

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE 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)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/02763 (22) Internationales Anmeldedatum: 29. März 2000 (29.03.00) (30) Prioritätsdaten: 199 14 243.2 29. März 1999 (29.03.99) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HONEYWELL SPECIALTY CHEMICALS SEELZE GMBH [DE/DE]; Wunstorfer Strasse 40, D-30926 Seelze (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SIEVERT, Wolfgang [DE/DE]; Dresdener Strasse 10, D-31515 Wunstorf (DE). (74) Anwalt: RICKER, Mathias; Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, Galileiplatz 1, D-81679 München (DE).		(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, ARIPO 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). Veröffentlicht <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>
(54) Title: METHOD FOR PRODUCING HIGH-PURITY SOLUTIONS USING GASEOUS HYDROGEN FLUORIDE (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG HOCHREINER LÖSUNGEN UNTER VERWENDUNG VON GASFÖRMIGEM FLUORWASSERSTOFF (57) Abstract 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. (57) Zusammenfassung 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.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

**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.

In einer Reihe von industriellen Anwendungsgebieten, unter denen beispielsweise
15 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.

Daher betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer
25 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-

- 3 -

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

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

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.

- 4 -

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
5 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
10 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
15 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
20 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.
25

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 ein 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 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 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 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.

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.

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.

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
5 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
10 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
15 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-
20 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
25 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 recirkuliert 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 Gemisch aus zwei oder mehr davon eingesetzt wird.
- 25 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.