

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

3

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7 : C01B 7/00	A2	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/58208 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 5. Oktober 2000 (05.10.00)
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00.02763</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 29. März 2000 (29.03.00)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 199 14 243.2 29. März 1999 (29.03.99) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HONEYWELL SPECIALTY CHEMICALS SEELZE GMBH [DE/DE]; Wunstorfer Strasse 40, D-30926 Seelze (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (73) Erfinder/Anmelder (nur für US): SIEVERT, Wolfgang [DE/DE]; Dresdener Strasse 10, D-31515 Wunstorf (DE).</p> <p>(74) Anwalt: RICKER, Mathias; Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, Galileiplatz 1, D-81679 München (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, AR:PO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Veröffentlicht <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i></p>
<p>(54) Title: METHOD FOR PRODUCING HIGH-PURITY SOLUTIONS USING GASEOUS HYDROGEN FLUORIDE</p> <p>(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG HOCHREINER LÖSUNGEN UNTER VERWENDUNG VON GASFÖRMIGEM FLUORWASSERSTOFF</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention relates to a method for producing a high-purity solution that contains hydrogen fluoride or a salt thereof or a mixture of two or more thereof. The inventive method comprises the following step (i): hydrogen fluoride is passed into at least one anhydrous solvent. The method is characterised in that hydrogen fluoride is passed into the at least one anhydrous solvent as a gas or liquid gas or as a mixture of gas and liquid gas.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Verfahren zur Herstellung einer hochreinen, Fluorwasserstoff oder ein Salz davon oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon enthaltenden Lösung, das den folgenden Schritt (i) umfaßt: (i) Einleiten von Fluorwasserstoff in mindestens ein wasserfreies Lösungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß Fluorwasserstoff als Gas oder als verflüssigtes Gas oder als Gemisch aus Gas und verflüssigtem Gas in das mindestens eine wasserfreie Lösungsmittel eingeleitet wird.</p>		

Verfahren zur Herstellung hochreiner Lösungen
unter Verwendung von gasförmigem Fluorwasserstoff

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer hochreinen, Fluorwasserstoff oder ein Salz davon oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon enthaltenden Lösung, bei dem in einem Schritt Fluorwasserstoff in ein wasserfreies Lösungsmittel eingeleitet wird, wobei der verwendete Fluorwasserstoff
10 als Gas oder/und als verflüssigtes Gas eingesetzt wird. Ebenso betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäß hergestellten hochreinen Lösung als Ätzmittel.

15

In einer Reihe von industriellen Anwendungsgebieten, unter denen beispielsweise die Elektronik- und Halbleiterindustrie zu nennen sind, besteht das Erfordernis, hochreine Lösungen einzusetzen. Unter diesen Lösungen sind unter anderem solche zu nennen, die, neben gegebenenfalls weiteren Edukten, aus Fluorwasserstoff hergestellt werden

20

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Verfahren bereitzustellen, das es erlaubt, solche hochreinen Lösungen, bei deren Herstellung Fluorwasserstoff eingesetzt wird, auf einfache Art und Weise zu produzieren.

25

Daher betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer hochreinen, Fluorwasserstoff oder ein Salz davon oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon enthaltenden Lösung, das den folgenden Schritt (i) umfaßt:

- (i) Einleiten von Fluorwasserstoff in mindestens ein wasserfreies Lösungsmittel,

- 2 -

das dadurch gekennzeichnet ist, daß Fluorwasserstoff als Gas oder/und verflüssigtes Gas in das mindestens eine wasserfreie Lösungsmittel eingeleitet wird.

Das Einleiten des Fluorwasserstoffs als Gas oder/und als verflüssigtes Gas kann
5 hierbei nach allen dazu geeigneten Verfahren nach dem Stand der Technik durchgeführt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird dabei das mindestens eine wasserfreie Lösungsmittel in einem geeigneten Behälter vorgelegt. Die Behältermaterialien können hierbei aus allen für das Verfahren geeigneten Materialien gefertigt
10 sein, die die Hochreinheit der Lösung gewährleisten. Bevorzugt sind hierbei Behälter, deren Innenwände, die mit der hochreinen Lösung in Kontakt stehen, aus metallfreien Polymeren wie etwa HDPE, PFA, Polypropylen, PVDF und perfluoriertes Polyethylenpropylen (FEP) gefertigt sind.

15

Unter diesen sind hierbei unstabilisierte HD-Polyethylene wie beispielsweise HD-Polyethylene mit einer spezifischen Dichte von $0,940 - 0,970 \text{ g/cm}^3$, insbesondere $0,942 - 0,961 \text{ g/cm}^3$ zu nennen. Hierzu gehören insbesondere Polyethylene, die im Handel unter dem Warenzeichen Lupolen vertrieben werden. Darunter seien
20 Lupolen® 6021D, Lupolen® 5021D, Lupolen® 4261AQ149 und Lupolen® 4261AQ135 genannt. Die verwendeten Behälter können im erfindungsgemäßen Verfahren aus einer oder auch aus mehreren Schichten bestehen, wobei die gegebenenfalls eine oder mehreren äußeren Schichten aus allen denkbaren Materialien gefertigt sein können.

25

Die Zuleitungen, über die Fluorwasserstoff als Gas oder/und als verflüssigtes Gas in den Behälter, in dem das mindestens eine wasserfreie Lösungsmittel vorgelegt ist, eingeleitet wird, kann ebenfalls aus allen hierfür geeigneten Materialien beste-

hen. Bevorzugt werden im erfindungsgemäßen Verfahren Schlauchverbindungen eingesetzt, die aus hochreinem PFA gefertigt sind.

5 Sollte im Rahmen der vorliegenden Erfindung der gasförmige Fluorwasserstoff vor dem Einleiten in das mindestens eine wasserfreie Lösungsmittel verflüssigt werden, so kann diese Verflüssigung nach allen denkbaren Verfahren gemäß dem Stand der Technik erfolgen.

10 Ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung vorgesehen, den Fluorwasserstoff sowohl gasförmig als auch als verflüssigtes Gas in das mindestens eine wasserfreie Lösungsmittel einzuleiten, so ist es denkbar, zuerst gasförmigen und im Anschluß flüssigen Fluorwasserstoff einzuleiten. Ebenso kann zuerst flüssiger und im Anschluß gasförmiger Fluorwasserstoff eingeleitet werden. Weiter ist es denkbar, gasförmigen und flüssigen Fluorwasserstoff gleichzeitig einzuleiten, wobei
15 hierbei gasförmiger und flüssiger Fluorwasserstoff vor dem Einleiten zusammengeführt werden können.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es möglich, den Fluorwasserstoff, der als Gas oder/und als verflüssigtes Gas in das mindestens eine wasserfreie Lösungsmittel eingeleitet wird, vor dem Einleiten auf eine bestimmte gewünschte
20 Temperatur zu bringen. Ebenso ist es möglich, das mindestens eine wasserfreie Lösungsmittel vor dem Einleiten auf eine gewünschte Temperatur zu bringen. Ebenso kann es vorgesehen werden, daß während des Einleitens von Fluorwasserstoff in das mindestens eine wasserfreie Lösungsmittel die Lösung auf eine gewünschte Temperatur gebracht oder/und auf einer gewünschten Temperatur gehalten wird. Für diese beschriebenen Temperierungen sind alle Verfahren, die aus
25 dem Stand der Technik als geeignet bekannt sind, einsetzbar.

Während des Einleitens oder nach dem Einleiten von Fluorwasserstoff in das mindestens eine wasserfreie Lösungsmittel ist es denkbar, die Lösung zu homogenisieren. Dies ist nach allen denkbaren Methoden möglich. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird hierbei nach beendetem Einleiten des Fluorwasserstoffs wird die Lösung über eine oder mehrere Umpumpleitungen rezirkuliert.

Das Material oder die Materialien, aus dem diese mindestens eine Umpumpleitung gefertigt ist, unterliegt hierbei nur der Beschränkung, daß es die Hochreinheit der Lösung gewährleistet und gegen die Lösung inert ist. Wie der Behälter, in dem sich die Lösung befindet, kann auch die mindestens eine Umpumpleitung temperierbar sein. Während des Rezirkulierens der Lösung ist es denkbar, daß, wenn erforderlich, die Temperierung der Lösung im Behälter oder/und in der mindestens einen Umpumpleitung erfolgt.

15

Als das mindestens eine wasserfreie Lösungsmittel können im erfindungsgemäßen Verfahren alle wasserfreien Lösungsmittel eingesetzt werden, in denen Fluorwasserstoff löslich ist. Im allgemeinen sind dies polare wasserfreie Lösungsmittel.

20 Daher betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren, wie oben beschrieben, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das mindestens eine wasserfreie Lösungsmittel ein polares Lösungsmittel ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das mindestens eine wasserfreie Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyolen, Carbonsäuren, Carbonsäurederivaten, organischen Schwefelverbindungen, aliphatischen oder aromatischen Stickstoffverbindungen und Mischungen aus zwei oder mehr davon.

25

Als Beispiele für die Polyole seien unter anderem Ethylenglykol, Propylenglykol, Polymethylenglykol, Polyethylenglykol oder Glycerin genannt, wobei hier insbesondere Polyole mit relativ niedriger Viskosität zu nennen sind. Weiter bevorzugt sind hier Polyalkylenglykole, insbesondere Polyethylenglykole, mit einem Zahlenmittel des Molekulargewichts von 250 bis 6000, weiter bevorzugt 250 bis unter 5000 und insbesondere 250 bis 1000, zu nennen.

Als Carbonsäuren seien aliphatische, cycloaliphatische und aromatische, unter Normalbedingungen flüssigen Säuren genannt, wobei diese eine oder mehrere Säuregruppen aufweisen können. Unter anderem sind dies hierbei Ameisensäure, Essigsäure oder Propionsäure. Ebenso sind Säurederivate der Carbonsäuren wie etwa deren Ester oder deren Amide geeignete Lösungsmittel. Weiter ist es denkbar, daß die Acylreste der Carbonsäuren oder der Carbonsäurederivate substituiert sind. Als mögliche Substituenten seien etwa Hydroxylgruppen oder Halogenidreste angeführt. Auch Aminocarbonsäuren seien hier als mögliche Lösungsmittel genannt.

Ebenso sind wasserfreie organische Schwefelverbindungen wie etwa Sulfate, Sulfonate, Sulfoxide, Sulfone oder Sulfite geeignete Lösungsmittel. Als Beispiele seien, neben DMSO, unter anderem Dimethylsulfit, Diethylsulfit, Glycolsulfit, Dimethylsulfon, Diethylsulfon, Dipropylsulfon, Dibutylsulfon, Tetramethylensulfon, Methylsulfolan, Diethylsulfoxid, Dipropylsulfoxid, Dibutylsulfoxid, Tetramethylensulfoxid, Ethylmethansulfonat, 1,4-Butandiolbis(methansulfonat), Diethylsulfat, Dipropylsulfat, Dibutylsulfat, Dihexylsulfat, Dioctylsulfat genannt.

Ebenfalls als wasserfreie Lösungsmittel im erfindungsgemäßen Verfahren geeignet sind weiter beispielsweise Ethylencarbonat, Propylencarbonat, Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, Dipropylcarbonat, Diisopropylcarbonat, Dibutylcarbonat.

Als Lösungsmittel sind ebenfalls wasserfreie Aliphaten geeignet, die dergestalt substituiert sind, daß Fluorwasserstoff in ihnen löslich ist. Als mögliche Substituenten seien unter anderem etwa Halogensubstituenten genannt.

5

Eine weitere Gruppe von möglichen Lösungsmitteln sind aliphatische oder aromatische Amine, die gegebenenfalls substituiert sein können. Unter diese Gruppe fallen etwa Aminoalkohole wie beispielsweise Ethanolamin.

- 10 Selbstverständlich ist es möglich, im erfindungsgemäßen Verfahren den Fluorwasserstoff zuerst in einen Teil des mindestens einen Lösungsmittel einzuleiten und nach der Einleitung weiteres Lösungsmittel zuzugeben.

- 15 Im Falle, daß im erfindungsgemäßen Verfahren zwei oder mehr verschiedene wasserfreie Lösungsmittel verwendet werden, ist es möglich, den Fluorwasserstoff zuerst in eines oder mehr dieser Lösungsmittel einzuleiten und eines oder mehrere der anderen Lösungsmittel anschließend zuzugeben. Ebenso ist es denkbar, gemäß dem oben beschriebenen Verfahren zwei oder mehr Lösungen von Fluorwasserstoff in gegebenenfalls verschiedenen Lösungsmitteln oder Lösungsmittelgemischen herzustellen und diese zwei oder mehr Lösungen anschließend
20 zusammenzugeben.

- In einer weiter bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird eine hochreine Lösung hergestellt, wobei, neben Fluorwasserstoff und dem
25 mindestens einen wasserfreien Lösungsmittel, mindestens ein weiteres Edukt eingesetzt wird.

- 7 -

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren, wie oben beschrieben, das dadurch gekennzeichnet ist, daß neben Fluorwasserstoff mindestens ein weiteres Gas oder mindestens eine weitere Flüssigkeit oder mindestens ein Feststoff oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon dem mindestens einen
5 wasserfreien Lösungsmittel zugegeben wird.

Im Fall, daß das weitere Edukt mit Fluorwasserstoff nicht reagiert, ist die Reihenfolge der Zugabe der Edukte unkritisch. So ist es denkbar, das mindestens eine weitere Edukt zur Lösung aus Fluorwasserstoff in dem mindestens einen wasserfreien Lösungsmittel zu geben. Ebenso ist es denkbar, das mindestens eine wasserfreie Lösungsmittel zuerst mit dem mindestens einen weiteren Edukt zusammenzugeben und dann Fluorwasserstoff einzuleiten. Weiterhin ist es möglich, das mindestens eine weitere Edukt zusammen mit Fluorwasserstoff dem mindestens einen wasserfreien Lösungsmittel zuzusetzen. Gegebenenfalls kann auch der Fluorwasserstoff vor dem Einleiten in das mindestens eine wasserfreie Lösungsmittel
10 mit dem mindestens einen weiteren Edukt gemischt werden und die resultierende Mischung dem mindestens einen wasserfreien Lösungsmittel zugegeben werden.

In einer weiter bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens
20 wird neben Fluorwasserstoff als weiteres Edukt Ammoniak eingesetzt, wodurch eine Ammoniumfluoridlösung hergestellt wird. Dabei ist prinzipiell denkbar, daß Ammoniak als Flüssigkeit eingesetzt wird. Bevorzugt wird jedoch gasförmiger Ammoniak verwendet.

25 Daher betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren zur Herstellung einer hochreinen Lösung, wie oben beschrieben, das dadurch gekennzeichnet ist, daß als das mindestens eine weitere Edukt gasförmiger Ammoniak eingesetzt wird.

Ammoniumfluoridlösungen, an die erhöhte Anforderungen hinsichtlich des Reinheitsgrades gestellt werden, in der Regel durch Auflösen von kristallinem Ammoniumfluorid in dem entsprechenden Lösungsmittel hergestellt, wie dies beispielsweise in der US-A 5,320,709 beschrieben ist.

5

Ein Nachteil dieses Verfahrens ist darin zu sehen, daß die metallischen Verunreinigungen der so hergestellten Lösungen im allgemeinen im ppm-Bereich liegen und damit die Lösungen für manche Anwendungsbereiche, die wesentlich höhere Anforderungen an die Reinheit bezüglich des Metallgehaltes stellen, ungeeignet sind. Die Aufreinigung des kristallinen Ammoniumfluorids, die nötig wäre, um hochreine Lösungen herzustellen, die einen wesentlich niedrigeren Metallgehalt aufweisen, ist jedoch experimentell schwierig.

10

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird deshalb eine hochreine Ammoniumfluoridlösung nach dem oben beschriebenen Verfahren hergestellt.

15

Hierbei ist es möglich, das mindestens eine wasserfreie Lösungsmittel mit der erwünschten Menge an gasförmigem Fluorwasserstoff zu versetzen und anschließend die entsprechende Menge an gasförmigem Ammoniak einzuleiten. Ebenso ist es denkbar, das mindestens eine Lösungsmittel zuerst mit der erwünschten Menge an gasförmigem Ammoniak zu versetzen und anschließend die entsprechende Menge an gasförmigem Fluorwasserstoff einzuleiten. Die beiden gasförmigen Komponenten können auch gleichzeitig und räumlich voneinander getrennt in das mindestens eine Lösungsmittel eingeleitet werden. Gleichfalls ist es denkbar, eine der beiden gasförmigen Komponenten einzuleiten und nach einer bestimmten Zeit mit dem Einleiten der anderen gasförmigen Komponente zu beginnen.

20

25

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das mindestens eine wasserfreie Lösungsmittel zunächst mit der gewünschten Menge an gasförmigem Fluorwasserstoff versetzt und diese Lösung, wie bereits oben beschrieben, rezirkuliert. Anschließend wird in diese homogenisierte Lösung gasförmiger Ammoniak eingeleitet und die resultierende Lösung wiederum durch Umpumpen rezirkuliert und damit homogenisiert.

Die Temperatur im Reaktionsgefäß wird beim Einleiten von gasförmigem Ammoniak so geregelt, daß sie höchstens 35 °C, bevorzugt höchstens 30 °C und besonders bevorzugt weniger als 30 °C beträgt.

Die Konzentrationen der hochreinen Lösungen an Ammoniumfluorid, die im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellt werden, sind im wesentlichen nur durch die Löslichkeit von Ammoniumfluorid in dem mindestens einen Lösungsmittel abhängig und können in diesem Rahmen frei gewählt werden. Natürlich ist es auch denkbar, gesättigte Lösungen von Ammoniumfluorid in dem mindestens einen Lösungsmittel herzustellen, wobei es hierbei generell auch denkbar ist, daß soviel Ammoniak und Fluorwasserstoff in das mindestens eine Lösungsmittel eingeleitet werden, daß Ammoniumfluorid als Feststoff ausfällt.

20

In einer bevorzugten Ausführungsform werden im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens hochreine Lösungen von Ammoniumfluorid in dem mindestens einen Lösungsmittel hergestellt, deren Konzentrationen im allgemeinen im Bereich von 0,1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 1 bis 30 Gew.-% und besonders bevorzugt im Bereich von 2,5 bis 10 Gew.-% liegen.

25

Um die Bildung von explosionsfähigen Ammoniak-Luft-Gemischen zu vermeiden, ist es im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens möglich, den Behälter,

in dem der gasförmige Ammoniak in das mindestens eine wasserfreie Lösungsmittel eingeleitet wird, in dem gegebenenfalls schon Fluorwasserstoff gelöst ist, zu inertisieren. Dazu ist prinzipiell jedes Inertgas wie unter anderem Stickstoff oder Argon geeignet. Vorzugsweise wird der Behälter bereits intertisiert, bevor er mit Lösungsmittel und gegebenenfalls Fluorwasserstoff befüllt wird.

Als Lösungsmittel, in der die Ammoniumfluoridlösung hergestellt wird, sind prinzipiell alle bereits oben beschriebenen Lösungsmittel denkbar. In einer bevorzugten Ausführungsform werden hierbei wasserfreie Polyole, in einer besonders bevorzugten Ausführungsform wasserfreies Ethylenglykol verwendet.

Ein weiterer Nachteil des bereits oben geschilderten Verfahrens des Standes der Technik, bei dem kristallines Ammoniumfluorid in einem entsprechenden Lösungsmittel gelöst wird, ist in der Tatsache zu sehen, daß es fabrikatorisch äußerst schwierig ist, den Gehalt der herzustellenden Ammoniumfluoridlösung an freiem Fluorwasserstoff reproduzierbar einzustellen, so daß zwei oder mehr Ammoniumfluoridlösungen einen konstanten Wert des Gehaltes an freiem Fluorwasserstoff aufweisen. Für einige industrielle Anwendungen ist jedoch ein konstanter Gehalt an freiem Fluorwasserstoff von entscheidender Bedeutung.

20

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es demgemäß, ein Verfahren bereitzustellen, das es erlaubt, hochreine Ammoniumfluoridlösungen herzustellen, die einen reproduzierbar einstellbaren, konstanten Gehalt an freiem Fluorwasserstoff aufweisen.

25

Der Gehalt der erfindungsgemäß hergestellten hochreinen Ammoniumfluoridlösungen an freiem Fluorwasserstoff ist durch das stöchiometrische Verhältnis, in dem gasförmiger Fluorwasserstoff und gasförmiger Ammoniak in das mindestens

eine Lösungsmittel eingeleitet werden, in einfacher Art und Weise einstellbar. Durch die genaue Dosiermöglichkeit, die sich durch den Einsatz der gasförmigen Edukte bietet, ist es insbesondere möglich, hochreine Lösungen herzustellen, die einen genau definierten und dabei reproduzierbar einstellbaren Gehalt an freiem Fluorwasserstoff aufweisen. Insbesondere sind dabei hochreine Lösungen von Ammoniumfluorid herstellbar, die freien Fluorwasserstoff in einem Bereich von weniger als 0,01 Gew.-% aufweisen.

Ein technisches Anwendungsgebiet für die erfindungsgemäß hergestellten Lösungen unter Verwendung von gasförmigem Fluorwasserstoff sind Ätzverfahren. Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Verfahren bereitzustellen, in dem die hochreinen Lösungen an die gewünschten Anforderungen des jeweiligen Ätzprozesses anpaßbar sind.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird als das mindestens eine weitere Edukt neben Fluorwasserstoff mindestens ein weiteres, bei Ätzverfahren als Reaktivgas wirkendes Gas eingesetzt. Als Beispiele sind unter anderem etwa Chlorwasserstoff oder Bromwasserstoff zu nennen.

20

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren, wie oben beschrieben, das dadurch gekennzeichnet ist, daß als das mindestens eine weitere Edukt gasförmiger Chlorwasserstoff oder gasförmiger Bromwasserstoff oder ein Gemisch daraus eingesetzt werden.

25

Was die Herstellung dieser Lösungen anbelangt, so ist die Reihenfolge der Zugabe der Gase zu dem mindestens einen wasserfreien Lösungsmittel unkritisch. So ist es möglich, die Gase nacheinander oder auch gleichzeitig, gegebenenfalls

räumlich getrennt oder zusammen in einer einzigen Zuleitung, in das mindestens eine wasserfreie Lösungsmittel einzuleiten. Weiter ist es möglich, wie bereits oben bei dem Einleiten von Fluorwasserstoff beschrieben, das mindestens eine weitere gasförmige Edukt vor dem Einleiten in das mindestens eine wasserfreie Lösungsmittel nach den gängigen Verfahren gemäß dem Stand der Technik zu verflüssigen und das mindestens eine verflüssigte Gas in das mindestens eine wasserfreie Lösungsmittel einzuleiten.

Prinzipiell können alle oben aufgeführten wasserfreien Lösungsmittel für diese bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens verwendet werden, vorausgesetzt, daß das mindestens eine zusätzliche gasförmige Edukt in den Lösungsmitteln löslich ist. In bevorzugten Ausführungsformen werden als wasserfreie Lösungsmittel Essigsäure bzw. ein Gemisch aus Essigsäure und Essigester oder ein Gemisch aus DMSO und DMA verwendet. Im Falle, daß ein Gemisch aus DMSO und DMA verwendet wird, ist das Verhältnis, in dem die beiden Komponenten gemischt werden, generell beliebig wählbar. Bevorzugt liegt das stöchiometrische Verhältnis, in dem DMSO und DMA gemischt werden, im Bereich von 30 : 70 bis 70 : 30. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden hochreine Lösungen von Fluorwasserstoff in einem DMSO / DMA-Gemisch hergestellt, in denen Fluorwasserstoff, DMSO und DMA in gleichen Gewichtsanteilen vorliegen.

In erfindungsgemäß hergestellten hochreinen Lösungen, die neben Fluorwasserstoff auch Bromwasserstoff oder/und Chlorwasserstoff enthalten, liegt das stöchiometrische Verhältnis von Fluorwasserstoff zu Chlorwasserstoff und/oder Bromwasserstoff bevorzugt im Bereich kleiner oder gleich 1, besonders bevorzugt im Bereich kleiner 1.

Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es weiterhin möglich, neben Fluorwasserstoff und gasförmigen Ammoniak auch gasförmigen Chlorwasserstoff oder/und gasförmigen Bromwasserstoff in das mindestens eine wasserfreie Lösungsmittel einzuleiten. Hierbei unterliegt die Reihenfolge, in der die Einleitung der einzelnen Komponenten erfolgt, im Prinzip keiner Beschränkung.

Selbstverständlich ist das Anwendungsgebiet der hochreinen Lösungen, in denen neben gasförmigem Fluorwasserstoff als Edukt auch mindestens ein weiteres Reaktivgas eingesetzt wird, nicht auf die oben angesprochenen Ätzverfahren beschränkt.

Prinzipiell bezieht sich der Begriff "Reinheit", wie er hier gebraucht wird, auf sämtliche denkbaren Verunreinigungen, die eine Lösung, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wird, aufweisen kann. Unter anderem seien hier etwa als Verunreinigungen Metallionen, Halogenide wie etwa Chlorid oder Bromid, weitere Anionen wie etwa Nitrat, Phosphat oder Sulfat, organische Verbindungen, ganz allgemein partikuläre Verunreinigungen, Viren, Bakterien und deren Nebenprodukte wie etwa Endotoxine oder Mycotoxine genannt.

Der Begriff "hochrein", wie er hier gebraucht wird, bezeichnet Reinheitsgrade bezüglich einer bestimmten Verunreinigung, die im Bereich von kleiner 1 ppb liegen.

Prinzipiell können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hochreine Lösungen hergestellt werden, die bezüglich aller denkbaren Verunreinigungen hochrein sind. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden hochreine Lösungen hergestellt, die einen sehr niedrigen Gehalt an Metallionen aufweisen.

Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens werden dabei Edukte eingesetzt, deren Verunreinigungsgrad bezüglich aller denkbaren Verunreinigungen so niedrig ist, daß die hochreine Lösung mit der vom Anwender geforderten Reinheit aus den Edukten ohne weiteren Reinigungsschritt herstellbar ist.

Je nach gefordertem Reinheitsgrad der herzustellenden hochreinen Lösung ist es im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens denkbar, hochreines Fluorwasserstoffgas und/oder ein oder mehrere hochreine Lösungsmittel einzusetzen. Im Falle, daß mindestens ein weiteres Edukt, wie oben beschrieben, eingesetzt wird, kann auch dieses hochrein sein.

Hinsichtlich der Herstellung der hochreinen Lösungen, die, wie oben beschrieben, sehr niedrige Gehalte an Metallionen aufweisen, wird gasförmiger Fluorwasserstoff eingesetzt, dessen Metallionengehalt kleiner als 1 ppb, bevorzugt kleiner als 100 ppt ist.

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren, wie oben beschrieben, das dadurch gekennzeichnet ist, daß der verwendete Fluorwasserstoff einen Metallionengehalt von weniger als 1 ppb pro Metall aufweist.

Als Beispiele für Metalle, bezüglich derer die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Lösung hochrein ist, seien unter anderem Aluminium, Antimon, Arsen, Barium, Beryllium, Blei, Cadmium, Calcium, Chrom, Eisen, Gallium, Germanium, Gold, Indium, Kalium, Kobalt, Kupfer, Lithium, Magnesium, Mangan, Molybdän, Natrium, Nickel, Platin, Silber, Silicium, Strontium, Thallium, Titan, Vanadium, Wismut, Zink, Zinn oder Zirkonium genannt.

Je nach geforderter Reinheit der herzustellenden Lösung ist es möglich, wenn erforderlich, den Gehalt des mindestens einen wasserfreien Lösungsmittels nach den gängigen Methoden gemäß dem Stand der Technik soweit herabzusetzen, daß dieser im Bereich von kleiner als 1 ppb, bevorzugt kleiner als 100 ppt liegt. Insbesondere ist für das mindestens eine wasserfreie Lösungsmittel destillatives Reinigen zu nennen, wobei unter anderem die Reinigung durch herkömmliche Destillation oder durch Destillation unter Verwendung von Mikrowellenstrahlung erwähnt sei.

10 In einer weiter bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens können damit hochreine Lösungen hergestellt werden, die einen extrem niedrigen Gehalt an Metallionen aufweisen, der im allgemeinen im Bereich von weniger als 1 ppb pro Metall, bevorzugt im Bereich von weniger als 100 ppt pro Metall liegt.

15 Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren, wie oben beschrieben, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die hochreine Lösung einen Metallionengehalt von weniger als 100 ppt pro Metall aufweist.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten hochreinen Lösungen können in allen denkbaren technischen Anwendungsbereichen eingesetzt werden. Insbesondere sind Anwendungen auf dem Gebiet der Halbleiter- und Elektronikindustrie, der Analytik sowie der (Bio)pharmazeutik zu nennen.

25 Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch die Verwendung einer hochreinen Lösung, herstellbar nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, auf dem Gebiet der Halbleiter- und Elektronikindustrie, der Analytik, oder der pharmazeutischen oder biopharmazeutischen Anwendungen.

Bevorzugt werden die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten hochreinen Lösungen als Ätzmittel verwendet. Hierbei kommen vor allem die Vorteile zur Geltung, die sich daraus ergeben, daß beispielsweise bei der erfindungsgemäßen Herstellung der hochreinen Ammoniumfluoridlösungen der Gehalt
5 der Lösungen an freiem Fluorwasserstoff reproduzierbar auf einen konstanten Wert eingestellt werden kann. Damit ist es möglich, das Prozeßfenster für die Ätzrate der Lösung extrem eng zu gestalten.

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch die Verwendung, wie oben
10 beschrieben, die dadurch gekennzeichnet ist, daß die hochreine Lösung als Ätzmittel in der Halbleiter- und Elektronikindustrie eingesetzt wird.

Insbesondere werden die hochreinen Lösungen, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt werden, als Ätzmittel zur selektiven Entfernung von organometallischen Resten oder organischen Siliciumresten beim Plasmaätzen im
15 Rahmen der Herstellung von Wafern verwendet. Hinsichtlich dieser Selektivität ist das erfindungsgemäße Verfahren besonders vorteilhaft einzusetzen, da die Selektivität unter anderem durch den gezielten Zusatz von weiteren Reaktivgasen wie etwa Chlorwasserstoff oder Bromwasserstoff, deren Verwendung bereits oben
20 beschrieben wurde, gesteuert werden kann.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kann der hochreinen Lösung zur Beeinflussung der Ätzselektivität Wasser zugemischt werden. Ein wesentlicher Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt darin, daß,
25 beispielsweise bei der Herstellung einer hochreinen Ammoniumfluoridlösung unter Verwendung von gasförmigem Fluorwasserstoff, gasförmigem Ammoniak und wasserfreiem Lösungsmittel die hochreine Lösung wasserfrei ist und durch gezielte Zugabe von Wasser im Anschluß an die Herstellung der hochreinen Lö-

sung ein außerordentlich präziser und reproduzierbarer Wassergehalt einstellbar ist.

Selbstverständlich ist es auch möglich, im Anschluß an die erfindungsgemäße
5 Herstellung der wasserfreien hochreinen Lösung ganz allgemein wäßrige Systeme der Lösung zuzugeben. Auch hier liegt der Vorteil unter anderem darin, daß ausgehend von der wasserfreien Lösung der Wassergehalt der herzustellenden Lösung präzise einstellbar ist. Als Beispiel seien unter anderem Säuren wie z.B. Phosphorsäure, wäßrige Salzsäure oder wäßrige Essigsäure genannt.

10

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird zusätzlich zu Fluorwasserstoff als Edukt mindestens eine Substanz dem mindestens einen wasserfreien Lösungsmittel zugegeben, die die oberflächenaktiven Eigenschaften der hochreinen Lösung, unter anderem bei der Verwendung als
15 Ätzmittel, beeinflußt. Dabei können prinzipiell geeignete polare wie auch unpolare Substanzen eingesetzt werden. Als Beispiele seien hierbei unter anderem aliphatische oder aromatische Amine genannt. Aliphatische Amine werden bevorzugt mit einer Kettenlänge von 5 bis 12 C-Atomen eingesetzt. Die genannten Amine können gegebenenfalls substituiert sein, wobei unter anderem OH-
20 Gruppen oder Halogenidreste als Substituenten denkbar sind.

Um den geforderten Reinheitsgrad der hochreinen Lösung zu gewährleisten, kann es hierbei notwendig sein, die mindestens eine, die Oberflächenaktivität beeinflussende Substanz vor der Verwendung zu reinigen. Hierbei sind alle geeigneten
25 Verfahren nach dem Stand der Technik denkbar.

In den folgenden Beispielen soll das erfindungsgemäße Verfahren näher erläutert werden.

Beispiele:*Beispiel 1: Herstellung einer Lösung von Fluorwasserstoff in Ethylenglykol*

5

In einem 1000 ml-Ansatzbehälter wurden 800 g Ethylenglykol vorgelegt. Über einen Injektor wurden ca. 80 g wasserfreie, gasförmige Flußsäure in dem Ethylenglykol kondensiert und gelöst. Dabei wurde die Zunahme des Flußsäuregehalts analytisch überwacht. Bei einem Gehalt von 10 Gew.-% Flußsäure wurde das
10 Einleiten beendet.

Nach beendeter Dosierung wurde die Lösung 1 h über eine Umpumpleitung rezirkuliert und homogenisiert. Die erhaltene Lösung hatte einen Metallionengehalt von weniger als 100 ppt pro Metall.

15

Beispiel 2: Herstellung einer Lösung von Ammoniumfluorid in Ethylenglykol

Ein 1000 ml-Ansatzbehälter wurde 1 h durch Spülen mit Stickstoff inertisiert. Anschließend wurde so verfahren wie in Beispiel 1 angegeben.

20

Zur dieser Lösung von HF in Ethylenglykol wurde gasförmiger Ammoniak eingeleitet, wobei das molare Verhältnis von Ammoniak und bereits eingeleitetem Fluorwasserstoff 1 : 1 betrug. Dabei wurde die Temperatur durch externe Kühlung und die Dosiergeschwindigkeit der Ammoniakeinleitung so geregelt, daß sie den
25 Wert von 30 °C nicht überschritt.

Nachdem die gesamte Menge an Ammoniak eingeleitet war, wurde die Lösung bei eingeschalteter Kühlung noch 30 min rezirkuliert. Die erhaltene Lösung wies einen Metallionengehalt von weniger als 100 ppt pro Metall auf.

Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Herstellung einer hochreinen, Fluorwasserstoff oder ein Salz davon oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon enthaltenden Lösung, das den folgenden Schritt (i) umfaßt:
- (i) Einleiten von Fluorwasserstoff in mindestens ein wasserfreies Lösungsmittel,
- 10 dadurch gekennzeichnet, daß Fluorwasserstoff als Gas oder als verflüssigtes Gas oder als Gemisch aus Gas und verflüssigtem Gas in das mindestens eine wasserfreie Lösungsmittel eingeleitet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das mindestens
- 15 eine wasserfreie Lösungsmittel ein polares Lösungsmittel ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das mindestens eine wasserfreie Lösungsmittel ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Polyolen, Carbonsäuren, Carbonsäurederivaten, organischen
- 20 Schwefelverbindungen, aliphatischen oder aromatischen Stickstoffverbindungen und Mischungen aus zwei oder mehr davon.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Edukt neben Fluorwasserstoff mindestens ein weiteres Gas oder mindestens eine weitere Flüssigkeit oder mindestens ein Feststoff oder ein Ge-
- 25 misch aus zwei oder mehr davon eingesetzt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als das mindestens eine weitere Edukt gasförmiger Ammoniak eingesetzt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als das mindestens eine weitere Edukt gasförmiger Chlorwasserstoff oder gasförmiger Bromwasserstoff oder ein Gemisch daraus eingesetzt werden.
- 5 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der verwendete Fluorwasserstoff einen Metallionengehalt von weniger als 1 ppb pro Metall aufweist.
- 10 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die hochreine Lösung einen Metallionengehalt von weniger als 100 ppt pro Metall aufweist.
- 15 9. Verwendung einer hochreinen Lösung, herstellbar nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, auf dem Gebiet der Halbleiter- und Elektronikindustrie, der Analytik, oder der pharmazeutischen oder biopharmazeutischen Anwendungen.
- 20 10. Verwendung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die hochreine Lösung als Ätzmittel in der Halbleiter- und Elektronikindustrie eingesetzt wird.

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C01B 7/19

C01C 1/16 C09K 13/08

H01L 21/306

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00805888.1

[43] 公开日 2002 年 4 月 24 日

[11] 公开号 CN 1346331A

[22] 申请日 2000.3.29 [21] 申请号 00805888.1

[30] 优先权

[32] 1999.3.29 [33] DE [31] 19914243.2

[86] 国际申请 PCT/EP00/02763 2000.3.29

[87] 国际公布 W000/58208 德 2000.10.5

[85] 进入国家阶段日期 2001.9.29

[71] 申请人 霍尼威尔专用化学品希尔兹有限公司

地址 德国希尔兹

[72] 发明人 W·西韦特

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 周承泽

权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图页数 0 页

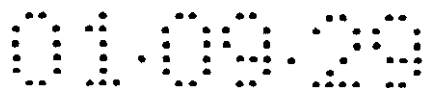
[54] 发明名称 使用气态氟化氢制备高纯溶液的方法

[57] 摘要

一种制备含氟化氢或其盐、或者其两种或多种物质的混合物的高纯溶液的方法,该方法包括下面步骤(i):将氟化氢通入至少一种无水溶剂,特点是以气态或液化态或者气态和液化态的混合物形式,将氟化氢通入至少一种无水溶剂中。

ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版



权 利 要 求 书

1. 一种制备含氟化氢或其盐、或者其两种或多种物质的混合物的高纯溶液的方法，该方法包括下面步骤(i)：

5 (i) 将氟化氢通入至少一种无水溶剂，

其特征在于以气态或液态或者气态和液态的混合物形式，将氟化氢通入至少一种无水溶剂中。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述至少一种无水溶剂是一种极性溶剂。

10 3. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于所述至少一种无水溶剂选自多元醇、羧酸、羧酸衍生物、有机硫化合物、脂族或芳族氮化合物、或它们的两种或多种的混合物。

4. 如权利要求 1-3 中任一权利要求所述的方法，其特征在于所述至少一种另外的气体或至少一种另外的液体或至少一种另外的固体、或它们的两种或多种的混合物用作除氟化氢之外的物质。

15 5. 如权利要求 4 所述的方法，其特征在于所述气态氨用作至少一种另外的物质。

6. 如权利要求 4 所述的方法，其特征在于气态氯化氢或气态溴化氢或它们的混合物用作至少另外的物质。

20 7. 如权利要求 1-6 中任一权利要求所述的方法，其特征在于所用氟化氢的各金属离子含量分别小于 100ppt。

8. 如权利要求 1-7 中任一权利要求所述的方法，其特征在于所述高纯溶液的各金属离子含量分别小于 100ppt。

25 9. 如权利要求 1-8 中任一权利要求所述方法制备的高纯溶液的用途，所述用途领域为半导体或电子工业、分析化学、或者医药或生物医药的领域。

10. 如权利要求 9 所述的用途，其特征在于所述高纯溶液用作半导体和电子工业中的蚀刻剂。

使用气态氟化氢制备高纯溶液的方法

5 本发明涉及一种制备含氟化氢或其盐、或者其两种或多种物质的混合物的高纯度溶液的方法，在该方法中，第一步中将氟化氢通入一种无水溶剂，使用的氟化氢是气态和/或液态。本发明还涉及使用本发明制得的高纯溶液作为蚀刻剂。

在诸多工业应用领域如电子工业和半导体工业，要求使用一些高纯溶液。这些溶液的制备除由上面提到的氟化氢外，还可能由其它的物质。

10 本发明的一个目的是提供以简单方式使用氟化氢制备这种高纯溶液的方法。

因此，本发明涉及一种制备含氟化氢或其盐或者两种或多种物质的混合物的高纯溶液的方法，该方法包括下面的步骤(i)：

(i)将氟化氢通入至少一种无水溶剂，

该方法的特点是氟化氢以气态和/或液化气体形式通入至少一种无水溶剂。

15 可以按照现有技术中的各种合适方法，将氟化氢以气态和/或态形式通入。

在一较好的实施方案中，在一个合适容器中装入至少一种无水溶剂。容器材料可由适合这种方法的任何合适材料构成，要能确保溶液的高纯度。较好的容器有与高纯溶液接触的内壁，内壁由不含金属的聚合物如 HDPE、PFA、聚丙烯、PVDF 和全氟聚乙烯丙烯(FEP)构成。

20 所述材料中可以提到的是未稳定化的 HD-聚乙烯，如密度为 0.940-0.970g/cm³，特别是 0.942-0.961g/cm³ 的 HD-聚乙烯。具体如用商标 Lupolen 的 Lupolen® 6021D、Lupolen® 5021D、Lupolen® 4261AQ149 和 Lupolen® 4261AQ135 这些市售聚乙烯。本发明方法中使用的容器可由一层或多层组成，其一层或多层外层可由各种能想到的材料构成。

25 将氟化氢以气态和/或液态形式通入装有至少一种无水溶剂的容器中之用的进料器，也可以用各种合适的材料制成。本发明的方法中宜使用高纯 PFA 制成的软管接头。

在本发明范围之内，如果在将气态氟化氢通入至少一种无水溶剂之前进行液化的话，可以按照本领域已知的任何方法进行液化。

30 在本发明范围之内，如果将氟化氢以气态并且以液态两种形式通入至少一种无水溶剂的话，可以先通入气态氟化氢，然后通入液态氟化氢；也可以先通入液

态氟化氢，然后通入气态氟化氢。也可以同时通入气态和液态氟化氢，此时气态和液态氟化氢可以在通入之前混合。

在本发明范围之内，将气态和/或液态氟化氢通入至少一种无水溶剂之前，使其达到要求的一定温度。还可以在通入之前使该至少一种无水溶剂达到要求的温度。还可以在氟化氢通入至少一种无水溶剂期间，使溶液达到要求的温度和/或保持在要求的温度。可以使用本领域已知的各种合适的调节温度方法。

在氟化氢通入至少一种无水溶剂过程中或通入之后，使溶液均匀化。可以采用各种已知的方法进行。本发明一个较好的实施方案中，是在完成通入氟化氢之后，通过一根或多根泵送管对环溶液进行循环。

10 氟化氢可溶解于其中的各种无水溶剂都可用作这至少一种无水溶剂。

因此，本发明还涉及一种上述的方法，其特征是该至少一种无水溶剂是一种极性溶剂。

本发明方法的一个较好实施方案中，从下面的溶剂中选择至少一种无水溶剂：多元醇、羧酸、羧酸衍生物、有机硫化合物、脂族或芳族氮化合物、或它们的两种或多种混合物。

其中，多元醇例子有：乙二醇、丙二醇、聚亚甲基二醇、聚乙二醇或甘油，较好的是粘度较低的多元醇。而且，聚亚烷基二醇中，较好的是平均分子量为250-6,000，更好是250-5,000，最好是250-1,000的聚乙二醇。

20 至于羧酸，有环境条件下为液体的脂族、脂环族和芳族酸，它们各自有一个或多个酸基团。其中，有甲酸、乙酸或丙酸。羧酸衍生物如羧酸的酯或其酰胺是合适的溶剂。还可以对羧酸或羧酸衍生物的丙烯酸残基进行。羟基或卤代残基是可能的取代基。氨基酸也是可用的溶剂。

25 无水有机硫化合物，如硫酸酯、磺酸酯、亚砷、砷或其它亚硫酸酯是合适的溶剂。除DMSO外，还有亚硫酸二甲酯、亚硫酸二乙酯、乙二醇亚硫酸酯、二甲基砷、二乙基砷、二丙基砷、二丁基砷、四氢噻吩砷、甲基环丁砷、二乙基亚砷、二丙基亚砷、二丁基亚砷、四亚甲基亚砷、甲磺酸甲酯、二(甲磺酸)1,4-丁二醇酯、硫酸二乙酯、硫酸二丙酯、硫酸二丁酯、硫酸二己酯、硫酸二辛酯。

碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、碳酸二异丙酯、碳酸二丁酯是供本发明方法使用的合适无水溶剂。

30 进行了取代使氟化氢能溶解于其中的无水脂族化合物也可以用作溶剂。其中卤素取代基是可能的取代基。

另一组可能的溶剂是脂族或芳族胺，如果需要的话，可以是取代了的，例如氨基醇如乙醇胺，也在这一组。

当然，本发明方法中，可以将氟化氢通入至少一种无水溶剂的一部分，然后再加入溶剂的其余部分。

- 5 本发明方法中，使用两种或多种不同的无水溶剂时，可能将氟化氢通入第一种或多种溶剂，然后加入一种或多种其它溶剂。还可以按上面所述的方法制备两种或多种氟化氢溶液，随后将这两种或多种溶液混合。

本发明方法的另一个较好实施方案中，制备高纯溶液时，其中除使用氟化氢和至少一种无水溶剂外，还使用至少一种其它物质。

- 10 因此，本发明涉及一种上面所述的方法，其特征是除氟化氢外，在至少一种无水溶剂中还通入至少一种其它气体或至少一种其它液体或至少一种固体，或者它们两种或多种的混合物。

- 在另外的物质不与氟化氢反应的情况下，加入物质的次序并不要紧。可以将至少一种另外的物质通入氟化氢在至少一种无水溶剂中的溶液。还可以先混合至少一种无水溶剂和至少一种另外的物质，然后通入氟化氢。还可以将至少一种另外的物质和氟化氢一起通入至少一种无水溶剂。如果需要，氟化物可以和至少一种另外的物质先混合，将所得的混合物加入至少一种无水溶剂。
- 15

- 本发明方法的另一个较好实施方案中，可使用氨作为除氟化氢外的另外物质，从而制得氟化铵溶液。在此，原则上可使用液态的氨。然而，较好的是使用气态氨。
- 20

因此，本发明还涉及上面所述的制备高纯溶液的方法，其特征是使用氨作为至少一种另外的物质。

纯度要求较高的氟化铵溶液，一般是将氟化铵结晶溶解在相应的溶剂中制得的，如 US-A-5,320,709 中所述。

- 25 这种方法的缺点是这样制备的溶液中金属杂质一般在 ppm 范围，这种溶液不适合在金属杂质含量方面纯度要求更高的应用领域。然而，为制备金属含量极低的高纯溶液所需的结晶氟化铵，其提纯还很困难。

本发明的较好实施方案中，按照上述方法可以制得高纯的氟化铵溶液。

- 可以用要求量的气态氟化氢处理至少一种无水溶剂，然后在其中通入相应量的气态氨。也可以先用要求量的气态氨处理至少一种无水溶剂，然后在其中通入相应量的气态氟化氢。还可以将两种气态组分同时但空间上隔开地通入至少一种
- 30

无水溶剂。也可以先通入这两种气态组分中一种，一定时间后开始通入另一种气态组分。

本发明方法一个较好实施方案中，将至少一种无水溶剂首先用要求量的气态氟化氢处理，此时这种溶剂按上面所述循环。然后，在该均匀的溶液中通入气态氨，通过泵送循环，使溶液均匀化。

在通入气态氨期间控制反应容器内温度，最高为 35℃，最高 30℃为佳，最好低于 30℃。

本发明方法范围之内，制得的高纯氟化铵溶液的浓度主要仅取决于氟化铵在该至少一种溶剂中的溶解度，可以在这溶解度范围内任意选择。当然，还可以制备在至少一种溶剂中的饱和氟化铵溶液，此时还可以在至少一种溶剂中通入氨和氟化氢，至氟化铵以固体形式沉淀出来。

本发明的较好实施方案中，在本发明方法范围之内，在至少一种溶剂中制得高纯的氟化铵溶液，该溶液浓度一般在 0.1-50% (重量) 范围，较好的为 1-30% (重量)，最好为 2.5-10% (重量)。

为避免产生会爆炸的氨-空气混合物，在本发明方法的范围之内，可以对容器充以惰性气体，在将气态氨通入已溶解有氟化氢的至少一种无水溶剂中时，容器中充以惰性气体。原则上，任何惰性气体如氮气和氩气是合适的。较好的，是在装入溶剂和需要时通入氟化氢之前，在容器中充以惰性气体。

原则上，可以使用各种上述能在其中制备氟化铵的溶剂。在一较好的实施方案中，使用无水多元醇，在一特别好的实施方案中，使用无水的乙二醇。

现有技术的方法上面已描述过，即是将结晶氟化氨溶解在相应的溶剂中，其另一个缺点是很难在制备过程中设定要制备的氟化铵溶液中所包含的游离氟化氢量，使得能重覆地制备恒定游离氟化氢含量的两批或多批氟化铵溶液。然而，对有些工业用途来说，恒定的游离氟化氢含量很重要。

本发明的另一个目的是提供制备其游离氟化氢含量能够重复设定的高纯氟化铵溶液的方法。

本发明制得的高纯氟化铵溶液，其游离氟化氢的含量可以通过简单的化学计量法来设定，此时将气态氟化氢和气态氨通入至少一种溶剂。只要对使用的这两种气态物质，保证其精确加入剂量，就可以制备可精确重复的游离氟化氢含量的高纯氟化铵溶液。特别是，可以制备游离氟化氢小于 0.01% (重量) 范围的高纯氟化铵溶液。

根据本发明使用气态氟化氢制备的溶液，其一个技术用途是进行蚀刻。所以，本发明另一个目的是提供适合相应蚀刻法要求的高纯溶液。

本发明方法的另一个实施方案中，除氟化氢外使用的至少一种其它物质是在蚀刻时作为活性气体的另一种气体。其例子有氯化氢和溴化氢。

5 因此，本发明还涉及一种上述方法，其特征是使用气态氯化氢、溴化氢或它们的混合物作为至少一种其它的物质。

在制备这些溶液时，在至少一种无水溶剂中加入气体的次序并不要紧。可以将这些气体顺序通入至少一种无水溶剂或同时通入，如果需要，可以通过不同空间通入或经过同一个进料器一起通入。还可以按照本领域就通入氯化氢所述的一般方法，将至少一种其它气态物质在通入至少一种无水溶剂之前先液化，再将该至少一种液体通入至少一种无水溶剂中。

原则上，上述的所有无水溶剂都可用于本发明方法的较好实施方案，只要至少一种另外的气态物质能溶于这些溶剂。较好的实施方案中，乙酸或乙酸和乙酸酯的混合物、或 DMSO 和 DMA 的混合物可用作无水溶剂。如果使用 DMSO 和 DMA 的混合物，这两种组分的混合比例一般可以任意选择。DMSO 和 DMA 的化学计量混合比，较好是在 30:70 至 70:30 的范围。本发明特别好的一个实施方案中，在 DMSO/DMA 混合物中制备高纯的氟化氢溶液，其中氟化氢、DMSO 和 DMA 具有相同的重量部分。

根据本发明制得的高纯溶液中，除含有氟化氢外，还可含有溴化氢和/或氯化氢，氟化氢与氯化氢和/或溴化氢的化学计量比，较好是在小于或等于 1 范围，宜在小于 1 范围。

在本发明方法范围之内，也可以是将除氟化氢和气态氨外的气态氯化氢和/或溴化氢通入至少一种无水溶剂。在此，原则上对通入各组分的次序没有限制。

当然，使用高纯溶液（其制备过程中除使用气态氟化氢外还使用至少一种另外的反应性气体作为物质）的应用领域不限于上述的蚀刻。

25 原则上，在此使用的术语“纯度”涉及本发明制得的溶液能含有的所有可能杂质。其中，有金属离子、卤化物如氯化物或溴化物、另外的阴离子如硝酸根、磷酸根或硫酸根、有机化合物，一般的特定杂质、病毒、微生物和它们的副产物如内毒素或毒枝菌素。

在此使用的术语“高纯”指某种杂质在小于 1ppb 范围的纯度。

30 原则上，根据本发明方法可以制备对所有可能杂质而言的高纯溶液。本发明方法的一个较好实施方案中，可以制备金属离子含量极低的高纯溶液。

在本发明方法范围之内，使用的物质的所有可能杂质含量都很低，不必进一步提纯，就可以从该物质制备具有用户要求纯度的高纯溶液。

根据对所制备高纯溶液的纯度要求，可以在本发明范围之内使用高纯氟化氢气体和/或一种或多种高纯溶剂。若使用至少一种另外的上述物质，该物质也是高纯的。

对制备金属离子含量很低的上述高纯溶液，使用金属离子含量小于 1ppb，较好小于 100ppt 的气态氟化氢。

因此，本发明还涉及一种方法，如上所述，这种方法的特征是使用各金属离子含量分别小于 1ppb 的氟化氢。

10 根据本发明制得的高纯溶液，其金属杂质的例子有：铝、镱、砷、钡、铍、铅、镉、钙、铬、铁、镓、锗、金、钠、镍、铂、银、硅、锶、铊、钛、矾、铋、锌、锡或锆。

根据对所制备溶液纯度的要求，如果需要，可以按照本领域常用的方法降低其至少一种无水溶剂的金属杂质含量，使之在小于 1ppb，较好在小于 100ppt 的范围。具体而言，对至少一种无水溶剂，可用蒸馏提纯法，此时可以通过常规蒸
15 馏或使用微波辐射蒸馏进行提纯。

本发明方法的另一个较好实施方案中，制备金属离子含量极低，各金属一般在小于 1ppb，较好在小于 100ppt 范围的高纯溶液。

因此，本发明还涉及上面所述的方法，其特征是高纯溶液的各金属离子含量
20 分别小于 100ppt。

根据本发明制得的高纯溶液可以用于各种能想到的技术用途。具体而言，这些用途有半导体和电子工业、分析以及(生物)医药用途。

因此，本发明还涉及使用权利要求 1-8 中任一权利要求制备的高纯溶液，用于半导体和电子工业、分析以及生物医药用途。

25 本发明方法制得的高纯溶液较好的是用作蚀刻剂。这种应用中的优点是由于这样的事实，例如，在本发明制备的高纯氟化铵溶液中，游离氟化氢含量能重复设定为恒定值。因此，可以为溶液的蚀刻速度提供极窄的过程窗口(process window)。

因此，本发明还涉及上述的用途，其特点是使用高纯溶液作为半导体和电子
30 工业中的蚀刻剂。

具体而言，根据本发明方法制得的高纯溶液可用作蚀刻剂，用于选择性除去

制造晶片等离子体蚀刻过程中的有机金属残余物或有机硅残余物。对这种选择性，采用本发明方法特别有利，因为可以通过有意加入另外的反应性气体如氯化氢或溴化氢来控制选择性；该溶液的用途上面已有描述。

5 本发明方法的另一个实施方案中，可将水混入此高纯溶液中，对蚀刻选择性产生影响。本发明方法的一个优点是高纯溶液是无水的，例如在制备高纯氟化氢溶液时，使用气态氟化氢、气态氨和无水溶剂，而在制备高纯溶液以后通过有意加入水，可以格外精确地重覆获得其含水量。

当然，可以在制备本发明的高纯度无水溶液后，在该溶液中加入普通的含水系统。其优点是，制备的溶液水含量可以精确设定，并是基于无水溶液的。含水10 系统的例子有酸如磷酸、含水盐酸或含水乙酸。

本发明的一个特别最好的实施方案中，在无水溶剂中可加入至少一种物质，作为加入氟化氢以外另一种物质，来影响例如用作蚀刻剂的高纯溶液的表面活性。在此，原则上可使用合适的极性以及非极性物质。例子有脂族或芳族胺。较好使用具有 5-12 个碳原子链的脂族胺。如果需要，上述胺中可以进行取代，OH 基团15 或卤化物残基是可能的取代基团。

为保证对高纯溶液所要求的纯度，可在使用之前提纯其至少一种物质，来影响表面活性。在此，可以采用本领域的任何合适的方法。

下面一些实施例详细说明本发明的方法。

20 实施例

实施例 1：制备在乙二醇中的氟化氢溶液

在 1000ml 的配料容器中，加入 800 克乙二醇。用一注射器，将约 80 克无水氟化氢凝结并溶解在乙二醇中。此时，分析测量溶液中氟化氢含量的增加。当含量为 10% (重量) 时，停止通入液体酸。

25 结束配料后，用泵送管道循环溶液使之均匀化 1 小时。该溶液所含的各金属离子含量分别小于 100ppt。

实施例 2：制备在乙二醇中的氟化铵溶液

30 对 1000ml 配料容器通入氮气 1 小时，使其中充以惰性气体。随后，重复采用实施例 1 的方法。

再在乙二醇中的 HF 溶液中通入气态氨，通入的氨和氟化氢的摩尔比为 1:1。

01.09.20

此时，通过外部冷却和氨通入的加料速度的方式控制温度，使温度不超过 30℃。

通入全部的氨后，溶液循环 30 分钟，同时进行冷却。获得的溶液其各金属离子含量分别小于 100ppt。