(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013 年 8 月 8 日(08.08.2013)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2013/115156 A1

(51) 国際特許分類:
B01J 3/02 (2006.01) *C01B 31/20* (2006.01)
B01D 1/00 (2006.01) *H01L 21/304* (2006.01)
B08B 7/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/051836

(22) 国際出願日: 2013 年 1 月 29 日(29.01.2013)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2012-020798 2012 年 2 月 2 日(02.02.2012) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): オルガノ株式会社(ORGANO CORPORATION) [JP/JP]; 〒1368631 東京都江東区新砂１丁目２番８号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(71) 出願人 (米国についてのみ): 菅原 広(SUGAWARA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒1368631 東京都江東区新砂１丁目２番８号オルガノ株式会社内 Tokyo (JP). 小野 義宣(ONO, Yoshinori) [JP/JP]; 〒1368631 東京都江東区新砂１丁目２番８号オルガノ株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 宮崎 昭夫, 外(MIYAZAKI, Teruo et al.); 〒1070052 東京都港区赤坂１丁目９番２０号第１６興和ビル８階 Tokyo (JP).

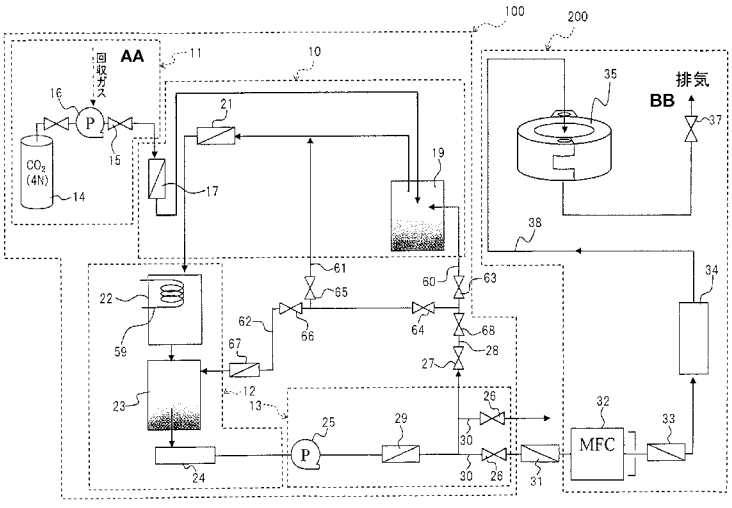
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) **Title**: LIQUID CARBON DIOXIDE SUPPLY DEVICE AND SUPPLY METHOD

(54) 発明の名称 : 流体二酸化炭素の供給装置及び供給方法



AA Recovered gas
BB Exhaust

(57) **Abstract**: Provided are a liquid carbon dioxide supply device and supply method that are energy-saving and efficient. The liquid carbon dioxide supply device is provided with: a circulation system equipped with a purifying unit that removes impurities and contaminants from the carbon dioxide, a storage unit provided with a condenser for changing the gaseous carbon dioxide that has passed through the purifying unit into liquid carbon dioxide, a supply unit provided with a first pump for supplying the liquid carbon dioxide in the storage unit to a use point, and a return line that returns excess carbon dioxide, which is supplied from the supply unit but is not used at the use point, towards the storage unit; and a carbon dioxide-introducing unit for introducing carbon dioxide starting material or recovered gas to the circulation system. The carbon dioxide-introducing unit is provided with a second pump for increasing the pressure of the carbon dioxide and introducing said carbon dioxide into the circulation system.

(57) 要約: 省エネルギーで効率的な流体二酸化炭素の供給装置および供給方法を提供する。流体二酸化炭素の供給装置は、二酸化炭素から不純物および汚染物を除去する精製部と、精製部を経た気体二酸化炭素を液体二酸化炭素へ変化させる凝縮器を備えた貯留部と、貯留部の液体二酸化炭素をユースポイントへ供給する第１のポンプを備えた供給部と、供給部から供給されてユースポイントで使用しない余剰の二酸化炭素を貯留部へ向けて戻す返送ラインと、を備えた循環系と、原料又は回収ガスとしての二酸化炭素を循環系に導入する二酸化炭素導入部と、を備えている。二酸化炭素導入部は、二酸化炭素の圧力を増大させて該二酸化炭素を循環系に導入する第２のポンプを備えている。

WO 2013/115156 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： 流体二酸化炭素の供給装置及び供給方法

技術分野

[0001] 本発明は、半導体デバイス製造プロセスや液晶表示デバイス製造プロセスなどにおいて使用できる高清浄度な流体二酸化炭素を供給する供給装置および供給方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体デバイスや液晶表示デバイスなどの製造では、表面に微細構造が形成されているウエハや基板などの被処理体を処理する工程が繰り返される。被処理体に付着した汚染物を除去することによって被処理体での高度な清浄度を達成及び維持することは、最終的な製品の品質保持や製造時の歩留まり向上にとって重要である。

[0003] 近年、半導体デバイスや液晶表示デバイスなどの製造工程での被処理体の高度化、高集積化、微細化などがさらに進行している。これに伴って、従来の超純水や薬液を用いた洗浄や乾燥等のウェット（湿式）洗浄処理の限界が指摘され始めてきている。この問題を克服するため、低粘性及び低表面張力などの特徴を有する超臨界流体、特に、超臨界二酸化炭素を使用して洗浄や乾燥を行う処理装置が注目されるようになってきている。超臨界流体は、密度は液体に近いものの、粘性が小さくかつ拡散性が大きくて気体のような挙動を示す。そして、超臨界流体は、浸漬力に優れ、汚染成分を拡散しやすい性質を有し、表面に微細構造を有する被処理体を洗浄するのに適している。また、超臨界状態では表面張力が働かないので、洗浄後の乾燥工程において、被処理体表面に残存する流体の毛管力に起因する倒壊現象を防止しつつ乾燥を行うことが可能になる。

[0004] このような超臨界流体として採用される物質としては、二酸化炭素、一酸化二窒素（N_2O）、二酸化硫黄（SO_2）、エタン（C_2H_6）、プロパン（C_3H_8）及びフロンなどがある。特に、二酸化炭素は、不燃性で無害であるとい

う利点や、臨界温度が約３１℃、臨界圧力が約７．４ＭＰａであるため取り扱いが容易であるという利点を有する。臨界圧力以上に圧縮された液体二酸化炭素（液化炭酸ガスとも呼ばれる）を加熱することで超臨界二酸化炭素（超臨界炭酸ガスとも呼ばれる）を得ることができる。近年、半導体デバイスの製造プロセスに、超臨界二酸化炭素を使用した洗浄や乾燥の工程を導入することが検討されている。そのためには、不純物およびパーティクル（微粒子）数の含有量を極限にまで低下させた高清浄度の二酸化炭素を安定して供給できるようにする必要がある。

[0005] 特開２００６－３２６４２９号公報（以下、特許文献１という）には、高度な清浄度を維持して超臨界二酸化炭素を供給するシステムが開示されている。特許文献１に記載のシステムでは、循環処理によって二酸化炭素の精製を行っている。この特許文献１に記載のシステムは、精製された二酸化炭素を常時循環させる循環系と、必要に応じて使用点（ユースポイント）に向けて循環系から超臨界二酸化炭素を供給する供給系と、を備えている。循環系は、気体の二酸化炭素を液化する凝縮器や液体の二酸化炭素を気化する蒸発器／分離器を備えている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開２００６－３２６４２９号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 特許文献１に示すシステムを工業的に実施する場合、二酸化炭素を供給するシステムまたは供給方法を省エネルギーで実施することが望まれる。本願発明者は、上記の二酸化炭素を供給するシステムについて以下のような問題を新たに見出した。

[0008] すなわち、蒸発器では液体二酸化炭素を気化させる必要があり、凝縮器では気体二酸化炭素を液化させる必要がある。つまり、二酸化炭素の潜熱に相

当するエネルギーを二酸化炭素に供給し、または二酸化炭素から奪う必要がある。そのため、凝縮器および／または蒸発器においてエネルギーのロスが生じる。特に、特許文献１に示すシステムでは、二酸化炭素が循環する循環系内に凝縮器および蒸発器が設けられているため、システム稼働中におけるエネルギーのロスは増大する。

[0009] そこで本発明は、省エネルギーで効率的な流体二酸化炭素の供給装置および供給方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明の一態様は流体二酸化炭素の供給装置に関する。この供給装置は、循環系と、原料又は回収ガスとしての二酸化炭素を循環系に導入する二酸化炭素導入部と、を備えている。循環系は、二酸化炭素から不純物および汚染物を除去する精製部と、精製部を経た気体二酸化炭素を液体二酸化炭素へ変化させる凝縮器を備えた貯留部と、貯留部の液体二酸化炭素をユースポイントへ供給する第１のポンプを備えた供給部と、供給部から供給されてユースポイントで使用しない余剰の二酸化炭素を貯留部へ向けて戻す返送ラインと、を備えている。二酸化炭素導入部は、二酸化炭素の圧力を増大させて該二酸化炭素を循環系に導入する第２のポンプを備えている。貯留部に導入される気体二酸化炭素の圧力は、例えば、３ＭＰａ以上臨界圧力未満であることが好ましい。

[0011] 本発明の別の態様は、二酸化炭素から不純物および汚染物を除去する精製部と、精製部を経た気体二酸化炭素を液体二酸化炭素へ変化させる凝縮器を備えた貯留部と、貯留部の液体二酸化炭素をユースポイントへ供給する第１のポンプを備えた供給部と、供給部から供給されてユースポイントで使用しない余剰の二酸化炭素を貯留部へ向けて戻す返送ラインと、を備えた循環系と、原料又は回収ガスとしての二酸化炭素を循環系に導入する二酸化炭素導入部と、を備え、二酸化炭素導入部は、原料又は回収ガスとしての二酸化炭素の圧力を増大させて二酸化炭素を循環系に導入する第２のポンプを備えている流体二酸化炭素の供給装置を用いた流体二酸化炭素の供給方法に関する

。この供給方法は、第２のポンプにより、貯留部に導入される気体二酸化炭素の圧力が３ＭＰａ以上臨界圧力未満となるように二酸化炭素を圧送する。

[0012] 上記供給装置では、二酸化炭素導入部の第２のポンプによって二酸化炭素を昇圧して該二酸化炭素を循環系内に導入する。これにより、少なくとも凝縮器内の二酸化炭素の圧力が増大する。気体二酸化炭素を液体二酸化炭素に変化させるときの潜熱は、圧力の高いほど小さくなる。したがって、上記供給装置および供給方法では、凝縮器でのエネルギーのロスを低減することができる。

[0013] なお、特許文献１に示すシステムでは、凝縮器でのエネルギーのロスという視点の考察はない。この場合、二酸化炭素源（ボンベ）から循環系に二酸化炭素が導入されれば良いため、二酸化炭素を導入する導入部に、二酸化炭素の圧力を増大させるポンプを設置する必要はない。特許文献１には実際にそのようなポンプは開示されていない。

[0014] 本発明によれば、省エネルギーで効率的な流体二酸化炭素の供給装置および供給方法を提供することができる。

[0015] 本発明の上記及び他の目的、特徴、利点は、本発明を例示した添付の図面を参照する以下の説明から明らかとなろう。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]本発明の実施の一形態による高清浄度な流体二酸化炭素の供給装置を表す配管系統図。

[図2]二酸化炭素のエンタルピー線図。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明の実施の形態について図面を参照して説明する。

[0018] 図１は本発明の実施の一形態による高清浄度な流体二酸化炭素の供給装置を表す配管系統図である。供給装置１００は、精製された流体二酸化炭素、特に液体または超臨界二酸化炭素を装置外のユースポイント（使用点）２００へ供給するものである。

[0019] 供給装置１００は、二酸化炭素を精製する精製部１０と、精製部１０にて

精製された二酸化炭素を液体状態で貯留する貯留部１２と、貯留した液体二酸化炭素（液化炭酸ガス）をユースポイント２００に送るポンプ２５を含む供給部１３と、原料ガスとして又はユースポイント２００からの回収ガスとしての二酸化炭素を精製部１０を介して貯留部１２に導入する二酸化炭素導入部１１と、を有している。

[0020] この供給装置１００の各部についてさらに詳しく説明する。

[0021] 二酸化炭素導入部１１としては、コールドエバポレータ（ＣＥ）または可搬式形超低温容器（ＬＧＣ／ＥＬＦ）などの二酸化炭素タンク１４が用いられる。もちろん、精製部１０に導入するものは、原料ガスとしての二酸化炭素に限られず、ユースポイント２００で使用されて回収された回収ガスとしての二酸化炭素であってもよい。

[0022] 二酸化炭素タンク１４と精製部１０とが開閉弁１５を介して接続されており、二酸化炭素が精製部１０に導入される。二酸化炭素タンク１４と開閉弁１５の間を接続する配管には二酸化炭素を昇圧するポンプ１６が設けられるとよい。二酸化炭素タンク１４から精製部１０への二酸化炭素の供給は、貯留部１２内の二酸化炭素保有量が所定値以上となったところで停止される。

[0023] 精製部１０は、導入された二酸化炭素をろ過するフィルタ１７と、フィルタ１７を通った二酸化炭素を加熱する蒸発器１９と、蒸発器１９から流出する気体二酸化炭素をろ過するフィルタ２１と、を含むと良い。また、フィルタ２１から流出する気体二酸化炭素が貯留部１２に供給されるが、フィルタ１７を出た気体二酸化炭素を蒸発器１９やフィルタ２１などを経由させずに貯留部１２へ送るバイパス及び切換え弁（不図示）が設けられてもよい。

[0024] 貯留部１２は、精製部１０から供給された気体二酸化炭素を液化させる凝縮器２２と、凝縮器２２で液化された二酸化炭素を一時的に貯える貯槽２３と、貯槽２３の出口に設けられて液体二酸化炭素（液化炭酸ガス）を過冷却する過冷却器２４と、を含むと良い。

[0025] 供給部１３は、貯留部１２の出口すなわち過冷却器２４の出口に設けられたポンプ２５を有する。ポンプ２５は、液化炭酸ガスを昇圧して送出する。

ポンプ２５は、例えば、ダイヤフラムポンプやプランジャーポンプなどの容積ポンプを用いることができる。供給部１３には、貯留部１２の液化炭酸ガスが昇圧され、昇圧された液化炭酸ガスを半導体プロセス用チャンバー等のユースポイント２００に向けて送るための開閉弁２６も設けられている。ユースポイント２００で使用されない余剰の液化炭酸ガスは、保圧弁２７を経て、液化炭酸ガスの流量を調節する流量調節弁６８を備えた返送ライン２８を経由して、精製部１０または貯留部１２に送られる。なお、ポンプ２５の出口から開閉弁２６までの供給路に、不純物を物理的に除去するフィルタ２９が設けられているとよい。これは、供給部１２の機器や配管、ポンプ２５からの万一の発塵（微粒子）を、ユースポイント２００へ供給する液化炭酸ガスに混入させないためである。

[0026] さらに本例では、フィルタ２９の出口と返送ライン２８との間の供給路から、二酸化炭素をユースポイント２００に供給するための配管３０が複数分岐している。これら分岐した各配管３０に開閉弁２６が設けられている。

[0027] 開閉弁２６の出口は、フィルタ３１を介し、ユースポイント２００に接続可能とされる。ユースポイント２００としては、高清浄度な二酸化炭素の供給を受ける各種のものが考えられる。図１に示した一例では、ユースポイント２００は、フィルタ３１の出口に接続されるマスフローコントローラ（ＭＦＣ）３２と、ＭＦＣ３２の出口に接続されたフィルタ３３と、フィルタ３３を経て供給された高清浄度な二酸化炭素を加熱し臨界点以上の温度及び圧力にして超臨界二酸化炭素とする加熱器３４と、超臨界二酸化炭素が供給されウエハに対する洗浄や乾燥などの処理が行われるチャンバー（容器）３５と、チャンバー３５の出口に接続してユースポイント２００内での二酸化炭素の圧力を一定に保つための保圧弁３７と、を備えている。ユースポイント２００で使用された二酸化炭素は、保圧弁３７の出口から排気される。

[0028] 当然のことながらユースポイント２００自体は、本発明に係る供給装置１００を構成する要素ではない。上記例では、ユースポイント２００内で液体二酸化炭素を臨界温度以上の温度に加熱して超臨界二酸化炭素にしている。

しかし、供給装置１００の供給部１３に加熱機構を設置し、供給部１３で液体二酸化炭素を加熱して超臨界二酸化炭素にしても良い。

[0029] 図１では、返送ライン２８は３つに分岐した分岐ライン６０，６１，６２を含んでいる。これらの分岐ライン６０，６１，６２は返送ライン２８の一部を構成している。返送ライン２８は、いずれの分岐ライン６０，６１，６２に流体二酸化炭素を返送するかを選択するバルブ６３，６４，６５，６６を備えている。

[0030] 第１の分岐ライン６０を通った流体二酸化炭酸は、精製部１０の蒸発器１９に導入される。第２の分岐ライン６１を通った流体二酸化炭酸は、精製部１０のフィルタ２１に導入される。どちらの場合であっても、貯留部１２、供給部１３、返送ライン２８および精製部１０（またはその一部）によって、流体二酸化炭素が循環する循環系が形成される。

[0031] 第３の分岐ライン６２を通った流体二酸化炭酸は、貯留部１２の貯槽２３に導入される。この場合、貯留部１２（またはその一部）、供給部１３および返送ライン２８によって、二酸化炭素が循環する循環系が形成される。なお、第３の分岐ライン６２上にはフィルタ６７が設けられていても良い。このように、ユースポイント２００で使用されない余剰の液化炭酸ガスの一部は、貯留部１２に直接返送されても良い。

[0032] 上記した供給装置１００の基本的な動作の一例を説明する。

[0033] 図１に示した供給装置１００では、ユースポイント２００に繋がる開閉弁２６を閉じた状態で、まず、二酸化炭素タンク１４から開閉弁１５を介して二酸化炭素が精製部１０に供給される。精製部１０に供給された二酸化炭素は、フィルタ１７、蒸発器１９及びフィルタ２１をこの順番に通過する。精製された気体二酸化炭素は、貯留部１２に供給され、凝縮器２２で液化され、貯槽２３に一時的に貯えられる。貯槽２３の液体二酸化炭素（液化炭酸ガス）は、過冷却器２４で過冷却され、ポンプ２５によって高圧にして送られ、フィルタ２９を通る。ユースポイント２００で使用されない余剰の流体二酸化炭素の少なくとも一部は、返送ライン２８上の流量調節弁６８を経由し

て精製部１０に導入される。以下では、主に、流体二酸化炭素が、返送ライン２８の第１の分岐ライン６０を通る場合について説明する。

[0034] 第１の分岐ライン６０を通った流体二酸化炭素は、精製部１０の蒸発器１９に供給される。蒸発器１９にはヒータが組み込まれており、蒸発器１９内に二酸化炭素の気液界面が形成されるようになっている。蒸発器１９に供給された液化炭酸ガスは気化し、二酸化炭素中の難揮発性の不純物やパーティクルは液相側に残ることとなる。そして、蒸発器１９において気化することにより精製された二酸化炭素は、気体状態のまま、パーティクル類をさらに除去するためのフィルタ２１に送られる。その後、精製された気体二酸化炭素は、凝縮器２２において冷却されることにより再度液化され、液化炭酸ガスとして貯槽２３に戻される。

[0035] 上記のように、蒸発器１９は、その内部に二酸化炭素の気液界面を形成する気液分離器であることが好ましい。この場合、全ての二酸化炭素を蒸発させる蒸発器に比べて安定で効果的な精製ができる。気液分離器は液面を制御するようにヒータから熱が加えられる。このとき、気液分離器内の二酸化炭素は気液平衡の状態にあるので、ヒータにより熱を加えても温度／圧力の顕著な変化はない。

[0036] このように供給装置１００内で二酸化炭素を精製部１０に何度も通過させるように循環させることによって、循環系内の二酸化炭素を高清浄度に保つことが出来る。

[0037] 二酸化炭素導入部１１から循環系内に二酸化炭素を導入した直後では、循環系内の精製部１０に二酸化炭素を何度も通過させることで、二酸化炭素内のパーティクル等の不純物が次第に減少する。そして、二酸化炭素の清浄度が所定のレベルに達したら、開閉弁２６を開けて、ユースポイント２００に向けて液体二酸化炭素（液化炭酸ガス）を供給する。二酸化炭素の清浄度が所定のレベルに達したかどうかは、予め規定した所定時間以上の循環動作を行ったことを検知するか、又は、清浄度を検出するセンサーを使用することで判断すればよい。

[0038] 貯留部１２内に保有する二酸化炭素量が減少したら、開閉弁２６を閉じて、ユースポイント２００に対する二酸化炭素の供給を停止する。それから、二酸化炭素タンク１４から精製部１０に対して二酸化炭素の供給を行い、貯留部１２内に二酸化炭素を補給する。補給された二酸化炭素に対して、循環動作による精製処理を行うことが好ましい。

[0039] これ以降は、貯留部１２内での二酸化炭素量が所定値に達し、かつ二酸化炭素の清浄度が所定のレベルに達した時点で開閉弁２６を開けてユースポイント２００に対して二酸化炭素を供給し、貯留部１２内の二酸化炭素量が減少したら開閉弁２６を閉じて供給装置１００内に二酸化炭素を補給することを繰り返す。

[0040] 上記のように、二酸化炭素の純度を維持するためには、ユースポイント２００で使用しなかった余剰の二酸化炭素は、精製部１０へ送られることが好ましい。なお、返送ライン２８の第３の分岐ライン６２によって、一部の二酸化炭素を直接貯留部１２に返送しても良い。このとき、余剰の二酸化炭素が液体の状態であれば、そのまま貯槽２３に余剰の二酸化炭素を導入してもよい。余剰の二酸化炭素が気体の状態であれば、凝縮器２２に余剰の二酸化炭素を導入しても良い。

[0041] 貯留部１２内では液体二酸化炭素と気体二酸化炭素とが混じっており、二酸化炭素は、気液平衡状態にあって良い。この平衡状態は、二酸化炭素の温度または圧力によって決定される（図２参照）。

[0042] 図２は、二酸化炭素のエンタルピー線図である。縦軸は二酸化炭素の圧力を示しており、横軸はエンタルピーを示している。縦軸に平行な直線は等エンタルピー線であり、横軸に平行な直線は等圧力線である。図中、実線によって、飽和液線、飽和蒸気線および飽和固線が示されている。点線は等温度線を示している。

[0043] ある圧力において、気液平衡状態の温度は一義的に決まる。逆に、ある温度において、気液平衡状態の圧力は一義的に決まる。

[0044] ある圧力で気体二酸化炭素を液化する場合、その圧力条件下での潜熱に相

当するエネルギーを気体の二酸化炭素から奪いとる必要がある。したがって、凝縮器２２では、潜熱に相当するエネルギーだけ二酸化炭素を冷却する必要がある。また、ある圧力で液体二酸化炭素を気化する場合、その圧力条件下での潜熱に相当するエネルギーを液体の二酸化炭素に与える必要がある。したがって、蒸発器１９では、潜熱に相当するエネルギーだけ二酸化炭素を加熱する必要がある。ここで、潜熱は、ある圧力（またはある温度）における飽和蒸気線上のエンタルピーと飽和液線上のエンタルピーとの差によって規定される。例えば、２ＭＰａでの二酸化炭素の潜熱は約２８０ｋＪ／ｋｇであり、４ＭＰａでの二酸化炭素の潜熱は約２２０ｋＪ／ｋｇである。図２に示すように、二酸化炭素の潜熱は圧力が大きいほど小さくなっている。

[0045] 特許文献１に示すシステムでは、凝縮器でのエネルギーのロスという視点は考慮されていない。この場合、二酸化炭素源（ボンベ）から循環系に二酸化炭素が導入されれば良いため、二酸化炭素を導入する導入部に、二酸化炭素の圧力を増大させるポンプを設置する必要はない。実際に特許文献１にそのようなポンプは開示されていない。また、循環系内に供給する二酸化炭素の流量を大きくしたければ、顕著に圧力を変えないブースターポンプを設置すればよい。二酸化炭素の圧力が小さければ、配管や容器の耐圧性は低くて良く、配管や容器の肉厚も小さくて良い。そのため、システムのイニシャルコストは低くなる。このような観点から、従来技術では、循環系内に二酸化炭素を導入する二酸化炭素導入部に、二酸化炭素を昇圧するポンプは設けられていない。

[0046] しかしながら、二酸化炭素を液体と気体との間で状態変化させるときの潜熱は、二酸化炭素の圧力が低いほど大きくなる（図２参照）。これにより、本願発明者は、低圧の二酸化炭素を循環系に導入した場合、凝縮器２２および／または蒸発器１９でのエネルギーのロスが大きくなるという問題を見出した。特に、二酸化炭素が循環し、液体と気体との間で状態変化を繰り返す場合、このエネルギーのロスは増大し、ランニングコストの増大を招く。

[0047] 本発明では、二酸化炭素導入部１１に二酸化炭素の圧力を増大させるポン

プ１５を設置し、凝縮器２２および／または蒸発器１９での圧力を増大させることで、二酸化炭素の状態変化にともなうエネルギーのロスを低減することができる。これにより、供給装置１００のランニングコストを低下することができる。

[0048] 工業的に使用される大型の供給装置では、大容量の二酸化炭素が必要となるため、供給源としての二酸化炭素タンク１４はＣＥやＬＧＣ（ＥＬＦ）が用いられる。ＣＥやＬＧＣ（ＥＬＦ）等の容器内の二酸化炭素の圧力は、通常約２ＭＰａ程度である。このとき、気液混合状態での二酸化炭素の温度はー２０℃である。したがって、凝縮器２２は、より低温の冷媒によって二酸化炭素を冷却する冷却機構を必要とする。これにより、凝縮器２２の効率は低くなり、エネルギーを浪費することになる。

[0049] したがって、二酸化炭素導入部１１のポンプ１６は、貯留部１２に導入される気体二酸化炭素の圧力が３ＭＰａ以上、且つ超臨界状態の臨界点（図２中の符号ＣＰ参照）の臨界圧力未満となるように、二酸化炭素を圧送することが好ましい。これにより、凝縮器２２および／または蒸発器１９で、二酸化炭素の状態変化にともなうエネルギーのロスを低下することができる。これにより、省エネルギーで効率的な流体二酸化炭素の供給装置および供給方法を提供することができる。

[0050] また、ポンプ１６は、貯留部１２に導入される気体二酸化炭素の圧力が４ＭＰａ以上になるように二酸化炭素を圧送することがより好ましい。これにより、二酸化炭素を液体と気体との間で状態変化させることにともなう潜熱をさらに低下することができ、エネルギーのロスを低下することができる。

[0051] また、４ＭＰａにおいて気液平衡状態の温度は約５℃となる（図２参照）。したがって、凝縮器２２の冷却効率が高くなるという利点がある。特に、二酸化炭素を冷却する冷媒として水を使用することができるため、供給装置１００のランニングコストを更に低下することができる。この場合、凝縮器２２は、冷却水により気体二酸化炭素を冷却する機構、例えば冷却水配管５９を有していれば良い。

[0052] また、高圧の二酸化炭素は、低圧の二酸化炭素よりも体積流量が小さくなるため、フィルタにおける空間速度や線速度を小さくできるという利点もある。

[0053] なお、二酸化炭素の圧力を上げると、循環系を構成する配管や容器の耐圧を向上する必要があり、イニシャルコストが高くなることもある。このことを考慮すると、二酸化炭素導入部１１のポンプ２５は、貯留部１２に導入される気体二酸化炭素の圧力が６ＭＰａ以下になるように二酸化炭素を圧送することが好ましい。

[0054] この出願は、２０１２年２月２日に出願された日本国特許出願番号第２０１２－２０７９８号を基礎とする優先権を主張し、参照によりその開示の全てをここに取り込む。

符号の説明

[0055] １００　流体二酸化炭素の供給装置

２００　ユースポイント

１０　精製部

１１　二酸化炭素導入部

１２　貯留部

１３　供給部

１４　二酸化炭素タンク

１５　開閉弁

１６　ポンプ

１７，２１，２９，３１，３３　フィルタ

１９　蒸発器

２２　凝縮器

２３　貯槽

２４　過冷却器

２５　ポンプ

２６　開閉弁

２７，３７　　保圧弁

２８　　返送ライン

５９　　冷却水配管

６０　　第１の分岐ライン

６１　　第２の分岐ライン

６２　　第３の分岐ライン

６３，６４，６５，６６　　弁

６８　　流量調節弁

請求の範囲

[請求項1] 二酸化炭素から不純物および汚染物を除去する精製部と、前記精製部を経た気体二酸化炭素を液体二酸化炭素へ変化させる凝縮器を備えた貯留部と、前記貯留部の液体二酸化炭素をユースポイントへ供給する第１のポンプを備えた供給部と、前記供給部から供給されて前記ユースポイントで使用しない余剰の二酸化炭素を前記貯留部へ向けて戻す返送ラインと、を備えた循環系と、

原料又は回収ガスとしての二酸化炭素を前記循環系に導入する二酸化炭素導入部と、を備え、

前記二酸化炭素導入部は、前記原料又は回収ガスとしての二酸化炭素の圧力を増大させて該二酸化炭素を前記循環系に導入する第２のポンプを備えている、流体二酸化炭素の供給装置。

[請求項2] 前記第２のポンプは、前記貯留部に導入される気体二酸化炭素の圧力が３ＭＰａ以上且つ臨界圧力未満となるように、二酸化炭素を圧送する、請求項１に記載の流体二酸化炭素の供給装置。

[請求項3] 前記第２のポンプは、前記貯留部に導入される気体二酸化炭素の圧力が４ＭＰａ以上になるように二酸化炭素を圧送する、請求項２に記載の流体二酸化炭素の供給装置。

[請求項4] 前記凝縮器は、冷却水により気体二酸化炭素を冷却する機構を有する、請求項３に記載の流体二酸化炭素の供給装置。

[請求項5] 前記精製部は、二酸化炭素を気化させる蒸発器を備えている、請求項１から４のいずれか１項に記載の流体二酸化炭素の供給装置。

[請求項6] 前記精製部は、前記蒸発器の後段に配置され、気相の二酸化炭素をろ過するフィルタを備えている、請求項５に記載の流体二酸化炭素の供給装置。

[請求項7] 前記蒸発器は、内部に二酸化炭素の気液界面を形成する気液分離器である、請求項５または６に記載の流体二酸化炭素の供給装置。

[請求項8] 二酸化炭素から不純物および汚染物を除去する精製部と、前記精製

部を経た気体二酸化炭素を液体二酸化炭素へ変化させる凝縮器を備えた貯留部と、前記貯留部の液体二酸化炭素をユースポイントへ供給する第１のポンプを備えた供給部と、前記供給部から供給されて前記ユースポイントで使用しない余剰の二酸化炭素を前記貯留部へ向けて戻す返送ラインと、を備えた循環系と、

原料又は回収ガスとしての二酸化炭素を前記循環系に導入する二酸化炭素導入部と、を備え、

前記二酸化炭素導入部は、前記原料又は回収ガスとしての二酸化炭素の圧力を増大させて該二酸化炭素を前記循環系に導入する第２のポンプを備えている流体二酸化炭素の供給装置を用いた流体二酸化炭素の供給方法であって、

前記第２のポンプにより、前記貯留部に導入される気体二酸化炭素の圧力が３ＭＰａ以上且つ臨界圧力未満となるように二酸化炭素を圧送する、流体二酸化炭素の供給方法。

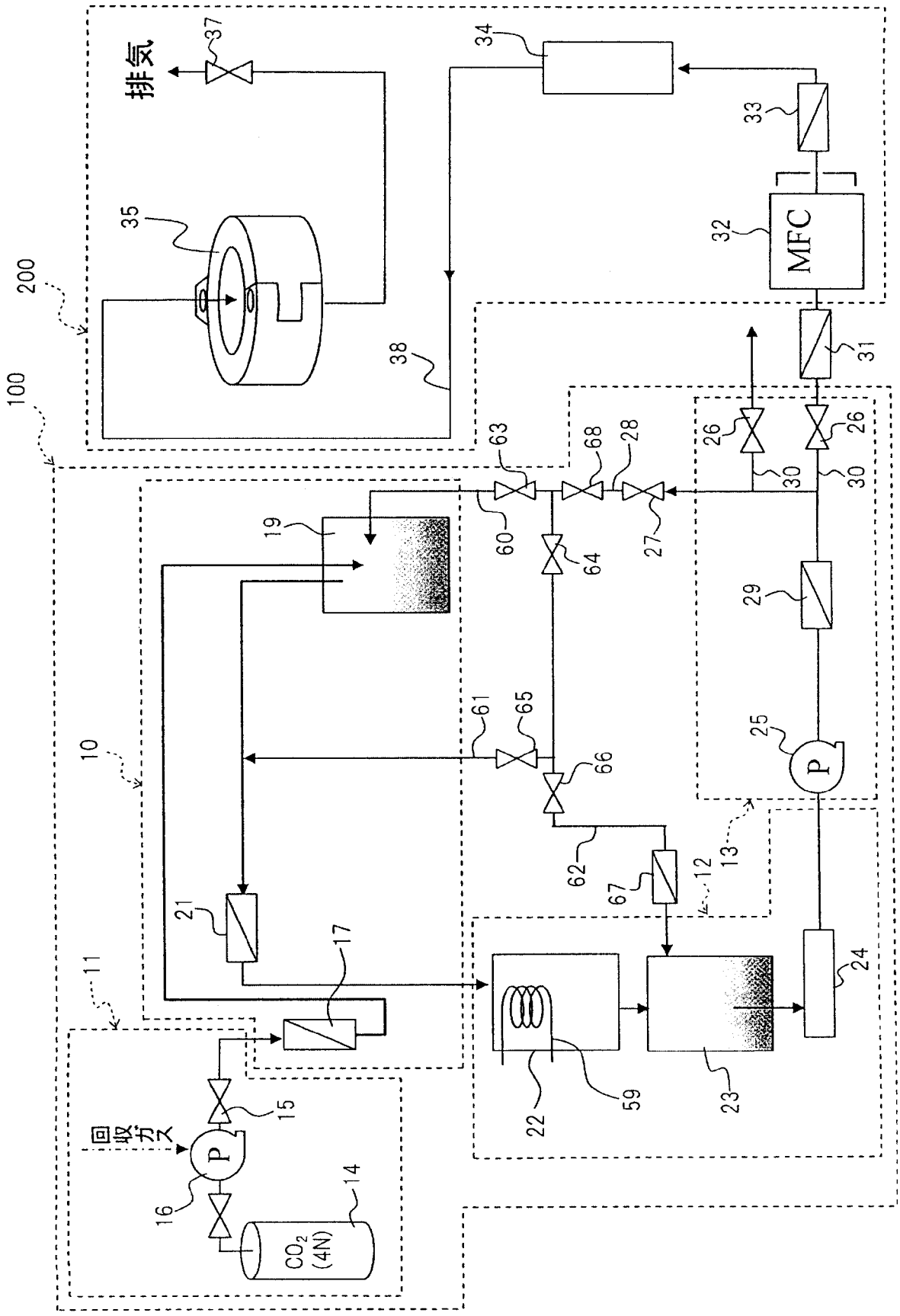
[請求項9] 前記貯留部に導入される気体二酸化炭素の圧力が４ＭＰａ以上になるように、二酸化炭素を圧送する、請求項８に記載の流体二酸化炭素の供給方法。

[請求項10] 前記凝縮器内で、冷却水により気体二酸化炭素を冷却し液体二酸化炭素に変化させる、請求項９に記載の流体二酸化炭素の供給方法。

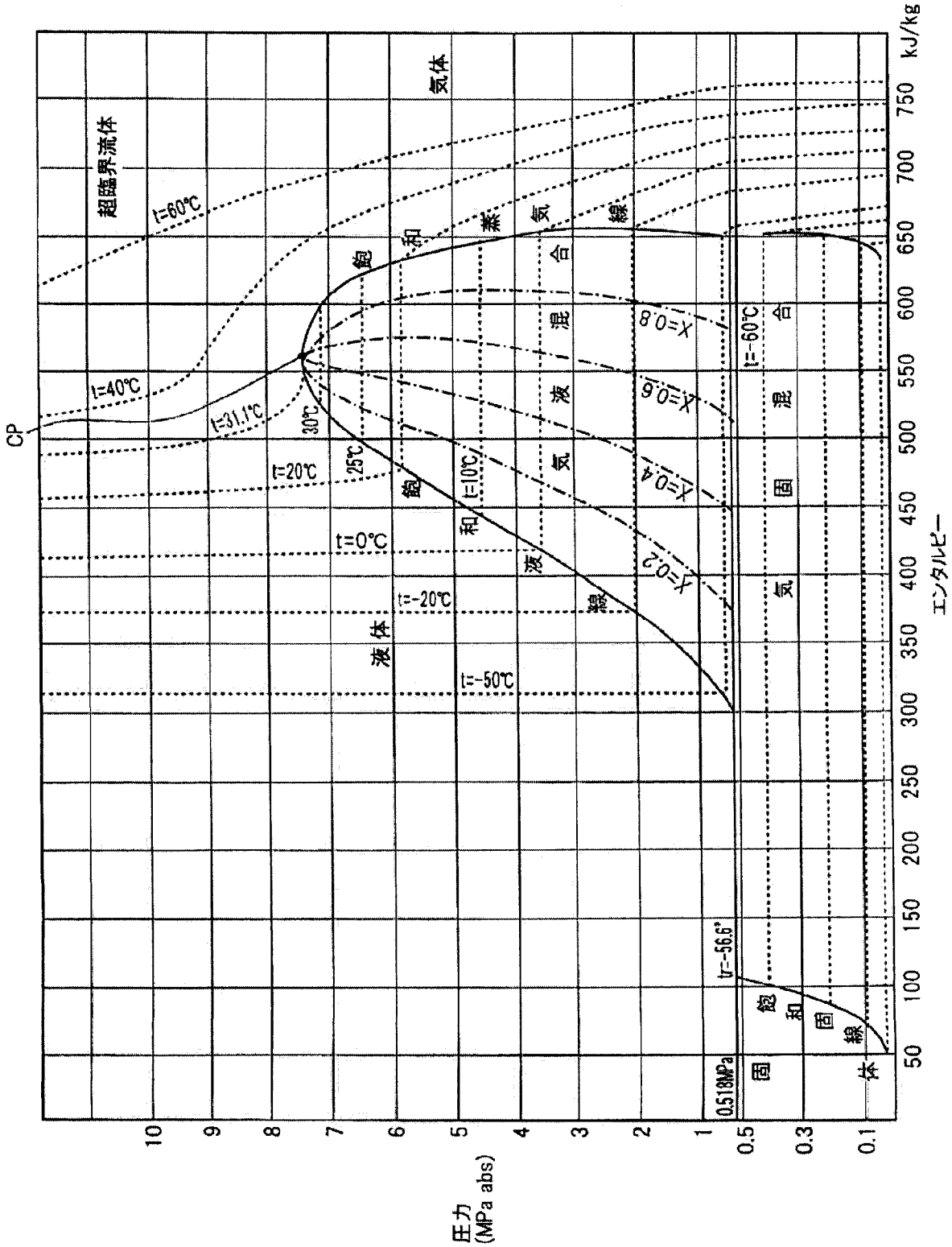
[請求項11] 前記精製部で二酸化炭素を気化させる、請求項８から１０のいずれか１項に記載の流体二酸化炭素の供給方法。

[請求項12] 前記凝縮器に気体二酸化炭素を導入する前に、前記精製部において気化させた二酸化炭素をろ過する、請求項１１に記載の流体二酸化炭素の供給方法。

[図1]


排気
回収ガス
MFC
P
CO_2 (4N)
200
100
10
11
12
13
14
15
16
17
19
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
37
38
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68

[図2]


超臨界流体
気体
t=60℃
t=40℃
t=31.1℃
30℃
25℃
t=20℃
t=10℃
t=0℃
t=-20℃
t=-50℃
t=-56.6℃
t=-60℃
CP
飽和蒸気線
飽和液線
X=0.8
X=0.6
X=0.4
X=0.2
液体
気液混合
固気混合
固体
飽和固線
0.518MPa
圧力
(MPa abs)
エンタルピー
kJ/kg
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0.5
0.3
0.1
50
100
150
200
250
300
350
400
450
500
550
600
650
700
750

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/051836

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B01J3/02(2006.01)i, *B01D1/00*(2006.01)i, *B08B7/00*(2006.01)i, *C01B31/20*(2006.01)i, *H01L21/304*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B01J3/02, C01B31/00, H01L21/00, B01D1/00, F25J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2005-506694 A (Praxair Technology, Inc.), 03 March 2005 (03.03.2005), paragraphs [0030] to [0038]; fig. 3	1-5,8-11 6,7,12
Y A	JP 2006-326429 A (Organo Corp.), 07 December 2006 (07.12.2006), paragraphs [0015] to [0029]; fig. 1, 2	6,7,12 1-5,8-11
P,X	WO 2012/157648 A1 (Organo Corp.), 22 November 2012 (22.11.2012), paragraph [0038]; fig. 6	1,5-7
P,X	JP 2012-240876 A (Organo Corp.), 10 December 2012 (10.12.2012), fig. 2; paragraph [0022]	1,5-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 02 May, 2013 (02.05.13)	Date of mailing of the international search report 14 May, 2013 (14.05.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

JP 2005-506694 A	2005.03.03	JP 2005-506694 A JP 2005-537201 A JP 2005-516189 A JP 2008-46137 A JP 2005-517623 A US 2003/0161780 A1 US 2003/0133864 A1 US 2003/0197852 A1 US 2003/0221704 A1 EP 1441836 A EP 1461296 A EP 1485708 A EP 1476396 A WO 2003/033114 A1 WO 2003/033428 A1 WO 2003/062816 A1 WO 2003/070635 A1 CA 2463800 A CA 2463941 A TW 569325 B TW 592786 B KR 10-2005-0037420 A CN 1604811 A CN 1604882 A CN 1643376 A KR 10-1110391 B TW 263537 B CN 1646424 A AU 2003217616 A KR 10-2011-0126187 A
JP 2006-326429 A	2006.12.07	(Family: none)
WO 2012/157648 A1	2012.11.22	(Family: none)
JP 2012-240876 A	2012.12.10	(Family: none)

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０５１８３６

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B01J3/02(2006.01)i, B01D1/00(2006.01)i, B08B7/00(2006.01)i, C01B31/20(2006.01)i, H01L21/304(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B01J3/02, C01B31/00, H01L21/00, B01D1/00, F25J

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１３年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X Y	JP 2005-506694 A（ブラスクエア・テクノロジー・インコーポレイテッド）2005.03.03, 【0030】－【0038】, 図３	1-5,8-11 6,7,12
Y A	JP 2006-326429 A（オルガノ株式会社）2006.12.07, 【0015】－【0029】, 図１,２	6,7,12 1-5,8-11
P,X	WO 2012/157648 A1（オルガノ株式会社）2012.11.22, [0038], 図６	1,5-7
P,X	JP 2012-240876 A（オルガノ株式会社）2012.12.10, 図２, 【0022】	1,5-7

☐　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０２．０５．２０１３	１４．０５．２０１３

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｑ　３１２８
山本　吾一
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４６８

JP 2005-506694 A	2005.03.03	JP 2005-506694 A JP 2005-537201 A JP 2005-516189 A JP 2008-46137 A JP 2005-517623 A US 2003/0161780 A1 US 2003/0133864 A1 US 2003/0197852 A1 US 2003/0221704 A1 EP 1441836 A EP 1461296 A EP 1485708 A EP 1476396 A WO 2003/033114 A1 WO 2003/033428 A1 WO 2003/062816 A1 WO 2003/070635 A1 CA 2463800 A CA 2463941 A TW 569325 B TW 592786 B KR 10-2005-0037420 A CN 1604811 A CN 1604882 A CN 1643376 A KR 10-1110391 B TW 263537 B CN 1646424 A AU 2003217616 A KR 10-2011-0126187 A
JP 2006-326429 A	2006.12.07	ファミリーなし
WO 2012/157648 A1	2012.11.22	ファミリーなし
JP 2012-240876 A	2012.12.10	ファミリーなし