

称号及び氏名 博士（工学） 黒木 智之

学位授与の日付 平成 17 年 10 月 20 日

論文名 「Experimental and Theoretical Investigation of
CF₄ Decomposition Using Low Pressure RF Plasma
(低気圧RFプラズマを利用したCF₄分解の実験的、理論的研究)」

論文審査委員	主査	山本 俊昭
	副査	中部 主敬
	副査	吉田 篤正
	副査	大久保 雅章

論文要旨

近年、二酸化炭素などの温室効果ガスによる地球温暖化が深刻な問題となっている。地球温暖化を防止するため、1997年12月に京都で開催された気候変動枠組み条約第3回締結国会議（COP3）ではCO₂（二酸化炭素）、CH₄（メタン）、N₂O（亜酸化窒素）、HFCs（ハイドロフルオロカーボン）、PFCs（パーフルオロカーボン）、SF₆（六フッ化硫黄）、以上6種類の温室効果ガスが削減対象に決定され、温室効果ガスの排出抑制への動きは全世界的に広まっている。

温室効果ガスの中で特に問題となっているのはPFCsである。PFCsはCF₄やC₂F₆のようなフッ素と炭素の化合物の総称であり、半導体製造工場においてウエハーエッチングやChemical Vapor Deposition (CVD) チャンバのクリーニングガスとして用いられている。PFCsは温暖化係数が高くかつ大気寿命が長いために、少量の大気への排出で地球温暖化に大きな影響を及ぼす。また、化学的に安定な物質が多いために分解、除去するのに多大なコストがかかるという問題から高効率除去技術の開発が求められている。

従来技術として、化学吸着、触媒分解、熱分解がある。化学吸着は吸着剤に反応させ取り込む方法でメンテナンスが容易、排水などの付帯設備が不要というメリットがあるが、ランニングコストが高い、設置面積が大きいなどの問題点がある。触媒分解は熱分解の温度を触媒によ

り低下させる方法で分解効率が高いが、ランニングコストが高い、設置面積が大きいといった問題がある。熱分解は H_2 、LPGなどを使用して熱分解を行う方法であるが、分解効率が悪いという問題がある。

最近、プラズマ技術を利用したこれらのガス処理装置が盛んに研究されている。プラズマ装置は他の処理装置に比べ、高効率でランニングコストが安く、また小型であるため容易に既存の設備に取り付けることが可能である。プラズマによるガス処理技術には大きく分けて二種類あり、真空ポンプの上流に設置され低圧でプラズマを発生させる方法と真空ポンプの下流に設置され大気圧でプラズマを発生させる方法がある。また、大気圧でのプラズマプロセスには低温非熱プラズマを用いる方法と高温熱プラズマを用いる方法がある。低温非熱プラズマとは電極間に高電圧を印加し、イオンなどの重粒子のエネルギー上昇を抑制しつつ、電子のみを加速させ発生させる非熱平衡状態のプラズマのことである。一方、熱プラズマとは電子と重粒子が熱平衡状態にあるプラズマのことで、低温非熱プラズマに比べ、エネルギーは大きい。PFCsは安定な物質であり、特に CF_4 は低温非熱プラズマでは高効率に分解することは現時点では困難である。また、熱プラズマを用いる場合でもドライ真空ポンプのパージガスとして用いられる窒素によって数十倍から 100 倍程度に希釈されたガスを処理するため、処理効率が悪く、さらには分解時に有害物質である NO_x が発生するという問題がある。一方、低圧プロセスでは装置がドライ真空ポンプの上流にあるため窒素に希釈されることなく、効率的に排ガスを処理することができるという利点がある。

本論文では、PFCsの中で最も難分解である物質の一つである CF_4 （四フッ化炭素）に焦点をあて、エッチングプロセスおよびチャンバークリーニングなどのリモートプラズマ発生装置の電源としても使用可能なRadio frequency (RF) 電源を利用した低気圧RFプラズマを用いた CF_4 分解の実験的、理論的研究を行った。

本論文は 7 章で構成されるもので、各章の内容を以下に示す。

第 1 章では、本研究に関わる従来の研究について述べ、本研究の意義と目的を明確にした。

第 2 章では、二重コイル式の誘導結合型プラズマ (ICP) を用いた CF_4 の分解を行い、圧力、投入電力、ガス流量、酸素添加量、アルゴン、ヘリウム添加量、混入窒素量が CF_4 分解効率に及ぼす影響を調べた結果を述べる。まず、圧力 40 Pa、電力 1.2 kWの条件において、ガスの総流量が 0.189 NL/min、 $O_2/CF_4 > 0.9$ で CF_4 を完全に分解することに成功した。圧力に関しては 29～53 Paの間では CF_4 分解効率に影響しないことがわかった。 O_2 添加量については CF_4 量に対する反応当量の 1～1.45 倍の O_2 を添加すれば分解効率がよくなることがわかった。アルゴン、ヘリウムを添加した結果、アルゴンについては CF_4 分解を促進させる働きがあり O_2 流量の 0.4 倍以上添加することで完全に CF_4 を分解することができたが、ヘリウムについてはこのシステムではまったく CF_4 分解に寄与しないことがわかった。 N_2 が存在する場合にはその量が増加するにつれ CF_4 分解効率が低下することがわかった。

第3章では、発光分光測定装置を用いてプラズマリアクタ内部のプラズマ発光強度分布を調べた結果を述べる。第2章の実験ではリアクタ管がフッ素で腐食されるのを防ぐためにアルミナ管を用いていたが、アルミナは光を通さないため、石英管を用い、短時間での測定を行った。その結果、発光スペクトルとしては酸素原子とフッ素原子のスペクトルが見られ、いずれも投入電力の増加にともない発光強度が増加していた。また、リアクタの中心部がもっとも発光強度が強く、中心からリアクタの上流および下流に向かうにつれ、発光強度が低下しているのがわかった。

第4章では、流量が大きい場合でも高効率分解を可能にすることを目的として、第2章で用いたリアクタを改良し、リアクタ管内径を31 mmから49 mmに大きくし、一重コイル式とした場合の実験結果を述べる。また、2 MHz電源に加えて4 MHz電源を用い、電源周波数によるCF₄分解への影響を調べた結果も述べる。まず、CF₄分解効率に及ぼす電力の影響を調べた結果、2 MHz電源を用いた場合では、2 kWで流量0.2 NL/minのCF₄を96%分解し、4 MHz電源を用いた場合では、2 kWで流量0.2 NL/minのCF₄を73%分解、3.0 kWでほぼ100%分解できることがわかった。次にCF₄分解効率に及ぼす圧力の影響を調べた結果、2 MHz電源を用いた場合には、圧力が53 Paのときに最も分解効率が高く97%のCF₄を分解した。4 MHz電源を用いた場合には、2 MHz電源を用いた場合と同様に、53 Paのとき、分解効率は最も高く84%のCF₄を分解できることがわかった。O₂/CF₄=2の条件でCF₄分解効率に及ぼす総流量の影響を調べた結果、2 MHz電源を用いた場合では総流量0.45 NL/min、4 MHz電源では総流量0.3 NL/minまでCF₄を完全に分解することが可能であることがわかった。また、O₂/CF₄比を変化させた時の2 MHz電源を用いた場合と4 MHz電源を用いた場合のCF₄分解効率の変化を調べた。その結果、総流量が0.2 NL/min以上の条件でCF₄を効率よく分解するためにはCF₄流量に対してO₂流量は1~1.25倍が最適であると考えられる。FTIRによるCF₄分解後のガス成分を分析した結果、CO₂以外にCOF₂やCOの存在が確認された。

第5章では、さらなるCF₄分解の高効率化を目的として、パルスRF電源を用いたCF₄分解実験を行った結果を述べる。通常プラズマを維持するコイル電流すなわち外部印加電磁界強度の振幅は一定の連続定常モード運転が使用されているが、パルスRFプラズマはこの電磁界強度の振幅を数百Hz~数十kHzの周期でパルスの変調させ、特異なプラズマ状態にすることにより、超高温場と低温場をミリ秒の時間オーダーで交互に実現する特異な反応場を実現するものである。このパルスRFプラズマを環境技術へ応用したものは今だ存在しないため、パルス周波数、Duty比を変化させて、そのCF₄分解効率への影響を調べた。その結果、分解効率についてはパルス化しない場合と比べ、ほとんど変化がなかったが、反応生成物におけるCOF₂の生成比率は2%増加し、COの生成比率は1%減少した。

第6章では、実験によるCF₄分解時の反応生成物の分析、及びCF₄分解時のICPリアクタ内部のガス温度分布、電子温度分布、電子数密度分布、ガス速度、各化学種数密度分布を数値シミュ

レーションにより求めた結果を述べる。反応生成物の分析では分解されたCF₄の50%がCO₂、26%がCOF₂、4%がCO、および残りの20%が他の炭素成分になっていることがわかった。数値シミュレーションモデルは、流れ、温度、ガス濃度、電磁場は二次元軸対称とし、流れは連続かつ層流であり、重力は無視、放射損失と吸収は考慮しないという仮定の下で質量保存式、運動量方程式、エネルギー保存式、Maxwell方程式、化学種の輸送方程式、準中性条件式、電子エネルギー平衡方程式を解いて求めた。計算コードとしてはCFD-ACE+V2003 (CFD Research社) を用いた。計算結果からICPリアクタ内の温度分布は温度の最高点がリアクタ中心からわずかに下流に位置し、575 Kに達していた。また最高点からリアクタ入口、出口の方へ遠ざかるにつれて温度が減少していくのがわかった。電子温度分布については、リアクタ中心線からリアクタ内壁に向かうにつれて高くなっており、平均電子温度分布は内壁近傍での最大となり、1.33 eVであった。電子数密度分布についてはリアクタ内壁と中心線の間で最大となり、その分布はリング状になっていることがわかった。

第7章では、本論文の結論を述べ、内容と成果を総括している。

本論文の基礎となる発表論文

No.	論文題目	著者名	発表誌名	本論文との対応
1	CF ₄ Decomposition of Flue Gas from Semiconductor Process Using Inductively Coupled Plasma	T. Kuroki J. Mine S. Odahara M. Okubo T. Yamamoto N. Saeki	IEEE Trans. on Ind. Applicat. Vol. 41, No. 1, pp. 221-228 (2005).	第2章 第3章
2	低気圧誘導結合型プラズマによる半導体製造装置排ガスCF ₄ の分解（運転条件の最適化と反応生成物の分析）	黒木智之 佐伯 登 大久保雅章 山本俊昭	日本機械学会論文集 B編, 70巻692号, pp. 1058-1063 (2004).	第2章 第4章
3	CF ₄ Decomposition Using Inductivity Coupled Plasma -Effect of Power Frequency-	T. Kuroki J. Mine M. Okubo T. Yamamoto N. Saeki	IEEE Trans. on Ind. Applicat. Vol. 41, No. 1, pp. 215-220 (2005).	第4章
4	CF ₄ Decomposition Using Low-Pressure Pulse-Modulated Radio Frequency Plasma	T. Kuroki S. Tanaka M. Okubo T. Yamamoto	JSME Int. J. Ser. B, Vol. 48, No. 3, pp. 440-447 (2005).	第5章
5	Experimental and Numerical Investigations for CF ₄ Decomposition Using RF Low Pressure Plasma	T. Kuroki S. Tanaka M. Okubo T. Yamamoto	Proc. of the 2004 IEEE-IAS Meeting, pp. 592-599 (Seattle, USA, 2004).	第6章

本論文に関連するその他の発表

No.	論文題目	著者名	発表誌名
1	脱臭・集じんの同時処理が可能な空気清浄機の開発	黒木智之 大久保雅章 福元英樹 山本俊昭	エアロゾル研究, 15 巻 2 号, pp. 116-123 (2000).
2	非平衡プラズマを用いた室内環境清浄技術 (たばこ煙中の悪臭ガス除去)	黒木智之 大久保雅章 山本俊昭	日本機械学会論文集 B 編, 67 巻 658 号, pp. 1481-1486 (2001).
3	Electronic Air Cleaner Composed of Nonthermal Plasma Reactor and Electrostatic Precipitator	M. Okubo T. Yamamoto T. Kuroki H. Fukumoto	IEEE Trans. on Ind. Applicat. Vol.37, No.5, pp. 1505-1511 (2001).
4	Odor Control Using the AC Barrier-Type Plasma Reactors	M. Okubo T. Kuroki H. Kametaka T. Yamamoto	IEEE Trans. on Ind. Applicat., Vol.37, No.5, pp. 1447-1455 (2001).
5	プラズマグラフト重合処理された脱臭・水分呼吸特性を有する繊維布の機能性計測	大久保雅章 山本俊昭 黒木智之 嶺 潤子 佐伯 登 片岡清一	静電気学会誌, 25 巻 6 号, pp. 328-329 (2001).
6	Single-Stage Plasma-chemical Process for Particulates, NO _x , and SO _x Simultaneous Removal	T. Kuroki M. Takahashi M. Okubo T. Yamamoto	IEEE Trans. on Ind. Applicat., Vol.38, No.5, pp. 1168-1173 (2002).
7	NO _x Concentration Using Adsorption and Nonthermal Plasma Desorption	M. Okubo G. Tanioka T. Kuroki T. Yamamoto	IEEE Trans. on Ind. Applicat., Vol.38, No.5, pp. 1196-1203 (2002).

8	非平衡プラズマによる NOx 除去に及ぼす磁場の効果	大久保雅章 秦 誠彦 黒木智之 山本俊昭	静電気学会誌, 26巻5号, pp. 215-219 (2002).
9	Nonthermal Plasma Regeneration of Diesel Particulate Filter	T. Yamamoto M. Okubo T. Kuroki Y. Miyairi	SAE paper, No. 2003-01-1182 (2003) (Total 8 pages).
10	Soot Incineration of Diesel Particulate Filter Using Honeycomb Nonthermal Plasma	M. Okubo T. Kuroki S. Miwa T. Yamamoto	SAE paper, No. 2003-01-1886, JSAE 20030309 (2003) (Total 8 pages).
11	プラズマ・化学反応複合プロセスを用いた無触媒脱硝・脱硫同時処理技術	山本俊昭 黒木智之 大久保雅章 早川邦洋	日本機械学会論文集 B編, 69巻685号, pp. 2167-2172 (2003).
12	Performance Evaluation of Nonthermal Plasma Reactors for NO Oxidation in Diesel Engine Exhaust Gas Treatment	T. Yamamoto B. S. Rajanikanth M. Okubo T. Kuroki M. Nishino	IEEE Trans. on Ind. Applicat., Vol.39, No.6, pp. 1608-1613 (2003).
13	ハニカム内に発生させた非熱プラズマによるディーゼル微粒子フィルタの低温燃焼再生	大久保雅章 三輪真一 黒木智之 山本俊昭	日本機械学会論文集 B編, 69巻688号, pp. 2719-2724 (2003).
14	プラズマ・化学複合プロセスを用いたディーゼル微粒子, NOx, SOx の湿式同時処理技術	藤島英勝 黒木智之 大久保雅章 山本俊昭	日本機械学会論文集 B編, 70巻691号, pp. 817-822 (2004).

審査結果の要旨

地球温暖化の原因物質である温室効果ガスの中で、パーフルオロカーボン¹は温暖化係数が高くかつ大気寿命が長いため、高効率な処理技術の確立が望まれている。本論文は、この中で最も難分解物質の一つであるCF₄の分解に焦点を絞り、低気圧RFプラズマを用いたCF₄分解の実験的、理論的研究を行ったものであり、以下の成果を得ている。

- (1) 二重コイル式の誘導結合型RFプラズマを用いたCF₄の分解を行い、圧力、投入電力、ガス流量、酸素添加量、アルゴン添加量、ヘリウム添加量、混入室素量がCF₄分解効率に及ぼす影響を明らかにした。
- (2) 発光分光測定装置を用いてプラズマリアクタ内部のプラズマ発光強度分布を分析し、発光スペクトルの種類及びリアクタ内の発光分布を解明した。また、得られたスペクトルからボルツマンプロット法を用いてリアクタ内部の電子温度を求めた。
- (3) 2 MHz 電源と同様に半導体製造産業でよく使われている 4 MHz 電源を用いて、電源周波数による CF₄ 分解への影響を評価しており、2 MHz 電源を用いた場合のほうが 4 MHz 電源を用いた場合よりも高効率であることを確認した。
- (4) 近年、材料プロセスなどの分野で注目されているパルス変調 RF プラズマを用いてパルス周波数、Duty 比を変化させ、CF₄ 分解の高効率化を目的とした CF₄ 分解を行い、反応生成物である COF₂ の生成比率は 2%増加し、CO の生成比率は 1%減少することを確認した。
- (5) 実験による CF₄ 分解時の反応生成物の分析と CF₄ 分解時の数値シミュレーションを行い、反応生成物の分析では分解された CF₄ とそれによって生成される各成分の生成比率を明らかにした。また、シミュレーションでは CF₄ 分解時のリアクタ内部のガス温度分布、電子温度分布、電子数密度分布、ガス速度、各化学種数密度分布を明らかにした。

以上の諸成果は、低気圧 RF プラズマを用いた CF₄ 分解に関して数多くの知見を得たものであり、地球環境保全技術の発展に寄与するところが大きい。

また、自立して研究活動を行うに必要な能力と学識を有することを示したものである。