8.0	91.9	---	0.08	---	---	8.6	100.0
実施例 1-9	膜		100.0	0.00	1.8	98.1	---	0.018	---	---	34.5	100.0
実施例 1-10	深冷		98.5	1.37	52.3	45.8	---	0.53	---	---	65.1	99.5
実施例 1-11	深冷		97.9	0.81	35.0	63.8	---	0.357	---	---	82.4	95.4
実施例 1-12	深冷		15.6	2.83	77.3	16.3	---	3.489	---	---	96.8	28.2
実施例 1-13	深冷		99.9	5.59	21.0	73.2	---	0.21	---	---	12.6	99.8
実施例 1-14	深冷		99.9	5.16	7.4	87.3	---	0.074	---	---	11.3	100.0
実施例 1-15	深冷		18.5	7.08	65.2	25.3	---	2.422	---	---	96.7	28.2
実施例 1-16	深冷		100.0	2.79	20.0	77.0	---	0.2	---	---	5.3	99.9
実施例 1-17	深冷		100.0	2.65	7.3	90.0	---	0.073	---	---	7.4	100.0
実施例 1-18	深冷		83.3	3.26	62.6	33.4	---	0.743	---	---	96.4	28.2
実施例 1-19	深冷		100.0	9.40	15.8	74.6	---	0.158	---	---	1.9	99.9
実施例 1-20	深冷		100.0	9.29	6.2	84.5	---	0.062	---	---	0.7	100.0
実施例 1-21	深冷		99.4	9.30	6.8	83.9	---	0.068	---	---	84.7	26.7
実施例 1-22	吸着	活性炭	79.2	4.07	92.3	3.7	---	---	---	---	31.2	100.0
実施例 1-23	吸着	活性炭	81.9	6.76	84.8	8.4	---	---	---	---	80.3	100.0
実施例 1-24	吸着	活性炭	79.7	26.25	73.8	0.0	---	---	---	---	52.4	100.0
実施例 1-25	吸着	ゼオライト	82.8	1.44	94.0	4.6	---	---	---	---	31.0	100.0
実施例 1-26	吸着	ゼオライト	83.7	3.08	86.3	10.7	---	---	---	---	80.1	100.0
実施例 1-27	吸着	ゼオライト	79.0	17.93	82.1	0.0	---	---	---	---	52.4	100.0

(---は検出限界以下)

[0068] (実施例 1-2 ~ 1-3)

マスフローコントローラー 84 a の流量およびガス組成以外は実施例 1-1 と同様に運転を行った。運転条件および結果を表 1 および表 2 にまとめた。

[0069] (実施例 1-4 ~ 1-6)

吸着材としてゼオライトを用いた以外は実施例 1-1 ~ 1-3 と同様に運転を行った。運転条件および結果を表 1 および表 2 にまとめた。

[0070] (実施例 1-7 ~ 1-9)

シランガス処理部として図 9 のような膜分離を用いて、実施例 1-1 ~ 1-3 と同様に運転を行った。マスフローコントローラー 84 a で流量制御された混合ガスは、温度制御部 110 でガス温を 30℃ に調整された後、膜分離モジュール 111 (ポリイミド中空糸膜、容量 1.2 L) に導入される。膜分離モジュール 111 の透過側には真空ポンプ 113 が接続され透過側背圧

弁112aで透過側圧力を $-0.1\text{ MPa G}$ に調整した。また非透過側背圧弁112bで、膜分離モジュール111の非透過側圧力を $0.4\text{ MPa G}$ に制御した。透過側のガスの流量を流量計114aにて測定し、非透過側のガスの流量、組成は流量計114bおよびガス分析部85bのGC（ガスクロマトグラム）、FT-IRにて測定した。運転条件および結果を表1および表2にまとめた。

[0071]（実施例1-10～1-21）

シランガス処理部として図10のような深冷分離を用いて、実施例1-1～1-3と同様に運転を行った。加圧タンク83aの圧力を $1.1\text{ MPa G}$ もしくは $3.1\text{ MPa G}$ まで昇圧し、マスフローコントローラ-84aにて流量を制御し、熱交換器120を経由して深冷分離装置121に送られる。深冷分離装置121では液体窒素によりガス層の温度を所定温度（ $-173$ 、 $-203\text{ }^{\circ}\text{C}$ ）に制御し、さらに、ガス側背圧弁122aにて、深冷分離装置121内の圧力を $1\text{ MPa G}$ もしくは $3\text{ MPa}$ に制御する。また液側背圧弁122bは深冷分離装置の液面が一定に保たれるように制御して、ガス分析部85bへ送出した。ガス側のガス流量を流量計123aで測定し、液側のガスの流量、組成は流量計123bおよびガス分析部85bのGC（ガスクロマトグラム）、FT-IRにて測定した。運転条件および結果を表1および表2にまとめた。

[0072]（実施例1-22～1-27）

薄膜シリコン太陽電池用CVD装置80の3台中1台でn型、1台でp型製膜を行うためにそれぞれ $\text{PH}_3$ 、 $\text{B}_2\text{H}_6$ を導入し、シランガス精製部50を設けた以外は実施例1-1～1-6と同様に運転を行った。図11は、実施例に係る排ガス処理システム中のシラン精製部の具体的な構成を示す概略図である。シランガス処理部20の真空ポンプ106より排出された混合ガスを圧縮機82bで $0.6\text{ MPa G}$ まで昇圧し、加圧タンク83bに蓄圧した後、マスフローコントローラ-84bでガス流量を一定流量（実施例1-22、1-25では $2.0\text{ NL}/\text{min}$ 、実施例1-23、1-26では $2.$

5 NL/min、実施例1-24、1-27では0.5 NL/min)に制御して、シランガス精製部50のA1吸着塔131a(吸着材としてH置換モルデナイト型ゼオライトを充填、充填容量5.0L)に導入した後、B1吸着塔131d(吸着材として活性アルミナを充填、充填容量4.3L)に導入される。A1吸着塔131aの圧力は背圧弁137aにて0.5 MPaGに制御され、B1吸着塔131dの圧力は背圧弁137bにて0.4 MPaGに制御される。吸着されずに通過したガスの流量および組成を、流量計138bおよびガス分析部85bにて測定した。A1~A3吸着塔(131a~131c)はそれぞれ運転開始前に、水素10NL/min流通下、200℃まで加熱し4時間前処理を行った後、室温まで冷却し、その後所定の吸着温度(30℃)で制御した。B1~B3吸着塔(131d~131f)はそれぞれ運転開始前に、水素10NL/min流通下、30℃で4時間前処理を行い、その後は温度を30℃に保持した。A1吸着塔131aおよびB1吸着塔131dは2時間運転後、吸着切替用バルブ132a、132d、133a、133dを閉止、132b、132e、133b、133eを開とすることで、A2吸着塔131bおよびB2吸着塔131dに切替、運転を継続した。また、同時に、脱着切替用バルブ134a、134dを開け、水素10NL/min流通下で、真空ポンプ136にて-0.09 MPaGまで1時間かけて減圧することで、A1吸着塔131aおよびB1吸着塔131dに吸着した成分を脱離した。脱離ガスは流量計138aで流量測定後、燃焼除害装置86で無害化処理した後大気放出した。運転条件および結果を表1および表2にまとめた。

[0073] (比較例1-1~1-21)

実施例1-1~1-15でパージガスとしてN<sub>2</sub>を使用した以外は同様の運転を行った。

運転条件および結果を表3、4にまとめた。

[0074]

[表3]

番号	シランガス処理部		シランガス処理部への供給ガス					運転条件		
	分離方式	吸着材	流量 NL/min	組成, vol%					圧力 MPaG	温度 °C
				H <sub>2</sub>	SiH <sub>4</sub>	Ar	N <sub>2</sub>	Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub>		
比較例1-1	吸着	活性炭	20	40	10	—	50	0.1	0.4	30
比較例1-2	吸着	活性炭	50	25	5	—	70	0.05	0.4	30
比較例1-3	吸着	活性炭	100	89.9	0.1	—	10	0.001	0.4	30
比較例1-4	吸着	ゼオライト	20	40	10	—	50	0.1	0.4	30
比較例1-5	吸着	ゼオライト	50	25	5	—	70	0.05	0.4	30
比較例1-6	吸着	ゼオライト	100	89.9	0.1	—	10	0.001	0.4	30
比較例1-7	膜		20	40	10	—	50	0.1	0.4	30
比較例1-8	膜		50	25	5	—	70	0.05	0.4	30
比較例1-9	膜		100	89.9	0.1	—	10	0.001	0.4	30
比較例1-10	深冷		20	40	10	—	50	0.1	1	-173
比較例1-11	深冷		50	25	5	—	70	0.05	1	-173
比較例1-12	深冷		100	89.9	0.1	—	10	0.001	1	-173
比較例1-13	深冷		20	40	10	—	50	0.1	3	-173
比較例1-14	深冷		50	25	5	—	70	0.05	3	-173
比較例1-15	深冷		100	89.9	0.1	—	10	0.001	3	-173
比較例1-16	深冷		20	40	10	—	50	0.1	1	-203
比較例1-17	深冷		50	25	5	—	70	0.05	1	-203
比較例1-18	深冷		100	89.9	0.1	—	10	0.001	1	-203
比較例1-19	深冷		20	40	10	—	50	0.1	3	-203
比較例1-20	深冷		50	25	5	—	70	0.05	3	-203
比較例1-21	深冷		100	89.9	0.1	—	10	0.001	3	-203

(—は検出限界以下)

[0075]

[表4]

番号	シランガス処理部		回収SiH <sub>4</sub>					
	分離方式	吸着材	回収率 %	組成, vol%				
				H <sub>2</sub>	SiH <sub>4</sub>	Ar	N <sub>2</sub>	Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
比較例 1-1	吸着	活性炭	100.0	2.63	75.2	---	21.4	0.752
比較例 1-2	吸着	活性炭	100.0	4.02	61.6	---	33.7	0.616
比較例 1-3	吸着	活性炭	100.0	8.13	28.6	---	62.9	0.286
比較例 1-4	吸着	ゼオライト	100.0	0.92	72.2	---	26.2	0.722
比較例 1-5	吸着	ゼオライト	100.0	1.58	52.9	---	45.0	0.529
比較例 1-6	吸着	ゼオライト	100.0	2.81	16.3	---	80.7	0.163
比較例 1-7	膜		96.5	0.00	76.7	---	22.5	0.794
比較例 1-8	膜		99.4	0.01	10.4	---	89.5	0.104
比較例 1-9	膜		98.7	0.00	2.7	---	97.2	0.028
比較例 1-10	深冷		97.7	1.28	74.5	---	23.5	0.76
比較例 1-11	深冷		95.6	0.75	66.9	---	31.7	0.696
比較例 1-12	深冷		8.0	2.83	84.2	---	7.4	5.523
比較例 1-13	深冷		99.7	4.15	37.7	---	57.8	0.378
比較例 1-14	深冷		99.7	2.70	16.8	---	80.3	0.168
比較例 1-15	深冷		5.3	7.08	75.7	---	12.2	5
比較例 1-16	深冷		99.9	2.00	34.8	---	62.8	0.349
比較例 1-17	深冷		100.0	1.42	13.3	---	85.2	0.133
比較例 1-18	深冷		78.2	3.26	81.7	---	14.0	1.028
比較例 1-19	深冷		100.0	8.29	17.6	---	73.9	0.176
比較例 1-20	深冷		100.0	8.00	6.6	---	85.4	0.066
比較例 1-21	深冷		95.2	9.19	51.0	---	39.2	0.535

(---は検出限界以下)

[0076] 実施例 1-1、1-4、1-22、1-25 および比較例 1-1、1-4  
 で回収した SiH<sub>4</sub> を用いて、常法に従い、a-Si 太陽電池を作成し、特性評価  
 を行った。結果を表 5 にまとめた。

[0077] [表5]

番号	シランガス処理部		回収SiH <sub>4</sub>						太陽電池 性能評価
	分離方式	吸着材	回収率 %	組成, vol%					
				H <sub>2</sub>	SiH <sub>4</sub>	Ar	N <sub>2</sub>	Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	
実施例 1-1	吸着	活性炭	100.0	3.24	92.9	2.9	---	0.929	○
実施例 1-4	吸着	ゼオライト	100.0	1.20	94.1	3.8	---	0.941	○
実施例 1-22	吸着	活性炭	79.2	4.07	92.3	3.7	---	---	○
実施例 1-25	吸着	ゼオライト	82.8	1.44	94.0	4.6	---	---	○
比較例 1-1	吸着	活性炭	100.0	2.63	75.2	---	21.4	0.752	×
比較例 1-4	吸着	ゼオライト	100.0	0.92	72.2	---	26.2	0.722	×

(---は検出限界以下)

[0078] 上記結果より、パージガスとしてアルゴンを用いることで、回収したモノシラン中へのドーパント成分の混入を防ぎ、太陽電池性能への影響を低減できた。また、シランガス処理部として、吸着分離を用いることで、他の分離方式に比べ、同等以上の純度で、高いモノシラン回収率を達成できた。さらには、シランガス処理部で分離された水素/アルゴン混合ガスを膜分離装置で処理することで、高純度なアルゴンを高収率で回収できた。

[0079] (実施の形態2)

図12は、実施の形態2に係る排ガス処理システムの概略の一例を示す系統図である。本実施の形態に係る排ガス処理システム200は、図12に示すように、半導体製造装置1からポンプ部2を通して排出される少なくともモノシランと水素とアルゴンを含む混合ガスを処理し、モノシランを分離回収し再利用するシランガス処理部20と、シランガス処理部20から排出される主にアルゴンと水素を多く含む混合ガス中の主に水素化物による不純物を除去するウェットスクラバー部204と、ウェットスクラバー部204から排出される水素化物を除去された混合ガスからアルゴンを分離回収し再利用する希ガス処理部30と、シランガス処理部20から排出される主にモノシランを多く含む混合ガスからモノシランを精製するシランガス精製部50を備える。

[0080] シランガス処理部20は、混合ガスを通過させ、混合ガスに含まれているモノシランを多く含むモノシランリッチガスと水素およびパージガスを多く含む水素・希ガスリッチガスとに分離する。この分離方法としては、モノシランを主成分とするガスと、水素・パージガスを主成分とする混合ガスとに分離することができれば、特に限定されないが、吸着材を用いた吸着分離などが挙げられる。

[0081] 図13は、シランガス処理部20として吸着分離を用いた場合の具体的な構成を示す概略図である。

[0082] 本実施の形態では、吸着塔22a~22cの排気経路がウェットスクラバー部204と連通するように吸脱着切替用三方弁25a~25cが制御され

る。ガス分析部 26 にて、フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) やオンラインのガスクロマトグラフィー (GC) により、吸着材から排出された混合ガスの組成分析を行ない、モノシランが所定濃度検出された時点で、吸脱着切替用三方弁 25a~25c により吸着塔 22a~22c とウェットスクラバー部 204 との経路が遮断される。

[0083] また、本実施の形態では、吸着塔 22a~22c の排気経路がシランガス精製部 50 に接続され、更に半導体製造装置 1 へと連通し循環するように吸脱着切替用三方弁 25a~25c が制御される。

[0084] このように、シランガス処理部 20 は、TSA の場合、混合ガスの導入および吸着塔の加熱のタイミングを制御することで、PSA の場合は、混合ガスの導入および吸着塔内の減圧のタイミングを制御することで、モノシランリッチガスを分離して高濃度で半導体製造装置 1 へ送り循環することができる。また、吸着切替用バルブ 23a~23c、24a~24c により、混合ガスもしくはキャリアガスを導入する吸着塔を順次切替えることで、混合ガス中の主にモノシランの吸着および脱離を途切れることなく連続的に行うことができる。すなわち、吸着切替用バルブ 23a を開放し、その他のバルブを閉じ、吸脱着切替用三方弁 25a をウェットスクラバー部 204 に切替えれば、吸着塔 22a のみに混合ガスが流通され、混合ガス中の主にモノシランが吸着され、ウェットスクラバー部 204 にモノシラン濃度を低減した水素・希ガスリッチガスを得ることができる。所定時間吸着させた後、吸着切替用バルブ 23b を開放し、その他のバルブを閉じ、吸脱着切替用三方弁 25b をウェットスクラバー部 204 側に切替えれば、吸着塔 22b に混合ガスが流通され、混合ガス中の主にモノシランが吸着され、継続してウェットスクラバー部 204 側に主にモノシラン濃度を低減した水素・希ガスリッチガスを得ることができる。それと並行して、吸脱着切替用三方弁 25a をシランガス精製部 50 側に切替半導体製造装置に供給できるようにすることで、上述した PSA もしくは TSA により吸着塔 22a に吸着した主にモノシランを脱着させることで、半導体製造装置 1 側にモノシランを高濃度に含むガ

スを循環することができる。これらの操作を各吸着塔ごとに交互に繰り返すことで、途切れることなく、ウェットスクラバー部204、シランガス精製部50側に所定のガスを供給することができる。

[0085] ウェットスクラバー部204は、シランガス処理部20で分離された水素とアルゴンを多く含む水素・希ガスリッチガス中の不純物（主に水素化物）を水に通気することで除去できれば、特に限定されないが、回転攪拌機構などを備えて接触効率の高い水スクラバーが望ましい。また、不純物除去に伴って生じる析出物による閉塞を軽減するために、水平式スクラバー構造を有することが更に望ましい。

[0086] 図14は、ウェットスクラバー部204の具体的な構造を示す概略図である。図14に示すように、ウェットスクラバー部204は、水スクラバー241a～241cを複数基並列に備える。また、各水スクラバーには内部の温度を調節する機構が備わっている（図示せず）。更に、各水スクラバーの前段および後段に設置された切替バルブ242a～242cと242a'～242c'を切り替えることにより、水スクラバー241a～241cを一基ずつ使用できる。更に、使用した水スクラバーの排出および再充填が行える機構を備える。更に、スケーリングに対応するための高圧等による洗浄機構も備える（図示せず）。また、水スクラバーの後段にガス分析部243を設置し、水スクラバーでの処理状況の確認を行うこともできる。

[0087] 希ガス処理部30は、シランガス処理部20でモノシランリッチガスと分離された水素およびアルゴンが主成分の水素・希ガスリッチガス中の不純物を除去するためにウェットスクラバー部204を通過させて得られた主に水素とアルゴンと水分を含む混合ガスから、ウェットな水素と、水分濃度が20ppm以下のドライなアルゴンとに分離することができれば、特に限定されないが、膜分離モジュールを用いた膜分離などが挙げられる。この際用いられる膜分離装置の構成は実施の形態1と同様であるが、膜分離装置32に用いられる膜としては水素と水分を選択的に透過させ、水分の透過係数が水素の透過係数より大きい膜が望ましい。

[0088] なお、シランガス精製部50の構成は実施の形態1と同様である。

[0089] 以下、本実施の形態を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

[0090] (実施例2-1)

図15および図16は、実施例2-1に係る排ガス処理システムの構成を示した系統図である。実施例2-1では、図15中のシランガス処理部としては図16に示すような吸着分離方式となっている。図15に示すように、上述の実施の形態2に係る排ガス処理システムを半導体製造装置1の一つである薄膜シリコン太陽電池用CVD装置80、3台に接続した。排ガス処理システムは、複数の薄膜シリコン太陽電池用CVD装置80から排出された混合ガスを、ドライポンプ81bに導入されるパージガスとともにそれぞれの装置に対応したドライポンプ81bで吸引し、フィルタ81aを介し、圧縮機82aに向けて送出する。なお、ドライポンプ81bの後には切替バルブ81cが設置されている。これにより、ケミカルクリーニングの排ガスが出てくる際には、支燃系ガス処理系に切替えることで、そのような排ガスがシラン系ガスの処理ラインに混入することが防止される。また、薄膜シリコン太陽電池用CVD装置80の3台中1台でn型、1台でp型製膜を行うためにそれぞれ $\text{PH}_3$ 、 $\text{B}_2\text{H}_6$ を導入した。

[0091] 圧縮機82aとしては圧縮比4で運転できるものを選定した。加圧タンク83a(容量:  $1\text{ m}^3$ )の出口バルブ(図示せず)を閉止した状態で、それぞれのドライポンプ81bにパージガスとしてアルゴンを $10\text{ NL}/\text{min}$ の流量で流して、加圧タンク83aの圧力を $0.5\text{ MPaG}$ まで昇圧した。その後、加圧タンク83aの出口バルブを開け、マスフローコントローラ84aへのガス供給を開始すると共に、それぞれの薄膜シリコン太陽電池用CVD装置80を4分ずつずらして運転を開始した。マスフローコントローラ84aでガス流量を $20\text{ NL}/\text{min}$ に制御して、シランガス処理部20の吸着塔101a(吸着材として活性炭を充填、充填容量 $60\text{ L}$ )に供給した。マスフローコントローラ84aで一定流量に制御されたガスはガス分析

部85aにてガス組成分析を行い、吸着塔101aの圧力は背圧弁107にて0.3MPaGに制御した。吸着塔101a~101cはそれぞれ運転開始前に、水素10NL/min流通下、200℃まで加熱し4時間前処理を行った後、室温まで冷却し、その後所定の吸着温度(30℃)で制御した。

[0092] 吸着塔101aは1時間運転後、吸着切替用バルブ102a、103aを閉止、102b、103bを開とすることで、吸着塔101bに切替、運転を継続した。また、同時に、脱着切替用バルブ104aを開け、真空ポンプ106にて-0.09MPaGまで減圧し1時間かけて吸着塔101aに吸着した成分を脱離した。また、吸着塔101bを1時間運転後、吸着切替用バルブ102b、103bを閉止、102c、103cを開とすることで、吸着塔101cに切替、運転を継続した。また、同時に、脱着切替用バルブ104aを閉じ104aを開け、真空ポンプ106にて-0.09MPaGまで減圧し1時間かけて吸着塔101bに吸着した成分を脱離した。ここまでの3時間のサイクルを1サイクルとして、吸着塔を101cから101aに戻し、かつ脱離する吸着塔を101bから101cに移し、2サイクル目以降の複数サイクルの実験を行った。シランガス処理部20で分離された各ガスの流量と組成は、流量計108a、108bおよびガス分析部85b、85cにて測定した。運転条件を表6に、シランガス処理部に通気した後のそれぞれの分離ガス成分を表7および表8にまとめた。

[0093]

[表6]

番号	シランガス処理部		シランガス処理部への供給ガス										運転条件	
	分離方式	吸着材	流量 NL/min	組成, vol%							PH <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	MPaG	温度 °C
				H <sub>2</sub>	SiH <sub>4</sub>	Ar	N <sub>2</sub>	Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	PH <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>				
実施例 2-1	吸着	活性炭	20	40	10	50	—	—	—	0.1	0.01	0.005	0.3	30
実施例 2-2	吸着	活性炭	50	25	5	70	—	—	—	0.05	0.005	0.0025	0.3	30
実施例 2-3	吸着	活性炭	100	89.9	0.1	10	—	—	—	0.001	0.0001	0.00005	0.3	30
実施例 2-4	吸着	ゼオライト	20	40	10	50	—	—	—	0.1	0.01	0.005	0.3	30
実施例 2-5	吸着	ゼオライト	50	25	5	70	—	—	—	0.05	0.005	0.0025	0.3	30
実施例 2-6	吸着	ゼオライト	100	89.9	0.1	10	—	—	—	0.001	0.0001	0.00005	0.3	30

(— は検出限界以下)

[0094] [表7]

番号	シランガス処理部		ガス分析装置85b分析結果								
	分離方式	吸着材	サイクル数 回	組成, vol%							
				H <sub>2</sub>	SiH <sub>4</sub>	Ar	N <sub>2</sub>	Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	PH <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	
実施例 2-1	吸着	活性炭	10 100 300	44.4 44.4 44.4	— — —	55.6 55.5 55.5	— — —	— — 0.11	— — —	— — —	— 0.0056 0.0056
実施例 2-2	吸着	活性炭	10 30 100	26.3 26.3 26.3	— — —	73.7 73.6 73.6	— — —	— — 0.05	— — —	— — —	— 0.0026 0.0026
実施例 2-3	吸着	活性炭	10 20 60	90.0 90.0 90.0	— — —	10.0 9.9 9.9	— — —	— — 0.001	— — —	— — —	— 0.00005 0.00005
実施例 2-4	吸着	ゼオライト	10 150 400	44.4 44.4 44.4	— — —	55.6 55.5 55.5	— — —	— — 0.11	— — —	— — —	— 0.0056 0.0056
実施例 2-5	吸着	ゼオライト	10 50 150	26.3 26.3 26.3	— — —	73.7 73.6 73.6	— — —	— — 0.05	— — —	— — —	— 0.0026 0.0026
実施例 2-6	吸着	ゼオライト	10 30 80	90.0 90.0 90.0	— — —	10.0 9.9 9.9	— — —	— — 0.001	— — —	— — —	— 0.00005 0.00005

(—は検出限界以下)

[0095]

[表8]

番号	シランガス処理部		ガス分析装置85c分析結果								
	分離方式	吸着材	サイクル数 回	組成, vol%							
				H <sub>2</sub>	SiH <sub>4</sub>	Ar	N <sub>2</sub>	Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	PH <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	
実施例2-1	吸着	活性炭	10	1.0	97.7	1.2	—	0.002	0.098	0.0001	
			100	0.9	97.8	1.2	—	0.002	0.096	0.0002	
			300	0.9	97.6	1.4	—	0.001	0.100	0.0001	
実施例2-2	吸着	活性炭	10	0.5	98.0	1.4	—	0.0010	0.098	0.00005	
			30	0.5	98.2	1.2	—	0.0084	0.098	0.00006	
			100	0.5	98.1	1.3	—	0.0097	0.098	0.00004	
実施例2-3	吸着	活性炭	10	29.9	66.7	3.3	—	0.0003	0.067	0.00002	
			20	30.2	66.8	2.9	—	0.0005	0.068	0.00002	
			60	29.8	67.0	3.1	—	0.0004	0.063	0.00001	
実施例2-4	吸着	ゼオライト	10	1.0	97.7	1.2	—	0.002	0.098	0.0001	
			150	1.1	97.9	0.9	—	0.001	0.105	0.0001	
			400	1.1	97.5	1.1	—	0.002	0.094	0.0001	
実施例2-5	吸着	ゼオライト	10	0.5	98.0	1.4	—	0.001	0.098	0.00005	
			50	0.4	97.9	1.6	—	0.001	0.095	0.00005	
			150	0.5	97.8	1.2	—	0.001	0.110	0.00006	
実施例2-6	吸着	ゼオライト	10	29.9	66.7	3.3	—	0.0003	0.067	0.00002	
			30	29.5	67.1	3.3	—	0.0003	0.062	0.00001	
			80	30.1	66.2	3.6	—	0.0004	0.069	0.00002	

(—は検出限界以下)

[0096] シランガス処理部20で分離されてガス分析部85bに送られた水素とアルゴンを多量に含むガスを水スクラバー1000に通じた後に、希ガス処理部30に送った。希ガス処理部30では、温度調節器90でガス温を30℃

に調整された後、膜分離モジュール91(ポリイミド中空糸膜、容量0.6L)に導入される。膜分離モジュール91の透過側には真空ポンプ93が接続され透過側背圧弁92aで透過側圧力を-0.1MPaGに調整した。また非透過側背圧弁92bで、膜分離モジュール91の非透過側圧力を0.1MPaGに制御した。非透過側のガスの流量、組成は流量計94bおよびガス分析部85eのGC(ガスクロマトグラム)、FT-IRにて測定した。ガス分析部85eで分析した結果を表9にまとめた。また、水スクラバー1000をバイパスしてガス分析部85bから排出されたガスを希ガス処理部30に供給した場合の比較例2-1~2-6も併せて示す。

[0097]

[表9]

番号	シランガス処理部		ガス分析装置85s分析結果							回収Ar		運転条件	
	分離方式	吸着材	サイクル数 回	組成, vol%							透過側圧力 MPaG	非透過側圧力 MPaG	
				H <sub>2</sub>	Ar	N <sub>2</sub>	Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	回収率 %				
実施例2-1	吸着	活性炭	10	0.7	99.3	—	—	—	—	—	88.0	-0.1	0.1
			100	0.6	99.4	—	—	—	—	—	88.9	-0.1	0.1
			300	0.7	99.3	—	—	—	—	—	86.5	-0.1	0.1
実施例2-2	吸着	活性炭	10	1.1	98.9	—	—	—	—	—	92.0	-0.1	0.1
			30	1.2	98.8	—	—	—	—	—	91.3	-0.1	0.1
			100	1.0	99.0	—	—	—	—	—	90.8	-0.1	0.1
実施例2-3	吸着	活性炭	10	0.1	99.9	—	—	—	—	—	52.4	-0.1	0.1
			20	—	100.0	—	—	—	—	—	53.0	-0.1	0.1
			60	—	100.0	—	—	—	—	—	52.9	-0.1	0.1
実施例2-4	吸着	ゼオライト	10	0.8	99.2	—	—	—	—	—	87.9	-0.1	0.1
			150	0.8	99.2	—	—	—	—	—	88.5	-0.1	0.1
			400	0.7	99.3	—	—	—	—	—	88.8	-0.1	0.1
実施例2-5	吸着	ゼオライト	10	1.0	99.0	—	—	—	—	—	91.0	-0.1	0.1
			50	1.0	99.0	—	—	—	—	—	92.2	-0.1	0.1
			150	0.9	99.1	—	—	—	—	—	92.3	-0.1	0.1
実施例2-6	吸着	ゼオライト	10	—	100.0	—	—	—	—	—	51.0	-0.1	0.1
			30	0.2	99.8	—	—	—	—	—	52.2	-0.1	0.1
			80	0.1	99.9	—	—	—	—	—	52.9	-0.1	0.1
比較例2-1	吸着	活性炭	10	0.7	99.3	—	—	—	—	—	88.0	-0.1	0.1
			100	0.6	99.4	—	—	—	0.011	—	88.9	-0.1	0.1
			300	0.5	99.3	—	—	0.23	0.012	—	86.5	-0.1	0.1
比較例2-2	吸着	活性炭	10	1.1	98.9	—	—	—	—	—	92.0	-0.1	0.1
			30	1.2	98.8	—	—	—	0.0097	—	91.3	-0.1	0.1
			100	0.8	99.0	—	—	0.19	0.0096	—	90.8	-0.1	0.1
比較例2-3	吸着	活性炭	10	0.1	99.9	—	—	—	—	—	52.4	-0.1	0.1
			20	0.2	99.8	—	—	—	0.0048	—	53.0	-0.1	0.1
			60	—	99.9	—	—	0.095	0.0047	—	52.9	-0.1	0.1
比較例2-4	吸着	ゼオライト	10	0.8	99.2	—	—	—	—	—	87.9	-0.1	0.1
			150	0.8	99.2	—	—	—	0.010	—	88.5	-0.1	0.1
			400	0.5	99.3	—	—	0.21	0.011	—	88.8	-0.1	0.1
比較例2-5	吸着	ゼオライト	10	1.0	99.0	—	—	—	—	—	91.0	-0.1	0.1
			50	1.0	99.0	—	—	—	0.0096	—	92.2	-0.1	0.1
			150	0.7	99.1	—	—	0.21	0.0098	—	92.3	-0.1	0.1
比較例2-6	吸着	ゼオライト	10	—	100.0	—	—	—	—	—	51.0	-0.1	0.1
			30	0.2	99.8	—	—	—	0.0047	—	52.2	-0.1	0.1
			80	—	99.9	—	—	0.099	0.0049	—	52.9	-0.1	0.1

(—は検出限界以下)

[0098] 図17は、実施例に係る排ガス処理システム中のシランガス精製部の具体的な構成を示す概略図である。シランガス処理部20の真空ポンプ106より排出された混合ガスを圧縮機82bで0.4MPaGまで昇圧し、加圧タンク83bに蓄圧した後、マスフローコントローラー84bでガス流量を2.0NL/minに制御して、シランガス精製部50のA1吸着塔131a

(吸着材としてH置換モルデナイト型ゼオライトを充填、充填容量5.0L)に導入した後、B1吸着塔131d(吸着材として活性アルミナを充填、充填容量20L)に導入される。A1吸着塔131aの圧力は背圧弁137aにて0.4MPaGに制御され、B1吸着塔131dの圧力は背圧弁137bにて0.4MPaGに制御される。吸着されずに通過したガスの流量および組成を、流量計138bおよびガス分析部85bにて測定した。A1～A3吸着塔(131a～131c)はそれぞれ運転開始前に、水素10NL/min流通下、200℃まで加熱し4時間前処理を行った後、室温まで冷却し、その後所定の吸着温度(30℃)で制御した。B1～B3吸着塔(131d～131f)はそれぞれ運転開始前に、水素10NL/min流通下、30℃で4時間前処理を行い、その後は温度を30℃に保持した。A1吸着塔131aは1時間運転後、吸着切替用バルブ132a、133aを閉止、132b、133bを開とすることで、A2吸着塔131bに切替、運転を継続した。また、同時に、脱着切替用バルブ134a、135aを開け、水素10NL/min流通下で、真空ポンプ136にて-0.09MPaGまで減圧し、1時間吸着物質を脱離することで、A1吸着塔131aに吸着した成分を脱離した。更に、A2吸着塔131bは1時間運転後、吸着切替用バルブ132b、133bを閉止、132c、133cを開とすることで、A3吸着塔131cに切替、運転を継続した。また、同時に、脱着切替用バルブ134b、135bを開け、水素10NL/min流通下で、真空ポンプ136にて-0.09MPaGまで減圧し、1時間吸着物質を脱離することで、A2吸着塔131bに吸着した成分を脱離した。更に、A3吸着塔131cは1時間運転後、吸着切替用バルブ132c、133cを閉止、132a、133aを開とすることで、A1吸着塔131aに切替、サイクルした。また、同時に、脱着切替用バルブ134c、135cを開けてA3吸着塔131cの脱離工程に移る準備を行った。ここまでの3時間のサイクルを1サイクルとして、複数サイクルの実験を行った。脱離ガスは流量計138aで流量測定後、燃焼除害装置86で無害化処理した後大気放出した。ガ

ス分析部 85 f で検出された成分濃度を表 10 にまとめた。

[0099] [表10]

番号	シランガス処理部		ガス分析装置85f分析結果									
	分離方式	吸着材	サイクル数 回	組成, vol%								
				H <sub>2</sub>	SiH <sub>4</sub>	Ar	N <sub>2</sub>	Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	PH <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>		
実施例 2-1	吸着	活性炭	10	0.8	98.1	1.1	—	—	—	—	—	—
			100	0.7	98.3	1.0	—	—	—	—	—	—
			300	0.8	97.9	1.3	—	—	—	—	—	—
実施例 2-2	吸着	活性炭	10	0.4	98.3	1.3	—	—	—	—	—	—
			30	0.5	98.4	1.1	—	—	—	—	—	—
			100	0.5	98.3	1.2	—	—	—	—	—	—
実施例 2-3	吸着	活性炭	10	29.8	67.2	3.0	—	—	—	—	—	—
			20	30.1	67.0	2.9	—	—	—	—	—	—
			60	29.7	67.5	2.8	—	—	—	—	—	—
実施例 2-4	吸着	ゼオライト	10	1.0	97.8	1.2	—	—	—	—	—	—
			150	1.1	98.0	0.9	—	—	—	—	—	—
			400	0.9	98.1	1.0	—	—	—	—	—	—
実施例 2-5	吸着	ゼオライト	10	0.5	98.2	1.3	—	—	—	—	—	—
			50	0.4	98.1	1.5	—	—	—	—	—	—
			150	0.5	98.4	1.1	—	—	—	—	—	—
実施例 2-6	吸着	ゼオライト	10	29.8	67.0	3.2	—	—	—	—	—	—
			30	29.3	67.6	3.1	—	—	—	—	—	—
			80	29.7	66.8	3.5	—	—	—	—	—	—

(—は検出限界以下)

[0100] (実施例 2-2 ~ 2-3)

マスフローコントローラー 84 a、84 b の流量およびガス組成以外は実施例 2-1 と同様に運転を行った。マスフローコントローラー 84 b の流量は、実施例 2-2 では 2.5 NL/min、実施例 2-3 では 0.5 NL/min で実施した。

[0101] (実施例 2-4 ~ 2-6)

シランガス処理部の吸着材として 13X のゼオライト (80L) を用いた以外は実施例 2-1 ~ 2-3 と同様に運転を行った。

[0102] (比較例 2-1 ~ 2-6)

実施例 2-1 ~ 2-6 でガス分析部 85b を経たガスが、水スクラバー 1000 をバイパスして (バイパスラインは図 8 に明記せず) 希ガス処理部 30 にガスを通気した以外は同様の運転を行った。

[0103] (比較例 2-7 ~ 2-12)

実施例 2-1 ~ 2-6 でパージガスとして窒素を使用した以外は同様の運転を行った。その場合の、ガス分析部 85f での分析結果を表 11 にまとめた。

[0104]

[表11]

番号	シランガス処理部		ガス分析装置85f分析結果								
	分離方式	吸着材	サイクル数 回	組成, vol%							
				H <sub>2</sub>	SiH <sub>4</sub>	Ar	N <sub>2</sub>	Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	PH <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	
比較例 2-7	吸着	活性炭	10	0.9	93.7	—	—	5.3	—	—	—
			100	0.7	93.8	—	—	5.5	—	—	—
			300	0.8	93.2	—	—	6.0	—	—	—
比較例 2-8	吸着	活性炭	10	0.4	89.4	—	—	10.2	—	—	—
			30	0.5	89.7	—	—	9.8	—	—	—
			100	0.5	89.8	—	—	9.7	—	—	—
比較例 2-9	吸着	活性炭	10	24.1	53.6	—	—	22.3	—	—	—
			20	30.1	48.7	—	—	21.2	—	—	—
			60	29.7	47.4	—	—	22.9	—	—	—
比較例 2-10	吸着	ゼオライト	10	0.9	93.5	—	—	5.5	—	—	—
			150	1.1	93.8	—	—	5.1	—	—	—
			400	0.9	93.7	—	—	5.4	—	—	—
比較例 2-11	吸着	ゼオライト	10	0.4	88.3	—	—	11.2	—	—	—
			50	0.4	87.4	—	—	12.2	—	—	—
			150	0.5	87.8	—	—	11.7	—	—	—
比較例 2-12	吸着	ゼオライト	10	22.1	49.2	—	—	28.7	—	—	—
			30	29.3	43.0	—	—	27.7	—	—	—
			80	29.7	42.1	—	—	28.2	—	—	—

(—は検出限界以下)

[0105] 実施例 2-1 ~ 2-6 および比較例 2-7 ~ 2-12 で回収した SiH<sub>4</sub> を用いて、常法に従い、a-Si 太陽電池を作成し、特性評価を行った。結果を表 12 にまとめた。

[0106]

[表12]

番号	シランガス処理部		ガス分析装置85f分析結果								太陽電池 性能評価		
	分離方式	吸着材	サイクル数 回	組成, vol%									
				H <sub>2</sub>	SiH <sub>4</sub>	Ar	N <sub>2</sub>	Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	PH <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>			
実施例 2-1	吸着	活性炭	10	0.8	98.1	1.1	—	—	—	—	—	—	○
実施例 2-2	吸着	活性炭	10	0.4	98.3	1.3	—	—	—	—	—	—	○
実施例 2-3	吸着	活性炭	10	29.8	67.2	3.0	—	—	—	—	—	—	○
実施例 2-4	吸着	ゼオライト	10	1.0	97.8	1.2	—	—	—	—	—	—	○
実施例 2-5	吸着	ゼオライト	10	0.5	98.2	1.3	—	—	—	—	—	—	○
実施例 2-6	吸着	ゼオライト	10	29.8	67.0	3.2	—	—	—	—	—	—	○
比較例 2-7	吸着	活性炭	10	0.9	93.7	—	5.3	—	—	—	—	—	x
比較例 2-8	吸着	活性炭	10	0.4	89.4	—	10.2	—	—	—	—	—	x
比較例 2-9	吸着	活性炭	10	24.1	53.6	—	22.3	—	—	—	—	—	x
比較例 2-10	吸着	ゼオライト	10	0.9	93.5	—	5.5	—	—	—	—	—	x
比較例 2-11	吸着	ゼオライト	10	0.4	88.3	—	11.2	—	—	—	—	—	x
比較例 2-12	吸着	ゼオライト	10	22.1	49.2	—	28.7	—	—	—	—	—	x

(—は検出限界以下)

[0107] 上記結果より、パージガスとしてアルゴンを用いることで、回収したモノシラン中へのドーパント成分の混入を防ぎ、太陽電池性能への影響を低減できた。また、シランガス処理部で分離された水素・アルゴンリッチガスを水

スクラバーに通気することにより、ジボランやジシランなどの水素化物を除去した高濃度なアルゴンガスを回収しリサイクルすることができた。

[0108] (実施の形態3)

図18は、実施の形態3に係る排ガス処理システム200の概略の一例を示す系統図である。本実施の形態に係る排ガス処理システム200は、図18に示すように、半導体製造装置1からポンプ部2を通して排出される少なくともモノシランとアルゴンを含む混合ガスを圧縮するガス圧縮部3と、圧縮された混合ガスを蓄圧するガス収容部4と、ガス収容部4で蓄圧された混合ガスを一定流量後段に送出することができる流量制御部(図示せず)と、モノシランを分離回収しリサイクルするシランガス処理部20と、混合ガスからアルゴンを分離回収しリサイクルする希ガス処理部30と、シランガス処理部20で分離されたモノシランを多く含むガスのモノシラン純度を高めるシランガス精製部50と、を備える。

[0109] ポンプ部2は、半導体製造装置1から排出された混合ガスを吸引し、後段のガス圧縮部3に送出する。

[0110] 図19は、ガス圧縮部の具体的な構成を示す概略図である。ガス圧縮部3は、前段のポンプ部2より排出された混合ガスを100MPaG、好ましくは15.0MPaG、より好ましくは5.0MPaGまで昇圧することができる。ガス圧縮部3で使用される圧縮機の種類は特に限定されないが、ダイヤフラム式圧縮機、遠心圧縮機、軸流圧縮機、レシプロ圧縮機、ツインスクリュー圧縮機、シングルスクリュー圧縮機、スクロール圧縮機、ロータリー圧縮機等があげられる。中でもダイヤフラム式圧縮機がより好ましい。

[0111] ガス圧縮部3に使用される圧縮機の構成に関しては、特に限定されないが、圧縮機に供給される混合ガスの流量が変動した場合でも圧縮機を安定して運転するために、インバーターを併設した構成、あるいは、圧縮機で一旦圧縮した混合ガスを再度圧縮機のサクシオン側に戻すスピルバック方式の構成を有することが好ましい。

[0112] ガス圧縮部3に使用される圧縮機の運転条件としては、圧縮して送られる

後段ガスの温度が70～250℃好ましくは100℃～200℃になるように運転することが好ましい。つまり、ポンプ部2から排出された混合ガスを常圧から圧縮すると考えると、圧縮比10以下で、好ましくは6以下で圧縮機を運転することが望ましい。

[0113] ガス圧縮部3は、所望する圧力を達成するために、圧縮機を複数台直列に配備した構成にしてもよい。その場合は、圧縮効率を高めるために、それぞれの圧縮機の後段にはアフタークーラー3b（あるいはインナークーラー3d）を配備させて、混合ガスの温度を-50℃～50℃、好ましくは0℃～30℃まで都度冷却した後に、次の圧縮機へ混合ガスを送ることが好ましい。

[0114] ガス収容部4は、複数の半導体製造装置1からガス圧縮部3を通して排出される混合ガスを十分な容量のタンク等に集めることで、各々の半導体製造装置1から排出される混合ガスの流量、圧力変動を平均化し、後段のシランガス処理部20に常に一定流量、圧力の混合ガスを流通させるためのものである。ガス収容部4には後段へガスを一定流量流せる機構を備えてもよい。また、構造を工夫することで、混合ガスに含まれる微粒子を除去する機能を付与することも可能である。

[0115] ガス収容部4に使用されるタンクのサイズは、特に限定されないが、半導体製造装置1に供給するガスの最大流量の以上にすることが望ましい。

[0116] ガス収容部4に使用されるタンク内の圧力は、特に限定されないが、最大で10MPaG、好ましくは5.0MPaG、さらに好ましくは1MPaGまで蓄圧することができる。

[0117] また、装置の運転開始時には、ガス収容部4の出口バルブを閉じた状態で、ポンプのパージガスや排ガスをガス圧縮部3からガス収容部4に供給し、ガス収容部4に蓄圧することが好ましい。これにより、半導体製造装置の排ガス流量が大きく変動した際にも、後段の各種分離装置への供給流量の変動を緩和するための十分な圧力を維持することが可能になると共に、ガス収容部5に収容できるガス量を増加することができるため、ガス収容部4の容積

を小さくすることができる。さらには、十分な圧力を蓄圧すれば、各種分離装置における分離効率が向上し、運転上も有利になる。

[0118] 図20は、シランガス処理部20の具体的な構成を示す概略図である。本実施の形態のシランガス処理部20は、ガス圧縮部3で十分に昇圧することで、ガス圧縮部3以降に昇圧プロセスを配備することなく、モノシランリサイクルプロセスを運転することができるために、真空ポンプ27を介さないためのバイパスラインを備える。そのための三方弁28aおよび28bを備える。本実施の形態では、吸着塔22a~22cの排気経路がシランガス精製部50と連通し循環するように三方弁25a~25cが制御される。

[0119] シランガス処理部20は、TSAの場合、混合ガスの導入および吸着剤の加熱のタイミングを制御することで、PSAの場合は、混合ガスの導入および吸着剤内の減圧のタイミングを制御することで、モノシランのみを分離して高濃度でシランガス精製部50へ送り半導体製造装置1へ循環することができる。また、バルブ23a~23c、24a~24cにより、混合ガスもしくはキャリアガスを導入する吸着剤を順次切替えることで、混合ガス中のモノシランの吸着および脱離を途切れることなく連続的に行うことができる。すなわち、バルブ23aを開放し、その他のバルブを閉じ、三方弁25aを希ガス処理部30に切替えれば、吸着塔22aのみに混合ガスが流通され、混合ガス中のモノシランが吸着され、希ガス処理部30にモノシラン濃度を低減したガスを得ることができる。所定時間吸着させた後、バルブ23bを開放し、その他のバルブを閉じ、三方弁25bを希ガス処理部30側に切替えれば、吸着塔22bに混合ガスが流通され、混合ガス中のモノシランが吸着され、継続して希ガス処理部30側にモノシラン濃度を低減したガスを得ることができる。それと並行して、三方弁25aを半導体製造装置1側に切替え、上述したPSAもしくはTSAにより吸着塔22aに吸着したモノシランを脱着させることで、半導体製造装置1側にモノシランを高濃度に含むガスを循環することができる。これらの操作を各吸着剤ごとに交互に繰り返すことで、途切れることなく、希ガス処理部30側、シランガス精製

部50側に所定のガスを供給することができる。

[0120] なお、希ガス処理部30の構成は実施の形態1と同様である。

[0121] また、希ガス処理部30は、モノシランとそれ以外の混合ガスとに分離することができるのであれば、膜分離吸着分離にだけ限定されるわけではない。例えば、吸着材を使用した吸着分離や、混合ガスを低温に冷却して液化させ凝縮する際の温度の違いを利用して蒸留あるいは部分凝縮によって分離する深冷分離が挙げられる。

[0122] なお、シランガス精製部50の構成は実施の形態1と同様である。

[0123] 本実施の形態に係る排ガス処理システムでは、実施の形態1の図4で示すような各種付帯設備を同様に追加することもできる。

[0124] 以下、本実施の形態を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

[0125] (実施例3-1)

図21は実施例3-1に係る排ガス処理システムの構成を示した系統図である。図21に示すように、上述の実施の形態3に係る排ガス処理システムを半導体製造装置1の一つである薄膜シリコン太陽電池用CVD装置80、3台に接続した。排ガス処理システムは、複数の薄膜シリコン太陽電池用CVD装置80から排出された混合ガスを、ドライポンプ81bに導入されるパージガスとともにそれぞれの装置に対応したドライポンプ81bで吸引し、フィルタ81aを介し、ガス圧縮部300aに向けて送出する。なお、ドライポンプ81bの後には切替バルブ81cが設置されている。これにより、ケミカルクリーニングの排ガスが出てくる際には、支燃系ガス処理系に切替えることで、そのような排ガスがシラン系ガスの処理ラインに混入することが防止される。また、薄膜シリコン太陽電池用CVD装置80の3台中1台でn型、1台でp型製膜を行うためにそれぞれ $\text{PH}_3$ 、 $\text{B}_2\text{H}_6$ を導入した。ガス圧縮部300aの構成を図22に示す。ガス圧縮部300aの構造としては、内部にダイヤフラム圧縮機6基と熱交換型のクーラーを7基備えており、三方弁の切り替えによりダイヤフラム圧縮機を1基~6基直列に可変に

介することができる構造を有している。実施例 3-1 では、真空ポンプより送出された混合ガスを、ガス圧縮部 300 a 内に備えるプレクーラー 361 により 30℃ に温度調整を行った。その後段のダイヤフラム圧縮機 363 a は、排出ガス温度を 100℃ に調節して運転を行った。ダイヤフラム圧縮機 363 a とクーラー 364 a が連通するように三方弁 365 a を制御し、ダイヤフラム圧縮機 363 b に混合ガスを送った。ダイヤフラム圧縮機 363 b はダイヤフラム圧縮機 363 a と同様の運転を行った。ダイヤフラム圧縮機 363 b とアフタークーラー 362 が連通するように三方弁 365 b を制御し、二段圧縮された混合ガスは、アフタークーラー 362 にて 30℃ に温調し、加圧タンク 83 a (容量: 1 m<sup>3</sup>) に蓄圧した。蓄圧するにあたり、加圧タンク 83 a の出口バルブ (図示せず) を閉止した状態で、それぞれのポンプのパージガスを 10 NL/min の流量で流した。その後、加圧タンク 83 a の出口バルブを開け、マスフローコントローラー 84 a へのガス供給を開始すると共に、それぞれの薄膜シリコン太陽電池用 CVD 装置 80 を 4 分ずつずらして運転を開始した。マスフローコントローラー 84 a に送られた混合ガスは、ガス流量を 20 NL/min に制御して、後段のガス分析部 85 a に送られ、ガス組成分析を行った。ガス圧縮部 300 a の運転条件およびガス分析部 85 a で分析した、ガスの流量、組成を表 13 にまとめた。ガス分析部 85 a では、GC (ガスクロマトグラム)、FT-IR を用いてガス組成を測定した。

[0126]

[表13]

番号	ガス圧縮部60a)運転条件			ガス分析部85a)分析結果						
	圧縮段数 [段]	二次側 ガス温度 [°C]	二次側 ガス圧力 [MPaG]	ガス流量 [NL/min]	組成					
					H2 [vol.%]	SiH4 [vol.%]	Ar [vol.%]	Si2H6 [vol.ppm]	PH3 [vol.ppm]	B2H6 [vol.ppm]
実施例3-1	2	100	0.30	20	40.0	9.91	49.9	913	100	< 2
実施例3-2	1	200	0.30	20	40.3	9.38	50.3	< 0.5	101	< 2
実施例3-3	2	100	0.30	50	25.0	4.95	70.0	456	50	< 2
実施例3-4	1	200	0.30	50	25.1	4.67	70.2	< 0.5	50	< 2
実施例3-5	2	100	0.30	100	89.9	0.10	10.0	9	1	< 2
実施例3-6	1	200	0.30	100	89.9	0.09	10.0	< 0.5	1	< 2

## [0127] (実施例 3-2)

ダイヤフラム圧縮機 363a で混合ガスを圧縮した際の、二次側ガス温度を 200℃ に調整して、プレクーラー 361、アフタークーラー 362 で 40℃ に温調し一段で圧縮機を運転した以外は実施例 3-1 と同様に運転を行った。ガス圧縮部 300a の運転条件およびガス分析部 85a で分析した、ガスの流量、組成を表 13 にまとめた。

## [0128] (実施例 3-3~3-6)

マスフローコントローラー 84a の流量およびガス組成以外は実施例 3-1~3-2 と同様に運転を行った。ガス圧縮部 300a の運転条件およびガス分析部 85a で分析した、ガスの流量、組成を表 13 にまとめた。

## [0129] (比較例 3-1)

ダイヤフラム圧縮機 363a~363e で混合ガスを圧縮した際の、二次側ガス温度を 60℃ に調整してプレクーラー 361、クーラー 364a~364d、アフタークーラー 362 で 30℃ に温調し、五段で圧縮運転した以外は実施例 3-1~3-2 と同様に運転を行った。ガス圧縮部 300a の運転条件およびガス分析部 85a で分析した、ガスの流量、組成を表 14 にまとめた。

## [0130] (比較例 3-2)

ダイヤフラム圧縮機 363a で混合ガスを圧縮した際の、二次側ガス温度を 300℃ に調整して運転した以外は実施例 3-1~3-2 および比較例 3-1 と同様に運転を行った。ガス圧縮部 300a の運転条件およびガス分析部 85a で分析した、ガスの流量、組成を表 14 にまとめた。

## [0131] (比較例 3-3~3-6)

マスフローコントローラー 84a の流量およびガス組成以外は実施例 3-1~3-2 および比較例 3-1~3-2 と同様に運転を行った。ガス圧縮部 300a の運転条件およびガス分析部 85a で分析した、ガスの流量、組成を表 14 にまとめた。

## [0132]

[表14]

番号	ガス圧縮部60a運転条件			ガス分析部85a分析結果						
	圧縮段数 [ 段 ]	二次側 ガス温度 [ °C ]	二次側 ガス圧力 [ MPaG ]	ガス流量 [ NL/min ]	組成					
					H2 [ vol.% ]	SiH4 [ vol.% ]	Ar [ vol.% ]	Si2H6 [ vol.ppm ]	PH3 [ vol.ppm ]	B2H6 [ vol.ppm ]
比較例3-1	5	60	0.31	20	40.0	9.92	49.9	949	100	29
比較例3-2	1	300	0.32	20	44.5	0.08	55.5	< 0.5	111	< 2
比較例3-3	5	60	0.31	50	25.0	4.96	70.0	474	50	14
比較例3-4	1	300	0.32	50	26.3	0.04	73.6	< 0.5	53	< 2
比較例3-5	5	60	0.31	100	89.9	0.10	10.0	9	1	< 2
比較例3-6	1	300	0.32	100	90.0	7.4 ppm	10.0	< 0.5	1	< 2

[0133] ガス分析部 85 a で分析された実施例 3-1~3-6 および比較例 3-1~3-6 の各種混合ガスは、モノシランガスのリサイクルに向けて、図 23 に示すような吸着分離方式を有するシランガス処理部 20 の吸着塔 101 a (吸着材として活性炭を充填) に供給した。吸着塔 101 a の圧力は背圧弁 107 にて 0.3 MPaG に制御した。吸着塔 101 a~101 c はそれぞれ運転開始前に、水素 10 NL/min 流通下、200℃まで加熱し 4 時間前処理を行った後、室温まで冷却し、その後所定の吸着温度 (30℃) で制御した。

[0134] 吸着塔 101 a は 1 時間運転後、吸着切替用バルブ 102 a、103 a を閉止、102 b、103 b を開とすることで、吸着塔 101 b に切替、運転を継続した。また、同時に、脱着切替用バルブ 104 a を開け、真空ポンプ 106 にて -0.09 MPaG まで減圧し 1 時間かけて吸着塔 101 a に吸着した成分を脱離した。また、吸着塔 101 b を 1 時間運転後、吸着切替用バルブ 102 b、103 b を閉止、102 c、103 c を開とすることで、吸着塔 101 c に切替、運転を継続した。また、同時に、脱着切替用バルブ 104 a を閉じ 104 a を開け、真空ポンプ 106 にて -0.09 MPaG まで減圧し 1 時間かけて吸着塔 101 b に吸着した成分を脱離した。ここまでの 3 時間のサイクルを 1 サイクルとして、吸着塔を 101 c から 101 a に戻し、かつ脱離する吸着塔を 101 b から 101 c に移し、2 サイクル目以降の複数サイクルの実験を行った。シランガス処理部 20 で分離されてガス分析部 85 b に送られた水素とアルゴンを多量に含む混合ガスを希ガス処理部 30 に送った。希ガス処理部 30 では、温度調節器 90 でガス温を 30℃に調整された後、膜分離モジュール 91 (ポリイミド中空糸膜、容量 0.6 L) に導入される。ただし、実施例 3-5~3-6 および比較例 3-5~3-6 に関しては、膜分離モジュール容量 1.5 L で実験した。膜分離モジュール 91 の透過側には真空ポンプ 93 が接続され透過側背圧弁 92 a で透過側圧力を -0.1 MPaG に調整した。また非透過側背圧弁 92 b で、膜分離モジュール 91 の非透過側圧力を 0.1 MPaG に制御した。非透過側のガ

スの流量、組成は流量計 9 4 b およびガス分析部 8 5 e の GC (ガスクロマトグラム)、FT-IR にて測定した。ガス分析部 8 5 e で分析した結果を表 1 5 にまとめた。

[0135]

[表15]

番号	シランガス処理部20	ガス分析部85e分析結果						回収Ar
	サイクル回数 [ 回 ]	組成						回収率 [ % ]
		H2 [ vol.% ]	SiH4 [ vol.ppm ]	Ar [ vol.% ]	Si2H6 [ vol.ppm ]	PH3 [ vol.ppm ]	B2H6 [ vol.ppm ]	
実施例3-1	10	0.7	< 0.5	99.3	< 0.5	< 0.01	< 2	87.9
	100	0.5	< 0.5	99.5	5	< 0.01	< 2	88.0
	300	0.6	< 0.5	99.4	80	< 0.01	< 2	87.9
実施例3-2	10	0.9	< 0.5	99.1	< 0.5	< 0.01	< 2	88.0
	100	1.0	< 0.5	99.0	< 0.5	< 0.01	< 2	88.2
	300	0.7	< 0.5	99.3	< 0.5	< 0.01	< 2	88.1
実施例3-3	10	9.0	< 0.5	91.0	< 0.5	< 0.01	< 2	96.6
	30	8.7	< 0.5	91.3	3	< 0.01	< 2	96.4
	100	8.6	< 0.5	91.4	44	< 0.01	< 2	96.5
実施例3-4	10	7.8	< 0.5	92.2	< 0.5	< 0.01	< 2	97.1
	30	7.8	< 0.5	92.2	< 0.5	< 0.01	< 2	97.2
	100	7.9	< 0.5	92.1	< 0.5	< 0.01	< 2	97.1
実施例3-5	10	4.3	< 0.5	95.7	< 0.5	< 0.01	< 2	87.4
	20	4.4	< 0.5	95.6	< 0.5	< 0.01	< 2	87.4
	60	4.5	< 0.5	95.5	< 0.5	< 0.01	< 2	87.4
実施例3-6	10	4.6	< 0.5	95.4	< 0.5	< 0.01	< 2	88.2
	20	4.5	< 0.5	95.5	< 0.5	< 0.01	< 2	88.3
	60	4.4	< 0.5	95.6	< 0.5	< 0.01	< 2	88.1
比較例3-1	10	0.6	< 0.5	99.4	< 0.5	< 0.01	< 2	87.8
	100	0.5	< 0.5	99.5	2	< 0.01	< 2	87.8
	300	0.5	< 0.5	99.5	76	< 0.01	16	87.9
比較例3-2	10	1.2	< 0.5	98.8	< 0.5	< 0.01	< 2	88.1
	100	1.1	< 0.5	98.9	< 0.5	< 0.01	< 2	88.0
	300	1.0	< 0.5	99.0	< 0.5	< 0.01	< 2	87.9
比較例3-3	10	7.5	< 0.5	92.5	< 0.5	< 0.01	< 2	96.5
	30	7.6	< 0.5	92.4	7	< 0.01	< 2	96.7
	100	7.6	< 0.5	92.4	41	< 0.01	11	96.5
比較例3-4	10	7.7	< 0.5	92.3	< 0.5	< 0.01	< 2	97.0
	30	7.9	< 0.5	92.1	< 0.5	< 0.01	< 2	97.1
	100	8.0	< 0.5	92.0	< 0.5	< 0.01	< 2	97.1
比較例3-5	10	4.4	< 0.5	95.6	< 0.5	< 0.01	< 2	87.2
	20	4.4	< 0.5	95.6	< 0.5	< 0.01	< 2	87.1
	60	4.4	< 0.5	95.6	< 0.5	< 0.01	< 2	87.2
比較例3-6	10	4.5	< 0.5	95.5	< 0.5	< 0.01	< 2	87.5
	20	4.4	< 0.5	95.6	< 0.5	< 0.01	< 2	87.7
	60	4.3	< 0.5	95.7	< 0.5	< 0.01	< 2	87.6

[0136] シランガス処理部20の真空ポンプ106より排出された混合ガスをガス圧縮部300bでガス圧縮部300aと同様の運転で昇圧した後、アフタークーラー62にて30℃に温調し、加圧タンク83b（容量：1m<sup>3</sup>）に蓄圧した。加圧タンク83bで蓄圧された混合ガスはマスフローコントローラー84bでガス流量を一定流量（実施例3-1、3-2では2.0NL/min、実施例3-3、3-4では2.5NL/min、実施例3-5、3-6では0.5NL/min）2.0NL/minに制御して、シランガス精製部50へ供給された。図24は、実施例に係る排ガス処理システム中のシランガス精製部50の具体的な構成を示す概略図である。シランガス精製部50のA1吸着塔131a（吸着材としてH置換モルデナイト型ゼオライトを充填、充填容量5.0L）に導入される。A1吸着塔131aの圧力は背圧弁137aにて0.3MPaGに制御される。吸着されずに通過したガスの流量および組成を、流量計138bおよびガス分析部85fにて測定した。A1～A3吸着塔（131a～131c）はそれぞれ運転開始前に、水素10NL/min流通下、200℃まで加熱し4時間前処理を行った後、室温まで冷却し、その後所定の吸着温度（30℃）で制御した。A1吸着塔131aは1時間運転後、吸着切替用バルブ132a、133aを閉止、132b、133bを開とすることで、A2吸着塔131bに切替、運転を継続した。また、同時に、脱着切替用バルブ134a、135aを開け、水素10NL/min流通下で、真空ポンプ136にて-0.09MPaGまで減圧し、1時間吸着物質を脱離することで、A1吸着塔131aに吸着した成分を脱離した。更に、A2吸着塔131bは1時間運転後、吸着切替用バルブ132b、133bを閉止、132c、133cを開とすることで、A3吸着塔131cに切替、運転を継続した。また、同時に、脱着切替用バルブ134b、135bを開け、水素10NL/min流通下で、真空ポンプ136にて-0.09MPaGまで減圧し、1時間吸着物質を脱離することで、A2吸着塔131bに吸着した成分を脱離した。更に、A3吸着塔131cは1時間運転後、吸着切替用バルブ132c、133cを閉止、132a、1

33aを開とすることで、A1吸着塔131aに切替、サイクルした。また、同時に、脱着切替用バルブ134c、135cを開けてA3吸着塔131cの脱離工程に移る準備を行った。ここまでの3時間のサイクルを1サイクルとして、複数サイクルの実験を行った。脱離ガスは流量計138aで流量測定後、燃焼除害装置86で無害化处理した後大気放出した。ガス分析部85fで検出された成分濃度を表16にまとめた。

[0137]

[表16]

番号	シランガス処理部20	ガス分析部85e分析結果						回収 SiH4
	サイクル回数 [ 回 ]	組成						回収率 [ % ]
		H2 [ vol.% ]	SiH4 [ vol.% ]	Ar [ vol.% ]	Si2H6 [ vol.ppm ]	PH3 [ vol.ppm ]	B2H6 [ vol.ppm ]	
実施例3-1	10	0.7	98.1	1.2	< 0.5	< 0.01	< 2	97.5
	100	0.7	98.3	1.0	< 0.5	< 0.01	< 2	97.4
	300	1.0	97.7	1.3	< 0.5	< 0.01	< 2	97.4
実施例3-2	10	0.4	98.3	1.3	< 0.5	< 0.01	< 2	91.4
	100	0.4	98.4	1.2	< 0.5	< 0.01	< 2	91.5
	300	0.5	98.2	1.3	< 0.5	< 0.01	< 2	91.4
実施例3-3	10	1.2	95.1	3.7	< 0.5	< 0.01	< 2	97.2
	30	1.0	95.3	3.7	< 0.5	< 0.01	< 2	97.1
	100	1.3	95.7	3.0	< 0.5	< 0.01	< 2	97.1
実施例3-4	10	1.3	96.3	2.4	< 0.5	< 0.01	< 2	90.1
	30	1.2	96.4	2.4	< 0.5	< 0.01	< 2	90.0
	100	1.3	96.2	2.5	< 0.5	< 0.01	< 2	90.0
実施例3-5	10	29.8	67.2	3.0	< 0.5	< 0.01	< 2	88.0
	20	30.1	67.1	2.8	< 0.5	< 0.01	< 2	88.1
	60	29.7	67.4	2.9	< 0.5	< 0.01	< 2	88.2
実施例3-6	10	30.4	66.5	3.1	< 0.5	< 0.01	< 2	89.1
	20	30.5	66.7	2.8	< 0.5	< 0.01	< 2	89.2
	60	30.3	66.7	3.0	< 0.5	< 0.01	< 2	89.1
比較例3-1	10	0.9	98.1	1.0	< 0.5	< 0.01	< 2	96.7
	100	0.8	98.1	1.1	< 0.5	< 0.01	4	96.8
	300	1.0	97.8	1.2	< 0.5	< 0.01	19	96.8
比較例3-2	10	22.5	30.3	47.2	< 0.5	< 0.01	< 2	0.68
	100	22.5	30.3	47.2	< 0.5	< 0.01	< 2	0.67
	300	22.6	30.2	47.2	< 0.5	< 0.01	< 2	0.67
比較例3-3	10	1.3	95.3	3.4	< 0.5	< 0.01	< 2	90.0
	30	1.2	95.4	3.4	< 0.5	< 0.01	< 2	90.0
	100	1.3	95.2	3.5	< 0.5	< 0.01	8	89.9
比較例3-4	10	22.7	14.8	62.5	< 0.5	< 0.01	< 2	0.52
	30	22.6	14.8	62.6	< 0.5	< 0.01	< 2	0.52
	100	22.5	14.9	62.6	< 0.5	< 0.01	< 2	0.52
比較例3-5	10	29.7	67.7	2.6	< 0.5	< 0.01	< 2	88.8
	20	29.9	67.6	2.5	< 0.5	< 0.01	< 2	88.7
	60	29.9	67.5	2.6	< 0.5	< 0.01	< 2	88.8
比較例3-6	10	90.0	1.1	8.9	< 0.5	< 0.01	< 2	0.47
	20	90.3	1.2	8.5	< 0.5	< 0.01	< 2	0.47
	60	90.3	1.1	8.6	< 0.5	< 0.01	< 2	0.46

[0138] 上記結果より、ガス圧縮部内の圧縮機を二次側の突出ガス温度を100～200℃の範囲で制御して運転することにより、モノシラン以外の水素化不純物ガス（ジボラン、ジシラン）を効率よく分解することができ、モノシランを高純度且つ高効率で回収することができた。更に、モノシラン処理部で分離された水素／アルゴン混合ガスを希ガス処理部に通すことにより、高純度且つ高効率にアルゴンガスを回収できた。

[0139] （実施の形態4）

図25は、実施の形態4に係る排ガス処理システムの概略の一例を示す系統図である。本実施の形態に係る排ガス処理システム200は、図25に示すように、半導体製造装置1からポンプ部2を通して排出される少なくともモノシランと水素およびアルゴンを含む混合ガスを圧縮するガス圧縮部3と、圧縮された混合ガスを蓄圧するガス収容部4と、ガス収容部4から一定流量後段に送出した混合ガス中のモノシランを分離するシランガス処理部20と、シランガス処理部20で分離された主に水素、アルゴンを多く含む混合ガス中の水素化物（ $\text{SiH}_4$ 、 $\text{PH}_3$ 、 $\text{B}_2\text{H}_6$ 、 $\text{Si}_2\text{H}_6$ など）を除去するウェットスクラバー部204と、ウェットスクラバー部204より排出されたアルゴンを多く含む混合ガスからアルゴンを分離回収しリサイクルする希ガス処理部30と、シランガス処理部20で分離されたモノシランを多く含む混合ガス中のモノシラン以外の水素化不純物を除去するシランガス精製部50と、シランガス精製部50を経たモノシランを多く含む混合ガス中のアルゴンを主体とするモノシラン以外のガスを分離除去する希ガス/シラン分離部470と、を備える。

[0140] なお、ガス圧縮部3、ガス収容部4、シランガス処理部20、ウェットスクラバー部204、希ガス処理部30の構成は実施の形態1～3と同様である。

[0141] 図26は、希ガス/シラン分離部470の具体的な構成を示す概略図である。図26に示すように、希ガス/シラン分離部470は、膜分離装置472と透過側圧力制御部4373aおよび／または非透過側圧力制御部473bを

備える。膜分離装置472は、モノシラン以外のガスを選択的に透過させる膜であれば特に限定されないが、各種半透膜などが挙げられる。半透膜としては、例えば、水素を選択的に透過させる緻密層と、緻密層を支持する多孔質性の基材とを含む。半透膜の形状としては、平膜、スパイラル膜、中空糸膜が挙げられるが、このうち、中空糸膜がより好ましい。

[0142] 緻密層に用いられる材料としては、ポリイミド、ポリシロキサン、ポリシラザン、アクリロニトリル、ポリエステル、セルロースポリマー、ポリスルホン、ポリアルキレングリコール、ポリエチレン、ポリブタジエン、ポリスチレン、ポリビニルハライド、ポリビニリデンハライド、ポリカーボネートおよびこのうちのいずれかの繰り返し単位を有するブロックコポリマーが挙げられる。

[0143] 基材に用いられる材料としては、ガラス、セラミック、焼結金属などの無機材料、および多孔質性の有機材料が挙げられる。多孔質性の有機材料としては、ポリエーテル、ポリアクリロニトリル、ポリエーテル、ポリ（アリーレンオキシド）、ポリエーテルケトン、ポリスルフィド、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリビニルなどが挙げられる。

[0144] 膜分離装置472に供給される混合ガスの流量、圧力、温度、混合ガス濃度、および膜分離装置472の非透過側圧力、透過側圧力は特に限定されないが、例えば、流量としては、膜分離装置の容量1Lに対して、 $5\text{NL}/\text{min} \sim 500\text{NL}/\text{min}$ 、好ましくは、 $10\text{NL}/\text{min} \sim 100\text{NL}/\text{min}$ が望ましく、圧力としては、 $-90\text{kPaG} \sim 1.0\text{MPaG}$ が望ましく、温度としては、 $-20^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ 程度が望ましく、膜分離装置472の非透過側圧力としては、 $-90\text{kPaG} \sim 1.0\text{MPaG}$ 、透過側圧力としては、 $-100\text{kPaG} \sim 0.9\text{MPaG}$ が望ましい。

[0145] また、上述した膜分離装置472に供給される混合ガスの温度として室温以外で運転する場合には、図26に示すような温度制御部471を設ける必要がある。

[0146] 温度制御部471は、混合ガスを冷却または加熱する機能があれば、特に

限定されないが、電熱ヒーターや各種熱交換器、などが挙げられる。温度制御部 4 7 1 で冷却または加熱された混合ガスは膜分離装置 4 7 2 に供給される。

[0147] 膜分離装置 4 7 2 で分離されたモノシラン以外の主に水蒸気および希ガスは、混合ガス処理部 8 へ、高濃度のモノシランは半導体製造装置 1 にそれぞれ送られる。その際、モノシラン以外の混合ガスに関しては、ガス分析部 4 1 6 a で分析し、混合ガス処理部での運転条件の設定に生かすことができる。また、高濃度のモノシランに関してはガス分析部 4 1 6 b で分析し、半導体製造装置 1 にリサイクルするかどうかを判断することができる。

[0148] また、希ガス/シラン分離部 4 7 0 は、モノシランとそれ以外の混合ガスとに分離することができれば、膜分離吸着分離にだけ限定されるわけではない。例えば、吸着材を使用した吸着分離や、混合ガスを低温に冷却して液化させ凝縮する際の温度の違いを利用して蒸留あるいは部分凝縮によって分離する深冷分離が挙げられる。

[0149] 本実施の形態に係る排ガス処理システムでは、図 2 7 に示すような各種付帯設備を追加することもできる。

[0150] 図 2 7 に示す排ガス処理システムは、複数台の半導体製造装置からの排ガスを処理できるシステムである。

[0151] 流量制御部 5 は、ガス収容部 4 に集められた混合ガスの流量、圧力を、一定に制御するためのものである。その制御方法に関して特に限定されないが、流量制御部 5 に供給される混合ガスの圧力変動の影響を受けないものが望ましく、例えば、マスフローコントローラーなどが挙げられる。また、圧力に関しても、ガス圧縮部 3 の運転条件を選択することにより、必要な圧力を確保することができる。

[0152] 昇圧部 7 は、シランガス処理部で分離されたモノシラン主体のガスを後述するシランガス精製部 5 0 に導入したり、半導体製造装置 1 に循環するために一定圧力まで昇圧するためのものである。昇圧部 7 としては、前記目的が達成できれば、特に限定されないが、前述したガス圧縮部 3 と同等の要件を

有するものが好ましい。

- [0153] 混合ガス処理部 8 とは、毒性ガスであるモノシラン、ホスフィン、ジボラン、ジシラン等は無害化する装置であり、希釈ガスで所定の濃度に希釈された後、除害部に導入されることで、モノシラン、ホスフィン、ジボラン、ジシラン等の許容濃度以下に無害化されて外部に放出される機構を備える。
- [0154] 流量制御部 5 からシランガス処理部に流通されるガスの組成や、シランガス精製部 50 および希ガス処理部 30 で分離されて排出された、高濃度モノシランガスおよび高濃度アルゴンの成分濃度を測定するためにガス分析部 6a~6g を設置することができる。このガス分析部 6a~6g では、少なくとも、混合ガス中のモノシラン濃度およびアルゴン濃度を測定できれば、その方法は特に限定されないが、例えば、ガス流通式のサンプルセルを備えた FT-IR や、オンライン式のガスクロマトグラフ等が挙げられる。
- [0155] また、ガス分析部 6g および 6c で測定された、モノシラン濃度およびアルゴン濃度が、所定の濃度に満たない場合は、半導体製造装置 1 およびポンプ部 2 へそれぞれ循環することなく、モノシラン除害部（図示せず）および希ガス排気部（図示せず）に送られ、安全かつ適切に処理できる機構を付帯してもよい。
- [0156] 蓄圧部 9a、9b は、希ガス処理部 30、シランガス精製部 50 で回収されたアルゴンやモノシランをポンプ部 2 や半導体製造装置 1 に一定圧力で循環するためのものである。蓄圧部 9a、9b としては、前記目的が達成できれば特に限定されないが、蓄圧部 9a、9b に蓄圧する圧力としては、蓄圧部 9a、9b に供給されるガスの圧力よりも低く、かつ、半導体製造装置 1 の流量制御装置の作動差圧を確保できる圧力よりも高い圧力が必要である。このような圧力範囲が得られない場合には、蓄圧部 9a、9b への供給圧力を上げるため、蓄圧部前段に昇圧機を設けることが好ましい（図示せず）。ここで使用される昇圧機は、前述したガス圧縮部 3 と同様の要件も満たすものが好ましい。蓄圧部 9a、9b に蓄圧する圧力としては、前記目的が達成できれば特に限定されないが、0.05MPaG~10MPaG、好ましく

は、0.1 MPaG～0.5 MPaGが望ましい。

[0157] 以下、本実施の形態を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

[0158] (実施例4-1)

図28は実施例4-1に係る排ガス処理システムの構成を示した系統図である。図28に示すように、上述の実施の形態4に係る排ガス処理システムを半導体製造装置1の一つである薄膜シリコン太陽電池用CVD装置80、3台に接続した。排ガス処理システムは、複数の薄膜シリコン太陽電池用CVD装置80から排出された混合ガスを、ドライポンプ81bに導入されるパージガスとともにそれぞれの装置に対応したドライポンプ81bで吸引し、フィルタ81aを介し、ガス圧縮部300aに向けて送出する。なお、ドライポンプ81bの後には切替バルブ81cが設置されている。これにより、ケミカルクリーニングの排ガスが出てくる際には、支燃系ガス処理系に切替えることで、そのような排ガスがシラン系ガスの処理ラインに混入することが防止される。また、薄膜シリコン太陽電池用CVD装置80の3台中1台でn型、1台でp型製膜を行うためにそれぞれPH<sub>3</sub>、B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>を導入した。ガス圧縮部300aの構成を図29に示す。ガス圧縮部300aの構造としては、内部にダイヤフラム圧縮機6基と熱交換型のクーラーを7基備えており、三方弁の切り替えによりダイヤフラム圧縮機を1基～6基直列に変換することができる構造を有している。実施例4-1では、真空ポンプより送出された混合ガスを、ガス圧縮部300a内に備えるプレクーラー361により30℃に温度調整を行った。その後段のダイヤフラム圧縮機363aは、排出ガス温度を100℃に調節して運転を行った。ダイヤフラム圧縮機363aとクーラー364aが連通するように三方弁365aを制御し、ダイヤフラム圧縮機363bに混合ガスを送った。ダイヤフラム圧縮機363bはダイヤフラム圧縮機363aと同様の運転を行った。ダイヤフラム圧縮機363bとアフタークーラー362が連通するように三方弁365bを制御し、二段圧縮された混合ガスは、アフタークーラー362にて30℃に

温調し、加圧タンク 83 a (容量:  $1\text{ m}^3$ ) に蓄圧した。蓄圧するにあたり、加圧タンク 83 a の出口バルブ (図示せず) を閉止した状態で、それぞれのポンプのパージガスを  $10\text{ NL/min}$  の流量で流した。その後、加圧タンク 83 a の出口バルブを開け、マスフローコントローラー 84 a へのガス供給を開始すると共に、それぞれの薄膜シリコン太陽電池用 CVD 装置 80 を 4 分ずつずらして運転を開始した。マスフローコントローラー 84 a に送られた混合ガスは、ガス流量を  $20\text{ NL/min}$  に制御して、後段のガス分析部 85 a に送られ、ガス組成分析を行った。ガス圧縮部 300 a の運転条件およびガス分析部 85 a で分析した、ガスの流量、組成を表 17 にまとめた。ガス分析部 85 a では、GC (ガスクロマトグラム)、FT-IR を用いてガス組成を測定した。

[0159]

[表17]

番号	ガス圧縮部60a運転条件			ガス分析部85a分析結果						
	圧縮段数 [ 段 ]	二次側 ガス温度 [ °C ]	二次側 ガス圧力 [ MPaG ]	ガス流量 [ NL/min ]	組成					
					H2 [ vol.% ]	SiH4 [ vol.% ]	Ar [ vol.% ]	Si2H6 [ vol.ppm ]	PH3 [ vol.ppm ]	B2H6 [ vol.ppm ]
実施例4-1	2	100	0.30	20	40.0	9.91	49.9	913	100	< 2
実施例4-2	4	70	0.31	20	40.0	9.92	49.9	941	100	22
実施例4-3	2	100	0.30	50	25.0	4.95	70.0	456	50	< 2
実施例4-4	4	70	0.31	50	25.0	4.96	70.0	470	50	9
実施例4-5	2	100	0.30	100	89.9	0.10	10.0	9	1	< 2
実施例4-6	4	70	0.31	100	89.9	0.10	10.0	9	1	< 2

## [0160] (実施例4-2)

ダイヤフラム圧縮機363で混合ガスを圧縮した際の、二次側ガス温度を70℃に調整して、プレクーラー361およびクーラー364で35℃に温調し四段で圧縮機を運転した以外は実施例4-1と同様に運転を行った。ガス圧縮部300aの運転条件およびガス分析部85aで分析した、ガスの流量、組成を表17にまとめた。

## [0161] (実施例4-3~4-6)

マスフローコントローラー84aの流量およびガス組成以外は実施例4-1~4-2と同様に運転を行った。ガス圧縮部300aの運転条件およびガス分析部85aで分析した、ガスの流量、組成を表17にまとめた。

[0162] ガス分析部85aで分析された実施例4-1~4-6の各種混合ガスは、モノシランガスのリサイクルのため、図30に示すような吸着分離方式を有するシランガス処理部20の吸着塔101a（吸着材として活性炭を充填）に供給した。吸着塔101aの圧力は背圧弁107にて0.3MPaGに制御した。吸着塔101a~101cはそれぞれ運転開始前に、水素10NL/min流通下、200℃まで加熱し4時間前処理を行った後、室温まで冷却し、その後所定の吸着温度（30℃）で制御した。

[0163] 吸着塔101aは1時間運転後、吸着切替用バルブ102a、103aを閉止、102b、103bを開とすることで、吸着塔101bに切替、運転を継続した。また、同時に、脱着切替用バルブ104aを開け、真空ポンプ106にて-0.09MPaGまで減圧し1時間かけて吸着塔101aに吸着した成分を脱離した。また、吸着塔101bを1時間運転後、吸着切替用バルブ102b、103bを閉止、102c、103cを開とすることで、吸着塔101cに切替、運転を継続した。また、同時に、脱着切替用バルブ104aを閉じ104aを開け、真空ポンプ106にて-0.09MPaGまで減圧し1時間かけて吸着塔101bに吸着した成分を脱離した。ここまでの3時間のサイクルを1サイクルとして、吸着塔を101cから101aに戻し、かつ脱離する吸着塔を101bから101cに移し、2サイクル目

以降の複数サイクルの実験を行った。シランガス処理部20で分離されてガス分析部85bに送られた水素とアルゴンを多量に含む混合ガスは水スクラバーを経て混合ガス中の水素化物を除去された後に、希ガス処理部30に送った。希ガス処理部30では、温度調節器90でガス温を30℃に調整された後、膜分離モジュール91(ポリイミド中空糸膜、容量0.6L)に導入される。膜分離モジュール91の透過側には真空ポンプ94が接続され透過側背圧弁92aで透過側圧力を-0.1MPaGに調整した。また非透過側背圧弁92bで、膜分離モジュール91の非透過側圧力を0.1MPaGに制御した。非透過側のガスの流量、組成は流量計93bおよびガス分析部85eのGC(ガスクロマトグラム)、FT-IRにて測定した。ガス分析部85eで分析した結果を表18にまとめた。

[0164]

[表18]

番号	ガス分析部85e分析結果										回収Ar 回収率 [%]
	組成										
	シランガス処理部20 サイクル回数 [回]	H2 [vol.%]	SiH4 [vol.ppm]	Ar [vol.%]	Si2H6 [vol.ppm]	PH3 [vol.ppm]	B2H6 [vol.ppm]				
実施例4-1	10 100 300	0.7 0.5 0.6	< 0.5 < 0.5 < 0.5	99.3 99.5 99.4	< 0.5 < 0.5 < 0.5	< 0.01 < 0.01 < 0.01	< 2 < 2 < 2				87.9 88.0 87.9
実施例4-2	10 100 300	0.9 1.0 0.7	< 0.5 < 0.5 < 0.5	99.1 99.0 99.3	< 0.5 < 0.5 < 0.5	< 0.01 < 0.01 < 0.01	< 2 < 2 < 2				88.3 88.4 88.5
実施例4-3	10 30 100	9.0 8.7 8.6	< 0.5 < 0.5 < 0.5	91.0 91.3 91.4	< 0.5 < 0.5 < 0.5	< 0.01 < 0.01 < 0.01	< 2 < 2 < 2				96.6 96.4 96.5
実施例4-4	10 30 100	7.8 7.8 7.9	< 0.5 < 0.5 < 0.5	92.2 92.2 92.1	< 0.5 < 0.5 < 0.5	< 0.01 < 0.01 < 0.01	< 2 < 2 < 2				97.6 97.8 97.6
実施例4-5	10 20 60	4.3 4.4 4.5	< 0.5 < 0.5 < 0.5	95.7 95.6 95.5	< 0.5 < 0.5 < 0.5	< 0.01 < 0.01 < 0.01	< 2 < 2 < 2				87.4 87.4 87.4
実施例4-6	10 20 60	4.6 4.5 4.4	< 0.5 < 0.5 < 0.5	95.4 95.5 95.6	< 0.5 < 0.5 < 0.5	< 0.01 < 0.01 < 0.01	< 2 < 2 < 2				88.3 88.6 88.5

[0165] 図3 1は、実施例に係る排ガス処理システム中のシランガス精製部5 0の具体的な構成を示す概略図である。シランガス処理部2 0の真空ポンプ1 0

6 (パージガスとしてアルゴン10NL/minを供給)より排出された混合ガスを圧縮機300bで0.6MPaGまで昇圧し、加圧タンク83bに蓄圧した後、マスフローコントローラー84bでガス流量を一定流量(実施例4-1、4-2では2.0NL/min、実施例4-3、4-4では2.5NL/min、実施例4-5、4-6では0.5NL/min)に制御して、シランガス精製部50のA1吸着塔131a(吸着材としてH置換モルデナイト型ゼオライトを充填、充填容量5.0L)に導入した後、B1吸着塔131d(吸着材として活性アルミナを充填、充填容量20L)に導入される。A1吸着塔131aの圧力は背圧弁137aにて0.5MPaGに制御され、B1吸着塔131dの圧力は背圧弁137bにて0.4MPaGに制御される。吸着されずに通過したガスの流量および組成を、流量計138bおよびガス分析部85fにて測定した。A1~A3吸着塔(131a~131c)はそれぞれ運転開始前に、水素10NL/min流通下、200℃まで加熱し4時間前処理を行った後、室温まで冷却し、その後所定の吸着温度(50℃)で制御した。B1~B3吸着塔(131d~131f)はそれぞれ運転開始前に、水素10NL/min流通下、30℃で4時間前処理を行い、その後は温度を30℃に保持した。A1吸着塔131aは1時間運転後、吸着切替用バルブ132a、133aを閉止、132b、133bを開とすることで、A2吸着塔131bに切替、運転を継続した。また、同時に、脱着切替用バルブ134a、135aを開け、水素10NL/min流通下で、真空ポンプ136にて-0.09MPaGまで減圧し、1時間吸着物質を脱離することで、A1吸着塔131aに吸着した成分を脱離した。更に、A2吸着塔131bは1時間運転後、吸着切替用バルブ132b、133bを閉止、132c、133cを開とすることで、A3吸着塔131cに切替、運転を継続した。また、同時に、脱着切替用バルブ134b、135bを開け、水素10NL/min流通下で、真空ポンプ136にて-0.09MPaGまで減圧し、1時間吸着物質を脱離することで、A2吸着塔131bに吸着した成分を脱離した。更に、A3吸着塔131cは1時間運転後、吸

着切替用バルブ132c、133cを閉止、132a、133aを開とすることで、A1吸着塔131aに切替、サイクルした。また、同時に、脱着切替用バルブ134c、135cを開けてA3吸着塔131cの脱離工程に移る準備を行った。ここまでの3時間のサイクルを1サイクルとして、複数サイクルの実験を行った。脱離ガスは流量計138aで流量測定後、燃焼除害装置86で無害化処理した後大気放出した。ガス分析部85fで検出された混合ガスを図32に示す希ガス/シラン分離部470に送った。希ガス/シラン分離部470では、温度制御部471でガス温を30℃に調整された後、膜分離装置472(ポリイミド中空糸膜、容量5.1L)に導入される。膜分離装置472の透過側には真空ポンプ476が接続され透過側圧力制御部473aで透過側圧力を-0.1MPaGに調整した。また非透過側圧力制御部473bで、膜分離装置472の非透過側圧力を0.2MPaGに制御した。非透過側のガスの流量、組成は流量計475bおよびガス分析部85gのGC(ガスクロマトグラム)、FT-IRにて測定した。ガス分析部85gで分析した結果を表19にまとめた。

[0166]

[表19]

番号	ガス分析部85g分析結果										回収 SiH4
	組成										
	シランガス処理部20 サイクル回数 [回]	H2 [ vol.ppm ]	SiH4 [ vol.% ]	Ar [ vol.ppm ]	Si2H6 [ vol.ppm ]	PH3 [ vol.ppm ]	B2H6 [ vol.ppm ]				
実施例3-1	10	358	99.9	493	< 0.5	< 0.01	< 2	< 0.01	< 2	< 2	73.4
	100	371	99.9	482	< 0.5	< 0.01	< 2	< 0.01	< 2	< 2	73.3
	300	383	99.9	492	< 0.5	< 0.01	< 2	< 0.01	< 2	< 2	73.3
実施例3-2	10	289	99.9	448	< 0.5	< 0.01	< 2	< 0.01	< 2	< 2	72.4
	100	276	99.9	449	< 0.5	< 0.01	< 2	< 0.01	< 2	< 2	72.4
	300	277	99.9	433	< 0.5	< 0.01	< 2	< 0.01	< 2	< 2	72.5
実施例3-3	10	211	99.7	3092	< 0.5	< 0.01	< 2	< 0.01	< 2	< 2	78.0
	30	209	99.7	3033	< 0.5	< 0.01	< 2	< 0.01	< 2	< 2	77.9
	100	210	99.7	3049	< 0.5	< 0.01	< 2	< 0.01	< 2	< 2	77.9
実施例3-4	10	198	99.8	1772	< 0.5	< 0.01	< 2	< 0.01	< 2	< 2	70.8
	30	188	99.8	1745	< 0.5	< 0.01	< 2	< 0.01	< 2	< 2	70.8
	100	190	99.8	1787	< 0.5	< 0.01	< 2	< 0.01	< 2	< 2	70.8
実施例3-5	10	411	99.5	5021	< 0.5	< 0.01	< 2	< 0.01	< 2	< 2	82.0
	20	428	99.5	4984	< 0.5	< 0.01	< 2	< 0.01	< 2	< 2	81.9
	60	418	99.5	4974	< 0.5	< 0.01	< 2	< 0.01	< 2	< 2	82.0
実施例3-6	10	545	99.3	6827	< 0.5	< 0.01	< 2	< 0.01	< 2	< 2	79.0
	20	544	99.3	6814	< 0.5	< 0.01	< 2	< 0.01	< 2	< 2	79.0
	60	553	99.3	6822	< 0.5	< 0.01	< 2	< 0.01	< 2	< 2	79.1

[0167] (比較例4-1~4-6)

希ガス/シラン分離部470をバイパスして分析部85gに混合ガスを送った

以外は実施例 4 - 1 ~ 4 - 6 と同様の運転を行った。混合ガスの流量、組成をガス分析部 85 g の GC (ガスクロマトグラム)、FT-IR にて測定した結果を表 20 にまとめた。

[0168]

[表20]

番号	ガス分析部85g分析結果										回収 SiH <sub>4</sub> 回収率 [%]
	シランガス処理部20		組成								
	サイクル回数 [回]	H <sub>2</sub> [vol.%]	SiH <sub>4</sub> [vol.%]	Ar [vol.%]	Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub> [vol.ppm]	PH <sub>3</sub> [vol.ppm]	B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> [vol.ppm]				
比較例3-1	10	0.12	16.3	83.6	< 0.5	< 0.01	< 2			97.5	
	100	0.11	16.2	83.7	< 0.5	< 0.01	< 2			97.4	
	300	0.12	16.1	83.8	< 0.5	< 0.01	< 2			97.4	
比較例3-2	10	0.13	16.1	83.8	< 0.5	< 0.01	< 2			96.5	
	100	0.12	16.1	83.8	< 0.5	< 0.01	< 2			96.4	
	300	0.12	16.0	83.9	< 0.5	< 0.01	< 2			96.4	
比較例3-3	10	0.24	19.4	80.4	< 0.5	< 0.01	< 2			97.2	
	30	0.33	19.7	80.0	< 0.5	< 0.01	< 2			97.1	
	100	0.28	19.6	80.1	< 0.5	< 0.01	< 2			97.1	
比較例3-4	10	0.24	18.2	81.6	< 0.5	< 0.01	< 2			90.1	
	30	0.28	18.2	81.5	< 0.5	< 0.01	< 2			90.0	
	100	0.19	18.1	81.7	< 0.5	< 0.01	< 2			90.0	
比較例3-5	10	0.38	0.87	98.7	< 0.5	< 0.01	< 2			88.0	
	20	0.41	0.88	98.7	< 0.5	< 0.01	< 2			88.1	
	60	0.42	0.93	98.6	< 0.5	< 0.01	< 2			88.2	
比較例3-6	10	0.38	0.88	98.7	< 0.5	< 0.01	< 2			89.1	
	20	0.33	0.82	98.8	< 0.5	< 0.01	< 2			89.2	
	60	0.42	0.89	98.7	< 0.5	< 0.01	< 2			89.1	

[0169] 実施例4-1~4-6および比較例4-1~4-6で回収したSiH<sub>4</sub>を含む混合ガスを用いて、常法に従い、a-Si太陽電池を作成し、特性評価を行っ

た。その結果、実施例4-1～4-6で作製したa-Si太陽電池の特性に変化は見られず高効率を維持していたが、比較例4-1～4-6で作製したa-Si太陽電池の特性は著しく低下した。

[0170] 上記結果より、パージガスとしてアルゴンを用いて、モノシランリサイクルプロセスの最後段に希ガス/シラン分離部を設置することで、回収したモノシラン中への高濃度のアルゴンの混入を防ぎ、太陽電池性能への影響を低減できた。また、シラン分離部で分離された水素およびアルゴンを多く含む混合ガスを水スクラバーに介すことで水素化不純物成分を除去でき、その後の膜分離装置で更に分離処理することで、高純度なアルゴンを高収率で回収できた。

[0171] 本発明は、上述の各実施の形態に限定されるものではなく、当業者の知識に基づいて各種の設計変更等の変形を加えることも可能であり、そのような変形が加えられた実施の形態も本発明の範囲に含まれるものである。

### 符号の説明

[0172] 1 半導体製造装置、2 ポンプ部、2 a フィルタ、2 b ポンプ、2 c 切替バルブ、3 圧縮機、3 a プレクーラー、3 b アフタークーラー、3 c 圧縮機、3 d インナークーラー、4 ガス収容部、5 流量制御部、6 a～6 f ガス分析部、7 昇圧部、8 混合ガス処理部、9 a～9 b 蓄圧部、20 シランガス処理部、21 加熱部、22 a～22 c 吸着塔、23 a～23 c 吸着切替用バルブ、24 a～24 c キャリアガス導入切替用バルブ、25 a～25 c 吸脱着切替用三方弁、26 ガス分析部、27 真空ポンプ、28 a～28 b 三方弁、30 希ガス処理部、31 温度制御部、32 膜分離装置、33 a 透過側圧力制御部、33 b 非透過側圧力制御部、34 a～34 b ガス分析部、40 水素ガス処理部、50 シランガス精製部、60 第一精製部、61 加熱部、62 a～62 c 吸着塔、63 a～63 c 吸着切替用バルブ、64 a～64 c キャリアガス導入切替用バルブ、65 a～65 c 吸脱着切替用三方弁、66 真空ポンプ、70 第二精製部、71 加熱部、72 a～72 c 吸着塔、

73 a~73 c 吸着切替用バルブ、74 a~74 c キャリアガス導入切替用バルブ、75 a~75 c 吸脱着切替用三方弁、76 真空ポンプ、80 薄膜シリコン太陽電池用CVD装置、81 ポンプ部、81 a フィルタ、81 b ドライポンプ、81 c 切替バルブ、82 a~82 b 圧縮機、83 a~83 b 加圧タンク、84 a~84 b マスフローコントローラー、85 a~85 d ガス分析部 (GC、FT-IR)、86 燃焼除害装置、90 温度調節器、91 膜分離モジュール、92 a 透過側背圧弁、92 b 非透過側背圧弁、93 真空ポンプ、94 a~94 b 流量計、100 加熱部、101 a~101 c 吸着塔、102 a~102 c 吸着切替用バルブ (入口)、103 a~103 c 吸着切替用バルブ (出口)、104 a~104 c 脱着切替用バルブ、105 a~105 c キャリアガス導入切替用バルブ、106 真空ポンプ、107 背圧弁、108 a~108 b 流量計、110 温度制御部、111 膜分離モジュール、112 a 透過側背圧弁、112 b 非透過側背圧弁、113 真空ポンプ、114 a~114 b 流量計、120 熱交換器、121 深冷分離装置、122 a ガス側背圧弁、122 b 液側背圧弁、123 a~123 b 流量計、130 a~b 加熱部、131 a~131 c A1~A3吸着塔、131 d~131 f B1~B3吸着塔、132 a~132 f 吸着切替用バルブ (入口)、133 a~133 f 吸着切替用バルブ (出口)、134 a~134 f 脱着切替用バルブ、135 a~135 f キャリアガス導入切替用バルブ、136 真空ポンプ、137 a~137 b 背圧弁、138 a~138 b 流量計、200 排ガス処理システム、204 ウェットスクラバー部、241 a~241 c 水スクラバー、242 a~242 c 切替バルブ (入口)、242 a '~242 c' 切替バルブ (出口)、243 ガス分析部、300 a~300 b ガス圧縮部、361 プレクーラー、362 アフタークーラー、363 a~363 f ダイアフラム圧縮機、364 a~364 e クーラー、365 a~365 e 三方弁、470 希ガス/シラン分離部、471 温度制御部、472 膜分離装置、473 a 透過側圧力制

御部、473b 非透過側圧力制御部、474a~474b ガス分析部、  
475a~475b 476 真空ポンプ、流量計、1000 水スクラバ  
ー、

### 産業上の利用可能性

[0173] 本発明は、半導体製造装置から排出されるモノシランを含む混合ガスから、モノシランを分離回収しリサイクルするシステムに適用されうる。

## 請求の範囲

- [請求項1] 半導体製造装置から排出される少なくとも水素およびモノシランを含む混合ガスからモノシランを回収する排ガス処理システムであって、
- 半導体製造装置から排出された混合ガスを排気するポンプ部と、
- 前記混合ガスからモノシランを分離・回収し、半導体装置にリサイクルするシランガス処理部と、
- を備え、前記ポンプ部に導入するパージガスとしてアルゴンを用いることを特徴とする排ガス処理システム。
- [請求項2] 前記シランガス処理部でモノシランが除去された水素リッチガスから
- 前記ポンプ部のパージガスとして導入したアルゴンを、回収する希ガス処理部を備える請求項1に記載の排ガス処理システム。
- [請求項3] 前記希ガス処理部で回収されたアルゴンを前記ポンプ部のパージガスとして再利用する請求項2に記載の排ガス処理システム。
- [請求項4] 前記希ガス処理部として膜分離を用いる請求項2または3に記載の排ガス処理システム。
- [請求項5] 前記シランガス処理部がゼオライトまたは活性炭を吸着材として含む吸着分離部である請求項1乃至4のいずれか1項に記載の排ガス処理システム。
- [請求項6] 前記半導体装置から排出された混合ガスとして、ドーパントガスを使用しない半導体装置から排出された混合ガスだけを前記シランガス処理部に導入することを特徴とする請求項1乃至5のいずれか1項に記載の排ガス処理システム。
- [請求項7] 前記シランガス処理部でモノシランが除去された水素・希ガスリッチガス中の不純物を除去するウェットスクラバー部と、
- さらに備え、
- 希ガス処理部は、前記ウェットスクラバー部を通気して得られる混

合ガスから、アルゴンを回収する請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に排ガス処理システム。

[請求項8] 前記希ガス処理部で回収されたアルゴンを前記ポンプ部のパージガスとして再利用する請求項 7 に記載の排ガス処理システム。

[請求項9] 前記シランガス処理部で分離された、モノシランリッチガスからモノシラン以外の不純物を除去し、モノシランを精製・回収するためのシランガス精製部を備えることを特徴とする請求項 1 乃至 8 のいずれか 1 項に記載の排ガス処理システム。

[請求項10] 前記ポンプ部から排出された混合ガスを昇圧して後段へ供給するためのガス圧縮部と、

ガス圧縮部で圧縮された混合ガスを蓄圧して貯蔵するガス収容部と、

前記ガス収容部より送られる混合ガスからモノシランを分離・回収し、半導体装置にリサイクルするシランガス処理部と、

を備え、

圧縮後の混合ガスの温度が 70℃から 250℃の範囲になるように前記ガス圧縮部における圧縮比を制御する請求項 1 乃至 9 のいずれか 1 項に記載の排ガス処理システム。

[請求項11] ポンプ部から排出された混合ガスを昇圧して後段へ供給するためのガス圧縮部と、

前記ガス圧縮部で圧縮された混合ガスを蓄圧して貯蔵するガス収容部と、

前記ガス収容部より送られる混合ガスから主にモノシランを分離するシランガス処理部と、

シランガス処理部によって分離された混合ガス中のモノシラン以外の不純物を除去するためのシランガス精製部と、

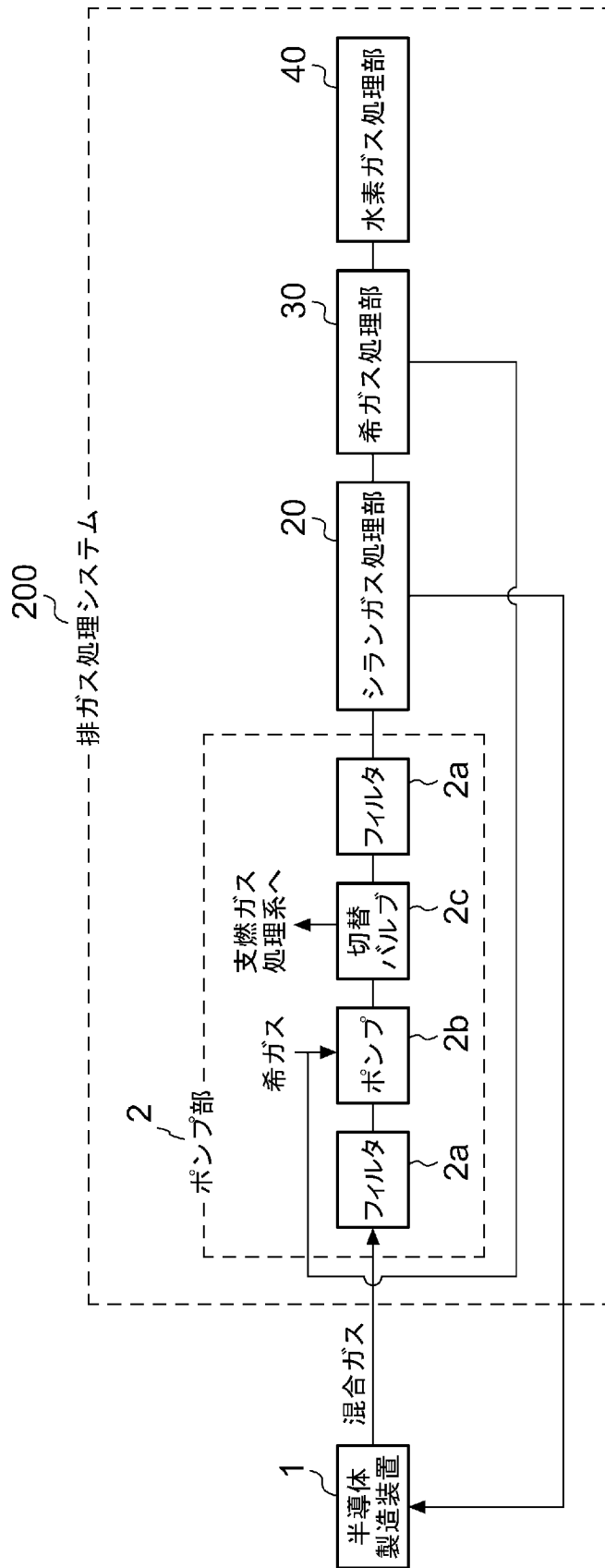
シランガス精製部を経た混合ガス中の希ガス成分を分離する希ガス/シラン分離部と、

を備え、前記ポンプ部に導入するパージガスとしてアルゴンを用いることを特徴とする請求項 1 乃至 10 のいずれか 1 項に記載の排ガス処理システム。

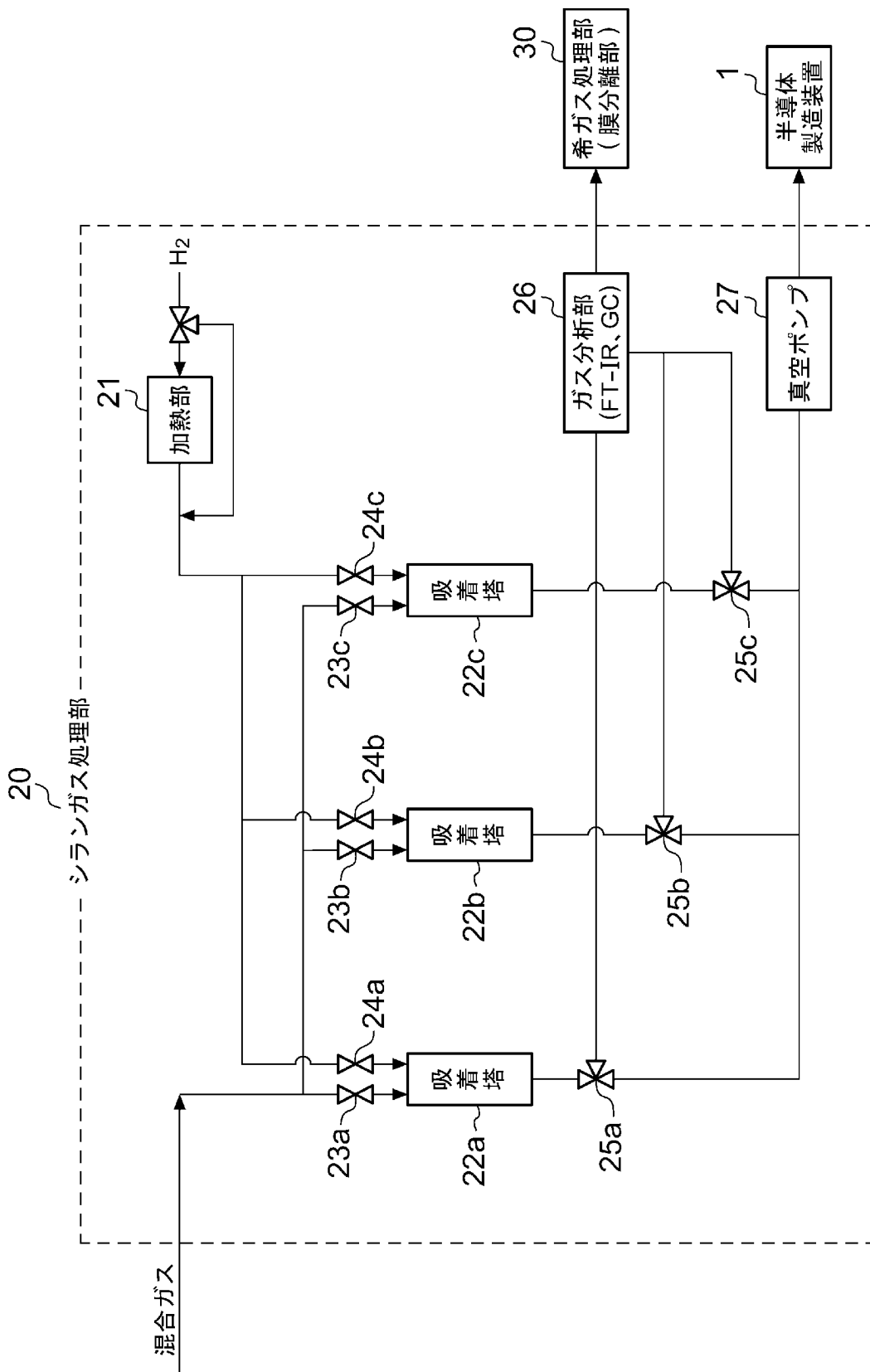
[請求項12] 前記シランガス処理部にポンプ部を設けたことを特徴とする請求項 11 記載の排ガス処理システム

[請求項13] 前記希ガス/シラン分離部として膜分離を用いることを特徴とする請求項 11 または 12 に記載の排ガス処理システム。

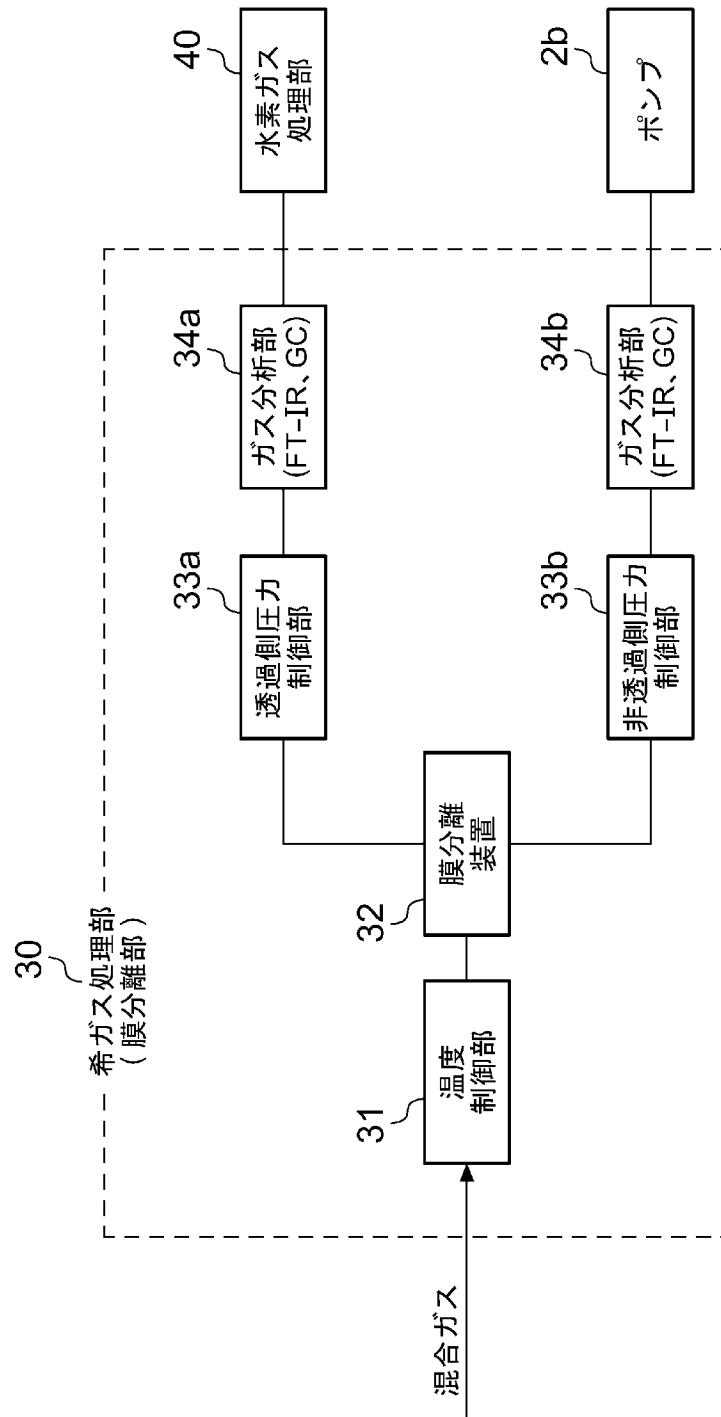
[図1]



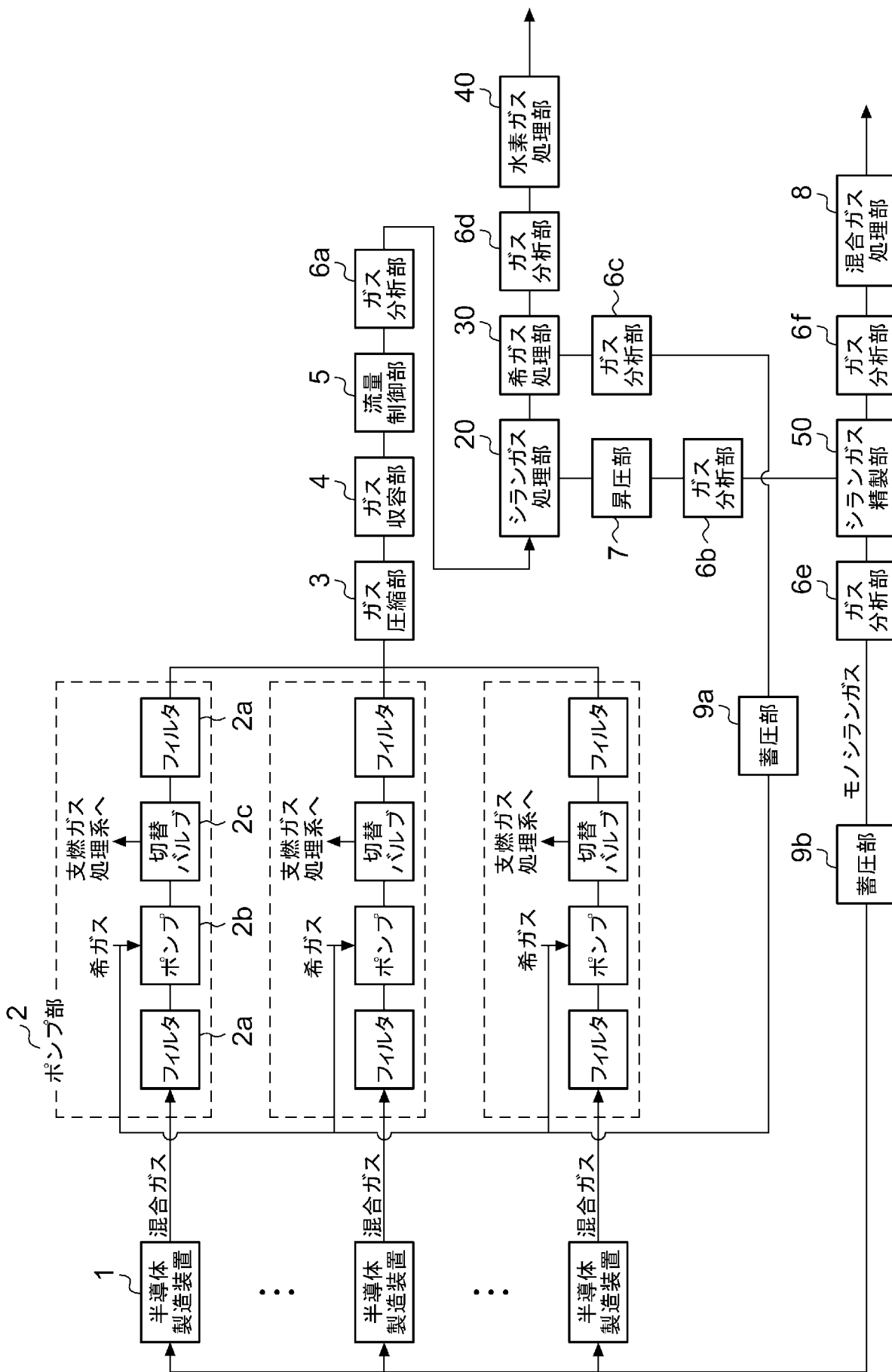
[図2]



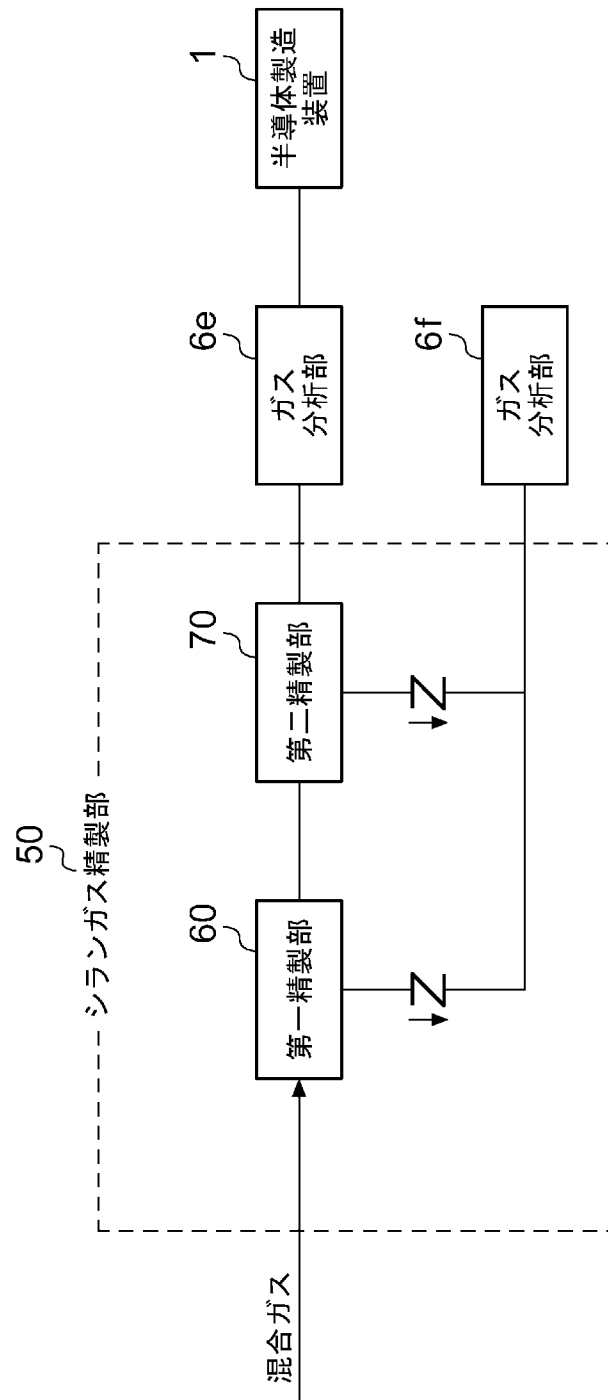
[図3]



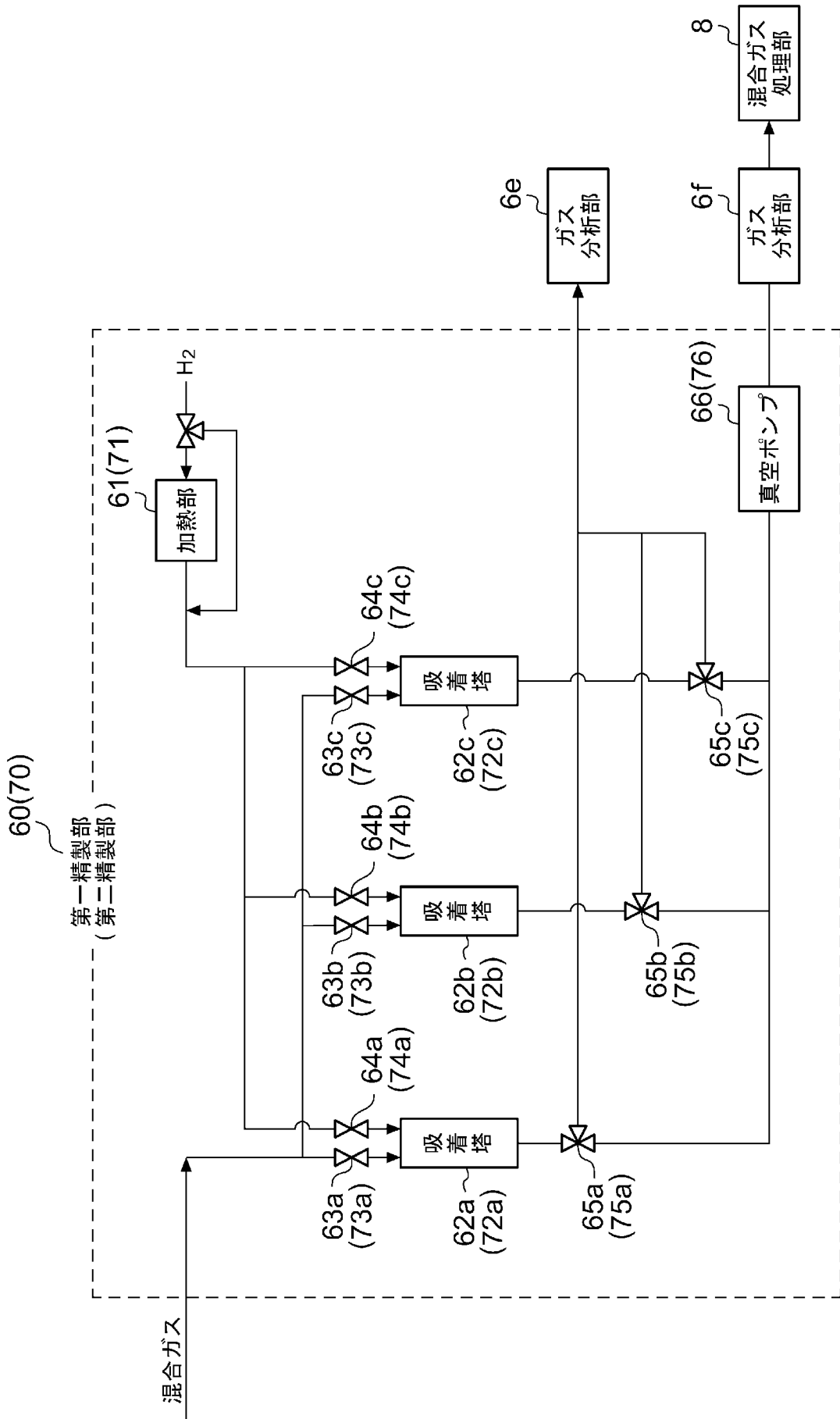
[図4]



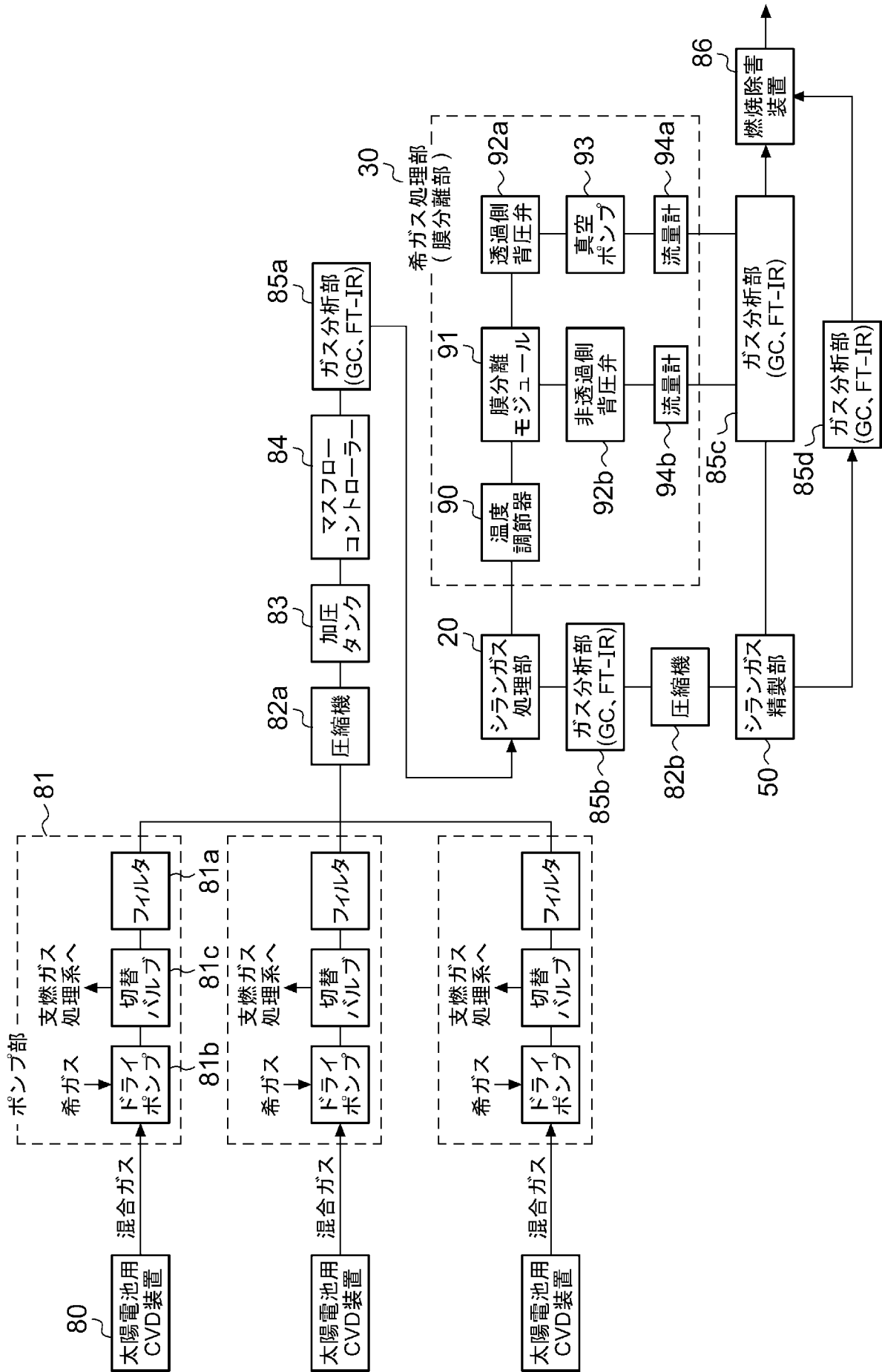
[図5]



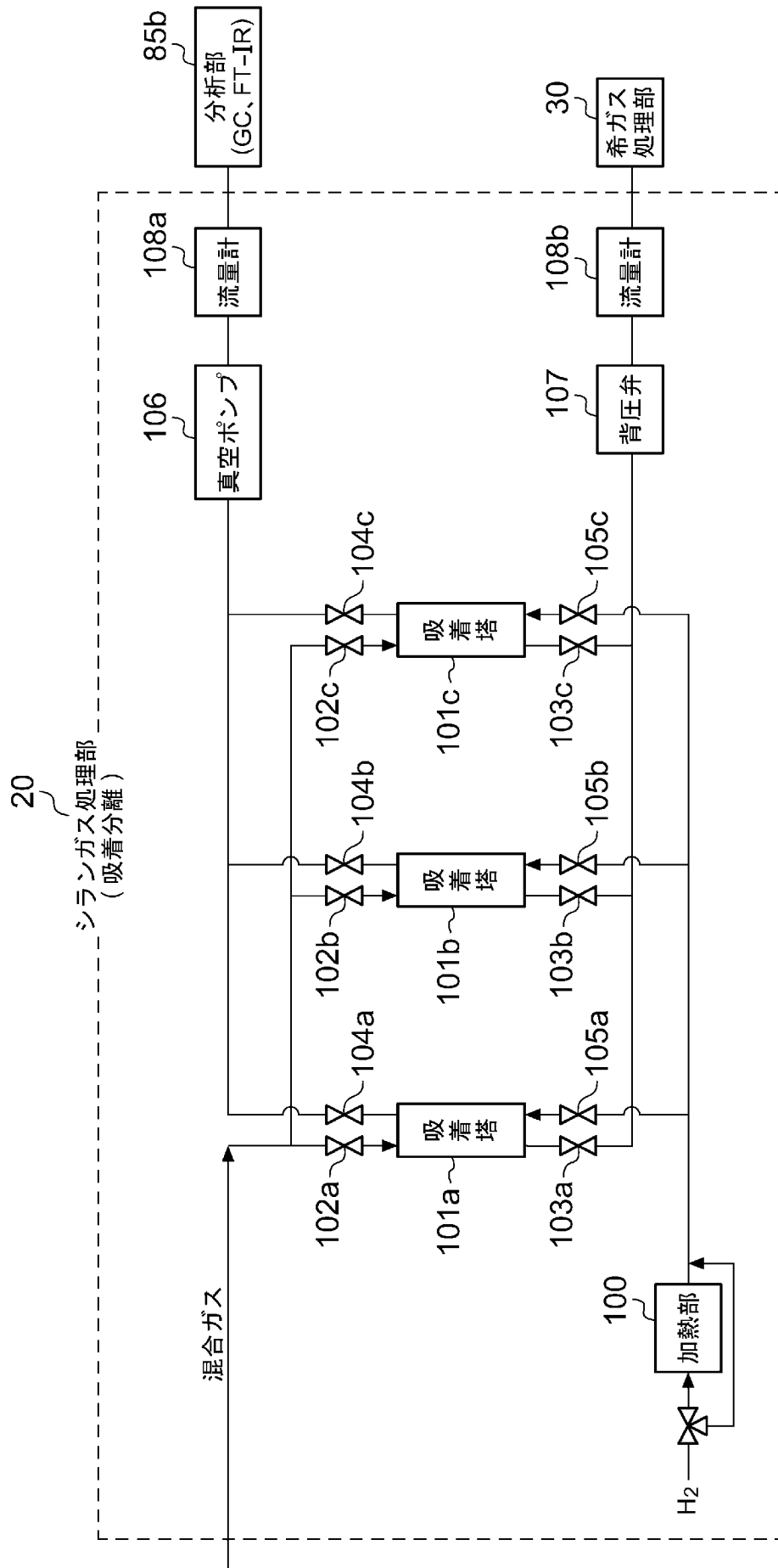
[図6]



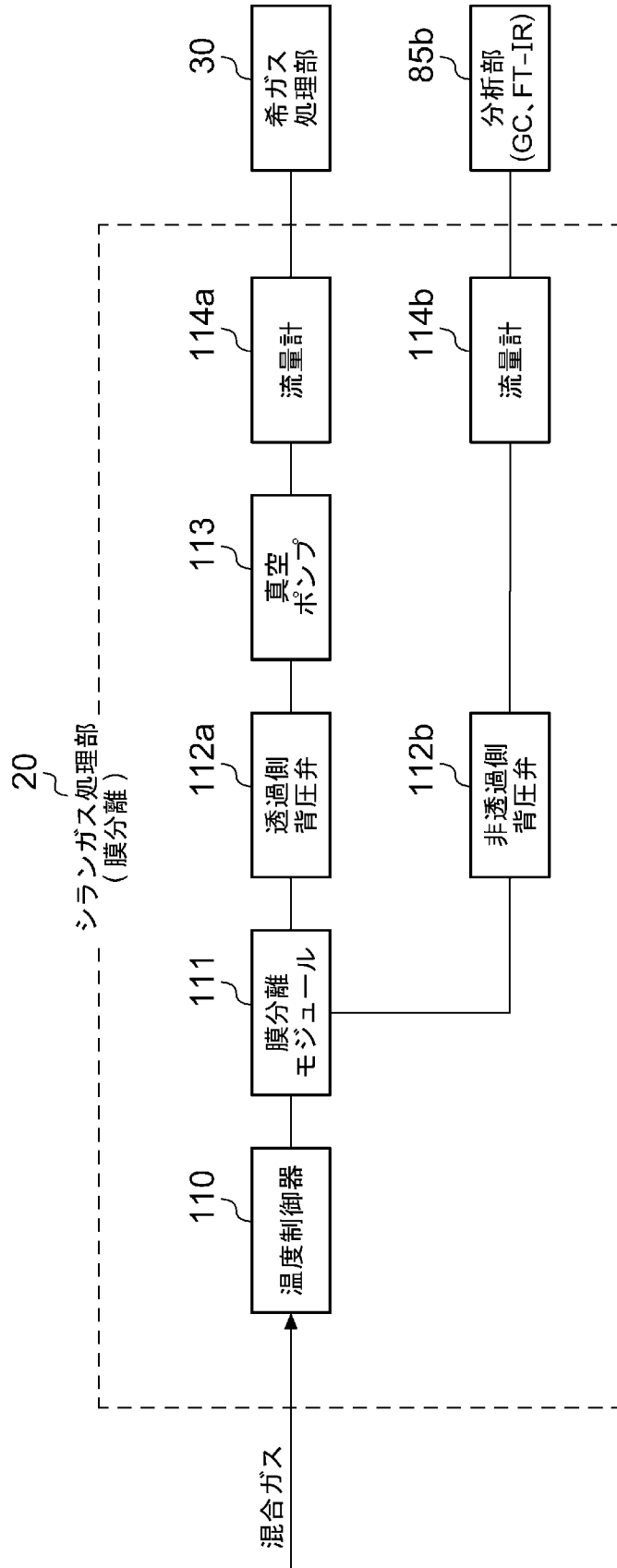
[図7]



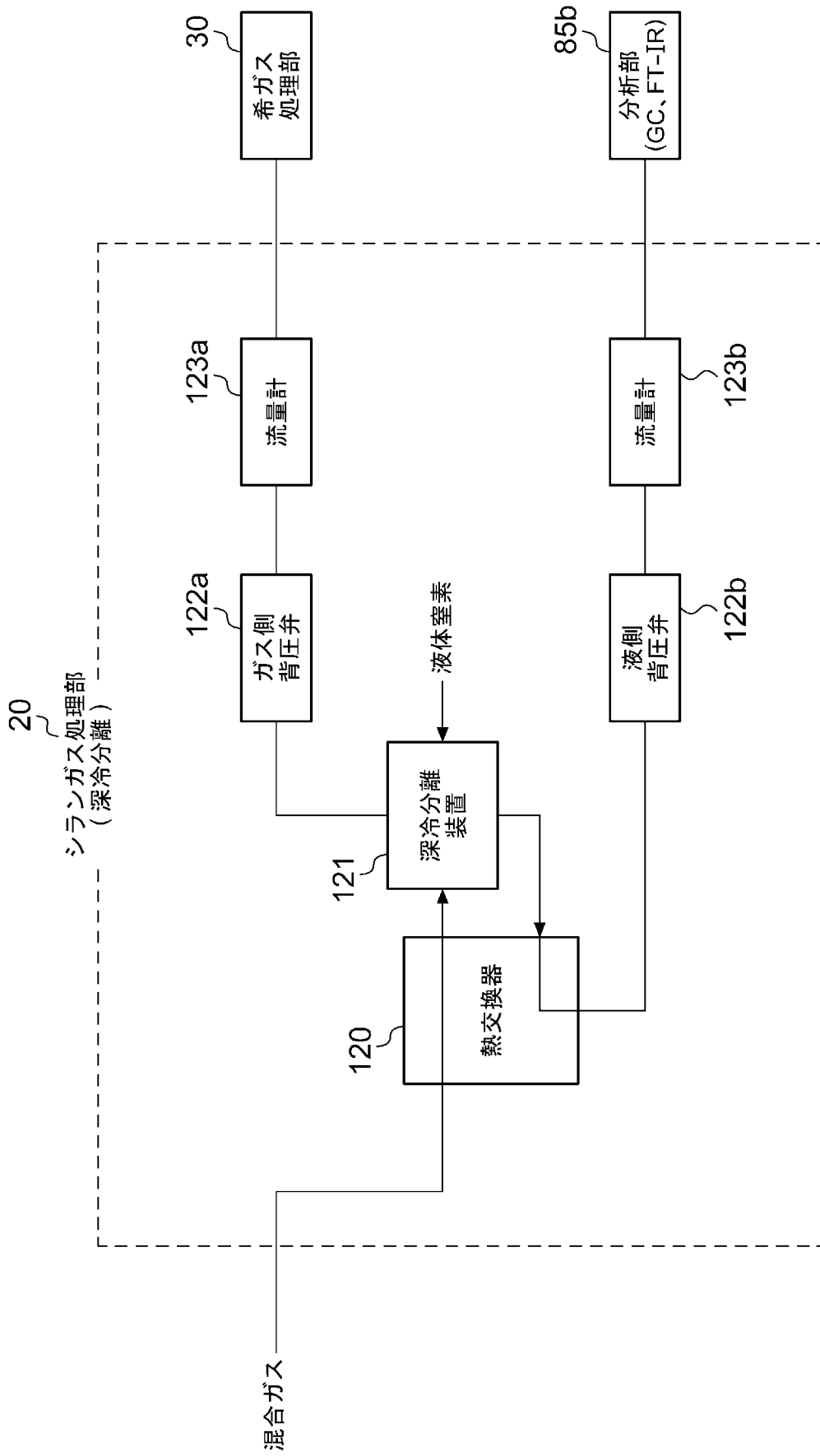
[図8]



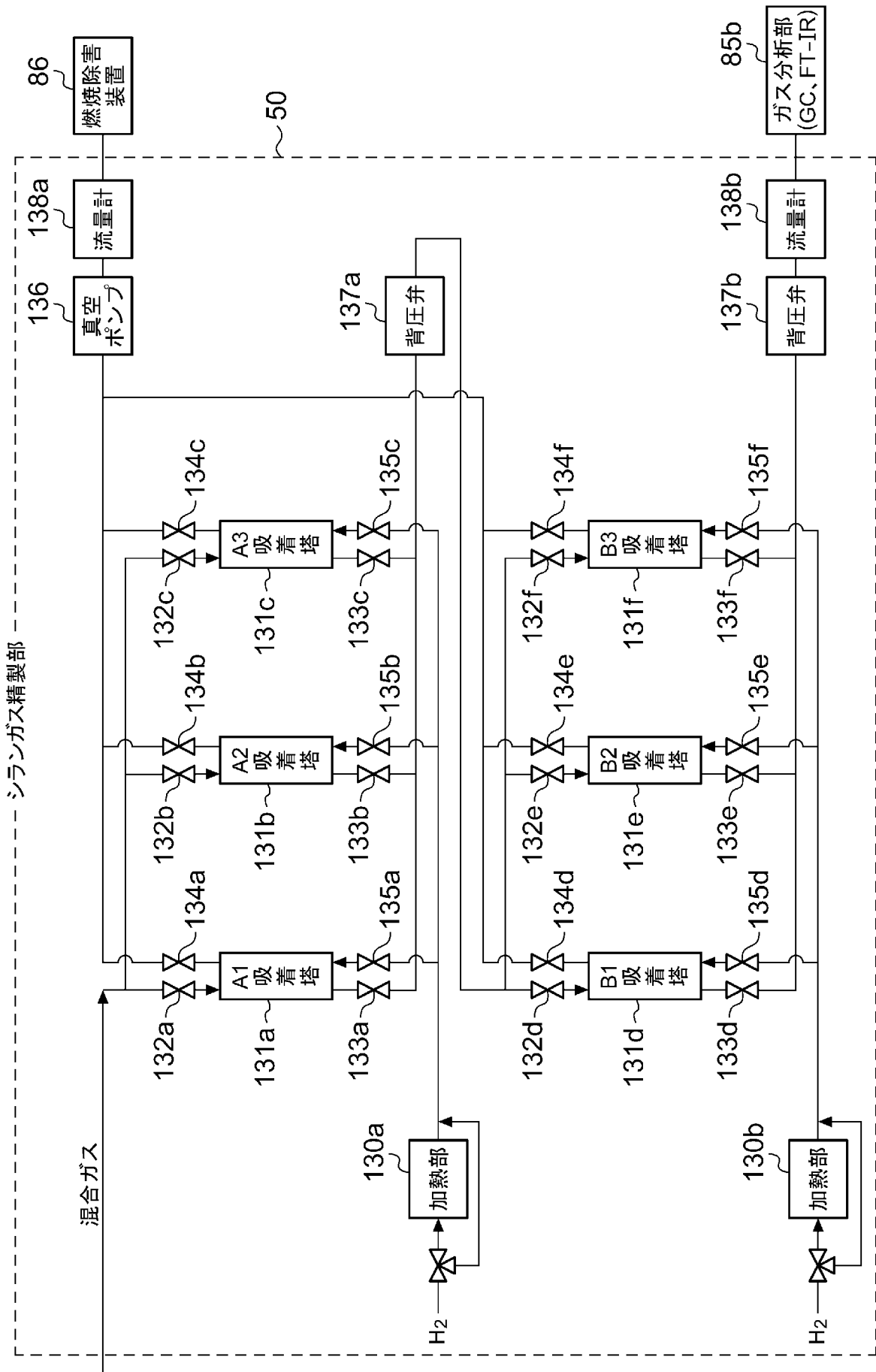
[図9]



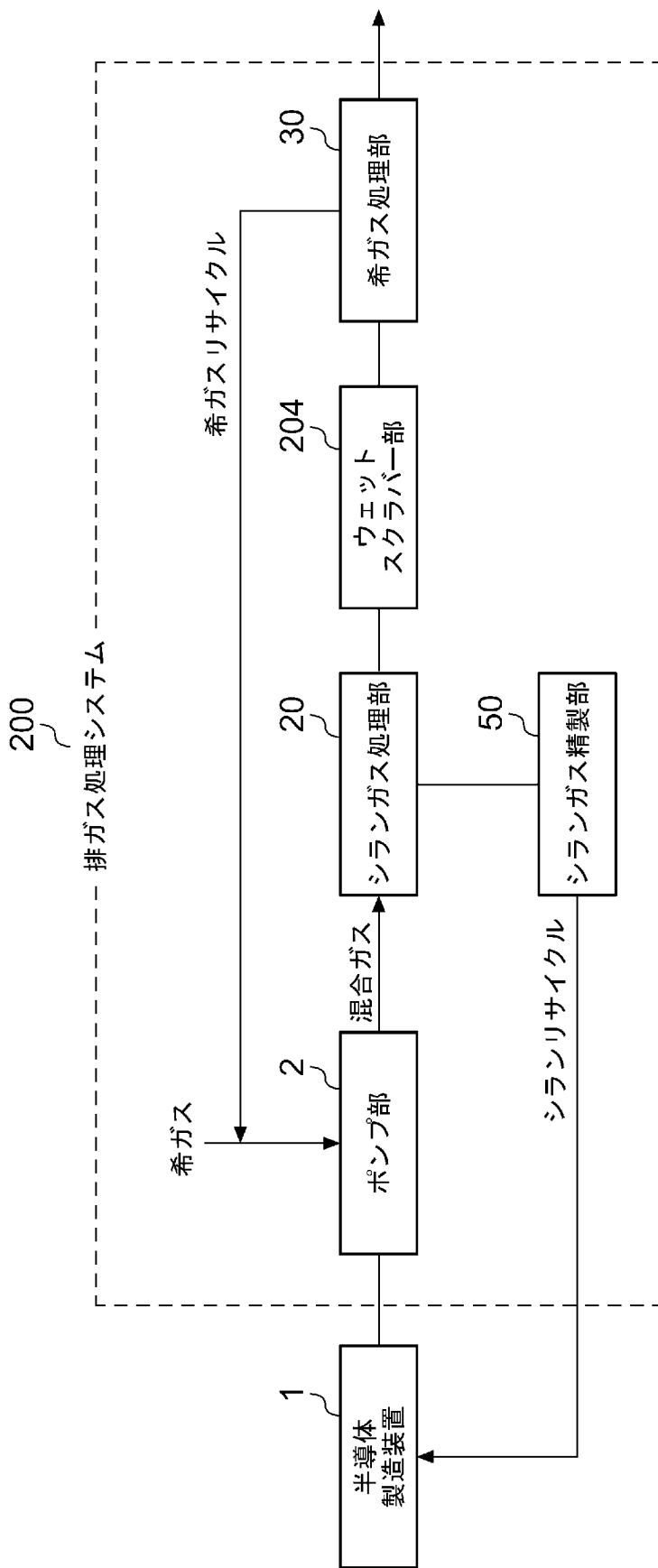
[図10]



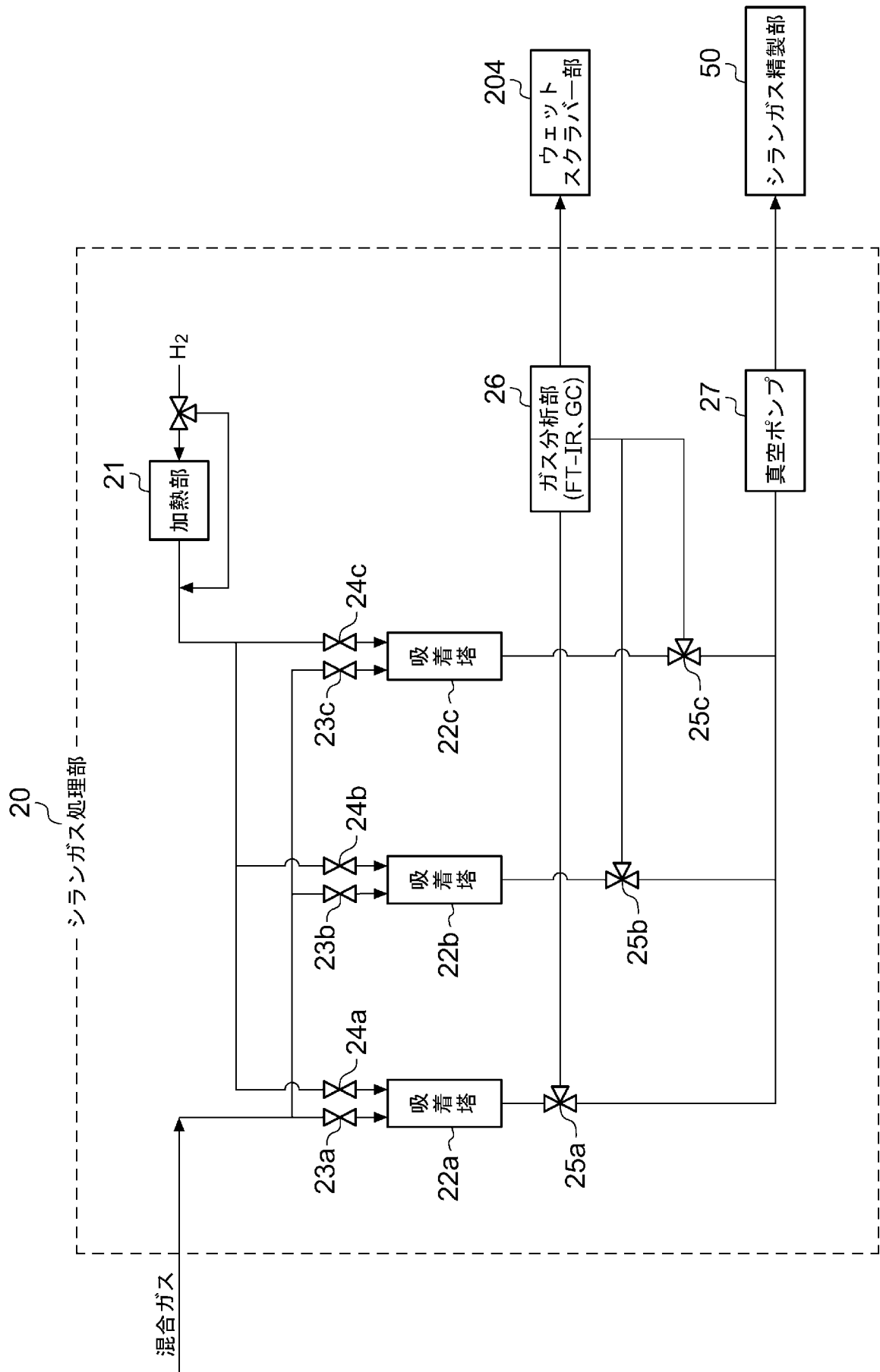
[図11]



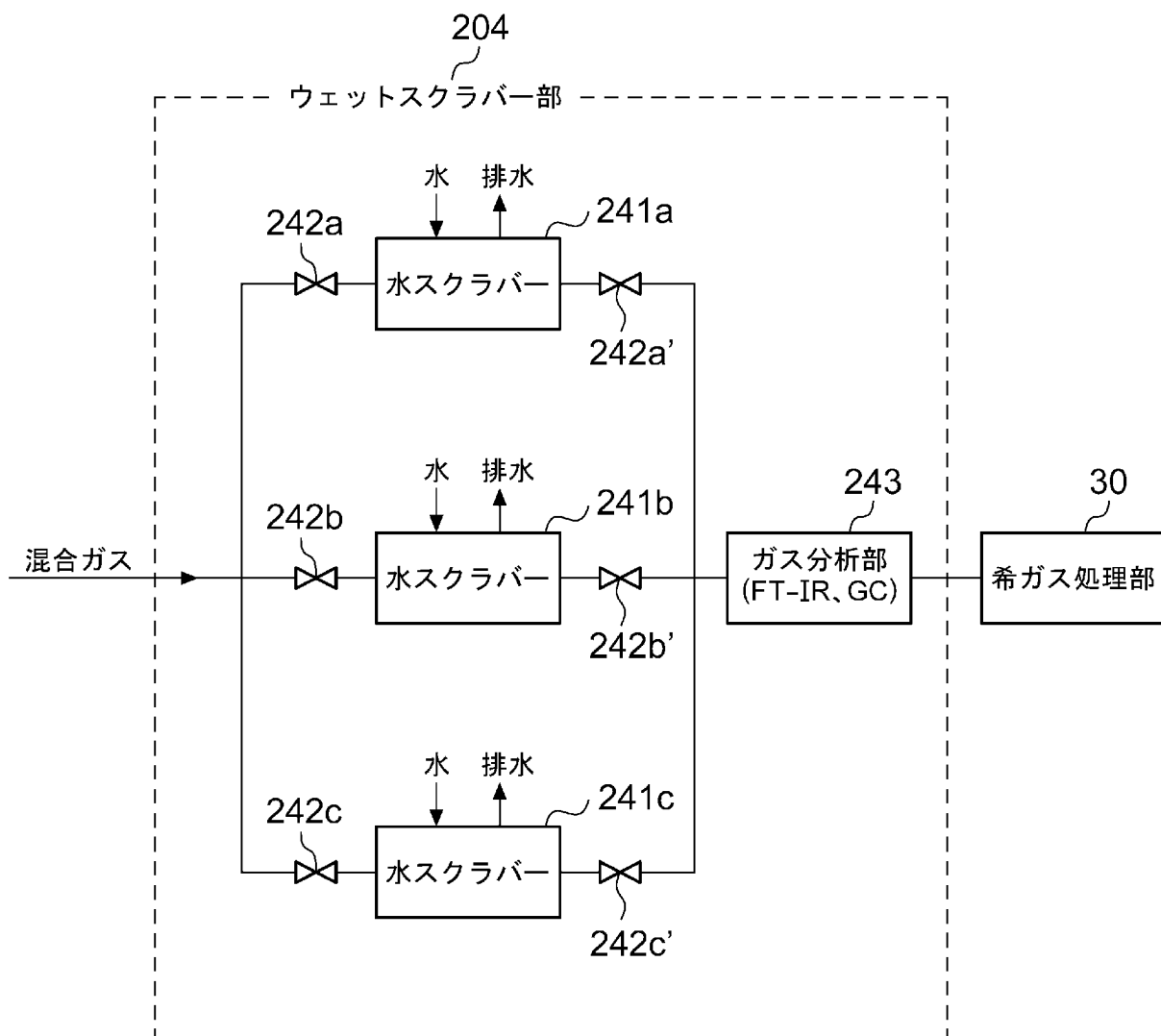
[図12]



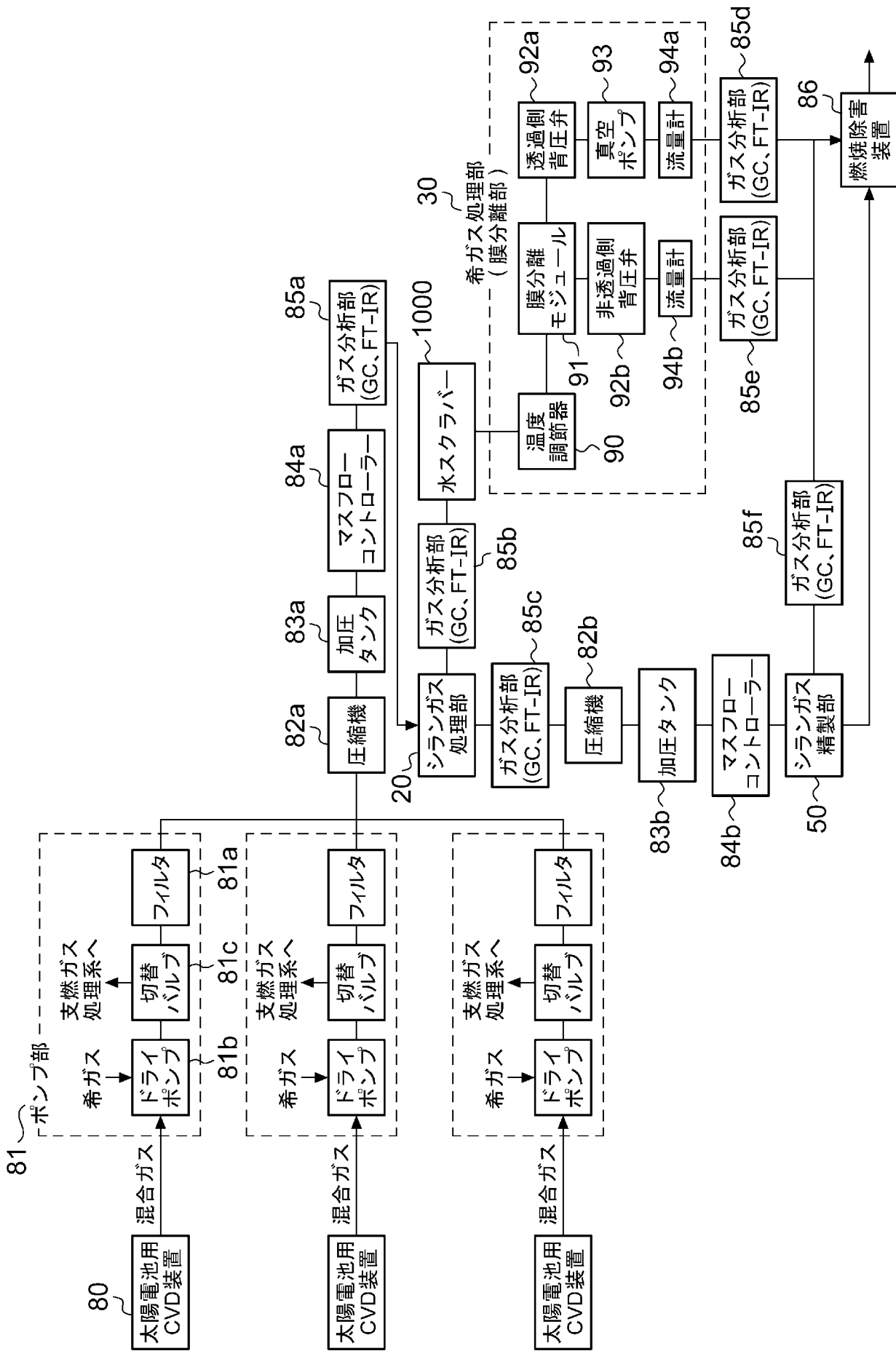
[図13]



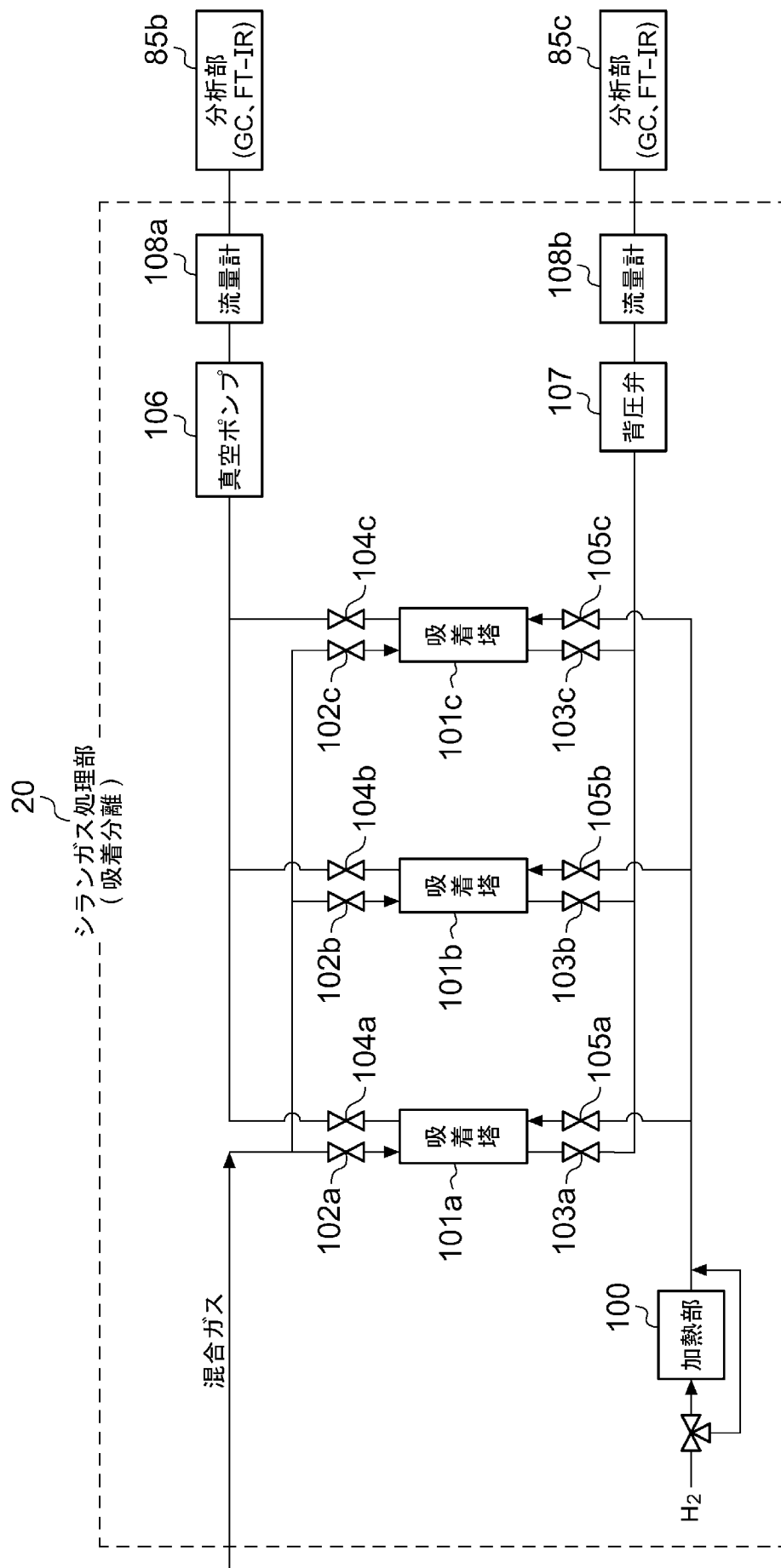
[図14]



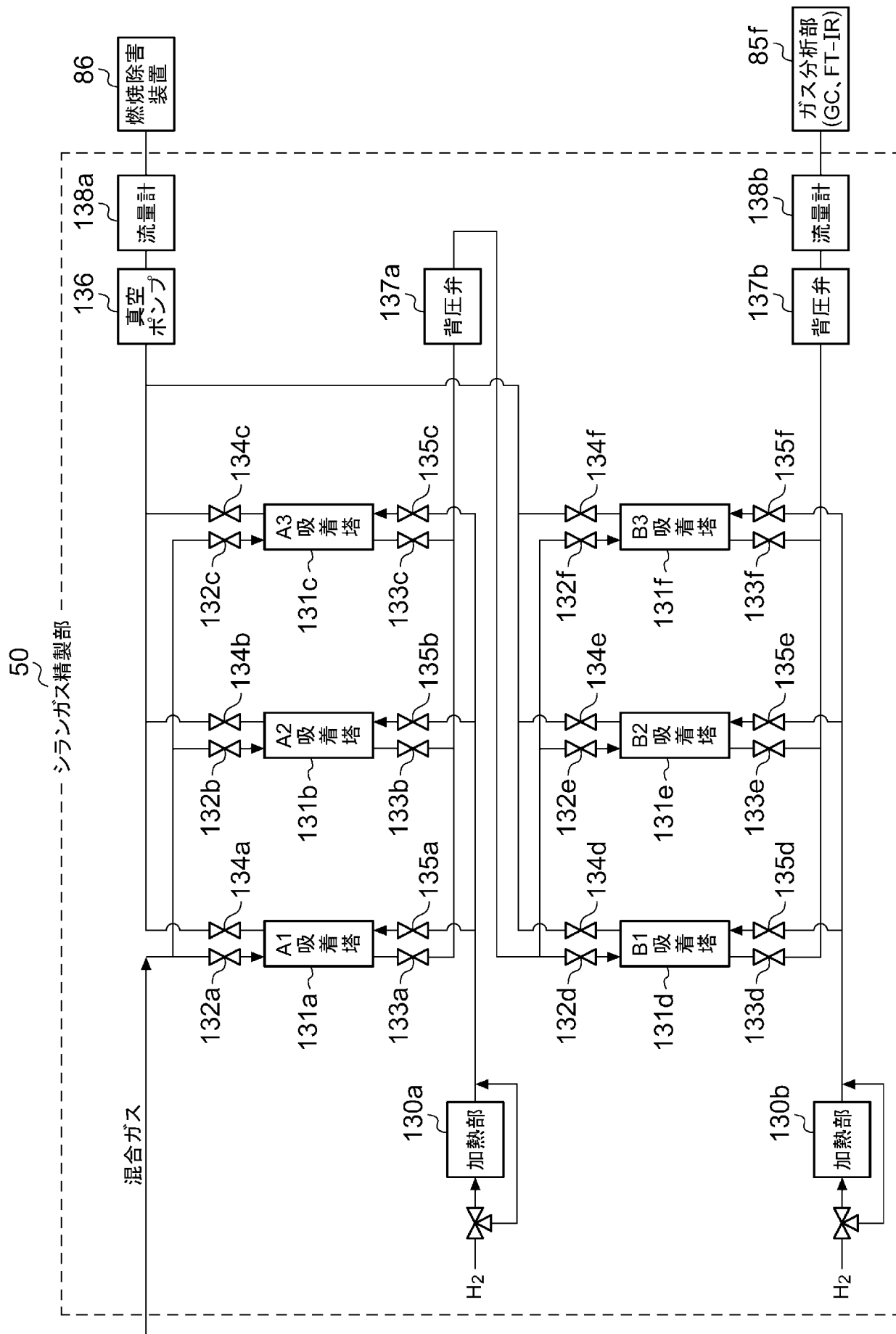
[図15]



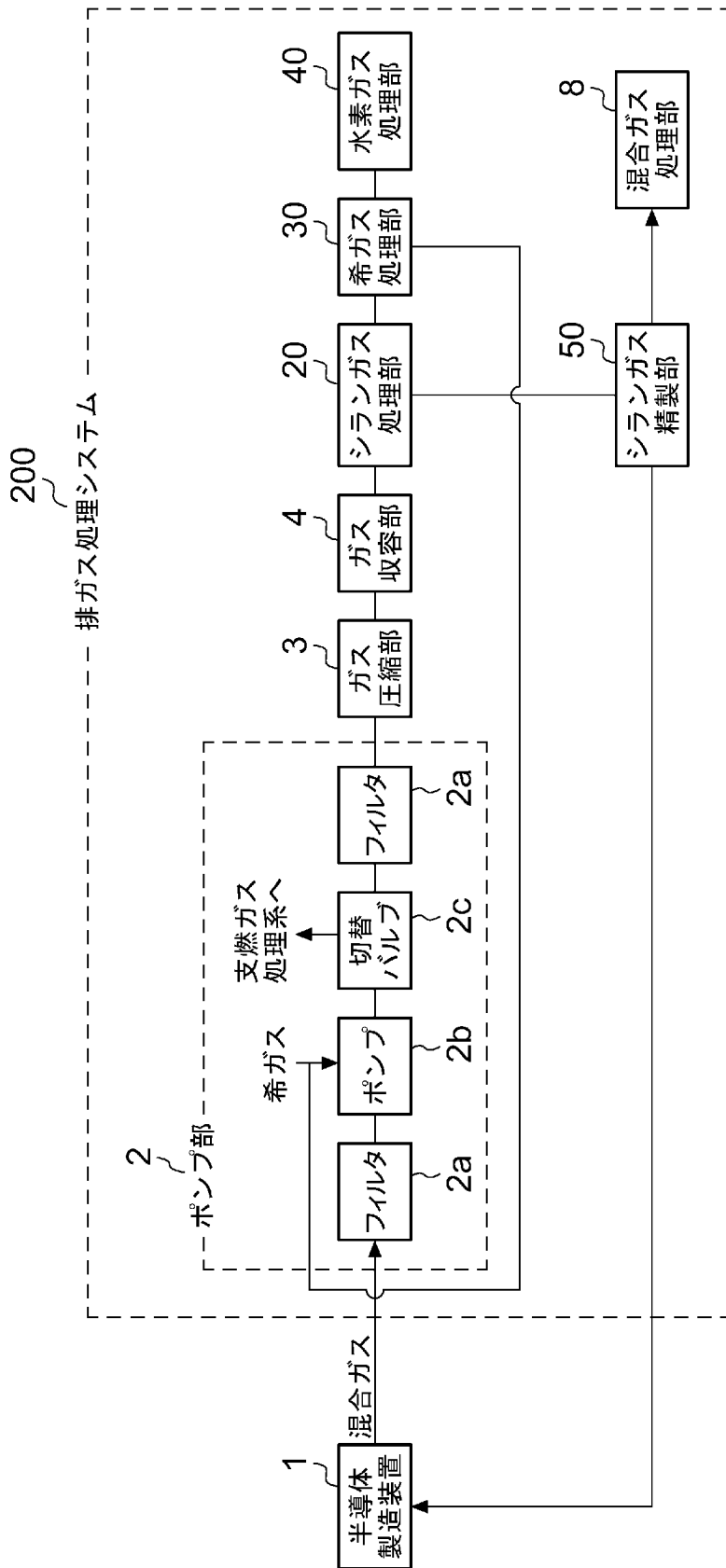
[図16]



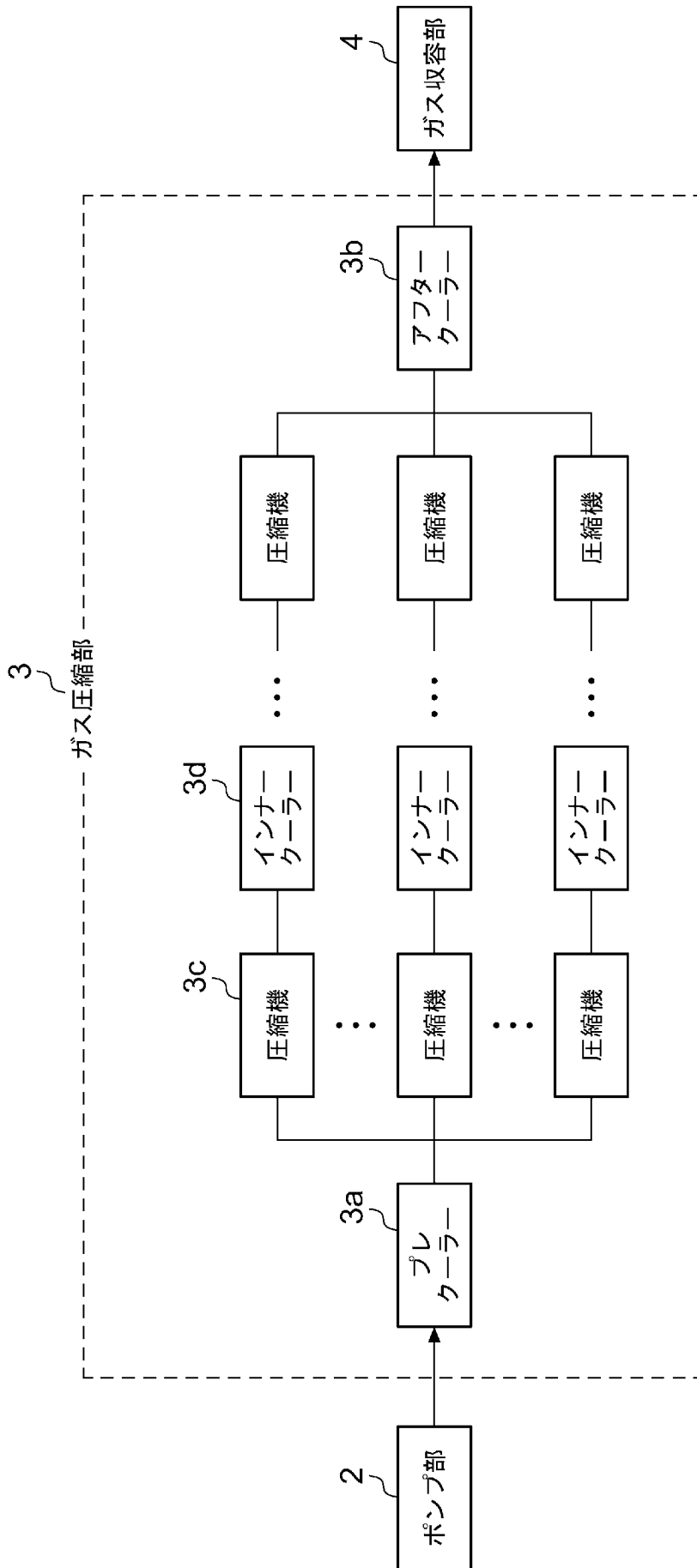
[図17]



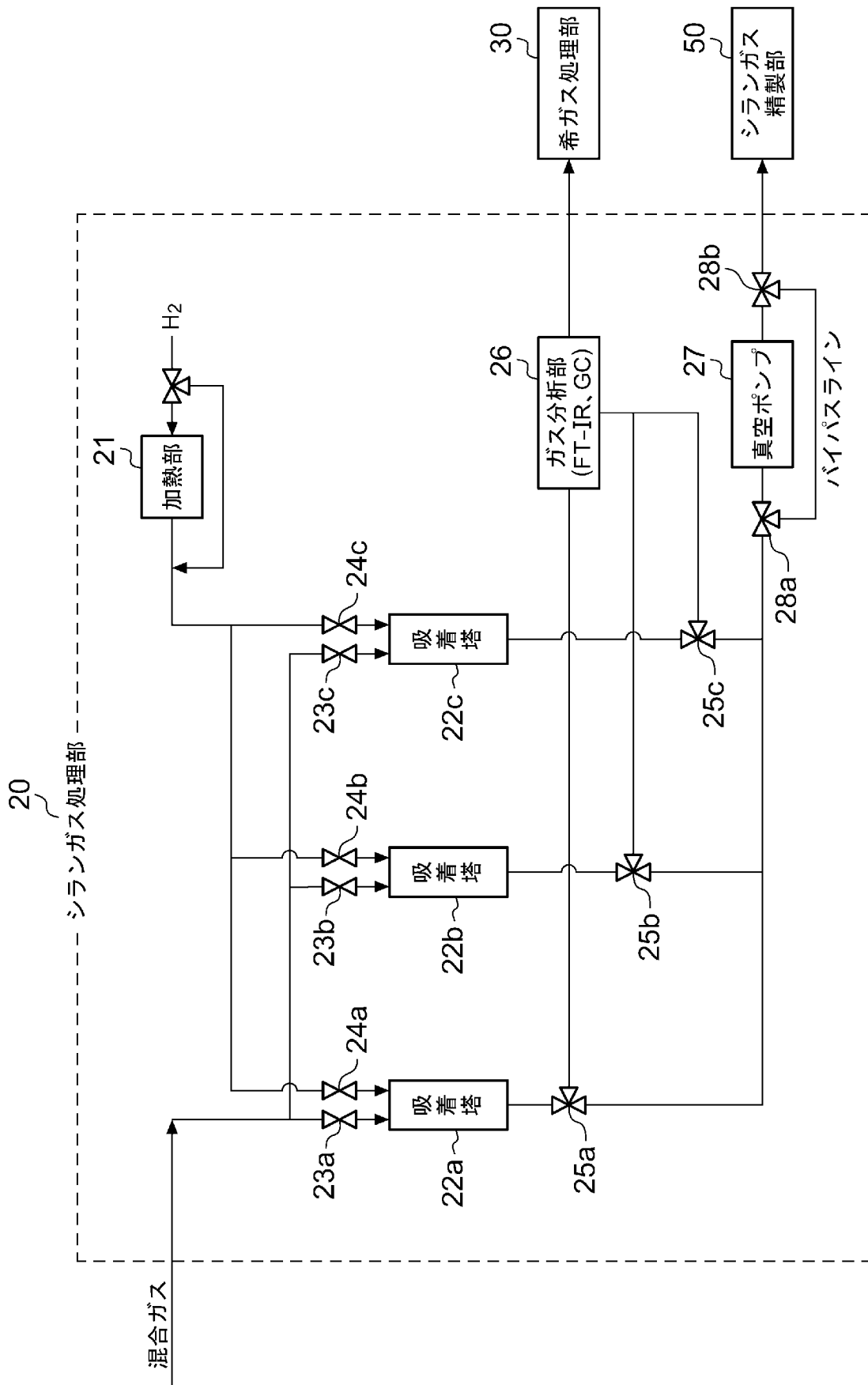
[図18]



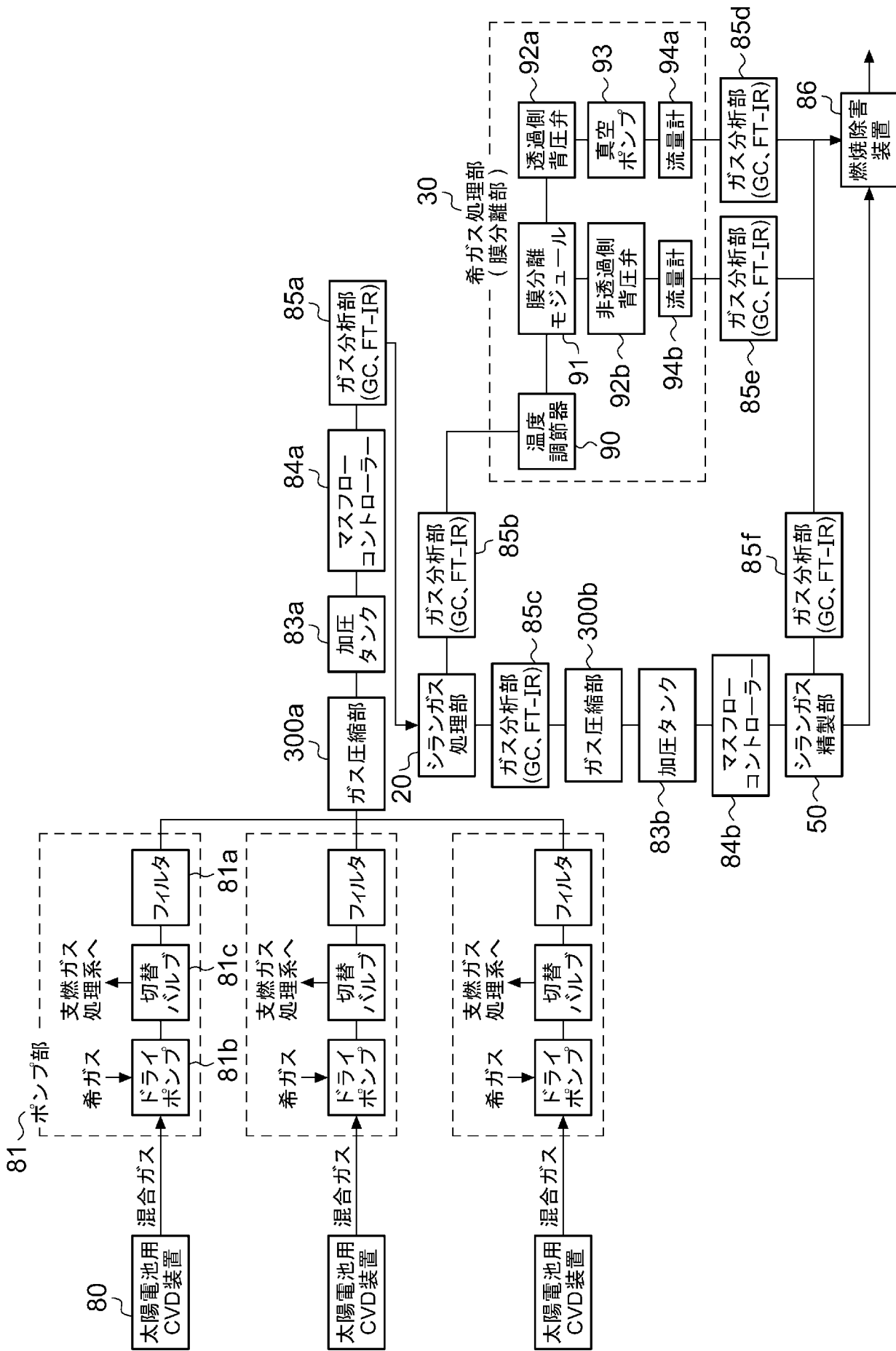
[図19]



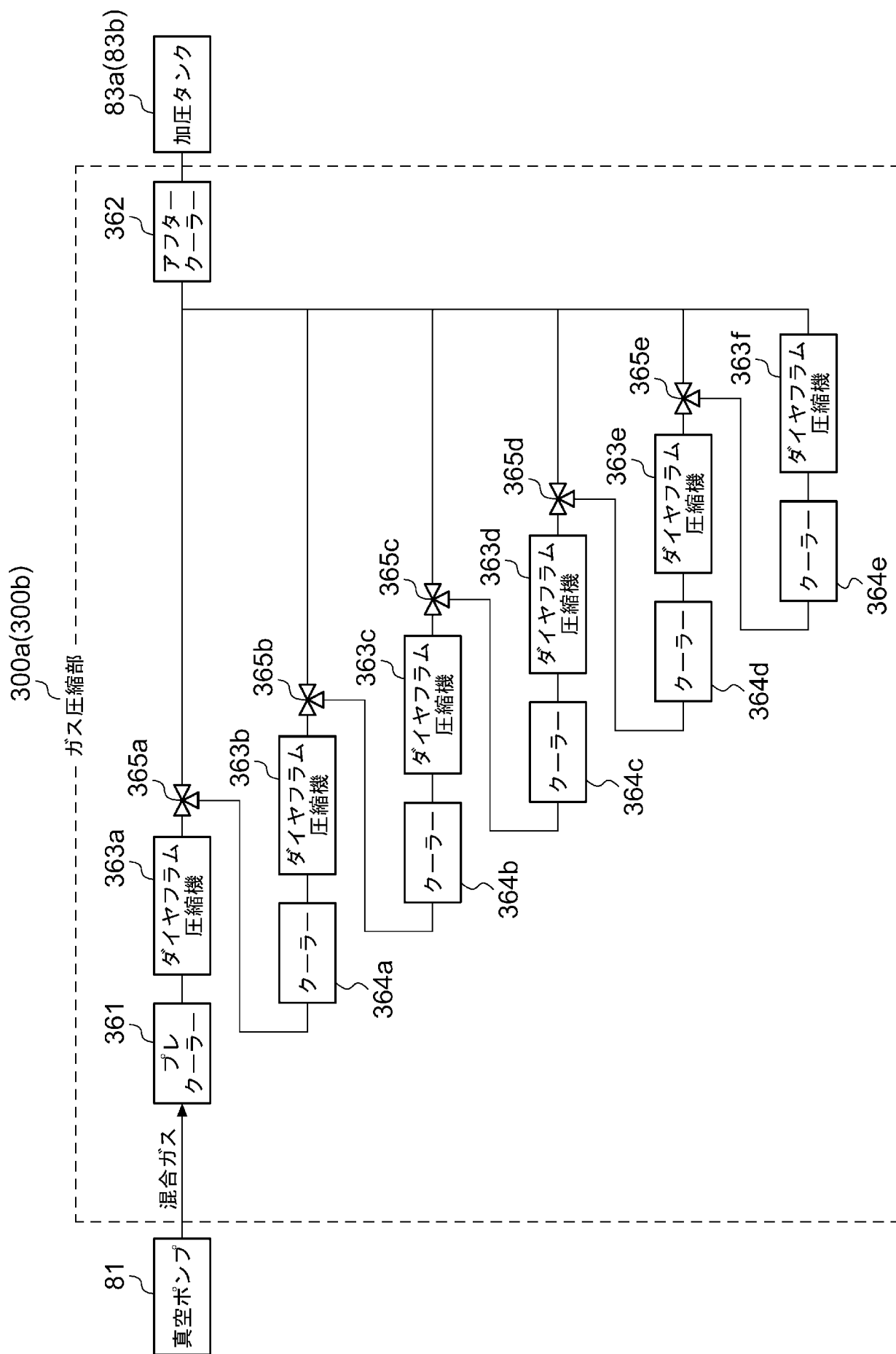
[図20]



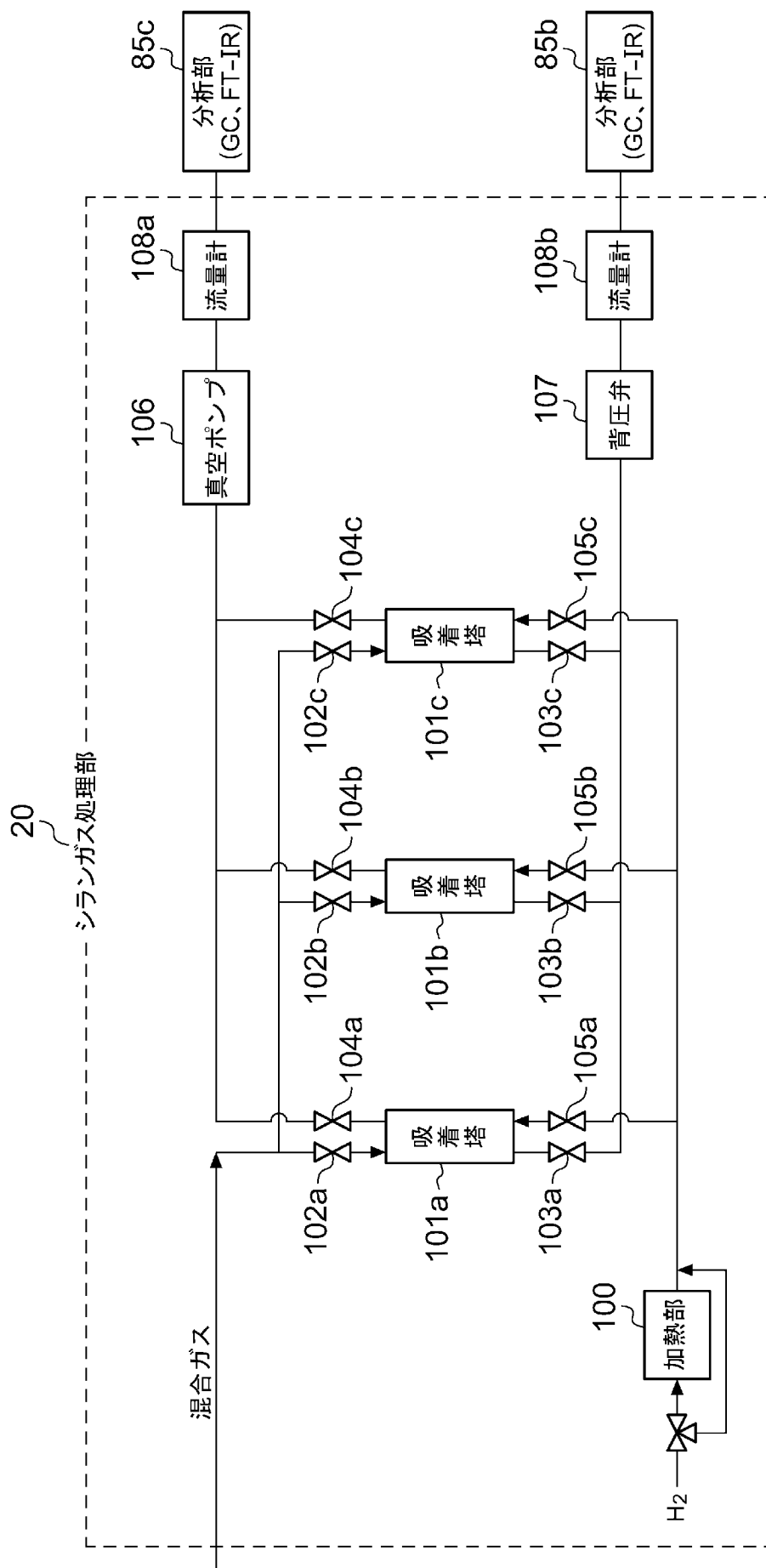
[図21]



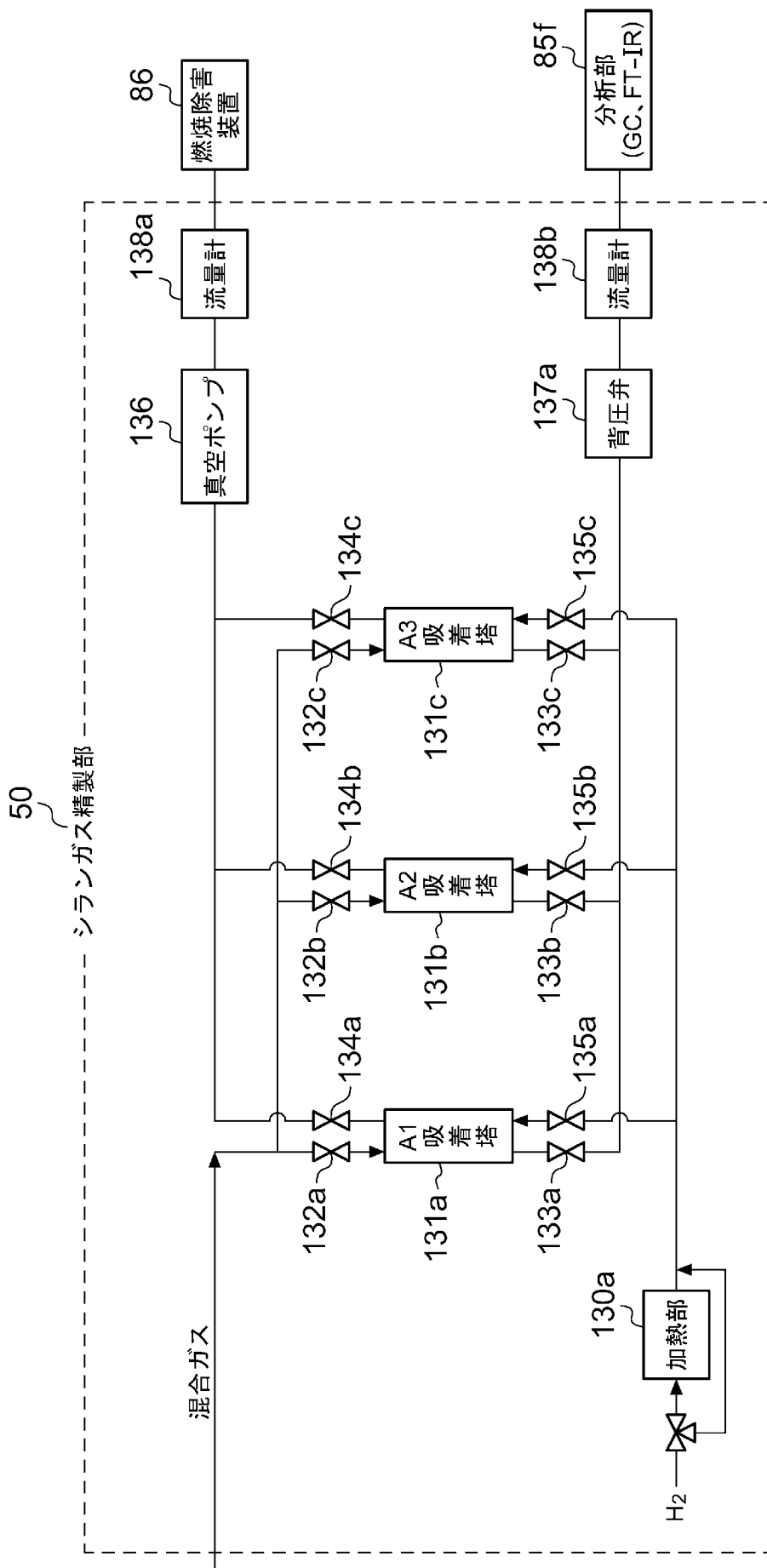
[図22]



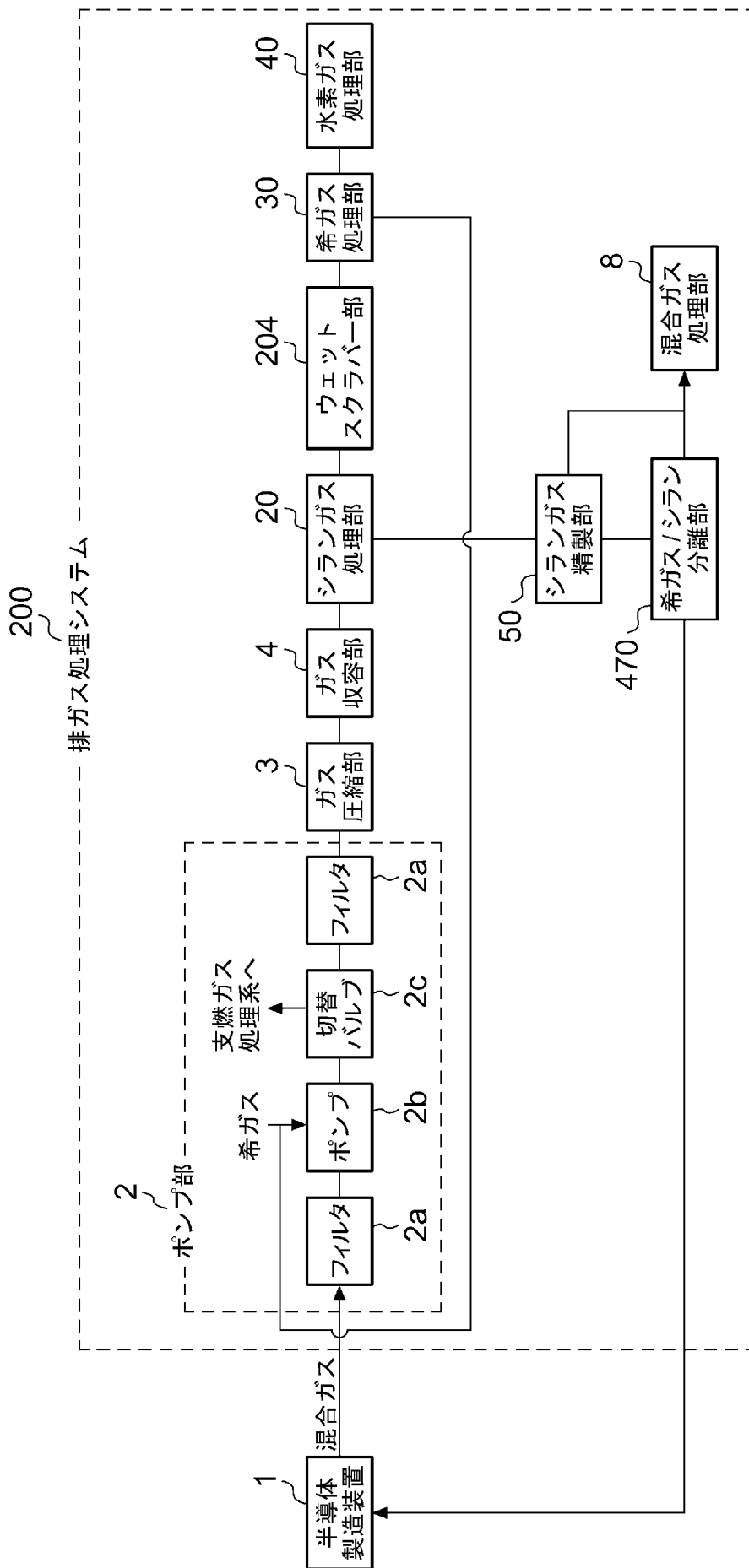
[図23]



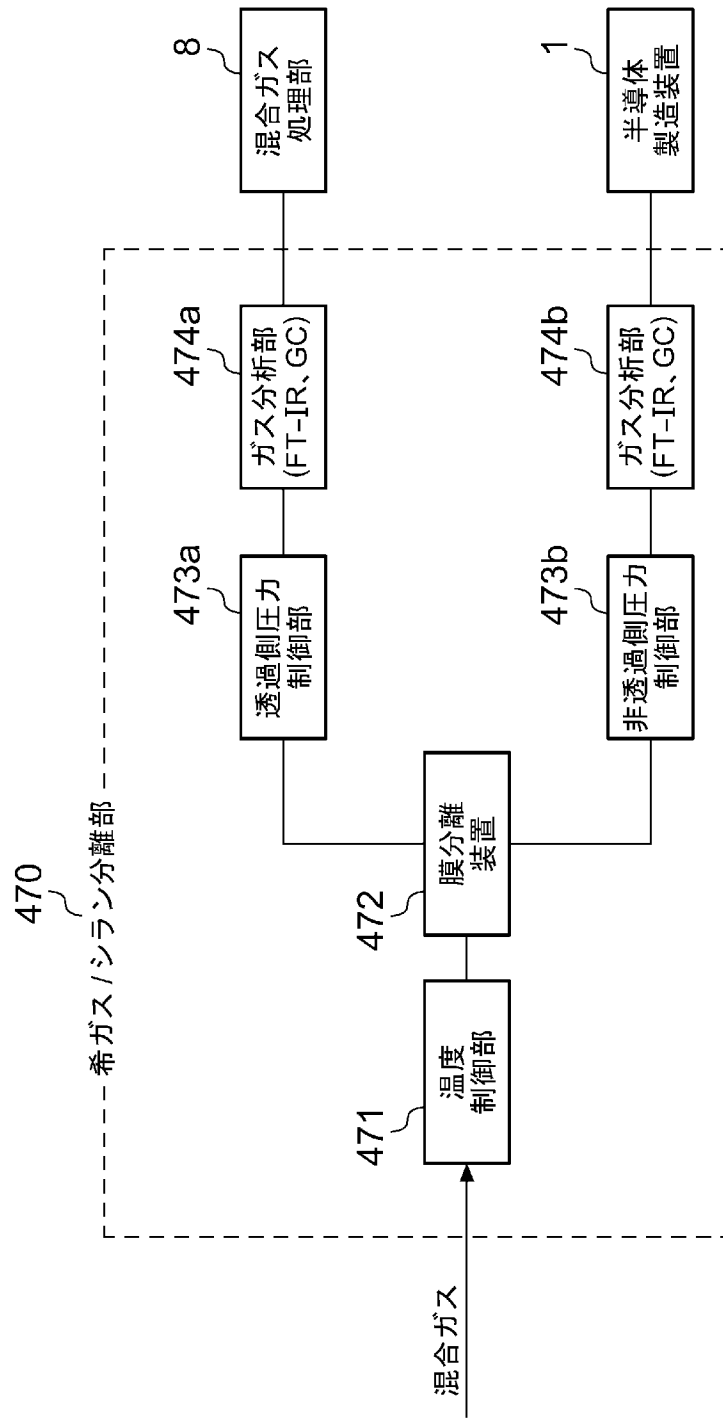
[図24]



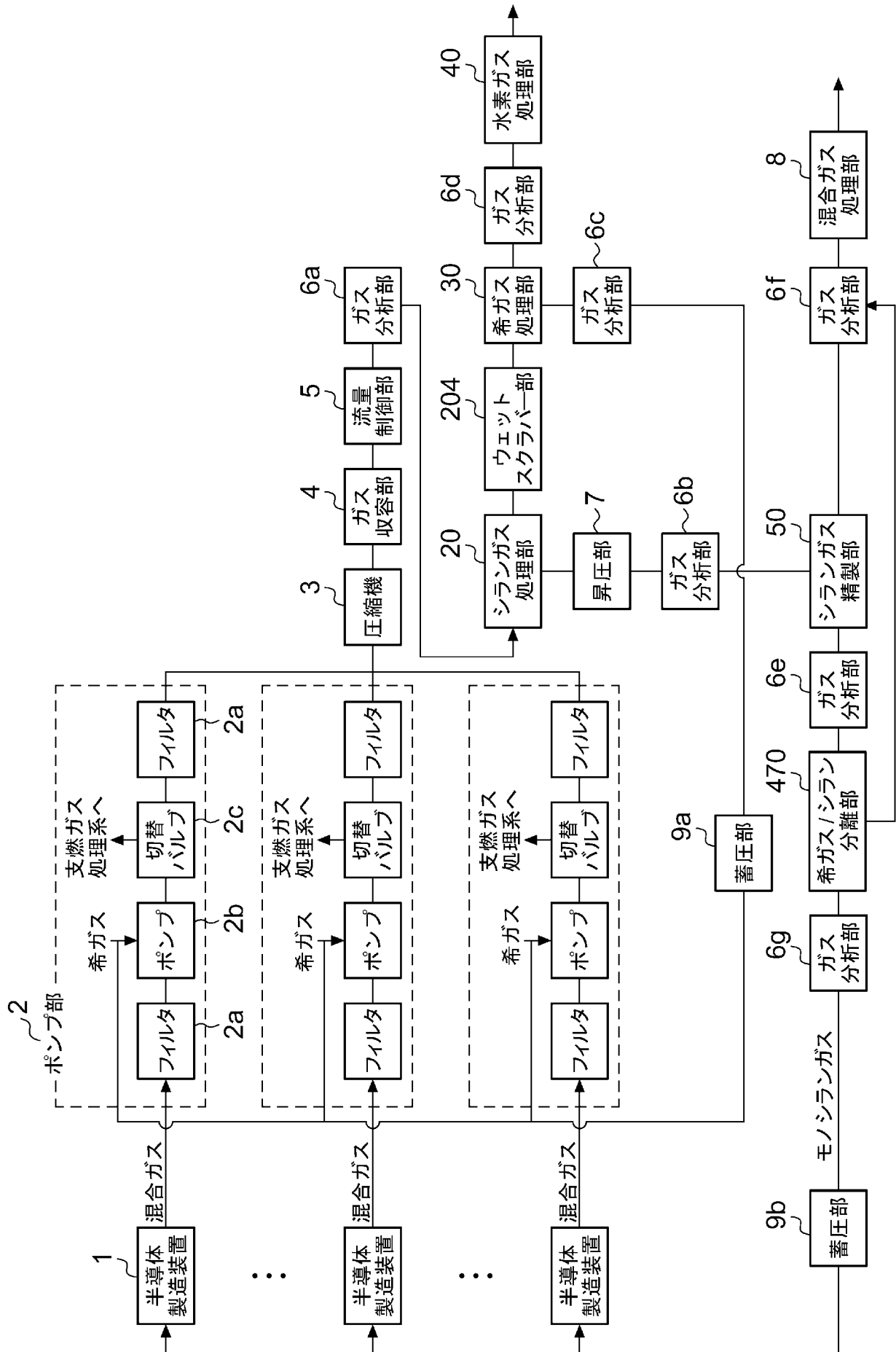
[図25]



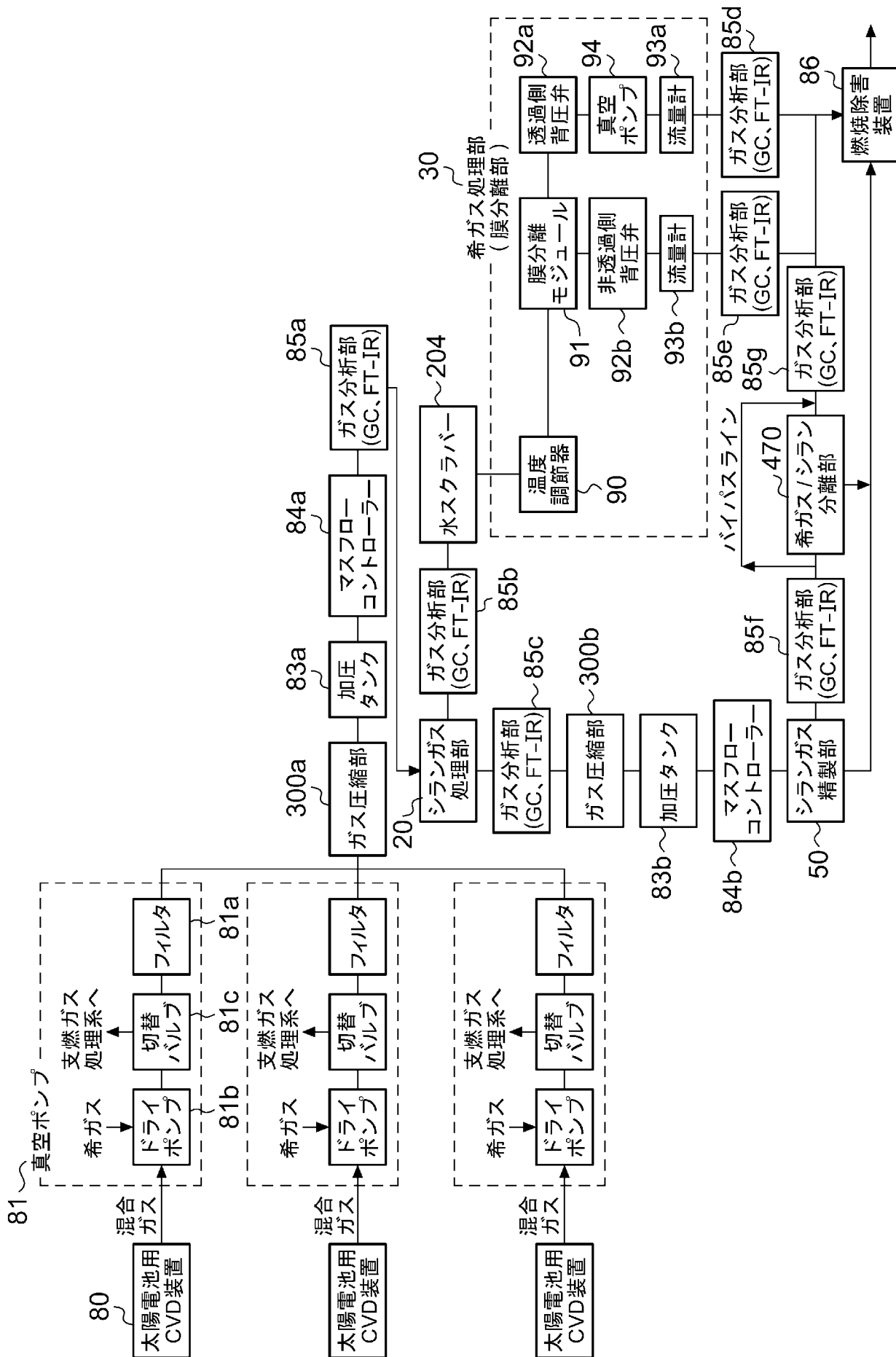
[図26]



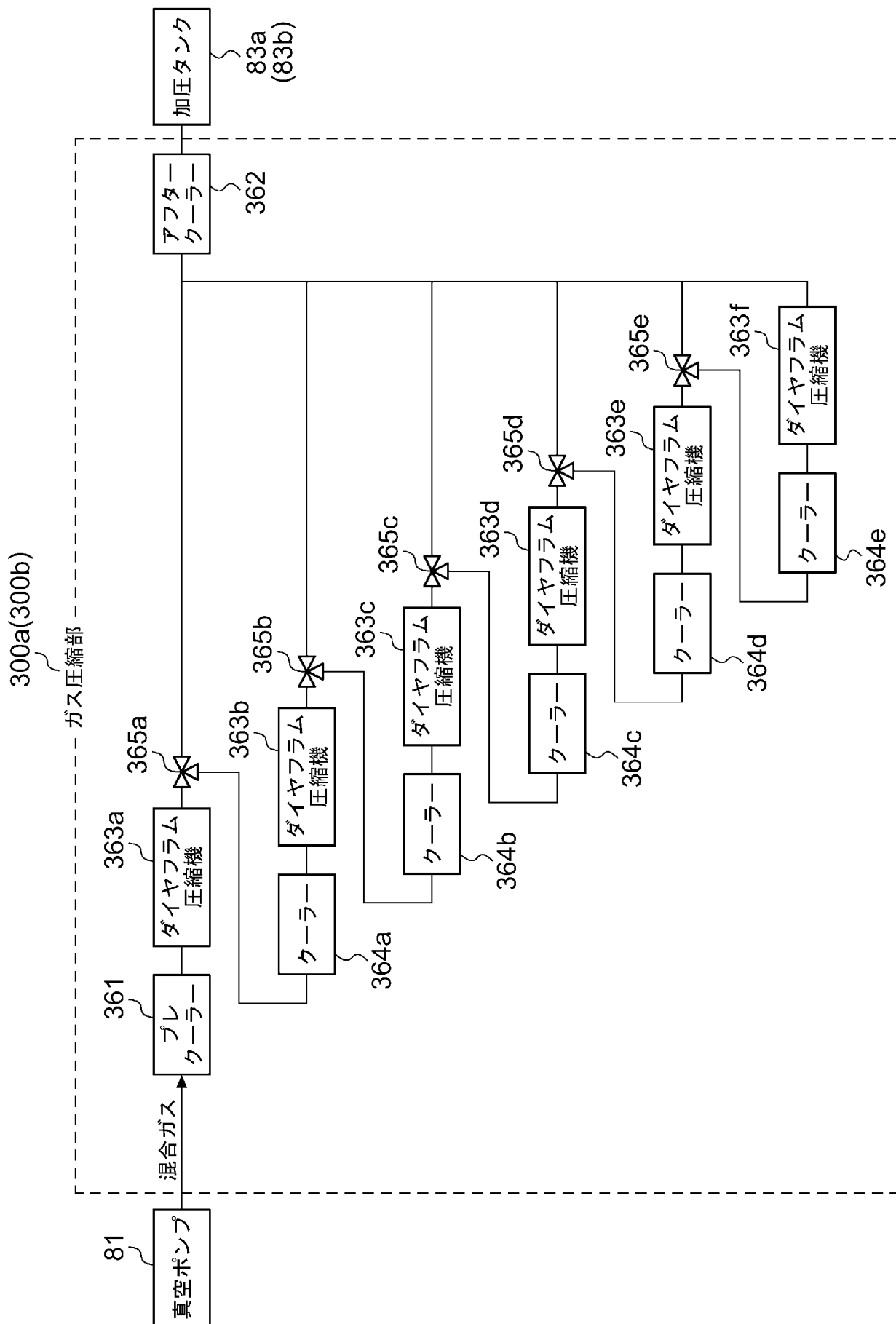
[図27]



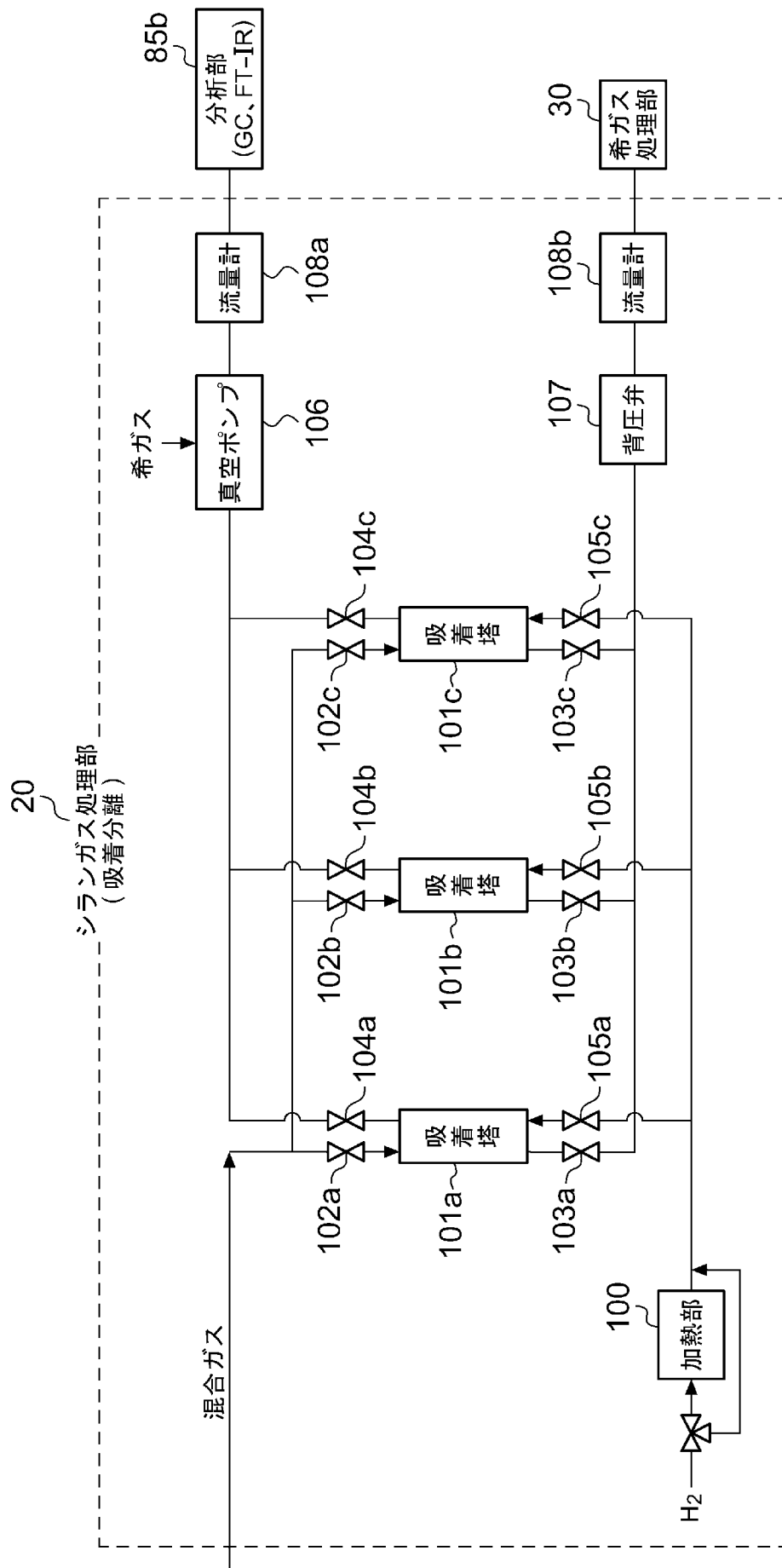
[図28]



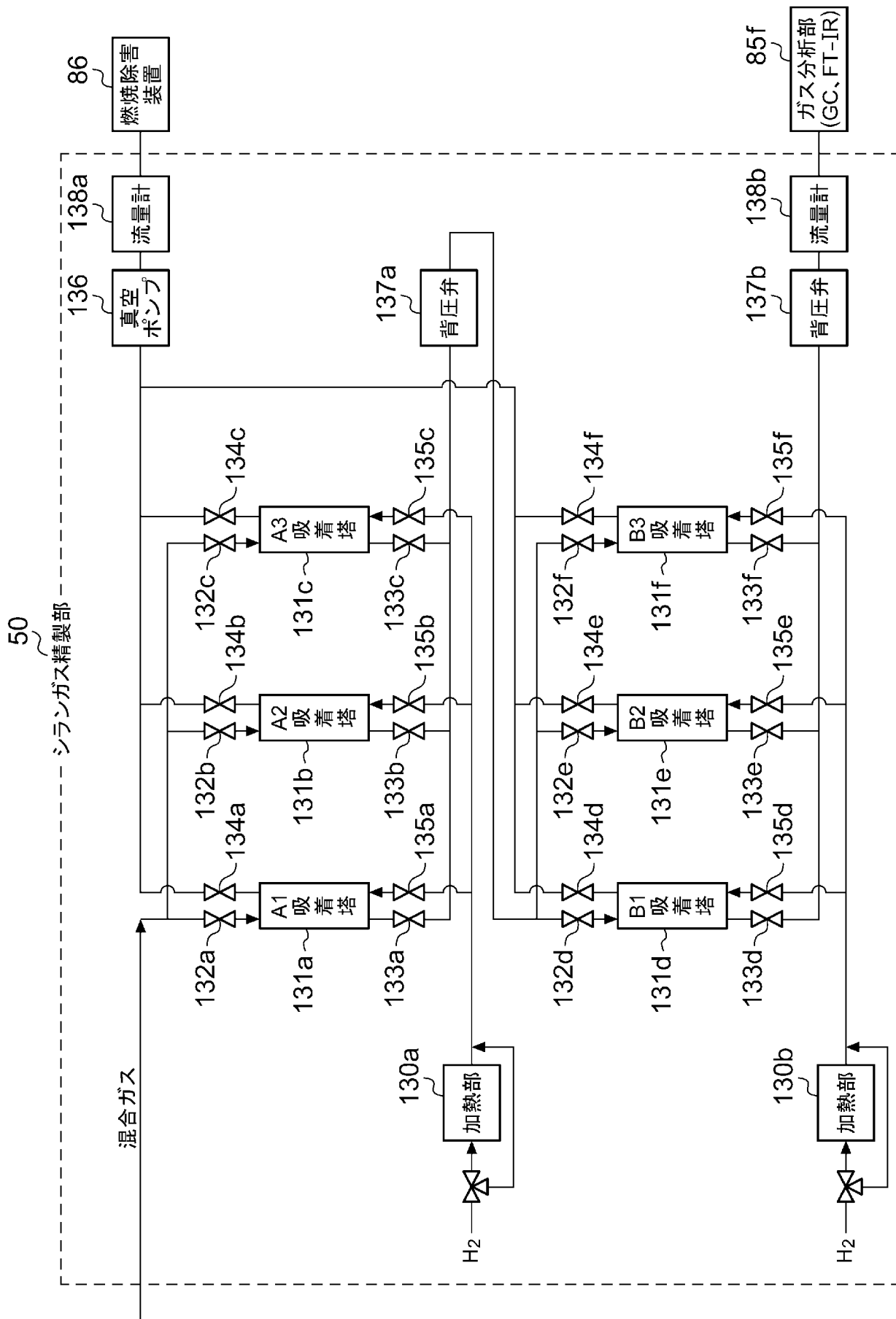
[図29]



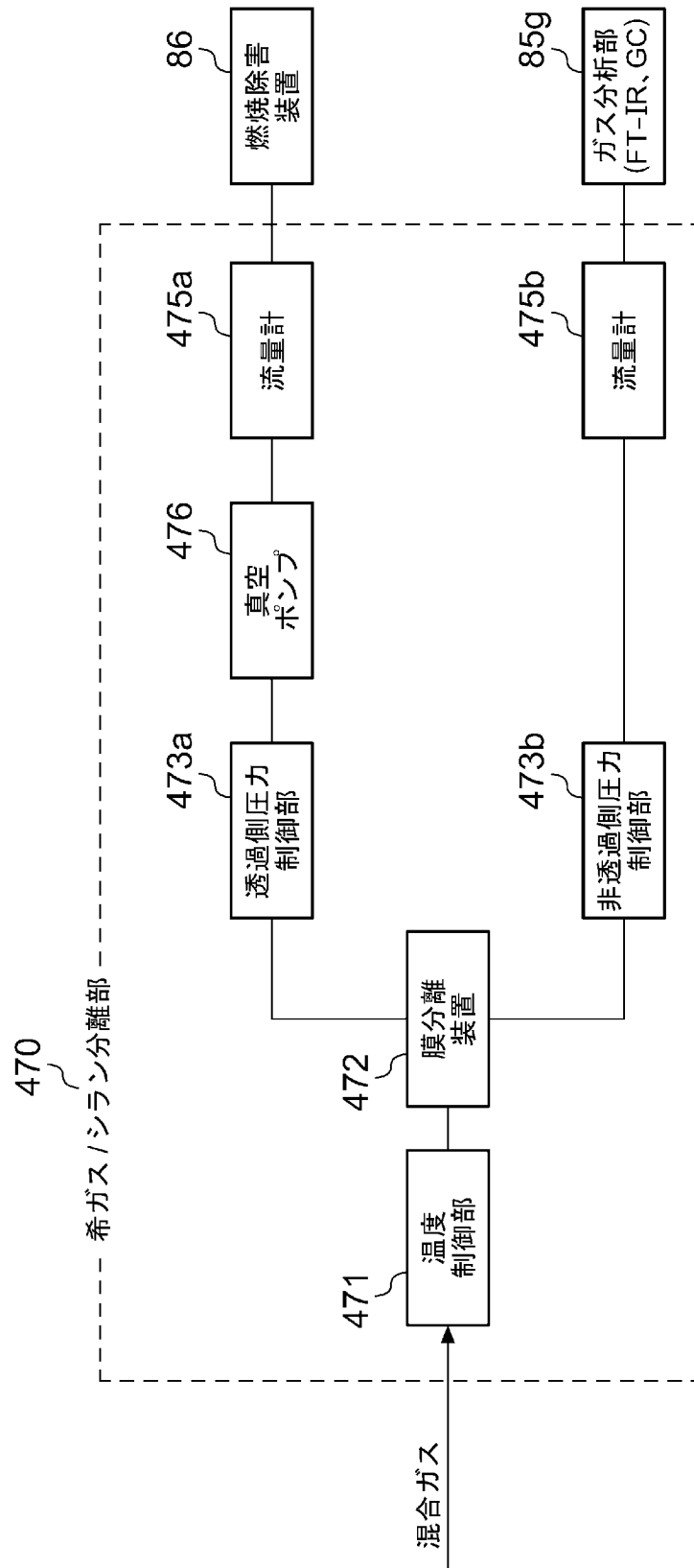
[図30]



[図31]



[図32]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/004329

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER B01D53/46(2006.01) i, C01B33/04(2006.01) i, H01L21/205(2006.01) i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B01D53/46, C01B33/04, H01L21/205		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2011 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 82682/1983 (Laid-open No. 187134/1984) (Sanyo Electric Co., Ltd.), 12 December 1984 (12.12.1984), page 1, lines 17 to 20; page 6, line 17 to page 7, line 14; fig. 2 (Family: none)	1, 5, 6, 9
Y	WO 2005/042979 A1 (Nabtesco Corp.), 12 May 2005 (12.05.2005), paragraphs [0001], [0025], [0031] & US 2008/0038132 A1 & EP 1681469 A1	1, 5, 6, 9
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 24 October, 2011 (24.10.11)		Date of mailing of the international search report 01 November, 2011 (01.11.11)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/004329

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-58464 A (Kashiyama Industries, Ltd.), 25 February 2000 (25.02.2000), claim 2; paragraphs [0035], [0036] (Family: none)	5
Y	JP 2005-353654 A (Mitsubishi Electric Corp.), 22 December 2005 (22.12.2005), paragraph [0041] & US 2005/0271104 A1	6
A	JP 61-186212 A (Seitetsu Kagaku Kogyo Co., Ltd.), 19 August 1986 (19.08.1986), entire text; all drawings (Family: none)	1-13
A	JP 6-295870 A (Nippon Steel Corp.), 21 October 1994 (21.10.1994), entire text; all drawings (Family: none)	1-13
A	JP 9-103633 A (L'Air Liquide, Societe Anonyme pour L'Etude et L'Exploitation des Procedes Georges Claude), 22 April 1997 (22.04.1997), entire text; all drawings & US 2008/0183526 A1 & EP 754487 A1	1-13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. B01D53/46(2006.01)i, C01B33/04(2006.01)i, H01L21/205(2006.01)i										
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. B01D53/46, C01B33/04, H01L21/205										
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2011年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2011年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2011年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2011年	日本国実用新案登録公報	1996-2011年	日本国登録実用新案公報	1994-2011年
日本国実用新案公報	1922-1996年									
日本国公開実用新案公報	1971-2011年									
日本国実用新案登録公報	1996-2011年									
日本国登録実用新案公報	1994-2011年									
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)										
C. 関連すると認められる文献										
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号								
Y	日本国実用新案登録出願 58-82682 号(日本国実用新案登録出願公開 59-187134 号)の願書に添付した明細書及び図面の内容を撮影したマイクロフィルム (三洋電機株式会社) 1984.12.12, 1頁17~20行目、6頁17行目~7頁14行目及び第2図 (ファミリーなし)	1、5、6、9								
Y	W0 2005/042979 A1 (ナブテスコ株式会社) 2005.05.12, 【0001】、【0025】及び【0031】 & US 2008/0038132 A1 & EP 1681469 A1	1、5、6、9								
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。										
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献										
国際調査を完了した日 24.10.2011	国際調査報告の発送日 01.11.2011									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 菊谷 純 電話番号 03-3581-1101 内線 3468	4Q 4157								

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2000-58464 A (檜山工業株式会社) 2000.02.25, 【請求項2】、【0035】及び【0036】 (ファミリーなし)	5
Y	JP 2005-353654 A (三菱電機株式会社) 2005.12.22, 【0041】 & US 2005/0271104 A1	6
A	JP 61-186212 A (製鉄化学工業株式会社) 1986.08.19, 全文、全図 (ファミリーなし)	1～13
A	JP 6-295870 A (新日本製鐵株式会社) 1994.10.21, 全文、全図 (ファミリーなし)	1～13
A	JP 9-103633 A (レール・リキード・ソシエテ・アノニム・プール・レテュード・エ・レクスプロワタシオン・デ・プロセデ・ジョルジュ・クロード) 1997.04.22, 全文、全図 & US 2008/0183526 A1 & EP 754487 A1	1～13