



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년01월19일
(11) 등록번호 10-0878946
(24) 등록일자 2009년01월08일

(51) Int. Cl. ⁹

B01D 46/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2002-0076554
(22) 출원일자 2002년12월04일
심사청구일자 2007년07월10일
(65) 공개번호 10-2003-0045656
(43) 공개일자 2003년06월11일
(30) 우선권주장
JP-P-2001-00369905 2001년12월04일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
KR2020000015813 U
JP11063813 A
KR1019960033523 A
JP62074430 A

(73) 특허권자

다이요 낫산 가부시키가이샤

일본국 도쿄도 시나가와구 고야마 1초메 3반 26고
다다히로 오미
일본국 미야기켄 센다이시 아오바쿠 고메가후쿠로
2-1-17-301

(72) 별명자

이시하라요시오

일본국 도쿄도 미나토구 니시신바시 1초메 16반 7고 낫폰
산소가부시키가이샤내

나카무라아키히로

일본국 도쿄도 미나토구 니시신바시 1초메 16반 7고 낫폰
산소가부시키가이샤내
다다히로 오미
일본국 미야기켄 센다이시 아오바쿠 고메가후쿠로
2-1-17-301

(74) 대리인

한양특허법인

심사관 : 박정웅

전체 청구항 수 : 총 6 항

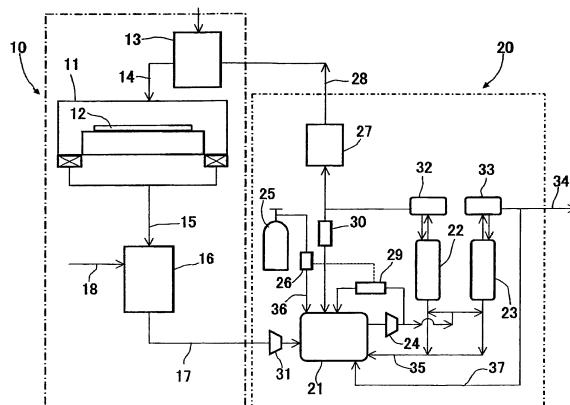
(54) 가스 공급 방법 및 장치

(57) 요 약

배기 가스 중의 유용 성분 가스를 배기 가스의 유량 변동이나 조성 변동에 관계없이 효율적으로 분리정제하여 재 공급 가능한 상태로 할 수 있고, 게다가 소비된 분의 보충도 효율적으로 행할 수 있는 가스 공급 방법 및 장치를 제공한다.

가스 사용 설비로부터 배출된 배기 가스를 회수하여, 이 배기 가스 중에 포함되는 유용 성분 가스를 분리정제한 후, 얻어진 유용 성분 가스를 상기 가스 사용 설비에 공급하는 가스 공급 방법에 있어서, 상기 가스 사용 설비로부터 배출된 배기 가스에, 상기 유용 성분 가스와 동일 성분의 보충 가스를 첨가하고 나서 유용 성분 가스의 분리정제를 행한다.

대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

가스 사용 설비로부터 배출된 배기 가스를 회수하여, 이 배기 가스 중에 포함되는 유용 성분 가스를 분리정제한 후, 얻어진 유용 성분 가스를 상기 가스 사용 설비에 공급하는 가스 공급 방법에 있어서, 상기 가스 사용 설비로부터 배출된 배기 가스에, 상기 유용 성분 가스와 동일 성분의 보충 가스를 첨가하고 나서 유용 성분 가스의 분리정제를 행하는 것을 특징으로 하는 가스 공급 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 보충 가스는 분리정제를 하는 가스의 성분비가 일정하게 되도록 상기 배기 가스에 첨가하는 것을 특징으로 하는 가스 공급 방법.

청구항 3

가스 사용 설비로부터 배출된 배기 가스를 회수하여 저류하는 배기 가스 저류 탱크와, 배기 가스 중에 포함되는 유용 성분 가스를 분리하는 가스 분리 수단과, 상기 배기 가스 저류 탱크내의 가스를 상기 가스 분리 수단에 도입하는 가스 도입 수단과, 상기 가스 분리 수단에 도입되는 가스 중에 상기 유용 성분 가스와 동일 성분의 보충 가스를 첨가하는 가스 보충 수단과, 상기 가스 분리 수단에서 분리한 유용 성분 가스 중에 존재하는 불순물을 제거하는 가스정제수단과, 이 가스 정제 수단에서 정제한 유용 성분 가스를 상기 가스 사용 설비에 공급하는 가스 공급 수단을 구비하고 있는 것을 특징으로 하는 가스 공급 장치.

청구항 4

제 3 항에 있어서, 상기 가스 보충 수단은 상기 배기 가스 저류 탱크 내에 상기 보충 가스를 첨가하도록 설치되어 있는 것을 특징으로 하는 가스공급장치.

청구항 5

제 3 항에 있어서, 상기 가스 분리 수단에 도입되는 가스의 성분을 검출하는 가스 성분 검출 수단을 구비하고 있는 것을 특징으로 하는 가스 공급 장치.

청구항 6

제 5 항에 있어서, 상기 가스 보충 수단은 상기 가스 성분 검출 수단의 검출치에 따라서 상기 보충 가스의 첨가량을 조절하는 보충 가스 첨가량 조절 수단을 구비하고 있는 것을 특징으로 하는 가스 공급 장치.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

<14>

본 발명은 가스 공급 방법 및 장치에 관한 것으로, 특히 가스 사용 설비로부터 배출된 배기 가스 중에 포함되는 유용 성분 가스를 분리정제하여 가스 사용 설비에 재공급하는 가스 공급 방법 및 장치에 관한 것이다.

<15>

반도체 집적회로, 액정 패널, 태양 전지 및 그 패널, 자기 디스크 등의 반도체 제품을 제조하는 공정에서는 불활성 가스 분위기 중에서 플라스마를 발생시켜, 이 플라스마에 의해 반도체 제품의 각종 처리를 행하는 장치가 널리 사용되고 있다. 이러한 플라스마 처리에 있어서의 분위기를 형성하는 불활성 가스로서, 최근은 크립톤이나 크세논 등의 희유 가스를 사용하도록 되어 왔다. 크립톤이나 크세논은 매우 비싼 가스이기 때문에, 상술한 바와 같은 가스 사용 설비로부터 배출된 배기 가스 중의 크립톤이나 크세논을 회수하여, 불순물 농도 100ppm 이하로 정제하여 순환사용하는 것이 행해지고 있다. 또한, 상기 플라스마 처리에 있어서의 희유 가스이외에도, NF_3 , CF_4 , C_2F_6 , C_3F_8 , C_4F_8 등의 클리닝용 플론(flon) 가스, 아르신이나 포스핀 등의 반도체 재료 공정 가스, 어닐링 가스용 중수소 가스라는 유용한 가스도 그대로 배출하지 않고 회수정제하여 재사용하는 것이 요망되고 있다.

- <16> 상술한 희유 가스나 플론 가스, 반도체 재료 공정 가스 등의 가스(이하, 유용 성분 가스라고 한다)는 일반적으로 질소 가스와 혼합한 상태로 가스 사용 설비로부터 배출된다. 그 외, 가스 사용 설비의 공정 등에 따라 미량의 불순물이나 반응 부생성물로서, 수분, 일산화탄소, 이산화탄소, 수소, 탄화수소, 금속 수소화물계 가스, 할로겐화 탄화수소계 가스 등이 배기 가스 중에 포함되어 있는 것도 있다.
- <17> 이러한 혼합 가스 중의 가스 성분을 분리하는 방법으로는 심냉액화분리법, 압력 변동식 흡착분리(PSA)법, 온도 변동식 흡착분리(TSA)법, 막분리법 등, 각종의 것이 알려져 있다. 그러나, 이들 방법에서는 혼합 가스의 유량이나 조성, 채취할 목적 성분 가스의 유량이나 순도에 따른 장치 구성을 설정하여 설계하고 있고, 혼합 가스의 유량이나 조성이 변화하는 경우에는 목적 성분 가스의 분리를 효율적으로 하는 것이 곤란하다.
- <18> 상술한 플라스마 처리를 행하는 반도체 제품 제조 공정에서는 처리 대상이 되는 기체를 처리 챔버 내에 반입하거나, 처리후의 기체를 처리 챔버 내에서 반출할 때를 포함하여, 처리 챔버내의 분위기를 청정 분위기로 유지하기 위한 분위기 가스, 통상은 질소 가스가 처리 챔버내에 도입되어 있기 때문에, 이 때 처리 챔버로부터 배출되는 배기 가스는 대개가 질소 가스로 되어 있다.
- <19> 그리고, 플라스마 처리에 앞서서 도입 가스를 질소 가스로부터 플라스마 처리용 불활성 가스, 예컨대 크립톤 등의 희유 가스로 교체하여 처리 챔버내에 희유 가스를 도입하여, 처리 챔버내가 희유 가스 분위기로 되고 나서 플라스마 처리를 행하고, 처리후에는 도입 가스를 다시 질소 가스로 교체하여 처리 챔버내를 질소 분위기로 되돌린다. 이 때의 배기 가스 성분은 대부분이 질소 가스의 상태로부터 점차로 희유 가스의 농도가 증가하여 대부분이 희유 가스의 상태가 되고, 플라스마처리후는 희유 가스의 농도가 점차로 감소하여 대부분이 질소 가스의 상태로 되돌아가는 것으로 된다. 또한, 처리 챔버로부터 배기 가스를 흡인하는 진공 펌프에서는 통상 축받이에 질소 가스를 통기하는 타입의 것이 사용되고 있기 때문에, 이 질소 가스의 일부가 상기 배기 가스에 혼입한 상태로 된다.
- <20> 따라서, 상기 반도체 제품 제조 공정에서는 기체의 처리 챔버로의 반입 및 반출시, 처리 챔버의 대기시에 배기 되는 가스의 대부분의 성분은 질소 가스이고, 한편, 플라스마 처리시의 배기 가스는 질소와 희유 가스를 포함하는 것으로 된다. 즉, 배기 가스 중의 희유 가스 농도는 상시 변동하는 것으로 된다. 또한, 처리 챔버로 유통하는 질소 가스의 유량과 희유 가스의 유량은 반드시 일치하지 않기 때문에, 배기 가스 유량도 변동하는 것으로 된다. 또한, 각각의 배기시에 있어서의 가스 압력은 통상은 대기압이다.
- <21> 이와 같이, 유량이나 농도가 차차 변동하는 것 같은 배기 가스로부터 목적으로 하는 가스, 예컨대 희유 가스 등의 유용 가스를 분리정제하기 위해, 종래의 PSA 시스템 등을 이용하면, 도입되는 배기 가스량과 채취하는 제품 가스량이 변동하기 때문에, 운전 상태가 불안정하게 되어 채취하는 희유 가스의 순도가 극단적으로 저하하거나, 희유 가스의 회수율이 안정하지 않는다는 문제가 생긴다.
- <22> 또한, 회수되지 않고 방출되는 희유 가스를 보충하기 위해, 종래는 가스 사용 설비의 전단에서 보충용 희유 가스를 도입하는 것이 일반적이었다. 그러나, 이 경우, 희유 가스를 0.4MPa 이상의 압력에서 보충해야 하기 때문에, 보충용 희유 가스를 저류하는 용기내에 0.4MPa 이상의 압력에서 희유 가스를 충전해 두어야 하고, 초기 기동시에 대량의 희유 가스를 필요로 하는 등, 희유 가스 사용량이 증대하여 실효적인 가스 가격이 높아진다는 문제가 있었다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <23> 그래서, 본 발명은 반도체 제품 제조 공정 등으로부터 배출되는 배기 가스 중에 포함되어 있는 희유 가스 등의 유용 성분 가스를, 배기 가스의 유량 변동이나 조성 변동에 관계없이 효율적으로 분리정제하여 재공급가능한 상태로 할 수 있고, 또한 소비된 분의 보충도 효율적으로 행할 수 있는 가스 공급 방법 및 장치를 제공하는 것을 목적으로 하고 있다.

발명의 구성 및 작용

- <24> 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명의 가스 공급 방법은 가스 사용 설비로부터 배출된 배기 가스를 회수하여, 이 배기 가스 중에 포함되는 유용 성분 가스를 분리정제한 후, 얻어진 유용 성분 가스를 상기 가스 사용 설비에 공급하는 가스 공급 방법에 있어서, 상기 가스 사용 설비로부터 배출된 배기 가스에, 상기 유용 성분 가스와 동일 성분의 보충 가스를 첨가하고 나서 유용 성분 가스의 분리정제를 행하는 것을 특징으로 하고, 특히 상기 보충 가스는 분리정제를 행하는 가스의 성분비가 일정해지도록 상기 배기 가스에 첨가하는 것을 특징으로 하고 있

다.

- <25> 또한, 본 발명의 가스 공급 장치는 가스 사용 설비로부터 배출된 배기 가스를 회수하여 저류하는 배기 가스 저류 탱크와, 배기 가스 중에 포함되는 유용 성분 가스를 분리하는 가스 분리 수단과, 상기 배기 가스 저류 탱크 내의 가스를 상기 가스 분리 수단에 도입하는 가스 도입 수단과, 상기 가스 분리 수단에 도입되는 가스 중에 상기 유용 성분 가스와 동일 성분의 보충 가스를 첨가하는 가스 보충 수단과, 상기 가스 분리 수단에서 분리한 유용 성분 가스 중에 존재하는 불순물을 제거하는 가스 정제 수단과, 이 가스 정제 수단에서 정제한 유용 성분 가스를 상기 가스 사용 설비에 공급하는 가스 공급 수단을 구비하고 있는 것을 특징으로 하고 있다.
- <26> 또한, 본 발명의 가스 공급 장치는 상기 가스 보충 수단이 상기 배기 가스 저류 탱크내에 상기 보충 가스를 첨가하도록 설치되어 있는 것, 또한 상기 가스 분리 수단에 도입되는 가스의 성분을 검출하는 가스 성분 검출 수단을 구비하고 있는 것, 상기 가스 보충 수단은 상기 가스 성분 검출 수단의 검출치에 따라서 상기 보충 가스의 첨가량을 조절하는 보충 가스 첨가량 조절 수단을 구비하고 있는 것을 특징으로 하고 있다.
- <27> 도 1은 가스 사용 설비인 플라스마 산화 장치에 본 발명을 적용한 일형태예를 나타내는 계통도로, 플라스마 산화 장치로부터 배출되는 배기 가스 중의 희유 가스를 압력 변동식 흡착 분리 장치(PSA 장치)에서 다른 가스로부터 분리하여, 정제기에서 불순물을 제거하여 정제하고, 정제후의 희유 가스를 플라스마 산화 장치에 다시 공급하는 폐쇄 루프를 형성한 예를 나타내고 있다.
- <28> 우선, 플라스마 산화 장치(10)는 처리 챔버(11)내에 설치한 기체(12)에 대하여, 희유 가스에 수 %의 산소 가스를 첨가한 혼합 가스 분위기하에서 플라스마 산화 처리를 행하는 것으로, 상기 처리 챔버(11)에는 가스 공급 제어부(13)로부터 공급되는 가스를 도입하는 경로(14)와, 배기 가스를 도출하는 경로(15)가 형성되어 있다. 처리 챔버(11)로부터의 배기 가스는 진공 배기 장치(16)에 의해 흡인배기되어, 이 진공 배기 장치(16)로부터 배기 가스 회수 경로(17)로 배출된다. 또한, 진공 배기 장치(16)에는 대기 중에서의 불순물 혼입 방지와 배기 가스의 역류 방지를 피하기 위한 시일 가스를 도입하는 경로(18)가 형성되어 있다.
- <29> 또한, 플라스마 산화 처리에 사용하는 희유 가스로는 아르곤, 크립톤, 크세논을 임의로 선택하여 사용할 수 있고, 처리 챔버(11) 내를 청정 분위기로 유지하기 위한 분위기 가스나 진공 배기 장치(16)의 시일 가스에는 제조 공정에 영향을 주지 않은 가스이면 적당한 가스를 사용할 수 있지만, 통상은 질소 가스가 사용되고 있다. 또한, 이 진공 배기 장치(16)에서 사용되는 펌프는 기름을 사용하지 않은 것이면 되고, 터보 분자 펌프, 드라이 펌프, 스크루 펌프 및 이들의 조합이 바람직하다.
- <30> 배기 가스 회수 경로(17)로 배출된 배기 가스 중의 희유 가스, 예컨대 크립톤을 분위기 가스나 시일 가스, 예컨대 질소 가스로부터 분리하여, 불순물을 제거정제하여 재공급하는 가스 공급 장치(20)는 배기 가스를 저류하는 배기 가스 저류 탱크(21)와, 배기 가스 중의 크립톤을 분리하는 가스 분리 수단으로서 PSA법에 의해 가스 분리를 행하는 2개의 흡착통(22, 23)과, 상기 배기 가스 저류 탱크(21) 내의 가스를 상기 흡착통(22, 23)에 도입하는 가스 도입 수단인 압축기(24)와, 보충용 크립톤을 첨가하는 가스 보충 수단으로서의 크립톤 용기(25) 및 유량 제어기(26)와, 상기 흡착통(22)에서 분리한 크립톤 중에 잔존하는 불순물을 제거하는 가스 정제 수단으로서의 가스 정제기(27)와, 이 가스 정제기(27)에서 정제한 크립톤을 상기 플라스마 산화 장치(10)에 공급하는 가스 공급 수단으로서의 가스 공급 경로(28)와, 흡착통(22, 23)에 도입하는 가스의 성분비를 검출하는 가스 성분 검출 수단인 성분 검출기(29) 및 흡착통(22)에서 분리한 크립톤 중의 불순물 농도를 검출하는 수단인 불순물 농도 검출기(30)와, 배기 가스 회수 경로(17)의 배기 가스를 배기 가스 저류 탱크(21)에 송입하기 위한 배기 가스 압축기(31)와, 각 흡착통(22, 23)으로부터 도출된 분리가스를 각각 저류하는 분리 가스 저류 탱크(32, 33)와, 흡착통(23)으로부터 분리 가스 저류 탱크(33)에 도출된 배기 질소 가스를 방출하는 배기 질소 방출 경로(34)를 구비하고 있다. 또한, 각 기기를 접속하는 경로에 설치되어 있는 밸브에 관해서는 도시 및 설명을 생략한다.
- <31> 플라스마 산화 장치(10)로부터 배기 가스 회수 경로(17)로 배출된 배기 가스는 배기 가스 압축기(31)에 의해 배기 가스 저류 탱크(21)에 송입된다. 이 배기 가스 저류 탱크(21)에는 각 흡착통(22, 23)의 재생공정에서 각 통으로부터 도출되는 재생 배기 가스를 도입하는 경로(35), 크립톤 용기(25)로부터의 보충용 크립톤을 도입하는 경로(36), 배기 질소 방출 경로(34)로부터 분기한 질소 가스를 도입하는 경로(37), 성분 검출기(29) 및 불순물 농도 검출기(30)의 배기 가스를 도입하는 경로가 각각 접속되어 있고, 배기 가스 저류 탱크(21)에 유입한 배기 가스는 이를 경로로부터 도입되는 각종 가스와 혼합한다.
- <32> 또한, 배기 가스 저류 탱크(21)를 용적 가변식으로 형성하여, 내부압력을 상시 대기압 부근으로 유지할 수 있도록 해 둠으로써, 상기 각 경로로부터의 가스를 펌프 등을 사용하지 않고서 배기 가스 저류 탱크(21)에 유입시키

는 것이 가능해진다. 또한, 이 배기 가스 저류 탱크(21)의 용적은 가스 공급 장치(20)에 도입되는 배기 가스의 유량이나 농도 변동의 상태에 따라 설정하면 되지만, 통상은 1시간에 도입되는 배기 가스량에 대응한 용적으로 하면 된다.

<33> 이 배기 가스 저류 탱크(21) 내의 가스 조성은 상기 성분 검출기(29)로 검출되어, 이 성분 검출기(29)의 검출치에 따라서 상기 유량 제어기(26)를 작동시켜, 보충용 크립톤의 첨가량을 조절함으로써 배기 가스 저류 탱크(21) 내의 가스 조성, 특히 크립톤 농도가 미리 설정된 범위내에 들어가도록 하고 있다. 또한, 배기 가스 저류 탱크(21) 내의 가스 조성의 변동 상황, 즉, 상기 플라스마 산화 장치(10)로부터의 배기 가스의 가스 조성에 의해서는 경로(37)에도 성분 검출기(29)의 검출치에 따라서 작동하는 유량 제어기를 설치하여 배기 가스 저류 탱크(21)로 순환하는 질소 가스량을 조절함으로써, 크립톤과 질소의 비율을 대략 일정하게 제어하는 것이 가능해진다.

<34> 또한, 이러한 검출치에 의한 가스 조성의 제어뿐만 아니라, 플라스마 산화 장치(10)에 도입한 크립톤 및 질소 가스의 시간 평균치, 예컨대 흡착통(22, 23)의 공정 전환 시간에 대응한 시간, 예컨대 200초간에 플라스마 산화 장치(10)에 도입한 크립톤 총량과 질소 가스 총량을 상기 시간으로 나눈 값을 정보로서 가스 공급 장치(20)에 입력하고, 그 정보를 바탕으로 하여, 가스 공급 경로(28)의 공급 크립톤의 유량 및 배기 질소 방출 경로(34)의 배기 질소의 유량을 각각 설정하여, 가스 공급 장치(20)에 도입되는 가스와, 가스 공급 장치(20)로부터 도출되는 가스 유량 질량 밸런스를 일치시킴으로써, 가스 공급 장치(20) 내의 가스 상태를 대략 일정하게 유지할 수 있다.

<35> 상기 유량 제어기(26)에는 가스의 열전도를 계측하면서 질량 유량을 제어하는 것이 바람직하지만, 상술한 바와 같이, 가스 저류 탱크(21)의 압력을 대략 대기압으로 함으로써, 크립톤 용기(25)로부터 도출되는 크립톤의 압력을 낮게, 예컨대 0.01MPa(케이지압) 정도로 할 수 있기 때문에, 유량 제어기(26)에 대신하여 자동개폐밸브를 사용하는 것도 가능해진다.

<36> 또한, 상기 성분 검출기(29)에는 크립톤과 질소 가스의 비율을 계측할 수 있으면 각종 가스 분석기를 사용할 수 있지만, 그 장소 분석(in-situ)이 가능한 것을 선택하는 것이 바람직하고, 예컨대 질량 차이를 이용하여 유량 변화를 계측하는 것, 비열을 계측하여 성분비를 구하는 것 등을 사용할 수 있고, 일정 저항에 대하여 흐르는 가스 유량으로부터 그 성분비를 구하는 방식의 것이 바람직하다.

<37> 배기 가스 저류 탱크(21) 내에서 가스 조성의 균일화가 행해진 가스는 압축기(24)에서 미리 설정된 흡착 조작 압력으로 압축되어, 양 흡착통(22, 23)에 각각 도입된다. 양 흡착통(22, 23)에는 유용 성분 가스인 희유 가스에 대한 흡착특성이 다른 흡착제가 각각 충전되어 있다. 즉, 한 쪽의 흡착통(제 1 흡착통: 22)에는 희유 가스에 대하여 난흡착성을 나타내고, 배기 가스 중의 희유 가스 이외의 대부분의 가스 성분, 특히 분위기 가스나 시일 가스로 다용되는 질소 가스에 대하여 흡착 용이성을 나타내는 흡착제가 충전되어 있다. 따라서, 이 제 1 흡착통(22)의 출구 단에서는 흡착제에 대하여 난흡착 성분인 희유 가스 및 배기 가스 중에 포함되는 다른 난흡착 성분이 도출된다. 다른 쪽의 흡착통(제 2 흡착통: 23)에는 희유 가스에 대하여 흡착 용이성을 나타내고, 배기 가스 중의 희유 가스 이외의 대부분의 가스 성분, 특히 상기 질소 가스에 대하여 난흡착성을 나타내는 흡착제가 충전되어 있다. 이것에 의해, 회수해야 할 희유 가스를 흡착제에 흡착시켜 흡착통 내에 한정시켜 놓을 수 있고, 그 이외의 가스가 제 2 흡착통(23)으로부터 도출된다.

<38> 양 흡착통(22, 23)에 충전하는 흡착제는 배기 가스 중에 포함되는 가스 성분의 상태, 즉, 유용 성분 가스의 종류, 분위기 가스 등으로서 사용하는 가스의 종류, 불순물 성분의 종류 등의 여러가지 조건에 따라서 적당히 선택하면 되지만, 예컨대 상술한 바와 같이, 배기 가스 중의 주성분이 되는 가스가 크립톤과 질소 가스인 경우, 제 1 흡착통(22)에 사용하는 흡착제로는 크립톤을 거의 흡착하지 않고서 질소의 흡착능력이 우수한 제올라이트 4A가 최적이고, 제 2 흡착통(23)에 사용하는 흡착제로는 질소를 거의 흡착하지 않고서 크립톤을 흡착하는 활성 탄이 최적이다. 또한, 배기 가스 중에 수분이 포함될 때에는 실리카겔 등의 탈수제를 이를 흡착제와 조합하여 사용할 수 있다.

<39> 양 흡착통(22, 23)은 통전후에 설치되어 있는 다수의 밸브를 미리 설정된 순서로 개폐함으로써, 압축기(24)에서 압축된 높은 압력의 가스를 통 입구단에서 통 내에 도입하여 흡착 용이 성분 가스를 흡착시켜, 난흡착 성분 가스를 통 출구단에서 도출하는 흡착공정과, 통 입구단을 상기 경로(35)를 통해 배기 가스 저류 탱크(21) 내에 연통시킴으로써 통 내 압력을 저하시켜, 흡착제에 흡착한 성분을 탈착시키는 재생공정을 반복함으로써, 배기 가스 중의 각 성분 가스의 분리를 행한다. 또한, 재생공정의 종기에 있어서, 분리 가스 저류 탱크(32, 33) 내의 분리 가스의 일부를 각 흡착통으로 역류시키는 페징 조작을 행하는 일도 있다. 또한, 배기 가스 저류 탱크

(21) 내의 압력과 재생공정의 흡착통의 압력과의 관계에 의해, 재생 배기 가스를 진공 펌프로 흡인하여 흡착통으로부터 배기 가스 저류 탱크(21)에 송입하도록 해도 된다.

<40> 이와 같이, 재생공정에서 각 흡착통내에서 도출되는 재생 배기 가스를 경로(35)로부터 배기 가스 저류 탱크(21)로 되돌림으로써, 제 1 흡착통(22) 내에 잔류하는 크립톤이나, 제 2 흡착통(23)의 흡착제에서 탈착한 크립톤을 배기 가스 저류 탱크(21)로 회수할 수 있기 때문에, 크립톤의 회수율을 향상시킬 수 있다.

<41> 양 흡착통(22, 23)에 있어서의 흡착공정과 재생공정은 각각 독립시켜 양자 무관계로 양 공정을 전환해도 되지만, 압축기(24)의 운전상태나 배기 가스 저류 탱크(21) 내의 가스량 변화(압력 변화)를 고려하면, 한 쪽의 흡착통이 흡착공정을 행하고 있을 때에, 다른 쪽의 흡착통이 재생공정을 행하도록, 양 흡착통의 형상이나 흡착제의 충전량을 설정하여 공정 전환 시간을 조절하여, 배기 가스 저류 탱크(21)로부터 뽑아 내는 가스 유량의 평준화를 피하는 것이 바람직하다. 또한, 크립톤 흡착측과 질소 흡착측에 각각 다수의 흡착통을 설치하여, 각 흡착측에서의 다수의 흡착통을 흡착공정과 재생공정으로 각각 전환하여 연속적으로 흡착분리조작을 행할 수 있도록 형성하는 것도 가능하다.

<42> 제 1 흡착통(22)으로부터 도출되어 분리 가스 저류 탱크(제 1 분리 가스 저류 탱크; 32)에 저류된 크립톤을 주로 하는 분리 가스는 그 일부가 상기 불순물 농도 검출기(30)로 안내되어, 이 불순물 농도 검출기(30)에 의해 분리 가스 중에 포함되는 불순물의 종류나 양이 검출된다. 이 분리 가스 중에 존재하는 불순물은 제 1 흡착통(22)에 충전한 흡착제에 대하여 크립톤과 같은 난흡착성을 나타내는 가스 성분인 수소, 일산화탄소 등과, 완전히 흡착제거되지 않은 질소, 산소 등이다.

<43> 제 1 분리 가스 저류 탱크(32) 내의 분리 가스의 대부분은 가스 정제기(27)에 도입되어, 여기서 분리 가스 중의 불순물이 제거되어 크립톤이 정제된다. 가스 정제기(27)에는 분리 가스의 주성분이 되는 가스, 이 경우는 크립톤에 대한 불순물의 종류나 양에 따라 여러가지 방식의 것을 선택할 수 있고, 흡착식이나 막분리식의 정제기를 사용할 수도 있지만, 티타늄, 바나듐, 지르코늄, 철, 니켈 등의 금속 또는 합금을 사용한 게터식 정제기가 바람직하다.

<44> 이 때, 가스 정제기(27)에 도입되는 분리 가스의 불순물 농도는 상기 불순물 농도 검출기(30)로 미리 계측되어 있기 때문에, 불순물 농도가 기지인 가스가 가스 정제기(27)에 도입되는 것으로 된다. 통상, 게터식 정제기를 사용한 경우, 그 불순물 제거 효율은 입구 불순물 농도와 공탑 속도에 의존하기 때문에, 필요 유량에 따라 게터식 정제기의 최적 설계를 행하는 것이 가능하다. 또한, 가스 정제기(27)나 가스 공급 장치(20)의 출구 경로인 가스 공급 경로(28)에 적산 유량계를 설치해 둠으로써, 게터 수명의 산출이 가능해져 게터의 교환 시기를 예측할 수 있다. 불순물 농도 검출기(30)에도 상기 성분 검출기(29)와 같이, 그 장소 분석(in-situ)이 가능한 것을 선택하는 것이 바람직하다.

<45> 가스 정제기(27)에서 정제된 크립톤은 가스 공급 경로(28)로부터 플라스마 산화 장치(10)에 공급되고, 가스 공급 제어부(13)를 통해 처리 챔버(11)에 도입되어, 플라스마 처리용 분위기 형성 가스로서 재이용된다.

<46> 이와 같이, 플라스마 산화 장치(10)로부터 배출되는 배기 가스에 미리 크립톤을 첨가하여 가스 중의 크립톤과 질소 가스의 비율을 일정하게 유지하도록 하고 나서 흡착통에 도입하여 양자를 분리함으로써, 흡착통에 있어서의 분리 조작을 안정한 상태에서 효율적으로 행할 수 있기 때문에, 크립톤의 회수율을 대폭으로 향상시킬 수 있다. 또한, 배기 가스를 배기 가스 저류 탱크(21)에 일시 저류하여 유량도 일정하게 유지하도록 함으로써, 흡착통에 있어서의 분리 조작을 보다 안정한 상태로 할 수 있다. 또한, 흡착통의 재생 배기 가스뿐만 아니라, 성분 검출기(29)나 불순물 농도 검출기(30)에서 검출용으로 사용한 가스도 배기 가스 저류 탱크(21)로 되돌림으로써, 크립톤의 회수율을 더욱 향상시킬 수 있다.

<47> 상기 보충용 크립톤의 도입 위치는 가스 조성의 균일화라는 점을 고려하면 배기 가스 저류 탱크(21)가 최적이지만, 흡착통에 도입하는 가스의 조성이 일정하게 유지되는 것 같은 위치이면 임의로 선택할 수 있다. 특히, 보충용 크립톤의 도입선으로서, 압력이 대기압 정도의 부분(탱크, 배관)을 선정함으로써, 크립톤 용기(25)로부터의 크립톤의 도출을 저압에서 행할 수 있기 때문에, 크립톤의 첨가 도입을 효율적으로 행할 수 있다. 배기 가스 저류 탱크(21) 이외의 바람직한 크립톤 도입선으로는 배기 가스 회수 경로(17), 재생 배기 가스 도입 경로(35), 질소 가스 도입 경로(37)를 들 수 있다. 또한, 크립톤 용기(25)는 가스 공급 장치(20)의 내부나 그 근방이 바람직하고, 특히, 배기 가스 저류 탱크(21)의 근방에 설치함으로써, 보충용 크립톤 공급 배관의 용적을 극소하게 하여 크립톤의 초기 충전량을 적게 할 수 있다.

<48> 또한, 본 형태예에서는 플라스마 산화 장치(10)와 가스 공급 장치(20)를 폐쇄 루프를 형성하도록 설치한 상태에

서 설명하였지만, 다수 대의 플라스마 산화 장치에 대하여 1 대 또는 다수 대의 가스 공급 장치를 대응시켜도 된다. 또한, 크립톤(희유 가스)을 사용하는 가스 사용 설비인 플라스마 장치는 본 형태예의 산화 뿐만이 아니라, 산질화, 질화, 리액티브 이온 에칭을 행하는 장치로도 된다. 단, 배기 가스 중에 활성인 반응생성물이 포함되어 있는 경우는, 가스 공급 장치(20)에 도입되는 배기 가스 중에서 이것을 제거 또는 분리하는 수단을 설치해 두어야 한다.

<49> 또한, 본 형태예에서는 가스 사용 설비로서 크립톤(희유 가스)을 사용하는 플라스마 산화 장치를 예시하였지만, 본 발명의 가스 공급 장치는 가스 사용 설비로부터 배출된 배기 가스 중의 유용 성분 가스를 다른 가스 성분으로부터 분리가능하면, 여러가지 가스 사용 설비에 대응하는 것이 가능하고, 예컨대 유용 성분 가스로서 NF_3 , CF_4 , C_2F_6 , C_3F_8 , C_4F_8 등의 클리닝용 플론 가스, 아르신이나 포스핀 등의 반도체 재료 공정 가스, 어닐링 가스용 중수소 가스를 포함하는 배기 가스로부터 이들을 효율적으로 분리정제하여 가스 사용 설비에 재공급할 수 있다.

<50> 가스 분리 수단에는 배기 가스의 조성에 대하여 유용 성분 가스를 분리가능한 것을 선정하면 되고, 배기 가스의 총량이나 배기 가스 중의 유용 성분 가스의 농도, 게다가 유용 성분 가스의 구입 가격 또는 처분 비용에 따라서도, 온도 변동식 흡착분리(TSA)법, 막분리법이나 심냉액화분리법을 사용할 수 있고, 상기 PSA 장치를 포함해서 이들을 적당히 조합할 수도 있다. 또한, 상기 형태예에서는 유용 성분 가스로서 크립톤의 1종만을 예시하였지만, 가스 사용 설비에서 사용하는 유용 성분 가스가 혼합가스이어도 다른 불필요한 가스로부터 이들을 분리할 수 있으면, 혼합가스의 공급에도 적용할 수 있다.

<51> (실시예)

<52> 실시예 1:

<53> 도 1에 도시한 구성의 가스 공급 장치에 있어서, 제 1 흡착통(22)으로서 내경 156mm, 충전 높이 500mm의 통 내에 제올라이트 4A를 6.5kg 충전한 것을 사용하고, 제 2 흡착통(23)으로서 내경 92mm, 충전 높이 700mm의 통 내에 활성탄을 2kg 충전한 것을 사용하였다. 배기 가스 저류 탱크(21)에는 최대 용적 100 l, 최소 용적 20 l의 용적 가변식 탱크를 사용하였다. 가스 공급 장치에 도입되는 배기 가스는 질소 가스, 크립톤과 함께 1 l /분으로 하였다. 흡착통 도입 가스는 압축기(24)에서 약 0.4MPa로 가압하여, 약 22 l /분의 유량으로 각 흡착통에 각각 도입하여, 공정 전환 시간 200초로 PSA법에 의한 분리조작을 행하였다. 제 1 흡착통 출구 가스(크립톤) 및 제 2 흡착통 출구 가스(질소 가스)의 유량은 배기 가스 유량과 동일하게 각 1 l /분으로 하였다.

<54> 상기 상태를 기본으로 하여, 도입 가스 중의 크립톤과 질소 가스의 비율을 변화시켜, 제 1 흡착통 출구 가스에 있어서의 크립톤 중의 질소 가스 농도, 제 2 흡착통 출구 가스에 있어서의 질소 가스 중의 크립톤 농도를 각각 측정하였다. 그 결과를 도 2에 나타낸다. 이 결과로부터, 흡착통 도입 가스 중의 크립톤의 비율을 47% 내지 63%의 사이로 제어함으로써, 제 1 흡착통 출구 가스에 있어서의 크립톤 중의 질소 가스 농도를 100ppm 미만으로 억제하고, 제 2 흡착통 출구 가스에 있어서의 질소 가스 중의 크립톤 농도를 5000ppm 미만으로 억제하는 것을 알 수 있다.

<55> 실시예 2:

<56> 실시예 1과 동일한 가스 공급 장치를 이용하여 가스 공급 장치에 도입되는 배기 가스의 유량 및 조성을 변화시켰다. 우선, 질소 가스가 1 l /분, 크립톤이 350cc/분으로 한 배기 가스를, 배기 가스 저류 탱크(21)에 도입 저류한 후, 상기와 동일하게 흡착통에 도입하여, 크립톤의 회수조작을 행하였다. 이 때, 제 1 흡착통 출구 가스에 있어서의 크립톤의 유량은 약 350cc/분으로 되고, 흡착통 도입 가스 중의 크립톤의 비율은 약 49%로 안정하고 있었다.

<57> 이 상태에서 약 5000초 유지한 후, 질소 가스는 1 l /분으로 고정한 채로, 30분간 중, 20분간은 크립톤을 350cc/분으로 도입하고, 나머지 10분간은 정지하는 크립톤의 유입과 정지를 1 사이클로서 9회 반복하였다. 약 600초의 시간 지연후, 제 1 흡착통 출구 가스의 유량은 서서히 평균 유량인 233cc/분으로 되었다. 이 때, 크립톤 중의 질소 가스 농도는 일단 65ppm으로 상승하였지만, 유량의 저하에 따라 50ppm으로도 저하하였다. 또한, 흡착통 도입 가스의 크립톤의 비율은 일단 48%로 저하한 후, 50%로 상승하였다.

<58> 실시예 3:

<59> 실시예 1과 동일한 가스 공급 장치를 이용하여 장기 안정성을 확인하였다. 크립톤 용기(25)에는 내용적 3.4 l 의 것을 사용하여, 그 속에 크립톤을 대기압 환산으로 680 l 충전하였다. 성분 검출기(29)에서 측정한 흡착통 도입 가스 중의 크립톤의 비율이 55%가 되도록 유량 제어기(26)를 작동시켜 크립톤을 보충하였다. 약 1000시간의 연

속 운전후, 소비한 크립톤량을 크립톤 용기(25) 내의 압력 감소로부터 산출한 바, 대기압 환산으로 약 123 ℥ 이었다. 플라스마 산화 장치(10)의 평균적인 가동률로부터 산출한 연간 실가동 시간은 약 5000분이므로, 상술한 바와 같은 가스 공급 장치를 조합함으로써, 대기압 환산으로 크립톤을 680 ℥ 충전한 내용적 3.4 ℥ 의 크립톤 용기 를 크립톤 보충용으로 설치하면, 이 용기를 1년간 교환하지 않고서 운전할 수 있는 것을 알 수 있다.

발명의 효과

<60>

이상 설명한 바와 같이, 본 발명에 의하면, 배기 가스를 회수하여 분리정제후에 재공급하는 유용 성분 가스와 동일 성분의 보충 가스를 미리 배기 가스에 첨가하고 나서 유용 성분 가스의 분리조작을 행하기 때문에, 유용 성분 가스의 분리조작을 효율적으로 안정한 상태로 할 수 있고, 유용 성분 가스의 보충량을 저감할 수 있으며, 가스 비용의 저감을 꾀할 수 있음과 동시에, 가스 용기의 교환에 요하는 비용, 인건비 등도 대폭으로 삭감하는 것이 가능해진다.

도면의 간단한 설명

<1>

도 1은 플라스마 산화 장치에 본 발명을 적용한 일형태예를 나타내는 계통도이다.

<2>

도 2는 실시예 1에 있어서의 질소 가스 중의 크립톤 농도에 대한 제 1 흡착통 출구 가스에 있어서의 크립톤 중의 질소 가스 농도 및 제 2 흡착통 출구 가스에 있어서의 질소 가스 중의 크립톤 농도를 각각 나타내는 도면이다.

<3>

< 도면의 주요부분에 대한 부호의 설명 >

<4>

10: 플라스마 산화 장치 11: 처리 챔버

<5>

12: 기체(基體) 13: 가스 공급 제어부

<6>

16: 진공 배기 장치 17: 배기 가스 회수 경로

<7>

20: 가스 공급 장치 21: 배기 가스 저류(貯留) 탱크

<8>

22: 제 1 흡착통 23: 제 2 흡착통 24: 압축기

<9>

25: 크립톤 용기 26: 유량 제어기 27: 가스 정제기

<10>

28: 가스 공급 경로 29: 성분 검출기

<11>

30: 불순물 농도 검출기 31: 배기 가스 압축기

<12>

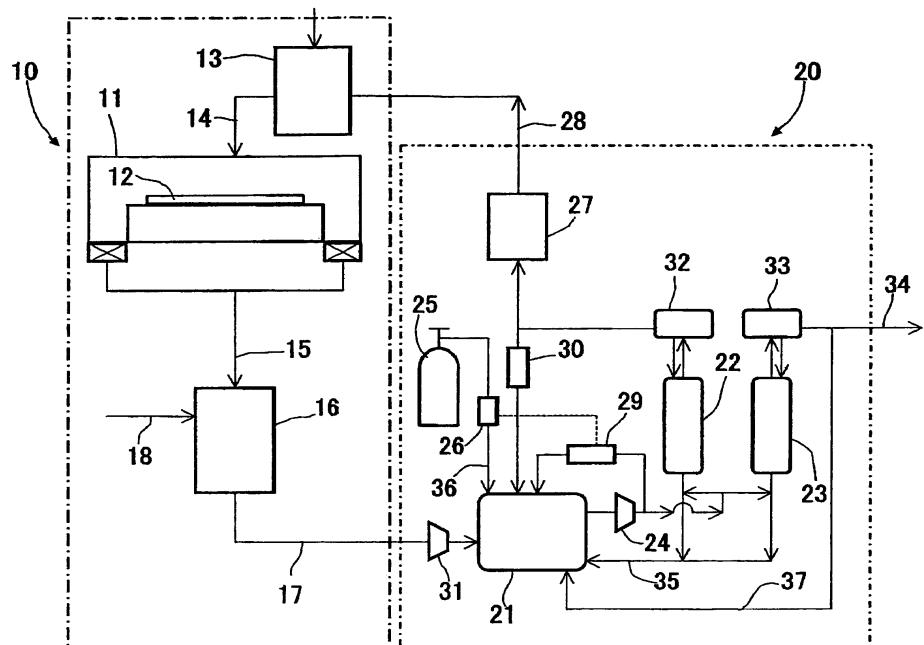
32: 제 1 분리 가스 저류 탱크 33: 제 2 분리 가스 저류 탱크

<13>

34: 배기 질소 방출 경로

도면

도면1



도면2

