

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200380100226.9

B01J 37/02 (2006.01)
B01J 21/04 (2006.01)
B01J 23/42 (2006.01)
B01J 37/10 (2006.01)
C01B 5/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008年5月14日

[11] 授权公告号 CN 100387342C

[22] 申请日 2003.10.14

[21] 申请号 200380100226.9

[30] 优先权

[32] 2002.10.16 [33] JP [31] 301423/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2003/013146 2003.10.14

[87] 国际公布 WO2004/035209 日 2004.4.29

[85] 进入国家阶段日期 2004.8.13

[73] 专利权人 株式会社富士金

地址 日本大阪府

共同专利权人 大见忠弘

[72] 发明人 大见忠弘 池田信一 森本明弘

北野真史 皆见幸男 川田幸司

[56] 参考文献

US5301217A 1994.4.5

CN1166536A 1997.12.3

US5011529A 1991.4.30

CN1356961A 2002.7.3

CN1367720A 2002.9.4

审查员 孙瑞丰

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 郭煜 庞立志

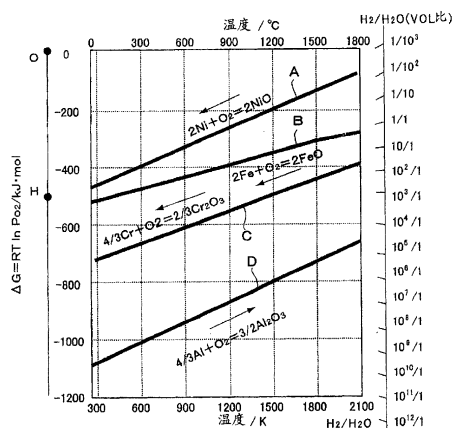
权利要求书1页 说明书7页 附图3页

[54] 发明名称

水分发生用反应炉的铂涂层催化层的形成方法

[57] 摘要

在水分发生用反应炉的反应用空间的内壁面，能够廉价而且简单地形成厚度均匀的对母材附着力强，并且对铂皮膜的保护功能强的隔离皮膜。在不进行高温燃烧而使氢和氧反应产生水分的水分发生用反应炉中，水分发生用反应炉用含铝的合金形成，对该水分发生用反应炉的内壁面，实施铝的选择氧化处理，形成以氧化铝(Al_2O_3)为主体的隔离皮膜，然后在该隔离皮膜的上面层合附着铂皮膜，形成铂涂层催化层。



1. 一种水分发生用反应炉的铂涂层催化层的形成方法，其中在该水分发生用反应炉中，在反应用空间的内壁面上形成铂涂层催化层，使供给反应用空间内的氧和氢与铂涂层催化层接触而使两者游离基化，使游离基化的氢和氧不进行高温燃烧就发生反应而产生水分，其特征在于，上述水分发生用反应炉由含铝合金形成，对该水分发生用反应炉的内壁面进行铝的选择氧化处理，形成以氧化铝为主体的隔离皮膜，然后在该隔离皮膜的上面层合附着铂皮膜，形成铂涂层催化层。

2. 根据权利要求1所述的水分发生用反应炉的铂涂层催化层的形成方法，其中，所述的含铝合金为含铝不锈钢。

3. 根据权利要求1所述的水分发生用反应炉的铂涂层催化层的形成方法，其中，所述的含铝合金的铝选择氧化处理为在处理气氛的氢对水分的体积比 H_2/H_2O 为 $10^4/1 \sim 10^9/1$ 及加热温度为 $300^\circ\text{C} \sim 1500^\circ\text{C}$ 的条件下进行所定时间加热的处理。

4. 根据权利要求1所述的水分发生用反应炉的铂涂层催化层的形成方法，其中，所述的铂涂层催化层只在水分发生用反应炉的水分气体出口侧的炉身部件的内壁面形成。

5. 根据权利要求1所述的水分发生用反应炉的铂涂层催化层的形成方法，其中，形成铂涂层催化层的隔离皮膜为由位于内壁面的母材一侧的大致100%的氧化铝的层和位于其外侧的以氧化铝为主体的层构成的隔离皮膜。

6. 根据权利要求2所述的水分发生用反应炉的铂涂层催化层的形成方法，其中，所述的含铝合金为具有Cr 17.7wt%、Ni 25.5wt%、Mo 0.01wt%、Mn 0.01wt%或以下、Al 3~4wt%、C 0.01wt%或以下、S 0.01wt%或以下、P 0.01wt%或以下以及余量Fe的化学组成的奥氏体系含铝合金。

7. 根据权利要求3所述的水分发生用反应炉的铂涂层催化层的形成方法，其中，在含有10VOL%的氢和10ppm水的氢气处理气氛中，在 800°C 的温度下进行3小时加热处理。

水分发生用反应炉的铂涂层催化层的形成方法

技术领域

本发明是关于改良主要用于半导体制造装置及化学品制造装置的水分发生用反应炉的制造方法，是关于构成在反应炉内部的反应用空间的内壁面上设置的铂涂层催化层的隔离皮膜的形成方法。

背景技术

比如，在半导体制造上使用水分氧化法附加硅氧化膜时，需要连续供给超高纯度的水分。因此本申请人以前曾开发了如图3那样结构的水分发生用反应炉，这已经公开（特开2000-169109号等）。

这类水分发生用反应炉，是将炉身部件22、23成相向状互相焊接在一起，形成内部有反应用空间P的炉身，在这个炉身上分别设置有原料气体入口24、水分气体出口25、入口侧反射体26、出口侧反射体27等，同时，原料气体入口24相对一侧的炉身部件23的内壁面上设置铂涂层催化层28而形成的。

更具体来说，上述铂涂层催化层28是形成在SUS316L制的水分气体出口25侧的炉身部件23的整个内表面，先在炉身部件23的内表面形成TiN制的隔离皮膜28a之后，再在其上形成铂皮膜28b。

上述隔离皮膜28a的厚度为 $0.1\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ 左右最合适，图中约 $5\mu\text{m}$ 厚的TiN制的隔离皮膜28a是通过离子电镀方法形成的。

再者，上述铂皮膜28b的厚度为 $0.1\mu\text{m}\sim 3\mu\text{m}$ 左右合适，图中约 $3\mu\text{m}$ 厚的铂皮膜28b是通过真空蒸镀法形成的。

隔离皮膜28a的形成方法，除了上述离子电镀方法外，也可以用离子溅射法、真空蒸镀法等PVD法及化学蒸镀法（CVD法）、热压法、喷镀法等。而铂皮膜28b的形成方法，除了上述的真空蒸镀法以外，可以使用离子电镀法、离子溅射法、化学蒸镀法、热压法等，而且，隔离皮膜28a为TiN等有导电性的物质时，也可以用电镀法。

上述隔离皮膜28a是为了防止铂皮膜28b的反应率随着时间的推移降低而设置的。即，当由于水分发生时的反应热，使基底的不锈钢的温度上升时，Ni及Fe从基底金属向铂皮膜28b内扩散，在氧化气氛

中在铂皮膜 28b 表面被氧化，由此使铂皮膜 28b 丧失其催化活性。

因此，在不锈钢（基底）的表面形成上述隔离皮膜 28a，以此防止 Fe 及 Ni 从基底金属向铂皮膜 28b 内迁移。

上述隔离皮膜 28a，不含 Ni 及 Fe 成分，不可能在铂涂层皮膜内生成氧化物的材质最合适，除了 TiAlN、TiC、TiCN 及 Al_2O_3 之外， Cr_2O_3 、 SiO_2 、CrN 等氧化物及氮化物被认定为和上述 TiN 同样，也可以作为隔离皮膜 28a 利用。

参照图 3，通过原料气体入口 24 供给反应炉炉身内部的氢和氧，由于包含入口侧反射体 26 及出口侧反射体 27 等的扩散用部件而被扩散，与铂涂层催化层 28 接触。与铂涂层催化层 28 接触的氧气和氢气由于铂的催化作用，增强了反应性，成了所谓的游离基化的状态。游离基化的氢和氧在比氢混合气的着火温度低的温度（约 $300^{\circ}C \sim 400^{\circ}C$ ）下，瞬时发生反应，在不发生高温燃烧的情况下生成水分。

产生的水分（水分气体）从水分气体出口 25 导出，供给到制造半导体用的室等（图略）。

目前技术上的课题

上述图 3 所示结构的水分发生用反应炉，不进行高温燃烧，可以安全且使 O_2 和 H_2 以近似 100% 的反应率进行反应，具有能够连续获得所需量的超高纯度的水分气体的良好实用效果。

但是，该水分发生用反应炉还有几个留待解决的问题，构成上述铂涂层催化层 28 的一部分的隔离皮膜 28a 的形成，也是课题之一。

即，以前的水分发生用反应炉，厚度为 $1 \sim 5 \mu m$ 的隔离皮膜 28a 是由离子电镀法、离子溅射法、真空蒸镀法等形成的，但形成厚度均匀的隔离皮膜 28a 是困难的，会出现隔离皮膜厚度容易产生不均匀的问题。另外，在隔离皮膜 28a 上有时会存在有针孔的问题。

尤其，当炉身部件 23 的内壁面上设置的出口侧反射体 27 为复杂形状时，在炉身部件 23 的内壁面上形成厚度均匀的隔离皮膜 28a 就更为困难。

而且，形成隔离皮膜 28a 需要相当多的费用，结果就出现了降低水分发生用反应炉的制造成本困难的问题。

再加上，形成的隔离皮膜 28a 和炉身部件 23 之间的附着力稍弱，

在施加热循环时就会产生所谓可能会发生浮动的问题。

发明内容

发明要解决的问题

本发明的目的是提供水分发生用反应炉的铂涂层催化层的形成方法，以便解决以前的水分发生用反应炉的上述问题，即是解决（1）在反应空间的内壁面形成厚度均匀且没有气泡的隔离皮膜困难的问题、（2）降低形成隔离皮膜费用困难的问题和（3）对隔离皮膜的母材的附着力稍弱等的问题的方法，是利用所谓不锈钢合金的选择氧化特性，通过把含有 Al 的不锈钢在所定的氢和水分比（ H_2/H_2O ）的非活性气体内，通过所定的时间、所定的温度下进行加热处理，由此在含 Al 不锈钢的外表面上能够极为廉价地制造出包含大致接近 100% 的 Al_2O_3 层和以 Al_2O_3 为主体的层的隔离皮膜。

发明的公开

第 1 项的发明是发明的基本构成，即，形成在反应空间的内壁面上有铂涂层催化层的水分发生用反应炉，使供给反应空间内的氧和氢与铂涂层催化层接触并使两者游离基化，使游离基化的氢和氧不进行高温燃烧就发生反应而产生水分的水分发生用反应炉，其中上述水分发生用反应炉由含铝的合金形成，对该水分发生用反应炉的内壁面进行铝的选择氧化处理，形成以氧化铝（ Al_2O_3 ）为主体的隔离皮膜，然后在该隔离皮膜的上面层合附着铂皮膜，形成铂涂层催化层。

第 2 项的发明是在第 1 项的发明中，使含有铝的合金为含有铝的不锈钢。

第 3 项的发明是在第 1 项的发明中，把含有铝的合金进行铝选择氧化处理时，使处理气氛的氢对水分的比（ H_2/H_2O ）以及加热温度为 $10^4/1 \sim 10^9/1$ 及 $300^\circ C \sim 1500^\circ C$ ，进行所定时间的加热处理。

第 4 项的发明是在第 1 项的发明中，只在水分发生用反应炉的水分气体出口侧炉身部件的内壁面形成铂涂层催化层。

第 5 项的发明是在第 1 项的发明中，使形成铂涂层催化层的隔离皮膜为包括位于内壁面的母材一侧上大致 100% 的氧化铝（ Al_2O_3 ）的层和位于其外侧的氧化铝（ Al_2O_3 ）为主体的层的隔离皮膜。

第 6 项的发明是在第 2 项的发明中,使含有铝的合金为具有 Cr 17.7wt%、Ni 25.5wt%、Mo 0.01wt%、Mn 0.01wt%或以下、Al 3~4wt%、C 0.01wt%或以下、S 0.01wt%或以下、P 0.01wt%或以下以及余量 Fe 的化学组成的奥氏体系含铝合金。

第 7 项的发明是在第 3 项的发明中,在含有 10VOL%的氢和 10ppm 水的氩气处理气氛中,在 800℃的温度下经 3 小时加热处理。

附图说明

图 1 为在含有铝的不锈钢合金内的主要成分的氧化中,表示温度和气氛 (H_2/H_2O) 的关系的线图 (エリンガム线图)。

图 2 为在含铝不锈钢 (FR31) 的表面进行 Al 选择氧化处理形成的 Al_2O_3 皮膜的成分构成图。

图 3 为以前的水分发生用反应炉的断面概要图(特开 2000-169109 号)。

符号说明

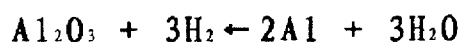
P: 反应用空间、22: 炉身部件、23: 炉身部件、24: 原料气体入口、25: 水分气体出口、26: 入口侧反射体、27: 出口侧反射体、28: 铂涂层催化层、28a: 隔离皮膜、28b 铂皮膜、29: 过滤器

实施发明的最佳形态

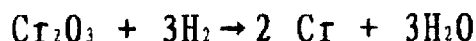
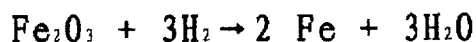
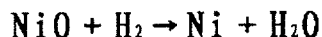
图 1 为表示本发明中使用的含有 Al 的不锈钢合金中含的各成分 (Ni、Fe、Cr、及 Al) 的氧化中 H_2/H_2O 和温度的关系的エリンガム线图。曲线 A、B、C、D 分别表示 Ni、Fe、Cr、Al 的氧化。

象从图 1 中看到的那样,由于把氧化气氛的 H_2/H_2O 的值 (Vol 比) 和温度选定在适当的范围,就可以从 Ni、Fe、Cr、及 Al 中只使 Al 选择性氧化,例如 H_2/H_2O 的比 (Vol 比) 为 $10^0/1 \sim 10^4/1$, 在 300℃ ~ 1500℃ 的温度范围内,可以只使 Al 选择性氧化。

例如把 Ni、Fe、Cr、Al 中的 Al 在使 H_2/H_2O 的比及温度选定在适当的范围中进行选择氧化,Al 就按下式被氧化。



而 Ni、Fe、Cr 的氧化物 NiO、 Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 按下式被还原。



本发明如上述那样，利用 Al 的选择氧化特性，通过只使由含有 Al 的不锈钢合金构成的炉身部件 22、23 内表面的 Al 氧化，在炉身部件 22、23 的内表面形成 Al_2O_3 的皮膜，即包含 100% 的 Al_2O_3 层及以 Al_2O_3 为主体的层的隔离皮膜 L。

实施例

使用有如下述表 1 的上半部分记载的那样的化学组成 (wt%) 的含 Al 不锈钢 (HR31)，制作外径约 110mm 的如图 2 及图 3 所示形状的炉身部件 22、23。

表 1 的下半部分表示以前的不锈钢 (SUS316L)。

[表 1]

	化学组成 (wt%)								
	Fe	Cr	Ni	Mo	Mn	Al	C	S	P
奥氏体系 HR31	余量	17.7	25.5	0.01	<0.01	3~4	<0.01	<0.01	<0.01
奥氏体系 SUS316L	余量	17.2	15.1	2.76	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01

对于上述含有 Al 的不锈钢构成的炉身部件 23 的内表面，施行洗涤等前处理，其内表面洗涤之后，装进加热处理炉内，在下述条件下，进行加热处理。

Al 选择氧化条件

使含有 10% 的 H_2 和 10ppm 的 H_2O 的 Ar 气体以 1L/min 的流量向加热处理炉 (内容积约 1L) 内流通，使加热处理炉的温度保持在约 800℃ 的状态下，进行约 3 小时加热处理。

图 2 是用 ESCA 的深度分布型 (深度方向分析结果)，表示通过上述 Al 选择氧化处理，炉身部件 23 内表面形成的 Al_2O_3 皮膜内部的成分

构成。在图2中曲线E表示氧O的原子数比(%)；F表示Al的原子数(%)；G表示Fe的原子数(%)；H表示Ni的原子数(%)；I表示Cr原子数(%)。如图2表明的那样，距 Al_2O_3 皮膜的内侧(母材一侧)约180nm(0.18 μm)的范围L为所谓的富Al皮膜，而且，在靠近母材的一侧的约50nm(0.05 μm)的范围L'为完全的 Al_2O_3 皮膜。

在本发明中，使炉身材料22、23用含有Al的不锈钢形成，首先在其内壁面上进行上述Al选择氧化处理，形成以 Al_2O_3 为主体的隔离皮膜L。然后，在水分气体出口侧的炉身部件23的内壁面的上述隔离皮膜L上层合附着铂皮膜28b，使该炉身部件23和原料气体入口24侧的炉身部件22相对，焊接两者对接部分的外周面，形成水分发生用反应炉。

采用根据本实施方案形成的水分发生用反应炉进行的水分发生试验的结果，与采用以前的离子电镀方法形成的TiN隔离皮膜28a的水分发生用反应炉对比，反应率随时间的变化和铂涂层催化层28的固着性(机械强度)等方面，证实完全不差。

在上述实施方案中炉身部件22、23是用含Al的不锈钢(奥氏体系HR31)形成的，但含Al的合金也可以是任何种类的金属。

进而，在本实施方案中在含有Al的不锈钢(母材S)的外表面上，形成有约0.05 μm 的100% Al_2O_3 层L'的约0.18 μm 的以 Al_2O_3 为主体的膜L，把它作为隔离皮膜L使用，但该 Al_2O_3 层L'和以 Al_2O_3 为主体的层L的厚度，可以通过改变Al选择氧化的氧化处理条件，适当选定。

而且，在本实施方案中，是在两个炉身部件22、23的双方上形成隔离皮膜L，但也可以只在水分气体出口25一侧的炉身部件23的内壁面形成隔离皮膜L。

发明的效果

本发明的构成如下，用含Al合金制作水分发生用反应炉的炉身部件，通过实施Al的选择氧化处理，在该炉身部件的内壁面形成以 Al_2O_3 为主体的隔离皮膜，同时，在该隔离皮膜上层合结合铂皮膜，由此形成铂涂层催化层。

其结果是，与以往的离子电镀方法和离子溅射法等形成隔离皮膜比较，可以简单而且廉价制造厚度均匀的以 Al_2O_3 为主体的隔离皮膜，

可以大幅度降低水分发生用反应炉的制造成本。

另外，由上述 Al 选择氧化形成的以 Al_2O_3 为主体的隔离皮膜，不仅对母材的附着力等机械强度高，而且防止构成母材的原子侵入铂皮膜内的功能也强，可以大幅度延长铂涂层催化层的寿命。

本发明是如上所述的颇具良好实用效果的发明。

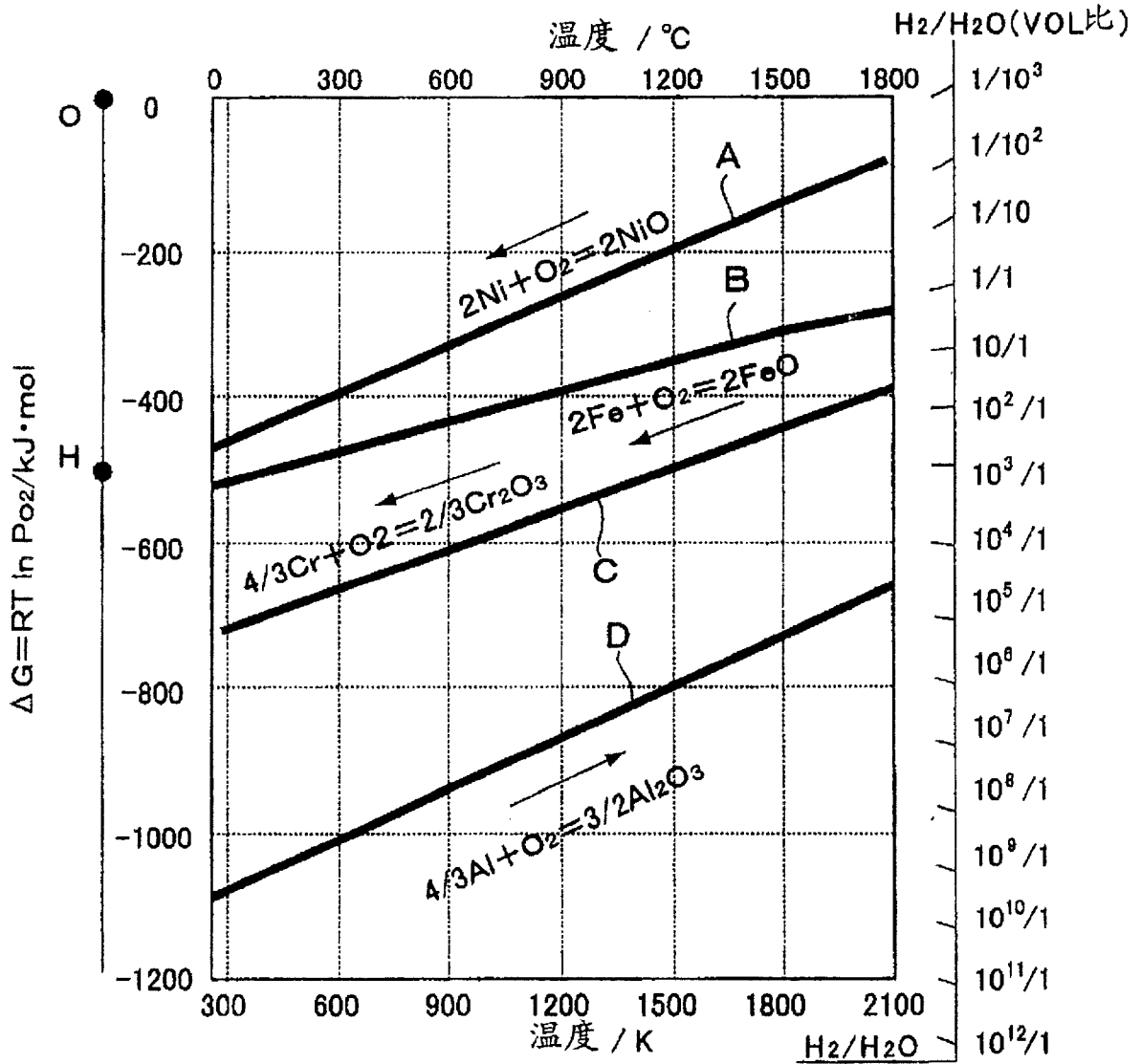


图 1

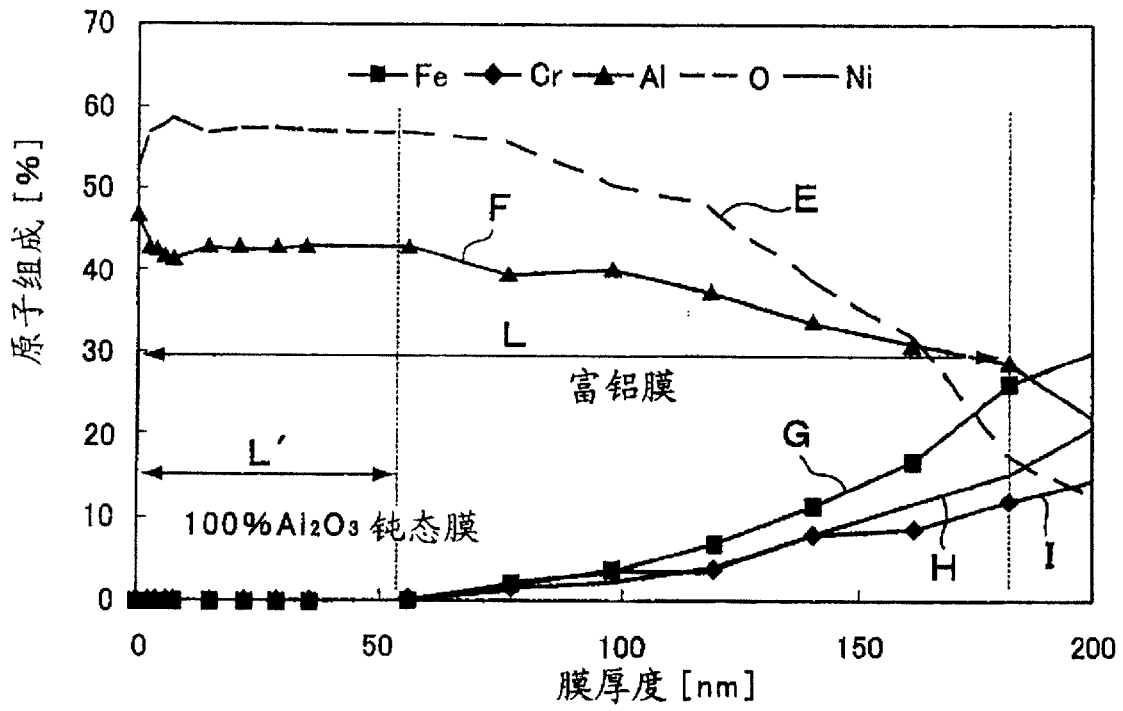


图 2

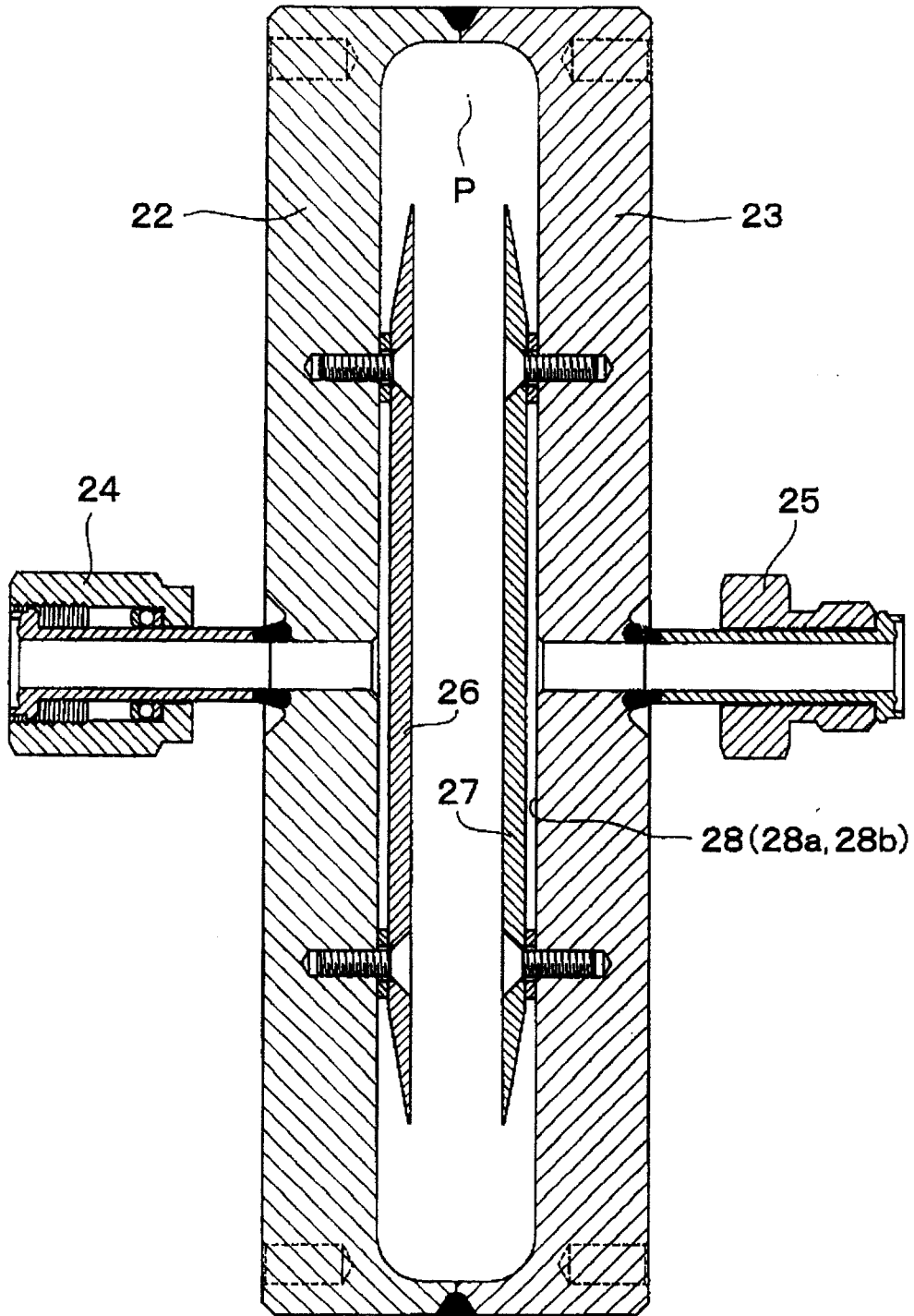


图 3