

三氟化氮纯化的新工艺

宋海华¹ 付 曼² 高世选²

(1. 天津大学化工学院, 天津 300072; 2. 中国船舶重工集团公司 718 研究所, 河北 邯郸 056027)

摘要:三氟化氮作为等离子蚀刻剂和化学气相沉积室的清洗气体, 可根据粗三氟化氮气体中各组分的沸点及物理、化学性质的差异选择不同的纯化工艺及设备。研究了冷阱法、吸附法、改进的吸附法 3 种纯化工艺的优缺点, 并提出了一种新的纯化工艺, 即用碱液清除酸性杂质及用精馏的方法排除轻组分与残余重组分。实验结果表明, 新的纯化工艺可获得三氟化氮体积分数大于 99.9% 的高纯度产品, 从而能够满足半导体工业的要求。

关键词:三氟化氮; 精馏; 沸石吸附器; 碱液洗塔

中图分类号: TQ028.3

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2004)04-0051-03

A new process for purifying nitrogen trifluoride

SONG Hai-hua¹, FU Man², GAO Shi-xuan²

(1. School of Chemical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China;

2. The 718 Research Institute, China Shipbuilding Industry Corporation, Handan 056027, China)

Abstract: For purification of nitrogen trifluoride (NF₃) which is used as a plasma etchant and cleaning gas for chemical vapor deposition (CVD) chambers, a few purification methods and equipment may be chosen according to differences in boiling points and physico-chemical properties of NF₃ and its impurities. After weighing the advantages and disadvantages of methods such as cold trap, adsorption and improved adsorption, a new purification process was proposed, in which the lye was utilized to remove acidic impurities and the distillation technique was used to separate off the light and heavy impurities. The results indicate that the new purification process may obtain highly pure produce of NF₃ gas with its purity exceeding 99.9%, which can meet the needs of semiconductor industries.

Key words: nitrogen trifluoride gas; distillation; zeolite adsorber; lye washing tower

全氟化合物广泛应用于半导体的生产过程中, NF₃ 最初是取代以前使用的温室气体(例如 C₂F₆), 用作等离子化学气相沉积(chemical vapor deposition, CVD)室的清洗气体^[1]。20 世纪 90 年代后, 它逐渐代替 CF₄(O₂)成为等离子化学沉积蚀刻(chemical deposition etch, CDE)工艺的蚀刻气体, 因此, NF₃ 气体被称作“电子气体”。高纯的电子气体对半导体元件的生产至关重要, 已经证实, 即使电子气体中质量分数为 10⁻⁶的杂质进入生产半导体元件的工序中, 也能导致蚀刻线加宽, 使每个元件的信息量减少, 从而使高密度集成电路产品的不合格率增加^[2]。这就需要提高 NF₃ 的纯度以满足生产需求。

1 NF₃ 的性质及制备方法

1.1 NF₃ 的性质

NF₃ 是一种氧化剂, 常温下为稳定气体, 但当温度升至 350℃左右时, 其反应性与氧气相当, 在更高温度时, NF₃ 可离解成 NF₂ 和 F, 其反应性相当于原

子 F。然而在通常情况下, NF₃ 比 F₂ 稳定且易于处理^[3]。在半导体工业中, 就是利用 NF₃ 的这个性质, 把 NF₃ 作为蚀刻剂和 CVD 室清洗气体。

1.2 NF₃ 的生产方法

NF₃ 的合成方法有化学法和电解法 2 种。化学法主要包括叠氮氟化物与元素氟发生反应、碳酰氟与 CF₄ 和 NO₂ 反应^[4]以及在氟化氢铵存在的情况下氨与氟反应^[5]等方法; 电解法主要有电解熔融的氟化氢铵^[6]、在氟化氢过量的情况下电解氟化氢铵与氟化氢的熔融混合物^[7]。与化学方法相比较, 电解法更易于控制, 收率也较高。

2 现行的 NF₃ 纯化方法

无论是用化学法还是用电解法制得的粗 NF₃ 气体都含有 N₂、O₂、F₂、HF、N₂O、NHF₂、N₂F₂ 杂质。根据 NF₃ 与杂质各组分的沸点不同, 可将杂质分为 2 类: 沸点低于 NF₃ 的组分称为高挥发性的杂质, 又称轻组分, 如 N₂、O₂、F₂; 沸点高于 NF₃ 的组分称为低挥

发性的杂质,又称重组分,如 HF、 N_2O 、 NHF_2 、 N_2F_2 。

根据 NF_3 纯化方式及步骤的不同,现行的主要纯化方法有冷阱法、吸附法、改进的吸附法。

2.1 冷阱法

最简单的 NF_3 纯化方式就是使粗 NF_3 气体进入图 1 所示的冷阱中。

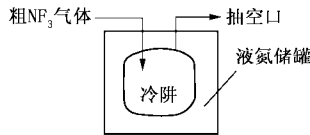


图 1 冷阱法流程

浸泡在液氮中的冷阱温度可达到 $-150^{\circ}C$, 此时 NF_3 和重组分液化, 在抽出口处排出轻组分, 为防止污染, 应吸收排出气体中的 F_2 等污染物。然后将冷阱拿到空气中自然升温, 在 $-100^{\circ}C$ 左右回收 NF_3 产品气, 并将重组分滞留在冷阱中, 从而实现 NF_3 气体的纯化。这种纯化方式得到的 NF_3 产品气的纯度较低, 且滞留在冷阱中的重组分若处理不当还会引起爆炸反应。

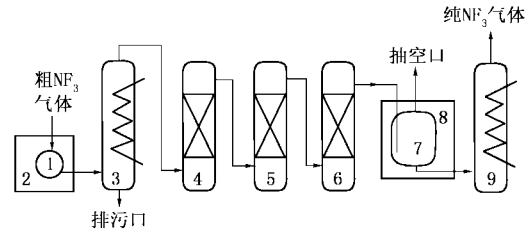
2.2 吸附法

由于滞留在冷阱中的重组分发生爆炸的危险性较大, 因此需要在粗 NF_3 气体进入冷阱之前除去重组分, 图 2 所示的吸附法^[6]就解决了这个问题。

在这个流程中, 从反应器出来的气体首先进入气囊中收集起来, 然后在热交换器中除掉部分的 HF, 在 NaF 吸附器中进一步除去其余的 HF; 随后气

体在通过沸石吸附器时, 吸附掉其中的 N_2O 和 N_2F_2 ; 然后气体进入冷阱排除轻杂质并使液化的 NF_3 通过热交换器形成 NF_3 产品气而收集。当然, 吸附器都是成对出现的, 以便能够交替使用。

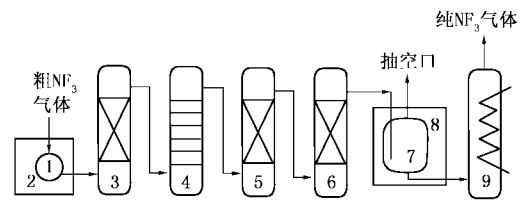
这种纯化方式得到的 NF_3 产品气的纯度能够达到 95% (质量分数, 下同), 但由于沸石吸附器的寿命很短, 只有 4~10 h, 所以此方案还需改进。



1—气囊; 2—气密容器; 3, 9—热交换器; 4—NaF 吸附器; 5, 6—沸石吸附器; 7—冷阱; 8—液氮储罐

图 2 吸附法流程

2.3 改进的吸附法



1—气囊; 2—气密容器; 3—Ni 金属反应器; 4—KOH 洗塔; 5—Na 式沸石吸附器; 6—Ca 式沸石吸附器; 7—冷阱; 8—液氮储罐; 9—换热器

图 3 改进后的吸附法流程

(上接第 50 页)

转动而翻动, 并均匀地向下撒扬形成料幕, 与冷却空气逆流接触进行热交换。通过筒体后的肥料温度可由原来的 $70^{\circ}C$ 以上降至 $45^{\circ}C$ 以下, 且肥料不结块, 容易筛分。

3.4 筛分和包装系统

双层振动筛框体由弹簧支承, 倾斜 12° 安装。由冷却机送来的肥料落到倾斜筛网上, 通过振动和重力的作用, 物料向下作抛掷运动, 从而可将物料机械地分离为粗料、成品和细料, 达到分级目的。筛分后获得粒度为 $1.5 \sim 4.3 \text{ mm}$ 的成品, 由输送带送到成品储料斗, 经过计量和包装, 送仓库库存, 粗料和细料由返料输送带送往链式破碎机粉碎处理。

3.5 返料破碎

立式链锤破碎机安装在 2 台混料机旁。将返料输送带送来的粗料、细料加入到破碎机内, 被旋转的链锤粉碎, 粉碎后的物料从下方卸料口排出, 细度达

1 mm 以下。粉料被分配成两路分别送回到 2 台混料机, 进行物料混合再造复混肥料循环。

4 改造后工艺流程的优点

改造后的年产 3 万 t 设备工艺流程有以下优点:

①可生产多品种复混肥料。对原材料、氮、磷、钾肥料(NPK)配比的适应性比较宽, 能根据造粒工艺要求选择间断和连续性造粒方式。和旧流程相比, 新工艺流程生产的复混肥成品率高, 产品品质好, 颗粒圆滑均匀。

②产品质量达到国家规定的复混肥技术标准。

③设备配置完善, 工艺流程合理, 操作方便简单, 工艺指标容易控制。

④采用原来厂房, 节省基本建设投资。充分利用原流程设备, 整个改造工程仅投资 70 多万元, 投资成本低, 经济效益显著。■

改进后的吸附法^[8]的特点有:

①用 KOH 洗塔代替了 NaF 吸附器,碱液与酸反应生成盐,可有效地除去气体中的 HF。

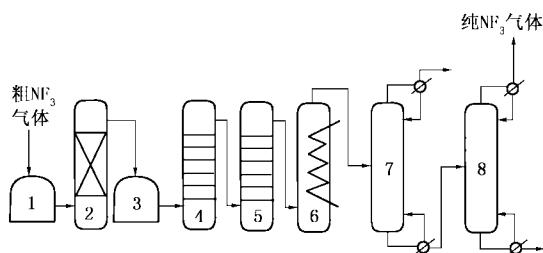
②增加了 Ni 金属反应器。Ni 金属反应器的作用是在高温(150 ~ 540℃)下分解 N_2F_2 ,以使进入沸石吸附器的气体中 N_2F_2 的体积分数降到 0.03% 以下。

这个方法生产的 NF_3 产品气的纯度为 98.5% 以上,而且流程中的沸石吸附器的寿命比原吸附法至少要延长 4.5 倍,可达到 10 ~ 45 h。

上述 3 种方法都是利用在冷阱中的气化操作来制取纯 NF_3 气体,由于只涉及单级气液平衡,所以 NF_3 产品的纯度一般不会超过 99%,无法满足当前半导体工业的要求。

3 精馏纯化方法

笔者提出的精馏纯化方法涉及到多级气液平衡过程,所以能够大大提高 NF_3 产品气的纯度。实验流程如图 4 所示。



1,3—气体贮罐;2—Ni 金属反应器;4,5—KOH 洗塔;
6—热交换器;7,8—精馏塔

图 4 精馏提纯法流程

首先将粗 NF_3 气体储存于气体储罐中以保证整个流程的连续运行;Ni 金属反应器在高温(150 ~ 540℃)下可分解 N_2F_2 和部分 NHF_2 ;气体储罐起到缓冲的作用;在 KOH 洗塔中除去 HF 及在 Ni 金属反应器中生成的 N_2O_2 等酸性杂质;热交换器除去气体从碱液中带来的水分并将气体的温度降至 -100 ~ -30℃;然后气体进入精馏塔,由塔顶排出轻组分,其中含有的 F_2 等污染物被吸收掉;由塔底排出的物

料进入下一个精馏塔,在下一个精馏塔塔顶获得 NF_3 产品气体,而重组分杂质由塔底排出。由实验可知,通过这种方案获得的 NF_3 产品气纯度可达到 99.9%(体积分数)。

与其他工艺相比,该工艺有以下优点:

①以气体储罐作为缓冲设备,增加了流程操作的稳定性。

②以碱液洗塔代替沸石吸附器,使用寿命大大延长。实验证明,KOH 洗塔 4 的使用寿命在 48 h 以上,KOH 洗塔 5 的寿命在 100 h 以上。而且碱液洗塔的另一优点是它的再生操作只是更换碱液而无须加压解吸。

③以精馏塔代替冷阱,即以多级分离操作代替单级分离操作,不仅大大提高 NF_3 产品气的纯度,而且能减少能量的消耗。

4 结论

实验结果证明,精馏方法纯化 NF_3 优于当前使用的其他方法,能获得高纯度的 NF_3 产品,而且具有操作周期长、能量消耗低等优点,能够满足半导体工业对于电子气体质量的要求,具有广阔的发展前景。但现在仅是一个实验工艺流程,由于所处理的物系易于发生爆炸,所以对于生产工艺和设备还需要进一步优化。

参考文献

- [1] 梁国仑,余京松.[J].低温与特气,2001,19(6):1-5.
- [2] 余诚.[J].低温与特气,1991,9(4):26-29.
- [3] 乐志强,陈嘉甫.氟化合物[A].见:化工百科全书(第5卷)[M].北京:化学工业出版社,1998.51-55.
- [4] Lipscomb R D. Method for producing nitrogen trifluoride, dinitrogen difluoride and nitrosyl fluoride[P]. US 3043662, 1962-07-10.
- [5] Woytek A J, Lileck J T. Preparation of nitrogen trifluoride [P]. US 4091081, 1978-05-23.
- [6] Tompkins J F. Method and apparatus for handling nitrogen trifluoride and its conversion to tetrafluorohydrazine[P]. US 3356454. 1967-12-05.
- [7] Massone J.[J]. Chemie Ingenieur Technik, 1969, 41(12):695-742.
- [8] Woytek A J, Lileck J T. Purification of nitrogen trifluoride atmospheres [P]. US 4156598, 1979-05-29. ■

欢迎订阅 2004 年《现代化工》月刊,全年 12 期,定价 120 元。全国各地邮局均可订阅,邮发代号 82-67。读者也可直接向编辑部订阅。