



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I703087 B

(45)公告日：中華民國 109 (2020) 年 09 月 01 日

(21)申請案號：105110753

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 04 月 06 日

(51)Int. Cl. : **C01B15/013 (2006.01)****B01J47/12 (2017.01)**

(30)優先權：2015/04/06 美國

62/143,356

2015/09/02 美國

62/213,526

(71)申請人：美商拉瑟克股份有限公司 (美國) RASIRC, INC. (US)

美國

(72)發明人：阿爾瓦雷斯 小丹尼爾 ALVAREZ, JR., DANIEL (US)；拉摩斯 克里斯托福 M

RAMOS, CHRISTOPHER M. (US)；斯佩格曼 傑佛瑞 J SPIEGELMAN, JEFFREY

J. (US)

(74)代理人：惲軼群；劉法正

(56)參考文獻：

TW 201318965A1

WO 2014/014511A1

審查人員：黃敬皓

申請專利範圍項數：28 項 圖式數：1 共 35 頁

(54)名稱

用於淨化過氧化氫溶液之方法及系統

(57)摘要

本發明係關於用於在汽化之前自包括穩定劑，諸如金屬離子之補充原液中淨化出源液體之組合物、方法、裝置及系統。某些實施例以固體全氟化離子聚合物，諸如全氟化離子聚合物膜來實現該淨化。以此方式淨化之源液體有利地提供用於產生超純氣態試劑之原液。依賴於運輸過程之膜基汽化器之效能特徵亦得以改良。

Compositions, methods, devices, and systems for purifying a source liquid from a replenishment stock solution that includes stabilizing agents, such as metal ions, prior to vaporization. Certain embodiments effect the purification with a solid perfluorinated ionomer, such as a perfluorinated ionomer membrane. Advantageously, source liquids purified in this manner provide feed stocks for production of ultra-pure gaseous reagents. As well, performance characteristics of membrane-based vaporizers relying on transport processes are improved.

發明摘要

I703087

※ 申請案號：105110753

※ 申請日：105.04.06

※IPC 分類：**C01B 15/013** (2006.01)
B01J 47/12 (2017.01)

【發明名稱】(中文/英文)

用於淨化過氧化氫溶液之方法及系統/ METHODS AND SYSTEMS FOR PURIFYING HYDROGEN PEROXIDE SOLUTIONS

【中文】

本發明係關於用於在汽化之前自包括穩定劑，諸如金屬離子之補充原液中淨化出源液體之組合物、方法、裝置及系統。某些實施例以固體全氟化離子聚合物，諸如全氟化離子聚合物膜來實現該淨化。以此方式淨化之源液體有利地提供用於產生超純氣態試劑之原液。依賴於運輸過程之膜基汽化器之效能特徵亦得以改良。

【英文】

Compositions, methods, devices, and systems for purifying a source liquid from a replenishment stock solution that includes stabilizing agents, such as metal ions, prior to vaporization. Certain embodiments effect the purification with a solid perfluorinated ionomer, such as a perfluorinated ionomer membrane. Advantageously, source liquids purified in this manner provide feed stocks for production of ultra-pure gaseous reagents. As well, performance characteristics of membrane-based vaporizers relying on transport processes are improved.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ ）圖。(無)

【本代表圖之符號簡單說明】：

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

(無)

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

用於淨化過氧化氫溶液之方法及系統/ METHODS AND SYSTEMS FOR PURIFYING HYDROGEN PEROXIDE SOLUTIONS

【技術領域】

相關申請案之交叉參考

【0001】 本申請案主張 2015 年 4 月 6 日申請之美國臨時申請案第 62/143,356 號及 2015 年 9 月 2 日申請之美國臨時申請案第 62/213,526 號之權益，該等臨時申請案之揭示內容據此以全文引用之方式明確併入本文中且據此明確構成本申請案之一部分。

發明領域

【0002】 本發明係關於用以淨化源液體，尤其反應性源液體，諸如過氧化氫或肼之方法及系統，該等源液體可用作高純度處理氣體之來源。

【先前技術】

發明背景

【0003】 在製造及處理微電子器件中可使用各種處理氣體。另外，在要求高純度氣體之其他環境中，例如在關鍵製程，包括(但不限於)微電子應用、晶圓清潔、晶圓接合、光阻剝離、矽氧化、表面鈍化、光刻遮罩清潔、原子層沈積、原子層蝕刻、化學氣相沈積、平板顯示、受細菌、病毒及其他生物製劑污染之表面之消毒、工業零件清潔、醫藥製造、奈米材料之生產、發電及控制裝置、燃料電池、動力輸送裝置及其中製程控制及純度為關鍵考慮因素之其他應用中可使用各種化學品。在彼等製程中，有必要在受控之操作條件(例如，溫度、壓力及流動速率)下遞送指定量之某些處理氣體。

【0004】 出於各種原因，處理化學品之氣相遞送優於液相遞送。在對於處理化學品需要低質量流量之應用中，處理化學品之液體遞送不夠準確或不够清潔。就遞送簡易性、準確度及純度之角度而言，氣態遞送將會為

所要的。相較於液體遞送裝置，氣體流動裝置得以更佳之調諧而達到精確控制。另外，微電子應用及其他關鍵製程通常具有使得氣態遞送相較於液體遞送更為容易之大量氣體處理系統。一種方法係在使用點時或接近使用點時直接使製程化學組分汽化。使液體汽化提供一種使重質污染物留下，從而淨化製程化學品之方法。然而，出於安全、處理、穩定性及/或純度原因，許多處理氣體不適合直接汽化。

【0005】 有多種處理氣體用於微電子應用及其他關鍵製程中。臭氧為一種通常用來清潔半導體表面(例如，光阻剝離)且用作氧化劑(例如，形成氧化物或氫氧化物層)之氣體。與先前基於液體之方法截然相反，在微電子應用及其他關鍵製程中使用臭氧氣體之一個優點在於氣體在表面上能夠接近高縱橫比特徵。舉例而言，根據國際半導體技術發展路線圖(International Technology Roadmap for Semiconductors, ITRS)，目前之半導體製程應與小至 20-22 nm 之半間距相配。預期半導體之下一技術節點將具有 14-16 nm 之半間距，且 ITRS 在不久的將來要求半間距<10 nm。在此等尺寸上，因處理液體之表面張力阻止其接近深孔或通道之底部及具有高縱橫比特徵之角落，故基於液體之化學處理為不可行的。因此，已在某些情形下使用臭氧氣體來克服基於液體之方法的某些限制性，因為氣體不會存在相同之表面張力限制性。亦已採用基於電漿之方法來克服基於液體之方法的某些限制性。然而，基於臭氧及電漿之方法呈現出其自身之一系列限制性，尤其包括操作成本、製程控制不足、不想要之副反應及低效之清潔。

【0006】 最近，已探究將過氧化氫在某些應用中作為臭氧之替代物。然而，過氧化氫具有有限效用，因為高度濃縮之過氧化氫溶液會呈現出嚴重之安全及處置問題且難以獲得高濃度之氣相過氧化氫。通常可用呈水溶液形式之過氧化氫。另外，因為過氧化氫具有相對較低之蒸氣壓(沸點約為 150°C)，所以可用於遞送過氧化氫之方法及裝置一般不能提供具有足夠濃度之過氧化氫之含過氧化氫氣流。

【0007】 關於各種過氧化氫溶液之蒸氣壓及蒸氣組成研究，參見例如 Hydrogen Peroxide, Walter C. Schumb、Charles N. Satterfield 及 Ralph L. Wentworth, Reinhold Publishing Corporation, 1955, New York, 在

<http://hdl.handle.net/2027/mdp.39015003708784> 可獲悉。此外，有研究表明遞送至真空中導致甚至更低濃度之過氧化氫(參見例如 Hydrogen Peroxide, Schumb, 第 228-229 頁)。預測使用 30 mm Hg 真空遞送之 30% H₂O₂ 水溶液之蒸氣組成與對在大氣壓下遞送之相同溶液所將預期之相比將產生大約一半多之過氧化氫。

【0008】 低揮發性化合物之氣相遞送呈現出一組相當獨特之問題。一種方法係提供一種多組分液體源，其中處理化學品與揮發性較大之溶劑混合，後者諸如有水或有機溶劑(例如，異丙醇)。然而，當多組分溶液為將要遞送之液體源(例如，過氧化氫及水)時，關於多組分溶液之拉烏爾定律(Raoult's Law)變得重要。根據拉烏爾定律，對於理想化雙組分溶液而言，溶液之蒸氣壓等於每種組分純溶液之蒸氣壓的加權和，其中各重量為每種組分之莫耳分數：

$$P_{\text{tot}} = P_a X_a + P_b X_b$$

【0009】 在以上等式中， P_{tot} 為雙組分溶液之總蒸氣壓， P_a 為組分 A 純溶液之蒸氣壓， X_a 為組分 A 在雙組分溶液中之莫耳分數， P_b 為組分 B 純溶液之蒸氣壓，且 X_b 為組分 B 在雙組分溶液中之莫耳分數。因此，當 A 與 B 具有不同之蒸氣壓時，每種組分在液相中之相對莫耳分數與其在液體上方之汽相中不同。特定而言，揮發性較大之組分(亦即，具有較高蒸氣壓之組分)在氣相中比在液相中具有更高之相對莫耳分數。另外，由於典型氣體遞送裝置(諸如起泡器)之氣相經載送氣體連續掃除，因此雙組分液體溶液之組成，及因此液體上方之氣態頂部空間為動態的。

【0010】 因此，根據拉烏爾定律，若在多組分液體溶液之頂部空間上抽真空或若使用傳統起泡器或汽化器來在氣相中遞送溶液，則與揮發性較小之組分相比將優選自溶液中移除液體溶液中揮發性較大之組分。此限制了可在氣相中遞送之揮發性較小的組分之濃度。舉例而言，若使載送氣體起泡穿過 30% 之過氧化氫/水溶液，則將僅遞送約 295 ppm 之過氧化氫，剩餘全部為水蒸氣(約 20,000 ppm)及載送氣體。

【0011】 在使用多組分液體溶液作為處理氣體之來源時產生之不同遞送速率使得可重複之過程控制具備挑戰性。難以書寫關於連續變化之混

合物之製程處方。另外，不易於獲得對量測液體源之組分的連續變化之比率的控制，且若可獲得，則其為昂貴的且難以整合至製程中。另外，若液體源組分之相對比率改變，則某些溶液會變得具有危險性。舉例而言，水中之過氧化氫在高出約 75%之濃度下會變得具有爆炸性；且因此藉由使乾燥氣體起泡穿過過氧化氫水溶液來遞送過氧化氫或排空該溶液上方之頂部空間可採用安全溶液(例如，30%之 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$)且使其轉化成過氧化氫超過 75%之危險物質。因此，目前可用之遞送裝置及方法不足以連續、精確且安全地在多種微電子應用及其他關鍵製程中遞送受控量之處理氣體。

【0012】 最近關注於使用超過 14 重量% 諸如 25 重量%或 25 重量%以上，諸如 50 重量%或 50 重量%以上之過氧化氫濃度。該等溶液可包括不另外以較低濃度使用之某些穩定劑。穩定劑之存在最終會使在使用濃縮過氧化氫之應用中與穩定劑接觸之設備或材料之效能降級或以另外方式使其受損。另外，穩定劑會不合需要地沈積在意欲在許多應用或關鍵製程中用過氧化氫氣體清潔之材料或表面上。因此，需要用於在使用之前淨化該等穩定過氧化氫溶液之方法。

【發明內容】

發明概要

【0013】 在本發明之一態樣中，提供一種方法，包括：

- a) 提供包含過氧化氫及一或多種陽離子之溶液；及
- b) 使該溶液與離子交換聚合物接觸以產生該一或多種陽離子之含量減小之淨化溶液。

【0014】 該溶液可含有陽離子作為穩定劑，諸如當該溶液包含超過 14 重量%之過氧化氫時。該方法使該溶液中該一或多種陽離子之含量減小，由此減少或消除其在該溶液之後續加工或使用期間可能之副作用。

【0015】 在與離子交換聚合物接觸之後，淨化溶液可能經歷額外之加工步驟。額外之加工步驟可包括例如經由與另一種離子交換膜接觸而自淨化之液體溶液形成蒸氣。額外之加工步驟亦可包括例如使淨化之蒸氣溶液與另一種離子交換膜接觸及/或將所得蒸氣遞送至關鍵製程或應用中。

【0016】 本發明亦提供用於遞送經淨化之過氧化氫溶液之系統、裝置及設備。該等系統、裝置及設備包括：

- a) 包含過氧化氫及一或多種陽離子之溶液；
- b) 與該溶液接觸之離子交換聚合物；及
- c) 經配置而含有該溶液與該聚合物之外殼。

【0017】 在某些實施例中，該等系統及裝置中之溶液為液體；在其他實施例中，該溶液為蒸氣。在某些實施例中，該等系統及裝置另外包括與淨化之液體溶液接觸之第二離子交換聚合物。在某些實施例中，該等系統及裝置另外包括一或多個用於將過氧化氫蒸氣遞送至關鍵製程或應用之流動控制裝置。

【0018】 下文之實施方式中包括其他實施例及特徵，且其將易於為熟習此項技術者根據以下描述所顯而易見或藉由實踐如說明書及申請專利範圍中所述之實施例來識別。

【圖式簡單說明】

【0019】 以下各圖構成本發明之一部分且包括在內用以進一步展示本發明之某些態樣及實施例。可藉由結合本文呈現之對特定實施例之描述，參考一或多個該等圖來更好地理解本發明。

【0020】 圖 1 示意性地說明對汽化器之補充源液體之淨化。圖式中展示根據本發明容納及輸送不同源液體之裝置的各個組件之佈置。

【實施方式】

較佳實施例之詳細說明

【0021】 現將更詳細地解釋本發明之各種實施例。應瞭解，前文之一般描述及下文之詳細描述均僅為例示性及解釋性的，而不限制所主張之本發明。關於某些實施例或特徵之任何論述皆用於說明本發明之某些例示性態樣。本發明不限於本文中特定論述之實施例。

【0022】 除非另外說明，否則諸如表述溫度、重量百分比、濃度、時間段、尺寸以及在說明書及申請專利範圍中所用之某些參數或物理特性值之彼等數值的所有數值應理解為在所有情形下皆由術語「約」修飾。亦應

瞭解，在說明書及申請專利範圍中所用之確切數值及範圍形成本發明之其他實施例。所有量測皆存在不確定性及實驗變異性。

【0023】 如本文所用，「實質上不透氣之膜」為一個廣義術語，且欲給予一般熟習此項技術者其一般且普通之含義(且不欲限於特殊或定製之含義)，且不受限制地係指對可在氣態或液相中存在之某些組分(例如，過氧化氫)具有相對可滲透性，但對諸如(但不限於)氫氣、氮氣、氧氣、一氧化碳、二氧化碳、硫化氫、烴類(例如，乙烯)、揮發性酸及鹼、耐火化合物及揮發性有機化合物相對不滲透之膜。根據本發明之實質上不透氣之膜對可在氣態或液相中存在之其他組分(例如，水、過氧化氫、肼及其類似物)可具有相對可滲透性。實質上不透氣之膜之實例包括 NAFION® (E.I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, DE)及鹽衍生物，以及 AQUIVION® (Solvay S.A., Brussels, Belgium)或 3M IONOMER® (3M Co., Minneapolis, MN)。不透氣性可由膜之「滲漏率」來確定。

【0024】 如本文所用，「關鍵製程或應用」為一個廣義術語，且欲給予一般熟習此項技術者其一般且普通之含義(且不欲限於特殊或定製之含義)，且不受限制地係指其中製程控制及純度為關鍵考慮因素之製程或應用。關鍵製程及應用之實例包括(但不限於)微電子應用、晶圓清潔、晶圓接合、光阻剝離、矽氧化、表面鈍化、光刻遮罩清潔、原子層沈積、原子層蝕刻、化學氣相沈積、平板顯示、受細菌、病毒及其他生物製劑污染之表面之消毒、工業零件清潔、醫藥製造、奈米材料之生產、發電及控制裝置、燃料電池及動力輸送裝置。

【0025】 如本文所用，「滲漏率」為一個廣義術語，且欲給予一般熟習此項技術者其一般且普通之含義(且不欲限於特殊或定製之含義)，且不受限制地係指每單位時間滲透膜表面區域之特定氣體的質量或莫耳數。

【0026】 如本文所用，「離子交換膜」為一個廣義術語，且欲給予一般熟習此項技術者其一般且普通之含義(且不欲限於特殊或定製之含義)，且不受限制地係指包括能與離子合併或與離子在膜與外部物質之間交換之化學基團的膜。該等化學基團包括(但不限於)磺酸、羧酸、磺醯胺、磺醯亞胺、磷酸、次磷酸、砷基、硒基、酚基及其鹽。當對離子交換膜進行改質而產

生鹽時，該等鹽在本文中稱為「離子交換膜鹽」。當離子交換膜為藉由將源液體之化學組分輸送越過離子交換膜以進入氣相來進行操作之膜基汽化器的組分時，離子交換膜可稱為離子交換「分離」膜。

【0027】 如本文所用，「相對恆定」為一個廣義術語，且欲給予一般熟習此項技術者其一般且普通之含義(且不欲限於特殊或定製之含義)，且不受限制地係指儘管會隨時間變化，但實質上不會變得以致該值失效或實質上不太有效之值。在增加低揮發性組分(諸如 H_2O_2)之濃度的情形下，其意謂使濃度維持在足夠高之水準以提供低揮發性組分氣體之穩定氣體遞送持續充分時間從而應用於關鍵製程或應用。舉例而言，維持平均值之 3% 以內或至多 5% 之標準偏差持續一小時將認為相對恆定。

【0028】 如本文所用，「平衡濃度」為一個廣義術語，且欲給予一般熟習此項技術者其一般且普通之含義(且不欲限於特殊或定製之含義)，且不受限制地係指可遞送至氣相中例如用以對材料除污且將取決於溫度及頂部空間壓力的揮發性較小之組分之最大量。在該等平衡條件下，氣相中揮發性較小之組分與揮發性較高之組分之莫耳比將等於用於補充多組分源液體之液體的溶液相中揮發性較小之組分與揮發性較高之組分的莫耳比。在具有多種組分之溶液中，在根據本發明之該等平衡條件下，氣相中揮發性較小之組分與揮發性較高之組分之莫耳比將等於用於補充多組分源液體之液體的溶液相中揮發性較小之組分與揮發性較高之組分的莫耳比。

【0029】 如本文所用，在包含來自多組分源液體之揮發性較小之組分的輸出氣體(諸如穩定穩態濃度之氣相中的過氧化氫)之情形中之「穩定」意謂變化不超過某些參數之輸出濃度，諸如在一些實施例中不超過 10% 且在其他實施例中不超過 5%、3% 或 2%。一旦氣相中之揮發性較小之組分達到平衡濃度且遞送至關鍵製程或應用中後，該術語即適用。關於所測得之氣體輸出之平均值，本文之百分比為與平均值之標準偏差。

【0030】 如本文所用，在包含來自多組分源液體之揮發性較小之組分的輸出氣體之情形下的「穩定穩態濃度」在本文中使用彼等術語時意謂已增加至穩定且平衡之濃度的輸出值。

【0031】 如本文所用，「氣體」意謂並非液體、固體或漿料之氣態物

質，而彼等術語在此項技術中已得以充分瞭解。此外，氣體並非如將會例如由霧化器或噴霧器產生之霧氣或煙霧。該術語進一步意謂如藉由標準冷凝成核計數器所量測，在標準溫度及壓力條件下在一公升之體積中來自氣體產生源液體之液體中尺寸大於 100 nm 之粒子少於 100。在液滴顆粒具有害性之某些重要應用中，術語氣體可較佳意謂如藉由可獲自 Minnesota, Particle Measuring System 之 MSP 的標準冷凝成核計數器或其他易於得到之商業儀器所量測，在標準溫度及壓力條件下在一公升之體積中少於 10 之粒子超過 100 nm、50 nm、25 nm 或 10 nm。在多組分液體中，諸如水與過氧化氫，當發生揮發且遞送至關鍵製程應用時，諸如欲除污之材料，過氧化氫處於氣相中。相比較而言，有可能的是水在發生揮發且引入載送氣體中時可為氣體或蒸氣。

【0032】 如本文所用，「處理氣體」為一個廣義術語，且欲給予一般熟習此項技術者其一般且普通之含義(且不欲限於特殊或定製之含義)，且不受限制地係指在關鍵應用過程中使用之氣體，該關鍵應用過程諸如有消除材料污染或清潔半導體表面或化學修飾半導體表面以形成氧化物羥基配位體。類似地，該等表面可藉由以下方式而鈍化：移除碳原子，或與光阻劑或光阻劑副產物反應，或使旋塗介電質或旋塗矽基前驅體退火。例示性處理氣體為水、無機酸、有機酸、無機鹼、有機鹼及無機與有機溶劑。一種特定之處理氣體為過氧化氫氣體。另一種特定之處理氣體包括肼。處理氣體「流」係指可經由管道、管子或其他導管載送至可使用處理氣體之處的處理氣體流。處理氣體流可包括載送氣體。

【0033】 如本文所用，「載送氣體」為一個廣義術語，且欲給予一般熟習此項技術者其一般且普通之含義(且不欲限於特殊或定製之含義)，且不受限制地係指經由一製程流程(通常為一連串管線)載送另一氣體之氣體。例示性載送氣體為在室溫及大氣壓下穩定之氮氣、氬氣、氫氣、氧氣、CO₂、清潔乾燥空氣、室內空氣、氨氣或其他氣體或其組合。載送氣體可為惰性氣體。在一個實施例中，載送氣體為氮氣。載送氣體可僅為惰性氣體或其可具有一或多種額外組分。載送氣體例如可另外包含水。「乾燥氮氣」意謂實質上不含水之氮氣。在其他實施例中，載送氣體可為氬氣、清潔乾燥空

氣、氧氣、臭氧或其組合。在一些實施例中，載送氣體可實質上不含水。在某些實施例中，載送氣體並非經增濕器傳遞。在一個實施例中，載送氣體含有惰性氣體及水。如本文所用，當水被確認作為氣體之組分時，除非另外提供，否則應理解為氣相中之水。

【0034】 如本文所用，「實質上乾燥之載送氣體」意謂若例如與清潔乾燥空氣或氮氣相關，藉由此項技術中已知之方法除溼而減少氣體中之水分從而遞送儘可能乾燥之氣體的氣體或特定種類之氣體。該等方法包括(但不限於)使用諸如可購自商業製造商之彼等氣體淨化器的氣體淨化器。

【0035】 如本文所用，「預負載之載送氣體」為一個廣義術語，且欲給予一般熟習此項技術者其一般且普通之含義(且不欲限於特殊或定製之含義)，且不受限制地係指含有一定量的源液體之一或多種組分的載送氣體。在一個實施例中，預負載之載送氣體含有惰性氣體及水。在另一個實施例中，預負載之載送氣體包含在室溫及大氣壓下穩定之氮氣、氬氣、氫氣、氧氣、CO₂、清潔乾燥空氣、氮氣或其他氣體中之一或多者及水。預負載之載送氣體亦視為載送氣體。

【0036】 如本文所用，「未達飽和」在諸如載送氣體之氣體情形下意謂該氣體之分壓小於頂部空間中之氣體或載送氣體在給定溫度及壓力下之最大分壓。術語未達飽和在特定時間點適用。載送氣體在特定溫度及壓力下可飽和且稍後藉由減小壓力或增加溫度而改變以使得頂部空間或載送氣體立刻未達飽和。如本文所用，「過飽和」在諸如載送氣體之氣體情形下意謂該氣體之分壓大於頂部空間中之氣體或載送氣體在給定溫度及壓力下之最大分壓。在本發明之一些實施例中，遞送至關鍵製程應用之氣流中揮發性比水小之組分的分壓比來自在遞送液體之前用於補充之多組分源液體之組分的分壓要高。

【0037】 如本文所用，「惰性氣體」為一個廣義術語，且欲給予一般熟習此項技術者其一般且普通之含義(且不欲限於特殊或定製之含義)，且不受限制地包括對如本文所述之膜相對不滲透之氣體。在一個實施例中，惰性氣體包括氮氣、氬氣、氫氣或其他稀有氣體中之一或多種。在另一個實施例中，惰性氣體為氮氣。在另一個實施例中，惰性氣體為乾燥氮氣。

【0038】 如本文所用，「源液體」為一個廣義術語，且欲給予一般熟習此項技術者其一般且普通之含義(且不欲限於特殊或定製之含義)，且通常不受限制地係指經由改變應用或製程中所用之相來提供氣體來源(特定而言為處理氣體)之液體溶液。在某些實施例中，源液體與膜基汽化器之離子交換分離膜直接接觸。

【0039】 如本文所用，「補充源液體」為一個廣義術語，且欲給予一般熟習此項技術者其一般且普通之含義(且不欲限於特殊或定製之含義)，且不受限制地係指用於對消耗源液體之系統進行補充之源液體。補充源液體可含有添加劑或化學穩定劑，且可用於再填充汽化器設備之液體貯槽。商業上獲得之包括錫酸鈉、錫酸鉀及錫酸鋅之 50 重量%穩定化過氧化氫溶液係補充源液體之一個實例。應注意，充當補充源液體之多組分液體中各組分之比率與源液體中各組分之比率可相同或可不同。

【0040】 如本文所用，「經淨化之補充源液體」為一個廣義術語，且欲給予一般熟習此項技術者其一般且普通之含義(且不欲限於特殊或定製之含義)，且不受限制地係指藉由自補充源液體中選擇性地減少或移除至少一種化學組分所製備之液體溶液。舉例而言，經淨化之補充源液體可包括較少量之存在於補充源液體中之化學藥劑，其中該化學藥劑藉由離子性或吸附性相互作用與離子交換分離膜之材料結合。

【0041】 如本文所用，「頂部空間」為一個廣義術語，且欲給予一般熟習此項技術者其一般且普通之含義(且不欲限於特殊或定製之含義)，且不受限制地係指提供頂部空間中所含之至少一部分氣體的與源液體接觸之流體中的氣體之體積。

【0042】 如本文所用，「汽化器」為一個廣義術語，且欲給予一般熟習此項技術者其一般且普通之含義(且不欲限於特殊或定製之含義)，且不受限制地係指自起始源液體產生氣體、蒸氣或霧氣之裝置。此術語涵蓋霧化器及起泡器，因為該等裝置均由源液體產生蒸氣。在以由源液體開始產生氣體之膜基汽化器為代表之特定實施例中，存在一頂部空間、一載送氣體入口、一載送氣體出口及一將該頂部空間與源液體分開之滲透性或選擇性滲透性障壁(例如，離子交換膜)，其中源液體發生相變且可用作處理氣體。

汽化器可視情況包括一加熱器，用以控制源液體及/或蒸氣之溫度。藉由由熱源供應之能量而自源液體產生之氣體由載送氣體掃除。在某些實施例中，載送氣體為飽和的。在其他實施例中，載送氣體係不飽和的。

【0043】 如本文所用，術語「汽化」係指採用汽化器(亦即，一種裝置)且由源液體開始產生氣體、蒸氣或霧氣之程序。

【0044】 本發明之一個實施例包括一種方法，其包括：

- a) 提供包含過氧化氫及一或多種陽離子之溶液；及
- b) 使該溶液與離子交換聚合物接觸以產生一或多種陽離子含量減少之淨化溶液。

【0045】 在某些實施例中，離子交換聚合物無論是否為膜形式，均為聚磺酸聚合物。又在其他實施例中，離子交換膜為含氟聚合物，例如聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯(PTFE)、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物(FEP)、四氟乙烯-全氟烷氧基乙烯共聚物(PFE)、聚氯三氟乙烯(PCTFE)、四氟乙烯-全氟乙基共聚物(ETFE)、聚偏二氟乙烯、聚氟乙烯、偏二氟乙烯-三氟化氮乙烯共聚物、偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物、偏二氟乙烯六氟丙烯-四氟乙烯三聚物、四氟乙烯-全氟乙基共聚物及氟化之熱塑性彈性體。在另一個實施例中，離子交換聚合物為全氟化聚磺酸聚合物。其他例示性全氟化離子聚合物包括(但不限於)全氟磺酸/四氟乙烯共聚物(「PFSA-TFE 共聚物」)及全氟羧酸/四氟乙烯共聚物(「PFCA-TFE 共聚物」)。在其他實施例中，離子交換聚合物為膜形式之全氟化聚磺酸聚合物，諸如 NAFION®，或水解形式之磺醯基全氟化膜。

【0046】 膜基汽化器之離子交換分離膜較佳為樹脂。在一個實施例中，離子交換膜為含氟聚合物。離子交換膜較佳為包含乙烯與含有酸基或其鹽之乙烯基單體的共聚物之全氟化離子聚合物。該等膜可以商標名稱 NAFION® (E.I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, DE)、FLEMION® (Asahi Glass Company, Ltd., Tokyo, Japan)及 ACIPLEX® (Asahi Kasei Chemicals Company, Tokyo, Japan)購得。亦可使用 3M IONOMER (3M Company, Minneapolis, MN)或 AQUIVION® (Solvay S.A., Brussels, Belgium)。

【0047】 在某些實施例中，單峰分子量為較佳的。在某些實施例中，雙峰或多峰分子量為較佳的。共聚物較佳在約 500EW 與約 2000EW 之間。

在某些實施例中，離子交換膜可含有單一共聚物或共聚物之組合。在某些實施例中，聚合物可為任何構型，包括(但不限於)嵌段、錐形、無規、線性及其他構型。PFCA-TFE 共聚物含有連接全氟羧酸(全氟(4-甲基-3,6-二氧雜-7-辛烯-1-羧酸))基團之四氟乙烯(「TFE」)「主鏈」。酸基可藉由用合適鹼預處理而轉化為鹽形式。PFSA-TFE 共聚物含有連接全氟磺酸(全氟(4-甲基-3,6-二氧雜-7-辛烯-1-磺酸))基團之 TFE 「主鏈」。每六個 TFE 主鏈單元具有一個至六個之間之全氟磺酸基團。共聚物通常根據當量(「EW」)或根據每莫耳官能基之聚合物的公克數來分類。

【0048】 預處理方法在此項技術中為人所熟知且可根據製造商之推薦來進行。視欲汽化之液體的性質而定，可調整預處理條件以使得膜最優化。可調整之預處理條件之實例包括(但不限於)鹼、溶劑、溫度之選擇、浸泡於過氧化氫溶液中及將為熟習此項技術者已知之其他參數。

【0049】 可藉由與親水劑交聯或藉由共澆鑄來調整親水性。在藉由與親水劑交聯或藉由共澆鑄來調整親水性之該等實施例中，聚合物已包括可交聯基團，或經官能化而包括可交聯基團。可採用無需改變表面化學性質之其他預處理。在另一個實施例中，聚合物可浸漬有無機氧化物。此浸漬可使熱穩定性改良 5°C 至 120°C。此亦可使水輸送速率特性增加 2% 至 40%。

【0050】 膜較佳抑制氣體及其他污染物，諸如粒子、氣霧劑、病毒、細菌及朊病毒之擴散。膜之厚度較佳在 0.5 微米與 2,000 微米之間。藉由監測隔離靜態系統中之壓力來量測滲漏率。對於在標準溫度及壓力下之氮氣而言，滲漏率之實例為 $10^{-9} \text{ cm}^3/\text{cm}^2/\text{s}$ 。對於特定氣體而言，滲漏率在標準溫度及壓力下可高達 $10^{-3} \text{ cm}^3/\text{cm}^2/\text{s}$ 或可低至 $10^{-11} \text{ cm}^3/\text{cm}^2/\text{s}$ 。

【0051】 在自源液體產生氣體之一種方法中，使源液體與實質上不透氣之膜之第一側接觸且在該實質上不透氣之膜之第二側上接收所產生之氣體。在某些實施例中，實質上不透氣之膜之第一側與第二側具有平坦形式，其中膜為薄板。在其他實施例中，膜亦可為管狀或圓柱形式，其中一個表面形成管之內部部分，且相對表面形成管之外部部分。在所有實施例中，膜可採用任何形式，其限制條件在於第一表面與相對之第二表面夾住一團膜材料。

【0052】 視製程條件、所產生氣體之性質及其他因素而定，可調整膜之某些特性。該等可調整之特性可包括：膜之物理形式、膜之構型、膜之製造方法、是否存在膜之支撐層、是否存在膜之活性層以及此處未列舉之其他特性。

【0053】 當膜薄時，較佳給予膜一些機械支撐構件。較厚之膜則無需此支撐即可使用。

【0054】 在某些實施例中，可基於將產生之氣體體積來調整膜之表面積。視膜之化學性質而定，較高或較低之表面積皆可為所要的。在一替代性實施例中，樹脂包含聚合物之複合物或混合物。此聚合物複合物或混合物可包含兩層或兩層以上。該等層彼此可具有相同或不同之特性。一層可對過濾提供支撐。

【0055】 在某些實施例中，膜通常較佳為纖維形式而非薄板形式，此係因為當採用纖維時可在固定體積內提供較大暴露膜表面積的能力。

【0056】 溶液可為液體或蒸氣形式。當溶液為液體時，另一個實施例包括：

- a) 提供包含過氧化氫及一或多種陽離子之溶液；
- b) 使該溶液與離子交換聚合物接觸以產生一或多種陽離子含量減少之淨化溶液；及
- c) 自淨化之液體溶液形成蒸氣。

【0057】 蒸氣可在 c) 中經由任何合適技術，諸如經由施加熱量來形成。

【0058】 在另一個實施例中，在 c) 中藉由使淨化之液體溶液與實質上不透氣之離子交換膜(諸如，全氟化聚磺酸聚合物膜)接觸來形成蒸氣。該種技術揭示於 WO 2014/014511 中，標題為「Method, System, and Device for Delivery of High Purity Hydrogen Peroxide」，其全部內容以引用方式併入本文中。淨化液體溶液例如可接觸該種膜之第一側以最終獲得自膜之第二側出現之蒸氣。在此情形中，由實質上不透氣之離子交換膜，諸如全氟化聚磺酸聚合物膜來分離汽相與液體源。藉由使用該種膜，所得蒸氣中之過氧化氫濃度可相對於不使用膜時將會直接自溶液中獲得之過氧化氫濃度而言有所增加。

【0059】離子交換聚合物膜可由任何合適之材料製成，諸如上文關於離子交換聚合物所述之彼等材料。膜亦可具有任何合適之結構。舉例而言，第一側與第二側可具有實質上平坦、相對之平面區域形式，其中膜為薄板。亦可提供管狀或圓柱體形式之膜，其中一個表面形成管之內部位置且相對表面位於外表面上。膜可採用任何形式，只要第一表面與相對之第二表面夾住一團膜材料即可。亦可將多個膜佈置成組合之形式，例如若干膜構建成在每端插入收集板之洞中的管腔。

【0060】視加工條件、溶液性質、將產生之溶液蒸氣的體積及其他因素而定，可調整膜之特性。特性包括(但不限於)物理形式(例如，薄板形式之厚度、表面積、形狀、長度及寬度、若為纖維形式時之直徑)、構型(平板、螺旋板或輥軋板、摺疊板或波紋板、纖維陣列)、製造方法(例如，擠壓、自溶液澆鑄)、是否存在支撐層、是否存在活性層(例如，用以吸收特定尺寸之粒子之多孔預濾器，其係一種經由化學反應或接合來移除雜質之反應性預濾器)及其類似特性。膜厚度通常較佳為約 0.5 微米或 0.5 微米以下至厚度 2000 微米或 2000 微米以上，較佳為約 1、5、10、25、50、100、200、300、400 或 500 微米至約 600、700、800、900、1000、1100、1200、1300、1400、1500、1600、1700、1800 或 1900 微米。當採用較薄之膜時，可合乎需要的是對膜提供機械支撐(例如，藉由採用支撐膜、篩或網或其他支撐結構)，而較厚之膜無需支撐即適用。可基於將產生之蒸氣之質量選擇表面積。

【0061】在 c) 中諸如經由向液體溶液施加熱量而形成蒸氣之實施例中，另一個實施例包括：

【0062】本發明之一個實施例包括一種方法，其包括：

- a) 提供包含過氧化氫及一或多種陽離子之溶液；
- b) 使該溶液與離子交換聚合物接觸以產生一或多種陽離子含量減少之淨化溶液；
- c) 自淨化之液體溶液形成蒸氣；及
- d) 使該蒸氣穿過離子交換聚合物膜，諸如全氟化聚磺酸聚合物膜，該種膜之實例為 NAFION® 或水解形式之磺醯基全氟化膜。

【0063】步驟 d) 可利用膜自蒸氣流移除污染物，且膜可具有上文所

述之任何結構特徵。

【0064】 用於藉由全氟化離子交換膜遞送過氧化氫蒸氣之方法、系統及裝置揭示於 2014 年 4 月 3 日申請之標題為「Delivery of a High Concentration Hydrogen Peroxide Gas Stream」之 PCT 公開案 WO 2014/165637 中，其全部內容以引用方式併入本文中，尤其段落[0030]至[0043]。另外，類似方法、系統及裝置揭示於 2013 年 5 月 16 日申請之標題為「Delivery of a High Concentration Hydrogen Peroxide Gas Stream」之美國臨時申請案第 61/824,127 號及 2013 年 4 月 5 日申請之標題為「Delivery of a High Concentration Hydrogen Peroxide Gas Stream」之美國臨時申請案第 61/809,256 號。彼等申請案之全部內容亦以引用方式併入本文中。

【0065】 在一些實施例中，a)中之溶液為蒸氣之形式。類似於可在 c)中形成之蒸氣，此淨化蒸氣亦可穿過離子交換聚合物膜，諸如全氟化聚磺酸聚合物膜，例如用於移除污染物之目的。

【0066】 來自上文論述之任何實施例之淨化蒸氣可遞送至任何合適之關鍵製程或應用中。該等關鍵製程或應用包括(但不限於)微電子應用、晶圓清潔、晶圓接合、光阻剝離、矽氧化、表面鈍化、光刻遮罩清潔、原子層沈積、化學氣相沈積、平板顯示、受細菌、病毒及其他生物製劑污染之表面之消毒、工業零件清潔、醫藥製造、奈米材料之生產、發電及控制裝置、燃料電池及動力輸送裝置。

【0067】 本發明之另一個實施例包括一種方法，其包括：

- a) 提供包含過氧化氫及一或多種陽離子之溶液；
- b) 使該溶液與離子交換聚合物接觸以產生一或多種陽離子含量減少之淨化溶液；
- c) 自淨化之液體溶液形成蒸氣；
- d) 使該蒸氣穿過離子交換聚合物膜，諸如全氟化聚磺酸聚合物膜，該種膜之實例為 NAFION®或水解形式之磺醯基全氟化膜；及
- e) 將來自步驟 c)或步驟 d)之蒸氣遞送至關鍵製程或應用。

【0068】 步驟 a)中之溶液無論為液體或蒸氣，皆可包含任何合適量之水或可實質上不含水。在一些實施例中，該溶液實質上不含水，意謂水並

非諸如經由專用水源有目的地添加至溶液中。短語「實質上不含水」並不排除可在其他溶液組分之來源中存在，諸如可在過氧化氫來源中存在之附帶水含量。短語「實質上不含水」類似地不排除可由過氧化氫在系統組分上分解產生或可由外部環境進入溶液外殼之附帶水含量。在一些實施例中，該溶液包含 2 重量%或 2 重量%以下之水，或 1.5 重量%或 1.5 重量%以下、或 1.0 重量%或 1.0 重量%以下、或 0.5 重量%或 0.5 重量%以下之水。

【0069】 除過氧化氫以外，該溶液可另外包含非水性賦形劑。非水性賦形劑之實例包括(但不限於)醇類(包括多元醇)、酚類、內酯類、醯胺類、酯類(包括聚酯)、醚類、羧酸類(包括聚羧酸)、磺酸類、亞磺酸類、膦酸類、次膦酸類、有機溶劑類、無機溶劑類、芳族化合物、聚芳族化合物、雜環化合物(包括聚雜環化合物)、氟化醚類、氟化醇類、氟化磺酸類、氟化羧酸類(包括聚羧酸)、氟化膦酸類、深共熔溶劑類及其組合。

【0070】 步驟 a)中之溶液包含一或多種陽離子。對於過氧化氫溶液而言，諸如對於包含 14 重量%以上，諸如 25 重量%或 25 重量%以上、諸如 50 重量%或 50 重量%以上之過氧化氫的溶液而言，陽離子例如可作為穩定劑存在。

【0071】 在一些實施例中，該一或多種陽離子包括一或多種金屬陽離子。金屬陽離子之實例包括鈉、鉀、鋇、鈣、銅、鎂、錳、鎳及鋅陽離子。在一個實施例中，一或多種金屬陽離子包括鈉、鉀、鎂、銅或鈣陽離子；在另一個實施例中，一或多種金屬陽離子包括鎂或鈣陽離子；且在另一個實施例中，一或多種金屬陽離子包括銅陽離子。在另一個實施例中，一或多種金屬陽離子包括鈉或鉀陽離子，諸如分別可源自錫酸鈉或錫酸鉀。

【0072】 金屬陽離子可在溶液中以任何合適之量存在，無論用作穩定劑或用於其他目的皆然。舉例而言，溶液可包含以重量計 15 ppm 或 15 ppm 以下之金屬陽離子或以重量計 10 ppm 或 10 ppm 以上之金屬陽離子。

【0073】 溶液亦包含任何合適量之過氧化氫。舉例而言，溶液可包含 10 重量%或 10 重量%以上、15 重量%或 15 重量%以上、20 重量%或 20 重量%以上、25 重量%或 25 重量%以上、30 重量%或 30 重量%以上、35 重量%或 35 重量%以上、40 重量%或 40 重量%以上、45 重量%或 45 重量%

以上、50 重量%或 50 重量%以上、55 重量%或 55 重量%以上、60 重量%或 60 重量%以上、65 重量%或 65 重量%以上或 70 重量%或 70 重量%以上之量的過氧化氫。

【0074】 a)中之離子交換聚合物可為任何形狀或結構之形式。舉例而言，其可為具有前文論述之離子交換膜之任何結構特徵的膜形式。a)中之離子交換聚合物亦可為例如珠粒或顆粒之形式。

【0075】 全氟化聚磺酸聚合物為離子交換聚合物，諸如當水解磺醯氟全氟化膜以獲得全氟化聚磺酸膜時製得之彼等全氟化聚磺酸聚合物。該等聚合物之實例揭示於 WO 2014/014511 中，其中彼等實例以引用方式併入本文中。NAFION®為全氟化磺酸膜之一個實例。a)中之離子交換聚合物(諸如全氟化聚磺酸聚合物)及前文所述之離子交換聚合物膜(諸如全氟化聚磺酸聚合物膜)可具有相同組成或可由離子交換材料之不同變體製得。離子交換聚合物(諸如全氟化聚磺酸聚合物)材料無論是否為膜形式，均包括例如已經酸、鹼或鹽化學處理以改變其反應性之此種材料。舉例而言，在某些實施例中，NAFION®材料無論是否為膜形式，均可依例如形成銨物質之方式進行處理。

【0076】 使該溶液與步驟 b)中之離子交換聚合物接觸以產生一或多種陽離子含量減少之溶液。

【0077】 短語「一或多種陽離子含量減少」係指在與聚合物接觸後，溶液中至少一種陽離子之濃度與在與聚合物接觸前該陽離子之濃度相比有所減少。短語「一或多種陽離子含量減少」不要求自溶液完全移除任何陽離子。短語「一或多種陽離子含量減少」亦不要求溶液中的若干種、大多數或全部陽離子之濃度降低。然而，在一些例示性實施例中，溶液與聚合物接觸使溶液中至少兩種、至少三種、至少四種或至少五種陽離子之含量減少。

【0078】 因此，一些實施例包括使溶液與離子交換聚合物在足以自溶液移除 70 重量%或 70 重量%以上之至少一種陽離子的條件下接觸。此實施例中之例示性陽離子包括鈉、鉀、鋁、鈣、銅、鎂、錳、鎳及鋅陽離子。

【0079】 另一個實施例包括使溶液與離子交換聚合物在足以自溶液

移除 80 重量%或 80 重量%以上之至少一種陽離子的條件下接觸。此實施例中之例示性陽離子包括鈉、鉀、鋇、鈣、鎂、錳、鎳及鋅陽離子。

【0080】 另一個實施例包括使溶液與離子交換聚合物在足以自溶液移除 90 重量%或 90 重量%以上之至少一種陽離子的條件下接觸。此實施例中之例示性陽離子包括鉀、鋇、鈣、鎂及錳陽離子。

【0081】 另一個實施例包括使溶液與離子交換聚合物在足以自溶液移除所有陽離子之合併總量之 50 重量%或 50 重量%以上、或 60 重量%或 60 重量%以上、或所有金屬陽離子之合併總量之 50 重量%或 50 重量%以上、或 60 重量%或 60 重量%以上的條件下接觸。

【0082】 可使用任何合適技術使溶液與離子交換聚合物接觸。舉例而言，諸如可藉由使溶液自含有聚合物之外殼的入口端傳遞至其出口端來引導溶液在聚合物表面上流動。亦可藉由將聚合物定位於含有一定體積之靜態或呈流體運動之溶液的外殼中來使溶液與聚合物接觸。因此，在一個實施例中，接觸步驟 b)可包括使溶液穿過包含離子交換聚合物之填充床。在另一個實施例中，接觸步驟 b)包括將離子交換聚合物置於液體溶液中。

【0083】 溶液可在足以減少一或多種陽離子含量之任何條件下接觸離子交換聚合物。舉例而言，該溶液可與該聚合物接觸累積至少 5 秒鐘、至少 10 秒鐘、至少 30 秒鐘、至少 1 分鐘、至少 5 分鐘、至少 10 分鐘、至少 15 分鐘、至少 30 分鐘、至少 45 分鐘、至少 1 小時、至少 2 小時或至少 3 小時之時間。該接觸亦可發生在任何適當溫度下，諸如在室溫下(22℃)。

【0084】 本發明亦包括一用於遞送經淨化之過氧化氫蒸氣之汽化器裝置或設備及類似系統。該等系統、裝置及設備包括：

- a) 包含過氧化氫及一或多種陽離子之溶液；
- b) 與該溶液接觸之離子交換聚合物；及
- c) 經配置而含有該溶液及該聚合物之外殼。

【0085】 在某些實施例中，汽化器含有較佳固定於模組或其他合適設備中之膜。在膜為纖維形式之實施例中，膜較佳佈置為圓柱形陣列或束。在其他實施例中，可採用其他構型，諸如正方形、三角形、不規則或其他構型。膜模組較佳包括複數個中空膜纖維，其各自在相應之管集箱之間縱

向延伸，且安裝於相應之管集箱的每一端。在其他實施例中，預期其他構型，諸如尤其其中兩端皆緊固於單一管集箱中之環形纖維。纖維較佳可為拉緊或鬆弛、緊密或鬆散堆積形成或間隔開來。纖維較佳具有 5% 或 5% 以下至約 95% 或 95% 以上之堆積密度或該兩個值之間之任何密度。纖維可視情況劃分成一定數量之束以在其之間形成空間。可視情況採用單一纖維束。

【0086】 在一些實施例中，較佳在纖維之間維持一定間距以便於源液體(例如，經淨化之補充源液體)循環。纖維束視情況可由模組支撐篩板來保護。套管視情況可對管集箱提供支撐。視情況可採用夾子或環來綁住纖維束。較佳選擇管集箱及任何支撐體或套管中採用之材料以便該等材料能忍受高溫及高壓條件且將抵抗與所產生之任何氣體的反應或防止污染所產生之任何氣體。在某些實施例中，一或多個膜模組可佈置於卡匣或電池中，每個卡匣或電池具備源液體、泵、閥及儀器配備。

【0087】 在一些實施例中，載送氣體自下部管集箱進入且自上部管集箱離開。在其他實施例中，載送氣體自上方進入且自下方管集箱離開。在每種情形下，由滲透膜之源液體產生之氣體由載送氣體掃除。

【0088】 載送氣體可被由源液體產生之氣體飽和、過飽和或未達飽和。

【0089】 在某些實施例中，汽化器含有可購自 Gems Sensors & Controls, Inc., Plainville, CT 之準位感測器。任何一般熟習此項技術者皆意識到準位感測器在本發明實施例中之用途。

【0090】 在某些實施例中，汽化器含有可購自 Omega Engineering, Inc., Stamford, CT 之熱感測器。任何一般熟習此項技術者皆意識到熱感測器在本發明實施例中之用途。

【0091】 在某些實施例中，汽化器含有可購自 Omega Engineering, Inc., Stamford, CT 之過溫感測器。任何一般熟習此項技術者皆意識到溫度感測器在本發明實施例中之用途。

【0092】 在某些實施例中，汽化器含有一可購自 BioChem Fluidics, Inc., Boonton, NJ 之排洩閥。任何一般熟習此項技術者皆意識到排洩閥在本發明實施例中之用途。

【0093】 在某些實施例中，汽化器含有一可購自 BioChem Fluidics,

Inc, Boonton, NJ 之補充容器。任何一般熟習此項技術者皆意識到補充容器在本發明實施例中之用途。

【0094】 在某些實施例中，由源液體產生之氣體可在低氣壓下遞送。在低氣壓下遞送在許多應用中合乎需要，諸如原子層沈積。低氣壓可藉由下游真空泵達成。

【0095】 在某些實施例中，裝置包括位於滲透側上之初級泵及與源液體側連接之第二泵。在該等實施例中，可藉由調整汽化器之功率輸入、載送氣體之流動速率量、載送氣體壓力、液體與滲透側之間之壓降或下游通風來控制蒸氣壓差或下游壓力。

【0096】 一旦節流到達整個膜或汽化器之滲透側，進一步降低汽化器滲透側上之壓力不再增加整個膜之滲透速率。僅藉由經加熱器增加汽化器之動力來增加源液體之蒸氣壓將使由源液體增加產生之氣體的滲透增加。

【0097】 在一個實施例中，供應給汽化器之動力係經由以電加熱器加熱汽化器之外部來實現。熟習此項技術者可經由其他方法施加能量，諸如蒸汽、轉移液體、環境熱、加熱載送氣體及其他技術。

【0098】 圖 1 根據本發明說明各種源液體、淨化介質及汽化器之間的關係。一部分之補充源液體 **13** 儲存於補充源液體容器 **1** (例如，第一容器) 中。流體接頭 **4** 便於將補充源液體 **13** 轉移至淨化補充源液體容器 **2** (例如，第二容器) 中。補充源液體 **13** 可藉由任何適宜方式自補充源液體容器 **1** 轉移至淨化補充源液體容器 **2**，該等方式包括泵、加壓氣體或重力進給。淨化補充源液體容器 **2** 內部為淨化材料 **3**，其與補充源液體 **13** 接觸且將其轉化為經淨化之補充源液體 **14**。在一較佳實施例中，淨化材料 **3** 為膜形式。淨化材料 **3** 較佳包括具有高表面積之全氟化離子聚合物(例如，PTSA-TFA 共聚物)，且可為 NAFION® PTSA-TFA 共聚物膜。經淨化之補充源液體 **14** 經由流體接頭 **5** 輸送至泵 **6**，且隨後經由流體線 **7** 輸送至汽化器 **11**。一種較佳類型之泵為如可自 Bio-Chem Fluidics (Wildomar, CA) 獲得之隔膜泵。許多其他泵以及加壓轉移或重力進給系統亦可用於將經淨化之補充源液體 **14** 自淨化補充源液體容器 **2** 輸送至汽化器 **11**。汽化器可為閃蒸汽化器、霧化器、起泡器或更佳為膜基汽化器。將經淨化之補充源液體 **14** 添加至源液體 **10**

中，源液體 **10** 包含於汽化器 **11** 中。載送氣體 **12** 進入汽化器 **11**。在一些實施例中，載送氣體 **12** 可以氣泡形式(例如，經由噴灑器)進入汽化器 **11**。

【0099】 如圖中說明且在膜基汽化器之較佳情形下，載送氣體 **12** 經中空纖維離子交換分離膜 **15** 進入。膜較佳由離子交換膜製得，且較佳由與淨化材料 **3** 相同之材料製得。舉例而言，淨化材料 **3** 與中空纖維離子交換分離膜 **15** 可由諸如 NAFION®離子交換膜之離子性氟聚合物製得。源液體 **10** 越過中空纖維離子交換分離膜 **15** 汽化，且隨後藉由載送氣體 **12** 之流動而掃除。處理氣體流 **8** 以汽化源液體 **10** 之揮發性化學組分與載送氣體 **12** 之混合物形式離開汽化器。

實例

【0100】 實例中所用之材料：50 重量% (w%)之穩定化過氧化氫 (Sigma Aldrich)、NAFION®膜 1100EW、0.1 N NaOH 溶液、1 重量%溴瑞香草酚藍、硫酸鈉(ACS 等級)、DI 水、熱/攪拌盤、攪拌棒、500 mL 及 100 mL 燒杯、計時器、10-100 μ L 移液管、分析量表(± 0.001 g)及陶瓷剪刀。

【0101】 實例 1：基於 NAFION®淨化過氧化物穩定劑之測試程序。進行下文概述之以下五個測試：

測試#1：滴定 NAFION®管腔對照物 1

- 根據測試#6 滴定 1.000g NAFION®樣品以確定原液 NAFION®之相對酸轉化率

測試#2：滴定 NAFION®管腔對照物 2

- 根據酸滴定程序滴定 1.000g NAFION®樣品以確定原液 NAFION®之相對酸轉化率

測試#3：使用過量 NAFION®淨化 50w%-之過氧化物

- 向 100ml 燒杯中之 50ml 之 50w%過氧化物溶液中添加過量之 NAFION®，3.000g

- 使 NAFION®在室溫(22°C)下在溶液中浸泡一小時

- 自過氧化物溶液移去管腔且以 DI 水沖洗 2 分鐘

- 在去離子風扇下將 NAFION®乾燥 2 小時

- 稱取兩份 1.000g 樣品且根據測試#6 滴定每份樣品

。結果分別標識為 3a 及 3b

測試#4：NAFION®淨化效率測試

- 將 45ml 來自測試 3 之經淨化 50w%過氧化物溶液與+1.000g 之 NAFION®置放於 100mL 燒杯中
- 使 NAFION®在室溫(22°C)下在溶液中浸泡一小時
- 自過氧化物溶液移去管腔且以 DI 水沖洗 2 分鐘
- 在去離子風扇下將 NAFION®乾燥 2 小時
- 根據測試#6 滴定 1.000g 樣品

測試#5：過量 50w%過氧化物淨化測試

- 向 350ml 之穩定化 50w%過氧化氫中添加 1.000g NAFION®樣品
- 使 NAFION®在 50°C下在溶液中浸泡一小時
- 自過氧化物溶液移去管腔且以 DI 水沖洗 2 分鐘
- 在去離子風扇下將 NAFION®乾燥 2 小時
- 根據測試#6 滴定 1.000g 樣品

測試#6：酸滴定程序

- 製備 0.1 M KOH 溶液
- 將 1.0 公克之 NAFION®樣品切割成½吋之切片且置放於 500ml 燒杯中
之 50 ml DI 水中
- 向燒杯中添加 2.0 g K₂SO₄ 且向燒杯中添加 3 滴溴瑞香草酚藍
- 將燒杯置放於具有攪拌棒之熱盤上，加熱至約 40-50°C
- 向溶液中逐滴添加 0.1 M KOH 直至溶液變藍
- 基於 1100 之 EW 計算轉化%

$$\text{轉化\%} = \frac{\text{(添加之 KOH 莫耳數)}}{\text{(乾質量 NAFION®)g}} \times 100$$

$$\text{(1100 g/mol)}$$

【0102】 實例 2：對原液及經淨化穩定化 50w%過氧化氫之痕量金屬分析。針對 50w%過氧化物溶液本身運行定量分析。在 22°C下將 100mL 之 50w%穩定化過氧化物以 6.016g 之 NAFION®淨化 2.25 小時。基於由滴定 3a 及 3b 測定之 5.88×10^{-3} mol/L 穩定劑濃度計，添加至 100 mL 溶液中之

NAFION®的質量係淨化此體積之溶液所需磺酸位點之量的六倍。

【0103】 測試結果。下表 1 提供實驗之測試條件及滴定結果。

表 1：測試條件及滴定結果

測試#	NAFION® 預處理	樣品質量 (g)	滴定樣 品質量 (g)	0.1N NaOH 之體積 (ml)	酸轉化率 (%)
1	無，對照物	0.781	0.781	6.9	97.2
2	無，對照物	1.124	1.124	10.1	98.8
3	50ml 之 50w% 穩定化 H2O2， 在 22℃下 浸泡 1 h	3.049		滴定 2 份 較小樣品 3a 及 3b	87.4
3a	自測試 3 溶液 移去之樣品		1.018	8.1	87.5
3b	自測試 3 溶液 移去之樣品		1.16	9.2	87.2
4	在以 3.049g 之 NAFION®移除 穩定劑之後， 使用 45ml 測試 3 溶液， 在 22℃下 浸泡 1 h	1.04	0.9	7.9	96.6
5	350ml 之 50w%穩 定化 H2O2，在 50 ℃下浸泡 1 h	1.158	1.158	0.4	3.799654577

【0104】 表 2 提供原液及經淨化穩定化 50w%過氧化氫之痕量金屬離子分析結果。

表 2：原液及經淨化穩定化 50w%過氧化氫之痕量金屬離子分析結果

金屬離子 物質	RL (ppb (ng/g))	原液 50w%過氧化 氫金屬離子濃度 (ppb)	經淨化 50w%過氧 化氫金屬離子濃度 (ppb)	移除%
鋁(Al)	0.1	73	81	-11.0
銻(Sb)	0.1	7.8	10	-28.2
砷(As)	0.1	0.4	0.6	-50.0
鋇(Ba)	0.1	2.2	0.2	90.9
鈹(Be)	0.1	*	*	*
硼(B)	0.1	24	47	-95.8
鎘(Cd)	0.1	1300	1400	-7.7
鈣(Ca)	0.1	42	1.3	96.9
鉻(Cr)	0.1	24	21	12.5
鈷(Co)	0.1	0.3	*	*
銅(Cu)	0.1	4.6	1	78.3
鎵(Ga)	0.1	*	*	*
鍺(Ge)	0.1	*	*	*
金(Au)	0.5	*	*	*
鐵(Fe)	0.1	53	59	-11.3
鉛(Pb)	0.1	0.4	0.3	25.0
鋰(Li)	0.1	*	*	*
鎂(Mg)	0.1	21	0.3	98.6
錳(Mn)	0.1	9.7	0.6	93.8
鉬(Mo)	0.1	1.8	2.1	-16.7
鎳(Ni)	0.1	12	2.3	80.8
鉀(K)	0.1	2700	250	90.7
銀(Ag)	0.1	*	*	*
鈉(Na)	0.1	7300	1200	83.6
銦(Sr)	0.1	0.4	*	*
錫(Sn)	0.1	2300	2300	0.0
鈦(Ti)	0.1	2.3	2	13.0
釩(V)	0.1	0.1	0.7	-600.0
鋅(Zn)	0.1	18	2.4	86.7
鋯(Zr)	0.1	0.1	0.2	-100.0
總計	*	13897.1	5382	61.3

【0105】 測試 1 及測試 2 結果確定在此實驗期間之所有測試中所用之 NAFION®皆具有 98.0 ± 1.0%之起始酸轉化率。在暴露於測試條件 3 至 6 後，所有 NAFION®樣品中自 98%酸轉化率之減少均將用於計算每體積穩定化 50w%過氧化物溶液移除之離子性穩定劑的莫耳數。

【0106】 測試 3 使用過量 NAFION®將離子性穩定劑自 50ml 過氧化物溶液中去掉 3.049g 質量之 NAFION®降至 $87.4 \pm 0.2\%$ 之平均酸轉化率(3a 與 3b 滴定之平均值)。3.049g NAFION®樣品上之酸轉化率下降 10.6%對應於每 50ml 過氧化物溶液移除 2.94×10^{-4} mol 離子。此值乘以 20 使濃度標準化為每公升之離子莫耳數；發現穩定化 50w%過氧化物中之離子性穩定劑濃度為 5.88×10^{-3} mol/L。

【0107】 測試 4 條件評估由測試 3 所達成之穩定劑移除效率。將 1.040g 樣品塊置放於來自測試 3 之經淨化過氧化物溶液中。NAFION®樣品之酸含量損失 1.4%。由 1.040g 樣品塊損失之磺酸的總莫耳數計算經淨化過氧化物在測試 3 後之離子性穩定劑濃度；每 45ml 溶液 1.32×10^{-5} mol 離子對應於 2.94×10^{-4} mol/L 之穩定劑濃度。測試 3 中定義之單一處理方法對於移除離子性穩定劑高度有效。離子性穩定劑濃度降低 20 倍對應于經由單一 NAFION®處理方法移除 95.2%之離子性穩定劑。

【0108】 測試 5 檢驗 NAFION®在較低之酸轉化水準下參與穩定劑交換之能力。此測試確定 5R NAFION®管腔可利用至少 95%之膜離子交換能力自 50w%之過氧化氫溶液移除離子性穩定劑。1.158g 樣品 NAFION®自 98.0%轉化為 3.8%。NAFION®除了在高腐蝕性過氧化物溶液中優良之抗降解性以外，離子性穩定劑能夠使膜完全飽和，認為 NAFION®係一種用於過氧化氫淨化之有效樹脂。

【0109】 原液 50w%過氧化物溶液之痕量金屬分析結果確定 97.8%之離子性穩定劑含量係由於遞增次序之以下金屬離子：Cd (9.35%)、Sn (16.55%)、Na (19.43%)及 K (52.53%)。離子性穩定劑在原液中之總濃度為以質量計 13.90 ppm。在以+6.0g NAFION®淨化之後，離子性穩定劑濃度以質量計降至 5.382 ppm。使用單一離子交換淨化步驟移除 61.3%之離子性穩定劑含量。

【0110】 表 2 突顯 NAFION®可高度有效地移除之金屬離子物質(Ba、Ca、Cu、Mg、Mn、Ni、K、Na 及 Zn)。在主要離子性貢獻者中，NAFION®處理能夠移除 90.7%之鉀離子及 83.6%之鈉離子。NAFION®膜移除 > 93% 之 Ca、Mg 及 Mn 離子，86.3%之 Ni 及 > 78%之 Cu 及 Ni 離子。總之，發現

NAFION®膜能有效地移除穩定化過氧化物溶液中之離子性穩定劑含量。

【0111】 進一步觀察到，聚合物可在酸性介質中再酸化，酸性介質諸如有 10 重量%之硝酸。亦可使用其他酸。再酸化聚合物之能力表明酸含量損失係由於離子性污染。

【0112】 實例 3：使用過量 NAFION®離子交換膜淨化 50 w%之過氧化氫。實例 3 描述用於確定實例 2 中所述之與 NAFION®離子交換膜初始接觸是否足以藉由移除所有離子性穩定劑來淨化過氧化氫的程序。

【0113】 將約 3.000g NAFION®離子交換膜樣品置放於 100mL 燒杯中所含之 50mL 50w%穩定化過氧化氫(Sigma Aldrich; St. Louis, MO)中。使膜在室溫(22°C)下在此溶液中浸泡一小時。接着自過氧化氫溶液移去此膜且以去離子水沖洗兩分鐘。在去離子風扇下將經浸泡且沖洗之膜乾燥兩小時。根據實例 1 下給定之程序滴定乾燥 NAFION®離子交換膜之兩份樣品。保留在移除 NAFION®離子交換膜後留在燒杯中之過氧化氫溶液(亦即，「經淨化」過氧化氫)以用於實例 4 之程序。

【0114】 膜滴定程序之結果提供對 50 w%穩定化過氧化氫原液中存在之離子性穩定劑之量的見解。1.018 g 及 1.16 g 之膜片段需要 8.1 mL 及 9.2 mL 之強鹼來達成 pH 指示劑之顏色變化。該等結果分別與 87.5%及 87.2%之酸轉化率相關。因此，使用過量膜自 50 mL 溶液移除所有離子性穩定劑，3.049 g 質量之 NAFION®離子交換膜降至 $87.4 \pm 0.2\%$ 之平均酸轉化率。3.049g 膜樣品上之酸轉化率下降 10.6%對應於每 50ml 過氧化氫溶液移除 2.94×10^{-4} mol 離子。此值乘以 20 使濃度標準化為每公升之離子莫耳數；發現穩定化 50w%過氧化氫溶液中之離子性穩定劑濃度為 5.88×10^{-3} mol/L。

【0115】 實例 4：淨化效率測試。實例 4 描述用於確定實例 3 中所述之與 NAFION®離子交換膜初始接觸是否足以藉由移除所有離子性穩定劑來淨化過氧化氫之程序。

【0116】 將 45 mL 體積之來自實例 3 的經淨化 50 w%過氧化氫溶液(亦即，在移除 NAFION®離子交換膜後留在燒杯中之溶液)與 1.000 g NAFION®離子交換膜之新鮮樣品在 100 mL 之燒杯中合併。使此膜在室溫(22°C)下在此溶液中浸泡一小時。接着自過氧化氫溶液移去此膜且以去離子

水沖洗兩分鐘。在去離子風扇下將經浸泡且沖洗之 NAFION®離子交換膜乾燥兩小時。根據實例 1 下給定之程序滴定約 1.000 g 乾燥膜樣品。

【0117】 來自此測試之結果適用於評估實例 3 之程序中達成之穩定劑淨化效率。在程序中以 1.040 g NAFION®離子交換膜樣品開始之後，滴定 0.9 g 質量之膜且發現需要 7.9 mL 強鹼來達成 pH 指示劑之顏色變化。此與 96.6%之酸轉化率相關，由此表明離子交換膜之酸含量損失 1.4%。由 1.040 g 樣品質量損失之磺酸的總莫耳數計算來自實例 3 之經淨化過氧化氫的離子性穩定劑濃度。此處，每 45 mL 溶液中 1.32×10^{-5} mol 離子對應於 2.94×10^{-4} mol/L 之穩定劑濃度。實例 3 下所述之單一處理方法對於移除離子性穩定劑高度有效。實際上，離子性穩定劑濃度減小 20 倍，此對應於藉由單一處理移除 95.2%之離子性穩定劑。

【0118】 實例 5：評估 NAFION®結合穩定劑之能力。實例 5 描述用於評估 NAFION®離子交換劑磺酸位點可用於結合穩定劑且自穩定化之過氧化氫溶液移除穩定劑之能力的程序。

【0119】 此處向大量穩定化過氧化氫中添加少量離子交換膜以確定有多少 NAFION®離子交換膜磺酸位點可用於結合穩定劑且自過氧化氫溶液移除穩定劑。向 350 mL 穩定化 50w%過氧化氫溶液中添加約 1.000 g NAFION®離子交換膜樣品且使其在 50°C 下浸泡一個 5 小時。接着自過氧化氫溶液移去膜且以去離子水沖洗兩分鐘。在去離子風扇下將經浸泡且沖洗之 NAFION®離子交換膜乾燥兩小時。根據實例 1 下給定之程序滴定約 1.000 g 乾燥膜樣品。

【0120】 結果係針對 NAFION®離子交換膜以較低之酸轉化水準參與穩定劑結合之能力。1.158 g NAFION 離子交換膜樣品需要 0.4 mL 強鹼溶液來達成 pH 指示劑之顏色變化，由此表明 3.8%之轉化率(自 98.0%)。因此，可使用膜之離子交換能力之至少 95%自 50 w%-之過氧化氫溶液來移除離子性穩定劑。除了在高腐蝕性過氧化氫溶液存在下之優良抗降解性以外，離子性穩定劑能夠使 NAFION®離子交換膜完全飽和。該等特徵使得 NAFION®離子交換膜成為用於自穩定化之過氧化氫溶液淨化過氧化氫之優良樹脂。

【0121】 實例 6：使用經淨化之補充源液體改良汽化器功能。實例 6 說明可如何使用經淨化之補充源液體改良膜基汽化器系統之效能特徵。在此說明中，藉由首先接觸由與膜基汽化器之離子交換分離膜相同之材料製成之淨化介質接觸來淨化源液體。

【0122】 初始獲得兩個相同之適用於自源液體產生氣相過氧化氫之膜基汽化器。每個汽化器裝配有接納一種或另一種過氧化氫溶液之貯槽。在每種設備之組件佈置中，一管將源液體自貯槽運輸至離子交換分離膜，該離子交換分離膜由 PFSA-TFE 共聚物製得且以 NAFION®商標出售(E.I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, DE)。第一汽化器之貯槽填充有 50 w% 之穩定化過氧化氫水溶液(Sigma Aldrich; St. Louis, MO)，其充當補充源液體。第二汽化器設備之貯槽填充有由以一定量之 NAFION®膜持續足以允許選擇性地結合任何鈉或鉀離子且選擇性地吸收可與膜結合之任何其他離子性或非離子性試劑之時間段分批加工 50 w%之穩定化過氧化氫水溶液所產生的「淨化」源液體。在分批加工方法中，將淨化介質(亦即，NAFION®膜)與正經淨化之液體簡單合併且保溫或使其在單一容器中靜置，之後將兩種組分分離(例如，藉由簡單移除固體材料；或藉由應變、過濾等來達成)。

【0123】 當在標準條件下操作時，第一汽化器經約一週之時程產生穩態水準之過氧化氫氣體。第二汽化器使用經淨化之補充源液體產生穩態水準之過氧化氫氣體持續長於一週之時間。此說明如何使用經淨化之補充源液體改良汽化器功能，例如藉由允許經較長時間段產生穩態氣體或藉由延長離子交換分離膜之使用壽命來達成。

【0124】 在用於產生經淨化之補充源液體之替代方法中，將含有 NAFION®離子交換介質之濾筒與將液體自膜基汽化器之貯槽運輸至汽化器之離子交換分離膜的管一起同軸插入。此種佈置便於補充源液體之並行淨化，以便經淨化之補充源液體而非補充源液體(亦即，含有金屬離子、穩定劑等)到達離子交換分離膜。

【0125】 儘管已關於某些實施例詳細描述了本發明，但本發明不限於彼等實施例。應瞭解，可對所說明之實施例及其他揭示之特徵進行修改及組合以形成在本發明範疇內之其他實施例。

【符號說明】

- | | |
|---------------|------------------|
| 1...補充源液體容器 | 8...處理氣體流 |
| 2...淨化補充源液體容器 | 10...源液體 |
| 3...淨化材料 | 11...汽化器 |
| 4...流體接頭 | 12...載送氣體 |
| 5...流體接頭 | 13...補充源液體 |
| 6...泵 | 14...補充源液體 |
| 7...流體線 | 15...中空纖維離子交換分離膜 |

申請專利範圍

1. 一種改良膜基汽化器系統效能之方法，該方法包括：
 - a) 於膜基汽化器系統之貯槽中提供穩定化液體溶液，該穩定化液體溶液包含 10 重量%或 10 重量%以上之過氧化氫或肼及一或多種陽離子；
 - b) 使該穩定化液體溶液與全氟化離子交換聚合物接觸，以產生淨化液體溶液，該淨化液體溶液含 50 重量%或 50 重量%以上之該一或多種陽離子由其中被除去；
 - c) 運輸該淨化液體溶液以與該膜基汽化器系統之一全氟化離子交換膜接觸；
 - d) 使過氧化氫或肼蒸氣通過該全氟化離子交換膜進入該膜基汽化器系統之頂部空間；以及
 - e) 將穩定濃度蒸氣由該頂部空間遞送至一關鍵製程或應用，因此，藉由避免該穩定化液體溶液到達該膜基汽化器系統之全氟化離子交換膜，改良膜基汽化器系統效能。
2. 如請求項 1 之方法，其中該遞送步驟包括將位於頂部空間中的蒸氣暴露於低氣壓。
3. 如請求項 1 之方法，其進一步包括：使該蒸氣在將該蒸氣遞送至該關鍵製程或應用之前穿過一第二離子交換聚合物膜。
4. 如請求項 1 之方法，其進一步包括將該蒸氣與位於頂部空間中之一載送氣體接觸以形成一合併氣體流，並將該合併氣體流遞送至該關鍵製程或應用。
5. 如請求項 1 之方法，其中該穩定化液體溶液實質上不含水。
6. 如請求項 1 之方法，其中該穩定化液體溶液進一步包含非水性賦形劑。
7. 如請求項 6 之方法，其中該非水性賦形劑係選自醇類、酚類、內酯類、醯胺類、酯類、醚類、羧酸類、磺酸類、亞磺酸類、膦酸類、次膦酸類、有機溶劑類、無機溶劑類、芳族化合物、聚芳族化合物、雜環化合物、氟化醚類、氟化醇類、氟化磺酸類、氟化羧酸類、氟化膦酸類、深共熔溶劑類及其組合。

第 105110753 號專利案申請專利範圍替換本 修正日期：109.6.12

8. 如請求項 1 之方法，其中該一或多種陽離子係選自由鈉、鉀、鋇、鈣、銅、鎂、錳、鎳及鋅所組成之群組。
9. 如請求項 8 之方法，其中該一或多種陽離子源自錫酸鈉或錫酸鉀。
10. 如請求項 1 之方法，其中該穩定化液體溶液包含以重量計 15 ppm 或 15 ppm 以下之金屬陽離子。
11. 如請求項 1 之方法，其中該穩定化液體溶液包含以重量計 10 ppm 或 10 ppm 以上之金屬陽離子。
12. 如請求項 1 之方法，其中該穩定化液體溶液包含 14 重量%或 14 重量%以上之過氧化氫。
13. 如請求項 1 之方法，其中步驟 b)中之該全氟化離子交換聚合物為珠粒或顆粒之形式。
14. 如請求項 1 之方法，其中步驟 b)中之接觸步驟包括使該穩定化液體溶液穿過包含該全氟化離子交換聚合物之填充床，或將該全氟化離子交換聚合物置於含有該穩定化液體溶液之貯槽中。
15. 如請求項 1 之方法，其中該全氟化離子交換聚合物為全氟化聚磺酸聚合物。
16. 如請求項 1 之方法，其中位於該膜基汽化器系統中之該離子交換膜為聚磺酸聚合物膜或全氟化聚磺酸聚合物膜。
17. 如請求項 3 之方法，其中該第二離子交換聚合物膜為聚磺酸聚合物膜或全氟化聚磺酸聚合物膜。
18. 如請求項 1 之方法，其進一步包括藉由將該聚合物接觸一酸使步驟 b)之該全氟化離子交換聚合物再生之步驟。
19. 如請求項 18 之方法，其中該酸為硝酸。
20. 如請求項 1 之方法，其進一步包括在運輸該淨化液體溶液至與位於該膜基汽化器系統中之該全氟化離子交換膜接觸之步驟期間或之前，加熱該淨化液體溶液。
21. 如請求項 4 之方法，其進一步包括在與該蒸氣接觸之前加熱該載送氣體。
22. 一種改良膜基汽化器系統效能之方法，該方法係由下述步驟構成：
 - a)於改良膜基汽化器系統之貯槽中提供穩定化液體溶液，該穩定化

第 105110753 號專利案申請專利範圍替換本 修正日期：109.6.12

液體溶液包含 10 重量%或 10 重量%以上之過氧化氫，其中該穩定化液體溶液含有一或多種陽離子；

b) 使該穩定化液體溶液與全氟化離子交換聚合物接觸，以產生淨化液體溶液，該淨化液體溶液令 80 重量%或 80 重量%以上之該一或多種陽離子由其中被除去；

c) 運輸該淨化液體溶液以與該膜基汽化器系統中之一全氟化離子交換膜接觸；

d) 使過氧化氫蒸氣通過該全氟化離子交換膜進入該膜基汽化器系統之頂部空間；以及

e) 將穩定濃度蒸氣由該頂部空間遞送至一關鍵製程或應用，因此，藉由避免該穩定化液體溶液到達該膜基汽化器系統之全氟化離子交換膜，改良膜基汽化器系統效能。

23. 如請求項 1 之方法，其中在該運輸步驟前，該穩定化液體溶液與全氟化離子交換聚合物接觸歷時約 5 秒至 3 小時。
24. 如請求項 22 之方法，其中在該運輸步驟前，該穩定化液體溶液與全氟化離子交換聚合物接觸歷時約 5 秒至 3 小時。
25. 如請求項 12 之方法，其中該穩定化液體溶液包含 25 重量%或 25 重量%以上之過氧化氫。
26. 如請求項 25 之方法，其中該穩定化液體溶液包含 50 重量%或 50 重量%以上之過氧化氫。
27. 如請求項 1 之方法，其中該穩定化液體溶液為一過氧化氫水溶液，其包含 30 重量%或 30 重量%以上之過氧化氫。
28. 如請求項 22 之方法，其中該穩定化液體溶液為一過氧化氫水溶液，其包含 30 重量%或 30 重量%以上之過氧化氫。

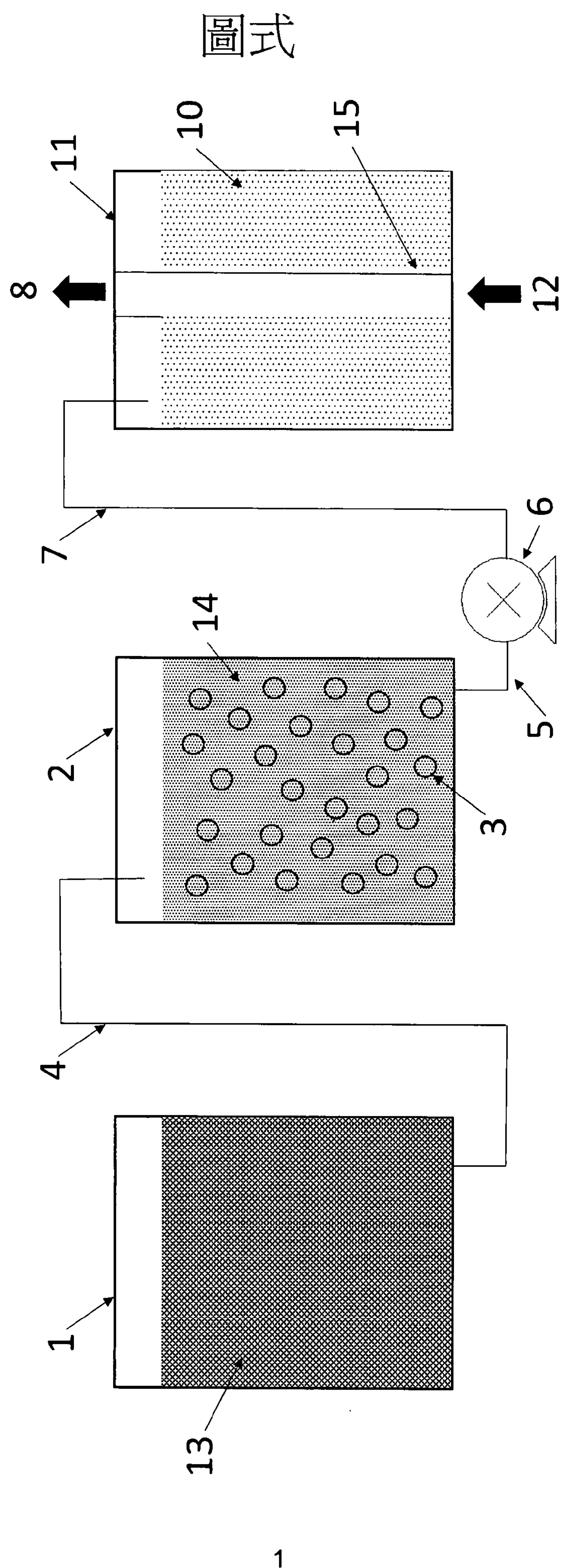


圖 1