



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 697 34 784 T2** 2006.08.24

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 963 779 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **697 34 784.2**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP97/03050**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **97 937 860.1**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 1998/009715**

(86) PCT-Anmeldetag: **01.09.1997**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **12.03.1998**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **15.12.1999**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **30.11.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **24.08.2006**

(51) Int Cl.⁸: **B01D 53/68** (2006.01)
B01J 20/02 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

25383696 04.09.1996 JP

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB

(73) Patentinhaber:

**Daikin Industries, Ltd., Osaka, JP; Ohmi, Tadaihiro,
Sendai, Miyagi, JP**

(72) Erfinder:

**OMI, Tadaihiro, Sendai-shi, Miyagi-ken 980, JP;
HONDA, Yoshitaka, Settsu-shi, Osaka 566, JP**

(74) Vertreter:

**TER MEER STEINMEISTER & Partner GbR
Patentanwälte, 81679 München**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR BEHANDLUNG VON ABGASEN MIT HALOGEN ENTHALTENDER VERBINDUNG**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von Abgasen, welche Halogenverbindungen enthalten, bestehend aus Halogengasen und/oder Wasserstoffhalogenid-Gasen

Gebiet der Erfindung

[0002] Die vorliegende Erfindung ist auf ein Verfahren zur Behandlung von Abgasen gerichtet, welche Halogenverbindungen (Halogen oder Halogenid) enthalten, bestehend aus Halogengasen und/oder Wasserstoffhalogenid-Gasen, wie Wasserstoffhalogenid, und insbesondere auf ein Verfahren zur Entfernung und Entgiftung von Abgasen, welche Halogenverbindungen enthalten, welche beim Trockenätzverfahren und dergleichen während der Herstellung von Halbleitern freigesetzt werden.

Stand der Technik

[0003] In der Halbleiterindustrie werden zur Fertigung von Halbleitern viele Arten von korrosiven Gasen verwendet. Sie sind hoch giftig und können die Umwelt verschmutzen. Die während des Trockenätzens freigesetzten Abgase enthalten Halogenverbindungen, welche für den menschlichen Körper schädlich sind. Daneben sind sie korrodierend, verursachen Korrosionsprobleme an Teilen im Vakuumsystem, wenn sie mit irgendeiner Feuchtigkeit im System zusammen kommen. Es ist daher eine vordringliche Aufgabe ein System zur Entfernung dieser Gase zu schaffen. Es sind verschiedene Verfahren vorgeschlagen worden, um diese Halogenide zu entfernen, wie die in den Japanischen Patentveröffentlichungen Nr. 6-198128, 6-47233 und 94723 offen gelegten Patente. Diese Patente schlagen Verfahren zur Entfernung von Halogenidgasen unter Verwendung der folgenden Behandlungsmittel (1) bis (5) vor.

- (1) Metalloxide (Oxide mehrerer Metalle);
- (2) Aktivkohle oder Aktivkohle tragende Träger (wie Aktivkohle tragende Metalloxide als Adsorptionsmittel);
- (3) Alkalien ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, CaO , MgO etc.);
- (4) Oxidationsmittel (KMnO_4 , etc.)
- (5) Kombinationen der vorstehenden (1) bis (4)

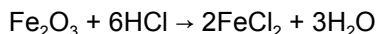
[0004] Halogenidgase, welche während des Trockenätzens freigesetzt werden, können ihrer Natur nach grob in die folgenden Gruppen eingeteilt werden:

- (1) Halogengase (F_2 , Cl_2 , Br_2)
- (2) Wasserstoffhalogenid-Gase (saure Gase: HF , HCl , HBr).

[0005] Im Allgemeinen kommt es selten vor, dass ein einzelnes Gas freigesetzt wird. Üblicherweise wird mehr als ein Gas gemeinsam im Gemisch freigesetzt. Sie sollten nicht nur deswegen vollständig behandelt werden, weil sie für den menschlichen Körper und die Umwelt schädlich sind, sondern auch, weil sie korrosive Gase sind, welche sich mit Feuchtigkeit im System verbinden, um Ausrüstungsteile (Trocknerpumpen, Metallbestandteile der Rotationspumpen und Metalledichtungen) im Vakuumsystem zu korrodieren.

[0006] Die Korrosion von Ausrüstung verringert die Stabilität des Vakuumsystems, erschwert die Aufrechterhaltung der Bedingungen für die Halbleiterherstellung und verursacht beträchtliche Kosten beim Ersatz korrodierter Komponenten.

[0007] Mit den herkömmlich vorgeschlagenen Entgiftungs-(Behandlungs-)mitteln wie Metalloxiden (zum Beispiel Fe_2O_3), reagiert das Metalloxid mit einem sauren Gas unter Bildung von Wasser wie folgt:



[0008] Wie vorstehend festgestellt, ist Wasser schädlich, weil es im System Korrosion verursacht. Ähnlich sind Alkalien und Oxidationsmittel schädlich, weil sie mit einem sauren Gas reagieren, um Wasser zu erzeugen. Aktivkohle kann das saure Gas nicht genügend behandeln. Es ist daher erforderlich das Vakuumsystem mit einem System zu versehen, welches mit sauren Gasen und Halogenen reagiert oder diese adsorbiert (physikalische Adsorption, reaktive Adsorption) ohne Wasser zu erzeugen. Es gibt jedoch nach dem Stand der Technik kein solches System.

Zweck der Erfindung

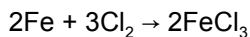
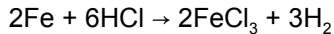
[0009] Zweck der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur wirksamen Entfernung von Halogenverbindungen

dungen wie saure Gase und Halogengase, wie vorstehend definiert, aus Abgasen bereitzustellen.

Gegenstand der Erfindung

[0010] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von Abgasen, welche Halogenverbindungen, bestehend aus Halogengasen und/oder Wasserstoffhalogenid-Gasen, enthalten, dadurch gekennzeichnet, dass sie mit einfachen Metallen in Kontakt gebracht werden, um die Halogengase und/oder Wasserstoffhalogenid-Gase zu entfernen.

[0011] Gemäß dem Behandlungsverfahren der vorliegenden Erfindung werden einfache Metalle als Mittel zur Abgasbehandlung verwendet. Diese Metalle reagieren mit den Halogenverbindungen gemäß nachstehender Formel, wobei sie korrosive, schädliche Halogenide ohne Erzeugung von Wasser entfernen und Korrosion im System wirksam vermeiden:



[0012] Bei der Behandlung nach der vorliegenden Erfindung schließen die einfachen Metalle Zinn, Blei, Zink, Zirkonium, Eisen, Nickel, Molybdän, Mangan, Tantal und Kobalt ein, wovon mindestens eines davon verwendet werden sollte.

[0013] Zur Erleichterung der Reaktion ist es vorteilhaft die Halogenverbindungen enthaltenden Abgase mit solchen einfachen Metallen bei 20 bis 300°C (vorzugsweise 100 bis 300°C) in Berührung zu bringen.

[0014] Die einfachen Metalle können eine beliebige Gestalt aufweisen: Granulat, Riegel oder Blatt, so lange sie funktionsfähig sind. Die Größe des Metalls sollte vorzugsweise groß genug sein, um die Kontaktfläche zu erhöhen ohne dass der Lüftungswiderstand bei Durchgang des Abgases ansteigt. Es kann ein einzelnes einfaches Metall oder mehr als ein einfaches Metall gleichzeitig verwendet werden.

[0015] Der Kontakt zwischen den Abgasen und den Metallen wird hergestellt, indem die Metalle entsprechend der Gasbeladung in eine gepackte Säule gefüllt werden und die Gase in die Säule eingeleitet werden, um sie mit den Metallen in Berührung zu bringen.

[0016] Die konkreten Stellen, an denen die Abgase während des Trockenätzens bei der Halbleiterfertigung entfernt werden sollen, sind folgende:

- a) zwischen der Vakuumpumpe und dem Reaktor;
- b) zwischen der Vakuumpumpe und den Abgasaustritt;
- c) wenn eine Rotationsvakuumpumpe mit Öldichtung verwendet wird, wird das Pumpenöl im Kreislauf wie oben durch die gepackte Säule geleitet, um das im Vakuumpumpenöl gelöste Gas zu entfernen.

[0017] Die Punkte a) und c) sind dazu vorgesehen, die Vakuumpumpe vor Korrosion zu schützen und b) soll die Freisetzung der Abgase in die Umwelt vermeiden. Als Entgiftung-(Behandlungs-)mittel können die vorstehenden einfachen Metalle und Aktivkohle gemeinsam verwendet werden.

Industrielle Verwendung der Erfindung

[0018] Nachdem das Behandlungsverfahren der vorliegenden Erfindung einfache Metalle als Mittel zur Abgasbehandlung verwendet, reagieren die Metalle nicht nur mit Halogenverbindungen, wie zum Beispiel in vorstehenden Formeln gezeigt, sondern entfernen auch korrosive und schädliche Verbindungen ohne Wasser zu erzeugen, und verhindern so auch das Auftreten von Korrosion im System wirksam.

Ausführungsformen

[0019] Es werden nunmehr mehrere Beispiele der vorliegenden Erfindung beschrieben. Sie sollen die Anwendung der Erfindung nicht einschränken.

Beispiel 1

[0020] Eine mit SUS gepackte Säule mit einem Durchmesser von 50 mm, welche von außen beheizbar ist,

wurde 10 cm hoch mit einem gepackten Zinnbett (Granulat, 2 bis 3 mm im Durchmesser) befüllt. Ein Halogen-gasgemisch, welches mit Stickstoff verdünnt worden war, wurde bei 20°C 2 Stunde mit 1 Liter/Minute in die gepackte Säule geleitet. (Die Konzentration jeder Halogenverbindung betrug 1%). Anschließend wurden die behandelten Gase am Austritt der gepackten Säule wie folgt analysiert.

[0021] Wenn Halogene (F_2 , Cl_2 , Br_2) als Halogen-gasgemisch verwendet wurden, wurde das Gesamtvolumen eines jeden Austrittsgases durch eine KI-Lösung geblubbert, das gebildete I_2 mit Hypochlorit titriert und das Volumen an Halogen (nicht umgesetzte Anteile), welche nicht umgesetzt worden waren unter Verwendung der nachstehenden Gleichung berechnet. Die Ergebnisse sind in nachstehender Tabelle 1 wiedergegeben (Die Zahlenwerte in der Tabelle und den folgenden Tabellen sind die nicht umgesetzten Anteile (%)).

[0022] Wenn Säuren (HF, HCl, HBr) als Halogen-gasgemisch verwendet wurden, wurde das Gesamtvolumen eines jeden Austrittsgases durch eine wässrige Ammoniaklösung geblubbert, neutralisiert und dann durch Ionenchromatographie analysiert, um die nicht umgesetzten Säuren (nicht umgesetzten Anteile) unter Verwendung der nachstehenden Gleichung zu berechnen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

$$\text{Nicht umgesetzter Anteil (\%)} = \frac{\text{nicht umgesetztes Halogen-gasgemisch}}{\text{geflossenes Halogen-gasgemisch}} \times 100$$

[0023] Der gleiche Versuch wurde wiederholt, indem die gepackte Säule auf 100°C, 200°C und 300°C erwärmt wurde. Die Ergebnisse sind in nachstehender Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1

	20°C	100°C	200°C	300°C
F_2	20	3	< 0,1	---
Cl_2	< 0,1	< 0,1	< 0,1	---
Br_2	< 0,1	< 0,1	< 0,1	---
HF	35	15	< 0,1	---

(Die Werte in der Tabelle sind nicht umgesetzte Anteile (%))

[0024] Die Ergebnisse dieses Beispiels bewiesen, dass die vorliegende Erfindung Halogen-gasgemische wirksam entfernt. Insbesondere wird das Fluorgasgemisch bei höheren Temperaturen wirksam entfernt.

Beispiel 2

[0025] Die gleiche SUS gepackte Säule wie in Beispiel 1 wurde 10 cm hoch mit einem gepackten Zirkoniumbett (Späne, 2 bis 5 mm im Durchmesser) befüllt. Es wurde der gleiche Versuch unter Einhaltung ähnlicher Bedingungen wie in Beispiel 1 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in nachstehender Tabelle 2 wiedergegeben.

Tabelle 2

	20°C	100°C	200°C	300°C
F_2	80	28	< 0,1	< 0,1
HF	90	38	1	< 0,1

(Die Werte in der Tabelle sind nicht umgesetzte Anteile (%))

[0026] Die Ergebnisse dieses Beispiels bewiesen, dass die vorliegende Erfindung Fluorgasgemische bei höheren Temperaturen wirksam entfernt.

Beispiel 3

[0027] Die gleiche SUS gepackte Säule wie in Beispiel 1 wurde 10 cm hoch mit einem gepackten Bleibett

(Granulat, 2 bis 5 mm im Durchmesser) befüllt. Es wurde der gleiche Versuch unter Einhaltung ähnlicher Bedingungen wie in Beispiel 1 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in nachstehender Tabelle 3 wiedergegeben.

Tabelle 3

	20°C	200°C	300°C
F ₂	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Cl ₂	---	< 0,1	< 0,1
HF	85	< 0,1	< 0,1

(Die Werte in der Tabelle sind nicht umgesetzte Anteile (%))

[0028] Die Ergebnisse dieses Versuchs bewiesen, dass die vorliegende Erfindung Fluorgasgemische sogar bei weniger als 20°C, HF bei höheren Temperaturen und Cl₂ bei höheren Temperaturen ausreichend entfernt.

Beispiel 4

[0029] Die gleiche SUS gepackte Säule wie in Beispiel 1 wurde 10 cm hoch mit einem gepackten Zinkbett (Granulat, 3 bis 7 mm im Durchmesser) befüllt. Es wurde der gleiche Versuch unter Einhaltung ähnlicher Bedingungen wie in Beispiel 1 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in nachstehender Tabelle 4 wiedergegeben.

Tabelle 4

	20°C	100°C	200°C	300°C
F ₂	---	54	24	< 0,1
Br ₂	---	---	88	< 0,1
HF	88	32	< 0,1	0,1

(Die Werte in der Tabelle sind nicht umgesetzte Anteile (%))

[0030] Die Ergebnisse dieses Versuchs bewiesen, dass die vorliegende Erfindung Halogengase bei höheren Temperaturen und HF sogar bei niedrigen Temperaturen ausreichend entfernt.

Beispiel 5

[0031] Die gleiche SUS gepackte Säule wie in Beispiel 1 wurde 10 cm hoch mit einem gepackten Eisenbett (Granulat, 2 bis 3 mm im Durchmesser) befüllt. Es wurde der gleiche Versuch unter Einhaltung ähnlicher Bedingungen wie in Beispiel 1 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in nachstehender Tabelle 5 wiedergegeben.

Tabelle 5

	20°C	200°C	300°C
F ₂	---	23	< 0,1
Br ₂	---	48	< 0,1
HF	95	< 0,1	< 0,1

(Die Werte in der Tabelle sind nicht umgesetzte Anteile (%))

[0032] Die Ergebnisse zeigen die aus Beispiel 4 ersichtliche Tendenz.

Beispiel 6

[0033] Die gleiche SUS gepackte Säule wie in Beispiel 1 wurde 10 cm hoch mit einem gepackten Molybdän-

bett (Granalien) befüllt. Es wurde der gleiche Versuch unter Einhaltung ähnlicher Bedingungen wie in Beispiel 1 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in nachstehender Tabelle 6 wiedergegeben.

Tabelle 6

	20°C	100°C	200°C	300°C
F ₂	85	2	< 0,1	< 0,1

(Die Werte in der Tabelle sind nicht umgesetzte Anteile (%))

[0034] Die Ergebnisse zeigen, dass Fluor bei erhöhten Temperaturen ausreichend entfernt werden kann.

Beispiel 7

[0035] Die gleiche SUS gepackte Säule wie in Beispiel 1 wurde 10 cm hoch mit einem gepackten Nickelbett (Granalien, 2 bis 5 mm im Durchmesser) befüllt. Es wurde der gleiche Versuch unter Einhaltung ähnlicher Bedingungen wie in Beispiel 1 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in nachstehender Tabelle 7 wiedergegeben.

Tabelle 7

	20°C	200°C	300°C
HF	87	< 0,1	0,1

(Die Werte in der Tabelle sind nicht umgesetzte Anteile (%))

[0036] Die Ergebnisse zeigen, dass HF bei erhöhten Temperaturen ausreichend entfernt werden kann.

Beispiel 8

[0037] Die gleiche SUS gepackte Säule wie in Beispiel 1 wurde 10 cm hoch mit einem gepackten Manganbett (Granalien, 2 bis 5 mm im Durchmesser) befüllt. Es wurde der gleiche Versuch unter Einhaltung ähnlicher Bedingungen wie in Beispiel 1 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in nachstehender Tabelle 8 wiedergegeben.

Tabelle 8

	20°C	200°C	300°C
HF	92	< 0,1	0,1

(Die Werte in der Tabelle sind nicht umgesetzte Anteile (%))

[0038] Die Ergebnisse zeigen, dass HF bei erhöhten Temperaturen ausreichend entfernt werden kann.

Beispiel 9

[0039] Die gleiche SUS gepackte Säule wie in Beispiel 1 wurde 10 cm hoch mit einem gepackten Tantalbett (Granulat, 2 bis 3 mm im Durchmesser) befüllt. Es wurde der gleiche Versuch unter Einhaltung ähnlicher Bedingungen wie in Beispiel 1 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in nachstehender Tabelle 9 wiedergegeben.

Tabelle 9

	20°C	200°C	300°C
F ₂	---	58	< 0,1
Cl ₂	---	---	3
HF	---	64	< 0,1

(Die Werte in der Tabelle sind nicht umgesetzte Anteile (%))

[0040] Die Ergebnisse zeigen, dass alle Halogengasgemische bei hohen Temperaturen ausreichend entfernt werden können.

Beispiel 10

[0041] Die gleiche SUS gepackte Säule wie in Beispiel 1 wurde 10 cm hoch mit einem gepackten Kobaltbett (Granalien, 10 mm oder kleiner im Durchmesser) befüllt. Es wurde der gleiche Versuch unter Einhaltung ähnlicher Bedingungen wie in Beispiel 1 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in nachstehender Tabelle 10 wiedergegeben.

Tabelle 10

	20°C	200°C	300°C
Cl ₂	---	22	< 0,1
HF	94	< 0,1	< 0,1

(Die Werte in der Tabelle sind nicht umgesetzte Anteile (%))

[0042] Die Ergebnisse zeigen, dass Cl₂ bei höheren Temperaturen entfernt wird als HF.

[0043] Die vorstehenden Beispiele 1 bis 10 verursachen keine Korrosion am Auslass des behandelten Gases

Patentansprüche

1. Verfahren zur Behandlung von Abgasen, welche Halogenverbindungen, bestehend aus Halogengasen und/oder Wasserstoffhalogenid-Gasen, enthalten, **dadurch gekennzeichnet**, dass sie mit einfachen Metallen in Kontakt gebracht werden, um die Halogengase und/oder Wasserstoffhalogenid-Gase zu entfernen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, worin die einfachen Metalle mindestens eines ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Zinn, Blei, Zink, Zirkonium, Eisen, Nickel, Molybdän, Mangan, Tantal und Kobalt darstellen.

3. Verfahren nach Anspruch 1, worin die Halogenverbindung enthaltenden Abgase mit den einfachen Metallen bei 20 bis 300°C in Kontakt gebracht werden.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen