(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3737900号

(P3737900)

(45)発行日　平成18年1月25日(2006.1.25)　(24)登録日　平成17年11月4日(2005.11.4)

(51)Int.Cl.		F I		
C01B 23/00	(2006.01)	C01B	23/00	J
B01D 53/04	(2006.01)	B01D	53/04	J
B01J 20/34	(2006.01)	B01J	20/34	H

請求項の数 2　(全 8 頁)

(21)出願番号　特願平11-32094
(22)出願日　平成11年2月10日(1999.2.10)
(65)公開番号　特開2000-233909(P2000-233909A)
(43)公開日　平成12年8月29日(2000.8.29)
審査請求日　平成14年3月19日(2002.3.19)

(73)特許権者　000126115
エア・ウォーター株式会社
北海道札幌市中央区北３条西１丁目２番地
(74)代理人　100075535
弁理士　池条　重信
(74)代理人　100046719
弁理士　押田　良輝
(72)発明者　山下　良富
和歌山県和歌山市湊１８５０番地　共同酸素株式会社内
(72)発明者　平井　靖夫
和歌山県和歌山市湊１８５０番地　共同酸素株式会社内

審査官　大工原　大二

最終頁に続く

(54)【発明の名称】単結晶製造炉からの排ガスアルゴンの精製方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

単結晶製造炉から排出されるアルゴンを主成分とし、不純物として粉塵、一酸化炭素、酸素、水素、窒素、炭化水素、水を含む排ガスアルゴンの精製方法において、排ガスアルゴン中の粉塵を除去したのち、可燃成分である一酸化炭素、水素、炭化水素を排ガスアルゴン中の十分な酸素との触媒燃焼反応によって水と二酸化炭素に転換し、その後常温吸着塔によって水と二酸化炭素を除去し、最後に１層目にＣａ－Ａ型、２層目にＮａ－Ａ型ゼオライトを充填した低温吸着塔によって窒素と酸素を除去し、高純度アルゴンとして回収することを特徴とする単結晶製造炉からの排ガスアルゴンの精製方法。

【請求項２】

低温吸着塔として１層目にＣａ－Ａ型、２層目にＮａ－Ａ型ゼオライトが充填されている吸着剤の中に棒状発熱体を挿入したシェル＆チューブ型吸着塔を用いることを特徴とする請求項１記載の単結晶製造炉からの排ガスアルゴンの精製方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

この発明は、半導体の基盤素材として使用されるシリコン単結晶等を、単結晶製造炉で製造時に雰囲気ガスとして用いた後の排ガスアルゴン中の不純物を取り除き、高純度アルゴンとして回収する単結晶製造炉からの排ガスアルゴンの精製方法に関する。

【０００２】

【従来の技術】
アルゴンガスは、化学的に不活性な属性および特定の物理的性質を有しており、かつ他の希ガスと比較して安価であるため、種々のプロセスにおいて使用されている。例えば、溶接用シールドガスや金属熱処理のための雰囲気ガス等として、各種産業分野で広く用いられている。
【０００３】
半導体関係では、シリコン単結晶板の製造にあたり、高品質の単結晶を得るために不活性ガスであるアルゴンガスを単結晶製造炉の雰囲気ガスとして大量に使用している。この単結晶製造炉で使用するアルゴンガスは、純度99.999%以上の高純度であり、炉内の雰囲気ガスとして使用したのち、炉外へ排ガスとして排出される。この排ガス組成は、メーカーによって多少異なるが、アルゴンを多く含み、不純物として粉塵、一酸化炭素、酸素、水素、窒素、炭化水素、水等を含んでいることから、従来は再利用することなく大気に放出するのが一般的であった。
【０００４】
粗アルゴン中の不純物を除去して高純度アルゴンを製造する方法としては、粗アルゴンに水素を添加したのち触媒筒に導入し、酸素・水素反応させて生成した水を除去した後、窒素除去塔に導入して精留を行い、塔頂より窒素、水素の混合ガスを除去し、塔底より高純度液化アルゴンを回収する方法がある。
【０００５】
また、粗アルゴン中の不純物を除去して高純度アルゴンを回収する方法としては、窒素が50ppm以下の粗アルゴンを理論段数100段以上好ましくは160段以上のアルゴン精留塔に導入して精留を行い、塔頂より窒素を含むアルゴンをその量を調節して導出し、塔頂より数段ないし十数段下より高純度アルゴンを製出し、塔底より液体酸素を導出し、製出した高純度アルゴンを気化昇温後、ゲッターと反応させてさらに精製するか、吸着床を通してさらに精製し、微量の酸素および窒素を除去し、超高純度アルゴンを製造する方法(特開平7-133982号公報)が提案されている。
【０００６】
【発明が解決しようとする課題】
前記粗アルゴン中の酸素を除去するために、水素を添加し触媒を用いて水に転換する方法は、下記の問題を有している。
(ア)　酸素を除去する設備が必要である。
(イ)　排ガスアルゴンに水素を添加しなければならない。
(ウ)　ガス温度を上昇させなければならない。
【０００７】
また、上記特開平7-133982号公報に開示の方法は、粗アルゴン中の酸素、窒素を除去するために、理論段数100段以上好ましくは160段以上の精留塔を用いるため、多大の設備費を必要とするばかりでなく、回収したアルゴンをゲッターと反応させるか、吸着床を通してさらに精製し、微量の酸素および窒素を除去する必要があるという欠点を有している。
【０００８】
本発明の目的は、上記従来技術の欠点を解消し、単結晶製造炉からの排ガスアルゴンを、水添処理や精留塔を用いることなく、高純度アルゴンとして回収できる単結晶製造炉からの排ガスアルゴンの精製方法を提供することにある。
【０００９】
【課題を解決するための手段】
本発明の単結晶製造炉からの排ガスアルゴンの精製方法は、単結晶製造炉から排出されるアルゴンを主成分とし、不純物として粉塵、一酸化炭素、酸素、水素、窒素、炭化水素、水を含む排ガスアルゴンを、先ず排ガスアルゴン中の粉塵を除去する。しかるのち、可燃成分である一酸化炭素、水素、炭化水素を排ガスアルゴン中の十分な酸素との触媒燃焼反応によって水と二酸化炭素に転換したのち、常温吸着塔に導入して水と二酸化炭素を除去する。そして、最後に１層目にＣａ－Ａ型、２層目にＮａ－Ａ型ゼオライトを充填した

低温吸着塔に導入して窒素と酸素を除去し、高純度アルゴンとして回収するのである。

【００１０】

上記低温吸着塔として１層目にＣａ－Ａ型、２層目にＮａ－Ａ型ゼオライトが充填されている吸着剤の中に棒状発熱体を挿入したシェル＆チューブ型吸着塔を用いることによって、吸着した窒素と酸素の脱着のための吸着剤昇温用のガスが不必要になると共に、直接吸着剤を加熱するため、短時間で吸着剤を再生することができ、全体のサイクルタイムが短縮して装置をコンパクト化できる。

【００１１】

【発明の実施の形態】

本発明の単結晶製造炉からの排ガスアルゴンの精製方法は、図1に示すように、単結晶製造炉1に高純度アルゴンを低温貯蔵タンク2から補充し、炉内の雰囲気ガスとして使用したのち、排ガスアルゴンとして配管3により排出する。この排ガスアルゴンには、例えば、シリコンの単結晶を製造する場合には、不純物として粉塵、水素、酸素、窒素、一酸化炭素、二酸化炭素、炭化水素類、水分を含んでいる。

【００１２】

この排ガスアルゴンは、先ず粉塵除去装置4に配管3により導入し、含有する粉塵を除去したのち、配管5によって圧縮機6に導かれ、可燃性成分除去、常温吸着での処理に必要な圧力、例えば、0.2MPa・Gまで昇圧され、配管7によって熱交換器8に導入される。熱交換器8では、昇圧された排ガスアルゴンが可燃性成分除去塔9から配管10により導出した排ガスアルゴンと熱交換して約350℃まで加熱され、加熱器11へ導入される。

【００１３】

加熱器11で450℃まで昇温された排ガスアルゴンは、可燃性成分除去塔9へ導入される。可燃性成分除去塔9には、パラジウム系の触媒が充填されており、450℃で排ガスアルゴン中の十分な酸素と一酸化炭素、水素、炭化水素類が燃焼反応し、二酸化炭素と水分に転換される。可燃性成分除去塔9を出た二酸化炭素、水分、酸素、窒素を含んだ排ガスアルゴンは、配管10により熱交換器8に導入され、前記昇圧された排ガスアルゴンと熱交換して80℃程度まで冷却され、クーラー12、冷却器13へ導入される。

【００１４】

クーラー12では、排ガスアルゴンは水と熱交換して約40℃まで冷却され、さらに冷却器13で5℃付近まで冷却することによって、排ガスアルゴン中の水分が凝縮し、凝縮水はドレン抜き14によって系外へ放出する。冷却器13から配管15により導出した5℃の飽和蒸気圧分の水分と二酸化炭素、酸素、窒素を含んだ排ガスアルゴンは、逐次吸着、再生を切替え使用している吸着剤として合成ゼオライトが充填されている常温吸着塔16a、16bに導入される。

【００１５】

例えば、常温吸着塔16aが吸着工程、常温吸着塔16bが再生工程である場合、すなわち、切替え弁17a、18a、19b、20bが開放、切替え弁17b、18b、19a、20aが閉止の状態では、排ガスアルゴンは、吸着工程の常温吸着塔16aに導入され、水分と二酸化炭素が吸着剤に吸着されて除去される。再生工程の常温吸着塔16bには、後述する低温吸着系から各*4により導かれた窒素ガスを、加熱器21において300℃程度まで加熱して配管22、切替え弁19bを経て導入し、加熱された窒素ガスによって吸着剤が加熱され、水分と二酸化炭素が脱着する。その後、常温吸着塔16bには、加熱されない窒素ガスを配管23を経て導入することにより、吸着剤を冷却する。

【００１６】

常温吸着塔16bを通過した吸着剤の再生に用いた窒素ガスは、切替え弁20b、配管24、25を経て系外に放出する。吸着剤の冷却終了後、常温吸着塔16b内の窒素ガスを低温貯蔵タンク2から*3を経由して配管26から供給される精製アルゴンガスの一部と真空ポンプ27を用いてパージすることによって、再生工程を終了する。

【００１７】

常温吸着塔16a、16bを通過した水分と二酸化炭素が除去され、酸素と窒素を含む排ガスア

ルゴンは、配管31を経由して圧力調整弁32により低温吸着塔33a、33bでの操作圧力、例えば、0.1MPa・Gまで減圧される。減圧された酸素と窒素を含む排ガスアルゴンは、熱交換器34に導入され、精製アルゴンガスと熱交換し、約-140℃まで冷却され、配管35によりさらに熱交換器36に導入される。熱交換器36では、排ガスアルゴンは低温吸着塔33a、33bのシェル側で気化した冷却窒素ガスまたは液体窒素の低温貯蔵タンクから*2により導かれた液体窒素と熱交換し、-170℃まで冷却されたのち、配管37により吸着、再生を逐次切替え使用している2種類の合成ゼオライトが2層に充填されたシェル&チューブ型の低温吸着塔33a、33bに導入される。

【００１８】

例えば、低温吸着塔33aが吸着工程で、低温吸着塔33bが再生工程の場合、すなわち、切替え弁38a、39a、40bが開放、切替え弁38b、39b、40aが閉止の状態では、排ガスアルゴンは吸着工程の低温吸着塔33aに導入され、低温吸着塔33aのチューブ側の1層目に充填されたCa-A型ゼオライトによって先ず窒素が吸着され、次いで2層目に充填されたNa-A型ゼオライトによって酸素が吸着される。

【００１９】

低温吸着塔33aで窒素と酸素が除去され、すべての不純物が除去されて精製された精製アルゴンガスは、切替え弁39aを経由して流量調整弁41で流量が一定になるようコントロールされて配管42により導出される。配管42により導出された精製アルゴンガスは、熱交換器34において減圧された酸素と窒素を含む排ガスアルゴンと熱交換して昇温され、圧縮機43に導入される。圧縮機43は、精製アルゴンガスを単結晶製造炉1で使用する圧力まで昇圧し、クーラー44で冷却し、フィルター45でミストを除去したのち、単結晶製造炉1へ供給する。なお、46は微量酸素濃度計、47は微量窒素濃度計である。

【００２０】

一方、再生工程である低温吸着塔33bでは、液体窒素を貯蔵している低温貯蔵タンク51から配管52によって液体窒素を抜き出し、*1により導かれて熱交換器53によって30℃付近まで昇温し、切替え弁54bを経由して低温吸着塔33bのシェル側に導入し、チューブ側に充填した2種類の合成ゼオライトを間接的に昇温し、吸着している窒素と酸素とアルゴンを脱着する。脱着した窒素と酸素とアルゴンは、切替え弁40bを経て熱交換器55で30℃付近まで昇温され、真空ポンプ56により真空引きされて系外に放出される。そして、真空にされた低温吸着塔33bのチューブ内を切替え弁39bを開放して精製アルゴンガスと真空ポンプ56によってパージし、再生工程を終了する。

【００２１】

低温吸着塔33a、33bおよび低温吸着塔33a、33bへ導入する前の酸素と窒素を含む排ガスアルゴンの冷却は、例えば、低温吸着塔33aが吸着工程で、低温吸着塔33bが再生工程の場合、低温吸着塔33aのシェル側には加圧した液体窒素が低温貯蔵タンク51から弁61、切替え弁62aを経由して充填されており、液面制御装置によって液面がチューブ内の吸着剤が充填されている高さ以上になるように制御している。また、低温吸着塔33aのシェル側の圧力は、圧力調整弁63によって液体窒素圧力が0.7MPa・Gとなるように調整している。これは、吸着温度-170℃程度を確保するため、0.7MPa・Gとしている。

【００２２】

また、低温吸着塔33bで吸着剤の再生が終了して冷却工程に入ると、低温吸着塔33bのシェル側に加圧した液体窒素が低温貯蔵タンク51から弁61、切替え弁62bを経由して供給され、チューブ内の吸着剤を冷却し、気化した窒素ガスは、切替え弁64b、*4を経由して常温吸着塔16a、16bの再生用ガスとして使用する。また、熱交換器36で排ガスアルゴンと熱交換した窒素ガスは、*4を経由して常温吸着塔16a、16bの再生用ガスとして使用する。

【００２３】

【実施例】

実施例1

図1に示す単結晶製造炉1から排出された粉塵150mg/Nm^3、酸素1500ppm、水素20ppm、一酸化炭素700ppm、二酸化炭素20ppm、窒素1%、炭化水素2ppm、水分(露点-16℃)、残部アルゴ

ンガスからなる圧力200mmAq、温度30℃の排ガスアルゴンを、流量15Nm^3/Hrで粉塵除去装置4に導入して粉塵を除去し、圧力-350mmAq、温度30℃、流量14.5Nm^3/Hrで抜き出し、圧縮機6によって圧力0.2MPa・G(温度45℃)まで昇圧し、熱交換器8、加熱器11において450℃まで昇温し、可燃性成分除去塔9に供給した。可燃性成分除去塔9において可燃性成分の水素、一酸化炭素、炭化水素が二酸化炭素と水分に転換され、アルゴン98.7%、酸素1140ppm、水素0.5ppm以下、一酸化炭素0.5ppm以下、二酸化炭素720ppm、窒素1%、炭化水素1ppm以下となった排ガスアルゴンは、熱交換器8で昇圧した排ガスアルゴンと熱交換したのち、クーラー12、冷却器13において5℃まで冷却され、排ガスアルゴン中の水分は5℃の飽和水蒸気圧分の水分濃度まで凝縮除去した。

【００２４】

そして、水分が５℃の飽和水蒸気圧分の水分濃度まで低減した排ガスアルゴンは、常温吸着塔１６ａ、１６ｂに導入し、水分と二酸化炭素を吸着除去し、アルゴン９８．８％、酸素１１４０ｐｐｍ、水素０．５ｐｐｍ以下、一酸化炭素０．５ｐｐｍ以下、二酸化炭素０．５ｐｐｍ以下、窒素１％、炭化水素１ｐｐｍ以下、水分（露点－７６℃以下）で、温度３５℃、流量１４Ｎｍ^3／Ｈｒで抜き出した。この排ガスアルゴンは、圧力調整弁３２によって０．１ＭＰａ・Ｇまで減圧し、熱交換器３４において熱交換して－１７０℃まで冷却して低温吸着塔３３ａ、３３ｂへ導入した。低温吸着塔３３ａ、３３ｂでは、排ガスアルゴン中の酸素と窒素が吸着除去され、アルゴン９９．９９９％、酸素０．１ｐｐｍ以下、水素０．５ｐｐｍ以下、一酸化炭素０．５ｐｐｍ以下、二酸化炭素０．５ｐｐｍ以下、窒素０．２ｐｐｍ以下、炭化水素１ｐｐｍ以下、水分（露点－７６℃以下）、流量１３．５Ｎｍ^3／Ｈｒとなり、高純度アルゴンガスとして抜き出した。

【００２５】

これを熱交換器３４で冷却し、圧縮機４３で単結晶製造炉１で使用する圧力まで昇圧し、クーラー４４で冷却し、フィルター４５でミストを除去したのち、単結晶製造炉１へ供給し、再使用した。

また、本実験においては、液体窒素約５０Ｎｍ^3／Ｈｒが必要であった。以上のように、単結晶製造炉からの排ガスアルゴン量１５Ｎｍ^3／Ｈｒに対し、回収した精製アルゴンガス量１３．５Ｎｍ^3／Ｈｒであった。したがって、９０％という高回収率で回収することができた。

【００２６】

実施例２

前記実施例１で使用したシェル＆チューブ型の低温吸着塔３３ａ、３３ｂに替えて、図２に示すように、下部ヘッダー１０１に排ガスアルゴンおよび脱着ガスが流れる配管１０２が接続され、吸着剤を冷却するための液体窒素の流入する配管１０３と気化した窒素ガスが流出する配管１０４が接続されたシェル１０５を図示しない断熱材で被覆している。上部ヘッダー１０６には、酸素と窒素が吸着除去された高純度アルゴンガスの抜き出し配管１０７が接続され、吸着剤が充填されているチューブ１０８内の吸着剤層の中に、金属管にヒーター、絶縁体、管内側表面に測温体を挿入し、通電することによってヒーターが発熱する棒状発熱体１０９を挿入し、電源コード１１０により通電する構造のシェル＆チューブ型の低温吸着塔を用いて同様の実験を行った。その結果、再生工程では、吸着剤の昇温を棒状発熱体への通電によって直接加熱できるため、吸着剤昇温用の窒素ガスが不要であった。また、直接吸着剤を加熱するため、短時間で吸着剤を再生することができた。

【００２７】

この結果、実施例1では、図3(a)に示すように、サイクル時間が12時間必要で、また、液体窒素が50Nm^3/Hr必要であった。これにに対し、実施例2では、図3(b)に示すように、サイクル時間が8時間に短縮され、液体窒素を半分の25Nm^3/Hrに低減することができた。

【００２８】

【発明の効果】

本発明の単結晶製造炉からの排ガスアルゴンの精製方法は、単結晶製造炉からの排ガスアルゴンを90%という高回収率で回収して再使用することができる。また、シェル&チューブ

型の低温吸着塔として、吸着剤が充填されているチューブ内の吸着剤層の中に棒状発熱体を挿入したものを用いれば、吸着剤の昇温を棒状発熱体への通電によって直接加熱できるため、吸着剤昇温用の窒素ガスが不要で、サイクル時間の短縮、液体窒素使用量を大幅に低減できる。

【図面の簡単な説明】

【図１】この発明の単結晶製造炉からの排ガスアルゴンの精製方法の一例を示す系統図である。

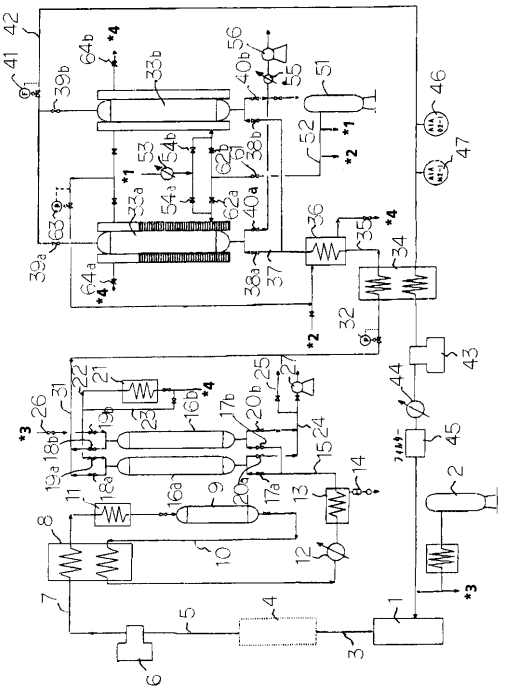
【図２】実施例2で低温吸着塔として用いた吸着剤が充填されているチューブ内の吸着剤層の中に棒状発熱体を挿入したシェル&チューブ型の低温吸着塔の概略斜視図である。

【図３】実施例1と2における低温吸着塔のサイクル時間を示すもので、(a)図は実施例1の場合、(b)図は実施例2の場合である。

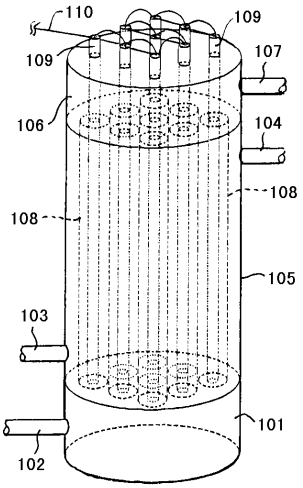
【符号の説明】

1　単結晶製造炉
2、51　低温貯蔵タンク
3、5、7、10、15、22、23、24、25、26、52　配管
4　粉塵除去装置
6、43　圧縮機
8、34、36、53、55　熱交換器
9　可燃性成分除去塔
11、21　加熱器
12、44　クーラー
13　冷却器
14　ドレン抜き
16a、16b　常温吸着塔
17a、17b、18a、18b、19a、19b、20a、20b　切替え弁
27、56　真空ポンプ
31、35、37、42、102、103、104、107　配管
32、63　圧力調整弁
33a、33b　低温吸着塔
38a、38b、39a、39b、40a、40b、　切替え弁
41　流量調整弁
45　フィルター
46　微量酸素濃度計
47　微量窒素濃度計
54a、54b、62a、62b、64a、64b　切替え弁
61　弁
101　下部ヘッダー
105　シェル
106　上部ヘッダー
108　チューブ
109　棒状発熱体
110　電源コード

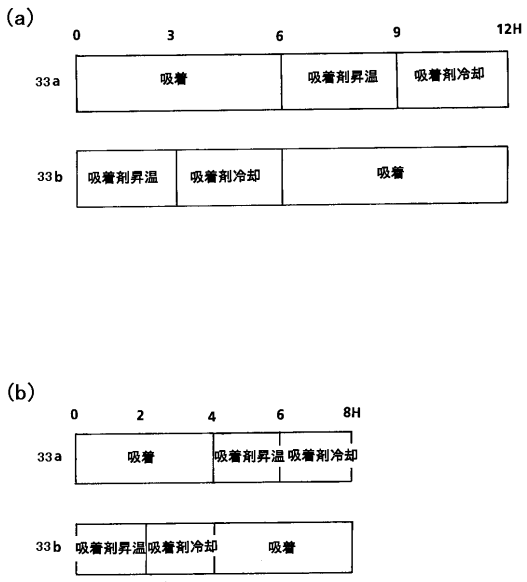
【図１】



【図２】


110
109
109
107
106
104
108
108
105
103
101
102

【図３】


(a)
0
3
6
9
12H
33a
吸着
吸着剤昇温
吸着剤冷却
33b
吸着剤昇温
吸着剤冷却
吸着
(b)
0
2
4
6
8H
33a
吸着
吸着剤昇温
吸着剤冷却
33b
吸着剤昇温
吸着剤冷却
吸着

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平０７－１３８００７（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－０７６７１８（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－１１９１０４（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C01B 23/00