

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4195831号  
(P4195831)

(45) 発行日 平成20年12月17日(2008.12.17)

(24) 登録日 平成20年10月3日(2008.10.3)

(51) Int.Cl.	F 1	
<b>GO 1 N 31/22</b> (2006.01)	GO 1 N 31/22	1 2 1 B
<b>BO 1 D 53/46</b> (2006.01)	BO 1 D 53/34	1 2 O A
<b>BO 1 D 53/68</b> (2006.01)	BO 1 D 53/34	1 3 4 A
<b>BO 1 D 53/58</b> (2006.01)	BO 1 D 53/34	1 3 4 C
<b>BO 1 D 53/72</b> (2006.01)	BO 1 D 53/34	1 3 1
請求項の数 5 (全 9 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2003-152146 (P2003-152146)	(73) 特許権者	000229601 日本パイオニクス株式会社 東京都港区西新橋1丁目1番3号
(22) 出願日	平成15年5月29日(2003.5.29)	(72) 発明者	島田 孝 神奈川県平塚市田村5181番地 日本パ イオニクス株式会社 平塚研究所内
(65) 公開番号	特開2004-354194 (P2004-354194A)	(72) 発明者	米山 常勝 神奈川県平塚市田村5181番地 日本パ イオニクス株式会社 平塚工場内
(43) 公開日	平成16年12月16日(2004.12.16)	(72) 発明者	佐々木 幸平 神奈川県平塚市田村5181番地 日本パ イオニクス株式会社 平塚工場内
審査請求日	平成17年12月9日(2005.12.9)	審査官	白形 由美子
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 有害ガスの検知方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

有害ガスを浄化筒に導入し、浄化筒に充填された浄化剤と接触させることにより有害ガスを浄化するとともに、浄化剤の充填部を通過する有害ガス成分を検知する方法であって、該浄化剤の充填部の少なくとも一部に有害ガス成分の検知部と連通する空隙部を設け、該連通部は該検知部と隣接する端部が該検知部のガス流の上流面または側面に隣接するように設定し、該空隙部から流通するガスに含まれる有害ガス成分を該検知部により検知することを特徴とする有害ガスの検知方法。

【請求項2】

有害ガス成分の検知部が、有害ガス成分の検知剤と覗窓を含む構成からなる請求項1に記載の有害ガスの検知方法。 10

【請求項3】

空隙部及び連通部として、ガス流の上流面側となる面の少なくとも一部及び検知部と隣接する端部となる面の少なくとも一部がガス透過性材料で構成される容器を用いる請求項1に記載の有害ガスの検知方法。

【請求項4】

ガス透過性材料が、網状の材料である請求項3に記載の有害ガスの検知方法。

【請求項5】

空隙部を介して、互いに連通する複数の有害ガス成分の検知部が、浄化筒の筒壁部に設置される請求項1に記載の有害ガスの検知方法。 20

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は有害ガスの検知方法に関する。さらに詳細には、半導体製造工程等から排出される有害ガスを、浄化筒に充填された浄化剤と接触させることにより浄化するとともに、浄化剤の充填部を通過するガスに含まれる有害ガス成分を検知する方法に関する。

**【0002】****【従来の技術】**

半導体製造工業においては各種のガスが使用されており、水素化物ガスとしては、アルシン、ホスフィン、シラン、ジボラン、セレン化水素等が、酸性ガスとしては、フッ素、塩素、フッ化水素、塩化水素、三フッ化塩素、三フッ化ホウ素、三塩化ホウ素、四フッ化珪素、四塩化珪素、四塩化チタン、塩化アルミニウム、四フッ化ゲルマニウム、六フッ化タンゲステン等が、塩基性ガスとしては、アンモニア、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、ヒドラジン等が多量に使用されている。これらのガスは毒性を有するため、半導体製造工程等で使用された後、これらの有害ガス成分を含む排ガスは大気中に放出するに先立って浄化する必要がある。

10

**【0003】**

従来より、前記の有害ガスの浄化方法としては、浄化剤を浄化筒に充填し、有害ガスを浄化筒に導入して、有害ガス成分を浄化剤と接触させて捕捉することにより浄化する乾式浄化方法が多く実施されてきた。乾式浄化方法において、各種の浄化剤は、各々有害ガス成分に対する固有の浄化能力（浄化剤単位量当りの有害ガス成分処理量）を有しており、ある程度の量の有害ガス成分を捕捉できるが、それを超えると捕捉できなくなり、有害ガス成分を下流側へ流してしまう虞があった。そのため、例えば浄化剤の充填部のうち比較的下流側の位置に浄化筒の外側から浄化筒内を観察することができる覗窓を設け、これに有害ガス成分と接触して変色する検知剤を充填して、浄化剤層が破過する直前で有害ガス成分を検知することが行なわれている。

20

**【0004】****【発明が解決しようとする課題】**

乾式浄化方法においては、有害ガスが浄化剤と接触する際に、有害ガス成分と浄化剤が化学反応を起こすか、あるいは有害ガス成分が浄化剤に吸着されて、有害ガス成分が浄化剤に捕捉される。このような有害ガス成分の反応部または吸着部は、浄化剤層の上流側から徐々に下流側に進行する。しかしながら、浄化剤層の中心部と周辺部の位置の違い、有害ガスに含まれる粉化物の浄化剤層における堆積状態等により、有害ガス成分の反応部または吸着部は、通常は浄化剤層を均一に進行しない。特に浄化筒の径が大きい場合はこの傾向が顕著になり、覗窓の検知剤が変色していないにもかかわらず有害ガス成分が浄化筒の下流側へ流れる虞があった。

30

**【0005】**

このため、有害ガス成分の反応部または吸着部の進行状態を正確に検知する方法として、例えば検知剤が充填された覗窓を複数個所に設置することが検討された。しかしながら、この方法では浄化剤の有害ガスとの反応、あるいは浄化剤による有害ガスの吸着が浄化筒の中心部で早く進行した場合は浄化筒の破過を見逃す虞があった。また、浄化剤の充填部を二分割し、浄化剤の充填部間に空間を設け、その空間部に検知剤が充填された覗窓を設けることも考えられたが、空間内における浄化筒半径方向のガスの拡散では、有害ガス成分の濃度が数ppmと低い場合は検知剤の変色が遅くなり、前記の方法と同様に有害ガス成分の捕捉部が浄化筒の中心部で早く進行した場合は浄化筒の破過を見逃す虞があった。

40

**【0006】**

従って、本発明が解決しようとする課題は、半導体製造工程等から排出される有害ガスを、浄化筒に充填された浄化剤と接触させることにより浄化するとともに、浄化剤の充填部を通過するガスに含まれる有害ガス成分を検知する方法において、浄化剤の有害ガス成分との反応部、あるいは浄化剤による有害ガス成分の吸着部の進行状態を正確に検知するこ

50

とが可能な有害ガスの検知方法を提供することである。

【 0 0 0 7 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、これらの課題を解決すべく鋭意検討した結果、前記のような有害ガス成分の検知において、浄化剤の充填部の少なくとも一部に空隙部を設け、この空隙部を有害ガス成分の検知部と連通させて空隙部から流通するガス进行分析することにより、浄化剤の有害ガス成分との反応部、あるいは浄化剤による有害ガス成分の吸着部の進行状態を正確に検知できることを見出し、本発明の有害ガスの検知方法に到達した。

【 0 0 0 8 】

すなわち本発明は、有害ガスを浄化筒に導入し、浄化筒に充填された浄化剤と接触させることにより有害ガスを浄化するとともに、浄化剤の充填部を通過する有害ガス成分を検知する方法であって、該浄化剤の充填部の少なくとも一部に有害ガス成分の検知部と連通する空隙部を設け、該連通部は該検知部と隣接する端部が該検知部のガス流の上流面または側面に隣接するように設定し、該空隙部から流通するガスに含まれる有害ガス成分を該検知部により検知することを特徴とする有害ガスの検知方法である。

10

【 0 0 0 9 】

【発明の実施の形態】

本発明は、半導体製造工程等から排出される有害ガスを浄化筒に導入し、浄化筒に充填された浄化剤と接触させることにより有害ガスを浄化するとともに、浄化剤の充填部を通過する有害ガス成分を検知する方法に適用される。

20

本発明の有害ガスの検知方法は、浄化剤の充填部の少なくとも一部に有害ガス成分の検知部と連通する空隙部を設け、前記空隙部から流通するガスに含まれる有害ガス成分を検知部により検知する方法である。

【 0 0 1 0 】

本発明における有害ガス成分は、半導体製造工程等から排出され、乾式浄化方法により浄化され得るものであれば特に制限されることがない。これらの有害ガス成分としては、例えば、アルシン、ホスフィン、シラン、ジボラン、セレン化水素等の水素化物ガス、フッ素、塩素、フッ化水素、塩化水素、三フッ化塩素、三フッ化ホウ素、三塩化ホウ素、四フッ化珪素、四塩化珪素、四塩化チタン、塩化アルミニウム、四フッ化ゲルマニウム、六フッ化タンゲステン等の酸性ガス、アンモニア、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、ヒドラジン等の塩基性ガスを挙げることができる。これらは、通常は、窒素、水素、アルゴン、ヘリウム等のベースガスに含有された状態で排出される。

30

【 0 0 1 1 】

本発明における浄化剤は、前記有害ガス成分を含有する有害ガスを、乾式浄化方法により浄化できるものであれば特に制限されることがない。これらの浄化剤としては、例えば、二酸化マンガンを主成分とする水素化物ガスの浄化剤、活性炭に蟻酸のアルカリ金属塩及び/または蟻酸のアルカリ土類金属塩を添着させたハロゲン系ガスの浄化剤、二酸化マンガンを主成分とする組成物に銅塩を添着させた塩基性ガスの浄化剤等を挙げることができる。また、前記有害ガス成分との組み合わせで、粉化物を生成するものであってもよい。

40

【 0 0 1 2 】

本発明における検知剤は、前記有害ガス成分を検知できるものであれば特に制限されることがない。これらの検知剤としては、例えば、無機質担体に変色成分としてモリブデン酸塩を担持させた水素化物ガスの検知剤、塩基性炭酸銅を変色成分とする水素化物ガスの検知剤、遷移金属の水酸化物とコンゴレッドを変色成分とする酸性ガスの検知剤等を挙げることができる。また、本発明における検知部としては、浄化筒の外側から浄化筒内を観察することができる覗窓を設け、これに前記の検知剤を充填した検知部のほか、浄化筒に設けられたガス取入口と浄化筒の外部に設けられた有害ガス成分の検知手段からなる検知部も用いることが可能である。

【 0 0 1 3 】

50

以下、本発明の有害ガスの検知方法を図1～図6に基いて説明するが、本発明がこれらにより限定されるものではない。

図1、図2は、本発明の検知方法が実施可能な浄化筒の鉛直方向の構成例を示す断面図である。図3、図4は、本発明の検知方法が実施可能な浄化筒の浄化剤層中に設けられる空隙部、連通部、及び検知部の鉛直方向の構成例を示す断面図である。図5は、本発明の検知方法が実施可能な浄化筒の空隙部、連通部、及び検知部における水平方向の構成例を示す断面図である。図6は、本発明の検知方法において、浄化剤の充填部に空隙部及び連通部を設けるための手段（内部が空洞である容器）の例を示す斜視図である。

#### 【0014】

本発明の検知方法を実施するために用いられる浄化筒は、図1、図2に示すように、有害ガスの導入口1、浄化剤の充填部2、浄化されたガスの排出口3、及び検知部4のほか、浄化剤の充填部の少なくとも一部に空隙部5、及びこれと検知部を連通する連通部6が設けられる。これらの空隙部と連通部は、空隙部に導入されたガスが、容易に連通部を流通し、検知部に到達するような構成とされる。本発明の検知方法においては、浄化剤の充填部に、空隙部及び連通部を設けるために、通常は図6に示すような内部が空洞である容器が使用される。このような容器を用いた場合を含めて、浄化剤の充填部に設けられる空隙部及び連通部は次のような構成とされる。

#### 【0015】

即ち、空隙部5は、図3、図4に示すように、ガス流7の上流面8（ダウフローの場合は上面、アップフローの場合は下面）がガス透過性材料で構成され、ガス流7の下流面9（ダウフローの場合は下面、アップフローの場合は上面）及び側面10は、好ましくはガス非透過性材料で構成される。（図3、図4に示す空隙部及び連通部において、点線はガス透過性材料の面、実線はガス非透過性材料の面であることを示すものである。）このような構成とすることにより、浄化剤層を通過したガスが、空隙部に導入されやすくなるとともに、一旦導入されたガスが下流面から逃げにくくなる。

#### 【0016】

連通部6は、ガス流7の上流面8'については、図3(1)(3)(4)(5)(6)、または図4(1)(3)(4)(5)(6)に示すようにガス透過性材料であってもよいし、図3(2)、図4(2)に示すようにガス非透過性材料であってもよいが、検知部と隣接する端面11はガス透過性材料で構成される。また、連通部の下流面のうち検知部と隣接しない面、及び側面のうち検知部と隣接しない面は、好ましくはガス非透過性材料で構成される。このような構成とすることにより、空隙部または連通部の上流面から導入されたガスが、検知部に流通されやすくなる。

#### 【0017】

空隙部及び連通部に使用されるガス透過性材料としては、有害ガス成分に対する耐腐食性を備え、浄化剤の侵入を防止することができるものであれば特に制限されることがないが、例えば網状の炭素鋼、マンガン鋼、クロム鋼、モリブデン鋼、ステンレス鋼等を使用することができる。また、ガス非透過性材料としては、有害ガス成分に対する耐腐食性を備えたものであれば特に制限されることがないが、通常は板状の炭素鋼、マンガン鋼、クロム鋼、モリブデン鋼、ステンレス鋼等を使用することができる。

#### 【0018】

本発明において、前述のような連通部は、例えば、その検知部と隣接する端面11が、図3(1)～(3)、図4(1)～(3)に示すように、検知剤のガス流の上流面に隣接するように設定されるか、または図3(4)、図4(4)に示すように検知剤の側面に隣接するように設定される。また、検知部と隣接する端面11は、図3(5)(6)、図4(5)(6)に示すように、必ずしも検知剤12と接触していなくてもよいが、検知部と隣接する端面と検知剤の距離は、5cm以内に設定することが好ましい。

#### 【0019】

本発明において、空隙部及び連通部は、その大きさ、形状に特に制限されることがない。しかし、空隙部及び連通部の内部を合せた容積は、通常は浄化剤の充填部の0.1～10

10

20

30

40

50

%、好ましくは0.2～5%の容積である。空隙部、連通部の外形は、立方体、直方体、球、楕球、円錐、円錐台、角錐、角錐台、環、これらに類似する形状、これらを組合せた形状等とすることができる。また、これらの水平方向の配置については、図5に示すようなものを例示することができる。空隙部及び連通部の上流面に設定されるガス透過性材料の構成部（ガス導入部）は、水平方向の合計の断面積で、通常は浄化剤の充填部の1～40%、好ましくは5～30%の断面積である。

#### 【0020】

本発明の検知方法を実施するに際しては、浄化筒は以上のような構成にセットされる。尚、本発明において、浄化筒に充填される浄化剤の充填長は、実用上通常は10～200cmとされる。浄化筒を流通する有害ガスの流通速度は、特に制限はないが、通常は空筒線速度で0.1～50cm/sec程度である。また、温度、圧力にも特に制限はなく、温度は通常は-20～300℃、圧力は通常は常圧であるが、1kPa(abs)の減圧から1MPa(abs)の加圧下においても実施可能である。

10

#### 【0021】

##### 【実施例】

次に、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明がこれらにより限定されるものではない。

#### 【0022】

##### 実施例1

##### （浄化筒の設定）

空隙部及び連通部として、ガス流の上流面側となる面及び検知部と隣接する端部となる面が網状のステンレス鋼、その他の面が板状のステンレス鋼からなる図6に示すような容器を製作した。この容器は浄化筒に図5(2)のような配置で設置されるものである。空隙部及び連通部を合せた長辺は350mm、検知部と隣接する端面は、横30mm、高さ10mmである。

20

#### 【0023】

次に、二酸化マンガン、酸化銅を主成分とする市販のホプカライト（日産ガードラー（株）製、直径1.5mm、長さ3～10mmの押し出し成型品）100重量部に対して、水酸化カリウムを30重量部担持させて浄化剤を調製した。また、比表面積300m<sup>2</sup>/gの粒状シリカゲル（富士シリシア化学（株）製、キャリアクト-10）100gに、変色成分として燐モリブデン酸水和物1.0g及び硫酸第二銅5水和物0.2gを水270mLに溶解した溶液を含浸させた後、75℃で乾燥させて検知剤を調製した。

30

#### 【0024】

内径400mmのステンレス鋼製の浄化筒に、厚さ80mmとなるように前記の浄化剤を充填するとともに、浄化筒の周辺部4箇所に互いの距離が均等となるように設けられた覗窓部に前記の検知剤を充填した。検知剤はその上面が浄化剤の上面と同一の高さになるように設定した。

次に前記の容器を、4箇所の端面が各々4箇所の検知部に隣接するように浄化剤の上面に配置し、さらに全体の充填長が400mmとなるように前記の浄化剤を追加充填した。

#### 【0025】

##### （検知試験）

乾燥窒素中にSiH<sub>4</sub>を5000ppm含む有害ガスを、常圧、25℃、流量200L/minの条件下、ダウンフローで前述の浄化筒に導入し、検知剤が変色し始めるまでの時間を測定した。また、浄化筒の出口ガスの一部をサンプリングして、SiH<sub>4</sub>が検知されるまでの時間（浄化剤の破過時間）を測定した。これらの結果を表1に示す。また、浄化剤の充填長と検知剤の位置を考慮して、浄化剤の破過時間から計算した検知剤の変色開始時間を併せて示す。

40

#### 【0026】

##### 比較例1

空隙部及び連通部を配置しなかった以外は実施例1と同様の浄化剤及び検知剤を用いて、

50

実施例 1 と同様にして浄化筒の設定を行なった。

実施例 1 と同様の条件下で  $\text{SiH}_4$  を浄化筒に導入し、検知剤が変色し始めるまでの時間、浄化剤の破過時間を測定した。これらの結果を表 1 に示す。また、浄化剤の充填長と検知剤の位置を考慮して、浄化剤の破過時間から計算した検知剤の変色開始時間を併せて示す。

【 0 0 2 7 】

【表 1】

	検知剤の変色開始時間 (hr)						浄化剤の破過時間(hr)
	①	②	③	④	平均	計算上	
実施例 1	20.1	20.0	20.2	20.0	20.1	20.2	25.2
比較例 1	21.4	20.3	21.1	20.8	20.9	20.1	25.1

10

【 0 0 2 8 】

【発明の効果】

本発明の有害ガスの検知方法により、半導体製造工程等から排出される有害ガスを、浄化筒に充填された浄化剤と接触させることにより浄化する際に、浄化剤の有害ガス成分との反応部、あるいは浄化剤による有害ガス成分の吸着部の進行状態を正確に検知することが可能となった。

20

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の検知方法が実施可能な浄化筒の鉛直方向の構成例を示す断面図

【図 2】本発明の検知方法が実施可能な図 1 以外の浄化筒の鉛直方向の構成例を示す断面図

【図 3】本発明の検知方法が実施可能な浄化筒の浄化剤層中に設けられる空隙部、連通部、及び検知部の鉛直方向の構成例を示す断面図（ダウンフローの場合）

【図 4】本発明の検知方法が実施可能な浄化筒の浄化剤層中に設けられる空隙部、連通部、及び検知部の鉛直方向の構成例を示す断面図（アップフローの場合）

【図 5】本発明の検知方法が実施可能な浄化筒の空隙部、連通部、及び検知部における水平方向の構成例を示す断面図

30

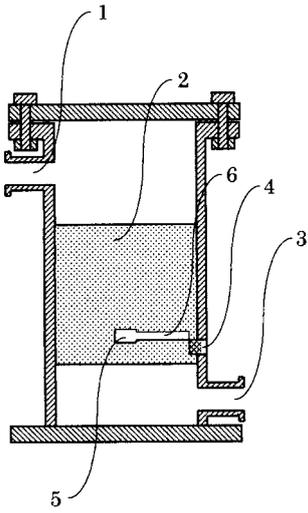
【図 6】浄化剤の充填部に空隙部及び連通部を設けるための手段の例を示す斜視図

【符号の説明】

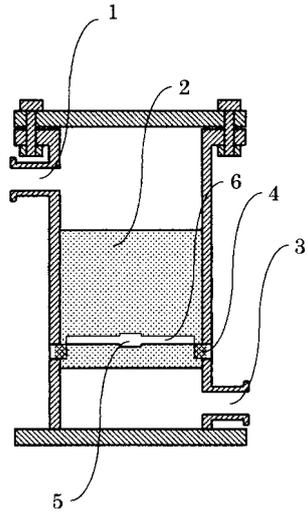
- 1 有害ガスの導入口
- 2 浄化剤の充填部
- 3 浄化されたガスの排出口
- 4 検知部（検知剤と視窓を含む構成）
- 5 空隙部
- 6 連通部
- 7 ガス流
- 8 空隙部の上流面
- 8' 連通部の上流面
- 9 空隙部の下流面
- 9' 連通部の下流面
- 10 空隙部または連通部の側面
- 11 連通部の検知部と隣接する端面
- 12 検知剤

40

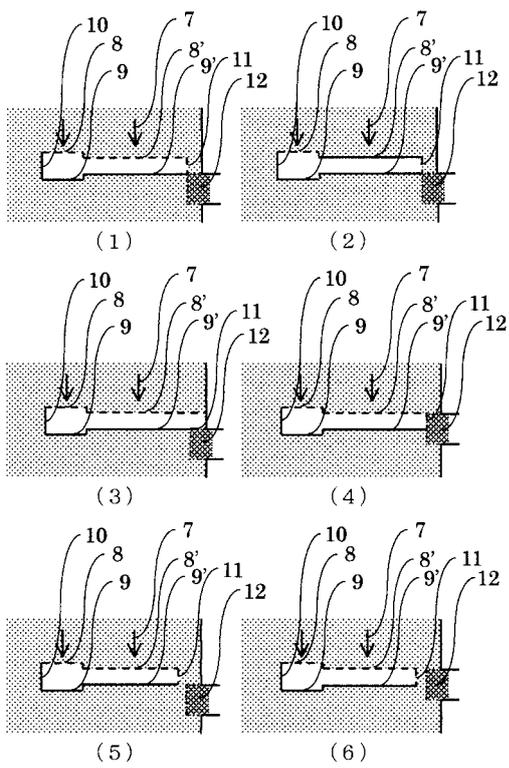
【図 1】



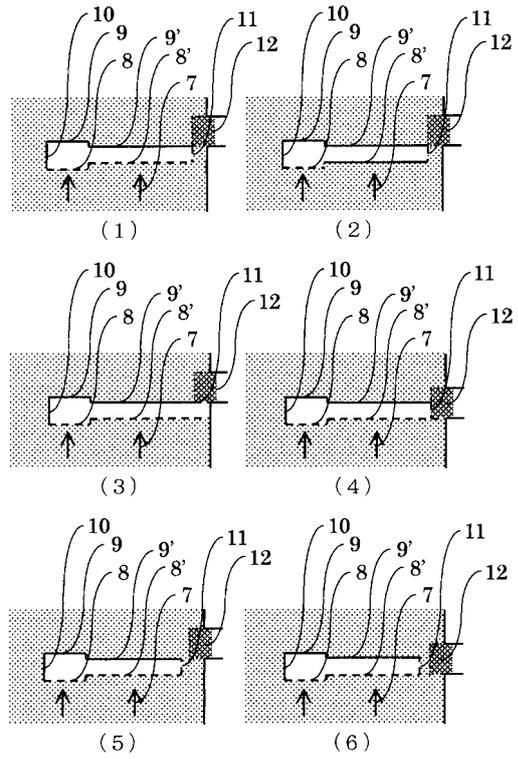
【図 2】



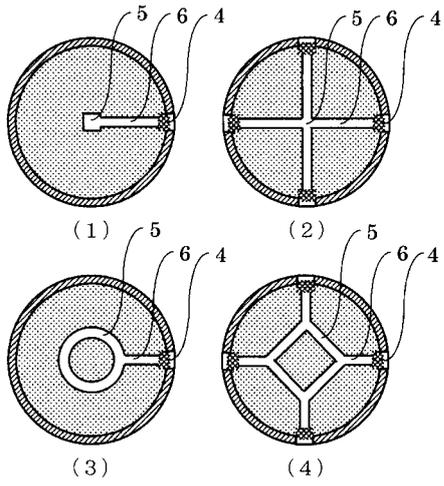
【図 3】



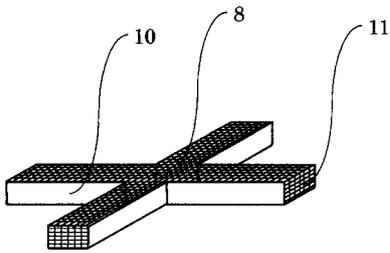
【図 4】



【 図 5 】



【 図 6 】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
G 0 1 N 31/00 (2006.01) B 0 1 D 53/34 1 2 0 D  
G 0 1 N 31/00 Z A B C

(56)参考文献 特開平 1 0 - 2 1 6 4 7 7 ( J P , A )  
特開昭 6 3 - 3 0 2 9 2 2 ( J P , A )  
特開平 1 1 - 1 2 8 6 7 7 ( J P , A )  
実開昭 6 1 - 1 6 1 6 3 1 ( J P , U )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

G01N 31/00-31/22

B01D 53/46

B01D 53/58

B01D 53/68

B01D 53/72