

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 4 月 15 日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2012

課題番号：22560813

研究課題名（和文）半導体排ガスの乾式固定化・再資源化処理技術の開発研究

研究課題名（英文）Development of dry-type off-gas treatment technology of exhaust gases from the semiconductor industry for fluorine recycling

研究代表者

安井 晋示 (YASUI SHINJI)

名古屋工業大学・工学研究科・准教授

研究者番号：30371561

研究成果の概要（和文）：

過フッ素化合物 (PFC) は、半導体産業におけるエッチングやクリーニング工程において多量に使用されているが、温暖化係数が極めて高いので排出削減が必要である。我々は、半導体産業から排出される PFC ガスからフッ素を回収する新しい乾式ガス処理技術の開発を行った。開発する処理システムは、PFC ガスを加熱分解した後の排ガスを 2 種類の吸着材で吸収除害するものであり、上部の炭酸カルシウム層で分解ガス中の HF ガスを吸収して高純度の蛍石として回収する。そして、下部の炭酸水素ナトリウム層で残りの HF と SiF_4 ガスを吸収除害するものである。本研究では、それぞれの吸着材の気固反応特性を解析した。炭酸カルシウムの気固反応特性では、HF ガスの破過特性を解析し、未反応核モデルと固定床反応モデルを用いて反応速度係数を導出した。また、炭酸水素ナトリウムの気固反応特性では、HF ガスと SiF_4 ガスそれぞれに対して吸収容量を調べた。これらの解析結果から、乾式ガス処理システムの最適設計技術を開発した。

研究成果の概要（英文）：

Fluorocarbons and perfluoro compounds (PFCs) contribute to global warming and are used in large quantities in the semiconductor industry, which must reduce the emission of these gases to the atmosphere to achieve the requirements of the Kyoto Protocol. We have been developing a new dry-type off-gas treatment system for recycling fluorine from perfluoro compounds present in off-gases from the semiconductor industry. The feature of this system is to absorb the fluorine compounds in the exhaust gases from the decomposition furnace by using two types of solid adsorbents: the calcium carbonate in the upper layer absorbs HF and converts it to CaF_2 , and the sodium bicarbonate in the lower layer absorbs HF and SiF_4 and converts them to Na_2SiF_6 . In this research, the fluorine compound adsorption properties of both the solid adsorbents—calcium carbonate and the sodium compound—for the optimal design of the fixation furnace are investigated. An analysis of the gas-solid reaction rate was performed from the experimental results of the breakthrough curve by using a fixed-bed reaction model, and the reaction rate constants and adsorption capacity were obtained for achieving an optimal process design.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2011 年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2012 年度	600,000	180,000	780,000

総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000
----	-----------	-----------	-----------

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・リサイクル工学

キーワード：フッ素，再資源化，PFC，気固反応，排ガス処理

1. 研究開始当初の背景

PFC や HFC などの含フッ素化合物は半導体製造工程におけるプラズマ CVD 装置のクリーニングガスとして使用されるが、これらのガスの地球温暖化係数は極めて高く、京都議定書における削減対象ガスとなっている。半導体や液晶業界では、1999 年 4 月に開催された世界半導体会議 (WSC: World Semiconductor Council) において「半導体分野における PFC 等の 7 ガス (CF_4 , C_2F_6 , C_3F_8 , C_4F_8 , CHF_3 , SiF_6 および NF_3) を対象とし、2010 年までに排出量を 1995 年実績のより 10%以上削減する」という自主削減目標を掲げ、その後も継続的な取り組みがなされている。一方で、液晶や太陽光パネルなどの需要は伸びる一方である。このため、近年では半導体製造部門での排出量は逆に増加傾向にある。PFC の排出量の半分以上は半導体産業からであり、半導体産業での PFC 排出抑制は重要な課題となっている。

PFC の処理としては、加熱などの方法により分解して HF 等の反応させやすい物質に転化させ、アルカリ水などで中和処理する技術が提案されている。しかしながら、この従来法では分解率が乏しかったり、排水に関わるエネルギー負荷が大きく、また中和生成物である汚泥は産業廃棄物となって処理するしかない。さらに、PFC には貴重なフッ素資源が含まれているが、現状では、全て廃棄処分されている。フッ素資源としての蛍石は、全世界の生産量の半分以上である 320 万トン/年が中国で生産されており、我が国は中国やメキシコなどの海外から全量輸入している。近年では各国における資源の囲い込みが行われており、フッ素を含む排ガスからのフッ素資源の回収は、我が国にとって極めて重要な課題である。

本研究は、究極の PFC 排出削減対策として、半導体プロセスなどで使用した後の PFC ガスを回収し、再び PFC ガスの原料ともなる蛍石等に再生する独創的な乾式リサイクル技術を開発するものである。

2. 研究の目的

半導体製造におけるプラズマ CVD 装置では、シリコン系薄膜の堆積に SiH_4 (モノシラン) を用い、クリーニングガスとして NF_3 が多く用いられている。この場合、CVD チャンバーからは SiH_4 , SiF_4 , NF_3 , HF ガスなどが真空ポンプによって N_2 で希釈された状態で排出される。提案する処理システム (図 1) は、まず、

これらのガスを電気炉内で水蒸気を注入して加熱分解して、 SiH_4 や NF_3 を SiO_2 , SiF_4 , HF などに転換する。その後、排出ガスを 200°C 以下まで冷却して、テフロン製のフィルタにより Si 系の微粉末を除去する。その後の排ガスに含まれる HF と SiF_4 ガスをそのまま低温の状態ですべて固体吸着剤により吸収除去する。本研究では、最終段階である乾式吸収塔の設計技術の開発を行う。乾式吸収塔では、HF と SiF_4 ガスを別々の固体吸着剤で乾式吸収除去し、HF を CaF_2 として回収し、 SiF_4 を Na_2SiF_6 として回収し、それぞれ再資源化を目指す。固体吸着剤は、コストの安さと入手のしやすさなどから、HF の吸着剤として $CaCO_3$ を用い、 SiF_4 の吸着剤として $NaHCO_3$ を用いた。そこで、これらの気固反応特性を解析し、気固反応速度や吸収容量などを評価した。

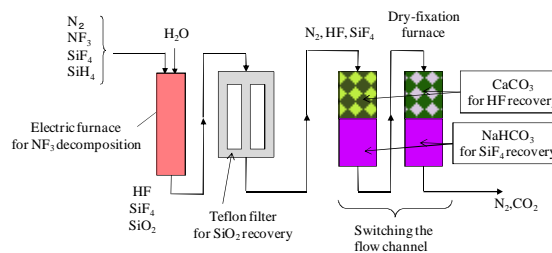


図1 開発する乾式ガス処理システム

3. 研究の方法

実験は3段階に分けて行った。まず、HF を $CaCO_3$ で吸収させて高純度の蛍石 (CaF_2) として回収するための条件を抽出するために、 $CaCO_3$ の HF 破過特性を実験により取得し、固定床反応モデルを用いて気固反応速度を解析した。次に、高純度の CaF_2 が生成されるまでの間、 $CaCO_3$ 層から破過して排出される HF を $NaHCO_3$ 層で吸収するために、 $NaHCO_3$ の HF 吸収特性を調べた。そして、200°C 以下の低温では $CaCO_3$ 層では吸収されない SiF_4 を $NaHCO_3$ 層で暴露限界 (TLV) 以下の濃度となるまで吸着除去するための $NaHCO_3$ の必要量を算定するために、 $NaHCO_3$ の SiF_4 ガス吸収容量を調べた。

気固反応での反応管の設計で重要なパラメータは、固定化材料の粒径、反応温度、空塔速度であり、また、破過特性の評価では、さらに反応管の長さ (L) と直径 (D) の比、L/D 比が重要である。したがって、実験条件ではこれらの条件を実用機の設計仕様 (表 1) に合わせた。図 2 に $CaCO_3$ の HF 破過特性を取得す

る実験のフロー図を示す。本研究では、HF を含む反応ガスは、電気炉を用いて HFC134a(C₂H₂F₄) を水蒸気加熱分解することで得た。これを CaCO₃ を充填した反応管に導き、150°C で気固反応させた。反応管から排出されたガスを吸収瓶で吸収して HF を回収し、イオン電極で F イオン濃度の連続計測することで破過特性を取得した。実験では、HF ガス濃度の条件として、1、5、10 % の 3 ケース行い、また、炭酸カルシウムの粒径として、1 ~ 2 mm、2 ~ 5 mm の 2 つの条件で行った。

表 2 実用機的设计仕様と実験条件

	Practical system	Experimental conditions
Processing flow rate	400 L/min	1.6 L/min
Inner diameter	45 cm	2.8 cm
Superficial velocity	6 cm/s	6 cm/s
L/D ratio	1.2	1.2
CaCO ₃ weight	120 kg	31 g
Space velocity (SV)	400 h ⁻¹	6700 h ⁻¹
Absorbent size	1~2 mm, 2~5 mm	1~2 mm, 2~5 mm
Fixation temperature	150 °C	150 °C

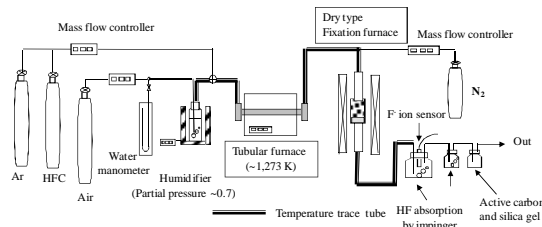
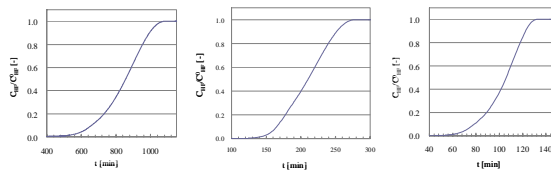


図 2 実験フロー図

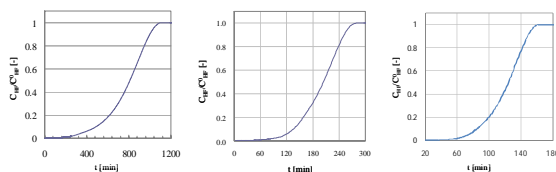
4. 研究成果

(1) CaCO₃ の HF 吸収特性

図 3 に HF 破過特性の結果を示す。固定化炉から排出されるガス中の HF 濃度は、一定時間経過後に破過した後、徐々に増加し、最終的には入り口の濃度に達する。図に示した破過特性では、固定化炉入り口での HF 濃度で規格化した結果で示している。破過を開始してから入り口濃度に達するまでの時間は、HF 濃度が小さい条件で長くなる。この破過曲



(a) HF conc.: 1% (b) HF conc.: 5% (c) HF conc.: 10%
(1) Grain size: 1~2 mm

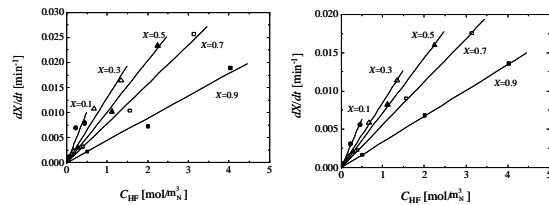


(a) HF conc.: 1% (b) HF conc.: 5% (c) HF conc.: 10%

(2) Grain size: 2~5 mm

図 3 CaCO₃ の HF 破過特性

線の傾きを反応速度 $d(C_{HF}/C_{HF0})/dt$ として、各点での HF ガス濃度 (C_{HF}) に対して評価した結果を図 4 に示す。固定床を用いた気固反応では、この破過曲線の傾き ($d(C_{HF}/C_{HF0})/dt$) は、固定化炉出口近傍での CaCO₃ の反応速度 (dX/dt) と等しいとみなせる。したがって、CaCO₃ の反応速度は HF 濃度に対しての 1 次式で表すことができる。



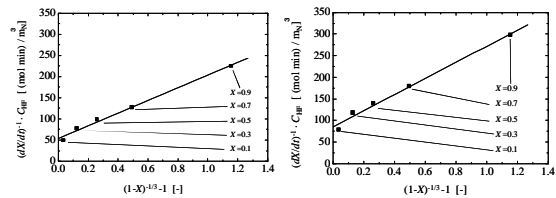
(1) Grain size: 1~2 mm (2) Grain size: 2~5 mm

図 4 気固反応の次数の評価

この破過特性の結果を、以下に示す気固反応における未反応核形成モデルの速度式を用いて評価した。

$$\frac{dX}{dt} = \frac{C_{HF}}{f_s^{-1} \cdot (1-X)^{-2/3} + f_p^{-1} \cdot [(1-X)^{-1/3} - 1] + f_g^{-1}} \quad (1)$$

ここに、 f_s : 固定化材料の表面反応速度に起因する速度係数、 f_p : 生成物層内拡散速度に起因する速度係数、 f_g : ガス境膜拡散速度に起因する速度係数。なお、生成物層内拡散速度係数には、固定化材料の粒径がパラメータとして含まれるが、本研究では、粒径に起因する項は速度係数の中に含め、見かけの係数として評価した。図 4 の結果を(1)式で評価した結果を図 5 に示す。この結果から、HF ガスと CaCO₃ の気固反応速度は、生成物層内拡散係数 f_p とガス境膜拡散係数 f_g の混合律速と評価でき、それぞれの速度係数を表 2 として得た。



(1) Grain size: 1~2 mm (2) Grain size: 2~5 mm

図 5 気固反応速度の評価

表 2 速度係数 [m³/mol・min]

Grain size 1~2 mm	$f_p = 6.67 \times 10^{-3}$	$f_g = 1.88 \times 10^{-2}$
Grain size 2~5 mm	$f_p = 5.37 \times 10^{-3}$	$f_g = 1.17 \times 10^{-2}$

各速度係数の値を用いることで、HF ガスの初期濃度 (C_{HF}) と反応率 (例えば 0.95) を設定することで、破過時間を算出することができる。破過時間が算出できれば、固定化炉出口近傍の $CaCO_3$ が高純度のフッ化物まで反応が進むまでの間に、固定化炉から排出される HF ガスの総量が算出できる。この分の HF ガスを後段の $NaHCO_3$ 層で吸収すれば良い。

(2) $NaHCO_3$ による HF, SiF_4 吸収特性

ナトリウム系吸収層では、 $CaCO_3$ 層から漏れ出てくる HF と SiF_4 を吸収する必要がある。したがって、各ガスに対する $NaHCO_3$ の吸収容量を調べた。実験フローは Fig. 1 と同様であり、破過を確認するために、吸収瓶の代わりに FT-IR で連続的に排ガス成分の濃度を計測した。その結果、HF については、 $NaHCO_3$ との反応では、 $150^\circ C$ においては NaF と $NaHF_2$ として吸収され、 $NaHCO_3$ 1 モルに対して HF は 1 モル以上を吸収できることを確認した。したがって、 $CaCO_3$ 層から漏れ出てくる HF 量に対して等モル量の $NaHCO_3$ を用意すれば良い。

次に、 $NaHCO_3$ と NaF の 2 種類の吸収剤について SiF_4 の吸収特性を調べた。ここで、 NaF を用いたのは、 $NaHCO_3$ と HF との反応により NaF が生成されるためである。図 6 に各吸収剤の SiF_4 破過特性を示す。破過後のガス中で TLV 値である 3 ppm の SiF_4 ガスが検出されるまでに吸収された SiF_4 量を算出し、各吸収材の吸収容量を算出した結果、それぞれ 0.133 g/g- $NaHCO_3$, 0.145 g/g- NaF となった。この吸収容量の結果を用いることで、HF 吸収用の $CaCO_3$ の充填量に対して、バックアップで必要な $NaHCO_3$ 量を見積もることができる。

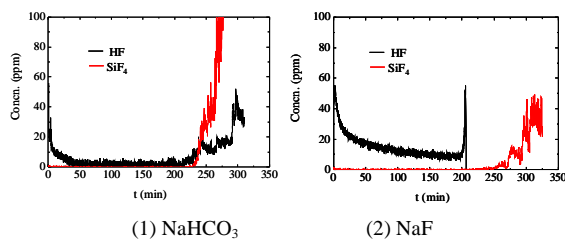
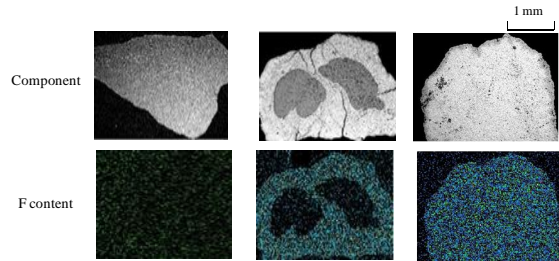


図 6 Na 系吸着材による HF, SiF_4 吸収特性

(3) 反応生成物の分析評価

開発する処理システムでは、生成フッ化物を再資源化することが大きな特長である。そこで、各吸着材で生成したフッ化物の化学成分を分析した。図 7 に反応前の $CaCO_3$ と反応後の CaF_2 の断面の EPMA 写真を示す。フッ素はカルシウム吸着材の芯まで反応が進行していることが確認できる。また、不純物分析では、Mg や Si が検出されたが、これは、 $CaCO_2$

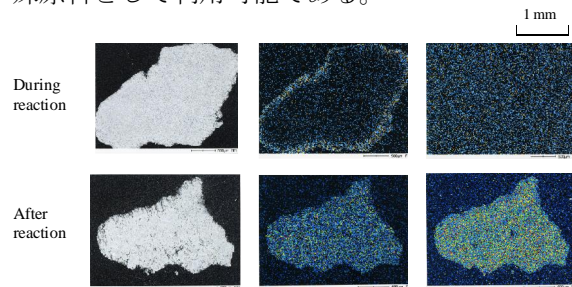
の原料中にドロマイト ($CaMg(CO_3)_2$) やシリカ (SiO_2) としてもともと含まれているものである。したがって、不純物の少ない $CaCO_3$ 原料を用いれば、不純物のない CaF_2 を得ることができる。本研究で得られた CaF_2 の純度は、F の原料となり得る 97 % 以上である。



(a) 反応前 (b) 反応中 (c) 反応後

図 7 Ca 系吸着材の反応前後の EPMA 写真

次に、 $NaHCO_3$ の反応初期と反応後の断面の EPMA 写真を図 8 に示す。 $CaCO_3$ と同様に、F も Si も吸収材の芯まで反応が進行している。X 線回折分析の結果から、Si は Na_2SiF_6 として捕捉されている。反応後のこの試料も、特殊原料として利用可能である。



(a) 反応前 (b) 反応中 (c) 反応後

図 8 Na 系吸着材の反応前後の EPMA 写真

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 2 件)

(1) S. Yasui, T. Shoji, G. Inoue, K. Koike, A. Takeuchi and Y. Iwasa: Gas-Solid Reaction Properties of Fluorine Compounds and Solid Adsorbents for Off-Gas Treatment from Semiconductor Facility, International Journal of Chemical Engineering, Vol. 2012, Article ID 329419, 9 pages, Hindawi Publishing Corporation (2012)

(2) S. Yasui, S. Yamaji, T. Shoji, G. Inoue, K. Koike, A. Takeuchi and Y. Iwasa: Dry-type off-gas treatment technology of exhaust gases from the semiconductor industry for fluorine recycling, Proc. 2011 AIChE Annual Meeting Paper. 482a.

〔学会発表〕(計3件)

(3) 山路峻平, 安井晋示, 荘所正, 井上吾一, 小池国彦, 竹内章浩: フッ素リサイクルに向けた半導体クリーニングガスの乾式吸収特性, 化学工学会 第76年会 0205 (2011.3).

(4) 山路峻平, 安井晋示, 荘所正, 井上吾一, 小池国彦, 竹内章浩, 岩佐慶夫: ナトリウム系吸収材による半導体排ガスの乾式吸収特性, 化学工学会第43回秋季大会, T302, 名工大 (2011.9).

(5) S. Yasui, S. Yamaji, T. Shoji, G. Inoue, K. Koike, A. Takeuchi and Y. Iwasa; Dry-type off-gas treatment technology of exhaust gases from the semiconductor industry for fluorine recycling, 2011 AIChE Annual Meeting Paper. 482a, Minneapolis (2011.10)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計1件)

名称: 排ガス処理装置及び排ガス処理方法
発明者: 小池国彦, 井上吾一, 荘所正, 竹内章浩, 安井晋示

権利者: 岩谷産業株式会社, 中部電力

種類: 特許

番号: 特願 2011-085291

出願年月日: 平成23年4月7日

国内外の別: 国内

○取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等:

<http://yasui-lab.web.nitech.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

安井 晋示 (YASUI SHINJI)

名古屋工業大学・工学研究科・准教授

研究者番号: 30371561