

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3801187号
(P3801187)

(45) 発行日 平成18年7月26日(2006.7.26)

(24) 登録日 平成18年5月12日(2006.5.12)

(51) Int. Cl.

F I

C O 1 F 11/22 (2006.01)

C O 1 F 11/22

C O 2 F 1/58 (2006.01)

C O 2 F 1/58

M

請求項の数 3 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2004-154689 (P2004-154689)
 (22) 出願日 平成16年5月25日(2004.5.25)
 (65) 公開番号 特開2005-97083 (P2005-97083A)
 (43) 公開日 平成17年4月14日(2005.4.14)
 審査請求日 平成17年11月7日(2005.11.7)
 (31) 優先権主張番号 特願2003-304589 (P2003-304589)
 (32) 優先日 平成15年8月28日(2003.8.28)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000002369
 セイコーエプソン株式会社
 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号
 (74) 代理人 100066980
 弁理士 森 哲也
 (74) 代理人 100075579
 弁理士 内藤 嘉昭
 (74) 代理人 100103850
 弁理士 崔 秀▲てつ▼
 (72) 発明者 八嶋 浩二
 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ
 ーエプソン株式会社内

審査官 横山 敏志

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 薬液再処理方法及び、蛍石の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

電子デバイスの製造過程から排出されるフッ酸廃液からフッ酸を回収する薬液再処理方法であって、

炭酸カルシウムが載置された反応塔内に前記フッ酸廃液を投入し、投入された前記フッ酸廃液を前記反応塔内で攪拌して前記炭酸カルシウムと前記フッ酸廃液とを反応させることによってフッ化カルシウムを生成する工程、を含み、

前記フッ化カルシウムの生成は前記反応塔内での前記フッ酸廃液のpHが7よりも高い状態から開始し、

前記フッ化カルシウムを生成している間は前記反応塔内へ前記フッ酸廃液を投入している、 10

前記反応塔内での前記フッ酸廃液のpHが5以下、3以上となったときに、前記反応塔内への前記フッ酸廃液の投入を停止して前記フッ化カルシウムの生成を終了する、ことを特徴とする薬液再処理方法。

【請求項2】

前記フッ化カルシウムの生成工程を終了した後で、

前記反応塔内に残されている前記フッ酸廃液を凝集沈殿槽に送り、当該凝集沈殿槽にてフッ素吸着剤を用いて該フッ酸廃液中のフッ素を凝集処理し、凝集処理後の該フッ酸廃液を工場の外へ排出する工程、を含み、

前記フッ素吸着剤には、

下記 a) ~ c) の何れか一、又は a) ~ c) の任意の組合せからなる薬剤、

a) 消石灰とポリ塩化アルミニウム

b) 希土類

c) キレート剤

を使用することを特徴とする請求項 1 に記載の薬液再処理方法。

【請求項 3】

電子デバイスの製造過程から排出されるフッ酸廃液を利用してフッ化カルシウム（蛍石）を製造する方法であって、

炭酸カルシウムが載置された反応塔内に前記フッ酸廃液を投入し、投入された前記フッ酸廃液を前記反応塔内で攪拌して前記炭酸カルシウムと前記フッ酸廃液とを反応させることによって前記フッ化カルシウムを生成する工程、を含み、

前記フッ化カルシウムの生成は前記反応塔内での前記フッ酸廃液の pH が 7 よりも高い状態から開始し、

前記フッ化カルシウムを生成している間は前記反応塔内へ前記フッ酸廃液を投入していき、

前記反応塔内での前記フッ酸廃液の pH が 5 以下、3 以上となったときに、前記反応塔内への前記フッ酸廃液の投入を停止して前記フッ化カルシウムの生成を終了する、ことを特徴とする蛍石の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、薬液再処理方法及び薬液再処理装置、蛍石の製造方法に係り、さらに詳しくは、半導体製造工程から排出されるフッ酸を含む利用済み薬液（以下、「フッ酸廃液」ともいう。）から高純度のフッ化カルシウム（蛍石）を回収する技術に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、半導体製造分野やその関連分野等の表面処理分野では、多量のエッチング剤が使われ、主としてフッ化水素（以下、「フッ酸」という。）HF を含む廃液が排出される。

フッ酸の廃液からフッ酸を回収しリサイクル（再生利用）する方法としては、フッ酸廃液のままで回収するか、或いは蛍石で回収する方法がある。

フッ酸廃液のままの場合は、半導体基板（ウエハ）上の構造物（成膜）のエッチングでフッ酸を含む薬液を使い、そのまま回収する方法であり、蛍石の場合は、使用したフッ酸廃液を石灰（炭酸カルシウム）と反応させフッ化カルシウム（蛍石）にして回収する方法である（例えば、特許文献 1，2 参照）。どちらも、薬液メーカーへ持っていく再生され再度フッ酸となる。

【特許文献 1】特開平 5 - 293475 号公報

【特許文献 2】特開 2001 - 137864 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

従来方法では、廃液のままで回収では、半導体のエッチング時に混入した不純物を多く取り入れてしまい、或いは蛍石での回収では反応塔内に石灰を塊として載置し廃液を投入していくと未反応の石灰（特に塊の中心部分）が不純物として多く残存したままで回収され、再生しても純度が低く、半導体製造用の高いグレード品にはできず、一般工業用か鉄鋼用（ステンレスなど）、または樹脂製造用などにしか利用できなかった。

【0004】

一方、半導体製造用に使用するフッ酸の原料としては、不純物の少ない高純度の蛍石が必要とされる。このため、天然に存在する蛍石が用いられ、主に純度 98% と高いグレードのものが使用されている。

そこで、本発明は、上記の問題に鑑みてなされたもので、エッチング剤廃液中のフッ酸

10

20

30

40

50

を炭酸カルシウムに接触させてフッ化カルシウムとして回収する方法において、半導体製造用に使用可能な、高純度のフッ化カルシウムを回収することが可能な薬液再処理方法及び、蛍石の製造方法を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0017】

〔発明1〕 上記目的を達成するために、発明1の薬液再処理方法は、電子デバイスの製造過程から排出されるフッ酸廃液からフッ酸を回収する薬液再処理方法であって、炭酸カルシウムが載置された反応塔内に前記フッ酸廃液を投入し、投入された前記フッ酸廃液を前記反応塔内で攪拌して前記炭酸カルシウムと前記フッ酸廃液とを反応させることによってフッ化カルシウムを生成する工程、を含み、前記フッ化カルシウムの生成は前記反応塔内での前記フッ酸廃液のpHが7よりも高い状態から開始し、前記フッ化カルシウムを生成している間は前記反応塔内へ前記フッ酸廃液を投入していき、前記反応塔内での前記フッ酸廃液のpHが5以下、3以上となったときに、前記反応塔内への前記フッ酸廃液の投入を停止して前記フッ化カルシウムの生成を終了する、ことを特徴とするものである。

10

【0018】

ここで、電子デバイスとは、例えば半導体装置や、LCD(liquid crystal display)等のことである。このような電子デバイスの製造過程では、例えば基板上にシリコン酸化膜(SiO_2)膜を形成したり、この SiO_2 膜の表面を濃いフッ酸にて軽くエッチングしたりする工程がある。

発明1の薬液再処理方法によれば、反応塔から回収されるフッ化カルシウム(蛍石)の純度を98%付近まで近づけることが可能である。従って、天然の蛍石(純度約98%)に近い高品質のフッ化カルシウムを得ることができ、この得られたフッ化カルシウムを原料として、例えば半導体製造に使用できる高いグレードのフッ酸を生成することが可能である。

20

【0019】

〔発明2〕 発明2の薬液再処理方法は、発明1の薬液再処理方法において、前記フッ化カルシウムの生成工程を終了した後で、前記反応塔内に残されている前記フッ酸廃液を凝集沈殿槽に送り、当該凝集沈殿槽にてフッ素吸着剤を用いて該フッ酸廃液中のフッ素を凝集処理し、凝集処理後の該フッ酸廃液を工場の外へ排出する工程、を含み、前記フッ素吸着剤には、下記a)~c)の何れか一、又はa)~c)の任意の組合せからなる薬剤、a)消石灰とポリ塩化アルミニウム、b)希土類、c)キレート剤、を使用することを特徴とするものである。

30

【0020】

発明2の薬液再処理方法によれば、フッ化カルシウムを回収した後のフッ素廃液中のフッ素濃度を低くすることができ、例えば、当該フッ素廃液中のフッ素濃度を少なくとも法で定められた排出基準値以下にすることができる。

【0027】

〔発明3〕 発明3の蛍石の製造方法は、電子デバイスの製造過程から排出されるフッ酸廃液を利用してフッ化カルシウム(蛍石)を製造する方法であって、炭酸カルシウムが載置された反応塔内に前記フッ酸廃液を投入し、投入された前記フッ酸廃液を前記反応塔内で攪拌して前記炭酸カルシウムと前記フッ酸廃液とを反応させることによって前記フッ化カルシウムを生成する工程、を含み、前記フッ化カルシウムの生成は前記反応塔内での前記フッ酸廃液のpHが7よりも高い状態から開始し、前記フッ化カルシウムを生成している間は前記反応塔内へ前記フッ酸廃液を投入していき、前記反応塔内での前記フッ酸廃液のpHが5以下、3以上となったときに、前記反応塔内への前記フッ酸廃液の投入を停止して前記フッ化カルシウムの生成を終了する、ことを特徴とするものである。

40

【0028】

発明3の蛍石の製造方法によれば、反応塔から回収されるフッ化カルシウム(蛍石)の純度を98%付近まで近づけることが可能である。従って、天然の蛍石(純度約98%)に近い高品質のフッ化カルシウムを得ることができ、この得られたフッ化カルシウムを原

50

料として、例えば半導体製造に使用できる高いグレードのフッ酸を生成することが可能である。つまり、蛍石のリサイクルが可能であり、蛍石の採掘量の低減に寄与することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0029】

本発明の実施の形態では、フッ酸廃液を石灰と反応させて蛍石として回収するが、そのとき蛍石の純度を上げるため石灰との反応をpH7を超える状態から行い、pH7以下で反応を終了させる。

生成される蛍石結晶内には、フッ酸廃液に含まれる半導体エッチング時の不純物は入りにくく、さらに蛍石回収時のpHを管理することで、不純物として残留する石灰（未反応な石灰）を少なくした、純度の高い蛍石を生成することができる。

10

【0030】

生成される蛍石の純度をより高くするには、石灰の塊に対してフッ酸廃液を投入していった場合のpHを7以下の酸性（好ましくはpH7～5）となるまで、反応を進行させることで、石灰の塊の大部分に対して石灰の粒径のまま、高い純度で蛍石に変換することができる。なお、上記のpH管理を行うことで、蛍石生成後の排水処理についても、消石灰やポリ塩化アルミニウムを投入して、国の水質汚濁防止法による排出基準や自社工場内の管理規格値を超えることのない範囲で行うことができる。更にpH5～3で反応を終了させればより純度の高い蛍石が得られるが、場合により排出基準内のフッ素濃度に抑える為、後処理の追加が必要となることもあり得る。

20

【実施例1】

【0031】

図1は本発明の実施例に係る薬液再処理方法のフローを示す図である。本実施例は、フッ酸廃液を炭酸カルシウム（ CaCO_3 、「石灰」ともいう。）と反応させてフッ化カルシウム（蛍石）を生成し回収するフローを示している。

図1でフッ化カルシウム（蛍石）を回収処理する工程には、半導体装置の製造工程における比較的純度の高いフッ酸廃液が排出される工程から回収したフッ酸廃液1を貯留する原水槽2と、炭酸カルシウム（石灰）をフッ酸廃液と反応させ、フッ化カルシウム（蛍石）を生成する複数（図では3塔）の反応塔3a, 3b, 3cと、反応塔3a, 3b, 3cごとに設けられていて、原水槽2からのフッ酸廃液1を反応塔3a, 3b, 3cそれぞれに貯留する一方、反応塔3a, 3b, 3cそれぞれで炭酸カルシウム（石灰）とフッ酸廃液1を反応させた後に排出される廃液を反応塔3a, 3b, 3cごとに貯留し、貯留した廃液を各反応塔3a, 3b, 3cに循環供給するための複数（図では3槽）の循環槽4a, 4b, 4cと、原水槽2からのフッ酸廃液1を循環槽4aに供給するためのポンプ5aと、循環槽4a, 4b, 4cそれぞれに貯留した廃液を各反応塔3a～3cに循環供給するポンプ5b, 5c, 5dと、を有している。

30

【0032】

図1においては、炭酸カルシウム（ CaCO_3 ）の塊を、反応系である各反応塔3a, 3b, 3c内に載置しておき、フッ酸を含有する利用済みの薬液（フッ酸廃液）を原水槽2からポンプ5a～5dで汲み上げて、各反応塔3a, 3b, 3c内に流し込む。反応塔3a, 3b, 3c内では、時間経過と共に徐々に炭酸カルシウム（ CaCO_3 ）の塊に対して前記フッ酸廃液が投入されていく。炭酸カルシウム（ CaCO_3 ）はフッ酸（HF）と反応してフッ化カルシウム（ CaF_2 ）に転換していく。反応式は、 $\text{CaCO}_3 + 2\text{HF} \rightarrow \text{CaF}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ である。

40

このとき、炭酸カルシウム（ CaCO_3 ）の塊の外周部分から内部へと徐々にフッ酸廃液が浸潤し上記の反応が進んでいき、フッ化カルシウム（ CaF_2 ）への転換が行われることになる。このときの反応の特徴は、炭酸カルシウム（ CaCO_3 ）が核となって反応が進むため、炭酸カルシウム（ CaCO_3 ）の粒径のまま、フッ化カルシウム（ CaF_2 ）に転換されていく。このため、生成されるフッ化カルシウム（ CaF_2 ）の平均粒径は比較的大きく、扱い易く、ろ布にて回収するのに容易である。

50

【0033】

図2は、本発明の実施例に係る薬液再処理装置100の構成例を示すブロック図である。本発明の実施例に係る薬液再処理装置100は、図1に示した原水槽2と、反応塔3a, 3b, 3cと、循環層槽4a, 4b, 4cと、ポンプ5a, 5b, 5c, 5dと、図2に示すpH計7a, 7b, 7cと、攪拌翼9a, 9b, 9cと、反応制御部10等とから構成されている。

【0034】

図2に示すように、攪拌翼9aは反応塔3a内に設けられており、反応塔3a内のフッ酸廃液を攪拌するものである。同様に、攪拌翼9bは反応塔3b内に設けられており、反応塔3b内のフッ酸廃液を攪拌するものである。攪拌翼9cは反応塔3c内に設けられており、反応塔3c内のフッ酸廃液を攪拌するものである。また、pH計7aは反応塔3a内のフッ酸廃液のpHを測定し、pH計7bは反応塔3b内のフッ酸廃液のpHを測定し、pH計7cは反応塔3c内のフッ酸廃液のpHを測定するものである。反応制御部10は、これらpH計7a, 7b, 7cと、攪拌翼9a, 9b, 9cの駆動系と、ポンプ5a, 5b, 5c, 5dの駆動系とにそれぞれ信号線を介して接続されている。

【0035】

そして、この薬液再処理装置100では、反応制御部10は、pH計7a, 7b, 7cによるpHの測定値に基づいて、ポンプ5a, 5b, 5c, 5dや攪拌翼9a, 9b, 9cの動作をそれぞれ制御するようになっている。

また、本発明方法の対象となるフッ酸を含む廃液としては、半導体製造工程におけるウエットエッチング液を用いてエッチングした後の廃液が、主として用いられる。特に、半導体製造工程における成膜された基板の表面を濃いフッ酸（フッ酸と水の割合が1:1とか1:10の濃厚フッ酸をいう）にて軽くウエットエッチング（これはライトエッチングと呼ばれる）した後の廃液を使用することが好ましい。具体的には、素子分離に関連したウエットエッチングや、CVD処理や酸化処理などの炉処理前でのウエットエッチングした後のフッ酸廃液が好ましい。例えば、素子分離工程で素子間を分離するための溝（トレンチ）を形成した後に、フッ酸で表面を軽くエッチングしてトレンチ内壁の一部（酸化膜）を削る処理を行うが、その処理の際に排出されるフッ酸廃液を回収する。

【0036】

図3は半導体製造工程のフローを示している。このフローで、英文字FS-DP, FS W-DP, ...は大工程名を、内の文字は小工程名を表している。PRE-OXは後のイオン注入工程のために犠牲酸化膜を作成するプレ酸化工程を、G1-OXはゲート絶縁膜形成のための酸化膜形成工程を、PLY-ANLはポリシリコン膜用の熱処理を行うアニール工程を、それぞれ意味している。ライトエッチはライトエッチング、デポはデポジション、フォトはフォトリソグラフィ、の略である。小工程名の右側のにて示すライトエッチング工程が、本発明の実施例1に使用するフッ酸廃液として、不純物混入の少ない良質の濃いフッ酸が回収できる工程である。一方、フッ酸によるウエットエッチング処理工程の中で、「ウエット（レジスト付）」と記されている工程はレジスト剥離用にフッ酸以外の他の薬液も含んだフッ酸含有薬液が用いられており、この工程で排出されるフッ酸廃液はフッ酸以外の不純物を多く含んでおり、本発明の実施例1に使用する、フッ化カルシウム（蛍石）回収のためのフッ酸廃液としては不適當である。

【0037】

図4は炭酸カルシウム（石灰）にフッ酸廃液を投入していった場合の、フッ素濃度 [ppm] の増加に対するpHの変化の関係を示している。ppmはmg/lと同義である。反応系のpHはpHメータ7a（図2参照。）等で測定する。

フッ酸廃液が少なくフッ素濃度が0ppmでは弱アルカリ性の炭酸カルシウム（石灰）が支配的でありpHは9程度であり、フッ酸廃液量が炭酸カルシウム（石灰）に対して相対的に増加していくと、炭酸カルシウムの塊は徐々にフッ酸と反応してフッ化カルシウムに変換されていく。フッ素濃度が300ppm位まではpHは略9を維持し、フッ素濃度が300~370ppm位になると炭酸カルシウムとの反応が進み、pHは9~7と変化

10

20

30

40

50

する。

【 0 0 3 8 】

このとき炭酸カルシウムの大部分はフッ化カルシウムに変換されるが、炭酸カルシウムの塊の中心部分にはフッ酸が浸透していないためフッ化カルシウムに変換されず、炭酸カルシウムのままである。この状態では未反応の炭酸カルシウムが不純物として残存しているためにフッ化カルシウムの純度としては90%程度であり、半導体製造に用いるフッ酸としては純度が足りない状態にある。

【 0 0 3 9 】

そこで半導体製造用として用いられている天然の蛍石と同等の、純度が98%に近いフッ化カルシウムを得るには、pH7を超える状態から更にフッ酸廃液を投入していき、pH7以下とする必要がある。pHが7以下となると、反応系が石灰支配の状態からフッ素支配の状態となり、例えばフッ素濃度が500ppmでpHが5程度となる。この状態では、反応系はフッ酸に基づく弱酸性の状態になるが、フッ化カルシウムの塊の中心部分に残存している未反応の炭酸カルシウムは殆どなくなり、純度97%程度の高い純度のフッ化カルシウムを回収することが可能となる。

【 0 0 4 0 】

なお、フッ化カルシウム（蛍石）の純度を高くするには、フッ酸廃液によるpHを7以下、好ましくはpH7～5、より好ましくはpH7～3とすること望ましいが、pHを下げるとフッ素濃度が高くなり、水質汚濁防止法によるフッ素濃度の排出基準は8ppm、及び工場独自の排出規格5ppm内に収めることができるかが問題となる。しかし、本発明の実施例では、純度97%の純度のフッ化カルシウム（蛍石）回収時においても、回収後の廃水処理で消石灰やポリ塩化アルミニウムを多く投入することで、これらフッ素濃度の排出基準及び排出規格を満足させることが出来た。

【 0 0 4 1 】

なお、特許文献2（特開2001-137864号公報）の段落[0011]には、「フッ化アンモニウムおよびフッ酸を含有する廃水のpHは通常1～3程度であり、処理反応を円滑に行うために、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ でpHを調整するのが好ましい。しかしながら、反応系のpHが7を超えると硫酸アンモニウム（ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ）からアンモニアが発生するため、反応系のpHを7以下に維持するのが好ましい。より好ましいpHは6.5～7である。pHを調整するには、反応系のpHをpHメーターで測定しながら行うことができる。」との記載があるが、これはフッ酸を含有する廃水に対して、硫酸カルシウムを添加する際に、反応系でアンモニアが発生するのを抑えるために予め廃水に水酸化カルシウムを加えてpHを7以下に維持するように調整する意である。

【 0 0 4 2 】

これに対して、本発明の実施例1は、炭酸カルシウムの塊にフッ酸廃液を徐々に添加し、フッ化カルシウムに転換させる反応を行っている過程で、高純度で低含水率のフッ化カルシウムが回収できる状態となったことを、pHが7以下となったことを測定（確認）することによって検出するものである。従って、特許文献2の記載内容は、本願発明の薬液再処理方法の内容とは基本的に異なるものである。

【 0 0 4 3 】

以上述べた本発明の実施例1によれば、pH管理でフッ化カルシウムの回収時期、換言すれば炭酸カルシウムの交換時期の最適化を図ることができる。しかも、天然の蛍石に近い高品質の蛍石を生成でき、これを原料として、薬液メーカーにて再生すれば半導体製造に使用できる高いグレードのフッ酸を生成することができる。

また、環境的には蛍石の採掘が減るので、自然破壊が防止されること、蛍石回収によって再生された薬液の廃棄物も含めフッ酸廃棄物の削減（即ち汚泥の削減）が可能となること、リサイクルによる省資源化の促進となること、などのメリットがある。

【 0 0 4 4 】

以上述べたように本発明によれば、エッチング剤廃液中のフッ酸を炭酸カルシウムに接触させてフッ化カルシウムとして回収する薬液再処理方法において、半導体製造用に使用

10

20

30

40

50

可能な、高純度のフッ化カルシウムを回収することが可能となると共に、炭酸カルシウムの交換時期の最適化が図れ、炭酸カルシウム使用量の無駄をなくすることができる。また、炭酸カルシウムの粒径のままフッ化カルシウムに転換するので、適度な粒径のフッ化カルシウムが得られ、取り扱い易く、ろ布にて回収するのも容易である。更に、リサイクルにより資源の有効利用が図れる。

【0045】

尚、本発明は、フッ酸を含む廃液の再処理方法に限らず、他の薬品廃液の回収再生を進めていく上で、廃液と反応させる薬品の選定及び反応後の薬品の交換時期を最適化するのに有用となるものである。

【実施例2】

10

【0046】

実施例1では、フッ酸と石灰の反応終点を基本的にpH7以下、5以上(pH7~5)とする場合について説明した。これは、図4に示したように、フッ酸廃液のpHが低くなるほど、フッ酸廃液中のフッ酸濃度は高くなる傾向があるからである。フッ化カルシウム(蛍石)を回収するときのフッ酸廃液のpHを7~5とすることで、このフッ酸廃液中に残存するフッ素の濃度をある程度抑制することができる。しかしながら、実施例1でも述べたように、フッ酸と石灰の反応終点をpH5以下、3以上(pH5~3)とすることで、反応終点がpH7~5の場合と比べて、より純度の高いフッ化カルシウムを回収することができる。

【0047】

20

この実施例2では、上述した薬液再処理装置100で再処理される廃液の種類を特定すると共に、この薬液再処理装置100の反応塔内でのフッ酸と石灰との反応終点をpH5~3とする。このように薬液再処理装置100における処理条件を特定することで、実施例1と比べて、より純度の高いフッ化カルシウムを回収することについて説明する。また、法定の排出基準や、工場独自の排出規格を遵守するために、薬液再処理装置100から排出されるpH5~3のフッ酸廃液を後処理する方法についても説明する。

【0048】

図5は、本発明の実施例に係る廃液処理システムの全体構成例を示すブロック図である。図5に示すように、この廃液処理システムは、廃液中からボロンや、リン等の不純物を除去する除害装置50と、図1に示した薬液再処理装置100と、凝集沈殿槽150等とから構成されている。薬液再処理装置100では、実施例1でも説明したように、その反応塔内で $\text{CaCO}_3 + 2\text{HF} \rightarrow \text{CaF}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ の反応処理が行われ、 CaCO_3 から CaF_2 が生成されるので、薬液再処理装置100は即ち、蛍石製造装置でもある。また、図5に示す実線矢印は、廃液処理システムにおける配管を示し、その矢印の向きは配管内における各種廃液の流れる方向を示している。

30

【0049】

図5に示すように、層間絶縁膜を形成する工程より前の工程(以下、「層間絶縁膜より前の工程」という。)から排出されたフッ酸廃液は、生産装置の排水口から所定の配管を通して、図1に示した薬液再処理装置100の原水槽2(図1参照。)へ送られる。ここで、層間絶縁膜より前の工程としては、例えば素子分離に関連したウエットエッチングや、ゲート酸化膜を形成する直前のウエットエッチング、CVD処理や酸化処理などの炉処理前でのウエットエッチングなど、図3の で示した工程が挙げられる。このような で示した工程は、例えば、BPSG膜、PSG等の層間絶縁膜がウエハ上に形成される工程より前の工程であり、リンやボロンなどの不純物混入の少ない良質の濃いフッ酸が回収できる工程である。

40

【0050】

また、図3の で示した工程以外の工程(以下、「その他の工程」という。)から排出されたフッ酸廃液は、そのフッ酸廃液に含まれる不純物の種類等に応じて、除害装置50と、凝集沈殿槽150とへそれぞれ送られる。例えば、その他の工程から排出されるフッ酸廃液に含まれる不純物は、リン又はボロンの少なくとも一方、又はその両方だけであ

50

り、それ以外の不純物（例えば、レジスト等の有機物）はほとんど含まれていないような場合には、このフッ酸廃液は除害装置 50 へ送られる。また、その他の工程から排出されるフッ酸廃液中に、レジスト等の有機物が含まれているような場合には、このフッ酸廃液は除害装置 50 や薬液再処理装置 100 へは送られず、凝集沈殿槽 150 へ直接送られる。

【0051】

さらに、図 5 に示すように、フッ酸以外の酸等の廃液（例えば、硫酸を含む廃液等）も、除害装置 50 や薬液再処理装置 100 へは送られず、凝集沈殿槽 150 へ直接送られる。

次に、図 5 において、その他の工程から排出され除害装置 50 へ送られてきたフッ酸廃液は、この除害装置 50 でその廃液中からリンやボロンが除去される。そして、リンやボロンが除去された後で、このフッ酸廃液は薬液再処理装置 100 の原水槽 2（図 1 参照。）へ送られる。薬液再処理装置 100 におけるフッ酸廃液の処理方法は、その反応終点の pH の設定以外は実施例と同様である。

【0052】

即ち、図 1 においては、炭酸カルシウムの塊を、反応系である各反応塔 3a, 3b, 3c 内に載置しておき、層間絶縁膜より前の工程や、除害装置 50 から送られてきたフッ酸廃液を原水槽 2 からポンプ 5a ~ 5d で汲み上げて、各反応塔 3a, 3b, 3c 内に流し込む。反応塔 3a, 3b, 3c 内では、時間経過と共に徐々に炭酸カルシウムの塊に対してフッ酸廃液が投入され、炭酸カルシウムはフッ酸と反応してフッ化カルシウムに転換していく。また、このときの反応の特徴は、炭酸カルシウムが核となって反応が進むため、炭酸カルシウムの粒径のまま、フッ化カルシウムに転換されていく。

【0053】

この実施例 2 では、各反応塔 3a, 3b, 3c 内でのフッ酸廃液量を炭酸カルシウム（石灰）に対して相対的に多くして、反応塔 3a, 3b, 3c 内でのフッ酸廃液（即ち、反応系）の pH を 5 以下とする。反応系の pH が 7 ~ 5 程度になると、反応系はフッ素支配の状態に変わり、フッ酸廃液中のフッ素濃度は例えば 200 ~ 500 ppm 程度となる。さらに、反応塔 3a, 3b, 3c 内にフッ酸廃液を投入して反応系の pH を 3 に近づける。反応系の pH が 3 に近づくと、フッ酸廃液中のフッ素濃度は例えば 2000 ppm から 3000 ppm 程度となる（図 4 参照。）。この pH 5 ~ 3 の状態では、フッ化カルシウムの塊の中心部分に残存している未反応の炭酸カルシウムは殆どなくなり、その純度は 98 % 程度まで高められる。

【0054】

各反応塔 3a, 3b, 3c 内でのフッ酸廃液の pH が 5 ~ 3 の範囲内にあり、それらの値が 3 に近づいたら、フッ酸と炭酸カルシウムとの反応を終了させ、反応塔 3a, 3b, 3c 内からフッ化カルシウムを回収する。フッ化カルシウムの回収は、例えばろ布等を用いて行う。なお、薬液再処理装置 100 において、純度 98 % 以上のフッ化カルシウムを高効率に、収率良く得るための設定条件（反応速度 v）は、実施例 3 で説明する。

【0055】

薬液再処理装置 100 で再処理された後のフッ酸廃液は、薬液再処理装置 100 から配管を通して凝集沈殿槽 150 へ送られる。凝集沈殿槽 150 では、例えば、下記 a) ~ c) の何れか一、又は a) ~ c) の任意の組合せがフッ素吸着剤として用いられる。

- a) 消石灰 ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) + ポリ塩化アルミニウム (PAC)
- b) 希土類（ランタノイド等）
- c) キレート剤

このようなフッ素吸着剤によって、フッ酸廃液中のフッ素はその大部分が汚泥としてフッ酸廃液中から除去されるので、廃液処理システムの外へ放出される廃液（以下、「放流水」という。）中のフッ素濃度を、水質汚濁防止法によるフッ素濃度の排出基準は 8 ppm、及び工場独自の排出規格 5 ppm 内に収めることができる。

【0056】

10

20

30

40

50

このように本発明の実施例 2 によれば、フッ化カルシウム（蛍石）の純度を上げるために、フッ酸と石灰の反応終点を pH 5 ~ 3 とする。従って、反応の終点を pH 7 ~ 5 とする場合と比べて、薬液再処理装置 100 から排出されるフッ酸廃液の pH は高く、そのフッ素濃度も高いので、凝集沈殿槽 150 で発生する污泥の量は増えてしまう。

しかしながら、その一方で、薬液再処理装置 100 から回収されるフッ化カルシウム（蛍石）の純度を 98 % 付近まで近づけることが可能である。従って、天然の蛍石（純度約 98 %）に近い高品質のフッ化カルシウムを得ることができ、この得られたフッ化カルシウムを原料として、例えば半導体製造に使用できる高いグレードのフッ酸を生成することが可能である。

【実施例 3】

10

【0057】

この実施例 3 では、図 1 及び図 2 に示した薬液再処理装置 100 で、純度 98 % 以上のフッ化カルシウム（蛍石）を高効率で得るための好適な設定条件（反応速度 v ）の一例について説明する。実測データから得られた薬液再処理装置 100 の好適な設定条件は、以下の通りである。

フッ酸廃液の投入流量・・・2 t / hr 以下

再処理 1 回当たりの炭酸カルシウムの使用総量・・・3.2 t

再処理 1 回当たりの所要時間・・・2 ヶ月（= 24 hr / d × 30 d / m × 2 m）

攪拌翼による攪拌速度・・・1000 rpm

t は t on、hr は hour、d は day、m は month を示す。また、rpm は、r o l l i n g p e r m i n u t e のことである。このような設定条件によれば、反応速度 v は (1) 式で示される。

20

【0058】

〔数 1〕

$$v = 10^{-3} \times \{ (2 \text{ t / hr}) \times (24 \text{ hr / d}) \times (30 \text{ d / m}) \times 2 \text{ m} \} / 3.2 \text{ t}$$

$$= 0.9 [\text{t on}^{-\text{F}} / \text{t on}^{-\text{CaCO}_3}] \cdots (1)$$

式 (1) で示すように、薬液再処理装置 100 では、その反応速度 v を $0.9 [\text{t on}^{-\text{F}} / \text{t on}^{-\text{CaCO}_3}]$ 以下とすることで、純度 98 % 程度の蛍石を高効率に、収率良く得ることができる。

30

【0059】

上述の実施例 1 ~ 3 では、半導体装置の製造工程が本発明の電子デバイスの製造過程に対応している。なお、上述の実施例 1 ~ 3 では、本発明の電子デバイスの製造過程の一例として半導体装置の製造工程について説明したが、本発明の電子デバイスの製造過程はこれに限定されるものではなく、例えば LCD の製造工程等でも良い。

【図面の簡単な説明】

【0060】

【図 1】本発明の実施例に係る薬液再処理方法のフローを示す図。

【図 2】本発明の実施例に係る薬液再処理装置 100 の構成例を示すブロック図。

【図 3】半導体製造工程のフローを示すフローチャート。

40

【図 4】炭酸カルシウムにフッ酸廃液を投入した場合の、フッ素濃度 [ppm] 対 pH 値の関係を示すグラフ。

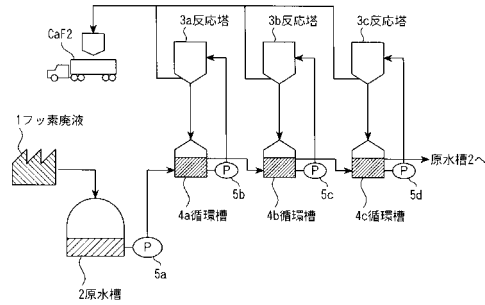
【図 5】本発明の実施例に係る廃液処理システムの全体構成例を示すブロック図。

【符号の説明】

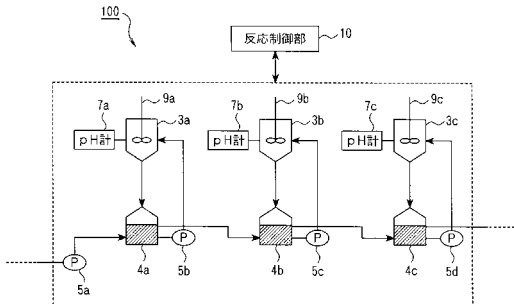
【0061】

1 ... フッ酸廃液、2 ... 原水槽、3 a ~ 3 c ... 反応塔（反応系）、4 a ~ 4 c ... 循環槽、5 a ~ 5 d ... ポンプ、7 a ~ 7 c ... pH 計、9 a ~ 9 c ... 攪拌翼、10 ... 反応制御部、50 ... 除外装置、100 ... 薬液再処理装置、150 ... 凝集沈殿槽

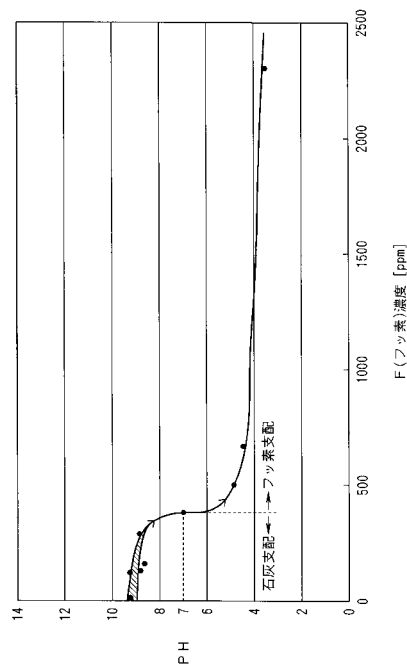
【図 1】



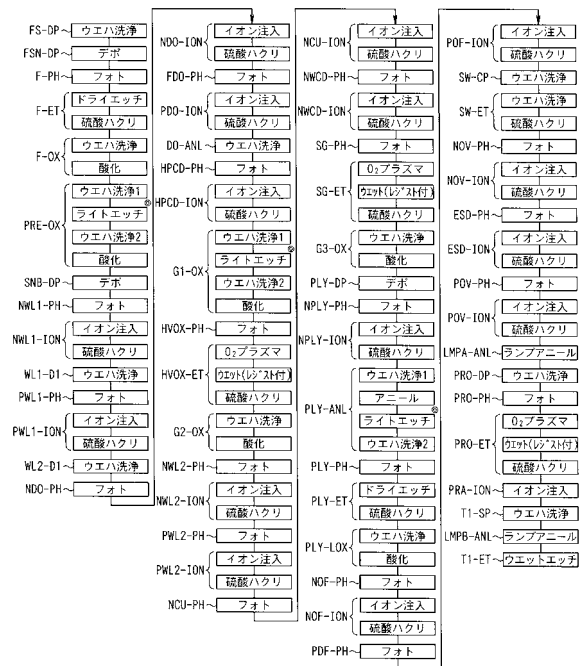
【図 2】



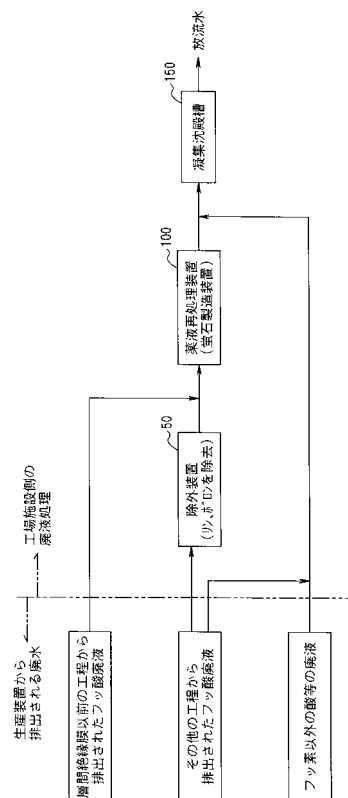
【図 4】



【図 3】



【図 5】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開平05 - 293475 (JP, A)
特開平04 - 371292 (JP, A)
特開2004 - 299982 (JP, A)
特開昭53 - 130853 (JP, A)
特開平05 - 253577 (JP, A)
特開平07 - 047371 (JP, A)
特開平07 - 075731 (JP, A)
特開平07 - 315834 (JP, A)
特開平09 - 174063 (JP, A)
特開2003 - 117565 (JP, A)
特開2004 - 018308 (JP, A)
特開2005 - 206405 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01F11/22

C02F1/58