

研究論文

洗浄用薬剤フッ硝酸のカスケード利用技術とそのLCA評価

Use Technology for Fluoro-Nitric Acid Cascade with
Washing Chemicals and Its LCA Evaluation

上 杉 浩 之*・杉 中 智 洋**・藤 原 政 志***
Hiroshi Uesugi Tomohiro Suginaka Masashi Fujiwara

桑 内 祐 輝****・平 尾 雅 彦*****
Yuki Kuwauti Masahiko Hirao

(原稿受付日2002年1月18日, 受理日2002年6月25日)

Abstract

High purity, high concentration fluoro-nitric acid (fluoric acid: 23.3%, nitric acid: 16.6%) was recovered by separation and control from fluoric acid and nitric acid which had been used as washing agents in the semiconductor industry. A technology for using a cascade of this byproduct acid as a pickling solution for stainless steel sheets in the steel industry was developed. The results of a Life Cycle Assessment (LCA) showed that the cascade utilization of 10 tons of used acid reduces energy consumption by 4.0 tons as a crude oil equivalent, reduces emissions of CO₂ gas by 4.3 tons, and reduces sludge generation by 24.8 tons.

1. はじめに

美麗で耐久性のあるステンレス製品の全世界の需要は年率約3%の勢いで増加しており、鉄鋼製品のなかでも代表的な成長品種である。それだけに、新製品の開発、品質の向上、更にはコスト削減努力等が積極的になされている。

ステンレス鋼材の製造時には圧延、焼鈍、酸洗、調質等種々の処理を施している。特に、熱間圧延中や焼鈍過程中には、鋼材表面の鉄、クロム等が優先的に酸化されるため、クロム枯渇層が形成され易く耐食性、美麗性が阻害される¹⁾。そこでこれらのクロム枯渇層を含む酸化スケール層や鋼材表面に付着している油脂類は硫酸、硝酸、フッ酸等とこれらの混合酸を用いて、スケール層の溶解・除去²⁾を行い、耐食性ならびに美麗性の向上を図っている。

一方、半導体産業ではウエハー酸化膜のエッチング、エッチング装置や石英管部品の洗浄にフッ酸、硝酸それらの

混合酸ならびにフッ化アンモニウム等が使用されている。この使用後の洗浄用薬剤は廃酸として、適正に中和処理を施し、生成した汚泥は埋立ないしセメント原料として最終処分されているのが現状である。

これら半導体産業の薬剤には高純度が要求されており、使用後の廃酸においても不純物は特定の元素に限られ、かなりの高純度を維持している。そこで、使用後の廃酸を厳格な分別管理のもと、高濃度の副生酸として回収できれば、前述のステンレス鋼板用の酸洗剤として品質面からもカスケード利用の可能性が示唆される。

鉄鋼業界、半導体業界で使用されているフッ酸、硝酸の純分換算での年間使用量は、各業界で各々フッ酸は9,000t, 1,900t, 硝酸は22,000t, 3,000tと推定され、半導体業界の副生酸は品質条件が満足されれば、量的にもカスケード利用は可能である。

そこで、半導体工程で使用された薬剤に厳格な分別・管理を施すことにより、濃厚な副生酸として回収し、ステンレス鋼板用酸洗剤としてカスケード利用する技術を開発したので、その経緯とLCAの観点から行った評価を報告する。

2. 実験方法

2.1 ステンレス鋼板酸洗性能に与えるフッ硝酸中のシリコンの影響

半導体のエッチング洗浄工程で洗浄液に混入してくる元素としてはシリコンがある。シリコンウエハーから溶出して混入したシリコンは、珪フッ酸 (H₂SiF₆) として存在し

*三洋アクアテクノ(株)顧問

(前川崎製鉄(株)技術総括部主査 (部長))

〒370-0596 群馬県邑楽郡大泉町坂田1-1-1

**川崎製鉄(株)千葉製鉄所ステンレス部

西宮ステンレス工場チーフラインマネージャー (主席掛長)

〒260-0835 千葉市中央区川崎町1

***NECエレクトロニクス(株)ULSI開発試作事業部主任

〒229-1198 神奈川県相模原市下九沢1120

****東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻修士課程

***** 助教授

〒113-8656 東京都文京区本郷7-3-1

E-mail: UESU94116011@swan.sanyo.co.jp

表 1 酸洗実験条件と酸洗減量の測定方法

実験材	SUS304, SUS430 の熱間圧延鋼板	
酸洗条件	硫酸 [g/l]	240
	フッ酸、硝酸 [g/l]	25,120
酸洗減量の測定方法	酸洗—水洗—ブラッシング—乾燥後、重量変化量を測定	

表 2 酸洗実験液のシリコン水準

水準	1	2	3	4
Si [g/l]	0	18	35	38
H ₂ SiF ₆ [g/l]	0	90	180	200
HF [g/l]	25	13	0	0
HNO ₃ [g/l]	125	125	125	0

表 3 副生フッ硝酸の酸洗実験用試験液の組成

試験薬剤	HF [g/l]	HNO ₃ [g/l]	Si [ppm]
副生酸 A	210	140	22
副生酸 B	233	184	225
試薬 HF	550	-	1,090
試薬 HNO ₃	-	750	-

ていると推定される。そこで、ステンレス酸洗液中のシリコン濃度をフッ珪酸で 4 水準に調整してステンレス鋼板の酸洗実験を行った。

表 1 に実験室における酸洗実験条件と酸洗減量の測定方法を示す。また、表 2 に実験に供した 4 水準の酸洗液の組成を示す。現在、工程的に使用しているフッ酸中のシリコン含有量は 0.4g/l 以下であること、ならびにこれまでに半導体工場から入手した廃液のシリコン含有量で 11g/l を経験していることから、実験用薬剤のシリコン含有量の範囲を 0～38g/l で調整した。

2.2 半導体副生酸によるステンレス鋼板の酸洗実験

半導体のエッチング、洗浄工程で使用された廃液から、濃厚廃液のみを分別して表 3 に示す組成の実験用副生酸 2 種類 (A, B) を作製した。また、比較剤としての標準試薬として採用したフッ酸、硝酸の組成も併記する。

3. 実験結果

3.1 ステンレス鋼板酸洗性能に与えるフッ硝酸中のシリコン濃度の影響

表 1 に示した酸洗条件で、SUS304 (18%Cr-8%Ni) ならびに SUS430 (18%Cr) 熱延鋼板を表 2 のシリコン水準で酸洗実験を行った。SUS304 酸洗減量指数と酸洗液中のシリコン濃度の関係を図 1 に、SUS430 については図 2 に示す。酸洗減量指数とはシリコン濃度が 0 g/l 時の酸洗減量を 100 として、各シリコン濃度時の酸洗減量との比で示す値であり、品質を維持するには、この数値を 90 以上に管理する必要がある。図 1, 2 から酸洗液中のシリコン濃度が高くなるほど酸洗減量指数が低下している。酸洗減量指数 90 を保証するには、シリコン濃度は 2g/l 以下に管理する必要がある。

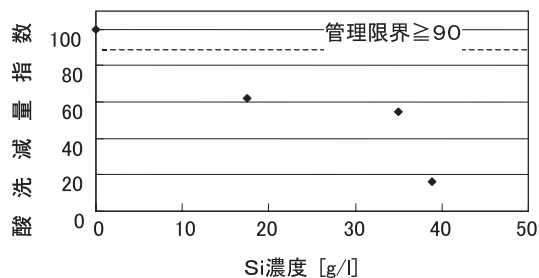


図 1 酸洗減量に及ぼす酸洗液中のSi濃度の影響 (SUS304)

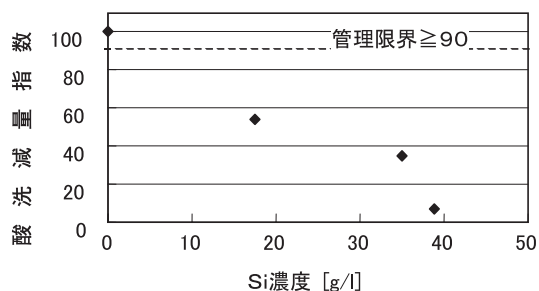


図 2 酸洗減量に及ぼす酸洗液中のSi濃度の影響 (SUS430)

また酸洗後の SUS304 ステンレス鋼板の SEM (Scanning Electron Micrograph) 組織写真観察を行い、その結果を以下に整理して示す。

水準 1 は現在工程的に使用されているフッ酸 (25g/l) と硝酸 (125g/l) の混合液によるものであり、特に粒界部に見られるクロム枯渇層を含む酸化スケール層は完全に除去されている。

水準 2 のシリコン濃度は 18g/l であり、部分的にスケール層の除去不足部が認められる。

水準 3 のシリコン濃度は 35g/l であり、多くの部分にスケール層の残留が認められる。

水準 4 はシリコン濃度が 38g/l のフッ珪酸のみであるため、全面にスケール層の残留が認められる。

3.2 半導体副生酸によるステンレス鋼板の酸洗実験

半導体エッチング、洗浄工程から濃厚廃液を回収して A, B 2 種類の副生酸と試薬 RA (フッ酸: 25g/l, 硝酸: 125g/l) を用いてステンレス鋼材の酸洗実験を行った。3

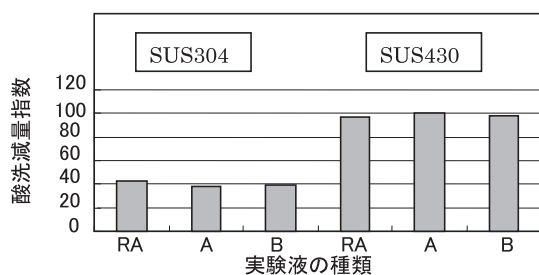
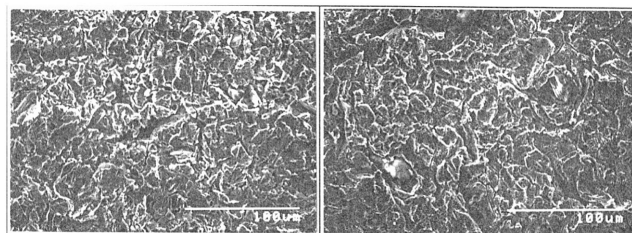


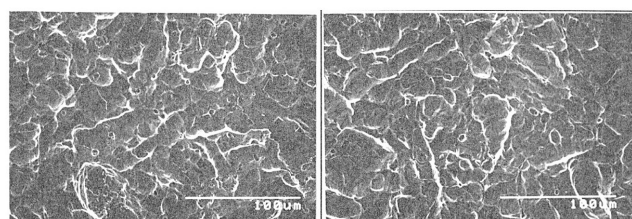
図3 副生酸と試薬酸の酸洗減量指数比較実験



副生酸による酸洗後SEM

試薬酸による酸洗後SEM

図4 副生酸と試薬酸による酸洗減量指数のSEM写真の比較 (SUS304)



副生酸による酸洗後SEM

試薬酸による酸洗後SEM

図5 副生酸と試薬酸による酸洗減量指数のSEM写真の比較 (SUS430)

種類の実験液による酸洗減量指数をSUS304, SUS430について比較したものを図3に示す。

酸洗減量指数は両鋼種とも標準的な試薬による酸洗減量指数とほぼ同等であるといえる。SUS304, SUS430の各鋼板表面酸洗後のSEM観察を行い図4, 図5に示す。副生

酸と試薬酸との差は認められず、いずれもスケール残りは発生していなかった。

3.3 実験結果のまとめ

半導体産業で使用されているウエハー等のエッチング、洗浄用薬剤は超高純度で、不純物はppbレベルに管理されているため、フッ酸、硝酸がある基準値以上の濃度であれば酸洗能を充分保有していることが判明した。また、ウエハーをエッチングするため溶液中にシリコンが溶出しており、これまで入手した廃液のシリコン含有量は、最大で11g/lのものがあった。しかし、排出側での製品構成によるが、シリコン管理を充分に行えば、実績で0.3g/lが得られており、管理目標2g/l以下を満足している。ここで、フッ硝酸溶液中にウエハーから溶出したシリコンは珪フッ酸(H_2SiF_6)として存在し、フッ酸としての役目を果たさないためステンレス鋼板の酸洗性能を阻害するものと解釈される。

4. 半導体副生フッ硝酸をステンレス鋼板の酸洗剤としてカスケード利用した時のLCA評価

4.1 調査目的

副生酸10t (タンクローリ車での輸送単位) をカスケード利用した場合のエネルギー消費量, CO_2 排出量, スラッジ廃棄量の変化量を定量的に求めることを目的とする。カスケード利用する副生酸の成分は、硝酸16.6%, フッ酸23.3%とした。

4.2 調査範囲

副生フッ硝酸をカスケード利用することによるインベントリの変化を求めるのが目的であるから、カスケードプロセスを導入する前後で、入出力物質が変化すると考えられる全てのプロセスを、システムバウンダリー内に配置することが必要になる。そのシステムバウンダリーを図6に示す。

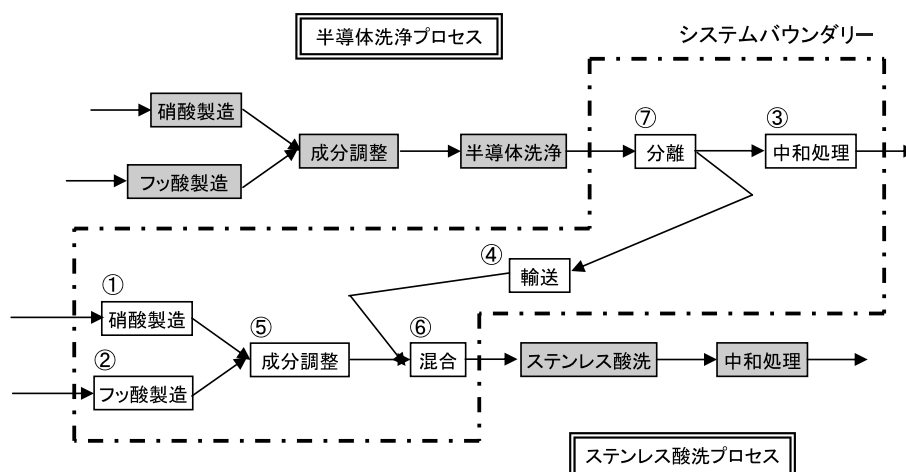


図6 評価に用いたシステムバウンダリー (鎖線)

カスケードプロセス導入の前後で半導体洗浄やステンレス酸洗に用いるフッ硝酸の量が変化したわけではないので、網掛けで示した半導体洗浄プロセス側の新酸製造→混合→半導体洗浄に至るプロセス、ステンレス洗浄プロセス側のステンレス酸洗→中和処理に至るプロセスはシステムバウンダリーの外に出すことができる。

続いて、図6中において四角枠で囲んだプロセスを「ユニット」として、入出力物質の項目と量的関係などをモデル化した。

4.3 計算方法と結果

(1) 手順

以下の手順に図6のシステムバウンダリーでのインベントリ解析を行った。

- (i) カスケードプロセスの導入によってインベントリの変化したユニットを抽出する。
- (ii) 変化したインベントリを定量的に調査・計算する。
- (iii) 累積CO₂排出原単位、累積エネルギー使用量原単位（原油換算）を用いて、CO₂排出量、エネルギー消費量の変化量を計算する。

表4 システムバウンダリーへの入力物質の変化

物質名	量	単位	ユニット
NH ₃	-490	kg	硝酸製造
H ₂ O	-1,350	kg	硝酸製造
O ₂	-1,844	kg	硝酸製造
電力	-435	kWh	硝酸製造
冷却用水	-185,475	kg	硝酸製造
海水	-10,624	kg	硝酸製造
CaF ₂	-5,126	kg	フッ酸製造
H ₂ SO ₄	-6,757	kg	フッ酸製造
LNG	-769	kg	フッ酸製造
H ₂ O	-69,901	kg	フッ酸製造
電力	-1,631	kWh	フッ酸製造
混酸	-10,000	kg	中和処理
25%NaOH	-163	kg	中和処理
8.5%Ca(OH) ₂	-64,500	kg	中和処理
電力	-73	kWh	中和処理
軽油	+67	kg	輸送

表5 システムバウンダリーからの出力物質の変化

物質名	量	単位	ユニット
75% HNO ₃	-2,213	kg	硝酸製造
スチーム	-1,249	kJ	硝酸製造
N分	-253	g	硝酸製造
NO _x	-1,305	g	硝酸製造
反応熱	-10,904	MJ	硝酸製造
55%HF	-4,236	kg	フッ酸製造
H ₂ O	-69,901	kg	フッ酸製造
CaSO ₄	-7,989	kg	フッ酸製造
CO ₂	-2,114	kg	フッ酸製造
スラッジ	-24,787	kg	中和処理
H ₂ O	-69,000	kg	中和処理
反応熱	-28,680	MJ	中和処理
CO ₂	+213	kg	輸送

表6 エネルギー消費量（発熱量基準原油換算）・CO₂排出量原単位

物質名	エネルギー消費量 (発熱量基準原油換算) 原単位 [kg-原油/kg]	CO ₂ 排出量 原単位 [kg-CO ₂ /kg]
電力	0.241	0.547
LNG	0.876	0.650
軽油	1.000	0.190
水	0.000	0.000
CO ₂	0.000	1
NH ₃	0.704	0.187
CaF ₂	0.001	0.001
H ₂ SO ₄	0.298	0.018
25%NaOH	0.077	0.176
8.5%Ca(OH) ₂	0.008	0.007

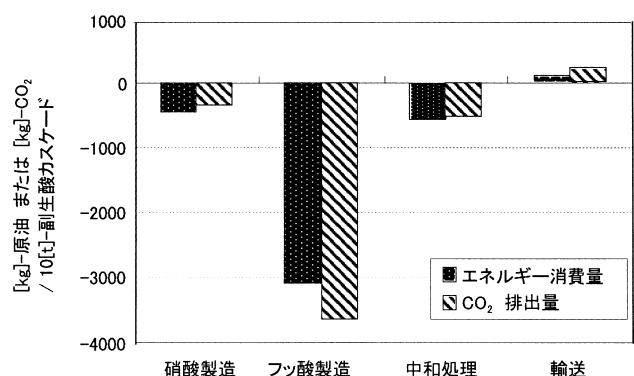


図7 エネルギー消費量（原油換算）、CO₂排出量のユニット別の変化量

手順1：インベントリの変化したユニットの抽出

図6のシステムバウンダリーに含まれるユニットのうち、「成分調整ユニット⑤」および「混合ユニット⑥」はともに2種類の酸を混合するだけであること、また「分離ユニット⑦」に関しては、半導体洗浄以前の成分調整の段階でカスケード利用する酸と、しない酸を区別しており、分離操作などを要さないため、実際にインベントリを計算するユニットとしては以下の4ユニットを抽出した。

- ①硝酸製造ユニット
- ②フッ酸製造ユニット
- ③中和処理ユニット
- ④輸送ユニット

手順2：インベントリの調査・計算結果

抽出した各ユニットのインベントリデータを合計し、システムバウンダリーのインベントリの変化を求めた。結果を以下の表4、表5に示す。

手順3：エネルギー消費量、CO₂排出量の変化量の計算

表4、表5に示された入出力物質について、このシステムバウンダリーにおける累積CO₂排出原単位、累積エネルギー使用量原単位（発熱量基準原油換算）^{3) 4) 5)}（表6）を用いて、CO₂排出量、エネルギー消費量の変化量を計算した。

表7 フッ酸、硝酸製造のためのエネルギー消費量（発熱量基準原油換算）、CO₂排出量

	エネルギー消費量 [t・原油]	CO ₂ 排出量 [t・CO ₂]
カスケード利用技術を導入する前	21,000	22,000
カスケード利用技術を最大限導入した後	18,000	19,000
差	-3,000	-3,000

(2) 結果

以上の手順にしたがって求めたエネルギー消費量、CO₂排出量の変化量を図7に示す。

エネルギー消費量

10tの副生酸をカスケード利用した場合、輸送にかかる軽油に起因するエネルギー増加があるものの、原油換算で約4.0t分のエネルギー消費が削減されることが分かった。また、このうち約3.0tがフッ酸製造量の減少によるものであり、ついで中和処理量減少分の約570kg、硝酸製造量減少分の約450kgとなっている。

CO₂排出量

CO₂排出の場合においてもエネルギー消費と同じように、輸送に起因するCO₂排出量の増加があるものの、約4.3t分のCO₂排出が削減されることが分かった。また、このうち約3.6tがフッ酸製造量の減少によるものであり、ついで中和処理量減少分の約520kg、硝酸製造量減少分の約330kgとなっている。

スラッジ廃棄量

表5のように、10tの副生酸をカスケードした場合、中和処理ユニットから廃棄されるスラッジの量が約24.8t減少することが分かった。

4.4 本技術の全体への効果

前述のとおり、鉄鋼業界、半導体業界で使用されているフッ酸、硝酸の純分換算の使用量は、各々フッ酸は9,000t、1,900t、硝酸は22,000t、3,000tと推定されている。ここで、現在半導体業界で使用されているフッ酸、硝酸を、今回導入した技術を用いて最大限鉄鋼業界に再利用すると仮定した場合、鉄鋼業界向けのフッ酸、硝酸の新酸製造量をそれぞれ1,900t、1,400t削減できることが、今回調査したイン

ベントリデータを用いて求められた。表7に、これらのフッ酸、硝酸の製造量の減少によるエネルギー消費量変化とCO₂排出量変化を求めた結果を示した。

今回導入したカスケード利用技術が、原油換算で3,000tのエネルギー消費量を、同じく3,000tのCO₂排出量を削減できるポテンシャルを持つ技術であることが判明したといえる。

5. まとめ

半導体産業でのウエハー、治具類の高純度洗浄用薬剤ならびに鉄鋼産業のステンレス鋼板用酸洗剤はいずれもフッ酸、硝酸を使用している。このことは、上流部門での分別管理、つまり、シリコン等不純物の混入管理ならびにフッ酸、硝酸の基準値以上の濃度管理が適切に実施されると、下流部門へとカスケード利用可能であることが実証された。

本技術を国内全体に適用した時、原油換算で3,000t、CO₂排出量で3,000tの削減効果が期待される。

参 考 文 献

- 1) B.S.COVIN, Jr., J.V.DRISCOLL, and J.P.CARTER ; Dissolution Behavior of 304 Stainless Steel in HNO₃/HF Mixtures, METALLURGICAL TRANSACTIONS A VOLUME 17A, JANUARY 1986-137.
- 2) LANCELOT A.FERNANDO ; Solution Chemistry of HNO₃/HF Pickle Mixtures, METALLURGICAL TRANSACTIONS B VOLUME 21B, FEBRUARY 1990-5.
- 3) ㈱プラスチック処理促進協会；プラスチック製品の使用量増加が地球環境に及ぼす影響評価報告書、(1993)。
- 4) 日本化学会；化学便覧（改訂4版）、(1993)。
- 5) ㈱産業環境管理協会；JEMAI-LCAバージョン1.1.3、(1999)。

協賛行事ごあんない

「GTSJガスタービンセミナー（第31回）」について

〔主 催〕 ㈱日本ガスタービン学会

〔協 賛〕 火力原子力発電技術協会、電気学会 他

〔日 時〕 平成15年1月16日(木)・17(金)

〔場 所〕 東京ガス(株)本社 2 階大会議室

(港区海岸1-5-20, TEL 03-3433-2111)

〔テーマ〕 「ガスタービンの最新技術と分散電源への展開」

〔申込先〕 ㈱日本ガスタービン学会

〒160-0023 東京都新宿区西新宿7-5-13-402

TEL 03-3365-0095 FAX 03-3365-0387

URL <http://wwwsoc.nii.ac.jp/gtsj/>e-mail gtsj@pluto.dti.ne.jp