

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5347183号
(P5347183)

(45) 発行日 平成25年11月20日(2013.11.20)

(24) 登録日 平成25年8月30日(2013.8.30)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 L 21/3065 (2006.01)

H O 1 L 21/302 1 O O

C 2 3 C 16/44 (2006.01)

C 2 3 C 16/44 E

B O 1 D 53/68 (2006.01)

B O 1 D 53/34 1 3 4 C

請求項の数 12 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2009-514914 (P2009-514914)
 (86) (22) 出願日 平成19年5月23日 (2007.5.23)
 (65) 公表番号 特表2009-540126 (P2009-540126A)
 (43) 公表日 平成21年11月19日 (2009.11.19)
 (86) 国際出願番号 PCT/GB2007/050285
 (87) 国際公開番号 W02007/144665
 (87) 国際公開日 平成19年12月21日 (2007.12.21)
 審査請求日 平成22年5月17日 (2010.5.17)
 (31) 優先権主張番号 0611968.9
 (32) 優先日 平成18年6月16日 (2006.6.16)
 (33) 優先権主張国 英国 (GB)

(73) 特許権者 507261364
 エドワーズ リミテッド
 イギリス アールエイチ 10 9エルダブ
 リュー ウェスト サセックス クローリ
 ー マナー ロイアル
 (74) 代理人 100082005
 弁理士 熊倉 禎男
 (74) 代理人 100084009
 弁理士 小川 信夫
 (74) 代理人 100084663
 弁理士 箱田 篤
 (74) 代理人 100093300
 弁理士 浅井 賢治
 (74) 代理人 100114007
 弁理士 平山 孝二

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガス流からフッ素を除去するための方法及び装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

フッ素化ガスを含むガス流を燃焼領域に運ぶ工程、及び
 該フッ素化ガスを該燃焼領域で分解する工程、
 を含む、フッ素化ガスをガス流から除去するための方法であって、

該フッ素化ガスの分解生成物と反応することのできるカルシウム塩を、前記燃焼領域内
 又は前記燃焼領域の上流で該ガス流に同伴させ、該フッ素化ガスの分解生成物と反応させ
 ることにより、乾燥フッ化カルシウムを形成する工程、及び

その後、該乾燥フッ化カルシウムの塩を該ガス流から除去する工程、
 を更に含む、前記方法。

【請求項 2】

前記フッ素化ガスが、フッ素分子(F₂)及び全フッ素化ガスの1種又は混合物である、請
 求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

前記全フッ素化ガスが、三フッ化窒素(NF₃)、四フッ化炭素(CF₄)、ヘキサフルオロエタ
 ン(C₂F₆)、四フッ化ケイ素(SiF₄)及び六フッ化硫黄(SF₆)の1種又は混合物である、請求項
 2 記載の方法。

【請求項 4】

前記カルシウム塩が、CaO、CaCO₃、Ca(OH)₂、石灰、消石灰及びCa(CH₃CH₂CO₂)₂H₂Oの1
 種又は混合物である、請求項 1 記載の方法。

【請求項 5】

前記カルシウム塩が、送風粉末技術によって前記ガス流に同伴される、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

前記カルシウム塩が、簡単な噴霧技術によって前記ガス流に同伴される、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

前記カルシウム塩が、噴霧スプレー技術によって前記ガス流に同伴される、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 8】

前記燃焼領域が内燃性バーナーのものである、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 9】

前記燃焼領域が電熱性バーナーのものである、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 10】

前記燃焼領域が直火バーナーのものである、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 11】

前記燃焼領域がプラズマ反応器のものである、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 12】

前記フッ化カルシウム塩が、濾過器、サイクロン及び静電的沈殿装置の1種によって前記ガス流から除去される、請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はガス流からのフッ素除去に関し、半導体又はフラットパネル産業で用いられる方法の道具から排気されるフッ素含有ガスからのフッ素除去における特別な使用を見出した。

【背景技術】

【0002】

CF_4 、 C_2F_6 、 NF_3 、 SF_6 及びフッ素分子(F_2)は、一般的にエッチング前駆体ガスとして半導体及びフラットパネル産業に用いられ、誘電層エッチング及びチャンバー洗浄などの方法のための励起されたフッ素種の供給源を提供する。

多くの場合、フッ素原子などの励起されたフッ素種は現場又はチャンバーの上流で形成され、望ましくない沈殿物と反応して容易に排気される揮発性フッ素化合物を形成する。しかし、これらの工程中におけるガスの使用はしばしば非効率的であるため、該道具からの流出ガス流は、残余量のフッ素化前駆体ガス又は一連のガス状フッ素化反応副生成物のいずれかを有し得る。

【0003】

それらの毒性及び/又は極端に高い地球温暖化の潜在力により、いかなる未使用のフッ素化ガス及びフッ素化反応副生成物も、大気中に放出される前にチャンバー排気ガス混合物から除去(軽減)されなければならない。現在、軽減は一般的に燃焼技術により、内燃性バーナー、電氣的加熱バーナー、直火バーナーなどの装置又はプラズマ軽減装置で行われる。これらの装置では、プロセスチャンバーからの排気ガスが、十分なエネルギー及び反応種がそれぞれ熱及び燃料/酸化剤ガスの形態で存在する反応領域を通過し、フッ素化ガスのフッ化水素酸(HF)への転化を行う。

【0004】

厳密な排気目標を達成するために、続いて該フッ化水素酸をガス流から除去しなければ

10

20

30

40

50

ならず、これはしばしば洗浄装置で達成される。これらはHFを溶解するのに大量の水を必要とし、これは続いてカルシウム塩と反応させてフッ化カルシウム沈殿物(CaF_2)として水から除去する。該沈殿物は、水を再利用するか又は下水システムに通すことのできる沈殿及び“凝固”によって水から分離される。該フッ化水素酸はまた、該排気ガスを該燃焼分解装置からカルシウム塩の乾式反応床に通すことによって除去することもでき、これはしばしば該床の表面上にフッ化カルシウム層を形成し、さらなる反応に対して不浸透性とするために非効率的である。

ここに記載される本発明の意図は、これらの問題の一部を解決することである。

【0005】

第一の特徴では、本発明は、フッ素化ガスをガス流から除去するための方法であって：
該フッ素化ガスを含有する該ガス流を燃焼領域に運ぶ工程、該フッ素化ガスを該燃焼領域で分解する工程、該フッ素化ガス分解生成物と反応することのできるカルシウム塩を該ガス流に同伴させて該フッ素化ガス分解生成物と反応させ、フッ化カルシウムを形成する工程、及び続いて該フッ化カルシウム塩を該ガス流から除去する工程を含む方法を提供する。

10

【0006】

これは、フッ素分子(F_2)及び全フッ素化ガス(例えば三フッ化窒素(NF_3)、四フッ化炭素(CF_4)、ヘキサフルオロエタン(C_2F_6)、四フッ化ケイ素(SiF_4)、及び六フッ化硫黄(SF_6))などのフッ素化ガスをガス流から除去するための新規方法を提供する。該方法は、有利には高価な多段階の水処理方法又は非効率的な乾燥床反応器の要求を減らし、該燃焼領域を出たところで該ガス流からフッ素化分解(軽減)生成物を除去する。

20

該燃焼領域は、好ましくは、限定はしないが内燃性バーナー、電熱性バーナー、直火性バーナー、DCプラズマ及びマイクロ波プラズマ反応器などの装置のものである。フッ素化ガスの破壊(軽減)にすでに広く用いられているそのような装置は、従来のフッ化カルシウム飛末同伴装置と有利に適合し、それによって使用者は多大なさらなる設備投資の必要無くエネルギーを節約することができる。

【0007】

該カルシウム塩は、フッ素化ガス含有ガス流内に、燃焼領域に入る前、燃焼領域内にあるとき、又は燃焼領域を出たときに同伴され得る。該カルシウム塩は好ましくは、存在する熱的条件がカルシウム塩及びフッ素化ガス分解生成物の間の反応を強化するため、該燃焼領域内又は出口付近のいずれかで該ガス流に同伴される。

30

該カルシウム塩は、フッ素化ガス含有ガス流内に、送風粉末技術、噴霧スプレー技術、単純なスプレー技術及び蒸発技術などの当業者に公知の多くの方法によって同伴され得る。

キャリアガスを用いて、該カルシウム塩を空気、窒素、水素、酸素、メタン、ブタンを含むガス流内に同伴させてもよい。還元性又は酸化性キャリアガスのいずれの使用も、該カルシウム塩及びフッ素化分解生成物の間の反応を有利に改善させ得る。

【0008】

該カルシウム塩又はその分解生成物は、燃焼領域で形成されるフッ素化分解生成物と反応することができ、フッ化カルシウムを好ましくは実質的な量の望ましくないさらなるガス状副生成物、例えばさらなる高価な洗浄技術が必要とし得る酸又は NO_x を製造することなく形成しなければならない。好適なカルシウム塩の例は、例えば CaO (石灰)、 CaCO_3 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (消石灰)、及び有機カルシウム塩、例えば $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を含む。該フッ化カルシウムは、続いて濾過器、サイクロン及び静電的沈殿装置の1種又は組み合わせによってガス流から除去され得る。噴霧又は簡単なスプレー技術が支持される装置では、好ましくは酢酸カルシウム、 $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ が用いられ、これは容易に濃縮水溶液を形成し、それによってカルシウムの量を最大化して且つ該装置に供給される水の量を制限し、フッ素化ガス分解生成物との反応によって形成されるフッ化カルシウム塩が実質的に乾燥したままであることを保証する。

40

【0009】

50

該ガス流からのフッ化カルシウムの除去は、該燃焼装置に特定の装置又は該燃焼装置から離れて配置される洗浄装置のいずれかによって現場で行うことができ、これは数種の燃焼装置からフッ化カルシウムを中央集権領域で除去することを可能にし、それによって極めて清潔な半導体処理領域の微粒子汚染の危険性を最小化する。

ここで、本発明の好ましい特徴が添付される図面を参照する例として記載される。

図面は原寸大ではない。

異なる図面における同様の部品は、同じ参照番号で以下に引用されている。

【0010】

図1は、ガス流からフッ素化ガスを除去するための装置を概略的に説明している。該装置は、例えば、半導体又はフラットパネルディスプレイのプロセスツールから真空ポンプシステム(示さず)により燃焼領域2にポンプされるフッ素化ガス含有ガス流を運ぶための通路1を含む。燃焼領域2は、例えば、内燃性バーナー、電熱性バーナー、直火性バーナー、DCプラズマ又はマイクロ波プラズマ反応器のものでよく、該フッ素化ガスがHFに転化(軽減)される。燃焼領域2はまた、カルシウム塩、例えば酸化カルシウム、消石灰、炭酸カルシウム及び酢酸カルシウムの1種を、該ガス流に燃焼領域2内で同伴するための注入口4も含む。該カルシウム塩は、その特定の組成に依存して、燃焼領域2におけるガス流内に、溶液、粉末又は蒸気として、当技術分野で良く知られている方法、例えば送風粉末方法、噴霧スプレー方法技術及び蒸発方法によって同伴され得る。該カルシウム塩は、該燃焼領域においてガス流に直接同伴するか、又はまずはさらなるキャリアガス流に同伴させ、続いて注入口4を介して燃焼領域2における該ガス流に供給することができる。該カルシウム塩又はその分解生成物は、該燃焼領域においてHFと反応し、フッ化カルシウムを形成する。

【0011】

通路6は、燃料領域2を出るフッ化カルシウムリッチなガス流をフッ化カルシウム除去装置10に運び、該フッ化カルシウムがガス流から除去され、フッ化カルシウムの軽減したガス流が通路12を介して除去装置10を出る。除去装置10は、例えば、サイクロン、濾過器及び静電的沈殿装置、又はそれらの組み合わせでよい。

燃焼領域2を出るガス流から熱を除去するため、且つフッ化カルシウムが空気中に留まることを保証し、それによって除去装置10の上流にある装置の表面上に集積することを防止するために、任意のフローガス、例えば空気、酸素又は窒素が注入口8を介して通路6に供給され得る。

【0012】

図2は、図1で説明された概略装置の軽減部分の好ましい実施態様を示している。該装置は、フッ素化ガス含有流出ガス流を回収するための1つ以上の注入口14を含む。フッ素化ガス含有流出ガス流は、通路1に沿ってノズル16に運ばれ、そこから該流出流が燃焼領域2に注入される。説明されている実施態様では、2つの注入口14が示されており、これは2つのフッ素化ガス含有流出ガス流を、例えば2つの処理チャンバーに接続されている2つのポンプシステムから受け取る。あるいは、チャンバーからの流出ガス流を“分割”し、注入口14のそれぞれに運んでもよい。好ましい実施態様は4つの注入口14を含む。

【0013】

各ノズル16は、表面がセラミックのプレート20に形成された各穴18内に配置され、燃焼領域2の上部(示さず)表面を定義する。燃焼領域2は、欧州特許第0,694,735号明細書に記載されているような小孔のあるバーナー部品22の出口表面の範囲内である。プレナム容積24は、該バーナー及び円筒状外部シェル3の間で形成される。天然ガス、又は炭化水素、及び空気などの燃料ガスの混合物は、1つ以上の注入ノズル(示さず)を介して容積24に導入され、使用中に燃料ガス及び空気の混合物がバーナー部品22の出口表面で可視炎なく燃焼する。

【0014】

燃焼条件を最適化して流出ガス流内に含有される特定のフッ素化ガスの軽減を達成するために、さらなる燃料ガス及び/又は酸素を供給し、燃焼領域2に入る前に流出する流れを

10

20

30

40

50

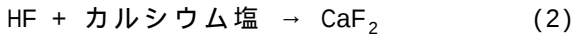
濃縮するのが好ましい。従って、該装置は、ノズル16内に実質的に同軸に配置されるランス28による燃焼領域2の上流で酸素を該流出する流れに導入するための手段を含み、これらは欧州特許出願第0,802,370A2に記載されているものと類似している。さらなる燃料ガスは、任意の好適な手段(示さず)によって該燃焼領域の上流にある任意の都合の良い箇所で該流出ガス流に加えてよい。しかし、可燃性のため、酸素及び燃料ガスは燃焼領域に注入される前の任意の相当な長さの時間の間、該流出流に存在するべきではなく、ランス28によるノズル16への開口は、該流出液を該燃焼領域に注入するよりも前に0.7~3のパイプ直径で終わる。燃料ガス及び/又は酸化剤の相対比は、該流出流に存在するフッ素化合物のタイプによって変化し得る。

領域2への注入により、該濃縮流出ガス混合物は発火し、ノズル16から以下の一般式によるフッ素化ガスの軽減を行うチャンバー2へ伸びる炎を形成する：



【0015】

該装置はまた、1種以上のフッ化カルシウム飛末同伴装置30を含み、好ましくは噴霧スプレー装置であるが他の飛末同伴装置も好適であり、セラミックの頂部プレート20内に配置される。該フッ化カルシウムは、該燃焼領域において上記手段のいずれかにより注入口4を介してガス流に同伴される。該飛末同伴装置30及びそれらに対応する注入口4は、該濃縮フッ化カルシウム及び流出ガス流の十分な混合が燃焼領域2において、ノズル16から領域2へ伸びる炎を抑制することなく起こるように配置される。領域2におけるガス流への飛末同伴により、該カルシウム塩又はその分解生成物は、該フッ素化ガスの軽減からのフッ化水素酸と反応し、以下の一般式によりフッ化カルシウムを形成する：



【0016】

続いて、該ガス流及びフッ化カルシウムは出口32を介して軽減装置を出て、フッ化カルシウムを該ガス流から除去するための上記装置10の一つに運ばれる。

図3は、図1で説明された概略装置の軽減部分のさらなる好ましい実施態様を示している。該装置は燃焼領域2に接続された1つ以上の燃焼ノズル34を含み、これらは欧州特許第0,819,887号明細書に記載のものと構造及び使用が類似している。各燃焼ノズル34は、フッ素化ガス含有流出ガスを受け取るための注入口36、及び排気ガスが燃焼領域2に入る排出口38を有する。図3はフッ素化ガス含有流出ガスを受け取るための単一の燃焼ノズル24を説明しているが、該装置は、単数又は多数のプロセスツールから流出液を受け取るための任意の好適な数、例えば4つ、6つ以上のノズル34を含んでよい。好ましい実施態様では、該装置は4つのノズル34を含む。

【0017】

図3で説明されているように、各ノズル34は、燃料及び酸化剤の第一のガス混合物、例えば、メタン及び空気の混合物を受け取って燃焼性の炎を燃焼領域2内に形成するための燃焼ガスを提供するための注入口42、及びそこから燃焼ガスがプレナム40を出て燃焼チャンバー2に入る多数の排出口46を有する第一の環状プレナムチャンバー40に搭載される。図3に説明されているように、燃焼ノズル34が第一のプレナムチャンバー40に搭載され、ノズル34が実質的に同軸で各排出口46に通じ、第一の燃焼ガス混合物が燃焼ノズル34により燃焼チャンバー2に運ばれる。

【0018】

図3にも説明されているように、第一のプレナムチャンバー40は、燃焼チャンバー2内に口火を形成するための第二の燃料及び酸化剤のパイロットガス混合物、例えばメタン及び空気のさらなる混合物を受け取るための注入口50を有する第二の環状プレナムチャンバー48の上に配置される。図3で説明されているように、第二のプレナムチャンバー48は、第一のプレナムチャンバー40との第一の隙間46を囲む第二の隙間52を含む。第二の隙間52は、パイロットガス混合物が燃焼チャンバー2に入り、隙間46を介して燃焼領域2に入る燃焼ガスを発火させるための口火を形成し、燃焼チャンバー2内に燃焼性の炎を形成することができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 9 】

隙間46を出る第一の燃焼性ガス混合物は、隙間52を出る第二のパイロットガス混合物から形成される口火によって発火させられ、ノズル34を出る流出ガス流の通路を同心に囲む燃焼領域2に伸びる燃焼性の炎を形成する。ノズル34を介して運ばれる流出ガス流は、排出口38を介して燃焼領域2から燃焼性の炎の注意に入り、フッ素化ガスが上記一般式(1)によって軽減される。

【 0 0 2 0 】

燃焼チャンバー2は、実質的に円筒状の導管54の範囲内にある。導管54は多数の隙間56を有し、そこへガスは導管54及び外部シェル60の間で形成されるプレナムチャンバー58から通過することができる。好適なフッ化カルシウム飛末同伴装置は、他の飛末同伴装置も好適であるが好ましくは送風粉末装置又は噴霧スプレー装置(示さず)であり、カルシウム塩をガス流、例えば空気に同伴するのに用いられ、これはプレナムチャンバー58に注入口4を介して供給される。カルシウム塩リッチなガスは、隙間56を介して燃焼領域2に入る。カルシウム塩又はその分解生成物は、続いてHFと反応して上記一般式2によりフッ化カルシウムを形成する。該流出流及びフッ化カルシウムは続いて出口62を介して燃焼領域2を出て、該軽減装置から、フッ化カルシウムをガス流から除去するための上記装置10の一つに運ばれる。

10

【 0 0 2 1 】

図4は、フッ素化ガスをガス流から除去するための第二の装置を概略的に説明している。該装置は図1で説明されているものと実質的に類似であるが、カルシウム塩をガス流に同伴させるための注入口4が通路1に配置され、カルシウム塩が燃焼チャンバー2に運ばれる前にフッ素化ガス含有ガス流に同伴される。

20

図4で概略的に示されている装置の使用では、フッ素化ガス含有流出ガス流が通路1に沿って運ばれ、上記手段のいずれかを用いてカルシウム塩が注入口4を介してガス流に同伴される。フッ素化ガス及びフッ化カルシウムを含有するガス流は燃焼領域2に運ばれ、フッ素化ガスが軽減されて、カルシウム塩又はその分解生成物と反応してフッ化カルシウムを形成するHFを形成する。続いて、フッ化カルシウムを含有するガス流は、燃焼領域2から通路6に沿って上記フッ化カルシウム除去装置10の一つに運ばれ、フッ化カルシウムが通路12を介してフッ化カルシウム除去装置を出るガス流から除去される。

【 0 0 2 2 】

30

キャリアガス、例えば、空気、酸素及び窒素は、注入口8を介して通路6に沿って運ばれるガス流に任意に加えられ、フッ化カルシウム除去装置10に到達するまでフッ化カルシウムが空中に留まるのを促進させてもよい。

図5は、フッ素化ガスをガス流から除去するための第三の装置を概略的に説明している。該装置は図1及び4に説明されているものと実質的に類似であるが、カルシウム塩をガス流に同伴するための注入口4が通路6に配置され、該カルシウム塩が燃焼チャンバー2を出るガス流に同伴される。

【 0 0 2 3 】

図3に概略的に示されている装置の使用では、フッ素化ガス含有ガス流が通路1に沿って燃焼領域2に運ばれ、該フッ素化ガスが軽減される。フッ素化ガス分解生成物含有ガス流は燃焼領域2から通路6を介して運び出され、カルシウム塩が注入口4を介してガス流に同伴され、カルシウム塩又はその分解生成物をフッ素化ガス分解生成物と反応させてフッ化カルシウムを形成する。フッ化カルシウム含有ガス流は、続いてさらに通路6に沿ってフッ化カルシウム除去装置10に運ばれ、該フッ化カルシウムが該ガス流から除去され、続いてこれが通路12を介して該フッ化カルシウム除去装置を出る。

40

【 0 0 2 4 】

キャリアガス、例えば、空気、酸素及び窒素を、注入口4の下流にある注入口8を介して通路6に沿って運ばれるガス流に任意に加え、フッ化カルシウム除去装置10に到達するまでフッ化カルシウムが空中に留まるのを促進させてもよい。該キャリアガスは注入口4を介してフッ化カルシウムと共に加えられてもよい。

50

【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 5 】

【図 1】 ガス流からフッ素化ガスを除去するための第一の概略図。

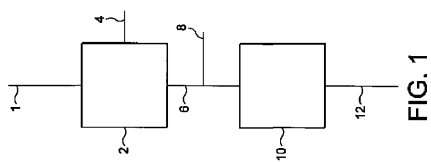
【図 2】 図 1 で説明された概略図の実施態様。

【図 3】 図 1 で説明された概略図のさらなる実施態様。

【図 4】 ガス流からフッ素化ガスを除去するための第二の概略図。

【図 5】 ガス流からフッ素化ガスを除去するための第三の概略図。

【 図 1 】



【 図 2 】

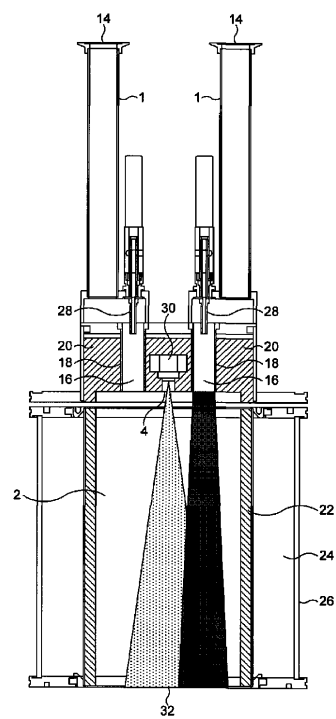


FIG. 2

【 図 3 】

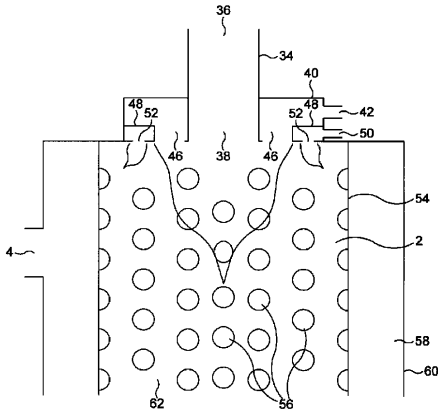


FIG. 3

【 図 4 】

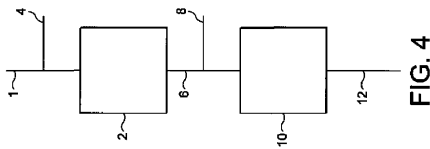


FIG. 4

【 図 5 】

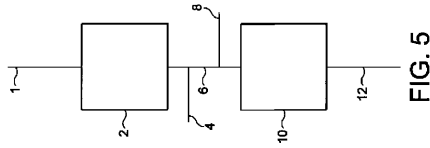


FIG. 5

フロントページの続き

(74)代理人 100111796

弁理士 服部 博信

(72)発明者 シーリー アンドリュー ジェイムズ

イギリス ビーエス21 6ティーエイチ サマセット クリーヴドン ケン ビジネス パーク
ビーオーシー エドワーズ内

審査官 鮎沢 輝万

(56)参考文献 特開2007-319782(JP,A)

国際公開第01/091896(WO,A1)

米国特許出願公開第2003/0194367(US,A1)

特表平09-507792(JP,A)

特開平09-108532(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/3065

C23C 16/00-16/56

B01D 53/68