

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580023515.2

[51] Int. Cl.

B01J 19/08 (2006.01)

B01D 53/70 (2006.01)

[43] 公开日 2007 年 10 月 31 日

[11] 公开号 CN 101065182A

[22] 申请日 2005.7.8

[21] 申请号 200580023515.2

[30] 优先权

[32] 2004. 7. 13 [33] FR [31] 0451527

[32] 2005. 7. 6 [33] FR [31] 0552063

[86] 国际申请 PCT/FR2005/050555 2005.7.8

[87] 国际公布 WO2006/008421 法 2006.1.26

[85] 进入国家阶段日期 2007.1.12

[71] 申请人 乔治洛德方法研究和开发液体空气有
限公司

地址 法国巴黎

[72] 发明人 Y·卡保齐 M·穆瓦桑

J-C·罗斯坦 D·介朗

H·迪尔菲 P·穆瓦内 V·洛朗

B·迪佩特

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 林柏楠 刘金辉

权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图 4 页

[54] 发明名称

气态流出物的常压等离子体处理

[57] 摘要

本发明涉及气体或气体混合物、特别是氟化气态流出物的转化方法。根据本发明，在对气体或气体混合物施加的电场和/或磁场的影响下，气体或气体混合物的至少一个分子的两个原子之间的至少一个键断裂。以非直线方式将气体或气体混合物注射通过电场和/或磁场，以增大气体分子运行通过该场的距离，并由此提高气体或气体混合物分子的转化效力。

1. 将第一气体或气体混合物转化为可能含有由该转化产生的液体和/或固体产物的第二气体或气体混合物的方法，该第一气体或气体混合物包含至少一些在构成分子的两个原子之间含有至少一个键的分子，其中，在对所述第一气体或气体混合物施加的电场和/或磁场的作用下，所述分子的两个原子之间的至少一个键断裂，该方法的特征在于将气体或气体混物流以非直线方式注射通过电场和/或磁场，以增大气体分子运行通过所述场的距离，并因此提高气体或气体混合物分子的键的断裂效力。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述第一气体或气体混合物是包含氟化气态流出物、特别是 PFC、HFC 或类似气体的混合物。

3. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述第一气体或气体混合物包含在氟原子和另一原子之间具有键的分子，其通过穿过电场和/或磁场能够产生分子氟。

4. 如权利要求 1 至 3 之一所述的方法，其特征在于将气体或气体混合物如下注入所述场中：气体或气体混合物的切向运动的量大于所述气体或气体混合物的轴向运动的量。

5. 如权利要求 4 所述的方法，其特征在于切向运动的量远大于轴向运动的量。

6. 如权利要求 1 至 5 之一所述的方法，其特征在于将至少一部分气体或气体混合物在受到电场和/或磁场作用之前以具有切向速度分量的方式注入空腔。

7. 如权利要求 6 所述的方法，其特征在于通过包括切向分量的多个注射注射气体或气体混合物。

8. 如权利要求 1 至 7 之一所述的方法，其特征在于切向注射规则地分布在圆周上。

9. 如前述权利要求之一所述的方法，其特征在于注射位于相同平面

中。

10. 如前述权利要求之一所述的方法，其特征在于注射位于不同平面中。

11. 如前述权利要求之一所述的方法，其特征在于位于相同平面中的注射规则分布。

12. 如权利要求 1 至 11 之一所述的方法，其特征在于在第一平面进行待处理气体的注射，并在第二平面进行例如空气、氮气或氧气的推进气体的注射，第二平面优选与第一平面平行。

13. 用于实施如权利要求 1 至 12 之一所述的方法的气体注射装置，其特征在于该装置包括至少一个气体注射通道，其优选位于与上端封闭的所述管的轴垂直的平面中。

14. 如权利要求 13 所述的装置，其特征在于其包括至少一个第二气体注射通道，其优选位于与该管的轴垂直的平面中。

15. 如权利要求 13 或 14 所述的装置，其特征在于其包括具有两个层面并还包括用于注射辅助气体的孔（203）的动态注射头。

气态流出物的常压等离子体处理

本发明涉及将第一气体或气体混合物转化为可能含有由该转化产生的液体和/或固体产物的第二气体或气体混合物的方法，该第一气体或气体混合物包含至少一些在构成分子的两个原子之间含有至少一个键的分子，其中在对所述第一气体或气体混合物施加的电场和/或磁场的作用下，所述分子的两个原子之间的至少一个键断裂。

用于破坏流出物的这种方法特别可从 US-A-5,965,786 获知。

等离子体特别用于从制造半导体的薄层沉积和蚀刻过程排出的排放物中去除污染。这些流出物（氟化气体、腐蚀性卤化化合物、气态氢化物、有机金属前体，等等）在每个泵 15 至 60 升氮的流量下以相对较高的浓度存在于主真空泵的废气中。为了转化这些大量有害分子中的大部分，常压微波放电优于其它方法，因为其能够诱发大量离解的非弹性碰撞的高电子密度（ 10^{12} 至 10^{15} 厘米⁻³）。

常压微波等离子体的一个特征是重粒子（中性粒子和离子）吸收相对较高的平均能量。在含有排放物的介电室的中轴区中，气体温度可以实际达到 3000 至 7000K。该室（例如介电管）的壁应该保持在与物理完整性相容的最低温度。还优选通过与其接触的载热介电流的循环来将其冷却。因此存在从中轴向边缘递减的径向温度梯度。当温度降低时，气体密度提高，电离较不可能，并促进带电粒子的再结合。由此，随着温度从中轴向边缘递减，电子密度降低。视觉上，发现排放物的发光强度随着其进一步远离中轴而衰减。在一些情况下，对于小于管半径的轴向位置，电子密度变得非常低，且排放物不再填满后者的横截面。于是排放物被称为已经收缩。

电子密度朝边缘的这种径向分布的形式特别取决于等离子体的操作参

数：氦气中各种污染气体的性质和浓度，总流速和微波功率。其还取决于之前的固定参数，例如放电管的内径及其制造材料的性质（特别通过导热率）。

可以理解的是，电子强度和气体温度的径向分布影响气态介质和管壁之间的热交换关系，并因此影响后者的稳定性。已经发现，氦含量中大约1%的一些气体（例如氦气和氢气）具有促进排放物的径向膨胀并因此提高管壁附近的气体温度的作用。由此，热效应引起的管壁老化加重。

还发现，一些气体具有相反影响并促进排放物的径向收缩。在这种情况下，通常观察到，等离子体不会保持始终集中在中轴上，而是在管的横截面中无规移动。当等离子体偏离中心并接近管壁时，其暂时暴露在非常高的气体温度以及具有更高能量的脱离热力学平衡的电子作用下。该极限情况在于，当等离子体作为一种或多种非常致密的单丝存在时，它们如果与壁接触足够长的时间，就会对后者产生极端的局部应力。因此存在通过热机械过载、由高能氟化物物质造成的管壁点腐蚀以及介电冷却流在等离子体在壁上的接触点背面的管壁外表面上的碳化而破坏壁的危险。

这种问题的第一解决方案包括使用由非常高性能的材料（例如氮化铝）制成的管，使用该管，这种劣化现象变得极其罕见，而非不可能预见其发生。特别地，通常通过可以利用各种卤化气体、plasmogenic 气体（例如氦气）和各种添加剂，例如氦气、氢气或其它化学添加剂，或甚至重稀土气体（所有这些均以通常未知的非常不定的比例存在）的使用方法的特征设定控制收缩现象和成丝的参数。

此外，等离子体与壁之间的接触现象本身是完全随机的，因此非常难以防止这些现象，其引发危害操作并因此危害装置安全性的风险。

此外，等离子体的径向密度梯度的存在还极大地限制了流出物破坏系统的性能。实际上，该室的边缘区域较冷且电子衰减。因此，与中心区域相比，在这一边缘区域较不可能发生污染物分子的离解，并促进它们由它们的片段重组（由于存在相对较高的绝对浓度）。从该低能边缘区域通过该室的污染物气体分子，与在中轴附近通过相比具有低得多的离解可能。

可以想像到，所述分子在其通过过程中由于扩散、对流或湍流而移向较热的中心区域。然而，在氮气中，如果考虑到离开主泵的氮气总流量，等离子体柱相对较短且通过速度相对较高，那么这些用于材料交换的方法几乎没有时间完成。

本发明还涉及通过例如 NF_3 的分子在等离子体中的裂化获得例如氟 F_2 的气体的发生器。以本申请人的名义在 2005 年 6 月 29 日提交的国际专利 PCT/FR05/01652 中描述了这种方法和相关发生器，该专利的内容经此引用并入本申请。

本发明特别能够针对室中、特别是管中的微波等离子体引起的问题：

- 一方面，通过对抗直径和等离子体的无规轴向偏心的变动，改进放电管的耐久性和可靠性，
- 另一方面，通过迫使污染物气体分子在等离子体密集区中沿着明显更长的路径前进，更好地利用在该系统中平均供应的过量活性物类，以及提高相对于注入功率的转化效率。

本发明的方法的特征在于，将气体或气体混合物流以非直线方式注射通过电场和/或磁场，以增大气体分子运行通过所述场的距离并因此提高气体或气体混合物分子的破坏效力。

优选地，将气体或气体混合物如下注入场中：其中气体或气体混合物的切向运动的量大于所述气体或气体混合物的轴向运动的量，此外，切向运动的量远大于轴向运动的量。

根据本发明的一个特征，将至少一部分气体或气体混合物在受到电场和/或磁场作用之前以具有切向分速度的方式注入空腔，优选管腔。

优选地，通过包括切向分量的多个注射注入气体或气体混合物。

根据优选方案，切向注射规则地分布在圆周上。

各种不同的实施方案是可行的，特别是：

注射或气体混合物均位于相同平面中；

或

注射位于不同平面中。

位于相同平面上的注射规则分布在该平面中。

根据一个实施方案：

至少一个平面仅有一个注射；和/或

至少一个平面有两个呈 180° 的注射；和/或

至少一个平面有三个呈 120° 的注射；和/或

至少一个平面有四个呈 90° 的注射。

一般而言，注射平面与受到场作用的管或空腔的轴垂直。然而，根据本发明的一个变体，至少一个注射通过下述孔进行——确定该孔的方向，以产生与气体流向或流入空腔的所需流向平行的注射气体速度分量。例如，在气体注射到空腔、特别是管腔（其通常在其使用过程中垂直放置）中且气体向下流动的情况下，有时优选不水平地进行这种注射，而是以相对于空腔的垂直轴以在 0° 至 90° 、优选 20° 至 70° 之间变动的角度、更优选以大约 45° 向下倾斜的方向进行注射。

位于蚀刻和沉积反应器的泵出口处的等离子体器件的操作条件（在大气压或接近大气压下）应该，一般而言，使其能够在来自数个蚀刻室的废气同时连接到去污染装置上并同时操作时在入口处吸收大于 80 升/分钟（slm）的总流量。气体主要由氮气构成。为了获得最稳定分子、例如 PFCs 的良好转化效率，必需的总功率通常应该大于 3kW，并对空腔、特别是放电管的外壁提供冷却。

本发明的实施通常能够建立下述流体动力系统——其趋于保持该系统的轴对称并防止随机干扰、特别是具有电磁或热性质的随机干扰使等离子体偏离轴位置。

在本发明的优点中，可以指出：

- 降低壁平均温度，由此能够进一步延长进行放电管的预防性维护操作的时间间隔，
- 保护等离子体远离空腔（例如，管）壁，以防止该壁温度的局部升

高，这可能达到大约 1000℃。

通过优选使流体产生螺旋运动（当使用轴对称的空腔时）以及通过具有高的和低的等离子体能量的区域之间的湍流促进材料交换，本发明的流体流能够相当大地延长气体在活性区中的路程。

在实践中，特别是在需要保持螺旋运动时，优选遵循一些限制条件。
优选地：

- 必须首先保持器件的紧凑性，如果可以，不在器件中添加与根据本发明注射气体无关的任何明显的补充部分，

- 还应该在待处理的气流上保持有限的压力损失，在用于破坏来自制造半导体的反应器的流出物的情况下，其是由主泵排出的废气的操作压力施加的。

在一般方式中，气体注射优选是切向的，并通过在连接管道（这些管道在放电管的上游引入排出气体流）的法兰中提供的一个或多个通道进行。

特别在气体螺旋运动的情况下，用于获得这种运动的这种推进气流可以被降至出自主泵废气的上述气态流出物。为了稳定地保持这种运动，气体切向运动的量通常优选明显大于其轴向运动的量。这包括在为管供料的连接区域提供切向进气道，它们各自具有远小于放电管直径的横截面。这为器件的压力损失增加了明显的成分，其不应该达到使来自主泵的废气的总超压超过容许的实用限的值。

然而，处理流出物的系统通常以可变容量使用，通常永久具有一至四个同时卸料的工艺反应器。为了保持螺旋运动（特别是在观察最大压力损失的同时），气体注射通道的直径与被处理的流相适应。

为了适应大范围内的可变流速，可以例如使用推进气体的补充辅助流以引发涡旋，这不必受到入口处的最大超压的限制。更确切地，操作通过等离子体（特别通过微波）处理流出物的系统通常要求添加一种或多种辅助的反应气体，例如空气、氧气、蒸汽，等等，例如以压缩空气的形式提供。此外，非常通常地，出于与操作有关的原因，将这种空气流增加至超出完成转化污染物的化学反应所必需的简单值。这种附加的空气流可以以

数巴的压力出自制造半导体的工厂的分布网络。因此，其可以非常好地用在小直径孔上。此外，由本发明的气流存在（特别是这些气体的螺旋运动）引起的污染物破坏的比效率提高极大补偿了附加的稀释。

具体而言，该注射系统可以具有数种形式。切向通道可以仅在一个层面或在数个层面出现。以已知方式提供注射通道（流的分割）上游的气体进料，使得不增加任何明显的压力损失。

当例如如专利 US-A-5,965,786 中所述使用介电管时，该管的最大内径由排放物的电子密度径向梯度现象控制。在所有其它因素均相同的情况下，当该管的内径值提高时，发现污染物的转化效率首先提高，因为停留时间随着横截面的增大而提高。然而，超出一定值时，由于排放物的横截面占据管横截面的部分越来越小，且边缘冷区的径向延伸范围增大，因而效率降低。因此，更高比例的污染物分子可能在具有低反应活性的区域通过该管，该器件的转化率降低。

通过增加气体的螺旋运动，可以使用明显大于没有这种气体运动时所用介电管内径的介电管内径，而不会大大降低转化效率。使用较大直径的管，能够在提高向等离子体提供的功率的同时处理更大的流速，同时不会加重对该管的热应力且不会有更大的压力损失。

参照下述附图阐述本发明：

- 图 1 显示了根据本发明的气体注射系统的截面图；
- 图 2 显示了图 1 的器件的沿 A 的截面；
- 图 3 显示了图 1 的器件的沿 B 的截面；
- 图 4 和 5 显示了测量的不同结果图；
- 图 6 显示了带有单个步骤的动态注射头的垂直截面图；
- 图 7 类似地以垂直截面显示了带有两个阶段的动态注射头。

在图 1 中，与 US-A-5,965,786 中所述的器件相比，气体注射器件 1 已改进，在 US-A-5,965,786 中所述的器件中，仅有例如一个切向气体注射，其在直径几乎等于制造等离子体（依靠图中未标示的装置）的介电管 5 的

侧面圆柱形开口中进行。如果考虑垂直取向的轴 X-A' (介电管 5 和气体注射腔 4 的轴), 根据该例子, 通过部件 2、经由位于与 X-X' 垂直的平面中的四个注射孔 7、8、9 和 10 (图 1 和 2) 进行待处理的气体注射。这些孔分别通过通道 11、12、13 和 14 延伸以与气体 4 的注射腔连接。根据该例子, 这四个通道和孔的方向分别间隔 90° 。参看图 2, 其沿正交面 A-A 穿过部件 2 的截面。能够引燃等离子体的电极 3 位于气体注射空腔的上方。分别间隔 180° 的第二组孔 20、21 和气体注射通道 22、23 位于正交面 B-B (参看图 3 中的截面) 中。将气体注入这些孔, 例如在压力下的气体 (例如 2 至 10×10^5 Pa), 例如总是可从制造厂中得到的压缩空气。这种加压气体具有推进效果, 以使得从平面 A-A 中的四个孔中流出的待处理气体形成螺旋运动。

还可以将待破坏的工艺气体注入平面 B-B, 但是优选在压力 (优选 1 至 10×10^5 Pa) 下注射空气、氮气和可能的促进与被破坏分子的反应的氧化气体。各种气体的所有注射取向均是可行的, 特别是在不与管轴垂直的平面中进行的、而是以小于 90° (并流) 或大于 90° (对流) 等的角度进行的取向。

在该例子中, 通常在均衡室 (未标示) 将整个流体预先分割, 从而以均匀分布的方式进入四个通道 7、8、9 和 10, 在均衡室中, 将气流混合并使其状况均匀, 其中出现了来自泵的废气的主通道。这种室以相对对称的方式划分成四个支通道。输入流和来自该室的分割后的输出流应该尽可能平行以不增加压力损失。

在高流速下 (例如同时连接四个室), 必须以这种流速使用注射辅助气流的通道 (平面 B-B), 以具有足以保持气体的螺旋运动的切向脉冲。然而, 可以通过这些通道 22、23 注射最少的压缩流, 所述压缩流用于提供实现全氟化分子的化学转化反应所必需的氧气的量。

已经用被氮气以百万分之 5000 体积份 (ppmv) 的典型浓度稀释的 SF_6 混合物进行破坏实验。以待处理的 SF_6 量的大约 1.5 倍的速率添加氧气作为辅助的反应性气体。图 4 显示了 SF_6 的破坏速率与提供给等离子体的微

波功率（净值）、以及进入均衡室的气体入口与在热交换器（图中未标示，用于冷却离开发生放电的介电管下游的气体）中冷却之后的气体出口之间的总压力损失的函数关系。

不按照本发明和按照本发明（也就是说，具有沿着接近管4的直径的直径仅有一个径向气体进口的部件2，和根据本发明的带有切向气体注射的部件）的 USP 5,965,786 的相同器件（其它所有情况均相同）的性能显著改进。

实际上，根据本发明，在大约 3000W 的功率下获得 90% 的破坏率，在 3500W 的功率下获得 99% 的破坏率。在没有本发明的情况下，不可能以足以提供实用值的性能处理 80/升/分钟（slm）的流速。

使用不执行本发明且流速仅为 60slm 的器件，需要超过 5500W 的功率来破坏 95% 的相同浓度的 5000ppmv 的 SF_6 。将其与本发明（60slm 和相同混合物）进行比较，在本发明中，需要小于 2500W 的功率。

在 80slm 的附加测量表明，结果极少取决于 1000 至 5000ppmv 之间的 SF_6 浓度。

压力损失完全保持在工业应用所规定的限度内，对于可能由一些操作条件引起的无意波动情况可能有一些差值。

此外，实际上已经在等离子体的空间分布及其随着时间的稳定性方面发现径向变化。等离子体很好地保持集中在轴上并具有明显的径向延伸，该延伸小于在没有气体螺旋注射时进行注射的情况。用照相机通过透明石英管以侧面入射进行显像。这种显像表明，不存在偏离中心引起的不稳定性且不存在等离子体附着到管壁上的现象。还在陶瓷管中进行了轴向观察，其证实了在该管横截面中心的等离子体的固定性质。

还发现，在使用本发明的情况下，等离子体发出的热量小于不使用本发明的情况。

可以在标称条件下在石英管中经过数小时进行破坏实验，而不会在管壁上注意到任何损害，特别是腐蚀性氟化化合物在表面上的化学侵蚀之后的模糊。作为比较，在不执行本发明的相同条件下，石英管在数分钟内因

为化学侵蚀和/或局部熔化而被穿透。

对于 50 和 60slm 的总流速，使用相同的注射程序（工艺流出物通过直径约为介电管的一半的 4 个切向通道进入，压缩空气通过直径约为通道 1、8、9 和 10 的一半的两个通道 22、23 进入）。相对于微波功率的破坏速率远远优于 80slm，且压力损失下降。

当总流量降至低于 50slm 时，对于低至 30slm 的总流量，在这种供应构造中仍能保持稳定的螺旋运动。然而，在气流中注意到略低的稳定性。

在低流速下，因此优选使用辅助注射通道 22、23 以提供补充的推进力以保持气体的螺旋运动，同时将附加的空气或氮气流提高至例如 50slm 的总流速。

因此，当仅一个蚀刻室在运行（大约 20slm 的流速）时，在来自工艺设备的废气的流速为 20slm（一个蚀刻室）时通过辅助注射通道添加 30slm 的空气或氮气。

在来自工艺设备的废气的流速为 40slm（两个蚀刻室在运行）时，通过辅助注射通道添加 10slm 的空气或氮气。

图 5 显示了在上述第一种情况下（20+30slm），破坏速率和压力损失的变化与净微波功率的函数关系。要注意的是，无论全氟化气体的浓度如何，特别是在 1000 至 5000ppm 之间，对于第二种情况（40+10slm），曲线非常类似。

图 6 中显示了具有一个阶段的动态注射头，其具有室 101 以均衡气体或气体混合物的压力。

将待处理的气体通过通道 100 注入室 101 中，在此均衡气体压力。将该室界定为环绕管 105 的圆柱形冠状物 101，在其中经由注射 106 通过环绕管 105 上部的主体 108 和用于引燃等离子体的电极组 104（其穿过室 101 的盖子 102 和室 103 的主体）注射待处理的气体。管 105 的下部在 107 处变宽以安装到介电管（未标示）上。

图 7 中显示了带有两个阶段的动态注射头，其中与图 6 中相同的元件带有相同的参考号。通过位于上部的孔 201 进行待处理气体的注射，同时

通过与压力均衡室 205 相联的“底部”孔 203 进行通过通道 204 供应的辅助气体注射（氮气、氩气）。

动态注射头直接垂直安装在产生等离子体的陶瓷管上。

图 6 和 7 中所述的注射头使气体产生圆周运动，具有与管同轴的向下偏移，从而使产生的等离子体不会意外附着到壁上，并充分与其分离以提供增强的管保护。由此保护的陶瓷管（5）使其热负荷降低了 25 至 35%，这导致油温远低于不存在气体的向下圆周运动的情况。

冷却系统油不会在与热陶瓷壁接触时受损（在管外壁（油侧）上不存在碳质沉积物，证实了该器件的效用和管“表层温度”的均匀性）

可以降低该装置的预防性维护的频率。

为了使动态注射有效发挥作用，通常必须根据注射头的几何构造（注射器数量、注射器直径、入射角，等等）以大约 2 至 60 升/分钟的最小气体流速注射。

为了在等离子体区域保持在永久“涡旋”状态中，应该通过添加在另一中性气体中的补充氮气流（0 至 50 升/分钟）来连续调节总流速（根据待处理的室的数量计算流速，数个室并联到该系统上）。

在所有情况下，待处理的主泵和附加氮气的流速之和应该大于等离子体的最小操作流速，其在所有情况下均不可以低于 2 升/分钟。

上述本发明不限于表面波等离子体，而是涉及保持在空腔中、特别是介电管中的任何常压微波等离子体，无论其来自共振腔还是在微波电路内部，例如在中空矩形导管中。

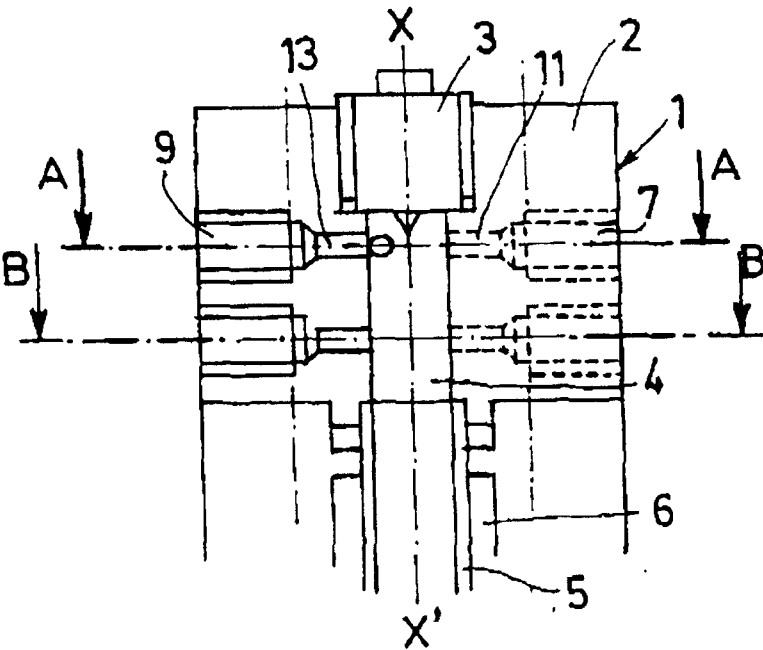
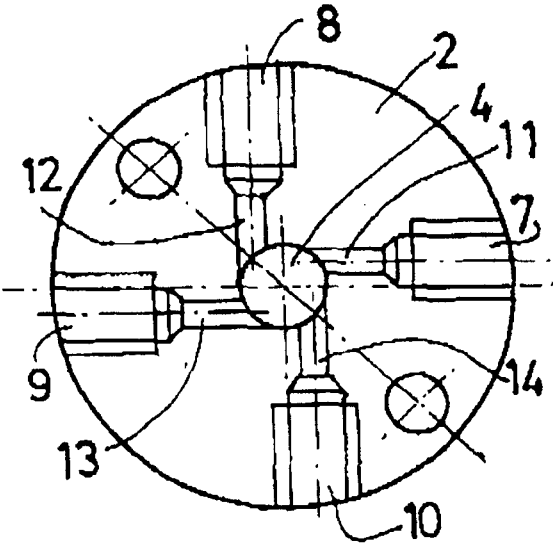
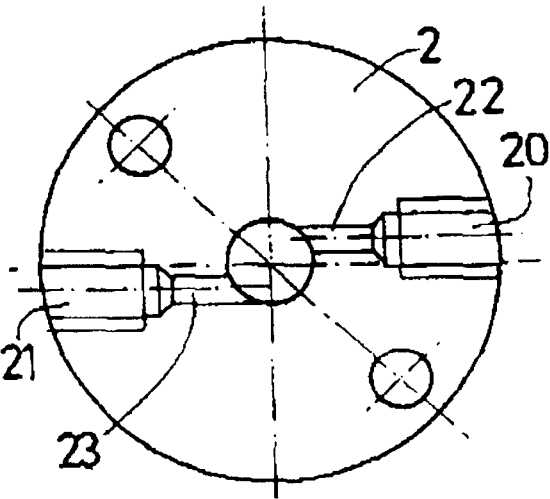


图 1



截面 A-A

图 2



截面 B-B

图 3

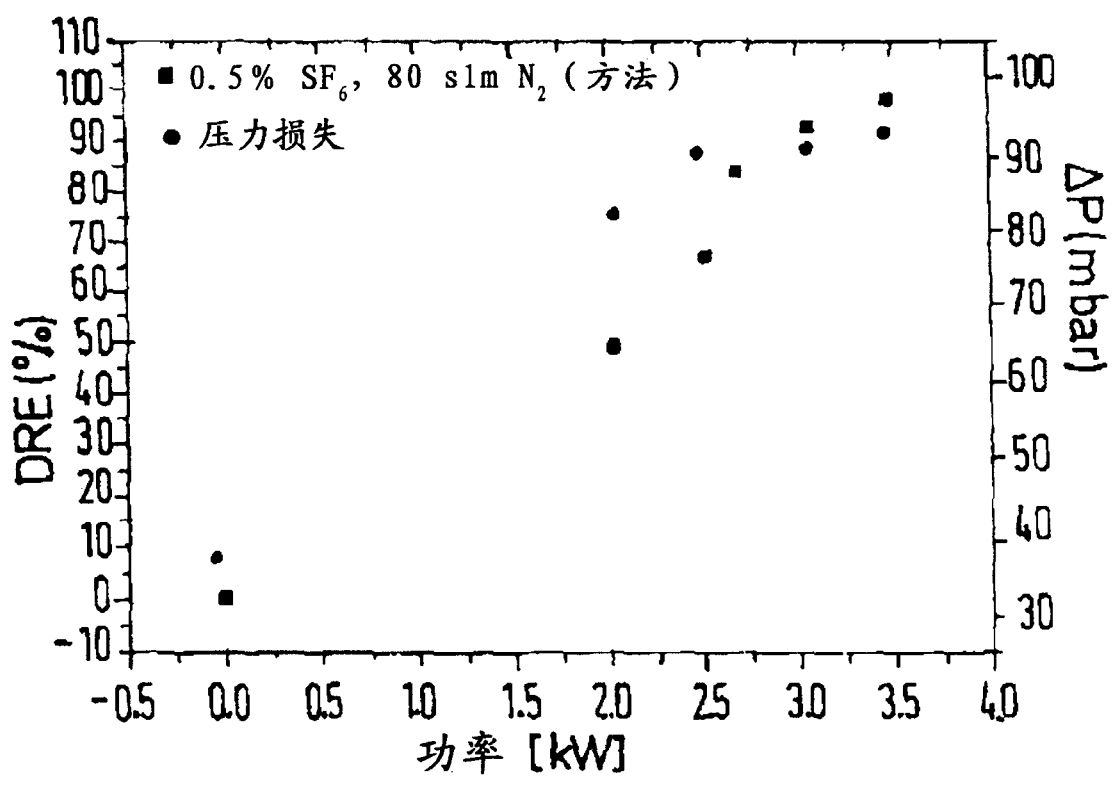


图 4

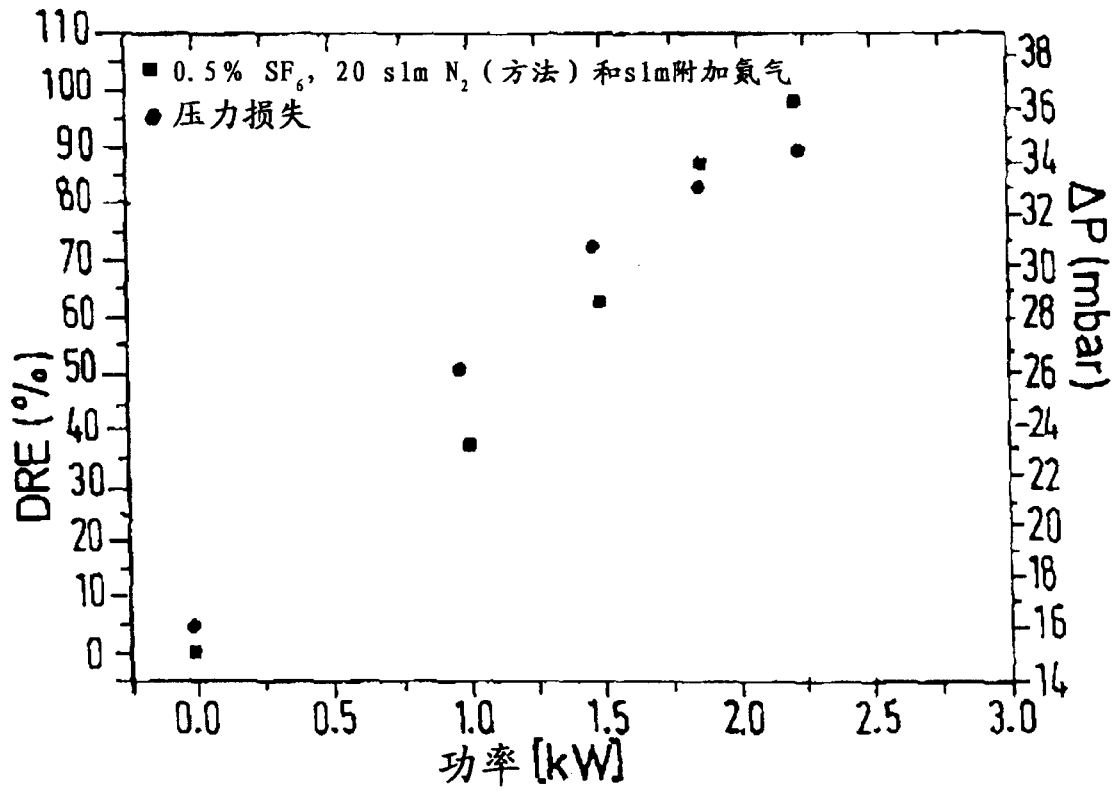


图 5

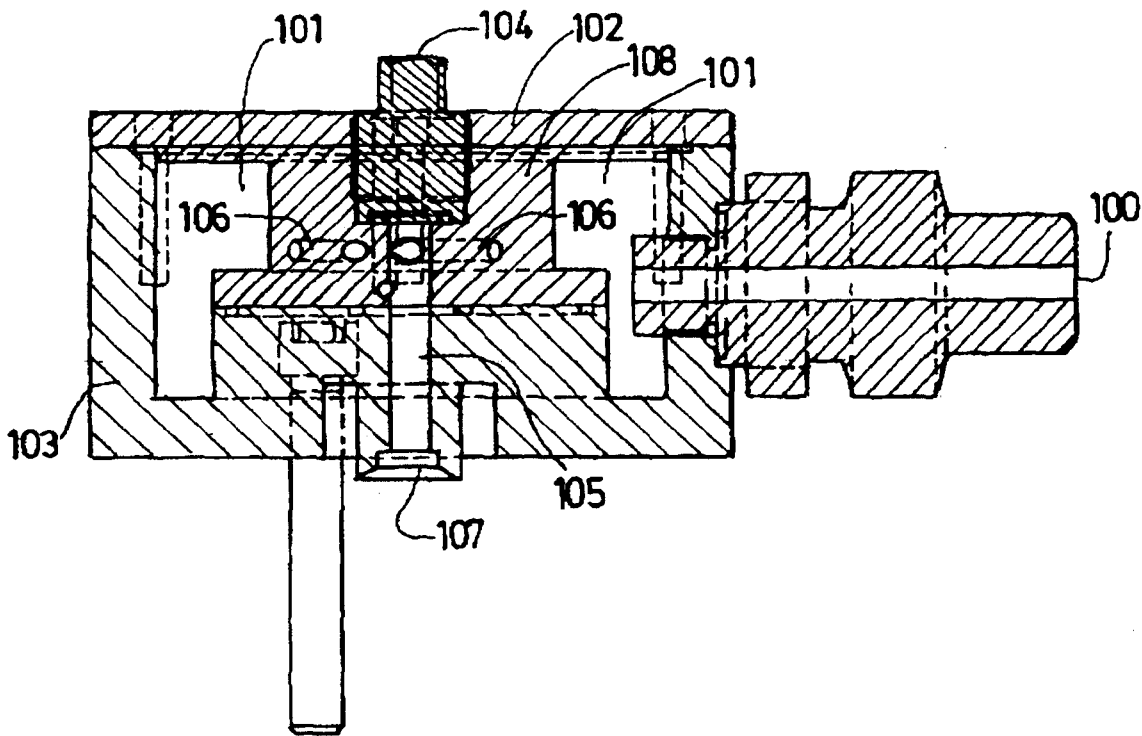


图 6

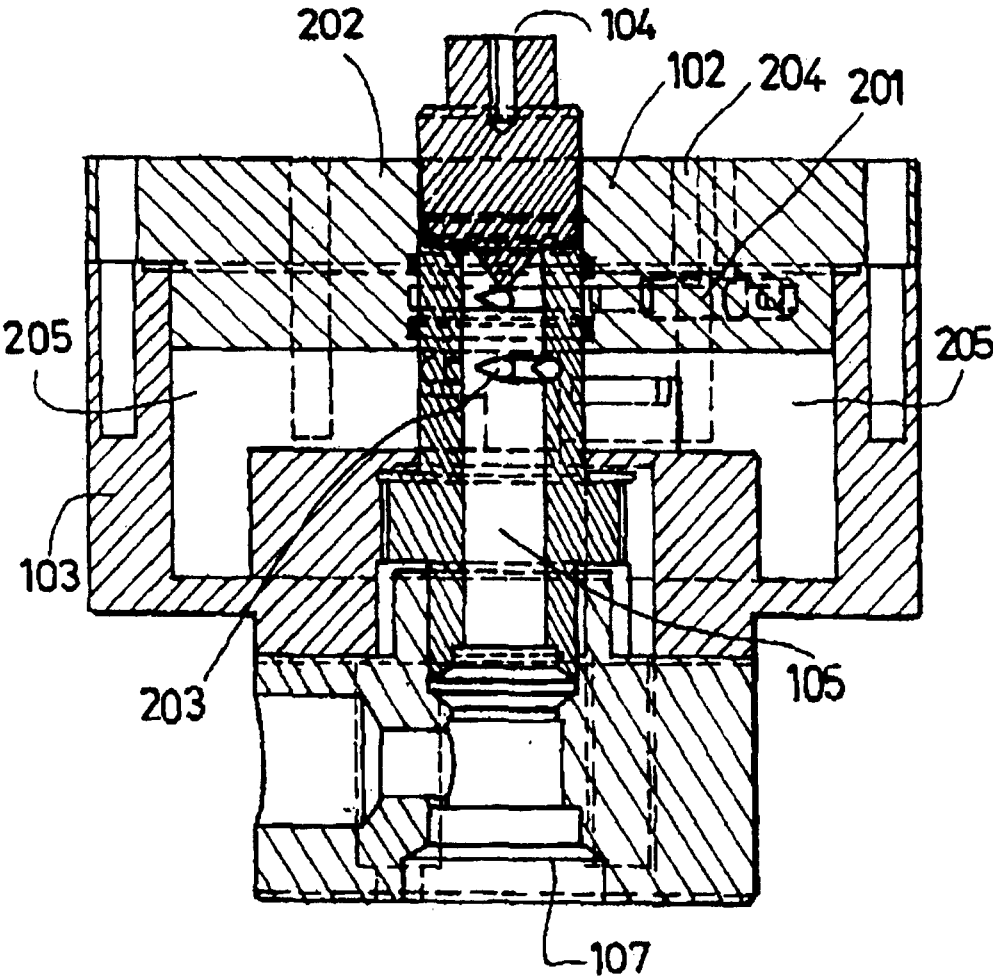


图 7