

PFCs用排ガス処理装置

篠原 豊 司* 田中 亮* 西川 忠 一*

PFC-containing Waste Gas Treatment Systems

by Toyoji SHINOHARA, Akira TANAKA, & Tadakazu NISHIKAWA

Three types of PFC-containing waste gas treatment systems (combustion, catalyst and fluoride fixation types) have been developed and are now market-available. The fluoride fixation type produces no drainage. These systems are for use by semiconductor and liquid crystal manufacturing industries who use PFCs in etching and cleaning processes. The following outlines these systems.

Keywords: Par-fluoro compounds, Global warming effect gas, Catalyst type waste gas treatment system, Fluoride fixation type waste gas treatment system, Decomposition by catalyst, Oxidization and decomposition by heating, Fluoride fixation absorber, Reactor, Heater, Toxic gas

1. はじめに

パーフルオロコンパウンド（Par-fluoroCompounds, 以下PFCs）はふっ素系化合物であり、二酸化炭素に比べて地球温暖化指数（GWP：Global Warming Potential）が非常に大きい。そのため、京都議定書では二酸化炭素のほか、PFCsも排出の抑制及び削減の対象となる温室効果ガスとされた。

PFCsは主に半導体、液晶製造工程のエッチングやチャンバのクリーニングガスとして使用されている化学物質であり、近年デバイスメーカーを中心に削減の方向

が打ち出されている。PFCs削減方法としては、①ガスの使用効率の向上、②排ガスの回収・再利用、③代替ガス及び新プロセスの開発、④排ガス処理装置による分解などが行われている。当社ではPFCs用排ガス処理装置として、各用途に応じて燃焼式、触媒式を既に製品化した。更に、PFCs分解後のふっ素を処理剤に固定して回収する方式（以下、ふっ素固定式という）も開発した。各処理方式の比較を表1に示す。触媒式はユーティリティとして燃料や酸素が不要であり、設置が容易である。

表1 処理方式の比較
Table 1 Comparison of treatment methods

方式 Method	処理性能 Treatability				装置ユーティリティ Utility					
	PFCsガス PFC gases	酸性ガス Acid gases	一酸化炭素 Carbon monoxide	可燃性ガス Inflammable gases	電源 Power supply	水 Water	空気 Dry air	窒素 Nitrogen	酸素 Oxygen	燃料 Fuel
触媒式 Catalyst type	○ High	○ High	○ High	△ (H ₂ , NH ₃ , CH ₄)	○	○	○	—	—	—
ふっ素固定式 Fluoride fixation type	○ High	○ High	○ High	△ (H ₂ , NH ₃ , CH ₄)	○	—	○	—	—	—
燃焼式 Combustion type	○ High	○ High	○ High	○ High	○	○	○	○	○	○

* 精密・電子事業本部 精密機器事業部 環境機器事業室 開発部

ふっ素固定式はすべてドライで処理するため、排水が発生しない。燃焼式排ガス処理装置は、プロパンや水素のような燃料ガスを使用して燃焼し、処理ガスを酸化分解する方式であり、エバラ時報186号にて報告済みである。本報ではPFCsガス処理用として、触媒式とふっ素固定式の2種類の排ガス処理装置について紹介する。

2. 触媒式排ガス処理装置

装置外観を写真に、概略フローを図1に示す。また、装置仕様を表2に示す。

2-1 特長

(1) 湿式*1, 加熱酸化分解式*2, 触媒分解式を組み合わ

せた複合型排ガス処理装置である。

(2) PFCsの分解効率は95%以上で、触媒の寿命が1年以上ある。

(3) サーマルNOx*3が発生しない。

(4) 安全対策として圧力、流量等の各種監視センサと警報出力を装備している。

*1：水又はアルカリ溶液中に処理ガスを導入し、気液接触によって有害ガスを除害する方式

*2：ヒータで700～900℃に加熱した反応槽内に処理ガスを通気し、有害ガスを酸化分解する方式



04-119 01/205

写真 触媒式排ガス処理装置

Photo Catalyst type abatement system

表2 触媒式排ガス処理装置の仕様

Table 2 Specifications of catalyst type abatement system

外形寸法 Dimensions	本体 Cabinet	W 1200mm × D 600mm × H 1800mm	
質量 Mass	本体 Cabinet	約 350 kg Approx.	
	反応槽 Canister	約 130 kg Approx.	
処理条件 Treatment condition	総流入ガス量 Inlet gas flow	最大 120 L/min Max.	
ユーティリティ Utility	電源 Power supply	電源 Power	AC200V, 三相, 50/60 Hz
		消費電力 Demand	最大 7.5 kW Max.
	ドライエア Dry air	圧力 Pressure	0.4～0.6 MPa
		流量 Flow rate	125 L/min
	水 Water	圧力 Pressure	0.2～0.3 MPa
		流量 Flow rate	最大 6.5 L/min Max.

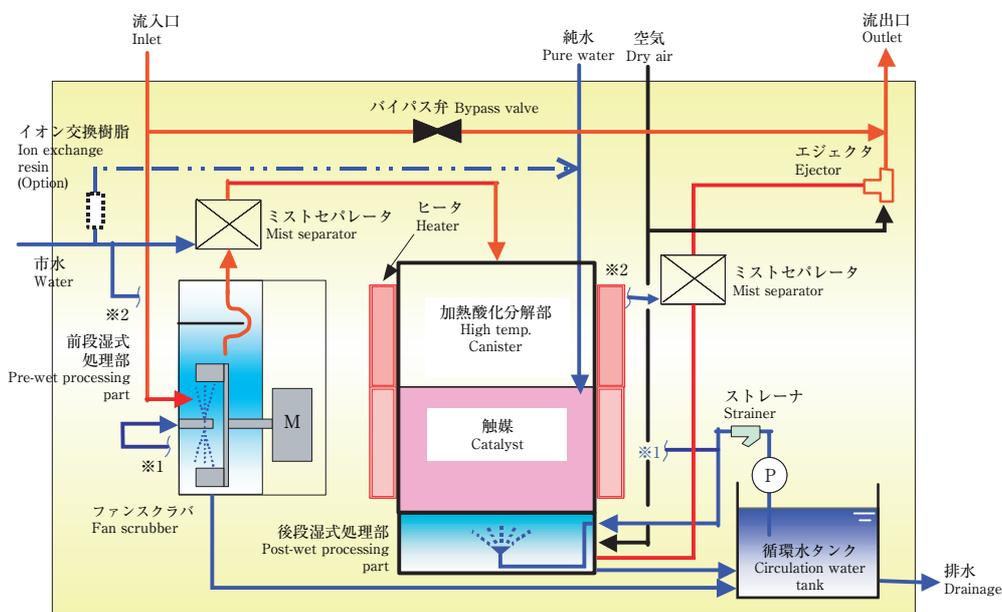


図1 触媒式排ガス処理装置のフロー

Fig. 1 Flow diagram of catalyst type abatement system

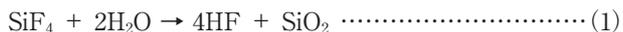
*3：高温領域で共存する酸素と反応して生成される窒素酸化物。ほとんどが一酸化窒素（NO）の形で生成されるが、これが大気中に放出されると酸化されて二酸化窒素（NO₂）になる

2-2 処理方法

触媒式排ガス処理装置は、①前段湿式処理、②加熱酸化分解、③触媒PFCs分解、④後段湿式処理、の4段階で排ガスを処理する。この順序で処理する理由を以下に述べる。まず前段湿式処理部で反応槽の腐食や配管閉塞の原因になるふっ素系ガスや固体生成物を処理する。次に触媒の負荷を軽減するために、加熱酸化分解部で易分解性PFCsを処理する。次に難分解性PFCsを触媒で処理し、最後にPFCsの分解で発生したHFを後段湿式処理部で処理する。加熱酸化分解部と触媒PFCs分解部は一つの反応槽内に収納されている。代表的な処理対象ガスを表3に示す。

2-2-1 前段湿式処理部

半導体製造装置から出た排ガスはまずファンスクラバで水と気液接触して、水に溶けやすいふっ素系ガスやアンモニア等を除去する。また、副生成ガスのSiF₄は水と反応してHFとSiO₂となるため、ファンスクラバ洗浄水に吸収されて循環タンクを経由して排水とともに排出される。反応式を式（1）に記す。



ファンスクラバの構造を図2に示す。ファンスクラバは、樹脂製のケース内にモータで回転する羽根車、羽根車中心付近から外周方向に向けて散水するノズル及び羽根車の外側に配置された外周衝突板を収納した構造である。羽根車中央部に流入した排ガスは、ノズルから散水された水及び回転する羽根車でかくはんされた水と効率よく

気液接触することでふっ素系ガスやアンモニア等が除去されて、ケース上部から排出される。ファンスクラバは、かくはん水が粉体を巻き込むことで排ガスに含まれる粉体の捕集も行っており、その粉体捕集効率は90%以上である。捕集された粉体は、排水タンクを経由して排出されるため、ファンスクラバ後段の配管が粉体によって閉塞することを防止している。

2-2-2 加熱酸化分解部

加熱酸化分解部は触媒PFCs分解部とともに反応槽内に収納されている。反応槽の断面図を図3に示す。反応槽は内部で排ガスの加熱酸化分解処理や触媒PFCs分解処理を行う内筒と、排ガスを処理温度まで加熱するために内筒の外周に設置されているヒータと内筒から主に構成されている。なお、酸性ガスと高温で接触する内筒は耐熱性及び耐食性に優れた炭化けい素（SiC）を採用している。加熱酸化分解部は触媒PFCs分解部の上流部分であり、排ガスを約700℃以上に加熱することで排ガス

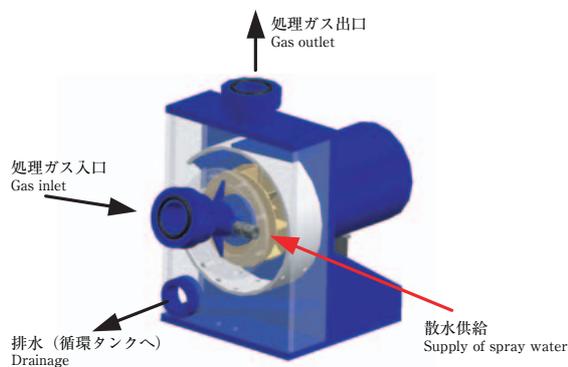


図2 ファンスクラバの構造
Fig. 2 Fan scrubber geometry

表3 処理対象ガス
Table 3 Target gases

処理対象ガス Target gases	地球温暖化指数 GWP: Global Warming Potential
CF ₄	6500
C ₄ F ₈	8700
C ₂ F ₆	9200
CHF ₃	11700
CH ₂ F ₂	650
NF ₃	10800
SF ₆	23900
SiF ₄	—
HF	—
NH ₃	—
CO	—

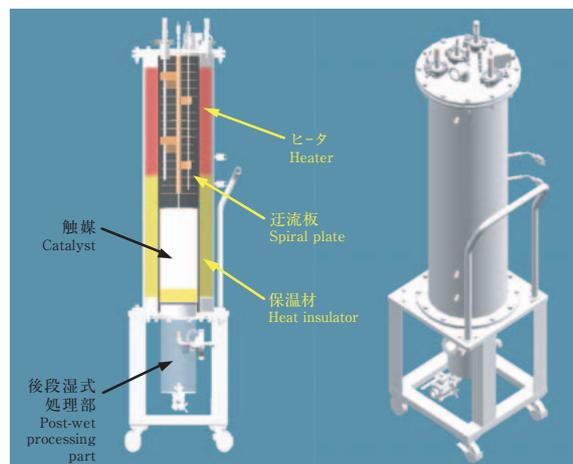
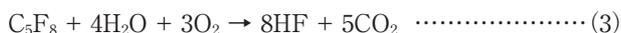


図3 反応槽断面
Fig. 3 Details of canister

中に含まれるCOの酸化処理や、比較的低温で分解するCHF₃、C₃F₈、C₄F₆等の酸化分解処理を行う。反応式を式(2)、式(3)に記す。



C₃F₈、C₄F₆などのPFCsガスは、加熱酸化だけでHFとCO₂に分解することができる。したがって、難分解性のPFCsガスが流入しない場合などは触媒を搭載せずに反応槽を使用することも可能である。なお、加熱酸化分解部には円盤形状の迂流板を多数段配置することで、伝熱面積の増加及び乱流の発生による伝熱効率の向上を図っている。

2-2-3 触媒PFCs分解部

触媒PFCs分解部で難分解性のPFCsガスを分解する。反応式例を式(4)に記す。



触媒は上流の加熱酸化分解部からの高温のガスにより750℃程度に加熱されることで、PFCsガスを分解するのに十分な活性を得ることができる。

2-2-4 後段湿式処理部

PFCsの分解で生じたHFは、水洗浄で処理する。後段湿式処理部は反応槽下部に位置しており、ガスの冷却も兼ねる。前段のファンスクラバと後段の水洗浄部で発生したHFを含む排水は、タンクを経由して大部分が循環し再利用される。

2-3 処理性能

触媒付きの処理性能例を表4に示す。CF₄、C₄F₈、CHF₃は99.9%以上の分解効率を得られている。その他のガスは、米国産業衛生専門会議の定める許容濃度であるTLV-TWA (Threshold Limit Value - Time Weighted Average) 以下に除害されている。

表4 処理性能 (触媒付き)

Table 4 Gas abatement data (with catalyst)

ガス Gases	入口 Inlet (ppm)	ファンスクラバ出口 Fan scrubber outlet (ppm)	出口 Outlet (ppm)	分解効率 Abatement for PFC (%)	許容濃度 TLV-TWA
CF ₄	2140	1180	<0.2	>99.9	—
C ₄ F ₈	100	63	<0.2	>99.9	—
CHF ₃	450	330	<0.2	>99.9	—
CO	8620	5820	<2	—	25 ppm
COF ₂	4	<1	<1	—	2 ppm
SiF ₄	380	<1	<1	—	—
F ₂	330	5	<1	—	1 ppm
HF	—	<1	<1	—	3 ppm

表5 処理性能 (触媒なし)

Table 5 Gas abatement data (without catalyst)

ガス Gases	入口 Inlet (ppm)	ファンスクラバ出口 Fan scrubber outlet (ppm)	出口 Outlet (ppm)	分解効率 Abatement for PFC (%)	許容濃度 TLV-TWA
NH ₃	6100	1	<1	—	25 ppm
CO	9300	8700	5	—	25 ppm
H ₂	15000	14000	<2	—	—
CHF ₃	3000	2700	<1	>99.9	—
CH ₂ F ₂	2800	2500	<1	>99.9	—
CF ₄	5800	5400	2600	55.2*	—
HF	—	—	<1	—	3 ppm

*反応槽下流側のエジェクタによる希釈効果

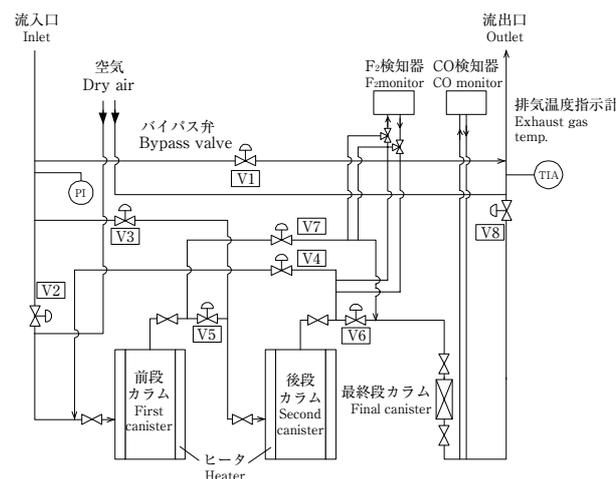


図4 ふっ素固定式排ガス処理装置のフロー

Fig. 4 Flow diagram of fluoride fixation type abatement system

触媒なしの処理性能例を表5に示す。CHF₃、CH₂F₂は99.9%以上の分解効率を得られているが、難分解性のCF₄はほとんど分解されていない。水によく溶けるNH₃は、ファンスクラバ出口でTLV-TWA以下に除害されている。PFCsの分解によって生じるHF濃度は、触媒付き、触媒なしいずれの場合も装置出口でTLV-TWA以下であり、後段湿式処理部で十分に除害されている。

3. ふっ素固定式排ガス処理装置

概略フローを図4に示す。処理対象ガスは、表3に示した触媒式と同等のガス処理が可能である。

3-1 特長

- (1) すべてドライ処理であり、ふっ素を含有した排水が発生しない。
- (2) PFCs分解用とふっ素固定用の2成分からなる処理剤を有した2筒のカラムを直列に接続することにより、前

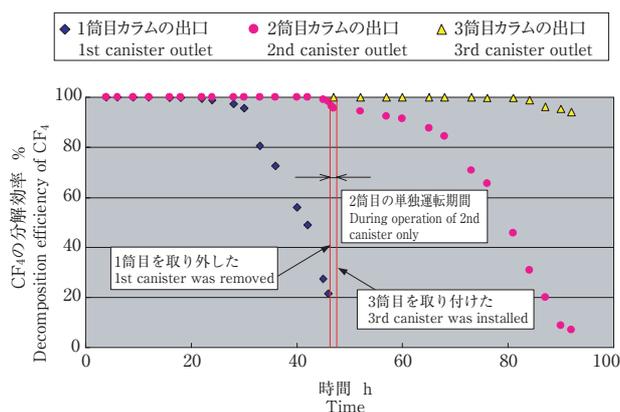


図5 処理性能データ
Fig. 5 Gas abatement data

段のカラムが破過するまでほぼ使い切ることができる。

- (3) PFCsの分解効率は95%以上である。
- (4) サーマルNO_xが発生しない。
- (5) 安全対策として圧力、流量、薬剤破過検知等の各種監視センサと警報出力を装備している。

3-2 処理方法

ふっ素固定式排ガス処理装置は、①前段カラム、②後段カラム、③最終段カラム、の3段階で排ガスを処理する。

3-2-1 前段及び後段カラム

処理ガスは酸素源としての空気を添加して前段カラムに流入される。カラム内には、PFCs分解用とふっ素固定用の2成分からなる処理剤が充填される。この処理剤は650～750℃の範囲で反応効率が最も高くなることから、カラムはヒータによって加熱・温度制御される。

処理剤の破過は、前段カラム下流のふっ素濃度をモニタして検知する。処理ガスは前段カラムを通過後、同一仕様の後段カラムに流れる。これにより、前段カラムの処理剤が破過するまでほぼ使い切ることができる。破過した前段カラムを交換後は図4に示したV2～V7を操作することにより、後段カラムから前段カラムの順で流れ

る経路に切り替えて使用する。

3-2-2 最終段カラム

後段カラムの下流から出る低濃度のCOと酸性ガスを最終段カラムで吸着する。処理剤の破過は、最終段カラム下流のCO濃度をモニタして検知する。

3-3 処理性能

性能試験はミニカラムを用いて実施した。処理ガスはCF₄、希釈ガスは窒素とし、入口濃度は1%-volで一定とした。処理性能例を図5に示す。ミニカラムは3筒準備し、初期は1筒目から2筒目の順で通ガスした。46時間後に2筒目の分解効率が約98%になったため、1筒目カラムを切離した。実機でのカラム交換作業を想定して、1時間は2筒目カラムでの単独運転を行い、3筒目を取り付けた。3筒目カラム取り付け後、PFCs分解効率は99.9%以上に復帰した。2筒目カラムの分解効率が98%になった時、1筒目カラムの分解効率は20%であった。1筒目カラムの薬剤を分析したところ全容量の約90%を消費しており、処理剤の能力をほぼ使っていることが確認できた。

3-4 課題と将来展望

ふっ素固定式は処理カラム内でふっ素化合物が生成される。現状ではふっ素を固定することは可能だが、ふっ素化合物を安価に、効率よく回収する技術が確立されていない。将来的には、ふっ素化合物を容易に回収できる技術を開発し、再資源化を図りたい。

4. おわりに

地球温暖化ガスの削減は全世界的な課題である。今回紹介した触媒式とふっ素固定式排ガス処理装置は、どちらもヒータ加熱を行う方式であり、消費電力量の削減も図る必要がある。今後は高性能化とともに省電力についても検討し、より環境に配慮した製品として改善していきたい。