

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 735 322 A2

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
02.10.1996 Patentblatt 1996/40

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **F23G 7/06**, F23M 9/06,  
F23J 15/02, F23J 15/04

(21) Anmeldenummer: 96102123.5

(22) Anmeldetag: 14.02.1996

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
BE CH DE ES FR GB IE IT LI NL

(30) Priorität: 30.03.1995 DE 19511645

(71) Anmelder: **DAS-DÜNNSCHICHT ANLAGEN  
SYSTEME GmbH DRESDEN  
D-01217 Dresden (DE)**

(72) Erfinder:  
• Reichardt, Horst, Dr.  
D-01257 Dresden (DE)  
• Ritter, Lothar, Dipl.-Ing.  
D-01109 Dresden (DE)  
• Firkert, Günter, Dipl.-Ing.  
D-01159 Dresden (DE)

• Labs, Lutz, Dipl.-Phys.  
D-91324 Dresden (DE)  
• Gehmlich, Konrad, Dipl.-Phys.  
D-01099 Dresden (DE)  
• Hofmann, Gerold  
D-01237 Dresden (DE)  
• Hentrich, Michael, Dipl.-Ing.  
D-01109 Dresden (DE)  
• Wiesenberg, Wido  
D-91109 Dresden (DE)

(74) Vertreter: **Rau, Manfred, Dr. Dipl.-Ing. et al  
Rau, Schneck & Hübner  
Patentanwälte  
Königstrasse 2  
90402 Nürnberg (DE)**

**(54) Verfahren und Einrichtung zur Reinigung von schadstoffhaltigen Abgasen durch chemische Umsetzung in einer Flamme und an heißen Oberflächen**

(57) Abgase, vorzugsweise aus CVD- und Plasma-  
prozessen mit unterschiedlichen, toxischen Schadstof-  
fen, insbesondere auch fluorhaltigen Verbindungen,  
werden in einem mehrstufig wirkenden Verfahren und  
dafür ausgeführten Einrichtungen in einer Brennkam-  
mer (1) mit Hilfe einer Brenngasflamme (7) behandelt  
und anschließend in einem flüssigen Sorptionsmittel  
gereinigt. In der Brennkammer werden bestimmte Sch-  
adstoffe zunächst in der Flamme in einer Volumenreak-  
tion thermisch zersetzt oder in Oxidations- oder Redox-  
reaktionen umgesetzt. Der heiße Gasstrom durchströmt  
und erhitzt in der Brennkammer dann einen gasdurch-  
lässigen, vorzugsweise aus Siliziumdioxid bestehen-  
den, reaktiven Körper (10,13). Andere Schadstoffe des  
Abgases und sekundäre, in der Flamme entstehende  
Schadstoffe, werden durch Oberfläche-nreaktionen  
und/oder Volumenreaktionen in diesem gasdurchläs-  
sigen Körper in flüchtige, hydrolysierbare Gase umgewan-  
delt. Der aus der Brennkammer austretende, heiße Gas-  
strom wird in einer anschließenden Sorptionseinrich-  
tung (21) abgekühlt, hydrolysiert und neutralisiert und  
von den umgewandelten Produkten der Schadstoffe  
gereinigt.

stoffe sehr niedrige Schadstoffgehalte in der Abluft.

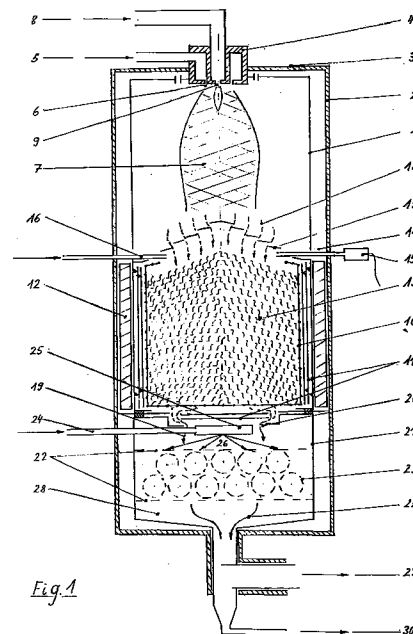


Fig. 1

Da bei dem Verfahren in einer einzigen Brennkammer  
verschiedene chemische Umwandlungsprozesse zur  
Wirkung gebracht werden, erzielt man mit dem Verfah-  
ren auch für unterschiedlich sich verhaltene Schad-

EP 0 735 322 A2

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Einrichtung zur Reinigung von Abgasen mit unterschiedlichen, vorzugsweise fluorhaltigen Schadstoffen, insbesondere aus Anlagen zum Abscheiden und Abtragen durch Plasmaprozesse und durch chemische Dampfphasenabscheidung. Derartige Prozesse spielen eine Rolle bei der Herstellung von Halbleiterschaltkreisen. Die Abgase enthalten Schadstoffe unterschiedlicher, chemischer Zusammensetzung. Wichtige Gruppen dieser Schadstoffe sind Hydride, z.B. Silane. Häufig fallen Fluorkohlenwasserstoffe und andere Fluorverbindungen an. Die Schadstoffe oder deren Reaktionsprodukte wirken toxisch bzw. fordern aufgrund ihrer schädlichen Wirkung in der Atmosphäre die Ozonzerstörung und den Treibhauseffekt.

Zur Abgasreinigung sind eine ganze Reihe von Verfahren bekannt.

Sehr häufig erfolgt die Reinigung durch Sorption der Schadgase aus dem Abgas, in dem dieses z.B. durch oxidierende, wässrige Lösungen geführt wird (DE 3342 816 A1). Dabei entstehende, wasserlösliche Verbindungen können in einer zweiten Prozeßstufe, z.B. durch basische Lösungen ausgefällt werden. Flüchtige Schadstoffe oder Sekundärprodukte werden in einer dritten Prozeßstufe, z.B. mittels Aktivkohlefiltern, aus dem Abgas beseitigt.

Eine andere Gruppe von Reinigungsverfahren arbeitet mittels Feststoffreaktionen mit indirektelektisch oder induktiv beheizten Materialien. Nicht-organische Halide und Hydride, sowie metallorganische Verbindungen lassen sich an beheizten Metallkatalysatoren zersetzen (Europ. Pat. 0384803 A1). Um unterschiedliche chemische Reaktionen für die Beseitigung der Schadstoffe zu nutzen oder/und Schadstoffe in Prozeßfolgen zu beseitigen, werden die reaktiven Materialien in einer indirekt beheizten Kolonne geschichtet angeordnet (WO89/11905, WO91/08041). Auf diese Weise wurden z.B. Halogene und Hydride chemisch umgesetzt und in feste Verbindungen umgesetzt. Die Wirksamkeit einer derartigen Verfahrensweise wird aber unter Umständen durch eine mit der Prozeßzeit fortschreitenden Versiegelung der Oberflächen durch die festen Verbindungen drastisch verringert. Der Reinigungsprozeß erfordert eine periodische Erneuerung der reaktiven Materialien.

In einer Kombination eines indirekt beheizten thermischen Feststoffreaktors mit einer anschließenden Einrichtung zur Hydrolyse bzw. Neutralisation in hydroxidischer Lösung werden z.B. flüchtige Fluorverbindungen aus dem Abgas beseitigt.  $C_2F_6$ ,  $SiF_4$ ,  $COF_2$  und andere Stoffe werden an heißen Siliziumoxid-Oberflächen zunächst in flüchtige Siliziumfluoride umgesetzt und anschließend als feste Fluorverbindungen, z.B. als  $CaF_2$ , in den wässrigen Lösungen ausgefällt. Eine Vergiftung der reaktiven Oberflächen im Feststoffreaktor (z.B. durch Kohle oder Karbide) kann durch Sauerstoffzusatz zum Abgas verringert werden (DD 221 088

A1). Problematisch sind die begrenzten Reaktionsflächen der reaktiven Materialien und der damit beschränkte Durchsatz an schadstoffhaltigen Abgasen.

Eine Vielzahl von Abgasreinigungsverfahren basieren auf der thermischen Zersetzung oder Oxidation der Schadstoffe in einer Brennkammer. Sind die Schadstoffe selbst nicht brennbar oder sind sie nur Bestandteile von Abgasen mit hohem Inertgasanteil, so werden sie zur chemischen Umsetzung in eine Brenngasflamme, z.B. aus einem Erdgas/Sauerstoff- oder Wasserstoff-Sauerstoffgemisch, eingeführt (US 5 183 646). Schädliche Sekundärstoffe der Umwandlung werden anschließend, z.B. durch Sorptions- oder Waschprozesse, aus dem Abgas beseitigt (US-A 288 9002).

Die Abgasreinigung ist also in der Regel ein mehrstufiger Prozeß, bei dem ein oder mehrere der folgenden Teilprozesse, wie thermische Zersetzung oder Oxidation, Kühlung, Sorption, Hydrolyse und Neutralisation, ablaufen (034 689 3 B1). Dazu wird das Abgas nacheinander z.B. durch eine Einrichtung mit einer Brennkammer und mindestens eine weitere Einrichtung, z.B. eine solche, die nach dem Waschprinzip wirkt, geleitet.

Es sind auch Einrichtungen zur Reinigung von Abgas vorgeschlagen worden, bei denen das Abgas nacheinander durch eine Brennkammer zur Verbrennung der Schadstoffe und eine Waschkammer geleitet wird, die konstruktiv zu einer Einheit zusammengefaßt sind (EP 89 110 875). Ein mehrstufiger Reinigungsprozeß wurde auch in einer einzigen Reaktionskammer realisiert, in dem das verbrannte Abgas durch eine feinverteilte Flüssigkeit (Sorptions- bzw. Kühlmittel) geführt wird oder mit einem solchen Flüssigkeitsfilm an den Wandflächen der Brennkammer in Kontakt gebracht wird (DE 43 200 44).

Die Umsetzung der Schadstoffe in einer Brenngasflamme hat jedoch für unterschiedliche Schadstoffe eine unterschiedliche Effizienz in der Reinigungswirkung. So ist die Effizienz der Reinigungswirkung z.B. für fluoridierte Kohlenwasserstoffe und andere Fluorverbindungen nicht ausreichend, um geforderte Standards einzuhalten. Bei vertretbarem Verbrauch von Brenngas enthalten die gereinigten Abgase noch kritisch hohe Anteile an Schadstoffen. Eine Verbesserung der Effizienz der Reinigung in Richtung eines niedrigen Schadstoffgehaltes im gereinigten Abgas, kann zwar in gewissem Umfang durch Erhöhung der Brenngasmenge relativ zur Menge des zugeführten Abgases erzielt werden, führt jedoch wegen der Erhöhung des Brenngasverbrauches zu einer kritischen Verschlechterung der Ökonomie der Abgasreinigung.

Da in der Brenngasflamme mit Abgaszufuhr im allgemeinen mehrere Reaktionen ablaufen, deren wichtigste Ergebnisse die Verbrennung des Brenngases (z.B. Erdgas oder Wasserstoff) unter der Einwirkung des mit zugeführten Sauerstoffes zum Zwecke der thermischen Aktivierung der Schadgase und die chemische Umsetzung der Schadgase in hydrolyisierbare und absorbierbare bzw. unschädliche feste und flüchtige

Verbindungen sind, ist aufgrund der Reaktionskinetik nicht zu erwarten, daß die gewünschte Umsetzung der Schadgase in der Flamme der Brennkammer vollständig erfolgt. Infolge des Inertgasanteiles im Schadgas wird die Reaktionskinetik ungünstig beeinflusst und damit die Umsetzung der Schadgase in der Flamme anteilmäßig weiter verringert.

Die Reinigung von fluorhaltigen Abgasen in einer Brennkammer mit einer Brenngasflamme erfordert spezifische Verfahrensweise und Einrichtungsausführung, wenn sie sowohl mit hoher Effizienz der Schadstoffumsetzung als auch mit günstiger Ökonomie erfolgen soll. Die Ergebnisse sind bei Einsatz einer Einrichtung nicht für alle Schadstoffe gleich befriedigend. So ist die Effizienz der Umsetzung z.B. für Tetrafluormethan in einer Brenngasflamme ungünstig.

Darüberhinaus werden die derzeit stets wachsenden, hohen Anforderungen an die Reinigungsverfahren häufig nicht erfüllt, da in der Praxis der Reinigung von Abgasen aus CVD- und Plasmaprozessen Abgase mit unterschiedlichen Schadstoffen gleichzeitig anfallen. Eine Anpassung ein und derselben Abgasreinigungseinrichtung mit einer Brenngasflamme an derart unterschiedliche Schadgase allein durch Einstellung der Prozeßparameter führt zu keinen befriedigenden technischen Lösungen.

**Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde**, bei der Beseitigung von Schadstoffen, insbesondere von Fluorverbindungen, aus nicht brennbaren Abgasen in einer Brennkammer mit einer Brenngasflamme die Effizienz der Reinigung zu erhöhen. Bei der Reinigung in der Brennkammer soll der Zersetzungsgrad von Verbindungen, die thermisch zersetzbar sind, verbessert werden und der Grad der chemischen Umstzung anderer Schadstoffe erhöht werden, für Schadstoffe die mit Komponenten der Brenngasflamme reagieren. Insbesondere soll gewährleistet werden, daß eine hohe Reinigungswirkung erzielt wird, wenn das Abgas unterschiedliche, toxische Bestandteile enthält. Die Ökonomie des Reinigungsverfahrens ist durch Verringerung des Brenngasverbrauches und durch längere ununterbrochene Betriebszeiten zu verbessern.

**Erfindungsgemäß wird die Aufgabe** durch ein Verfahren nach Anspruch 1 bis 8 und eine Einrichtung nach Anspruch 9 bis 14 gelöst.

**Bei dem Verfahren wird davon ausgegangen**, daß in einer Brennkammer ein Brenngasgemisch, vorzugsweise ein Wasserstoff / Sauerstoffgemisch oder ein Methan / Sauerstoffgemisch mit Hilfe eines Brenners verbrannt wird und daß in die Flamme das schadstoffhaltige Abgas eingespeist wird. Die Abgase sind nicht selbst brennbar, auch wenn sie brennbare Komponenten, z. B. Hydride, enthalten, da sie in der Regel zu über 90% aus nichtbrennbaren inerten Gasen, z.B. N<sub>2</sub> oder Ar, bestehen. Sollen die Schadstoffe in der Flamme für eine thermische Zersetzung nur aktiviert werden, werden die Komponenten des Brenngasgemisches stöchiometrisch zugeführt. Soll eine Umwandlung von Schadstoffen durch chemische Reaktionen in

der Flamme erfolgen, so wird die wasserstoffhaltige Komponente oder der Wasserstoff im Überschuß zugeführt, wenn dies durch Reduktion geschieht bzw. es wird Luft oder Sauerstoff im Überschuß zugeführt, wenn eine Oxidation erreicht werden soll. Durch genaue Dosierung und/oder durch getrennte bzw. zusätzliche Zufuhr von Komponenten wird die Effizienz der Schadstoffumsetzung in der Flamme eingestellt. Eine Erhöhung der Effizienz der Schadstoffumsetzung in der Flamme wird mit speziellen Brennerkonstruktionen bzw. Vorrichtungen zur Verwirbelung der Gasströme und zur getrennten Zufuhr der Komponenten des Brenngasgemisches erreicht.

Der heiße Gasstrom am Ende des wirksamen Bereichs der Flamme besteht dann aus dem verbrannten Brenngasgemisch (meist CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O), aus erhitzten inerten Gasen (meist N<sub>2</sub> und Ar) und entweder aus den Produkten der thermischen Zersetzung in O<sub>2</sub> - Atmosphäre (z.B. SiO<sub>2</sub> und Wasserdampf) oder aus Produkten der chemischen Umsetzung ( z.B. Fluorwasserstoff, Siliziumfluorid, Kohlendioxid und Wasserdampf bei der Verbrennung von Silan und Tetrafluormethan in einer Knallgasflamme). Feste Reaktionsprodukte schlagen sich an Bauteilen der Brennkammer nieder, z.B. SiO<sub>2</sub>).

Die heißen Gase am Ausgang der Brennkammer werden einer Einrichtung zur weiteren Behandlung zugeführt. Dabei erfolgen in der Regel ein oder mehrere Teilprozesse wie Abkühlen, Hydrolisieren, Neutralisieren und Auswaschen. Derartige Teilprozesse werden z.B. in Sprühwäschern oder Kolonnen ausgeführt. Der derart behandelte, d.h. weitgehend von toxischen Schadstoffen befreite, Gasstrom wird nun mit Hilfe einer Absaugung dem Abluftkanal zugeführt.

Auch nach Ausführung der beschriebenen Verfahrensweise, nach dem derzeit günstigsten Stand der Technik, befinden sich in der Abluft wegen der Unvollständigkeit der beschriebenen Reaktionen noch Anteile primärer Schadstoffe des Abgases und im geringen Umfang sekundäre Schadstoffe, die in der Flamme entstehen. Der Schadstoffanteil in der Abluft ist noch besonders hoch, wenn im Abgas Schadstoffe enthalten sind, die sich in der Flamme nicht bzw. nur schwer thermisch zersetzen oder chemisch umsetzen lassen.

**Erfindungsgemäß wird innerhalb der Brennkammer**, warmisoliert gegenüber der Umhüllung derselben, ein für den heißen Gasstrom durchlässiger Körper bzw. durchlässiges Material mit großer innerer Oberfläche im heißen Gasstrom angeordnet und auf diese Weise auf Temperaturen über 500°C, vorzugsweise im Bereich von 700°C bis 1400°C, erhitzt. Der thermische Energieinhalt der Flamme wird zunächst, wie bekannt, genutzt, um das Abgas zu erhitzen und auf diese Weise im Volumen der Flamme, die für die Behandlung in einer Brenngasflamme typischen Effekte zu bewirken. Das sind die thermische Zersetzung von Schadstoffen und die chemische Umsetzung in thermisch stimulierten Reaktionen zwischen Komponenten des Brenngasgemisches und den Schadstoffen. Der Energieinhalt

des heißen Gasstromes wird nun außerdem benutzt, um besagten Körper bzw. Material auf hohe Temperaturen zu bringen. Werden in oder um die Brennkammer im Bereich zwischen der Flamme und dem Ende der Brennkammer Wärmestrahlungsschutzbleche, gegebenenfalls zusätzliche, wärmeisolierende Stoffe eingebracht, so wird der Energieinhalt des heißen Gasstromes effizient zur Heizung des Körpers ausgenutzt.

Das besagte Gas wird durch diesen Körper (bzw. durch dieses Material) geführt und mit den Oberflächen desselben in innigen Kontakt gebracht. Besagter Körper besteht aus einem Werkstoff oder Werkstoffgemisch, das bei der angegebenen Temperatur mit einem der primären Schadstoffe und/oder sekundären Stoffe der Verbrennung flüchtige Verbindungen bildet und/oder eine zusätzliche Aktivierung bewirkt und/oder katalytisch wirksam wird.

Durch den innigen Kontakt zwischen den inneren Oberflächen und dem Gasstrom wird der Körper (bzw. die Materialien) bei der gegebenen Wärmeisolation nahezu die Temperatur annehmen, die in der Flamme beim Eintritt der heißen Gase in den Körper gegeben ist. Eine geringe Differenz ergibt sich in radialer und in Ausbreitungsrichtung des Gasstromes durch unvermeidliche, aber geringe Wärmeverluste. Insgesamt kann aber durch Temperaturregelung über die Steuerung der Zufuhr der Komponenten des Brenngasgemisches erreicht werden, daß der Körper auf eine für den thermischen Reinigungsprozeß erforderliche Temperatur eingestellt wird. Diese Temperatur ist auch etwa die des jeweiligen, durch den Körper strömenden Gases.

Im inneren Volumen des durchlässigen Körpers (bzw. Materials) werden somit ähnliche Bedingungen wie in der Flamme geschaffen d.h. innerhalb des Körpers finden auch die Reaktionen thermische Zersetzung und chemische Umsetzung statt. Auf diese Weise werden diese Reaktionen über den Bereich der Flamme hinaus fortgesetzt, finden also in einem größeren Volumen bzw. auf einer längeren Wegstrecke als ohne besagten Körper (bzw. Material) statt. Entsprechend dieser Vergrößerung bzw. Verlängerung verbessert sich der Grad, in dem die Schadstoffe zersetzt bzw. chemisch umgesetzt werden.

Entscheidend für die qualitative Verbesserung aber ist, daß durch die Auswahl des Werkstoffes für besagten Körper (bzw. Material), dieser zusätzlich als oberflächenaktiver, thermischer Reaktor innerhalb der Brennkammer wirksam wird. Die Auswahl des Werkstoffes wird der Art der zu entsorgenden Schadstoffe angepaßt. Es kann zweckmäßig sein, daß durch zusätzliche Festkörperreaktionen die gleichen Schadstoffe wie in der Flamme und sekundäre, in der Flamme erzeugte Schadstoffe in flüchtige Produkte umgewandelt werden.

Erfindungsgemäß wird Siliziumdioxid als Werkstoff eingesetzt. Ist z.B. Hexafluormethan als Schadgas zu entsorgen, so wird dieses bekannterweise in der Wasserstoff und Sauerstoff enthaltenden Flamme weitgehend in Kohlendioxid und Fluorwasserstoff umgesetzt. Für die gültigen strengen Umweltforderungen ist der

Grad der Umsetzung jedoch nicht vollkommen ausreichend. Erfindungsgemäß erfolgt die weitere Umsetzung der Schadstoffe, im Beispiel die von Hexafluormethan, durch Volumenreaktion in dem für Gas durchlässigen durch die Flamme beheizten Körper (bzw. Material), was den Schadstoffanteil entscheidend weiter verringert. Extrem niedrige Schadstoffanteile aber werden erreicht, da im heißen Körper zusätzlich Oberflächenreaktionen mit Siliziumdioxid wirksam werden. Auf diese Weise wird restliches Hexafluormethan in flüchtiges Siliziumfluorid umgewandelt.

Eine wesentliche, weitere Auswirkung der Nutzung des zusätzlich in der Brennkammer für die Brenngasflamme wirksamen Oberflächenreaktors besteht darin, daß nicht nur der primäre Schadstoff (im Beispiel Hexafluormethan) chemisch umgesetzt wird, sondern daß in der Flamme und im Inneren des durchlässigen Körpers (bzw. Materials) durch thermische Zersetzung und chemische Umsetzung entstehende, häufig auch toxische Sekundärprodukte durch Oberflächenreaktionen auch noch chemisch umgesetzt werden. Beispielsweise entstehen bei der Umsetzung von Hexafluormethan in der Flamme und im Volumen des besagten Körpers neben flüchtigem Fluorwasserstoff und Kohlendioxid verschiedene Abbauprodukte des Fluorhexamethans, wie  $\text{CHF}_3$  u.a., die mit Siliziumdioxid ebenfalls flüchtige Siliziumverbindungen eingehen, wobei sich außerdem noch unschädliche inerte Gase bilden.

Die Oberflächenreaktionen der primären und im besagten Sinne sekundären Schadstoffe finden unter Anwesenheit von Wasserstoff und Sauerstoff im heißen Gasstrom statt. Die chemische Umsetzung dieser Schadstoffe läßt sich weiter günstig beeinflussen, wenn in den Brenner zur Erzeugung der Brenngasflamme Sauerstoff oder Luft im Überschuß eingespeist wird. An den Oberflächen des durchlässigen Körpers (bzw. Materials) finden auf diese Weise die Reaktionen unter Anwesenheit eines Überschusses von Sauerstoff statt. Das verbessert die Schadstoffumsetzung an den Oberflächen, in dem weitere flüchtige Zwischenprodukte, z.B.  $\text{SiOF}_2$ , gebildet werden. Die Anwesenheit von Sauerstoff bei der Reaktion primärer oder sekundärer Schadstoffe mit dem eingebrachten Werkstoff hat außerdem den Vorteil, daß die Abscheidung fester Stoffe, z.B. Siliziumkarbid oder Kohle, vermieden wird. Auf diese Weise wird eine "Vergiftung" der Oberflächen für die beabsichtigte Umsetzung in gasförmige Stoffe vermieden. Die zusätzliche Einspeisung von Sauerstoff oder Luft kann auch im Bereich des Eintritts der heißen Gase in den durchlässigen Körper (bzw. Material) erfolgen. Auf diese Weise können die Oberflächenreaktionen hinsichtlich der erforderlichen Menge an Sauerstoff unabhängig von den Volumenreaktionen in der Flamme optimal eingestellt werden.

Eine weitere, entscheidende Auswirkung der erfindungsgemäßen Verfahrensweise besteht darin, daß Schadstoffe, die in der Brenngasflamme nur schwer oder nicht thermisch zersetzt oder chemisch umgesetzt

werden, durch die Oberflächenreaktion in der Brennkammer doch noch chemisch umgesetzt werden. So kann ein hoher Grad der Umsetzung auch für solche Schadstoffe wie z.B. SF<sub>6</sub>, CHF<sub>3</sub> und CF<sub>4</sub> erreicht werden. Da in der Brennkammer mit der Volumenreaktion, vorwiegend in der Brenngasflamme, und der Oberflächenreaktion im durchlässigen Körper (bzw. Material) zwei verschiedene Mechanismen wirksam gemacht werden, ist das Verfahren für die Reinigung von Abgasen, die verschiedene Schadstoffe enthalten, gut geeignet. Enthält das Abgas z.B. NF<sub>3</sub> und CF<sub>4</sub>, so wird NF<sub>3</sub> vorwiegend in der Brenngasflamme umgesetzt, während der überwiegende Anteil von CF<sub>4</sub> an den Oberflächen des heißen, durchlässigen Körpers (bzw. Materials) umgesetzt wird.

Die Auswahl des Werkstoffes für besagten Körper ( bzw. Material) wird also einerseits durch chemische Anforderungen hinsichtlich der zu entsorgenden Schadstoffe bestimmt, andererseits durch Gesichtspunkte der Sicherung der Durchlässigkeit für den heißen Gasstrom und der Ausbildung großer innerer Oberflächen bei geringem Strömungswiderstand für das heiße Gas.

Außer besagtem Siliziumdioxid ist es erfindungsgemäß, Siliziumdioxid als Gemisch mit Silizium oder/und mit anderen siliziumhaltige Verbindungen als Werkstoff zu verwenden. Schadstoffe, wie z.B. Chlorobenzene reagieren bei Temperaturen über 600°C leicht mit dem Silizium in einem solchen Gemenge. Die durchlässigen Körper können als Sinterkörper oder als gesinterte Keramikkörper ausgeführt sein, die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder/und andere sinterfähige Werkstoffe neben Siliziumoxid oder den anderen, besagten Stoffen enthalten.

Ist für die Abgasreinigung nach der Behandlung in der Flamme nur die zusätzliche Aktivierung zum Zwecke der weiteren thermischen Zersetzung oder/und chemischen Umsetzung in dem erhitzten, durchlässigen Körper (bzw. Material) ausreichend, so kann dieser auch aus nicht an der Reaktion beteiligten Werkstoffen, wie z.B. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder einer Keramik, bestehen.

Um den besagten heißen Körper katalytisch wirksam zu machen, kann es zweckmäßig sein, die Oberflächen des besagten, durchlässigen Körpers partiell mit Metallen oder Metalloxiden zu beschichten ( z.B. mit Cu, CuO u.a. ) oder in den Sinterkörper einzubauen.

Eine weitere erfindungsgemäße Verfahrensweise besteht darin, daß der Werkstoff für den durchlässigen Körper (bzw. Material) entsprechend dem Verbrauch durch die chemischen Reaktionen in den heißen Bereich der Flamme des Brenners nachgefüttert wird. Auf diese Weise wird gesichert, daß der Reinigungsprozeß in der Brennkammer kontinuierlich über lange Zeiten durchgeführt werden kann.

Ein zusätzliches, erfinderisches Merkmal besteht darin, daß die Infrarot-Strahlung des erhitzten Werkstoffes in der Brennkammer mit Hilfe eines Sensors registriert wird, und daß das Meßsignal dieses Sensors zur Steuerung des Prozesses benutzt wird. So kann z.B. die Temperatur der chemisch reagierenden Oberflächen des Körpers (bzw. Materials) durch Steuerung der

Flüsse des Brenngasgemisches geregelt werden. Auf diese Weise lassen sich optimale Reaktionsbedingungen im Volumen und an den Oberflächen des eingebrachten Werkstoffes einstellen. Außerdem läßt sich das Sensorsignal nutzen, um in Form einer Entpunktkontrolle die Einrichtungen zur Nachfütterung zu steuern.

Der aus dem durchlässigen Körper (bzw. Material) austretende, heiße Gasstrom wird am Ausgang der Brennkammer einer Einrichtung zur weiteren, ein- oder mehrstufigen Behandlung zugeführt und anschließend gereinigt in die Abluft abgegeben.

Es war bereits daraufhingewiesen worden, daß für diesen Teil des Gesamtverfahrens zur Abgasreinigung bekannte Teilprozesse angewendet werden können. Das im Ergebnis der Abgasreinigung in die Abluft abgegebene Gas enthält extrem geringe Anteile an Schadstoffen.

In der **erfindungsgemäßen Einrichtung zur Ausführung des Verfahrens** wird im Inneren der Brennkammer ein durchlässiger Körper bzw. durchlässiges Material in einem Abstand vom Ringbrenner, der die Ausbildung der Brenngasflamme nicht behindert, angeordnet. Im Bereich dieses Körpers (bzw. Materials) sind zwischen diesem und der Brennerwand ein oder mehrere, vorzugsweise zylindrische Strahlungsschutzbleche angeordnet. Zwischen der Brennerwand und der Umhüllung der Brennkammer sind außerdem wärmeisolierende, temperaturbeständige Dämmstoffe angeordnet.

Aus den Werkstoffen für den besagten Körper werden im einfachsten Fall ein grobes Granulat, ein gesinteter Körper oder eine Vielzahl gesinteter Körper, zum Beispiel in Form von Ringen, oder gesinterte, im Fall der Benutzung von Siliziumdioxid auch geschmolzene, Rohre geformt oder benutzt. Durch diese Formen wird in dem Körper (bzw. Material) einerseits eine große Oberfläche für den Kontakt bzw. für die Reaktion mit dem heißen Gas gewährleistet. Andererseits wird auf diese Weise eine hohe Durchlässigkeit für das strömende heiße Gas erreicht. Bei der Verwendung von Rohren wirken deren inneren und äußeren Mantelflächen als Reaktionsflächen.

Der gesinterte Körper kann mit entsprechenden Halterungen direkt in die Brennkammer eingesetzt werden. Das Granulat, bzw. Füllkörper werden in in einem netzartigen, korbformigen Vorratsgefäß eingesetzt. Werden gesinterte oder erschmolzene Rohre als durchlässige Körper benutzt, so werden sie durch Halterungen zu einem Bündel zusammengefaßt in der Brennkammer derart angeordnet, daß deren Längsrichtung mit der Strömungsrichtung der heißen Gase durch die Brennkammer übereinstimmt.

Der durchlässige Körper (bzw. das durchlässige Material) werden ausgetauscht, wenn es durch Reaktionen mit einer entsprechenden Durchflußmenge von Schadstoffen verbraucht ist. Entsprechend dem Verbrauch an Werkstoff durch die Reaktionen mit den Schadgasen kann es aber auch im Interesse langer,

ununterbrochener Betriebszeiten der Reinigungsanlage zweckmäßig sein, wenn die Werkstoffe, z.B. Granulat oder Füllkörper z.B. mit einer Schwingfördereinrichtung, nachgefüttert werden.

Wird ein Bündel Rohre als durchlässiger, reaktiver Körper benutzt, so kann der Abbrand derselben infolge der Reaktionen durch Längsbewegung der Halterungen entgegen der Strömungsrichtung der heißen Gase kompensiert werden. Als Vorrat für eine zu erzielende, ununterbrochene Betriebszeit dient in diesem Fall eine aus reichende Länge des Rohrbündels. Durch den Vorschub der Halterung läßt sich, trotz des Abbrandes, ein konstanter Abstand der Rohre zur Flamme, und damit eine konstante Temperatur auf den Reaktionsflächen, erreichen.

Mit Hilfe des beschriebenen Sensors zur Temperaturregelung läßt sich außerdem, auf dem Wege einer Endpunktkontrolle, eine gesteuerte Nachfütterung der reaktiven Werkstoffe durch Eingriff in die Schwingfördereinrichtung oder in den Vorschub der Halterung der Rohre erzielen.

Eine weitere zweckmäßige Vorrichtung sind Öffnungen oder Einlaßrohre an der Brennkammer im Bereich des Eintritts der heißen Gase in den durchlässigen Körper. Durch sie läßt sich die besagte zusätzliche Einspeisung von Sauerstoff oder Luft bewirken. Dadurch wird einerseits die Optimierung der Bedingungen in der Flamme mit Rücksicht auf die Umsetzung eines der Schadstoffe, z.B. durch Einstellung eines Wasserstoffüberschusses im Brenngasgemisch, gewährleistet, andererseits die Optimierung der Bedingungen im Körper (bzw. Material) für die Umsetzung eines anderen Schadstoffes durch einen Sauerstoffüberschuß an den heißen Reaktionsflächen.

Eine andere zweckmäßige Vorrichtung für die Einrichtung zur Durchführung des Verfahrens ist ein Baffle in unmittelbarer Nähe des durchlässigen Körpers (bzw. Materials). Auf den Flächen dieses Baffle werden beim Auftreffen der heißen Gase die festen, sekundären Produkte abgeschieden, die durch Volumenreaktion in der Flamme anfallen. Sie werden damit daran gehindert sich an den Oberflächen des besagten, heißen Körpers abzuschneiden und dessen Oberflächen für die Reaktion mit anderen Schadstoffbestandteilen zu vergiften.

**Die Erfindung wird im folgenden anhand eines Verfahrensbeispiels und anhand der, in Fig. 1 dargestellten, bevorzugten Ausführungsform der Einrichtung näher erläutert.** Die Fig. 1 zeigt einen schematischen Längsschnitt.

**Die erfindungsgemäße Einrichtung** besteht im wesentlichen aus einer zylindrischen Brennkammer (1) aus korrosionsbeständigem Material. Sie hat 18 cm Durchmesser und ist 80 cm hoch. Diese Brennkammer ist in einer äußeren Umhüllung (2) thermisch isoliert aufgestellt. Im Bereich einer Stirnfläche (3) der Brennkammer (1) ist ein Ringbrenner (4) angeordnet, dem das Brenngasgemisch aus Wasserstoff und Sauerstoff über eine Zufuhr (5) zugeführt wird. Der Ringbrenner (4) hat einen Durchmesser von 25 mm. Über dem Ring-

kanal (6) bildet sich die Brenngasflamme (7) aus. Das Abgas mit Schadstoffen unterschiedlicher Zusammensetzung wird dem Brenner (4) über die zentrale Zufuhr (8) zugeführt. Es tritt durch die Bohrung (9) zentral in die Brenngasflamme (7) ein.

In einem Abstand von 40 cm zum Brenner ist ein korbartiges Behältnis (10) aus korrosionsbeständigem Drahtgeflecht mit einer Maschenweite von 2 mm und einer Durchlässigkeit von ca 55% angeordnet. Zwischen der Zylinderfläche dieses Behältnisses und der Zylinderwand der Brennkammer sind zwei zylindrische Strahlungsschutzbleche (11) mit einem radialen Abstand von 3mm untereinander und zur Innenfläche der Brennkammer angebracht. An der Stirnfläche des Behältnisses sind plattenförmige Strahlenschutzbleche (11) angeordnet. Im Bereich des korbartigen Behältnisses ist zwischen Brennkammerwand und Umhüllung (2) eine etwa 4 cm dicke Wärmeisolation (12) aus Steinwolle eingesetzt. Das korbartige Behältnis ist mit Füllkörpern (13) aus Quarzringen (Durchmesser 4 mm, Wandstärke 1mm, Länge 4mm) angefüllt.

Durch eine Bohrung (14) in der Brennkammerwand und in der Umhüllung ist ein IR- Sensor (15) mit seiner Empfängerfläche auf die heißen Füllkörper gerichtet. Versetzt dazu sind am Umfang der Brennkammer drei Bohrungen für untereinander verbundene Einlaßrohre (16), durch die Luft oder Sauerstoff in den Bereich des Eintritts der heißen Gase in die Quarzfüllkörper eingelassen wird.

Im Bereich zwischen dem Ausbreitungsraum für die Flamme ist in unmittelbarer Nähe des korbartigen Behältnisses ein flaches Baffle (17) aus korrosionsbeständigem Stahlblech mit einer Länge von 4 cm (in Richtung der strömenden Gase) angeordnet.

Aus der Brenngasflamme (7) strömen die heißen Gase zunächst in Pfeilrichtung (18) durch das Baffle, danach durch die Füllkörper (13) und anschließend in Pfeilrichtung (19) durch die Öffnung (20) und dann durch die Sprühwascheinrichtung (21).

Die Sprühwascheinrichtung hat den gleichen Durchmesser wie die Brennkammer. Sie ist 30 cm lang. Sie ist gemeinsam mit der Brennkammer in die Umhüllung integriert. Zwischen Haltesieben (22) sind im mittleren Bereich der Sprühwascheinrichtung Waschringe (23) angeordnet. Über die Zufuhr (24) wird eine ein-prozentige, wässrige Kaliumhydroxid - Lösung eingelassen und mittels der Sprüheinrichtung (25) in die Wascheinrichtung versprüht ( Pfeilrichtung 26). Der heiße Gasstrom und die wässrige Lösung durchströmen die Waschringe in Pfeilrichtung (27). Der gereinigte und abgekühlte Gasstrom sammelt sich im Raum (28) und wird über einen rohrförmigen Anschluß (29) abgesaugt und der Abluft zugeführt. Im unteren Teil des Raumes (28) sammelt sich die wässrige Lösung und wird über den Anschluß (30) der Wiederaufbereitung zugeführt.

### Beispiel für die Ausführung des Verfahrens:

In einer Plasma- CVD- Beschichtungsanlage fällt bei der Abscheidung von Siliziumdioxid auf Halbleiterscheiben 60 l/min Abgas an. Das Abgas besteht aus 30 l/min Stickstoff und 3 l/min Silan als vorwiegendem Schadstoff. In einer anderen Anlage mit einem parallel ablaufenden technologischen Prozeß wird die Beschichtungskammer einer Plasma- CVD- Beschichtungsanlage durch einen Plasmaätzprozeß gesäubert. Dieser Prozeß wird mit einem Gemisch von Tetrafluormethan und Sauerstoff als Prozeßgas durchgeführt. Das dabei entstehende Abgas besteht außer aus 30 l/min N<sub>2</sub>, 1 l/min N<sub>2</sub>O und 2 l/min Tetrafluormethan aus einigen Zehntel l/min Siliumtetrafluorid als hauptsächlichste Schadstoffe, neben geringen Mengen von Fluor und anderen Stoffen der Zersetzung von Tetafluormethan, z.B. CHF<sub>3</sub>, in Anwesenheit von SiO<sub>2</sub> im Plasma.

Beide Abgase gelangen gemischt über die Abgasleitung in die Abgasreinigungseinrichtung.

Am Brenner (4) der Brennkammer (1) wird durch Einlassen von 20 l/min Wasserstoff und 10 l/min Sauerstoff in die Zufuhr (5) die Brenngasflamme (7) aufrechterhalten. Das also insgesamt ca 85 l/min, wird über die Zufuhr (8) in den Ringbrenner (4) und damit in die Brenngasflamme eingeführt.

In dem ausgewählten Beispiel erfolgt die Schadstoffumsetzung weitgehend nach zwei unterschiedlichen Reaktionsprinzipien, die durch die angeführten, hauptsächlichlichen Schadstoffe, nämlich Silan und Tetrafluormethan, bestimmt sind. In der Wasserstoff/ Sauerstoffflamme wird im Volumen hauptsächlich das Silan zu Siliziumdioxid und Wasserdampf umgesetzt. Siliziumdioxid setzt sich an den Wänden der Brennkammer und an den flammenseitigen Oberflächen des Baffles (18) ab. Von diesen Flächen läßt es sich leicht mit an sich bekannten Vorrichtungen, gegebenenfalls auch unter Betriebsbedingungen, beseitigen.

Im bestimmten Umfang wird im Volumen auch Tetrafluormethan chemisch umgesetzt, hauptsächlich zu Fluorwasserstoff und Kohlendioxid. Daneben entstehen in der Flamme eine Reihe von Zwischenprodukten, wie z.B. CHF<sub>3</sub>.

In den heißen Körper (13) aus Quarzringen gelangen also hauptsächlich Tetrafluormethan, Kohlendioxid, Wasserdampf, flüchtige sekundäre Schadstoffe, wie z.B. SiF<sub>4</sub>, F<sub>2</sub>, CHF<sub>3</sub> und HF. Der Körper ist durch die durch ihn strömenden heißen Gase auf etwa 1300°C erhitzt. Die Schadstoffe kommen mit den Oberflächen der heißen Quarzfüllkörper in innigen Kontakt. Die vorherrschende Oberflächenreaktion ist die von Tetrafluormethan zu ebenfalls flüchtigem Siliziumtetrafluorid. Weiter im heißen Gasstrom enthaltene Schadstoffe, wie z.B. Fluorwasserstoff und Fluor werden teilweise an den heißen Oberflächen zu flüchtigem Siliziumtetrafluorid umgesetzt. Spuren von Silanen, die im Volumen der Flamme noch nicht umgesetzt worden sind, werden im Volumen des durchlässigen, heißen Körpers zersetzt

bzw. mit dem gleichzeitig noch anwesendem Sauerstoff chemisch zu Siliziumdioxid umgesetzt.

Die heißen Gase mit den sekundären und tertiären Reaktionsprodukten treten durch den Spalt (20) in die Sprühwascheinrichtung (21) ein, in der das wässrige Absorptionsmittel wirksam ist. Die heißen Gase werden auf etwa 50°C abgekühlt. Der Fluorwasserstoff und das Siliziumfluorid werden durch die basisch wirksamen Bestandteile der Lösung, z.B. durch KOH oder K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, absorbiert.

Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß ein hoher Anteil des Tetrafluormethans bereits im Volumen der Flamme chemisch umgesetzt wird und daß der Anteil an primär im Schadgas enthaltenen Siliziumfluorids relativ gering ist, werden pro Stunde ca 60 g Massen der Quarzringe um gesetzt, d.h. verbraucht. Eine entsprechende Menge wird nachgefüttert.

In der vorangegangenen Beschreibung ist das Verhalten jeweils nur für prozeßtypische, hauptsächlich anfallende Stoffe beschrieben.

Das Verfahren hat für sich chemisch sehr unterschiedlich verhaltende Schadstoffe eine hohe Reinigungswirkung. Insbesondere wird der Schadstoffgehalt an fluorhaltigen, sehr toxisch wirkenden Verbindungen in der Abluft der Abgasreinigungseinrichtung aufwenige ppm verringert.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Beseitigung von Schadstoffen, insbesondere von Fluorverbindungen, aus nicht brennbaren Abgasen in einer Brennkammer mit einer Brenngasflamme, die der Erhitzung und / oder der chemischen Umsetzung der Schadstoffe dient, und mit einer Einrichtung zur Behandlung des heißen Gasstromes aus der Brenngasflamme, dadurch gekennzeichnet, daß innerhalb der Brennkammer, wärmeisoliert gegenüber der Umhüllung der Brennkammer, ein für den heißen Gasstrom durchlässiger Körper bzw. durchlässiges Material mit großer innerer Oberfläche im heißen Gasstrom angeordnet und auf diese Weise auf Temperaturen über 500°C, vorzugsweise im Bereich von 700°C bis 1400°C, erhitzt wird, daß das besagte Gas durch diesen Körper bzw. Material geführt und mit den Oberflächen desselben in innigen Kontakt gebracht wird, daß besagte Körper bzw. Material aus einem Werkstoff oder Werkstoffgemisch besteht, das bei der angegebenen Temperatur mit einem der primären Schadstoffe und / oder sekundären Stoffe der Verbrennung flüchtige Verbindungen bildet und / oder eine zusätzliche Aktivierung bewirkt und / oder katalytisch wirksam wird, und daß der aus dem durchlässigen Körper bzw. durchlässigen Material austretende heiße Gasstrom am Ausgang der Brennkammer einer ein- oder mehrstufig wirkenden Einrichtung zur weiteren Behandlung zugeführt und anschließend gereinigt in die Abluft abgegeben wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Werkstoff für den durchlässigen Körper (bzw. durchlässige Material) Siliziumdioxid verwendet wird.

5

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Werkstoff für den durchlässigen Körper (bzw. durchlässige Material) ein Gemenge von Siliziumdioxid mit Silizium oder von Siliziumdioxid mit siliziumhaltigen Legierungen verwendet wird.

10

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Werkstoff für den durchlässigen Körper (bzw. durchlässige Material) ein Gemenge von Siliziumdioxid, von Siliziumdioxid mit Silizium oder von Siliziumdioxid mit siliziumhaltigen Legierungen und mit Aluminiumoxid verwendet wird.

15

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Werkstoff für den durchlässigen Körper (bzw. durchlässige Material) ein Gemenge von Siliziumdioxid, von Siliziumdioxid mit Silizium oder von Siliziumdioxid mit siliziumhaltigen Legierungen und mit sinterfähigen keramischen Stoffen verwendet wird.

20

25

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß in den Brenner zur Erzeugung der Brenngasflamme Sauerstoff oder Luft im Überschuß eingespeist wird.

30

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß in die Flamme im Bereich des Eintritts der heißen Gase in den durchlässigen Körper (bzw. durchlässige Material) zusätzlich vorgeheizter Sauerstoff oder vorgeheizte Luft eingespeist wird.

35

7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Werkstoff für den durchlässigen Körper (bzw. durchlässige Material) in den heißen Bereich der Flamme nachgefüttert wird.

40

8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Infrarotstrahlung des erhitzten Werstoffes in der Brennkammer mit Hilfe eines Sensors registriert, und daß das Meßsignal dieses Sensors zur Steuerung des Prozesses genutzt wird.

45

50

9. Einrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1 bis 8 mit einer Brennkammer und mit einem Brenner zur Erzeugung einer Brenngasflamme, dadurch gekennzeichnet, daß ein grobes Granulat, ein gesinterter Körper oder eine Vielzahl gesinteter Körper, zum Beispiel in Form von Ringen oder, im Fall der Benutzung von Siliziumdioxid auch geschmolzener, Rohre eingesetzt werden.

55

10. Einrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1 bis 8 mit einer Brennkammer und mit einem Brenner zur Erzeugung einer Brenngasflamme, dadurch gekennzeichnet, daß zur Nachfütterung von Granulat oder Füllkörpern in das korbartige Vorratsgefäß eine Schwingfördereinrichtung vorgesehen ist.

11. Einrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1 bis 8 mit einer Brennkammer und mit einem Brenner zur Erzeugung einer Brenngasflamme, dadurch gekennzeichnet, daß die Halterung des Bündels gesinterter oder geschmolzener Rohre in Längsrichtung verschoben werden kann.

12. Einrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1 bis 8 mit einer Brennkammer und mit einem Brenner zur Erzeugung einer Brenngasflamme, dadurch gekennzeichnet, daß in der Wand der Brennkammer im Bereich zwischen Flamme und durchlässigem Körper (bzw. Material) eine Öffnung bzw. ein Fenster für einen IR- Sensor vorgesehen ist.

13. Einrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1 bis 8 mit einer Brennkammer und mit einem Brenner zur Erzeugung einer Brenngasflamme, dadurch gekennzeichnet, daß in der Wand der Brennkammer im Bereich des Eintritts des heißen Gasstromes in den durchlässigen Körper (bzw. Material) Öffnungen oder Einlaßrohre angeordnet sind.

14. Einrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1 bis 8 mit einer Brennkammer und mit einem Brenner zur Erzeugung einer Brenngasflamme, dadurch gekennzeichnet, daß innerhalb der Brennkammer im Bereich zwischen dem Brenner und dem durchlässigen Körper (bzw. Material), unmittelbar in der Nähe desselben eine Vorrichtung vorgesehen ist, die für den heißen Gasstrom als Baffle wirkt.

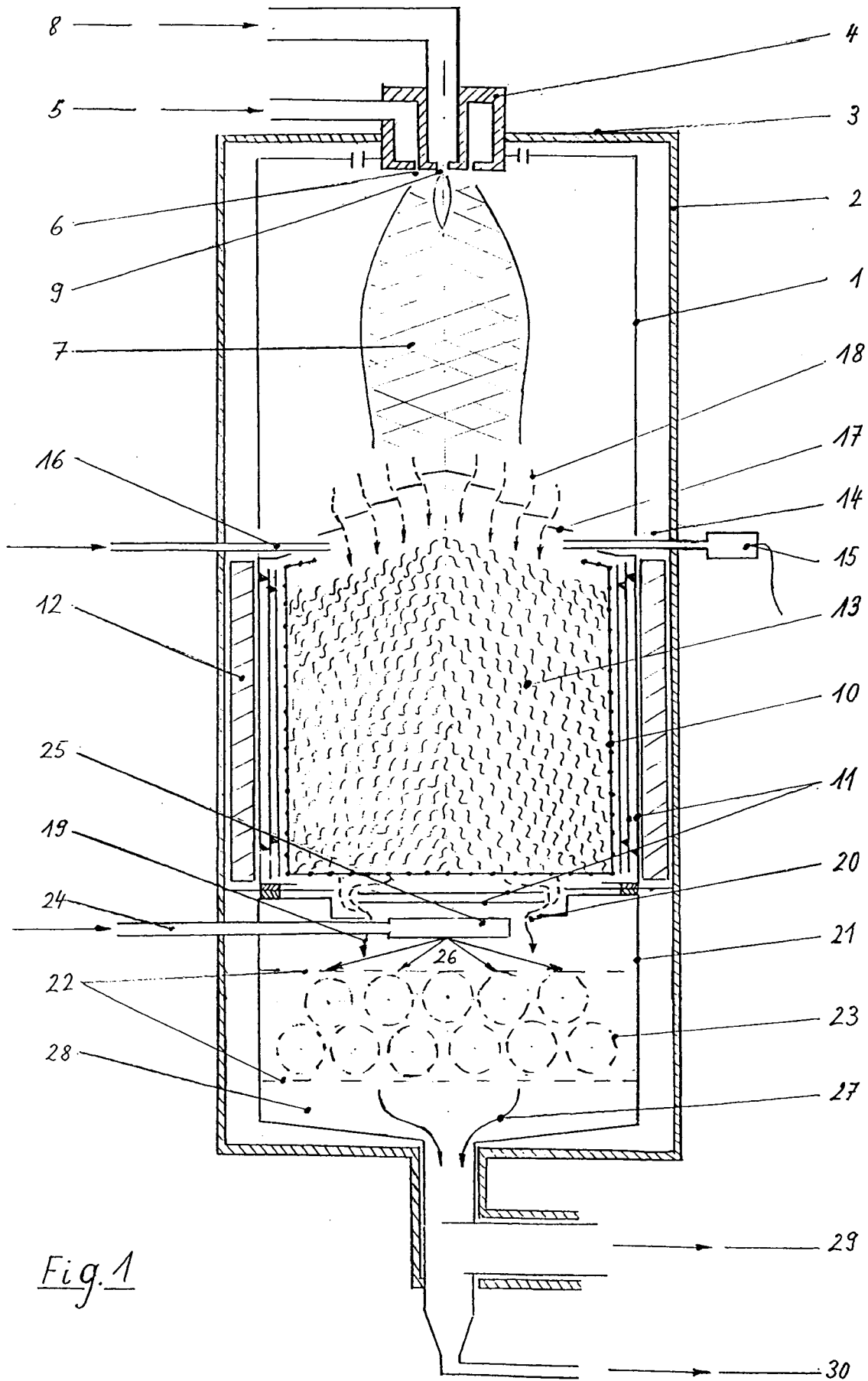


Fig. 1