

燃焼式排ガス処理装置の開発

Development of Combustion Abatement System for Semiconductor Process Gases

渡邊 信昭*

服部 賢二*

若林 敏彦*

渋谷 和信*

WATANABE Nobuaki

HATTORI Kenji

WAKABAYASHI Toshihiko SHIBUYA Kazunobu

燃焼式排ガス処理装置は、半導体製造工程から排出されるガス中に含まれる SiH_4 の燃焼爆発の危険回避を目的として約20年前に製作され始めた。当初は SiH_4 の自然発火性を利用して処理する構造であった。しかしながら、処理装置に導入される SiH_4 濃度が低くなり自然発火を利用した分解処理が難しくなったことや、クリーニングガスの使用による温暖化ガス PFCs の分解等、より高い分解性能を要求されるようになり、現在に至っている。ここでは、これらのガスの性状から燃焼式排ガス処理に必要なとされる要求事項と、これらの課題に対する、燃焼器の主要な改良点について紹介する。

Waste gas combustion abatement systems have been manufactured for semiconductor manufacturing for twenty years. A purpose of the system was to prevent explosion of SiH_4 in exhaust line by using SiH_4 's spontaneous combustion property in air. And then, however, a lower concentration of SiH_4 to the system made it difficult to use the property, and a high decomposition efficiency of PFCs etc became to be demanded for the system. The aim of this paper is to describe the demands for the combustion abatement system and the main solutions to them.

1. はじめに

半導体の製造工程の排気における潜在的危険性として、モノシラン (SiH_4) に代表される燃焼性とアルシン (AsH_3) に代表される毒性の両者が掲げられる。このうち SiH_4 は燃焼爆発の危険性が最も高く、過去にもいくつかの事故が発生している。これらの危険性を防止するため、燃焼しやすいものは燃焼分解させて安定化処理をするという観点から、燃焼式排ガス処理装置が出現したのが1980年ごろである。その後約20年を経過する間に排ガス処理装置のガス導入条件は製造装置の変化、新技術の導入、法規制の改正等、いくつかの要因によって変化し、その設計条件に変化をもたらした。ここでは、燃焼式排ガス処理装置の分解処理能力を大きく向上させるきっかけとなった要因をガスの性状と関連付けるとともに、装置の主要な改良箇所についてその設計根拠や内容を説明する。

2. ガスの性状と燃焼式排ガス処理装置に対する要求事項

2.1 SiH_4 の性状

* 電子機材事業本部マーケティング統括部開発部

SiH_4 は、常温で自然発火性を有し、空気中での燃焼範囲や各種可燃性ガスとの混合による爆発危険性については、多くの文献¹⁻⁴⁾ に紹介されているとおりでである。そのうち、特に以下に示す二つの特異性に注意が必要である。

2.1.1 SiH_4 の特異性

・ガスの噴出条件の影響

SiH_4 は自然発火性であり、火災の発生にはガスの噴出条件が大きく影響する。100% SiH_4 を空気中に噴出させた時にノズル口径と流出速度を変化させると自然発火の条件が大きく異なる⁵⁾。

従って空気中に噴出した場合でも、条件によっては自然発火せずに大気中に拡散し、大量の混合気が形成され流速の低下した時点で発火爆発する可能性がある。

・窒素 (N_2) による希釈効果

一般的な可燃性ガスの爆発範囲をあらわす三角図を Fig. 1 (a) に示す。図に示したように、空気と可燃性ガスの混合気に N_2 のような不活性ガスを添加すると、下限界は変化しないが、上限界は徐々に低下し、ついには爆発限界は消滅する。

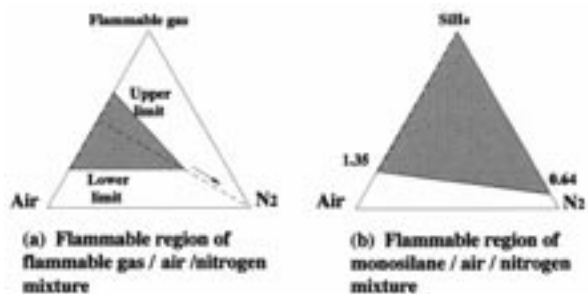


Fig. 1 Effect of N₂ addition on flammability limit in triangular diagram.

N₂希釈方法による可燃性ガスの不燃化方法は、この性質を利用したものである。

これに対し Fig. 1 (b) に示すように、SiH₄は空気中の爆発下限は1.35%であるが、N₂を添加した場合は、0.64%まで低下する⁶⁾。従って、N₂希釈により不燃化を行うことは容易なことではなく、中途半端な希釈は危険性を招く恐れがある。

2. 1. 2 SiH₄の自然発火と燃焼の安定性

一般に、CVD等の半導体製造装置から排出されるガスはN₂により希釈されているため、前述のような特異性を考慮する必要がある。半導体製造装置の排気系を想定し、SiH₄の自然発火性を測定した結果を示す⁷⁾。

Fig. 2に測定に使用した実験装置と系統図を示す⁷⁾。

SiH₄の燃焼分解によって発生した二酸化ケイ素(SiO₂)の粉末がノズル先端に付着して測定に支障をきたすため、ノズルを二重管構造とし、内管にN₂希釈されたSiH₄を、外管にN₂を流し、N₂のカーテンにより粉末の付着を防止した。このノズルを排気できる構造の燃焼筒に収納した。測定は、火炎の目視による判定とSiH₄モニターによる検知の有無により行い(検出下限<10ppm)、火炎が観察されSiH₄が検出されない場合を完全燃焼、火炎が観察されSiH₄が検出された場合を不完全燃焼とした。Fig. 3に測定結果を示す。

排出ガスの流速によるが、SiH₄導入濃度が4~6%

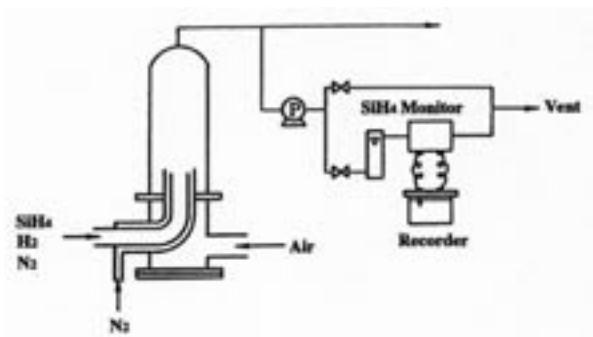


Fig.2 Experimental apparatus to measure flammability of N₂ added SiH₄ in air.

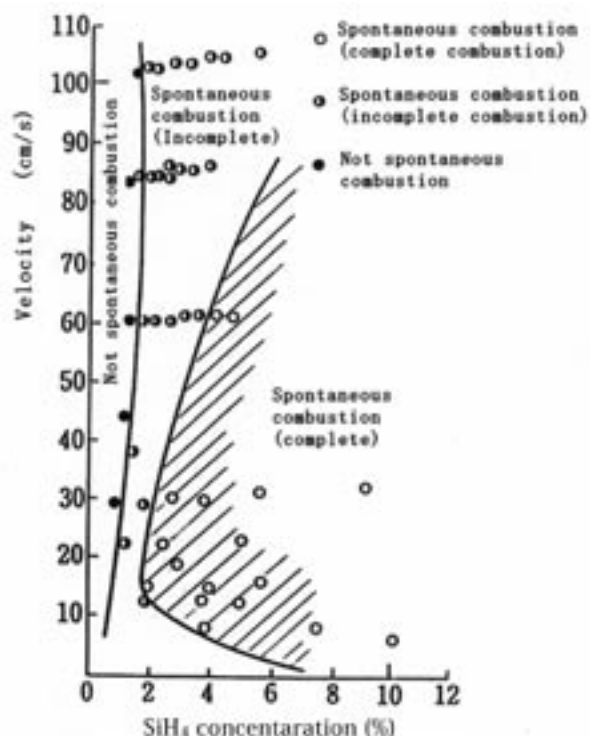


Fig. 3 Relationship between flammable region velocity and N₂ added SiH₄ concentration in air.

以下になると完全燃焼しない範囲があり、1%以下では自然燃焼を利用した分解は難しい。

実際の排出ガスはN₂で希釈されていることに加え、上流側の装置内で、SiH₄が反応により消費されていることから、排出濃度は1%以下になる場合も多い。このため、燃焼分解の促進と安全性確保のため、安定な補助加熱用の火炎による強制燃焼が必要である。

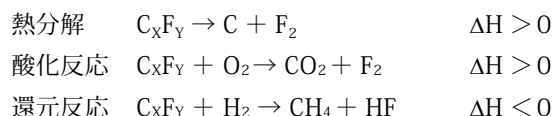
2. 2 PFCの性状

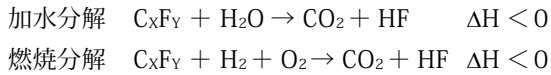
四フッ化メタン(CF₄)や三フッ化窒素(NF₃)に代表されるPFCs(Perfluoro Compounds)は、半導体の製造工程において薄膜をエッチングするために必要なフッ素(F)の供給源として使用されている。PFCsは、熱化学的に安定であるため、大気に放出した場合に残存しやすい。また、地表からのエネルギー放射量の多い8~13μmの波長域に吸収帯があるため、地球温暖化への寄与が大きい。

このため、1997年のCOP3京都会議以降、PFCsの放出量の削減目標が設定され、分解処理に対する要望が強くなっている。

・熱化学的にみた分解反応

C_xF_yの分解反応を整理すると、およそ以下に示す5つの反応に分けられる。





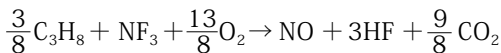
このうち熱分解や酸化反応以外は熱化学的に達成可能な反応と考えられるが、一般に F と他の元素との結合エネルギーは強く、より高温での燃焼分解が必要となる。

また、 C_xF_y は解離と同時に再結合しやすいため、水素 (H_2) を添加することにより遊離した F を H と結合させ、結合エネルギーの大きい HF で固定することが可能である。

燃焼分解の場合は、燃焼によって発生する熱を内部で利用できるとともに、燃料から解離する H を利用できることから、分解方式として優位性が高いと考えられる。

・燃焼分解に必要な条件

いま燃料をプロパン (C_3H_8) として NF_3 を燃焼分解させる時の反応を推定すると



である。したがって C_3H_8 と NF_3 を導入した場合、モル数で NF_3 1 に対して $3/8$ の C_3H_8 を消費することになるため、バーナー部で加熱源である C_3H_8 を空気と完全燃焼させるのではなく一部還元状態にし NF_3 と H との反応を促進させる燃焼条件を必要とする。

3. 燃焼の改良

3.1 燃焼器の全体構造

燃焼式排ガス処理装置は SiH_4 の自然発火性を利用して、燃焼分解させることが始まりであった。このため、燃焼条件を満たすよう、内部の流速の制約等から

大型の燃焼炉形式のものが用いられてきた。しかしながら、 SiH_4 の安全な分解処理や PFCs の分解等、より高い加熱能力と装置の小型化は本技術を普及するために不可欠な条件になってきた。そこで、燃焼器のバーナー部や内部構造の改良に着手し、大きさを容積比で従来の 1/10 にすることが可能となった。その後、さらに性能向上とスケールアップへの取り組みを続け、現在では改良当初の約 40 倍の容量まで製作することが可能となった。Fig. 4 に改良型の基本となる燃焼器の構造図を示す。

燃焼器は主にバーナー部、燃焼部、冷却部の三つの部分より構成され、処理ガスを中心に同心円状に分散火炎を形成するバーナーとこれらを囲む内筒、外筒を取り入れる吸気口と燃焼分解後の排出ガスの放出口を持つ外筒から成る。改良に際してはバーナー部での加熱能力と SiH_4 の燃焼分解に伴って発生する SiO_2 粉末の燃焼器内部への堆積防止を中心に行った。以下に改良内容を記す。

3.2 バーナー部

Fig. 5 にバーナー部の構造を示す。中心に処理対象となるガスを導入し、これに対し同心円状に取り囲むスリット状の炎孔を配置した。また、処理ガスノズル先端は三重管構造になっており、内側から SiO_2 粉末の堆積を防止するためのカーテン用 N_2 ガスを流すラインと二次燃焼用の燃料を供給するラインを設けた。炎孔には一次空気を予め混合させた燃料により形成した主火炎に対し、二次燃焼用の空気を導入し、未燃焼の燃料との二次燃焼によって処理対象ガスの加熱能力の向上を図った。

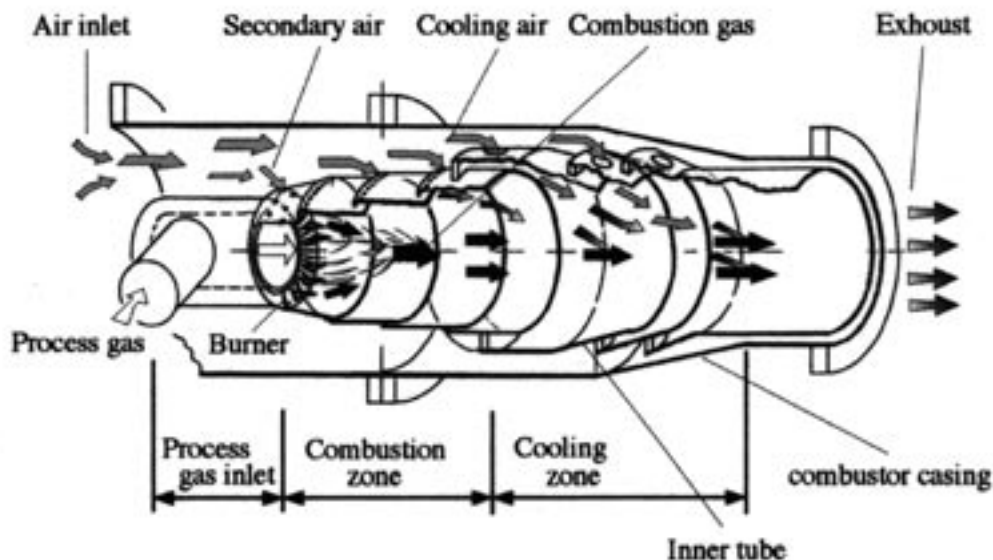


Fig. 4 Combustionchamber.

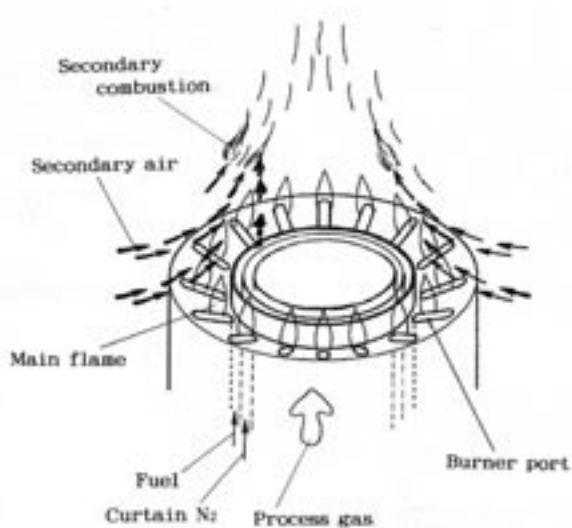


Fig. 5 Schematic of burner.

・火炎の分割

一般にガスの燃焼による火炎温度は、その燃焼条件によって異なるが、空気比1.0の予混合の温度分布は、炎が形成されている部分よりも外側が最も高い⁸⁾。

従って、この部分を多く得るため、火炎を分割化し、温度の高い部分の表面積を大きくし、加熱能力を向上させた。また、これにより比較的短炎で高速での燃焼に対する火炎の安定性が得られるとともに、放熱性が増し、高温部の滞留時間が短縮され NO_x 発生量を抑制する効果があった。

分割火炎を採用しているバーナーとして代表的なものは、家庭用コンロに代表される大気圧バーナーである。使用されている炎孔の形状として、円孔、リボン式、スリット式などがあり、このうち以下のような特長からスリット式のものを採用した。

- (1) 円孔式のバーナーより同じ火炎区域に対して、大きな加熱能力が得られる。
- (2) 点火が容易で円孔式よりも火炎間隔が広くても火移りが早い。
- (3) スリットの切り込み深さ、幅、長さ、スリット間隔の選び方によって設計の自由度が大きい。

この炎孔を採用することにより、大きな加熱能力を得られるとともにスケールアップに対応可能なバーナー構造となった。

・炎孔噴射角

一定気流に対して、直交あるいは角度を持って噴射する噴流は、ノズルを離れて気流と混合するのに要する間に、気流が下流側に進む距離は、同軸噴流に比べ大幅に少なくなる。気流軸 y に対し、直交する x 軸からの噴流の中心軸の軌跡を表す式として、Pratte and Baines の実験式 (1) がある⁹⁾。

$$\frac{x}{\alpha d} = C \left(\frac{y}{\alpha d} \right)^{0.28} \quad (1)$$

ここで α : 噴射速度 u_0 と気流速度 v との比
 d : ノズル径
 C : 比例定数

Fig. 6 にバーナー部での処理ガス気流 v と燃料混合気噴流 u_0 との関係を示した。

(1) 式において噴射角 θ が直角でない場合は、噴射速度 u_0 を噴射速度の水平ベクトルの成分に置き換えて計算した。Fig. 7 に噴射角を変えた時の燃料混合気を中心軸の軌跡を計算した結果を示す。噴射角度を大きくすることにより、処理ガス気流の中心軸と燃料混合気中心線の軌跡が交差し、両者の混合が十分に行われることを示している。

・二次空気の導入

燃焼器内の燃焼は、混合律則である場合が多く、スケールアップの時は、燃焼器の筒径比を一定とするた

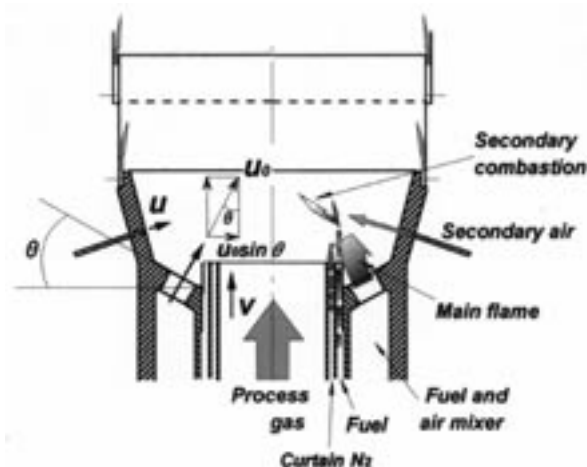


Fig. 6 Cross section of burner.

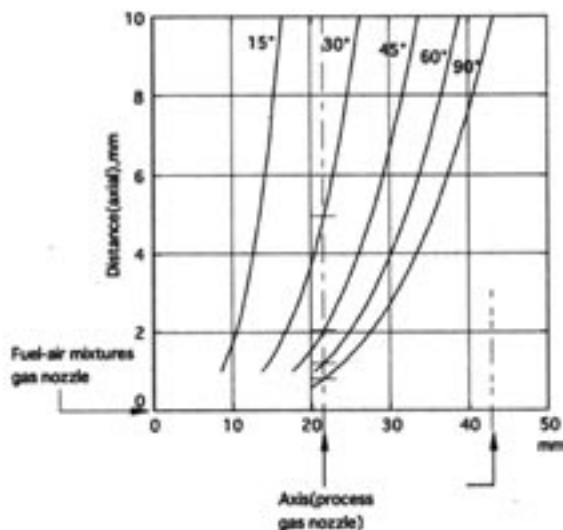


Fig. 7 Estimated stream line of main burner fuel mixture and exhaust gas.

め、形状が相似となる。このため、処理ガス導入量を増やす場合には、ノズルの口径を大きくしなければならない。一方、主火炎の噴出速度は、燃料の燃焼速度から上限が定められてしまうため、火炎と処理ガスとの距離が離れ、大型化の時にはノズル中心部での燃焼火炎との接触が十分に行われなくなる。このため、処理対象ガスの加熱能力を補う手段として、二次空気の流れが重要である。一般にガスの加熱能力は(2)式に示すとおり¹⁰⁾、その熱伝達率はレイノルズ数の1/2乗、つまりガス流速 u の1/2乗に比例するため、二次空気導入孔からの噴射速度を上げることにより同一の火炎温度であっても、加熱能力を向上させることができる。

$$N_u = 0.535 Pr^{0.4} Re^{0.5} = \alpha x / \lambda \quad (2)$$

ここで N_u : ヌッセルト数

α : 熱伝達率

x : 代表長さ

Pr : プラントル数

Re : レイノルズ数

λ : ガス熱伝導率

従って、ガスの噴射速度と挿入角度を考慮すれば適切な加熱能力を選定することができる。また、分解の難しい CF_4 については、酸素や酸素富化の空気を用いることにより、通常の空気燃焼では得られない火炎温度を得ることができ分解を可能にすることができた。

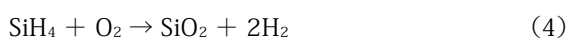
3.3 内筒について

Fig. 4 に示したとおり、本燃焼器は、周囲から冷却用の大気を吸い込むため、バーナー部にその影響が出ないようにする必要がある。このため、従来は燃焼器内部に流速を制限する設備を設ける必要があり、小型化に際して、大きな障壁となっていた。この問題を解消する方法として、筒内を二重構造とし、取り入れ外気からバーナー部を保護する方式を採用した。しかしながら、内筒は、外側を流れる空気のみでの冷却では、その内壁温度が 500°C 付近に達し、材料の耐性が懸念されることと、 SiH_4 の燃焼分解に伴う SiO_2 の粉末堆積の問題が発生した。

SiH_4 と酸素 (O_2) の反応は O_2 が十分な場合には (3) 式で表される。



これに対し酸素が不足する場合には (4) 式の反応が考えられ、 H_2 の発生が伴う。この反応は無炎酸化反応により生じ、 $240 \sim 450^\circ\text{C}$ の範囲で確認されている¹¹⁾。



このため、内筒の内壁温度が高いと、内部を流れる

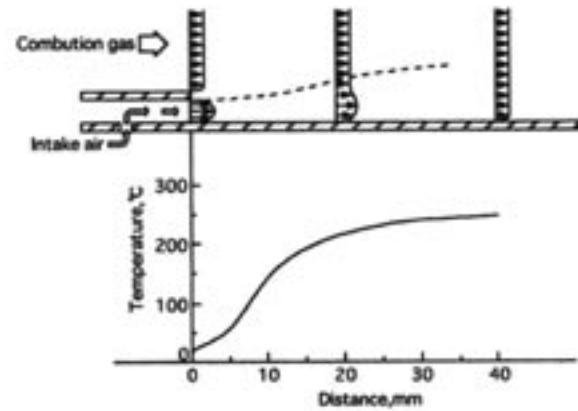


Fig. 8 Inner tube cooling system (Film cooling).

未分解の SiH_4 が内壁付近で SiO_2 の粉末を生成し堆積が進むものと考えられる。つまり、内壁はその材料耐性の問題だけでなく、 SiO_2 の粉末堆積の問題のためにも、冷却する必要があった。

このため、内筒の壁面に沿って冷却空気の膜を利用する膜冷却方式を採用した。この方式は Fig. 8 に模式図を示したとおり、冷却空気を内壁に沿って軸方向に導入し、壁と燃焼ガスとの間に冷却空気の膜を形成する。また、導入する空気は粉末を搬送する役割も有する。空気の導入方法は、本燃焼器においては排気による静圧差が利用できるため、壁に小孔を開け、これらの孔径によって導入空気量の配分を決定できるスプラッシュ冷却リング方式を用いた。しかし、この冷却膜も燃焼ガスの乱流混合によって次第に壊されるため、一定の長さの間隔で冷却空気の導入箇所を設け、冷却空気の膜を新たに作成する必要があった。これらの設計にはガスタービンの燃焼器に使用される設計方法を参考にした¹²⁾。

計算は、燃焼ガスと冷却空気の質量比 m から、Ballal, Lefebvre の実験的修正係数を加えた計算式 (5) より冷却効率を計算した。

$$\eta = 1.28 \left(\frac{\mu_a}{\mu_g} \right)^{0.15} \left(\frac{x}{s} \right)^{-0.2} \left(\frac{t}{5} \right)^{-0.2} = \frac{T_g - T_{wad}}{T_g - T_a} \quad (5)$$

ここで μ : 粘性係数

(添字 a は冷却空気, g は燃焼ガスの値を示す)

x : 内筒長さ

s : 冷却空気導入部高さ

t : 内筒厚さ

T : 温度

T_{wad} : 断熱壁温度

これより、内筒の内側の対流伝熱 C_1 、輻射伝熱 R_1 と外側の対流伝熱 C_2 、輻射伝熱 R_2 との関係を表した (6) 式により、内壁温度を計算することができる。

$$R_1 + C_1 = R_2 + C_2 = \frac{\lambda_w}{t}(T_{w1} - T_{w2}) \quad (6)$$

ここで λ_w : 内筒の熱伝導率

T_{w1} : 内筒火炎側温度

T_{w2} : 内筒冷却側温度

(5) 及び (6) 式を用いた当社の燃焼器の標準的な燃焼条件における T_{w1} の計算結果を Fig. 8 に示す。

この結果は、燃焼条件や処理ガスの負荷条件によって異なるが、前述の計算により膜冷却が保持できる長さを推定できる。

4. 燃焼器の性能

Fig. 9 に現在までに製品化した燃焼器の NF_3 に関する分解性能を示す。 NF_3 を一定流量とし、希釈 N_2 の流量を変化させた時の測定結果であり、図中の数値は各製品の公称の希釈 N_2 導入量を示している。

対象ガスを含んだ処理導入ガス流量が 100L/min から 2000L/min まで、いずれも各々の燃焼器の燃焼量に見合った性能を示しており、能力向上のためのバーナー部等の改良が大容量化に伴うスケールアップに有効なことを示している。

5. まとめ

燃焼式排ガス処理装置において燃焼器の性能向上と小型化のため、ベースとなるバーナー部については、処理対象ガスの加熱と燃焼分解の種火となる主火炎の

予混合火炎を分散火炎構造にするとともに、未燃焼の燃料に対し、二次燃焼用の空気、または酸素を添加する拡散火炎の二段階の燃焼方法を用いたノズルを採用した。これにより加熱能力を向上させるとともに、多くの処理対象ガスの処理条件に対し適切な燃焼条件の調整を容易にすることができ、バーナー部のスケールアップも比較的容易に行えるようになった。現在では希釈導入 N_2 流量 2000L/min までの装置が製作可能である。

小型化に伴って燃焼部を保護するために設けた内筒については、内壁の冷却と SiO_2 粉末堆積防止のため、壁面に沿って空気を導入し、空気膜を形成する方式を採用し、良好な結果を得た。

しかしながら、一方で使用される排気システムに対する適切な排ガス処理システムの検討や上流側で発生する反応生成物に対する対応も重要になりつつある。特に、液晶の製造工程に見られるように、特殊材料ガスの使用量増加とともに排出濃度も高くなり、排気系内での危険度は、より高くなっている。これらについては、排気系内に排出される反応生成物の把握や内部に堆積する粉末との反応等、関連する物質に関する多くの情報を必要とするため、今後関連する資料やデータの集積が望まれる。

参考文献

- 1) 堀口貞茲. 第26回秋季大会講演要旨集 第1分冊. 化学工学会. 277 (1993).
- 2) 堀口貞茲, 浦野洋吉, 徳橋和明, 近藤重雄. 高压ガス. 26 (11), 30-37 (1989).
- 3) 上原陽一, 李相坤, 大谷英雄, 荒牧念. 第29回燃焼シンポジウム講演予稿集. 370-372 (1992).
- 4) 堀口貞茲, 徳橋和明, 永井秀和, 近藤重雄. 第24回安全工学研究発表会講演予稿集. 65-68 (1991).
- 5) 浦野洋吉, 堀口貞茲, 徳橋和明, 大谷英雄, 岩坂雅二, 近藤重雄, 橋口幸雄. 科学技術研究所報告. 84 (10), 585-593 (1993).
- 6) 堀口貞茲, 浦野洋吉, 徳橋和明, 岩坂雅二, 近藤重雄. 高压ガス. 24 (3), 25-30 (1989).
- 7) 橋口幸雄編. 半導体工業用材料ガス安全ハンドブック. 安全工学協会, 1990, 282-293.
- 8) Bernard Lewis, ed. Combustion, Flames and Explosion of Gases, Academic Press, 1987, 274-301.
- 9) 妹尾泰利. 内部流れの力学II. 養賢堂, 1994, 111-116.
- 10) 仲町一郎, 田端明久, 徳本垣徳, 桑原茂. 東京ガス技術研究所報告. 22, 111-119 (1977).
- 11) Azatyan, V. V. ; Kalknov, V. A. ; Shavard, A. A. *React. Kinet. Catal. Lett.* 15 (3), 367-372 (1980).
- 12) A.H.Leleuvre 著. 佐藤幸徳訳. ガスタービンの燃焼工学. 日刊工業新聞社, 1994, 337-352.
- 13) 日本機械学会編. 伝熱工学資料. 日本機械学会, 1980, 50-54.
- 14) LPG 液化石油ガス (1963). 出光興産株式会社, 1963.

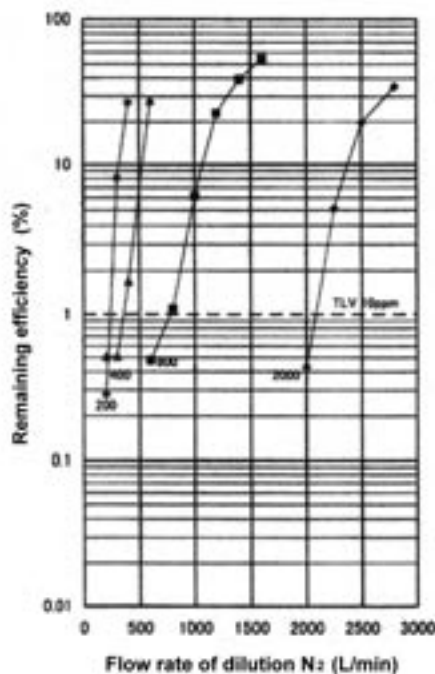


Fig. 9 NF_3 remaining data in Saan burner.