

PFCs 含有排ガスの処理方法と除害効率の評価

森 洋一* 京谷 敬史** 鈴木 康彦**

PFC-containing Waste Gas Treatment Methods and Evaluation on Abatement Efficiency

by Yoichi MORI, Takashi KYOTANI, & Yasuhiko SUZUKI

Characteristics of PFC-containing waste gas treatment systems and evaluation on abatement efficiency are discussed. The discussed systems and evaluation methods are significantly contributing in reducing PFC gas emission, especially in the microchip manufacturing industry. Such reduction is crucial in creating a hazardous-gas-free work environment and more important, in minimizing the global warming effect.

Keywords: Perfluoro Compounds, Fired thermal type, Electrical thermal type with catalyst, Chemical reaction type for PFCs, Fourier transform infrared spectroscopy, Gas chromatography mass spectrometry, Quadrupole mass spectrometry, Abatement efficiency, Waste gas treatment system, Analysis method

1. はじめに

半導体産業では、その製造工程において反応性や毒性の高い有害ガスばかりではなく、エッチングガス（CF₄, CHF₃, C₄F₈等）やチャンバークリーニングガス（C₂F₆, NF₃等）として、表1に示すように地球温暖化係数（GWP：Global Warming Potential）が二酸化炭素（CO₂）

の1万倍程度のPFCsガス（PFCs：Perfluoro Compounds）が、多数使用されている。地球温暖化ガスに関しては、2010年の排出量削減目標（基準レベルに対して削減率10%）の達成に向けて、有効な排出量削減対策が求められている。更に2006年にはIPCC（気候変動に関する政府間パネル）において、地球温暖化ガスのガイドラインの見直しが行われ、PFCsガスの実除害効率をより正確に把握することが必要となっている。

こうした背景から、排ガス処理装置は、作業環境保全のための有害ガス処理だけでなく、地球環境保全のためのPFCsガスの除去が求められており、その重要性が年々高まってきている。

当社では、PFCsガス用の処理装置として、各用途に応じて燃焼式、触媒式、F固定式（PFCsガス分解後のフッ素を処理剤に固定して処理する方法）を製品化し、PFCsガスの排出量削減に貢献している。また、PFCsガスの削減量を正確に把握するために、処理装置の性能評価が重要となってきているが、当社では1987年に乾式排ガス処理装置（処理剤との吸着又は化学反応で排ガスを無害化する処理装置）を製品化して以来、性能評価のためのガス分析技術を長年培ってきた。本報では、各PFCs排ガス処理装置の特長を紹介するとともに、ガス分析技術を踏まえつつ除害効率の評価方法について報告する。

表1 主なPFCsガスの温暖化係数
Table 1 GWP of major PFC gases

PFCsガス PFCgases	主な使用プロセス Process using the gases	GWP* (100年値) Value for 100 years
CF ₄	エッチング Etching	6500
CHF ₃		11700
C ₄ F ₈		8700
CH ₂ F ₂		650
SF ₆		23900
C ₂ F ₆	化学気相成長法 CVD	9200
C ₃ F ₈		7000

※GWP (Global Warming Potential)
：CO₂を基準とした温暖化効果
（日本フルオロカーボン協会の値）
a CO₂-based index for global warming effect
（Values by Japan Fluorocarbon Manufacturers Association）

* 精密・電子事業カンパニー 精密機器事業部 環境製品技術室
** 同 同 同
環境技術第三グループ

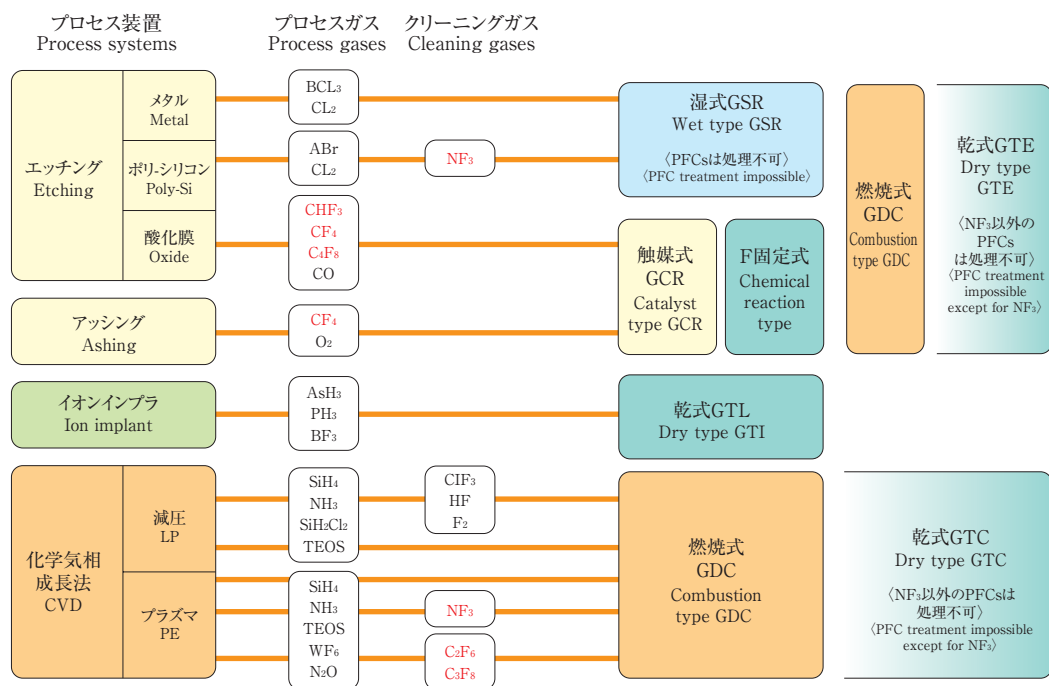


図1 プロセス別のPFCs排ガス処理装置の適用
 Fig. 1 Application of PFC-containing waste gas treatment systems to each process

2. PFCs排ガス処理装置の特長

当社排ガス処理装置のプロセス装置別用途を図1に示す。このうちPFCs処理用としては、乾式タイプを含めて4方式がある。エッチング装置では、PFCsガスを始め酸性ガスやCOの処理用として、成形品を充てんした触媒式やF固定式が使用される。一方、CVD装置では、デボガスとクリーニングガス（主にPFCsガス）の一括処理及び反応固形物に対応可能な燃焼式が主に使われる。処理方式別に特長を挙げると、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、PFCsガスを酸化分解する方式であり、広範囲なプロセス装置に対応が可能である。触媒式は、高温下で触媒によりPFCsガスを分解する方式であり、燃料や酸素が不要であるため、ランニングコストが比較的安価である。F固定式は、PFCsガスを高温下で分解するとともにフッ素を反応固定する方式であり、すべてドライで処理するため排水が発生しない。

3. PFCsガスの分析方法

3-1 分析方法の比較

PFCsガスを主成分とする排ガス分析については、

Equipment Environmental Characterization Guidelines Rev.3（通称インテルプロトコル）に基づいて、フーリエ変換赤外分光法（FT-IR）や四重極質量分析法（QMS）を用いる手法が普及している。これらの分析法を補完するために、ガスクロマトグラフ質量分析法（GC-MS）の併用が認められている¹⁾。これら3種類の分析方法を比較し、表2に示す。各分析方法にそれぞれ長所・短所があり、分析目的や条件に応じて、最適な方法を選択する必要がある。

3-2 PFCsガス分析の実施例²⁾

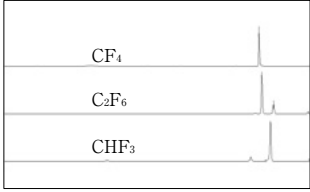
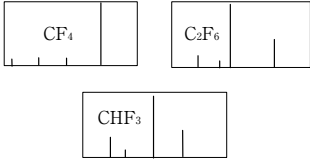
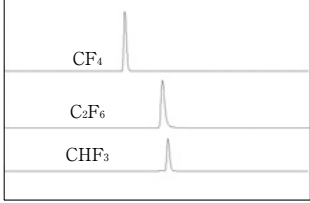
3-2-1 混合標準ガス試料

既知濃度の標準ガスの混合試料をFT-IR、QMSやGC-MSで分析を行い、これら分析値の比較を行った。試料種類や分析装置を表3、4に示す。PFCsガスごとに3分析法の分析値を比較し、図2に示す。1%レベルのPFCsガス分析において、2種混合ガス及び5種混合ガスの分析値は、いずれも基準となる標準ガス濃度に対してすべて±7%以内であり、分析方法による有意差はみられなかった。

3-2-2 エッチング排ガス試料

エッチャー装置において、C₄F₈/Ar/O₂のガス条件でプラズマ化処理し、その排ガスを捕集用容器（ここでは

表2 ガス分析方法の比較
Table 2 Comparison in gas analysis methods

分析方法 Analysis method	原理 Principle	特長 Feature	測定チャート Measurement chart
FT-IR	成分固有の赤外線吸収スペクトルを利用した測定法 Measurement method using component-specific infrared absorption spectra	<p>長所 Advantages</p> <ul style="list-style-type: none"> 定性・定量性に優れている Provides excellent qualitative/quantitative analysis 多成分同時測定可能 Allows simultaneous multicomponent measurement サブppmから%レベルまでの広い濃度範囲の測定可能 Supports a wide range of concentrations from sub-ppm to percent levels リアルタイムにプロセス変化に追従可能かつ連続測定可能 Allows real-time tracking of process changes and continuous measurement <p>短所 Disadvantages</p> <ul style="list-style-type: none"> 2原子分子 (F₂, O₂等) の測定不可能 Incapable of measuring diatomic molecules (F₂, O₂, etc.) 主成分の干渉により微量成分の測定困難 Has difficulty in measuring minor components because of major component interference 	
QMS	成分に高エネルギーの電子流を当てると、複数の分子イオンを含むフラグメントイオンが発生することから、このイオン種を利用した測定法 Measurement method using fragment ions (including multiple molecular ions) generated by applying high-energy electron flow to components.	<p>長所 Advantages</p> <ul style="list-style-type: none"> 分子構造の把握が可能 Allows grasping molecular structures 定性・定量性に優れ、多成分同時測定可能 Provides excellent qualitative/quantitative analysis and allows simultaneous multicomponent measurement 広範囲の濃度測定可能 Supports a wide range of concentrations 応答性に優れ、リアルタイムの測定可能 Offers good response, allowing real-time measurement <p>短所 Disadvantages</p> <ul style="list-style-type: none"> 多成分系で複数の類似のフラグメントが共存すると、個々の成分定量が困難になる Has difficulty in the quantitative analysis of individual components when multiple similar fragment ions exist in a multicomponent system 	
GC-MS	分離用カラムで多成分を単成分に分離し、検出器として質量分析計を用いる測定法 Measurement method using a mass spectrometer to detect individual components isolated from a multicomponent system in an isolation column.	<p>長所 Advantages</p> <ul style="list-style-type: none"> 多成分系での分離定量性や未知物質の定性に優れている Offers excellent quantitative isolation and qualitative analysis of unknown substances in a multicomponent system 広範囲の濃度測定可能 Supports a wide range of concentrations <p>短所 Disadvantages</p> <ul style="list-style-type: none"> リアルタイムでの測定が困難 Has difficulty in real-time measurement 反応性の高い成分 (HF, F₂, SiF₄等) の測定が困難 Has difficulty in measuring components with high reactivity (HF, F₂, SiF₄, etc.) 	

樹脂製バッグを使用) に採取した。この排ガス試料を用いて混合標準ガス試料と同様に、3分析方法による分析値の比較を行った。結果を図3に示す。エッチング排ガスでは、標準ガス試料と異なり、PFCsガスの成分ごとに濃度差があり、10 ppmから1000 ppmの濃度範囲で定量を行う必要があった。そのため、FT-IRやQMSでは、

ppmオーダの分析条件 (FT-IRでは分析用波数や光路長の選択、QMSでは高感度検出器の選定及び校正ガス濃度は排ガス組成に近いオーダに調製) を設定する必要があった。GC-MSにおいても、排ガス組成に近い校正ガスによるキャリブレーションが必要であった。こうした校正によりFT-IRとGC-MSの分析値は、よく一致していた。

表3 混合標準ガス試料
Table 3 Samples of standard gas mixtures

試料種類 Samples	標準ガス Standard gases	
	成分 Component	濃度 (%) Concentration
2種混合ガス Two-component mixture gas	CF ₄	1.02
	C ₂ F ₆	1.02
5種混合ガス Five-component mixture gas	CF ₄	1.01
	CHF ₃	1.01
	C ₂ F ₆	1.00
	C ₃ F ₈	1.02
	C ₄ F ₈	1.00

表4 分析装置
Table 4 Analyzer

分析方法 Analysis method	分析装置 Analyzer
FT-IR	Infinity 6000 (MATTSON 製) (MATTSON TECHNOLOGY) セル: 10 cm Cell
QMS	Questor GP (ABB EXTREL 製) (ABB EXTREL)
GC-MS	QP 5050A (島津製作所製) (SHIMADZU CORPORATION) カラム: CP-PoraBOND Q Column

しかし、QMSでは、分析条件を最適化させたにもかかわらず、特にCF₄とC₂F₆の分析値が他の2分析方法に比べて高くなっていた。QMSでは、原理的に排ガスに存在するすべてのPFCsガスをあらかじめ測定対象成分として登録しておかないと、正確な分析が望めない。そこで、分析値が高くなった要因として、分析対象に挙げた成分(CF₄, CHF₃, C₂F₆, C₃F₈, C₄F₈, C₂F₄)以外のPFCsの存在が推定された。実際にC₄以上の高分子量のフルオロカーボンが含まれていることが、GC-MSによる定性分析で確認された。高分子量のフルオロカーボンのイオンフラグメントが、CF₄やC₂F₆の測定用フラグメント(CF₄ではCF₃⁺のm/e:質量と電荷の比=69, C₂F₆ではC₂F₅⁺のm/e=119のフラグメントイオンを選択)に加算されたことにより、分析値が実際よりも高くなっていたと考えられる。

このように、FT-IRやGC-MSでは、成分ごとに分離定量する手法のため、他成分の干渉を避けることが可能であるが、QMSでは未知物質が存在すると、これが測定対象成分に干渉し、正確な分析値が得られない難点があることが分かった。

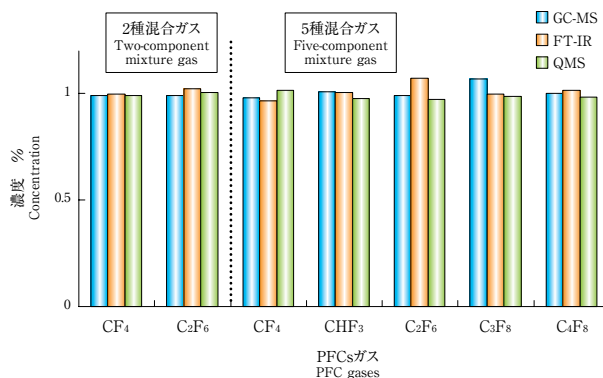


図2 混合標準ガス試料の分析値
Fig. 2 Comparison in analysis values for samples of standard gas mixtures

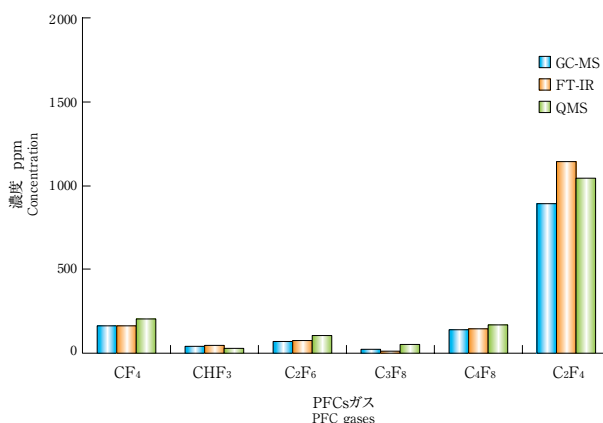


図3 エッチング排ガス試料の分析値比較
Fig. 3 Comparison in analysis values for samples of etching waste gases

4. 除害効率の評価

4-1 除害効率の基本的な考え方

PFCs排ガス処理装置の除害効率は、排ガス処理装置に導入するプロセスガスやその他の希釈ガス等の流量を考慮したPFCsガスの絶対量をベースに、次のように求める。ガス流量を把握せずに、入口ガスと出口ガスのPFCs濃度だけの比較で算出する方法は採らない。

$$\text{PFCs 除害効率} = 1 - \frac{(\text{排ガス処理装置出口の総ガス流量}) \times (\text{出口ガス内のPFCs濃度})}{(\text{排ガス処理装置入口の総ガス流量}) \times (\text{入口ガス内のPFCs濃度})}$$

これにより、総ガス流量やPFCs濃度を正確に把握することが除害効率を評価する上で重要である。実際の測定においては、オンラインで排ガスを分析装置に導入する方法と排ガスを捕集用容器(ステンレス製容器, 樹脂製バッグ等)でサンプリングする方法の2とおりがある。

前者では、フィールドにサンプリングユニットや分析装置 (FT-IR, QMS) を設置し、排ガスをリアルタイムにモニタリングする場合に適用する。後者では、簡便な吸引ポンプ等を使い、排ガスを捕集用容器に採取するため、サンプリングするポイントやタイミングを任意に選択する場合に行う。当社では、目的や排ガス組成に応じて両方の方法での測定が可能であり、それぞれについて紹介する。

4-2 除害効率の求め方

オンラインでのFT-IR導入法と捕集用容器採取法のそれぞれについて、除害効率の求め方の例を図4に示す。

(1) オンラインでのFT-IR導入法

前述したとおり、除害効率は総ガス流量とPFCs濃度を基に算出するため、これらを正確に把握しなければならない。総ガス流量の求め方は、次の3方法がある。

①導入ガス流量が既知であれば、それら流量の加算値を使う。

②未知の場合、トレーサガスを使用し、総ガス流量を算出する。

③トレーサガスが使用不可など、総ガス流量の把握が困難な場合は、燃焼式の測定例のように、ガス流量を着火時と非着火時で同流量にして、ガス流量によらず

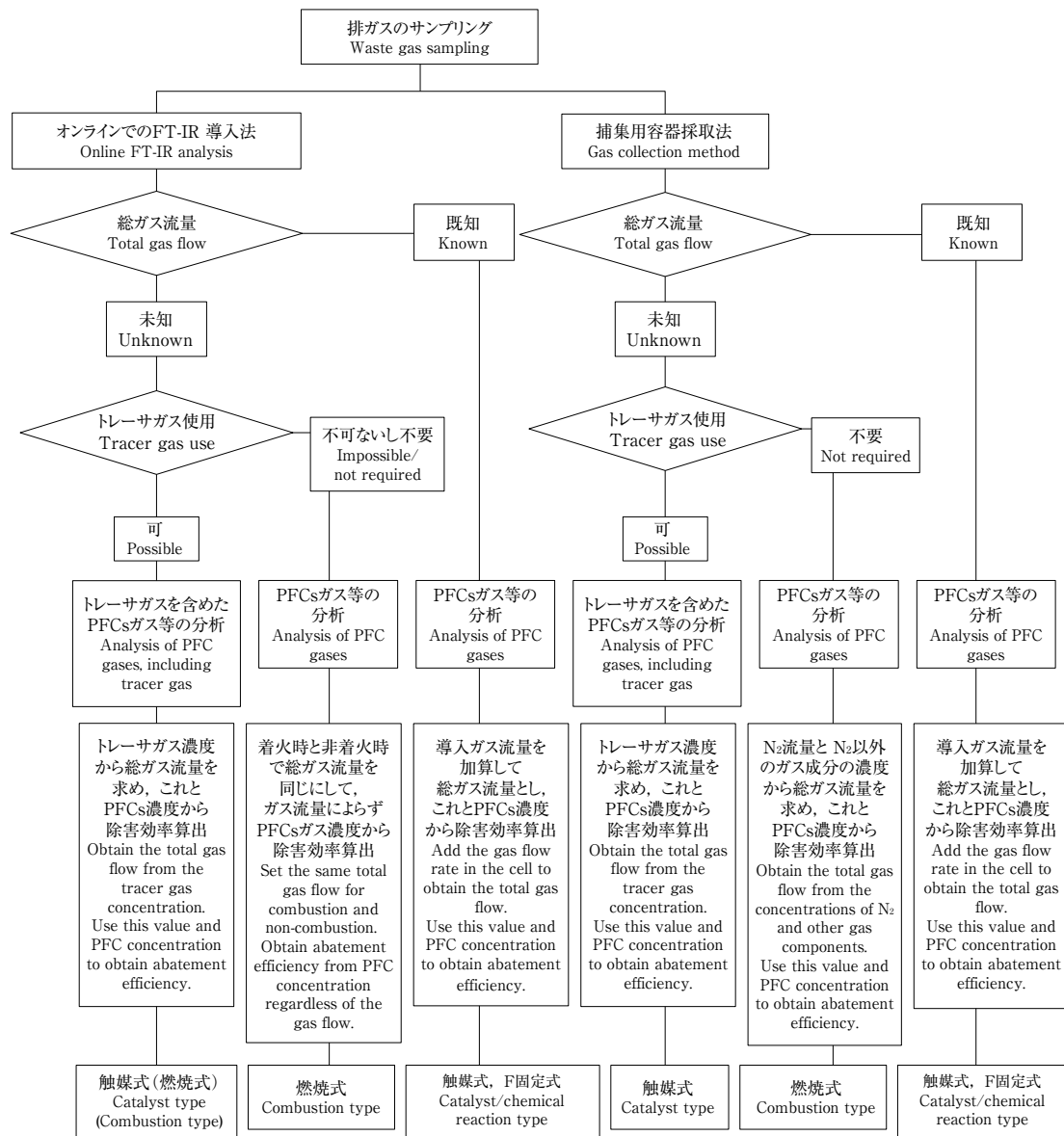


図4 除害効率の求め方の例
Fig. 4 Example of abatement efficiency calculation

PFCs濃度から求めることがある。

PFCsガスのオンライン測定では、FT-IRが主流であり、データ解析の手法（IRスペクトルから定量化する方法）としてPFC類の簡易測定方法であるエプソンメソッドが採用されている。

(2) 捕集用容器採取法

オンラインでの測定によらず、排ガスを捕集用容器に採取し、その後成分に応じた分析装置により測定を行う。この採取方法によれば、現地にサンプリングユニットや分析装置を設置するような煩雑さがなく、簡便な吸引ポンプ等によりサンプリングが容易に行える。分析装置を現地に持ち込まずにすむため、分析コストが安くなる上、GC-MS等の複数の分析装置を使いより正確な測定が可能になる。

実際の測定において、総ガス流量をトレーサガスを使用して求める場合に、PFCsガス、エチレン等の可燃性ガスやArなどの不活性ガスが用いられる。このうち総ガス流量の測定のためとはいえ、PFCsガスやエチレン等の可燃性ガスを未処理で排出できない場合に、不活性ガスであるArが選ばれる。ArはFT-IRでは測定不可であるが、GC-MSによる測定は容易であり、総ガス流量把握の選択肢が広がる。

4-3 実施例の紹介

PFCsガスの除害効率測定の実施例を紹介する。

表5 FT-IR分析条件
Table 5 Conditions of FT-IR analysis

メーカー Manufacturer	MIDAC社 MIDAC CORPORATION
型式 Model	IGA 2000
セル長 Cell length	10 cm (非燃焼時) (at non-combustion) 4 m (燃焼時) (at combustion)
スキャン回数 Number of times of scanning	20回 20 times
分解能 Resolution	2 cm ⁻¹
ゲイン Gain	1
セル内ガス導入量 Gas flow in the cell	2 s/m
セル温度 Cell temperature	121 °C
セル導入方法 Method for introducing gas into the cell	・真空ポンプによる吸引 Evacuating the cell by a vacuum pump ・セル入口で121°Cになるように配管を加熱 Heating the piping so that the cell inlet temperature reaches 121 °C.

(1) 測定対象

対象装置は、燃焼式排ガス処理装置（GDC250AP）とし、これにCF₄、CHF₃、SF₆の3種類のPFCsガスを同時に通ガスした。

(2) 分析装置

分析装置は、フーリエ変換赤外分光光度計（FT-IR）を用い、分析条件を表5に示す。これを排ガス処理装置の出口に設置し、非燃焼時と燃焼時のIRスペクトルを測定した。

(3) 除害効率の求め方

PFCsの除害効率は、4-1項記載の式によるが、表6に示すとおり非燃焼時と燃焼時の排ガス処理装置出口での総ガス流量が、ほぼ同じであるため排出流量によらず、濃度から除害効率を求めた。

$$\text{PFCs 除害効率} = 1 - \frac{\text{燃焼時の出口PFCs濃度}}{\text{非燃焼時の出口PFCs濃度}}$$

(4) 除害効率の測定結果

燃焼式排ガス処理装置の除害効率を表7に示す。CF₄、CHF₃、SF₆に対してすべて98%以上の高い除害効率であった。

当社では、こうした分析評価技術を駆使して、半導体製造工程からの排ガス分析を実施している。排ガスの組

表6 総ガス流量
Table 6 Total gas flow

	ガス流量 (slm) Gas flow		
	非燃焼時 Non-combustion	燃焼時 Combustion	
ポンプ希釈 N ₂ Pump dilution N ₂	56	56	
C ₃ H ₈ (燃料) C ₃ H ₈ (fuel)	0	導入流量 Flow in the cell 10	排出流量 Discharge flow 34 (CO ₂ 30 + O ₂ 4)
O ₂	0	導入流量 Flow in the cell 54	
C ₃ H ₈ ラインパージ C ₃ H ₈ line purge	11	0	
O ₂ ラインパージ O ₂ line purge	32	0	
1次 Air Primary air	58	58	
パージ Air Purge air	54	54	
PBパージ Air PB purge air	11	11	
バーナパージ Air Burner purge air	11	11	
合計 Total	233	224	

排出流量34 slmは、C₃H₈ 1モルでO₂ 5モルを消費し、CO₂ 3モルを生成するとして求めた。
A discharge flow rate of 34 slm is calculated assuming that 1 mol of C₃H₈ reacts with 5 mol of O₂ to prepare 3 mol of CO₂.

表7 除害効率
Table 7 Abatement efficiency

PFCs ガス PFC gases	濃度 (ppm) Concentration		除害効率 (%) Abatement efficiency
	非燃焼時 Non-combustion	燃焼時 Combustion	
CF ₄	190	0.29	99.8
CHF ₃	120	< 1.2	> 99.0
SF ₆	24	< 0.48	> 98.0

下限値はS/N (シグナル/ノイズ) 比 = 3として求めた。
The lower limit is calculated assuming that the S/N (signal-to-noise) ratio is 3.

成データは、対象排ガスに合った処理方法の提案や装置の最適化に活かされている。

5. おわりに

地球温暖化ガスの削減は急務であり、PFCs排ガス処理装置の果たす役割は大きい。そのため、今後とも除害効率や省エネ等の装置の性能向上に努めていく必要がある。こうしたニーズにこたえるため、分析評価技術の充実に図り、地球温暖化対策に貢献していきたい。

参考文献

- 1) JETTA. PFCWG, PFCs測定に関するガイドライン Rev.3, 1-8, 2007.
- 2) 辻健, Monitoring PFC Emission from an Etching tool using C₄F₈, 第7回国際半導体環境安全会議, session 26. 3. 3, 2000.

