



등록특허 10-2043480



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년11월11일

(11) 등록번호 10-2043480

(24) 등록일자 2019년11월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01D 53/04 (2006.01) B01D 53/46 (2006.01)

B01D 53/86 (2006.01) B01J 20/18 (2006.01)

C01B 21/04 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-7025171

(22) 출원일자(국제) 2013년02월08일

심사청구일자 2018년01월23일

(85) 번역문제출일자 2014년09월05일

(65) 공개번호 10-2014-0123581

(43) 공개일자 2014년10월22일

(86) 국제출원번호 PCT/US2013/025239

(87) 국제공개번호 WO 2013/119883

국제공개일자 2013년08월15일

(30) 우선권주장

61/597,230 2012년02월10일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP06205971 A\*

JP2001149731 A\*

KR1019960002190 B1\*

KR1020090120400 A

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

엔테그리스, 아이엔씨.

미국 01821-4600 매사추세츠주 빌리리카 콩코드  
로드 129

(72) 발명자

스리바스타바 아브니쉬

미국 92126 캘리포니아주 샌디에이고 넘버 16207  
헬러리 드라이브 9341

개프니 토마스 리처드

미국 92009 캘리포니아주 칼즈베드 시티오 테조  
7821

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

양영준, 백만기

전체 청구항 수 : 총 11 항

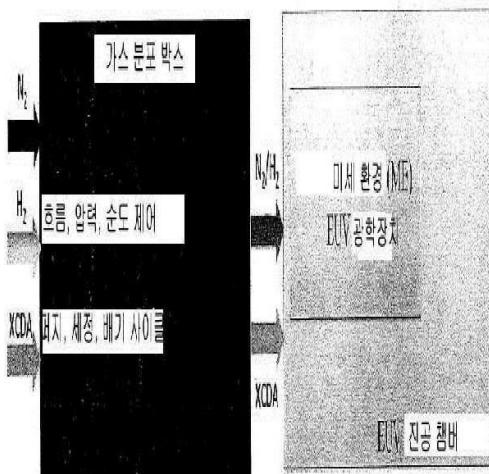
심사관 : 김태수

(54) 발명의 명칭 가스 정제기

### (57) 요약

본 발명은 예를 들면 대기압 이하 압력에서 불활성 가스들 및 환원 가스들로부터 수분 및 산소를 제거하는 가스 정제기에 관한 것이다. 정제기는 가스 스트림 중의 백만분율 수준의 수분을 100조분율 용적 미만으로 제거할 수 있고, 적은 압력 강하 및 날카로운 돌파 곡선을 갖는다.

### 대 표 도



(72) 발명자

쿡 조슈아 티.

미국 92024 캘리포니아주 엔시니타스 넘버 10 노스  
부칸 애비뉴 981

쇼그렌 피터 케이.

미국 91911 캘리포니아주 출라 비스타 유닛 비 란  
초 드라이브 254

퍼피 다임힌 폴

미국 92103 캘리포니아주 샌디에이고 유닛 14비 퍼  
스트 애비뉴 3535

페레이라 스테니오 다 코스타

미국 92131 캘리포니아주 샌디에이고 램스델 코트  
11877

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

유체 입구 및 유체 출구를 갖는 하우징을 포함하는 가스 정제기로서,

상기 입구 및 상기 출구는 불활성 가스 및 환원 가스로부터 수분 및 산소를 제거하는 하우징 내에 포함된 정제기 베드를 통해 유체로 연결되고,

상기 정제기 베드는,

상기 불활성 가스 및 상기 환원 가스로부터 수분을 제거하고 입자 크기가 0.7밀리미터 $\pm$ 20%인 거대 기공 질량 이동 제한 알칼리 금속 제올라이트 13X 분자체를 포함하는 재료의 제1 베드; 및

불활성 가스 및 환원 가스로부터 산소를 제거하고 실온에서 환원 가스에 의해 환원된 형태로 적어도 부분적으로 재생되는, 지지체 위의, 금속 촉매를 포함하는 재료의 제2 베드를 포함하고,

상기 재료의 제1 베드는 상기 재료의 제2 베드의 다운스트림인 가스 정제기.

#### 청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 가스 정제기는, 상기 가스 정제기를 통해 6시간 동안 200torr의 압력 및 2slpm의 가스 흐름에서 1ppb<sub>v/v</sub> 내지 20ppb<sub>v/v</sub>의 산소 및 1ppb<sub>v/v</sub> 내지 20ppb<sub>v/v</sub>의 수분을 포함하는 질소 가스가 흐른 후, 200torr의 압력에서 분당 표준 2리터(slpm)의 수소 가스 흐름에서의 5십억분율 용적(ppb<sub>v/v</sub>) 이하의 유체 출구에서의 수분 농도를 특징으로 하는 것인 가스 정제기.

#### 청구항 3

삭제

#### 청구항 4

삭제

#### 청구항 5

삭제

#### 청구항 6

청구항 1 또는 2에 있어서, 상기 재료의 제1 베드는 상기 정제기 베드의 30용적% 내지 70용적%이고, 상기 재료의 제2 베드는 상기 정제기 베드의 70용적% 내지 30용적%인 가스 정제기.

#### 청구항 7

삭제

#### 청구항 8

삭제

#### 청구항 9

청구항 1 또는 2에 있어서, 상기 정제기를 통한 분당 표준 10리터의 유속에서의 1천 2백만 분율 용적의 수분을 포함하는 불활성 가스가 흐른 후 4000분 후 100조분율 용적 이하의 유체 출구에서의 수분 농도를 추가로 특징으로 하는 가스 정제기.

#### 청구항 10

청구항 1 또는 2에 있어서, 상기 금속 촉매는 니켈을 포함하는 것인 가스 정제기.

**청구항 11**

삭제

**청구항 12**

청구항 1 또는 2에 있어서, 상기 정제기 베드는 대기압 이하 압력에서 상기 불활성 가스 및 상기 환원 가스로부터 수분 및 산소를 제거하는 것인 가스 정제기.

**청구항 13**

청구항 1 또는 2에 있어서, 상기 정제기 베드는 대기압에서 상기 불활성 가스 및 상기 환원 가스로부터 수분 및 산소를 제거하는 것인 가스 정제기.

**청구항 14**

삭제

**청구항 15**

삭제

**청구항 16**

삭제

**청구항 17**

삭제

**청구항 18**

삭제

**청구항 19**

삭제

**청구항 20**

삭제

**청구항 21**

삭제

**청구항 22**

삭제

**청구항 23**

삭제

**청구항 24**

삭제

**청구항 25**

청구항 1 또는 2에 있어서, 사용 시, 상기 가스 정제기는 수직으로 또는 수평으로 배향되는 것인 가스 정제기.

**청구항 26**

청구항 1 또는 2에 있어서, 하나 이상의 추가적 재료 베드들 및 임의로 하나 이상의 추가의 매체 보유 다공성 막들을 포함하고, 상기 추가의 막은, 존재하는 경우, 임의의 재료 베드 2개들을 분리시키는 것인 가스 정제기.

**청구항 27**

입자 크기가  $0.7\text{밀리미터}\pm20\%$ 인 알칼리 금속 제올라이트 13X 분자체들의 베드; 및  
불활성 가스로부터 산소를 제거하는, 지지체 위의, 니켈 촉매 베드로 실질적으로 이루어진 가스 정제기 매체로서,  
상기 분자체들의 베드는 상기 정제기 매체의 30용적% 내지 70용적%이고, 지지체 위의 상기 니켈 촉매 베드는 상기 정제기 매체의 70용적% 내지 30용적%이며,  
상기 분자체들의 베드는 상기 니켈 촉매 베드의 다운스트림인 가스 정제기 매체.

**청구항 28**

삭제

**청구항 29**

삭제

**청구항 30**

챔버 및, 임의로, 하나 이상의 가스 공급 라인들을 제1 기간 동안 청구항 1 또는 2의 가스 정제기로 정제된 불활성 가스로 페징하는 단계; 및

챔버 및, 임의로, 하나 이상의 가스 공급 라인들을 제2 기간 동안 상기 가스 정제기로 정제된 환원 가스로 페징하는 단계를 포함하는, 챔버를 페징하는 방법.

**청구항 31**

삭제

**발명의 설명****기술 분야**

[0001] 본원은 2012년 2월 10일자에 출원된 미국 가출원 제61/597,230호의 이익을 주장한다. 이의 전체 개시내용들은 본 명세서에 참조문헌으로 포함된다.

**배경기술**

[0002] 탐한카르(Tamhankar)는 미국 특허 제4,713,224호에서 CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O 및 이들의 혼합물들로 이루어진 군으로부터 선택되는 극미한 분량의 불순물을 포함하는 불활성 가스를 통상적으로 약 100 내지 200m<sup>3</sup>/g의 유효 표면적에 걸쳐 분포된 원소 니켈로서 적어도 약 5중량%의 양으로 니켈로 이루어진 미립자 재료와 접촉시켜, 1ppm 미만, 바람직하게는 0.1ppm 미만의 임의의 이러한 불순물을 갖는 불활성 가스를 형성함으로써 불활성 가스를 정제하는 1단계 공정을 개시하였다.

[0003] 카레아(Carrea)는 미국 특허 제5,902,561호에서 주위 온도(0°C 내지 60°C)에서 불활성 가스들로부터 불순물들, 예컨대 일산화탄소, 이산화탄소, 산소, 물, 수소 및 메탄을 제거하는 2단계 방법을 개시하였다. 1단계에서, 불활성 가스는 니켈 촉매와 접촉하고, 2단계에서 불활성 가스는 게터(getter) 합금 위로 통과한다. 정제기의 제2 단계를 떠나는 정제된 가스는 1백만분율(ppb) 미만 수준의 불순물들을 포함한다. 니켈 촉매 및 게터 합금은 초기에 승온에서 활성화된다. 촉매 및 게터는 가열 및 페징에 의해 재활성화될 수 있고, 불순한 가스로부터 전에 제거된 수소는 재활성화 공정에서 사용될 수 있다. 카레아는 또한 제1 구역이 미립자 니켈이고, 제2 정제기 구역이 분자체이고, 제3 구역이 게터 재료인 3 구역들을 갖는 정제기를 개시하였다.

[0004] 시마다(Shimada)는 미국 특허 제5,470,555호에서 유기 금속 화합물에 포함된 산소를 제거하기 위한 필수 성분으로서 구리 또는 니켈 성분을 포함하는 촉매와 화합물을 접촉시켜 불순물들을 포함하는 유기 금속 화합물들을 정제하는 방법을 개시하였다. 시마다에 따르면, 상기 방법은 0.1ppm의 낮은 농도 및 추가로 0.01ppm의 매우 낮은 농도로 유기 금속 화합물에서의 산소를 제거할 수 있다. 시마다는 또한 촉매를 사용한 산소의 제거 공정을 수요에 따라 합성 제올라이트 등을 사용하여 수분을 제거하는 공정과 조합할 수 있다는 것을 개시하였다.

[0005] 타코(Tako)는 일본 공보 제59-107910호에서 아르곤을 특정 온도에서 4A형 분자체들과 접촉시키고 특정 온도에서 금속 게터와 접촉시키고, 아르곤을 특정 압력 하에 5A형 분자체들과 추가로 접촉시킴으로써 조작 비용 및 유지 및 제어의 부담을 줄이면서 경제에 의해 아르곤을 얻는 것을 개시하였다. 예를 들면, 아르곤은 실온에서 또는 0 °C 초과에서 4A형 또는 5A형 분자체들을 통해 통과하여 H<sub>2</sub>O 또는 CO<sub>2</sub>를 저렴하게 제거하고, 이는 150-300°C로 가열된 금속 구리 또는 니켈로 충전된 컬럼을 통해 통과하여 H<sub>2</sub> 또는 CO를 제거한다. 아르곤은 5-25atm 압력 하에 5A형 분자체들을 통해 추가로 통과한다.

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

#### 과제의 해결 수단

[0006] 본 발명의 버전들은 불활성 가스 및 환원 가스로부터 수분 및 산소를 제거하는 하우징에 포함된 정제기 베드를 포함하는 가스 정제기를 포함한다. 정제기 베드는 불활성 가스 및 환원 가스로부터 수분을 제거하고 가장 긴 치수가 0.7밀리미터±20% 미만인 거대 기공 질량 이동 제한 분자체를 포함하는 재료의 제1 베드; 및 불활성 가스 및 환원 가스로부터 산소를 제거하고 실온에서 환원 가스에 의해 환원된 형태로 적어도 부분적으로 재생되는, 지지체 위의, 금속 촉매를 포함하는 재료의 제2 베드를 포함한다.

[0007] 본 발명의 몇몇 버전들에서, 가스 정제기는, 가스 정제기를 통해 6시간 동안 200torr의 압력 및 2s1pm의 가스 흐름에서 1ppb<sub>v/v</sub> 내지 20ppb<sub>v/v</sub>의 산소 및 1ppb<sub>v/v</sub> 내지 20ppb<sub>v/v</sub>의 수분을 포함하는 질소 가스가 흐른 후, 200torr의 압력에서 분당 표준 2리터(s1pm)의 수소 가스 흐름에서의 5십억분율 용적(ppbv/v) 이하의 유체 출구에서의 수분 농도를 특징으로 한다.

[0008] 본 발명의 몇몇 버전들에서, 분자체들은 알칼리 금속 제올라이트 X 분자체들, 더 특히, 13X 분자체들이다. 본 발명의 몇몇 버전들에서, 알칼리 금속 제올라이트 X 분자체들은 입자 크기가 0.7밀리미터±20%인 13X 분자체들이다. 본 발명의 또 다른 버전들에서, 분자체들은 알칼리 금속 교환된 제올라이트들, 알칼리토류 교환된 제올라이트들 또는 란탄족 교환된 제올라이트들이다.

[0009] 본 발명의 몇몇 버전들에서, 재료의 제1 베드는 정제기 베드의 30용적% 내지 70용적%이고, 재료의 제2 베드는 정제기 베드의 70용적% 내지 30용적%이다. 본 발명의 특정한 버전에서, 재료의 제1 베드는 정제기 베드의 50±5 용적%이고, 재료의 제2 베드는 정제기 베드의 50±5용적%이다. 대안적으로, 재료의 제1 베드는 정제기 베드의 30용적% 내지 40용적%이고, 재료의 제2 베드는 정제기 베드의 70용적% 내지 60용적%이다.

[0010] 본 발명의 몇몇 버전들에서, 가스 정제기는 정제기를 통해 분당 표준 10리터의 유속에서의 1천 2백만 분율 용적의 수분을 포함하는 불활성 가스가 흐른 후 4000분 후 100조분율 용적 이하의 유체 출구에서의 수분 농도를 추가로 특징으로 한다.

[0011] 본 발명의 몇몇 버전들에서, 금속 촉매는 니켈을 포함한다.

[0012] 본 발명의 몇몇 버전들에서, 재료의 제1 베드는 재료의 제2 베드의 다운스트림에 있다.

[0013] 본 발명의 몇몇 버전들에서, 정제기 베드는 대기압 이하 압력에서 불활성 가스 및 환원 가스로부터 수분 및 산소를 제거한다. 대안적으로, 정제기 베드는 대기압에서 불활성 가스 및 환원 가스로부터 수분 및 산소를 제거한다.

[0014] 본 발명의 몇몇 버전들에서, 가스 정제기는 재료의 제1 베드 및 재료의 제2 베드를 분리시키는 매체 보유 다공성 막을 추가로 포함하고, 매체 보유 막은 내부 원주, 외부 원주 및 잡금 기전이 체결될 때 하우징의 내벽에 대한 방사상 힘에 의해 팽창성 고리를 팽창시키고 보유하는 잡금 기전을 포함하는 팽창성 고리에 의해 하우징 내

에 이의 테두리들에서 고정된다. 구체적으로, 매체 보유 다공성 막은 정제 매체의 입자들이 통과하는 것을 방지하기 위한 기공 크기를 갖는 가스 투과성 막일 수 있다.

[0015] 매체 보유 다공성 막을 포함하는 가스 정제기의 몇몇 버전들에서, 매체 보유 다공성 막은 정제 매체의 제1 베드와 친밀히 보유 접촉한다.

[0016] 매체 보유 다공성 막을 포함하는 가스 정제기의 몇몇 버전들에서, 매체 보유 다공성 막은 팽창성 고리의 표면과 정제 매체의 다운스트림 베드의 표면 사이에 핏스된다.

[0017] 매체 보유 다공성 막을 포함하는 가스 정제기의 몇몇 버전들에서, 매체 보유 다공성 막은 금속, 반금속, 탄소계, 세라믹, 중합체 또는 열 전도성인 재료를 포함한다.

[0018] 매체 보유 다공성 막을 포함하는 가스 정제기의 몇몇 버전들에서, 매체 보유 다공성 막은 펠트, 와이어 메쉬, 소결된 입자들, 전자 취입 섬유들, 직조 막 또는 부직조 막이다.

[0019] 매체 보유 다공성 막을 포함하는 가스 정제기의 몇몇 버전들에서, 잠금 기전은 스프링 잠금 기전이다.

[0020] 매체 보유 다공성 막을 포함하는 가스 정제기의 몇몇 버전들에서, 팽창성 고리는 팽창성 고리의 외부 직경과 하우징의 내벽 사이의 방사상 힘에 의해 고정된다.

[0021] 매체 보유 다공성 막을 포함하는 가스 정제기의 몇몇 버전들에서, 팽창성 고리는 금속(예를 들면, 스테인리스 강), 플라스틱 또는 금속 합금을 포함한다.

[0022] 매체 보유 다공성 막을 포함하는 가스 정제기의 몇몇 버전들에서, 팽창성 고리는 두께가 약 0.06인치 내지 약 0.12인치이다.

[0023] 매체 보유 다공성 막을 포함하는 가스 정제기의 몇몇 버전들에서, 매체 보유 다공성 막은 기공 크기가 약 0.05 마이크론 내지 약 1.0마이크론이다.

[0024] 본 발명의 몇몇 버전들에서, 사용 시, 가스 정제기는 수직으로 또는 수평으로 배향된다.

[0025] 본 명세서에 기재된 가스 정제기들은 하나 이상의 추가적 재료 베드를 및 임의로 하나 이상의 추가적 매체 보유 다공성 막들을 포함할 수 있고, 추가의 막은, 존재하는 경우, 임의의 재료 베드 2개들을 분리시킨다.

[0026] 본 발명의 다른 버전은 입자 크기가 0.7밀리미터±20%인 알칼리 금속 제올라이트 X 분자체들의 베드; 및 불활성 가스로부터 산소를 제거하는 지지체 위의 니켈 촉매 베드로 실질적으로 이루어진 가스 정제기 매체이고, 분자체들의 베드는 정제기 매체의 30용적% 내지 70용적%이고, 지지체 위의 니켈 촉매 베드는 정제기 매체의 70용적% 내지 30용적%이다. 더 특히, 분자체들의 베드는 정제기 매체의 30용적% 내지 40용적%이고, 지지체 위의 니켈 촉매 베드는 정제기 매체의 70용적% 내지 60용적%이다. 알칼리 금속 제올라이트 X 분자체들은 13X 분자체들일 수 있다.

[0027] 본 발명의 다른 버전은 챔버 및, 임의로, 하나 이상의 가스 공급 라인들을 제1 기간 동안 본 명세서에 기재된 가스 정제기로 정제된 불활성 가스로 페징하는 단계; 및 챔버 및, 임의로, 하나 이상의 가스 공급 라인들을 제2 기간 동안 본 명세서에 기재된 가스 정제기로 정제된 환원 가스로 페징하는 단계를 포함하는 챔버를 페징하는 방법이다. 몇몇 버전들에서, 불활성 가스 및/또는 환원 가스의 정제는 대기압 이하 압력에서 발생한다.

[0028] 본 명세서에 기재된 정제기 매체들은 다른 정제 매체들, 예컨대 탄소와 비교하여 더 작은 입자들 크기를 보유한다. 작은 입자 크기가 다른 정제 매체들과 비교하여 더 높은 순도의 배기 가스, 및 더 높은 순도 안정성을 달성하는 매체의 능력에 기여한다고 생각된다. 예를 들면, 본 명세서에 기재된 정제기 매체들은 50ppt 미만의 물 및 1ppt 미만의 물(C5 이상)을 포함하는 N<sub>2</sub> 가스의 출구 순도 및 100ppt 미만의 물, 100ppt 미만의 이산화탄소 및 400ppt 미만의 산소를 포함하는 H<sub>2</sub> 가스의 출구 순도를 달성할 수 있다. 본 발명의 몇몇 버전들에 기재된 정제기는 수소, 질소 및 희가스들과 같은 가스들 및 다른 유사한 가스들 및, 예를 들면, EUV 리소그래피, 원자층 침착 및 챔버 페징에서의 반도체 분야들에서 사용될 수 있는 이들 가스들의 혼합물들로부터 수분을 50ppt 용적(50ppt<sub>v/v</sub>) 미만으로 제거하도록 사용될 수 있다. 본 발명을 사용하여 달성되는 불활성 가스들 및 환원 가스들의 순도 수준, 및 본 명세서에 기재된 정제기들의 순도 안정성 및 역학 범위로 인해, 본 명세서에 기재된 정제기들은 극자외선 리소그래피(EUVL), 플라즈마 에칭 및 다른 진공 기반 분야들에서 사용될 수 있다.

## 도면의 간단한 설명

[0029]

상기는 도면에 예시된 것처럼 본 발명의 예시적인 구현예들의 하기 더 특정한 설명으로부터 명확하다.

도 1은 가스 분포 박스, 극자외선(EUV) 국소환경 및 EUV 진공 챔버의 블록 다이아그램이다.

도 2는 대기압 이하 가스 정제기 평가에 대한 실험 설정의 도식적 표시이다.

도 3은 정제기 압력의 함수로서의 수분 수준의 그래프이고, A(산소 및 수분을 제거하기 위해 질소 및 수소 정제에 사용되는 상업용 정제기), B("H" 정제기, 수소에서 환원될 수 있고 산소를 제거하는 금속 촉매 및 수분을 제거하는 건조제를 포함하는 매사추세츠주 베드포드에 소재하는 Entegris, Inc.로부터 구입 가능) 및 C(지지체 위의 금속 촉매 및 분자체 건조제를 포함하는 하기 실시예 2에 기재된 스킴 2의 정제기)의 3 가지 정제기 기술들에 대한 대기압 이하 조건 하의 수분 탈기체를 나타낸다.

도 4는 시간의 함수로서의 수분 수준의 그래프이고, H<sub>2</sub>로의 N<sub>2</sub> 가스 흐름 스위치(기기 하부 검출 한계(LDL) = 1ppb) 하에 3개의 대표적인 정제기들(A, B 및 C)에 대한 수분 탈기체 수준의 압력 의존도를 나타낸다.

도 5a 및 도 5b는 시간의 함수로서의 수분 수준의 그래프이고, H<sub>2</sub> 가스 중의 습식(25ppm) 입구 수분 도전 하의 정제기 C(본 명세서에 기재된 스킴 2 조성물, 실시예 2)의 출구 수분(도 5a) 및 N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> 흐름 스위치 동안 건식(50ppb 미만) 입구 수분(도 5b)을 나타낸다.

도 6은 도전 시간의 함수로서의 출구 수분 수준의 그래프이고, 정제기 C(본 명세서에 기재된 스킴 2 조성물) 및 제2 정제기(본 명세서에 기재된 스킴 1 조성물)에 대한 돌파 곡선들을 예시한 것이다.

도 7은 입구 압력의 함수로서의 정제기 압력 변화의 그래프이고, 다양한 유속에서 스킴 1 및 스kim 2 정제기 조성물들에 대한 압력 강하 곡선들을 예시한 것이다.

도 8은 스킴 1 및 스kim 2 정제기들에 대한 정제기 출구 농도에 대한 정규화 빈도의 그래프이고, 각각 10 SLPLM의 가스 유속에서 1천 2백만 분율 용적(ppmv)의 수분 도전 하에 표준 70KF 크기 정제기 하우징들에서의 스킴 1 및 스kim 2 조성물들에 대한 출구 수분 함량을 예시한 것이다.

도 9는 시간 단위의 시간의 함수로서의 정제 디바이스에 의한 처리 후의 수소 가스의 삽역분율 용적 단위의 수분 농도를 나타낸다.

도 10은 막을 픽스하고 보유하기 위한 팽창성 매체 보유 고리 또는 스냅 고리가 있거나 없이 사용되는 가스 정제기의 일련의 이미지들을 나타낸다. 상부 이미지는 스냅 고리가 없이 사용된 가스 정제기로부터의 이미지이고, 업스트림 매체 층으로부터 입자들의 침착물을 갖는 다운스트림 매체 층을 나타낸다. 중앙 이미지는 하우징에 보유된 팽창성 매체 보유 고리 및 막을 갖는 가스 정제기를 나타낸다. 하부 이미지는 팽창성 고리가 장착된 사용된 가스 정제기로부터의 이미지이고, 업스트림 층으로부터의 입자의 입자 침착물을 나타내지 않는 다운스트림 매체 층을 나타낸다.

도 11은 가스 입구(상부) 및 가스 출구(하부)를 갖는 하우징, 입구 근처의 업스트림 프릿, 다운스트림 매체의 상부 표면과 접촉하여 단단히 고정된 막에 의해 다운스트림 정제 매체로부터 분리된 업스트림 정제 매체를 포함하는 정제기 발명의 비제한적인 버전을 예시한 것이고, 다운스트림 매체는 하우징의 출구 근처에 입자 필터 또는 프릿을 오버레이한다. 상부 매체 층(미세한 점들)은 막 또는 세퍼레이터 및 고리에 의해 하부 매체 층(굵은 점들)으로부터 분리되는 것으로 도시되어 있다. 대안적으로, 막은 이의 테두리에서 하우징에 납땜되어 고정되고 고리는 제거된다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030]

다양한 조성물들 및 방법들이 기재되어 있지만, 본 발명이 기재된 특정한 분자들, 조성물들, 설계들, 방법론들 또는 프로토콜들(이들이 변할 수 있으므로)로 제한되지 않는 것으로 이해된다. 본 명세서에 사용된 전문용어는 단지 특정한 벼전들 또는 구현예들을 기재할 목적으로 특허청구범위에 의해서만 제한되는 본 발명의 범위를 제한하는 것으로 의도되지 않는 것으로 또한 이해된다.

[0031]

본 명세서 및 특허청구범위에서 사용되는 단수 형태 "일", "하나" 및 "이"는 문맥이 달리 명확히 기재하지 않은 한 복수 언급을 포함한다는 것에 또한 유의해야 한다. 따라서, 예를 들면, "기공"의 언급은 당해 분야의 당업자에게 공지된 하나 이상의 기공들 및 이의 등가물 등등에 대한 언급이다. 달리 정의되지 않은 한, 본 명세서에 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 당해 분야의 당업자가 통상 이해하는 동일한 의미들을 갖는다. 본 명세서에 기재된 것과 유사한 또는 동등한 방법들 및 재료들은 본 발명의 구현예들의 실행 또는 시험에서 사용될 수

있다. 본 명세서에 언급된 모든 공보들은 이들 전문이 참조문헌으로 포함된다. 본 명세서에서의 어떤 것도 본 발명이 선행 발명에 의해 이러한 개시내용에 선행되도록 권한 부여되지 않는다는 인정으로 해석되지 않는다. "임의의" 또는 "임의로"는 이후 기재된 사건 또는 상황이 발생하거나 발생하지 않을 수 있고, 이 설명이 그 사건이 발생하는 경우들 및 그 사건이 발생하지 않는 경우들을 포함한다는 것을 의미한다. 본 명세서의 모든 숫자들은 명확히 기재되든 기재되지 않은 용어 "약"에 의해 변형될 수 있다. 용어 "약"은 일반적으로 당해 분야의 당업자가 (즉, 동일한 기능 또는 결과를 갖는) 인용된 값에 동등한 것으로 생각하는 숫자들의 범위를 의미한다. 몇몇 구현예들에서, 용어 "약"은 기재된 값의 " $\pm 10\%$ "를 의미하고, 다른 구현예들에서 용어 "약"은 기재된 값의 " $\pm 2\%$ "를 의미한다. 조성물들 및 방법들이 ("포함하지만, 이들로 제한되지는 않음"을 의미하는 것으로 해석되는) 다양한 성분들 또는 단계들을 "포함하는"의 용어들에서 기재되는 경우, 이들 조성물들 및 방법들은 또한 다양한 성분들 및 단계들로 "실질적으로 이루어질" 수 있거나 "이루어질" 수 있지만, 이러한 전문용어는 실질적으로 폐쇄된 또는 폐쇄된 부재 그룹들을 한정하는 것으로 해석되어야 한다.

[0032] 본 발명이 1 이상의 실행과 관련하여 기재되고 도시되어 있지만, 본 명세서를 읽고 이해할 때 당해 분야의 당업자에게 균등한 대안 및 변형이 발생할 것이다. 또한, 본 발명의 특정한 특징 또는 양태가 몇몇 실행 중 오직 하나와 관련하여 개시될 수 있지만, 이러한 피처(feature) 또는 양태는 임의의 소정의 또는 특정한 분야에 바람직하고 유리할 수 있는 다른 실행의 하나 이상의 다른 피처 또는 양태와 조합될 수 있다. 더욱이, "포함한다", "갖는", "갖는다", "보유한" 또는 이들의 변형어들의 용어들이 상세한 설명 또는 청구항들에서 사용되는 정도로, 이를 용어들은 용어 "포함하는"과 유사한 방식으로 포함인 것으로 의도된다. 또한, 용어 "예시적인"은 최고라기보다는 단지 예를 의미하도록 의도된다. 본 명세서에 도시된 피처들, 충돌 및/또는 부재들이 단순성 및 이해 용이성을 목적으로 위해 서로에 대한 특정 치수들 및/또는 배향들로 예시되어 있고, 실제 치수들 및/또는 배향들은 본 명세서에 예시된 것과 실질적으로 다를 수 있는 것으로 또한 이해된다.

[0033] 가스 정제는 많은 산업적 및 의학적 분야들에서 이용된다. 예를 들면, 반도체 제조는 물, 산소 및 탄화수소들과 같은 오염물질들의 1십억분율 용적(ppb<sub>v/v</sub> 또는 ppbv) 미만의 양을 포함하도록 대개 정제되는 가스들을 사용한다. 가스 정제기들은 흡착성 재료들, 화학흡착성 재료들 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 여러 정제된 가스들이 사용되는, 예를 들면, 가스가 불활성 가스, 예컨대 질소 가스, 및 수소 가스와 같은 환원 가스 사이에 전환되는 몇몇 분야들에서, 비용 감소 및 공간 제약 상 가스들 둘 다에 대해 단일 정제기를 사용할 수 있는 것이 바람직하다. 몇몇 산소 제거 정제기 재료들은 수소 가스와 같은 환원 가스에 노출될 때 물을 방출할 수 있고; 몇몇 흡착성 재료들은 저압에서 흡착된 오염물질들을 방출할 수 있다. 저압은 다양한 분야들, 예를 들면 로드 블록(load lock)들 및 진공 챔버들에서 이용되어 웨이퍼들 및 챔버 벽들과 같은 표면들에서의 오염을 최소화하거나 감소시킨다.

[0034] 대기압 이하 압력에서 불활성 가스 및 또한 환원 가스로부터 산소 및 수분을 제거하기 위해 단일 가스 정제기 조성물을 사용하는 문제점은 불활성 가스 및 환원 가스로부터 수분 및 산소를 제거하는 하우징 내에 포함된 정제기 베드를 통해 유체로 연결된 유체 입구 및 유체 출구를 갖는 하우징을 포함하는 가스 정제기에 의해 해결된다. 정제기 베드는 불활성 가스 및 환원 가스로부터 수분을 제거하고 가장 긴 치수가 0.7밀리미터 $\pm 20\%$  미만인 거대 기공 질량 이동 제한 분자체를 포함하는 재료의 제1 베드; 및 불활성 가스 및 환원 가스로부터 산소를 제거하고 실온에서 환원 가스에 의해 부분적으로 또는 완전히 재생 가능한, 지지체 위의, 금속 촉매를 포함하는 재료의 제2 베드를 포함한다. 분자체들의 베드는 정제기 베드의 30용적% 내지 70용적%이고, 지지체 위의 금속 촉매 베드는 정제기 베드의 70용적% 내지 30용적%이고, 금속 촉매 베드는 정제기의 입구에 위치한다. 더 특히, 분자체들의 베드는 정제기 베드의 40용적% 내지 60용적%이고, 지지체 위의 금속 촉매 베드는 정제기 베드의 60용적% 내지 40용적%이고, 금속 촉매 베드는 정제기의 입구에 위치한다. 대안적으로, 분자체들의 베드는 정제기 베드의 50 $\pm 5$ 용적%이고, 금속 촉매 베드는 정제기 베드의 50 $\pm 5$ 용적%이다.

[0035] 본 발명의 몇몇 버전들에서 정제기들은 200torr의 압력 및 분당 표준 2리터(s1pm)의 흐름에서 6시간 동안 정제기를 통한 (1ppb<sub>v/v</sub> 내지 10ppb<sub>v/v</sub>의 산소 및 1ppb<sub>v/v</sub> 내지 20ppb<sub>v/v</sub>의 수분을 포함하는) N<sub>2</sub> 가스의 흐름은, 200torr 및 2s1pm의 흐름에서 (1ppb<sub>v/v</sub> 내지 10ppb<sub>v/v</sub>의 산소 및 1ppb<sub>v/v</sub> 내지 20ppb<sub>v/v</sub>의 수분을 포함하는) 수소 가스로 스위칭될 때, 약 6시간 후 10십억분율 용적 미만의 수소 가스; 몇몇 경우들에서, 수소 가스 흐름의 6시간 후 5십억분율 용적 미만의 수분; 또 다른 버전들에서, 수소 가스 흐름의 6시간 후 1십억분율 용적 이하의 수분으로 스위칭 후 정제기 출구로부터 수분 농도를 발생시킨다는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0036] 본 발명의 다른 버전들에서의 정제기들은 100torr 미만의 압력 및 2s1pm이 흐름에서 6시간 동안 정제기를 통한 (1ppb<sub>v/v</sub> 내지 10ppb<sub>v/v</sub>의 산소 및 1ppb<sub>v/v</sub> 내지 20ppb<sub>v/v</sub>의 수분을 포함하는) N<sub>2</sub> 가스의 흐름은, 100torr 미만 및

2s1pm의 흐름에서 (1ppb<sub>v/v</sub> 내지 10ppb<sub>v/v</sub>의 산소 및 1ppb<sub>v/v</sub> 내지 20ppb<sub>v/v</sub>의 수분을 포함하는) 수소 가스로 스위칭될 때, 약 6시간 후 10십억분율 용적 미만의 수소 가스; 몇몇 경우들에서, 수소 가스 흐름의 6시간 후 5십억분율 용적 미만의 수분; 또 다른 버전들에서, 수소 가스 흐름의 6시간 후 1십억분율 용적 이하의 수분으로 스위칭 후 정제기 출구로부터 수분 농도를 발생시킨다는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0037] 정제기는 대기압(760torr 이상) 또는 대기압 이하 압력(예를 들면, 100torr 내지 760torr 미만; 몇몇 경우들에서, 200torr 내지 600torr; 몇몇 경우들에서, 100torr 이하(이들로 제한되지는 않음)에서 사용될 수 있다.

[0038] 촉매 베드와 흡착 베드의 특정한 조합의 정제기들을 사용하여 가스들로부터 불순물을 더 낮은 수준으로 제거(더 높은 순도 가스들을 생성)하고자 하는 수요가 또한 계속된다. 더 큰 촉매 및 흡착 베드들로 인한 정제기 크기 및 비용을 증가시키지 않고 이들 정제기들을 사용하여 1십억분율 용적 미만의 수분으로 가스들로부터 불순물을 제거하고자 하는 수요가 계속되고, 정제기의 압력 강화를 증가시키지 않고 이 순도 수준을 달성하고자 하는 수요가 계속된다. 고표면적 지지체 위의 니켈의 베드, 이어서 크기가 2.2밀리미터 내지 0.5밀리미터 범위의 알칼리 금속 교환된 제올라이트 X 분자체들의 베드를 갖는 정제기에 의해 수소, 질소 및 아르곤과 같은 희가스들과 같은 가스들로부터 수분 및 산소를 제거하기 위해 본 발명의 버전들이 또한 이용될 수 있다.

[0039] 본 발명의 이점은 도 6 및 실시예 2에서 스Kim 2 조성물을 포함하는 정제기인 본 발명의 버전에 의해 예시된다. 이 정제기 및 조성물은 수분 불순물을 포함하는 가스에 대한 출구 순도를 달성하는 데 사용될 수 있어서, 정제기 출구에서의 가스는 50조분율 미만의 용적일 수 있는 수분 농도를 갖고, 스Kim 1 조성물을 포함하는 정제기에 의해 처리된 가스로부터의 정제기 출구에서의 평균 수분과 비교하여 더 적게 산포된다. 스Kim 1 정제기에 대한 약 2000분 내지 4000분에, 정제기는 가스에서 1천 2백만 분율 용적의 수분으로 도전되고, 스Kim 1의 정제기로부터의 출구는 약 80조분율 용적의 수분을 포함하고, 편자는 약 40조분율 용적이다. 스Kim 2 정제기에 대한 약 8000분 내지 11500분에, 정제기는 또한 가스에서 1천 2백만 분율 용적으로 도전되고, 스Kim 2의 정제기로부터의 출구는 약 25조분율 이하의 용적의 수분을 포함하고, 편자는 약 20조분율 용적 내지 약 25조분율 이하의 용적이다.

[0040] 본 발명의 버전들은 하우징에 포함된 금속 촉매 베드 및 분자체 베드를 통해 유체로 연결된 입구 및 출구를 갖는 하우징을 포함하는 정제기를 포함한다. 하우징은 하우징에서 베드 재료들을 포함하도록 돋는 입구 및 출구에서의 하나 이상의 프럿들 또는 필터 부재들을 포함할 수 있다. 하우징 입구는 정제기를 정제하고자 하는 불활성 가스의 소스에 유체로 연결하기 위해 사용되고, 하우징 출구는 정제된 가스를 수용하는 공정에 대한 유체로 연결을 제공하기 위해 사용될 수 있다. 본 발명의 일 버전에서, 정제기는 입자 크기가 2.2밀리미터 이하인 알칼리 금속 교환된 제올라이트 X 분자체들을 포함하는 재료의 베드 및 고표면적 지지체 위의 니켈 금속을 포함하는 재료의 베드를 포함하거나, 이들로 실질적으로 이루어지거나, 이들로 이루어진다. 분자체들의 베드 및 니켈 금속을 포함하는 재료의 베드는 15°C 내지 35°C의 온도에서 가스를 정제한다. 정제기의 베드들은 프럿들을 갖는 표준 KF70 하우징(Entegris, Inc.로부터 구입 가능한 하우징) 또는 다른 유사한 하우징에 하우징될 수 있고, 금속 촉매 및 2.2밀리미터 미만의 비드 크기를 갖는 분자체들을 갖는 정제기는 2.2밀리미터 비드 크기 분자체들을 갖는 유사한 정제기의 ±30% 내로 차등 압력 강화를 갖는다. 본 발명의 버전들에서 정제기는 분당 표준 10리터의 유속으로 1천 2백만 분율 용적의 수분, 예를 들면 질소 가스 중의 물을 포함하고 100조분율 용적 이하의 수분, 몇몇 버전들에서 50조분율 용적 이하의 수분을 포함하는 정제기로부터 정제된 가스 배출물을 제공하는 정제기에 불순한 가스 유입물을 정제하는 것을 특징으로 할 수 있다. 본 발명의 몇몇 구현예들에서, 정제기로부터 정제된 가스 배출물은 10조분율 용적의 수분 내지 30조분율 용적의 수분을 포함한다.

[0041] 본 발명의 일 버전은 챔버 및 임의로 하나 이상의 가스 공급 라인들을 불활성 가스로 제1 기간 동안 페징하고, 챔버 및, 임의로, 하나 이상의 공급 라인들을 불활성 가스를 정제하기 위해 사용되는 동일한 정제기로 또한 정제되는 환원 가스로 제2 기간 동안 페징하는 작용들 또는 단계들을 포함하는 챔버(웨이퍼 캐리어, 글러브 박스, 반응기, 진공 챔버, 국소 환경 등)를 페징하는 방법이고, 불활성 가스는 불활성 가스 및 환원 가스로부터 수분 및 산소를 제거하는 본 명세서에 개시된 본 발명의 버전들에서의 가스 정제기로 정제된다. 상기 방법은 다양한 기간 동안 정제기로부터 불활성 가스 및 환원 가스를 스위칭하는 추가의 작용들 또는 단계들을 추가로 포함할 수 있다. 불활성 및 또는 환원 가스의 정제는 대기압 이하 압력에서 발생할 수 있다. 본 발명의 몇몇 버전들에서, 대기압 이하 압력은 100torr 이하이고; 본 발명의 다른 버전들에서, 대기압 이하 압력은 200torr 내지 600torr일 수 있고; 본 발명의 또 다른 버전들에서, 대기압 이하 압력은 100torr 내지 760torr 미만일 수 있다. 정제기로부터의 정제된 가스 배출물은 이 대기압 이하 압력 및 분당 표준 2리터(s1pm)의 가스 흐름에서 5십억분율 용적 미만의 수분을 포함한다.

- [0042] 본 발명의 일 버전은 알칼리 금속 교환된 제올라이트 X 분자체들의 베드 및 불활성 가스로부터 산소를 제거할 수 있는 지지체 위의 니켈 촉매 베드를 포함하거나, 이들로 이루어지거나, 실질적으로 이들로 이루어지는 불활성 가스 정제기 매체이다. 알칼리 금속 교환된 제올라이트 분자체들은 입자 크기가  $0.7(\pm 20\%)$ 밀리미터 내지  $2.2$ 밀리미터 미만이다. 분자체들의 베드는 정제기 매체의 30용적% 내지 70용적%이고, 지지체 위의 금속 촉매 베드는 정제기 매체의 70용적% 내지 30용적%이다. 본 발명의 특정한 버전에서, 분자체들의 베드는 정제기 베드의  $50 \pm 5$ 용적%이고, 지지체 위의 금속 촉매 베드는 정제기 베드의  $50 \pm 5$ 용적%이다. 대안적으로, 분자체들의 베드는 정제기 베드의 30용적% 내지 40용적%이고, 지지체 위의 금속 촉매 베드는 정제기 베드의 70용적% 내지 60용적%이다.
- [0043] Ni 대 건조제 분자체 비율로서 정의되는 비율은 (비율 감소에 의한) 비교적 열악한 건조제 또는 (비율 증가에 의한) 비교적 열악한 산소 소거제를 보상하도록 이용될 수 있다. 정제기 매체는 정제기 매체를 포함하는 하우징에 대한 불활성 가스 유입물을 정제하는 것을 특징으로 할 수 있고, 이 정제기 매체에서 불활성 가스는 1천 2백만 분율 용적의 수분(물)을 포함하고, 불활성 가스는 분당 표준 10리터의 유속으로 정제기를 통해 흐르고, 하우징에 포함된 정제기 매체로부터의 불활성 가스 배출물은 30조분율 용적 미만의 수분을 포함하고, 수분에 대한 정제기 매체의 돌파 곡선은  $1.3 \times 10^3$ 분 이하의 시간으로 정제기 매체로부터 평균 기준 출구 농도로부터 5배의 입구 수분 농도의 증가를 특징으로 한다. 하우징에서의 정제기 매체는 하우징의 입구 근처의 금속 촉매 및 하우징의 출구 근처의 분자체들을 특징으로 할 수 있다.
- [0044] 본 발명의 일 버전은 하우징에 포함된 정제기 베드를 통해 유체로 연결된 유체 입구 및 유체 출구를 갖는 하우징을 포함하는 정제기이다. 정제기 베드는 불활성 가스 및 수소 가스와 같은 환원 가스로부터 산소 및 수분을 제거하고, 정제기는 입자 크기가 2.2밀리미터 이하인 알칼리 금속 제올라이트 X 분자체들을 포함하는 재료의 베드를 포함한다. 정제기 베드는 불활성 가스로부터 산소를 제거할 수 있는 지지체 위의 금속 촉매인 재료의 베드를 추가로 포함한다. 분자체들의 베드는 정제기 베드의 30용적% 내지 70용적%일 수 있고, 지지체 위의 금속 촉매 베드는 정제기 베드의 70용적% 내지 30용적%일 수 있고, 금속 촉매 베드는 정제기의 입구에 위치한다. 본 발명의 특정한 버전에서, 분자체들의 베드는 정제기 베드의  $50 \pm 5$ 용적%이고, 지지체 위의 금속 촉매 베드는 정제기 베드의  $50 \pm 5$ 용적%이다. 대안적으로, 분자체들의 베드는 정제기 베드의 30용적% 내지 40용적%이고, 지지체 위의 금속 촉매 베드는 정제기 베드의 70용적% 내지 60용적%이다.
- [0045] 본 발명의 이 버전에서의 정제기는 정제기에 대한 불활성 가스 유입물을 정제하는 것으로 추가로 특징으로 할 수 있고, 여기서 불활성 가스는 1천 2백만 분율 용적의 수분(물)을 포함하고, 불활성 가스는 분당 표준 10리터의 유속으로 정제기를 통해 흐르고, 정제기로부터의 불활성 가스 배출물은 80조분율 용적 이하의 수분을 포함한다. 정제기는 정제기로부터의 불활성 가스 배출물이 80조분율 용적(pptv) 이하의 수분이고 50조분율 용적 이하의 수분의 FWHM(완전 폭 반 최대)을 갖는 피크 분포를 갖는 것을 추가로 특징으로 한다.
- [0046] 정제기의 일 버전에서, 정제기는 금속 촉매 베드의 50용적부( $\pm 20\%$ ) 및  $13X$  분자체 베드의 50용적부( $\pm 20\%$ )를 포함하거나 이들로 이루어지고, 분자체들이 2.2밀리미터 이하의 입자 크기(가장 큰 종횡비) 내지  $0.7(\pm 20\%)$ 밀리미터의 입자 크기(가장 큰 종횡비)이고, 정제기는 하기의 표 2(실시예 2 참조)에 자세히 기재된 것처럼 Entegris, Inc.로부터의 KF70 하우징에서의 차등 압력 강하를 갖는 것을 특징으로 한다:
- [0047] 평방 인치당 15파운드의 입구 압력 및 질소 1분당 표준 1리터의 유속에서 평방 인치당  $0.12(\pm 20\%)$  파운드;
  - [0048] 평방 인치당 30파운드의 입구 압력 및 질소 1분당 표준 1리터의 유속에서 평방 인치당  $0.074(\pm 20\%)$  파운드;
  - [0049] 평방 인치당 60파운드의 입구 압력 및 질소 1분당 표준 1리터의 유속에서 평방 인치당  $0.035(\pm 20\%)$  파운드;
  - [0050] 평방 인치당 90파운드의 입구 압력 및 질소 1분당 표준 1리터의 유속에서 평방 인치당  $0.02(\pm 20\%)$  파운드;
  - [0051] 평방 인치당 15파운드의 입구 압력 및 질소 1분당 표준 3리터의 유속에서 평방 인치당  $0.34(\pm 20\%)$  파운드;
  - [0052] 평방 인치당 30파운드의 입구 압력 및 질소 1분당 표준 3리터의 유속에서 평방 인치당  $0.24(\pm 20\%)$  파운드;
  - [0053] 평방 인치당 60파운드의 입구 압력 및 질소 1분당 표준 3리터의 유속에서 평방 인치당  $0.13(\pm 20\%)$  파운드당;
  - [0054] 평방 인치당 90파운드의 입구 압력 및 질소 1분당 표준 3리터의 유속에서 평방 인치당  $0.09(\pm 20\%)$  파운드;
  - [0055] 평방 인치당 15파운드의 입구 압력 및 질소 1분당 표준 10리터의 유속에서 평방 인치당  $1.3(\pm 20\%)$  파운드;
  - [0056] 평방 인치당 30파운드의 입구 압력 및 질소 1분당 표준 10리터의 유속에서 평방 인치당  $0.88(\pm 20\%)$  파운드;

- [0057] 평방 인치당 60파운드의 입구 압력 및 질소 1분당 표준 10리터의 유속에서 평방 인치당 0.51( $\pm 20\%$ ) 파운드; 또는
- [0058] 평방 인치당 90파운드의 입구 압력 및 질소 1분당 표준 10리터의 유속에서 평방 인치당 0.35( $\pm 20\%$ ) 파운드.
- [0059] 본 발명의 버전들에서, 대기압 이하 압력에서 가스로부터 수분을 제거하는 건조제는 분자체들의 베드일 수 있다. 본 발명의 몇몇 버전들에서, 분자체들은 거대 기공 제한된 형성된(비정된, 압출물) 흡착제 펠렛으로의 물 또는 수분(가스)의 질량 이동 속도를 특징으로 하고; 거대 기공 제한 재료들의 경우, 분자체 흡착제 펠렛으로의 오염물질의 질량 이동 속도는 ( $D_{eff}/R^2$ )로 기재된 바대로 펠렛 반경의 제곱에 역비례하여 증가하고; 즉, 직경이 2X 더 작은 경우 질량 이동 속도가 4X 증가한다. 더 빠른 흡착제(더 큰  $D_{eff}/R^2$ )는 많은 수분이 펠렛간 확산하고 평형 조건에 더 빨리 접근하게 한다. 본 발명의 몇몇 버전들에서, 분자체들은 물 흡착 속도가 거대 기공 제한되는 제올라이트 X이고, 따라서, 질량 이동 속도는 펠렛 크기의 제곱에 역비례하여 변한다. 본 발명의 다른 버전들에서, 분자체들은 알칼리 금속 교환된 제올라이트들, 알칼리토류 교환된 제올라이트들 또는 란탄족 교환된 제올라이트들이다. 펠렛 크기는 구형 건조제 베드들에 대한 직경으로서, 원통형 건조제들에 대한 원통의 직경에 의해 또는 체질로부터의 메쉬 크기에 기초한 등가 크기에 의해 규명될 수 있다.
- [0060] 본 발명의 버전들 및 이의 사용 방법들에서, 분자체들은 알칼리 금속 교환된 제올라이트들, 알칼리토류 교환된 제올라이트들 또는 란탄족 교환된 제올라이트들이다. 본 발명의 정제기의 몇몇 버전들에서에서, 분자체들은 입자 비드 크기가 0.5밀리미터 내지 2.2밀리미터 이하일 수 있고; 정제기의 다른 버전들에서, 분자체들은 입자 비드 크기가 0.5밀리미터 내지 2.2밀리미터 미만일 수 있고; 정제기의 또 다른 버전들에서, 분자체들은 입자 비드 크기가 0.7밀리미터( $\pm 20\%$ )일 수 있다.
- [0061] 본 발명의 버전들 및 이의 사용 방법들에서, 알칼리 금속 교환된 제올라이트 X는 건조제로서 사용된다. 본 발명의 정제기의 몇몇 버전들에서, 알칼리 금속 교환된 제올라이트 X는 입자 비드 크기가 0.5밀리미터 내지 2.2밀리미터 이하일 수 있고; 정제기의 다른 버전들에서, 알칼리 금속 교환된 제올라이트 X는 입자 비드 크기가 0.5밀리미터 내지 2.2밀리미터 미만일 수 있는 13X 분자체이고; 정제기의 또 다른 버전들에서, 13X 분자체는 입자 비드 크기가 0.7밀리미터( $\pm 20\%$ )일 수 있다.
- [0062] 정제기의 버전들에서, 분자체 입자들의 크기는 95% 이상, 몇몇 경우들에서 99% 이상이 0.5밀리미터 내지 2.2밀리미터의 범위인 가장 큰 치수를 갖도록 선택될 수 있다. 정제기의 다른 버전들에서, 분자체 입자들은 95% 이상, 몇몇 경우들에서 99% 이상이 0.7( $\pm 20\%$ )밀리미터 내지 2.2밀리미터의 가장 큰 치수를 갖도록 선택될 수 있다. 정제기의 또 다른 버전들에서, 분자체들의 크기는 95% 이상, 몇몇 경우들에서 99% 이상이 0.7밀리미터( $\pm 20\%$ )의 가장 큰 치수를 갖도록 선택될 수 있다. 분자체 비드의 크기는 비구형 입자들에 대한 제올라이트 입자의 평균 종횡비 또는 치수를 의미할 수 있다.
- [0063] 본 발명의 버전들에서의 정제기에서 건조제의 용적 및 금속 촉매의 용적은 100torr 이하의 압력, 몇몇 버전들에서, 200torr의 압력 및 2s1pm의 흐름에서 6시간 동안 정제기를 통한 (1ppb<sub>v/v</sub> 내지 10ppb<sub>v/v</sub>의 산소 및 1ppb<sub>v/v</sub> 내지 20ppb<sub>v/v</sub>의 수분을 포함하는) N<sub>2</sub> 가스의 흐름 하에 정제기로부터의 수분 응축 배출물이, 100torr 이하의 압력, 몇몇 버전들에서, 200torr의 압력 및 2s1pm의 흐름에서 1ppb<sub>v/v</sub> 내지 10ppb<sub>v/v</sub>의 산소 및 1ppb<sub>v/v</sub> 내지 20ppb<sub>v/v</sub>의 수분을 포함하는 수소 가스로 스위칭될 때, 약 6시간 후 10십억분율 미만의 용적; 본 발명의 몇몇 버전들에서, 5십억분율 용적 미만의 수분; 본 발명의 또 다른 버전들에서, 수소 가스 흐름의 6시간 후 1십억분율 용적 이하의 수분이도록 선택될 수 있다.
- [0064] 본 발명의 버전들 및 이의 사용 방법들에서, 분자체의 베드는 정제기 매체의 30용적% 내지 70용적%이고, 지지체 위의 금속 촉매 베드는 정제기 매체의 70용적% 내지 30용적%이다. 본 발명의 버전들 및 이의 사용 방법들에서, 분자체의 베드는 정제기 매체의 40용적% 내지 60용적%이고, 지지체 위의 금속 촉매 베드는 정제기 매체의 60용적% 내지 40용적%이다. 산소 제거 금속 촉매 용적 대 건조제 분자체 용적 비율로서 정의되는 비율은 상대적으로 열악한 건조제(하강 비율) 또는 상대적으로 열악한 산소 소거제(증가 비율)를 보상하거나 조정하도록 사용될 수 있다. 본 발명의 정제기 및 이의 사용 방법들의 또 다른 버전들에서, 베드는 고표면적 지지체 위의 50( $\pm 10\%$ ) 용적부의 니켈 금속 및 50( $\pm 10\%$ ) 용적부의 분자체이다.
- [0065] 본 발명의 몇몇 버전들에서, 금속 촉매 베드는 (프럿을 포함할 수 있는) 하우징의 정제기 입구 부분에 가장 가깝고, 분자체 베드는 (하우징의 출구 부분에서 입자 필터 또는 프럿을 포함할 수 있는) 하우징의 출구 말단 부

분에 위치한다.

[0066] 금속 촉매에 대한 고표면적 지지체는 규조토, 알루미나, 실리카-알루미나, 알루미노실리케이트, 규산칼슘 등과 같은 분말을 포함할 수 있다. 지지체는 물에 대한 약간의 흡착 용량을 가질 수 있지만, 지지체의 용량은 수분에 대한 문자체 흡착제 베드 재료의 용량보다 적다.

[0067] 금속 촉매는 고표면적 지지체 위의 금속을 포함하거나 이들로 이루어질 수 있다. 본 발명의 버전에서 사용되는 금속 촉매들의 예는 니켈 또는 니켈의 수소 환원된 형태들 및/또는 산화니켈 및 이들의 조합들을 포함할 수 있다. 금속 촉매는 주로 불순한 가스로부터 산소를 제거하지만, 또한 수분과 같은 더 적은 양의 불순물들을 제거할 수 있다. 금속 촉매는 수소와 같은 환원 가스에 의한 실온에서의 처리에 의해 이의 초기 상태로 부분적으로 또는 완전히 재생될 수 있다.

[0068] 본 발명의 버전들에서 사용되는 퍼지 가스는 산소 및/또는 물을 포함할 수 있고, 질소, 아르곤, 헬륨 및 다른 희가스들(이들로 제한되지는 않음)과 같은 불활성 가스일 수 있다. 퍼지 가스는 또한 수소와 같은 환원 가스 또는 환원 가스와 불활성 가스의 혼합물, 예를 들면, N<sub>2</sub> 중의 5% H<sub>2</sub>일 수 있다. 불활성 가스는 일정 기간 동안 대기압 이하 압력에서 정제기를 통해 흐르고 이후 일정 기간 동안 동일한 정제기("이중 가스 정제기")를 통해 환원 가스의 대기압 이하 압력에서 흐르도록 스위칭될 수 있다. 불활성 가스 및 환원 가스는 적용 동안 앞뒤로 스위칭될 수 있다.

[0069] "이중 가스 정제기"는 불활성 가스로부터 산소 및 수분 오염물질들을 제거하고 정제된 불활성 가스를 제조하기 위해 불활성 가스의 흐름과 대기압 이하 압력 조건 하에 사용될 수 있는 본 발명의 버전들에서의 정제기를 의미하고, 정제기는 또한 정제된 환원 가스를 제조하기 위해 환원 가스로부터 산소 및 수분 오염물질들을 제거하기 위해 환원 가스의 흐름과 대기압 이하 압력 조건 하에 사용될 수 있다.

[0070] 본 발명의 버전은 지지체 위의 금속 촉매 및 비드 크기가 2.2밀리미터 이하, 예를 들면 약 0.5밀리미터인 13X 문자체들을 포함하거나 이들로 이루어진 상기 기재된 정제기를 사용하는 불활성 가스의 정제 방법이다. 상기 방법의 몇몇 버전들에서, 불활성 가스 중의 불순물은 1백만 분율 용적 내지 2천만 분율 용적의 농도의 수분일 수 있다. 상기 방법은 15°C 내지 35°C 범위의 온도에서 정제기를 통해 수분, 산소 또는 이들을 포함하는 조합을 포함하는 불순물을 포함하는 공정 가스를 유동시키는 작용 또는 단계(정제기는 불활성 가스, 문자체들의 베드 및 금속 촉매를 포함하는 재료의 베드를 포함하는 불순물 공급원에 유체로 연결된 입구를 가짐); 및 가스로부터 불순물을 제거하고 정제기 하우징 출구를 통해 정제된 가스를 유동시키는 작용 또는 단계를 포함한다. 본 발명의 몇몇 버전들에서, 정제기 베드들은 프릿들 및 또는 금속 필터 부재(Entegris, Inc.로부터 구입 가능)를 갖는 KF70 하우징에 하우징된다. 몇몇 버전들에서, 정제기로부터의 정제된 불활성 가스 배출물은 100조분율 용적 이하의 수분을 포함하고; 본 발명의 몇몇 구현예들에서, 정제기로부터의 정제된 불활성 가스 배출물은 10조분율 용적의 수분 및 30조분율 용적의 수분을 포함한다.

[0071] 본 발명의 버전들에서의 정제기를 규명하는 시험은 CRDS에서 및 질량 흐름 컨트롤러에 의해 측정된 분당 표준 2리터의 가스 유속에서 압력 변환기에 의해 측정할 때 200torr의 대기압 이하 압력에서 6시간 동안 1ppb<sub>v/v</sub> 내지 10ppb<sub>v/v</sub>의 산소 및 1ppb<sub>v/v</sub> 내지 20ppb<sub>v/v</sub>의 수분을 포함하는 N<sub>2</sub> 가스로 정제기를 도전하고; 질소 흐름을, 200torr의 대기압 이하 압력 및 분당 표준 2리터(s1pm)의 유속에서 1ppb<sub>v/v</sub> 내지 10ppb<sub>v/v</sub>의 O<sub>2</sub> 및 1ppb<sub>v/v</sub> 내지 20ppb<sub>v/v</sub>의 수분을 포함하는 수소 가스의 흐름으로 스위칭하고; 수소 가스 흐름으로 스위칭된 후 대기압 이하 압력에서 정제기로부터 수분 응축 배출물을 측정하는 실시예 1의 도 2에 예시된 설정을 사용하는 것을 포함한다. 수소 가스 퍼지 흐름으로 스위칭된 후 CRDS에 의해 측정된 대기압 이하 압력에서의 정제기로부터의 정제된 가스 배출물에서의 수분 농도는 약 6시간 후에 10십억분율 미만의 용적이다. 본 발명의 몇몇 버전들에서, 정제기로부터의 수분 응축 배출물은 5십억분율 미만의 용적이다. 본 발명의 또 다른 버전들에서, 정제기로부터의 수분 배출물은 1십억분율 이하의 용적(도 3 및 도 4 및 도 6에서 정제기 C 참조)이다. 예를 들면, 본 발명의 버전에서 정제기 C(실시예 2에서의 스킴 2 조성물)는 200torr 및 2s1pm의 가스 흐름에서 도 3에 특징이 도시되어 있다. 도 3에 도시된 바대로, 질소 가스로부터 수소 가스로 스위칭 시 정제기 C로부터의 수분 응축 배출물은 5ppb<sub>v/v</sub> 미만이고, 몇몇 경우들에서 약 1ppb<sub>v/v</sub> 이하(약 24시간에서 정제기 C에 대한 결과 참조)이다. 본 발명의 다른 버전에서 2.2밀리미터 크기의 제올라이트 X 및 지지체 위의 금속 촉매를 포함하는 정제기, 예를 들어 실시예 2에서의 스킴 1의 정제기는 또한 정제된 가스에 200torr 및 2s1pm 흐름에서 12ppb<sub>v/v</sub> 미만의 수분 농도를 제공할 것으로 기대된다. 도 3은 200torr 및 2s1pm 가스 흐름에서 질소 가스로부터 수소 가스로의 스위칭 시 수분이 정제

기 A에 대해 약  $15\text{ppb}_{\text{v/v}}$  초과이고, 정제기 B에 대해  $5\text{ppb}_{\text{v/v}}$  초과라는 것을 예시한다.

[0072] 본 발명의 정제기 및 이를 사용하는 방법의 버전들에서, 수분 불순물을 갖는 가스에 대한 본 발명의 정제기의 돌파 곡선은 돌파 전에 이전의 조작 1000분 동안 평균 기준 출구 농도의 5배의 출구 수분 농도의 증가를 특징으로 할 수 있고, 정제기로부터의 불순물 출구의 평균 기준 농도의 5배로의 돌파 시 출구 수분 농도의 증가는  $1.3 \times 10^3$ 분 이하의 시간에 수분 불순물을 갖는 분당 표준 10리터의 가스의 유속에서 발생한다.

[0073] 본 발명의 버전들에서, 가스 정제기는 재료의 제1 베드 및 재료의 제2 베드를 분리시키는 매체 보유 다공성 막을 추가로 포함하고, 매체 보유 막은 내부 원주, 외부 원주 및 잡금 기전이 체결될 때 하우징의 내벽에 대한 방사상 힘에 의해 팽창성 고리를 팽창시키고 보유하기 위한 잡금 기전을 포함하는 팽창성 고리에 의해 하우징 내에 이의 테두리들에서 고정된다. 구체적으로, 매체 보유 다공성 막은 정제 매체의 입자들이 통과하는 것을 방지하는 기공 크기를 갖는 가스 투과성 막일 수 있다.

[0074] 매체 보유 다공성 막을 포함하는 정제기의 예시가 도 11에 예시되어 있다. 정제기는 입구 및 출구와 들어맞을 수 있는 하우징(307)을 포함한다. 정제기는 유체 입구 근처의 업스트림 프릿(301), 업스트림 정제 매체(302)(예를 들면, 지지체 위의 금속 측매)의 베드, 다운스트림 정제 매체(305)(예를 들면, 문자체들)의 베드 및 유체 출구 근처의 다운스트림 프릿(306)을 포함한다. 추가로, 막(304)은 정제 베드들(302 및 305)을 서로 분리시켜, 매체의 미립자들 또는 입자들이 인접한 베드로 이동하는 것을 방지한다. 막(304)은 다운스트림 매체를 오버레이하고, 이의 테두리는 305와 접촉하고 보유 고리(303)에 의해 제자리에 고정되고, 이 고리는 방사상 힘에 의해 하우징(307)에서 제자리에 보유된다. 특히, 하우징(307)은 막 또는 다른 메쉬를 보유하는 팽창성 매체 보유 고리 또는 스냅 고리에 대한 측벽에서 홈을 포함하지 않는다. 도 11에 도시된 바대로, 팽창성 고리(303)는 하우징에 대한 방사상 힘을 제공하고 다운스트림 정제 매체에 대해 제자리에 다공성 막을 보유하는 환형 고리이다. 팽창성 고리가 하우징의 내벽에 대해 방사상 힘을 발휘하여 하우징에서 제자리에 보유되므로, 이 고리는 하우징의 내벽을 따라 홈을 생성하는 데 추가의 고가의 도구가 필요하지 않다는 큰 이점을 제공한다. 이는 기존의 가스 정제기 디바이스들에서 유용한 팽창성 매체 보유 고리의 이점을 추가로 제공한다.

[0075] 본 발명의 버전들에서 세퍼레이터라고도 칭할 수 있는 다공성 막은 정제 매체의 하나 이상의 층들 사이에 배치된다. 막은 다공성이고, 금속, 반금속, 탄소계 또는 세라믹일 수 있고; 이는 또한 열 전도성 재료 또는 종합체 재료일 수 있다. 열 전도성 막은 유리하게는 활성화 동안 탈착된 오염물질들의 양을 증가시키는 정제기에서의 열 분포를 개선하여, 정제기의 수명을 증가시킬 수 있다. 막은 펠트, 와이어 메쉬, 소결된 입자들, 압출된, 캐스트 또는 전자 취입 종합체 재료 형태일 수 있다. 본 발명의 일 버전에서, 다공성 막은 스테인리스 강 펠트이다.

[0076] 막 또는 세퍼레이터는 2개의 실질적으로 반대인 표면들 및 테두리를 갖는다. 막의 일면의 전체 표면 또는 실질적으로 전체인 표면은 1개의 정제 매체 층의 상면과 접촉한다. 막의 외부 구역은 마찰 또는 접합에 의해 하우징의 주연부 내부에 고정된다. 정제기에서 각각의 매체 층 사이에 막이 배치될 수 있고; 몇몇 버전들에서, 각각의 매체 층 사이에 막이 배치되고; 다른 버전들에서, 막은 매체 이동이 발생할 수 있는 층들 사이에 배치되지만, 다른 매체 층들 사이에 부재할 수 있다.

[0077] 막은 업스트림 매체 입자들을 갖는 임의의 가스가 막을 통해 흐르도록 강제되도록 이의 테두리들에서 균일하게 고정되고; 입자들이 막을 우회하는 테두리들에서 캡이 없고, 임의의 매체 입자들, 미립자들 또는 분진이 막에 보유된다. 본 발명의 몇몇 버전들에서, 막은 팽창성 매체 보유 고리의 사용을 통해 고정된다.

[0078] 팽창성 매체 보유 고리는 매체 보유 가스 투과성 막에 임의로 고정된 잡금 기전을 갖는 팽창성 고리를 의미한다. 본 발명의 몇몇 버전들에서, 팽창성 매체 보유 고리는 매체 보유 가스 투과성 막을 포함하고, 본 발명의 다른 버전들에서, 팽창성 매체 보유 고리는 바로 잡금 기전을 갖는 팽창성 고리를 의미한다. 본 발명의 몇몇 버전들에서, 팽창성 매체 보유 고리는 대안적으로 본 명세서에 스냅 고리 또는 보유 고리라 칭해진다.

[0079] 막을 이의 테두리들에 균일하게 고정하는 일 방식은 팽창성 매체 보유 고리, 대안적으로 스냅 고리 또는 보유 고리, 다운스트림 매체에 오버레이하는 막의 오버탑을 사용하는 것이다. 다른 버전들에서, 세퍼레이터 또는 막은 내부 하우징 표면에 용접되거나 납땜될 수 있다. 대안적으로, 세퍼레이터 또는 막은 하우징과 맞도록 압축될 수 있다. 바람직하게는, 막의 테두리들은 예를 들면 다운스트림 매체와 하부 스냅 고리 표면 사이의 막을 샌드위치하는 스냅 고리에 의해 고정되거나 핀스된다. 몇몇 구현예들에서, 막은 막의 테두리들과 하우징 사이에 납땜된 용접된 시일에 의해 하우징으로 고정되거나 핀스된다.

- [0080] 본 발명의 일 버전에서, 막은 팽창성 매체 보유 고리 또는 스냅 고리에 의해 고정되고, 이는 내부 직경 및 외부 직경 및 하우징 내에 이를 보유하기 위한 잡금 기전을 갖는다. 바람직하게는, 잡금 기전은 스프링 잡금 기전이다. 보유 고리는 이 고리가 하우징 내에 배치될 수 있도록 탈착되는 잡금 기전으로 하우징 내에 배치된다. 고리가 배치될 때, 이는 막의 일 표면에 대해 압축되고 이를 터치하고(막의 반대 표면은 다운스트림 정제기 매체의 상면을 터치함), 잡금 기전은 고정되고 내부 하우징 벽에 대해 보유 고리의 외부 직경과 접촉한다. 보유 고리는 인장 또는 방사상 힘에 의해 하우징의 내벽에 고정된다. 본 발명의 몇몇 버전들에서, 보유 고리는 두께가 0.06 인치 내지 0.12인치이다. 이 두께 범위는 정제기의 사용 및 정제기의 재생 동안 압력 변화를 견디고 막과 다운스트림 매체의 접촉을 유지하는 충분한 강도를 고리에 제공한다. 보유 고리는, 막과 함께, 압축될 수 없거나, 적어도, 최소로 압축될 수 있다. 이는 중요한 작업 특징인데, 왜냐하면 압축 가능한 보유 고리 및 막이 불리한 압력 강하 증가를 발생시키기 때문이다.
- [0081] 본 발명의 버전들에서, 하나 이상의 층들, 바람직하게는 다운스트림 층에 대한 재료는 매체 층에서 보이드들을 감소시키기 위해 하우징 내에 다져지거나, 진동하거나, 그렇지 않으면 압착된다. 하우징의 내부 횡단면의 크기, 예를 들면 막이 하우징 벽으로 납땜되게 하는 크기, 프레스 피트가 되게 하는 크기 또는 매체에 대해 막이 보유 고리에 의해 제자리에 고정되게 하는 크기로 절단된 막은 하우징 위 및 매체 상부에 배치된다. 이후, 막은 하우징 내에 고정된다. 본 발명의 몇몇 구현예들에서, 막은 방사상 힘에 의해 하우징에 보유된 보유 고리에 의해 하우징 내에 고정된다.
- [0082] 다공성 막은 이것이 접촉하는 임의의 정제 매체로부터 입자들을 보유하는 기공 크기를 갖는다. 보유된 입자들은 실제 매체 비드들 또는 압출물들, 미립자들 및 분진 또는 더 작은 입자들(마이크론 및 마이크론 이하의 매체 입자들)일 수 있다. 하우징에 고정된 막은 정제기 하우징을 통해 정제기의 정제 매체 베드 층 또는 내부 필터보다 많이 가스 흐름을 저연시키지 않는다. 더 작거나 더 큰 기공 크기의 막은 매체 및 분진 및 다른 미립자들(마이크론 크기의 입자들)을 형성하는 이의 경향에 따라 선택된다. 본 발명의 몇몇 버전들에서, 막의 기공 크기는 0.05마이크론 내지 1마이크론일 수 있고; 본 발명의 다른 버전들에서, 막의 기공 크기는 0.1마이크론일 수 있다. 본 발명의 다른 버전들에서, 막의 기공 크기는 10마이크론 미만, 바람직하게는 약 2 내지 약 5마이크론일 수 있다. 본 발명의 몇몇 버전들에서, 다공성 막은 마이크로다공성 막일 수 있다. 막의 기공 크기는 에어로졸 보유 시험 또는 염 입자들을 사용하는 보유 시험 등에 의해 결정될 수 있다.
- [0083] 본 발명의 버전들의 이점은 매체의 채널링을 방지하고 정제기가 수직 배향, 수평 배향 또는 임의의 다른 배향으로 사용되게 하는 하우징에 존재하는 정제 매체의 실제 용적에 부합하도록 막을 "패킹"할 수 있게 하고 비용을 감소시키고 하우징 내의 흡이 필요하지 않는다는 것을 포함한다. 막의 테두리들을 고정하는 것은 매체 이동을 방지하고 정제기 성능을 개선한다. 막의 테두리를 고정함으로써 막의 테두리들에서의 가스 흐름을 실질적으로 감소시키거나 제거하는 것이 정제기 불순물 제거 및 안정성을 개선할 것이라는 것이 예상치 못했다.
- [0084] 실시예 1
- [0085] 13.5나노미터에서의 EUV 리소그래피(EUVL)는 수소 및 질소 가스들과 같은 가스들로부터 수분 및 탄화수소들과 같은 오염물질들의 제거를 포함하고 대기압 이하 압력 하에 정제된 가스 흐름을 전달하기 위한 가스 정제기들에 대한 새로운 요구를 제시한다. 베이킹되지 않은 진공 챔버들에서 EUVL 이미징이 발생한다. 결과적으로, EUV 리소그래피 도구들에서의 주요 잔류 가스는 수증기이다. EUV 진공 환경에서의 수분 및 탄화수소 오염은 다층 광학 장치 조작 수명의 조사 유발 열화를 발생시킬 수 있다.
- [0086] 오염 수준은 광학 수명을 유지시키기 위해 EUVL 도구 환경에서 엄격히 제어될 필요는 없다. 일 요건(Meiling, H., 등, "The EUV Program at ASML: An update," Proc. SPIE 5037, 24-35 (2003), 명세서에 참조문헌으로 그 전문이 포함됨)에 따라,  $C_xH_y \leq 1E-09\text{mbar}$ 의 EUV 챔버 수준,  $H_2O \leq 1E-07\text{mbar}$ 가 요구된다. 결국, 십억분율 용적(ppbv) 및 1조분율 용적(pptv)의 순도 수준이 진공 하에 EUVL 챔버로 도입되는 가스에 표적화된다. 스캐너 시스템들은 노출 광학장치를 세정하고 페징하고 동적 가스 락을 제공하는 EUV 진공 챔버 및 국소환경(ME)에 제공되는 가스들( $N_2$ ,  $H_2$  및 추가의 깨끗한 건조 공기(XCDA))의 흐름, 압력 및 순도와 같은 조건을 제어하기 위해 도 1에 예시된 가스 분포 박스를 사용할 수 있다. 진공 환경에서의 가스 컨디셔닝은 감압 하에 탈기체하지 않는 가스 정제기를 포함하는 가스 분포 부재를 사용한다.
- [0087] 가스 정제기들은 캐리어 가스 흐름으로부터 오염물질 종들을 포함하는 산소 및 탄소를 선택적으로 제거(흡착)하는 흡착 화학물질을 사용할 수 있다. 진공 가스 흐름 조건 하에, 가능한 흡착질 방출은 EUV 진공 챔버에서 수분 및 탄화수소 배경의 분압을 증가시킬 수 있다. 이는 가능하게는 EUVL 도구 펌프 다운 기간(유휴 시간)을 연장시

켜, 전체 공정 처리량을 개선하는 효과를 추가로 악화시킨다.

[0088] 이 실시예에서, 질소 및 수소 가스 둘 다로부터 산소 및 물과 같은 오염물질들을 제거하는 정제기, 대기압 이하 압력 조건 하에 이중 가스( $N_2$  및  $H_2$ ) 정제기의 수분 제거 성능이 제시된다. 다른 상업적으로 구입 가능한 정제기들과 비교하여 이중 가스 정제기는 또한 정제기를 통한 수소 가스 흐름 후 감소된 수분 탈기체를 제공한다. 이 중 가스 정제기는 가스 분포 박스로부터 EUV 챔버로의 수분 방출을 감소시키도록 사용된다.

[0089] 이 실시예에서의 시험은 ME에 채용된 질소 및 수소 가스 스위치 상태를 포함하는 EUV 시스템에서 정제기에 대한 가스 공급을 모델로 한다. 시험의 결과는 본 발명의 버전에서의 가스 정제기(정제기 C)로부터의 수분 탈기체를 가스 분포 박스에서 통상적으로 사용되는 2개의 상업적으로 구입 가능한 가스 정제기들(정제기 A 및 정제기 B)과 비교한다. EUV 시스템에서 세정 및 펴징 동안 상이한 가스 공급 상태를 유지시키기 위해, 질소 및 수소 가스는 대개 동일한 가스 분포 경로를 통해 흐를 필요가 있다. 양립가능하고  $N_2$  및  $H_2$  가스들 둘 다를 정제하는 단일 정제기가 본원에 사용될 수 있다.

[0090] 실험 데이터는 또한 실시예 2에서 스킴 2의 조성을 갖고, 10kPa 압력 근처의  $N_2$  가스로부터  $H_2$  가스로의 반복 스위칭, 및 가스들 둘 다에서 1ppb 미만의 출구 순도 하에 수분 탈기체가 발생하지 않는 것을 나타내는 정제기 C에 대해 제시되어 있다.

[0091] 감압 동공 링다운(ringdown) 분광기(CRDS, Tiger Optics)를 사용하여 상이한 시험 시나리오 하에 정제기 C(본 명세서에 기재된 스킴 2 조성물, 실시예 2)를 포함하는 3개의 대표적인 가스 정제기 기술들의 대기압 이하 수분 제거 성능을 평가하였다. 사용된 시험 설정의 간단한 도식이 도 2에 도시되어 있다. 대기압 이하 압력을 견조 스크롤 진공 펌프들을 사용하여 정제기 출구 및 CRDS 출구에서 유지시킨다. Baratron® 절대 용량 압력계(MKS Instruments)를 사용하여 정제기 출구에서 압력을 모니터링한다. 100-700torr 압력 범위 하에 질소로부터 수소로의 가스 공급 상태의 스위치 하에 정제기 탈기체 수준을 측정한다. 정제기 출구 수분 수준을  $N_2$  및  $H_2$  가스 흐름 둘 다 하에 측정하고; 시험 설정에 대한 질소 공급 가스 및 수소 공급 가스 입구 둘 다는 약 1ppb<sub>v/v</sub> 내지 10ppb<sub>v/v</sub>의  $O_2$  및 1ppb<sub>v/v</sub> 내지 20ppb<sub>v/v</sub>의 수분을 포함한다. 더욱이, 정제기 C(본 명세서에 기재된 스킴 2 조성물, 실시예 2)를 수소 가스에서 저압에서 제거 효율을 실험하기 위해 높은 수분 입구 도전 하에 평가한다. 시험 시나리오는 EUVL 국소환경 광학장치 설정 및 진공 챔버 펴징에서 마주하는 공정 상태를 모방하도록 선택되고 배기가 문헌에 보고되어 있다. 정제기들 설치, 컨디셔닝 및 제거 효율 시험은 각각 제조업자 지시 및 반 시험 규격(SEMI F68-1101 Test Method for Determining Purifier Efficiency(정제기 효율을 결정하는 시험 방법), 본 명세서에 참조문헌으로 그 전문이 포함됨)에 가깝게 유지시킨다. 기기 LDL을 추출하기 위해 수소 및 질소 가스 둘 다에서 정제기 시험 조작 조건 하에 오프 공명  $H_2O$  동공 링다운 측정을 수행한다. 기기 민감도 반응은 NIST 추적된 수분 표준품들을 사용하여 공장 보정한다.

[0092]  $N_2-H_2$  가스 흐름 스위치. 감압에서의 가스 정제기 수분 제거 성능의 비교가 도 3에 도시되어 있다. 정제기들은 A, B 및 C라 표지한다. 정제기 C는 실시예 2(예를 들면, 도 6 참조)에서 스킴 2의 정제기이다.  $N_2$  가스로부터  $H_2$  가스로의 일련의 가스 흐름 스위치를 정제기에 적용하여 EUVL에서의 가스 사이클 조건을 모방한다. 가스 압력 및 흐름 둘 다를 가스 스위치 동안 일정하게 유지시킨다.  $H_2$  유도 수분 방출이 명확히 관찰되어 공정 다운스트림으로 이송되고, 이 경우에 CRDS 동공 셀은 대기압 이하 압력 하에 있다. 10ppb 초과의 탈기체 수준은 도 3에서 정제기 A 및 정제기 B에 대해  $H_2$  스위치 동안 관찰되었다.

[0093] 도 3은 A(산소 및 수분을 제거하기 위한 질소 및 수소 정제에 사용되는 상업용 제품인 비교용 정제기), B(매사추세츠주 베드포드에 소재하는 Entegris, Inc.로부터 구입 가능하고 수소에서 환원될 수 있는 산소를 제거하기 위한 금속 촉매를 포함하고 또한 수분을 제거하기 위해 견조제를 포함하는 "H" 정제기인 비교예) 및 C(지지체 위의 금속 촉매 및 분자체 견조제를 포함하는 하기 실시예 2에 기재된 스킴 2의 정제기)의 3의 정제기 기술에 대한 대기압 이하 조건 하의 수분 탈기체의 비교를 나타내고; 상세내용을 위해 텍스트를 참조하고 정제기 압력에 대해 표 1을 참조한다.

[0094] 도 3에서 탈기체 일시적 프로파일들로부터 볼 수 있는 것처럼, 특히 정제기 A와 관련하여, 상당한 다운시간이 안정한  $H_2O$  수준을 재확립하는 데 있어서 가스 분포 시스템 또는 스캐너에서 도입될 수 있다. 더욱이, 이들 수준은  $N_2$  가스에서의 수준보다 거의 2배 높고, 표 1을 참조한다. 반대로, 정제기 C는 가스 스위치에서 거의 일정한

$H_2O$  수준을 유지하여, 있다면, 임의의  $H_2$  유도 수분 탈기체를 완화시킨다. 정제기 C(실시예 2에서의 스킴 2의 정제기)를 제외한 모든 경우에, 질소 가스로부터의  $H_2$  가스 흐름으로의 스위치는 공정 스트림에서 5십억분율 초과의 수분을 방출시킨다.

### 표 1

[0095]

$N_2$  및  $H_2$  가스 흐름 및 대기압 이하 압력 하에 ppb 단위의 정제기 출구 수분

| 정제기  | $H_2O$ (ppb) |          | 압력(torr) |
|------|--------------|----------|----------|
|      | 가스           |          |          |
|      | $N_2$        | $H_2$    |          |
| A    | 10           | 22       | 240      |
| B(H) | 6            | 12       | 200      |
| C    | 2            | < 1(LDL) | 100      |

[0096]

$H_2$  유발 탈기체의 실험을 100-600torr 범위의 다양한 압력 값들에서 또한 수행하였다. 정제기 A 및 정제기 B 둘 다의 경우, 수분 탈기체 수준은 도 4에 도시된 바대로 더 낮은 압력에서 증가하는 것으로 보였다. 입증된 가장 낮은 압력에서,  $H_2$  탈기체 수준은 정제기 A 및 정제기 B에  $H_2O$  수준을 2배 증가시켰다. 절대 평균 수준은 각각  $H_2$  흐름 하에 20ppb<sub>v/v</sub> 및 10ppb<sub>v/v</sub> 근처에 도달하였다. 반대로 정제기 C를  $H_2$  흐름 하에 입증된 가장 낮은 압력에서 1ppb<sub>v/v</sub> 수준 미만 아래로 유지시켰다. 더 높은 압력 종점에서, 탈기체 여행은 감소하고, 더 높은 수분 순도 수준에 도달한다.  $N_2$ 로부터  $H_2$ 로의 흐름 스위치는 200torr과 비교하여 600torr에서 정제기 A 및 정제기 B 둘 다에 대해 탈기체를 절반 발생시킨다. 정제기 C는 100 및 600torr에서 도 4에 도시된 바대로  $N_2$ 에서  $H_2$  흐름 스위치 하에 수분 배기ガ스 제어를 제공하고; (수행되지 않은) 200torr에서의 수분 배기ガ스는 정제기 C에 대한 100torr 압력 결과와 동일하거나 더 우수한 것으로 예상되었다.

[0097]

이론에 구속되고자 함이 없이, 산소가 정제 동안 질소 가스로부터 금속 촉매에 의해 제거된다고 생각된다. 예를 들면, 고표면적 지지체 위의 니켈은 산소와 반응하여 화학흡착을 통해 산화니켈을 형성시킬 수 있다. 실온에서 수소와 같은 환원 가스로의 스위칭 시, 산화니켈의 일부 또는 전부는 니켈 금속 및 물로 환원된다. 이 정제기들이 대기압 이하 조건 하에 이 방출된 수분을 포획하기에 충분한 용량 또는 동력학을 갖지 않는다고 생각되므로, 이 물은 높은 수준(시험 조건 하에 5ppb<sub>v/v</sub> 초과)으로 정제기 A 및 정제기 B로부터 방출될 수 있다. 반대로, 정제기 C는 신속한 동력학(질량 이동) 및 시험 조건 하에 수소 가스로부터 생성된 물을 포획하고 효과적으로 감소시키는 결합 능력(열역학적 더 높은 흡착 평형 값)으로 정제기 A 및 정제기 B로부터 방출될 수 있다.

[0098]

도 4는  $N_2$ 에서  $H_2$  가스 흐름 스위치 하에 3개의 대표적인 정제기들에 대한 수분 탈기체 수준의 압력 의존성을 나타낸다. 실시예 2의 스킴 2에 기재된 본 발명의 베전인 정제기 C는 질소로부터 수소 가스로 스위칭 시 100-600torr 압력 범위에서 기기 LDL 이하(검출 한계 1ppb 이하)로 유지되는 출구 수분 수준을 갖는다.

[0099]

정제기 C를 도 5a에 도시된 바대로 입구에서 높은 수분 수준으로 처리함으로써 이의 성능을  $H_2$  가스 중에 추가로 시험한다. 정제기 C 출구는 기기 LDL 미만인 것으로 관찰되었다. 가스 흐름은 수분 입구 수준을 측정하도록 우회된다. 25ppm의 수분 도전이 150torr의 압력에서 1ppb 미만으로 제거되는 것으로 보였다. 다시 정제기 라인으로의 후속 스위치는 드라이다운 반응의 측정을 허용한다. 1십억분율 미만(<1ppb)의 수분의 수준은 8시간 내에 달성되었다. 실제 드라이다운 시간은 정제기 다운스트림 배관에 의존한다.

[0100]

도 5b는 또한 비교적 건조한 업스트림 가스 스트림(<50ppb 수분 공급물)에 대해 100torr에서  $N_2-H_2$  흐름 스위치로의 정제기 C에 대한 반응 패턴을 제공한다. LDL 수준 미만에서 건식 및 습식 업스트림 가스 둘 다에 대한 정제기 C의 다운스트림이 확립된다. 시험 조건 하의  $H_2O$ 의 분압의 측정치는 또한 도 5b에 제공된다. 건식 및 습식  $N_2$ (데이터 비도시) 및  $H_2$  가스 흐름 둘 다 하에 < 1E-07torr의 값들이 확립된다.

[0101]

EUV 진공 조건 하에 광학제품의 수명을 열화시키는 것을 공지된 것에 의한 본 발명의 시험 조건 하에 관찰된 정제기 출구 수분 수준에 기초한 광학 반사율에 대한 효과를 예측하기 위한 시도가 이루어졌다. 웨도우스키

(Wedowski) 등(Proc. SPIE 3767, 217(1999년 11월 23일)(본 명세서에 참조문현으로 그 전문이 포함됨))은 진공 챔버에서 1E-06torr 수증기의 존재 하에 Mo/Si 광학제품의 EUV 노출 시 거의 12%의 반사율 손실을 관찰하였다. 비가역적인 광학 반사율 손실의 소스로서의 상부 Si 층의 산화를 확인하도록 노출 후 아우거(Auger) 스퍼터 연구들이 사용되었다.

[0102] 맷추나리(Matsunari) 등은 1E-06(7.5E-09) 내지 1E-03(7.5E-06) Pa(torr) H<sub>2</sub>O 분압 범위에서 Ru 캡핑된 Ru/Si 광학 반사율에서의 Ru 및 Si 층들의 대수적 열화를 보고하였다(Matsunari 등, International Symposium on Extreme Ultraviolet Lithography EUVL Symposium 2005; 본 명세서에 참조문현으로 그 전문이 포함됨). 반사율 및 XPS 상관관계 데이터에 기초하여, H<sub>2</sub>O의 EUV 보조 산화가 광학 표면 반사율의 손실이 촉발되는 것으로 상정된다(Kakutani, Y., 등, Jpn. J. Appl. Phys. 46 (2007) pp. 6155-6160, 본 명세서에 참조문현으로 그 전문이 포함됨).

[0103] 정제기 C(본 명세서에 기재된 스크림 2 조성물, 실시예 2)는 100torr H<sub>2</sub> 가스에서 수분의 분압을 1E-07torr 미만으로 제한하는 것으로 도시되어 있다. 반대로, 정제기 A 및 정제기 B는 200torr 전체 H<sub>2</sub> 가스 압력에서 오직 1-5E-06torr H<sub>2</sub>O의 분압으로 수분을 제거하며 10 내지 50배 덜 효과적이다. 상대 수준에서, ME에 가스 분포 박스를 통해 도입된 수분 로드는 정제기 C에 의해 감소한다.

[0104] 3 가지 대표적인 H<sub>2</sub> 정제기 기술들에 걸친 수분 제거 데이터의 상기 비교들은 대기압 이하 조건 하에 정제기 C(본 명세서에 기재된 스크림 2 조성물, 실시예 2)의 명확한 이점을 보여준다. EUVL 분야에 대한 1ppb 미만의 수분 제거 수행 가스 정제기를 개발하기 위해 재료 특성의 조사가 수행되었다(데이터 비도시). 전체적으로, 진공 및 가스 스위치 하에 감소된 수분 탈기체 및 더 빠른 드라이다운이 관찰되었다.

[0105] 실시예 2

[0106] 스크림 1 조성물은 본 발명의 일 버전에서 고표면적 지지체 업스트립에서 33밀리리터(ml)의 Ni 베드 및 대략 2.2mm 비드(8x12 메쉬 비드)를 갖는 33ml의 13X 제올라이트 분자체 다운스트립의 베드이다. 각각의 베드 용적은 전체 정제기 용적의 약 50%이고; 베드 재료들은 입구 및 출구를 갖는 하우징 내에 포함된다.

[0107] 백만분율 용적 도전의 수분을 포함하는 N<sub>2</sub> 가스에서 정제기 매체 효율 시험들을 수행하고; APIMS를 사용하여 질소 가스로부터의 H<sub>2</sub>O의 제거를 측정한다.

[0108] 스크림 2 조성물은 본 발명의 다른 버전에서 고표면적 지지체 업스트립 위의 33ml의 Ni 베드 및 대략 0.7밀리미터 비드 크기(20x50 메쉬)를 갖는 33ml의 13X 제올라이트 분자체 다운스트립의 베드이다. 각각의 베드 용적은 전체 정제기 용적의 약 50%이고; 베드 재료들은 입구 및 출구를 갖는 하우징에 포함된다.

[0109] 스크림 1 및 스크림 2 조성물의 비교가 표 2에 제공되어 있다. 더 우수한 H<sub>2</sub>O 용량은 도 6에서의 차후 돌파 시간으로 입증되는 것처럼 스크림 2 조성물의 더 적은(0.7mm) 13X 분자체로 관찰되었다. 돌파 곡선은 스크림 2 조성물에 대해 더 날카롭고, 스크림 2 조성물은 더 높은 수분 제거 효율을 갖고: 10slpm의 유속에서의 질소 중의 12ppm v/v 수분 도전에 대한 스크림 2 조성물 제거 효율은 도 6에서 11000분 근처의 스크림 2 조성물에 대한 결과로 도시된 바대로 10조분율 용적의 수분 대 30조분율 용적의 수분이다. 관찰된 제거는 도 6에서 스크림 1 조성물에 대한 결과로 도시된 바대로 동일한 시험 조건 하에 약 80 내지 100조분율 용적의 수분이다.

[0110] 도 6에서 볼 수 있는 것처럼, 정제기 스크림 2에 대한 돌파 곡선이 가장 날카롭다. 더 날카로운 질량 이동 구역은 더 큰 작업 용량, 및 정제기 스크림 1에 대한 약 80조분율과 비교하여 정제기 스크림 2에 대한 약 20조분율의 더 낮은 농도 수준에 대한 더 빠른 접근을 제공한다. 정제기 스크림 2는 도 6에 도시되고 추가로 도 8에 예시된 것처럼 더 안정한 정제기 출구 수분 분포를 발생시킨다. 빠른 흡착제(더 작은 체 비드 크기로 인한 더 큰 D<sub>eff</sub>/R<sup>2</sup>)의 존재는 더 큰 수분 펠렛내 확산을 허용하고 평형 조건에 더 빨리 접근한다.

## 표 2

스크림 1 조성물 및 스크림 2 조성물의 비교.

|          | 스크림 1 조성물<br>(Ni 및 13X[8x12 메쉬]) | 스크림 2 조성물<br>(Ni 및 13X[20x50 메쉬]) |
|----------|----------------------------------|-----------------------------------|
| 흐름(SLPM) | 10                               | 10                                |

|                         |   |  |
|-------------------------|---|--|
| 도전( $N_2$ 중의 ppmv 수분)   | 12  | 12   |
| 압력(psig) 입구             | 50-55   | 50-55  |
| 출구(ppt <sub>v/v</sub> ) | 80ppt <sub>v/v</sub>                                      | 30ppt <sub>v/v</sub>                                       |
| 백분율 제거                  | 99.9993   | 99.9998  |
| 정제기 구성                  | 표준 엔터그리스 70KF<br>(66밀리리터(ml) 매체,<br>바디 1.5" 직경, 3.25" 길이) | 표준 엔터그리스 70KF<br>(66밀리리터들(ml) 매체,<br>바디 1.5" 직경, 3.25" 길이) |
| 재료(2개의 층들)              | 니켈(입구 측) = 33ml,<br>13X(출구 측) = 33ml                      | 니켈(입구 측) = 33ml,<br>13X(출구 측) = 33ml                       |

[0112] 표 3은 프럿들(Entegris, Inc.)을 갖는 70KF 하우징에서 스킴 1의 조성물에 대한 압력 입구(Pin), 분당 표준 리터 가스에서의 흐름 및 차등 압력을 요약한 것이다. 표 3은 또한 프럿들(Entegris, Inc.)을 갖는 70KF 하우징에서 스킴 2의 조성물에 대한 정제기를 통한 차등 압력을 또한 요약한 것이다. 2개의 샘플들에 대한 델타 압력은 약 ( $\pm 30\%$ ) 내이다.

| 스ქ 1 조성물 |    |          | 스ქ 2 조성물 |    |          |
|----------|----|----------|----------|----|----------|
| Pin      | 유동 | 델타 P     | Pin      | 유동 | 델타 P     |
| 15       | 1  | 0.131984 | 15       | 1  | 0.11603  |
| 30       | 1  | 0.07687  | 30       | 1  | 0.073969 |
| 60       | 1  | 0.042061 | 60       | 1  | 0.034809 |
| 90       | 1  | 0.031908 | 90       | 1  | 0.020305 |
|          |    |          |          |    |          |
| 15       | 3  | 0.352442 | 15       | 3  | 0.339388 |
| 30       | 3  | 0.258167 | 30       | 3  | 0.236411 |
| 60       | 3  | 0.146488 | 60       | 3  | 0.134885 |
| 90       | 3  | 0.092824 | 90       | 3  | 0.089923 |
|          |    |          |          |    |          |
| 15       | 10 | 1.341599 | 15       | 10 | 1.325645 |
| 30       | 10 | 0.92389  | 30       | 10 | 0.880379 |
| 60       | 10 | 0.558395 | 60       | 10 | 0.507632 |
| 90       | 10 | 0.398854 | 90       | 10 | 0.34809  |

[0113]

[0114] 정제기 크기 = 표준 70KF 엔터그리스 정제기 바디

[0115]

도 6은 고표면적 지지체 위의 니켈 금속 및 13X 분자체들(0.7밀리미터 비드 크기)을 갖는 정제기(스ქ 2 조성물)에 대한 도전 수분의 돌파 곡선을 예시한 것이다. 돌파 곡선은 약  $11.5 \times 10^3$ 분에서  $12.8 \times 10^3$ 분(약  $1.3 \times 10^3$ 분 이하)까지의 시간에 약 20조분율 용적의 기준치에서 정제기의 평균 기준 출구 농도의 5배의 변화인 100조분율 용적까지의 출구 수분 농도 증가를 특징으로 하고; 이 정제기 스ქ 2는 날카로운 돌파 곡선을 나타낸다. 고표면적 지지체 위의 니켈 금속 및 2.2밀리미터 비드 크기인 13X 분자체들을 갖는 정제기(스ქ 1 조성물)에 대한 수분에 의한 돌파 곡선은  $4 \times 10^3$ 분에서  $7 \times 10^3$ 분(약  $3 \times 10^3$ 분)까지의 시간에 약 80조분율 용적의 기준치에서 정제기의 평균 기준 출구 농도의 약 5배의 변화인 최대 약 400조분율 용적 농도까지의 출구 수분 농도 증가를 특징으로 하고; 스ქ 1 정제기는 스ქ 2 정제기보다 수분에 의한 덜 날카로운 돌파 곡선을 갖는다. 이 그래프는 스ქ 1 조성물 및 스ქ 2 정제기 조성물 둘 다 4000분(66.6시간) 후 정제기 출구에서 100조분율 미만의 수분을 달성 할 수 있다는 것을 나타낸다.

[0116]

도전으로부터의 수분 제거율(%)은 스ქ 1의 정제기에 대해 99.9993%이고, 도전으로부터의 수분 제거율(%)은 스ქ 2의 조성물에 대해 99.9998%이다.

[0117]

도 7은 스ქ 1 및 스ქ 2 정제기 조성물들에 대한 압력 강하 곡선들을 예시한 것이다; 차등 압력 데이터가 상기 표 3에 요약되어 있다.

[0118]

도 8은 각각 피크 순도 및 안정성에 대해 모니터링되는 10 SLPM 가스 흐름에서 1천 2백만 분율 용적(ppmv)의 수분 도전 하에 표준 70KF 크기 정제기 하우징들에서 스ქ 1 조성물 및 스ქ 2 조성물에 대한 출구 수분 함량을 예시한 것이다. 스ქ 2 매체에 대한 피크 분포는 25ppt<sub>v</sub>의 FWHM(완전 폭 반 최대)로 30조분율 용적(ppt<sub>v</sub>)이다.

스Kim 1 매체는 피크 순도 및 안정성, 즉, 80pptv 피크 및 30pptv FWHM을 갖는다.

[0119] 이론에 구속되고자 함이 없이, 정제기 베드의 평형 구역에서의 효율은 제거되는 불순물 가스 및 정제되는 별크 가스에 대한 평형 등온식과 직접적으로 관련된다. 흡착제 및 결합제들이 양 및 화학 조성이 유사하므로, 이 등온식은 이 실시예에서 13X 제올라이트의 2개의 입자 크기에 거의 동일해야 한다. 수분의 수준은 더 작은 비드 크기(0.7mm)를 통해 통과한 가스에 대해 약 20조분율 용적 내지 약 50조분율 용적( $\text{ppt}_{\text{v/v}}$ )이고, 더 큰 비드 크기(2.2mm)를 통해 통과한 가스에 대해 약 100 $\text{ppt}_{\text{v/v}}$ 이다. 이산화탄소 및 질소 가스들의 흡착에 대한 평형 등온식은 2개의 샘플들(2.2mm 및 0.7mm 비드들)의 평형 용량들이 실험 오차의 한계 내에 동일하다는 것을 확인시켜 준다. 물 흡착 용량들은 또한 2개의 샘플들(2.2mm 및 0.7mm 비드들)에 동일한 것으로 예상된다. 이들 2개의 정제기 베드 구성들에 대한 압력 강하는 표 3 및 도 7에서 데이터에 예시된 것과 실질적으로 동일하다. 2개의 정제기들에 대한 (스Kim 2에 대해 더 높은) 수분 제거 효율 및 (스Kim 2에 대해 더 높은) 순도 안정성의 차이는 2의 조성물들에 대한 제올라이트 건조제의 입자 크기의 차이로 인한 것으로 생각되고, 분자체 흡착제 펠렛으로의 오염물질의 질량 이동 속도는 ( $D_{\text{eff}}/R^2$ )로 기재된 바대로 펠렛 반경의 제곱에 역비례하여 증가한다. 순도 안정성이 산탄 잡음에 의해 지배되지 않는 것으로 입증되었다(피크 수분 수준 및 변동 둘 다는 스Kim 2에 대해 정제기에 대해 더 낫다).

#### 실시예 3

[0120] 재료들의 다수의 별개의 베드들 또는 정제 매체의 다수의 별개의 층들(각각의 층은 특정한 오염물질을 제거함)을 포함하는 정제기들에 의한 한가지 문제점은 1개의 베드로부터 인접한 베드로의 재료 이동이 있을 수 있다는 것이다. 파티션, 필터 또는 메쉬 스크린이 사용되더라도, 이들은 사용 동안 기울어질 수 있거나 1개의 층으로부터 다른 층으로의 베드 또는 입자 이동을 허용하는 이들의 테두리들에서 통로들을 갖는다. 다운스트림 정제기 매체가 업스트림 정제기 매체로 부분적으로 코팅될 수 있고, 따라서 더 적은 오염물질 제거 용량 또는 안정성을 가지므로, 1개의 층으로부터 다른 층으로의 재료의 이동은 정제기 성능 감소를 발생시킬 수 있다.

[0121] 이러한 문제점은 적어도 업스트림 정제 매체 및 상이한 다운스트림 정제 매체, 업스트림과 다운스트림 매체 사이에 있는 매체 입자들 및 매체 미립자들 또는 분진을 보유하는 가스 투과성 막을 포함하는 정제기를 사용함으로써 해결될 수 있다. 막은 정제기 하우징 배향과 무관하게 다운스트림 매체의 채널링을 방지하는 충분한 힘으로 정제기 하우징에서 다운스트림 매체를 제자리에 단단히 보유하거나 고정한다. 업스트림 매체 입자들을 갖는 임의의 가스가 이를 매체 입자들이 보유되는 막을 통해 흐르도록 강제되도록, 막은 이의 테두리들에서 균일하게 고정된다.

#### 보유 고리의 존재 및 부재 하의 수소 가스의 정제

[0122] 다층 정제기들에서, 최소 층 이동이 존재하고, 인접한 정제 매체 층들의 마이크로입자들(약 0.03마이크론 내지 10마이크론의 마이크론 및 마이크론 이하 크기의 입자들), 미립자들 및 분진의 이동이 일어나지 않거나 정제기 성능에 부정적으로 영향을 미치지 않는다는 것이 이전에 추정되었다.

[0123] 조사 동안, 많은 정제 디바이스들이 개방되고 조사되었다. 몇몇 정제 디바이스들이 베드 층들 사이에 와이어 메쉬 재료를 사용한다는 것이 발견되었다. 이를 디바이스들에서 와이어 메쉬 재료를 하우징에 고정하기 위한 물리적 기전이 관찰되지 않았다.

[0124] 가스 정제기 성능에서 (마이크로입자들 및 밀리미터 크기의 매체 입자들을 포함하는) 정제 매체 입자 이동의 효과를 결정하기 위해 실험을 수행한다.

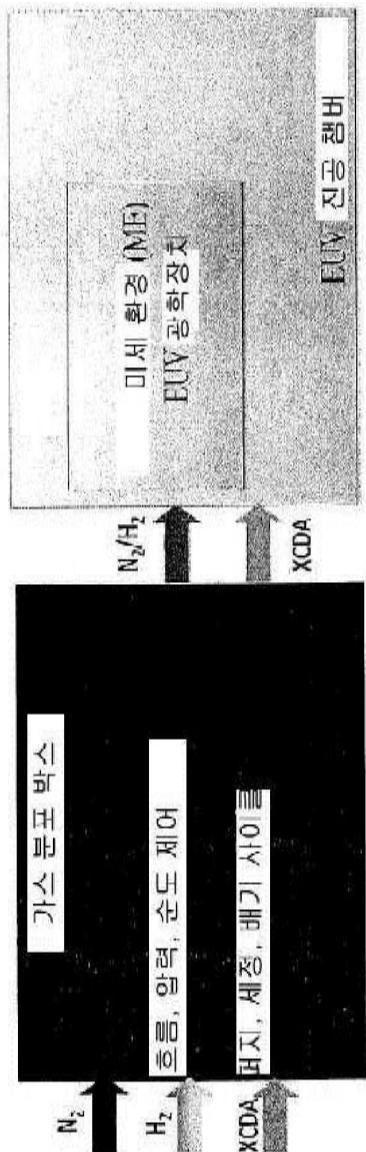
[0125] 시험 가스는 분당 표준 5리터의 유속 및 30 평방 인치당 파운드의 압력에서 수소(AirGas Industrial Grade)이다. 검출 시스템은 APIMS(대기압 이온화 질량 분광법)이다. 70K 크기의 엔터그리스 정제된 바디에서 실험을 수행한다. 정제기는 Ni/NiO 압출물의 1개의 층 및 대략 0.7밀리미터 비드 크기(20x50 메쉬)를 갖는 13X 분자체들 다운스트림의 제2 층을 포함하는 2층 충전 베드이다. 다공성 막은 스테인리스 강 펠트이다.

[0126] 이 실시예에서, 막은 정제기 하우징의 내부 직경에 맞도록 절단된 스테인리스 강 천/펠트이다. 이 막 디스크는 각각의 시험 정제기들에 대해 하우징에서 정제 매체의 제1 층의 상부에 배치된다. 막은 공칭 0.1마이크론 기공 크기를 갖고, 이 실시예에서 사용되는 매체의 경우, 이 크기는 인접한 베드로부터의 매체가 다운스트림 층을 코팅하는 것을 방지한다.

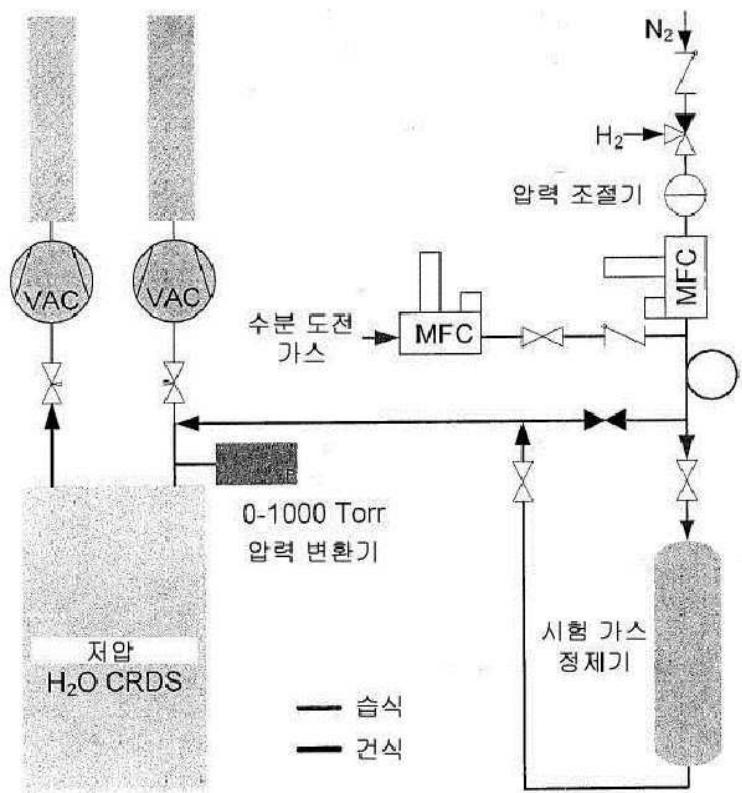
- [0129] 1개의 시험 정제기의 경우, 업스트림 매체는 펠트 막에 직접 로딩되고 – 이 정제기는 도 9에서 "스냅 고리 무"로 지정된다. 업스트림 프럿(301)을 사용하여도 11에 예시된 바대로 완료되었다.
- [0130] 다른 시험 정제기에서, 보유 고리는 다운스트림 매체 및 하우징에 대해 확고히 펠트 막을 고정하기 위해 사용된다. 이후, 업스트림 매체는 이 어셈블리로 로딩되고, 하우징은 업스트림 프럿(301)을 사용하여도 11에 예시된 바대로 완료되었다.
- [0131] 그래프에서의 수분 농도들은 유사한 시험 조건 하에 수소 가스로 도전된 2개의 시험 정제기들로부터이고; 각각의 정제기는 정제기 매체의 층들 사이에 동일한 펠트 막(공칭 0.1마이크론 기공 크기)을 갖는 동일한 정제기 매체 층들을 갖는다. 일 경우에, 정제기는 막을 제자리에 고정하는 보유 고리가 없고(상부 자취, 도 9) 및 다른 경우에, 시험 정제기는 막을 제자리에 고정하는 보유 고리를 사용하였다(하부 자취, 도 9).
- [0132] 도 9의 상부 자취는, 시험 32시간 동안 동일한 정제기 매체 층들에 대해, 표준 편차 ( $0.098\text{ppb}_{v/v}$ )로 ( $0.315\text{ppb}_{v/v}$ )인 보유 고리가 없는 정제기로부터의 수소 출구에서의 수분 농도와 비교하여, 정제기로부터의 수소 출구의 수분 농도가 더 낮고( $0.098\text{ppb}_{v/v}$ ), 하우징 및 다운스트림 매체에 대해 막의 테두리들을 고정하는 보유 고리에 의해 더 낮은 표준 편차( $0.015\text{ppb}_{v/v}$ )를 갖는다는 것을 예시한다. 보유 고리에 의한 압출물 이동 방지는 가스 여과 디바이스의 개선된 수분 제거 성능과 상관된다.
- [0133] 보유 고리의 실행은 층들 사이의 정제 매체의 이동을 방지한다.
- [0134] 정제기 어셈블리, 활성화 및 사용 동안 니켈 압출물의 이동은  $\text{H}_2$  가스에서의 이의 조작 동안 정제기 출구에서 수분 불순물의 손실을 발생시킬 수 있다. 도 10의 상부 이미지에서, 막 필터는 보유 고리 없이 2개의 분리 매체 층들 사이에 배치된다. 이 해결책은 도시된 바대로 Ni 이동을 방지하기에 적절하지 않다. 도 10의 상부 이미지는 제자리에 보유 고리 없이 사용되는 정제기에서의 바로 펠트 스크린 막 아래의 다운스트림 매체를 나타낸다. 샘플의 테두리들 주위에 명확히 보이는 업스트림 매체의 작은 흑색 입자들(201)이 존재하고, 다운스트림 매질(202)은 변색된 외관을 가져서 다운스트림 매체를 코팅하는 업스트림 매체의 더 어두운 미립자들을 나타낸다. 보유 고리 없이, 막은 조작 동안 기울어지는 이의 능력으로 인해 효과적이지 않다. 보유 고리(204)는 중앙에서 도시된 바대로 막(205)의 상부에 하우징(203)으로 삽입된다. 보유 고리의 실행은 도 10의 하부 이미지에 도시된 바대로 매체 입자 이동을 방지하는 데 효과적인 것으로 입증되었고, 이 하부 이미지는 보유 고리를 제자리에서 사용한 후 정제기에서 바로 펠트 스크린 아래의 다운스트림 매질(206)을 나타낸다. 업스트림 매체의 작은 흑색 입자들 또는 다운스트림 매체의 변색이 존재하지 않는다. 다운스트림 매체는 이의 백색 외관을 보유하고, 이의 테두리들에서 펠트 스크린 막을 고정함으로써, 업스트림 매체 이동이 방지된다는 것을 나타낸다.
- [0135] 이 실시예는 매체 층들 사이의 펠트 막을 고정함으로써(여기서, 막의 전체 표면이 다운스트림 매체와 확실히 접촉하고 막이 하우징과 고정된 위치로 있음) 고정된 막이 도 10에 도시된 바대로 업스트림 매체가 다운스트림 매체로의 이동을 상당히 또는 완전히 제거할 수 있고 정제기가 도 9에 도시된 바대로 정제 및 안정성의 더 낮은 수준으로 도달할 수 있다는 것을 나타낸다.
- [0136] 본 발명이 이들의 특정한 구현예들을 참조하여 상당히 자세히 기재되어 있지만, 다른 버전들이 가능하다. 따라서, 특히청구범위의 정신 및 범위는 이 명세서에 포함된 설명 및 버전들에 제한되지 않아야 한다.
- [0137] 본 명세서에 표시된 모든 특허들, 공개 출원 및 참조문헌의 교시내용은 그 전문이 참조문헌으로 포함된다.

## 도면

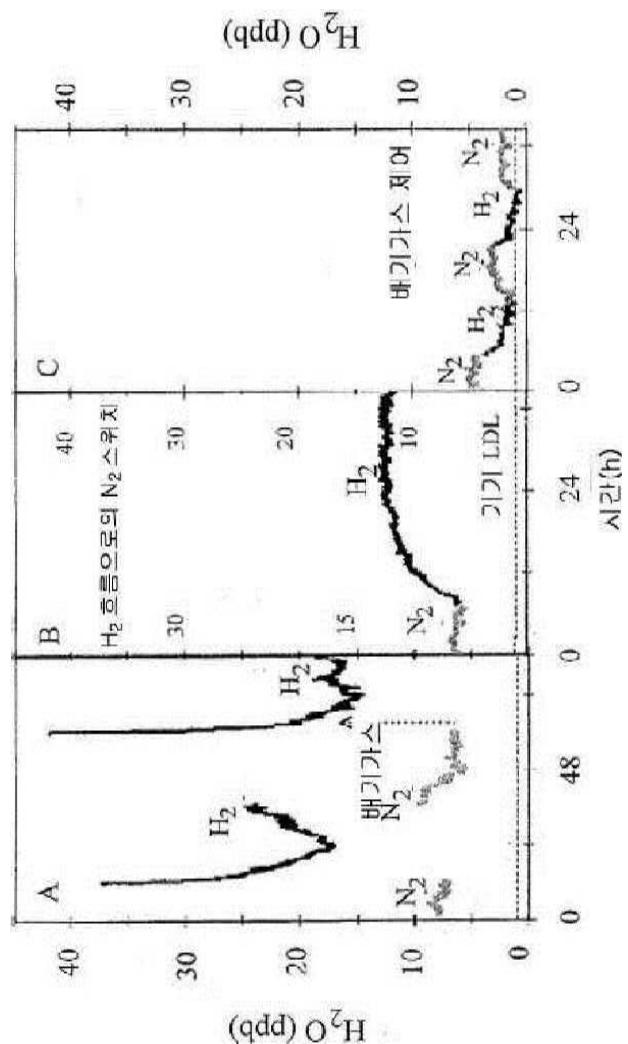
### 도면1



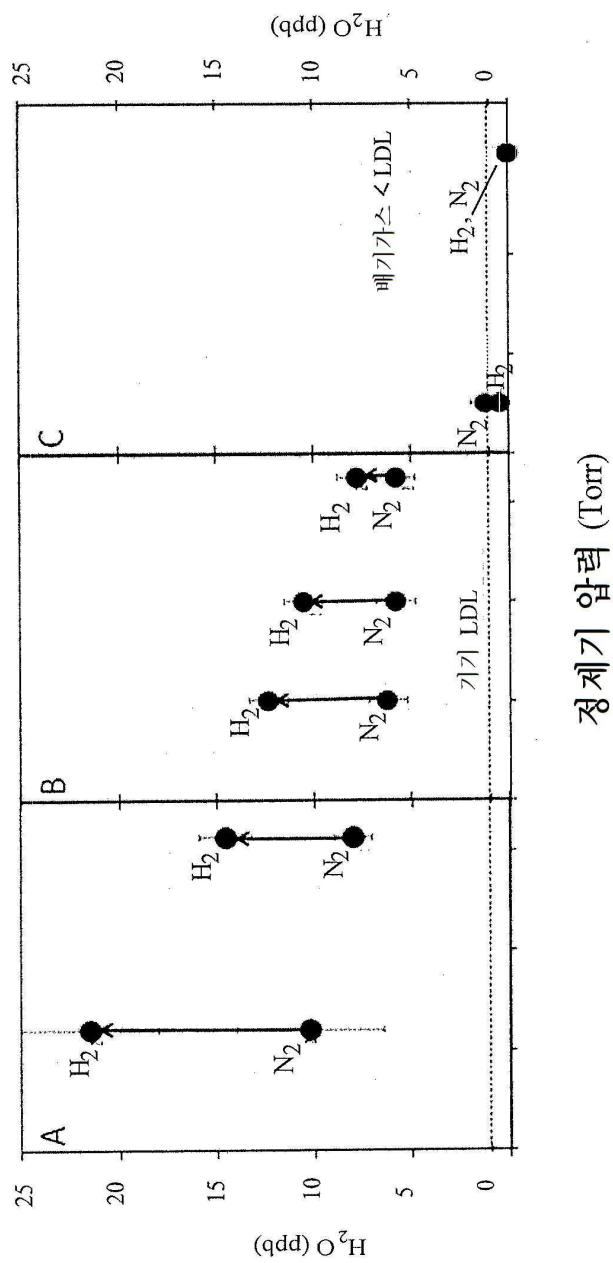
도면2



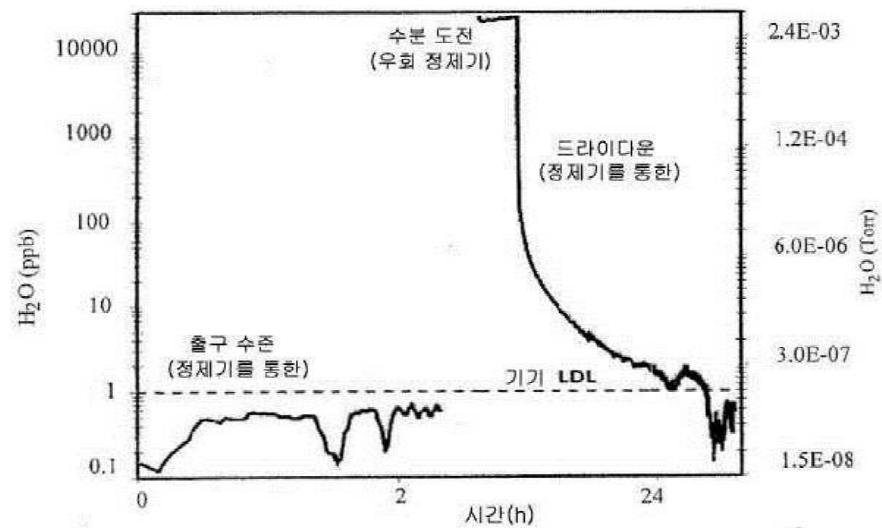
도면3



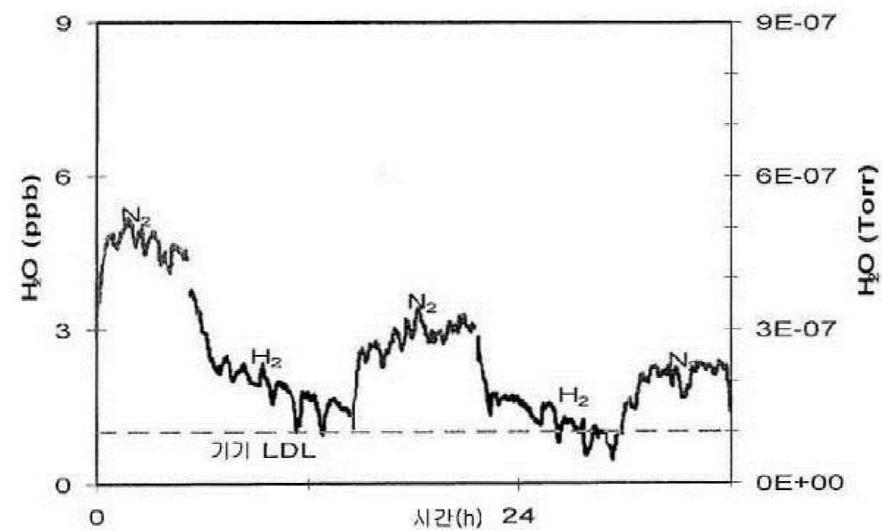
## 도면4



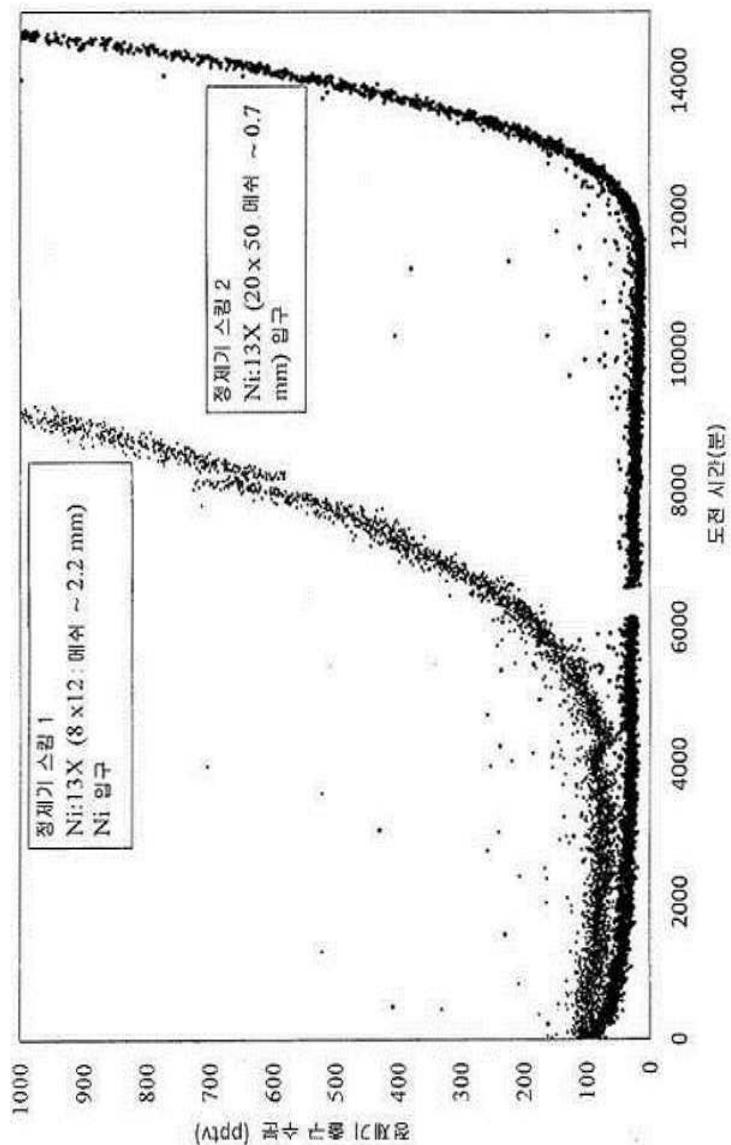
도면5a



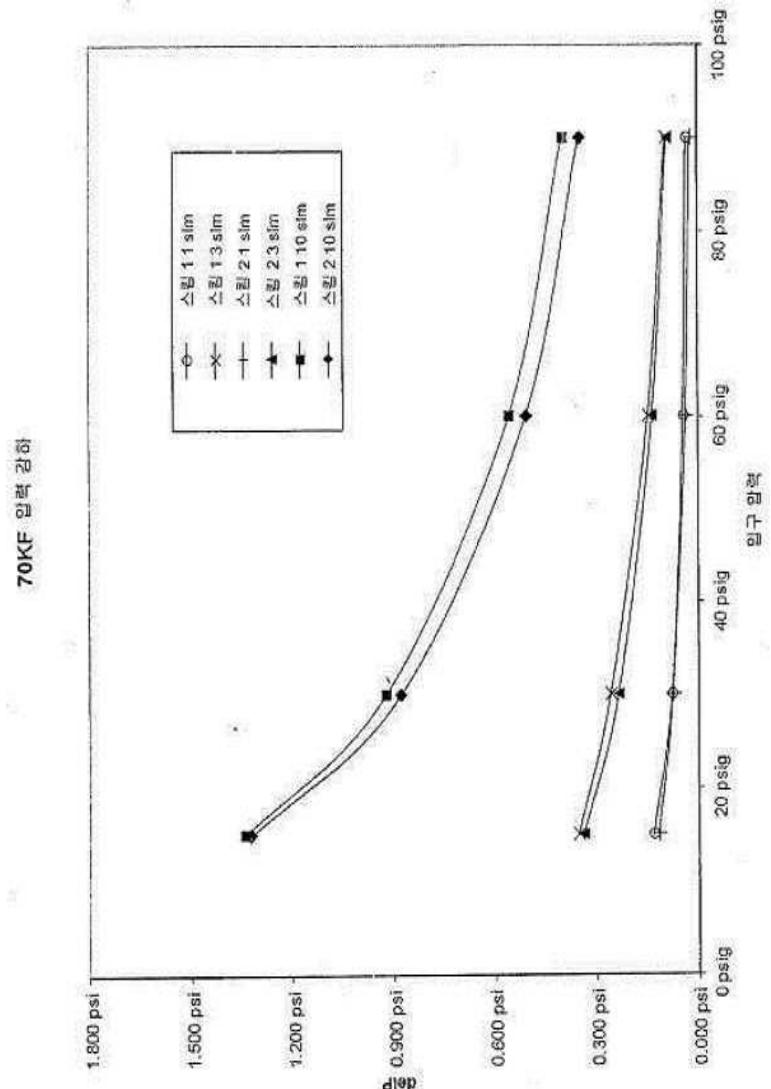
도면5b



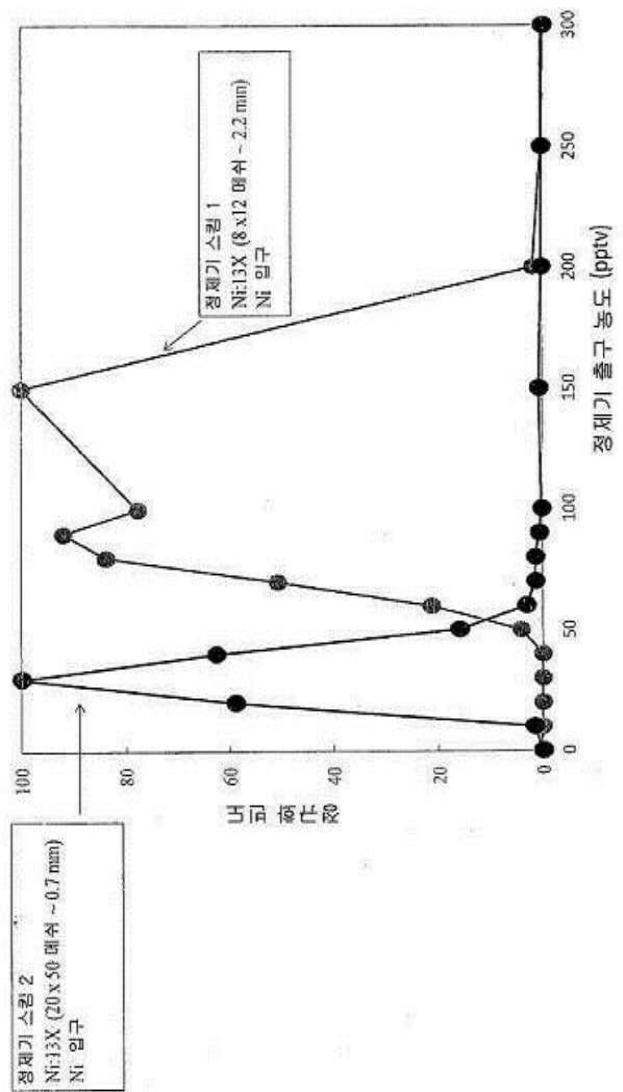
도면6



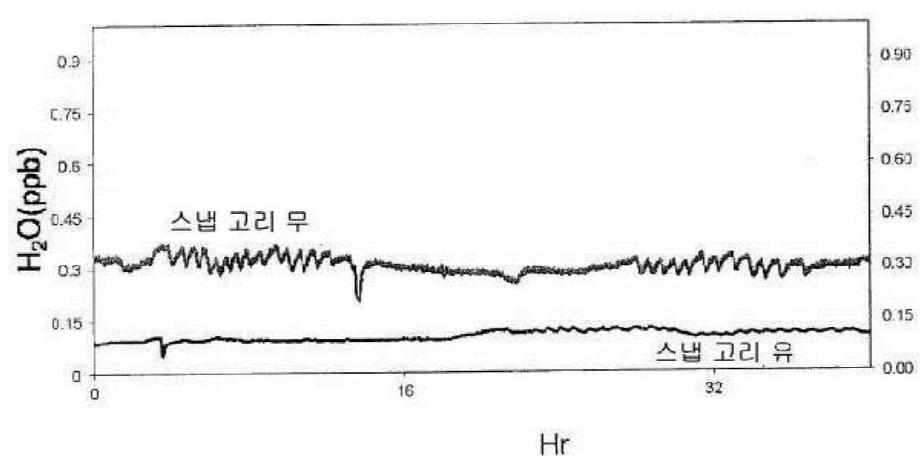
## 도면7



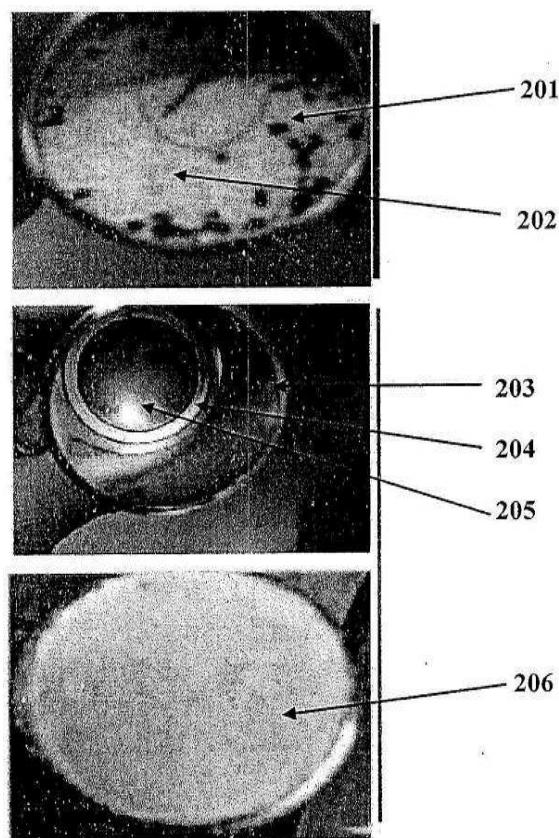
도면8



도면9



도면10



도면11

