

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4212106号
(P4212106)

(45) 発行日 平成21年1月21日(2009.1.21)

(24) 登録日 平成20年11月7日(2008.11.7)

(51) Int.Cl.

F I

B O 1 D 53/68 (2006.01)

B O 1 D 53/34 1 3 4 C

B O 1 D 53/70 (2006.01)

B O 1 D 53/34 1 3 4 E

B O 1 J 20/20 (2006.01)

B O 1 J 20/20 B

請求項の数 18 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2005-120668 (P2005-120668)
 (22) 出願日 平成17年4月19日(2005.4.19)
 (65) 公開番号 特開2006-297245 (P2006-297245A)
 (43) 公開日 平成18年11月2日(2006.11.2)
 審査請求日 平成19年11月29日(2007.11.29)

(73) 特許権者 000004400
 オルガノ株式会社
 東京都江東区新砂1丁目2番8号
 (73) 特許権者 505374783
 独立行政法人 日本原子力研究開発機構
 茨城県那珂郡東海村村松4番地49
 (74) 代理人 100075258
 弁理士 吉田 研二
 (74) 代理人 100096976
 弁理士 石田 純
 (72) 発明者 田嶋 義宣
 東京都江東区新砂1丁目2番8号 オルガ
 ノ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガス分離装置及びガス分離方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも1成分の特定ガスを含有する被処理ガスから特定ガスを分離するガス分離装置であって、

充填材が充填されたカラムを利用して、前記特定ガスを他のガスから分離する分離手段と、

前記カラム内部を減圧状態にする吸引手段と、

を有し、

前記分離手段において、前記被処理ガスを移送するためのガスを使用せずに前記特定ガスを分離し、

前記カラム内部の圧力が1000Pa以下であることを特徴とするガス分離装置。

【請求項 2】

請求項1に記載のガス分離装置であって、

前記被処理ガス中の前記特定ガスの濃度を濃縮する濃縮手段をさらに有することを特徴とするガス分離装置。

【請求項 3】

請求項1または2に記載のガス分離装置であって、

前記分離手段から排出される未分離の被処理ガスを、前記分離手段あるいは前記濃縮手段に返送する返送手段をさらに有することを特徴とするガス分離装置。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のガス分離装置であって、
前記分離されたガス中の前記特定ガスの濃度を濃縮する第 2 濃縮手段をさらに有すること
を特徴とするガス分離装置。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のガス分離装置であって、
前記特定ガスは P F C ガスであることを特徴とするガス分離装置。

【請求項 6】

請求項 5 に記載のガス分離装置であって、
前記 P F C ガスは、C, N, S のうち少なくとも 1 つの元素を構成元素とするフッ素化
化合物のいずれか 1 つを含むことを特徴とすることを特徴とするガス分離装置。

10

【請求項 7】

請求項 6 に記載のガス分離装置であって、
前記 P F C ガスは、 CF_4 , C_2F_6 , C_3F_8 , CHF_3 , SF_6 , NF_3 または COF_2 の
いずれか 1 つを含むことを特徴とするガス分離装置。

【請求項 8】

請求項 5 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のガス分離装置であって、
前記被処理ガスは、窒素を含むことを特徴とするガス分離装置。

【請求項 9】

請求項 8 に記載のガス分離装置であって、
前記 P F C ガスは SF_6 であり、前記充填材はモレキュラシーブ 13X であることを特
徴とするガス分離装置。

20

【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載のガス分離装置であって、
前記分離手段において複数のカラムを使用して、これら複数のカラムを順次利用するこ
とを特徴とするガス分離装置。

【請求項 11】

請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載のガス分離装置であって、
前記分離手段を複数有し、前記複数の分離手段が直列に接続されていることを特徴とす
るガス分離装置。

【請求項 12】

請求項 11 に記載のガス分離装置であって、
充填剤が異なる複数の分離手段が直列に接続されていることを特徴とするガス分離装置
。

30

【請求項 13】

少なくとも 1 成分の特定ガスを含有する被処理ガスから特定ガスを分離するガス分離方
法であって、

充填材が充填されたカラムの内部を減圧状態にしながら前記被処理ガスを前記カラムに
流通させて、前記特定ガスを他のガスから分離する分離工程を含み、

前記分離工程において、前記被処理ガスを移送するためのガスを使用せず、

前記カラム内部の圧力が 1000 Pa 以下であることを特徴とするガス分離方法。

40

【請求項 14】

請求項 13 に記載のガス分離方法であって、

前記分離工程の前に前記被処理ガス中の特定ガスの濃度を濃縮する濃縮工程をさらに含
むことを特徴とするガス分離方法。

【請求項 15】

請求項 13 または 14 に記載のガス分離方法であって、

前記分離工程から排出される未分離の被処理ガスを、前記分離工程あるいは前記濃縮工
程に返送する返送工程をさらに含むことを特徴とするガス分離方法。

【請求項 16】

請求項 13 ~ 15 のいずれか 1 項に記載のガス分離方法であって、

50

前記分離工程の後に前記分離されたガス中の前記特定ガスの濃度を濃縮する第2濃縮工程をさらに含むことを特徴とするガス分離方法。

【請求項17】

請求項13～16のいずれか1項に記載のガス分離方法であって、

前記分離工程において、直列に接続された複数のカラムを用いることを特徴とするガス分離方法。

【請求項18】

請求項17に記載のガス分離方法であって、

前記分離工程において、直列に接続された、充填剤が異なる複数のカラムを用いることを特徴とするガス分離方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、少なくとも1成分の特定ガスを含有する被処理ガスから特定ガスを分離するガス分離装置及びガス分離方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来より、半導体製造工程、液晶製造工程等では、その工程に応じて、各種のガスが利用されている。例えば、ドライエッチング工程や薄膜形成工程などにおいて、 CF_4 、 NF_3 、 C_2F_6 、 C_3F_8 、 SF_6 、 CHF_3 、 COF_2 などのフッ素を含む化合物であるPFC(perfluoro compound)ガスが反応性ガスとして使用され、これらを含む排ガスが生じる。

【0003】

これらPFCガスなどの排ガスは温暖化係数が高く、そのまま系外に排出することは好ましくないため、各種の処理方法で処理される。このような処理方法としては、燃焼式、触媒式、吸着式、プラズマ分解式などの除害処理によりPFCガスを分解、除害する方法がある。しかし、近年、環境保護や省エネルギーの観点より、製造工程から排出されるPFCガスを回収再利用することが求められている。

【0004】

また、一般に、PFCガスは製造工程からの排出時には、排出ラインや真空ポンプ等の保護のために多量の窒素等で希釈されて排出され、その濃度は条件に依存するが数%程度と低くなっている。そのため、この除害処理の場合、除害処理に不要な窒素等を除去して処理効率を上げるために、排ガスから窒素等を除去するPFC濃縮が有効である。

【0005】

PFCガスを濃縮、回収する方法としては、各種充填材を使用したクロマトカラムを利用するクロマト分離により排ガスからPFCガスを分離して再利用する方法がある。例えば、特許文献1では、複数成分の特定ガスを含有する被処理ガスから特定ガスを分離するガス分離装置であって、活性炭が充填されたカラムを利用して被処理ガスをクロマト分離する分離手段を有するガス分離装置が提案されている。

【0006】

また、PFCガスを濃縮、回収する他の方法としては、膜によってPFCガスと窒素等とを分離する膜処理方法、PFCガスと窒素等との沸点の相違を利用して分離する深冷分離方法等が挙げられる。

【0007】

例えば、非特許文献1には、ポリスルホン製高分子膜を3段使用した膜処理装置により0.05%の CF_4 を含有する窒素ガスから CF_4 を分離して回収することが記載されている。

【0008】

【特許文献1】特開2002-273144号公報

【非特許文献1】上村 隆、「PFC回収・再利用技術開発 (2) 実用化技術開発」、

10

20

30

40

50

P 7 , 9、[online]、2002年3月、株式会社半導体先端テクノロジーズ P F C 最終報告会、[平成17年4月14日検索]、インターネット<URL : <http://www.selete.co.jp/SeleteHPJ1/Data/200204/0204c05.pdf>>

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかしながら、特許文献1のようなクロマト分離の場合には、排ガス中の複数成分の P F C を分離することはできるが、クロマト分離のキャリアガスとして窒素等を使用するので、分離後のガスはキャリアガスの中に P F C を含有する形態となっている。そのため、P F C ガスを回収して再利用を行うためには、分離後のガスから不純物となる窒素等を除去する P F C 濃縮がさらに必要である。

10

【0010】

また、膜処理方法では窒素と P F C とをある程度分離出来るが、その分離後の P F C の濃度は多段の膜処理でも90%程度しかなく、例えば、非特許文献1の方法では、0.05%の C F ₄ を含有する窒素ガスから回収した C F ₄ の濃度は91% (回収率97%) となっている。このため、膜処理方法により分離した P F C ガスは、除害処理の前の P F C 濃縮には適用できるが、P F C の濃度が新品の P F C ガス濃度 (99.99%) よりはるかに低いため、半導体製造工程等でそのまま再利用することは難しい。

【0011】

また、深冷分離方法は装置が大掛かりなものとなり、設備費及びランニングコストが非常に高くなる。

20

【0012】

このように、実際に工業的に行うことが可能な P F C ガスの回収再利用技術は未だないのが実情である。

【0013】

本発明は、少なくとも1成分の特定ガスを含有する被処理ガスから特定ガスを安価で高純度に分離することができるガス分離装置及びガス分離方法である。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明は、少なくとも1成分の特定ガスを含有する被処理ガスから特定ガスを分離するガス分離装置であって、充填材が充填されたカラムを利用して、前記特定ガスを他のガスから分離する分離手段と、前記カラム内部を減圧状態にする吸引手段と、を有し、前記分離手段において、前記被処理ガスを移送するためのガスを使用せずに前記特定ガスを分離し、前記カラム内部の圧力 (ゲージ圧) が1000 Pa 以下である。

30

【0016】

また、前記ガス分離装置において、前記被処理ガス中の前記特定ガスの濃度を濃縮する濃縮手段をさらに有することが好ましい。

【0017】

また、前記ガス分離装置において、前記分離手段から排出される未分離の被処理ガスを、前記分離手段あるいは前記濃縮手段に返送する返送手段をさらに有することが好ましい。

40

【0018】

また、前記ガス分離装置において、前記分離されたガス中の前記特定ガスの濃度を濃縮する第2濃縮手段をさらに有することが好ましい。

【0019】

また、前記ガス分離装置において、前記特定ガスは P F C ガスであることが好ましい。

【0020】

また、前記ガス分離装置において、前記 P F C ガスは、C, N, S のうち少なくとも1つの元素を構成元素とするフッ素化合物のいずれか1つを含むことを特徴とすることが好ましい。

50

【 0 0 2 1 】

また、前記ガス分離装置において、前記 P F C ガスは、 $C F_4$ 、 $C_2 F_6$ 、 $C_3 F_8$ 、 $C H F_3$ 、 $S F_6$ 、 $N F_3$ または $C O F_2$ のいずれか 1 つを含むことが好ましい。

【 0 0 2 2 】

また、前記ガス分離装置において、前記被処理ガスは、窒素を含むことが好ましい。

【 0 0 2 3 】

また、前記ガス分離装置において、前記 P F C ガスは $S F_6$ であり、前記充填材はモレキュラシーブ 1 3 X であることが好ましい。

【 0 0 2 4 】

また、前記ガス分離装置において、前記分離工程において複数のカラムを使用して、これら複数のカラムを順次利用することが好ましい。また、前記ガス分離装置において、前記分離手段を複数有し、前記複数の分離手段が直列に接続されていることが好ましい。また、前記ガス分離装置において、充填剤が異なる複数の分離手段が直列に接続されていることが好ましい。

10

【 0 0 2 5 】

また、本発明は、少なくとも 1 成分の特定ガスを含有する被処理ガスから特定ガスを分離するガス分離方法であって、充填材が充填されたカラムの内部を減圧状態にしながら前記被処理ガスを前記カラムに流通させて、前記特定ガスを他のガスから分離する分離工程を含み、前記分離工程において、前記被処理ガスを移送するためのガスを使用せず、前記カラム内部の圧力が 1 0 0 0 P a 以下である。

20

【 0 0 2 6 】

また、前記ガス分離方法において、前記分離工程の前に前記被処理ガス中の特定ガスの濃度を濃縮する濃縮工程をさらに含むことが好ましい。

【 0 0 2 7 】

また、前記ガス分離方法において、前記分離工程から排出される未分離の被処理ガスを、前記分離工程あるいは前記濃縮工程に返送する返送工程をさらに含むことが好ましい。

【 0 0 2 8 】

また、前記ガス分離方法において、前記分離工程の後に前記分離されたガス中の前記特定ガスの濃度を濃縮する第 2 濃縮工程をさらに含むことが好ましい。また、前記ガス分離方法の前記分離工程において、直列に接続された複数のカラムを用いることが好ましい。また、前記ガス分離方法の前記分離工程において、直列に接続された、充填剤が異なる複数のカラムを用いることが好ましい。

30

【 発明の効果 】

【 0 0 2 9 】

本発明では、少なくとも 1 成分の特定ガスを含有する被処理ガスから特定ガスを分離するガス分離装置及びガス分離方法において、充填材が充填されたカラムの内部を減圧状態にしながら、被処理ガスを移送するためのガスを使用せずに被処理ガスをカラムに流通させることにより、特定ガスを安価で高純度で分離することができる。

【 発明を実施するための最良の形態 】

40

【 0 0 3 0 】

本発明の実施の形態について以下説明する。

【 0 0 3 1 】

本発明の実施形態に係るガス分離装置の一例の概略を図 1 に示し、その構成について説明する。ガス分離装置 1 は、真空ポンプ 1 0 と、スクラバ装置 1 2 と、脱水装置 1 4 と、濃縮手段である濃縮装置 1 6 と、分離手段である分離装置 1 8 と、吸引手段であるカラム用真空ポンプ 2 0 と、パルプ 2 2、2 4、2 6 とを備える。

【 0 0 3 2 】

図 1 のガス分離装置 1 において、半導体製造工程、液晶製造工程等のドライエッチングや C V D (化学気相成長法) 等の薄膜形成などの製造工程 3 0 等に、真空ポンプ 1 0 の吸

50

い込み側が接続されており、真空ポンプ 10 の吐き出し側は、スクラバ装置 12 の入口に接続されている。スクラバ装置 12 の出口は、脱水装置 14 の入口に接続され、脱水装置 14 の出口は濃縮装置 16 の入口に接続されている。濃縮装置 16 の出口は分離装置 18 の入口に接続され、分離装置 18 の出口は、カラム用真空ポンプ 20 の吸い込み側に接続され、このカラム用真空ポンプ 20 の吐き出し側はバルブ 22, 24, 26 を介して、濃縮装置 16 へのガス導入配管と、製造工程 30 における PFC 供給配管と、窒素排気系とにそれぞれ接続されている。

【0033】

本実施形態に係るガス分離方法及びガス分離装置 1 の動作について説明する。図 1 のガス分離装置 1 において、半導体製造工程、液晶製造工程等のドライエッチングや薄膜形成などの製造工程 30 には、PFC ガス供給装置 28 から PFC ガスが供給される。そこで、PFC ガスを含んだ排ガスが生じ、PFC ガスを含む排ガスは、真空ポンプ 10 によって製造工程 30 から排気される。

10

【0034】

ここで、製造工程 30 においては、PFC ガスが分解してフッ酸 (HF) が発生するため、排ガス中にはフッ酸も含まれている。このため、排ガスをそのまま排ガス経路及び真空ポンプ 10 に導入すると、排ガス経路を腐食するおそれ及び真空ポンプ 10 を損傷するおそれがある。そこで、真空ポンプ 10 に至る排ガス経路において、窒素ガス等を希釈ガスとして供給し、排ガスが希釈される。

【0035】

20

真空ポンプ 10 の吐き出し側から排出される、窒素で希釈された排ガスは、スクラバ装置 12 に供給され、水のシャワーによって、排ガス中のフッ酸 (HF) 等が除去される。

【0036】

スクラバ装置 12 からの排ガスは、脱水装置 14 に導入され、ここで水分が除去される。これは、排ガスがスクラバ装置 12 において、水分を多く含み、後処理工程のためには、水分を除去しておくことが好ましいからである。なお、ガスの流れ方向に対するスクラバ装置 12 の上流側あるいは脱水装置 14 の下流側に微粒子除去フィルタ (図示せず) を設けてもよい。これにより、排ガス中の半導体、無機及び有機の絶縁材料、金属等の微粒子を除去することができる。

【0037】

30

このようにして、得られた PFC ガスと窒素とを含む排ガスは、濃縮装置 16 に供給される。この濃縮装置 16 は、排ガスを分離装置 18 に導入する前に窒素をある程度除去するためのものである。これによって、排ガス中から窒素がある程度除去され、PFC ガスが濃縮される。

【0038】

このようにして、PFC ガスを濃縮した後、この被処理ガスは分離装置 18 に供給される。分離装置 18 は、内部に所望の充填材を充填したカラムを有し、このカラムの入口からカラム中に被処理ガスが流通される。また、分離装置 18 のカラムの出口には、カラム用真空ポンプ 20 の吸い込み側が接続されており、このカラム用真空ポンプ 20 によりカラム内部は減圧状態になる。これにより、被処理ガスはカラム内部の充填材に接触しながら流通され、被処理ガスに含まれるガス成分毎のリテンションタイム (保持時間) が異なるため、PFC ガスと窒素ガスとに分離される。

40

【0039】

一般に窒素は充填材への吸着力が弱いため、PFC ガスより早くカラムから流出する。窒素が流出した後、PFC ガスを排出させることで、窒素と PFC ガスとを分離する。ここで、窒素と PFC との画分の間に両者が混合された窒素 + PFC の画分が生じる場合があるが、この画分は濃縮装置 16 への流入側に返送すればよい。例えば、カラムをカラム用真空ポンプ 20 で引きながら、被処理ガスをカラムに所定量流入させ、窒素が含まれている画分と、PFC が含まれている画分を別々に採取し、両者が混合された窒素 + PFC の画分は濃縮装置 16 への流入側に返送する。

50

【 0 0 4 0 】

すなわち、分離装置 18 のカラムで分離された P F C が含まれている画分はバルブ 2 4 を介してリサイクルされ、製造工程 3 0 において再利用される。分離装置 18 のカラムで分離された窒素が含まれている画分は、バルブ 2 6 を介して窒素排気系において排気あるいは製造工程 3 0 からの排ガスの希釈等の用途として再利用される。分離装置 18 のカラムで完全に P F C ガスと窒素ガスとに分離されなかった窒素 + P F C の画分は濃縮装置 16 の流入側に返送され、再び濃縮処理及び分離装置 18 による分離処理がなされる。なお、窒素 + P F C の画分はその P F C の濃度によっては分離装置 18 の流入側に返送してもよい。

【 0 0 4 1 】

図 1 において、例えば、S F ₆ 及び窒素を含む被処理ガスを、カラム用真空ポンプ 2 0 でカラムを減圧状態にしながら分離装置 18 に間欠的に供給する。一方、分離装置 18 からは窒素、窒素 + S F ₆、S F ₆ の順序でガスが出てくるため、出口側のバルブ 2 2 , 2 4 , 2 6 を順次切り替えてこれらガスを分離して排出する。すなわち、分離装置 18 から窒素が排出されるときには、バルブ 2 6 を開け、バルブ 2 2 及び 2 4 を閉じておき、窒素を排気する。また、分離装置 18 から窒素 + S F ₆ が排出されるときには、バルブ 2 2 を開け、バルブ 2 4 及び 2 6 を閉じておき、窒素 + S F ₆ は再分離に回す。さらに、分離装置 18 から S F ₆ が排出されるときには、バルブ 2 4 を開け、バルブ 2 2 及び 2 6 を閉じておき、S F ₆ を製造工程 3 0 において再利用する。

【 0 0 4 2 】

なお本実施形態では、分離装置 18 においては、カラムを減圧状態にし、キャリアガス、すなわち被処理ガスを移送するためのガスを使用しない。通常のカラムクロマト分離では、被処理ガスの移動相として窒素等のキャリアガスを用いる。したがって、被処理ガス中に含まれる複数成分を各成分に分離しても、分離された各成分は多量のキャリアガスの中に含有される形態となっており、分離された各成分を単離するためには、さらに膜分離や深冷分離等の濃縮操作が必要となる。しかし、本実施形態のように被処理ガスを移送するためのガスを使用せずに分離を行うことにより、さらなる濃縮操作は必要なく、容易に被処理ガス中の特定ガスを単離することができる。すなわち、通常のカラムクロマト分離ではキャリアガスを使用するため、分離対象のガスはカラム入口における濃度よりカラム出口における濃度は低くなっているが、本実施形態にかかるガス分離装置及びガス分離方法では、分離対象のガスはカラム入口における濃度よりカラム出口における濃度は高くなっている。

【 0 0 4 3 】

本実施形態に係るガス分離装置及びガス分離方法により処理される被処理ガスとしては、あらゆる混合ガスを対象とすることが可能であるが、例えば、半導体製造工程、液晶製造工程等のドライエッチングや薄膜形成などの製造工程、太陽電池の製造工程等で排出される排ガスを対象とする。中でも、半導体製造工程等から排出される P F C ガスを含むガス、特に半導体製造工程等から排出される P F C ガス及び窒素を含むガスを処理対象とすることが好ましい。

【 0 0 4 4 】

被処理ガスに含まれる分離対象（濃縮対象）となる特定ガスとしては、P F C ガス、窒素ガス、酸素ガス、水素ガス、ヘリウムガス、アルゴンガス等が挙げられるが、P F C ガスであることが好ましい。P F C ガスは、C , N , S のうち少なくとも 1 つの元素を構成元素とするフッ素化合物のいずれか 1 つを含み、具体的には、C F ₄ , C ₂ F ₆ , C ₃ F ₈ , C H F ₃ , S F ₆ , N F ₃ または C O F ₂ のいずれか 1 つを含む。被処理ガスに含まれる特定ガスは、1 種類でも複数種類でもよい。複数種類の特定ガスの分離を行う場合には、充填材やカラムの流通条件等を適宜選択して各特定ガスのリテンションタイムが離れるようにしてやれば、それらを容易に分離することができる。

【 0 0 4 5 】

スクラバ装置 1 2 は、水のシャワーによって、排ガス中のフッ酸（H F）等を水に溶解

10

20

30

40

50

除去するものであり、公知の装置を用いることができる。

【0046】

脱水装置14としては、どのような形式のものを採用してもよいが、排ガスの温度を低下して水分を除去する形式のものなどが好ましい。

【0047】

濃縮装置16は、排ガスを分離装置18に導入する前に窒素をある程度除去するためのものであり、ガス透過膜を利用した膜分離装置が好ましい。なお、濃縮装置16としては、深冷分離装置を利用することもできる。すなわち、PFCガスと窒素とはその沸点が大きく離れている。そこで、この相違を利用して窒素を容易に分離でき、PFCガスを濃縮することができる。

10

【0048】

濃縮装置16においては通常、特定ガスの濃度をガス全量に対して80vol%~90vol%程度に濃縮する。

【0049】

分離装置18におけるカラムの充填材としては、シリカゲル、活性炭、3A, 4A, 5A, 13X等のモレキュラシーブ、ゼオライト等を用いることができ、被処理ガスに含まれるガスの種類等に応じて充填材を選択すればよい。例えば、被処理ガスがCF₄とC₂F₆との混合ガスの場合は充填剤としてモレキュラシーブ13Xを、被処理ガスがNF₃とSF₆との混合ガスの場合は充填剤としてモレキュラシーブ13Xを、被処理ガスがCF₄とCHF₃との混合ガスの場合は充填剤として活性炭を、被処理ガスがCF₄とNF₃との混合ガスの場合は充填剤として活性炭を、それぞれ用いることにより効果的に分離を行うことができる。

20

【0050】

分離装置18のカラムにおける圧力(カラム出口におけるゲージ圧)は大気圧未満であればよいが、具体的には、1000Pa以下、好ましくは100Pa以下、より好ましくは10Pa以下の真空状態とする。カラムにおける減圧度が1000Paを超えると、分離が不十分となる場合がある。また、カラム用真空ポンプ20は、常時作動させておくことが好ましい。

【0051】

分離装置18のカラムにおいて間欠的に供給される被処理ガスの供給流量は、被処理ガスに含まれるガスの種類、カラムの大きさ、カラム温度等の分離条件に応じて決めればよく特に制限はないが、例えば、0.1L/回~50L/回の範囲である。

30

【0052】

分離装置18のカラムにおける被処理ガスの流速は、被処理ガスの種類、カラムの大きさ、カラム温度等の分離条件に応じて決めればよく特に制限はないが、例えば、カラムの長さが1mの場合、0.1SLM(Standard liter per minute)~50SLMの範囲であり、1SLM~10SLMの範囲であることが好ましい。

【0053】

分離装置18のカラム内部の温度は、被処理ガスに含まれるガスの種類、カラムの大きさ等の分離条件に応じて決めればよく特に制限はないが、20~200の範囲であることが好ましく、35~150の範囲であることがより好ましい。カラム内部の温度が20未満であると、分離が不十分となる場合がある。200を超えると、充填材の分解等の可能性がある。

40

【0054】

また、濃縮装置16と分離装置18の間には被処理ガスを貯留しておくバッファタンクを設置してもよい。バッファタンクは常圧でもよいし、貯留量を増やすために加圧式としてもよい。

【0055】

分離装置18の出口における各成分のガスの採取や、図1におけるバルブ切換は、出口ガスの分析結果に基づき行うことが好ましい。例えば、四重極質量分析計(QMS)、示

50

差熱式検出器 (T C D) やフーリエ変換 - 赤外線分析計 (F T - I R) 等を用いて、成分を検出し、その結果により制御するとよい。本実施形態では四重極質量分析計 (Q M S) を用いることが好ましい。また、Q M S 等の分析結果に基づいてバルブの切り替え条件等をあらかじめ決定しておけば、通常運転時のバルブの切り替え等は時間による制御でかまわない。

【 0 0 5 6 】

このような処理により、ガスはその成分毎に分離されるため、例えば、P F C ガスの画分、窒素の画分においては、他の物質はほとんど含まれない純粋なものが得られる。

【 0 0 5 7 】

また、分離装置 1 8 として、複数のカラムを用意しておき、被処理ガスを各カラムに順次供給し、各画分を各カラムから順次採取することも好ましい。

10

【 0 0 5 8 】

図 2 に、2 つの分離装置 1 8 a、1 8 b を用意しこれらに順次被処理ガスを供給することで、画分を得るための構成例を示す。例えば、S F₆ 及び窒素を含む被処理ガスを、カラム用真空ポンプ 2 0 a 及び 2 0 b でそれぞれカラムを減圧状態にしながら、入口側のバルブ 3 2 a、3 2 b を順次切り替えて順次分離装置 1 8 a 及び 1 8 b に流入する。一方、各分離装置 1 8 a、1 8 b からは窒素、窒素 + S F₆、S F₆ の順序でガスがでてくるため、出口側のバルブ 2 2 a、2 4 a、2 6 a 及び 2 2 b、2 4 b、2 6 b を順次切り替えてこれらガスを分離して排出する。すなわち、分離装置 1 8 a から窒素が排出されるときには、バルブ 2 6 a を開け、バルブ 2 2 a 及び 2 4 a を閉じておき、窒素を排気する。また、分離装置 1 8 a から窒素 + S F₆ が排出されるときには、バルブ 2 2 a を開け、バルブ 2 4 a 及び 2 6 a を閉じておき、窒素 + S F₆ は再分離に回す。さらに、分離装置 1 8 a から S F₆ が排出されるときには、バルブ 2 4 a を開け、バルブ 2 2 a 及び 2 6 a を閉じておき、S F₆ を製造工程 3 0 において再利用する。一方、分離装置 1 8 b から窒素が排出されるときには、バルブ 2 6 b を開け、バルブ 2 2 b 及び 2 4 b を閉じておき、窒素を排気する。また、分離装置 1 8 b から窒素 + S F₆ が排出されるときには、バルブ 2 2 b を開け、バルブ 2 4 b 及び 2 6 b を閉じておき、窒素 + S F₆ は再分離に回す。さらに、分離装置 1 8 b から S F₆ が排出されるときには、バルブ 2 4 b を開け、バルブ 2 2 b 及び 2 6 b を閉じておき、S F₆ を製造工程 3 0 において再利用する。

20

【 0 0 5 9 】

このようにして、複数の分離装置 1 8 を組み合わせることにより分離の処理効率を向上させることができる。図 2 では 2 つの分離装置 1 8 及び 2 つのカラム用真空ポンプ 2 0 を使用したが、それぞれ 3 つ以上を組み合わせてもよく、また、2 つの分離装置 1 8 及び 1 つのカラム用真空ポンプ 2 0 を使用してもよい。使用する分離装置 1 8 及びカラム用真空ポンプ 2 0 の数は、分離する成分の数、被処理ガスの処理量等に応じて最適なものを選択すればよい。

30

【 0 0 6 0 】

また、被処理ガスの成分によっては充填材の異なる複数のカラムを直列に接続して使用してもよい。

【 0 0 6 1 】

本実施形態において、分離装置 1 8 の出口において純粋なガス成分を得ることができるが、分離装置 1 8 により分離した成分をさらに第 2 濃縮装置 (図示せず) により濃縮してもよい。この第 2 濃縮装置も上述の濃縮装置 1 6 と同じく、膜分離装置や深冷分離装置が用いられる。

40

【 0 0 6 2 】

このように、本実施形態においては、充填材が充填されたカラムの内部を減圧状態にしながら、被処理ガスを移送するためのガスを使用せずに被処理ガスをカラムに流通させることにより、例えば、S F₆ 等の P F C 及び窒素を含む被処理ガス中の P F C の濃縮を容易に高純度で行うことができる。そこで、分離された S F₆ 等の P F C を回収再利用することができる。このため、特に、原料ガスである P F C の濃度として 9 9 . 9 9 9 % 以上

50

の高純度が要求される半導体製造工程、液晶製造工程等においてPFCの回収再利用を行うことができる。

【0063】

また、本実施形態では、分離装置18の前段に濃縮装置16を設け、一旦窒素を除去しておく。これによって、分離装置18において、PFCを効率よく高濃度で分離することができる。

【0064】

また、濃縮装置16、分離装置18において得られる窒素は、上述したように製造工程30からの排ガスの希釈等の用途として再利用される。この窒素ガスについては、そのまま再利用しても問題はないが、PFCガスが若干含まれている場合には、PFCガスを除去する処理を行ってもよい。この処理としては、従来よりPFCガスの分解方法として知られているプラズマ分解処理、燃焼、触媒加熱処理などが好ましい。さらには、膜処理、深冷分離、カラム分離などを再度行い、PFCガスを分離してから再利用してもよい。

【実施例】

【0065】

以下、実施例および比較例を挙げ、本発明をより具体的に詳細に説明するが、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。

【0066】

(実施例1)

図3に示す実験装置を使用して、PFCであるSF₆と窒素との混合ガス(被処理ガス)の分離を行った。カラムは、内径54.9mm、長さ1.0mのものを1本使用した。カラム温度は120℃とし、充填材としてモレキュラシーブ13X(GLサイエンス社製)を使用した。カラム出口を真空ポンプにて1.0×10⁻³Pa程度の減圧にした状態で、SF₆/N₂(SF₆:0.9SLM、N₂:0.1SLM、SF₆濃度:90%)の混合ガスを2分間導入した後、ガスの供給を止めて真空ポンプで排気のみを行った。

【0067】

その結果、最初に窒素が排出され、後半にSF₆が排出され、分離されていることが確認された。分析にはQMS(株式会社アルバック製RG-202P(特型))を用いた。QMS分析結果をモニタしながら後半のSF₆サンプルを採取し分析をした結果、SF₆濃度が99.9%以上であることを確認した。流出ガスのQMSの分析結果を図4に示す。QMSでは分子はイオン化され、N₂は質量数28(N₂)、SF₆はFが1つ取れた質量数127(SF₅)の挙動を確認することでカラムからの排出状況及び分離状況がわかる。

【0068】

(実施例2)

実施例1と同様の装置を使用して、SF₆/N₂(SF₆:0.9SLM、N₂:0.1SLM、SF₆濃度:90%)の混合ガスをパルス状で4バッチ導入し、1本のカラムで連続処理する試験を行った。カラム出口を真空ポンプによって排気しながら、混合ガスを2分間供給した後、18分間真空ポンプによる排気のみを行い、これを4回繰り返した。1バッチの時間は20分である。

【0069】

流出ガスのQMSの分析結果を図5に示す。試験の結果、安定して繰り返し濃縮SF₆が得られた。QMS分析結果をモニタしながら後半のSF₆サンプルを採取し分析をした結果、実施例1と同様にSF₆濃度が99.9%以上であることが分かった。2バッチ目以降の初期に排出される窒素にはカラム内に残留するSF₆が混入するが、このガスは分離装置前段の前処理である膜分離装置等の濃縮装置に戻し、原料排ガスと共に窒素を除去することによって再利用可能である。そこでN₂除去処理されたガスが再び分離装置に入り高濃度へと濃縮することができる。

【0070】

(実施例3)

図 6 に示すようなカラムを 2 本用いた実験装置を用いて、 SF_6 と窒素との混合ガスの分離を行った。実施例 2 の結果を考慮し、各カラムの出口を 2 系統設けた。1 つは N_2 がメインの排気系、もう一つが SF_6 の回収ラインとした。図 7 のような運転工程表に基づいて分離を行った。混合ガスの供給をカラム入口の切り替えで行い、10 分毎に交互に 2 分間ずつ混合ガスを各カラムに供給した。本実験では、連続供給は行っていないが、供給流速を変化させる（例えば実施例 1 の 5 倍の速さ）ことやカラム本数を増やして（例えば 5 本で）実施することで連続供給も可能である。カラム出口のバルブも 10 分毎に切り替えた。これによりそれぞれの回収系は区分され、特に SF_6 回収系には高純度 SF_6 ガスのみが流れることになる。サンプルを採取し分析した結果、実施例 1 と同様に SF_6 濃度が 99.9% 以上であることが分かった。流出ガスの QMS の分析結果を図 8 に示す。 N_2 排気系のガスは実施例 2 と同様に分類装置前段の濃縮装置前に戻して N_2 を除去して再度カラムに通すことで効率良く回収、分離を行うことができる。

10

【0071】

（比較例 1）膜濃縮装置との比較

一般的な PFC 膜濃縮技術の例として、2002 年 3 月に株式会社半導体先端テクノロジーズ（通称 Selete）より報告されている膜濃縮方法にて混合ガスの分離を行ったところ、 SF_6 濃度は 91% であった。

【0072】

実施例 1～3 のように、 SF_6 及び N_2 を含む混合ガスの濃縮の際に、被処理ガスを移送するためのガスを使用せずに、カラム出口を減圧状態にしながらカラムに混合ガスを供給することで、 SF_6 と N_2 とを分離させ SF_6 を 99.9% 以上の高純度で濃縮することができた。この方法は装置も小型で安価であり、且つ濃縮後の濃度も高いことから非常に有効である。また負圧で運転されるためガスの系外への拡散を防ぐことができ、加圧運転に比べ安全運転が出来る。また複数の分離装置（カラム）を使用して、これらカラムを順次利用することにより、被処理ガスを効率的に連続的に処理することができる。

20

【図面の簡単な説明】

【0073】

【図 1】本発明の実施形態に係るガス分離装置の一例の概略を示す図である。

【図 2】本発明の実施形態に係るガス分離装置の他の例の概略を示す図である。

【図 3】本発明の実施例 1，2 において使用したガス分離装置の概略を示す図である。

30

【図 4】本発明の実施例 1 における流出ガスの QMS の分析結果を示す図である。

【図 5】本発明の実施例 2 における流出ガスの QMS の分析結果を示す図である。

【図 6】本発明の実施例 3 において使用したガス分離装置の概略を示す図である。

【図 7】本発明の実施例 3 において用いた 2 本のカラムの工程表を示す図である。

【図 8】本発明の実施例 3 における流出ガスの QMS の分析結果を示す図である。

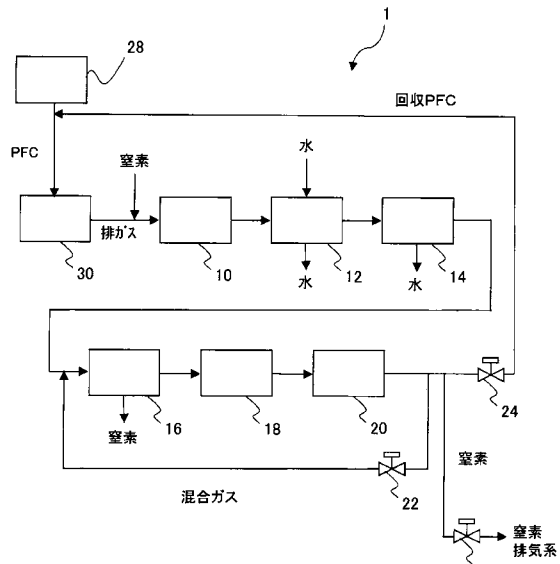
【符号の説明】

【0074】

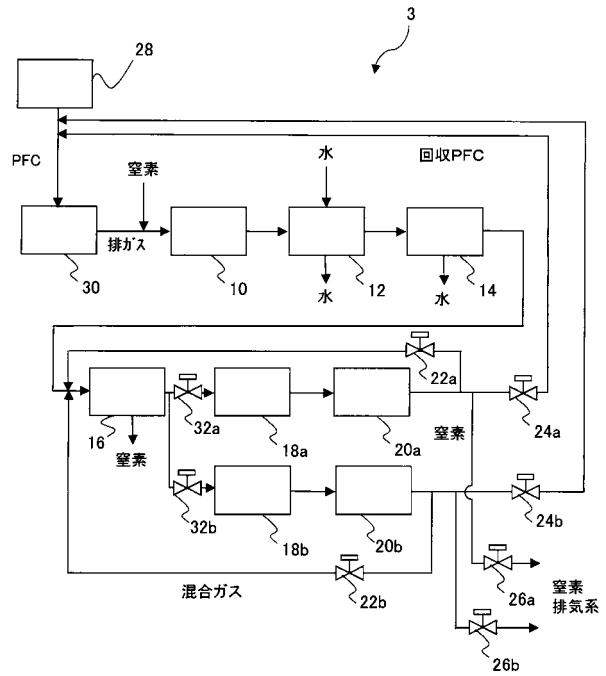
1，3 ガス分離装置、10 真空ポンプ、12 スクラバ装置、14 脱水装置、16 濃縮装置、18，18a，18b 分離装置、20，20a，20b カラム用真空ポンプ、22，22a，22b，24，24a，24b，26，26a，26b，32a，32b バルブ、28 PFC ガス供給装置、30 製造工程。

40

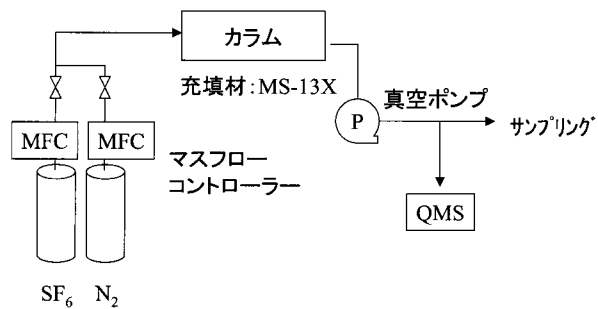
【図 1】



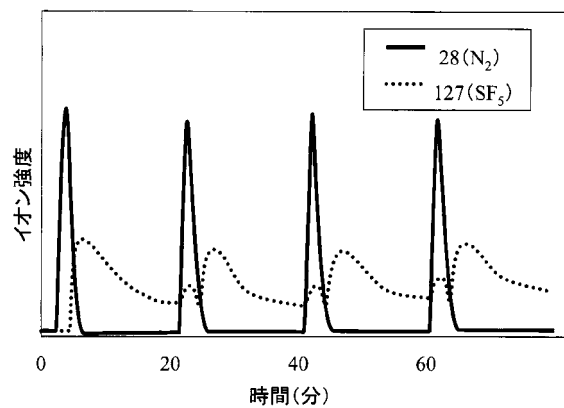
【図 2】



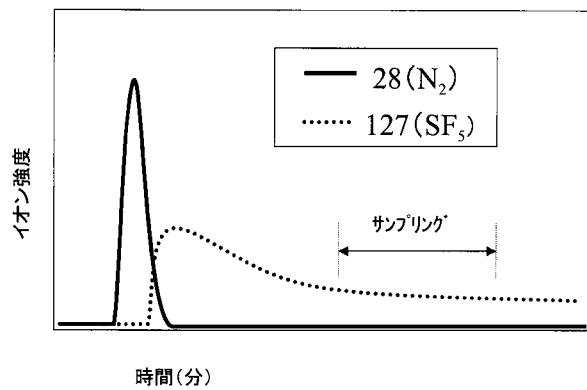
【図 3】



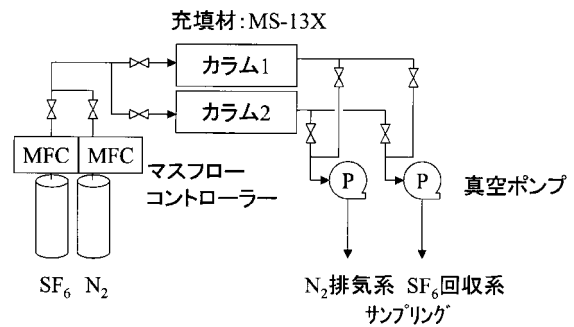
【図 5】



【図 4】



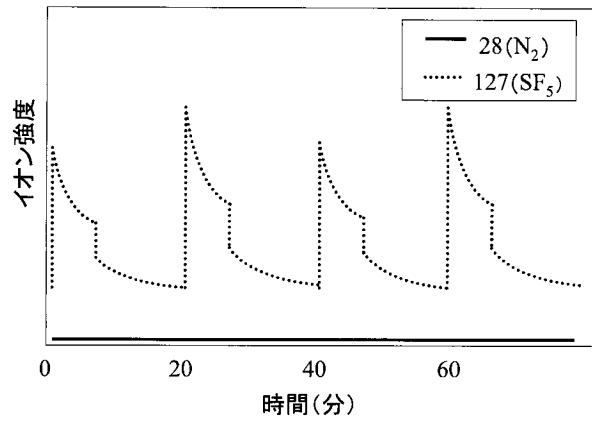
【図 6】



【図 7】

時間	(分)	0	2	10	12	20	22	30	32	40	...		
カラム1	入口	ガス供給				ガス供給				ガス供給			...
		N ₂ 排気系				SF ₆ 系回収		N ₂ 排気系		SF ₆ 系回収		N ₂ 排気系	
カラム2	出口					ガス供給		ガス供給					
		SF ₆ 系回収				N ₂ 排気系		SF ₆ 系回収		N ₂ 排気系		SF ₆ 系回収	

【図 8】



フロントページの続き

(72)発明者 ニツ木 高志

東京都江東区新砂1丁目2番8号 オルガノ株式会社内

(72)発明者 阿部 哲也

茨城県那珂市向山801番地1 独立行政法人日本原子力研究開発機構 那珂核融合研究所内

(72)発明者 丹澤 貞光

茨城県那珂市向山801番地1 独立行政法人日本原子力研究開発機構 那珂核融合研究所内

(72)発明者 廣木 成治

茨城県那珂郡東海村白方白根2番地4 独立行政法人日本原子力研究開発機構 東海研究開発センター原子力科学研究所内

審査官 澤田 浩平

(56)参考文献 特開2002-273144(JP,A)

特開平08-141357(JP,A)

特開平10-225609(JP,A)

特開昭63-069703(JP,A)

特開昭63-315503(JP,A)

特表2000-500457(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01D53/00-53/12, 53/34-53/85,

G01N1/00-1/36