



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) **DD** (11) **282 908 A5**

4(51) C 07 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; Reinstoffchemie; IR-Laser; Dissoziationsenergie; Zersetzungsprodukte; Reinigung

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung von Gasgemischen und findet bei Ätz- und Abscheideverfahren in der Mikroelektronik und in der Reinstoffchemie 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 Zersetzungsprodukte in an sich bekannter Weise abgetrennt werden. Erfindungswesentlich ist weiterhin, daß als IR-Laser ein CO₂-TEA-Impulslaser eingesetzt wird.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Reinigung von Gasgemischen in der Mikroelektronik und Reinstoffchemie, 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 CO₂-TEA-Impulslaser eingesetzt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung findet bei Ätz- und Abscheideverfahren in der Mikroelektronik und in der Reinstoffchemie 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 Verdampfungsraten aufweisen, (z. B. CF₂Cl₂ und CF₂HCl) 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 Permeation 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 Gemischs 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 bekannt geworden. 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 4 146 449). Die Abtrennung von H₂S, 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 laserselektiver Anregung des Gasgemischs (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 Molekülanregung begrenzt diese Verfahren auf Druckbereiche < 100 Pa.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein Reinigungsverfahren für Halogenkohlenwasserstoffe anzugehen, 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 vergleichbaren 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 CO₂-TEA-Impuls laser eingesetzt wird.

Das zu reinigende Halogenkohlenwasserstoffgemisch wird als statisches oder strömendes System in einen für lasergestützte Gasphasenreaktionen ausgestatteten Reaktor geleitet und dort mit einem CO₂-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 CCl₂F₂, 130 Pa CHClF₂) wird durch eine Gasküvette mit IR-durchlässigen Fenstern geleitet. Eine Trennung durch Ausfrieren ist wegen der geringen Unterschiede in der Verflüssigungstemperatur nicht möglich. Das Gasgemisch wird mit einem CO₂-TEA-Impuls laser (Impulsenergie 1 J, Flußdichte 0,75 I/cm², Impulsdauer 3 µs) mit IR-Strahlung der Laserwellenlänge 9,24 µm bestrahlt. Die Komponente CHClF₂ 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 1000 Impulsen ist die Beimengung CHClF₂ (Dissoziationsenergie 234 K I/mol) unter die Nachweisgrenze bei IR-Absorptionsmessung zersetzt, die CF₂Cl₂-Konzentration (Dissoziationsenergie 420 K I/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 CHClF₂ sind HCl und CF₂-Radikale. HCl wird durch Auswaschverfahren entfernt, das CF₂-Radikal reagiert zu C₂F₄ und wird auf Grund des niedrigen Siedepunktes durch Ausfrieren des CF₂Cl₂ getrennt.