

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7072168号
(P7072168)

(45)発行日 令和4年5月20日(2022.5.20)

(24)登録日 令和4年5月12日(2022.5.12)

(51)Int.Cl.	F I
C 01 B 3/04	(2006.01) C 01 B 3/04
C 01 B 3/56	(2006.01) C 01 B 3/56
C 01 B 3/00	(2006.01) C 01 B 3/00
C 23 C 16/44	(2006.01) C 23 C 16/44
B 01 D 53/04	(2006.01) B 01 D 53/04

請求項の数 6 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2018-107532(P2018-107532)
(22)出願日	平成30年6月5日(2018.6.5)
(65)公開番号	特開2019-210185(P2019-210185A)
(43)公開日	令和1年12月12日(2019.12.12)

審査請求日 令和3年4月13日(2021.4.13)

(73)特許権者	504139662 国立大学法人東海国立大学機構 愛知県名古屋市千種区不老町1番
(73)特許権者	000253075 澤藤電機株式会社 群馬県太田市新田早川町3番地
(74)代理人	110000659 特許業務法人広江アソシエイツ特許事務所
(72)発明者	神原 信志 岐阜県岐阜市柳戸1番1 国立大学法人岐阜大学内
(72)発明者	早川 幸男 岐阜県岐阜市柳戸1番1 国立大学法人岐阜大学内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】水素リサイクルシステム及び水素リサイクル方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

窒化化合物製造装置用の水素リサイクルシステムであって、
 前記窒化化合物製造装置から排出された排気ガスを受け入れる排気ガス供給路と、
 前記排気ガスから高純度水素を精製する水素リサイクル手段と、
 前記水素リサイクル手段から前記窒化化合物製造装置に高純度水素を供給する水素供給路と、
 を備えており、
 前記水素リサイクル手段が、
 放電空間の少なくとも一部を規定するプラズマ反応容器と、
 前記放電空間と前記水素供給路に連通する水素流路との間を区画しており、一方の面によって前記放電空間の少なくとも一部を規定しており、且つ他方の面によって水素流路の少なくとも一部を規定している水素分離膜と、
 前記放電空間の外側に配置されている電極と、
 前記放電空間に充填されており、供給された前記排気ガスに含まれる水素分子および水素化物を吸着する吸着剤と、
 を備えていることを特徴とする水素リサイクルシステム。

【請求項2】

前記窒化化合物製造装置が、有機金属気相成長装置であることを特徴とする請求項1記載の水素リサイクルシステム。

【請求項 3】

前記吸着剤が、ゼオライト及び活性アルミナのいずれか一方または両方であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の水素リサイクルシステム。

【請求項 4】

アンモニア貯蔵容器と、

前記アンモニア貯蔵容器と前記水素リサイクル手段の前記放電空間とを接続するアンモニア供給路を更に備えており、放電空間にアンモニアが供給されることを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれかに記載の水素リサイクルシステム。

【請求項 5】

窒化化合物製造装置から排出される排気ガスから水素リサイクル手段を用いて水素をリサイクルする方法であって、

前記水素リサイクル手段が、プラズマ反応容器と水素分離膜とによって壁部の少なくとも一部が規定されている放電空間と、前記放電空間に収容された吸着剤と、前記水素分離膜によって前記プラズマ反応容器から区画されている水素流路と、を備えており、

前記窒化化合物製造装置から排出された排気ガスを、排気ガス供給路を経由して前記放電空間に導入する工程と、

前記排気ガスに含まれる水素分子および水素化物を吸着剤に吸着させる工程と、

前記放電空間に放電を発生させて、前記吸着剤に吸着されている物質を原子として前記吸着剤から脱着させる工程と、

前記水素流路を減圧し、前記放電空間の水素原子が前記水素分離膜を透過する工程と、前記水素分離膜を透過した水素原子を、水素分子として前記水素流路へ導入する工程と

、
水素流路に導入された水素を水素供給路を経由して前記窒化化合物製造装置に供給する工程と、

を備えていることを特徴とする水素リサイクル方法。

【請求項 6】

アンモニアを前記放電空間に供給して水素を製造する工程を更に備えていることを特徴とする請求項 5 記載の水素リサイクル方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】**

30

【0 0 0 1】

本発明は、水素リサイクルシステム及び水素リサイクル方法に関する。特に、有機金属気相成長 (MOCVD) 装置から排出される水素を含む排気ガスを原料として高純度の水素を精製して水素のリサイクルを行う水素リサイクルシステムと、有機金属気相成長装置から排出される排気ガスから水素をリサイクルする方法に関する。

【背景技術】**【0 0 0 2】**

近年、発光ダイオードをはじめとする発光素子、または高周波デバイスやパワー半導体等の素子に、従来のシリコン半導体に変わって、化合物半導体が広く用いられている。特に、窒化ガリウム (GaN) を用いる窒化ガリウム半導体は需要が拡大しており、その製造技術が近年急速に発展している。窒化ガリウム半導体は、シリコンやサファイア等の基板上に有機金属気相成長法により窒化ガリウムの薄膜結晶を成長させて製造する。窒化ガリウム半導体を製造する有機金属気相成長法の工程においては、有機金属に加えて原料ガス及びキャリアガスを製造するコストが高く、また排ガス処理に要する費用が非常に高額となっており、ガスの製造と排ガスの処理にかかる費用を合わせると、製造費用全体の 10 ~ 20 % を占めるとも言われている。また、有機金属気相成長法に用いる装置は大電力を消費するため、製造時の省エネルギー化が求められている。

【0 0 0 3】

特許文献 1 には、窒化ガリウム系化合物半導体の製造工程から排出されるアンモニア、水素、窒素、及び有機金属化合物を含む排ガスから、水素を回収し再利用する方法が開示

40

50

されている。特許文献1の水素を再利用する方法は、排ガスを浄化剤と接触させて有機金属化合物を除去し、除去処理後の排ガスをアンモニア分解触媒と接触させてアンモニアを窒素及び水素に分解し、さらに分解処理後の排ガスをパラジウム合金膜と加熱下で接触させて、パラジウム合金膜を透過した水素を回収する。特許文献1の水素を回収し再利用する方法においては、パラジウム合金膜を350から500に加熱し、ゲージ圧で0.3~0.8 MPaに加圧する必要がある。このため、水素分離膜を機能させる手段として、昇圧ポンプと電気ヒーターが必要となる。また、水素の回収率は60%~70%であり、回収率をさらに高める必要がある。

【0004】

発明者らは、特許文献2において、アンモニアを原料として高純度の水素を製造する水素生成装置を発明した。特許文献2の装置においては、装置を大型化した場合にエネルギー効率が悪くなることがあり、水素の大量生産が必要となったときに、水素の収率が低くなる恐れがあった。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2014-214060号公報

【特許文献2】特開2014-70012号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0006】

本発明はかかる現状に鑑みてなされたものであって、窒化化合物製造装置の排気ガスから水素を高収率で回収し、高純度水素として再利用する水素リサイクルシステム、及び窒化化合物製造装置の排気ガスから水素をリサイクルする方法の提供を解決すべき課題としてなされたものである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の窒化化合物製造装置用の水素リサイクルシステムは、窒化化合物製造装置から排出された排気ガスを受け入れる排気ガス供給路と、排気ガスから高純度水素を精製する水素リサイクル手段と、水素リサイクル手段から窒化化合物製造装置に高純度水素を供給する水素供給路と、を備えている。本発明の水素リサイクルシステムの水素リサイクル手段は、放電空間の少なくとも一部を規定するプラズマ反応容器と、放電空間と水素供給路に連通する水素流路との間を区画しており、一方の面によって放電空間の少なくとも一部を規定しており、且つ他方の面によって水素流路の少なくとも一部を規定している水素分離膜と、放電空間の外側に配置されている電極と、放電空間に充填されており、供給された前記排気ガスに含まれる水素分子および水素化物を吸着する吸着剤と、を備えていることを特徴とする。

30

【0008】

本発明の水素リサイクルシステムは、窒化化合物製造装置が、有機金属気相成長装置であることが好ましい。

40

【0009】

本発明の水素リサイクルシステムは、水素リサイクル手段の放電空間に充填されている吸着剤が、ゼオライト及び活性アルミナのいずれか一方または両方であることが好ましい。

【0010】

本発明の水素リサイクルシステムは、アンモニア貯蔵容器と、アンモニア貯蔵容器と水素リサイクル手段の放電空間とを接続するアンモニア供給路を更に備えており、放電空間にアンモニアを供給できることが好ましい。

【0011】

本発明はまた、窒化化合物製造装置から排出される排気ガスから水素リサイクル手段を

50

用いて水素をリサイクルする方法を提供する。ここで、水素リサイクル手段は、プラズマ反応容器と水素分離膜とによって壁部の少なくとも一部が規定されている放電空間と、放電空間に収容された吸着剤と、水素分離膜によって前記プラズマ反応容器から区画されている水素流路と、を備えている。本発明の水素リサイクル方法は、窒化化合物製造装置から排出された排気ガスを、排気ガス供給路を経由して放電空間に導入する工程と、排気ガスに含まれる水素分子および水素化物を吸着剤に吸着させる工程と、放電空間に放電を発生させて、吸着剤に吸着されている物質を原子として吸着剤から脱着させる工程と、水素流路を減圧し、放電空間の水素原子が水素分離膜を透過する工程と、水素分離膜を透過した水素原子を、水素分子として水素流路へ導入する工程と、水素流路に導入された水素を水素供給路を経由して窒化化合物製造装置に供給する工程と、を備えていることを特徴とする。

10

【0012】

本発明の水素リサイクル方法は、アンモニアを前記放電空間に供給して水素を製造する工程を更に備えていることが好ましい。

【発明の効果】

【0013】

本発明の水素リサイクルシステムおよび水素リサイクル方法では、水素リサイクル手段の放電空間内に充填されている吸着剤が、窒化化合物製造装置から供給された排気ガスを吸着する。排気ガスは、放電によって水素原子とその他の原子に分解するまで吸着剤に吸着された状態で放電空間に滞留するので、排気ガスのほぼ全量を水素原子と他の原子に分解することができる。水素分離膜は、放電空間で生成された分解生成物のうち水素原子のみを透過するので、水素流路に排気ガス中の水素含有量に応じた高純度の水素ガスが、高収率で導入される。本発明により、窒化化合物製造装置の排気ガスから高純度の水素ガスを高収率で回収し、ほぼ100%の水素リサイクル率を達成することが可能となる。

20

【0014】

本発明の水素リサイクル手段は、供給される排気ガスの圧力と水素分圧とが共に低い状態であっても、また排気ガスが常温であっても、水素を分離精製することができる。このため、本発明の水素リサイクル手段では、加圧手段、昇温手段等といった排気ガスの前処理のための装置が不要となる。これにより、本発明の水素リサイクルシステムは、より簡易な装置構成となり、小型化することができる。

30

【0015】

本発明の水素リサイクルシステムおよび水素リサイクル方法を適用することによって、従来よりも水素のリサイクル率が向上するため、窒化化合物製造装置が原料として外部から導入する高純度水素の量を削減することができる。

【0016】

本発明の水素リサイクルシステムは、供給された排気ガスを放電空間でほぼ全量分解することで、供給された排気ガスのまま装置外に排出されるガスの量を極めて少なくすることができる。このため、排気ガス処理装置を簡素化できる。

【0017】

本発明の水素リサイクルシステムは、充填する吸着剤の種類を変えることで、窒化化合物製造装置が排出する多様な成分を含有する排気ガスに対応することができる。

40

【0018】

本発明の水素リサイクルシステムは、排気ガスだけでなく、アンモニアから直接水素を製造することができ、製造した水素を窒化化合物製造装置に供給することができる。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】図1は、本発明の実施形態に従った水素リサイクルシステム1と水素リサイクルシステム1に排気ガスを供給する窒化化合物製造装置2の構成のブロック図である。

【図2】図2は、本発明の実施形態に従った水素リサイクルシステム1と水素リサイクルシステム1に排気ガスを供給する有機金属気相成長装置20の構成のブロック図である

50

【図3】図3は、水素リサイクル手段10とこれに接続される構成要素を模式的に示すブロック図である。

【図4】図4は、水素リサイクル手段10の縦断面図である。

【図5】図5は、本発明の水素リサイクル方法のフローチャートである。

【図6】図6は、本発明の水素リサイクルシステムの運転方法の一例を示すフローチャートである。

【発明を実施するための形態】

【0020】

図1は、本発明の実施形態に従った水素リサイクルシステム1と水素リサイクルシステム1に排気ガスを供給する窒化化合物製造装置2の構成を示すブロック図である。図2は、窒化化合物製造装置の一形態である有機金属気相成長装置20（以下、MOCVD装置20とも言う）と、MOCVD装置の排気ガスをリサイクルする水素リサイクルシステム1の構成を示すブロック図である。図3は、水素リサイクルシステム1が備えている水素リサイクル手段10と、これに接続される他の装置とを模式的に示すブロック図である。水素リサイクルシステム1は、排気ガスを受け入れる排気ガス供給路11と、排気ガスから高純度水素を精製する水素リサイクル手段10と、精製した高純度水素を供給する水素供給路12と、を備えている。また、水素リサイクルシステム1は制御部15を備えている。

10

【0021】

図1に示した窒化化合物製造装置2は、水素容器21から供給される水素と、原料供給源22から供給される原料と、アンモニア供給源24から供給されるアンモニアとを化学反応させて、窒化化合物を製造する装置である。窒化化合物製造装置2では、製造する化合物の種類によって様々な原料を用いる。原料供給源22から供給される原料が、配管27を経由して窒化化合物製造装置2に供給される。また、水素容器21と窒化化合物製造装置2とが配管25で接続されている。アンモニア供給源24もまた、配管28で接続されている。

20

【0022】

以下、窒化化合物製造装置の一形態であるMOCVD装置20とこれに接続された水素リサイクルシステム1について、図2、図3を用いて詳細に説明する。

【0023】

30

MOCVD装置20のMOCVD反応チャンバ30と、水素リサイクル手段10との間は、排気ガス供給路11で接続されている。MOCVD装置20が排出する水素を含んだ排気ガスは、排気ガス供給路11に排出されて、水素リサイクル手段10に供給される。本実施形態では、複数の水素リサイクル手段10を排気ガス供給路11に並列に接続することができる。排気ガス供給路11上には、分配手段を兼ねた流量調整手段41が配置されている。流量調整手段41は、供給される排気ガスの量に応じて、それぞれの水素リサイクル手段10に供給する排気ガスを分配して、排気ガスの流量と圧力を調整する。

【0024】

図2に示したMOCVD装置20は、有機金属を含んだ材料を高温の反応容器内で分解し化学反応させて、基板上に薄膜をエピタキシャル成長させるMOCVD反応チャンバ30を備えている。MOCVD装置では、製造する半導体の種類によって、様々な原料ガスと、キャリアガスと、必要に応じてバージガスとを用いており、これらのガスの貯蔵手段と供給経路とを備えている。一例であって特許請求の範囲を限定するものではないが、MOCVD装置がGANを成長させて積層する窒化ガリウム半導体を製造する場合、主な有機金属材料としてトリメチルガリウム（以下、TMGとも称する）が用いられる。TMGのキャリアガスとして、超高純度水素（純度99.99999%）が用いられる。また、ガリウムを窒化する原料ガスとして、アンモニアが用いられる。MOCVD反応チャンバ30内のキャリアガスとして、窒素が用いられる。図2では、MOCVD反応チャンバ30に水素を供給する水素供給源を水素容器21で示し、トリメチルガリウム供給源をTMG供給源22で示している。水素容器21とMOCVD反応チャンバ30とは配管25で

40

50

接続されている。T M G 供給源 2 2 と M O C V D 反応チャンバ 3 0 とが配管 2 6 で接続されている。また、水素容器 2 1 と T M G 供給源 2 2 もまた、配管で接続されている。窒素供給源 2 3 とアンモニア供給源 2 4 も、それぞれ M O C V D 反応チャンバ 3 0 と配管 2 7, 2 8 で接続されている。

【0025】

M O C V D 装置 2 0 の M O C V D 反応チャンバ 3 0 と、水素リサイクル手段 1 0 との間は、排気ガス供給路 1 1 で接続されている。M O C V D 装置 2 0 が排出する水素を含んだ排気ガスは、排気ガス供給路 1 1 に排出されて、水素リサイクル手段 1 0 に供給される。本実施形態では、複数の水素リサイクル手段 1 0 を排気ガス供給路 1 1 に並列に接続することができる。排気ガス供給路 1 1 上には、分配手段を兼ねた流量調整手段 4 1 が配置されている。流量調整手段 4 1 は、供給される排気ガスの量に応じて、それぞれの水素リサイクル手段 1 0 に供給する排気ガスを分配して、排気ガスの流量と圧力を調整する。

10

【0026】

水素リサイクル手段 1 0 は、プラズマ反応容器 3 1 と、水素分離膜 3 4 と、電極 3 5 を備えている。プラズマ反応容器 3 1 は、内部に発生した放電によって、収容した物質をプラズマにする。プラズマ反応容器 3 1 は、石英ガラスなどのガラス、アルミナなどのセラミックス、チタン酸バリウム、ポリカーボネート、アクリルなどの絶縁性の高い樹脂で形成することができる。プラズマ反応容器 3 1 の最も好ましい材料は、ガラスである。プラズマ反応容器 3 1 は、その内部に放電空間 3 2 を形成するか、または、他の部材と共に、放電空間 3 2 を規定する隔壁の一部を形成することが好ましい。放電空間 3 2 を規定する他の部材として、水素分離膜 3 4 か、他の電極を用いることができる。

20

【0027】

水素原子だけを透過させることのできる水素分離膜 3 4 として、パラジウム合金薄膜を特に好適に使用することができる。それ以外の水素分離膜 3 4 に適用可能な材料は、ジルコニウム - ニッケル (Z r - N i) 系合金薄膜、バナジウム - ニッケル (V - N i) 系合金薄膜、ニオブ - ニッケル (N b - N i) 系合金薄膜、および、ニオブ (N b) 、ニッケル (N i) 、コバルト (C o) およびモリブデン (M o) よりなる群から選ばれる 1 種以上の金属と、バナジウム (V) 、チタン (T i) 、ジルコニウム (Z r) 、タンタル (T a) およびハフニウム (H f) よりなる群から選ばれる 1 種以上の金属との合金よりなる薄膜などである。

30

【0028】

図 3 は、水素リサイクル手段 1 0 のプラズマ反応容器 3 1 と水素分離膜 3 4 について、プラズマ反応容器 3 1 と水素分離膜 3 4 とによって閉鎖空間が形成されており、この閉鎖空間が放電空間 3 2 となっている形態を示している。放電空間 3 2 と水素流路 3 3 とは、水素分離膜 3 4 によって隔てられている。言い換えれば、プラズマ反応容器 3 1 と水素分離膜 3 4 との間に放電空間 3 2 が形成されており、水素分離膜 3 4 によって、放電空間 3 2 と水素流路 3 3 とが区画形成されており、水素分離膜 3 4 の一方の面が放電空間 3 2 に曝され、他方の面が水素流路 3 3 に曝されている。

【0029】

電極 3 5 は、プラズマ反応容器 3 1 を隔てて水素分離膜 3 4 と対向する位置に配置されることが好ましい。高電圧電源 3 8 が水素リサイクル手段 1 0 の水素分離膜 3 4 または電極 3 5 に電力を供給するために配置される。高電圧電源 3 8 が水素分離膜 3 4 に接続された場合は、水素分離膜 3 4 が高電圧電極として機能し、電極 3 5 はアースされて接地電極として機能する。電極 3 5 が高電圧電源 3 8 に接続された場合は、電極 3 5 が高電圧電極として機能し、水素分離膜 3 4 はアースされて接地電極として機能する。高電圧電源 3 8 は、高電圧電極に対して、両極性パルス波形を印加する。

40

【0030】

放電空間 3 2 に充填される吸着剤 3 6 として、ゼオライト及び活性アルミナのいずれか一方または両方を用いることができる。ゼオライトを用いる場合は、細孔径が 0.2 ~ 0.9 nm (2 ~ 9) であることが好ましい。

50

【0031】

排気ガス供給路 11 から水素リサイクル手段 10 に供給された排気ガスは、放電空間 32 に導入される。排気ガスの水素とアンモニアは、放電空間 32 に充填されている吸着剤 36 に吸着される。吸着されている水素とアンモニアは、電極 35 と水素分離膜 34 との間の誘電体バリア放電によって、大気圧非平衡プラズマとなる。吸着されている分子のうち、水素分子は水素原子となり、アンモニア分子は窒素原子と水素原子となって吸着剤 36 から脱着する。水素流路 33 には図示されていないポンプが設けられており、水素流路 33 を減圧しているので、水素原子は水素分離膜 34 の表面に到達し、水素分離膜 34 を透過する。放電空間 32 で生成したプラズマのうち、水素原子のみが水素分離膜 34 を透過することができるので、水素流路 33 に導入される気体の成分は純度 99.99999% の超高純度水素である。水素は、水素流路 33 から水素供給路 12 を経由して、水素容器 21 に導入される。水素供給路 12 には流量調整手段 42 が配置されており、供給する水素の流量と圧力を調整する。

10

【0032】

放電空間 32 から排出される排気ガスは、排気ガス流路 37 を通過して排気ガス処理装置 14 に導入される。放電空間でプラズマとなつた時に、排気ガスに含まれていたアンモニアは窒素原子と水素原子に分解されて水素原子は分離されているため、排気ガス処理装置 14 に導入される排気ガスの主成分は窒素原子が再結合した窒素ガスと TMG である。TMG が除去された窒素は、大気に放出される。

20

【0033】

必須ではないが、より水素の精製率を高めるために、放電空間 32 を加圧する手段を設けることができる。ここでいう放電空間 32 を加圧するとは、吸着剤 36 に排気ガスを吸着させた状態で、放電空間 32 を大気圧よりも高い圧力に維持することを言う。加圧のない場合であってもアンモニアと水素分子は、最終的に 99.9% 水素原子に分解されるが、たとえば、放電空間 32 をゲージ圧力で 100 kPa ~ 200 kPa に維持することで、より迅速且つ高収率に水素ガスを精製できる。

30

【0034】

また、アンモニア供給源 24 と水素リサイクルシステム 1 の水素リサイクル手段 10 の間にも、アンモニア供給路 29 を設けることができる。アンモニア供給源 24 は、MOCVD 反応チャンバ 30 だけでなく、アンモニア供給路 29 を経由して水素リサイクル手段 10 にアンモニアを供給することができる。また、アンモニア供給路 29 の経路上に、アンモニア分解触媒を配置することができる。アンモニア供給源 24 から水素リサイクル手段 10 にアンモニアを直接供給することで、排気ガスからだけではなく、アンモニアからも水素を効率良く製造することができる。アンモニア分解触媒を配置した場合は、アンモニア供給路 29 からアンモニアと水素と窒素の混合気体を供給することができ、水素リサイクル手段 10 による水素の精製効率を向上させることができる。精製した水素は、MOCVD 装置や、他の外部装置に供給することが可能である。

30

【0035】

さらにまた、水素リサイクルシステム 1 に燃料電池発電システム 13 を接続することができる。図 1 及び図 2 に示すように、水素供給路は、水素容器 21 に所定の量の水素が貯蔵されるまで優先的に水素を供給する水素供給路 12 と、水素容器 21 に十分な水素が貯蔵されているときに限り燃料電池発電システム 13 に水素を供給する水素流路 12' を含むことができる。または、図 3 に示すように、流量調整手段 42 に水素の分配機能を追加し、水素供給路 12 を分岐させてその一方を燃料電池発電システム 13 に接続し、水素を供給することができる。

40

【0036】

図 5 に本発明の水素リサイクルシステム 1 を用いた水素のリサイクル方法を示す。図 5 は、一実施形態として、MOCVD 装置 20 から排出される水素をリサイクルする方法について説明する。

【0037】

50

有機金属気相成長法による窒化ガリウム半導体の製造工程では、キャリアガスとして大量の超高純度水素を連続的に使用している。MOCVD装置20の排気ガスの主成分は、水素と窒素であり、これにアンモニア、トリメチルガリウム、その他の半導体材料が微量含まれている。MOCVD装置20は、このような排気ガスを、排気ガス供給路11から水素リサイクル手段1に供給する(ステップS1)。排気ガスが放電空間32に導入されて、このうちの水素とアンモニアが吸着剤36に吸着されて放電空間32に滞留する(ステップS2)。電極35と水素分離膜34との間の放電によって、吸着剤36に吸着されている水素とアンモニアがプラズマとなると、水素分子は水素原子として、アンモニアは窒素原子と水素原子として吸着剤36から脱着する(ステップS3)。プラズマとなって生成した原子のうち、水素原子のみが水素分離膜34に吸着し、水素分離膜34の中を拡散しながら透過して水素流路33に到達し、再結合して水素分子となる。さらに、水素流路33から水素供給路12を通過して、水素容器21に導入される(ステップS5)。

10

【0038】

本発明の水素リサイクルシステム1は、制御部15を備えている。制御部15は、制御線43、44、45、46、47、48によって、水素リサイクルシステム1とその周辺機器との間で通信可能な状態で接続されており、必要なデータを収集して水素リサイクルシステム1を制御する。制御部15が行う制御の内容は、以下のとおりである。

- 制御線43による、排気ガス供給路11内の排気ガスの流量の監視と、水素リサイクル手段10が複数接続されている場合のそれぞれの水素リサイクル手段10への排気ガスの分配。
- 制御線47による流量制御手段42の水素ガスの流量の制御と、制御線43による排気ガスの流量制御による、放電空間32の圧力の制御。
- 制御線44による高電圧電源38の印加電圧の制御。
- 制御線46による、排気処理装置14に導入される排気ガスの成分の監視と、排気ガス処理手段の運転条件の決定。
- 制御線47による、水素流路33の減圧の維持。
- 制御線48による、水素容器21の残量の監視。

20

【実施例】

【0039】

以下、本発明にかかる水素リサイクルシステム1を具現化した実施例について、図4を参照しつつ説明する。図4は、本発明の実施例に従った水素リサイクル手段10の縦断面図である。水素リサイクル手段10は、円筒状の誘電体である石英ガラス製のプラズマ反応容器31の中に、パラジウム合金の薄膜を円筒形に成形した水素分離膜34が収容されている。本実施例の水素分離膜34は、支持体39によって支持された状態でプラズマ反応容器31に対して同心円状に配置されており、プラズマ反応容器31の内面と、水素分離膜34の外側との間に、放電空間32が規定されている。放電空間32は、排気ガス流路11と連通しており、MOCVD装置20からは、水素、窒素、アンモニア、トリメチルガリウムからなる排気ガスが供給される。水素分離膜34の内側の円筒状の空間が水素流路33を形成しており、水素流路33が水素供給路12に連通している。

30

【0040】

プラズマ反応容器31の外側に接して、アースされている電極35が配置されている。本実施例では、高電圧電源38に水素分離膜34が接続されており、水素分離膜34が高電圧電極として機能する。高電圧電源38は、波形保持時間が10μsと極めて短い両極性パルス波形を発生させることで、電子エネルギー密度の高い電力を水素分離膜34に供給する。水素分離膜34に高電圧が印加されると、プラズマ反応容器31の内面と水素分離膜34との間の放電空間32に、誘電体バリア放電が発生する。

40

【0041】

放電空間32に、吸着剤36が充填されている。本実施例では、吸着剤36として、ペレット形状を有しており、平均細孔径が0.65nmである疎水性ゼオライト(HSZ(登録商標)成形体、HSZ-900、東ソー株式会社製)を使用した。

50

【0042】

有機金属気相成長法による半導体製造では、大量の超高純度水素を連続的に使用している。一例を挙げると、1台のMOCVD装置20あたり、200L/minの超高純度水素を使用する。また、キャリアガスとして、200L/minの窒素を使用する。さらに、原料として、120L/minのアンモニアと、0.4L/minのTMGを使用する。MOCVD装置20からは、供給した水素、窒素、アンモニア、TMGからなる排気ガスが、排気ガス流路11に排出される。流量調整手段41によって流量を調整された排気ガスは、水素リサイクル手段10の放電空間32に導入される。

【0043】

放電空間32に供給された排気ガスの中の水素分子とアンモニア分子は、吸着剤36に吸着されて放電空間32に滞留する。誘電体バリア放電によって吸着剤に吸着されている水素分子は分解して水素原子になる。同様に、吸着されているアンモニア分子は、分解して水素原子と窒素原子となる。水素原子は水素分離膜34の表面に吸着し、水素分離膜34を透過して水素流路33から水素容器21側に導入される。水素原子を効率よく水素分離膜に吸着させて透過させるために、水素流路上に減圧ポンプを配置して、水素流路を減圧することが可能である。水素流路33を、ゲージ圧力で-50kPaから-90kPaに減圧することで、放電空間32で発生した水素をほぼ100%水素流路33に導入することができる。

10

【0044】

排気ガス中のアンモニアを分解して発生させた窒素と、吸着剤に吸着されなかった排気ガスが、排気ガス流路37を経由して排気ガス処理装置14に導入される。排気ガス処理装置14は、窒素を大気中に放出し、TMGおよびその他の材料を吸着剤で回収するか燃焼処理する。TMGの供給量はキャリアガスの量と較べて少量であり、排気ガス処理装置14を従来よりも小型化できる。

20

【0045】

水素リサイクル手段10で行われるアンモニアの分解は、以下の式に基づいた反応である。



従って、アンモニア1molから水素1.5molを発生させてリサイクルすることができる。

30

【0046】

MOCVD装置における原料の反応率は、一般にかなり低いとされている。製造条件によっては、MOCVD装置に水素ガス200L/min及びアンモニアを120L/minを供給した場合、ほぼ同量の水素ガス及びアンモニアが排出される。ここで、水素リサイクルシステム1が、一例として水素ガス200L/min及びアンモニアを120L/minを供給された場合について説明する。

【0047】

水素リサイクル手段は、アンモニアを式(1)の反応によって分解し分離した高純度な水素を、120L/minのアンモニア供給量に対して、180L/minの水素を水素流路33に導出することができる。また、水素ガス200L/minの供給量に対して、200L/minの水素を水素流路33に導出することができる。この結果、水素リサイクル手段10が水素容器21に供給する水素の量は380L/minとなる。MOCVD装置20に対しては、当初の供給量である200L/minをリサイクルして供給することで、製造を安定して続けることができる。水素リサイクルシステム1は、残りの水素を、接続している、燃料電池発電システム13に供給する。燃料電池発電システム13が供給された水素を用いて発電し、その電力を水素リサイクルシステム1に供給することで、水素リサイクルシステム1の稼働に必要なエネルギー量を低減することができる。

40

【0048】

図6は、本発明の水素リサイクルシステム1を、排気ガスのリサイクルだけではなくMOCVD装置20用の水素の製造に用いた運転方法の一例を示すフローチャートである。

50

水素製造の命令を受けると、水素リサイクル手段 10 は、アンモニア供給源 24 に接続されているアンモニア供給路 29 から、アンモニアの供給を受ける（ステップ S11）。さらに、高電圧電源 38 から水素分離膜 34 に電力を供給する（S12）。給電によって、放電空間 32 内で放電が発生し、供給されたアンモニアが分解され、水素が精製される（S13）。精製された水素は、水素供給路 12 を経由して水素容器 21 に貯蔵される（S14）。水素を用いて MOCVD 装置が稼働し、排気ガスが水素リサイクルシステム 1 に供給される（S15）。排気ガスから水素が製造され、余剰の水素が燃料電池発電システム 13 に供給されて燃料電池発電システムが起動する（S16）。このようにして、水素リサイクルシステム 1、MOCVD 装置 20、燃料電池発電システム 13 の全てが稼働し、定常運転が開始される。

10

【0049】

本実施例の水素リサイクル手段 10 に、排気ガス供給路 11 から、水素ガス約 75%、窒素ガス約 25%、及び、1000 ppm のアンモニアを含む排気ガスを供給して、水素をリサイクルした場合の、水素の製造量とリサイクル率を表 1 に示す。排気ガスの供給量は、1.0 ~ 5.0 L/min まで変化させている。

【表 1】

排気ガス中の水素濃度 %	排気ガス供給量 L/min	水素製造量 L/min	水素リサイクル率 %
75	1.00	0.68	90.1
75	3.00	2.03	90.1
75	5.00	2.99	79.7

【0050】

水素リサイクル手段 10 によって製造され、水素供給路 12 に導入される水素ガスの純度は、99.999% 以上と高純度であり、水素のリサイクル方法として有効であった。

【0051】

以上、実施例に基づいて、本発明の水素リサイクルシステムと水素リサイクルシステムによる水素をリサイクルする方法について説明したが、特許請求の範囲に記載の発明は、実施例に限定されるものではなく、水素リサイクルシステムの構成は、適宜変更が可能である。たとえば、プラズマ反応容器の変形例として、放電空間が内部に形成された箱状、あるいは平板上の誘電体を適用することができる。この場合、水素分離膜が放電空間を覆い、その上に別体の容器として水素流路を設けることができる。水素リサイクル手段の吸着剤は、ペレット状、粉末状、その他、放電空間に充填可能な形態であれば良く、排気ガスの種類によって選択することができる。

30

【符号の説明】

【0052】

- 1 水素リサイクルシステム
- 2 室化化合物製造装置
- 10 水素リサイクル手段
- 11 排気ガス供給路
- 12 水素供給路
- 13 燃料電池発電システム
- 14 排気ガス処理装置
- 15 制御部
- 20 有機金属気相成長装置（MOCVD 装置）
- 21 水素容器
- 22 原料供給源（TMG 供給源）

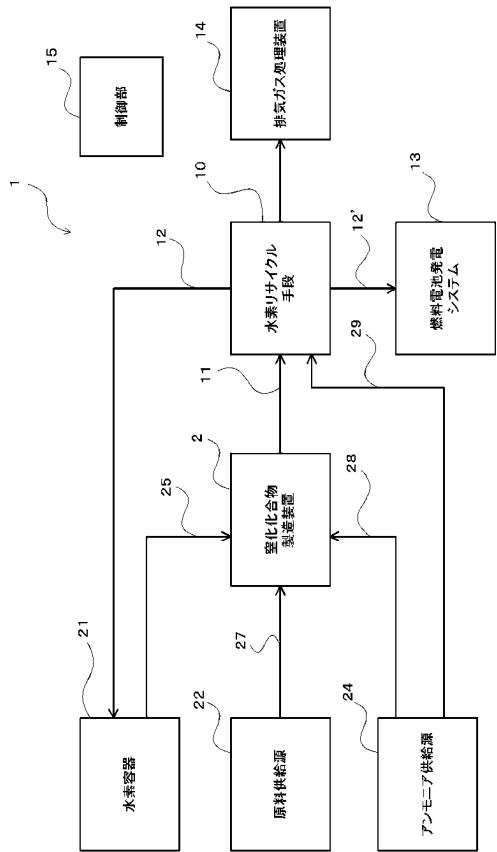
40

50

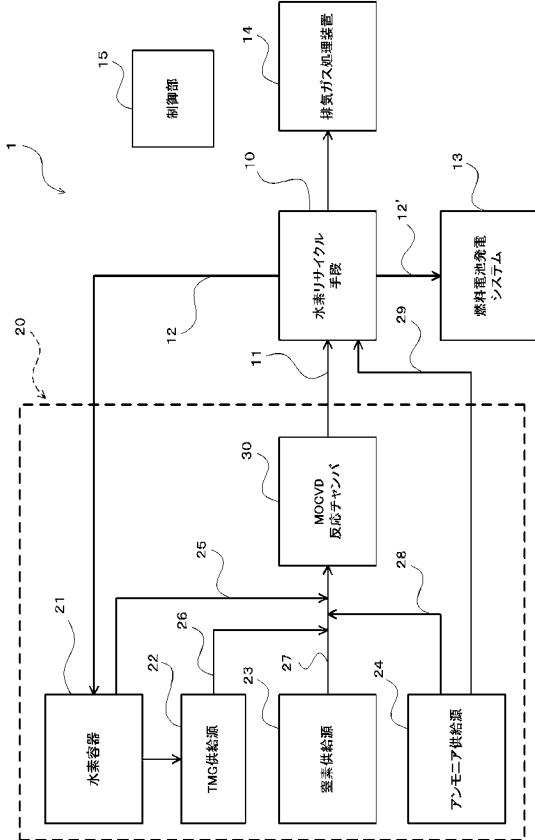
- 2 3 窒素供給源
 2 4 アンモニア供給源
 2 5、2 6、2 7、2 8 配管
 2 9 アンモニア供給路
 3 0 M O C V D 反応チャンバ
 3 1 プラズマ反応容器
 3 2 放電空間
 3 3 水素流路
 3 4 水素分離膜
 3 5 電極
 3 6 吸着剤
 3 7 排気ガス流路
 3 8 高電圧電源
 3 9 支持体
 4 1、4 2 流量調整手段
 4 3、4 4、4 5、4 6、4 7、4 8 制御線

10

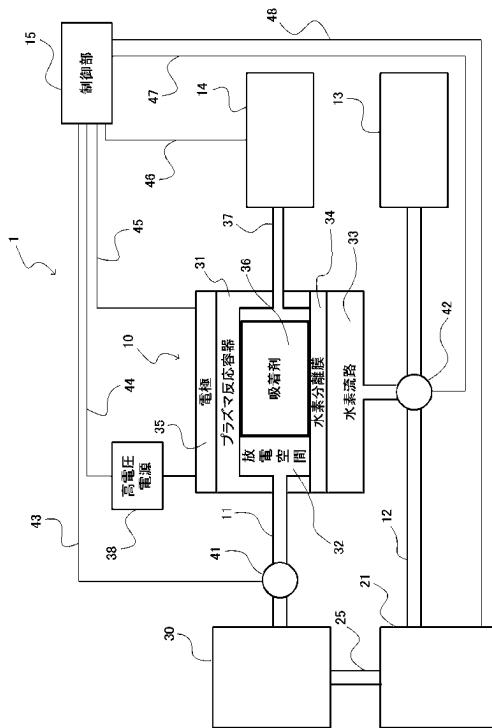
【図 1】



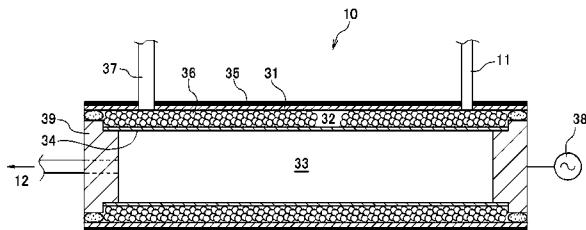
【図 2】



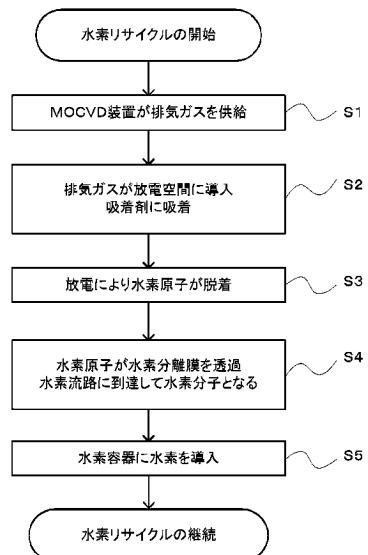
【図3】



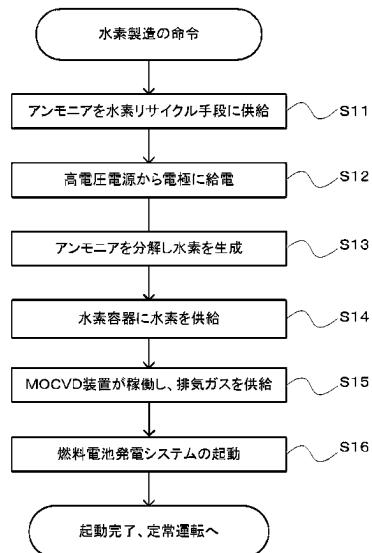
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 0 1 D 53/22 (2006.01) B 0 1 D 53/22
H 0 1 M 8/06 (2016.01) H 0 1 M 8/06

(72)発明者 三浦 友規
群馬県太田市新田早川町3番地 澤藤電機株式会社内
(72)発明者 池田 達也
群馬県太田市新田早川町3番地 澤藤電機株式会社内

審査官 宮崎 園子

(56)参考文献 特開2014-70012 (JP, A)
特開2014-214060 (JP, A)
特開2007-307514 (JP, A)
特開平11-285613 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)

C 0 1 B 3 / 0 4
C 0 1 B 3 / 5 6
C 0 1 B 3 / 0 0
C 2 3 C 1 6 / 4 4
B 0 1 D 5 3 / 0 4
B 0 1 D 5 3 / 2 2
H 0 1 M 8 / 0 6