

# 半導体製造用PFCsガスのドライ反応・処理

大里 雅 昭\* 西川 忠 一\* 森 洋 一\*\*

## Abatement by Dry Reaction of Perfluoro Compounds Gases for Microchip Manufacturing

by Masaaki OSATO, Tadakazu NISHIKAWA, & Yoichi MORI

The Global Warming effect is a problem of worldwide concern and at the Third Conference of the Parties (COP3) to the Framework Convention on Climatic Change (FCCC), held in Kyoto, Japan on December 1997, determination was reached that there was a need to reduce the emission of perfluoro compounds during microchip manufacturing. This so-called Kyoto Protocol started off national and regional engagement towards perfluoro compounds abatement on a worldwide scale. Consequently, fired thermal type and electrical thermal type (including that which uses catalysts) perfluoro compounds containing exhaust gas treatment systems started being used. However, this has led to an increase in the load on wastewater treatment systems of semi-conductor manufacturing plants, as fluorides produced after decomposition are treated using water in such treatment systems. The following introduces a solution to this, a newly developed dry chemical-reaction type exhaust gas treatment system which is capable of high-efficiency perfluoro compound decomposition and which adsorbs decomposed fluorides into adsorbants without releasing them into the wastewater flow.

**Keywords:** Perfluoro compounds, Global warming effect gas, Chemical reaction type for PFCs, Hydrogen fluoride, Electrical thermal type with catalyst, Fired thermal type, Electrical thermal type, Chemical reaction and physical adsorption type, Wet treatment type, Calcium fluoride

### 1. ま え が き

地球温暖化は全世界的な規模の問題となっている。1997年12月の京都会議（COP3）を契機に、CO<sub>2</sub>削減はもとより、半導体産業で使用するPFCsガス（PFCs：Perfluoro Compounds）の削減の必要性が認識され、それ以降、各国、各地域とも、基準年度（1995年あるいは1997年）の排出量に対する削減率を2010年までに10%とし、温暖化対策へ向けて取り組む姿勢をみせている。表1にPFCsガスのGWP値（Global Warming Potential：CO<sub>2</sub>を基準とした温暖化数値）の一覧表を示す。

半導体製造産業において、エッチング装置ではエッチングガスとしてCF<sub>4</sub>、CHF<sub>3</sub>、C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>等が使用され、CVD装置ではウェーハの成膜工程にてチャンバ内に付着した生成物のクリーニングガスとしてC<sub>2</sub>F<sub>6</sub>、NF<sub>3</sub>等が使用されている。いずれも従来から使用されてきた毒性ガス処理用の湿式排ガス処理装置（排ガスを水に溶解する方式）及び乾式排ガス処理装置（排ガスを処理剤に吸着する方

表1 主なPFCsガスの温暖化数値

Table 1 GWP of principal PFC gases

PFCガス Gases	主な使用プロセス Used for process tool	*GWP (100年値) Value for 100 year
CF <sub>4</sub>	エッチング Etching	6500
CHF <sub>3</sub>		11700
C <sub>4</sub> F <sub>8</sub>		8700
CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>		650
SF <sub>6</sub>		23900
NF <sub>3</sub>	CVD	9720
C <sub>2</sub> F <sub>6</sub>		9200
C <sub>3</sub> F <sub>8</sub>		8600

\*GWP (Global Warming Potential)：CO<sub>2</sub>を基準とした温暖化数値  
（日本フルオロカーボン協会の値）  
GWP for standard value of CO<sub>2</sub>  
（Values by Japan Fluorocarbon Manufacturers Association）

式）では分解できないガスである。PFCsガスの処理方法としては、燃料やヒータを使用して高温（1000～1400℃）での分解、触媒を用いての分解、プラズマによる分解があり、現在、各ユーザが新規設置している排ガス処理装置は、これらの処理方式が主流となってきている。

ところが、これらのPFCsガス排ガス処理装置は、いずれの方式でも分解後のF（フッ素）成分を水を用いて

\* 精密・電子事業カンパニー 精密機器事業部 設計室  
\*\* 同 同 CI技術室

溶解し排水するという処理方式をとっており、従来大気放出されていたF成分が排水に流入することから、半導体製造工場の水処理設備への負荷増大につながっている。また、前記排ガス処理装置が多数設置されることにより供給水量及び排水量が増加し、工場によっては当該地域の排水量制限から水の使用量増加が困難なユーザも出てきている。

一方、使用ガスの動向としては、プロセス面の優位性から、エッチング装置では今後ともCF<sub>4</sub>、CHF<sub>3</sub>、C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>等のPFCsガスが使用され、またCVD装置でも当面NF<sub>3</sub>等が使用され、PFCsガスは引き続き使用されていくものと思われる。

本報では、地球温暖化ガスであるPFCsガスの高効率処理を行うと共に、分解したF成分を排水系に放出せず、処理剤に固定する完全ドライ方式であるF固定式排ガス処理装置について紹介する。

## 2. F固定式排ガス処理装置概要

### 2-1 処理原理

エッチング装置やCVD装置のクリーニング工程では、PFCsガス及び副生成ガスのSiF<sub>4</sub>等の酸性ガスが処理対象となる。処理剤としては、PFCsガスに対する分解活性が高い金属成分と、分解したFを固定する金属成分からなる混合材料を開発し、その性能を確認したところ、除去率、寿命とも満足する結果を得た。

反応原理としては、まずPFCsガス、SiF<sub>4</sub>等の酸性ガスを金属粒子と反応させて分解し、分解後のF成分をCa粒子と反応させ、CaF<sub>2</sub>を生成するというものである。

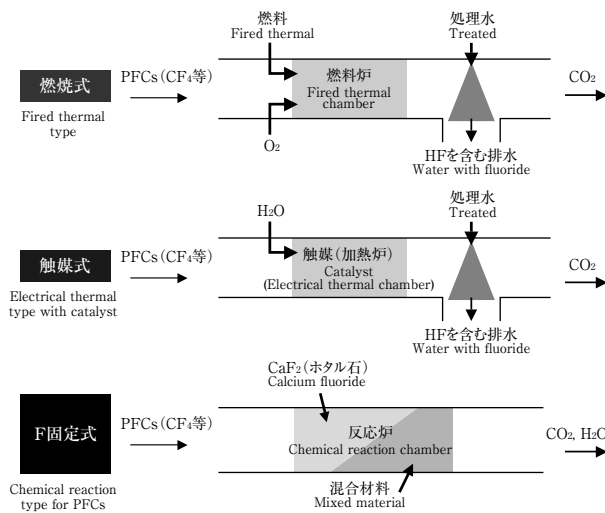


図1 主なPFCsガス処理方式  
Fig. 1 Principal treatment methods for PFC gases

反応後の処理剤は、CaF<sub>2</sub>、Si酸化物等となり、また出口ガスもCO<sub>2</sub>となり、いずれも無害な物質となる。

### 2-2 特長

(1) PFCsガス分解後のF成分を処理剤に固定し、排水系への放出の無い完全ドライ処理

図1に、主なPFCsガス処理方式の比較図を示す。

(2) PFCsガスの高効率処理 (98%)

2本の反応槽の接続方法をシリーズとし、1本目の処理剤能力を使い切っても2本目が処理をカバーするフローとし、PFCsガスの高効率処理と処理剤消費率の向上を図った。併せて1本目が寿命となり、新品への交換時でも2本目単独で処理を行い、プロセスの連続処理を可能とした(図2)。

実際のエッチング装置での処理結果を表2に示す。い

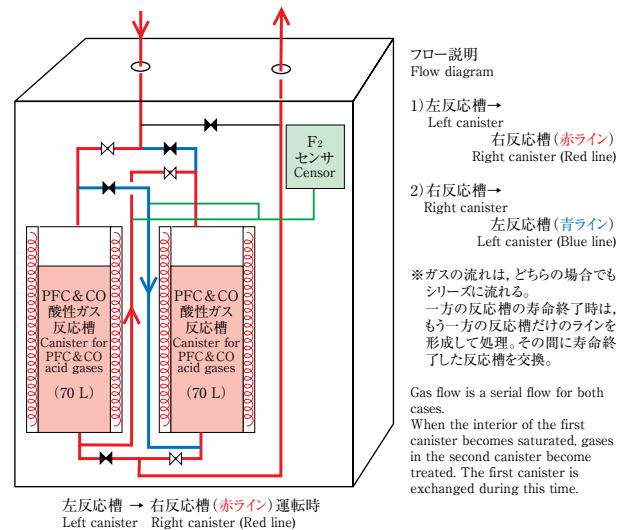


図2 装置フロー図

Fig. 2 Flow diagram

表2 処理結果例

Table 2 Gases abatement data

プロセスガス Process gases (製造装置使用ガス) Used for process tool	処理対象ガス Target gases (副生成ガス含む) Including by-product gases	入口濃度 Inlet (ppm)	出口濃度 Outlet (ppm) ( )内は除去率 (%) ( ): abatement (%)	許容濃度(TLV値) Allowable concentration (TLV-TWA) (ppm)
CF <sub>4</sub>	CF <sub>4</sub>	470	1.1 (99.8)	-
CHF <sub>3</sub>	CHF <sub>3</sub>	130	< 0.2 (99.8)	-
C <sub>4</sub> F <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> F <sub>8</sub>	35	< 0.2 (99.4)	-
CO	CO	600	< 2 (99.7)	25
	SiF <sub>4</sub>	110	< 1 (99.1)	-
	F <sub>2</sub>	1.5	< 1	1

ずれのPFCsガスも除去率として99%以上となっている。また、副生成ガスのSiF<sub>4</sub>、F<sub>2</sub>についても許容値以下に処理されており、良好な結果を得ている。

(3) 大流量処理が可能 (最大250 L/min)

複数チャンバからの一括処理が可能で、設置スペース低減が図れる。

### 3. 今後の展開

#### 3-1 エッチング装置用

PFCsガスが主なプロセスガスであり、反応生成物も少ない単一プロセスであるエッチング装置向けのF固定式排ガス処理装置の製品化を優先させた。

難分解性PFCsガスの高効率除去が可能で、更に給排水が無いという特長があるF固定式排ガス処理装置は今後大きな需要が見込まれる。

新規設置はもとより、既設のエッチング装置から排出されるPFCsガスの処理に対しても、今後各ユーザとも積極的に対応していくものと思われる。従来はSiF<sub>4</sub>、F<sub>2</sub>等の酸性ガスを乾式で処理しているユーザが多く、給排水系統の設備はない。ここに新たにPFCsガスの処理を加える場合、給排水設備の必要な触媒式、ヒータ式、燃焼式への置き換えは、新たに給排水の設備費用及びランニングコストが必要となる。F固定式であれば追加設置又は置き換えも容易である。図3に乾式からF固定式への置き換への例を示す。

#### 3-2 CVD装置用

CVD装置においてもPFCsガスは多量に使用され、エッチング装置よりも使用量としては多く、F固定式の利点が大きくなるはずである。しかしながら、CVD装置からはクリーニング時のPFCsガスもさることながら、プロセスの主体である成膜用ガス反応生成物の排出があり、F固定式1系統ではすべての処理は不可能である。したがって、実用上は複雑な系となるが、成膜用ガス及び反応生成物の処理には燃焼式やヒータ式を使用し、クリーニング時のPFCsガスの処理をF固定式で行うという分離処理になるであろう。

#### 3-3 ふっ素回収、再利用

半導体製造産業においてふっ酸 (HF) は大量に使用さ

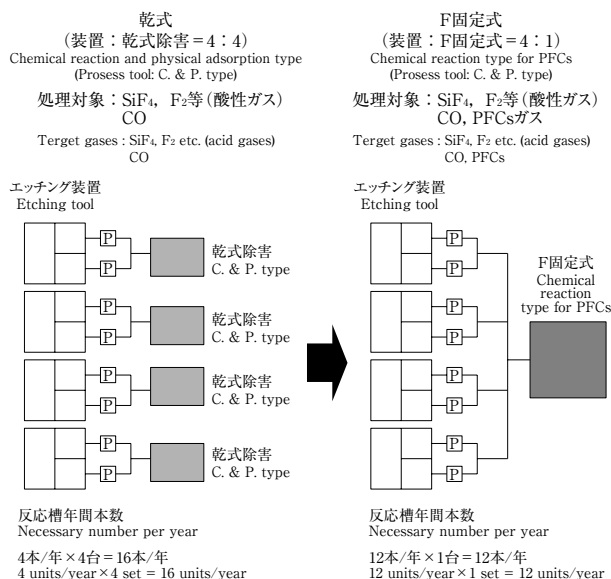


図3 乾式からF固定式への置き換え例  
Fig. 3 Example of shift from C. & P. type to chemical reaction type for PFCs

れており、今後も使用量は増加するものと予想されるが、現状は有効な回収方法がないため大量の廃棄物となって環境負荷を増大させている。一方、HFの原料となるCaF<sub>2</sub>も有限な資源であるため、将来的には必ず逼迫してくるものと予想される。更に海外からの調達も困難になりつつある現在、価格も上昇傾向にある。以上から、HF生成に必要なCaF<sub>2</sub>の回収及びふっ素の再利用は必須であり、今後の重要課題としてとらえている。

### 4. おわりに

地球温暖化ガスであるPFCsガスの分解はもとより、分解後のふっ素の処理も含めて取り組む必要性が増しているなか、F固定式排ガス処理装置はその解の一つとして有力な手段である。また他の産業でもふっ素処理の方法について模索している現状、製品化は急務である。今後とも、各方面の顧客要望に即した処理性能、設置条件、ランニングコスト等を網羅した装置作りに心がけ、顧客満足度の高い製品に仕上げていきたい。