



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201321072 A1

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：101138609

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 10 月 19 日

(51)Int. Cl. : **B01D53/34 (2006.01)**

B01D53/81 (2006.01)

(30)優先權：2011/10/24 日本

2011-232506

(71)申請人：大陽日酸股份有限公司 (日本) TAIYO NIPPON SANSO CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：宮澤和浩 MIYAZAWA, KAZUHIRO (JP)；澁谷和信 SHIBUYA, KAZUNOBU
(JP)；坂根誠 SAKANE, MAKOTO (JP)；富田哲也 TOMITA, TETSUYA (JP)

(74)代理人：賴經臣；宿希成

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：9 項 圖式數：0 共 14 頁

(54)名稱

含有鹵化物粒子的氣體之除害方法

(57)摘要

本發明係一種除害方法，其可確實地進行含有鹵化物氣體與常溫下為固體之鹵化物粒子的除害對象氣體之除害處理，且係使上述除害對象氣體與含有金屬氫氧化物、較佳為鹼金屬之氫氧化物或鹼土類金屬之氫氧化物的第 1 除害劑接觸後，與可除去鹵化物，且具有小於上述第 1 除害劑的尺寸之尺寸的第 2 除害劑接觸。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201321072 A1

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：101138609

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 10 月 19 日

(51)Int. Cl. : **B01D53/34 (2006.01)**

B01D53/81 (2006.01)

(30)優先權：2011/10/24 日本

2011-232506

(71)申請人：大陽日酸股份有限公司 (日本) TAIYO NIPPON SANSO CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：宮澤和浩 MIYAZAWA, KAZUHIRO (JP)；澁谷和信 SHIBUYA, KAZUNOBU
(JP)；坂根誠 SAKANE, MAKOTO (JP)；富田哲也 TOMITA, TETSUYA (JP)

(74)代理人：賴經臣；宿希成

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：9 項 圖式數：0 共 14 頁

(54)名稱

含有鹵化物粒子的氣體之除害方法

(57)摘要

本發明係一種除害方法，其可確實地進行含有鹵化物氣體與常溫下為固體之鹵化物粒子的除害對象氣體之除害處理，且係使上述除害對象氣體與含有金屬氫氧化物、較佳為鹼金屬之氫氧化物或鹼土類金屬之氫氧化物的第 1 除害劑接觸後，與可除去鹵化物，且具有小於上述第 1 除害劑的尺寸之尺寸的第 2 除害劑接觸。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101138609

※申請日：101/10/19

※IPC 分類：B01D53/34 (2006.01)
53/81 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

含有鹵化物粒子的氣體之除害方法

二、中文發明摘要：

本發明係一種除害方法，其可確實地進行含有鹵化物氣體與常溫下為固體之鹵化物粒子的除害對象氣體之除害處理，且係使上述除害對象氣體與含有金屬氫氧化物、較佳為鹼金屬之氫氧化物或鹼土類金屬之氫氧化物的第 1 除害劑接觸後，與可除去鹵化物，且具有小於上述第 1 除害劑的尺寸之尺寸的第 2 除害劑接觸。

三、英文發明摘要：

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種含有鹵化物粒子的氣體之除害方法，詳細而言，係關於一種於半導體製造步驟中，將利用鹵化物氣體對基板上之固形物或製造裝置上所附著之固形物進行乾式蝕刻或乾洗後的氣體藉由乾式法進行除害之方法。

【先前技術】

藉由乾式法將各種有害氣體成分除害之除害劑係根據成為除害對象之氣體成分或處理條件而使用各種除害劑。例如於對鹵化物氣體進行除害處理時，係採用於空氣中等氧氣存在之環境下接觸活性碳而進行反應之方法，或於氮氣等惰性環境下接觸鹼金屬之氫氧化物、鹼土類金屬之氫氧化物而進行反應之方法等。

另一方面，近年來的半導體之製造中，不僅 Si 系，以 GaN 為代表之 III-V 族元件之製造亦增加。半導體製造中，於乾式蝕刻步驟或乾洗步驟中使用鹵化物系氣體。於元件之乾式蝕刻裝置、乾洗裝置或元件製造裝置之洗淨裝置等中，Si 系多使用氟及氟化物系氣體，相對於此，III-V 族元件係利用氯及氯化物系氣體進行處理，且於含有自該等排出之鹵素系氣體之廢氣的除害處理中，主要使用乾式除害裝置。例如，已知有使廢氣接觸活性碳後，接觸鐵之氧化物的方法；或使廢氣接觸氧化鐵及氧化錳後，接觸載持有金屬氧化物之

活性碳的方法等(例如，參照專利文獻 1、2)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻 1]日本專利特開平 6-198128 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開平 6-319947 號公報

【發明內容】

(發明所欲解決之問題)

於如上所述之乾式除害裝置，特別是對來自 III-V 族、尤其是 GaN 元件的含有鹵化物之廢氣進行處理的乾式除害裝置中，存在與預想之廢氣處理量相比，處理量變少之情況。可認為該乾式除害裝置之壽命縮短之原因在於：於元件製造裝置或元件製造裝置之洗淨裝置內部，生成於除害處理時之溫度下，通常於常溫下為固體粒子的鹵化物系之副產物。進一步，該等固體粒子對用於乾式除害裝置之失效檢測的檢測器亦造成不良影響。

因此，本發明之目的在於提供一種即便生成於常溫下為固體粒子的鹵化物系之副產物，亦可確實地進行含有鹵化物之廢氣之除害處理的含有鹵化物粒子的氣體之除害方法。

(解決問題之手段)

為達成上述目的，本發明之含有鹵化物粒子的氣體之除害方法係含有鹵化物氣體與鹵化物粒子的除害對象氣體之除害方法，其特徵在於：使上述除害對象氣體與含有金屬氫氧

化物之第 1 除害劑接觸後，與可除去鹵化物之第 2 除害劑接觸。

進一步，本發明之含有鹵化物粒子的氣體之除害方法中，上述第 1 除害劑中之上述金屬氫氧化物較佳為鹼金屬之氫氧化物或鹼土類金屬之氫氧化物，且較理想為上述第 2 除害劑之尺寸小於上述第 1 除害劑之尺寸。又，本發明之含有鹵化物粒子的氣體之除害方法之特徵在於：上述鹵化物粒子於常溫下為固體；及上述鹵化物粒子含有第 13 族或第 15 族之原子。

(發明效果)

根據本發明之含有鹵化物粒子的除害對象氣體之除害方法，係藉由使除害對象氣體中之鹵化物氣體與第 1 除害劑反應而於第 1 除害劑的表面生成水，鹵化物粒子接觸該水，藉此鹵化物粒子產生溶解、分散、分解、反應等而由第 1 除害劑捕捉。因此，第 1 除害劑中可捕捉大部分之鹵化物粒子，並且可進行鹵化物氣體之除害處理，藉由第 2 除害劑，可對除害對象氣體中殘留之鹵化物氣體及鹵化物粒子進行除害處理。

【實施方式】

於本發明中，含有鹵化物粒子的除害對象氣體之除害處理係藉由使含有鹵化物氣體與鹵化物粒子的除害對象氣體於填充有第 1 除害劑與第 2 除害劑的除害塔(填充塔)中流通而

進行。本發明中之除害對象氣體係含有鹵化物氣體與鹵化物粒子之氣體，例如為利用鹵化物氣體對基板上之固形物或半導體製造裝置上所附著之固形物進行乾式蝕刻或乾洗後自裝置中排出之氣體。

上述鹵化物粒子係於除害處理時之溫度下、通常於常溫下為固體者，例如：氟化鋁、氟化鎵、氟化銦、氟化鉍、氟化砷、氟化銻、氟化鉍、氯化鋁、氯化鎵、氯化銦、氯化鉍、氯化砷、氯化銻、氯化鉍、溴化鋁、溴化鎵、溴化銦、溴化鉍、溴化砷、溴化銻、溴化鉍、碘化鋁、碘化鎵、碘化銦、碘化鉍、碘化砷、碘化銻、碘化鉍等中之任一種或該等之混合物；以及含有第 13 族元素 B、Al、Ga、In、Tl 之原子，第 15 族元素 N、P、As、Sb、Bi 之原子，蝕刻或清洗中使用之氣體所含之鹵素 F、Cl、Br、I 之原子的化合物。又，上述鹵化物氣體係於除害處理時之溫度下為氣體狀者，例如：氟、四氟化碳等各種氟化物系氣體；氯、氯化氫等各種氯化物系氣體；溴、溴化氫等各種溴化物系氣體；碘、碘化氫等各種碘化物系氣體。

上述第 1 除害劑係含有金屬氫氧化物之除害劑，尤其是只要含有氫氧化鋰、氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化銣、氫氧化銻、氫氧化鋁等鹼金屬之氫氧化物，或者氫氧化鈹、氫氧化鎂、氫氧化鈣、氫氧化鋇、氫氧化鋇、氫氧化鐳等鹼土類金屬之氫氧化物中的任一種以上即可，亦可使用與其他金屬氫

氧化物或金屬氧化物、金屬碳酸鹽、活性碳等混合所得者。又，第 1 除害劑之尺寸並無特別規定，若考慮一定程度之鹵化物粒子之通過，則粒徑為 2~10 mm 左右較為現實。

上述第 2 除害劑可使用自先前以來一直作為鹵化物之除害劑使用的各種除害劑，例如金屬氧化物、金屬氫氧化物、金屬碳酸鹽、浸滲有氧化銅等之浸滲活性碳等。該第 2 除害劑較佳為使用小於上述第 1 除害劑之尺寸者。例如，於如上所述第 1 除害劑使用粒徑為 2~10 mm 左右者之情況，第 2 除害劑較理想為使用第 1 除害劑之尺寸以下，粒徑為 0.5~8 mm 左右者。

第 1 除害劑與第 2 除害劑係以使第 1 除害劑位於除害處理時除害對象之流動方向上游側，第 2 除害劑位於下游側的方式而配置。第 1 除害劑及第 2 除害劑亦可於一個填充塔內，以第 1 除害劑位於上游側之方式層狀地填充，亦可於填充有第 1 除害劑之第 1 填充塔的下游側，串列配置填充有第 2 除害劑之第 2 填充塔。

第 1 除害劑及第 2 除害劑之使用量可根據除害對象氣體之種類或各除害劑之能力等條件而任意選擇。又，第 1 除害劑較理想為使用於該第 1 除害劑中含有金屬氫氧化物 5 重量%以上者，較佳為含有金屬氫氧化物 20 重量%以上者。若第 1 除害劑中之金屬氫氧化物之含量未滿 5 重量%，則相對於第 1 除害劑之使用量而言，捕捉鹵化物粒子之能力並不充分，

而必需大量第 1 除害劑，故欠佳。若金屬氫氧化物之含量為 5~20 重量%之範圍內，則雖第 1 除害劑之使用量變多，但可達成捕捉鹵化物粒子之目的。進一步，若金屬氫氧化物之含量為 20 重量%以上，尤其是 50 重量%以上，則即便減少第 1 除害劑之使用量，亦可充分地捕捉鹵化物粒子，因此可謀求填充塔之小型化、壓力損失之降低等。

另一方面，第 2 除害劑可以先前以來採用之通常之狀態使用，亦可使用使與第 1 除害劑為相同組成之除害劑的粒徑減小所得者。該第 2 除害劑與第 1 除害劑之使用比例可根據除害對象氣體中之鹵化物粒子之種類或處理氣體中的含量、各除害劑之能力或價格等條件而任意選擇，但通常較佳設定為 1：1 之比例。

如上所述，藉由於上游側配置含有金屬氫氧化物之第 1 除害劑，且於該第 1 除害劑之下游側配置可除去鹵化物氣體之第 2 除害劑，可由第 1 除害劑將除害對象氣體中所存在之鹵化物粒子捕捉，因此第 2 除害劑可於除害對象氣體幾乎不含有鹵化物粒子之狀態下，以與先前相同之方式進行除害對象氣體中的鹵化物氣體之除害處理。

即，利用第 1 除害劑，除害對象氣體中所存在之鹵化物氣體與金屬氫氧化物接觸，藉此於除害劑表面生成水，鹵化物粒子接觸該水，藉此鹵化物粒子產生溶解、分散、分解、反應等而由第 1 除害劑捕捉，因此可自向第 2 除害劑流動之除

害對象氣體中去除鹵化物粒子。又，藉由第 1 除害劑使用粒徑相對較大者，則即便鹵化物粒子附著於除害劑表面，亦幾乎不存在成為氣流之阻力的情況，可抑制壓力損失增加。進一步，藉由第 2 除害劑使用粒徑相對較小者，可高效率地對鹵化物氣體進行除害處理，並且即便假設鹵化物粒子殘留，亦可利用第 2 除害劑進行物理捕捉而將其去除，若第 2 除害劑為含有金屬氫氧化物者，則可與上述同樣地使鹵化物粒子產生溶解、分散、分解、反應而將其去除。

藉此，不僅無需用於將除害對象氣體中所含之鹵化物粒子預先去除的洗氣器(scrubber)或過濾器，而且亦可將過濾器難以去除之極細微之鹵化物粒子去除。

[實施例 1]

使用容積 500 mm 之填充塔，如表 1 所示般使用各種除害劑，使自各種製程中排出之各種氣體流通，對該等之除害能力進行比較。除害劑之失效係使用市售之鹵化物用檢測劑而確認。除害能力之評價係將對不含鹵化物粒子之氣體進行除害處理時之處理量作為基準處理量而加以比較，將相對於基準處理量為 90%以上者於表中記載為同心圓(◎)，80%以上、未滿 90%者於表中記載為圓(○)，50%以上、未滿 80%者於表中記載為空心三角(△)，未滿 50%者於表中記載叉形符號(×)。再者，實心三角(▲)者係失效前壓力上升而無法繼續除害處理者。

[表 1]

氣體	製程	除害塔入口		除害劑主成分		除害劑尺寸		填充高度比	評價
		濃度	空塔速度	第一	第二	第一	第二		
Cl ₂	裝置洗淨裝置	1%	1 cm/sec	鹼石灰	氧化銅浸透活性炭	3~6mm	0.7~3mm	5:5	◎
CF ₄	乾式蝕刻	1%	1 cm/sec	鹼石灰	氧化銅浸透活性炭	3~6mm	0.7~3mm	5:5	◎
SiCl ₄	乾式蝕刻	1%	1 cm/sec	鹼石灰	氧化銅浸透活性炭	3~6mm	0.7~3mm	5:5	◎
Cl ₂	乾洗	1%	1 cm/sec	鹼石灰	氧化銅浸透活性炭	3~6mm	0.7~3mm	5:5	◎
Cl ₂	裝置洗淨裝置	1%	1 cm/sec	鹼石灰	氧化銅浸透活性炭	3~6mm	0.7~3mm	1:9	◎
Cl ₂	裝置洗淨裝置	1%	1 cm/sec	鹼石灰	氧化銅浸透活性炭	3~6mm	0.7~3mm	9:1	◎
Cl ₂	裝置洗淨裝置	1%	1 cm/sec	鹼石灰	氧化銅浸透活性炭	3~6mm	3~6mm	5:5	○
SiCl ₄	乾式蝕刻	1%	1 cm/sec	鹼石灰	氮氧化鋁	3~6mm	φ1.5×3mm	5:5	○
SiCl ₄	乾式蝕刻	1%	1 cm/sec	鹼石灰	氧化鐵	3~6mm	φ1.5×3mm	5:5	◎
SiCl ₄	乾式蝕刻	1%	1 cm/sec	鹼石灰	鹼石灰	3~6mm	0.7~3mm	5:5	○
Cl ₂	乾洗	1%	1 cm/sec	氮氧化鈣	氧化銅浸透活性炭	φ3×3mm	0.7~3mm	5:5	◎
Cl ₂	乾洗	1%	1 cm/sec	氮氧化鈣	氮氧化鋁	φ3×3mm	φ1.5×3mm	5:5	○
Cl ₂	乾洗	1%	1 cm/sec	氮氧化鈣	氧化鐵	φ3×3mm	φ1.5×3mm	5:5	◎
Cl ₂	乾洗	1%	1 cm/sec	氮氧化鈣	鹼石灰	φ3×3mm	0.7~3mm	5:5	◎
Cl ₂	裝置洗淨裝置	1%	1 cm/sec	氮氧化鋁	氧化銅浸透活性炭	φ3×3mm	0.7~3mm	5:5	◎
Cl ₂	裝置洗淨裝置	1%	1 cm/sec	氮氧化鋁	氮氧化鋁	φ3×3mm	φ1.5×3mm	5:5	○
Cl ₂	裝置洗淨裝置	1%	1 cm/sec	氮氧化鋁	氧化鐵	φ3×3mm	φ1.5×3mm	5:5	◎
Cl ₂	裝置洗淨裝置	1%	1 cm/sec	氮氧化鋁	鹼石灰	φ3×3mm	0.7~3mm	5:5	◎
Cl ₂	乾式蝕刻	1%	1 cm/sec	氮氧化銅	氧化鐵	φ3mm	φ1.5×3mm	5:5	○
Cl ₂	乾式蝕刻	1%	1 cm/sec	氮氧化錳	氧化銅	3~6mm	φ3×3mm	5:5	○
SiCl ₄	乾洗	1%	1 cm/sec	氮氧化鋅	氧化銅浸透活性炭	φ3mm	0.7~3mm	5:5	○
SiCl ₄	乾洗	1%	1 cm/sec	鹼性碳酸銅	氧化鋅	φ3mm	φ1.5mm	5:5	○
Cl ₂	裝置洗淨裝置	1%	1 cm/sec	鹼石灰	無	3~6mm			×
Cl ₂	裝置洗淨裝置	1%	1 cm/sec	鹼石灰	無	0.7~3mm			×
Cl ₂	裝置洗淨裝置	1%	1 cm/sec	氮氧化鈣	無	φ3×3mm			×
Cl ₂	裝置洗淨裝置	1%	1 cm/sec	氮氧化鋁	無	φ3×3mm			×
Cl ₂	裝置洗淨裝置	1%	1 cm/sec	氮氧化鋁	無	φ1.5×3mm			×
Cl ₂	裝置洗淨裝置	1%	1 cm/sec	氧化銅浸透活性炭	氧化銅浸透活性炭	3~6mm	0.7~3mm	5:5	△
Cl ₂	裝置洗淨裝置	1%	1 cm/sec	氧化鐵	氧化銅浸透活性炭	φ3×3mm	0.7~3mm	5:5	△
Cl ₂	裝置洗淨裝置	1%	1 cm/sec	氧化銅浸透活性炭		0.7~3mm			▲
Cl ₂	裝置洗淨裝置	1%	1 cm/sec	氧化銅浸透活性炭		3~6mm			×
Cl ₂	裝置洗淨裝置	1%	1 cm/sec	氧化鐵		3~6mm			×

七、申請專利範圍：

1.一種含有鹵化物粒子的氣體之除害方法，係含有鹵化物氣體與鹵化物粒子的除害對象氣體之除害方法，其係使上述除害對象氣體與含有金屬氫氧化物之第 1 除害劑接觸後，與可除去鹵化物之第 2 除害劑接觸。

2.如申請專利範圍第 1 項之含有鹵化物粒子的氣體之除害方法，其中，上述第 1 除害劑中之上述金屬氫氧化物為鹼金屬之氫氧化物或鹼土類金屬之氫氧化物。

3.如申請專利範圍第 1 項之含有鹵化物粒子的氣體之除害方法，其中，上述第 2 除害劑之尺寸小於上述第 1 除害劑之尺寸。

4.如申請專利範圍第 2 項之含有鹵化物粒子的氣體之除害方法，其中，上述第 2 除害劑之尺寸小於上述第 1 除害劑之尺寸。

5.如申請專利範圍第 1 項之含有鹵化物粒子的氣體之除害方法，其中，上述鹵化物粒子於常溫下為固體。

6.如申請專利範圍第 2 項之含有鹵化物粒子的氣體之除害方法，其中，上述鹵化物粒子於常溫下為固體。

7.如申請專利範圍第 3 項之含有鹵化物粒子的氣體之除害方法，其中，上述鹵化物粒子於常溫下為固體。

8.如申請專利範圍第 4 項之含有鹵化物粒子的氣體之除害方法，其中，上述鹵化物粒子於常溫下為固體。

9.如申請專利範圍第 1 至 8 項中任一項之含有鹵化物粒子的氣體之除害方法，其中，上述鹵化物粒子含有第 13 族或第 15 族之原子。