



등록특허 10-2483803



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년12월30일  
(11) 등록번호 10-2483803  
(24) 등록일자 2022년12월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*B01D 53/44* (2006.01) *B01D 53/78* (2006.01)  
*B01F 23/10* (2022.01) *H01G 4/06* (2006.01)

(52) CPC특허분류  
*B01D 53/44* (2013.01)  
*B01D 53/78* (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-7031690

(22) 출원일자(국제) 2017년04월14일  
심사청구일자 2020년03월25일

(85) 번역문제출일자 2018년10월31일

(65) 공개번호 10-2018-0135915

(43) 공개일자 2018년12월21일

(86) 국제출원번호 PCT/US2017/027634

(87) 국제공개번호 WO 2017/181013

국제공개일자 2017년10월19일

(30) 우선권주장

62/323,697 2016년04월16일 미국(US)

(56) 선행기술조사문현

JP04154193 A

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 16 항

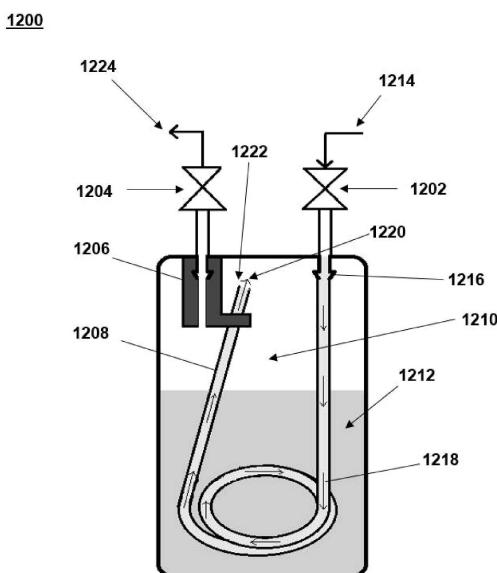
심사관 : 최경연

(54) 발명의 명칭 **프로세스 가스의 전달을 위한 방법, 시스템 및 장치**

**(57) 요 약**

본원에서는, 크리티컬 프로세스 또는 애플리케이션으로의 고 순도 프로세스 가스의 증기 상 전달을 위한 방법, 시스템 및 장치가 제공된다.

**대 표 도** - 도12



- (52) CPC특허분류  
*B01F 23/10* (2022.01)  
*H01G 4/06* (2013.01)
- (72) 발명자  
**스피겔먼 제프리 제이**  
미국 92130 캘리포니아주 샌디에고 메도우즈 텔 마  
5289  
**하인라인 에드워드**  
미국 92103 캘리포니아주 샌디에고 클리블랜드 애  
비뉴 1270 유닛 에프-147  
**라모스 크리스토퍼**  
미국 91902 캘리포니아주 보니타 서리 드라이브  
347  
**트라멜 제레미아**  
미국 92124 캘리포니아주 샌디에고 클레이몬트 메  
사 불러바드 10927
- 

- (56) 선행기술조사문현  
JP07230953 X2  
JP2000277433 A  
JP2015514005 A  
JP61222907 A

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

(a) 액체 및 증기 상을 포함하도록 구성된 장치 내에 프로세스 화학물질 (process chemical) 및 용매를 포함하는 비(非)수성 용액을 제공하는 단계로서, 상기 비수성 용액이 상기 프로세스 화학물질의 무수 증기의 양을 포함하는 증기 상을 갖는, 비수성 용액을 제공하는 단계;

(b) 캐리어 가스 (carrier gas) 또는 진공을 상기 증기 상과 접촉시켜 가스 스트림을 형성하는 단계; 및

(c) 상기 무수 증기를 포함하는 가스 스트림을 크리티컬 (critical) 프로세스 또는 애플리케이션에 전달하는 단계

를 포함하는, 프로세스 화학물질을 전달하는 방법으로서,

상기 프로세스 화학물질이 히드라진이고, 상기 용매가 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 1,3-디메틸-3,4,5,6-테트라하드로-2(1H)-파리미디논 (DMPU) 및 폴리(에틸렌 글리콜) 디메틸 에테르로 이루어진 군으로부터 선택되는, 프로세스 화학물질을 전달하는 방법.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서, 하기 파라미터: (a) 상기 비수성 용액의 온도, (b) 상기 비수성 용액의 압력, (c) 상기 비수성 용액의 농도, (d) 상기 캐리어 가스의 온도, (e) 상기 캐리어 가스 또는 진공의 압력, 및 (f) 상기 캐리어 가스의 유량 중 적어도 하나를 변화시킴으로써, 상기 증기 상의 적어도 하나의 성분의 농도를 변화시키는 단계를 추가로 포함하는, 프로세스 화학물질을 전달하는 방법.

#### 청구항 3

제 1 항에 있어서, 적어도 하나의 멤브레인이 상기 장치 내에 배치되어 있고, 상기 멤브레인은 상기 증기 상을 상기 비수성 용액으로부터 적어도 부분적으로 분리하도록 구성되어 있는, 프로세스 화학물질을 전달하는 방법.

#### 청구항 4

제 3 항에 있어서, 상기 무수 증기가 상기 비수성 용액의 다른 성분보다 빠른 속도로 상기 멤브레인을 투과하고, 및/또는 상기 멤브레인이 이온 교환 멤브레인인, 프로세스 화학물질을 전달하는 방법.

#### 청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 가스 스트림으로부터 오염물을 제거하는 단계를 추가로 포함하는, 프로세스 화학물질을 전달하는 방법.

#### 청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 캐리어 가스가 질소, 아르곤, 수소, 청정한 건조 공기, 헬륨, 암모니아, 및 실온 및 대기압에서 안정한 다른 가스로 이루어진 군으로부터 선택되는, 프로세스 화학물질을 전달하는 방법.

#### 청구항 7

제 1 항에 있어서, 상기 비수성 용액에 에너지를 부가함으로써 상기 증기 상의 적어도 하나의 성분의 농도를 변화시키는 단계를 추가로 포함하는, 프로세스 화학물질을 전달하는 방법.

#### 청구항 8

제 1 항에 있어서, 상기 비수성 용액이 25 중량% 내지 69 중량%, 또는 65 중량% 내지 69 중량% 의 히드라진을 포함하는 비수성 히드라진 용액인, 프로세스 화학물질을 전달하는 방법.

**청구항 9**

제 1 항에 있어서, 상기 비수성 용액이 0.1%, 0.01% 또는 0.001% 미만의 물을 함유하는, 프로세스 화학물질을 전달하는 방법.

**청구항 10**

제 1 항에 있어서, 상기 비수성 용액의 온도, 상기 캐리어 가스의 온도, 및 상기 진공의 온도 중 하나 이상이 제어됨으로써 상기 가스 스트림에서 전달되는 무수 증기의 농도가 전달되는 평균 농도의 5% 이내 또는 전달되는 평균 농도의 3% 이내에서 안정한, 프로세스 화학물질을 전달하는 방법.

**청구항 11**

- (a) 액체 및 증기 상을 포함하도록 구성된 장치;
- (b) 상기 장치 내에 제공되는 프로세스 화학물질 및 용매를 포함하는 비수성 용액으로서, 상기 프로세스 화학물질의 무수 증기의 양을 포함하는 증기 상을 갖는 비수성 용액; 및
- (c) 상기 증기 상과 유체 접촉하고 있으며 상기 무수 증기를 함유하는 가스 스트림을 형성하도록 구성된 캐리어 가스 또는 진공

을 포함하는 화학물질 전달 시스템으로서,

상기 프로세스 화학물질이 히드라진이고, 상기 장치가 가스 스트림을 크리티컬 프로세스 또는 애플리케이션에 전달하도록 구성된 배출구를 갖고, 상기 용매가 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 1,3-디메틸-3,4,5,6-테트라히드로-2(1H)-피리미디논 (DMPU) 및 폴리(에틸렌 글리콜) 디메틸 에테르로 이루어진 군으로부터 선택되는, 화학물질 전달 시스템.

**청구항 12**

제 11 항에 있어서, 하기 파라미터: (a) 상기 비수성 용액의 온도, (b) 상기 비수성 용액의 압력, (c) 상기 비수성 용액의 농도, (d) 상기 캐리어 가스의 온도, (e) 상기 캐리어 가스 또는 진공의 압력, 및 (f) 상기 캐리어 가스의 유량 중 적어도 하나를 변화시킴으로써, 상기 증기 상의 적어도 하나의 성분의 농도를 변화시키도록 구성된 하나 이상의 구성요소를 추가로 포함하는 화학물질 전달 시스템.

**청구항 13**

제 11 항에 있어서, 상기 장치가 상기 증기 상을 상기 비수성 용액으로부터 적어도 부분적으로 분리하도록 구성된 적어도 하나의 멤브레인을 포함하는, 화학물질 전달 시스템.

**청구항 14**

제 11 항에 있어서, 상기 캐리어 가스가 질소, 아르곤, 수소, 청정한 건조 공기, 헬륨, 암모니아, 및 실온 및 대기압에서 안정한 다른 가스로 이루어진 군으로부터 선택되는 화학물질 전달 시스템.

**청구항 15**

제 11 항에 있어서, 상기 장치가 상기 비수성 용액에 에너지를 부가하도록 구성된 구성요소를 추가로 포함하고, 및/또는 상기 비수성 용액이 25 중량% 내지 69 중량% 의 히드라진을 포함하는 비수성 히드라진 용액인 화학물질 전달 시스템.

**청구항 16**

제 13 항에 있어서, 상기 멤브레인이 이온 교환 멤브레인인, 화학물질 전달 시스템.

**청구항 17**

삭제

**청구항 18**

삭제

청구항 19

삭제

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 관련 출원(들)에 대한 상호 참조

[0002] 본 출원은 또한 35 U.S.C. § 119(e) 하에서, 2016년 4월 16일자 출원된 미국 특허 출원 제 62/323,697 호의 우선권을 주장한다. 이러한 출원의 전체 내용은 본원에 참조로서 인용된다.

[0003] 기술 분야

[0004] 마이크로 전자 장치 및 다른 크리티컬 (critical) 프로세스 적용에서의 고 순도 프로세스 가스 (process gas)의 증기 상 전달을 위한 방법, 시스템 및 장치에 관한 것이다.

## 배경 기술

[0005] 다양한 프로세스 가스가 마이크로 전자 장치의 제조 및 프로세싱에 사용될 수 있다. 또한, 다양한 화학물질이 고 순도 가스가 요구되는 다른 환경, 예를 들어 비제한적으로, 마이크로 전자 장치 애플리케이션, 웨이퍼 세정, 웨이퍼 본딩, 포토레지스트 스트립핑 (photoresist stripping), 규소 산화, 표면 부동화, 포토리소그래피 마스크 (photolithography mask) 세정, 원자층 증착 (deposition), 화학 증기 증착, 평면 패널 디스플레이, 박테리아, 바이러스 및 기타 생물학적 작용제로 오염된 표면의 소독, 산업용 부품 세정, 약제 제조, 나노물질 제조, 전력 생산 및 제어 장치, 연료 전지, 전력 전달 장치, 및 프로세스 제어 및 순도가 크리티컬 고려 사항인 다른 애플리케이션을 포함하는, 크리티컬 프로세스 또는 애플리케이션에 사용될 수 있다. 이러한 프로세스 및 애플리케이션에서는, 제어된 작동 조건, 예를 들어 온도, 압력 및 유량 하에서의 특정량의 특정한 프로세스 가스의 전달이 요구된다.

[0006] 다양한 이유로, 프로세스 화학물질의 가스 상 전달이 액체 상 전달보다 바람직하다. 프로세스 화학물질의 낮은 질량 흐름이 요구되는 애플리케이션의 경우, 프로세스 화학물질의 액체 전달은 충분히 정확하거나 깨끗하지 못하다. 가스 전달이 전달의 용이성, 정확성 및 순도의 관점에서 바람직할 것이다. 가스 유동 장치가 액체 전달 장치보다 정확한 제어를 맞추는데 있어 더 우수하다. 부가적으로, 마이크로 전자 장치 애플리케이션 및 다른 크리티컬 프로세스는, 전형적으로 가스 전달을 액체 전달보다 상당히 더 용이하게 하는 광범위한 가스 취급 시스템을 갖는다. 하나의 접근법은 프로세스 화학물질 성분을 사용 지점에서 또는 그 근방에서 직접 기화시키는 것이다. 액체를 기화시키는 것은, 무거운 오염물질을 남겨둠으로써, 프로세스 화학물질을 정제하는 프로세스를 제공한다. 하지만, 안전성, 취급성, 안정성 및/또는 순도의 이유에서, 다수의 프로세스 가스는 직접 기화로 처리가능 하지 않다.

[0007] 마이크로 전자 장치 애플리케이션, 및 다른 크리티컬 프로세스 또는 애플리케이션에 사용되는 다수의 프로세스 가스가 존재한다. 오존은 전형적으로 반도체 표면의 세정 (예를 들어, 포토레지스트 스트립핑)에서, 및 산화제 (예를 들어, 산화물 또는 수산화물 층을 형성함)로서 사용되는 가스이다. 이전의 액체-기반 접근법과 달리, 마이크로 전자 장치 애플리케이션 및 다른 크리티컬 프로세스에서 오존 가스를 사용하는 하나의 이점은, 가스가 표면에 높은 종횡비 피쳐 (feature)로 접근할 수 있다는 점이다. 예를 들어, 국제 반도체 기술 로드맵 (International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS))에 따르면, 현재 반도체 프로세스는 20-22 nm 만큼 작은 하프-피치 (half-pitch) 와 호환 가능해야 한다. 반도체의 다음 기술 노드 (node)는 10 nm의 하프-피치를 가질 것으로 예상되며, ITRS는 가까운 미래에 <7 nm 하프-피치를 요구할 것이다. 이러한 차원에서, 프로세스 액체의 표면 장력은 깊은 홀 또는 채널의 하단, 및 높은 종횡비 피쳐의 코너에 접근하는 것을 막기 때문에, 액체-기반의 화학적 프로세싱은 실현 가능하지 않다. 따라서, 가스는 상기와 같은 표면 장력 제한을 받지 않기 때문에, 오존 가스가 일부 경우에 있어 액체-기반 프로세스의 특정한 제한을 극복하는데 사용되어 왔다. 플라즈마-기반 프로세스가 또한 액체-기반 프로세스의 특정한 제한을 극복하는데 이용되어 왔다. 하지만, 오존- 및 플라즈마-기반 프로세스는, 특히 운용 비용, 불충분한 프로세스 제어, 원치 않는 부반응 및 비효율적인 세정을 비롯한, 자체적인 한계들을 나타낸다.

[0008] 다른 문제는 성공적인 증착에 필요한 온도에 관한 것이다. 규소 질화물 (SiN) 과 관련하여, 예를 들어 암모니아 ( $\text{NH}_3$ ) 는 현재  $500\text{ }^\circ\text{C}$  또는 심지어  $600\text{ }^\circ\text{C}$  초과의 온도에서 종종 사용된다. 증착을 위해 이와 같이 높은 온도를 유지하는 것은 비용이 많이 들며, 보다 낮은 온도에서 증착시키는 것이 바람직할 것이다. 또한, 신규한 반도체 디바이스 기술은  $400\text{ }^\circ\text{C}$  초과의 승온의 사용을 금지하는, 엄격한 열 소모 비용 (thermal budget) 을 갖는다. 히드라진 ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ) 은, 보다 낮은 증착 온도 및 자발적 반응으로 질화물의 형성을 유도하는 히드라진의 유리한 열역학으로 인해, 보다 낮은 온도를 부분적으로 탐구해보는 기회를 제공한다. 문헌 (Burton et al. *J. Electrochem. Soc.*, 155(7) D508-D516 (2008)) 에 보고되어 있지만, 히드라진 사용은, 히드라진을 사용하는 것과 관련된 심각한 안전성 문제로 인해 상업적으로 채택되지 않았었다. 일반적으로 히드라진보다 안전한, 치환된 히드라진은, 원치 않는 탄소 오염을 유도하는 단점의 문제가 있다. 따라서, 증착 프로세스 또는 다른 크리티컬 프로세스 적용에의 전달을 위한 히드라진의 보다 안전한 사용 방법을 개발할 필요가 있다.

[0009] 히드라진의 가스 상 사용은 안전성, 취급성 및 순도 문제로 인해 제한되어 왔다. 히드라진은 로켓 연료에 사용되어 왔으며, 매우 폭발적일 수 있다. 무수 히드라진은 약  $37\text{ }^\circ\text{C}$  의 낮은 인화점을 갖는다. 이러한 물질의 안전한 취급을 위한 반도체 산업 프로토콜은 매우 제한적이다. 따라서, 이러한 제한을 극복하고, 특히 마이크로 전자 장치 및 다른 크리티컬 프로세스 적용에 사용하는데 적합한 실질적으로 무수 (water-free) 인 가스 히드라진을 제공하는 기술이 필요하다.

[0010] 유사하게, Rasirc, Inc. 사의 PCT 공보 제 2014014511 호 (이는 본원에 참조로서 인용됨) 에 설명된 바와 같이, 고도로 농축된 과산화수소 용액은 심각한 안전성 및 취급성 문제를 나타내고, 현존 기술을 사용하여 가스 상의 과산화수소를 고 농도로 수득하는 것이 가능하지 않기 때문에, 크리티컬 프로세스 적용에서의 과산화수소의 가스 상 사용은 제한된 유용성을 갖는다.

## 발명의 내용

### 특정 구현예의 요약

[0012] 실질적으로 무수인 프로세스 가스 스트림, 특히 히드라진-함유 가스 스트림을 전달하기 위한 방법, 시스템 및 장치가 제공된다. 상기 방법, 시스템 및 장치는 마이크로 전자 장치 애플리케이션 및 다른 크리티컬 프로세스에서 특히 유용하다. 일반적으로, 상기 방법은, (a) 히드라진 증기의 양을 포함하는 증기 상을 갖는 비 (非)수성 히드라진 용액을 제공하는 단계; (b) 캐리어 가스 (carrier gas) 또는 진공을 증기 상과 접촉시키는 단계; 및 (c) 실질적으로 무수인 히드라진을 포함하는 가스 스트림을 크리티컬 프로세스 또는 애플리케이션에 전달하는 단계를 포함한다. 다수의 구현예에서, 증기 상 중 히드라진의 양은, 히드라진-함유 가스 스트림의 추가적인 농축 또는 프로세싱 없이, 히드라진을 크리티컬 프로세스 또는 애플리케이션에 직접 제공하는데 충분하다. 다수의 구현예에서, 비수성 히드라진 용액은 안정화제를 포함한다. 특정 구현예에서, 상기 방법은 하나 이상의 안정화제를 가스 스트림으로부터 제거하는 것을 추가로 포함한다. 방법의 작동 조건, 예를 들어 캐리어 가스 또는 진공의 온도 및 압력, 히드라진 용액의 농도, 및 히드라진 용액의 온도 및 압력을 조정함으로써, 히드라진을 프로세스 가스로서 정확하고 안전하게 전달할 수 있다. 특정 구현예에서, 증기 상에 있으며 크리티컬 프로세스 또는 애플리케이션에 전달되는 히드라진의 양은, 히드라진 용액에 에너지, 예를 들어 열 에너지, 회전 에너지 또는 초음파 에너지를 부가함으로써 제어될 수 있다. 본 발명의 다수의 구현예에서, 비수성 히드라진은 순수 (neat) 히드라진 또는 실질적으로 무수인 히드라진이다.

[0013] 본원에 기재된 방법을 사용하여 히드라진을 전달하는 시스템 및 장치가 또한 제공된다. 일반적으로, 상기 시스템 및 장치는, (a) 히드라진 증기의 양을 포함하는 증기 상을 갖는 비수성 히드라진 용액; (b) 증기 상과 유체 접촉하는 캐리어 가스 또는 진공; 및 (c) 히드라진을 포함하는 가스 스트림을 크리티컬 프로세스 또는 애플리케이션에 전달하는 기구를 포함한다. 다수의 구현예에서, 비수성 히드라진 용액은 하나 이상의 안정화제를 포함한다. 특정 구현예에서, 상기 시스템 및 장치는 하나 이상의 안정화제를 가스 스트림으로부터 제거하는 기구를 추가로 포함한다. 다수의 구현예에서, 증기 상 중 히드라진의 양은 히드라진-함유 가스 스트림의 추가적인 농축 또는 프로세싱 없이, 히드라진을 크리티컬 프로세스 또는 애플리케이션에 직접 제공하는데 충분하다. 특정 구현예에서, 히드라진을 포함하는 가스 스트림을 전달하는 기구는, 히드라진 함유 가스 스트림이 헤드 스페이스 (head space)로부터 히드라진 함유 가스 스트림이 사용되게 될 애플리케이션 또는 프로세스로 흐르게 하는 것을 가능하게 하는, 마이크로 전자 장치 애플리케이션 또는 다른 크리티컬 프로세스 시스템에 직접 또는 간접적으로 연결되어 있는, 증기 상을 포함하는 헤드 스페이스의 배출구다. 본원에 기재된 히드라진 전달 어셈블리 (HDA) 는 하나의 이러한 장치이다. 시스템 및 장치의 작동 조건, 예를 들어 캐리어

가스 또는 진공의 온도 및 압력, 히드라진 용액의 농도, 및 히드라진 용액의 온도 및 압력을 조정함으로써, 히드라진을 프로세스 가스로서 정확하고 안전하게 전달할 수 있다. 특정 구현예에서, 증기 상에 있으며 크리티컬 프로세스 또는 애플리케이션에 전달되는 히드라진의 양은, 히드라진 용액에 에너지, 예를 들어 열 에너지, 회전 에너지 또는 초음파 에너지를 부가함으로써 제어될 수 있다.

[0014] 본원에 개시된 방법, 시스템 및 장치의 구현예 중 다수는 히드라진-함유 용액과 접촉되는 맴브레인을 이용한다. 맴브레인의 사용은 안전성의 이점을 갖는다. 특정 구현예에서, 맴브레인은 히드라진-함유 용액을 히드라진-함유 증기 상으로부터 전체적으로 또는 부분적으로 분리한다. 증기 상과 액체 상 사이에의 접근을 제거함으로써, 히드라진의 증기 상에서의 갑작스러운 분해가 제한될 수 있으며, 맴브레인의 존재로 인해 액체 상에서의 상응하는 분해를 야기하지 않을 수 있다.

[0015] 또한, 본원에는 휘발성 화학물질 또는 화학적 조성물 (예를 들어, 히드라진, 과산화수소, 물, 알코올, 아민 또는 수산화암모늄)을 포함하는 액체를 포함하기 위한 장치로서, 화학물질 또는 조성물을 포함하는 증기가 프로세스 가스 스트림에 혼입되는 프로세스 가스로서 접근 가능한 헤드 스페이스를 포함하는 장치가 개시된다. 화학물질 또는 조성물을 포함하는 프로세스 가스 스트림은 전형적으로 크리티컬 프로세스 적용에 전달된다. 특정 구현예에서, 상기 장치는, (a) 휘발성 화학물질 또는 화학적 조성물을 포함하는 액체를 포함하는 챔버, (b) 가스 상의 휘발성 화학물질 또는 화학적 조성물을 포함하는 증기 상을 포함하는 헤드 스페이스, (c) 주입구 포트로서, 이를 통해 캐리어 가스 스트림이 챔버로 들어갈 수 있는 주입구 포트, 및 (d) 보호된 배출구 포트로서, 이를 통해 캐리어 가스, 및 휘발성 화학물질 또는 화학적 조성물을 포함하는 프로세스 가스 스트림이 헤드 스페이스에서 나갈 수 있는 보호된 배출구 포트를 포함한다. 특정 구현예에서, 헤드 스페이스는 챔버의 일부이다. 특정한 대안적인 구현예에서, 헤드 스페이스는 챔버와 구별되어 있으며, 가스 상의 휘발성 화학물질 또는 화학적 조성물이 챔버에서 헤드 스페이스로 이동하는 것을 가능하게 하도록 챔버와 유체 연통되어 있다. 다수의 구현예에서, 맴브레인은 액체에서 가스 상으로의 휘발성 화학물질 또는 화학적 조성물의 이송을 용이하게 한다. 맴브레인의 구성은 특정 애플리케이션 및 프로세스 디자인에 따라 달라질 수 있다. 일부 구현예에서, 맴브레인은 액체를 전체적으로 또는 부분적으로 헤드 스페이스로부터 분리한다. 특정 구현예에서, 맴브레인은 캐리어 가스의 전부 또는 일부가 맴브레인을 통해 이동하도록 주입구 포트에 연결된 튜브를 포함한다. 상기와 같은 구현예에서, 맴브레인 튜브는 또한 챔버 내 액체 부분을 통해 이동하여, 헤드 스페이스에서 종결될 수 있다. 보호된 배출구 포트는 출구 포트에 들어가는 휘발성 화학물질 또는 화학적 조성물이 실질적으로 가스 상으로 존재하며, 즉, 액적, 미스트 또는 안개와 같은 액체 상 물질이 실질적으로 존재하지 않는다는 것을 보장하는 기구를 포함한다.

[0016] 본원에 기재된 방법, 시스템 및 장치는 일반적으로 매우 다양한 프로세스 가스 스트림, 특히 히드라진 용액이 비수성 성분을 함유하는 비수성 히드라진 용액에 적용 가능하다.

[0017] 특정 구현예에서, 상기 용액은 실질적으로 순수한 히드라진을 포함하는데, 이는 다른 화학물질이 의도적으로 포함되어 있지 않지만 부수적인 양의 불순물은 허용하는 히드라진을 의미한다. 특정 구현예에서, 상기 용액은 약 5 중량% 내지 약 99 중량%의 히드라진, 또는 약 90 중량% 내지 약 99 중량%, 약 95 중량% 내지 약 99 중량%, 약 96 중량% 내지 약 99 중량%, 약 97 중량% 내지 약 99 중량%, 약 98 중량% 내지 약 99 중량%, 또는 약 99 중량% 내지 약 100 중량%의 히드라진, 및 용매 및/또는 안정화제를 포함하는 나머지 성분을 포함한다. 일부 구현예에서, 상기 용액은 99.9% 순도 초과의 농도로 히드라진을 포함하며, 일부 구현예에서, 상기 용액은 99.99% 초과의 농도로 히드라진을 포함한다. 적절한 비수성 히드라진 용액의 선택은 특정한 애플리케이션 또는 프로세스의 요건에 의해 결정될 것이다.

[0018] 특정 구현예에서, 비수성 히드라진 용액은, 히드라진 이외에, 하나 이상의 적합한 용매를 포함한다. 하나의 예에서, 비수성 히드라진 용액은 글리콜 용매, 예를 들어 에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜,  $\alpha$ -프로필렌 글리콜 및  $\beta$ -프로필렌 글리콜을 포함한다. 본원에 기재된 방법 및 시스템에 유용한 특정한 비수성 히드라진 용액은, 65% 히드라진 / 35% 트리에틸렌 글리콜이다. 다른 예에서, 비수성 히드라진 용액은 알코올 아민, 예컨대 에탄올 아민, 디에탄올 아민 또는 트리에탄올 아민을 포함한다. 다른 예에서, 비수성 히드라진 용액은 비(非)양성자성 아미드 용매, 예를 들어 헥사메틸포스포르아미드, 1,3-디메틸-3,4,5,6-테트라하이드로-2(1H)-페리미디논 (DMPU), 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논 (DMEU), 테트라메틸우레아, 또는 또 다른 비양성자성 우레아-기반 용매를 포함한다. 또 다른 용매는 헥사메틸렌테트라민이다. 비수성 히드라진 용액은 PEG화 (PEGylated) 용매를 포함할 수 있으며, 여기서 PEG화 용매는 약 25 °C의 온도에서 액체이다. 용어 "PEG화 용매"는, 공유 결합으로 부착된 폴리(에틸렌 글리콜) 모이어티를 함유하는 용매를 나타낸다. 하나의 예시적인 PEG화 용매는 폴리(에틸렌 글리콜) 디메틸 에테르이다. 일부 구현예에서, 적합한 용매는 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴

리피롤리딘 또는 폴리비닐알코올의 저 분자량 폴리머 또는 올리고머로부터 선택된다. 저 분자량 폴리머는, 히드라진과 조합되는 경우, 조합된 용액의 점도가 약 35 이하의 센티포아즈 (centipoise (cp)) 인 폴리머이다.

용매의 다른 예에는, 모노글라임, 디글라임, 트리글라임, 하이글라임 (higlyme) 및 테트라글라임과 같은 글라임이 포함된다. 당업자는 다른 용매가 본원에 개시된 방법, 시스템 및 장치에서 유용할 수 있다는 것을 인식할 것이다. 적절한 용매 선택의 기준에는, 히드라진과의 혼화성 및 가용성, 히드라진과의 화학적 상용성, 시스템의 다른 구성요소 (예컨대 멤브레인) 와의 호환성, 용매의 비등점, 비수성 히드라진 용액의 인화점, 및 기타 안전성 및 취급성 문제가 포함된다.

[0019] 추가의 예에는, Polyglycol DME 200, Polyglycol DME 250, Polyglycol DME 500, Polyglycol DME 1000 또는 Polyglycol DME 2000 와 같은 다양한 PEG화 디메틸 에테르가 포함된다. 일부 구현예에서, 비수성 히드라진 용액은 약 30 중량% 내지 약 69 중량% 의 히드라진, 및 약 65% 내지 약 69 중량% 범위의 히드라진을 포함한다.

용액의 나머지는, 예를 들어 폴리(에틸렌 글리콜) 디메틸 에테르와 같은 PEG화 용매를 하나 이상 포함할 수 있다. 예를 들어, 히드라진 용액은 약 32 중량% 내지 35 중량% 의 PEG화 용매, 예컨대 폴리(에틸렌 글리콜) 디메틸 에테르 또는 다른 적합한 용매를 포함할 수 있다. 다른 구현예에서, 약 65% 미만의 히드라진이 사용되고, 약 35% 의 초과의 PEG화 용매, 예컨대 Polyglycol DME 250 과 같은 폴리(에틸렌 글리콜) 디메틸 에테르가 사용된다.

[0020] 본원에서 제공되는 방법, 시스템 및 장치는 다양한 멤브레인을 이용할 수 있다. 멤브레인은 전형적으로 선택적으로 투과 가능한 멤브레인, 특히 실질적으로 가스-불투과성인 멤브레인, 예를 들어 NAFION® 멤브레인과 같은 퍼플루오르화된 이온 교환 멤브레인이다. 특정 구현예에서, NAFION® 멤브레인은 이의 반응성을 변경하기 위해, 예를 들어 산, 염기 또는 염으로 화학적으로 처리될 수 있다. 예를 들어, 특정 구현예에서, NAFION® 멤브레인은 암모늄 종을 형성하는 방식으로 처리될 수 있다. 전형적으로 실질적으로 가스-불투과성인 멤브레인 및 특히 NAFION® 멤브레인 및 이의 유도체인, 특정의 선택적으로 투과 가능한 멤브레인을 사용함으로써, 수득된 가스 스트림 중 히드라진 가스의 농도가 멤브레인의 부재 시 히드라진 용액의 증기로부터 직접 수득될 수 있는 히드라진 농도에 대하여 변경될 수 있다. 특정 구현예에서, 히드라진 가스 농도는 멤브레인 부재 시의 히드라진 용액의 증기로부터 예상될 수 있는 농도가 증폭된 것이다 (즉, 그 보다 높다). 바람직하게는, 히드라진의 농도는 본원에 개시된 방법, 시스템 및 장치를 사용하여 증폭된다.

[0021] 또 다른 구현예에서, 멤브레인은 테트라플루오로에틸렌 및 술포닐 플루오라이드 비닐 에테르의 코폴리머이다. 상기와 같은 멤브레인의 하나의 예는 Aquilon® (Solvay S.A., Brussels, Belgium)로부터 제조될 수 있다. 특정한 Aquilon® 폴리머는 P98S 로서 공지되어 있으며, 펠렛으로서 제공된다.

[0022] 본원에서 제공되는 방법, 시스템 및 장치는 정제된 히드라진 함유 가스 스트림을 제조하기 위해 하나 이상의 성분을 히드라진 함유 가스 스트림으로부터 제거하는 것, 예를 들어 성분을 선택적으로 또는 비(非)선택적으로 가스 스트림으로부터 제거하는 장치를 사용하는 것을 추가로 포함할 수 있다. 바람직한 장치는 가스 스트림 중 히드라진의 양이 비교적 영향을 받지 않으면서, 비(非)반응성인 프로세스 가스를 히드라진 함유 가스 스트림으로부터 실질적으로 제거하는 장치일 수 있다. 예를 들어, 장치는 임의의 비수성 용매 또는 안정화제를, 비제한적으로, 임의의 미량의 물 또는 비수성 용매를 포함하는 가스 스트림으로부터 제거할 수 있다. 예를 들어, 상기 장치는 헤드 스페이스의 다운스트림에 배치된 정제 장치를 추가로 포함할 수 있다. 특히 바람직한 정제 장치는 멤브레인 접촉기, 분자체, 활성탄, 및 애플리케이션 또는 프로세스 요건을 충족시키도록 목적하는 특징을 갖는 기타 흡착제이다. 가스 제거 장치의 바람직한 특징은, 특정 성분(들)을 비교적 선택적 방식으로 제거하면서, 나머지 성분(들)을 히드라진 가스 스트림에 비교적 영향을 받지 않게 남아있을 수 있도록 하는 능력이다.

[0023] 본원에서 제공되는 시스템 및 장치는 그 안에서 사용되는 가스 및 액체의 흐름을 포함하고 제어하기 위한 다양한 구성요소를 추가로 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 시스템 및 장치는 질량 흐름 제어기, 밸브, 체크 밸브, 압력 게이지, 조절기, 로타미터 (rotameter) 및 펌프를 추가로 포함할 수 있다. 본원에서 제공되는 시스템 및 장치는 다양한 장치의 구성요소 및 방법의 단계의 온도를 제어하기 위한, 다양한 히터, 열전대 (thermocouple) 및 온도 제어기를 추가로 포함할 수 있다.

[0024] 본 발명의 부가적인 목적 및 이점은 이하의 설명에서 부분적으로 설명될 것이고, 그러한 설명으로부터 부분적으로 명백해질 것이며, 또는 본 발명의 실시에 의해 습득될 수 있다. 본 발명의 목적 및 이점은 특히 구현예 및 청구범위에 지적된 요소 및 조합에 의해 실현 및 달성될 것이다.

[0025] 전술한 일반적인 설명 및 이하 상세한 설명은 모두 단지 예시적이고 설명적인 것이며, 본 발명을 제한하는 것이

아니라고 이해되어야 한다.

[0026]

본 명세서에 통합되어 본 발명의 일부를 구성하는 첨부되는 도면은, 본 발명의 몇몇 구현예를 예시하며, 그 기재 내용과 함께, 본 발명의 원리를 설명하는 역할을 한다.

### 도면의 간단한 설명

[0027]

도 1a 는 본 발명의 특정 구현예에서 유용한 멤브레인 어셈블리의 일부를 예시한 다이어그램이다.

도 1b 는 본 발명의 특정 구현예에 따른 히드라진 전달 어셈블리 (HDA) 의 일 구현예를 예시한 다이어그램이다.

도 2a 는 본 발명의 특정 구현예에 따른 HDA 의 일 구현예의 횡단면도이다.

도 2b 는 본 발명의 특정 구현예에 따른 HDA 의 일 구현예의 횡단면도이다.

도 3 은 본 발명의 특정 구현예에 따라 히드라진 전달을 위한 방법, 시스템 및 장치를 시험하는데 사용될 수 있는 매니폴드 (manifold) 의 P&ID 이다.

도 4 는 본 발명의 특정 구현예에 따라 히드라진 전달을 위한 방법, 시스템 및 장치를 시험하는데 사용될 수 있는 매니폴드의 P&ID 이다.

도 5 는 본 발명의 특정 구현예에 따라 히드라진 전달을 위한 방법, 시스템 및 장치를 시험하는데 사용될 수 있는 매니폴드의 P&ID 이다.

도 6 은 본 발명의 특정 구현예에 따른 멤브레인 어셈블리 및 HDA 를 예시한 다이어그램이다.

도 7 은 본 발명의 특정 구현예에 따라 히드라진 전달을 위한 방법, 시스템 및 장치를 시험하는데 사용될 수 있는 매니폴드의 P&ID 이다.

도 8 은 본 발명의 구현예에 따라, 액체 공급원으로서 실질적으로 순수한 히드라진을 사용하여, 시간에 따른 히드라진 가스 농도 및 온도를 도시한 차트이다.

도 9 는 본 발명의 특정 구현예에 따라 히드라진 전달을 위한 방법, 시스템 및 장치를 시험하는데 사용될 수 있는 매니폴드의 P&ID 이다.

도 10 은 본 발명의 구현예에 따라, 액체 공급원으로서 무수 98% 히드라진을 사용하여, 시간에 따른 히드라진 가스 농도 및 온도를 도시한 차트이다.

도 11 은 본 발명의 구현예에 따라, 액체 공급원으로서 폴리(에틸렌 글리콜) 디메틸 에테르 중 65% 히드라진을 사용하여, 시간에 따른 히드라진 가스 농도 및 온도를 도시한 차트이다.

도 12 는 본 발명의 특정 구현예에 따른 HDA 를 예시한 다이어그램이다.

도 13 은 본 발명의 특정 구현예에 따라 히드라진 전달을 위한 방법, 시스템 및 장치를 시험하는데 사용될 수 있는 매니폴드의 P&ID 이다.

도 14 는 본 발명의 특정 구현예에 따라 액체 공급원으로서 유용한 4 가지 상이한 비수성 히드라진 용액을 함유하는튜브의 사진이다.

도 15 은 본 발명의 구현예에 따라, 액체 공급원으로서 트리에틸렌 글리콜 중 65% 히드라진을 사용하여, 시간에 따른 히드라진 가스 농도 및 온도를 도시한 차트이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028]

이제, 본 발명의 다양한 구현예가 보다 상세하게 설명될 것이다. 전술한 일반적인 설명 및 이하 상세한 설명은 모두 단지 예시적이고 설명적인 것이며, 청구된 바와 같은 본 발명을 제한하는 것이 아니라고 이해되어야 한다. 특정 구현예 또는 특징에 대한 임의의 논의는 본 발명의 특정한 예시적 양태를 예시하는 역할을 한다. 본 발명은 특히 본원에 논의된 구현예에 제한되지 않는다.

[0029]

달리 지시되지 않는 한, 명세서 및 청구범위에서 사용된 온도, 중량 백분율 (중량%), 농도, 기간, 치수, 및 특정한 파라미터 또는 물리적 특성의 값을 표현하는 모든 수치는, 모든 경우에 있어서 용어 "약"에 의해 변경되는 것으로서 이해되어야 한다. 또한, 명세서 및 청구범위에서 사용된 정확한 수치 값 및 범위는, 본 발명의 부가적인 구현예를 형성하는 것으로 이해되어야 한다. 모든 측정은 불확실성 및 실험적 변동성의 영향을 받

는다.

[0030] 본원에 사용된 바, 용어 "크리티컬 프로세스 또는 애플리케이션"은, 광범위한 용어이고, 당업자에게 이의 일반적이고 통상적인 의미로 제시되며 (특수하거나 맞춤화된 의미에 제한되는 것이 아니며), 비제한적으로, 프로세스 제어 및 순도가 크리티컬 고려 사항인 프로세스 또는 애플리케이션을 나타낸다. 크리티컬 프로세스 및 애플리케이션의 예에는, 비제한적으로, 마이크로 전자 장치 애플리케이션, 웨이퍼 세정, 웨이퍼 본딩, 포토레지스트 스트립핑, 규소 산화, 표면 부동화, 포토리소그래피 마스크 세정, 원자층 증착, 화학 증기 증착, 평면 패널 디스플레이, 박테리아, 바이러스 및 기타 생물학적 작용제로 오염된 표면의 소독, 산업용 부품 세정, 약제 제조, 나노물질 제조, 전력 생산 및 제어 장치, 연료 전지 및 전력 전달 장치가 포함된다.

[0031] 본원에 사용된 바, 용어 "프로세스 가스"는 광범위한 용어이고, 당업자에게 이의 일반적이고 통상적인 의미로 제시되며 (특수하거나 맞춤화된 의미에 제한되는 것이 아니며), 비제한적으로, 애플리케이션 또는 프로세스, 예를 들어 마이크로 전자 장치의 제조 또는 프로세싱 단계, 및 다른 크리티컬 프로세스에서 사용되는 가스를 나타낸다. 예시적인 프로세스 가스는 환원제, 산화제, 무기산, 유기산, 무기 염기, 유기 염기, 및 무기 및 유기 용매이다. 바람직한 프로세스 가스는 히드라진이다.

[0032] 본원에 사용된 바, 용어 "반응성 프로세스 가스"는 광범위한 용어이고, 당업자에게 이의 일반적이고 통상적인 의미로 제시되며 (특수하거나 맞춤화된 의미에 제한되는 것이 아니며), 비제한적으로, 가스가 이용되는 특정한 애플리케이션 또는 프로세스에서 화학적으로 반응하는, 예를 들어 표면, 액체 프로세스 화학물질 또는 또 다른 프로세스 가스와 반응하는 프로세스 가스를 나타낸다.

[0033] 본원에 사용된 바, 용어 "비반응성 프로세스 가스"는 광범위한 용어이고, 당업자에게 이의 일반적이고 통상적인 의미로 제시되며 (특수하거나 맞춤화된 의미에 제한되는 것이 아니며), 비제한적으로, 가스가 이용되는 특정한 애플리케이션 또는 프로세스에서 화학적으로 반응하지 않지만, "비반응성 프로세스 가스"의 특성이 특정한 애플리케이션 또는 프로세스에 유용성을 제공하는 프로세스 가스를 나타낸다.

[0034] 본원에 사용된 바, 용어 "캐리어 가스"는 광범위한 용어이고, 당업자에게 이의 일반적이고 통상적인 의미로 제시되며 (특수하거나 맞춤화된 의미에 제한되는 것이 아니며), 비제한적으로, 프로세스 트레인 (train), 전형적으로 파이PING (piping) 의 트레인을 통해 또 다른 가스를 운반하는데 사용되는 가스를 나타낸다. 예시적인 캐리어 가스는 질소, 아르곤, 수소, 산소, CO<sub>2</sub>, 청정한 건조 공기, 헬륨, 또는 실온 및 대기압에서 안정한 다른 가스이다.

[0035] 본원에 사용된 바, 용어 "헤드 스페이스"는 광범위한 용어이고, 당업자에게 이의 일반적이고 통상적인 의미로 제시되며 (특수하거나 맞춤화된 의미에 제한되는 것이 아니며), 비제한적으로, 헤드 스페이스에 포함된 가스의 적어도 일부를 제공하는 히드라진 용액과 유체 접촉하는 가스의 부피를 나타낸다. 임의로 히드라진 용액과 직접 접촉하는 헤드 스페이스를 전체적으로 또는 부분적으로 분리시키는, 투과 가능한 또는 선택적으로 투과 가능한 장벽이 존재할 수 있다. 멤브레인이 히드라진 용액과 직접 접촉하지 않는 구현예에서, 하나 초과의 헤드 스페이스, 즉 용액의 증기 상을 함유하는 용액 바로 위의 제 1 헤드 스페이스, 및 멤브레인을 투과할 수 있는 제 1 헤드 스페이스의 성분, 예를 들어 히드라진만을 함유하는 멤브레인에 의해 제 1 헤드 스페이스로부터 분리된 제 2 헤드 스페이스가 존재할 수 있다. 실질적으로 가스-불투과성인 멤브레인에 의해 분리된 헤드 스페이스 및 히드라진 용액을 갖는 구현예에서, 헤드 스페이스는 히드라진 용액의 위, 아래 또는 임의의 측면에 위치할 수 있거나, 또는 헤드 스페이스는 히드라진 용액을 둘러싸거나, 이로 둘러싸일 수 있다. 예를 들어, 헤드 스페이스는 히드라진 용액을 관통하는 실질적으로 가스-불투과성인 튜브 내부의 공간일 수 있거나, 또는 히드라진 용액은 튜브의 외부를 둘러싸는 헤드 스페이스를 갖는 실질적으로 가스-불투과성인 튜브 내부에 위치할 수 있다.

[0036] 본원에 사용된 바, 용어 "실질적으로 가스-불투과성인 멤브레인"은 광범위한 용어이고, 당업자에게 이의 일반적이고 통상적인 의미로 제시되며 (특수하거나 맞춤화된 의미에 제한되는 것이 아니며), 비제한적으로, 가스 또는 액체 상에 존재할 수 있는 다른 성분, 예를 들어 히드라진에 대하여 비교적 투과성인지만, 비제한적으로, 수소, 질소, 산소, 일산화탄소, 이산화탄소, 황화수소, 탄화수소 (예를 들어, 에틸렌), 휘발성 산 및 염기, 내화성 화합물 및 휘발성 유기 화합물과 같은 다른 가스에 대하여 비교적 불투과성인 멤브레인을 나타낸다.

[0037] 본원에 사용된 바, 용어 "이온 교환 멤브레인"은 광범위한 용어이고, 당업자에게 이의 일반적이고 통상적인 의미로 제시되며 (특수하거나 맞춤화된 의미에 제한되는 것이 아니며), 비제한적으로, 멤브레인과 외부 물질 사이에서 이온과 조합 가능한 또는 이온 교환 가능한 화학기를 포함하는 멤브레인을 나타낸다. 상기와 같은 화

학기에는, 비제한적으로, 술폰산, 카르복실산, 술폰아미드, 술포닐 이미드, 인산, 포스핀산, 아르젠키, 셀렌기, 폐놀기 및 이들의 염이 포함된다.

[0038] 본원에 사용된 바, 용어 "투과 속도"는 광범위한 용어이고, 당업자에게 이의 일반적이고 통상적인 의미로 제시되며 (특수하거나 맞춤화된 의미에 제한되는 것이 아니며), 비제한적으로, 특정 화학물질, 예를 들어 히드라진, 또는 화학적 조성물이 멤브레인을 투과하는 속도를 나타낸다. 투과 속도는 일정 시간 동안 멤브레인의 특정 표면적을 투과하는 논의되는 화학물질 또는 조성물의 양으로, 예를 들어 평방 인치 당 분당 리터 ( $L/min/in^2$ )로서 표시될 수 있다.

[0039] 본원에 사용된 바, 용어 "비수성 용액" 또는 "비수성 히드라진 용액"은 광범위한 용어이고, 당업자에게 이의 일반적이고 통상적인 의미로 제시되며 (특수하거나 맞춤화된 의미에 제한되는 것이 아니며), 히드라진 및 임의로 다른 성분을 포함하고, 10 중량% 미만의 물을 함유하는 용액을 나타낸다. 예시적인 비수성 용액에는, 2% 미만, 0.5%, 0.1%, 0.01%, 0.001% 이하의 물을 함유하는 용액이 포함되며, 이러한 용액은 "무수 히드라진"으로서 지칭된다.

[0040] 본원에 사용된 바, 용어 "안정화제"는 광범위한 용어이고, 당업자에게 이의 일반적이고 통상적인 의미로 제시되며 (특수하거나 맞춤화된 의미에 제한되는 것이 아니며), 프로세스 화학물질, 예컨대 히드라진 또는 과산화수소의 분해 또는 반응을 방지하는 화학물질을 나타낸다. 특정 구현예에서, 안정화제는 비(非)휘발성이며, 비(非)실질적인 양 초과로 증기 상에 존재하지 않는다. 특정 구현예에서, 안정화제는 프로세스 가스 스트림을 흡착제에 노출시키거나 또는 프로세스 가스 스트림을 콜드 트랩에 통과시킴으로써, 프로세스 가스 스트림으로부터 제거될 수 있다. 비수성 히드라진 용액을 증기 상으로부터 분리시키는 멤브레인을 포함하는 특정 구현예에서, 안정화제는 멤브레인을 투과할 수 없을 것이다.

[0041] 본원에 개시된 방법, 시스템 및 장치는 크리티컬 프로세스 적용으로의 휘발성 프로세스 성분의 유리한 전달을 제공한다. 다수의 구현예에서, 본원에 개시된 방법, 시스템 및 장치는 특히 히드라진에 적용 가능하다. 본원에 개시된 특정 장치는 또한 다른 휘발성 프로세스 성분에 적용 가능하다.

[0042] 특정 구현예에서, 본 발명, 및 특히 본원에 기재된 특정 구현예의 방법, 시스템 및 장치에 의해 제공되는 유리한 히드라진 전달은, 멤브레인 접촉기를 사용하여 얻을 수 있다. 바람직한 구현예에서, 비(非)다공성 멤브레인은 캐리어 가스 또는 진공과 유체 접촉하는 헤드 스페이스와 히드라진 용액 사이에 장벽을 제공하는데 이용된다. 바람직하게는, 히드라진은 멤브레인을 가로질러 신속하게 투과되는 반면, 가스는 멤브레인을 가로질러 용액으로 투과되는 것에서 배제된다. 일부 구현예에서, 멤브레인은 멤브레인의 특성을 변경시키기 위해 산, 염기 또는 염을 이용하여 화학적으로 처리될 수 있다.

[0043] 특정 구현예에서, 히드라진은 실질적으로 가스-불투과성인 이온 교환 멤브레인을 통해 캐리어 가스 또는 진공에 도입된다. 가스 불투과성은 "누출율 (leak rate)" 의해 결정될 수 있다. 본원에 사용된 바, 용어 "누출율"은 광범위한 용어이고, 당업자에게 이의 일반적이고 통상적인 의미로 제시되며 (특수하거나 맞춤화된 의미에 제한되는 것이 아니며), 비제한적으로, 단위 시간 당 멤브레인 표면적을 침투하는 특정한 가스의 부피를 나타낸다. 예를 들어, 실질적으로 가스-불투과성인 멤브레인은 프로세스 가스 (예를 들어, 히드라진) 이외의 가스 (예를 들어, 캐리어 가스)의 낮은 누출율, 예컨대 표준 대기 온도 및 압력 하에서 약  $0.001 \text{ cm}^3/\text{cm}^2/\text{s}$  미만의 누출율을 가질 수 있다. 대안적으로, 실질적으로 가스-불투과성인 멤브레인은 다른 가스의 투과성과 비교한 프로세스 가스 증기의 투과성의 비로 식별될 수 있다. 바람직하게는, 실질적으로 가스-불투과성인 멤브레인은, 적어도 10,000:1의 비로, 예컨대 적어도 약 20,000:1, 30,000:1, 40,000:1, 50,000:1, 60,000:1, 70,000:1, 80,000:1, 90,000:1의 비로, 또는 적어도 100,000:1, 200,000:1, 300,000:1, 400,000:1, 500,000:1, 600,000:1, 700,000:1, 800,000:1, 900,000:1의 비로, 또는 심지어 적어도 약 1,000,000:1의 비로, 다른 가스에 대한 것보다 상기 프로세스 가스에 대하여 더 투과성이 있다. 하지만, 다른 구현예에서, 10,000:1 미만, 예를 들어 1.5:1, 2:1, 3:1, 4:1, 5:1, 6:1, 7:1, 8:1, 9:1, 10:1, 50:1, 100:1, 500:1, 1,000:1, 또는 5,000:1 이상의 다른 비가 허용 가능할 수 있다.

[0044] 특정 구현예에서, 멤브레인은 이온 교환 멤브레인, 예컨대 교환 가능한 이온을 함유하는 폴리머 수지이다. 바람직하게는, 이온 교환 멤브레인은 플루오린-함유 폴리머, 예를 들어 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE), 에틸렌 테트라플루오라이드-프로필렌 헥사플루오라이드 코폴리머 (FEP), 에틸렌 테트라플루오라이드-페플루오로알콕시에틸렌 코폴리머 (PFE), 폴리클로로트리플루오로에틸렌 (PCTFE), 에틸렌 테트라플루오라이드에틸렌 코폴리머 (ETFE), 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리비닐 폴루오라이드, 비닐리덴 폴루오라

이드-트리플루오르화 에틸렌 클로라이드 코폴리머, 비닐리텐 플루오라이드-프로필렌 헥사플루오라이드 코폴리머, 비닐리텐 플루오라이드-프로필렌 헥사플루오라이드-에틸렌 테트라플루오라이드 터폴리머, 에틸렌 테트라플루오라이드-프로필렌 고무 및 플루오르화된 열가소성 엘라스토머이다. 대안적으로, 상기 수지는 근접한 멤브레인 재료를 제공하기 위해, 폴리머의 복합체 또는 혼합물, 또는 폴리머 및 다른 성분의 혼합물을 포함한다. 특정 구현예에서, 멤브레인 재료는 2 개 이상의 층을 포함할 수 있다. 상이한 층은 동일하거나 상이한 특성, 예를 들어 화학적 조성, 다공성, 투과성, 두께 등을 가질 수 있다. 특정 구현예에서, 여과 멤브레인에 대한 지지체를 제공하거나, 또는 일부 다른 목적하는 특성을 보유하는 층 (예를 들어, 멤브레인) 을 이용하는 것이 또한 바람직할 수 있다.

[0045] 이온 교환 멤브레인은 바람직하게는 산 기 또는 이의 염을 함유하는 비닐 모노머 및 에틸렌의 코폴리머를 포함하는 폐플루오르화된 이오노머 (ionomer) 이다. 예시적인 폐플루오르화된 이오노머에는, 비제한적으로, 폐플루오로솔폰산/테트라플루오로에틸렌 코폴리머 ("PFSA-TFE 코폴리머") 및 폐플루오로카르복실산/테트라플루오로에틸렌 코폴리머 ("PFCA-TFE 코폴리머") 가 포함된다. 이러한 멤브레인은 상표명 NAFION® (E.I. du Pont de Nemours & Company), 3M 이오노머 (Minnesota Mining and Manufacturing Co.), FLEMION® (Asahi Glass Company, Ltd.), 및 ACIPLEX® (Asashi Chemical Industry Company), 및 Aquivon® (Solvay) 으로 상업적으로 입수 가능하다.

[0046] 히드라진 함유 가스 스트림의 제조에서, 히드라진 용액을 멤브레인에 통과시킬 수 있다. 본원에 사용된 바, 용어 "히드라진 용액을 멤브레인에 통과시킴" 은 광범위한 용어이고, 당업자에게 이의 일반적이고 통상적인 의미로 제시되며 (특수하거나 맞춤화된 의미에 제한되는 것이 아니며), 비제한적으로, 히드라진이 멤브레인을 통과하도록 멤브레인의 제 1 측면과 히드라진 용액을 접촉시켜, 멤브레인의 반대 측면 상에서 히드라진 함유 가스 스트림을 수득하는 것을 나타낸다. 제 1 및 제 2 측면은 멤브레인이 시트인, 실질적으로 편평한, 대향 평면 영역 (opposing planar area) 의 형태를 가질 수 있다. 멤브레인은 또한 하나의 표면이 튜브의 내부 위치를 형성하고 대향 표면이 외부 표면에 있는, 튜브 또는 실린더 형태로 제공될 수 있다. 멤브레인은, 제 1 표면 및 대향하는 제 2 표면이 멤브레인 재료의 벌크를 샌드위치하는 한, 임의의 형태를 취할 수 있다. 프로세싱 조건, 히드라진 용액의 성질, 생성되는 히드라진 용액 증기의 부피 및 다른 요소에 따라, 멤브레인의 특성이 조정될 수 있다. 특성에는, 비제한적으로, 물리적 형태 (예를 들어 두께, 표면적, 형상, 길이 및 너비 (시트 형태의 경우), 직경 (섬유 형태인 경우)), 구성 (편평한 시트(들), 나선형 또는 롤링된 시트(들), 폴딩된 또는 크립핑된 (crimped) 시트(들), 섬유 어레이(들)), 제작 방법 (예를 들어, 압출, 용액으로부터의 캐스팅), 지지체 층의 존재 또는 부재, 활성층 (예를 들어, 특정한 크기의 입자를 흡수하는 다공성 프리필터, 화학적 반응 또는 결합을 통해 불순물을 제거하는 반응성 프리필터) 의 존재 또는 부재 등이 포함된다. 멤브레인은 약 0.5 미크론 이하의 두께 내지 2000 미크론 이상의 두께, 바람직하게는 약 1, 5, 10, 25, 50, 100, 200, 300, 400 또는 500 미크론 내지 약 600, 700, 800, 900, 1000, 1100, 1200, 1300, 1400, 1500, 1600, 1700, 1800 또는 1900 미크론의 두께인 것이 일반적으로 바람직하다. 보다 얇은 멤브레인이 이용되는 경우, 멤브레인에 대한 기계적 지지체를 제공하는 것 (예를 들어, 지지 멤브레인, 스크린 또는 메시, 또는 다른 지지 구조체를 이용함으로써) 이 바람직할 수 있지만, 보다 두꺼운 멤브레인은 지지체 없이 사용에 적합할 수 있다. 표면적은 제조되는 증기의 질량을 기준으로 선택될 수 있다.

[0047] 캐리어 가스 또는 진공이 실질적으로 무수인 히드라진을 전달하는데 사용될 수 있는, 본원에서 제공되는 방법, 시스템 및 장치의 특정 구현예가, 도면을 참조하여 제시된다.

[0048] 본 발명의 특정 구현예에 따라, 히드라진 전달 어셈블리 (HDA) 가 제공된다. HDA 는 히드라진을 프로세스 가스 스트림, 예를 들어 크리티컬 프로세스 적용, 예를 들어 마이크로 전자 제품 제조 또는 다른 크리티컬 프로세스 적용에 사용되는 캐리어 가스로 전달하는 장치이다. HDA 는 또한 진공 조건 하에서 작동할 수 있다.

HDA 는 멤브레인에 의해 용액으로부터 분리된 헤드 스페이스 및 비수성 히드라진 용액을 포함하는 적어도 하나의 용기, 및 적어도 하나의 멤브레인을 포함하는 다양한 상이한 구성을 가질 수 있다.

[0049] 도 1a 및 1b 는, 본원에 제공된 바와 같이 사용될 수 있는 HDA 의 일부를 형성하는, HDA 100 및 멤브레인 어셈블리 110 의 하나의 구현예의 상이한 그림을 도시한다. 도 1a 는 루멘 (lumen) 으로 구성될 수 있는 복수의 멤브레인 120, 예를 들어 5R NAFION® 멤브레인을 포함하는, 멤브레인 어셈블리 110 을 나타낸다. 도 1a 에 도시된 바와 같이, 루멘으로 구성된 멤브레인 120 은 집전판 (collector plate) 130 내 복수의 홀을 통해 집전판 130 에 삽입되어 있다. 멤브레인 어셈블리 110 은 또한 집전판 130 에 삽입된 복수의 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE) 로드 (rod) 140 을 포함한다. HDA 100 의 일부로서 도 1b 에 제시된 바와 같이, 멤브레인 어셈블리 110 은 집전판 130 에 걸쳐 이어져 있는 멤브레인 루멘 120 을 포함한다. HDA 100 은 멤브레인 어

셈블리 110 의 각각의 말단에 말단캡 (endcap) 150 을 추가로 포함한다. 말단캡 150 은 HDA 100 의 내부로 의 접근을 제공하기 위해, 예를 들어 HDA 를 충전하거나, 비우거나, 세정하거나 또는 재충전하기 위해튜빙 (tubing) 으로 고정될 수 있는, 브랜치 (branch) 160 을 추가로 포함한다.

[0050] 도 2a 및 도 2b 는 본 발명의 특정 구현예에 따른 HDA 의 2 가지 구현예의 횡단면도를 나타낸다.

[0051] 도 2a 에 제시된 바와 같이 HDA 200A 는, 쉘 하우징 (shell housing) 220A 및 쉘 하우징 220A 에 결합하도록 구성된 말단캡 230A 내에 맴브레인 어셈블리 210A 를 포함한다. 맴브레인 어셈블리 210A 는 루멘으로 구성될 수 있는 복수의 맴브레인 240A 로 구성되어 있다. 루멘의 수는 루멘의 크기, HDA 200A 의 크기 및 HDA 의 작동 조건을 비롯한 다양한 요인에 따라 달라질 수 있다. 특정 구현예에서, HDA 는 1000 개 이하의 맴브레인 루멘, 500 개 이하의 루멘, 200 개 이하의 루멘, 100 개 이하의 루멘 또는 50 개 이하의 루멘을 함유할 수 있다. 예를 들어, HDA 200A 는 약 20-50 개의 맴브레인 루멘을 가질 수 있다. 맴브레인 루멘은 퍼플루 오르화된 술폰산 맴브레인, 예를 들어 5R NAFION® 맴브레인으로 구성될 수 있다. 말단캡 230A 및 쉘 하우징 220A 는 다양한 재료, 예를 들어 PTFE, 스테인리스 강 (예컨대 316 스테인리스 강) 또는 다른 적합한 재료로 형성될 수 있다. 각각의 말단캡 230A 는 가스 연결부 231A 를 추가로 포함한다. 가스 연결부 231A 는 다양한 연결부 구성 및 크기, 예를 들어 1/4" VCR, 1/4" NPT, 또는 다른 적합한 연결기의 형태를 취할 수 있다.

[0052] 도 2b 에 제시된 바와 같이 HDA 200B 는, 쉘 하우징 220B 및 쉘 하우징 220B 에 결합하도록 구성된 말단캡 230B 내에 맴브레인 어셈블리 210B 를 포함한다. 맴브레인 어셈블리 210B 는 복수의 맴브레인 루멘 (제시되지 않음) 으로 구성될 수 있다. 루멘의 수는 루멘의 크기, HDA 200B 의 크기 및 HDA 의 작동 조건을 비롯한 다양한 요인에 따라 달라질 수 있다. 특정 구현예에서, HDA 는 1000 개 이하의 맴브레인 루멘, 500 개 이하의 루멘, 200 개 이하의 루멘, 100 개 이하의 루멘 또는 50 개 이하의 루멘을 함유할 수 있다. 예를 들어, HDA 200B 는 약 20-50 개의 맴브레인 루멘을 가질 수 있다. 맴브레인 루멘은 퍼플루오르화된 술폰산 맴브레인, 예를 들어 5R NAFION® 맴브레인으로 구성될 수 있다. 말단캡 230B 및 쉘 하우징 220B 는 다양한 재료, 예를 들어 PTFE, 스테인리스 강 (예컨대 316 스테인리스 강) 또는 다른 적합한 재료로 형성될 수 있다. 각각의 말단캡 230B 는 가스 연결부 231B 를 추가로 포함할 수 있다. 가스 연결부 231B 는 다양한 연결부 구성 및 크기, 예를 들어 1/4" VCR, 1/4" NPT, 또는 다른 적합한 연결기의 형태를 취할 수 있다.

[0053] 다양한 구현예에 있어서, HDA 는 맴브레인에 의해 히드라진 함유 용액으로부터 분리된 헤드를 유지하면서, 비수성 히드라진 함유 용액으로 충전될 수 있다. 맴브레인은 히드라진에 대하여 투과성이 있고, 용액의 다른 성분에 대하여 실질적으로 불투과성이기 때문에, 헤드 스페이스는 프로세스의 작동 조건에 따라, 캐리어 가스 또는 진공에 실질적으로 순수한 히드라진 증기를 함유할 것이다.

[0054] 다양한 구현예에 있어서, HDA 는 공통으로 할당된 미국 특허 제 7,618,027 호 (이는 본원에 참조로서 인용됨) 에 기재된 장치와 유사하게 구조화될 수 있다.

[0055] 특정 구현예에 있어서, 비수성 히드라진 함유 용액일 수 있는 휘발성 화학물질 또는 조성물을 포함하는 증기 상 및 액체를 포함하기 위한 장치로서, 여기서 맴브레인이, 맴브레인의 한 측면에서는 휘발성 화학물질 또는 조성물과, 맴브레인의 다른 측면에서는 캐리어 가스 스트림과 접촉하는 장치가 제공된다. 도 12 는, (a) 휘발성 화학물질 또는 화학적 조성물을 포함하는 액체를 포함하는 챔버, (b) 가스 상의 휘발성 화학물질 또는 화학적 조성물이 포함되어 있는 증기 상을 포함하는 헤드 스페이스, (c) 주입구 포트로서, 이를 통해 캐리어 가스 스트림이 챔버에 들어갈 수 있는 주입구 포트, 및 (d) 보호된 배출구 포트로서, 이를 통해 캐리어 가스, 및 휘발성 화학물질 또는 화학적 조성물을 포함하는 프로세스 가스 스트림이 헤드 스페이스에서 나갈 수 있는 보호된 배출구 포트를 포함하는, 상기와 같은 장치 1200 의 일례를 도시한다.

[0056] 도 12 에 제시된 바와 같이, 캐리어 가스 1214 는 주입구 포트 1202 를 통해 들어간다. 이어서, 캐리어 가스 1214 가 밀봉부 (seal) 1216 에 의해 주입구 포트 1202 에 부착된 맴브레인 1208 을 통해 이동한다. 특정 구현예에서, 밀봉부 1216 은 주입구 포트 1202 와 1208 사이에 누설 방지 (leak tight) 연결부를 제공한다.

특정 구현예에서, 밀봉부 1216 은 누설 방지되지 않을 수 있거나, 또는 캐리어 가스 1214 의 일부가 헤드 스페이스 1210 으로 흐르는 것을 가능하게 하는 부분적 밀봉부일 수 있다. 특정 구현예에서, 맴브레인 1208 은 튜브형 맴브레인이지만, 이의 기하구조는 장치가 사용되는 특정한 애플리케이션 또는 프로세스의 요건에 따라 적합화될 수 있다. 맴브레인 1208 의 한 측면은 맴브레인 1208 을 가로질러 확산할 수 있는 휘발성 화학물질 또는 조성물을 포함하는, 액체 1212 와 접촉하도록 구성되어 있다. 캐리어 가스 1214 는 액체 1212 와 접촉하고 있는 측면의 반대 측면에 있는 맴브레인 1208 을 통해 흐른다. 가스 상의 휘발성 화학물질 또는 조성물을 포함하는 프로세스 가스 스트림 1218 은, 휘발성 화학물질 또는 조성물이 맴브레인을 가로질러 캐리어

가스 스트림으로 확산됨에 따라 형성된다. 멤브레인 1208은 액체 1212의 특정 성분이 멤브레인을 가로질러 캐리어 가스 스트림으로 확산되어, 선택된 프로세스 가스 스트림 1218을 제공하는 것을 가능하게 하면서, 액체 1212의 다른 성분이 프로세스 가스 스트림 1218(예를 들어, 물, 금속 이온, 다른 이온성 오염물 및 기타 오염물)로 확산되는 것을 방지한다. 멤브레인 1208의 배출구 1222에서, 액체 1212로부터의 프로세스 화학물질 및 캐리어 가스 1214를 포함하는 프로세스 가스 스트림 1218이, 헤드 스페이스 1210으로 들어간다.

따라서, 튜브형 멤브레인 1208의 내부 압력이 헤드 스페이스 1210에서의 압력, 및 따라서 액체 1212의 증기압과 일치하는데, 이는 배출구 압력이 주입구 압력보다 더 낮은 경우 멤브레인의 봉괴를 방지한다. 헤드 스페이스 1210에 포함된 프로세스 가스 1220은 크리티컬 프로세스 1224로의 전달을 위해 스플래시 가드(splash guard) 1206 및 배출구 포트 1204를 통해 나간다. 이러한 구현예에서, 스플래시 가드 1206은 튜브형 멤브레인 1208의 개방형 말단부 1222를 보유하기 때문에, 배출구 포트 1204를 통과하여 나가는 프로세스 가스 스트림에는 액체 오염물, 예를 들어 액적, 입자, 미스트 또는 안개가 실질적으로 없게된다.

[0057] 다수의 구현예, 예를 들어 도 12에 제시된 구현예에서, 멤브레인은 액체 공급원 중에 부분적으로 침지되어 있다. 멤브레인을 침지시키는 것은, 캐리어 가스가 액체 공급원으로부터 생성된 가스로 완전히 포화되어야 하는 체류 시간 및 물질 이동 표면적을 증가시킨다. 멤브레인은 캐니스터의 바닥에 도달한 후, 액체 위 표면에 다시 이를 정도로 충분히 길 수 있다. 멤브레인은 예컨대 약 5, 10, 15, 20, 25, 30 또는 35 인치 내지 약 40, 45, 50, 55, 60 또는 65 인치 이상의 길이를 포함하여, 약 3.0 인치 이하의 길이 내지 약 72 인치 이상의 길이 범위일 수 있다. 멤브레인의 침지된 부분은 액체를 멤브레인 표면 영역으로 증가시키기 위해 감겨질 수 있다. 멤브레인 표면 영역으로 액체를 추가로 증가시키기 위해, 다중 멤브레인이 병렬로 사용 및 실행될 수 있다. 멤브레인은 약 0.003, 0.004 또는 0.005 인치의 두께 내지 약 0.006, 0.007, 0.008 또는 0.009 인치 이상의 두께를 포함하여, 약 0.002 인치 이하의 두께 내지 약 0.010 인치 이상의 두께일 수 있다.

멤브레인의 직경은 0.070, 0.080, 0.090, 0.100, 0.110, 0.120, 0.130, 0.140 또는 0.150 인치 내지 약 0.160, 0.170, 0.180, 0.190, 0.200, 0.210, 0.220, 0.230 또는 0.240 인치 이상을 포함하여, 약 0.062 인치 이하 내지 약 0.250 인치 이상일 수 있다.

[0058] 다수의 구현예, 예를 들어 도 12에 제시된 구현예에서, 장치는 스플래시 가드를 포함한다. 스플래시 가드는 장치의 배출구를 통해 나가는 액체의 부피, 속도 또는 성질을 제한한다. 스플래시 가드는 액체 위 튜브형 멤브레인의 배출구를 유지할 수 있다. 몇몇의 구현예에서, 스플래시 가드는, 액적이 배출구 포트를 떠나는 가스 스트림에 들어가는 것을 방지하는, 배출구 바브(barb)로의 전도성 경로에 길고 좁은 슬릿(slit)을 갖는다. 스플래시 가드는 액체 공급원 및 캐리어 가스에 사용되는 화학물질과 상용 가능한 재료로 제조된다. 예를 들어, 비제한적으로, 스테인리스 강, 알루미늄 또는 플라스틱과 같은 저반응성 재료가 사용될 수 있다. 스플래시 가드는 배출구 바브 상에 설치됨으로써 컨테이너에 부착될 수 있다. 일부 구현예에서, 스플래시 가드는 높이가 약 1.50 인치이고, 슬릿은 너비가 약 0.03 인치 및 높이가 약 1.25 인치이며, 슬릿의 길이는 약 1.00 인치인 스플래시 가드의 직경과 동일하다.

[0059] 본 개시의 주요 목적이 본원에서 제공되는 방법, 시스템 및 장치에 따른 비수성 히드라진의 가스 상 전달이지만, 멤브레인을 가로질러 확산할 수 있는 다른 프로세스 화학물질이 액체 공급원에 사용될 수 있고, 따라서 또한 배출구 포트를 나가는 프로세스 가스 스트림 1218의 일부일 수 있으며, 이에는 과산화수소, 물, 알코올(예컨대 에탄올, 메탄올, 에틸렌 글리콜, 펜탄올, 글리세롤, 자일리톨 또는 이소프로필 알코올), 아민(예컨대 히드라진, 메틸아민, 에탄올아민, 디메틸아민, 아닐린, 트리메틸아민, 트리페닐아민, 아자리딘 또는 메틸에탄올아민) 또는 수산화암모늄이 포함된다. 액체 공급원 또는 프로세스 가스에 있는 이러한 프로세스 화학물질은, 단독으로 또는 조합으로 사용될 수 있다. 특정 구현예에서, 액체 공급원은 극성 용매를 포함할 수 있지만, 특정한 다른 구현예에서, 액체 공급원은 비극성 용매를 포함할 수 있다.

[0060] 적어도 하나의 프로세스 화학물질을 포함하는 액체 공급원을 함유할 수 있고, 적어도 하나의 가스 상의 프로세스 화학물질을 크리티컬 프로세스 적용에 전달할 수 있는 본원에 개시된 장치, 예를 들어 도 12에 제시된 장치는, 본 발명의 방법, 시스템, 및 다른 장치와 함께 사용될 수 있거나, 또는 이는 크리티컬 프로세스 적용으로의 프로세스 가스 스트림의 전달을 위한 독립형 장치로서 사용될 수 있다.

[0061] 본원에서 제공되는 방법, 시스템 및 장치의 일 양태에 따른 일 구현예는, 도 3을 참조로 제시된 바와 같이, 매니폴드 300을 참조로 하기 기재된다. 도 3을 참조로 제시된 구현예에 따라, 캐리어 가스 310은 상기 기재된 바와 같은 HDA일 수 있는, HDA 320의 헤드 스페이스를 통해 흐른다. 질량 흐름 제어기(MFC) 330, 예를 들어 Unit UFC-1260A 1 slm은, 예를 들어 1 slm로 설정될 수 있는 캐리어 가스 310의 유량을 제어하는데 사용될 수 있다. 가스 스트림 중 히드라진의 양의 분석에는 희석 가스 350을 이용하여 달성을 수 있는,

수득된 가스 스트림의 희석이 요구될 수 있다. 질량 흐름 제어기 (MFC) 340, 예를 들어 Unit UFC-1260A 10 slm 은, 희석 가스 350 유량을 제어하는데 사용될 수 있다. 캐리어 가스 310 및 희석 가스 350 은 전형적으로 질소 또는 다른 적합한 캐리어 가스일 수 있는, 가스 공급원 360 에 의해 공급될 수 있다. 밸브 370 은, 요구되는 경우에 희석 라인을 분리시키기 위해 사용될 수 있다. 체크 밸브 371, 372 은 가능한 히드라진 노출로부터 MFC 330 및 MFC 340 을 보호하기 위해, MFC 330 및 MFC 340 둘 모두의 다운스트림에 배치될 수 있다.

60 psig 압력 게이지 373 은 매니폴드의 압력이 히드라진 분석기 380 에 의해 허용되는 최대 압력, 예를 들어 5 psig 을 초과하지 않도록 보장하기 위해, MFC 330 과 체크 밸브 372 사이에 배치될 수 있다.

[0062] 질소 압력은 전형적으로 15 psig 로 설정된 전방 압력 조절기 374 에 의해 유지될 수 있다. 열전대 375 는 히드라진 부가를 위해 HDA 320 에 들어가기 전, 질소 캐리어 가스 310 의 온도를 측정할 수 있다. 열전대 376 은 HDA 100내 히드라진 용액의 온도를 측정할 수 있다. 열전대 377 은 히드라진 분석기 380 에 들어가기 전 가스 온도를 측정할 수 있다. 히드라진 분석기 380 은 캐리어 가스 310 의 샘플을 끌어당겨 히드라진 농도를 측정할 수 있다. 매니폴드 300 은 상대 습도/저항 온도 검출기 (RH/RTD) 프로브 378 을 추가로 포함할 수 있다. 히터 테이프 390 은 도 3 에 제시된 바와 같이, 특정한 섹션 상에 배치될 수 있다. 매니폴드의 온도는 2 개의 분리된 구역, 멤브레인 어셈블리 및 나머지 튜빙에서, 각각 Trilite Equipment & Technologies Controller 및 Watlow 96 Controller 를 이용하여 제어될 수 있다. 전체 매니폴드는 흠 후드의 내부에 설치될 수 있다.

[0063] 도 3 을 참조로 제시된 구현예는, HDA 의 다양한 작동 조건 하에서 캐리어 가스 스트림에 도입된 히드라진의 양을 측정하기 위한 시험 기구로서 설정된다. 유사한 기구가 히드라진을 크리티컬 프로세스 적용에 전달하는데 사용될 수 있다고 이해될 것이다.

[0064] 도 4 는 본원에서 제공되는 방법, 시스템 및 장치에 따라, 진공 조건 하에서 히드라진의 전달을 설명하는데 사용되는, 또 다른 구현예에 따른 시험 매니폴드 400 의 P&ID 이다. 도 4 를 참조로 제시된 구현예에 따라, 진공 펌프 410 은 상기 기재된 바와 같은 HDA 일 수 있는, HDA 420 의 히드라진 함유 증기 측 (즉, 헤드 스페이스) 으로부터 가스를 제거한다. 예를 들어, 진공 펌프 410 은 밸브 480 및 압력 게이지 430 을 사용하여 약 24 mmHg 으로 유지될 수 있다. 가스 공급원 440 은 전방 압력 조절기 450 을 이용하여 약 2 psig 의 압력으로 유지될 수 있다. 밸브 460 은 흐름 제한기 (flow restrictor) 로 사용될 수 있다. 열전대 470 은 HDA 420 의 웰 내부 용액의 온도를 측정하기 위해, HDA 420 의 충전 튜브 내부에 배치될 수 있다. 시험은 HDA 420 을 일정한 온도로 유지하면서, 증기 측, 즉 HDA 420 의 헤드 스페이스를, 진공 펌프 410 에 의해 생성되는 진공과 접촉시키는 것을 포함한다. 히트 테이프 (heat tape) 490 은 HDA 420 내 히드라진 함유 용액의 일정한 온도 제어를 가능하게 하기 위해 HDA 420 주변에 배치될 수 있다. 이러한 진공-기반 방법, 시스템 및 장치는 다수의 마이크로 전자 장치 및 상대적으로 감소된 압력에서 (즉, 진공 하에서) 작동되는 다른 크리티컬 프로세스 적용에서 특히 바람직하다.

[0065] 도 4 를 참조로 제시된 구현예는, HDA 의 다양한 작동 조건 하에서 캐리어 가스 스트림에 도입된 히드라진의 양을 측정하기 위한 시험 기구로서 설정된다. 유사한 기구가 히드라진을 크리티컬 프로세스 적용에 전달하는데 사용될 수 있다고 이해될 것이다.

[0066] 도 5 는 본원에서 제공되는 방법, 시스템 및 장치의 일 양태에 따라, 히드라진의 전달을 설명하는데 사용되는, 또 다른 구현예에 따른 시험 매니폴드 500 의 P&ID 이다. 도 5 에 제시된 바와 같이, 질소 캐리어 가스 510 은 상기 기재된 바와 같은 HDA 일 수 있는, HDA 520 의 헤드 스페이스를 통해 흐를 수 있다. 질량 흐름 제어기 (MFC) 530, 예를 들어 Brooks SLA5850S1EAB1B2A1 5 slm 은, 예를 들어 1 slm 로 설정될 수 있는 캐리어 가스 510 의 유량을 제어하는데 사용될 수 있다. 가스 스트림 중 히드라진의 양의 분석에는 희석 가스 550 을 이용하여 달성될 수 있는, 수득된 가스 스트림의 희석이 요구될 수 있다. 질량 흐름 제어기 (MFC) 540, 예를 들어 Brooks SLA5850S1EAB1B2A1 10 slm 은, 질소 희석 가스 550 의 유량을 제어하는데 사용될 수 있다. 질소 캐리어 가스 510 및 질소 희석 가스 550 은 질소 가스 공급원 560 에 의해 공급될 수 있다. 밸브 570 은, 필요하지 않을 때, 희석 라인을 분리시키기 위해 사용될 수 있다. 한 쌍의 체크 밸브 571, 572 은 가능한 히드라진 노출로부터 MFC 530 및 MFC 540 을 보호하기 위해, MFC 530 및 MFC 540 둘 모두의 다운스트림에 배치될 수 있다. 압력 게이지 573, 예를 들어 100 psi 게이지는, 매니폴드의 압력이 분석기 580 에 의해 허용되는 임의의 최대 압력을 초과하지 않도록 보장하기 위해, MFC 530 과 HDA 520 사이에 배치될 수 있다.

[0067] 질소 압력은, 예를 들어 25 psig 로 설정된 전방 압력 조절기 574 에 의해 유지될 수 있다. 열전대 575 는 히드라진 부가를 위해 HDA 520 에 들어가기 전, 질소 캐리어 가스 510 의 온도를 측정할 수 있다. HDA 520

내에서, 질소 캐리어 가스 510 은 멤브레인 투브를 통해 흐를 수 있고, 히드라진 증기는 캐리어 가스 510 과 조합되고 웰 하우징 내 포함된 용액으로부터 멤브레인을 통해 투과할 수 있다. 열전대 576 는 HDA 520 내 히드라진 용액의 온도를 측정할 수 있다. 열전대 577 은 HDA 520 을 나가는 가스 온도를 측정할 수 있다.

이러한 구현예에서, 분석기 580 은 가스 스트림 중 히드라진 농도를 측정하는데 사용될 수 있다. 분석기 580 은, 예를 들어 11.7eV 가스 방전 램프를 갖는 광이온화 검출기를 갖는 MiniRAE 3000 일 수 있다. 분석기 580 은, 예를 들어 히드라진 함유 가스 스트림의 샘플을 끌어당겨 히드라진 농도를 측정할 수 있다. 열전대 578 은 분석기 580 에 들어가기 전 가스 온도를 측정하는데 사용될 수 있다. 열전대 581 은 질소 희석 가스 550 의 온도를 측정하는데 사용될 수 있다.

[0068] 매니폴드 500 은 히드라진을 질소 및 수소로 전환시킴으로써 히드라진을 제거하도록 구성된 촉매 변환기 585 를 추가로 포함할 수 있다. 촉매 변환기 585 의 다운스트림은 프로브 579, 예를 들어 이슬점 (DP) 및 수분 농도를 측정하기 위해 구성된 E+E Elektronik EE371 습도 측정기 (humidity transmitter) 일 수 있다. 프로브 579 의 다운스트림은 벤트 (vent) 일 수 있다. 히터 테이프 590 은 도 5 에 제시된 바와 같이 특정 섹션 상에 배치될 수 있다. 매니폴드의 온도는 점선 박스로 표시된 4 개의 개별 구역에서, 각각 Watlow EZZone® 96 제어기를 이용하여 제어될 수 있다. 전체 매니폴드는 흡 후드의 내부에 설치될 수 있다.

[0069] 도 5 를 참조로 제시된 구현예는, HDA 의 다양한 작동 조건 하에서 캐리어 가스 스트림에 도입된 히드라진의 양을 측정하기 위한 시험 기구로서 설정된다. 유사한 기구가 히드라진을 크리티컬 프로세스 적용에 전달하는데 사용될 수 있다고 이해될 것이다.

[0070] 도 6 은 단일 멤브레인이 사용되는 경우, 본 발명의 특정 구현예에서 유용한 멤브레인 어셈블리의 측면도 및 횡단면도를 예시한 다이어그램이다. 멤브레인 어셈블리는, 예를 들어 도 1b 에 제시된 것과 같은 HDA 에 혼입될 수 있다. 도 6 에 제시된 바와 같이, 본 발명의 하나의 구현예에서, 멤브레인은 투파에 이용 가능한 특정한 멤브레인 표면 영역을 제공하기 위해, 보정된 수의 홀을 함유하는 스테인리스 강 투브 상에 슬리브된 (sleeved) 단일 멤브레인 루멘일 수 있다. 슬리브된 스테인리스 강 투브는 외부 투브 내부에 매입되어, 히드라진 전달 어셈블리 (HDA) 를 형성한다. 액체 히드라진은 내부 투브와 외부 투브 사이의 공간 안에 충전된다. 캐리어 가스는 멤브레인을 투과한 히드라진 증기를 목적하는 프로세스로 운반하기 위해 내부 투브를 통해 흐르게 된다.

[0071] 도 7 은 본 발명의 특정 구현예에 따라 히드라진 전달을 위한 방법, 시스템 및 장치를 시험하는데 사용될 수 있는 매니폴드의 P&ID 이다. 이러한 구현예에 따라, 캐리어 가스 (CG) 는 본원에 기재된 바와 같은 HDA 일 수 있는 "기화기" 로 라벨된 HDA 의 헤드 스페이스를 통해 흐른다. 질량 흐름 제어기 (MFC 1), 예를 들어 5 slm Brooks SLA5850S1EAB1B2A1 질량 흐름 제어기는, HDA 로의 캐리어 가스의 유량을 제어하는데 사용될 수 있다. 기화기를 나가는 가스 스트림 중 히드라진의 양의 분석은, 먼저 희석 가스 (DG-1) 을 이용하여 달성을 수 있는, 수득된 가스 스트림의 희석을 포함할 수 있다. 질량 흐름 제어기 (MFC 2), 예를 들어 10 slm Brooks SLA5850S1EAB1B2A1 질량 흐름 제어기는, 희석 가스 DG-1 의 유량을 제어하는데 사용될 수 있다. 별도의 라인의 희석 가스 DG-2 는 글로브 백 (Glove Bag) 내 배치된 매니폴드의 일부에 공급될 수 있다.

[0072] 캐리어 가스 CG 및 희석 가스 DG-1 및 DG-2 는, 전형적으로 질소 또는 다른 적합한 캐리어 가스일 수 있는 가스 공급원에 의해 공급될 수 있다. 도 7 에 제시된 것과 같은 일부 구현예에서, 캐리어 가스 및 희석 가스는 동일한 가스 공급원을 공유한다. 다른 구현예에서, 캐리어 가스 및 희석 가스는 독립적인 가스 공급원을 가질 수 있다. 밸브 V-1 및 V-2 는, 각각 HDA/DG-1 희석 라인 또는 DG-2 희석 라인/글로브 백으로의 가스 흐름을 제어하는데 사용될 수 있다. 체크 밸브 CV-1 및 CV-2 는 MFC 2 및 MFC 1 를 가능한 히드라진 노출로부터 보호하기 위해, 각각 MFC 2 및 MFC 1 의 다운스트림에 배치될 수 있다. 압력 게이지 PG-2 는 기화기의 업스트림 압력을 측정하기 위해 CV-2 와 기화기 사이에 배치될 수 있다.

[0073] 캐리어 가스 압력은 전방 압력 조절기 PR1 에 의해 유지되고, 압력 게이지 PG-1 로 측정될 수 있다. 전방 압력 조절기 PR2 는 가스 백 (Gas Bag) 을 통해 희석 가스 DG-2 의 흐름을 제어하는데 사용될 수 있다. 열전대 T-1 은 기화기 내 히드라진 용액의 온도를 측정할 수 있다. 열전대 T-2 는 혼합 루프 이후 및 히드라진 분석기에 들어가기 전 가스 온도를 측정할 수 있다. MiniRAE 3000 은 히드라진 분석기의 하나의 예이다.

히터 테이프 HT 는 특정 섹션, 예컨대 도 7 에 제시된 바와 같이, 기화기, 희석 가스 DG-1 라인의 일부 및 기화기의 다운스트림 라인에 배치될 수 있다. 매니폴드는 또한 히드라진을 질소 및 수소로 분해하기 위해, 기화기 및 글로브 백의 다운스트림에 촉매 변환기를 포함할 수 있다. 전체 매니폴드는 흡 후드의 내부에 설치될 수 있다.

[0074] 도 7 을 참조로 제시된 구현예는, HDA 의 다양한 작동 조건 하에서 캐리어 가스 스트림에 도입된 히드라진의 양을 측정하기 위한 시험 기구로서 설정된다. 유사한 기구가 히드라진을 크리티컬 프로세스 적용에 전달하는데 사용될 수 있다고 이해될 것이다.

#### [0075] 실시예 1

##### [0076] 실험

[0077] 본 개시의 실시예에서, 솔포닐 플루오라이드 퍼플루오르화 폴리머를 구입하고, 이를 압출한 후, 당업계에 공지된 방법에 의해 이를 가수분해하여 멤브레인을 형성함으로써, 멤브레인을 제조하였다. 이러한 멤브레인은 또한 본원에서 NAFION® 로서 언급된다.

[0078] 도 7 에 예시된 매니폴드를 이러한 실시예의 시험 절차에 이용하였다. 시험 절차에는, 액체 공급원으로서 비수성의 실질적으로 순수한 히드라진 용매를 이용하여, 안정한 가스 상 히드라진 판독을 얻는 것이 포함되어 있었다.

[0079] NAFION® 기화기 (P/N# 200801-01) 를 이러한 실험에 사용하였다. 이러한 기화기에는, 1/8" SS (스테인리스 강) 투빙 상에 슬리브된 단일 5R NAFION® 멤브레인이 포함되어 있었다. SS 투빙에는 0.06" 직경의 홀이 20 개 있었는데, 이는 전체 투과 가능한 면적이  $0.06 \text{ in}^2$  가 되게하였다. 투빙은 셀 측에 2 개의  $\frac{1}{4}$ " 충전 포트를 갖는 3/8" SS 투빙에 의해 둘러싸여 있었다. 셀 측의 부피는 약 8 ml 였다.

[0080] 매니폴드를 흡 후드에 설치하였다. 질소 압력을 전방 압력 조절기 (**PR-1**) 를 이용하여 25 psig 로 유지하고, 압력 게이지 (**PG-1**) 로 측정하였다. 2 개의 벨브 (**V-1** 및 **V-2**) 를 기화기 및/또는 회석 라인을 통한 가스 흐름을 종결시키는데 사용하였다. 5 slm Brooks SLA5850S1EAB1B2A1 질량 흐름 제어기 (**MFC-1**) 를 캐리어 가스 유량을 제어하는데 사용하였다. 10 slm Brooks SLA5850S1EAB1B2A1 질량 흐름 제어기 (**MFC-2**) 를 회석 가스 유량을 제어하는데 사용하였다. MFC 가 히드라진에 노출되는 것을 보호하기 위해, 체크 밸브 (**CV-1** 및 **CV-2**) 를 2 개의 MFC 의 다운스트림에 배치하였다. 게이지 (**PR-2**) 를 갖는 전방 압력 조절기를 가스 백을 통한 질소의 흐름을 제어하는데 사용하였다. 기화기의 업스트림 압력을 압력 게이지 (**PG-2**) 를 이용하여 측정하였다. J-형 열전대 (**TC-1**) 를 히터 테이프에 대한 제어 지점으로서 기화기에 부착하였다.

캐리어 가스를 기화기 다운스트림의 회석 라인으로부터의 질소와 혼합하였다. J-형 열전대 (**TC-2**) 를 혼합 후 가스 온도를 모니터링하는데 사용하였다. 11.7eV 가스 방전 램프를 갖는 광이온화 검출기 (**PID**) 를 갖는 MiniRAE 3000 를, 가스 스트림 중 히드라진 농도를 측정하는데 사용하였다. 시험 매니폴드 및 글로브 백 벤트 라인에는, 히드라진을 질소 및 수소로 분해하는 촉매 변환기가 있었다. 기화기, 회석 라인의 일부, 및 기화기 다운스트림의 시험 매니폴드를 히터 테이프를 이용하여 열-추적 (heat-trace) 하였다.

[0081] 이러한 실험에서, 캐리어 가스 흐름을 1 slm 로 설정하였다. 회석 가스 흐름을 초기에 1 slm 로 설정하였고, 농도가 2000 ppm (MiniRae 3000 의 상한 검출 한계) 를 초과하는 경우 증가시킬 수 있었다. 매니폴드를 가열하여, **TC-2** 에서의 가스 온도를 30 °C 로 유지시켰다.

[0082] 도 8 은 1 slm 로의 캐리어 가스 흐름 및 회석 가스 흐름을 이용한 이러한 실험으로부터의 결과를 나타낸다. 제시된 바와 같이, 히드라진 산출량은 시스템이 안정화되면, 가스 온도에 의해 직접적으로 영향을 받았다. 이러한 영향은, 이러한 실험에서의 온도 설정점이 30 °C 에서 31 °C 로 상승하여 78 분 동안 시험될 때 입증되었다. 히드라진의 평균 농도는 시험의 마지막 26 분 동안 2426 ppm 이었다. 결과는, 이러한 조건 하에서  $0.04043 \text{ L/min/in}^2$  의 투과 속도였다.

#### [0083] 실시예 2

[0084] 도 9 에 예시된 매니폴드를 이러한 실시예의 시험 절차에 이용하였다. 시험 절차에는, 액체 공급원으로서 무수 98% 히드라진 용매, 또는 액체 공급원으로서 폴리(에틸렌 글리콜) 디메틸 에테르 용매 (Mn=250) 중 65% 히드라진 용액을 사용하여, 안정한 가스 상 히드라진 판독을 얻는 것이 포함되어 있었다.

[0085] NAFION® 기화기 (P/N# 200846-A) 를 이러한 실험에 사용하였다. 이러한 기화기는 1/8" SS 투빙 상에 슬리브된 단일 5R NAFION® 멤브레인으로 이루어져 있었다. SS 투빙에는 0.06" 직경 홀이 10 개 있었는데, 이는 전체 투과 가능한 면적이  $0.03 \text{ in}^2$  가 되게하였다. 투빙은 셀 측에 2 개의  $\frac{1}{4}$ " 충전 포트를 갖는 3/8" SS 투빙에 의해 둘러싸여 있었다. 셀 측의 부피는 약 8 ml 였다.

[0086] 매니폴드를 흡 후드에 설치하였다. Entegris 500KF Gatekeeper 정제 장치를 가스 스트림으로부터 산소, 물

및 탄화수소를 제거하는데 사용하였다. 2 개의 밸브 (V-1 및 V-2) 를, 각각, 글로브 박스 및 시험 매니폴드를 통한 가스 흐름을 종결시키는데 사용하였다. 글로브 박스 내부의 질소 흐름을 전방 압력 조절기를 이용하여 유지하였고, 압력을 압력 게이지 (PG-1) 로 측정하였다. 히드라진의 역 스트리밍을 방지하기 위해, 체크 밸브 (CV-1) 를 글로브 박스의 업스트림에 배치하였다. 게이지를 갖는 전방 압력 조절기를 MFC 의 업스트림의 가스 압력을 25 psig 로 유지시키는데 사용하였다. 5 slm Brooks SLA5850S1EAB1B2A1 질량 흐름 제어기 (MFC-1) 를 캐리어 가스 유량을 제어하는데 사용하였다. 10 slm Unit 질량 흐름 제어기 (MFC-2) 를 희석 가스 유량을 제어하는데 사용하였다. MFC 가 히드라진에 노출되는 것을 방지하기 위해, 체크 밸브 (CV-2 및 CV-3) 를 MFC 둘 모두의 다운스트림에 배치하였다.

[0087] 단일-루멘 기화기를 히드라진 증기를 가스 스트림에 부가하는데 사용하였다. 혼합 루프를 희석 라인으로부터의 질소와 기화기 다운스트림의 캐리어 가스 중 히드라진 증기를 혼합하는데 사용하였다. J-형 열전대 (TC-1) 를 혼합 후 가스 온도를 모니터링하는데 사용하였다. 11.7eV 가스 방전 램프를 갖는 광이온화 검출기 (PID) 를 갖는 MiniRAE 3000 를, 가스 스트림 중 히드라진 농도를 측정하는데 사용하였다. 시험 매니폴드 및 글로브 박스 벤트 라인은 히드라진을 질소 및 수소로 촉매 분해하는 스크러버를 가지고 있었다. 밸브 (V-3) 를 글로브 박스에 배압을 형성하고 분리시키는데 사용하였다.

[0088] 이러한 실시예에서, 2 개의 용액을 실온에서 시험하였다. 하나의 용액은 무수 98% 히드라진 (Sigma Aldrich) 이었다. 두 번째 용액은 폴리(에틸렌 글리콜) 디메틸 에테르 ( $\rho = 1.03 \text{ g/ml}$ ) 중 65% w/w 히드라진 ( $\rho = 1.029 \text{ g/ml}$ ) 이었다. 5.2 ml 의 무수 98% 히드라진 및 2.8 ml 의 폴리(에틸렌 글리콜) 디메틸 에테르로 8 ml 용액을 제조하였다.

[0089] 각각의 시험 실행 전, MiniRAE 3000 을 100 ppm 이소부텐 가스 표준으로 보정하였다. 분석기가 시험 매니폴드에 부착되면, 시험 매니폴드를 통한 가스 흐름 없이, 용액을 기화기에 첨가하였다. 충전되면, 캐리어 가스 흐름을 1 slm 로 설정하고, 희석 가스 흐름을 1 slm 로 설정하였다. 희석 가스 흐름은, 농도가 2000 ppm (MiniRae 3000 의 상한 검출 한계) 을 초과하는 경우, 증가될 수 있었다. 가스 온도 및 히드라진 농도의 관리를 기록하였다. 기화기 산출량 변화가 5 ppm/min 미만일 때, 안정화가 결정될 수 있었다.

[0090] 도 10 은 330 분 동안 1 slm 로의 캐리어 가스 흐름 및 희석 가스 흐름을 이용한, 무수 98% 히드라진으로부터의 결과를 나타낸다. 10 분 동안 안정화된 후, 평균 농도는,  $23.6^\circ\text{C} \pm 0.4^\circ\text{C}$  의 평균 온도에서  $1482.7 \text{ ppm} \pm 102.2 \text{ ppm}$  이었다. 따라서, 농도는 평균 농도의 10% 미만 내에서 안정하였다. 결과는, 이러한 조건 하에서  $0.04942 \text{ L/min/in}^2$  의 평균 투과 속도였다. 이러한 히드라진 투과 속도는 실시예 1 에서 수행된 이전 시험 동안 측정된 투과 속도인  $0.04043 \text{ L/min/in}^2$  에 근접하였다.

[0091] 도 11 은 320 분 동안 1 slm 로의 캐리어 가스 흐름 및 희석 가스 흐름을 이용한, 폴리(에틸렌 글리콜) 디메틸 에테르 중 65% 히드라진으로부터의 결과를 나타낸다. 30 분 동안 안정화된 후, 평균 농도는  $1190.6 \text{ ppm} \pm 7.6 \text{ ppm}$  이고, 평균 온도는  $24.5^\circ\text{C} \pm 0.3^\circ\text{C}$  였다. 결과는, 이러한 조건 하에서  $0.03969 \text{ L/min/in}^2$  의 평균 투과 속도였다. 도 10 및 11 에서, 0 에 가까운 시간에서 보이는 히드라진 농도의 스파이크 (spike) 는 측정기에 있어서의 인위적 결함을 반영하는 것이며, 정확하거나 관련있는 것으로서 간주되지 않는다.

[0092] 98% 히드라진 용액과 비교하여, 65% 히드라진/ 폴리(에틸렌 글리콜) 디메틸 에테르 용액을 이용한 경우의 투과가 19.7% 더 낮았다. 65% 히드라진/용매를 이용한 경우 나타나는 유망한 속성은, 산출량이 98% 히드라진 수화물 용액보다 시간에 따라 더 안정하였다는 점이었다. 290 분 동안, 98% 히드라진 용액 농도 산출량은 263 ppm 감소하였다. 하지만, 65% 히드라진/ 폴리(에틸렌 글리콜) 디메틸 에테르 용액 농도 산출량은 290 분 동안 단지 23 ppm 만 감소하였다. 폴리(에틸렌 글리콜) 디메틸 에테르를 이용한 경우의 전반적인 결과는, 이것이 안전한 히드라진 증기 전달을 위한 실용적인 용매임을 나타낸다.

[0093] 히드라진 함유 용액의 온도, 및 적용 가능한 경우, 캐리어 가스 또는 진공을 제어하여, 특정 히드라진 농도를 전달할 수 있다. 프로세스 가스 스트림 중 히드라진 농도의 안정성을, 약 20% 미만, 예를 들어 약 18% 미만, 약 16% 미만, 약 14% 미만 또는 약 12% 미만 또는 약 10% 미만으로 제어할 수 있다. 바람직한 구현예에서, 프로세스 가스 스트림 중 히드라진 농도의 안정성을, 단일 표준 편차 내에서, 평균 농도의 약 10% 미만, 예를 들어 약 9% 미만, 약 8% 미만, 약 7% 미만, 약 6% 미만, 약 5% 미만, 약 4% 미만, 약 3% 미만, 약 2% 미만, 또는 심지어 약 1% 미만으로 제어할 수 있다. 평균 농도는, 평형에 도달하기 전 계측기에 의한 측정을 포함하지 않는다. 예를 들어, 도 11 의 히드라진 농도 측정은, 약 1900 ppm 이하의 스파이크로 보이는 것을 포함한다. 이러한 스파이크는 계측기 인자 (instrument factor) 이고, 계측기를 안정화시키는데 약 10 분

이상 정도의 시간이 소요되기 때문에 실제 측정치가 아니며, 이에 따라 모든 평균 농도 판독은 상기와 같은 안정화를 고려한 것이다. 특정한 히드라진 농도의 선택은 히드라진 함유 프로세스 가스가 사용되는 애플리케이션 또는 프로세스의 요건에 따라 달라질 것이다. 특정 구현예에서, 히드라진 함유 가스 스트림을 부가적인 캐리어 가스의 부가에 의해 희석할 수 있다. 특정 구현예에서, 히드라진을 애플리케이션 또는 프로세스에 전달하기 전 또는 전달 시에, 히드라진 함유 가스 스트림을 다른 프로세스 가스 스트림과 조합할 수 있다.

대안적으로 또는 부가적으로, 히드라진 함유 프로세스 가스 중에 존재하는 임의의 잔류 용매 또는 안정화제, 또는 오염물은, 정제 장치를 사용하여 정제 (예를 들어, 제습 (dehumidification)) 단계에서 제거할 수 있다.

#### [0094] 실시예 3

도 13에 예시된 매니폴드를 이러한 실시예의 시험 절차에 이용하였다. Brute™ 기화기 1306을 배출구 바브 상의 PTFE 스플래시 가드 및 새로운 루멘 어셈블리로 조립하였다. Brute™ 기화기 1306에 과산화수소를 포함하는 액체 공급원 용액 200mL를 충전하고, 뚜껑을 조립하였다. 시험 시스템 1300을 도 13에 제시된 바와 같이 조립하였다. 마노미터 (manometer) 1310을 디스플레이 판독기에 연결하였다. 모든 밸브 1302, 1304, 1308 및 1312를 닫고, 진공 펌프 1318, 1320 및 1322를 오프 (off) 시켰다. 콜드 트랩 배쓰 1316에 액체 질소를 충전하였다. 배출구 배압 밸브 (BPV) 1304를 닫고, 밸브 1312를 열었다. 진공 펌프 1318, 1320 및 1322를 켜고, 콜드 트랩 배쓰 1316를 열고, 평행 압력을 기록하였다. 배출구 BPV 1304를 신속하게 열어, 저압으로 기화기 1306에 충격을 가하였다. 관측용 퍼플루오로알록시 (PFA) 튜브 1324를 액체 공급원 용액의 액적의 흔적에 대하여 모니터링하였다. 압력이 일정할 때까지, 기화기 1306을 진공에 노출시켰다. 밸브 1312를 끄고, 상승 속도를 분 간격으로 기록하였다. 시험을 수회 반복하였다. 스플래시 가드는 1 torr 미만의 압력에서 액체 용액이 기화기 1306의 배출구에 들어가는 것을 방지하였다.

#### [0096] 실시예 4

본원에 개시된 방법 및 시스템에 사용되는 부가적인 용매의 상용성을 조사하였다. 디에틸렌 글리콜 (용매 1), 트리에틸렌 글리콜 (용매 2), 헥사메틸렌테트라민 (용매 3) 및 DMPU (용매 4) 중에 65% 히드라진을 함유하는 4 가지 용액을 제조하였다. 표 1에 각각의 시험 용액의 성분이 열거되어 있다.

표 1: 65% 히드라진 용액

용매 #	분자 질량	밀도	부피 (mL)	질량(g)	히드라진의 부피(mL)	히드라진의 질량(g)	농도(% w/w)
1	106.12	1.116	2.64	2.94	5.36	5.47	65.0
2	150.17	1.124	2.63	2.95	5.37	5.48	65.0
3	140.19	고체	-	3.30	6.00	6.12	65.0
4	128.17	1.06	2.73	2.89	5.27	5.37	65.0

도 14는 30분 동안 모니터링한 후, 각각의 65% 히드라진 용액의 사진을 나타낸다. 용매 1, 2 및 4는 모두 교반할 필요 없이, 즉시 균질한 65 중량% 히드라진 용액을 형성하였다. 하지만, 용매 3은 심지어 격렬한 진탕 후에도 히드라진에 용해되지 않았다.

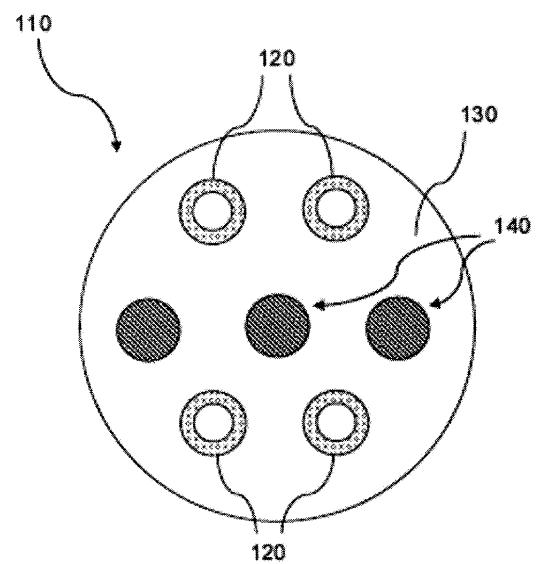
히드라진과 혼화 가능하였던 3 가지 용매의 비등점, 인화점 및 NFPRA 등급을 고려하여, 용매 2를 실시예 3에 기재된 바와 같은 Brute™ 기화기를 포함하는 적용에서 시험하였다. 히드라진 농도를 액체 공급원으로서 65 중량% 히드라진 / 35 중량% 트리에틸렌 글리콜 용액을 함유하는 Brute™ 기화기로부터 시간에 따라 측정하였다. 이러한 시험의 결과는 시간에 대하여 측정된 히드라진 농도 및 온도를 그래프화한 도 15에 제시되어 있다. 시험을 120분 동안 지속하였고, 500 SCCM에서의 평균 히드라진 산출량은 약 24,600 PPM이었다.

65% 히드라진 / 35% 트리에틸렌 글리콜 용액은 90.0 °C의 인화점을 나타내었다. 대조적으로, 무수 히드라진의 인화점은 약 37 °C이었다.

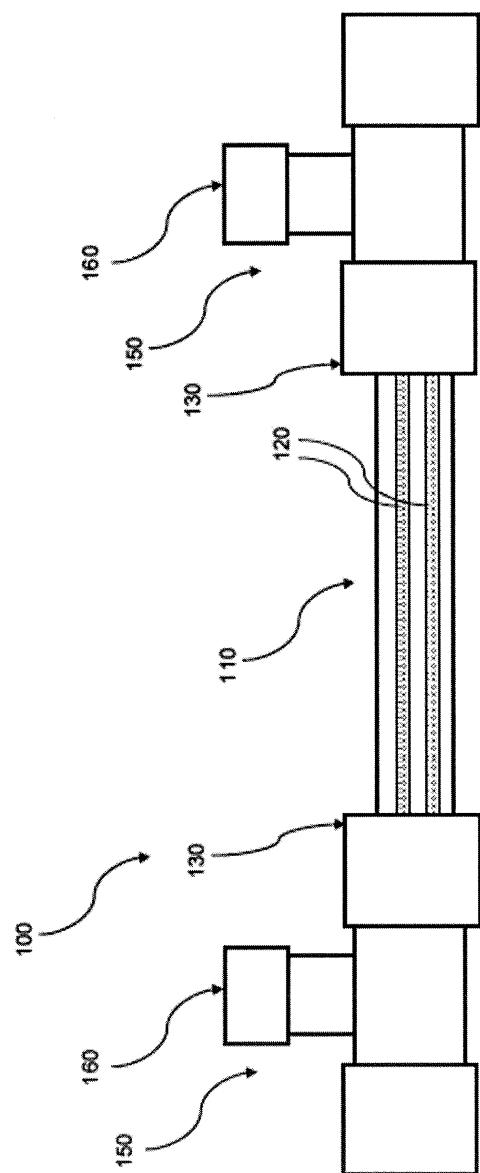
본 발명의 다른 구현예는 본원에 개시된 본 발명의 명세서 및 실시를 고려하여 당업자에게 명백할 것이다. 본 명세서 및 실시예는 단지 예시로서 간주되며, 본 발명의 진정한 범위 및 의미는 후속되는 청구범위에 의해 제시된다고 의도된다.

도면

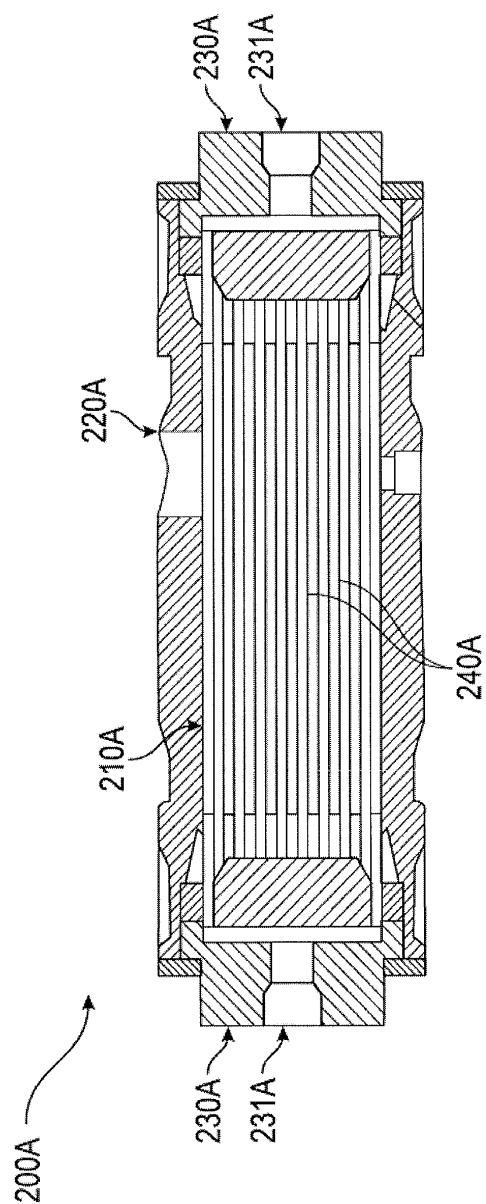
도면 1a



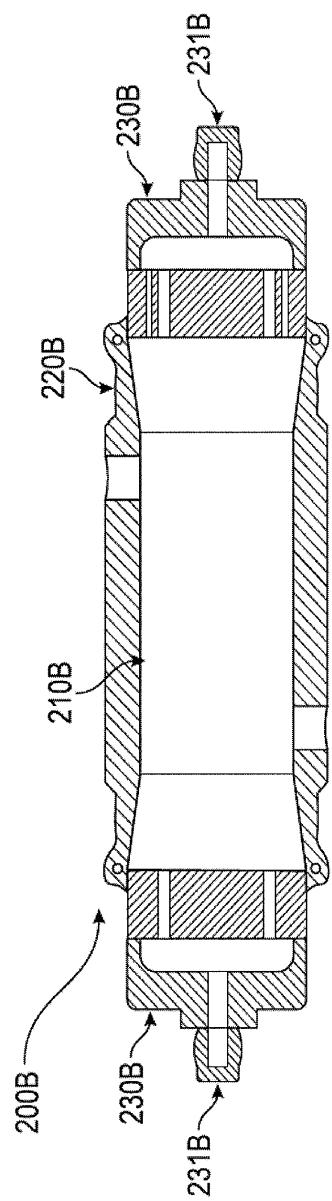
도면 1b



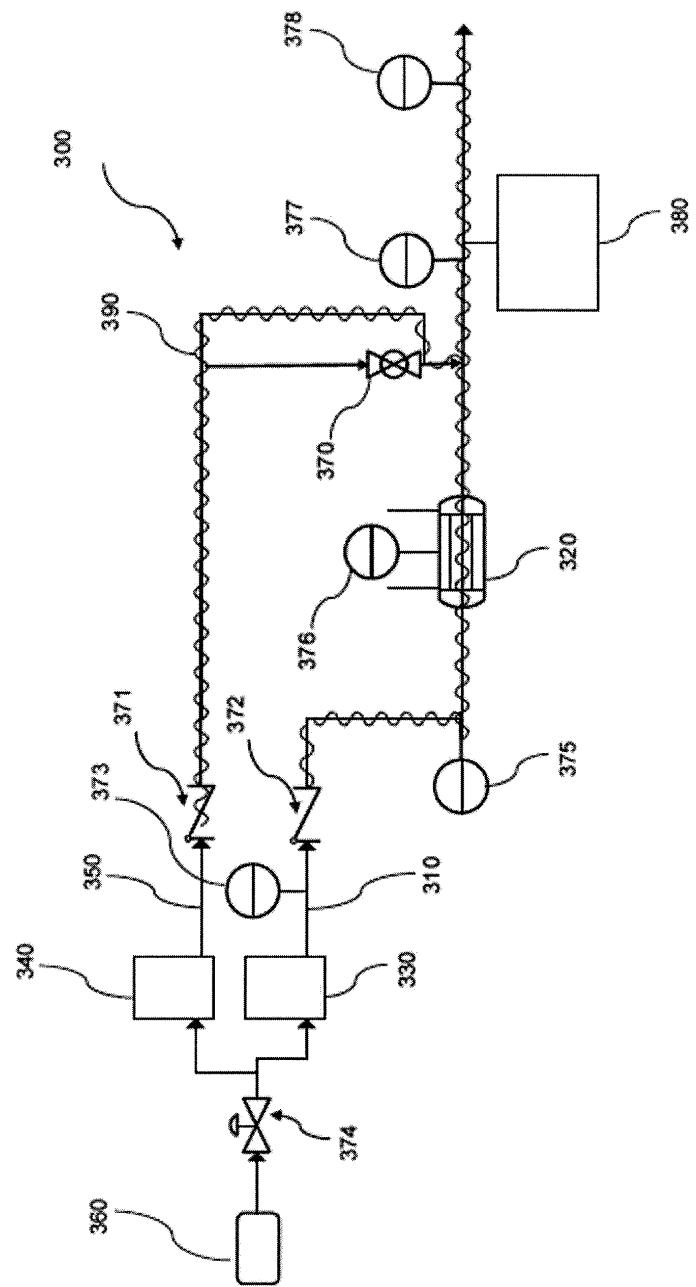
도면 2a



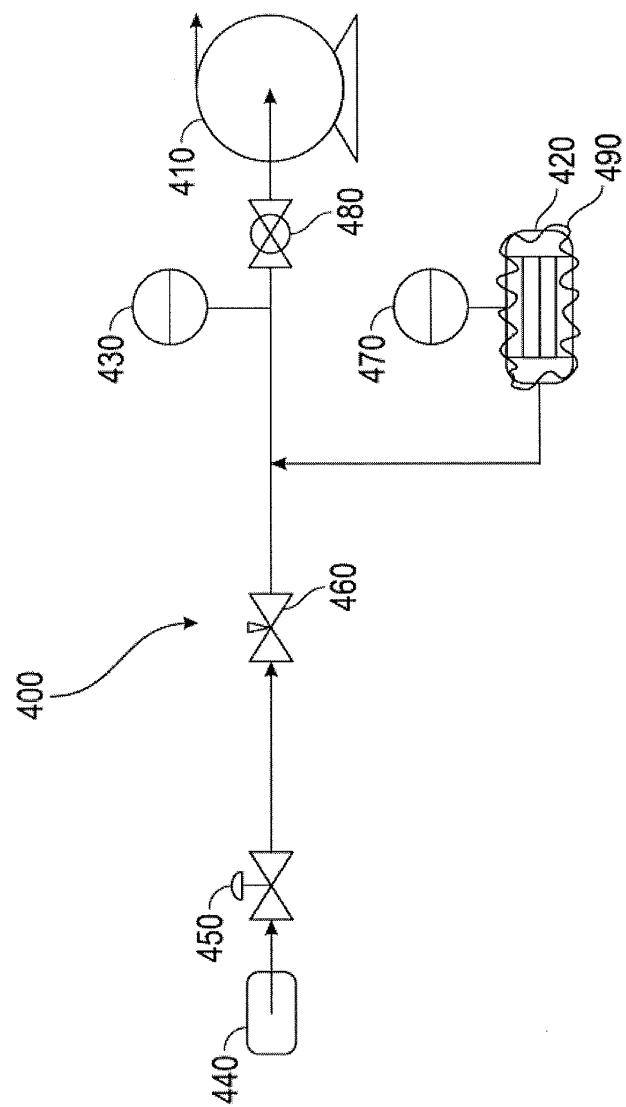
도면2b



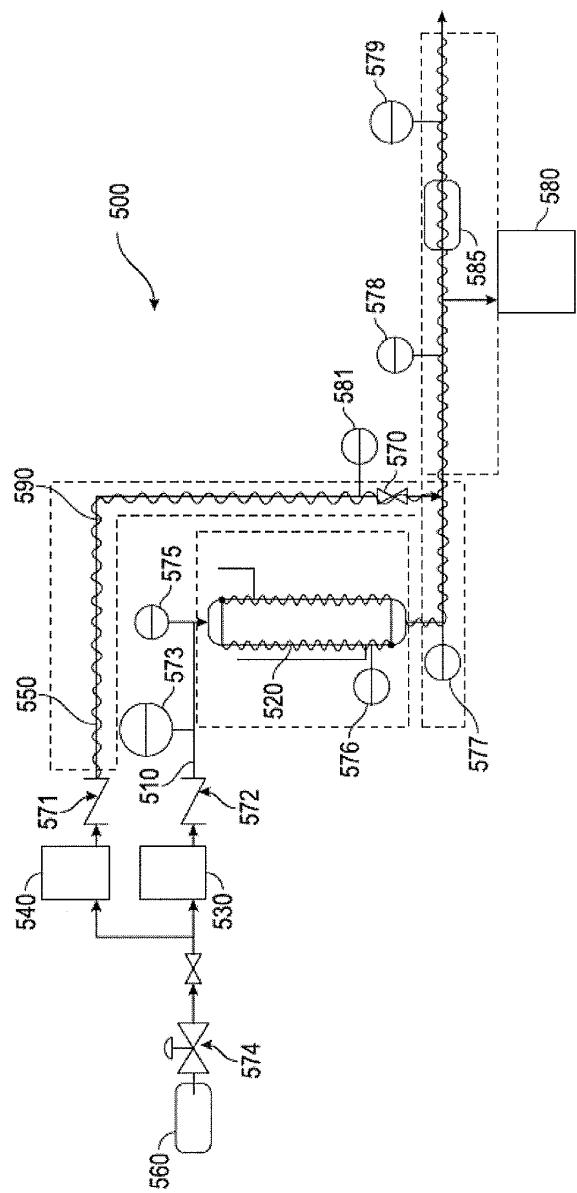
도면3



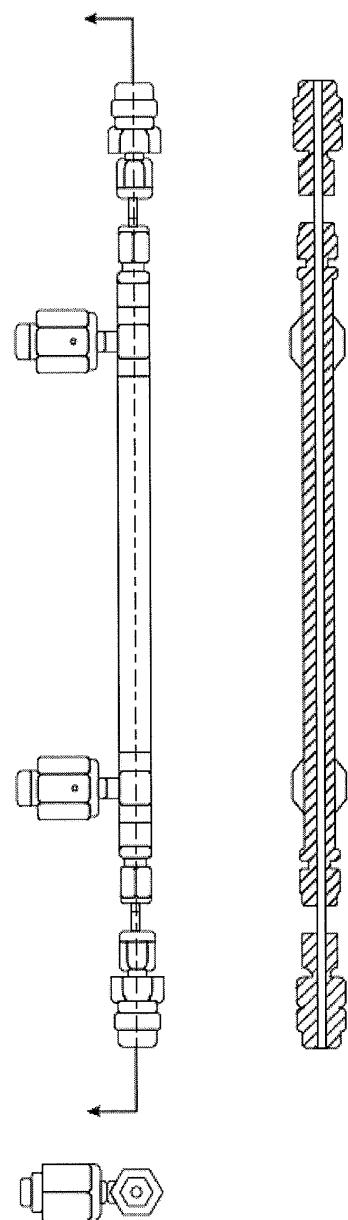
도면4



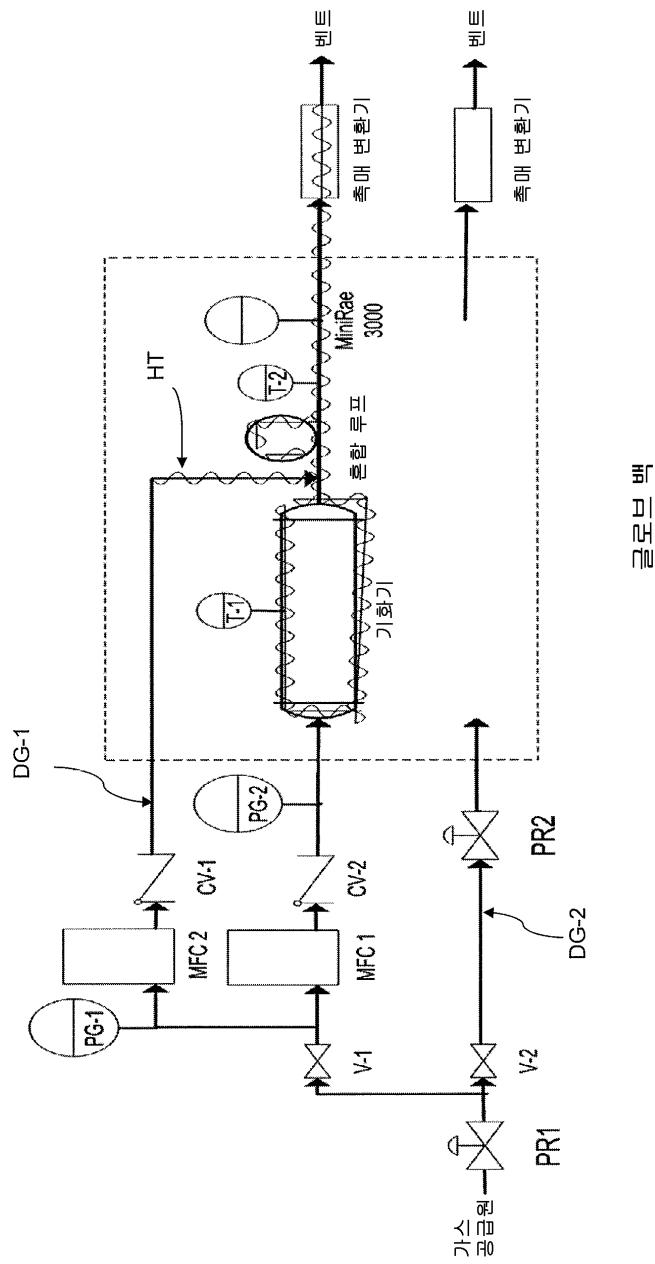
도면5



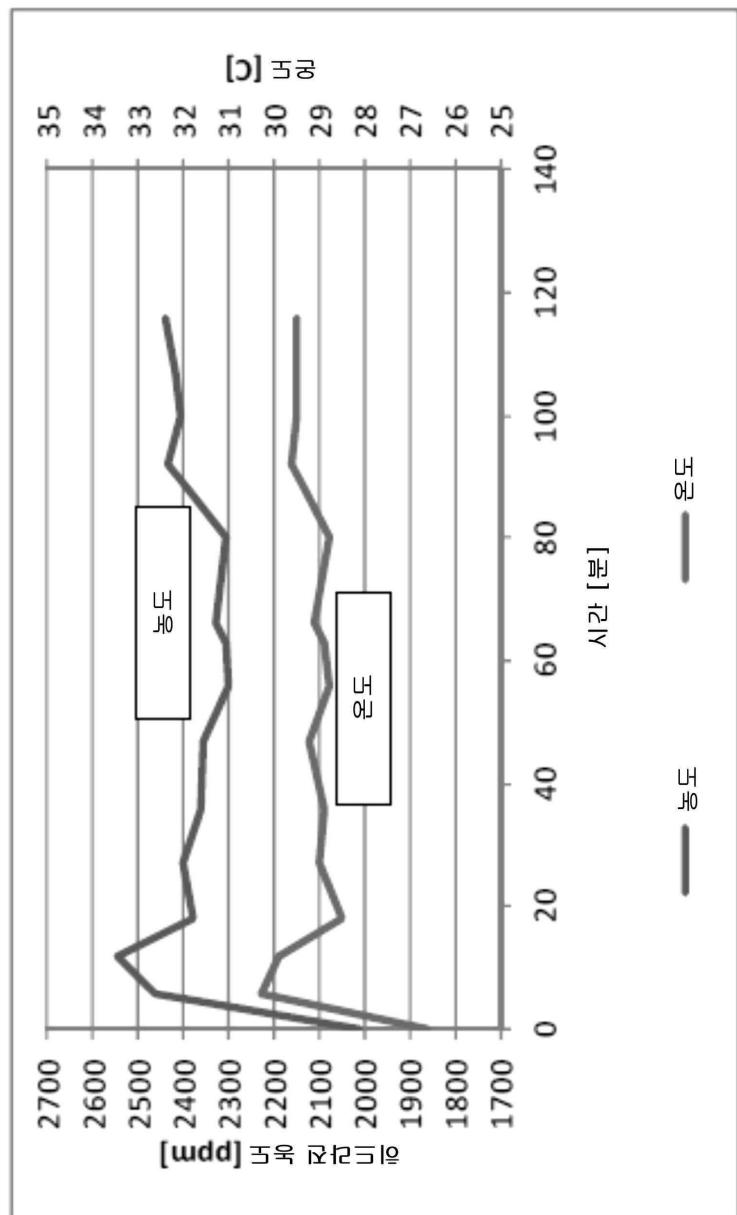
도면6



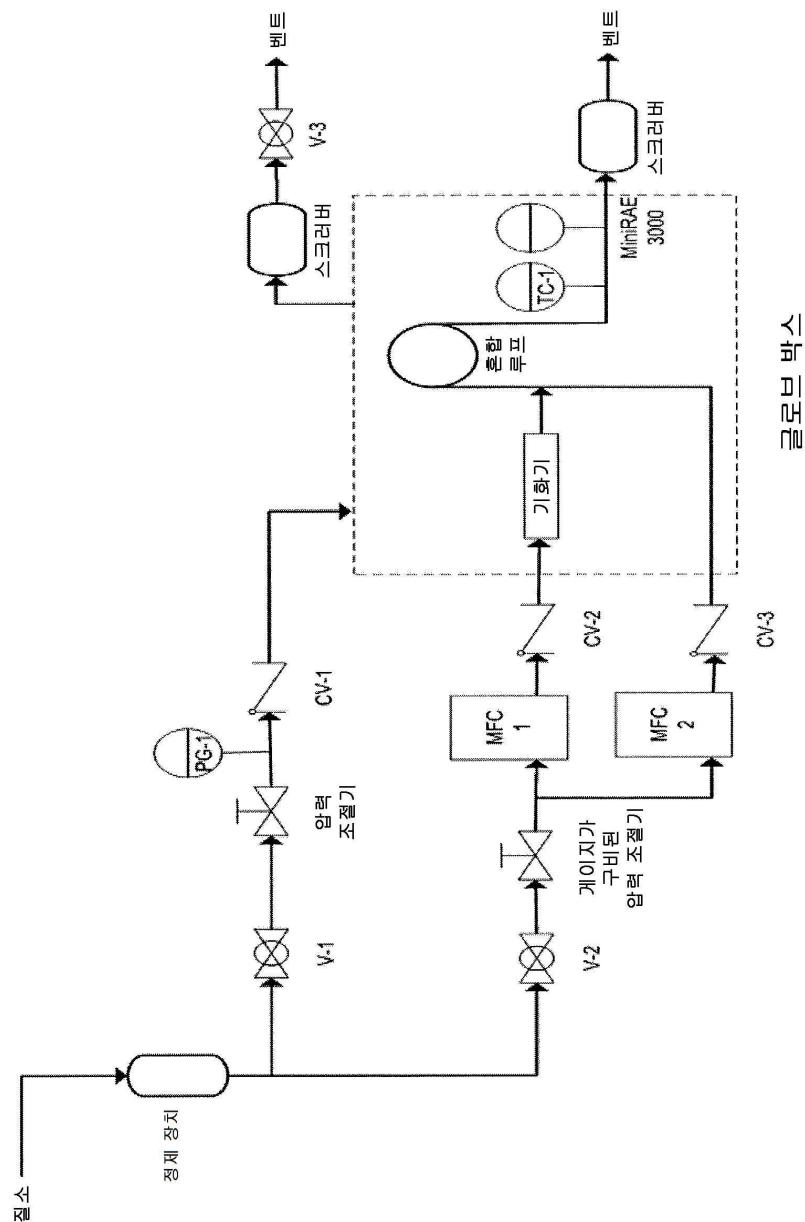
도면7



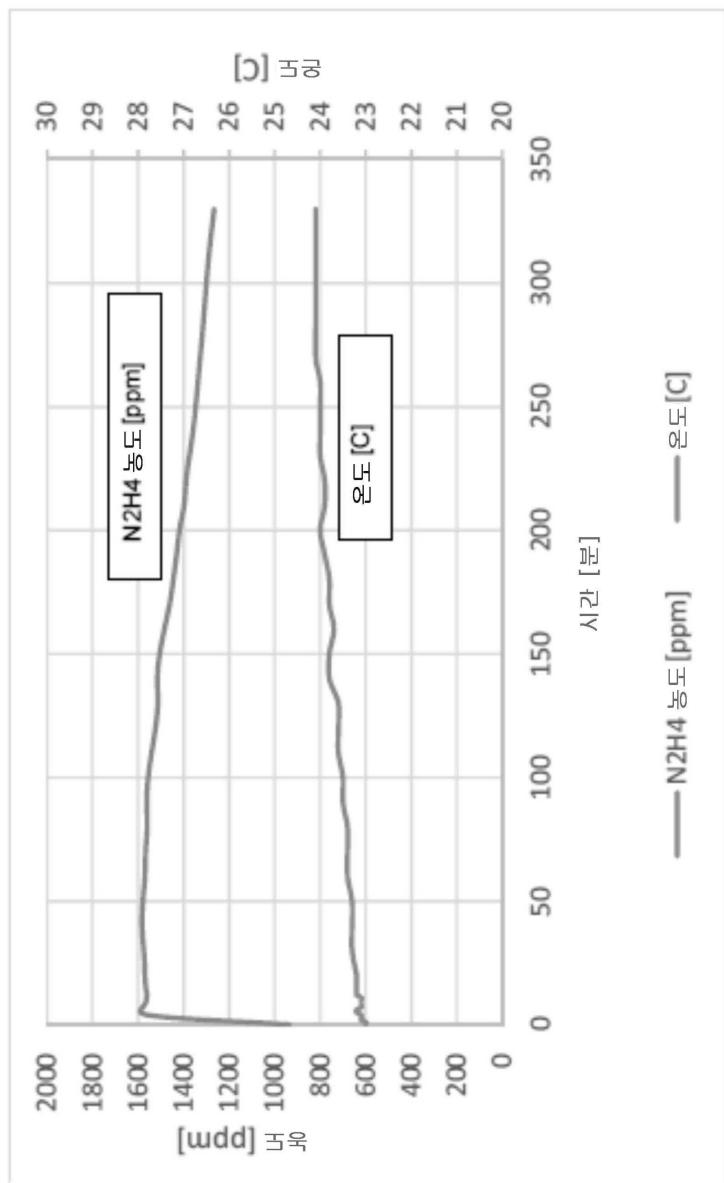
도면8



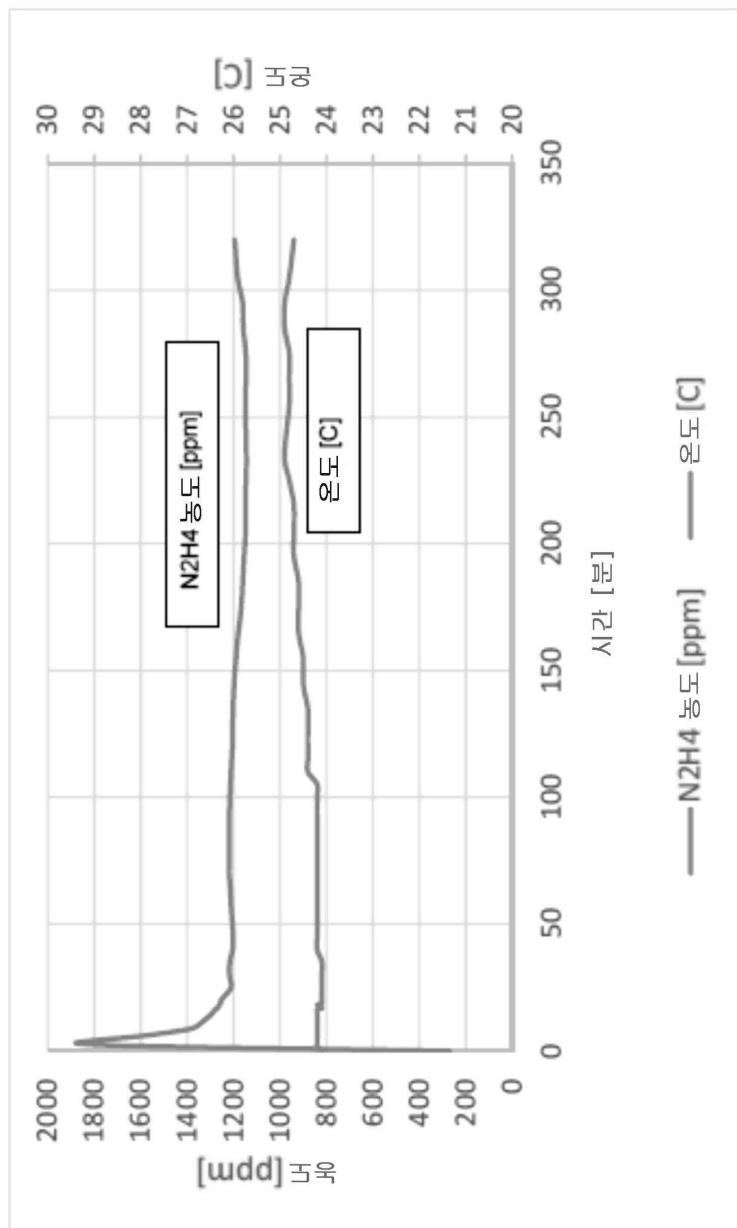
도면9



도면 10

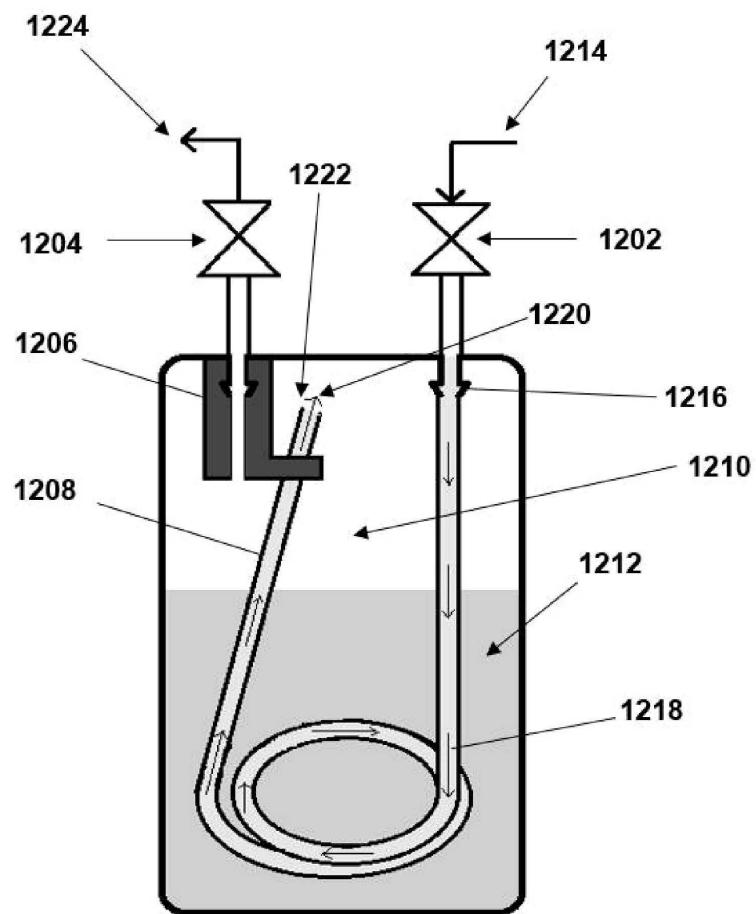


도면 11

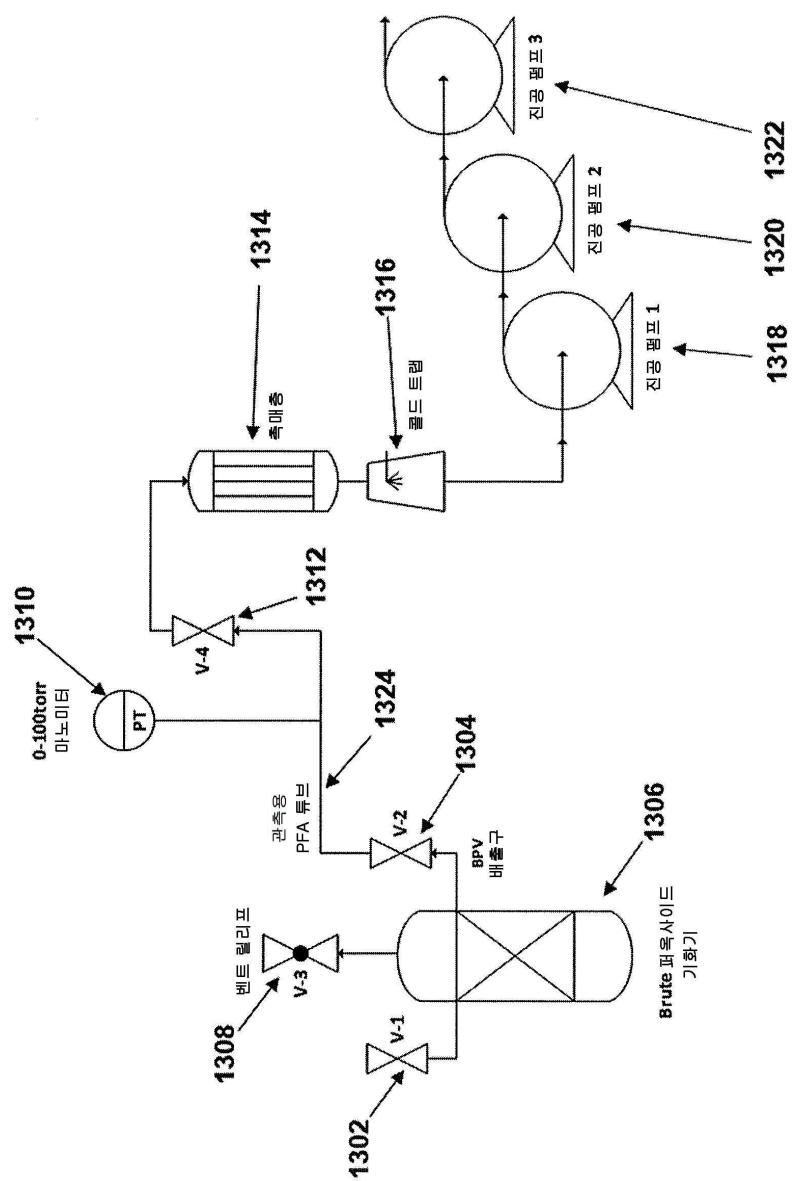


도면12

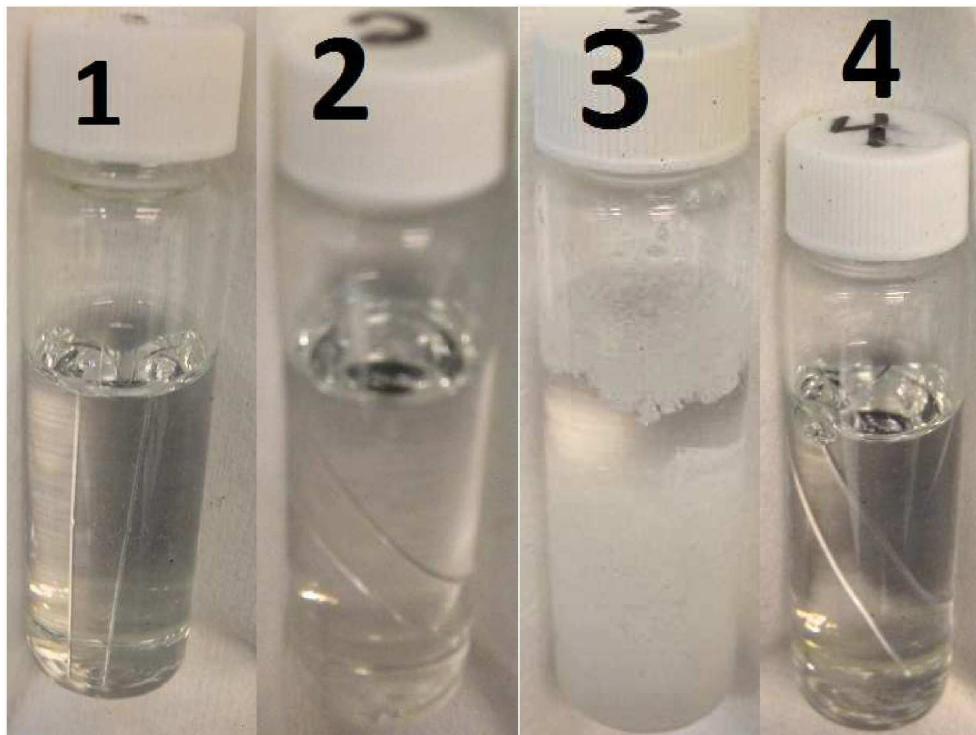
1200



도면 13

1300

도면14



도면15

