

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

# PATENTSCHRIFT

(19) DD (11) 282 908 A5

4(51) C 7 C 17/38  
B 01 J 19/08

PATENTAMT der DDR

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

---

(21) AP C 07 C / 328 363 7 (22) 08.05.89 (44) 26.09.90

---

(71) siehe (73)

(72) Wollbrandt, Jörg, Dr. rer. nat.; Roßberg, Matthias, Dr. rer. nat.; Brückner, Ursula; Linke, Eberhard, Dr. rer. nat., DD

(73) Akademie der Wissenschaften der DDR, Otto-Nuschke-Straße 22/23, Berlin, 1080, DD

---

(54) Verfahren zur Reinigung von Gasgemischen

---

(55) Gasgemisch; Halogenkohlenwasserstoff; Ätz- und Abscheideverfahren; Mikroelektronik; Reinststoffchemie; IR-Laser; Dissoziationsenergie; Zersetzungprodukte; Reinigung

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung von Gasgemischen und findet bei Ätz- und Abscheideverfahren in der Mikroelektronik und in der Reinststoffchemie Anwendung. Ziel und Aufgabe der Erfindung ist ein Reinigungsverfahren für Halogenkohlenwasserstoffe anzugeben, das sich durch eine hohe Selektivität auszeichnet und eine hohe Produktqualität gewährleistet. Erfindungsgemäß wird das dadurch gelöst, daß mittels IR-Laser in einem Druckbereich von 100–500 Pa der Halogenkohlenwasserstoff mit der niedrigsten Dissoziationsenergie bestrahlt und zersetzt wird und die Zersetzungprodukte in an sich bekannter Weise abgetrennt werden. Erfindungswesentlich ist weiterhin, daß als IR-Laser ein CO<sub>2</sub>-TEA-Impulsar eingesetzt wird.

ISSN 0433-6461

3 Seiten

### Patentansprüche:

1. Verfahren zur Reinigung von Gasgemischen in der Mikroelektronik und Reinststoffchemie, die Halogenkohlenwasserstoffe, insbesondere Freone mit vergleichbaren Siedepunkten und Moleküldurchmessern enthalten und einer IR-Laserstrahlung ausgesetzt werden, gekennzeichnet dadurch, daß mittels IR-Lasers in einem Druckbereich von 100–500 Pa der Halogenkohlenwasserstoff mit der niedrigsten Dissoziationsenergie zersetzt wird und die Zersetzungsprodukte in an sich bekannter Weise abgetrennt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß als IR-Laser ein CO<sub>2</sub>-TEA-Impuls laser eingesetzt wird.

### Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung findet bei Ätz- und Abscheideverfahren in der Mikroelektronik und in der Reinststoffchemie Anwendung.

### Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Bekannte technische Verfahren zur Gasreinigung und Trennung benutzen als Trennprinzip Unterschiede in den Verdampfungs- bzw. Kondensationsraten der eingesetzten Gase (Phys.-Chem. Trenn- und Meßverfahren, Bd. 2: Kogan, W. B. und Fridmann, W. M.: Handbuch der Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte, VEB Dt. Verl. der Wiss., Berlin, 1960) für Destillations- und Rektifikationsverfahren. Gasgemische, deren Komponenten wenig unterschiedliche Verdampfungsrate aufweisen, (z. B. CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und CF<sub>2</sub>HCl) können nach diesem Trennprinzip nur durch aufwendiges oftmaliges Durchlaufen von Trennstufen getrennt werden.

Bekannt sind ferner Trennverfahren auf der Grundlage unterschiedlichen physikalischen oder chemischen Adsorptionsverhaltens (Röck, H.: Ausgewählte moderne Trennverfahren zur Reinigung organischer Stoffe, Verl. Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, 1957) an Festkörperoberflächen (Adsorbentien) bzw. unter Ausnutzung unterschiedlicher Pentrierung verschieden großer Moleküle in Molsiebe.

Nachteile dieser Verfahren sind die Notwendigkeit von regelmäßigen Regenerierungszyklen sowie ein schlechter Trenneffekt für Gasgemische mit ähnlichen Siedepunkten und Moleküldurchmessern.

Bekannt sind weiterhin Diffusions- und Membran-Trennverfahren für gasförmige Stoffgemische (Techniques of Chemistry, Vol VII: Hwang, S.-T., Kammermeyer, K.: Membranes in Separations, J. Wiley & Sons, New York, 1975). Die Trennwirkung ist dabei im allgemeinen sehr stark von der Konzentration und den jeweils relevanten chemischen und physikalischen Parametern (Siedetemperatur, Adsorptionswärme) abhängig. In vielen Fällen ist eine mehrmalige bzw. mehrstufige Behandlung des gesamten Gemisches erforderlich. Der Einfluß störender Wandreaktionen muß durch zusätzliche Maßnahmen verhindert werden.

Lasergestützte Verfahren zum Reinigen und Trennen von Gasgemischen sind für die Mikroelektronik und die Isotopentrenntechnik bekanntgeworden. Spezielle Verfahren mit IR-Lasern beruhen auf laserinduzierter Plasmabildung, z. B. die Beseitigung ungesättigter Kohlenwasserstoffe aus Halogenwasserstoffen (US 4695357). Der Nachteil solcher Plasmaverfahren besteht oft darin, daß die zu reinigende Gaskomponente im Plasma teilweise mitzersetzt wird.

Zur Abtrennung von Arsin und Phosphin aus Silan werden UV-Laser auf Grund der Unterschiede in den Absorptionskoeffizienten der Komponenten eingesetzt (US 4146449). Die Abtrennung von H<sub>2</sub>S, das als Katalysatorgift bei der Synthesegasumwandlung wirkt, kann ebenfalls mit UV-Lasern durch selektive Photodissoziation erreicht werden (US-Patent Application No. 052716, nicht im US-Patentverzeichnis).

Die mit UV-Lasern durchgeführten selektiven Trennverfahren sind auf Spezialfälle von Molekülen, die aus wenigen Atomen bestehen, beschränkt.

Eine Reihe von Verfahren zur Isotopentrennung und zur Entfernung von Gasen beruht auf laserelektriver Anregung des Gasgemisches (ohne Dissoziation) und reaktiver Umwandlung der erwünschten bzw. unerwünschten Komponente mit einem Reaktionspartner, der zum Teil zuvor ebenfalls angeregt wird (DE 2428577, DE 2423945, DE 2324779, DE 2424728, DE 2206355).

Die notwendige Selektivität der Molekülärregung begrenzt diese Verfahren auf Druckbereiche < 100 Pa.

### Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein Reinigungsverfahren für Halogenkohlenwasserstoffe anzugeben, das sich durch eine hohe Selektivität auszeichnet und eine hohe Produktqualität gewährleistet.

### Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Reinigungsverfahren für Halogenchlorkohlenwasserstoffe zu entwickeln, das sich durch eine hohe Trennleistung auszeichnet unter Vermeidung der Plasmabildung.

Die Aufgabe wird durch das erfindungsgemäße Verfahren zur Reinigung von Gasgemischen in der Mikroelektronik und Reinstoffchemie, die Halogenkohlenwasserstoffe, insbesondere Freone mit vergleichbarer Siedepunkten und Moleküldurchmessern enthalten und einer IR-Laserstrahlung ausgesetzt werden, dadurch gelöst, daß mittels IR-Lasers in einem Druckbereich von 100 bis 500 Pa der Halogenwasserstoff mit der niedrigsten Dissoziationsenergie bestrahlt und zersetzt wird und die Zersetzungsprodukte in an sich bekannter Weise abgetrennt werden.

Wesentlich ist weiterhin, daß als IR-Laser ein CO<sub>2</sub>-TEA-Impulsar eingesetzt wird.

Das zu reinigende Halogenkohlenwasserstoffgemisch wird als statisches oder strömendes System in einen für lasergestützte Gasphasenreaktionen ausgestatteten Reaktor geleitet und dort mit einem CO<sub>2</sub>-TEA-Laser derart bestrahlt, daß durch Multiphotonenprozesse eine laserinduzierte Zersetzung der unerwünschten Komponente auftritt.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die Plasmabildung und somit die Zersetzung der Hauptkomponente vermieden. Die Zersetzungsreaktion bleibt auf den bestrahlten Bereich beschränkt, da der Laserstrahl so geführt wird, daß die Bestrahlung der Küvettenwand vermieden wird. Dadurch werden störende Wandwechselwirkungen verhindert. Das Arbeiten in dem erfindungsgemäßen Druckbereich ermöglicht einen hohen Umsatz bei der Stofftrennung.

Die Beseitigung der Zersetzungsprodukte wird auf übliche Weise z.B. durch fraktionierte Destillation, Auswaschen, Adsorption oder durch Sekundärreaktionen mit geeigneten Reaktionspartnern wie Radikalfängern oder Wandreaktionen vorgenommen. Mit der erfindungsgemäßen Lösung wurde ein einstufiges Verfahren zur Gewinnung hochreiner Halogenkohlenwasserstoffe entwickelt, das sich durch eine hohe Selektivität auszeichnet und eine hohe Produktqualität gewährleistet.

#### Ausführungsbeispiel

Das zu reinigende Gasgemisch (270 Pa CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, 130 Pa CHClF<sub>2</sub>) wird durch eine Gasküvette mit IR-durchlässigen Fenstern geleitet. Eine Trennung durch Ausfrierverfahren ist wegen der geringen Unterschiede in der Verflüssigungstemperatur nicht möglich. Das Gasgemisch wird mit einem CO<sub>2</sub>-TEA-Impulsar (Impulsenergie 1 J, Flußdichte 0,75 l/cm<sup>2</sup>, Impulsdauer 3 µs) mit IR-Strahlung der Laserwellenlänge 9,24 µm bestrahlt. Die Komponente CHClF<sub>2</sub> absorbiert die einfallende Strahlung und erfährt durch Multiphotonenabsorption eine intensive Schwingungsanregung bis zur Dissoziation.

Durch die Wahl der Flußdichte wird erreicht, daß nur die Komponente mit der niedrigeren Dissoziationsenergie zersetzt wird. Nach Bestrahlung mit 1 000 Impulsen ist die Beimengung CHClF<sub>2</sub> (Dissoziationsenergie 234 KJ/mol) unter die Nachweisgrenze bei IR-Absorptionsmessung zersetzt, die CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Konzentration (Dissoziationsenergie 420 KJ/mol) bleibt erhalten. Der Laserstrahl wird so geführt, daß die Bestrahlung der Küvettenwand vermieden wird. Die Effektivität des Reinigungsverfahrens kann noch durch Mehrfachreflexion der Strahlung erhöht werden.

Die Dissoziationsprodukte des CHClF<sub>2</sub> sind HCl und CF<sub>2</sub>-Radikale. HCl wird durch Auswaschverfahren entfernt, das CF<sub>2</sub>-Radikal reagiert zu C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> und wird auf Grund des niedrigen Siedepunktes durch Ausfrieren des CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> getrennt.