

特殊ガスの無害化处理

著者	芝田 隼次, 山本 秀樹
雑誌名	ケミカルエンジニアリング
巻	45
号	9
ページ	691-697
発行年	2000-09
URL	http://hdl.handle.net/10112/5499

特殊ガスの無害化处理

芝田 隼次^{*1}・山本 秀樹^{*2}

Junji Shibata・Hideki Yamamoto

■ 関西大学工学部化学工学科 ^{*} 教授 工学博士 ^{*} 助教授 博士(工学) ■

1. はじめに

半導体製品や電子部品の生産量の著しい増加に伴い、半導体製造プロセスから排出される特殊材料ガスの種類も排出量も急増している。特に、フッ素系特殊材料ガス(NF_3 , SF_6 , CF_4 , BF_3)は、半導体製造におけるドライエッチングおよびクリーニング用として、必要不可欠な気体であり、それぞれ年間数十万トンから数百万トン使用されている。これらの特殊材料ガスの工業的な需要は、近年のコンピュータ開発における半導体の小型化・高性能化に伴ってますます高まっている。

一般的に、工業用の特殊材料ガスの取り扱い、高圧ガス保安法、毒物・劇物取締法、消防法により規制されている。その理由は、特殊材料ガスのほとんどに強い毒性があり、化学的に極めて安定な物質であることから、十分な処理を行わずに大気に放出された場合、大気汚染の原因となるためである。近年、これらの特殊材料ガスには二酸化炭素やフロンガスと同様に地球温暖化に多大の影響を与えることが指摘されている^{1,2)}。半導体製造工程で使用されるフッ素系特殊材料ガスの処理技術の開発は急務であるが、いまだ安全な処理方法は確立されていない。これらのガスの処理には、高温燃焼処理(約 800℃)が採用されているが、フッ素系特殊材料ガスを高温燃焼処理した場合、反応生成物として窒素酸化物(NO_x)、硫酸酸化物(SO_x)、フッ化水素(HF)、塩化水素(HCl)などの環境汚染物質の発生が確認されている。これらの化

学物質は処理装置自体の著しい腐食につながるばかりか、大気汚染、酸性雨の原因となるために、重大な社会問題を引き起こしている。

筆者らは、半導体製造工程から排出されるフッ素系特殊材料ガスを塩化金属や酸化金属と化学反応させることによって、無害な物質(フッ化金属)に変換する新しい無害化処理法について提案している³⁻⁵⁾。化学反応を利用した無害化処理法は、高温燃焼処理法と比較して低温(85~300℃)で処理が可能であり、有毒な排ガスや酸廃液の発生に伴う2次処理の必要がなく、低コストなどの利点がある。本稿では、半導体製造に使用される特殊材料ガスを化学反応を用いて無害化する技術について、3フッ化窒素(NF_3)を例にあげて紹介する^{4,5)}。

2. 特殊材料ガスの性質

特殊材料ガスの用途は、半導体製造におけるドライエッチング、クリーニング、燃料系の酸化剤、ケミカルレーザーの高エネルギー源などとして最近注目されている。半導体製造には表1に示すように、シリコン系、ホウ素系、塩素系およびフッ素系特殊材料ガスが用いられている⁶⁾。これらのガスの主な用途と性質を表中に示している。特殊材料ガスの用途はさまざまであるが、共通する物性は高い毒性である。また、腐食性、可燃性を有するガスも多いことがわかる。

図1にフッ素系特殊材料ガスのライフタイムと地球温暖化係数を示している⁷⁾。図中のライフタ

表1 半導体製造工程で 사용되는特殊材料ガスの用途と性質

特殊材料ガス	半導体プロセス における用途	特殊材料ガス等の性質											
		拡散	エピタキシャル	イオン注入	CVD	エッチング	自然分解性	自己分解性	可燃性	毒性	支燃性	腐食性	
モノシラン	SiH ₄		○		○		○				○		
ジクロロシラン	SiH ₂ Cl ₂		○		○						○		○
三塩化シラン	SiHCl ₃		○			○					○		○
四フッ化ケイ素	SiF ₄				○								○
アルシン	AsH ₃	○	○	○	○					○			
ホスフィン	PH ₃	○	○	○	○		○			○			
オキシ塩化リン	POCl ₃	○			○								○
ジボラン	B ₂ H ₆	○		○	○			○	○				
三フッ化ホウ素	BF ₃	○		○									○
三塩化ホウ素	BCl ₃	○				○							○
三臭化ホウ素	BBr ₃	○	○	○									○
セレン化水素	H ₂ Se	○	○	○	○					○			
モノゲルマン	GeH ₄	○	○	○	○				○	○			
三フッ化窒素	NF ₃				○	○							○
六フッ化タングステン	WF ₆				○								○

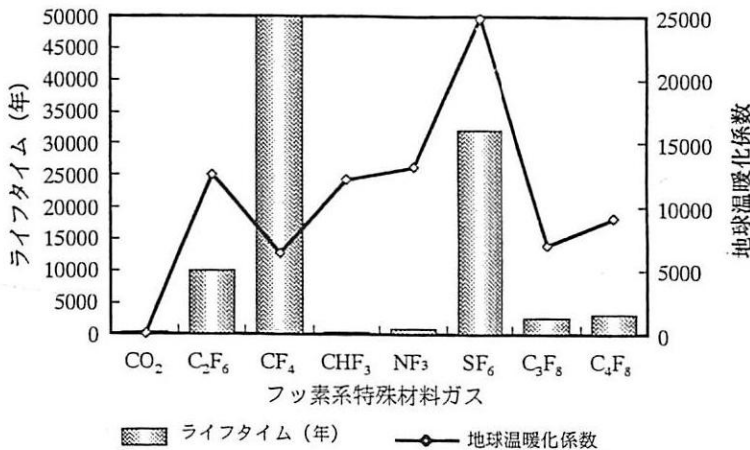


図1 フッ素系特殊材料ガスのライフタイムと地球温暖化係数(炭酸ガスを1とした相対値)

イムと温暖化係数(Global Warming Potential)は炭酸ガスを1とした相対値で表わしている。これらのガスの値は、概ね炭酸ガスの数千倍から数万倍の高い数値を示していることがわかる。もし、フッ素系の特殊材料ガスが十分な処理をされずに大気に放出された場合、地球温暖化に多大の影響を与えることになる。

表2に代表的な特殊材料ガスに対する除去方法についてまとめている⁶⁾。一般に、特殊ガスの処理法は湿式処理と乾式処理(燃焼処理を含む)に大別される。それぞれ一長一短があるため除害方式の選定に際しては目的とするプロセスや生産性、安全性、経済性などを総合的に考慮する必要がある。

表2 特殊材料ガスの処理方法

除外処理方法の分類と概略			特殊高圧ガス							フッ素系ガス		
処理分類	方法	処理の概略	モノシラン	ジシラン	アルシン	ホスフィン	ジボラン	モノケルマン	セレン化水素	三フッ化ホウ素	三フッ化窒素	四フッ化ケイ素
湿式処理	①吸収	水または酸、アルカリ溶液でガスを吸収除去					○			○		○
	②酸化吸収法	過マンガン酸カリ、次亜塩素酸ソーダ溶液でガスを酸化吸収除去	○	○	○	○		○	○			
乾式処理	反応・吸着方法	①中和吸着法	活性炭、シリカゲル、アルミナに中和剤を吸着、ガスを中和処理							○		○
		②酸化吸着法	塩化第二鉄、過マンガン酸カリ等をケイソウ土シリカゲルに吸着しガスを酸化処理	○	○	○	○			○	○	
		③触媒接触酸化吸着法	鉄、マンガン、ニッケル等の酸化物溶媒にガスを酸化分解除去	○	○	○	○			○	○	
燃焼方法	①自然法	ガスの自然性を利用して燃焼除去	○	○		○	○					
	②燃焼ガス添加燃焼法	可燃性ガスの燃焼火炎と共にガスを燃焼除去	○	○	○	○	○	○	○		○	
	③触媒酸化燃焼法	白金、パラジウムまたは金属酸化物を加熱し、ガスを燃焼除去	○	○	○	○	○	○			○	

湿式法は水、アルカリ性溶液、酸化還元性溶液などの液体に排ガス中の有害成分を吸収させてイナート成分である窒素ガスなどと分離除去する方法である。吸収装置は分散相の選び方により充填塔、スプレー塔、ジェットスクラバーなどの液分散型と多孔板塔やロータリーアトマイザー（攪拌気泡塔）のガス分散型に分類できる。一般的に液分散型の装置は大流量のガス処理が可能であり、ガス分散型は小流量ではあるがガス濃度が高い場合に比較的高い吸収効率が得られる。吸着/吸収剤による除去は、処理操作は簡便であるが、処理後の吸着剤/吸収液の2次処理が問題である。

特殊材料ガスの中でも水溶液に対する溶解度が低い場合には、湿式処理による除去は採用されていない。このような特殊材料ガスの処理には乾式処理である高温燃焼処理が幅広く採用されている。しかし、特殊材料ガスを高温燃焼処理によって除去するためには、燃焼補助剤としてプロパンや水

素を添加して燃焼させる場合が多く、そのために燃焼後の排ガス中に窒素酸化物、硫黄酸化物、酸などの有毒な化学物質の発生が避けられず、燃焼装置の著しい腐食の問題が起こっている。さらに、燃焼後の排ガス処理に対して、湿式処理と同様に2次処理を必要とし、安全で低コストとはいえない。

3. フッ素系特殊ガスに対する新しい無害化処理

特殊材料ガスを無害化処理するために新たに開発した化学反応を利用する方法を紹介する³⁻⁵⁾。ここでは、特に3フッ化窒素(NF₃)の処理方法を例にあげて述べることにする。この方法はフッ素系特殊ガスを構成しているフッ素成分を、化学反応を利用して無害で取り扱いが安全なフッ化物に変換する方法である。たとえば、NF₃と塩化金属(AlCl₃, CaCl₂, MgCl₂)を化学反応させると、

天然に存在する無害なフッ化金属(AlF_3 , CaF_2 , MgF_2)に変換できる。フッ化金属は資源として再利用が可能である。発生する気体は窒素と塩素であるが、塩素はアルカリスクラバーにより吸収除去することができる。 NF_3 を無害化するための化学反応の例を以下に示す。

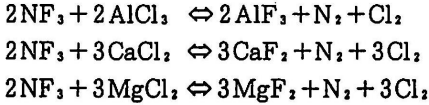


表3にそれぞれの化学反応の反応熱および平衡定数を熱力学的手法によって計算した結果を示している。それぞれの化学反応は発熱量の大きい発熱反応であり、平衡定数も極めて大きな値である。これらの値から判断して、この化学反応は比較的

低温で速い反応速度で起こることが予測される。

4. 実験装置および実験方法

NF_3 を無害化するための回分式の実験装置を図2に示す。反応器にはハステロイ製の耐圧セル(内容積60ml, 耐圧30気圧)を用いた。導入および洗浄用の窒素(純度99.999%)は市販のものを用い、 NF_3 (99.99%)を処理対象の特殊材料ガスとして用いた。セル内の温度は、熱伝対温度計を用いて固体試料の温度と、反応器内の気相の温度の2カ所で測定できるようにしている。容器内の圧力はダイヤモンド型デジタル圧力計で測定し、自動記録した。

実験はつぎのようにして行った。乾燥した固体試料を秤量後セル内に導入し、反応容器および装置配管内を真空ポンプで約10分程度脱気する。 NF_3 は任意の圧力でセルに導入され、パネルヒーターにより一定の速度で昇温される。固体試料の昇温速度は80℃までは3℃/分で行い、予測される反応開始温度付近では約0.5℃/分の昇温速度を保った。この間、温度と圧力は自動記録装置で連続的に記録した。実験は反応剤と NF_3 の量を変化させて行った。実験によって得られた反応生成物はX線回折装置(X-RAY Diffractometer System, 日本電子株)によってその結晶構造を確認した。

5. 実験結果の評価

NF_3 と塩化金属をそれぞれ等モル反応器内に導入し、化学反応過程における温度、圧力および反

表3 NF_3 と塩化金属との化学反応のエンタルピー変化および平衡定数

$2\text{NF}_3 + 2\text{AlCl}_3 = 2\text{AlF}_3 + \text{N}_2 + 3\text{Cl}_2$		
T (K)	ΔH (kJ)	K
400	-1346	8.58×10^{13}
500	-1419	1.57×10^{13}
600	-1423	2.81×10^{13}
$2\text{NF}_3 + 3\text{CaCl}_2 = 3\text{CaF}_2 + \text{N}_2 + 3\text{Cl}_2$		
T (K)	ΔH (kJ)	K
400	-1025	1.30×10^{14}
500	-1025	2.14×10^{13}
600	-1025	3.00×10^{13}
$2\text{NF}_3 + 3\text{MgCl}_2 = 3\text{MgF}_2 + \text{N}_2 + 3\text{Cl}_2$		
T (K)	ΔH (kJ)	K
400	-1184	1.68×10^{17}
500	-1186	1.88×10^{16}
600	-1187	4.10×10^{15}

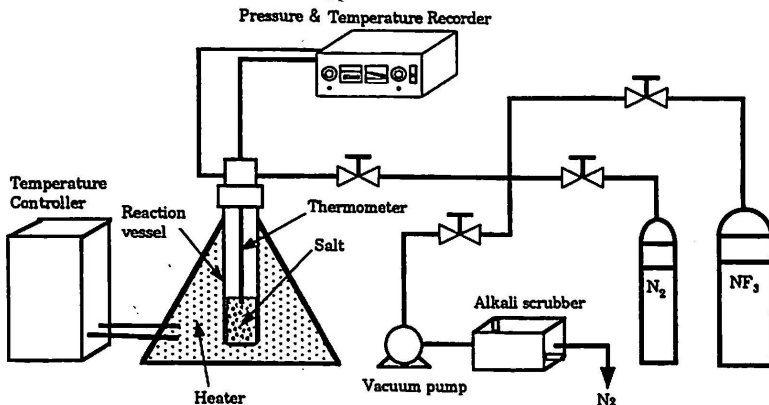


図2 3フッ化窒素と塩化金属との化学反応のための回分式実験装置

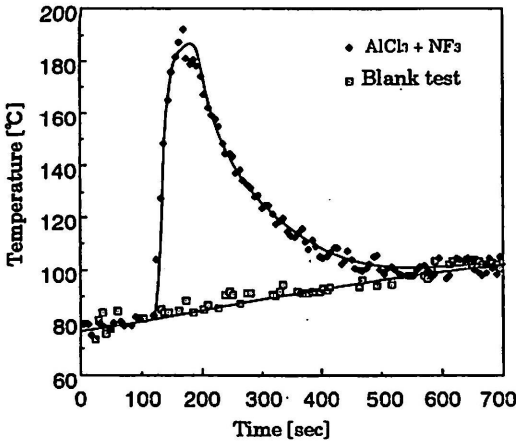


図3 NF_3 と AlCl_3 の化学反応による反応器内の温度変化

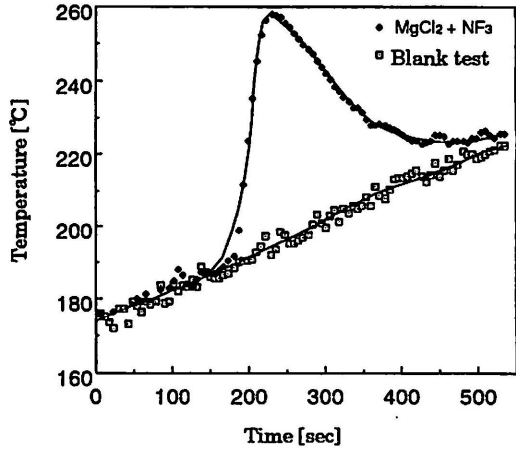


図5 NF_3 と MgCl_2 の化学反応による反応器内の温度変化

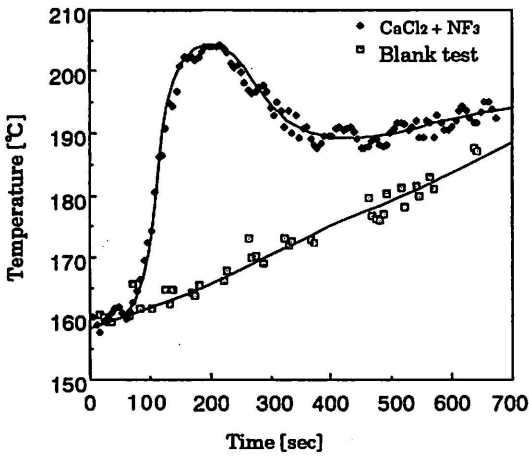


図4 NF_3 と CaCl_2 の化学反応による反応器内の温度変化

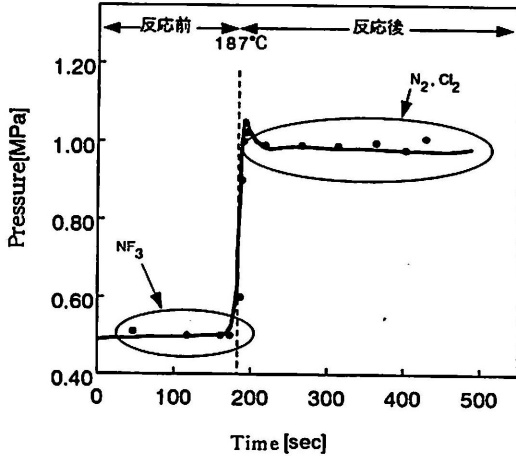


図6 NF_3 と MgCl_2 の化学反応による反応器内の圧力変化

応剂量の変化を回分式実験によって調査した。実験結果の一例を図3、図4、図5に示す。図に示すように、反応開始温度はそれぞれの塩化金属で異なっており、 AlCl_3 で80℃、 CaCl_2 で160℃、 MgCl_2 で約180℃付近から化学反応が急激に進行していることがわかる。これらの化学反応はどれも予想通り最高温度が約200℃を超える発熱反応であった。また、反応前後の容器内の温度差は $\text{AlCl}_3 > \text{MgCl}_2 > \text{CaCl}_2$ の順であり、表3で示しているそれぞれの化学反応の反応熱の大きさの順と一致している。

MgCl_2 と NF_3 の化学反応の前後での圧力変化の一例を図6に示した。約180℃の温度で急激に化学反応が起こり、反応器内の圧力は0.5MPa(導入時)から1.0MPa(反応終了後)に急増する。

化学量論的に計算される反応器内圧力は1.0MPaであるが、この値よりもいくらか低い結果であった。 AlCl_3 および CaCl_2 の場合についても同様な傾向を示した。この理由は、反応剤として粒状(5mm程度)の塩化金属を用いたために反応剤の内部まで化学反応が進行せず、未反応の NF_3 および塩化金属が残ったためであると考えられる。

反応生成物のX線回折の一例として、 NF_3 と CaCl_2 の反応系の反応前後における固体のX線回折結果を図7に示している。この結果より AlCl_3 、 MgCl_2 、 CaCl_2 はそれぞれ、化学反応によって AlF_3 、 CaF_2 、 MgF_2 に変換されていることがわかる。このことから、 NF_3 および NF_3 を含む混合ガスを塩化金属を用いて低温(80℃から300℃)で無害化処理できることが確認できた。生成したフッ

表4 NF₃と塩化金属の仕込み量を変化させた場合の反応開始温度

AlCl ₃ +NF ₃ System		CaCl ₂ +NF ₃ System		MgCl ₂ +NF ₃ System	
Mole ratio*	Performing Temp. [°C]	Mole ratio	Performing Temp. [°C]	Mole ratio*	Performing Temp. [°C]
AlCl ₃ : NF ₃		CaCl ₂ : NF ₃		MgCl ₂ : NF ₃	
1 : 0.33	85.8	1 : 0.5	171.5	1 : 0.5	191.9
1 : 1	78.1	1 : 1	164.4	1 : 1	187.5
1 : 1.17	49.0	1 : 2.5	147.2	1 : 2.5	171.5

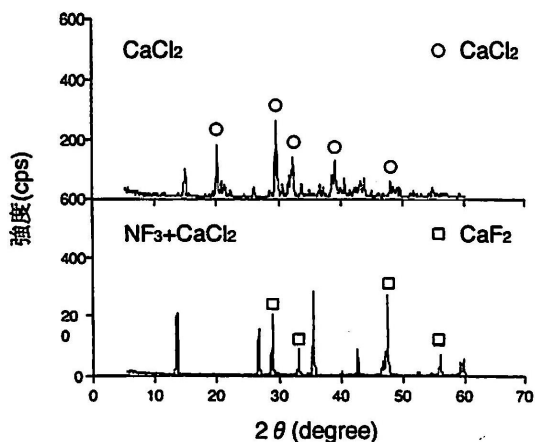


図7 三フッ化窒素と塩化カルシウムの反応前後の X 線回折パターン

化金属の表面性状はそれぞれ用いる塩化金属によって異なっていた。AlF₃の場合は、急激な化学反応によって反応後の生成物は微粉化し、容器内表面および配管内に付着した。しかし、CaF₂およびMgF₂の場合は、穏やかな化学反応で反応生成物も均一な塊状であり、反応容器および配管内への付着は確認されなかった。生成したフッ化金属の表面には、反応によって発生した気体(塩素)によって形成されたと考えられる細孔が観察された。この結果は、連続操作における処理プロセスに本系を用いたとき、充填層型セルの閉塞を避けるために有益な知見である。反応生成物の回収は極めて容易であった。表4に塩化金属とNF₃の仕込み量を変化させた場合の反応開始温度の変化を示している。NF₃の充填量の増加に伴って、反応開始温度は低下した。以上のことから、NF₃の化学反応を用いた無害化処理は、フッ素を含む地球温暖化ガスの新しい処理方法として有効な一方法であると考えられる。

6. おわりに

半導体製造工程から排出されるフッ素系の特殊材料ガスを化学反応によって無害化する方法についてNF₃の例を紹介した。半導体製造に用いられる特殊材料ガスのほとんどは三フッ化窒素のように毒性があるばかりか、シラン系、ボラン系ガスのように可燃性、腐食性を有する場合が多い。近年の半導体製品の社会的な必要性を考慮すると、これらの理由によって半導体の生産量を削減することは困難である。しかし、これらの特殊材料ガスが半導体製造プロセス内で十分に処理されずに大気に放出されたならば、地球温暖化に大きな影響を与える。限られた地球環境において気体廃棄物の処理問題は三フッ化窒素にかぎらず、すべての有毒ガスについて急務といえる。

一方、半導体製造工程から排気される気体は、フッ素系ガス単独というよりも複数の特殊材料ガスの混合物として排出されることが多く、このことが排気ガス処理を困難にしている。表2に示すように特殊材料ガスの現在の処理方法は限られている。湿式除去の二次処理の問題、高温燃焼処理による有毒な副生成物の発生を避ける新しい処理技術の開発が切望されている。ここに紹介した方法は、このような有害な特殊材料ガスに対する有効な新しい処理方法であり、関連企業と協力して応用研究を進めたいと考えている。

参考文献

- 1) Shin Tamada, "Catalytic Decomposition of PFC", Proceedings of Semiconductor Companies Convene Global Conference in Korea to Share Information on State-of-The Art Programs on Environmental, Safety and Health Issues, pp199-206 (1998)
- 2) Jim Harrison, "PFC Emission Resources", Proceedings of Semiconductor Companies Convene Global Conference in Korea to Share Information on State-of-The Art

- Programs on Environmental, Safety and Health Issues, pp207-214 (1998)
- 3) H. Yamamoto and J. Shibata : Technique to make Trifluoro-nitrogen gas harmless, New Technology Japan, Vol.27, p28 (1999)
 - 4) 芝田隼次, 山本秀樹, 河原孝宏 : フッ素系および塩素系特殊ガスの無害化処理, 化学工学会第 65 年会研究発表講演要旨集, p278 (2000)
 - 5) 山本秀樹, 芝田隼次 : 化学反応を利用した 3 フッ化窒素およびフッ素系特殊ガスの無害化処理, 資源・素材学会秋季大会企画発表要旨集, pp33-36 (1999)
 - 6) 菱池通隆, 半導体工業におけるガス吸収, 分離技術, 27, 5, pp299-306 (1997)
 - 7) Klaus S.L. and Christopher H.W., "Carbon Dioxide Disposal in Carbonate minerals", Energy, Vol.20, No.11, 1153-1170, 1995
 - 8) 芝田隼次, 山本秀樹 : 三フッ化窒素除去方法および三フッ化窒素除去装置, 日本国, 特願平 9-319888