



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 0 735 320 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
11.10.2000 Patentblatt 2000/41

(51) Int Cl.7: **F23G 7/06**, F23J 15/04,
F23M 9/06, F23M 5/00

(21) Anmeldenummer: **96102121.9**

(22) Anmeldetag: **14.02.1996**

(54) **Verfahren und Einrichtung zur Reinigung von schadstoffhaltigen Abgasen durch chemische Umsetzung**

Process and device for purification of noxious exhaust gases by chemical conversion

Procédé et dispositif pour la purification des effluents gazeux nocifs par conversion chimique

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE ES FR GB IE IT LI NL

(30) Priorität: **30.03.1995 DE 19511643**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.10.1996 Patentblatt 1996/40

(73) Patentinhaber: **DAS-DÜNNSCHICHT ANLAGEN SYSTEME GmbH DRESDEN**
D-01217 Dresden (DE)

(72) Erfinder:

- **Reichardt, Horst, Dr.**
D-01257 Dresden (DE)
- **Ritter, Lothar, Dipl.-Ing.**
D-01109 Dresden (DE)
- **Firkert, Günter, Dipl.-Ing.**
D-01159 Dresden (DE)
- **Labs, Lutz, Dipl.-Phys.**
D-91324 Dresden (DE)

- **Gehmlich, Konrad, Dipl.-Phys.**
D-01099 Dresden (DE)
- **Hofmann, Gerold**
D-01237 Dresden (DE)
- **Hentrich, Michael, Dipl.-Ing.**
D-01109 Dresden (DE)
- **Wiesenberg, Wido**
D-91109 Dresden (DE)

(74) Vertreter: **Rau, Manfred, Dr. Dipl.-Ing. et al**
Rau, Schneck & Hübner
Patentanwälte
Königstrasse 2
90402 Nürnberg (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 054 530 **EP-A- 0 079 594**
EP-A- 0 212 410 **DD-A- 221 088**
DE-A- 4 107 595 **DE-A- 4 319 118**
DE-A- 4 413 734

EP 0 735 320 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Einrichtung zur Reinigung von Abgasen mit vorzugsweise fluorhaltigen Schadstoffen, insbesondere aus Anlagen zum Abscheiden und Abtragen durch Plasmaprozesse und durch chemische Dampfphasenabscheidung. Diese Abgase enthalten u.a. fluorhaltige Kohlenwasserstoffe oder andere Fluorverbindungen. Bei anderen Prozessen fallen als Schadstoffe vorwiegend Silane an. Die Abgase sind wegen des hohen Anteils an inerten Trägergasen, wie Stickstoff oder Argon, meist selbst nicht brennbar. Die Schadstoffe oder deren Reaktionsprodukte wirken toxisch bzw. fördern aufgrund ihrer schädlichen Wirkung in der Atmosphäre die Ozonzerstörung und den Treibhauseffekt.

[0002] Zur Abgasreinigung sind eine ganze Reihe von Verfahren bekannt. Sehr häufig erfolgt die Reinigung durch Sorption der Schadgase aus dem Abgas, in dem dieses z.B. durch oxidierende, wässrige Lösungen geführt wird (DE 3342 816 A1). Schadstoffe, die nicht oder nur wenig effizient sorbiert werden, können durch Verfahren der chemischen Umsetzung dem Abgas entzogen werden. So lassen sich z.B. Fluorverbindungen durch Reaktion mit durch indirekte Heizung erwärmten SiO₂-Oberflächen zu leichter weiter entsorgbaren, flüchtigen Siliziumfluoriden umsetzen (D / 254 723 5). Nachteilig dabei ist die geringe Effizienz der Umsetzung der Schadstoffe z.B. bewirkt durch die Kühlung der Reaktionsflächen durch das Abgas. Es ist auch vorgeschlagen worden Plasmaprozeßabgase durch das Führen über erhitzte Oberflächen zu entsorgen, in dem sie dort in feste Verbindungen umgesetzt werden (D / 2 387 975). Die Wirksamkeit einer derartigen Verfahrensweise wird aber u.a. durch die Versiegelung der Oberflächen durch die sekundärenfesten Verbindungen mit der Zeit drastisch verringert.

[0003] Eine Vielzahl von Abgasreinigungsverfahren basiert auf der thermischen Zersetzung oder Oxidation der Schadstoffe in einer Brennkammer. Sind die Schadstoffe selbst nicht brennbar oder sind sie nur Bestandteile von Abgasen mit hohem Inertgasanteil, so werden sie zur chemischen Umsetzung in eine Brenngasflamme, z.B. aus einem Erdgas- oder Wasserstoff-/Sauerstoffgemisch, eingeführt (US 5 183 646). Schädliche Sekundärstoffe der Umwandlung werden anschließend, z.B. durch Sorptions- oder Waschprozesse, aus dem Abgas beseitigt (US-A 288 9002). Die Abgasreinigung ist also in der Regel ein mehrstufiger Prozeß, bei dem Teilprozesse wie thermische Zersetzung oder Oxidation, Kühlung, Sorption, Hydrolyse und Auswaschen fester Reaktionsprodukte ablaufen (034 689 3 B1). Dazu wird das Abgas nacheinander z.B. durch eine Einrichtung mit einer Brennkammer und mindestens eine weitere Einrichtung, z.B. eine solche, die nach dem Waschprinzip wirkt, geleitet.

[0004] Es sind auch Einrichtungen zur Reinigung von Abgas vorgeschlagen worden, bei denen das Abgas

nacheinander durch eine Brennkammer zur Verbrennung der Schadstoffe und eine Waschkammer geleitet wird, die konstruktiv zu einer Einheit zusammengefaßt sind (EP 89 110 875). Ein mehrstufiger Reinigungsprozeß wurde auch in einer einzigen Reaktionskammer realisiert, in dem das verbrannte Abgas durch eine feinverteilte Flüssigkeit (Sorptions- bzw. Kühlmittel) geführt wird oder mit einem solchen Flüssigkeitsfilm an den Wandflächen der Brennkammer in Kontakt gebracht wird (DE 43 200 44).

[0005] Die Abgasreinigung in einer Brennkammer mit einer Brenngasflamme hat jedoch eine geringe Effizienz in Ihrer Reinigungswirkung, wenn man sie für Abgase mit fluorierten Kohlenwasserstoffen und mit anderen Fluorverbindungen anwendet. Bei vertretbarem Verbrauch von Brenngas enthalten die gereinigten Abgase noch kritisch hohe Anteile an Schadstoffen. Eine Kühlung der Reaktorwände verringert zwar deren Korrosion, führt aber eher zur Verschlechterung der Effizienz der Reinigung. Eine Verbesserung der Effizienz der Reinigung in Richtung eines niedrigen Schadstoffgehaltes im gereinigten Abgas, kann zwar in gewissem Umfang durch Erhöhung der Brenngasmenge relativ zur Menge des zugeführten Abgases erzielt werden, führt jedoch wegen der Erhöhung des Brenngasverbrauches zu einer kritischen Verschlechterung der Ökonomie der Abgasreinigung.

[0006] Da in der Brenngasflamme mit Abgaszufuhr im allgemeinen mehrere Reaktionen ablaufen, deren wichtigste Ergebnisse die Verbrennung des Brenngases (z. B. Erdgas oder Wasserstoff) unter der Einwirkung des mit zugeführten Sauerstoffes zum Zwecke der thermischen Aktivierung der Schadgase und die chemische Umsetzung der Schadgase in hydrolysierbare und absorbierbare bzw. unschädliche feste und flüchtige Verbindungen sind, ist aufgrund der Reaktionskinetik nicht zu erwarten, daß die gewünschte Umsetzung der Schadgase vollständig erfolgt. Dies gilt insbesondere auch dann, wenn alle Reaktanden (Brenngas, Sauerstoff und Schadgas) im stöchiometrischen Verhältnis zugeführt werden. Infolge des Inertgasanteiles im Schadgas wird die Reaktionskinetik ungünstig beeinflusst und damit die Umsetzung der Schadgase anteilmäßig weiter verringert.

[0007] Die Reinigung von fluorhaltigen Abgasen in einer Brennkammer mit einer Brenngasflamme erfordert spezifische Verfahrensweisen und Einrichtungsanordnungen, wenn sie sowohl mit hoher Effizienz der Schadstoffumsetzung als auch mit günstiger Ökonomie erfolgen soll. Die Ergebnisse sind bei Einsatz einer Einrichtung nicht für alle Fluorverbindungen gleich befriedigend. So ist die Effizienz der Umsetzung z.B. für Tetrafluormethan in einer Brenngasflamme ungünstig.

[0008] Darüberhinaus ergeben sich besondere Anforderungen an die Reinigungsverfahren, da in der Praxis der Reinigung von Abgasen aus CVD- und Plasmaprozessen Abgase mit unterschiedlichen Schadstoffen anfallen, außer fluorhaltigen Verbindungen z.B. auch

silanhaltige. Eine Anpassung ein und derselben Abgasreinigungseinrichtung mit einer Brennkammer an derart unterschiedliche Schadgase allein durch Einstellung der Prozeßparameter führt zu keinen befriedigenden technischen Lösungen.

[0009] Eine Erhöhung des Brenngasanteiles im Brenngasgemisch gegenüber dem stöchiometrischen Verhältnis für alle zugeführten Reaktanden verbessert zwar die Schadstoffumsetzung, insbesondere bei fluorhaltigen Kohlenwasserstoffen, führt jedoch zum Ausstoß unverbrannter, auch schädlicher Brenngase aus der Reinigungsanlage. Eine Erhöhung des Sauerstoffanteils im Brenngasgemisch (EP 0347753) gegenüber dem stöchiometrischen Verhältnis bewirkt einerseits eine bessere Umsetzung von z. B. silanhaltigen Schadstoffen, führt aber andererseits zu einer kritischen Verschlechterung der Schadstoffumsetzung für fluorhaltige Abgase und damit zu unverträglich hohen Anteilen dieses Schadstoffes im gereinigten Abgas.

[0010] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, bei der Reinigung von Abgasen mit Hilfe eines Verfahrens, das mit einer Brennkammer und einer Brenngasflamme arbeitet, die Effizienz der Reinigung, insbesondere bei der Reinigung fluorhaltiger Abgase, zu erhöhen. Es ist darüberhinaus durch ein und dasselbe Verfahren, eine hohe Effizienz der Reinigung für unterschiedliche toxische Bestandteile der Abgase zu sichern. Die Ökonomie des Reinigungsverfahrens ist durch Verringerung des Brenngasverbrauches und durch längere ununterbrochene Betriebszeiten zu verbessern.

[0011] Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch ein Verfahren nach Anspruch 1 und eine Einrichtung nach Anspruch 3 gelöst.

[0012] Das Verfahren geht davon aus, daß bei der Durchführung von technologischen Prozessen, insbesondere bei CVD- und Plasmaprozessen, Abgase anfallen, insbesondere auch solche mit unterschiedlichen Schadstoffen, die in einem vorzugsweise mehrstufigen Prozeß zu reinigen sind. Die Abgase enthalten, anteilig oder zumindest in einem zeitlichen Intervall, fluorhaltige Kohlenwasserstoffe oder andere Fluorverbindungen. Die Reinigung der Abgase erfolgt in einer Einrichtung mit einer Brennkammer und einem Brenner zur Erzeugung einer Brenngasflamme, die zur Erhitzung oder/und chemischen Umsetzung von Schadstoffen dient.

[0013] Erfindungsgemäß werden die inneren Oberflächen der Brennkammer oder/und zusätzlich in die Brennkammer eingebrachte Oberflächen mit einer porösen Schicht aus Siliziumdioxid bedeckt. In der Brenngasflamme erhitztes Abgas mit fluorhaltigen Schadstoffen wird entlang der, durch die Brenngasflamme ebenfalls erhitzten, besagten Oberflächen geführt, wobei die erhitzten fluorhaltigen Schadstoffe mit dem erhitzten Material der porösen Schicht reagieren. Die Abscheidung der porösen Schicht aus Siliziumdioxid erfolgt durch thermische Oxidation eines silanhaltigen Gases in der Brennkammer selbst, sequentiell zu zeitlichen

Reinigungsphasen von Abgasen mit fluorhaltigen Schadstoffen. Die durch chemische Reaktion mit dem heißen Siliziumdioxid entstehenden sekundären, flüchtigen Schadstoffe, insbesondere Siliziumfluoride, werden zusammen mit dem verbrannten Brenngas und anderen in der Brenngasflamme erzeugten Reaktionsprodukten der Schadgase in einem weiteren Verfahrensschritt mit einem Sorptionsmittel hydrolysiert gegebenenfalls noch zusätzlich neutralisiert.

[0014] In der Brenngasflamme werden fluorhaltige Verbindungen (z.B. C_2F_6 , CF_4 , CHF_3 , NF_3) bereits zum Teil thermisch zersetzt bzw. chemisch umgesetzt. Eine mögliche Reaktion ist z.B. die von C_2F_6 zu CH_4 und HF, insbesondere wenn in der Brenngasflamme ein Überschuß an reduzierenden Gasen, z.B. Wasserstoff, vorhanden ist. Wesentlicher Ausgangspunkt für das Verfahren ist, das eine solche chemische Umsetzung aus reaktionskinetischen Gründen in der Brenngasflamme nicht vollständig sein kann. Dieser Umstand wird quantitativ entscheidend, wenn thermisch schwer zersetzbare oder gegenüber Wasserstoff reaktionsträge Fluorverbindungen, wie z.B. CF_4 , im Abgas enthalten sind. Nicht in der Brenngasflamme thermisch zersetzte oder chemisch umgesetzte Fluorverbindungen werden aber in der Brenngasflamme erhitzt, also chemisch aktiviert. Ebenso ist das, durch die Wärmestrahlung und durch Konvektion der heißen Brenngase auf den besagten Oberflächen, befindliche Siliziumdioxid für eine Reaktion thermisch aktiviert. Auf den Oberflächen reagieren die beiden aktivierten Reaktanden u.a. zu flüchtigem Siliziumfluorid. Die Fluorverbindungen des Abgases werden dabei umso vollständiger umgesetzt, je vollkommener der Kontakt des erhitzten Abgasstromes mit den inneren Oberflächen der Brennkammer oder/und den zusätzlich in die Brennkammer eingebrachten Oberflächen ist. Eine Voraussetzung dafür ist eine ausreichende Größe, Oberflächenbeschaffenheit und die Anordnung dieser Oberflächen, eine weitere ist durch die Porosität der Siliziumdioxidschicht gegeben. Die Poren gewährleisten praktisch eine vergrößerte Reaktionsfläche für die erhitzten Schadstoffe.

[0015] Durch Oberflächenreaktion entstehen neben unschädlichen Stoffen, z.B. Kohlendioxid, sekundäre Schadstoffe, wie das beispielsweise genannte Siliziumfluorid. Diese sekundären Schadstoffe müssen zusammen mit anderen, gegebenenfalls in der Brenngasflamme entstandenen Reaktionsprodukten, z.B. Fluorwasserstoff, aus dem Abgas beseitigt werden. Dies erfolgt im einfachsten Fall in einem wässrigen Sorptionsmittel. In diesem wird z.B. Siliziumfluorid und Fluorwasserstoff hydrolysiert. Wird dem Sorptionsmittel ein Neutralisationsmittel, z.B. KOH oder $Ca(OH)_2$, zugegeben, so entstehen Salze der Flußsäure, die leicht basisch reagieren, nicht korrosiv sind und sich leicht entsorgen lassen.

[0016] Im Verlaufe der Reinigung von Abgas mit fluorhaltigem Schadstoff wird der Vorrat an porösem Siliziumoxid auf besagten Oberflächen der Brennkammer verbraucht. Der Verbrauch wächst mit der Menge des

zu reinigenden Abgases und mit dem prozentualen Anteil an fluorhaltigen Schadstoffen. Entsprechend diesem Verbrauch an Siliziumoxid muß die Schicht regeneriert werden. Dazu wird Silan oder ein silanhaltiges Gas in einer Regenerationsphase in den Brenner eingeführt. Das Silan oder silanhaltige Gas wird in der heißen, sauerstoffhaltigen Brenngasflamme in einer Volumenreaktion in Siliziumdioxid und Wasserdampf umgesetzt. Das entstehende Siliziumdioxid scheidet sich auf den besagten Oberflächen der Brennkammer als poröse Schicht ab. Die Regeneration der Oberflächen erfolgt also durch diese Verfahrensweise in der Gasreinigungseinrichtung selbst. Es wird lediglich anstelle des fluorhaltigen Abgases in dieser Phase ein silanhaltiges Gas zugeführt. Gegebenenfalls wird zusätzlich die Zusammensetzung oder/und die Menge des Brenngasgemisches an die beiden sequentiell ablaufenden Verfahrensweisen angepaßt. So wird z.B. der Sauerstoffanteil bei der Siliziumdioxidabscheidung größer als bei der Erhitzung des fluorhaltigen Abgases eingestellt.

[0017] Im einfachsten Fall kann in der Regenerationsphase durch Umschalten von Ventilen anstelle von fluorhaltigem Abgas ein silanhaltiges Gas oder direkt Silan zugeführt werden.

[0018] Erfindungsgemäß erfolgt insbesondere die Regeneration der Oberflächen in der Brennkammer, in dem die Reinigung von Abgasen mit fluorhaltigen Schadstoffen und die sequentielle Abscheidung von porösem Siliziumoxid auf besagten Oberflächen der Brennkammer durch die Einleitung von Abgasen unterschiedlicher Zusammensetzung erfolgt, die bei unterschiedlichen CVD- oder Plasmaprozessen der Halbleitertechnologie anfallen.

[0019] So können z.B. nacheinander Abgase einer CVD- Einrichtung zur Abscheidung von Silizium auf Halbleiterscheiben bei der als Schadstoff u.a. Silan anfällt und einer Plasmaätzeinrichtung zum Ätzen von Halbleiterscheiben, bei der als Schadstoff ein Fluorkohlenwasserstoff anfällt, der Abgasreinigungseinrichtung nacheinander zugeführt werden.

[0020] Während einer Reinigungsphase von Abgas mit fluorhaltigen Schadstoffen, insbesondere Fluorkohlenwasserstoffe, verbraucht sich bei deren chemischer Umsetzung Material der porösen Siliziumdioxidschicht. Während der anschließenden Reinigungsphase von Abgas mit Silanen als hauptsächlichen Schadstoffen wird dieses Abgas nicht nur gereinigt, sondern diese Phase dient in diesem Fall gleichzeitig zur Regeneration der Siliziumoxidschicht an den Oberflächen der Brennkammer.

[0021] Ein wichtiger Anwendungsfall für das erfindungsgemäße Verfahren ist die Abgasreinigung von CVD- oder Plasma- Beschichtungsanlagen, in denen nach Beschichtungsprozessen die inneren Flächen dieser Anlagen mit Hilfe von Plasmaätzprozessen gereinigt werden. Hierbei fallen in einer Anlage zur technologischen Herstellung von Halbleiterschaltungen in natürlicher Folge Abgase mit fluorhaltigen Schadstoffen und

mit silanhaltigen Schadstoffen an, für deren Reinigung lediglich Prozeßparameter der Abgasreinigungseinrichtung anzupassen sind. Dies ist z.B. eine erhöhte Zufuhr von Brenngasgemisch in den Brenner der Abgasreinigungseinrichtung während der Abscheidung von Silizium auf die Halbleiterscheiben in der Beschichtungsanlage.

[0022] Reichen die Mengen der silanhaltigen Abgase, die bei den Beschichtungsprozessen in den CVD- oder Plasmabeschichtungsanlagen anfallen, nicht aus, um bei deren Reinigung und chemischer Umsetzung den Vorrat an Siliziumdioxid auf den Oberflächen der Brennkammer zu schaffen, der notwendig ist, um die Menge der, bei den Plasmaätzprozessen anfallenden fluorhaltigen Abgase, in der nachfolgenden Phase zu reinigen, so läßt sich dieses Defizit leicht durch Einspeisung einer zusätzlichen Menge von Silan in das Abgas ausgleichen.

[0023] Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich auch anwenden, wenn im Abgas fluorhaltige und silanhaltige Schadstoffe gemeinsam anfallen. Die Silane werden nämlich im Volumen der Brenngasflamme chemisch umgesetzt, die Fluorverbindungen vorzugsweise an den heißen Oberflächen der Brennkammer. An diesen Oberflächen erfolgt in diesem Fall der Verbrauch von Siliziumdioxid und die Abscheidung, d.h. die Regeneration, simultan.

[0024] Das Verfahren wird mit einer Einrichtung ausgeführt, die im wesentlichen aus einer vorzugsweisen rotationssymmetrischen Brennkammer mit einem an einer Seite der Brennkammer angeordneten Brenner, zweckmäßiger Weise einem Ringbrenner, besteht. Die Anordnung der Achse der Brennkammer im Raum ist für die Wirksamkeit des Verfahrens ohne Belang. Dem Ringbrenner wird ein Brenngas und Sauerstoff oder ein Brenngasgemisch z.B.: Erdgas/Sauerstoff oder Wasserstoff/ Sauerstoff). Am Brenner bildet sich eine Brenngasflamme aus. Durch eine Zufuhr, vorzugsweise im Zentrum des Ringbrenners, werden die Abgase, mit insbesondere fluorhaltigen und hydridhaltigen Schadstoffen, zugeführt. Durch eine zentrale Zufuhr ist das Abgas allseitig von der Brenngasflamme umschlossen, eine wichtige Voraussetzung für effektive Abgaserhitzung im Interesse der chemischen Zersetzung oder/und der chemischen Umsetzung von Bestandteilen der zugeführten Schadstoffe. Die Wände der Brennkammer sind gegenüber den äußeren Begrenzungen bzw. Verkleidungen thermisch isoliert, infolge dessen werden die Wandflächen der Brennkammer erhitzt. Sie heizen sich auf hohe Temperaturen auf.

[0025] Am Ausgang der Brennkammer wird durch Öffnungen oder Spalte gewährleistet, daß die verbrannten Brenngase und Zersetzungs- bzw. Reaktionsprodukte der Schadgase direkt oder über eine Absaugung weiteren, nichtthermischen Teilprozessen der Abgasreinigung zugeführt werden. Im einfachsten Fall ist dies eine Waschstrecke mit z.B. einem wässrigen Sorptionsmittel, gegebenenfalls zusätzlich mit einem Neutralisati-

onsmittel. Der so weiter gereinigte Gasstrom gelangt dann in die Entlüftungsanlage oder ins Freie.

[0026] Erfindungsgemäß werden die inneren Oberflächen der Brennkammer durch mechanische, chemische oder elektrochemische Bearbeitung in ihrer effektiv wirksamen Oberfläche gegenüber der, die sich aus den makroskopischen Abmessungen der Brennkammerteile ergibt, vergrößert. Um die Bedingungen für die Reaktion zwischen aktivierten fluorhaltigen Schadstoffen und mit Siliziumdioxid bedeckten Oberflächen weiter zu verbessern, werden an den Wänden oder/ und im Raum der Brennkammer zusätzliche Teile in den heißen Gasstrom über der Brenngasflamme angeordnet. Die Oberflächen dieser zusätzlichen Teile erhöhen die Gesamtfläche, die für die Abscheidung von Siliziumdioxid und damit als Reaktionsfläche für die aktivierten fluorhaltigen Schadgase zur Verfügung steht. Eine weitere Vergrößerung der effektiven Reaktionsoberflächen wird erreicht, wenn auch die Oberflächen der zusätzlich angeordneten Teile in besagten Weise bearbeitet werden.

[0027] Die Vergrößerung der effektiven Oberfläche der Brennkammer bzw. in ihr angeordneter Teile kann durch eine eine Vielzahl von Bearbeitungsweisen erfolgen. Im einfachsten Fall wird eine solche vergrößerte Oberfläche bereits durch ein Grobdrehen erzielt, wodurch Rillen in den Oberflächen der Teile entstehen. Durch chemisches oder elektrochemisches Ätzen wird die mikroskopisch wirksame Oberfläche durch sich ausbildende Poren vergrößert. Es können aber mit dem besagten Ziel auch porige, siebartige oder maschenartige Überzüge oder Geflecht auf den Oberflächen der Brennkammer oder/und den zusätzlichen Teile aufgebracht sein. Als Materialien sind hitze- und korrosionsbeständige Metalle oder Keramiken geeignet. Derartige überzüge verbessern auch die Haftfestigkeit der, auf diesen Flächen abzuscheidenden Siliziumdioxidschichten.

[0028] Durch die angeführten Anleitungen zur Gestaltung der Einrichtung wird erreicht, daß zwischen den Gasmolekülen der erhitzten Schadstoffe und den erhitzten Oberflächen der Brennkammer und zusätzlich angeordneter Teile eine höhere Zahl von Stößen zustande kommt. Dies ist eine Voraussetzung dafür, daß es mit hoher Sicherheit zur chemischen Reaktion zwischen den aktivierten Schadstoffmolekülen und dem aktivierten Siliziumdioxid auf besagten Oberflächen kommt.

[0029] Eine höhere Zahl von Stößen zwischen den Gasmolekülen erhitzter Schadstoffe und den erhitzten Siliziumdioxidoberflächen kann auch dadurch erreicht werden, daß die zusätzlich in der Brennkammer angeordneten Teile in ihrer geometrischen Form derart ausgeführt sind, daß der heiße Gasstrom oder Anteile desselben auf dem Weg von der Brenngasflamme zur Waschstrecke gezwungen wird, mehrfach seine Richtung zu ändern. Dies läßt sich zum Beispiel mit konzentrischen Ringen erreichen, deren mantelflächen relativ zur Achse der Brennkammer mehrfach zick-zackförmig abgewinkelt sind. In den so entstehenden Ringkanälen

für die heißen Gase, wird ein mehrfaches Auftreffen der überwiegenden Zahl der Gasmoleküle auf die Wandflächen nur erreicht, wenn die Strömung der heißen Gase turbulent gestaltet wird. Bekannte Wege dazu sind: eine ausreichende Durchflußmenge, genügend enge Ringkanälen, hohe Brenngastemperatur und aufgeraute Oberflächen. Letzteres wurde bereits im Interesse der Schaffung großer Kontaktflächen für die Reaktion gefordert.

[0030] Die Erfindung wird im folgenden anhand eines Verfahrensbeispiels und anhand der Zeichnung Fig. 1 einer bevorzugten Ausführungsform der Einrichtung näher erläutert. Die Fig. 1 zeigt die Einrichtung in einem schematischen Längsschnitt.

[0031] Die erfindungsgemäße Einrichtung besteht im wesentlichen aus einer zylindrischen Brennkammer (1) aus rostfreiem Stahl. Sie hat 18 cm Durchmesser und ist 90 cm lang. Diese Brennkammer ist mit Hilfe von Halterungen (2,3,4,5) in einer äußeren Umhüllung (6) thermisch isoliert aufgestellt. Im Bereich der Stirnfläche (7) der Brennkammer (1) ist ein Ringbrenner (8) angeordnet, dem das Brenngasgemisch aus Wasserstoff und Sauerstoff über eine Zufuhr (9) zugeführt wird. Der Ringbrenner (8) hat einen Durchmesser von 25 mm. Am Ringkanal (10) bildet sich die Brenngasflamme (11) aus. Das Abgas mit den fluorhaltigen und silanhaltigen Schadstoffen wird dem Brenner (8) über die zentrale Zufuhr (12) zugeführt. Es tritt durch die Bohrung (13) zentral in die Brenngasflamme (11) ein.

[0032] In die innere Wand der Brennkammer wird aus hitzebeständigem, korrosionsfestem Blech ein zylindrischer Körper (14) eingesetzt, der 4 wellenförmige Rippen mit einer axialen Wellenlänge von 40 mm bei einer radialen Wellenhöhe von 20 mm hat. Zwei ähnlich aufgebaute zylindrische Körper (15) und (16) werden an Halterungen (17),(18),(19) und (20) im Raum der Brennkammer zwischen Brenngasflamme (11) und Deckel (21) der Brennkammer eingesetzt. Der Strom heißer Gase wird auf diese Weise im Bereich der zusätzlich angeordneten Flächen in zwei zylindrische Strömungskanäle aufgeteilt, deren radiale Breite je ca. 25 mm ist. Der Gasstrom wird im Bereich der Körper viermal in seiner Richtung (Pfeile 22,23,24,25) umgelenkt.

[0033] Auf den zylindrischen Körpern sind feinmaschige Siebe mit einer Drahtstärke von 0,5 mm aus hitzebeständigem Stahl befestigt, um die effektive Oberfläche zu vergrößern.

[0034] Zwischen dem zylindrischen Mantel der Brennkammer (1) und ihrer, dem Brenner abgewandten Stirnfläche (21) ist ein 30 mm breiter, ringförmiger Spalt (26) für den Austritt der verbrannten heißen Gase aus der Brennkammer in einen Raum (27). Im Bereich des Raumes (27) ist ein rohrförmiger Anschluß für die Absaugung (28), durch den die Verbrennungsgase in eine Wascheinrichtung zur Durchführung weiterer Teilprozesse der mehrstufigen Abgasreinigung überführt werden.

Beispiel für die Verfahrensführung:

[0035] In einer Plasma-CVD-Beschichtungsanlage fällt im ersten Teil eines technologischen Zyklus zur Abscheidung von Siliziumdioxid auf Siliziumscheiben 60 l/min Abgas an. Das Abgas besteht aus 57 l/min Stickstoff und 31 l/min Silan als vorwiegendem Schadstoff. Im zweiten Teil des technologischen Zyklus werden die inneren Bauteile der Plasma-CVD-Beschichtungsanlage mit Hilfe einer geänderten Prozeßführung von kontaminierenden Siliziumschichten durch einen Plasmaätzprozeß gesäubert. Dieser Prozeß wird mit CF₄ und Sauerstoff als Prozeßgas durchgeführt. Das dabei entstehende Abgas besteht außer aus 48 l/min Argon vorwiegend aus 2 l/min CF₄ und aus Siliziumtetrafluorid als Schadstoffen.

[0036] In einer ersten Reinigungsphase für die während der Beschichtung anfallenden Abgase (57 l/min Stickstoff und 3 l/min Silan) wird dieses über die Zufuhr (12) in die Brenngasflamme eingeleitet, die durch Einlassen von 24 l/min Wasserstoff und 18 l/min Sauerstoff in die Zufuhr (9) aufrechterhalten wird. Als toxischer Schadstoff wird vorwiegend Silan verbrannt. Siliziumdioxid scheidet sich dabei auf besagten Oberflächen der Brennkammer ab.

[0037] Im zweiten Teil des technologischen Zyklus fällt beim Reinigen der Beschichtungsanlage sequentiell das Abgas mit fluorhaltigen Verbindungen an. In der dazu gehörigen sequentiellen Abgasreinigungsphase wird in die Abgasflamme, die durch Einspeisen von l/min Wasserstoff und l/min Sauerstoff aufrechterhalten wird, durch die Zufuhr (12) das Abgas (48 l/min Argon und 2 l/min CH₄ und in geringerer Menge andere Schadstoffe) eingelassen. Das Abgas, insbesondere auch die Fluorverbindungen, werden in der Brenngasflamme auf ca 1400°C erhitzt. Es zieht (in Fig. in Pfeilrichtung 22 bis 25) durch die besagten erhitzten Teile der Brennkammer und kommt mit deren Oberflächen in innigen Kontakt. Im Ergebnis einer Oberflächenreaktion mit dem Siliziumdioxid auf den Flächen wird CF₄ zu flüchtigem Fluorwasserstoff umgesetzt.

[0038] Die heißen Brenngase mit den sekundären Reaktionsprodukten aus den beiden sequentiell ablaufenden Abgasreinigungsphasen, für vorwiegend silanhaltige und vorwiegend fluorhaltige Abgase, treten durch den Spalt (26) in den Raum (27) über der Brennkammer ein, werden dort gesammelt und über die Absaugung (28) einer Wascheinrichtung zugeführt. In der Wascheinrichtung ist ein wässriges Sorptionsmittel wirksam. Die heißen Abgase werden auf etwa 50°C abgekühlt. Der Fluorwasserstoff wird entweder mit Wasser oder einer basischen Lösung (KOH, K₂CO₃ u.a.) absorbiert.

[0039] In der vorherigen Beschreibung ist das Verhalten jeweils nur für die prozeßtypischen, hauptsächlich anfallenden Stoffe beschrieben.

[0040] Das Verfahren hat für sich chemisch sehr unterschiedlich verhaltende Schadstoffe eine hohe Reini-

gungswirkung. Insbesondere wird der Schadstoffgehalt an fluorhaltigen Verbindungen in der Abluft der Abgasreinigungseinrichtung auf weniger als 10 ppm verringert.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Reinigung von Abgasen mit fluorhaltigen Schadstoffen, insbesondere aus CVD- und Plasmaprozessen, in einer Brennkammer mit einem Brenner zur Erzeugung einer Brenngasflamme, die der Erhitzung oder/und chemischen Umsetzung der Schadstoffe dient, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Oberflächen der Brennkammer oder/und zusätzlich in die Brennkammer eingebrachte Oberflächen mit einer porösen Schicht aus Siliziumdioxid bedeckt werden, daß das Abgas mit fluorhaltigen Schadstoffen in der Brenngasflamme erhitzt und entlang besagter Oberflächen geführt wird, daß die Abscheidung der porösen Siliziumdioxidschicht durch thermische Oxidation von Silan oder eines, eine andere Siliziumverbindung enthaltenden, Gases sequentiell zu zeitlichen Reinigungsphasen von Abgasen mit fluorhaltigen Schadstoffen in der Brennkammer erfolgt und daß die durch chemische Reaktion der fluorhaltigen Schadstoffe mit dem heißen Siliziumdioxid sich bildenden sekundären, flüchtigen Schadstoffe, insbesondere Siliziumfluoride, mit Hilfe eines Sorptionsmittels hydrolysiert und gegebenenfalls zusätzlich neutralisiert werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Reinigung von Abgasen mit fluorhaltigen Schadstoffen und die sequentielle Abscheidung von porösem Siliziumdioxid auf besagten Oberflächen der Brennkammer durch die Einleitung von Abgasen unterschiedlicher Zusammensetzung erfolgt, die bei unterschiedlichen CVD- oder Plasmaprozessen der Halbleitertechnologie anfallen.
3. Einrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1 und 2 mit einem Brenner zur Erzeugung einer Brenngasflamme und mit einer Brennkammer, deren Wandungen thermisch isoliert gegenüber einer äußeren Umhüllung ist, **dadurch gekennzeichnet**,
 - daß die Oberflächen der Brennkammer oder/und zusätzlich in die Brennkammer eingebrachte Oberflächen mit einer porösen Schicht von Siliziumdioxid bedeckt werden, wobei das Abgas erhitzt und entlang besagter Oberflächen geführt wird;
 - daß zur Abscheidung von der porösen Siliziumdioxidschicht ein Mittel vorhanden ist, um Silan

oder ein, eine andere Siliziumverbindung enthaltendes Gas sequentiell zur zeitlichen Reinigungsphase der Abgase in die Brennkammer zu liefern; und

- daß eine Wascheinrichtung mit Sorptionsmittel vorhanden ist, um die sekundären, flüchtigen Schadstoffe zu hydrolisieren und gegebenenfalls zu neutralisieren.

4. Einrichtung nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** an den Wänden oder / und im Raum der Brennkammer zusätzliche Teile in den heißen Gasstrom über der Brenngasflamme angeordnet sind.

5. Einrichtung nach Anspruch 3 oder 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** die zusätzlich in der Brennkammer angeordneten Teile in ihrer geometrischen Form derart ausgeführt sind, daß sie den heißen Gasstrom oder Anteile desselben auf dem Weg von der Brenngasflamme zur Washstrecke zwingen mehrfach die Richtung zu ändern.

Claims

1. A method for the purification of exhaust gases with fluorine-containing pollutants, in particular from CVD and plasma processes, in a combustion chamber having a burner for the generation of a flame of combustible gas which serves for the heating or/ and chemical conversion of the pollutants, **characterized in that** the surfaces of the combustion chamber or/and surfaces additionally inserted into the combustion chamber are covered with a porous layer of silicon dioxide; in that the exhaust gas with the fluorine-containing pollutants is heated in the flame of combustible gas and guided along said surfaces; in that the deposition of the porous layer of silicon dioxide takes place by thermal oxidation of silane or of a gas containing another silicon compound sequentially to temporal phases of purification of exhaust gases with fluorine-containing pollutants in the combustion chamber; and in that the secondary volatile pollutants, which form by chemical reaction of the fluorine-containing pollutants with the heated silicon dioxide, in particular silicon fluorides, are hydrolyzed by the aid of a sorbent and are possibly neutralized additionally.
2. A method according to claim 1, **characterized in that** the purification of exhaust gases with fluorine-containing pollutants and the sequential deposition of porous silicon dioxide on said surfaces of the combustion chamber takes place by the introduction of exhaust gases of varying composition, which accumulate during various CVD or plasma processes of semiconductor technology.

3. An apparatus for putting into practice the method according to claim 1 and 2, comprising a burner for the generation of a flame of combustible gas, and a combustion chamber, the walls of which are thermally insulated toward an exterior envelope, **characterized**

- in that the surfaces of the combustion chamber or/and surfaces additionally inserted into the combustion chamber are covered with a porous layer of silicon dioxide;
- in that the exhaust gas is heated and guided along said surfaces;
- in that for the deposition of the porous layer of silicon dioxide, means are available, supplying silane or a gas containing another silicon compound sequentially to the temporal phase of purification of the exhaust gases into the combustion chamber; and
- in that washing means are available, comprising sorbing agents, for the secondary volatile pollutants to be hydrolyzed and possibly neutralized.

4. An apparatus according to claim 3, **characterized in that** on the walls or/and within the combustion chamber, additional components are disposed in the heated flow of gas above the flame of combustible gas.

5. An apparatus according to claim 3 or 4, **characterized in that** the components additionally disposed in the combustion chamber are embodied in such a geometric design that they force the heated flow of gas or parts thereof to change the direction several times on the way from the flame of combustible gas to the washing line.

Revendications

1. Procédé pour l'épuration de gaz d'échappement comportant des substances nocives fluorées, notamment en provenance de processus CVD et à plasma, dans une chambre de combustion comportant un brûleur pour la production d'une flamme de gaz combustible qui sert au chauffage ou/et à la transformation chimique des substances nocives, caractérisé en ce que les surfaces de la chambre de combustion ou/et des surfaces placées en plus dans la chambre de combustion sont recouvertes avec une couche poreuse en dioxyde de silicium, en ce que le gaz d'échappement comportant des substances nocives fluorées est chauffé dans la flamme de gaz combustible et est conduit le long desdites surfaces, en ce que le dépôt de la couche de dioxyde de silicium poreuse s'effectue dans la chambre de combustion, par oxydation thermique

de silane ou d'un gaz contenant un autre composé du silicium, séquentiellement par rapport à des phases d'épuration temporelles de gaz d'échappement comportant des substances nocives fluorées, et en ce que les substances nocives secondaires volatiles se forment par réaction chimique des substances nocives fluorées avec le dioxyde de silicium chaud, notamment le fluosilicate, sont hydrolysées à l'aide d'un agent de sorption et sont éventuellement en plus neutralisées.

5

10

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'épuration de gaz d'échappement comportant des substances nocives fluorées et le dépôt séquentiel de dioxyde de silicium poreux sur lesdites surfaces de la chambre de combustion s'effectuent au moyen de l'introduction de gaz d'échappement de différentes compositions qui sont issus de différents processus CVD ou à plasma de la technologie des semi-conducteurs.

15

20

3. Dispositif pour la mise en oeuvre du procédé selon la revendication 1 et 2, comportant un brûleur pour la production d'une flamme de gaz combustible et une chambre de combustion dont les parois sont thermiquement isolées par rapport à une enveloppe extérieure, caractérisé en ce que

25

- les surfaces de la chambre de combustion ou/et des surfaces placées en plus dans la chambre de combustion sont recouvertes d'une couche poreuse de dioxyde de silicium ;
- le gaz d'échappement est chauffé et conduit le long desdites surfaces ;
- il y a pour le dépôt de la couche de dioxyde de silicium poreuse un agent destiné à fournir dans la chambre de combustion du silane ou un gaz contenant un autre composé de silicium séquentiellement par rapport à des phases d'épuration temporelles des gaz d'échappement ; et
- il y a un dispositif de lavage comportant un agent de sorption pour hydrolyser les substances nocives secondaires volatiles et éventuellement pour les neutraliser.

30

35

40

45

4. Dispositif selon la revendication 3, caractérisé en ce que des pièces supplémentaires sont agencées sur les parois ou/et dans l'espace de la chambre de combustion dans le flux gazeux chaud au-dessus de la flamme de gaz combustible.

50

5. Dispositif selon la revendication 3 ou 4, caractérisé en ce que la forme géométrique des pièces agencées en plus dans la chambre de combustion est conçue de telle sorte que ces pièces forcent le flux gazeux chaud ou des parties de celui-ci sur le trajet menant de la flamme de gaz combustible à la sec-

55

tion de lavage à changer plusieurs fois de direction.

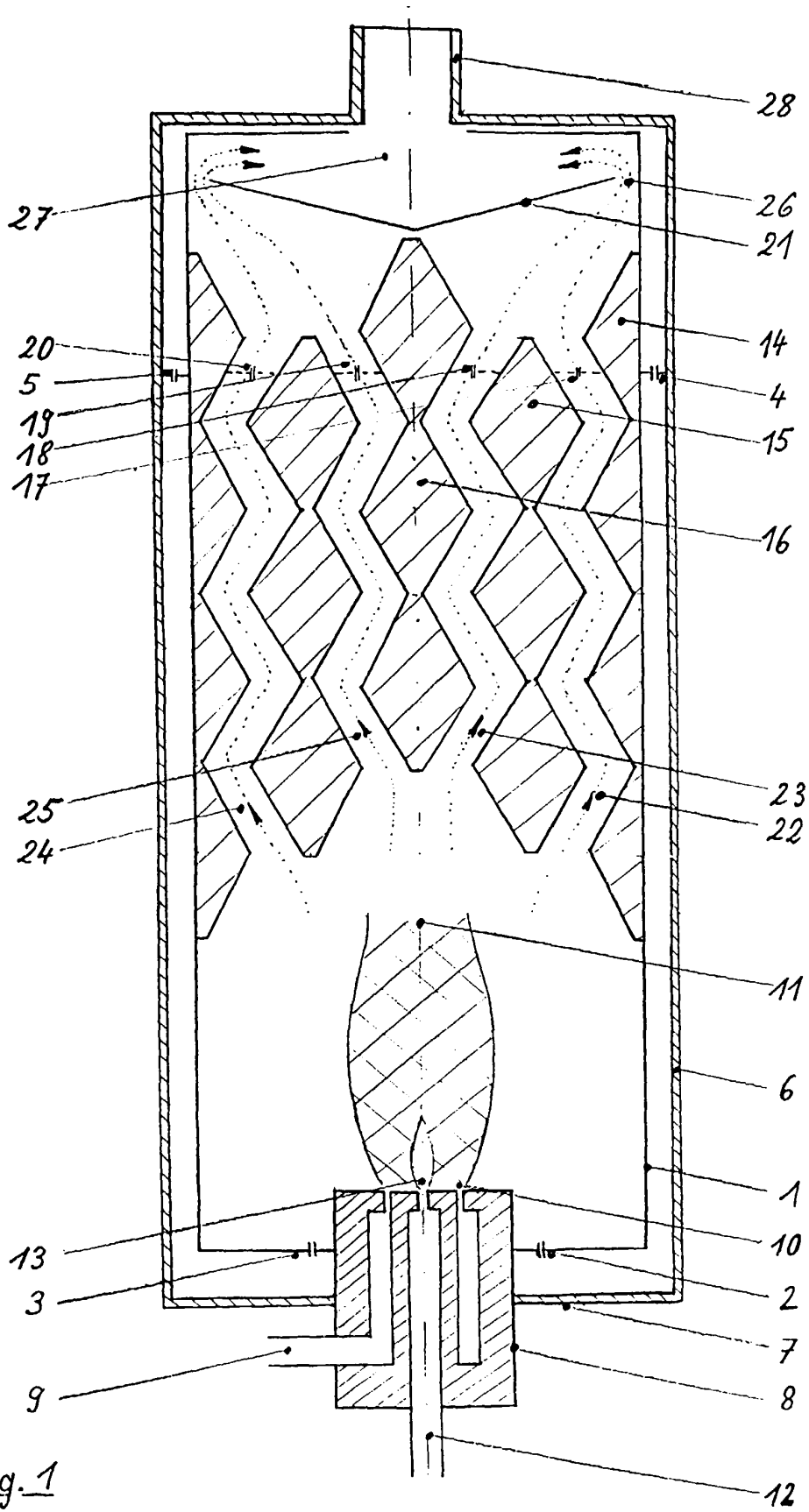


Fig. 1