(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3636617号
(P3636617)
(45)発行日　平成17年4月6日(2005.4.6)　(24)登録日　平成17年1月14日(2005.1.14)

(51)Int.Cl.[7]　F I
B01D 53/70　B01D 53/34　134E
B01D 53/34　B01D 53/34　ZAB

請求項の数 9　(全 17 頁)

(21)出願番号　特願平11-162335
(22)出願日　平成11年6月9日(1999.6.9)
(65)公開番号　特開2000-342931(P2000-342931A)
(43)公開日　平成12年12月12日(2000.12.12)
審査請求日　平成13年1月15日(2001.1.15)
(31)優先権主張番号　特願平10-170899
(32)優先日　平成10年6月18日(1998.6.18)
(33)優先権主張国　日本国(JP)
(31)優先権主張番号　特願平11-87041
(32)優先日　平成11年3月29日(1999.3.29)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　592010106
カンケンテクノ株式会社
大阪府吹田市垂水町３丁目１８番９号
(74)代理人　100082429
弁理士　森　義明
(72)発明者　今村　啓志
大阪府吹田市垂水町３丁目１８番９号　カンケンテクノ株式会社　内

審査官　小川　慶子

(56)参考文献　特開平９－８５０４５（ＪＰ，Ａ）
特開平７－３２３２１１（ＪＰ，Ａ）
特開平８－１８７３０２（ＪＰ，Ａ）
特開平９－２４２４２（ＪＰ，Ａ）
最終頁に続く

(54)【発明の名称】パーフルオロカーボンガスの除去方法及び除去装置

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

被処理ガスを水洗し、次いで低級飽和炭化水素ガス又は低級不飽和炭化水素ガスのみ、又は低級飽和炭化水素ガスとＮＨ$_3$ガス、又は低級不飽和炭化水素ガスとＮＨ$_3$ガス、又は低級飽和炭化水素ガスと低級不飽和炭化水素ガスとＮＨ$_3$ガスの混合ガスを水洗後の被処理ガスに混合して遊離Ｏ$_2$の無い状態下で加熱分解し、次いで加熱分解により発生したフッ素化合物を水洗除去し、次いで外部空気存在下で燃焼して可燃性成分を燃焼除去させることを特徴とするパーフルオロカーボンガスの除去方法。

【請求項２】

被処理ガスを水洗し、次いで低級飽和炭化水素ガス又は低級不飽和炭化水素ガスのみ、又は低級飽和炭化水素ガスとＮＨ$_3$ガス、又は低級不飽和炭化水素ガスとＮＨ$_3$ガス、又は低級飽和炭化水素ガスと低級不飽和炭化水素ガスとＮＨ$_3$ガスの混合ガスを水洗後の被処理ガスに混合して遊離Ｏ$_2$の無い状態下で加熱分解し、次いで加熱分解後のガスを外部空気存在下で燃焼して可燃性成分を燃焼除去させ、次いで加熱分解により生じたフッ素化合物を水洗除去することを特徴とするパーフルオロカーボンガスの除去方法。

【請求項３】

被処理ガスを水洗し、次いで低級飽和炭化水素ガス又は低級不飽和炭化水素ガスのみ、又は低級飽和炭化水素ガスとＮＨ$_3$ガス、又は低級不飽和炭化水素ガスとＮＨ$_3$ガス、又は低級飽和炭化水素ガスと低級不飽和炭化水素ガスとＮＨ$_3$ガスの混合ガスを水洗後の被処理ガスに混合して遊離Ｏ$_2$の無い状態下で加熱分解し、次いで加熱分解により発生したフ

ッ素化合物をＣａＯ又はＣａＣＯ$_3$粒状体に化学吸着させて除去し、次いで外部空気存在下で燃焼して可燃性成分を燃焼除去させることを特徴とするパーフルオロカーボンガスの除去方法。

【請求項４】

加熱分解に際して水洗後の被処理ガスと混合するガスはＣＨ$_4$、Ｃ$_2$Ｈ$_6$、Ｃ$_3$Ｈ$_8$、又はＣ$_4$Ｈ$_{10}$のいずれか又はこれら２種以上の混合ガス或いはこれらにＮＨ$_3$を混合したガスであることを特徴とする請求項１，請求項２又は請求項３記載のパーフルオロカーボンガスの除去方法。

【請求項５】

被処理ガスを水洗するための第１の水スクラバと、第１の水スクラバの下流側に設けられたガス分解塔と、該ガス分解塔の下流側に設けられた第２の水スクラバと、該第２の水スクラバの下流側に設けられ処理済みガスを外部空気存在下で燃焼させるための燃焼塔を備えており、前記ガス分解塔は、低級飽和炭化水素ガス又は低級不飽和炭化水素ガスのみ、又は低級飽和炭化水素ガスとＮＨ$_3$ガス、又は低級不飽和炭化水素ガスとＮＨ$_3$ガス、又は低級飽和炭化水素ガスと低級不飽和炭化水素ガスとＮＨ$_3$ガスの混合ガスと混合された被処理ガスを遊離Ｏ$_2$の無い状態下で加熱分解することが可能であることを特徴とするパーフルオロカーボンの除去装置。

【請求項６】

被処理ガスを水洗するための第１の水スクラバと、第１の水スクラバの下流側に設けられたガス分解塔と、該ガス分解塔の下流側に設けられ処理済みガスを外部空気存在下で燃焼させるための燃焼塔と、該燃焼塔の下流側に設けられた第２の水スクラバを備えており、前記ガス分解塔は低級飽和炭化水素ガス又は低級不飽和炭化水素ガスのみ、又は低級飽和炭化水素ガスとＮＨ$_3$ガス、又は低級不飽和炭化水素ガスとＮＨ$_3$ガス、又は低級飽和炭化水素ガスと低級不飽和炭化水素ガスとＮＨ$_3$ガスの混合ガスと混合された被処理ガスを遊離Ｏ$_2$の無い状態下で加熱分解することが可能であることを特徴とするパーフルオロカーボンの除去装置。

【請求項７】

被処理ガスを水洗するための第１の水スクラバと、第１の水スクラバの下流側に設けられたガス分解塔と、該ガス分解塔の下流側に設けられＣａＯ又はＣａＣＯ$_3$粒状体が充填された吸着塔と、処理済みガスを外部空気存在下で燃焼させるために該吸着塔の下流側に設けられた燃焼塔を備えており、前記ガス分解塔は、低級飽和炭化水素ガス又は低級不飽和炭化水素ガスのみ、又は低級飽和炭化水素ガスとＮＨ$_3$ガス、又は低級不飽和炭化水素ガスとＮＨ$_3$ガス、又は低級飽和炭化水素ガスと低級不飽和炭化水素ガスとＮＨ$_3$ガスの混合ガスと混合された被処理ガスを遊離Ｏ$_2$の無い状態下で加熱分解することが可能であることを特徴とするパーフルオロカーボンの除去装置。

【請求項８】

ガス分解塔と燃焼塔とが耐熱性を有する隔壁を介して一体に形成されてなるガス分解燃焼塔を備えたことを特徴とする請求項６記載のパーフルオロカーボンの除去装置。

【請求項９】

被処理ガスを水洗するための第１の水スクラバと、第１の水スクラバの下流側に設けられたガス分解燃焼塔と、該ガス分解燃焼塔の下流側に設けられた第２の水スクラバを備えており、ガス分解燃焼塔は第１の水スクラバ及び第２の水スクラバの上方に配されており、ガス分解燃焼塔はガス分解塔と、該ガス分解塔の下流側に位置し耐熱性を有する隔壁により該ガス分解塔と上端部が連通した状態で区画された燃焼塔を有し、ガス分解燃焼塔には前記隔壁を貫通するように水平方向に複数本の電気ヒータが設置されており、該電気ヒータの下方には熱遮蔽効果を有する耐熱棒が水平方向に複数本設置されており、前記ガス分解塔は、低級飽和炭化水素ガス又は低級不飽和炭化水素ガスのみ、又は低級飽和炭化水素ガスとＮＨ$_3$ガス、又は低級不飽和炭化水素ガスとＮＨ$_3$ガス、又は低級飽和炭化水素ガスと低級不飽和炭化水素ガスとＮＨ$_3$ガスの混合ガスと混合された被処理ガスを遊離Ｏ$_2$の無い状態下で加熱分解することが可能であり、前記燃焼塔はガス分解塔で加熱分解処理さ

れたガスを外部空気存在下で燃焼させることができることを特徴とするパーフルオロカーボンの除去装置。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体，液晶等の電子回路素子の製造中、特にクリーニング，エッチング工程において派生する排ガスの除去方法及び除去装置に関するものであって、更にはアルミニウム精錬時に発生するガスの除去にも適応可能なものに関する。

【０００２】

【従来の技術】

以下、本発明分野を電子回路素子製造におけるクリーニング，エッチング工程に使用されるガスの除去に限定して説明するが、アルミニウム精錬において発生するガスの除去にも適用可能である。

【０００３】

ここで使用されるガスの一群にＰＦＣがある。これはパーフルオロカーボン（Perfluorocarbon）の略称であり、CF_4，CHF_3，C_2F_6がその代表的化合物である。Carbonの代わりにCompoundを使用した場合には更に、NF_3，SF_6，SF_4のようなＣを含まないフッ素化合物が対象として加わってくる。

【０００４】

本発明は今日でも除去装置，除去方法として技術的に使用できる域に達していない前者ＰＦＣの除去を対象として技術確立を図ったものであるが、勿論後者を含む全てのＰＦＣに適用することができる技術である。

【０００５】

CF_4，C_2F_6を代表とするＰＦＣは不燃性であり、又ガス自体の人体への毒性は不明であり、少なくとも急性，亜急性の毒性は知られていない。しかしながら、化合物そのものが安定であるため、大気中に放出された場合、長期わたって変化せず滞留することになる。大気中における消費までのライフはCF_4で50,000年、C_2F_6で10,000年といわれており、又、地球温暖化係数（CO_2を１としての比較値）はCF_4で4,400、C_2F_6で6,200（20年経過時点）であり、地球環境上放置できない問題をはらんでいる。したがって、CF_4，C_2F_6を代表とするＰＦＣを除去する手段の確立が望まれている。

【０００６】

しかしながら、前者ＰＦＣ、すなわちCF_4，CHF_3，C_2F_6を代表とした化合物はＣ－Ｆ結合が安定であるため（結合エネルギーが120kcal/molと大きく）、分解が容易でなく、単純な加熱酸化分解での除去は極めて難しい。

【０００７】

例えばC_2F_6の場合はＣ－Ｃ結合枝の切断で分解が進むため、処理温度1000℃において処理風量を250リットル／min以下に制限して除去が可能であるが、CF_4は最も結合エネルギーの大きなＣ－Ｆを切断せねばならず、上記風量においても1400℃を必要とし、それでも80％以上の除去を行うのは困難である。

【０００８】

又、1400℃以上の高温雰囲気の達成は、電熱ヒータの場合、発熱体材料からも限界であり、長時間の使用は不可能に近い。そして、装置全体の保温も困難であり、断熱材の組み合わせにおいても全体の容積が大きくなってコンパクトな装置とはならない。更に重要な点は熱エネルギーコストが過大となることである。

【０００９】

尚、この分野において次の新しい提案が示されている。International Publication Number WO94/05399 #Method of Decomposing Gaseous Halocarbon#には、例えばCF_4の除去においてO_2を併存させると分解温度が600～700℃で可能であるとの報告があるが、その記載内容を詳細に追試しても、この条件では全く除去することができなかった。

【００１０】

更にまた、H_2ガスを積極的に導入し、ＰＦＣを加熱分解する試みも有るが、処理温度を高温とする必要があり、更にはH_2ガスは可燃性，爆発性のガスであるため、安全性の点から使用するには躊躇される。

【００１１】

【発明が解決しようとする課題】

そこで、できる限り低温で（消費熱エネルギー低く）ＰＦＣ成分を高い除去率で分解除去することが可能な除去方法及び除去装置が求められている。

【００１２】

【課題を解決するための手段】

本発明の除去方法及び除去装置は、低温でＰＦＣ成分を除去し、派生したＦ成分は別個洗浄又は固定化排除し、その他の成分は基本的にCO_2，H_2Oとして大気放出する装置及び方法を提案するものである。具体的には、請求項１記載のパーフルオロカーボンガスの除去方法は、被処理ガスを水洗し、次いで低級飽和炭化水素ガス又は低級不飽和炭化水素ガスのみ、又は低級飽和炭化水素ガスとNH_3ガス、又は低級不飽和炭化水素ガスとNH_3ガス、又は低級飽和炭化水素ガスと低級不飽和炭化水素ガスとNH_3ガスの混合ガスを水洗後の被処理ガスに混合して遊離O_2の無い状態下で加熱分解し、次いで加熱分解により発生したフッ素化合物を水洗除去し、次いで外部空気存在下で燃焼して可燃性成分を燃焼除去させることを特徴とする。

【００１３】

請求項２記載のパーフルオロカーボンガスの除去方法は、被処理ガスを水洗し、次いで低級飽和炭化水素ガス又は低級不飽和炭化水素ガスのみ、又は低級飽和炭化水素ガスとNH_3ガス、又は低級不飽和炭化水素ガスとNH_3ガス、又は低級飽和炭化水素ガスと低級不飽和炭化水素ガスとNH_3ガスの混合ガスを水洗後の被処理ガスに混合して遊離O_2の無い状態下で加熱分解し、次いで加熱分解後のガスを外部空気存在下で燃焼して可燃性成分を燃焼除去させ、次いで加熱分解により生じたフッ素化合物を水洗除去することを特徴とする。

【００１４】

請求項３記載のパーフルオロカーボンガスの除去方法は、被処理ガスを水洗し、次いで低級飽和炭化水素ガス又は低級不飽和炭化水素ガスのみ、又は低級飽和炭化水素ガスとNH_3ガス、又は低級不飽和炭化水素ガスとNH_3ガス、又は低級飽和炭化水素ガスと低級不飽和炭化水素ガスとNH_3ガスの混合ガスを水洗後の被処理ガスに混合して遊離O_2の無い状態下で加熱分解し、次いで加熱分解により発生したフッ素化合物をＣａＯ又はＣａCO_3粒状体に化学吸着させて除去し、次いで外部空気存在下で燃焼して可燃性成分を燃焼除去させることを特徴とする。

【００１５】

請求項４記載のパーフルオロカーボンガスの除去方法は、請求項１，請求項２又は請求項３記載の除去方法において、加熱分解に際して水洗後の被処理ガスと混合するガスはCH_4、C_2H_6、C_3H_8、又はC_4H_{10}のいずれか又はこれら２種以上の混合ガス或いはこれらにNH_3を混合したガスであることを特徴とする。

【００１６】

請求項５記載のパーフルオロカーボンの除去装置は、被処理ガスを水洗するための第１の水スクラバ(1)と、第１の水スクラバ(1)の下流側に設けられたガス分解塔(2)と、該ガス分解塔(2)の下流側に設けられた第２の水スクラバ(3)と、該第２の水スクラバ(3)の下流側に設けられ処理済みガスを外部空気存在下で燃焼させるための燃焼塔(4)を備えており、前記ガス分解塔(2)は、低級飽和炭化水素ガス又は低級不飽和炭化水素ガスのみ、又は低級飽和炭化水素ガスとNH_3ガス、又は低級不飽和炭化水素ガスとNH_3ガス、又は低級飽和炭化水素ガスと低級不飽和炭化水素ガスとNH_3ガスの混合ガスと混合された被処理ガスを遊離O_2の無い状態下で加熱分解することが可能であることを特徴とする。

【００１７】

請求項６記載のパーフルオロカーボンの除去装置は、被処理ガスを水洗するための第１

の水スクラバと、第１の水スクラバの下流側に設けられたガス分解塔と、該ガス分解塔の下流側に設けられ処理済みガスを外部空気存在下で燃焼させるための燃焼塔と、該燃焼塔の下流側に設けられた第２の水スクラバを備えており、前記ガス分解塔は、低級飽和炭化水素ガス又は低級不飽和炭化水素ガスのみ、又は低級飽和炭化水素ガスとNH_3ガス、又は低級不飽和炭化水素ガスとNH_3ガス、又は低級飽和炭化水素ガスと低級不飽和炭化水素ガスとNH_3ガスの混合ガスと混合された被処理ガスを遊離O_2の無い状態下で加熱分解することが可能であることを特徴とする。

【００１８】

請求項７記載のパーフルオロカーボンの除去装置は、被処理ガスを水洗するための第１の水スクラバと、第１の水スクラバの下流側に設けられたガス分解塔と、該ガス分解塔の下流側に設けられＣａＯ又はＣａCO_3粒状体が充填された吸着塔と、処理済みガスを外部空気存在下で燃焼させるために該吸着塔の下流側に設けられた燃焼塔を備えており、前記ガス分解塔は、低級飽和炭化水素ガス又は低級不飽和炭化水素ガスのみ、又は低級飽和炭化水素ガスとNH_3ガス、又は低級不飽和炭化水素ガスとNH_3ガス、又は低級飽和炭化水素ガスと低級不飽和炭化水素ガスとNH_3ガスの混合ガスと混合された被処理ガスを遊離O_2の無い状態下で加熱分解することが可能であることを特徴とする。

【００１９】

請求項８記載のパーフルオロカーボンの除去装置は、請求項６の除去装置において、ガス分解塔(12)と燃焼塔(14)とが耐熱性を有する隔壁(13)を介して一体に形成されてなるガス分解燃焼塔(11)を備えたことを特徴とする。

【００２０】

請求項９記載のパーフルオロカーボンの除去装置は、被処理ガスを水洗するための第１の水スクラバ(31)と、第１の水スクラバ(31)の下流側に設けられたガス分解燃焼塔(21)と、該ガス分解燃焼塔(21)の下流側に設けられた第２の水スクラバ(32)を備えており、ガス分解燃焼塔(21)は第１の水スクラバ(31)及び第２の水スクラバ(32)の上方に配されており、ガス分解燃焼塔(21)はガス分解塔(22)と、該ガス分解塔(22)の下流側に位置し耐熱性を有する隔壁(23)により該ガス分解塔(22)と上端部が連通した状態で区画された燃焼塔(24)を有し、ガス分解燃焼塔には前記隔壁を貫通するように水平方向に複数本の電気ヒータ(26)が設置されており、該電気ヒータ(26)の下方には熱遮蔽効果を有する耐熱棒(29)が水平方向に複数本設置されており、前記ガス分解塔(22)は、低級飽和炭化水素ガス又は低級不飽和炭化水素ガスのみ、又は低級飽和炭化水素ガスとNH_3ガス、又は低級不飽和炭化水素ガスとNH_3ガス、又は低級飽和炭化水素ガスと低級不飽和炭化水素ガスとNH_3ガスの混合ガスと混合された被処理ガスを遊離O_2の無い状態下で加熱分解することが可能であり、前記燃焼塔(24)はガス分解塔(22)で加熱分解処理されたガスを外部空気存在下で燃焼させることができることを特徴とする。

【００２１】

上記の発明の主要な単位操作は次の３段階になる。

(a) ＰＦＣの熱分解

(b) 発生フッ素化合物の洗浄排気又は固定化除去

(c) その他の可燃性成分の燃焼除去

本発明の最も重要なる構成は上記(a)のＰＦＣの熱分解であり、通常の単純熱分解で必要とされる雰囲気温度を大幅に下回る温度領域で90％以上の除去率［｛除去装置導入ガス中のＰＦＣ濃度－（放出ガス中のＰＦＣ濃度／除去装置導入ガス中のＰＦＣ濃度）｝×100］で処理できる技術の構築にある。

【００２２】

本発明の骨子を形成するＰＦＣの熱分解は熱源として電気ヒータ又はＬＰＧ，ＬＮＧのような液体燃料、CH_4，H_2，ＣＯのようなガス状燃料を熱源とした火炎燃焼のいずれの手段を用いても良く、加熱に用いる熱源の位置は反応塔の外部でも内部でもよい。

【００２３】

ガス分解塔の空間にＰＦＣを主成分とし、通常キャリアガスとしてのN_2が混合された

被処理ガスを導入する。更にここに低級の飽和又は不飽和炭化水素（ここで低級とはC_1～C_8成分のものを指すが、特にC_1～C_4成分の飽和炭化水素が好ましい）単独、又はこれらとNH_3の混合ガスを同時に供給する。

【００２４】

その場合、例えばＣＶＤ内でO_2又はO_3を併用した場合、排ガスとしてその使用残ガスがガス分解塔に流入するが、それ以外は意図的にO_2，O_3又は外部空気を注入することはなく、少なくともガス分解塔内雰囲気を酸化状態にしないことが一つの条件となる。

【００２５】

かかる状況下において、被処理ガス中のＰＦＣ濃度，処理ガス風量，ガス分解塔内空間温度が所定条件とするとＰＦＣが分解するが、この場合の雰囲気温度はＰＦＣ単独又は酸化雰囲気系での処理温度よりも数100℃低い温度においても、ＰＦＣをほぼ完全に除去できることが確認できた。

【００２６】

これは、ＰＦＣの分解処理剤として導入した炭化水素やNH_3が非酸化性雰囲気下で熱分解を起こし（例えば、プロパンを使用した場合、メタン，エタン，エチレン，プロピレン，水素のような多種の分解物が生成する）、その分解過程で発生するラジカル状態の活性水素がＰＦＣの分解に寄与し、ＰＦＣのＦ成分がF_2又はＨＦとして単離されるためであると考えられる。

【００２７】

尚、ＰＦＣ単独又は酸化雰囲気系では、除去率は使用材料の限界に近い高温域を使用しても80％を越える結果を達成することは至難であり、ガス分解塔内における化合物の分解機構は本発明とは全く異なることを示している。

【００２８】

本発明によりガス分解塔から排出される処理後のガスは、F_2又はＨＦと、分解処理剤の炭化水素分解ガス及び条件に応じてカーボン煤となる。そして、両成分のＦ系排ガスと可燃性ガスとを夫々無害に処理する。

【００２９】

すなわち、前者は水スクラバを通して水に吸収溶解させるか、又はＣａＯもしくはＣａCO_3の固体吸収剤で化学吸着させて分離し、系外に排気する。後者は外部空気の存在下で燃焼させ、最終処理ガスを大気放出する。

【００３０】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を好適な実施例を用いて説明する。

【００３１】

本発明の除去装置では(a)ＰＦＣの熱分解、(b)発生フッ素化合物の洗浄排気又は固定化除去、(c)その他の可燃性成分の燃焼除去、の３要素を実行する各種装置をキャビネットに一体に収納している。

【００３２】

図１は本発明の除去装置の概要を示した図である。図中、(1)はガス分解塔(2)の前段（上流側）に設けられた前部水スクラバ（第１の水スクラバ）である。ＰＦＣ含有被処理ガス導入管(5)を通って送られてきたＰＦＣ含有被処理ガスは、最初にこの前部水スクラバ(1)に導かれて水洗される。

【００３３】

前部水スクラバ(1)から排出された被処理ガスは、水槽(10)を通ってガス分解塔(2)に送られる。ガス分解塔(2)における加熱は外部加熱方式でも内部加熱方式でも良い。いずれの場合でもガス分解塔内部(2)には腐食性を有するF_2及び又はＨＦが発生し、金属材料ではこれらに侵されるので、インコネル（商標）の如き高Ｎｉ含有合金又は内面をAl_2O_3主体のセラミックでコーティングする必要がある。電熱ヒータを内部に設ける場合にはヒータ保護のためにAl_2O_3系セラミック保護管内に発熱体を挿填する。

【００３４】

N_2を代表とする不活性ガスをキャリヤーとしてCF_4，C_2F_6を代表とするＰＦＣの使用済みガスをガス分解塔(2)に導入するが、その場合ＣＶＤにおいて使用されたO_2，O_3の如き酸化剤の残ガスは同時に除去装置に導入されることとなる。しかしながら、あえてO_2又は空気の如き酸化剤の追加導入は行わない。

【００３５】

そして、積極的に還元性雰囲気形成剤として低級（C_1～C_8成分）の飽和又は不飽和炭化水素単体又はこれらとNH_3の混合ガスを、還元性雰囲気形成剤導入管(6)を通してガス分解塔(2)に導入する。

【００３６】

低級の飽和又は不飽和炭化水素としては、メタン，エタン，プロパン，ｎ－又はiso－（以下同様）ブタン，ペンタン，ヘキサン，ヘプタン，オクタン，エチレン，プロピレン，ブチレン，ブタジエン更にベンゼン，トルエン，キシレンの如き芳香族炭化水素も使用することができる。又、都市ガスも用いることができる。

【００３７】

但し、炭化水素のＣとＨとの比率において、Ｃが多いほど残部のＣが多くなり、煤が生じやすいので、CH_4、C_2H_6、C_3H_8、C_4H_{10}等を使用することが好ましい。

【００３８】

又、NH_3も炭化水素と同様に複数水素を結合した水素供給体としての働きを有しているので、同様に還元性雰囲気形成剤として用いることができる。更に、NH_3を用いた場合には、ガス分解塔で生成したＨＦを中和してNH_4Fの塩を形成することにより、装置材料の腐食防止に効果を奏することが期待できる。

【００３９】

還元性雰囲気形成剤としては上記の何れか１種類のガスを単独に使用しても良いし、２種以上を混合して用いても良い。

【００４０】

本発明において除去しうるＰＦＣの濃度は広範囲にわたっており、100ppm～５％の範囲では少なくとも90％以上除去できる。100ppm以下や５％以上の濃度域でも除去可能であるが、90％以上の除去率を達成できない場合がある。

【００４１】

本発明における処理ガス風量は５～700リットル／minの範囲が好ましい。５リットル／min以下でも処理は可能であるが装置のエネルギー効率が低く無駄な稼働となる。又、700リットル／min以上の場合は処理ガスに対するエネルギーの伝達が不十分となり、除去率は低下する傾向にある。

【００４２】

ＰＦＣの分解にあたり共存させる還元性雰囲気形成剤のガス量はＰＦＣ１molに対し、0.1～３molが適量である。0.1mol以下の使用では本発明の目的である分解温度を下げ除去率を高める効果において不十分であり、３mol以上の場合はＰＦＣ除去率90％以上の処理ができるが、処理排ガス中に煤の如き熱分解物の発生が増え、炭化水素の無駄と処理済みガスの後工程が煩雑となり好ましくない。

【００４３】

分解塔内の温度は熱源を塔の内外いずれに置く場合も本発明方法でない単純熱分解（酸化分解を含む）に比べ数100℃の低温域においても処理可能である。

【００４４】

単純熱分解の場合、例えばC_2F_6においては一例として1100～1200℃の温度域で除去率80～85％にしかならず、更に処理済みガス中にCF_4の副生物が現れてくる。又、CF_4の場合は、1400℃の温度領域においても除去率はせいぜい70％止まりであり、本発明が目的としている90％には程遠い。電熱ヒータを熱源にした場合、1400℃前後での長時間使用は技術的に困難であり、好ましくは1100℃以下の使用に止めるべきである。

【００４５】

それに対して本発明によれば、従来のＰＦＣ単独又はO_2共存下における分解反応より低

温において除去が可能であり、例えばC_2F_6では850℃で十分であり、CF_4では1000～1200℃で90％以上の除去率で処理が可能である。

【００４６】

分解塔に導入した炭化水素は、もしＣＶＤのクリーニング工程においてＰＦＣの酸化用としてO_2又はO_3を使用した場合、その残量があれば反応により消滅し、更に付与された温度で熱分解し各種成分に分解する。

【００４７】

例えばプロパンの場合、780℃で熱分解し、メタン，エタン，エチレン，プロピレン，水素，炭素の如き物質に変換する。その過程でC_2F_6，CF_4の如きＰＦＣも分解過程に関与し、F_2又はＨＦの形でＦ成分が脱離される。

【００４８】

ガス分解塔で処理されたＰＦＣのフッ素成分はF_2又は／及びＨＦの形で排気される。この処理済ガスは後部水スクラバ（第２の水スクラバ）(3)を通すことにより水中にＦ成分を溶解せしめるか、ＣａＯ又は$CaCO_3$の固形充填物を有する吸着塔に導きCaF_2の形で吸着除去される。

【００４９】

上記いずれかの方法でＦ成分を無くしたガス体は、処理済ガス燃焼塔(4)に送られる。ここで空気導入管(9)を通って送られてきた外部空気と混合され、可燃成分が燃焼され最終的にCO_2，H_2Oに戻した後に大気放出ガス放出管(8)を通して大気放出される。図中において(7)は吸引ファンである。

【００５０】

尚、処理済ガス燃焼塔(4)と後部水スクラバ(3)の位置を逆転させて、ガス分解塔で処理されたガスを処理済ガス燃焼塔(4)で燃焼してから後部水スクラバ(3)を通して冷却して大気放出するようにしても良い。すなわち、処理済ガス燃焼塔(4)と後部水スクラバ(3)は直列に配されていれば、いずれが先でも良い。

【００５１】

［実施例１］

本実施例は、第１の水スクラバ、ガス分解塔、第２の水スクラバ、燃焼塔の順に処理する場合の実施例である。

【００５２】

CF_4が１％，N_2が99％の混合ガス30リットル／minを前部水スクラバ（第１の水スクラバ）を経由させ水洗してからガス分解塔に通した。このガス分解塔は内壁をアルミナ質キャスタブル耐火材で被覆し、その内部に棒状の電気ヒータ（アルミナ質保護管に封入）１５本を立てて懸垂状態で保持した構造になっている。

【００５３】

ガス分解塔に還元性雰囲気形成剤として90％プロパン，10％ n-ブタンの混合ガスを0.3リットル／minで供給した。ヒータ表面温度は、1100℃に保持した。キャビネット外部に設けたファンにより吸引し、系内部を負圧に保った状態で後部水スクラバ（第２の水スクラバ）を通して処理後副生したF_2及びＨＦを水に吸収溶解させた。この場合の使用水量は10リットル／minとした。

【００５４】

次いで、第２の水スクラバで洗浄後のガスを内部温度が500℃に保たれた燃焼塔に導き、外部から導いた空気と共存下で酸化燃焼せしめた。処理済みガス中のCF_4濃度を測定したところ、50ppmであり、CF_4の除去率は99.5％であった。

【００５５】

［比較例１］

実施例１と同じCF_4組成のガスを実施例１と同じ除去装置に30リットル／minの風量で供給した。そして、ヒータ表面温度を1100℃に保ち、還元性雰囲気形成剤としての炭化水素ガス等は全く供給せず、処理後のガス中CF_4の濃度を測定したところ9100ppmであった。すなわち、除去率は僅か９％に止まった。

【００５６】
更に上記条件下ヒータ表面温度を瞬間的に1450℃まで上昇せしめて処理後のガス濃度を測定したところ、3200ppmであり、除去率は68％となった。
【００５７】
この温度条件下外部より空気を５リットル／min追加供給して処理した後、処理済みガス中のCF_4濃度を測定したところ、3000ppm、すなわち除去率70％であった。
【００５８】
以上の結果より、本発明は比較例より350℃も温度を下げた状態であるにもかかわらず、殆ど完全にＰＦＣの除去ができることがわかる。このように300～400℃も低い温度で目的が達成できるので、エネルギーコストを低くすることができ、装置の耐熱性等の観点から材料選択の範囲も広くなる。
【００５９】
［実施例２］
本実施例も、第１の水スクラバ、ガス分解塔、第２の水スクラバ、燃焼塔の順に処理する場合の実施例であるが、実施例１とは処理対象のＰＦＣと、使用する還元性雰囲気形成剤が異なる。
【００６０】
C_2F_6が２％，N_2が97.9％，酸素0.1％よりなる混合ガス100リットル／minを前部スクラバを経由させた後にガス分解塔に供給した。
【００６１】
このガス分解塔はＳＵＳ316Ｌで構成され、その内壁をアルミナ質キャスタブル耐火材で覆い、塔の外周に電熱ヒーター線を巻き付け、外部より加熱する構造になっている。
【００６２】
このガス分解塔の内部に還元性雰囲気形成剤としてメタン88％，エタン６％，プロパン４％，ブタン２％よりなる都市ガス(13A)を４リットル／min供給した。ガス分解塔の内部空間温度は850℃に保つようにした。処理済みガスは後部水スクラバ（供給水15リットル／min）で洗浄後、外部からの空気が供給された600℃に保たれた燃焼塔に通して排気した。
【００６３】
尚、本条件下では後部水スクラバにて煤（微粉状炭素）が水中に浮遊し、霧状の煤が燃焼塔に移行して除去された。
【００６４】
大気放出ガス中のC_2F_6濃度を測定したところ400ppmであり、除去率は９８％となった。尚、処理ガス中にはCF_4の存在は認められなかった。
【００６５】
［実施例３］
上記実施例２の条件において後部水スクラバの代わりに大豆大で粒状のＣａＯを充填した吸着塔に備えた装置を用い、ガス分解塔で処理したガスをこの吸着塔に通過させた。外部ファンで吸引した条件下、排出ガス中には酸性成分は全く認められなかった。
【００６６】
［比較例２］
都市ガスを供給しない以外は実施例２と同一条件下でＰＦＣの排ガスを処理した。大気放出ガス中のC_2F_6の濃度を測定したところ1.76％残存した。すなわち、除去率は１２％であった。又、処理ガス中にはCF_4が新たに副生していた。それ故、ＰＦＣの除去率は先述の１２％よりも更に悪くなる。
【００６７】
上記条件下において塔内空間温度を1150℃に保つ以外は同一条件としてC_2F_6の除去を行ったところ、排ガス中のC_2F_6濃度は4000ppmを示し、除去率は80％であった。又、CF_4成分の副生も確認された。
【００６８】
［実施例４］

本実施例は装置の変形例であり、図２は本実施例の装置の概要を示した図であり、図中(A)は平面図、(B)は正面図である。

【００６９】

同図中において、(11)はガス分解燃焼塔であり、ガス分解塔としての役割を有するガス分解室(12)と燃焼塔としての役割を有する燃焼室(14)とが耐熱性を有する隔壁(13)を介して隣接して一体に設けられている。すなわち、本実施例の装置においては、ガス分解燃焼塔(11)はガス分解塔と燃焼塔とが隔壁を介して一体に形成されたものであると考えることができる。（このことは後述する実施例５も同様である。）

隔壁(13)はセラミック質材料よりなり、例えばカオウール製ブランケット等を使用することができる。

【００７０】

ガス分解燃焼塔(11)の周囲はセラミック系内張断熱層(15)が配されている。(16)はヒーター、(17)は炭化水素ガス導入管、(18)は空気導入管である。

【００７１】

前部水スクラバ(1)を経由してガス分解室(12)に導入された被処理ガスは、ガス分解室(12)で還元雰囲気下分解処理され、熱エネルギーを保有したままで隔壁(13)上部の隙間から隣接する燃焼室(14)に流入し、酸化雰囲気下で燃焼処理され、その後下流に設けられた水スクラバ(3)で冷却，洗浄後大気放出される。

【００７２】

ガス分解室(12)と燃焼室(14)とは隔壁(13)を隔てて隣接しており、しかも両者間には水スクラバが存在せず一旦冷却されることがないので、エネルギー消費を低減することができる。

【００７３】

このような装置構成とすると、図１に示した標準型の装置のようにガス分解部塔(2)と燃焼塔(4)とを個別に設けた場合よりも、装置全体をコンパクトにすることができ、設置床面積を縮小することができる。

【００７４】

又、ガス分解燃焼塔(11)の直下に水槽を設ける必要がなく、真下から横にずらした位置に設置可能であるので、上部の高熱部からの輻射熱が水槽の水を暖めることによる熱エネルギーの浪費も省くことができる。

【００７５】

更に、空気導入管(18)を通して燃焼室(14)に導入された外部空気は燃焼室(14)内を下方に移動する間に隔壁(13)を介してガス分解室(12)からの熱エネルギーを受けて加熱されるので、より一層の使用エネルギーの低減を図ることができる。

【００７６】

次に本実施例と、図１に示した装置のようにガス分解部塔(2)と燃焼塔(4)とを個別に設け、ガス分解部塔(2)と燃焼塔(4)との間に水スクラバを配した独立タイプのものについて除去率や使用エネルギーについて比較した。

【００７７】

まず独立タイプにおいて、CF_4が1.5%、N_2が98.5%の混合ガス６０リットル／minを分解塔(2)に通し、これに還元性雰囲気形成剤として90%プロパン、10% ｎ－ブタンの混合ガスを0.6リットル／min供給し、ヒーター温度1300℃に保持した。

【００７８】

燃焼塔(4)から排出されるガスを分析したところ、500ppmになっており、CF_4の除去率は96.7%であった。又、定常状態における電力消費量は７kW/hであった。

【００７９】

この分解塔(2)内容積は２４リットルであり、処理ガス流量は60.6リットル／mim＝3636リットル／hrであるので、

ＳＶ（space velocity）＝3636/24＝151.5hr^{-1} となる。

【００８０】

一方、本実施例の装置に対しても上記と同じガス組成及びヒーター温度を保持せしめ、CF_4の除去を行ったところ、処理済みガス中のCF_4濃度は400ppmとなり、その除去率は97.3%であった。

【００８１】

定常状態における電力消費量は3.5kW/hであり、独立タイプの約１／２のエネルギー消費に止まった。

【００８２】

尚、本実施例のガス分解室(12)の内容積は２１リットルであり、処理ガス流量は60.6リットル／mim＝3636リットル／hrであるので、

ＳＶ＝3636/21＝173.1hr^{-1}　となる。

【００８３】

すなわち、本実施例の装置は、ＳＶが若干大きいにもかかわらず、ほとんど独立タイプと同程度の除去率を得られ、且つ、消費エネルギーを１／２に迄低減させることができることがわかる。

【００８４】

［実施例５］

本実施例は電熱ヒータで使用しうる温度下において、ＰＦＣガスの除去率を向上させ、熱エネルギー効率を更に向上させた装置に関するものである。

【００８５】

ＰＦＣガスの除去率を向上させるためには被処理ガスに十分なエネルギーを伝えることと、そのための時間を十分確保できる設備構造とすることが必要である。

【００８６】

そこで、本実施例では電熱ヒータを水平に配置する共に、熱分散及び熱遮蔽を十分に行わしめ、更にガスの流れに撹拌効果を与えるために電熱ヒータの下方位置に火格子のように耐熱棒を複数本水平に設置している。

【００８７】

図３は本実施例の装置の概要を示した図である。(30)はＰＦＣ含有被処理ガス導入管、(20)は水槽、(31)は第１の水スクラバ、(21)はガス分解燃焼塔、(32)は第２の水スクラバ、(33)は大気放出ガス放出管である。ガス分解燃焼塔(21)は第１の水スクラバ(31)及び第２の水スクラバ(32)の上方に配されている。

【００８８】

図４はガス分解燃焼塔(21)の側断面図、図５はガス分解燃焼塔(21)の平面図である。ガス分解燃焼塔(21)内は耐熱性を有する隔壁(23)によりガス分解塔としての役割を有するガス分解室(22)と燃焼塔としての役割を有する燃焼室(24)とに区画されているが、隔壁(23)の上端部には隙間があり、ガス分解室(22)と燃焼室(24)とはこの隙間を介して連通している。したがって、ガス分解室(22)で還元雰囲気下分解処理されたガスは隔壁(23)上部の隙間から燃焼室(24)に流入することができる。

【００８９】

実施例４と同様にガス分解室(22)と燃焼室(24)とは隔壁(23)を隔てて隣接しており、しかも両者間には水スクラバが存在せず一旦冷却されることがないので、エネルギー消費を低減することができる。

【００９０】

隔壁(23)はセラミック質材料よりなり、例えばカオウール製ブランケット等を使用することができる。ガス分解燃焼塔(21)は熱エネルギーの損失を少なくするためにセラミック製内張断熱層(25)が形成されている。(27)は還元性雰囲気形成剤導入管、(28)は空気導入管である。

【００９１】

(26)は棒状の電熱ヒータであり、ガス分解燃焼塔(21)及びその内部の隔壁(23)を貫通するように水平方向に設置されている。電熱ヒータ(26)を水平に設置したのは、立てて（懸垂させて）配置した場合にはヒータ温度に偏りが出やすいからである。

【００９２】
すなわち、ヒータ上部は設定温度に達していても、ガス分解室(22)内の雰囲気は気流の影響で上方がより熱くなるので、ヒータ中央部以下の下部層においては分解に要する十分な温度を保持するのが困難である。一方、下部層が設定温度以上となるように制御するとヒータ上部は過熱状態になりやすく、エネルギー効率が悪くなると共にヒータの発熱体が溶断しやすくなる等の問題を生じやすくなる。
【００９３】
この点、電熱ヒータ(26)を水平に設置すると、電熱ヒータ(26)の長さ方向に均一な温度分布を保持することができ、ＰＦＣガス熱分解のために必要な温度雰囲気を無理なく形成することができる。
【００９４】
又、除去装置をクリーンルーム内に設置する場合には、クリーンルームの天井と除去装置と間に十分なスペースが確保できないことが多く、故障によるヒータ交換の際に電熱ヒータが立てて懸垂状態で設置されていると作業が容易ではないが、本実施例のようにヒータが水平に設置されていると電熱ヒータ(26)は横方向へ取り出しされるので作業が極めて容易になるという効果もある。
【００９５】
電熱ヒータの使用本数は６～１２本程度が好適であり、２～４段に等間隔配置するが、ガスが直進しにくいように各段における水平方向の設置位置をずらすようにしている。本実施例では実用上の使いやすさを考慮して各列３本の３段の計９本とした。ここで用いた電熱ヒータ(26)は外径40φの99.5%α－Al_2O_3製保護管(26b)にＳｉＣ製発熱体(26a)を挿入したものを用いた。
【００９６】
(29)は最下段の電熱ヒータ(26)より100㎜下方において水平方向に複数本設置された耐熱棒であり、隔壁(23)を貫通するように水平方向に設置されている。本実施例では電熱ヒータ(26)と耐熱棒(29)は平行になるように（長手方向が同一となるように）配したが、直交する方向となるように配してもよい。
【００９７】
耐熱棒(29)は1300℃以上の耐熱性とF_2とＨＦガスに耐食性を有することが好ましく、セラミック製の棒材等を利用することができるが、特にAl_2O_3を主成分とした断面円形の棒状体が好適である。耐熱棒(29)は中実（ムク）でも中空（パイプ状）でも良く、本実施例では10㎜φの99.5%α－Al_2O_3製パイプを用い、５段構成で計48本使用したが、管径や使用本数はこれに限定されるものではなく、適宜定めればよい。配置はヒータ(26)と同様にガスが直進しにくいように各段における水平方向の設置位置をずらすようにしている。
【００９８】
耐熱棒(29)は炉構造における火格子と同様の効果を有し、上部のヒータからの熱を受けて、熱エネルギーがガス分解燃焼塔(21)の下方に散逸するのを防ぐと共に、ＰＦＣ含有ガス体及び還元性雰囲気形成体導入管(27)から導入される還元性雰囲気形成体を予備加熱する。
【００９９】
又、複数本の耐熱棒(29)の隙間を通過する間、ＰＦＣ含有ガス体と還元性雰囲気形成体は耐熱棒(29)により生じる乱流により混合される。
【０１００】
更に、耐熱棒(29)により流速が低下するので、ガス分解燃焼塔(21)内での滞留時間を十分に確保することができ、除去率を向上させることができる。
【０１０１】
尚、電熱ヒータ(26)はガス分解燃焼塔(21)及びその内部の隔壁(23)を貫通するように設置され、耐熱棒(29)も隔壁(23)を貫通するように設置されるが、これらの貫通箇所には耐熱性と耐食性を有するセラミックファイバーを主成分とするシーリング剤が塗布されガスの

漏洩が防止されている。

【０１０２】

本実施例の装置では各部の温度は、

ヒータ表面：1200～1350℃

ガス分解室空間及び燃焼室空間：1200～1300℃

ガス分解室の下部（ヒータより下方、耐熱棒より上方）：800℃

ガス分解室の最下部（耐熱棒下方の被処理ガス導入部）：200～300℃

燃焼室の下部（ヒータより下方、耐熱棒より上方）：1200℃

燃焼室の最下部（耐熱棒下方の処理ガス排出部）：800℃

第２の水スクラバー通過直後：200℃

であった。この結果から、耐熱棒(29)により熱エネルギーの下方への散逸が有効に防止されていることがわかる。

【０１０３】

次に、本実施例の装置を使用して実際に除去を行った。

【０１０４】

CF_4が１％、N_2が９９％の混合ガス140リットル／mimを第１の水スクラバ(31)を経由させて上方に位置するガス分解室(22)に導入した。

【０１０５】

又、ガス分解室(22)には第１のスクラバー(31)の上方に接続された還元性雰囲気形成剤導入管(27)より還元性雰囲気形成剤としてプロパンを1.4リットル／mim導入し、CF_4との共存下において熱分解に供した。

【０１０６】

ガス分解室(22)で熱分解されたガスは隔壁(23)上部の隙間から燃焼室(24)に移動し、空気導入管(28)から導入される外部空気と共に燃焼室(24)内で燃焼して可燃性成分を燃焼除去され、燃焼室(24)の下方に位置する第２の水スクラバ(32)で冷却，洗浄後大気放出される。

【０１０７】

第２の水スクラバ(32)から排気されたガス中のCF_4濃度を測定したところ、50ppmであった。すなわち、CF_4の除去率は99.5%であった。又、以上の除去に使用した電力使用量は9kW/hであった。

【０１０８】

次に還元性雰囲気形成剤としてプロパンの代わりにNH_3ガス3.6リットル／mimを使用する以外は同一条件でCF_4の除去を行った。その結果、処理済みガス中のCF_4濃度は60ppmであり、除去率は99.4%となった。

【０１０９】

［比較例３］

比較のために電熱ヒータ９本を立てて懸垂状態に設置し、耐熱棒を全く使用しない以外は実施例５と同様の装置でCF_4の除去を行った。

【０１１０】

処理ガス量は120リットル／mimに減量し、同一温度下でプロパン1.2リットル／mimを用いて処理したところ、処理済みガス中のCF_4濃度は2.500ppmであり、除去率は75%であった。

【０１１１】

又、このときの電力消費量は15kW/hであり、実施例５の装置を用いた場合の1.7倍に達した。このことからも、実施例５の除去装置は除去率が高く、低エネルギーコストであることがわかる。

【０１１２】

【発明の効果】

以上述べたように本発明により低温でＰＦＣ成分を高い除去率で分解除去することが可能な除去方法及び除去装置を提供することができた。したがって、除去が困難なＰＦＣガス

を低いエネルギーコストで除去することができる。又、熱ロスが極力小さくなるような装置構成とすれば、更に低いエネルギーコストで除去することができる。

【図面の簡単な説明】

【図１】本発明の除去装置の概要を示した図。

【図２】実施例４の除去装置の概要を示した図。

【図３】実施例５の除去装置の概要を示した図。

【図４】実施例５のガス分解燃焼塔の側断面図。

【図５】実施例５のガス分解燃焼塔の平面図。

【符号の説明】

(1) 前部水スクラバ（第１の水スクラバ）

(2) ＰＦＣ除去分解塔

(3) 後部水スクラバ（第２の水スクラバ）

(4) 処理済ガス燃焼塔

(5) ＰＦＣ含有被処理ガス導入管

(6) 還元性雰囲気形成剤導入管

(7) 吸引ファン

(8) 大気放出ガス放出管

(9) 空気導入管

(10) 水槽

(11) ガス分解燃焼塔

(12) ガス分解室

(13) 隔壁

(14) 燃焼室

(15) セラミック系内張断熱層

(16) ヒーター

(17) 炭化水素ガス導入管

(18) 空気導入管

(21) ガス分解燃焼塔

(22) ガス分解室

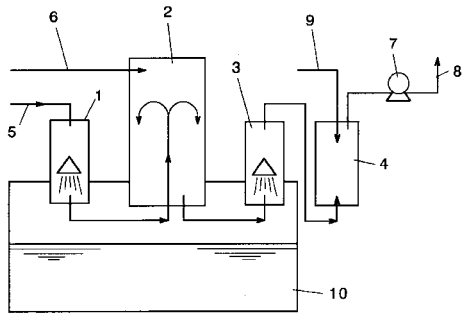
(23) 隔壁

(24) 燃焼室

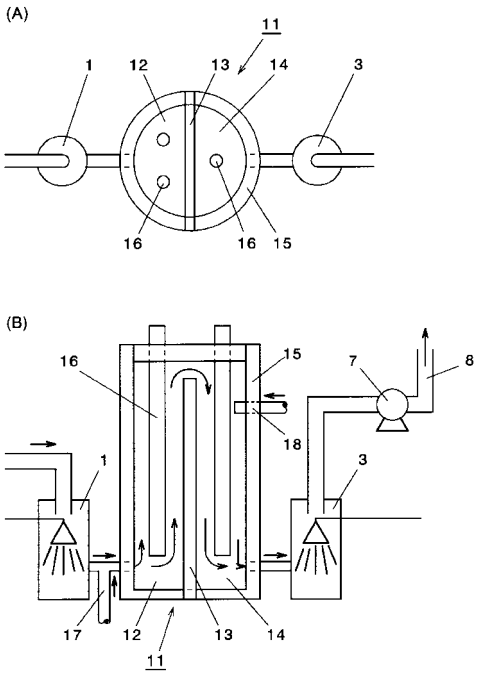
(26) 電熱ヒータ

(29) 耐熱棒

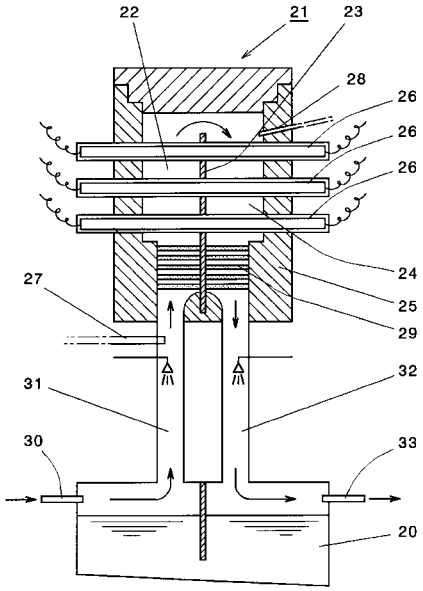
【図１】


6
2
9
7
8
3
1
5
4
10

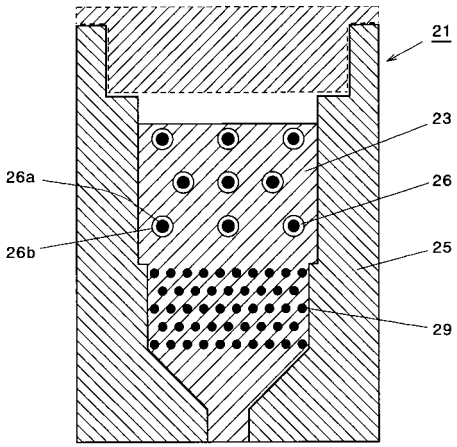
【図２】


(A)
11
1
12
13
14
3
16
16
15
(B)
16
15
7
8
18
1
3
17
12
13
14
11

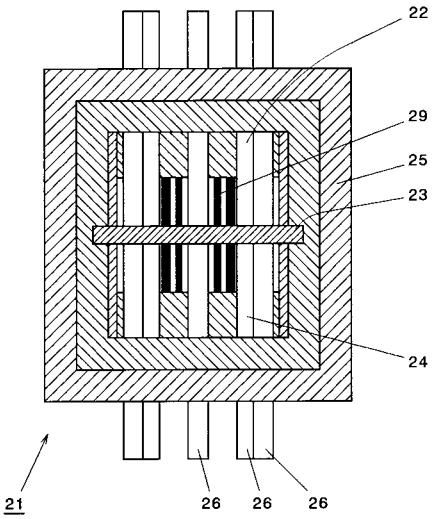
【図３】


22
21
23
28
26
26
26
24
25
29
27
31
32
30
33
20

【図４】


21
23
26a
26
26b
25
29

【図５】



フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl.[7], ＤＢ名)
B01D 53/34-53/83