



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109152990 B

(45) 授权公告日 2021.11.09

(21) 申请号 201780029147.5

杰里迈亚·特拉梅尔

(22) 申请日 2017.04.14

(74) 专利代理机构 北京派特恩知识产权代理有限公司 11270

(65) 同一申请的已公布的文献号

代理人 邬志岐 姚开丽

申请公布号 CN 109152990 A

(43) 申请公布日 2019.01.04

(51) Int.CI.

B01F 3/02 (2006.01)

(30) 优先权数据

B01D 53/44 (2006.01)

62/323,697 2016.04.16 US

B01D 53/77 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

B01J 20/292 (2006.01)

2018.11.12

H01G 4/06 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

(56) 对比文件

PCT/US2017/027634 2017.04.14

US 2015190736 A1, 2015.07.09

(87) PCT国际申请的公布数据

US 3557009 A, 1971.01.19

W02017/181013 EN 2017.10.19

US 2785052 A, 1957.03.12

(73) 专利权人 拉瑟克公司

WO 0147805 A1, 2001.07.05

地址 美国加利福尼亚

US 2865714 A, 1958.12.23

(72) 发明人 丹尼尔·小阿尔瓦雷斯

CN 104203381 A, 2014.12.10

拉塞尔·J·霍姆斯

US 2002144887 A1, 2002.10.10

杰弗瑞·J·史派杰曼

WO 2014165637 A2, 2014.10.09

爱德华·海因莱因

审查员 陈月婷

克里斯托弗·拉莫斯

权利要求书2页 说明书16页 附图17页

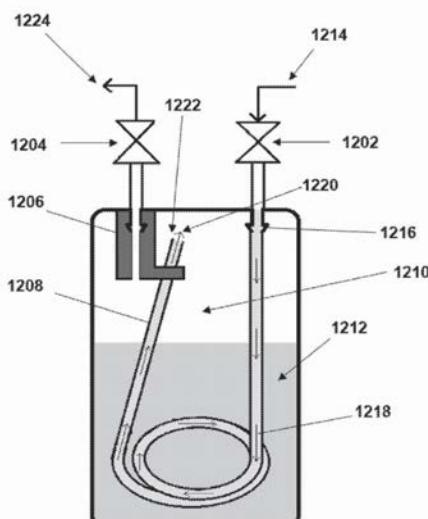
(54) 发明名称

用于输送工艺气体的方法、系统和装置

(57) 摘要

本文提供了用于将高纯度工艺气体气相输送至关键工艺或应用的方法、系统和装置。

1200



1. 一种用于输送工艺气流的方法,包括:

(a) 在被配置为含有液体和气相的装置中提供包含工艺化学品和溶剂的非水性溶液,其中,所述非水性溶液具有包含工艺化学品的一定量的无水蒸汽的气相;

(b) 使载气或真空与气相接触,以形成气流;和

(c) 将包含无水蒸汽的气流输送至关键工艺或应用,

其中,所述工艺化学品是肼,并且其中,所述溶剂是二甘醇、三甘醇、1,3-二甲基-3,4,5,6-四氢-2(1H)-嘧啶酮(DMPU),和聚乙二醇二甲醚中的至少一种。

2. 根据权利要求1所述的方法,还包括通过改变以下参数中的至少一个来改变气相的至少一种组分的浓度:(a) 非水性溶液的温度、(b) 非水性溶液的压力、(c) 非水性溶液的浓度、(d) 载气的温度、(e) 载气或真空的压力以及(f) 载气的流速。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中,至少一个膜设置在所述装置中,所述膜被配置为至少部分地将气相与非水性溶液分离。

4. 根据权利要求3所述的方法,其中,所述无水蒸汽以比非水性溶液中的任何其他组分更快的速度渗透所述膜。

5. 根据权利要求3所述的方法,其中,所述膜是离子交换膜。

6. 根据权利要求1所述的方法,还包括从气流中去除污染物。

7. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述载气选自氮气、氩气、氢气、清洁干燥空气、氦气、氨气和在室温和大气压下稳定的其他气体。

8. 根据权利要求1所述的方法,还包括通过向所述非水性溶液中添加能量来改变所述气相的至少一种组分的浓度。

9. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述非水性溶液是包含按重量计25%至69%肼的非水性肼溶液。

10. 根据权利要求9所述的方法,其中,所述非水性肼溶液包含按重量计65%至69%的肼。

11. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述非水性溶液包含小于0.1%的水。

12. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述非水性溶液包含小于0.01%的水。

13. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述非水性溶液包含小于0.001%的水。

14. 根据权利要求1所述的方法,其中,在气流中输送的无水蒸汽的浓度稳定在输送的平均浓度的5%以内。

15. 根据权利要求1所述的方法,其中,在气流中输送的无水蒸汽的浓度稳定在输送的平均浓度的3%以内。

16. 一种化学输送系统,包括:

(a) 含有液体和气相的装置;

(b) 在装置中提供的非水性溶液,包含工艺化学品和溶剂,其中,所述非水性溶液具有包含工艺化学品的一定量的无水蒸汽的所述气相;以及

(c) 载气或真空,其与气相流体接触并且被配置为形成包含无水蒸汽的气流,

其中,所述工艺化学品是肼,其中,所述装置具有出口,所述出口被配置为将气流输送至关键工艺或应用,并且其中,所述溶剂是二甘醇、三甘醇、1,3-二甲基-3,4,5,6-四氢-2(1H)-嘧啶酮(DMPU),和聚乙二醇二甲醚中的至少一种。

17. 根据权利要求16所述的化学输送系统,还包括一个或更多个部件,所述一个或更多个部件被配置为通过改变以下参数中的至少一个来改变气相的至少一种组分的浓度:(a) 非水性溶液的温度、(b) 非水性溶液的压力、(c) 非水性溶液的浓度、(d) 载气的温度、(e) 载气或真空的压力以及(f) 载气的流速。

18. 根据权利要求16所述的化学输送系统,其中,所述装置包括至少一个膜,所述膜被配置为至少部分地将气相与非水性溶液分离。

19. 根据权利要求18所述的化学输送系统,其中,所述膜是离子交换膜。

20. 根据权利要求16所述的化学输送系统,其中,所述载气选自氮气、氩气、氢气、清洁干燥空气、氦气、氨气和在室温和大气压下稳定的其他气体。

21. 根据权利要求16所述的化学输送系统,其中,所述装置还包括被配置为向所述非水性溶液中添加能量的部件。

22. 根据权利要求16所述的化学输送系统,其中,所述非水性溶液是包含按重量计25%至69%肼的非水性肼溶液。

## 用于输送工艺气体的方法、系统和装置

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 根据35U.S.C. §119(e), 本申请还要求2016年4月16日提交的美国序列号62/323, 697的优先权。这些申请中的每一个的全部内容通过引用并入本文。

### 技术领域

[0003] 用于微电子及其他关键工艺应用中的高纯度工艺气体的气相输送的方法、系统和装置。

### 背景技术

[0004] 各种工艺气体可用于微电子的制造和加工。此外，各种化学品可用于要求高纯度气体的其他环境中，例如，关键工艺或应用，包括但不限于微电子应用、晶片清洗、晶片键合、光致抗蚀剂剥离、硅氧化、表面钝化、光刻掩模清洗、原子层沉积、化学气相沉积、平板显示器、被细菌、病毒和其他生物试剂污染的表面的消毒、工业部件清洗、制药、纳米材料生产、发电和控制装置、燃料电池、动力传输装置以及工艺控制和纯度是关键考虑因素的其他应用。在这些工艺和应用中，有必要在受控操作条件下，例如，在温度、压力和流速下，输送特定量的某些工艺气体。

[0005] 出于各种原因，相对于液相输送优选工艺化学品的气相输送。对于需要低质量流量的工艺化学品的应用，工艺化学品的液体输送不够准确或清洁。从易于输送、准确性和纯度的角度来看，气体输送是理想的。气体流动装置比液体输送装置更适合精确控制。此外，微电子应用及其他关键工艺通常具有广泛的气体处理系统，该系统使得气体输送比液体输送容易得多。一种方法是在使用点或其附近直接蒸发工艺化学组分。蒸发液体提供了一种留下重污染物从而净化了工艺化学品的工艺。然而，出于安全、处理、稳定性和/或纯度的原因，许多工艺气体不适合直接汽化。

[0006] 微电子应用及其他关键工艺或应用中使用了大量工艺气体。臭氧是一种通常用于清洁半导体表面（例如，光致抗蚀剂剥离）和作为氧化剂（例如，形成氧化物或氢氧化物层）的气体。与现有的基于液体的方法相比，在微电子应用及其他关键工艺中使用臭氧气体的一个优点是气体能够接近表面上的高纵横比特征。例如，根据国际半导体技术路线图（ITRS），当前的半导体工艺应当与小到20-22nm的半节距兼容。半导体的下一个技术节点预计具有10nm的半节距，ITRS在不久的将来要求小于7nm的半间距。在这些尺寸下，基于液体的化学处理是不可行的，因为工艺液体的表面张力阻止其接近深孔或通道的底部以及高纵横比特征的角落。因此，臭氧气体在某些情况下用来克服基于液体的工艺的某些限制，因为气体不会受到同样的表面张力限制。基于等离子体的工艺也用来克服基于液体的工艺的某些限制。然而，基于臭氧和等离子体的工艺有其自身的局限性，包括运行成本、工艺控制不足、不良副反应和清洁效率低等。

[0007] 其他问题涉及成功沉积所需的温度。例如，对于氮化硅(SiN)，氨(NH<sub>3</sub>)目前通常在超过500°C或者甚至600°C的温度下使用。维持如此高的沉积温度是昂贵的，并且优选地，在

更低的温度下沉积。此外，新的半导体器件技术具有严格的热预算，这抑制了400℃以上高温的使用。肼( $N_2H_4$ )提供了探索更低温度的机会，部分原因是肼的良好热力学导致更低的沉积温度和自发反应，以形成氮化物。尽管在文献中有报道(Burton等人，*J.Electrochem.Soc.*, 155 (7) D508-D516 (2008))，但是由于使用肼的严重安全问题，肼的使用尚未在商业上采用。通常比肼更安全的替代肼具有导致不希望的碳污染的缺点。因此，需要开发一种更安全的方法，用于将肼用于沉积工艺或输送到其他关键工艺应用中。

[0008] 肼的气相使用受到安全、处理和纯度问题的限制。肼已经用于火箭燃料，并且可能非常具有爆炸性。无水肼具有约37℃的低闪点。安全处理这种材料的半导体工业协议非常有限。因此，需要一种技术来克服这些限制，特别是提供适用于微电子及其他关键工艺应用的基本无水的气态肼。

[0009] 类似地，如Rasirc, Inc.的PCT公开No. 2014014511中所解释的(该公开通过引用并入本文)，过氧化氢在关键工艺应用中的气相使用的用途有限，因为高浓度过氧化氢溶液存在严重的安全性和处理问题，并且使用现有技术不可能获得高浓度的气相过氧化氢。

## 发明内容

[0010] 提供了用于输送基本无水的工艺气流、特别是含肼气流的方法、系统和装置。所述方法、系统和装置在微电子应用和其他关键工艺中特别有用。通常，所述方法包括(a)提供非水性肼溶液，该非水性肼溶液具有包含一定量肼蒸汽的气相；(b)使载气或真空与气相接触；和(c)将包含基本上无水的肼的气流输送至关键工艺或应用。在许多实施例中，气相中的肼的量足以直接向关键工艺或应用提供肼，而无需进一步浓缩或处理含肼气流。在许多实施例中，非水性肼溶液包括稳定剂。在某些实施例中，该方法还包括从气流中除去一种或更多种稳定剂。通过调节这些方法的操作条件，例如，载气或真空的温度和压力、肼溶液的浓度以及肼溶液的温度和压力，肼可以精确和安全地作为工艺气体输送。在某些实施例中，通过向肼溶液中添加能量，例如，热能、旋转能或超声波能，可以控制气相中输送至关键工艺或应用的肼的量。在本发明的许多实施例中，非水性肼是纯肼或基本不含水的肼。

[0011] 还提供了使用本文所述的方法输送肼的系统和装置。通常，所述系统和装置包括：(a)非水性肼溶液，其具有包含一定量肼蒸汽的气相；(b)与气相流体接触的载气或真空；以及(c)用于将包含肼的气流输送到关键工艺或应用的设备。在许多实施例中，非水性肼溶液包括一种或更多种稳定剂。在某些实施例中，所述系统和装置还包括用于从气流中除去一种或更多种稳定剂的设备。在许多实施例中，气相中肼的量足以直接向关键工艺或应用提供肼，而无需进一步浓缩或处理含肼气流。在某些实施例中，用于输送包含肼的气流的设备是包含气相的顶部空间的出口，该顶部空间直接或间接地连接到微电子应用或其他关键工艺系统，允许包含肼的气流从顶部空间流向使用其的应用或工艺。本文中描述的肼输送组件(HDA)就是这样一种装置。通过调节系统和装置的操作条件，例如，载气或真空的温度和压力、肼溶液的浓度以及肼溶液的温度和压力，肼可以精确和安全地作为工艺气体输送。在某些实施例中，通过向肼溶液中添加能量，例如，热能、旋转能或超声波能，可以控制气相中输送至关键工艺或应用的肼的量。

[0012] 本文公开的方法、系统和装置的许多实施例利用与含肼溶液接触的膜。膜的使用具有安全优点。在某些实施例中，膜将含肼溶液与含肼气相完全或部分分离。通过消除气相

和液相之间的接触，肼在气相中的突然分解将受到限制，并且不会由于膜的存在而引起在液相中相应的分解。

[0013] 本文还公开了用于容纳包含挥发性化学品或化学组合物(例如,肼、过氧化氢、水、醇、胺或氢氧化铵)的液体的装置,其中,该装置包括顶部空间,其中,包含化学品或组合物的蒸汽作为待被并入工艺气体流的工艺气体而进入顶部空间。包含化学品或组合物的工艺气流通常输送至关键工艺应用。在某些实施例中,该装置包括(a)容纳包含挥发性化学品或化学组合物的液体的腔室;(b)包含气相的顶部空间,该气相包含气相中的挥发性化学品或化学组合物;(c)入口,载气流可通过该入口进入腔室;以及(d)受保护出口,包含载气和挥发性化学品或化学组合物的工艺气流可通过该受保护出口离开顶部空间。在某些实施例中,顶部空间是腔室的一部分。在某些替代实施例中,顶部空间不同于腔室并且与腔室流体连通,以允许气相中的挥发性化学品或化学组合物从腔室移动到顶部空间中。在许多实施例中,膜促进挥发性化学品或化学组合物从液体转移到气相中。膜的配置可以根据具体应用和工艺设计而变化。在一些实施例中,膜将液体与顶部空间完全或部分分离。在某些实施例中,膜包括连接到入口的管,使得全部或部分载气穿过膜。在这种实施例中,膜管也可以穿过腔室中的一部分液体并终止于顶部空间。受保护的出口包括用于确保进入出口的挥发性化学品或化学组合物基本上处于气相,即,基本上不含诸如液滴、雾或烟雾的液相材料。

[0014] 本文所述的方法、系统和装置通常可应用于各种工艺气流,尤其是非水性肼溶液,其中,肼溶液包含非水组分。

[0015] 在某些实施例中,溶液包含基本上纯的肼,这意味着肼中没有故意包含其他化学品,但允许附带量的杂质。在某些实施例中,溶液包含按重量计约5%至约99%的肼、或按重量计约90%至约99%、约95%至约99%、约96%至约99%、约97%至约99%、约98%至约99%、或约99%至约100%的肼,其余组分包含溶剂和/或稳定剂。在一些实施例中,溶液包含浓度大于99.9%的肼,在一些实施例中,溶液包含浓度大于99.99%的肼。将通过特定应用或工艺的要求确定选择合适的非水性肼溶液。

[0016] 在某些实施例中,除肼外,非水性肼溶液还包括一种或更多种合适的溶剂。在一个示例中,非水性肼溶液包括乙二醇溶剂,例如,乙二醇、三甘醇、 $\alpha$ -丙二醇和 $\beta$ -丙二醇。可用于本文描述的方法和系统的特定非水性肼溶液是65%肼/35%三甘醇。在其他实例中,非水性肼溶液包含醇胺,例如,乙醇胺、二乙醇胺或三乙醇胺。在其他实例中,非水性肼溶液包含非质子酰胺溶剂,例如,六甲基膦酰胺、1,3-二甲基-3,4,5,6-四氢-2(1H)-嘧啶酮(DMPU)、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮(DMEU)、四甲基脲或其它非质子脲基溶剂。另一种溶剂是六亚甲基四胺。非水性肼溶液可以包括聚乙二醇化溶剂,其中,当温度为约25°C时,聚乙二醇化溶剂是液体。术语“聚乙二醇化溶剂”是指含有共价连接的聚乙二醇部分的溶剂。一种示例性聚乙二醇化溶剂是聚(乙二醇)二甲醚。在一些实施例中,合适的溶剂选自聚苯胺、聚吡咯、聚吡啶或聚乙烯醇的低分子量聚合物或低聚物。低分子量聚合物是这样一种聚合物,当与肼混合时,混合溶液的粘度约为35厘泊(cp)或更小。溶剂的其他示例包括甘醇二甲醚,例如,单甘醇二甲醚、二甘醇二甲醚、三甘醇二甲醚、高甘醇二甲醚和四甘醇二甲醚。本领域技术人员将认识到,在本文公开的方法、系统和装置中,其他溶剂可能是有用的。选择合适溶剂的标准包括与肼的混溶性和溶解性、与肼的化学相容性、与系统的其他组分(例如,膜)的相容性、溶剂的沸点、非水性肼溶液的闪点以及其他安全和处理问题。

[0017] 进一步的示例包括一系列聚乙二醇化二甲醚，例如，聚乙二醇DME 200、聚乙二醇DME 250、聚乙二醇DME500、聚乙二醇DME1000或聚乙二醇DME2000。在一些实施例中，非水性肼溶液包含按重量计约30%至约69%、范围介于按重量计约65%至约69%的肼。溶液的剩余部分可以包括例如一种或更多种聚乙二醇化溶剂，例如，聚乙二醇二甲醚。例如，肼溶液可包含按重量计约32%至35%的聚乙二醇化溶剂，例如，聚乙二醇二甲醚或其他合适的溶剂。在其他实施例中，使用小于约65%的肼，并且使用大于约35%的聚乙二醇化溶剂，例如，聚乙二醇二甲醚，例如，聚乙二醇DME 250。

[0018] 本文提供的方法、系统和装置可以采用各种膜。该膜通常是选择性渗透膜，特别是基本上不透气的膜，例如，全氟化离子交换膜，例如，NAFION®膜。在某些实施例中，可以用例如酸、碱或盐对NAFION®膜进行化学处理，以改变其反应性。例如，在某些实施例中，可以以形成铵物质的方式处理NAFION®膜。通过使用某些选择性渗透膜，通常是基本上不透气的膜，特别是NAFION®膜及其衍生物，所得气流中的肼气体的浓度可以相对于在没有膜的情况下直接从肼溶液的蒸气中获得的肼浓度而改变。在某些实施例中，肼气体浓度提高(即，高于)没有膜时肼溶液的蒸气预期的浓度。优选地，使用本文公开的方法、系统和装置提高肼的浓度。

[0019] 在另一实施例中，膜是四氟乙烯和磺酰氟乙烯基醚的共聚物。这种膜的一个这样的示例可以由Aquivon®(比利时布鲁塞尔的Solvay S.A.)制造。一种特定的Aquivon®聚合物称为P98S，以颗粒形式提供。

[0020] 本文提供的方法、系统和装置可进一步包括从含肼气流中去除一种或更多种组分，以产生纯化的含肼气流，例如，使用选择性或非选择性地从气流中去除组分的装置。优选的装置是从含肼气流中基本上除去非反应性工艺气体的装置，而气流中肼的量相对不受影响。例如，装置可以从气流中去除任何非水性溶剂或稳定剂，包括但不限于任何痕量的水或非水性溶剂。例如，该装置可以进一步包括位于顶部空间下游的净化器。特别优选的纯化装置是膜接触器、分子筛、活化木炭和其他吸附剂，如果具有满足应用或工艺要求的所需特性的话。气体去除装置的优选特征是能够以相对选择性的方式去除某些组分，同时允许剩余组分相对不受影响地保留在肼气流中。

[0021] 本文提供的系统和装置还可以包括用于容纳和控制其中使用的气体和液体的流动的各种部件。例如，所述系统和装置还可以包括质量流量控制器、阀、止回阀、压力计、调节器、转子流量计和泵。本文中提供的系统和装置还可以包括各种加热器、热电偶和温度控制器，以控制装置的各种组分的温度和方法的步骤。

[0022] 本发明的其它目的和优点将在下面的描述中部分阐述，部分将从描述中显而易见，或者可以通过本发明的实践来了解。将通过实施例和权利要求中特别指出的元件和组合来实现和获得本发明的目的和优点。

[0023] 应当理解的是，前面的一般描述和下面的详细描述仅仅是示例性的和解释性的，而非对本发明的限制。

[0024] 并入本说明书中并构成其一部分的附图对本发明的几个实施例进行了说明，并与说明书一起用于解释本发明的原理。

## 附图说明

- [0025] 图1A是示出在本发明的某些实施例中有用的膜组件的一部分的示图；
- [0026] 图1B是示出根据本发明的某些实施例的肼输送组件(HDA)的实施例的示图；
- [0027] 图2A是根据本发明的某些实施例的HDA的实施例的截面图；
- [0028] 图2B是根据本发明的某些实施例的HDA的实施例的截面图；
- [0029] 图3是根据本发明的某些实施例的歧管的P&ID，该歧管可用于测试肼输送的方法、系统和装置；
- [0030] 图4是根据本发明的某些实施例的歧管的P&ID，该歧管可用于测试肼输送的方法、系统和装置；
- [0031] 图5是根据本发明的某些实施例的歧管的P&ID，该歧管可用于测试肼输送的方法、系统和装置；
- [0032] 图6是示出根据本发明的某些实施例的膜组件和HDA的示图；
- [0033] 图7是根据本发明的某些实施例的歧管的P&ID，该歧管可用于测试肼输送的方法、系统和装置；
- [0034] 图8是描述根据本发明的实施例的肼气体浓度和温度随时间变化的图表，将基本上纯的肼用作液体源；
- [0035] 图9是根据本发明的某些实施例的歧管的P&ID，该歧管可用于测试肼输送的方法、系统和装置；
- [0036] 图10是描述根据本发明的实施例的肼气体浓度和温度随时间变化的图表，将无水98%肼用作液体源；
- [0037] 图11是描述根据本发明的实施例的肼气体浓度和温度随时间变化的图表，将聚乙二醇二甲醚中的65%肼用作液体源；
- [0038] 图12是示出根据本发明的某些实施例的HDA的示图；
- [0039] 图13是根据本发明的某些实施例的歧管的P&ID，该歧管可用于测试肼输送的方法、系统和装置；
- [0040] 图14是根据本发明的某些实施例的包含可用作液体源的四种不同的非水性肼溶液的管的图片；
- [0041] 图15是描绘根据本发明的实施例的肼气体浓度和随时间变化的图表，将三甘醇中的65%肼用作液体源。

## 具体实施方式

[0042] 现在将更详细地解释本发明的各种实施例。应当理解的是，前面的一般描述和下面的详细描述仅仅是示例性的和解释性的，而不是对所要求保护的本发明的限制。对某些实施例或特征的任何讨论都用来说明本发明的某些示例性方面。本发明不限于本文中具体讨论的实施例。

[0043] 除非另有说明，否则说明书和权利要求书中使用的所有数字(例如，表示温度、重量百分比、浓度、时间段、尺寸和某些参数或物理性质的值的数字)在所有情况下都应理解为被术语“约”修饰。还应当理解，说明书和权利要求书中使用的精确数值和范围形成了本发明的额外的实施例。所有测量都有不确定性和实验可变性。

[0044] 本文中使用的术语“关键工艺或应用”是一个宽泛的术语,本领域的普通技术人员将赋予其常规和惯常的含义(并不限于特定或指定的含义),并指但不限于工艺控制和纯度是关键考虑因素的工艺或应用。关键工艺和应用的示例包括但不限于微电子应用、晶片清洗、晶片键合、光致抗蚀剂剥离、硅氧化、表面钝化、光刻掩模清洗、原子层沉积、化学气相沉积、平板显示器、被细菌、病毒和其他生物制剂污染的表面消毒、工业部件清洗、制药、纳米材料生产、发电和控制装置、燃料电池和输电装置。

[0045] 本文中使用的术语“工艺气体”是一个宽泛的术语,本领域的普通技术人员将赋予其常规和惯常的含义(并不限于特定或指定的含义),并指但不限于在应用或工艺中使用的气体,例如,微电子制造或加工和其他关键工艺中的步骤中使用的气体。示例性工艺气体是还原剂、氧化剂、无机酸、有机酸、无机碱、有机碱以及无机和有机溶剂。优选的工艺气体是肼。

[0046] 本文中使用的术语“反应性工艺气体”是一个宽泛的术语本领域的普通技术人员将赋予其常规和惯常的含义(并不限于特定或指定的含义),并指但不限于在使用该气体的特定应用或工艺中发生化学反应的工艺气体,例如,通过与表面、液体工艺化学品或另一种工艺气体发生反应。

[0047] 本文中使用的术语“非反应性工艺气体”是一个宽泛的术语,本领域的普通技术人员将赋予其常规和惯常的含义(并不限于特定或指定的含义),并指但不限于在使用该气体的特定应用或工艺中不发生化学反应的工艺气体,但是“非反应性工艺气体”的特性为其在特定应用或工艺中提供了用途。

[0048] 本文中使用的术语“载气”是一个宽泛的术语,本领域的普通技术人员将赋予其常规和惯常的含义(并不限于特定或指定的含义),并指但不限于用于运送另一种气体通过工艺流程的气体,该工艺流程通常是管道输送流程。示例性载气是氮气、氩气、氢气、氧气、CO<sub>2</sub>、清洁干燥空气、氦气或在室温和大气压下稳定的其他气体。

[0049] 本文中使用的术语“顶部空间”是一个宽泛的术语,本领域的普通技术人员将赋予其常规和惯常的含义(并不限于特定或指定的含义),并指但不限于与肼溶液流体接触的气体体积,该肼溶液提供包含在顶部空间中的气体的至少一部分。可以存在可渗透或选择性渗透的屏障,该屏障完全或部分地分离顶部空间,该顶部空间任选地与肼溶液直接接触。在膜不与肼溶液直接接触的那些实施例中,可以存在不止一个顶部空间,即,直接位于包含溶液气相的溶液上方的第一顶部空间和通过膜与第一顶部空间分离的第二顶部空间,该膜仅包含可以渗透膜的第一空间的组分,例如,肼。在肼溶液和顶部空间被基本不透气的膜分开的那些实施例中,顶部空间可以位于肼溶液的上方、下方或任意一侧,或者顶部空间可以围绕肼溶液或被肼溶液包围。例如,顶部空间可以是穿过肼溶液的基本不透气的管内的空间,或者肼溶液可以位于基本不透气的管内,顶部空间围绕管的外部。

[0050] 本文中使用的术语“基本上不透气的膜”是一个宽泛的术语,本领域的普通技术人员将赋予其常规和惯常的含义(并不限于特定或指定的含义),并指但不限于对可能以气相或液相存在的其他组分(例如,肼)相对可渗透,但对其他气体(例如但不限于氢、氮、氧、一氧化碳、二氧化碳、硫化氢、碳氢化合物(例如,乙烯)、挥发性酸和碱、难熔化合物和挥发性有机化合物)相对不可渗透的膜。

[0051] 本文中使用的术语“离子交换膜”是一个宽泛的术语,本领域的普通技术人员将赋

予其常规和惯常的含义(并不限于特定或指定的含义),并指但不限于包括能够与离子结合或与膜和外部物质之间的离子交换的化学基团的膜。这些化学基团包括但不限于磺酸、羧酸、磺酰胺、磺酰亚胺、磷酸、次膦酸、砷基、硒基、酚基及其盐。

[0052] 本文中使用的术语“渗透速率”是一个宽泛的术语,本领域的普通技术人员将赋予其常规和惯常的含义(并不限于特定或指定的含义),并指但不限于特定化学品(例如,肼或化学组合物)渗透膜的速率。渗透速率可以表示为在一段时间内渗透特定表面积的膜的目标化学品或组合物的量,例如,升/分钟/每平方英寸(L/min/in<sup>2</sup>)。

[0053] 本文中使用的术语“非水性溶液”或“非水性肼溶液”是一个宽泛的术语,本领域的普通技术人员将赋予其常规和惯常的含义(并不限于特定或指定的含义),并指包含肼和任选的其他组分并且包含少于按重量计10%的水的溶液。示例性的非水性溶液包括含有小于2%、0.5%、0.1%、0.01%、0.001%或更少水的那些溶液,这些溶液在本文中称为“无水肼”。

[0054] 本文中使用的术语“稳定剂”是一个宽泛的术语,本领域的普通技术人员将赋予其常规和惯常的含义(并不限于特定或指定的含义),并指防止工艺化学品(例如,肼或过氧化氢)分解或反应的化学品。在某些实施例中,稳定剂是非挥发性的,并且在气相中的存在量不超过非实质性的量。在某些实施例中,通过将工艺气流暴露于吸附剂或使工艺气流通过冷阱,可以从工艺气流中除去稳定剂。在包括将非水性肼溶液与气相分离的膜的某些实施例中,稳定剂可能不会渗透膜。

[0055] 本文公开的方法、系统和装置向关键工艺应用提供了挥发性工艺组分的有利传送。在许多实施例中,本文公开的方法、系统和装置特别适用于肼。本文公开的某些装置也适用于其他挥发性工艺组分。

[0056] 在某些实施例中,可以使用膜接触器获得本发明、特别是本文描述的某些实施例的方法、系统和装置提供的有利肼输送。在一个优选实施例中,采用无孔膜在肼溶液和与载气或真空流体接触的顶部空间之间提供屏障。优选地,肼快速渗透穿过膜,同时阻止气体穿过膜渗透到溶液中。在一些实施例中,可以用酸、碱或盐对膜进行化学处理,以改变膜的性质。

[0057] 在某些实施例中,通过基本上不透气的离子交换膜将肼引入载气或真空中。可以通过“泄漏率”来确定气体不渗透性。本文中使用的术语“泄漏率”是一个宽泛的术语,本领域的普通技术人员将赋予其常规和惯常的含义(并不限于特定或指定的含义),并指但不限于每单位时间穿透膜表面积的特定气体的体积。例如,在标准大气温度和压力下,基本上不透气的膜可以具有除工艺气体(例如,肼)之外的气体(例如,载气)的低泄漏率,例如,小于约0.001cm<sup>3</sup>/cm<sup>2</sup>/s的泄漏率。或者,可以通过工艺气体蒸汽的渗透率与其他气体的渗透率之比,来鉴定基本上不透气的膜。优选地,基本上不透气的膜对这种工艺气体比对其他气体的渗透率高至少10,000:1的比率,例如,至少约20,000:1、30,000:1、40,000:1、50,000:1、60,000:1、70,000:1、80,000:1、90,000:1或者至少100,000:1、200,000:1、300,000:1、400,000:1、500,000:1、600,000:1、700,000:1、800,000:1、900,000:1或者甚至至少1,000,000:1的比率。然而,在其他实施例中,小于10,000:1的其他比率是可以接受的,例如,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或5,000:1或更多。

[0058] 在某些实施例中,膜是离子交换膜,例如,含有可交换离子的聚合物树脂。优选地,

离子交换膜是含氟聚合物，例如，聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯(PTFE)、四氟乙烯-六氟化丙烯共聚物(FEP)、四氟乙烯-全氟烷氧基乙稀共聚物(PFE)、聚三氟乙稀(PCTFE)、四氟乙稀共聚物(ETFE)、聚偏氟乙稀、聚氟乙稀、偏氟乙稀-三氟氯乙稀共聚物、偏氟乙稀-六氟化丙稀共聚物、偏氟乙稀-六氟化乙稀三元共聚物、四氟乙稀橡胶和氟化热塑性弹性体。或者，树脂包括复合材料或聚合物的混合物、或聚合物和其他组分的混合物，以提供连续的膜材料。在某些实施例中，膜材料可以包括两层或更多层。不同的层可以具有相同的性质或不同的性质，例如，化学组成、孔隙率、渗透性、厚度等。在某些实施例中，还可能希望使用一层(例如，膜)，该层为过滤膜提供支撑，或者具有某种其他期望的特性。

[0059] 离子交换膜优选地是全氟化离聚物，包括乙稀和含有酸基的乙稀基单体的共聚物或其盐。示例性全氟化离聚物包括但不限于全氟磺酸/四氟乙稀共聚物(“PFSA-TFE共聚物”)和全氟羧酸/四氟乙稀共聚物(“PFCA-TFE共聚物”)。这些膜以商品名NAFION®(E.I.du Pont de Nemours&Company)、3M离聚物(Minnesota Mining and Manufacturing Co.)、FLEMION®(Asahi Glass Company, Ltd.)和ACIPLEX®(Asashi Chemical Industry Company)以及Aquivon®(Solvay)在市场上出售。

[0060] 在制备含肼气流时，肼溶液可以通过膜。本文中使用的术语“使肼溶液通过膜”是一个宽泛的术语，本领域的普通技术人员将赋予其常规和惯常的含义(并不限于特定或指定的含义)，并指但不限于使膜的第一侧与肼溶液接触，使得肼通过膜，并在膜的相对侧获得含肼的气流。第一侧和第二侧可以具有基本平坦的相对平面区域的形式，其中，膜是片。膜也可以以管状或圆柱形形式提供，其中，一个表面形成管的内部位置，相对的表面位于外表面上。膜可以采取任何形式，只要第一表面和相对的第二表面夹住大部分膜材料即可。根据处理条件、肼溶液的性质、将要生成的肼溶液蒸汽的体积以及其他因素，可以调整膜的性质。性质包括但不限于物理形式(例如，片形式的厚度、表面积、形状、长度和宽度，如果是纤维形式的话，直径)、构造(一个或更多个平坦的片、一个或更多个螺旋或轧制片、一个或更多个折叠或卷曲片、一个或更多个纤维阵列)、制造方法(例如，挤出、由溶液浇铸)、存在或不存在支撑层、存在或不存在活性层(例如，吸附特定尺寸的颗粒的多孔预过滤器、经由化学反应或粘合去除杂质的反应预过滤器)等。通常优选的是，膜的厚度为约0.5微米或更小至2000微米或更大，优选地，约1、5、10、25、50、100、200、300、400或500微米至约600、700、800、900、1000、1100、1200、1300、1400、1500、1600、1700、1800或1900微米。当使用较薄的膜时，可能希望为膜提供机械支撑(例如，通过使用支撑膜、筛网或网格或其他支撑结构)，而较厚的膜可能适合于在没有支撑的情况下使用。可以基于要产生的蒸汽质量来选择表面积。

[0061] 参考附图示出了本文提供的方法、系统和装置的某些实施例，其中，载气或真空可用于输送基本无水的肼。

[0062] 根据本发明的某些实施例，提供了肼输送组件(HDA)。HDA是用于将肼输送到工艺气流中的装置，例如，用于关键工艺应用(例如，微电子制造或其他关键工艺应用)中的载气。HDA也可以在真空条件下运行。HDA可以具有各种不同的配置，包括至少一个膜和至少一个容纳非水性肼溶液的容器以及通过膜与溶液分离的顶部空间。

[0063] 图1A和1B描绘了HDA 100和膜组件110的一个实施例的不同视图，膜组件110形成

了可以如本文所提供的那样使用的HDA的一部分。图1A示出了膜组件110，其包括多个膜120，例如，5R NAFION®膜，其可以被配置为内腔。如图1A所示，被配置为内腔的膜120通过集电板130内的多个孔插入集电板130内。膜组件110还包括插入集电板130内的多个聚四氟乙烯(PTFE)棒140。如图1B所示，作为HDA 100的一部分，膜组件110包括横跨集电板130的膜内腔120。HDA 100还包括位于膜组件110的每一端的端盖150。端盖150还包括分支160，分支160可以装配有管道，以提供通向HDA 100内部的通路，例如，以填充、清空、清洁或再填充HDA。

[0064] 图2A和图2B示出了根据本发明的某些实施例的HDA的两个实施例的截面图。

[0065] 如图2A所示，HDA 200A包括位于外壳220A内的膜组件210A和被配置为联接到外壳220A的端盖230A。膜组件210A包括多个膜240A，膜240A可以被配置为内腔。内腔的数量可以根据各种因素而变化，包括内腔的大小、HDA 200A的大小以及HDA的操作条件。在某些实施例中，HDA可包含高达1000个膜内腔、高达500个内腔、高达200个内腔、高达100个内腔或高达50个内腔。例如，HDA 200A可以具有约20至50个膜内腔。膜内腔可以由全氟化磺酸膜(例如，5R NAFION®膜)构成。端盖230A和外壳220A可以由各种材料形成，例如，PTFE、不锈钢(例如，316不锈钢)或其他合适的材料。每个端盖230A还包括气体连接件231A。气体连接件231A可以采取各种连接配置和尺寸的形式，例如，1/4英寸VCR、1/4英寸NPT或其他合适的连接器。

[0066] 如图2B所示，HDA 200B包括外壳220B内的膜组件210B和被配置为联接到外壳220B的端盖230B。膜组件210B可以包括多个膜内腔(未示出)。内腔的数量可以根据各种因素而变化，包括内腔的大小、HDA 200B的大小以及HDA的操作条件。在某些实施例中，HDA可包含高达1000个膜内腔、高达500个内腔、高达200个内腔、高达100个内腔或高达50个内腔。例如，HDA 200B可以具有约20-50个膜内腔。膜内腔可以由全氟化磺酸膜(例如，5R NAFION®膜)构成。端盖230B和外壳220B可以由各种材料形成，例如，PTFE、不锈钢(例如，316不锈钢)或其他合适的材料。每个端盖230B还包括气体连接件231B。气体连接件231B可以采取各种连接配置和尺寸的形式，例如，1/4英寸VCR、1/4英寸NPT或其他合适的连接器。

[0067] 根据各种实施例，HDA可以填充有非水性含肼溶液，同时保持头部通过膜与含肼溶液分离。因为膜对于肼可渗透而对于溶液的其他组分基本不可渗透，所以顶部空间将在载气或真空中包含基本纯的肼蒸汽，这取决于工艺的操作条件。

[0068] 根据各种实施例，HDA可以类似于共同转让的美国专利No. 7,618,027中描述的装置来构造，该专利通过引用结合于此。

[0069] 根据某些实施例，提供了一种用于容纳液体和气相的装置，该液体和气相包括挥发性化学品或组合物，该挥发性化学品或组合物可以是非水性含肼溶液，其中，膜在膜的一侧接触挥发性化学品或组合物，在膜的另一侧接触载气流。图12描绘了这种装置1200的一个示例，该装置包括(a)腔室，该腔室包含含有挥发性化学品或化学组合物的液体；(b)顶部空间，包含蒸汽相，该蒸汽相在气相中包含挥发性化学品或化学组合物；(c)入口，载气流可通过该入口进入腔室，以及(d)受保护出口，包含载气流和挥发性化学品或化学组合物的工艺气流可通过该受保护出口离开顶部空间。

[0070] 如图12所示，载气1214通过入口1202进入。载气1214然后移动通过膜1208，该膜通

过密封件1216连接到入口1202。在某些实施例中，密封件1216在入口1202和1208之间提供不泄漏连接。在某些实施例中，密封件1216可以不防漏，或者可以是部分密封件，以允许一部分载气1214流入顶部空间1210。在某些实施例中，膜1208是管状膜，但是可以根据使用该装置的特定应用或工艺的要求来调整其几何形状。膜1208的一侧被配置为接触液体1212，液体1212包括能够扩散穿过膜1208的挥发性化学品或组合物。载气1214在与液体1212接触的一侧相对的一侧流过膜1208。当挥发性化学品或组合物扩散穿过膜进入载气流时，形成在气相中包括挥发性化学品或组合物的工艺气流1218。膜1208允许液体1212的某些组分穿过膜扩散到载气流中，以提供选定的工艺气流1218，同时防止液体1212的其他组分扩散到工艺气流1218中（例如，水、金属离子、其他离子污染物和其他污染物）。在膜1208的出口1222处，包含载气1214和来自液体1212的工艺化学品的工艺气流1218进入顶部空间1210。因此，管状膜1208内部的压力与顶部空间1210中的压力匹配，因此，与液体1212的蒸汽压力匹配，这防止了当出口压力低于入口压力时膜的塌陷。包含在顶部空间1210中的工艺气体1220通过防溅罩1206和出口1204离开装置，以输送至关键工艺1224。在该实施例中，防溅罩1206保持管状膜1208的开口端1222，使得通过出口1204排出的工艺气流基本上不含液体污染物，例如，液滴、颗粒、雾或烟雾。

[0071] 在许多实施例中，例如，图12所示的实施例中，膜部分地浸入液体源中。浸没膜增加了质量转移表面积和必须用液体源生成的气体完全饱和载气的停留时间。膜的长度可以足以到达罐的底部，然后回到液面上方。膜的长度范围可以从约3.0英寸或更小到约72英寸或更大，包括介于约5、10、15、20、25、30或35英寸到约40、45、50、55、60或65英寸或更大之间的长度。膜的浸入部分可以盘绕，以增加液体到膜的表面积。可以使用多个膜并平行运行，以进一步增加液体到膜的表面积。膜可以是约0.002英寸厚或更小至约0.010英寸厚或更大，包括约0.003、0.004或0.005英寸厚至约0.006、0.007、0.008或0.009英寸厚或更大。膜的直径可以为约0.062英寸或更小至约0.250英寸或更大，包括0.070、0.080、0.090、0.100、0.110、0.120、0.130、0.140或0.150英寸至约0.160、0.170、0.180、0.190、0.200、0.210、0.220、0.230或0.240英寸或更大。

[0072] 在许多实施例中，例如，图12所示的实施例中，该装置包括防溅罩。防溅罩限制通过装置出口流出的液体的体积、速度或性质。防溅罩能够将管状膜的出口保持在液体上方。在几个实施例中，防溅罩在通向出口倒钩的导电路径中具有长而窄的狭缝，该出口倒钩防止液滴进入离开出口的气流。防溅罩由与液体源和载气中使用的化学品相容的材料制成。例如，可以使用低反应性材料，例如但不限于不锈钢、铝或塑料。防溅罩可以通过装配到出口倒钩上而连接到容器上。在一些实施例中，防溅罩的高度为约1.50英寸，狭缝的宽度约为0.03英寸，高度约为1.25英寸，狭缝的长度与防溅罩的直径相同，约为1.00英寸。

[0073] 尽管本公开的主要目的是根据本文提供的方法、系统和装置气相输送非水性肼，但是能够扩散穿过膜的其他工艺化学品也可以用于液体源中，因此也可以是离开出口的工艺气流1218的一部分，包括过氧化氢、水、醇（例如，乙醇、甲醇、乙二醇、戊醇、甘油、木糖醇或异丙醇）、胺（例如，肼、甲胺、乙醇胺、二甲胺、苯胺、三甲胺、三苯基胺、氮丙啶或甲基乙醇胺）或者氢氧化铵。这些工艺化学品（无论是在液体源中还是在工艺气体中）都可以单独使用或组合使用。在某些实施例中，液体源可以包括极性溶剂，而在某些其他实施例中，液体源可以包括非极性溶剂。

[0074] 本文公开的能够包含含有至少一种工艺化学品的液体源并将气相中的至少一种工艺化学品输送至关键工艺应用的装置(例如,图12所示的装置)可以与本发明的方法、系统和其他装置结合使用,或者可以用作将工艺气流输送至关键工艺应用的独立装置。

[0075] 下面参考歧管300、如参考图3所示描述本文提供的根据方法、系统和装置的一个方面的实施例。根据参考图3所示的实施例,载气310流过HDA 320的顶部空间,HDA 320可以是如上所述的HDA。质量流量控制器(MFC) 330(例如,单元UFC-1260A 1s1m)可以用于控制载气310的流速,例如,载气310可以设置为1s1m。气流中的肼量的分析可能需要稀释所得气流,这可以用稀释气体350完成。质量流量控制器(MFC) 340(例如,单元UFC-1260A 10s1m)可用于控制稀释气体350的流速。载气310和稀释气体350可以由气体源360供应,气体源360通常可以是氮气或其他合适的载气。当不需要时,阀370可用于隔离稀释管线。止回阀371、372可以放置在MFC 330和MFC 340的下游,以保护其免受可能的肼暴露。60psig压力计373可以放置在MFC 330和止回阀372之间,以确保歧管的压力不超过肼分析器380允许的最大压力,例如,5psig。

[0076] 氮气压力可以用前向压力调节器374保持,通常设定为15psig。热电偶375可以在载氮气体310进入HDA 320以加入肼之前测量载氮气体的温度。热电偶376可以测量HDA 100中肼溶液的温度。热电偶377可以测量气体在进入肼分析器380之前的温度。肼分析器380可以吸入载气310的样品,以测量肼浓度。歧管300还可以包括相对湿度/电阻温度检测器(RH/RTD)探测器378。如图3所示,加热带390可以放置在某些部分上。可以在两个独立的区域(即,膜组件和剩余管道)分别使用Trilite Equipment&Technologies控制器和Watlow 96控制器对歧管的温度进行控制。整个歧管可以设置在通风柜内部。

[0077] 参考图3所示的实施例被设置为测试设备,以测量在HDA的各种操作条件下引入载气流中的肼的量。应当理解,类似的设备可以用于将肼输送到关键工艺应用中。

[0078] 图4是根据另一实施例的测试歧管400的P&ID,根据本文提供的方法、系统和装置,该测试歧管400用于显示在真空条件下输送肼。根据参考图4所示的实施例,真空泵410从HDA 420的含肼蒸气侧(即,顶部空间)去除气体,HDA 420可以是如上所述的HDA。例如,可以使用阀480和压力计430将真空泵410保持在约24mmHg。可以用前向压力调节器450将气体源440保持在约2psig的压力下。阀460可用作限流器。热电偶470可以放置在HDA 420的填充管内,以测量HDA 420外壳内的溶液温度。该测试包括使HDA 420的蒸汽侧(即,顶部空间)与真空泵410产生的真空接触,同时将HDA 420保持在恒定温度。加热带490可以放置在HDA 420周围,以允许对HDA 420内的含肼溶液进行恒温控制。这种基于真空的方法、系统和装置在许多微电子和在相对降低的压力下(即,在真空下)操作的其他关键工艺应用中是特别优选的。

[0079] 参考图4所示的实施例被设置为测试设备,以测量在HDA的各种操作条件下引入载气流中的肼的量。应当理解,类似的设备可以用于将肼输送到关键工艺应用中。

[0080] 图5是根据另一实施例的测试歧管500的P&ID,根据本文提供的方法、系统和装置的一个方面,该测试歧管500用于显示肼的输送。如图5所示,载氮气体510可以流过HDA 520的顶部空间,HDA 520可以是如上所述的HDA。质量流量控制器(MFC) 530(例如,Brooks SLA5850S1EAB1B2A1 5s1m)可以用于控制载氮气体510的流速,例如,该流速可以设置为1s1m。气流中肼的量的分析可能需要稀释所得气流,这可以用稀释气体550来完成。质量流

量控制器(MFC) 540(例如,Brooks SLA5850S1EAB1B2A1 10s1m)可用于控制氮气稀释气体550的流速。可以由氮气源560供应载氮气体510和氮气稀释气体550。当需要时,阀570可用于隔离稀释管线。一对止回阀571、572可以放置在MFC 530和MFC 540的下游,以保护MFC 530和MFC 540免受可能的肼暴露。压力计573(例如,100psi量度)可以放置在MFC 530和HDA 520之间,以确保歧管的压力不超过分析器580所允许的任何最大压力。

[0081] 可以用前向压力调节器574保持氮气压力,例如,设定为25psig。热电偶575可以在载氮气体510进入HDA 520以加入肼之前测量载氮气体的温度。在HDA 520内,载氮气体510可以流过膜管,肼蒸汽可以从包含在外壳内并与载气510结合的溶液渗透通过膜。热电偶576可以测量HDA 520中肼溶液的温度。热电偶577可以测量离开HDA 520的气体温度。在该实施例中,分析器580可用于测量气流中肼的浓度。分析器580可以是例如MiniRAE 3000,其具有带11.7ev气体放电灯的光电离检测器。例如,分析器580可以抽取含肼气流的样品,以测量肼浓度。热电偶578可用于在气体进入分析器580之前测量气体温度。热电偶581可用于测量氮气稀释气体550的温度。

[0082] 歧管500还可以包括催化转化器585,该催化转化器585被配置为通过将肼转化为氮气和氢气来去除肼。催化转化器585的下游可以是探测器579,例如,E+E Elektronik EE371湿度变送器,其被配置为测量露点(DP)和湿度浓度。探测器579的下游可以是排气口。如图5所示,加热带590可以放置在某些部段上。可以在四个单独的区域中分别使用Watlow EZZone® 96控制器控制歧管的温度,用虚线框表示。整个歧管可以设置在通风柜内部。

[0083] 参考图5所示的实施例被设置为测试设备,以测量在HDA的各种操作条件下引入载气流中的肼的量。应当理解,类似的设备可以用于将肼输送到关键工艺应用中。

[0084] 图6是示出当使用单个膜时,在本发明的某些实施例中有用的膜组件的侧视图和截面图的示图。膜组件可以并入例如HDA中,例如,如图1B所示。如图6所示,在本发明的一个实施例中,膜可以是套在不锈钢管上的单个膜内腔,该不锈钢管包含校准数量的孔,以提供可用于渗透的特定膜表面积。套入的不锈钢管包裹在外管内,以形成肼输送组件(HDA)。液体肼填充在内管和外管之间的空间内。引导载气流过内管,以将已经渗透膜的肼蒸汽传送到期望的工艺中。

[0085] 图7是根据本发明的某些实施例的歧管的P&ID,该歧管可用于测试肼输送的方法、系统和装置。根据该实施例,载气(CG)流过HDA的顶部空间,标记为“蒸发器”,其可以是如上所述的HDA。质量流量控制器(MFC 1)(例如,5s1m Brooks SLA5850S1EAB1B2A1质量流量控制器)可用于控制载气流入HDA的流速。对离开蒸发器的气流中肼的量进行分析可以包括首先稀释所得气流,这可以用稀释气体(DG-1)完成。质量流量控制器(MFC2)(例如,10s1m Brooks SLA5850S1EAB1B2A1质量流量控制器)可用于控制稀释气体DG-1的流速。稀释气体DG-2的单独管线可以供应到位于手套袋内的一部分歧管。

[0086] 载气CG和稀释气体DG-1和DG-2可以由气源供应,该气源通常可以是氮气或其他合适的载气。在一些实施例中,例如,图7所示的实施例中,载气和稀释气体共享相同的气源。在其他实施例中,载气和稀释气体可以具有独立的气源。阀V-1和V-2可用于控制分别进入HDA/DG-1稀释管线或DG-2稀释管线/手套袋的气流。止回阀CV-1和CV-2可以分别放置在MFC2和MFC 1的下游,以保护MFC2和MFC 1免受可能的肼暴露。压力计PG-2可以放置在CV-2和蒸发器之间,以测量蒸发器上游的压力。

[0087] 载气压力可用前向压力调节器PR1维持，并用压力计PG-1测量。前向压力调节器PR2可用于控制稀释气体DG-2通过气袋的流量。热电偶T-1可以测量蒸发器中肼溶液的温度。热电偶T-2可以测量在混合回路之后和进入肼分析器之前的气体的温度。MiniRAE 3000是肼分析器的一个示例。加热带HT可以放置在某些部段上，例如，蒸发器、一部分稀释气体DG-1管线以及蒸发器下游的管线上，如图7所示。歧管还可以包括蒸发器和手套袋下游的催化转化器，以将肼分解成氮气和氢气。整个歧管可以设置在通风柜内部。

[0088] 参考图7所示的实施例被设置为测试设备，以测量在HDA的各种操作条件下引入载气流中的肼的量。应当理解，类似的设备可以用于将肼输送到关键工艺应用中。

[0089] 示例1

[0090] 实验

[0091] 在本公开的实施例中，通过如下所述来制备膜：购买磺酰氟全氟化聚合物，将该聚合物挤出，然后用本领域已知的方法进行水解，以形成膜。这种膜在本文中也称为NAFION®。

[0092] 在本示例中，图7所示的歧管用于测试程序。测试程序包括使用非水性的、基本上纯的肼溶剂作为液体源来获得稳定的气相肼读数。

[0093] 使用NAFION®蒸发器(P/N#200801-01)进行该实验。该蒸发器包括套在1/8英寸SS(不锈钢)管上的单个5R NAFION®膜。SS管有20个直径为0.06英寸的孔，允许总渗透面积为0.06平方英寸。管道被3/8英寸SS管包围，外壳侧有两个1/4英寸的填充口。外壳侧的容积约为8ml。

[0094] 歧管设置在通风柜中。用前向压力调节器(PR-1)将氮气压力保持在25psig，并用压力计(PG-1)测量。使用两个阀(V-1和V-2)来终止通过蒸发器和/或稀释管线的气流。使用5s1m Brooks SLA5850S1EAB1B2A1质量流量控制器(MFC-1)来控制载气流速。使用10s1m Brooks SLA5850S1EAB1B2A1质量流量控制器(MFC-2)来控制稀释气体流速。止回阀(CV-1和CV-2)放置在两个MFC的下游，以防止两个MFC暴露于肼。使用带有压力计的前向压力调节器(PR-2)来控制氮气通过气囊的流量。用压力计(PG-2)测量蒸发器上游的压力。将J型热电偶(TC-1)连接到蒸发器上，作为加热带的控制点。将载气与来自蒸发器下游的稀释管线的氮气混合。J型热电偶(TC-2)用于监测混合后的气体温度。使用具有带11.7ev气体放电灯的光电离检测器(PID)的MiniRAE3000来测量气流中肼的浓度。测试歧管和手套袋排气管线具有催化转换器，该催化转换器将肼分解为氮气和氢气。用加热带对蒸发器、一部分稀释管线和蒸发器下游的测试歧管进行热跟踪。

[0095] 对于这个实验，载气流设置为1s1m。稀释气体流量最初设定为1s1m，如果浓度高于2000ppm(MiniRae 3000的检测上限)，则稀释气体流量将会增加。加热歧管，以将气体温度保持在TC-2的30°C。

[0096] 图8示出在1s1m下的载气流和稀释气流的实验结果。如图所示，一旦系统稳定，肼的输出直接受到气体温度的影响。在试验开始78分钟后，当该试验的温度设定点从30°C升高到31°C时，示出了这种效果。在试验的最后26分钟，肼的平均浓度为2426ppm。结果是在这些条件下渗透速率为0.04043L/min/in<sup>2</sup>。

[0097] 示例2

[0098] 在本示例中，图9所示的歧管用于测试程序。测试程序包括使用无水98%肼溶剂作

为液体源,或者使用在聚乙二醇二甲醚溶剂( $M_n=250$ )中的65%肼的溶液作为液体源,来获得稳定的气相肼读数。

[0099] 使用NAFION®蒸发器(P/N#200846-A)进行这些实验。该蒸发器由一个套在1/8英寸SS管上的5R NAFION®膜组成。SS管具有十个直径为0.06英寸的孔,允许总渗透面积为0.03平方英寸。管道被3/8英寸SS管包围,外壳侧有两个1/4英寸的填充口。外壳侧的容积约为8ml。

[0100] 歧管设置在通风柜中。使用Entegris 500KF Gatekeeper净化器从气流中去除氧气、水和碳氢化合物。两个阀(V-1和V-2)分别用于终止通过手套箱和测试歧管的气流。手套箱内的氮气流量由前向压力调节器维持,由压力计(PG-1)测量该压力。将止回阀(CV-1)放置在手套箱的上游,以防止肼回流。使用带有压力计的前向压力调节器来维持MFC上游的25psig的气体压力。使用5s1m Brooks SLA5850S1EAB1B2A1质量流量控制器(MFC-1)来控制载气流量。使用10s1m单位质量流量控制器(MFC-2)来控制稀释气体流量。止回阀(CV-2和CV-3)放置在两个MFC的下游,以防止两个MFC暴露于肼。

[0101] 单腔蒸发器用于向气流中添加肼蒸汽。混合回路用于混合来自稀释管线的氮气和蒸发器下游的载气中的肼蒸汽。使用J型热电偶(TC-1)来监测混合后的气体温度。使用具有带11.7ev气体放电灯的光电离检测器(PID)的MiniRAE3000来测量气流中肼的浓度。测试歧管和手套箱通风管线具有将肼催化分解成氮气和氢气的洗涤器。使用阀(V-3)在手套箱中产生背压并用于隔离。

[0102] 对于这个示例,在室温下对两种溶液进行了测试。一种溶液是无水98%肼(Sigma Aldrich)。第二种溶液是聚乙二醇二甲醚( $\rho=1.03\text{g/ml}$ )中的65%w/w肼( $\rho=1.029\text{g/ml}$ )。用5.2ml无水98%肼和2.8ml聚乙二醇二甲醚制成8ml溶液。

[0103] 在每次试运行之前,用100ppm异丁烯气体标准校准MiniRAE 3000。一旦分析器连接到测试歧管上,溶液就添加到蒸发器中,没有气体流过测试歧管。一旦填充,载气流设置为1s1m,稀释气流设置为1s1m。如果浓度高于2000ppm(MiniRAE 3000的检测上限),则稀释气体流量将会增加。记录气体温度和肼浓度的读数。当蒸发器输出变化小于5pm/min时,将确定稳定性。

[0104] 图10示出无水98%肼的结果,其中,载气流和稀释气流在1s1m下330分钟。在10分钟内达到稳定后,在 $23.6^\circ\text{C} \pm 0.4^\circ\text{C}$ 的平均温度下,平均浓度为 $1482.7\text{ppm} \pm 102.2\text{ppm}$ 。因此,浓度稳定在平均浓度的10%以内。结果是在这些条件下平均渗透速率为 $0.04942\text{L/min/in}^2$ 。该肼渗透速率接近于在示例1中进行的先前测试中测量的 $0.04043\text{L/min/in}^2$ 渗透速率。

[0105] 图11示出聚乙二醇二甲醚中的65%肼的结果,其中,载气流和稀释气流在1s1m下持续320分钟。在30分钟内达到稳定后,平均浓度为 $1190.6\text{ppm} \pm 27.6\text{ppm}$ ,平均温度为 $24.5^\circ\text{C} \pm 0.3^\circ\text{C}$ 。在这些条件下,结果是平均渗透速率为 $0.03969\text{L/min/in}^2$ 。图10和图11中的时间零点附近显示的肼浓度峰值反映了测量仪器中的假象,并不被认为是准确或相关的。

[0106] 与98%肼溶液相比,65%肼/聚乙二醇二甲醚溶液的渗透率降低了19.7%。65%肼/溶剂示出的一个令人鼓舞的特性是,随着时间的推移,输出比98%水合肼溶液更稳定。在290分钟内,98%肼溶液浓度输出降低了263ppm。然而,65%肼/聚乙二醇二甲醚溶液浓度输出在290分钟内仅下降了23ppm。聚乙二醇二甲醚的总体结果表明,这是安全输送肼蒸气的可行溶剂。

[0107] 通过控制含肼溶液的温度，并在适用时控制载气或真空，可以输送特定的肼浓度。工艺气流中肼浓度的稳定性可以控制在小于约20%，例如，小于约18%，小于约16%，小于约14%，或小于约12%，或小于约10%。在一个优选实施例中，工艺气流中肼浓度的稳定性可以在一个标准偏差内控制为小于平均浓度的约10%，例如，小于约9%、小于约8%、小于约7%、小于约6%、小于约5%、小于约4%、小于约3%、小于约2%或甚至小于约1%。平均浓度不包括仪器在达到平衡之前的测量结果。例如，图11中肼浓度的测量结果包括似乎高达约1900ppm的峰值。这种峰值是仪器因素，而不是实际测量结果，因为仪器需要约10分钟或更长的时间才能稳定，并且下面的所有平均浓度读数都考虑了这种稳定。特定肼浓度的选择将取决于将使用含肼工艺气体的应用或工艺的要求。在某些实施例中，可以通过添加额外的载气来稀释含肼气流。在某些实施例中，在将肼输送到应用或工艺之前或之时，含肼气流可与其他工艺气流组合。可替代地或另外，在使用净化器设备进行的净化(例如，除湿)步骤中，可以去除存在于含肼工艺气体中的任何残留溶剂或稳定剂或污染物。

[0108] 示例3

[0109] 在本示例中，图13所示的歧管用于测试程序。Burte<sup>TM</sup>蒸发器1306装配了在出口倒钩上的PTFE防溅罩和新的内腔组件。Burte<sup>TM</sup>蒸发器1306填充有200mL含有过氧化氢的液体源溶液，并组装了盖子。如图13所示，组装了测试系统1300。压力计1310连接到读数显示装置。关闭所有阀1302、1304、1308和1312，关闭真空泵1318、1320和1322。冷阱浴1316填充液氮。关闭出口背压阀(BPV)1304，打开阀1312。打开真空泵1318、1320和1322，打开冷阱浴1316，并记录平衡压力。出口BPV 1304迅速打开，以低压冲击蒸发器1306。监测观察全氟烷氧基(PFA)管1324，用于液体源溶液的液滴迹象。蒸发器1306暴露在真空中，直到压力恒定。关闭阀1312，以分钟为间隔记录上升速度。将该测试重复几次。防溅罩防止液体溶液在低于1托的压力下进入蒸发器1306的出口。

[0110] 示例4

[0111] 对本文公开的方法和系统中使用的额外溶剂的相容性进行了研究。制备在二甘醇(溶剂1)、三甘醇(溶剂2)、六亚甲基四胺(溶剂3)和DMPU(溶剂4)中含有65%肼的四种溶液。表1列出了每个测试溶液的组分。

[0112] 表1:65%肼溶液

溶剂#	分子质量	密度	体 积 ( mL )	质量 (g)	肼 体 积 ( mL )	肼 质 量 ( g )	浓 度 ( %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	固态	-	3.30	6.00	6.12	65.0
4	128.17	1.06	2.73	2.89	5.27	5.37	65.0

[0114] 图14示出监测30分钟后每种65%肼溶液的图片。溶剂1、2和4都立即形成均质的按重量计65%肼溶液，无需搅拌。然而，即使剧烈摇动后，溶剂3也不能在肼中溶解。

[0115] 考虑到容易与肼混溶的三种溶剂的沸点、闪点和NFPRA额定值，如在示例3中所述，在涉及Burte<sup>TM</sup>蒸发器的应用中对溶剂2进行测试。随时间从含有按重量计65%肼/按重量计35%三甘醇溶液作为液体源的Burte<sup>TM</sup>蒸发器测量肼浓度。在图15中示出该测试的结果，图

15绘出了测量的肼浓度和温度随时间的变化。测试持续120分钟,500SCCM下肼的平均输出约为24,600PPM。

[0116] 65%肼/35%三甘醇溶液示出的闪点为90.0℃。相比之下,无水肼的闪点约为37℃。

[0117] 考虑到本文中公开的本发明的说明书和实践,本发明的其他实施例对于本领域技术人员来说是显而易见的。其目的在于,说明书和示例仅被认为是示例性的,本发明的真正范围和精神由所附权利要求书表示。

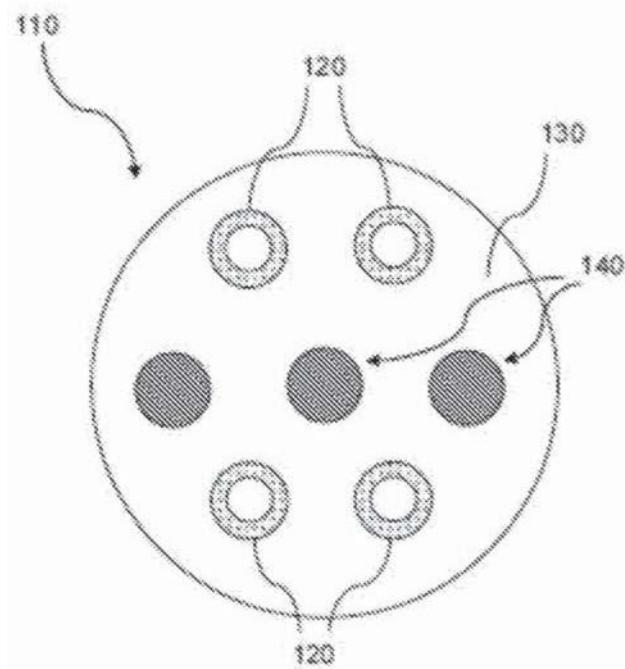


图1A

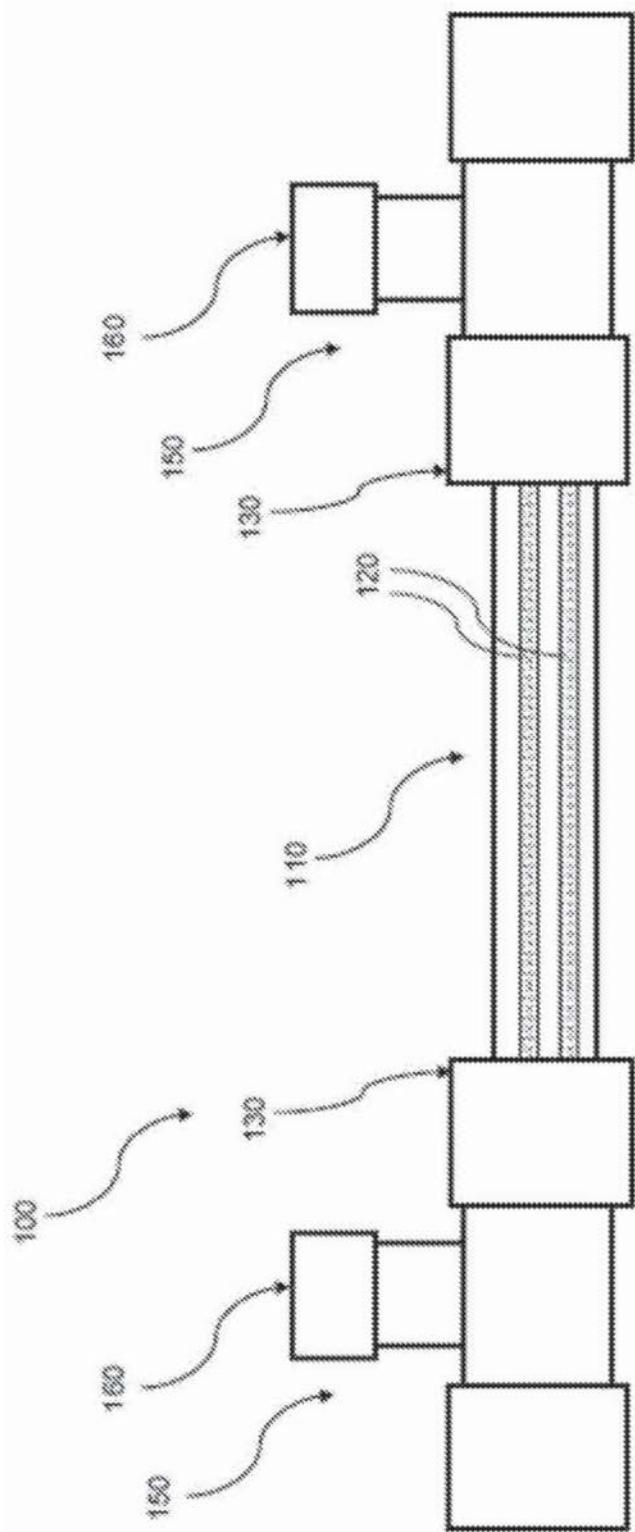


图1B

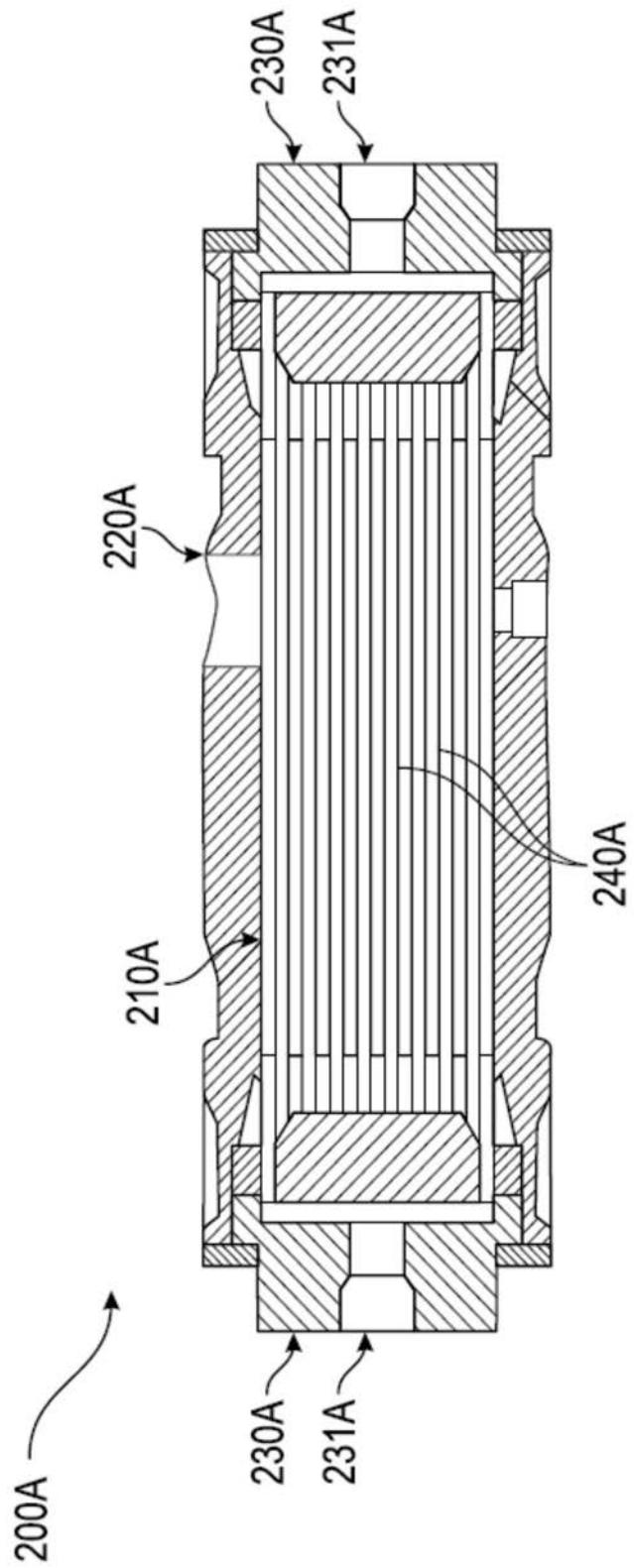


图2A

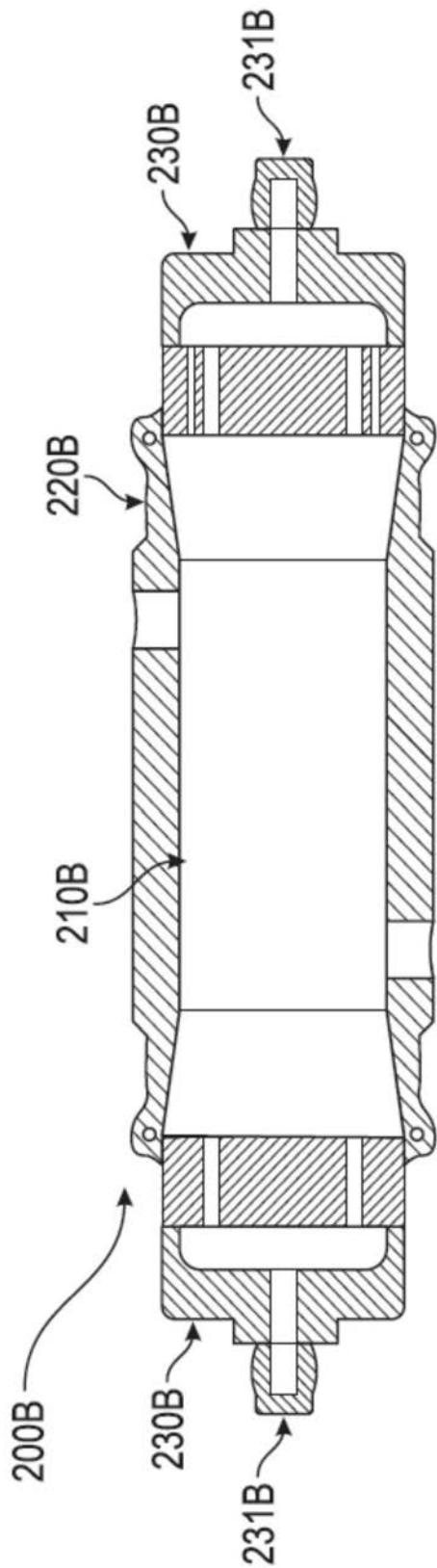


图2B

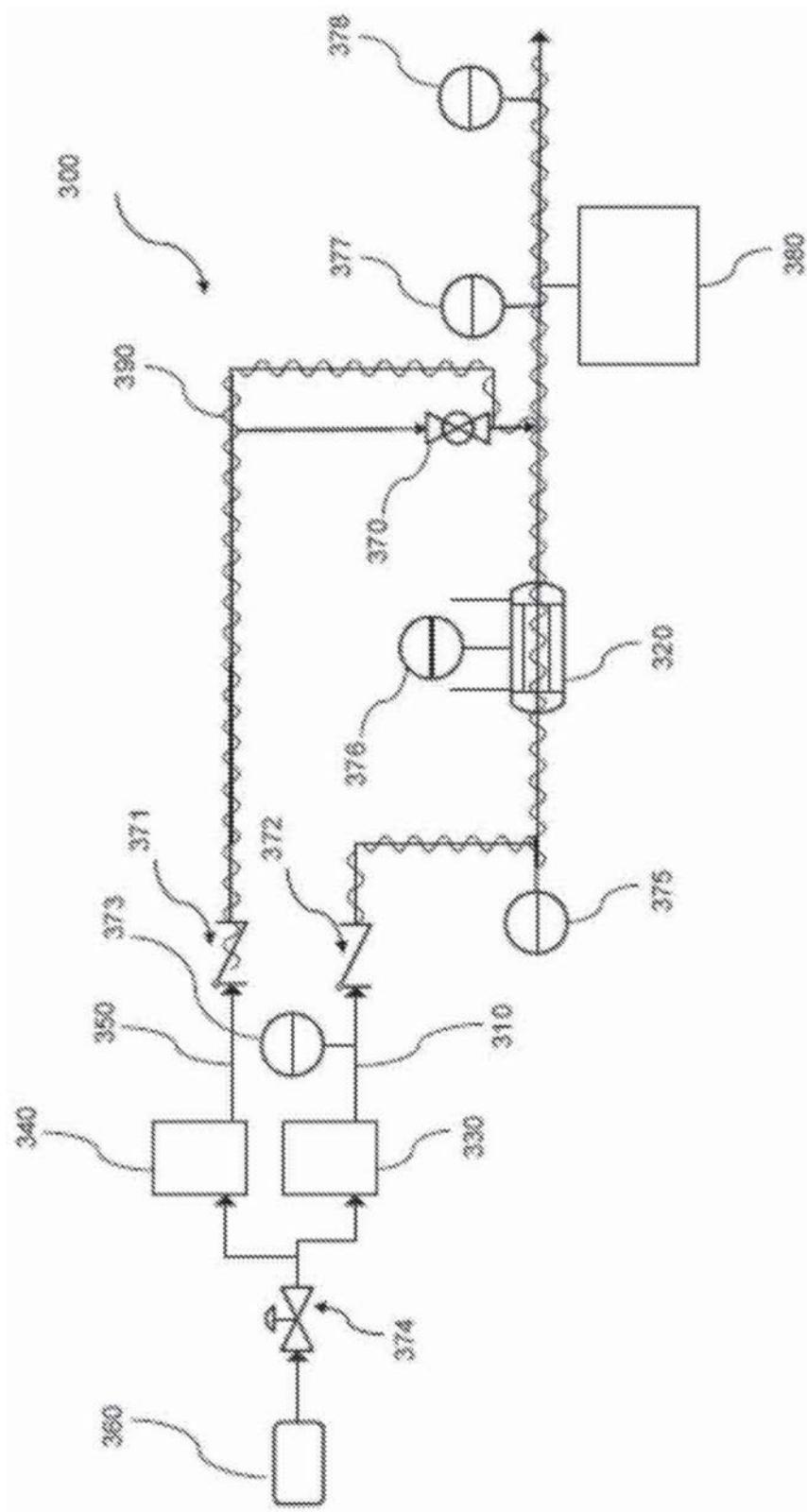


图3

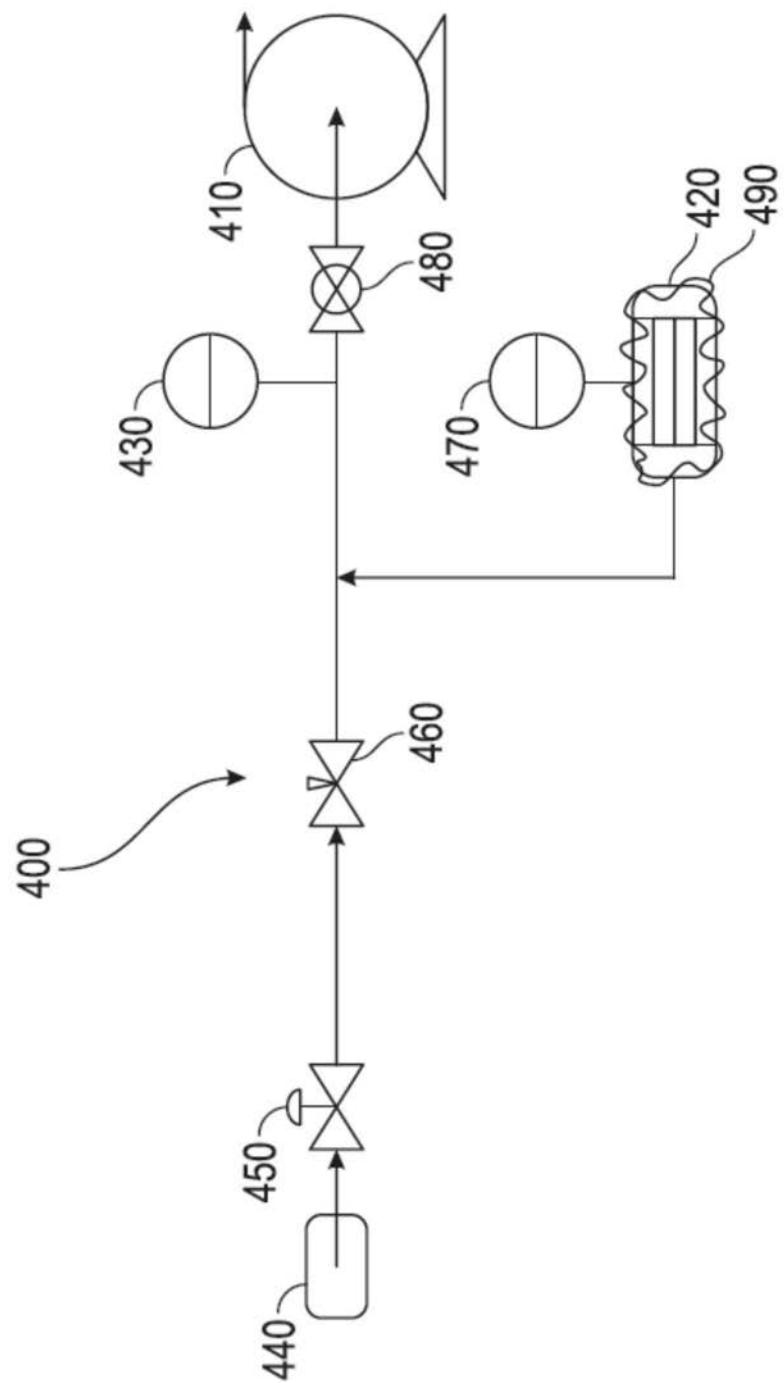


图4

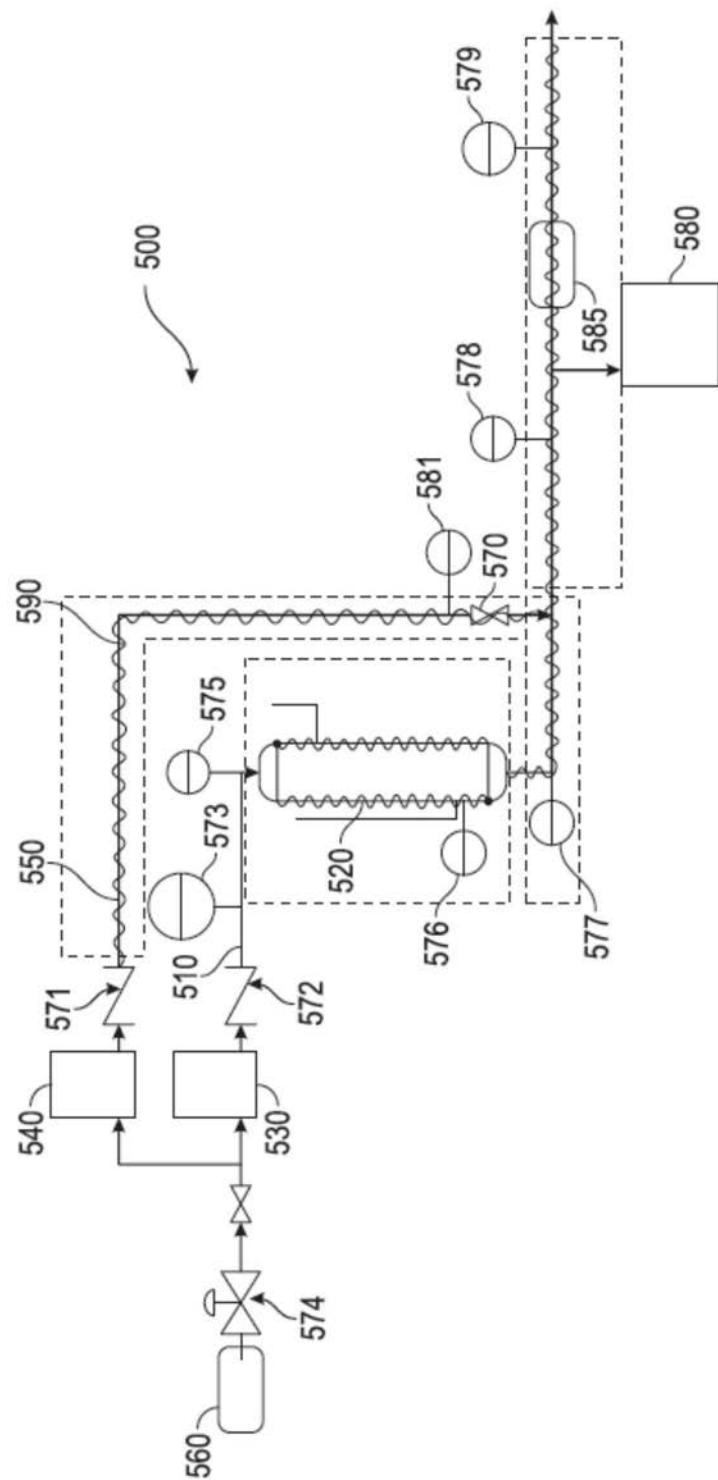


图5

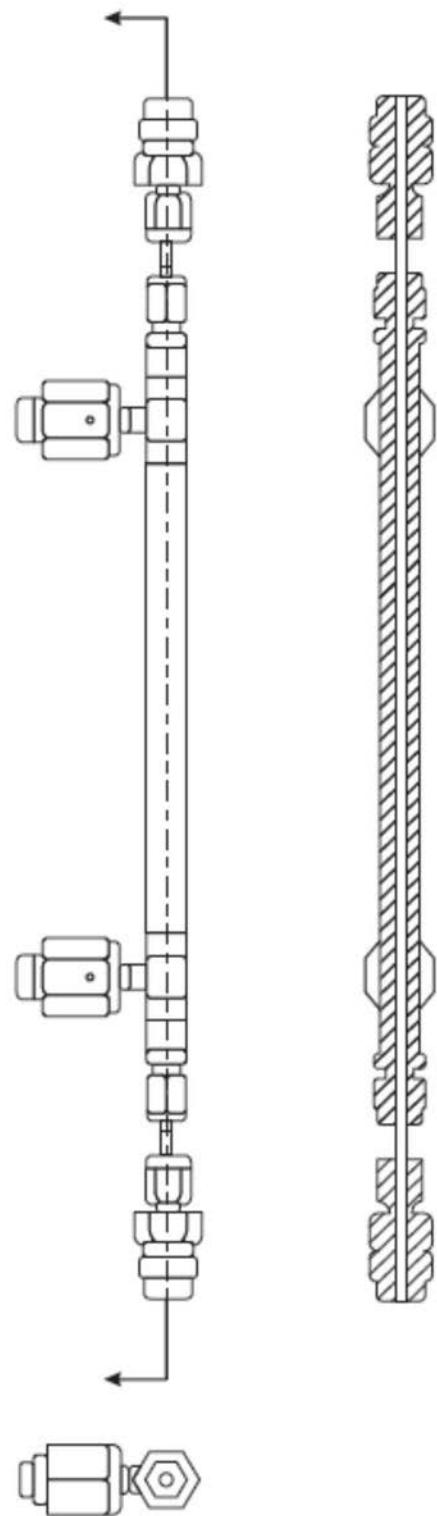


图6

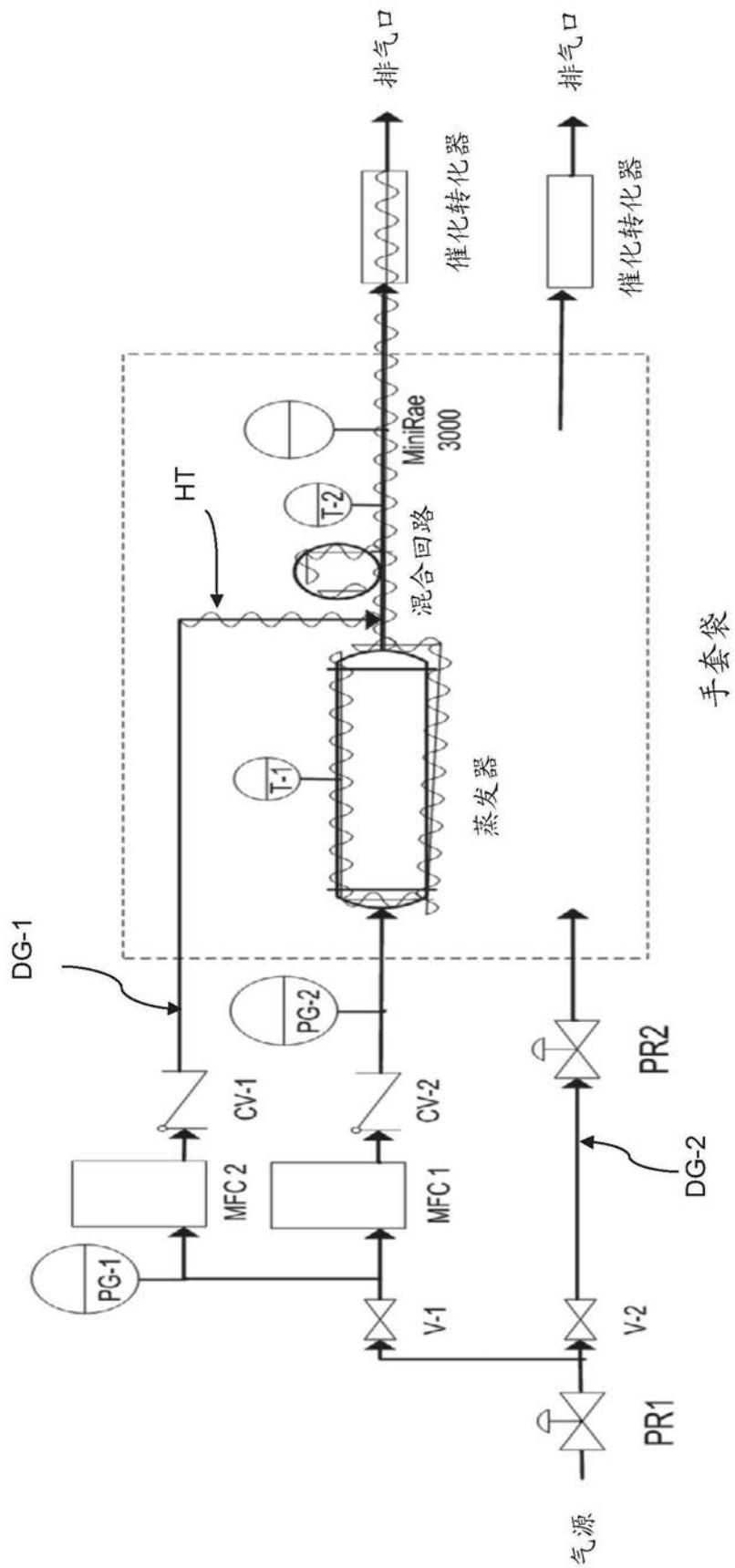


图7

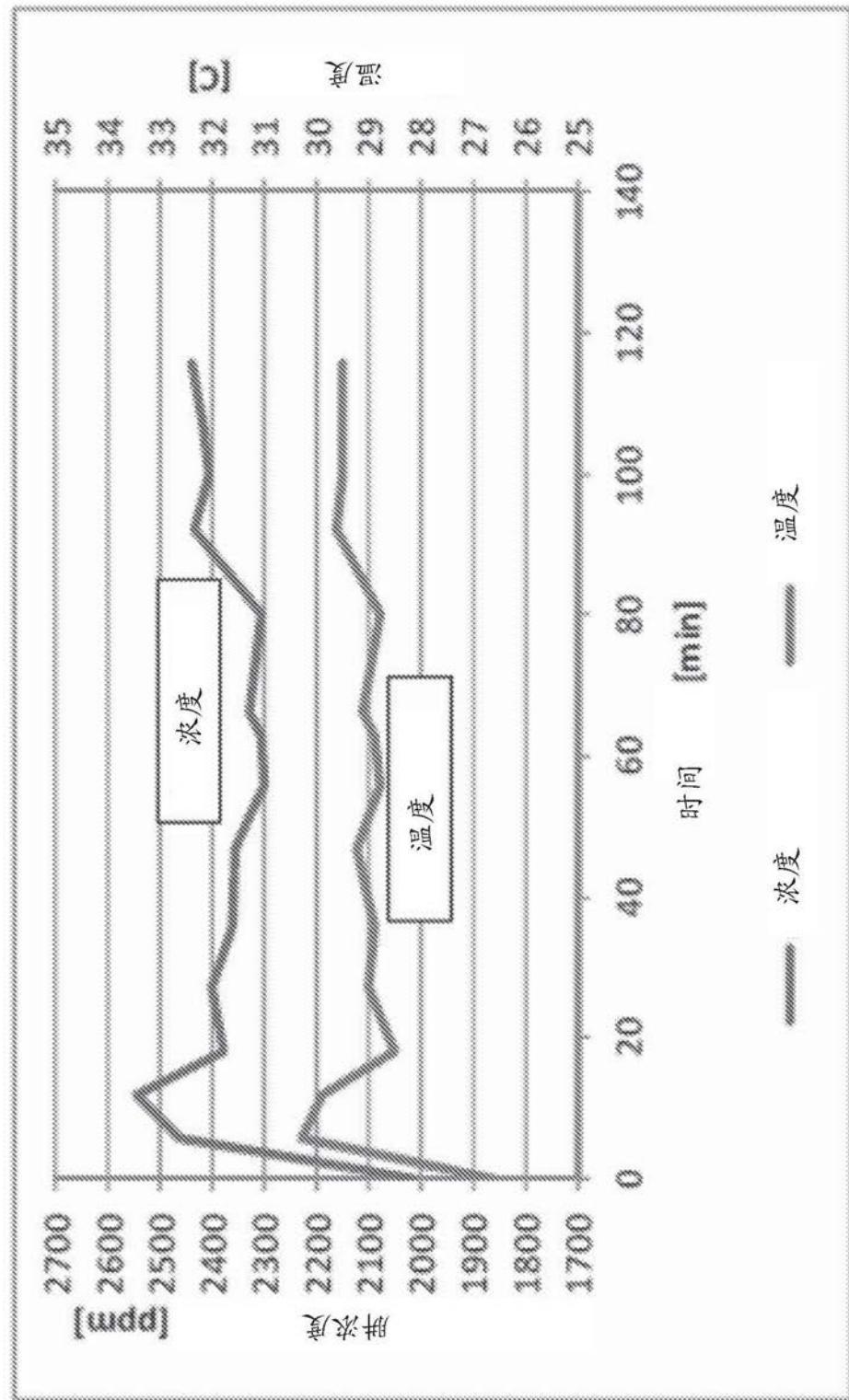


图8

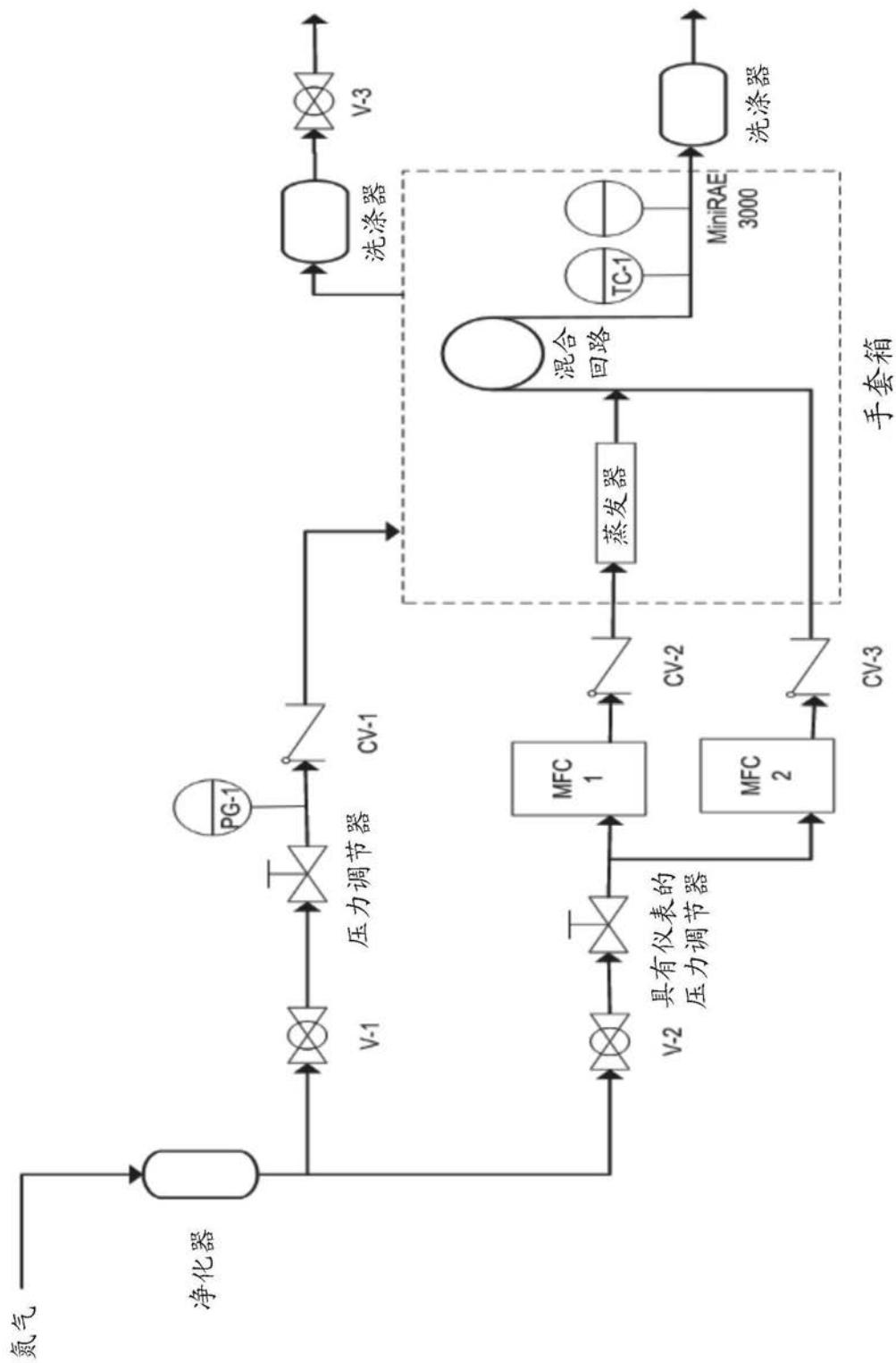


图9

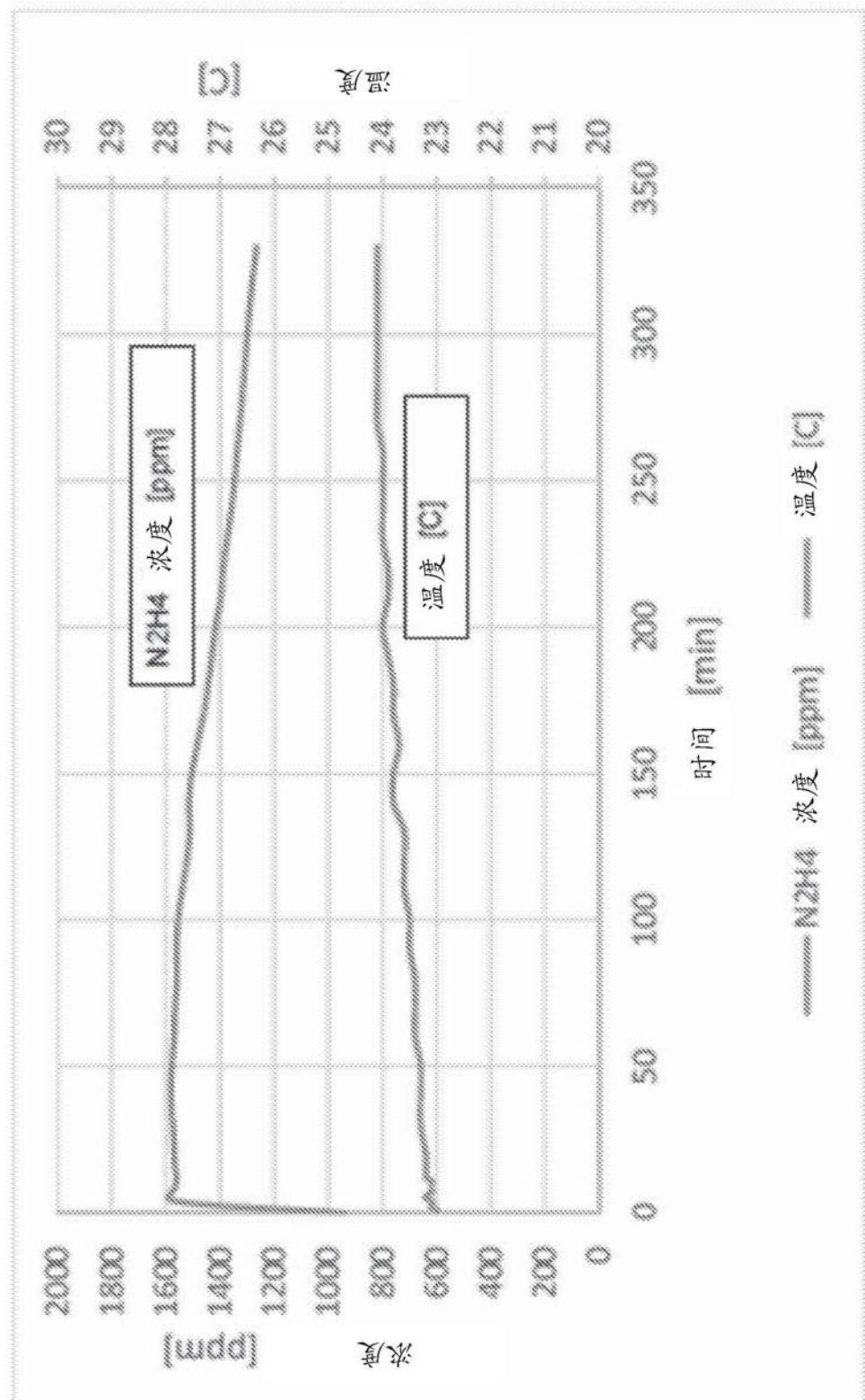
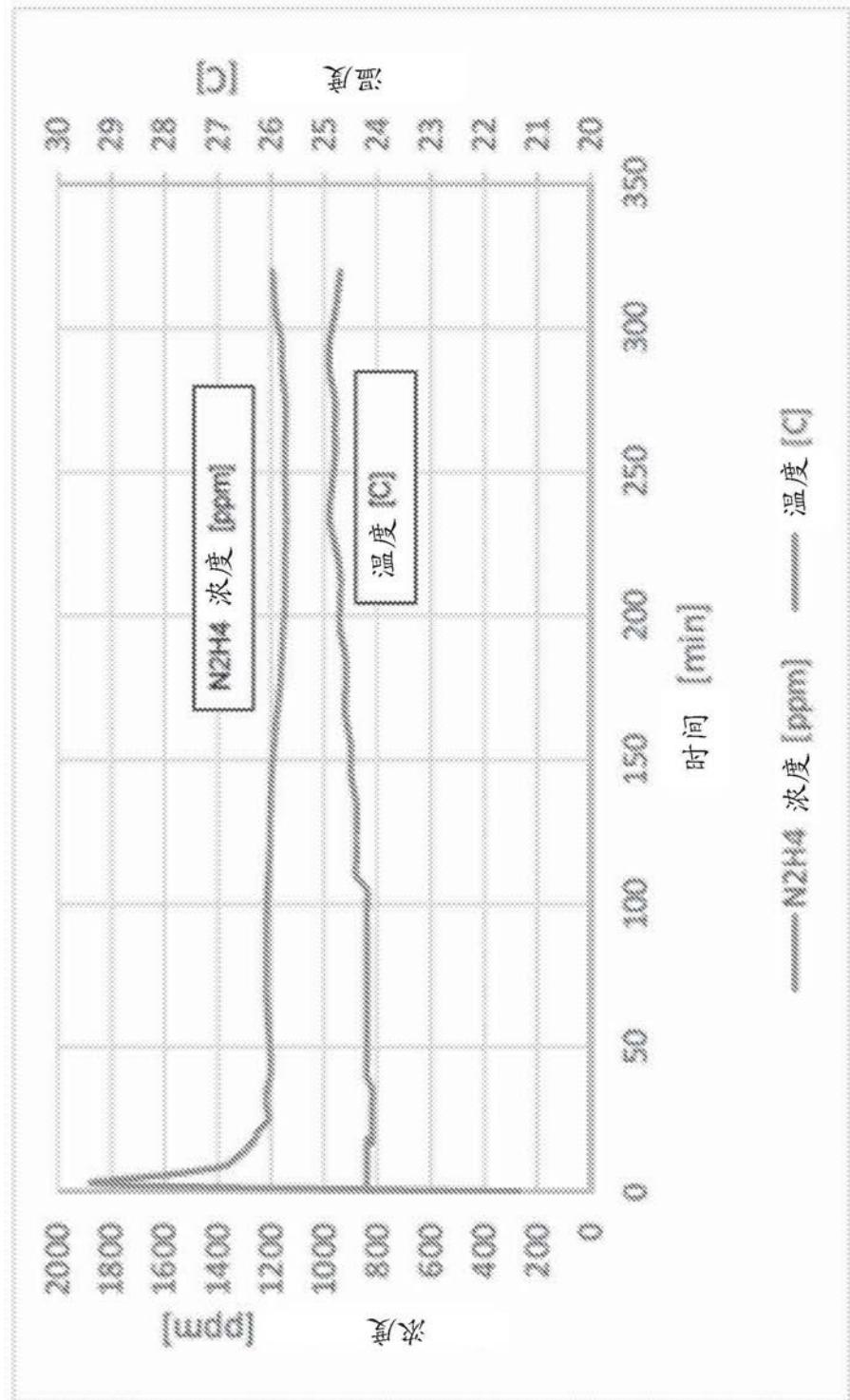


图10



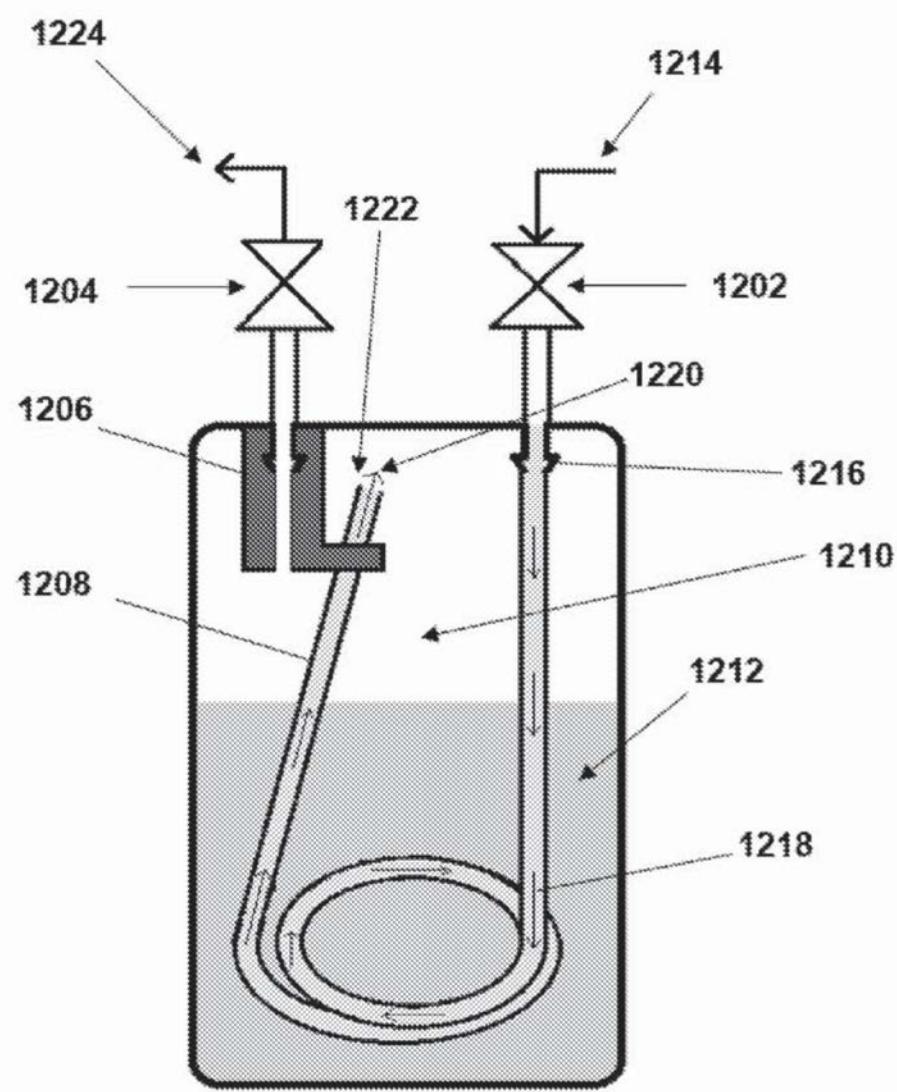
1200

图12

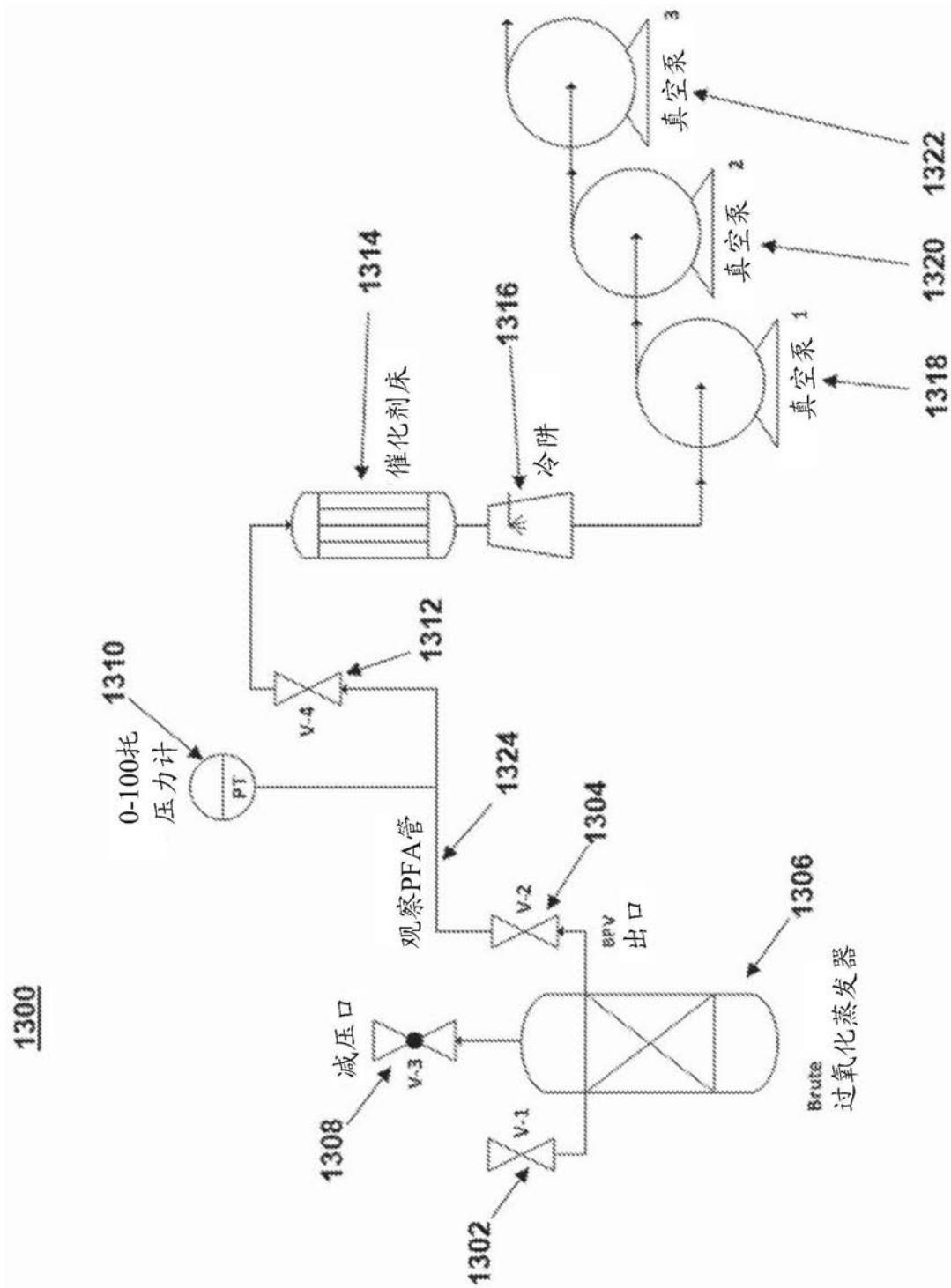


图13

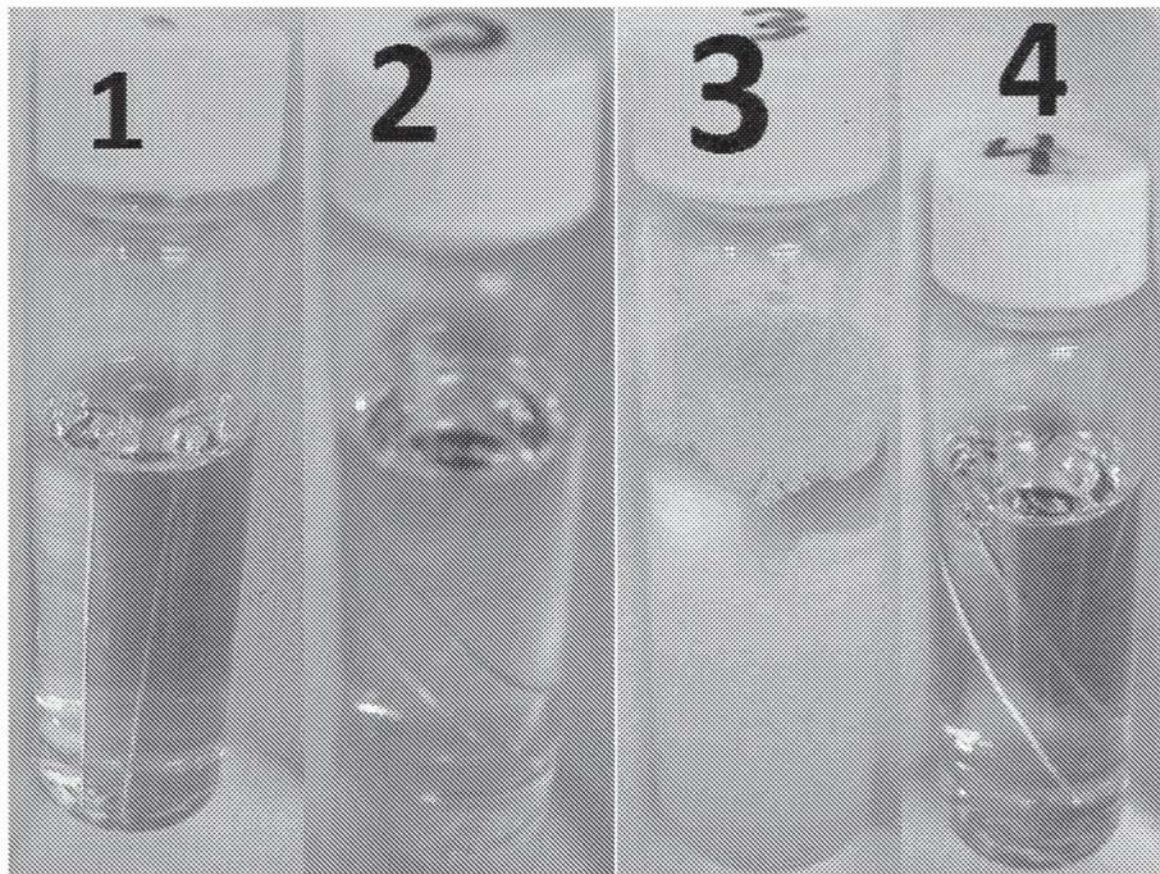


图14

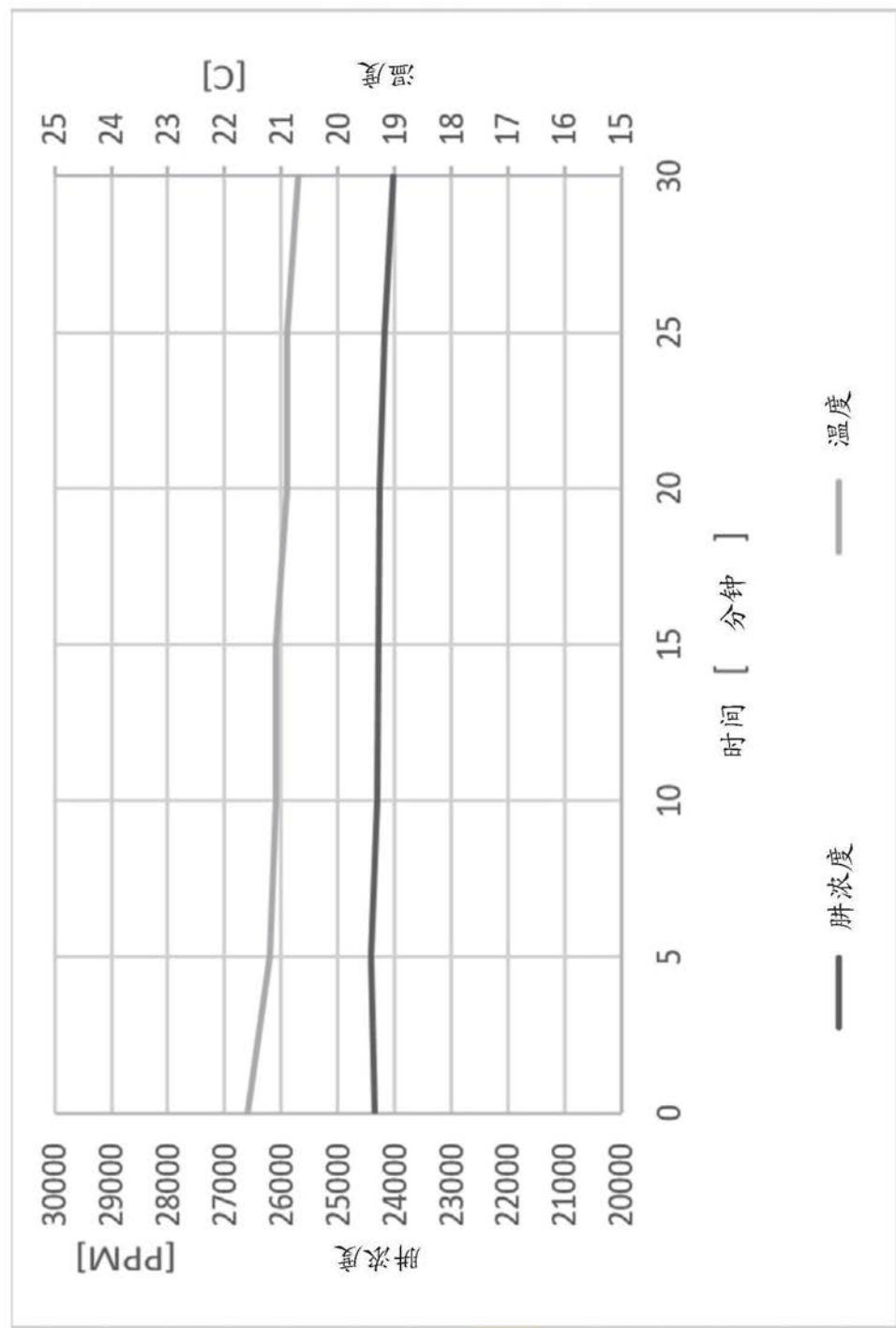


图15