



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98104147.7

[43]公开日 1998年9月23日

[11] 公开号 CN 1193620A

[22]申请日 98.1.13

[30]优先权

[32]97.1.16 [33]US[31]783,446

[71]申请人 空气液体美国公司

地址 美国得克萨斯

共同申请人 空气液体加工工程公司

[72]发明人 B·哈 T·阿库里

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标

事务所

代理人 孙 爱

权利要求书 3 页 说明书 8 页 附图页数 4 页

[54]发明名称 全氟化合物的分离及纯化方法和系统

[57]摘要

提供了一种分离和纯化全氟化合物 (PFC_s) 的新方法和系统。该方法包括步骤: (a) 将含全氟化合物气体流引进第一蒸馏塔; (b) 从该第一塔提取一种轻产品, 和从该第一塔提取一种重产品; (c) 将该第一塔轻产品引进第二蒸馏塔; (d) 从该第二塔提取一种轻产品, 和从该第二塔提取一种重产品; (e) 将第二塔轻产品引进第三蒸馏塔; 及 (f) 从该第三塔提取一种轻产品, 和从该第三塔提取一种重产品。该方法可有效地用于来自半导体加工工具的废气的处理, 且获得了高纯度的能再循环的 PFC_s, 从而避免了 PFC_s 排入大气。

权利要求书

- 1、一种纯化全氟化合物的方法，包括步骤：
 - (a) 将含全氟化合物的气体流引进第一蒸馏塔；
 - 5 (b) 从该第一塔提取一种轻产品，及从该第一塔提取一种重产品；
 - (c) 将该第一塔轻产品引进第二蒸馏塔；
 - (d) 从该第二塔提取一种轻产品，及从该第二塔提取一种重产品；
 - (e) 将该第二塔轻产品引进第三蒸馏塔；及
 - (f) 从该第三塔提取一种轻产品，及从该第三塔提取一种重产品。
- 10 2、根据权利要求1的方法，其中含全氟化合物的气体流包括 C_2F_6 和 CF_4 。
- 3、根据权利要求2的方法，其中 C_2F_6 作为重产品从该第二塔提取，及 CF_4 作为重产品从第三塔提取。
- 4、根据权利要求3的方法，其中第二塔重产品含有 C_2F_6 ，带有少于约 10ppm 的杂质。
- 15 5、根据权利要求3的方法，其中第三塔重产品含有 CF_4 ，带有少于约 10ppm 的杂质。
- 6、根据权利要求3的方法，其中第二塔的重产品含有 C_2F_6 ，带有少于约 10ppm 的杂质，及第三塔重产品含有 CF_4 ，带有少于约 10ppm 的杂质。
- 7、根据权利要求2的方法，其中含全氟化合物的气体流还包括 N_2 和 SF_6 。
- 20 8、根据权利要求7的方法，其中该 N_2 作为轻产品从该第三塔提取，及该 SF_6 作为重产品从第一塔提取。
- 9、根据权利要求1的方法，其中第二和第三塔热连接在一起。
- 10、根据权利要求9的方法，其中该第二塔和该第三塔相互在顶部叠置。
- 11、根据权利要求10的方法，其中该第三塔叠置在第二塔上。
- 25 12、根据权利要求9的方法，其中该第二塔和该第三塔装在一个壳内。
- 13、根据权利要求9的方法，其中该第三塔底部的液体冷凝来自该第二塔上部的蒸汽。
- 14、根据权利要求1的方法，其中该第一、第二和第三塔热连接在一起。
- 15、根据权利要求1的方法，其中该第一塔的工作压力约为 5 至 15bar 范围
- 30 内，及其工作温度约为 0 至 -90 °C 的范围内。



16、根据权利要求1的方法，其中第二塔的工作压力约5至12bar的范围内，及其工作温度约为0至-120℃的范围内，及第三塔的工作压力约为1至10bar的范围内、和其工作温度约为-50至-200℃的范围内。

5 17、根据权利要求16的方法，其中该第二塔的工作温度约为-25至-100℃的范围内。

18、根据权利要求16的方法，其中该第三塔的工作温度约为-90至-180℃的范围内。

19、根据权利要求1的方法，还包括将第二塔重产品引进一个第四蒸馏塔。

10 20、根据权利要求1的方法，其中将该含全氟化合物的气体流在引进第一塔之前供给一个冷吸附单元。

21、根据权利要求20的方法，其中将该含全氟化合物的气体流在供给该吸附单元之前冷却到约-120至-30℃的温度范围内。

22、根据权利要求1的方法，还包括将一种或多种该产品流的至少一部分再循环到该产品流上游的一个位置。

15 23、根据权利要求22的方法，还包括将一种或多种该产品流的至少一部分再循环到该含全氟化合物流中。

24、一种纯化全氟化合物的方法，包括步骤：

(a) 将一种含有 C_2F_6 、 CF_4 、 N_2 和 SF_6 的含全氟化合物气体流引进第一蒸馏塔；

20 (b) 从该第一塔提取一种包括 C_2F_6 、 CF_4 和 N_2 的轻产品，及从该第一塔提取一种含 SF_6 的重产品；

(c) 将该第一塔轻产品引进第二蒸馏塔；

(d) 从该第二塔提取一种含 CF_4 和 N_2 的轻产品；及从该第二塔提取一种含 C_2F_6 的重产品；

25 (e) 将该第二塔轻产品引进第三蒸馏塔；及

(f) 从该第三塔提取一种含 N_2 的轻产品，和从该第三塔提取一种含 CF_4 的重产品。

25 25、一种纯化全氟化合物的系统，包括：

30 (a) 一个第一蒸馏塔和一根连到该第一塔的、用于将含全氟化合物流引进该第一塔的管线，及一根用于从该第一塔提取一种重产品的管线；

(b) 一个第二蒸馏塔和一根用于把一种轻产品从该第一塔输送到该第二塔并连接该第一塔和该第二塔的管线, 及一根从该第二塔提取一种重产品的管线;
及

5 (c) 一个第三蒸馏塔和一根用于把一种轻产品从该第二塔输送到第三塔并连接该第二塔和第三塔的管线, 一条从该第三塔提取一种重产品的管线, 及一条从该第三塔提取一种轻产品的管线。

26、根据权利要求 25 的系统, 其中该第二和第三塔热连接在一起。

27、根据权利要求 26 的系统, 其中该第二塔和第三塔相互叠置。

28、根据权利要求 27 的系统, 其中该第三塔叠置在第二塔上。

10 29、根据权利要求 27 的系统, 其中来自第三塔底部的液体提供第二塔内的冷凝负荷、及第二塔内的蒸汽提供第三塔内的再沸负荷。

30、根据权利要求 26 的系统, 其中该第二和第三塔装在单个外壳内。

31、根据权利要求 26 的系统, 其中第一、第二和第三塔热连接在一起。

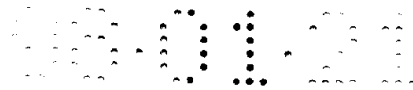
15 32、根据权利要求 25 的系统, 还包括一根用来把第二塔重产品引进一个第四蒸馏塔的管线。

33、根据权利要求 25 的系统, 还包括一个在第一塔上游并与第一塔连通的冷吸附单元。

34、根据权利要求 33 的系统, 还包括一个将供给该冷吸附单元的进气冷却到约-120 至-30 °C 温度范围内的装置。

20 35、根据权利要求 25 的系统, 还包括一根把一个或多个产品流再循环到该产品流的一个上游处的管线。

36、根据权利要求 35 的系统, 还包括一根把一个或多个产品流再循环到一个半导体的管线。



说明书

全氟化合物的分离及纯化方法和系统

5 本发明涉及的是全氟化合物的分离和纯化方法。本发明还涉及全氟化合物的分离和净化系统。本发明的方法和系统尤其适用于半导体生产，例如适用于来自半导体加工工具的废气的处理。

在半导体生产工业中广泛应用全氟化合物（ PFC_s ）。例如，在各种蚀刻过程如氧化物、金属及电介质蚀刻步骤中需要 PFC_s 。在这些过程中，气体或
10 等离子体选择性地除去沉淀在底层的部分沉积层部分。全氟化合物还用于淀积工业过程，如硅化学气相淀积（CVD），以及用于半导体加工室的清洁。

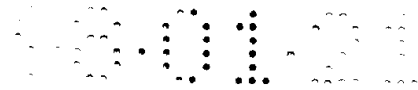
用于上述过程的全氟化合物气体包括，例如四氟化碳（ CF_4 ）、六氟乙烷（ C_2F_6 ）、全氟丙烷（ C_3F_8 ）、三氟甲烷（ CHF_3 ）、六氟化硫（ SF_6 ）、二氟化氮（ NF_3 ）及碳酸氟（ COF_2 ）。这些气体既可以以纯的方式、也可以以
15 稀释的方式使用。普通载运气体包括空气和惰性气体，例如 N_2 、 Ar 、 He 及它们的混合物。全氟化合物还可以与其它 PFC 气体混合使用。

在用于蚀刻和清洁过程时， PFC_s 通常不完全反应。因此，在来自加工工具的废气中会出现未反应 PFC_s 。

除了购买 PFC_s 需巨额成本外，已经公知和证实了 PFC_s 排入大气会危害环境。在 1994 年 6 月 7—8 日达拉斯、泰克塞斯的全球变暖学术讨论会上（the
20 Global Warming Symposium, June 7-8, 1994, Dallas, Texas），把 CF_4 、 C_2F_6 、 NF_3 及 SF_6 确定为半导体生产工业中特别相关的温室气体。

除了用其它的危害较小的材料替代 PFC_s 外，已经知道或正在开发几种减少 PFC 排入大气量的方法。例如，已经提出了应用多种激活物质的 PFC_s 化学—
25 热分解。但是必须处理废的底质，因为它们本身被证实对环境有害。

在基于燃烧的分解过程即化学—热过程中，燃烧同时提供了热能和 PFC_s 分解的反应剂。但是仍然存在与 H_2 和天然气燃料使用有关的安全问题。此外，假定温度足够高，所有用该过程处理的 PFC_s 将产生氢氟酸（ HF ）作为燃烧产物。 HF 的释放也值得极大关注，且它们本身也必须处理。此外，燃烧过程不
30 如人愿地产生了 NO_x 和 CO_2 。



还提出了基于等离子体的分解作为一种处理 PFC_s 的方法。该过程包括如通过一个 RF 耦合系统产生一种等离子体，来分解 C₂F₆。当分解的 C₂F₆ 达到 90% 时，这类系统就不适于使用。此外，这种方法会生成 HF。

与销毁 PFC_s 的方法相反，那些能回收 PFC_s 的方法被认为是最有利于环境的，这是因为能够重新利用 PFC_s。因此，这些方法最有价值。

已经提出了根据吸附合成或低温分离的全氟化合物回收。这些吸附过程提出了几个难题，例如与真空泵运行有关的大量 N₂ 的处理，CF₃ 和 NF₃ 在沸点的密集度，各种处理液流的混合，及 PFC_s 和吸附剂之间的反应势能。

在全球变暖学术讨论会上发表的论文“PFC 浓集和再循环”（PFC concentration and Recy-Cle）中，已经知道了回收过程的优点在于能够避免产生 CO₂、NO_x 和 HF。公开了一种使用带活性碳的双床吸收器的方法。PFC_s 吸附在碳筛上，而不吸附载运气体如 N₂、H₂。这种系统的尚未解决的问题之一是无极性的 CF₄ 不能很快地由碳筛吸收。此外，期望重新使用的 PFC 的纯度高于用这种吸附单元得到的 PFC 的纯度。

为了满足半导体生产工业的要求和克服现有技术的缺点，本发明的目的是提供一种分离和纯化全氟化合物的混合物的新方法，该方法尤其用于处理来自半导体加工工具的废气流。根据本发明的过程获得的产品纯度可使 PFC_s 产品能再循环。因此，可以避免 PFC_s 排入大气和由此引起的环境损害。此外，回收的 PFC_s 能再循环到加工工具，因为只需要较少量的新材料，所以成本大大减少。纯化后的产品可以再循环到纯化系统本身，这就可以控制流入的气体组分及便于稳定可靠的运行。

本发明的另一个目的是提供一种实施该分离和纯化全氟化合物发明方法的系统，该系统尤其用于处理来自半导体加工工具的废气流。

通过阅读说明书，附图和所附的权利要求书，本领域的普通技术人员将会更清楚本发明的其它目的和其他方面。

上述目的通过本发明的方法和系统来实现。根据本发明的第一方面，提供了一种回收和纯化全氟化合物的新方法。该方法包括步骤：

- (a) 将含全氟化合物的气流引进第一蒸馏塔；
- (b) 从该第一塔提取一种轻产品，及从该第一塔提取一种重产品；
- (c) 将第一塔轻产品引进一个第二蒸馏塔；

替代。最普通的 PFC_s 包括下述任意化合物：充分氟化的烃，如 CF₄、C₂F₆、C₃F₈、C₄F₁₀，和其它氟化的化合物，如 CHF₃、SF₆ 及 NF₃。PFC_s 还可以包括 BF₃、CoF₂、F₂、HF、SiF₄、WF₆ 和 WOF₄。但是，全氟化合物不包括含氯氟烃，或者包含二氢或多氢取代基的化合物。

5 还有，这里所用的术语“重产品”指的是从蒸馏塔的低于进气级的部分提取的流，该流不返回该蒸馏塔。该重产品可以是气态和/或液态，并优选地从塔底提取。

此外，这里所用的术语“轻产品”指的是从蒸馏塔的高于进气级的部分提取的流，该流不作为回流返回到该塔。轻产品可以是气态和/或液态，且优选地从塔顶提取。

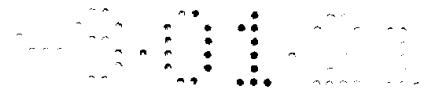
10 现在将参照图 1 总体描述本发明的方法和系统，图 1 表示根据本发明的第一实施例的生产过程。

参照图 1，该过程开始于从半导体加工工具排出的废气混合物，该工具可以是任意类型的使用或产生 PFC_s 的工具。含有 PFC_s、载运气体和任何其它工业废气的该废气混合物通过一根排气管道从该加工工具提取。在引入气体纯化系统之前，该废气混合物优先通过一个过滤器，然后在压缩机内压缩。压缩后的气体混合物接着任意流向一个冷却器或一个加热器，为压缩后的气体混合物提供期望的温度。该气体混合物接着优先引进一个干气体洗涤器和/或一个湿气体洗涤器，以除去硅的氢化物，例如 NH₃ 和 AsH₃，四乙氧基硅烷（TEOS），卤素和卤化物。接着过滤废气流，以除去尺寸大于如 20 μm 的灰尘、粒子、微滴等。此外，粒子和灰尘可在过滤器上游从该气体洗涤器中除去。

废气流优选通过一个或多个系统，来回收大多数 PFC_s，而废弃大多数载运气体。有很多的合适的 PFC 回收单元的例子。例如，在一个优选实施例中，把废气送到一个薄膜单元，通过该薄膜单元渗透混合物中的载运气体，且运载气体可以作为根据已知方法纯化和/或再循环的废气回收或挑出。已浓缩的 PFC 进料流从薄膜单元的非渗透侧流出。

该浓缩的 PFC 进料流然后引进一个纯化系统，这就产生了纯化后的产品流和废流。该 PFC 进料流可直接从半导体加工工具或者回收单元，或者从储气介质如钢瓶、主储箱、或带管拖车引进纯化系统。

30 本发明的方法和系统完全不受上游系统的任何特定形式的限制。本发明的



方法和系统也不限于任何特定的 PFC_s 或 PFC 混合物的处理。作为讨论，常规 PFC 进料流中的 PFC_s 的分解如下：

	C ₂ F ₆	61.0 mol%
	CF ₄	30.0 mol%
5	SF ₆	2.0 mol%
	NF ₃	1.5 mol%
	CHF ₃	0.5 mol%
	N ₂	5.0 mol%

参照图 2，图 2 更详细地表示了该纯化系统，将来自回收单元的浓缩后的 PFC 进料流 1 压缩到低于 30bar 的压力，优选约为 5 至 10bar 的范围，更优选为从约 7bar 至 12bar，并由例如热交换器 24 将其冷却到大约为-120 °C 至-30 °C 范围内的某一温度，优选的大约为-30 °C 至-60 °C 内的某一温度。

然后将 PFC 进料流 1 供给一个或多个冷吸附单元 2，在该单元中通过冷吸附除去以如 CHF₃、C₂F₄ 和 NF₃ 的形式存在的任何杂质。来自冷吸附单元 2 的废液 3 中的不吸收气体种类包括例如 SF₆、C₂F₆、CF₄ 和 N₂，及可以包括微量上述杂质，即 CHF₃、C₂F₄ 和 NF₃。

适当的冷吸附单元 2 在本领域是公知的，且描述的，例如在柏瑞的《化学工程师手册》中（Perry's Chemical Engineers' Handbook）。适当的吸附材料包括 13X、10X、5A、4A、3A、Dowrex、PCB 及其它离子交换吸附剂，但不限于这些。

接着将吸附单元废液 3 供给第一冷蒸馏塔 4，在该塔中废液 3 分馏成轻产品 5 和重产品 6。C₂F₆、CF₄ 和 N₂ 在轻产品 5 中提取，轻产品所含的 SF₆ 在理想情况下不多于 5ppm。基本上所有引进第一蒸馏塔 4 的 SF₆ 在重产品 6 中提取。重产品 6 还包括那些比 SF₆ 重（即较高沸点）的组分，还可以包括一些较轻（即较低沸点）组分。

第一塔 4 的工作压力约为 5 至 10bar，工作温度约为 0 至-90 °C，优选的工作温度约为-10 至-45 °C。蒸馏塔内压力和温度的控制是本领域的技术人员公知的。

由一个制冷机组 8 为第一蒸馏塔 4 的冷凝器 7 提供冷量。第一塔 4 的工作压力应使已有的制冷剂能用于冷凝器 7。合适的制冷剂的是本领域的技术人员

凝器 17，并在冷凝器中由来自第二塔 11 顶部的热蒸汽部分蒸发。所获得的冷凝后的该部分流作为回流用泵或其它适当的机构输送到塔 11。将蒸汽部分引进第三塔，就象在前面的实施例中描述的那样。

控制第二塔 11 和第三塔 14 内的压力，使得对较冷的 CF_4 存在一个大的温度驱动力，从而冷凝第二塔 11 的少量蒸汽，所述 CF_4 含有第三塔 14 底部的液体。因此，可以消除对第二塔冷凝器 17 外部冷源的需要。

液氮或其他适当的低源 19 为第三塔 14 的冷凝器内提供致冷，所以在应用这种热连接的叠置塔时，这就是第二和第三塔 11 和 14 所需的唯一外部冷源。在给第三塔冷凝器 20 提供冷负荷时，液 N_2 或适当的制冷剂在该过程中蒸发。所得到的低温蒸汽流 21 可用来为 PFC 进气流 1 提供至少一部分热交换器 22 所需的冷量。液 N_2 流也可作为回流液体喷入该塔，从而节省了回流冷凝器。

为第二塔 11 的再沸器提供热负荷的装置与上述参照第一塔的那些相同，例如，热源，如电加热器、环境蒸发器、或加热介质流，如水流。

可将第二和第三塔重产品流 12 和 16 分别给人一个分开的储箱 23 和 24 中。部分产品在各储箱 23 和 24 内分别作为纯化了的 C_2F_6 和 CF_4 蒸汽流 25 和 26 蒸发。蒸汽流 25 和 26 中至少一部分和第一塔重产品 6、及任意其它产品流都能够再循环和与 PFC 进气流结合，来控制组分，并降低进气组分或流中的任何大波动。该纯产品循环对该过程尤其有利。

根据图 4 所示的本发明的另一个实施例，第一、第二和第三蒸馏塔 4、11 和 14 从类似于上述参考双塔结构的方式相互叠置在顶部并进行热连接。此外，如上所述，各塔可以彼此相邻地设置，同时将它们进行热连接。在该叠置结构的三塔中，最好将第一塔 4 设置在第三塔 14 的底部。在这样的布置下，该过程可以控制为使第一塔 4 的冷凝器 7 给第二塔 11 提供再沸负荷。及使第二塔的冷凝器 17 给第三塔 14 提供再沸负荷。当唯一所需的制冷源是液氮或其他某种低温源时，该实施例特别有利。

根据本发明的第四实施例，可以提供第四蒸馏塔来进一步纯化重产品 12，即纯化第二蒸馏塔 11 出来的 C_2F_6 产品。特别是在使用了第四蒸馏塔后可以除去第二塔重气流 12 中所含的杂质，例如 CHF_3 。

在本发明的再一个实施例中，可以增加一个或多个冷吸附单元，以便从第三塔 14 的 CF_4 重产品中除去所含的象 NF_3 一类的杂质。该实施例的优点包括：

不可能有共吸附作用，也不可能因杂质而损后所需的如 C_2F_6 的产品。

在本发明的另一个实施例中，冷吸附单元 2 可以移动到紧靠第一蒸馏塔 4 下游的某个位置。在本例中，将来自第一蒸馏塔 4 的轻产品 5 引进吸附单元 2，而所获得的废液流供给第二蒸馏塔 11。

5 这样的结构可以省去将含 PFC 流送入第一塔之前的预冷步骤。在这种情况下，冷源可用在别处。与该实施例有关的另外的优点包括：由于在吸附前提取了第一塔 4 中的重组分如 SF_6 ，而使吸附单元尺寸减小。此外或换句话说，由于消除了这种重组分，则可在较低温度下进行吸附，该重组分在较高温度时凝固。

10 因为进入纯化系统的气体可能包括从多种半导体加工工具及多个生产场所回收的废气，所以进料气体组分可以有宽的变化范围。通过把纯化后的产品再循环到纯化系统进料气体中，就提供了另外一种控制进料流组分和流速的方法。这便于纯化系统的稳定和可靠运行。

此外或换句话说，至少一种或多种产品流部分可以直接再循环到半导体加
15 工工具，以适当的方式封装，以便在这些工具内重新使用。由于能显著减少必须购买的新材料量，因此获得了极大的节约。

已参照特别实施例详述了本发明，显然，本领域的技术人员可以作多种变化和改进，所用的等同物不超出所附权利要求书的保护范围。

说明书附图

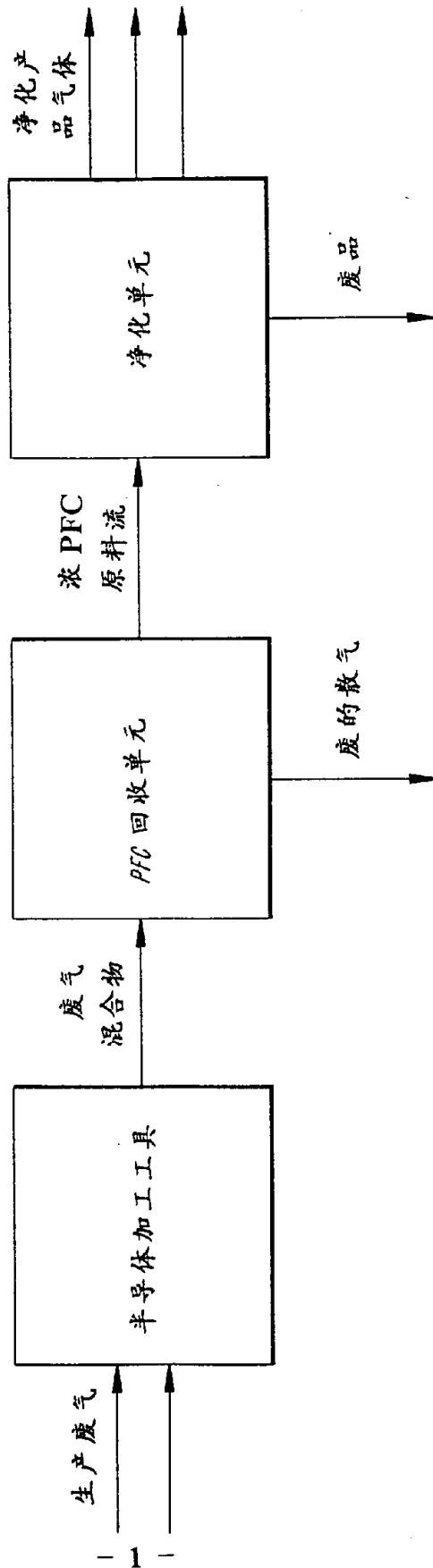


图 1

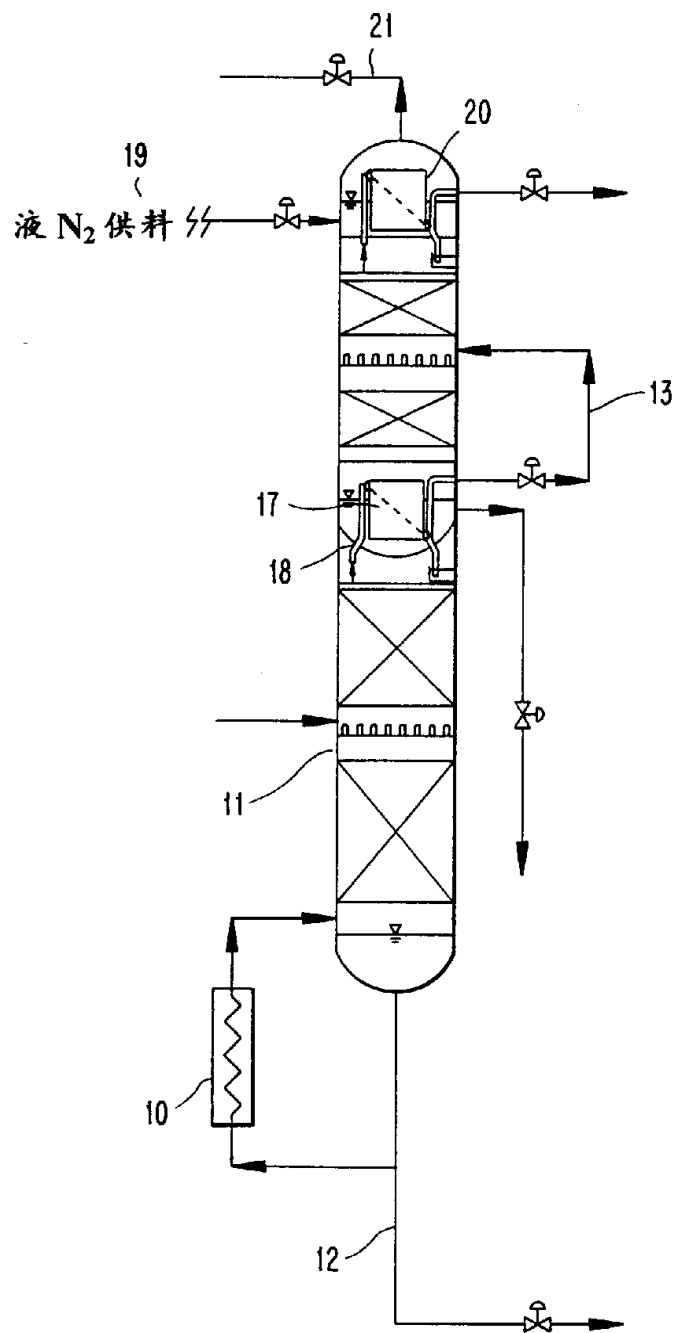


图 3

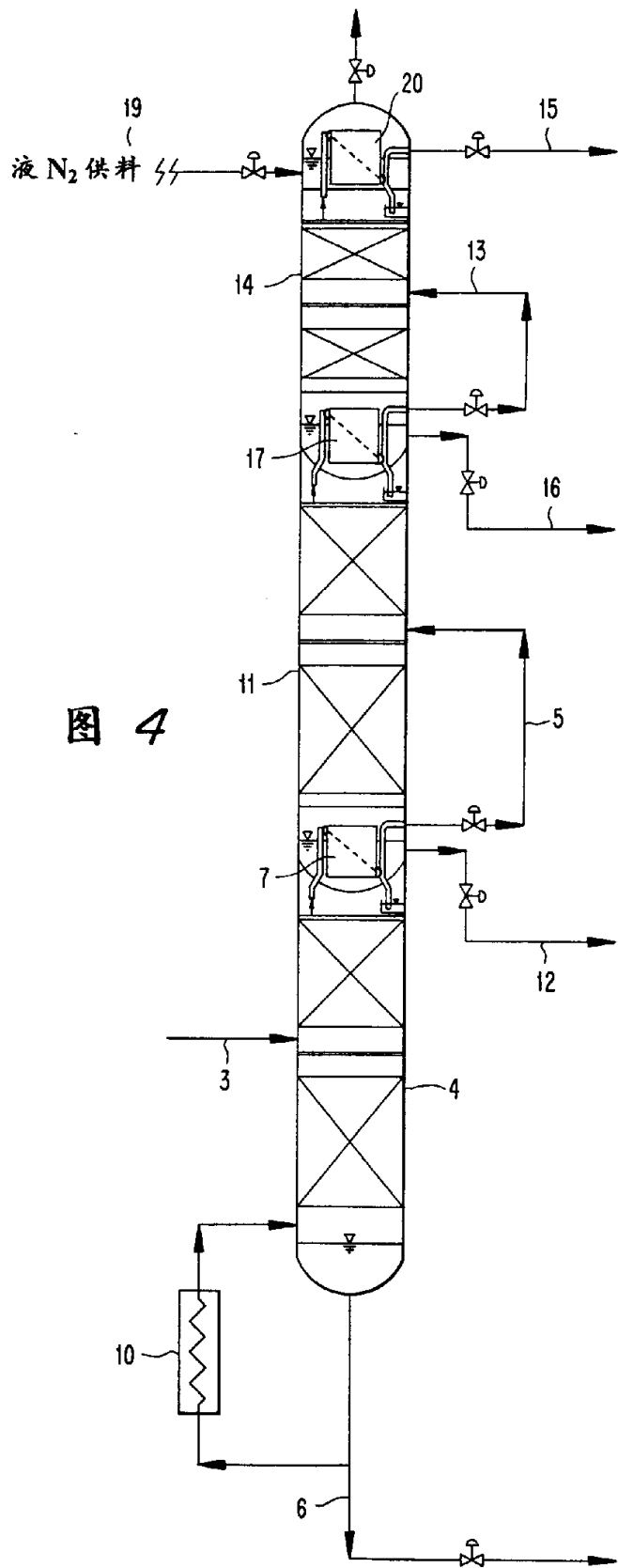
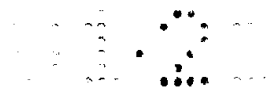


图 4