(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl. [7]
B01D 53/28

(45) 공고일자 2002년08월28일
(11) 등록번호 10-0350963
(24) 등록일자 2002년08월20일

(21) 출원번호 10-1999-0018407
(22) 출원일자 1999년05월21일

(65) 공개번호 특2000-0005696
(43) 공개일자 2000년01월25일

(30) 우선권주장 MI98A001138 1998년05월21일 이탈리아(IT)

(73) 특허권자 사에스 게터스 에스.페.아.
이탈리아 아이-20020(밀라노)라이나떼 비알레 이딸리아 77

(72) 발명자 바틸라나,파올로
이탈리아(밀라노)세레그노비아리스몬도22
베르가니,지오르지오
이탈리아(밀라노)몬차비아델라비로나27
보피토,클라우디오
이탈리아(밀라노)로비아파파지오바니 X X III2
수찌,마르코
이탈리아밀라노비아로모나코9
토이아,루카
이탈리아(바레세)부스토아르시지오비아팔레스트리나19

(74) 대리인 남상선

심사관 : 이숭실

(54) 배기된 챔버 및 가스로부터 물을 제거하는 방법

요약

본 발명은 진공 또는 건조 기류하에서 붕산을 분해시킴으로써 수득되는 산화붕소를 사용함으로써, 정지 조건 및 흐름 조건 둘 모두에서 배기된 챔버, 또는 불활성 또는 반응성 가스로부터 물을 제거하는 방법에 관한 것이다.

대표도
도 1

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 진공하에서의 물 수착으로부터 얻어진 2개의 중량 증가 곡선을 도시한 그래프이며, 곡선 중 하나는 본 발명의 방법과 관련된 것이고 다른 하나는 비교를 위한 것이다.

도 2는 물이 본 발명의 방법에 따라 제거된 HCl의 FT-IR 스펙트럼이다.

도 3은 습식 HCl의 FT-IR 스펙트럼이다.

도 4는 본 발명의 방법의 가능한 대안적인 구체예와 관련된 물 수착으로부터 얻어진 1개의 중량 증가 곡선을 도시한 그래프이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 진공 또는 건조 가스 흐름하에서의 붕산 분해에 의해 수득되는 산화붕소를 사용함으로써, 배기된 챔버 또는 가스로부터 물을 제거하는 방법에 관한 것이다.

본 발명의 방법이 액체 형태의 물을 수착시키는데 사용될 수 있을지라도, 중요한 산업적 응용 부분은 수증기 수착에 관한 것으로, 이하 본문에서의 물은 액체 형태 및 수증기 형태 모두를 의미하지만, 특히 수증기 형태를 의미하는 것이다.

공지된 바와 같이, 물은 진공 시스템 또는 순수 가스에서의 주요 오염물질 중 하나이며, 순수 가스는 주로 마이크로 전자공학 분야에서 널리 사용되고 있다.

물의 제거가 요구되는 산업 분야는 다양하다. 수증기는 냉각 장치용 중합체 물질로 충전된 배기 패널 또는 보온병에서의 유기 또는 금속 간극과 같은, 단열을 위해 사용되는 배기된 시스템으로부터 제거되어야 하는 가스 중 하나이며; 상기 패널 내부에 가스 수착 물질을 사용하는 방법이 예컨대 US 특허 제 5,544,490호에 기재되어 있다. 다른 응용 분야는 마이크로 기계로서 공지된 기계공학적 마이크로 장치, 및 중합체 포획 집적 회로에서의 물 수착과 관련된 분야이며, 이 집적 회로에서 가스, 그 중에서 물에 대한 수착제의 사용 방법 중 한 가지 예가 US 특허 4,768,081호에 기재되어 있다. 중요한 응용이 레이저 장치, 예컨대 광학 섬유 통신용 증폭기(이하에서는 간단히 광학 증폭기로서 언급한다)에 사용되는 파워 레이저에서 이루어지며; 이들 장치는 레이저 광원이 들어 있는 밀폐된 챔버로 형성되고; 불활성 가스, 일반적으로는 질소의 조절된 정지 분위기가 챔버내에서 유지되어야 한다. 광학 증폭기 챔버의 제조 직후에, 광학 섬유 증폭기 챔버는 장치의 정확한 조작에 영향을 주는 생산 공정의 잔여물로서 탄화수소 불순물을 함유한다. 이러한 불순물을 제거하기 위해서, 질소는 소량의 산소와 함께 첨가되며, 산소는 탄화수소와 반응함으로써, 물 및 CO_2를 발생시키는데, CO_2는 광학 증폭기 조작을 방해하지 않으므로, 물이 질소 분위기로부터 제거되어야 하는 유일한 가스인 것이다. 이러한 이용은 특허 출원 EP-A-707,360호에 기재되어 있다. 앞서 언급한 모든 장치에서, 물은 생산 공정의 잔여물로서 생성되거나, 광학 증폭기의 경우에는, 동일 반응계에서 형성될 수 있다.

또한, 물 제거는 전기적 기능을 갖는 층(예를 들어, $SiCl_4$를 산화시킴으로써 수득되는 SiO_2로 된 절연층)의 제조 및 일체형 전기 장치의 마이크로 구조를 얻기 위해 상기 층 부분의 선택적인 제거 2가지 모두를 위한 시약으로서 마이크로 전기공학 분야에서 주로 사용되는 순수 가스의 경우에 매우 중요하다. 상기 공정 가스와는 상이한 가스의 분자가 장치의 물질 내부에 남아서, 장치의 전기 특성을 국부적으로 변경시키는 결함을 형성하고 폐기물을 생성시키기 때문에, 상기 공정 가스에 요구되는 순도 수준은 더욱더 높아지고 있다. 예를 들어, 불순물 함량이 약 5ppb(part per billion) 미만인 영족 가스(특히, 헬륨 및 아르곤)가 오늘날 요구되고 있다. 그 다음, 미량의 물의 존재는 가스가 할로겐 또는 할로겐 함유 가스, 예컨대 염소, 플루오르화수소, 염화수소, 브롬화수소, 사염화규소, 트리클로로실란 및 디클로로실란인 경우에 특히 심각하며; 사실상 마이크로 전기공학 분야에서 널리 사용되는 이들 가스들은 물의 존재로 인해 가스 배관 및 반응 챔버의 부식을 일으키고 있다.

배기된 챔버 또는 가스로부터의 물은 화학적 또는 물리적 유형의 수착제와 같은 수단에 의해 제거될 수 있다.

예를 들어, 물리적 유형의 수착제는 제올라이트, 다공성 알루미나 및 실리카 겔이다. 이들 수착제는 많은 고도 기술적 응용에는 적합하지 않는데, 그 이유는 이들이 물(뿐만 아니라 다른 가스)의 가역 수착을 제공하고, 수착된 가스는 고진공의 존재하에서나 가열의 결과로서 방출될 수 있으며; 또한, 예를 들어 HCl 정제의 경우에, 수착된 가스는 제올라이트에 의해 또 흡수되어, 효과적으로 제거되지 않은 물과 경쟁하게 된다.

화학적 수분 수착제는 오랫동안 공지되어 왔으며; 가장 효과적인 것은 알칼리 토금속 산화물, 특히 산화바륨과 산화칼슘, 과염소산 마그네슘과 과염소산 바륨; 황산구리, 염화칼슘과 염화아연, 및 오산화인이다. 이러한 물질은 앞서 언급한 모든 응용에 모두 적합한 것은 아니며, 예를 들어 알칼리 토금속 산화물은 염기성이어서 할로겐 또는 할로겐화된 가스와 반응하기 때문에 할로겐 또는 할로겐화된 가스로부터 물을 제거하는데 사용되지 않아야 한다.

수분 화학적 수착에 유용한 다른 물질은 일반적으로 비증발성 게터(getter) 합금으로서 공지된 지르코늄계 합금 또는 티탄계 합금이며, 이들 합금은 O_2, CO, CO_2 및 물과 같은 다양한 가스를 수착한다. 그러나, 실온에서의 수착 능력은 매우 제한되어 있고, 이외에도, 이들 물질은 앞서 언급한 할로겐 및 할로겐화된 가스와 같은 반응성 가스를 정제하는데 사용되지 않아야 하는데, 그 이유는 이들 물질이 상기 반응성 가스와 반응하고, 이 반응성 가스와 접촉함으로써, 접촉후에 정제기의 하부 가스 흐름에서 발견되는 금속 할라이드를 형성하기 때문이다.

할로겐 또는 할로겐화된 가스로부터의 물 제거와 관련된 상기의 절실한 문제점은 새로운 물질을 연구 및 개발하게 하였다. US 특허 제 4,853,148호 및 US 특허 제 4,925,646호에는 일반식 MX_y (여기에서, X는 할로겐이며, y는 금속 M의 원자가, 즉 1가, 2가 또는 3가를 나타내는 것이다)를 갖는 지지된 금속 할라이드에 의해 HF, HCl, HBr 및 HI로부터 물을 제거하는 것이 기재되어 있다. 금속 할라이드는 또한 라디칼 $-MX_{y-1}$ 의 형태로 지지체에 공유결합될 수 있다. US 특허 제 4,867,960호에는 선택적으로 지지된 4가 이상의 금속의 염화물 또는 $SiCl_4$에 의해 HCl로부터 물을 제거하는 것이 기재되어 있다. 마지막으로, US 특허 제 5,057,242호에는 일반식 $R_{a-x}MCl_x$ (여기에서, R은 알킬이고, x는 0 내지 a의 범위이며, M은 알칼리 금속, 알칼리 토금속 및 알루미늄 중에서 선택되는 금속이다)을 갖는 물질을 사용하여 클로로실란으로부터 착물 클로로실록산 및 물을 제거하는 것이 기재되어 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 배기된 챔버 및 가스로부터 물을 제거하는 방법을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

본 발명의 목적은 본 발명에 따라 다음 단계들을 포함하는 방법에 의해 수득된다:

- 500mbar 미만의 압력 또는 건조 가스 흐름하에 반응 챔버에서 처리하여, 70 내지 200℃에서 붕산을 분해시킴으로써 산화붕소를 생성시키는 단계; 및

- 생성된 산화붕소를 물이 제거되어야 하는 배기된 챔버 또는 가스와 접촉시키는 단계.

본 발명은 이하에서 도면을 참조로 하여 설명될 것이다.

산화붕소는 혼합된 유리의 제조시에 유리화제로서 주로 사용되는, 통상적으로 시판되고 있는 제품이지만, 물의 수착에 대규모로 사용되지는 않았다.

다음 반응식(I)에 따라, 대기압보다 낮은 압력에서의 붕산 분해에 의한 산화붕소의 생성은 하기 문헌에 이미 공지되어 있으며, 이 문헌에서는 붕산의 분해 온도로서 200℃를 제시하였다 [참고문헌: "Inorganic Syntheses" written by W. Conard Fernelius, vol. II, McGraw-Hill, 1946, pages 22-23].

$$2H_3BO_3 \rightarrow B_2O_3 + 3H_2O \quad (I)$$

상기 반응식에서, 출발 반응물이 오르토 붕산(H_3BO_3)일지라도, 전체 반응(I)에 있어 중간 물질인 메타 붕산(HBO_2)이 또한 본 발명의 방법에 사용될 수 있으며, 앞서 언급한 2가지 붕산 형태 중 어느 하나가 발명의 상세한 설명 및 청구범위에서 일반적으로 정의된 붕산을 의미한다.

본 발명의 제 1 단계는 반응(I)에 따른, 붕산 분해 과정으로 이루어진다.

반응(I) 과정에서의 온도는 약 70 내지 200℃의 범위내에서 변할 수 있고, 이보다 더 낮은 온도에서의 반응 속도는 무시할 수 있는 반면에, 상기 범위보다 높은 온도에서 형성되는 산화붕소는 감소된 다공성을 나타내어, 물 수착 특성을 나쁘게 한다.

건조 가스 흐름 분해의 경우에, 가스의 유량은 $5\times C$ ㎤/분보다 높은 것이 바람직하며, 상기 C는 ㎤ 단위로 측정되는 반응 챔버의 용적이다. 높은 유량은 붕산 분해에 의해 생성되는 물의 효과적인 제거를 보장하며, 따라서 챔버내에 물의 분압이 낮아져 완전한 분해를 도모한다. 건조 가스로서, 영족 가스가 사용될 수 있지만, 질소 또는 공기가 경제적인 측면에서 바람직하다.

본 발명의 방법의 바람직한 구체예에 따라서, 반응(I)은 감압하에, 다공성 격막에 의해 진공 펌프에 연결된 챔버에서 수행된다. 분해 반응은 500mbar 이하의 압력에서 수행될 수 있으며, 낮은 압력은 반응이 빠르게 이루어지게 한다. 반응은 수증기를 방출하기 때문에, 진공 상태가 지배적이어야 한다. 즉 반응이 연속적인 펌핑하에서, 예컨대 회전 펌프를 사용함으로써 수행되어야 한다. 다공성 격막의 사용은 붕산 또는 형성된 산화물로 된 분말이 배관에 흡수되는 것을 방지하기 위한 것이며, 다공성 격막은 예컨대 소결된 금속 분말의 디스크일 수 있다.

붕산은 반응 챔버내에 존재하여 처리하려는 물질의 층이 낮은 두께를 갖게 되는 것이 바람직하며, 사실상 붕산 층의 높은 두께는 물 방출을 감소시키는 것으로 밝혀졌고, 반응 층의 하부에 위치한 산의 불완전한 분해를 초래할 수 있다. 반응 층 높이는 1㎝ 미만인 것이 바람직하다. 대조적으로, 붕산 층의 표면의 증가는 반응을 증진시키므로, 반응은 얇고 넓은 산 층을 형성시킴으로써 수행되는 것이 바람직하며, 반응 챔버에서 다수의 붕산 층이 적층되어 있는 배열이 가능하다.

앞서 언급한 많은 공업적 응용 분야에서, 산화붕소는 유리된 분말로서 배기된 용적 또는 가스와 접촉할 수 없지만, 이 산화 붕소는 가스는 투과할 수 있지만 분말은 투과하지 못하는 용기내에 포함되어야, 산화 붕소가 장치의 조작을 방해하는 것을 방지할 수 있다. 이러한 경우, 특히 소량의 물질이 의도된 산화붕소의 사용에 의해 요구되는 경우, 최종 가스가 투과가능한 용기 내부에서 직접 붕산을 분해시킴으로써 산화붕소를 제조하는 것이 가능하다. 용기는 예를 들어 다공성 격막, 예컨대 소결된 강철 분말로 제조된 다공성 격막에 의해 차단되며 오목한 부분이 있는 강철 부분으로 형성될 수 있다. 이러한 유형의 장치는 예를 들어 본원과 출원인이 같은 특허 출원 WO 97/19894호에 보다 상세하게 기재되어 있다. 이 특허에서의 방법은 붕산이 압축에 의해 산화 붕소보다 더 용이하게 압축되어, 산 펠릿을 제조하기가 용이하기 때문에 유용하며, 제조된 산 펠릿은 이어서 가스가 쉽게 투과할 수 있는 표면 부분을 갖는 용기내로 삽입될 수 있고, 산화 붕소의 분말을 함유할 수 있는 물 수착 장치는 상기 용기내에서 산 분해를 수행함으로써 직접 수득된다. 이러한 경우, 반응 챔버와 배관 사이의 다공성 격막을 제거하는 것이 가능한 데, 그 이유는 투과성 벽을 갖는 장치의 다공성 격막의 존재에 의한 분말 수송이 필요없게 되기 때문이다.

지금까지 설명한 방법 중 하나에 따라 제조된 산화붕소는 그 다음에 물이 제거되어야 하는 배기된 용적 또는 가스와 접촉된다.

간단한 응용, 예컨대 냉동기 재킷에서, 산화붕소는 유리된 분말 형태로 사용될 수 있는 반면에, 다른 모든 적용(예컨대 광학 증폭기)에서 적합한 가스 투과성 용기에 의한 분말의 억류가 요구되고 있다. 유리된 분말의 사용이 가능한 경우일지라도, 자동 생산 라인에서의 사용의 실제 문제로 인해 용기를 사용하는 것이 바람직할 수 있다.

사용되는 온도는 0 내지 120℃의 범위내에서 변할 수 있으며; 진공하에서 작동되는 경우에도 약 80℃의 최대값으로 상한 온도를 제한시켜서 이전에 수착된 물의 방출을 피하도록 하는 것이 바람직하다. 산화붕소의 물 수착 특성은 상기에 제시된 온도 보다 높은 온도에서는 나빠진다. 대조적으로, 저온 한계는 본질적으로 더이상 산화붕소상으로의 수증기 수송을 허용하지 않는 0℃ 미만의 온도에서의 물 축합으로 인한 물질의 특성에 따라 좌우된다.

배기된 챔버 또는 정기 가스로부터 물을 제거하는 경우에, 산화붕소는 앞서 설명한 바와 같이 가스 투과성 용기의 내부에서 사용되는 것이 바람직하다. 특히 광학 증포기의 경우에, 본 발명에 따라 산화붕소를 사용하면 공지된 시스템에 비해 특별한 장점이 부여된다. 즉, 약 100℃에서 수행되는 상기 장치의 밀폐 과정에서, 배기 조작은 펌핑에 의해 제공되며, 결과적으로, 이전의 생성 단계 과정에서 산화붕소가 대기압으로의 노출에 의해 물을 수착하는 경우, 산화붕소는 이러한 조작 과정에서 재발생되어, 배기된 챔버에서 수행되어야 하는 모든 생성 단계에서 요구되었던 것을 필요없게 한다.

마이크로 전기공학 분야에서 사용된 가스 흐름으로부터 물을 제거하는 경우에, 물과 산화붕소의 접촉 과정은 양 단부에 있는 2개의 개구를 통해 용기 내부에 산화붕소를 유입시키고, 불순한 가스의 유입구 및 정제된 가스의 배출구로서 사용되는 2개의 개구를 이용하여 용기 내부에 가스를 흐르게 함으로써 수행되고, 용기 및 산화물로 구성된 전체는 정제기를 형성하며, 정제기의 크기는 일반적으로 처리 챔버의 상부 및 그 다음에 사용되는 몇 ㎝의 작은 정제기에서부터 $㎝^3$ 크기의 용적을 갖는 정제기에 이르기까지 다양하다. 본 발명의 방법에 사용될 수 있는 정제기는, 예를 들어 전기연마된 내부 표면을 갖는 정제기용 스테인레스 스틸을 사용함으로써, 당해 분야에 공지된 방법에 따라 제조될 수 있다. 다공성 격막은 정제기의 유입구 및 배출구에 위치되는 것이 바람직하며, 이렇게 위치됨으로써 산화붕소 분말이 가스관을 따라 옮겨지는 것을 방지한다. 예를 들어, GB 특허 제 2,177,079호에는 가스 정제기의 제조와 관련된 세부사항이 언급되어 있다.

본 발명은 하기 실시예에 의해 추가로 예시될 것이다. 이들 비제한적인 실시예는 당업자들에게 본 발명이 실시상 적용되는 방법 및 본 발명을 수행하기 위해 고려되는 최상의 방식을 제공하는 방법을 제시하기 위한 몇몇의 구체예를 예시하는 것이다.

실시예 1실시예 1

이 실시예는 진공하에서의 붕산 분해에 의한 산화붕소의 제조에 관한 것이다.

밀라노에 소재하는 알드리히(Aldrich)사에서 카탈로그 번호 23,646-2로 시판되는, 순도가 99.5%인 분말형 H_3BO_3 100g을 강철 용기에서 약 $0.3m^2$의 표면에 대해 스프레딩시켰으며, 붕산 층의 두께는 약 3mm 였다. 강철 용기를 진공 오븐에 넣었다. 회전 펌프에 의해, 오븐 압력을 6.7×10^{-2} mbar가 되게 하였으며, 연속적으로 펌핑시키면서 하기와 같이 열 처리하였다:

- 실온 내지 120℃에서 1℃/분으로 가열;

- 6시간 동안 120℃에서 유지시킴;

- 140℃까지 2℃/분으로 가열; 및

- 17시간 동안 140℃에서 유지시킴.

처리 동안, 오븐 압력은 물 배출 이후에 약 2mbar의 최대값에 도달하였다. 이러한 분말은 샘플 1을 형성하였다. 붕산 50mg을 사용하여, CAHN 써모밸런스(모델 D 200)에서 상기 시험을 병행하여 반복하였다. 펌핑 라인으로부터 분기된 질량 분석계는 써모밸런스에 연결되어, 단지 물만이 시험 과정에서 배출되는 것을 증명한다. 붕산이 산화붕소로 분해되는 것에 대한 이론적인 중량 손실 값이 43.7%인 것에 반해, 시험 마지막에 샘플의 중량 손실은 약 44.1%였으며, 이 차이는 물리적으로 수착되는 물을 함유하는 출발 붕산에 기인하는 것이다. 써모밸런스 시험으로부터 샘플 1이 산화붕소로 형성되는 것을 확인하였다.

실시예 2실시예 2

이 실시예는 건조 가스 흐름에서의 붕산 분해에 의한 산화붕소의 제조에 관한 것이다.

실시예 1에서 설명한 방법을 반복하되, 진공하에서 실시하는 것 대신에 1slpm(standard liter per minute)의 질소 흐름하에서 실시하였다. 질소 흐름에서의 물의 부재를 확실하게 하기 위해, 질소 흐름을 반응 오븐의 상부에서, 350℃에서 유지되고 중량 조성이 Zr 76.5%-Fe 23.5%인 합금으로 된 분말 층상에 통과시켰으며; 상기 합금은 제품명 St 198로 사에스 게터스 에스.페.아.(Saes Getters S.P.A.)로부터 제조되어 시판되고 있고, 다른 가스 중에서 산소화된 가스를 제거하는 이 합금의 능력은 당해 분야에 공지되어 있다. 생성된 분말은 샘플 2를 형성하였다.

실시예 3실시예 3

이 실시예는 샘플 1에 의한 진공하에서의 물 수착에 관한 것이다.

분말 51mg을 써모밸런스 CAHN D 200의 샘플 홀더내로 적재시켰다. 시험 동안, 써모밸런스 측정 챔버에서의 온도는 25℃였다. 회전 펌프에 의해, 측정 챔버에서의 압력은 10^{-5} mbar로 감소하였다. 이어서, 펌프를 차단시키고, 니이들 밸브에 의해, 물을 5mbar의 압력까지 챔버내로 유입시켰다. 샘플의 중량 증가를 기록하였다. 시험 결과를 도 1의 그래프에서 곡선 1로 도시하였으며, 이것은 분 단위의 시간(t)에 대한 함수로서 샘플의 중량 변화 비율(△P%)을 나타내는 것이다.

실시예 4 (비교예)실시예 4 (비교예)

이 실시예는 시판되는 산화붕소 샘플에 의한 진공하에서의 물 수착에 관한 것이다.

밀라노에 소재하는 알드리히(Aldrich)사에서 카탈로그 번호 33,907-5로 시판되는, 순도가 99.98%인 분말형 B_2O_3 291mg을 사용하여, 실시예 3의 시험을 반복하였다. 시험 결과를 도 1의 그래프에서 곡선 2로 도시하였다.

실시예 5실시예 5

이 실시예는 샘플 1에 의한 불활성 가스에서의 물 수착에 관한 것이다.

내부 용적이 15ml이고 분말의 억류를 위한 소결된 강철 다공성 격막 및 가스관용 피팅(fitting)이 구비된 단부 개구가 있는 AISI 304 강철 원통형 용기로 형성된 가스 정제기를 제조하였으며, 정제기의 내부 챔버를 샘플 1 분말로 충전시켰다. 정제기 벽으로부터 완전히 탈기시키기 위해, 정제기를 건조 질소 흐름에서 10시간 동안 140℃까지 서서히 가열시켰다. 이어서, 정제기를 실온으로 냉각시킨 후, 물 수착 시험을 시작하였다. 물 7ppm을 함유하는 질소를 0.5slpm의 유량으로 정제기를 통과시켰다. 사에스 게터스 에스.페.아로부터 제조되어 시판되고 있으며, 물을 5ppb의 하한치까지 검출하는 수분 분석기 마이크로다우저(Microdowser™) MD2를 사용하여, 정제기 배출구로부터의 가스를 분석하였다. 시험 초기에, 정제기 배출구로부터의 흐름중의 물의 양은 기기 판독 한계 보다 낮았다. 마이크로다우저 (Microdowser™) MD2가 정제기의 배출구에서 물을 검출할 때까지, 즉 정제기의 효율이 손실될 때까지 시험을 계속하는데, 정제기 효율의 손실은 정제기를 연속 조작한 지 약 640 시간 후에 일어났고, 시험 변수의 정보로부터, 정제기의 물 용적을 계산하였으며, 계산치는 약 9 ℓ/ℓ(산화붕소 층 ℓ에 대한 수착되는 물 ℓ)였다. 시험을 2회 더 반복하였으며, 2가지 경우 모두, 물 용적 값은 9 ℓ/ℓ 보다 높았다.

실시예 6실시예 6

이 실시예는 샘플 2에서 제조된 산화붕소에 의한 불활성 가스 분위기에서의 물 수착에 관한 것이다.

샘플 2의 분말을 정제기에 적재시킴으로써, 실시예 5의 시험을 반복하였다. 정제기의 용적은 4ℓ/ℓ 이였다.

실시예 7 (비교예)실시예 7 (비교예)

이 실시예는 시판되는 산화붕소에 의한 불활성 가스 분위기에서의 물 수착에 관한 것이다.

실시예 4에서 사용된 B_2O_3 15ml를 정제기에 적재시킴으로써 실시예 5의 시험을 반복하였다. 정제기의 물 용적은 약 0.5ℓ/ℓ였다. 동일한 시험을 2회 반복하였고, 그 결과 용적은 0.9ℓ/ℓ 및 0.3ℓ/ℓ 였다.

실시예 8실시예 8

이 실시예는 실시예 1에서 제조된 산화붕소에 의한 HCl 흐름으로부터의 물 수착에 관한 것이다.

정제기를 실시예 5에 설명한 바와 같이 제조하였다. 정제기를 140℃에서 10시간 동안 건조 질소 흐름중에서 탈기시킨 다음, 물 수착 시험을 시작하였다. 물 15ppm을 함유하는 질소와 HCl의 1:1(용적비) 혼합물의 0.2slpm 흐름을 정제기에 통과시켰다. 미국 위스콘신 메디슨에 소재한 니콜렛(Nicolet)사의 프로테지 FT-IR (Protege' FT-IR) 분광 광도계를 사용하여 배출구 가스를 분석하였으며, 측정 챔버로는 미국 뉴멕시코 알부쿼크에 소재한 CIC 포토닉스(Photonics)사의 모델 4러너(4Runner)를 사용하였다. 사용되는 분석 기기에 의해 혼합물 HCl/질소의 사용이 요구되었다. 기기는 물을 30ppb의 하한치까지 검출하였다. 동시에, 정제기에 들어가는 가스관으로부터 HCl을 함유하는 물을 분석기에 직접 운반하는 정제기의 제 2 라인으로 유도함으로써, 정제기내로 유입되는 가스를 분석하였다. 도 2 및 3은 각각, 정제기로부터 및 정제기내로 흐르는 가스의 FT-IR 스펙트럼을 도시한 것이다. 스펙트럼은 방사선 파수(cm^{-1})의 함수로서 임의 단위(arbitrary unit: a.u.)의 샘플 흡광도를 나타내는 것이며, 2가지 스펙트럼 모두는 HCl에 할당되는 강도 피크(그래프에서 A로 도시됨); CO_2에 할당되는 한쌍의 피크(그래프에서 B로 도시됨); CO_2에 할당되는 분리된 피크(그래프에서 C로 도시됨); 및 확실하지 않게 할당되는, 아마도 CO에 할당되는 피크 패턴(그래프에서 D로 도시됨)을 나타내고 있다. 비정제된 가스와 관련된 도 3의 스펙트럼은 또한, 정제된 HCl과 관련된 도 2의 스펙트럼에는 존재하지 않는 물에 할당되는 2개의 피크 패턴(도 3에서 E 및 F로 도시됨)이 나타나 있으며, 이것은 정제기 배출구로부터의 가스가 한계치를 검출하는 기기에서 보다 낮은 물의 함량을 갖는 것을 입증하는 것이다. 정제기가 물 9ℓ/ℓ의 양을 수착하며, 분석 기기에 의해 정제기 배출구로부터의 가스중에 물이 전혀 검출되지 않은 때에 시험을 중단하였다.

실시예 9실시예 9

이 실시예는 캡슐 내부에서의 붕산의 분해에 의한 산화붕소의 제조에 관한 것이다.

실시예 1에 사용되는 붕산 51mg을 바닥이 밀폐되고 내경이 7.5mm이며 높이가 1.5mm인, AISI 강철 304로 제조된 원통형 용기내에 적재시켰으며, 용기의 상부 개구를, 1㎛의 다공성을 갖는 소결된 강철 AISI 316 L의 다공성 격막으로 밀폐시켰다. 생성된 캡슐을 써모밸런스 CAHN 모델 D 200의 샘플 홀더상에 고정시켰다. 써모밸런스 챔버를 10^{-4} mbar의 잔여 압력하에서 배기시키고, 붕산 분해의 열 처리를 시작하였으며, 이 열 처리는 실온에서 105℃까지 2℃/분의 속도로 샘플을 가열시키고, 105℃에서 23시간 동안 유지시키는 것으로 이루어진다. 중량 손실은 20.3g, 즉 39.8% 였으며, 43.7%의 이론치보다 약간 낮았고, 이 차이는 다공성 격막에서의 물 방출을 지연시키는 다공성 격막으로 인한 붕산의 불완전한 분해에 기인하는 것이다. 써모밸런스 측정 챔버를 (펌핑하면서) 실온으로 냉각시키고, 5mbar의 압력까지 니이들 밸브를 통해 물을 주입하였다. 25℃에서의 샘플의 중량 증가량을 기록하였다. 시험 결과를, 도 4에서 같이, 시 단위의 시간에 대한 함수로서 mg 단위의 중량 증가에 대한 그래프로 도시하였으며, 도 4에 볼 수 있는 바와 같이, 시험 이후 16시간 경과 후에, 샘플 중량은 10.3mg이 증가하였는데, 이 증가량은 붕산 분해 과정에서 손실된 물 중량의 약 절반에 해당하는 양이다.

상기 실시예들의 결과의 분석으로부터, 진공 또는 건조 가스 흐름하에서의, 70 내지 200℃에서 붕산의 열 분해에 의해 수득되는 붕산 산화물이 진공, 불활성 및 반응성 가스 하에서, 몇 ppb보다 낮은 수준까지 물을 제거하는데 효과적인 것을 알 수 있으며, 또한 도 2 및 3의 FT-IR 스펙트럼간의 비교로부터 본 발명의 방법을 이용하는 물 제거용 가스 정제기는 배출구에서 불활성 가스와 같은 정제기의 물질간의 반응으로부터 나오는 가스 불순물을 배출하지 않는 것을 알 수

있는데, 이것은 공지된 방법을 사용하는 경우와 대조적인 것이다.

발명의 효과

본 발명에 따른 방법을 사용하는 경우 공지된 방법에 의해 수행되었던 가스 흐름으로부터의 물 제거에 비해 몇몇의 장점들이 제공된다. 먼저, 산화붕소는 어떠한 지지 물질을 필요로 하지 않으므로, 정제기에 의해 차지되는 용적은 최소화되면서, 활성 물질의 중량은 동일하게 된다. 이외에도, 본 발명의 방법에서 산화붕소는 개방 구조를 가져서, 정제기의 하부에서의 적재 손실을 감소시킨다. 산화붕소는 실온에서의 물 제거에 효과적이어서, 가열기를 필요로 하지 않는 정제기의 제조 및 사용을 간단하게 한다.

본 발명의 방법은 또한 할로겐 또는 할로겐화된 가스로부터 물을 제거하는 특별한 경우에, 이미 공지된 방법들에 비해 특이한 장점들을 제공한다. 앞서 언급한 US 특허들에서 설명된 방법 모두는 사용 전에, 정제에 사용되는 물질의 활성화 또는 조건화 조작을 포함하지만, 본 발명의 방법에서는 상기 조작이 요구되지 않는다. 또한, 공지된 방법은 활성 물질을 지지된 형태로 사용하는 것을 필요로 하며, 지지물의 존재로 인해 용적이 증가되는, 앞서 언급한 불편함 이외에도, 상기 지지물은 종종 알루미나인데, 이 알루미나가 할로겐화된 가스의 고압하에서 가스 자체와 반응하여, 휘발성 알루미늄 트리할라이드(이것은 반응 이후에 정제기의 배출구로부터의 가스 흐름중에서 발견된다)를 생성하여 정제기를 오염시킨다. 이러한 사실은 낮은 가스 압력에서 공지된 방법을 사용하는 정제기의 사용을 감소시키지만, 본 발명의 방법을 이용하는 경우에는 그러하지 않다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

- 500mbar 미만의 압력 또는 건조 가스 흐름하에 반응 챔버에서 처리하여, 70 내지 200℃에서 붕산을 분해시킴으로써 산화붕소를 생성시키는 단계; 및

- 생성된 산화붕소를 물이 제거되어야 하는 배기된 용적 또는 가스와 접촉시키는 단계를 포함하여, 배기된 챔버 또는 가스로부터 물을 제거하는 방법.

청구항 2.

삭제

청구항 3.

삭제

청구항 4.

삭제

청구항 5.

삭제

청구항 6.

제 1항에 있어서, 가스는 투과할 수 있지만, 분말은 투과하지 못하는 용기의 내부에 붕산을 넣음으로써 붕산을 분해시키는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7.

삭제

청구항 8.

삭제

청구항 9.

제 1항에 있어서, 물이 염소, 플루오르화수소, 염화수소, 브롬화수소, 사염화규소, 트리클로로실란, 디클로로실란 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 할로겐 또는 할로겐화된 가스 흐름으로부터 제거되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10.

제 1항에 있어서, 불활성 가스의 조절된 분위기를 함유하는, 광학 증폭기의 밀폐된 챔버로부터 물을 제거하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11.

제 1항에 있어서, 가스 흐름을 정제기를 통해 통과시킴으로써, 가스 흐름으로부터 물을 제거하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12.

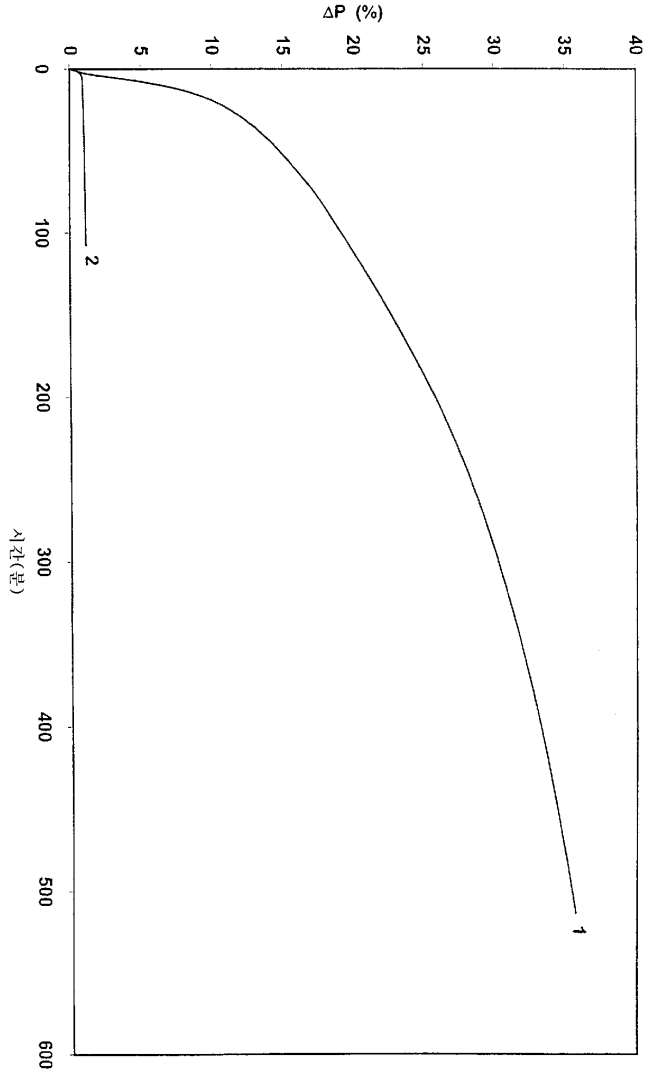
삭제

청구항 13.

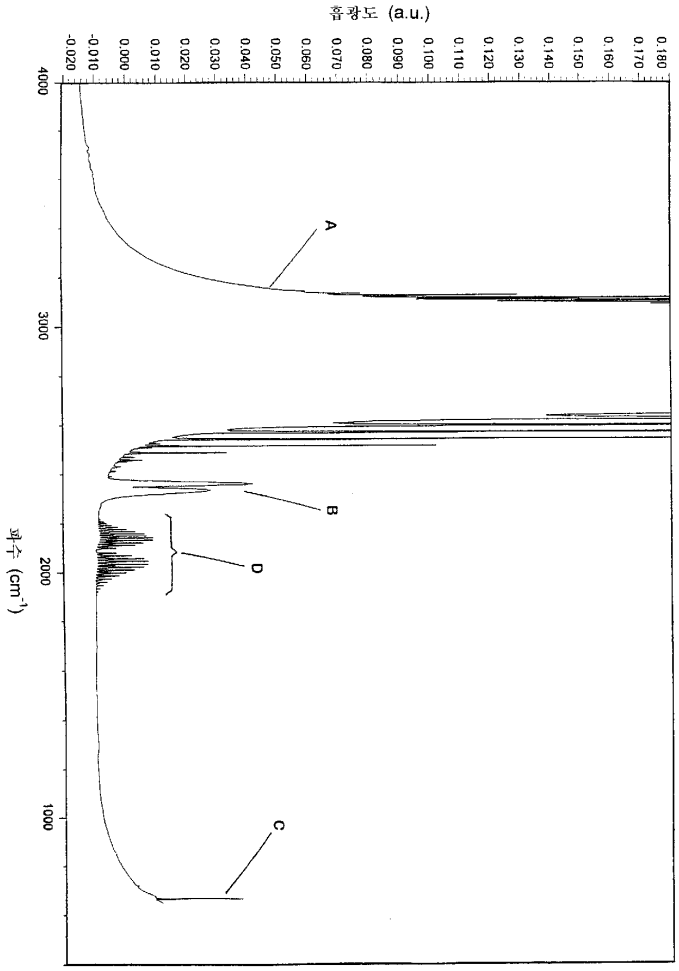
삭제

도면

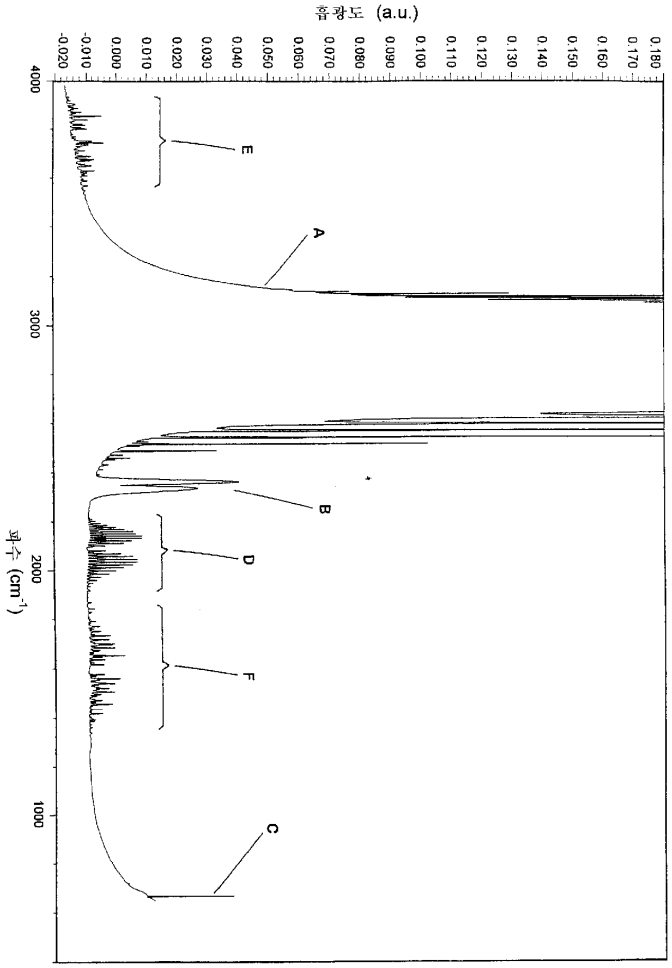
도면 1



도면 2


흡광도 (a.u.)
-0.020
-0.010
0.000
0.010
0.020
0.030
0.040
0.050
0.060
0.070
0.080
0.090
0.100
0.110
0.120
0.130
0.140
0.150
0.160
0.170
0.180
4000
3000
2000
1000
파수 (cm-1)
A
B
C
D

도면 3


흡광도 (a.u.)
-0.020
-0.010
0.000
0.010
0.020
0.030
0.040
0.050
0.060
0.070
0.080
0.090
0.100
0.110
0.120
0.130
0.140
0.150
0.160
0.170
0.180
4000
3000
2000
1000
파수 (cm-1)
A
B
C
D
E
F

도면 4

