

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C25F 3/16 (2006.01)

F17C 1/10 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480007705.0

[43] 公开日 2006 年 4 月 19 日

[11] 公开号 CN 1761774A

[22] 申请日 2004. 3. 25

[21] 申请号 200480007705.0

[30] 优先权

[32] 2003. 3. 25 [33] US [31] 10/396,795

[86] 国际申请 PCT/US2004/009186 2004. 3. 25

[87] 国际公布 WO2004/088004 英 2004. 10. 14

[85] 进入国家阶段日期 2005. 9. 21

[71] 申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 J·D·布兰克斯

V·N·M·拉奥

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 段晓玲

权利要求书 2 页 说明书 8 页

[54] 发明名称

减少输送过程中活性化合物的降解的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种减少从一地到另一地的输送过程中活性化合物的降解的方法,所述方法包括电抛光输送中与所述活性化合物接触的表面,最大程度地减少输送装置的内表面积与体积的比率,最大程度地减少或消除输送装置的死体积以降低输送过程中的降解。

1. 一种减少从一地到另一地的输送过程中活性化合物的降解的方法，所述方法包括输送前电抛光至少一些输送中与所述活性化合物
5 接触的表面。

2. 一种减少从一地到另一地的输送过程中活性化合物的降解的方法，所述方法包括最大限度地减小输送所述活性化合物所用任何装置的内表面积与体积之比。

3. 一种减少从一地到另一地的输送过程中活性化合物的降解的
10 方法，所述方法包括最大限度地减小或消除输送所述活性化合物所用任何装置内的任何死体积。

4. 权利要求 1、2 或 3 中任一项的方法，其中所述活性化合物为选自三氟化氮、六氟化钨、三氟化氯、氟、一氟化氯、四氟化二氮、二氟化二氮、四氟硅烷、一氧化二氟和三氟化硼的氟化活性气体。

15 5. 权利要求 4 的方法，其中所述活性化合物是三氟化氮。

6. 权利要求 1、2 或 3 中任一项的方法，其中所述另一地为分析测定装置。

7. 权利要求 1 的方法，其中所述电抛光的金属表面包含选自铝、铬、钴、铜、金、铁、镍、铂、银、锡、钛和锌的金属。

20 8. 权利要求 1、2 或 3 中任一项的方法，其中所述电抛光的金属表面包含选自镍银合金、Monel®、Hastelloy®、Inconel®、Kovar®、低碳钢、高碳钢和不锈钢的金属合金。

9. 权利要求 1 的方法，其中所述电抛光的金属表面由 316 不锈钢制成。

25 10. 权利要求 1 的方法，其中与所述活性化合物接触的表面被加热。

11. 权利要求 1、2 或 3 中任一项的方法，其中所述输送活性化合物所用任何装置的内表面用氟/氮气体混合物预处理。

12. 权利要求 1 的方法, 所述方法还包括最大限度地减小输送所述活性化合物所用任何装置的内表面积与体积之比的步骤。

13. 权利要求 1 的方法, 所述方法还包括最大限度地减小或消除输送所述活性化合物所用任何装置内的任何死体积的步骤。

5 14. 权利要求 12 的方法, 所述方法还包括最大限度地减小或消除输送所述活性化合物所用任何装置内的任何死体积。

15. 权利要求 13 的方法, 所述方法还包括最大限度地减小输送所述活性化合物所用任何装置的内表面积与体积之比。

减少输送过程中活性化合物的降解的方法

5

发明背景

1. 发明领域

本发明涉及一种化学工业以及使用活性化合物的工业应用中输送活性化合物的方法，具体地讲，本发明涉及减少输送过程中活性化合物的降解的方法。

10

2. 相关技术描述

15

随着人们对更高纯度化合物需求的增长，生产及工业应用过程中安全输送活性化合物的方法也在不断的改进中。在输送高纯度的活性化合物时，有必要抑制反应以保持化合物的纯度水平。三氟化氮(NF_3)是高活性化合物的一个实例，具体地说是一种用于半导体工业的强氧化剂。

20

各种气态含氟化合物被用在制造工艺中对硅类材料进行等离子蚀刻以生产半导体器件。 NF_3 的一个主要用途是作为“化学气相沉积”(CVD)室的清洗气体用在半导体器件的生产中。CVD室清洗气体用来形成等离子体，这些等离子体与半导体制造设备的内表面相互作用，从而除去上面长期积累下来的各种沉积物。

25

半导体生产应用中用到的全氟化合物，如 NF_3 ，更普遍被称作“电子气体”。超高纯度的电子气体对于半导体器件生产的应用是非常关键的，因为进入半导体器件制造设备中的非常小量的杂质都能使线宽超过期望的线宽，从而减少单个半导体器件上所能容纳的信息量。此外，这些杂质的存在，包括但不限于等离子蚀刻剂或清洗气体中的颗粒物、金属、水分及其他卤代烃，即便只有百万分之几，也会增大这些高密度集成电路生产中的缺陷发生率。因此，人

们对超高纯度蚀刻剂和清洗气体的需求日益增加，具有这种超高纯度的材料其市场价值也日渐攀升。

5 将这些化合物从生产过程中的各个地点运到其他地点如贮罐、产品容器和分析测定设备等时，需要采取一定的方法。所有这些方法必须能将活性化合物运送到期望的地点而不增加产品的杂质度或产生新的杂质。在向分析测定设备输送时，这一点就更严格，这是因为分析测定必须在代表被取样容器实际含量的样品上进行。输送过程中杂质含量的改变或新杂质的生成将使分析测定结果不能正确代表活性化合物的实际纯度。

10 活性化合物中可能存在一些生产过程引入的杂质。对于 NF_3 ，这些杂质包括但不限于一氧化二氮(N_2O)、二氧化碳(CO_2)、二氟化二氮(N_2F_2)和四氟化二氮(N_2F_4)。虽然也想降低待售产品中所有这些杂质的水平，如前所述，对于分析测定，还必须使测定前这些杂质的水平保持不变且没有另外的杂质生成。

15 在活性化合物生产过程中或是输送过程所涉及的装置中，仅仅由于与污染表面的接触就可能向活性化合物中引入其他杂质。水和空气组分如 O_2 和 N_2 ，可被吸附在暴露于大气条件下的金属表面上并通过这样的表面进入产品中。从一个容器向另一容器中取样时难以做到不引入一定量的这些“大气”污染物。由于半导体生产工艺对这些污染物的敏感性，不难看到产品规格中水、 O_2 、 N_2 等处于很低的水平，经常是百万分之几(ppm 级)。保持生产过程中产生的低杂质水平对于 NF_3 在半导体生产工艺设备中的成功应用是关键性的。

25 本领域众所周知，电抛光表面的使用可阻止环境污染物(如水)在用以将样品从产品容器送到分析测定设备的输送装置(如管子)中的存在或滞留。当化合物流经输送装置表面时，表面滞留的杂质可能进入化合物中，这样产品中的杂质含量就不能得到准确的测定。在输送装置或系统中采用电抛光的管子及其他部件(feature)已使电子气体及其他高纯度化合物中小于或等于 ppm 级的环境污染物的测定更加

准确。

化合物如 NF_3 的反应性是化合物输送中的又一挑战：需要防止降解。输送过程中， NF_3 可能形成 N_2F_4 和其他活性氟化物。如果发生在向贮罐或产品容器输送化合物的过程中，这样的降解将降低产品纯度。在向分析测定设备的输送过程中发生的降解将妨碍 NF_3 纯度的准确测定。

此外， NF_3 的降解可快速发生且以爆炸性的方式进行，在活性化合物的生产和输送中产生严重的安全风险，故要求输送此类活性化合物的方法要能提供生命安全保护和环境保护。因此，输送装置的设计以最大限度地减小安全事故风险为目标是必需的。对于不同的活性化合物，可能还需考虑输送方法的其他方面，以优化输送方法，实现特定活性化合物的安全输送。

发明概述

发现了一种在将活性化合物从一地到另一地的输送过程中减少活性化合物的降解的方法，所述方法包括输送前电抛光至少一些输送过程中与活性化合物接触的表面。

发现了一种在将活性化合物从一地到另一地的输送过程中减少活性化合物的降解的方法，所述方法包括最大限度地减小输送活性化合物所用任何装置的内表面积与体积之比。

发现了一种在将活性化合物从一地到另一地的输送过程中减少活性化合物的降解的方法，所述方法包括最大限度地减小或消除输送活性化合物所用任何装置内的任何死体积。

本发明的方法还利用输送装置的设计特性进一步减少活性化合物的降解，包括接触前电抛光至少一些输送过程中与活性化合物接触的表面、最大限度地减小内表面积与体积之比以及最大限度地减小或消除死体积。

本发明的方法满足化学工业中对输送活性化合物并使活性化合

物保持最低杂质水平的安全方法的需要。

发明详述

5 本发明涉及一种在将活性化合物从一地到另一地的输送过程中减少活性化合物的降解的方法。该方法包括电抛光至少一些与这类活性化合物接触的表面、最大限度地减小输送装置的表面积与体积之比以及最大限度地减小或消除输送装置中的任何死体积等步骤。更具体地讲，本发明涉及一种如上所述以减少氟化活性气体如三氟化氮(NF₃)的降解的方法。

10 “活性化合物”指的是任何在从一地到另一地的输送过程中可能分解或反应产生有害杂质或增加活性化合物中已有杂质的水平的化合物。本发明的方法可应用于与金属表面或金属表面的氧化层反应而导致分解的任何氟化活性气体。这种氟化活性气体的实例有三氟化氮(NF₃)、六氟化钨(WF₆)、三氟化氯(ClF₃)、氟(F₂)、一氟化氯(ClF)、
15 四氟化二氮(或四氟代肼, N₂F₄)、二氟化二氮(N₂F₂)、四氟硅烷(SiF₄)、一氧化二氟(OF₂)和三氟化硼(BF₃)。

“降解”指的是活性化合物自身可能发生的任何反应，如分解，这些反应产生活性化合物之外的化合物并可被认为是活性化合物中的杂质。NF₃的降解可按如下反应发生：



尽管不想受理论束缚，人们还是认为在粗糙的金属表面存在下，N₂F₄的生成最可能是由于金属表面的氟化而发生的，这时，NF₃的降解如下所示：



其他活性化合物或氟化活性气体的降解可以类似的途径或完全不同的方式发生。

本发明中的“一地”指的是生产过程、产品容器、装载设施等范围内的一个地点，活性化合物可从该地点被取走，同时要求保持

纯度水平。该地点可包括生产工艺设备内的任何地点(如蒸馏塔或干燥器等)、活性化合物贮罐或活性化合物产品容器。

5 本发明的“另一地”指的是要求用来接收活性化合物的地点，在这里，原有纯度水平被保持且变化尽可能少。该地点可包括活性化合物贮罐、活性化合物产品容器或分析测定设备。分析测定设备可包括监控工艺材料的在线设备、便携式设备或根据给定产品规格进行最终产品分析(如为给定产品容器生成分析证明)的固定式实验室设备。分析测定设备可包括但不限于湿度分析仪、测定“惰性组分”(空气组分如 N_2 或 O_2)的气相色谱仪或测定其他杂质(如 NF_3 中的 N_2F_2 或 N_2F_4)的气相色谱仪。

10 本发明的输送装置内表面要求是高质量的光滑金属表面。工业用途金属表面的机械加工可分为两个阶段：a)“粗加工”，即用磨削和研磨法产生适度光滑且目视平整的表面，和 b)“抛光”，即用磨料或抛光垫处理得到光滑明亮的表面。对机械抛光表面的检查表明最外表面层有很大变形，最终的光滑表面是流动过程产生的，即高峰处的金属被挤进低谷中。机械抛光的金属表面产生大量的微划痕、毛刺和金属碎屑，还有很多磨粒嵌入金属中。

15 “电抛光”指的是金属表面处理，其中金属作为电解池的阳极，通过电解使任何初始的机械加工和/或抛光后产生的变形的金属表面变得光滑。为了得到最好的电抛光效果，金属应是均质的且尽可能没有表面缺陷。通常被机械抛光隐藏了的缺陷可通过电抛光而暴露出来，或甚至被放大，如夹杂物、铸造缺陷、接缝等，如果它们靠近金属表面，则将被消除，但如果在距离表面临界距离处，则将被放大。临界距离是电抛光过程中被抛去金属的平均深度。不想受理论束缚，人们认为电抛光过程所以能使金属表面变得光滑可以定性

20 地用金属微峰和微谷上形成的层的浓度梯度差异来解释。在微峰处，层薄，浓度梯度大，而在微谷处，层厚，浓度梯度小。优选发生峰的溶解，从而表面变得光滑。

25

本发明的电抛光表面可由金属制成，包括铝、铬、钴、铜、金、铁、镍、铂、银、锡、钛和锌。电抛光表面也可由金属合金制成，包括镍-银合金、Monel®(主要包括铜和镍)、Hastelloy®(主要包括镍、钼和铬)、Inconel®(主要包括镍、铬和铁)、Kovar®(主要包括镍、铁和钴)、低碳钢、高碳钢和不锈钢(主要包括铁、铬和镍)。优选的金属表面由 316 不锈钢制成。

电抛光金属的表面粗糙度可用算术平均粗糙度 Ra 描述，单位是微英寸(或微米， μm)。这是所有相对平均表面轮廓而言的轮廓偏差(金属谷深和峰高)的算术平均值。本发明的电抛光的金属表面优选表面粗糙度 Ra 为 20 微英寸(0.5 微米)左右或更小；更优选的 Ra 为 10 微英寸(0.25 微米)左右或更小。

“最大限度地减小内表面积与体积之比”指的是输送所用装置的设计应减小接触活性化合物的内表面相对于从一地到另一地的输送装置之内体积之比。如果输送装置为圆柱形，例如管子或管道，则该装置的内表面积(SA)定义如下：

$$SA=2\pi rl$$

其中，r=内表面的半径；和

l=长度；

这样的管子或管道的内体积(V)定义如下：

$$V=\pi r^2 l$$

因此，圆柱形输送装置的表面积/体积比只随圆柱形装置的半径而变，要最大限度地减小表面积/体积比，可在保证实用性的前提下使输送装置的半径尽可能地大。设计输送装置时还要考虑的实用性方面包括使产品浪费最小化、使活性化合物与金属表面的接触时间最小化以及影响能降解活性化合物的接触时间和表面积的整体尺寸。

“死体积”指的是输送装置内那些杂质可能聚集以致相对主体组成而言浓度较高的内部空间。这种死体积中这类较主要组分活性

更高的杂质的浓集，可导致不安全的情形和潜在的危险事故。

最大限度地减小或消除死体积优选在输送装置的设计中实现，还可部分通过尽量减少活性化合物的流动方向改变次数而实现。锐角弯头(流动方向改变 90 度或以上)在本发明的输送系统中是不合需要的。这样的弯头可产生死体积，带来潜在的浓集活性物的危险性，并增大降解程度。输送装置的设计应包括尽可能少的角形弯头数。优选的配置中使用弧形弯头而非角形弯头，且流动方向的改变小于约 90 度。最优选的配置中只使用小于 60 度的弧形弯头。

输送装置中使用的管件和阀门优选设计成不含或仅含少量的死体积。使用这样的管件和阀门能减小活性物质在阀内某点处浓集的可能性。本发明中输送装置所用的管接头和阀门优选具有电抛光内表面的管接头和阀门来与活性化合物接触。

可使用多位阀以使用同一输送装置可实现活性化合物从一地到多地的输送。用这种方式输送产品的能力为用多种分析方法分析产品提供了方便，这对大多数产品可能都是必要的。

加热输送装置的内表面对于减少降解不是关键性的。但加热内表面可作为除去吸附杂质或阻止杂质吸附的一种方式活性化合物的输送之前或输送过程中进行。输送装置内表面可被加热到的温度应根据被输送活性化合物的稳定性仔细地加以选择，避免因加热而引起降解。

输送装置内表面的加热可通过任何常见的加热装置的方式完成。这类常见的加热方式包括将装置包在加热套中、用绝热胶布包缠装置或直接向输送装置外部施加蒸汽。例如，可用更大内径的管子给输送用管子上夹套，夹套中充入水蒸汽。

可对输送装置的内表面加以预处理，但这对减少降解不是关键性的。预处理可包括在用输送装置运送活性化合物之前向输送装置中通入气态化合物或混合物，如含 5%氟的氨或其他气态化合物，并持续一定的时间。或者，预处理可包括用气态化合物或混合物对输

送装置加压一定的时间。

不用时，输送装置可用活性化合物或惰性化合物(如氮)吹扫。这样的吹扫可保证在未使用期间输送装置的表面保持无杂质。为尽量减小活性产品的损耗以及安全事故的可能性，最好用惰性化合物进行吹扫。

实施例

三氟化氮(NF₃)的气相样品通过两段温度为 243℃、长 5 英寸、内径 1/2 英寸的管子。一段管子由未经电抛光的 316 不锈钢制成，另一段管子由经过电抛光的 316 不锈钢制成，其 Ra 为 15 微英寸。在两个实验中，管子都用含 5%氟的氮进行预处理。管子出口处的气体组成由气相色谱-质谱仪监控。表 1 给出了三个不同的接触时间下管子出口处测得的 N₂F₂ 和 N₂F₄ 的浓度，该浓度以百万分之几(ppm)表示。

表 1

	浓度(ppm)		
未经电抛光	14 秒	28 秒	41 秒
N ₂ F ₂	0	0	1
N ₂ F ₄	1	5	35
经过电抛光			
N ₂ F ₂	0	0	0
N ₂ F ₄	0	0	0

表 1 中的数据表明输送过程中当 NF₃ 与未经电抛光的表面接触时，NF₃ 中产生了有害杂质。