

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200380105137.3

[51] Int. Cl.

C01B 7/20 (2006.01)

B01J 19/08 (2006.01)

B01J 19/24 (2006.01)

C25B 1/24 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 7 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 100515927C

[22] 申请日 2003.12.4

[21] 申请号 200380105137.3

[30] 优先权

[32] 2002.12.6 [33] US [31] 10/313,516

[86] 国际申请 PCT/US2003/038721 2003.12.4

[87] 国际公布 WO2004/053198 英 2004.6.24

[85] 进入国家阶段日期 2005.6.6

[73] 专利权人 MKS 仪器股份有限公司

地址 美国马萨诸塞州

[72] 发明人 D·K·史密斯 M·M·贝森  
W·M·霍尔比 S·F·霍尼

[56] 参考文献

US3860504A 1975.1.14

US5961813A 1999.10.5

审查员 索大鹏

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 沙永生

权利要求书 2 页 说明书 11 页 附图 6 页

[54] 发明名称

产生氟和循环氟的方法和设备

[57] 摘要

本发明涉及用来产生和循环氟的设备和方法，申请人认识到氟分离器单独使用或与等离子体发生器结合，能在用于薄膜加工的地点生产足够量的氟。氟分离器可以是冷凝器，膜分离装置，是固体电解质的氟离子导体或前述的组合形式。在某些实施方式中，含氟的反应产物通过氟分离器。在其他实施方式中，分离的氟单独或与其他含氟原料结合通入等离子体发生器。氟分离器将氟循环，并从体系中除去废产物。

1. 一种制备处理室使用的原子氟气流的设备，该设备包括：  
箱体，有接受含氟气体的进口；  
用来从含氟气体分离出氟的电化学池，电化学池至少部分设置在箱体内，有出口通道；  
将所述出口通道连接到处理室的接管；  
所述电化学池包括：  
至少一个电极；  
靠近至少该一个电极的是固体电解质的氟离子导体。
2. 如权利要求 1 所述的设备，其特征在于，电化学池的形式是一根管。
3. 如权利要求 1 所述的设备，其特征在于，电化学池的形式是一块板。
4. 如权利要求 1 所述的设备，其特征在于，所述固体电解质有一表面，该设备还包括在固体电解质表面施加电场的装置，用以直接从该表面提取氟离子。
5. 如权利要求 1 所述的设备，其特征在于，各电极是阴极，所述设备还包括靠近氟离子导体的阳极。
6. 如权利要求 5 所述的设备，其特征在于，阳极是薄膜。
7. 如权利要求 6 所述的设备，其特征在于，薄膜的特点是多孔性的，能使阳极上分子氟的形成量最小。
8. 如权利要求 6 所述的设备，其特征在于，薄膜的特点是有图案，使阳极上分子氟的形成量最小。
9. 如权利要求 6 所述的设备，其特征在于，阳极是个相对于薄膜放置的厚导电性格栅。
10. 如权利要求 6 所述的设备，其特征在于，阳极包括多孔镍。
11. 如权利要求 6 所述的设备，其特征在于，阳极包括多孔不锈钢。
12. 如权利要求 1 所述的设备，还包括压力控制装置，用以抑制氟在出口通道再结合。
13. 如权利要求 12 所述的设备，其特征在于，压力控制装置包括真空泵，将出口通道压力保持在或低于 100 牯。
14. 如权利要求 13 所述的设备，其特征在于，压力控制装置包括真空泵，将

出口通道压力保持在或低于 20 牯。

15. 如权利要求 1 所述的设备，还包括温度控制装置，控制至少一个电解质和出口通道的至少一个表面的温度。

16. 如权利要求 1 所述的设备，其特征在于，所述接管通过等离子体发生器将出口通道连接到处理室。

17. 一种制备处理室使用的原子氟气流的方法，该方法包括：

提供包含固体电解质的氟离子导体，该导体有进口面和出口面；

在进口面接受含氟原料；

用氟离子导体从含氟原料分离出氟；

从出口面向处理室提供氟。

18. 如权利要求 17 所述的方法，还包括在氟离子导体上施加电场，将氟离子从进口面迁移到出口面。

19. 如权利要求 17 所述的方法，还包括提高含氟原料在氟离子导体进口面的分压，从而将氟离子从进口面迁移到出口面。

20. 如权利要求 17 所述的方法，还包括控制氟离子导体的温度，将氟离子从进口面迁移到出口面。

21. 如权利要求 17 所述的方法，其特征在于，含氟原料包含一种或多种选自下列的物质：F<sub>2</sub>，HF，SF<sub>6</sub>，NF<sub>3</sub>，CF<sub>4</sub>，C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>，C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>和其他氟化合物。

22. 如权利要求 17 所述的方法，其特征在于，分离步骤包括用氟离子导体从含氟原料分离出分子氟，所述方法还包括用等离子体分解分子氟来产生原子氟，所述提供步骤包括将原子氟通过等离子体发生器从出口处供给处理室。

23. 如权利要求 17 所述的方法，还包括控制出口处的压力，从而抑制氟离子和/或氟原子结合形成分子氟。

24. 如权利要求 23 所述的方法，其特征在于，所述控制步骤还包括将出口处压力保持在或低于 100 牯，以抑制氟离子和/或氟原子结合形成分子氟。

25. 如权利要求 24 所述的方法，其特征在于，所述控制步骤还包括将出口处压力保持在或低于 20 牯，以抑制氟离子和/或氟原子结合形成分子氟。

## 产生氟和循环氟的方法和设备

### 技术领域

本发明涉及氟的产生和循环，更具体的，涉及在使用地点氟的产生和循环。

### 背景技术

氟在其原子和分子态是高活性和高毒性的。大多数实验室不愿使用氟，由于其危险和使用时必要安全设备的费用。但是，某些工业发现氟能比其他已知化学品发挥更重要的作用。

传统上，分子氟产生自 HF 的电解。NF<sub>3</sub>也一直用来生产氟，特别是在薄膜加工业，如半导体和平版显示器的制造。然而，HF 和 NF<sub>3</sub>都是有毒的，并且需要高费用的专门处理。

如果氟能从无毒和惰性的含氟化合物生产，就能显著减少危险以及与使用氟相关的费用。例如，用于这样化合物的排管和分布系统不必按照与 HF 或 NF<sub>3</sub>的排管和分布相关的严格要求。使用地点越靠近氟的生产地点，其使用的危险性越小。

而且，如果可从其使用时产生的副产物回收氟，则能更有效地使用氟。氟的回收能使特定用途所需氟原料化合物的总量最小。氟的回收还使危险以及与氟输送相关的费用降至最小。

因此，需要在尽可能靠近其使用地点安全地生产氟；需要由无毒性的惰性含氟化合物来产生氟；以及需要从其使用时的副产物回收氟。

### 发明概述

本申请人认识到，氟分离器单独使用或与等离子体发生器结合，能在用于薄膜加工的地点生产足够量的氟。氟分离器可以是冷凝器，膜分离装置，包含固体电解质的氟离子导体或前述的组合形式。

氟分离器可用于各种含氟气体，如 F<sub>2</sub>，HF，SF<sub>6</sub>，NF<sub>3</sub>，CF<sub>4</sub>，C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>，C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>和其他氟化合物。各种含氟气体中，认为例如 CF<sub>4</sub>，C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>，C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> 和 SF<sub>6</sub> 是氟的惰性传

送介质。而且，单独使用或与等离子体发生器结合使用时的氟分离器使氟的循环成为可能。

一方面，本发明通常是用来生产原子氟气流的设备，其特征为有箱体、电化学池和接管。箱体有进口，用来接受含氟气体。电化学池有至少一个电极和靠近该至少一个电极的是固体电解质的氟离子导体。电化学池从含氟气体分离氟。电化学池至少部分装在箱体内并有出口通道。接管则连接出口通道至处理室。一个实施方式中，该接管通过等离子体发生器连接出口通道至处理室。

在前面的各个实施方式中，电化学池的形式是一根管或一块板。

在前面的某些实施方式中，电极包括阴极，电化学池还包括靠近氟离子导体的阳极。这些实施方式中，阳极可是一薄膜。该薄膜的特征可是多孔性或图案的，能使阳极上形成分子氟最少。相对于薄膜设置厚的导电性格栅。在一些实施方式中，阳极包括多孔镍或不锈钢。

另一方面，本发明通常是用来产生氟气的设备，其特征是有个等离子体发生器和氟分离器。等离子体发生器有用来接受含氟原料的进口和出口。等离子体发生器形成等离子体，能将原料分解为各种反应产物。氟分离器有连接到等离子体发生器出口的进口和氟出口，进口用来接受反应产物。氟分离器可以是膜分离装置，冷凝器，是固体电解质的氟离子导体，或前述的组合。氟分离器将氟与其他反应产物分离。

前面设备的实施方式中，可有各种另外部件或连接，以达到不同目的。例如，设备可包括流量控制装置，直接或间接连接到氟分离器的氟出口。类似的，本发明设备的实施方式可包括第二等离子体发生器，可直接或间接连接到氟出口。氟分离器的入口，在一些实施方式中，通过处理室连接到等离子体发生器出口。一个实施方式中，氟出口间接连接到等离子体发生器出口，从而使氟气循环。例如，氟出口可通过一个缓冲器空间连接到等离子体发生器入口。

又一方面，本发明通常是生产在处理室使用的氟气的设备。本发明特征是用来从含氟原料分离出氟的固体电解质，压力控制装置和接管。固体电解质是部分导电的，意味着能一定程度传导电子以及离子，并具有接受原料的进口面和出口面(在此使用的“导电”是指能传导电子的介质)。压力控制装置靠近固体电解质的进口面。压力控制装置使原料在固体电解质的进口面的分压保持高于在出口面的氟分压。接管直接或通过等离子体发生器将固体电解质的出口面连接到处理室。

在类似一方面，本发明提供制备用于处理室的原子氟气流的方法。该方法中，

提供具有进口面和出口面的是固体电解质的氟离子导体。在氟离子导体进口面接受含氟原料。用氟离子导体，氟从包含氟的原料分离出来。氟从氟离子导体出口面供给处理室。

另一方面，本发明通常提供一种产生氟气的方法。用等离子体将含氟原料分解为反应产物，并用氟分离器将氟与其他反应产物分离。氟分离器可以是膜分离装置，是固体电解质的氟离子导体，或冷凝器。

又一方面，本发明通常提供一种循环氟气的方法。从处理室接受废气。用是固体电解质的氟离子导体将氟从含氟气体分离出来。分子或原子氟被压缩，使之循环。

前面方法的各实施方式还包括一个或多个下面的步骤：用等离子体将分子氟分解为原子氟；提供原子氟至处理室；或排出分离步骤中不希望的产物与氟分离。一个实施方式中，排气是处理室的清洁排气。在另一个实施方式中，可以用氟离子导体和/或泵进行压缩。

在前面的某些实施方式中，压力控制用来抑制在氟分离器出口处的氟再结合。例如，在这样的一种设备中，压力控制装置抑制氟在出口面的再结合。压力控制装置可包括泵。氟分离器出口面的压力可保持或低于 100 毫，或保持或或低于 20 毫。

类似的，在前面的某些实施方式中，温度控制用于抑制氟在氟分离器出口面的再结合。例如，在这样的一种设备中，温度控制装置控制至少一个表面的温度。该表面可以是电解质的表面或氟出口通道的表面。

由下面的说明和权利要求书，本发明的前述方面和其他方面，特征和优点将是显而易见的。

### 附图简述

附图中，类似的数字一般指在所有图中的相同部件。附图中的部件也不一定成比例，重点一般只是说明本发明的原理。在下面说明中，将参见下面附图描述本发明的各种实施方式，附图中：

图 1 所示是按照本发明一个实施方式的产生氟气的设备；

图 2 所示是按照本发明另一个实施方式的产生氟气的设备；

图 3 所示是按照本发明一个实施方式的电化学池示意图；

图 4A, 4B, 4C, 4D 和 4E 是根据图 3 的电化学池的氟分离器的不同图；

图 5 所示是具有本发明氟分离器的产生氟气的设备；

图 6 所示是按照本发明产生并循环氟气的设备。

## 说明

参见图 1，按照本发明一个实施方式的产生氟气的设备 100，其特征是等离子体发生器 130 和氟分离器 160。等离子体发生器 130，在不同的实施方式中，是个微波等离子体发生器，RF 电感耦合等离子体发生器，RF 环形电感耦合等离子体发生器，或 RF 电容耦合等离子体发生器。等离子体发生器 130 可以是，例如，ASTRON<sup>TM</sup> 或 Rapid<sup>TM</sup> 反应性气体发生器。等离子体发生器 130 包括进口 132 和出口 134。在等离子体发生器 130 的进口 132 接受含氟原料。等离子体发生器 130 形成等离子体，等离子体将原料分解成各反应产物。反应产物通过出口 134 从等离子体发生器 130 排出。在不同实施方式中，等离子体发生器 130 在大气压或低于大气压下操作。

图 1 中，氟分离器 160 是一冷凝器，冷却并凝结至少部分反应产物。冷凝器 160 包括进口 162 和氟出口 164。冷凝器 160 的进口 162 连接到等离子体发生器的出口 134。冷凝器 160 通过进口 162 接受反应产物。一个实施方式中，冷凝器 160 还包括不需要的产物的出口(未示出)，不需要的产物通过该出口排出冷凝器。另一个实施方式中，不需要的产物通过等离子体发生器和废料出口 136 从氟排出。

在不同应用中，原料是一种或多种含氟气体，如 F<sub>2</sub>, HF, SF<sub>6</sub>, NF<sub>3</sub>, CF<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>F<sub>8</sub> 和其他氟化合物。不一定循环，而以新鲜供给的气体称作原料。含氟气体中，认为，例如 CF<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>F<sub>8</sub> 和 SF<sub>6</sub> 是氟的惰性传送介质。在各种应用中，反应产物包含硫和碳的化合物。原料是 SF<sub>6</sub> 时，反应产物可包含气相和液相形式的 F<sub>2</sub>, S<sub>x</sub>F<sub>y</sub> 和 S。

各种应用中，除含氟原料外，还有一种反应气体通入等离子体发生器 130。这些应用中，等离子体发生器 130 形成等离子体，该等离子体分解或激发该反应物气体，以及含氟原料。反应性气体通过进口 132 通入等离子体发生器 130。某些应用中反应性气体是 O<sub>2</sub>。氟与反应产物的分离可产生不需要的 S<sub>2</sub> 和/或 SO<sub>2</sub>。

在设备 100 的一个实施方式中，冷凝器 160 分离并输出 F<sub>2</sub>，有个第二等离子体发生器(未示出)形成等离子体，将 F<sub>2</sub> 分解为原子氟。这种实施方式形成的原子氟可通入处理室。

在设备 100 的某些实施方式中，有个质流控制装置(未示出)调节氟通过出口

164 的流量。质流控制装置可直接或间接连接到氟出口 164。质流控制装置可以是压力控制装置，仅仅包括一个压力控制装置或者独立于压力仅调节流量。该装置可用来控制氟出口 164 处的压力。

在设备 100 的某些实施方式中，冷凝器 160 进口 162 通过一个处理室(未示出)连接到等离子体发生器出口 134。这种排列使冷凝器 160 从处理室的反应产物分离氟。当氟出口 164 通过泵或其他压缩装置还连接到等离子体发生器 130 的进口 132 时，设备 100 就使氟气进行循环。一个这样的实施方式中，氟出口 164 通过缓冲器空间(未示出)连接到等离子体发生器 130 的进口 132。该缓冲器空间包括内有一些合适的控制阀和感应器的封闭体积。缓冲器空间可储存一定量的氟，使得在再次使用氟之前可以有个延迟。

产生氟气的方法的特征是，用等离子体将含氟原料分解为反应产物，并用氟分离器将氟与其他反应产物分离。该方法利用了图 1 设备 100 或具有类似作用的一组部件的优点。例如，尽管图 1 的设备 100 的特征是冷凝器 160 将氟与其他反应产物分离，但此方法不一定需要冷凝器。此方法可以使用膜分离装置，是固体电解质的氟离子导体，冷凝器，或前述的组合，来完成分离。

参见图 2，按照本发明另一个实施方式的产生氟气的设备 200，其特征是有个等离子体发生器 230，第一氟分离器 260 和第二氟分离器 280。等离子体发生器 230 包括进口 232 和出口 234，其结构和功能类似于图 1 所述的等离子体发生器 130。同样，第一氟分离器 260 是一冷凝器，包括进口 262 和出口 264，结构和功能类似于图 1 所述的冷凝器 160。此冷凝器 160 也可用来冷却进入第二分离器 280 之前的气体。

在图 2 所示的实施方式中，第二氟分离器 280 是个膜分离装置。膜分离装置 280 包括进口面 282 和出口面 284。膜分离装置 280 的进口面 282 连接到冷凝器 260 的出口 264。这样的一个实施方式中，膜分离装置 280 用来与冷凝器 260 连接，因为冷凝器 260 不能完全有效地分离氟与反应产物。由等离子体发生器 230 的等离子体分解产生的原子氟在进入膜分离装置 280 之前会再结合为分子氟。因此，膜分离装置 280 用来分离分子氟与反应产物。

图 2 的实施方式中，膜分离装置 280 特征是允许粒径约  $1.4\text{\AA}$  的颗粒通过但显著大于  $1.4\text{\AA}$  的颗粒不通过。分子氟的直径约  $1.4\text{\AA}$ ，与大多数可能的分解产物相比为较小。例如， $\text{SF}_6$  的直径约  $5\text{\AA}$ ，而  $\text{O}_2$  的直径约  $3.3\text{\AA}$ 。在另一个实施方式中，膜分离装置 280 的特征是多孔性或有适当特征的通道。在一些这样的实施方式中，

控制膜的温度，为膜建立需要的渗透性。图 2 的实施方式中，加上的是或者代替的是在膜分离装置 280 的进口面 282 和出口面之间采用氟分压梯度，以加速分离过程。

在 Carbon Membrane Separator for Elimination of SF<sub>6</sub> Emissions From Gas-Insulated Electrical Utilities(参考结合于此)中，来自 Carbon Membranes, Ltd. of Arava, Israel 的 Dagan 等，描述了碳分子筛膜的制备及其从 SF<sub>6</sub> 分离 O<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 的应用。采用类似的方法制备分子筛膜，可以分离 F<sub>2</sub> 与其他可能更大的分子和颗粒。

图 2 的设备 200 的一般特征是与对图 1 设备 100 所述的实施方式和应用的一种变体。此外，在产生氟气设备的另一个实施方式中，膜分离装置 280，如就图 2 所述，替代了就图 1 所述的冷凝器 160。在又一个实施方式中，设备 200 包括冷凝器 260，但没有膜分离装置 280。

图 3 所示是加入到本发明实施方式中用来从含氟气体分离出氟的电化学池 300 的示意图。图 3 的特征是有个电极(330 或 370)和氟离子导体 350，包含靠近该电极的固体电解质。在一些实施方式中，固体电解质包含 Pb<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>F<sub>4</sub>。在一些实施方式中，固体电解质为部分电子导电的，具有扩散或分布的电子导电性。该电极可由本领域已知的任何合适的电极材料形成。在不同的实施方式中，电化学池 300 为管形，板形，或盘形。

在一些实施方式中，电化学池 300 的特征是有个分隔的电源 380 和靠近固体电解质 350 的第二电极。电源 380 通电到两个电极，从而使一个电极作为阴极 330，另一个作为阳极 370。

在一些实施方式中，图 3 的阳极 370 是一薄膜。对本发明目的，如果要使氟离子和/或原子通过，阳极膜很薄。在这样的实施方式中，阳极材料包括多孔镍或多孔不锈钢。在各实施方式中，薄膜的特征是多孔性或具有隔开的许多开口的图案，使得在阳极 370 附近形成最少量的氟。在一些实施方式中，阳极 370 特征是厚的导电性格栅。该格栅提高了热消散并降低能量损失。在一些这样的实施方式中，在固体电解质上除去部分单层厚导电性层的一些部分，形成阳极 370，它包含薄膜和厚的导电性格栅。在其他实施方式中，薄膜和导电性格栅形成分开的层。

在另一个实施方式中，电化学池 300 或者包括向固体电解质 350 表面施加电场的装置。从而直接从固体电解质 350 表面提取氟离子。在类似的一个实施方式中，固体电解质 350 的薄的掺杂层用作阳极 370，而电极用作阴极。

在操作中，电化学池 300 的固体电解质 350 从含氟气体分离出氟。在阴极 330

附近，氟被离子化，产生两个负离子。氟离子然后通过固体电解质 350 向阳极 370 迁移。固体电解质 350 上的电场的作用可加速该迁移。例如，电源 380 能在固体电解质 350 上产生电场，加速该迁移。加上的或者替代的是氟离子导体 350 的阴极面 310 和阳极面 390 之间的氟分压梯度能加速该迁移。

大多数应用中，氟离子给出其电子至阳极 370，然后与另一个氟原子再结合形成分子氟。在这些应用中，电化学池 300 可用来从含氟气体分离出分子氟，并将分子氟压缩至要求的压力。电化学池 300 将阴极侧 310 的低压气体以电化学方式传送到其阳极面 390 上的高压。在这种方式中使用电化学池 300 可取消用来压缩分子氟的另一质流控制装置的需要。

在有些应用中，控制离子导体 350 的阳极侧 390 的压力和/或温度，以抑制分子氟的形成。在合适的低压和/或高温下，氟原子可解而不再结合。在低压下降低了两个氟原子结合在一起的可能性，并且高温下在很可能发生再结合的材料表面上的原子所渡过时间被缩短。某些这样的应用中，在离子导体 350 的阳极侧 390 的压力保持或低于 100 毫。在相关应用中，离子导体 350 的阳极侧 390 的压力保持或低于 20 毫。

在电化学池的两个电极之间的氟分压之差产生可能的差异，使离子从高分压侧到低分压侧。这样情况下，可提供从阳极至阴极的电路，从而返回被负氟离子携带穿过电化学池的电子。这一返回电路可以是电化学池外部的(如通过电线)。或者，该电路可通过电化学池返回，如果在电解质或电化学池结构中形成一定的电子导电性。

图 4A, 4B, 4C, 4D 和 4E 是按照本发明一个实施方式的氟分离器 400 的不同视图。图 4A 所示是氟分离器 400 的箱体 415 的三维视图。图 4A 实施方式中的箱体 415 包括接受含氟气体的进口 410，氟出口 420，和不需要的产物的出口(未示出，但位于进口 410 的反面)。图 4B 所示是和图 4A 的氟分离器 400 的相同的三维视图，但已除去其箱体 415，揭示其内部结构。一些板 430 机械连接到支撑侧壁 440，形成箱体 415 中的一个部件。各个板 430 包括多个层。图 4C 是氟分离器 400 的箱体 415 说明 I-I'位置的俯视图。图 4D 是氟分离器 400 在 I-I'位置的内部结构的剖面图。图 4D 所示是和图 4B 相同的板 430 的剖面图。再次示出了板 430 与支撑侧壁 440 的机械连接。

图 4E 是氟分离器 40 内部结构的单板 430 的较详细剖面图。如图 4E 所示，图 4 所示的氟分离器 400 包括多个图 3 所示的电化学池 300。各电化学池 300 放

置在箱体 415 内。各电化学池包括外电极 432，固体电解质 434，在金属固定件 438 上的内电极 436 和热固定件 439。电极 432 和 436 都允许氟离子通过。金属固定件 438 和热固定件 439 中有连接到电化学池 300 的埋入气体通道 426。各埋入气体通道 426 还连接到在结构部件 439 内的中心气体通道 424，该结构部件 439 支撑着板 430。各板 430 内的中心气体通道 424 连接到在侧壁 422 内的中心气体通道 422，该通道将氟送到氟出口 420。如图 4E 实施方式所示，各板 430 在其顶表面和底表面可有电化学池。

操作中，氟分离器 400 的进口 410 接受含氟气体。该气体与箱体 415 内的电化学池相互作用。氟从该气体分离出来，通过电化学池传输到埋入气体通道 426，至板内的中心气体通道 424，至侧壁 440 内的中心气体通道 422，然后至氟出口 420。氟通过氟出口 420 从氟分离器 400 排出。通常，氟分离器 400 在氟出口 420 产生分子氟气流 420。但是，如参照图 3 说明的，阳极的特征以及电化学池的阳极上的条件可抑制分子氟的形成，从而在氟出口 420 形成原子氟气流。氟分离的副产物通过废产物出口(未示出)从氟分离器 400 的外箱体排出。

包含固体电解质的氟分离器的各实施方式的特征是有个温度控制装置，控制了至少一个表面的温度。氟分离器 400 的温度控制装置，例如，可以是热固定件 439。热固定件 439 可控制固体电解质 434，埋入气体通道 426，和/或板内中心气体通道 424 的表面温度。在另一些实施方式中，温度控制装置是有源或无源的。温度控制对抑制分子氟的形成有用。温度控制还可以优化电解质的离子导电性。

在一个应用的实施方式中，靠近氟出口 420 有个接管(未示出)将出口 420 连接到处理室。例如接管可以接受一个管子连接到处理室。操作氟分离器 400 产生的氟就能输入处理室。在一个应用中，从氟分离器 400 分离的氟原子气流直接用于薄膜加工，如室清洁或产物蚀刻。或者，来自氟分离器的分子氟通过等离子体发生器输入处理室，将该等离子体发生器分子氟分解为原子氟。来自氟分离器 400 的氟气流还可以用于其他应用。这些应用包括塑料的氟化以及氟化物气体和材料的生产。

氟分离器 400 可用于图 1 的设备中，替代冷凝器 160。类似的，氟分离器 400 也可用于图 2 的设备，作为第二氟分离器 280。氟分离器 400 还可以代替氟分离器 280 和等离子体发生器 230。这种实施方式对能直接通过电化学池在氟离子导体进口侧分解的原料和反应气体有用。

图 5 所示是按照本发明一个实施方式的产生氟气设备 500。该设备可包括可

用的等离子体发生器 520 和氟分离器 540。等离子体发生器 520 有含氟原料用的进口 523 和反应产物用的出口 526。等离子体发生器 520 的结构和作用类似于就图 1 所述的等离子体发生器 130。

氟分离器 540 有进口 544 和氟出口 543，进口 544 连接到等离子体发生器 520 的出口 526，用以接受反应产物。在各实施方式中，氟分离器 540 的结构和作用类似于就图 1 所述的冷凝器 160，就图 2 所述的冷凝器 260 或膜分离装置 280，或就图 3 所述的电化学池 300。一个实施方式中，氟分离器 540 的结构和作用类似于就图 4 所述的氟分离器 400。

操作中，含氟原料如 SF<sub>6</sub> 或 CF<sub>4</sub> 通过进口 523 通入等离子体发生器 520。在某些应用中，一种反应性气体还可以通过进口 523 通入等离子体发生器 520。等离子体发生器用其产生的等离子体分解含氟原料以及存在的任何反应性气体成为反应产物。反应产物可包括分子氟，原子氟，碳化合物，SF<sub>6</sub>，SF<sub>4</sub>，S 和 SO<sub>2</sub>，还有其他产物。反应产物通过出口 526 从等离子体发生器 520 排出，通过进口 544 通入氟分离器 540。氟分离器 540 分离氟与其他反应产物，让氟通过氟出口 543。图 5 实施方式中，氟分离器 540 还有不需要产物的出口 546，让不需要的产物通过该出口。

在图 5 的氟分离器 540 产生原子氟气流的实施方式中，进一步的氟分解并不是必需的，来自氟分离器 540 的氟可通过管道和气体分配部件如喷淋头通入处理室 590。原子氟可用于处理室 590 中，例如，用来使处理室洁净。

在图 5 的氟分离器 540 产生分子氟气流的实施方式中，进一步的氟分解可能是必需的，以确保氟以其最有效形式到达处理室 590。这些实施方式中，可在设备 500 中加上第二等离子体发生器 580。第二等离子体发生器 580 的结构和作用也类似于就图 1 所述的等离子体发生器 130。

在这样的实施方式中，分子氟通过进口 563 通入第二等离子体发生器 580。第二等离子体发生器 580 用其等离子体将分子氟分解为原子氟。由于原子氟的活性，优选将第二等离子体发生器 580 的出口靠近连接到处理室 590。一个实施方式中，例如，第二等离子体发生器 580 直接连接到处理室 590。在另一个实施方式中，例如，第二等离子体发生器 580 和处理室 590 间的距离尽可能小。在第三实施方式中，涉及流体流动的设备的排列为，第二等离子体发生器 580 是最靠近处理室 590 的装置。

图 6 是按照本发明实施方式产生和循环氟气的设备 600 的示意图。该设备 600

包括等离子体发生器 620, 氟分离器 660, 通入氟化合物原料的装置 610, 将废料排出的装置 670, 和多个循环氟气的连接管。图 6 所示的实施方式中, 设备 600 用来产生在处理室 640 中使用的氟, 并从处理室排出口对氟进行循环。

设备 600 中的等离子体发生器 620 有进口 622, 氟化合物原料通过该进口通入。等离子体发生器 620 的结构和作用类似于就图 1 所述的等离子体发生器 130, 将原料分解成分解产物。等离子体发生器 620 还有用于分解产物的出口 624。如图 6 所示, 氟化合物原料不必在进口 622 通入设备 600。

设备 600 中的氟分离器 660 有进口 662 和氟出口 664。如图 6 所示, 进口 662 可通过处理室 640 连接到等离子体发生器 620 的出口 624。其他实施方式中, 使用氟的装置 与等离子体发生器 620 互换。氟分离器 660 将氟与使用氟时的其他副产物分离。在一些实施方式中, 如图 6 所示, 氟分离器 660 还有一个废产物出口 666, 能将氟分离的副产物从设备 600 排出。其他实施方式中, 设备 600 包括一个类似的出口, 靠近氟分离器 660 或在另一个合适位置。

在不同实施方式中, 氟分离器 660 的结构和作用类似就图 1 所述的冷凝器 160, 对图 2 所述的冷凝器 260 或膜分离装置 280, 或就图 3 所述的电化学池 300。在图 6 所示的实施方式中, 氟分离器 660 包括就图 3 所述的是多个电化学池的管道排列。一个实施方式中, 氟分离器 660 的结构和作用类似于就图 4 所述的氟分离器 400。

如图 6 所示, 设备 600 包括在氟分离器 660 的氟出口 664 和等离子体发生器 620 的进口 622 之间的连接管。该连接管使氟分离器 660 产生的氟被循环。在一些实施方式中该连接管包括一个缓冲器空间 680。

缓冲器空间中聚积着氟, 使氟能以不同于它从室排出口分离的流量和时间使用。在图 6 的实施方式中, 氟分离器 660 产生的氟与含氟原料在汇合处 615 混合, 之后到达等离子体发生器 620 的进口 622。设备 600 中使用的另外的气体, 如反应性气体也可以在汇合处 615 或等离子体发生器 620 的进口 622 通入。

为了进行循环, 从处理室接受排出气体, 用包含电解质的氟分离器从含氟气体分离出氟, 此分子氟被压缩, 进行循环过程。此外, 在图 6 所示的设备 600 操作中, 接受含氟原料。也可接受反应物气体。等离子体发生器 620 用等离子体将含氟原料分解为各种包括产物原子氟。原子氟输入处理室 640。在一个实施方式中, 处理室 640 使用原子氟进行清洁, 并产生废气。氟分离器 660 将氟与废气分离。该氟则循环到等离子体发生器 620, 供再使用, 同时不需要的产物是(至少是

部分)缺氟的，从设备 600 排出。其他实施方式可在处理室 640 后面使用多个氟分离器。

本领域的技术人员在不偏离权利要求书所述的本发明的范围和精神下，可以对在此所述的实施方式进行变动，修改和其他实施。因此，本发明不受前面描述的限制，而是受下面权利要求书的精神和范围的限制。

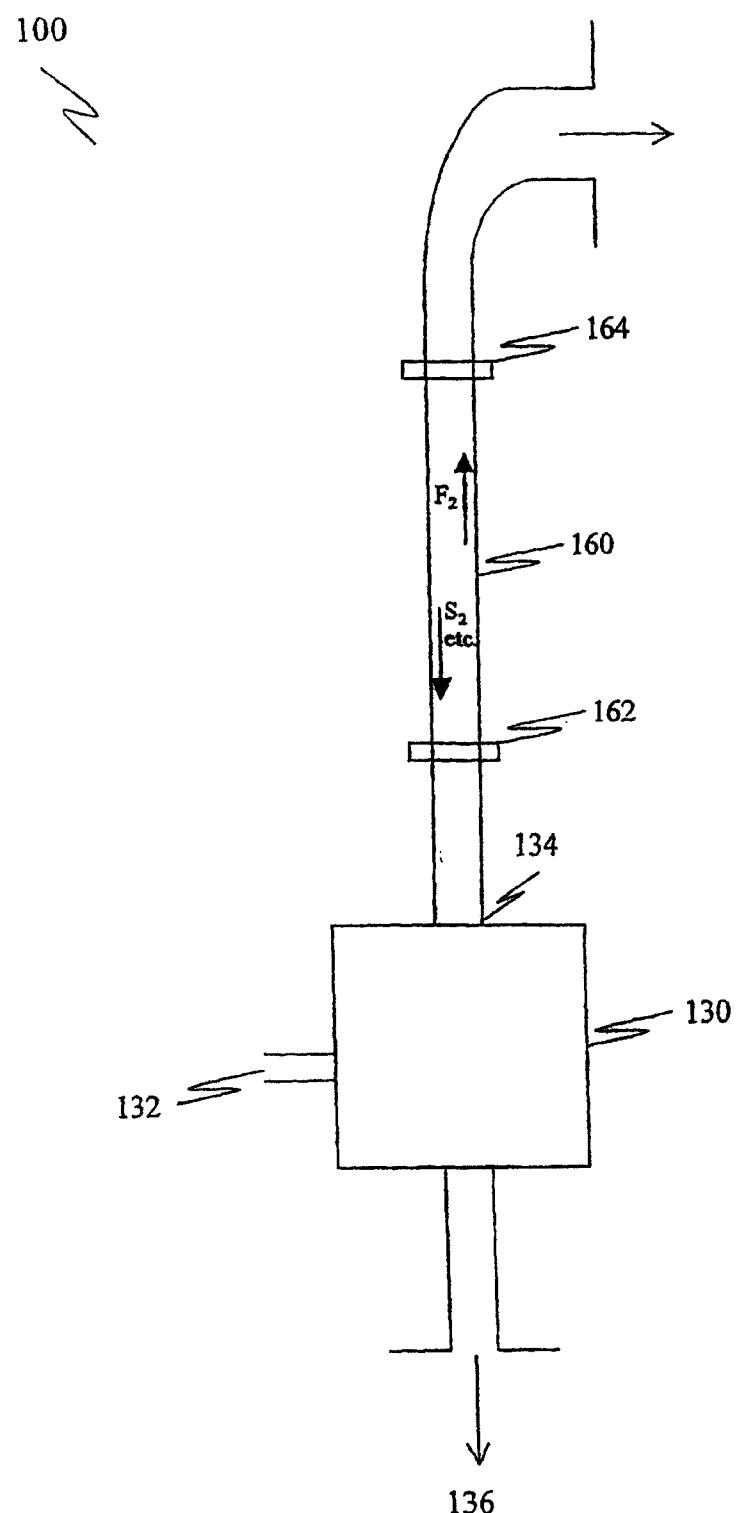


图 1

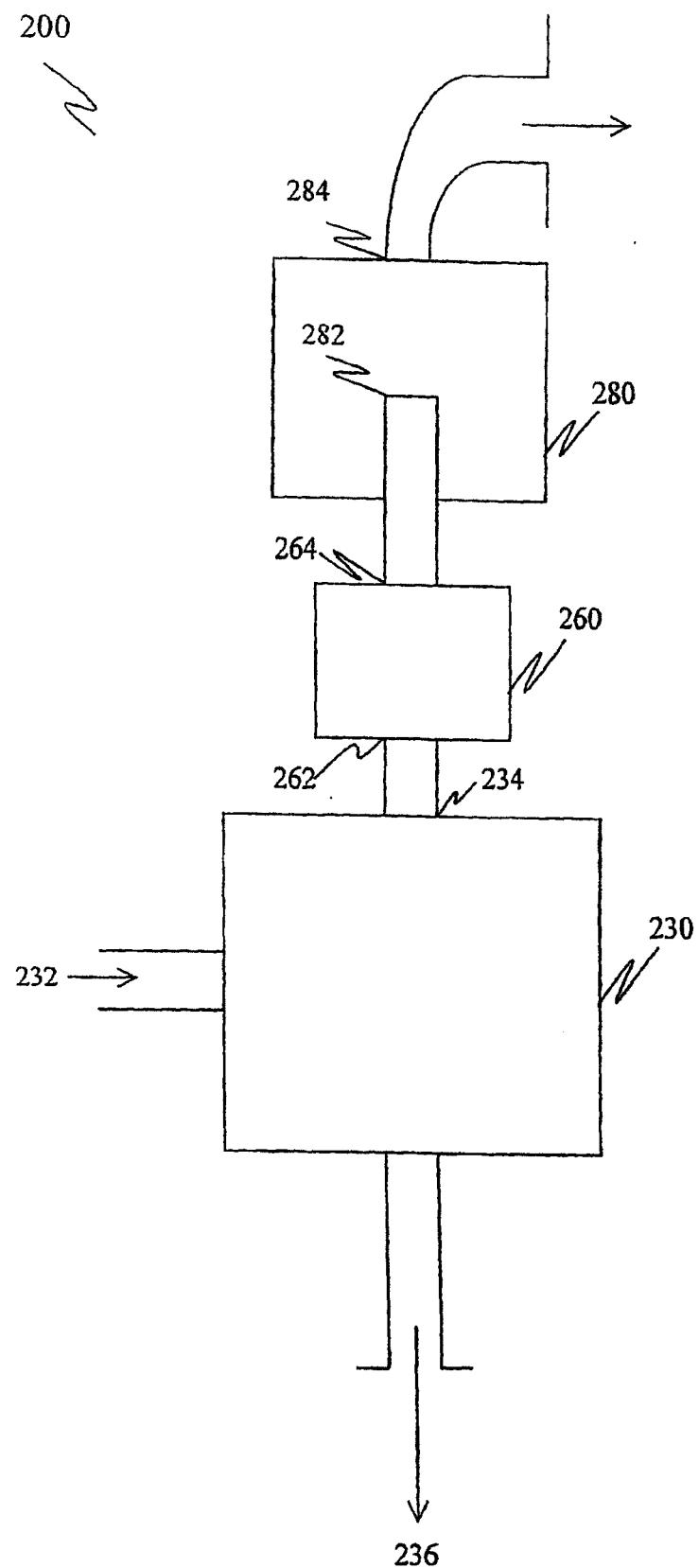


图 2

300

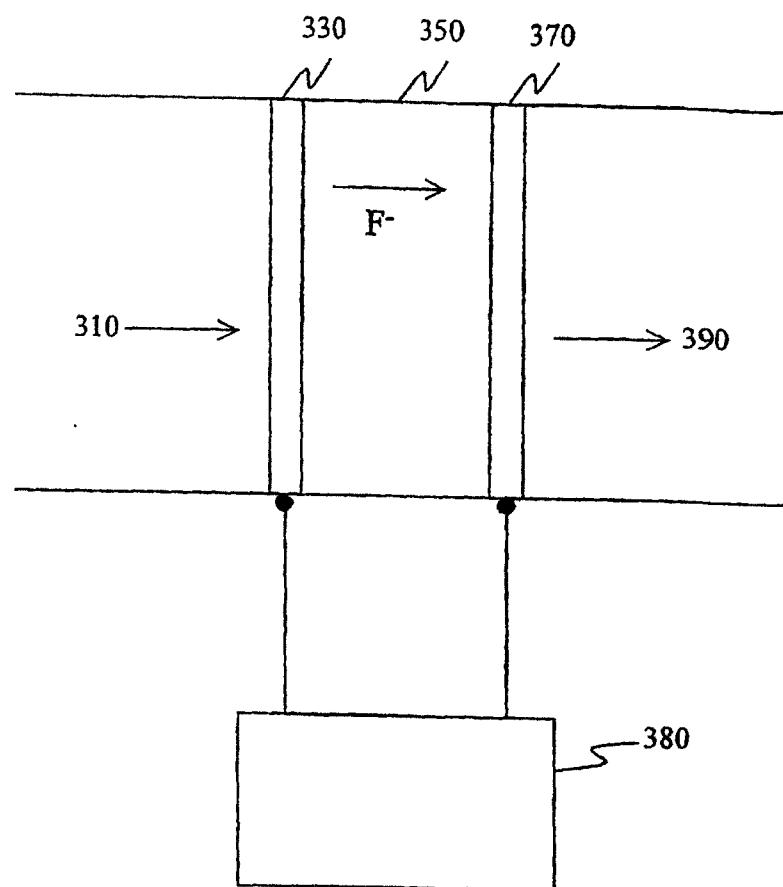
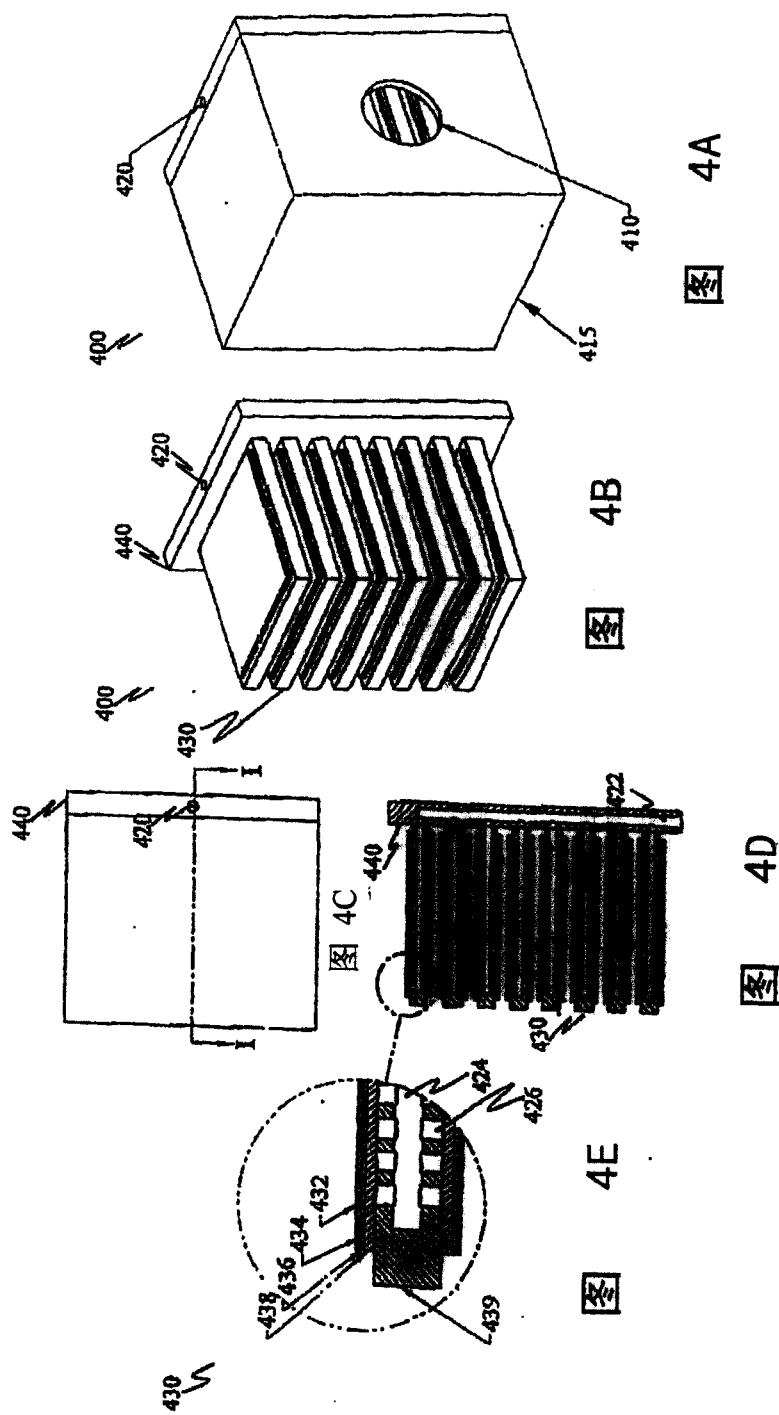


图 3



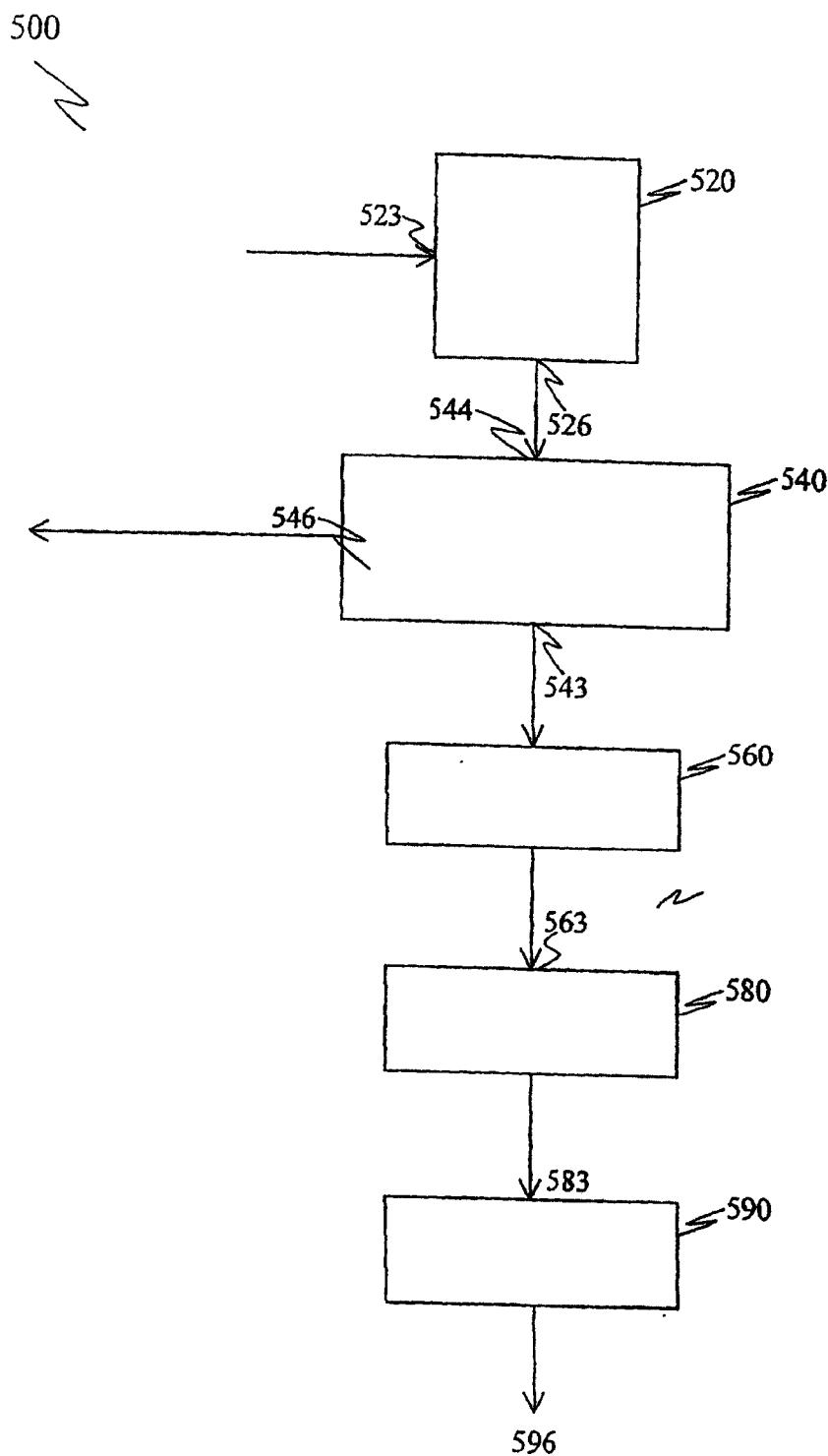


图 5

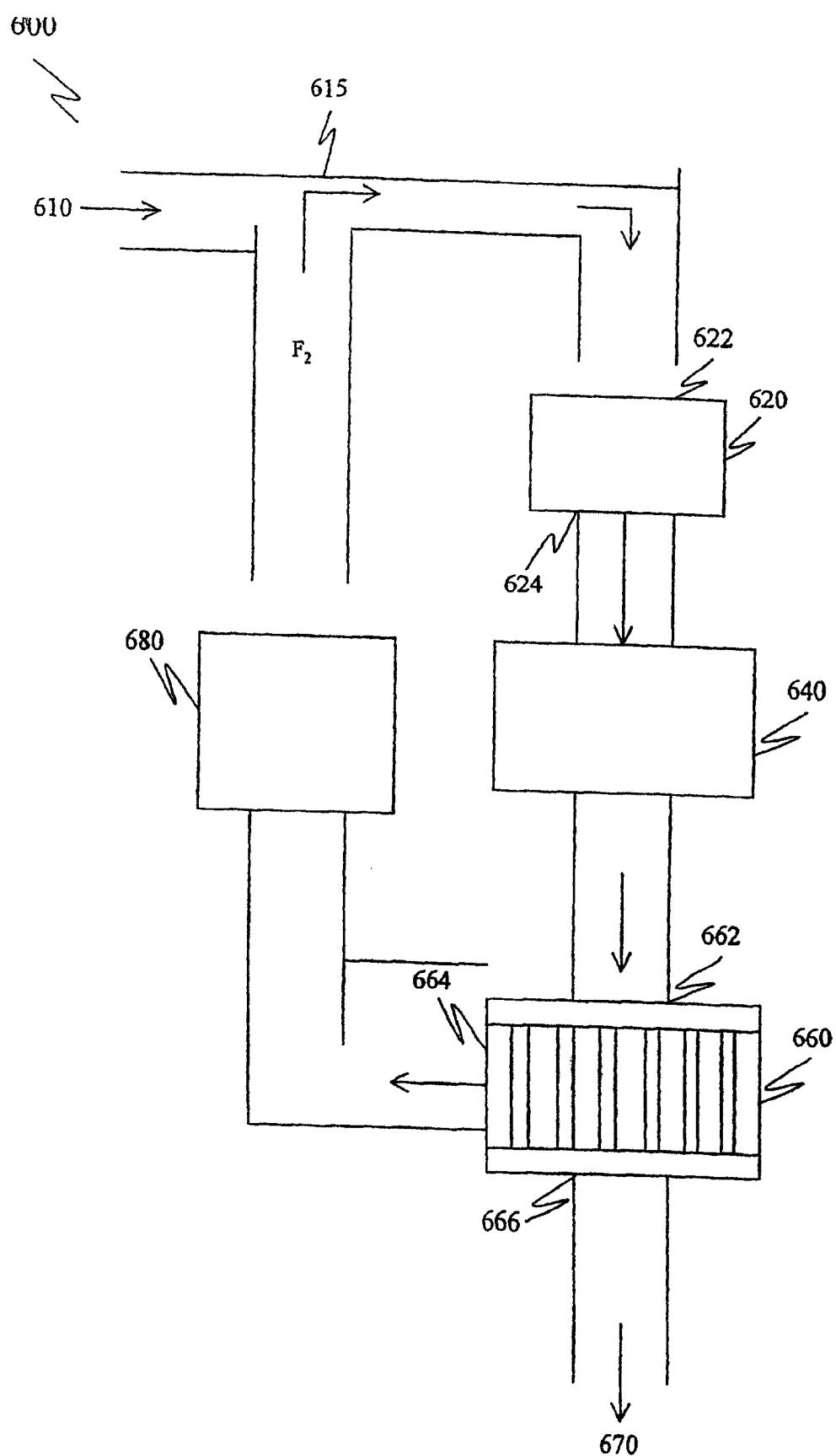


图 6