

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3727552号  
(P3727552)

(45) 発行日 平成17年12月14日(2005.12.14)

(24) 登録日 平成17年10月7日(2005.10.7)

(51) Int.C1.<sup>7</sup>

F 1

CO7C 17/38	CO7C 17/38
BO1D 53/22	BO1D 53/22
BO1D 61/58	BO1D 61/58
CO7C 19/08	CO7C 19/08

請求項の数 5 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2001-165873 (P2001-165873)  
 (22) 出願日 平成13年5月31日 (2001.5.31)  
 (65) 公開番号 特開2002-363114 (P2002-363114A)  
 (43) 公開日 平成14年12月18日 (2002.12.18)  
 審査請求日 平成13年5月31日 (2001.5.31)

(出願人による申告) 国等の委託研究の成果に係る特許  
 出願(平成10年度、新エネルギー・産業技術総合開発  
 機構、電子デバイス基盤技術開発事業(PFCガス回収  
 ・リサイクル技術) 委託研究、産業活力再生特別措置法  
 第30条の適用を受けるもの)

(73) 特許権者 591178012  
 財団法人地球環境産業技術研究機構  
 京都府相楽郡木津町木津川台9丁目2番地  
 (73) 特許権者 597114926  
 株式会社半導体先端テクノロジーズ  
 茨城県つくば市小野川16番地1  
 (73) 特許権者 301021533  
 独立行政法人産業技術総合研究所  
 東京都千代田区霞が関1-3-1  
 (74) 代理人 100064908  
 弁理士 志賀 正武  
 (74) 代理人 100108578  
 弁理士 高橋 詔男  
 (74) 代理人 100089037  
 弁理士 渡邊 隆

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】パーカルオロ化合物ガスの分離回収装置

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

パーカルオロ化合物ガスを含むガス混合物中のパーカルオロ化合物ガスを非透過成分として分離する第1膜分離手段と、

この第1膜分離手段を経た非透過ガス中のパーカルオロ化合物ガスを非透過成分として分離する第2膜分離手段と、

第1膜分離手段からの透過ガス中のパーカルオロ化合物ガスを非透過成分として分離する透過ガス膜分離手段と、

この透過ガス膜分離手段からの非透過ガスを第1膜分離手段の上流側に送る非透過ガス返送経路と、

第2膜分離手段からの透過ガスを、第1膜分離手段の上流側に送る透過ガス返送経路を備えていることを特徴とするパーカルオロ化合物ガスの分離回収装置。

## 【請求項2】

パーカルオロ化合物ガスを含むガス混合物中のパーカルオロ化合物ガスを非透過成分として分離する第1膜分離手段と、

この第1膜分離手段を経た非透過ガス中のパーカルオロ化合物ガスを非透過成分として分離する第2膜分離手段と、

この第2膜分離手段を経た非透過ガス中のパーカルオロ化合物ガスを非透過成分として分離する第3膜分離手段と、

第1膜分離手段からの透過ガス中のパーカルオロ化合物ガスを非透過成分として分離す

る透過ガス膜分離手段と、

この透過ガス膜分離手段からの非透過ガスを第1膜分離手段の上流側に送る非透過ガス返送経路と、

第2膜分離手段および第3膜分離手段からの透過ガスを、第1膜分離手段の上流側に送る透過ガス返送経路を備えていることを特徴とするパーフルオロ化合物ガスの分離回収装置。

**【請求項3】**

透過ガス膜分離手段は、前記透過ガスを膜分離するにあたって、この透過ガスを分離膜の外部側から内部側へ透過させる外圧式構造とされていることを特徴とする請求項1または2記載のパーフルオロ化合物ガスの分離回収装置。

10

**【請求項4】**

透過ガス膜分離手段は、分離膜内部を減圧することによって、分離膜外部側から内部側へのガス透過を促すことができるように構成されていることを特徴とする請求項3記載のパーフルオロ化合物ガスの分離回収装置。

**【請求項5】**

透過ガス膜分離手段は、分離膜が中空糸状に形成されていることを特徴とする請求項1～4のうちいづれか1項記載のパーフルオロ化合物ガスの分離回収装置。

**【発明の詳細な説明】**

**【0001】**

**【発明の属する技術分野】**

20

本発明は、半導体製造などにおいて用いられる  $C F_4$ 、 $C_2 F_6$ 、 $C_3 F_8$ 、 $C_4 F_{10}$ 、 $S F_6$ 、 $N F_3$ などのパーフルオロ化合物ガスを分離回収する装置に関する。

**【0002】**

**【従来の技術】**

半導体製造などにおいては、エッチング、洗浄等の工程に、 $C F_4$ 、 $C_2 F_6$ 、 $C_3 F_8$ 、 $C_4 F_{10}$ 、 $S F_6$ 、 $N F_3$ などのパーフルオロ化合物ガスが用いられている。

パーフルオロ化合物ガスは、地球環境に対し有害なガス（例えば温室効果ガス）となり得ることが指摘されている。

このため、半導体製造工程などから排出されるガス混合物からパーフルオロ化合物ガスを分離回収し、再利用することが行われている。

30

パーフルオロ化合物ガスを分離回収する装置としては、膜分離、吸着分離、蒸留分離によりパーフルオロ化合物ガスを分離できるものがあり、特に、分離性能に優れた膜分離を採用した分離回収装置が多く用いられている。

**【0003】**

**【発明が解決しようとする課題】**

しかしながら、上記従来の分離回収装置では、パーフルオロ化合物ガスの回収率が不十分となる問題があった。また分離条件などを調節することにより回収率の向上を図ると、回収ガス中のパーフルオロ化合物ガス濃度が低くなり、回収ガスの再利用が容易でなくなることがあった。

特に、ガス混合物中のパーフルオロ化合物ガス濃度が低い（例えば500mg/l以下）場合に、パーフルオロ化合物ガスの回収率、または回収ガス中のパーフルオロ化合物ガス濃度が低くなることがあった。

40

本発明は、上記事情に鑑みてなされたもので、パーフルオロ化合物ガスを効率よく分離回収することができ、しかもパーフルオロ化合物ガス濃度が高い回収物を得ることができる分離回収装置を提供することを目的とする。

**【0004】**

**【課題を解決するための手段】**

本発明のパーフルオロ化合物ガスの分離回収装置は、パーフルオロ化合物ガスを含むガス混合物中のパーフルオロ化合物ガスを非透過成分として分離する第1膜分離手段と、この第1膜分離手段を経た非透過ガス中のパーフルオロ化合物ガスを非透過成分として分離

50

する第2膜分離手段と、第1膜分離手段からの透過ガス中のパーフルオロ化合物ガスを非透過成分として分離する透過ガス膜分離手段と、この透過ガス膜分離手段からの非透過ガスを第1膜分離手段の上流側に送る非透過ガス返送経路と、第2膜分離手段からの透過ガスを第1膜分離手段の上流側に送る透過ガス返送経路を備えていることを特徴とする。

また、第2膜分離手段の後段に第3膜分離手段を設けてもよく、この第3膜分離手段からの透過ガスを第1膜分離手段の上流側に送るようにしてもよい。

透過ガス膜分離手段は、前記透過ガスを膜分離するにあたって、この透過ガスを分離膜の外部側から内部側へ透過させる外圧式構造とするのが好ましい。

透過ガス膜分離手段は、分離膜内部を減圧することによって、分離膜外部側から内部側へのガス透過を促すことができるよう構成されていることが好ましい。

透過ガス膜分離手段は、分離膜が中空糸状に形成されていることが好ましい

#### 【0005】

##### 【発明の実施の形態】

図1は、本発明のパーフルオロ化合物ガス（以下、PFCガスという）の分離回収装置の一実施形態を示すものである。

図1において、符号1は、PFCガスを含むガス混合物を昇圧させる昇圧機、符号2は、昇圧されたガス混合物中のPFCガスを非透過成分として分離する第1膜分離手段、符号3は、第1膜分離手段2を経た非透過ガス中のPFCガスを非透過成分として分離する第2膜分離手段、符号4は、第2膜分離手段3を経た非透過ガス中のPFCガスを非透過成分として分離する第3膜分離手段、符号5は、第2および第3膜分離手段3、4からの透過ガスを第1膜分離手段2の上流側に送る透過ガス返送経路、符号6は、第1膜分離手段2からの透過ガス中のPFCガスを非透過成分として分離する透過ガス膜分離手段、符号7は、透過ガス膜分離手段6からの非透過ガスを第1膜分離手段2の上流側に送る非透過ガス返送経路を示す。

#### 【0006】

第1～第3膜分離手段2～4は、中空糸状、管状、スパイラル状などの分離膜を備えた構成とすることができる。

膜分離手段2～4には、膜分離にあたって、ガスを分離膜の外部側から内部側へ透過させる外圧式構造を採用してもよいし、ガスを分離膜の内部側から外部側へ透過させる内圧式構造を採用してもよい。

#### 【0007】

透過ガス膜分離手段6は、中空糸状、管状、スパイラル状などの分離膜を備えた構成とすることができる。なかでも特に、中空糸状の分離膜を用いると、膜面積を大きくできるため好ましい。

#### 【0008】

透過ガス膜分離手段6には、第1膜分離手段2からの透過ガスを膜分離するにあたって、この透過ガスを分離膜の外部側から内部側へ透過させる外圧式構造を採用するのが好ましい。

図2は、外圧式構造の透過ガス膜分離手段6の一例を示すもので、ここに示す透過ガス膜分離手段6は、外容器8内に中空糸状分離膜9が設けられ、これら外容器8と分離膜9との間に導入された導入ガスG1の一部を分離膜9内部に透過させ、透過ガスG2を得ることができる構造とされている。なお符号G3は非透過ガスを示す。

透過ガス膜分離手段6は、分離膜9内部を減圧ポンプ10によって減圧することによって、分離膜9内外の圧力差により外部側から内部側へのガス透過を促すことができる構成とするのが好ましい。

なお、透過ガス膜分離手段6としては、外圧式構造に限らず、上記透過ガスを分離膜の内部側から外部側へ透過させる内圧式構造を採用することもできる。

#### 【0009】

膜分離手段2～4、6に用いられる分離膜としては、有機高分子材料（ポリスルファン系、ポリイミド系、ポリオレフィン系、セルロース系、ポリビニルアルコール系等）からな

10

20

30

40

50

るものを用いることができる。

また分離膜としては、上記有機高分子材料膜を、熱処理により炭素化して得られた炭素膜を用いることもできる。

炭素膜としては、例えば上記有機高分子材料からなる膜を、不活性ガス（窒素等）雰囲気下において500～900で熱処理し、少なくとも一部を炭素化したものを用いることができる。

#### 【0010】

次に、図1に示す分離回収装置1を用いた場合を例として、本発明の分離回収方法の一実施形態を説明する。

本実施形態の分離回収方法の対象となるガス混合物としては、半導体製造工程などからの排出されたPFCガス含有ガスを例示できる。

例えば、PFCガス（CF<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>、C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>、C<sub>4</sub>F<sub>10</sub>、SF<sub>6</sub>、NF<sub>3</sub>など）と他成分ガス（不活性ガス、二酸化炭素、空気など）とを含むものを例示できる。不活性ガスとしては窒素、アルゴンを例示できる。

#### 【0011】

このガス混合物を、経路11を通して昇圧機1に導入し、ここで昇圧した後、経路12を通して第1膜分離手段2に導入する。

第1膜分離手段2においては、ガス混合物中の他成分ガス（窒素ガス等）の大部分が分離膜を透過し、透過ガスとして経路13に導出される。

一方、ガス混合物中のPFCガスの多くの部分は分離膜を透過せず、PFCガスが濃縮された非透過ガス（非透過成分）として経路14を通して第2膜分離手段3に送られる。

この際、PFCガスの多くの部分は第2膜分離手段3に送られるものの、PFCガスの一部は、分離膜を透過し、上記他成分ガスとともに透過ガスとして経路13に導出される。

#### 【0012】

第2膜分離手段3では、経路14からの非透過ガス中のPFCガスがさらに濃縮され、非透過ガス（非透過成分）として経路15を通して第3膜分離手段4に送られる。

第2膜分離手段3の透過ガスは、透過ガス返送経路5によって、経路11を経て再び昇圧機1に導入される。これによって透過ガス中の残留PFCガスは再び膜分離手段2～4に供給される。

#### 【0013】

第3膜分離手段4では、経路15からの非透過ガス中のPFCガスがさらに濃縮され、非透過ガス（非透過成分）として経路16を通して回収される（以下、分離回収ガスという）。

第3膜分離手段4の透過ガスは、透過ガス返送経路5によって、経路11を経て再び昇圧機1に導入される。これによって透過ガス中の残留PFCガスは再び膜分離手段2～4に供給される。

#### 【0014】

上述のように、第1膜分離手段2において、ガス混合物中のPFCガスの一部は、分離膜を透過し、上記他成分ガスとともに透過ガスとして経路13に導出される。

この透過ガスは、経路13を通して導入ガスG1として透過ガス膜分離手段6に導入される。

#### 【0015】

図2に示すように、透過ガス膜分離手段6では、減圧ポンプ10によって分離膜9内部を減圧する。

これによって、導入ガスG1中の他成分ガスは、分離膜9内外の圧力差により透過ガスG2として経路17を通して系外に導出される。

導入ガスG1中のPFCガスは、非透過ガス返送経路7を通して非透過ガスG3（非透過成分）として導出され、経路11を経て再び昇圧機1に導入され、再び膜分離手段2～4に供給される。

#### 【0016】

10

20

30

40

50

本実施形態の分離回収装置では、第1膜分離手段2からの透過ガス中のPFCガスを分離する透過ガス膜分離手段6と、透過ガス膜分離手段6からの非透過ガスを第1膜分離手段2の上流側に送る非透過ガス返送経路7とを備えているので、第1膜分離手段2を透過したPFCガスを、透過ガス膜分離手段6によって回収し、再び膜分離手段2～4に供給することができる。

このため、ガス混合物中のPFCガス濃度が低い場合でも、PFCガスの回収率を高めることができる。

また透過ガス膜分離手段6において、PFCガスを、それ以外のガス（不活性ガスなど）から分離することができるため、ガス混合物中のPFCガス濃度が低い場合でも、分離回収ガス中のPFCガス濃度を高めることができる。このため、分離回収ガスの再利用が容易となる。

#### 【0017】

また一般に、複数の膜分離手段を直列に配列した分離回収装置では、供給するガスに高い圧力をかけて分離膜内外の圧力差を大きくすることで、ガスを分離膜の内側から外側に透過させ、非透過ガス中のPFCガスを高圧条件で濃縮する。この供給ガスと透過ガスとの圧力差が大きいほど高いガス透過量が得られる。

本実施形態では、透過ガス膜分離手段6として、外圧式構造のものを用いることによって、透過ガス膜分離手段6における圧力損失を小さくすることができるため、分離膜9内部を減圧することにより膜分離を行うことが容易となる。

このため、導入ガスG1の圧力を高めることなく、透過ガス膜分離手段6において良好な膜分離が可能となる。

従って、第1膜分離手段2における膜分離に悪影響が及ぶのを防ぎ、第1膜分離手段2において高効率でPFCガスの分離を行うことができる。

これに対し、透過ガス膜分離手段6に内圧式構造のものを用いる場合には、圧力損失が大きくなりやすいため、効率よく膜分離を行うには、導入ガスG1の圧力を高めることが必要となる。

このため、第1膜分離手段2においてPFCガスの分離効率が低下しやすくなる。これは、上述のような分離に必要な、第1膜分離手段2における分離膜内外の十分な圧力差を設定するのが難しくなるためである。

#### 【0018】

##### 【実施例】

以下、具体例を示して本発明の分離回収方法を説明する。

##### （実施例）

図1および図2に示す分離回収装置を用いて以下の分離回収試験を行った。

膜分離手段2～4としては内圧式構造のものを用い、透過ガス膜分離手段6としては外圧式構造のものを用いた。

本実施形態では、ガス混合物として窒素とCF<sub>4</sub>の混合物を使用した。ガス混合物中のCF<sub>4</sub>濃度は500mg/1とした。ガス混合物の供給流量は30L/minとした。

このガス混合物を、昇圧機1で0.99MPaまで昇圧した後、第1膜分離手段2に導入し、非透過ガスを第2膜分離手段3に導入し、第2膜分離手段3からの非透過ガスを第3膜分離手段4に導入し、第3膜分離手段4からの非透過ガスを経路16を通して回収した（分離回収ガス）。

膜分離手段3、4からの透過ガスは、透過ガス返送経路5を通して昇圧機1に返送した。膜分離手段2～4における膜分離時の温度条件は60とした。

第1膜分離手段2から透過ガス（導入ガスG1）を透過ガス膜分離手段6に導入し、透過ガスG2を経路17を通して系外に排出し、非透過ガスG3を非透過ガス返送経路7を通して昇圧機1に返送した。

膜分離手段2～4における圧力条件を変化させた時の分離回収ガスのCF<sub>4</sub>濃度と回収率との関係を図3に示す。

#### 【0019】

10

20

30

40

50

(比較例)

図4に示すように、透過ガス膜分離手段6と非透過ガス返送経路7とを備えていないこと以外は図1に示す装置と同様の構成の分離回収装置を用いて実施例と同様の分離回収試験を行った。

この試験では、第1膜分離手段2から透過ガスを経路13を通してそのまま系外に排出した。

膜分離手段2～4における圧力条件を変化させた時の分離回収ガスのCF<sub>4</sub>濃度と回収率との関係を図5に示す。

【0020】

図5に示すように、透過ガス膜分離手段6を設けない比較例では、分離回収ガスのCF<sub>4</sub>濃度を高くするとCF<sub>4</sub>回収率が低くなり、CF<sub>4</sub>回収率を高くすると分離回収ガス中のCF<sub>4</sub>濃度が低くなつたことがわかる。

これに対し、実施例では、図3に示すように、高濃度のCF<sub>4</sub>を高効率で回収できたことがわかる。

【0021】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の分離回収装置では、第1膜分離手段からの透過ガス中のパーフルオロ化合物ガスを分離する透過ガス膜分離手段と、この膜分離手段からの非透過ガスを第1膜分離手段の上流側に送る非透過ガス返送経路とを備えているので、第1膜分離手段を透過したパーフルオロ化合物ガスを、透過ガス膜分離手段によって回収し、再び第1および第2膜分離手段に供給することができる。

このため、パーフルオロ化合物ガスの回収率を高めることができる。

また透過ガス膜分離手段において、パーフルオロ化合物ガスを、それ以外のガスから分離することができるため、回収ガス中のパーフルオロ化合物ガス濃度を高めることができる。このため、回収ガスの再利用が容易となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のパーフルオロ化合物ガスの分離回収装置の一実施形態を示す構成図である。

【図2】 図1に示す分離回収装置の透過ガス膜分離手段の構造図である。

【図3】 試験結果を示すグラフである。

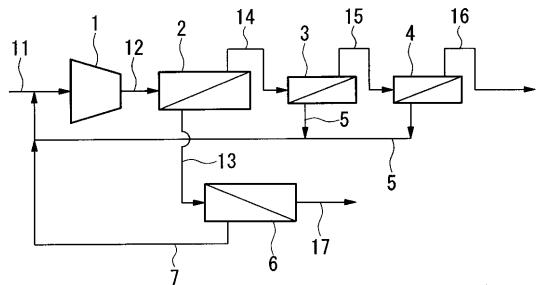
【図4】 分離回収装置の一例を示す構成図である。

【図5】 試験結果を示すグラフである。

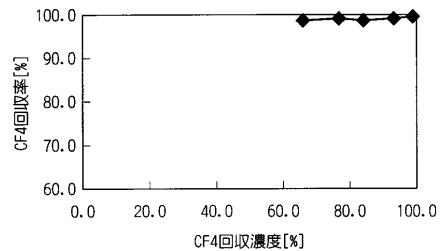
【符号の説明】

1・・・分離回収装置、2・・・第1膜分離手段、3・・・第2膜分離手段、5・・・透過ガス返送経路、6・・・透過ガス膜分離手段、7・・・非透過ガス返送経路、9・・・分離膜

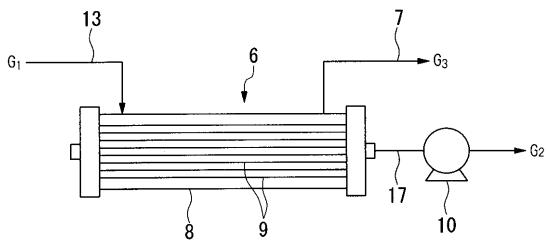
【図1】



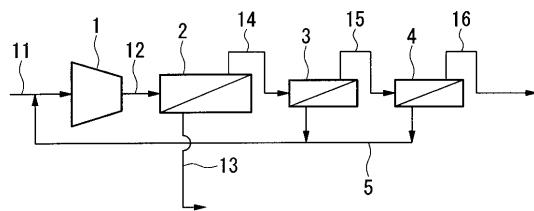
【図3】



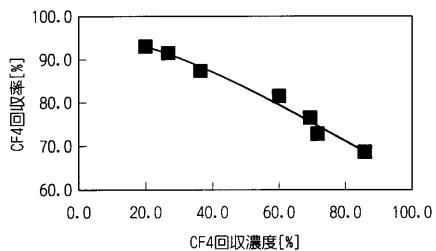
【図2】



【図4】



【図5】



---

フロントページの続き

(74)代理人 100101465  
弁理士 青山 正和

(74)代理人 100094400  
弁理士 鈴木 三義

(74)代理人 100107836  
弁理士 西 和哉

(74)代理人 100108453  
弁理士 村山 靖彦

(72)発明者 新田 昭彦  
東京都港区西新橋1丁目5番13号 第8東洋海事ビル8階 PFC回収・再利用プロジェクト室  
内

(72)発明者 枝澤 克人  
東京都港区西新橋1丁目5番13号 第8東洋海事ビル8階 PFC回収・再利用プロジェクト室  
内

(72)発明者 真鍋 岳史  
東京都港区西新橋1丁目5番13号 第8東洋海事ビル8階 PFC回収・再利用プロジェクト室  
内

(72)発明者 大矢 浩三  
東京都港区西新橋1丁目5番13号 第8東洋海事ビル8階 PFC回収・再利用プロジェクト室  
内

(72)発明者 永野 修次  
東京都港区西新橋1丁目5番13号 第8東洋海事ビル8階 PFC回収・再利用プロジェクト室  
内

(72)発明者 八高 賢一  
東京都港区西新橋1丁目5番13号 第8東洋海事ビル8階 PFC回収・再利用プロジェクト室  
内

(72)発明者 安藤 秀樹  
東京都港区西新橋1丁目5番13号 第8東洋海事ビル8階 PFC回収・再利用プロジェクト室  
内

(72)発明者 後藤 正敏  
東京都港区西新橋1丁目5番13号 第8東洋海事ビル8階 PFC回収・再利用プロジェクト室  
内

(72)発明者 記村 隆章  
神奈川県横浜市戸塚区吉田町292 株式会社半導体先端テクノロジーズ PFCグループ内

(72)発明者 上村 隆  
神奈川県横浜市戸塚区吉田町292 株式会社半導体先端テクノロジーズ PFCグループ内

(72)発明者 中坊 康司  
神奈川県横浜市戸塚区吉田町292 株式会社半導体先端テクノロジーズ PFCグループ内

(72)発明者 関屋 章  
茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内

(72)発明者 原谷 賢治  
茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内

審査官 吉良 優子

(56)参考文献 特開2000-334249 (JP, A)  
特開平10-128034 (JP, A)  
特開平09-103633 (JP, A)

特開2000-185212 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)

C07C 17/38

B01D 53/22

B01D 61/58

C07C 19/08