(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 10 661 T2** 2004.06.17

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 960 647 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 10 661.3**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 830 303.6**
(96) Europäischer Anmeldetag: **17.05.1999**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **01.12.1999**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **27.08.2003**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **17.06.2004**

(51) Int Cl.[7]: **B01D 53/28**
B01J 20/02, C01B 35/10

(30) Unionspriorität:
MI981138 21.05.1998 IT

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE, DE, FR, GB, NL, SE

(73) Patentinhaber:
SAES Getters S.p.A., Lainate, Mailand/Milano, IT

(74) Vertreter:
COHAUSZ & FLORACK, 40211 Düsseldorf

(72) Erfinder:
Battilana, Paolo, 20038 Seregno, IT; Vergani, Giorgio, 20052 Monza, IT; Boffito, Claudio, 20017 Rho, IT; Succi, Marco, 20131 Milano, IT; Toia, Luca, 21052 Busto Arsizio, IT

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Abtrennung von Wasser aus Vakuumkammern oder aus Gasen**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entfernung von Wasser aus evakuierten Kammern oder aus Gasen mittels Boroxid, das durch Zersetzung von Borsäure im Vakuum und unter trockenem Gasstrom erhalten wird.

[0002] Obwohl das erfindungsgemäße Verfahren zum Sorbieren von flüssigem Wasser verwendet werden kann, betreffen wichtige industrielle Anwendungen die Sorption von Wasserdampf; in dem folgenden Text sind mit dem Begriff Wasser sowohl Wasser in flüssiger Form als auch dessen Dampf gemeint, mit besonderer Bevorzugung des letzteren.

[0003] Bekanntermaßen ist Wasser eine der Hauptverunreinigungen in Systemen, an die Vakuum angelegt wird, oder in reinen Gasen, wobei letztere hauptsächlich in der Mikroelektronikindustrie verwendet werden.

[0004] Es gibt unterschiedliche industrielle Anwendungen, in denen Wasserentfernung erforderlich ist. Wasser ist eines der Gase, die aus evakuierten Systemen entfernt werden müssen, die für Wärmeisolierung verwendet werden, wie Glas- oder Metallzwischenräumen in Thermosbehältern, oder von mit polymeren Materialien gefüllten evakuierten Füllwänden, die für Kühlschränke verwendet werden; die Verwendung Gas sorbierender Materialien im Inneren derartiger Füllwände ist z. B. in US-A-5 544 490 offenbart. Andere Anwendungen sind in der Wassersorption in mechanischen Mikrovorrichtungen, die als Mikromaschinen bekannt sind, und in polymerverkapselten integrierten Schaltkreisen; ein Beispiel für die Verwendung von Sorbentien für Gase, darunter Wasser, in den letzteren Vorrichtungen wird in US-A-4 768 081 gegeben. Eine wichtige Anwendung ist in Laservorrichtungen, wie in Leistungslasern, die in Verstärkern für Kommunikation mittels optischer Fasern verwendet werden (nachfolgend einfach als optische Verstärker bezeichnet); diese Vorrichtungen werden aus einer abgedichteten Kammer gebildet, in der die Laserquelle enthalten ist; in der Kammer muss eine kontrollierte statische Atmosphäre aus Inertgas, im Allgemeinen Stickstoff, aufrechterhalten werden. Die optische Verstärkerkammer enthält unmittelbar nach ihrer Herstellung Kohlenwasserstoffrückstände als Rückstand des Produktionsverfahrens, die sich auf den korrekten Betrieb der Vorrichtung auswirken. Um diese Verunreinigungen zu beseitigen, wird Stickstoff mit geringen Mengen Sauerstoff zugesetzt, der durch Umsetzung mit den Kohlenwasserstoffen Wasser und CO_2 erzeugt, wobei letzteres den Betrieb des optischen Verstärkers nicht stört, und daher hat sich Wasser als das einzige Gas erwiesen, das aus der Stickstoffatmosphäre entfernt werden muss. Diese Verwendung ist in der Patentanmeldung EP-A-707 360 offenbart. In allen oben genannten Vorrichtungen kann Wasser entweder als Rückstand des Produktionsverfahrens resultieren, oder es kann in situ gebildet werden, wie im Fall von optischen Verstärkern.

[0005] Extrem wichtig ist Wasserentfernung im Fall reiner Gase, die hauptsächlich in der Mikroelektronikindustrie sowohl als Reagentien zur Herstellung von Schichten mit elektrischer Funktionalität (beispielsweise Isolierschichten aus SiO_2, die durch Oxidieren von $SiCl_4$ erhalten werden) als auch zur selektiven Entfernung von Teilen dieser Schichten verwendet werden, um die Mikrostrukturen der integrierten elektronischen Bauteile zu erhalten. Die für diese Prozessgase erforderlichen Reinheitsgrade werden höher und höher, weil Moleküle von Gasen, die sich von den Prozessgasen unterscheiden, im Inneren der Materialien der Bauteile zurückbleiben, wodurch Defekte entstehen, die lokal die elektrischen Eigenschaften des Bauteils ändern und Produktionsausschüsse verursachen. Beispielsweise sind derzeit Edelgase (in erster Linie Helium und Argon) mit Gehalten an Verunreinigungen unter etwa 5 ppb erforderlich. Die Anwesenheit von Spurenmengen an Wasser ist dann besonders schwerwiegend, wenn das Gas Halogen oder ein halogenhaltiges Gas ist, wie Chlor, Fluorwasserstoff, Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff, Siliziumtetrachlorid, Trichlorsilan und Dichlorsilan; in der Tat führen diese Gase, die in der Mikroelektronikindustrie weitverbreitet verwendet werden, bei Anwesenheit von Wasser zu Korrosionserscheinungen an Gasleitungen und Reaktionskammern.

[0006] Die Wasserentfernung aus evakuierten Kammern oder aus Gasen kann mittels chemischer oder physikalischer Arten von Sorbentien durchgeführt werden.

[0007] Beispielsweise sind Sorbentien der physikalischen Art Zeolithe, poröses Aluminiumoxid und Silikagel. Diese Sorbentien sind für viele Hochtechnologieanwendungen nicht geeignet, weil sie eine reversible Sorption von Wasser (sowie der anderen Gase) liefern und die sorbierten Gase in Gegenwart eines Hochvakuums oder infolge von Erwärmen freigesetzt werden können; im Fall der HCl-Reinigung wird dieses Gas beispielsweise auch durch die Zeolithe sorbiert, wodurch es mit Wasser konkurriert, das nicht effizient entfernt wird.

[0008] Chemische Feuchtigkeitssorbentien sind seit langer Zeit bekannt, die wirksamsten sind Erdalkalimetalloxide, insbesondere Barium- und Calciumoxide; Magnesiumperchlorat und Bariumperchlorat; Kupfersulfat; Calcium- und Zinkchloride und Phosphorpentoxid. Diese Materialien sind in allen der genannten Anwendungen überhaupt nicht geeignet; beispielsweise sind Erdalkalimetalloxide basisch und können daher nicht zur Entfernung von Wasser aus Halogen oder halogenierten Gasen verwendet werden, weil sie mit diesen Gasen reagieren.

[0009] Andere Materialien, die zur chemischen Sorption von Feuchtigkeit brauchbar sind, sind Legierungen auf Zirkonium- oder Titanbasis, im Allgemeinen als nicht verdampfbare Getterlegierungen bekannt; diese Legierungen sorbieren einen weiten Be-

reich von Gasen, wie O_2, CO, CO_2 und Wasser. Die Sorptionskapazität bei Raumtemperatur ist jedoch sehr begrenzt; außerdem können diese Materialien aufgrund ihrer Reaktivität mit diesen Gasen nicht zum Reinigen von Reaktivgasen, wie den oben genannten Halogen- und halogenhaltigen Gasen, verwendet werden, und weil sie durch Kontakt mit diesen Gasen Metallhalogenide bilden, die sich dann in dem Reiniger nachgeordneten Strom befinden.

[0010] Das besonders spürbare Problem der Wasserentfernung aus Halogen- oder halogenierten Gasen hat zur Forschung und Entwicklung neuer Materialien geführt. Die Patente US-A-4 853 148 und US-A-4 925 646 offenbaren Wasserentfernung aus HF, HCl, HBr und HI mittels trägergestützter Metallhalogenide mit der allgemeinen Formel MX_y, wobei X ein Halogen ist und y für die Wertigkeit des Metalls M steht, das ein-, zwei- oder dreiwertig ist. Die Metallhalogenide können auch kovalent in Form der Reste $-MX_{y-1}$ an den Träger gebunden werden. US-A-4 867 960 offenbart die Wasserentfernung aus HCl mittels $SiCl_4$ oder einem Chlorid eines mindestens vierwertigen Metalls, gegebenenfalls trägergestützt. Schließlich offenbart US-A-5 057 242 die Entfernung von Wasser und komplexen Chlorsiloxanen aus Chlorsilanen durch Verwendung von Materialien mit der allgemeinen Formel $R_{a-x}MCl_x$, wobei R ein Alkyl ist, x im Bereich von 0 bis a liegt und M ein Metall ausgewählt aus Alkalimetallen, Erdalkalimetallen und Aluminium ist.

[0011] EP-A1-0 428 898 zeigt ein Sauerstoff- und Feuchtigkeitsabsorbens, das Bor oder reduzierende Borverbindungen umfasst, z. B. Boride.

[0012] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zur Wasserentfernung aus evakuierten Kammern oder aus Gasen.

[0013] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß mittels eines Verfahrens gelöst, das die folgenden Schritte umfasst:

Produzieren von Boroxid durch Zersetzung von Borsäure bei einer Temperatur im Bereich von 70 bis 200°C, indem in einer Reaktionskammer unter einem trockenen Gasstrom oder bei einem Druck unter 500 mbar gearbeitet wird; und

Kontaktieren des resultierenden Boroxids mit dem evakuierten Volumen oder mit dem Gas, woraus Wasser entfernt werden soll.

[0014] Die Erfindung wird nachfolgend unter Bezugnahme auf die Figuren offenbart, worin:

[0015] **Fig.** 1 eine graphische Darstellung zeigt, in der zwei Gewichtsanstiegkurven aufgetragen sind, die aus Wassersorption unter Vakuum resultieren, wobei eine das erfindungsgemäße Verfahren betrifft und die andere zum Vergleich dient;

[0016] **Fig.** 2 ein FT-IR-Spektrum von HCl zeigt, aus dem Wasser gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren entfernt worden ist;

[0017] **Fig.** 3 ein FT-IR-Spektrum von feuchtem HCl zeigt;

[0018] **Fig.** 4 eine graphische Darstellung zeigt, in der eine Gewichtsanstiegkurve aufgetragen ist, die aus der Wassersorption in einer alternativen möglichen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens resultiert.

[0019] Boroxid ist ein übliches, kommerziell erhältliches Produkt, das hauptsächlich als Verglasungsmittel zur Produktion von Glas mit gemischter Zusammensetzung verwendet wird, ist jedoch nie industriell zur Wassersorption verwendet worden.

[0020] Die Produktion von Boroxid durch Borsäurezersetzung bei einem Druck, der unter atmosphärischem Druck liegt, die gemäß der Reaktion

$$2\ H_3BO_3 \text{ – > } B_2O_3 + 3\ H_2O \qquad (I)$$

abläuft, ist bereits aus Handbüchern der Chemie bekannt, wie "Inorganic Synthesis", geschrieben von W. Conard Fernelius, Band II, McGraw-Hill, 1946, Seiten 22–23; dieser Text gibt 200°C als Zersetzungstemperatur von Borsäure an. Obwohl das Ausgangsreagenz in der obigen Reaktion Orthoborsäure, H_3BO_3, ist, kann auch Metaborsäure, HBO_2, die übrigens Zwischenprodukt bei der Gesamtreaktion (I) ist, in dem erfindungsgemäflen Verfahren verwendet werden; mit der allgemeinen Definition von Borsäure in der Beschreibung und in den Ansprüchen ist eine beliebige der beiden oben genannten Formen von Borsäure gemeint.

[0021] Der erste Schritt in dem erfindungsgemäflen Verfahren besteht aus der Zersetzung von Borsäure gemäß Reaktion (I).

[0022] Die Temperatur während Reaktion (I) kann im Bereich von etwa 70 bis 200°C variieren, bei niedrigeren Temperaturen ist die Reaktionsgeschwindigkeit vernachlässigbar, während bei höheren als den angegebenen Temperaturen das Boroxid eine verringerte Porosität aufweist, was zur Verschlechterung der Wassersorptionscharakteristika führt.

[0023] Im Fall der trockenen Gasstromzersetzung ist der Gasstrom vorzugsweise höher als 5 × C cm^3/min, wobei C das Volumen der Reaktionskammer ist, gemessen in cm^3. Hohe Strömungsgeschwindigkeiten gewährleisten eine effektive Entfernung des durch die Zersetzung von Borsäure erzeugten Wassers und daher einen niedrigeren Wasser-Partialdruck in der Kammer, wodurch vollständige Zersetzung gefördert wird. Als trockene Gase können Edelgase verwendet werden, aus wirtschaftlichen Gründen sind Stickstoff oder Luft jedoch bevorzugt.

[0024] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird Reaktion (I) bei reduziertem Druck in einer Kammer durchgeführt, die mittels eines porösen Septums an eine Vakuumpumpe angeschlossen ist. Die Zersetzungsreaktion kann bei Drücken von 500 mbar oder weniger durchgeführt werden; niedrigere Drücke erlauben raschere Reaktionen. Da die Reaktion Wasserdampf freisetzt, muss das Vakuum dynamisch sein, das bedeutet, dass die Reaktion unter kontinuierlichem Pumpen

durchgeführt werden muss, wie unter Verwendung einer Rotationspumpe. Die Verwendung des porösen Septums soll verhindern, dass Borsäurepulver oder Pulver des gebildeten Oxids in die Pumpleitung gesaugt wird; das poröse Septum kann z. B. eine Scheibe aus gesinterten Metallpulvern sein.

[0025] Borsäure wird bevorzugt so in der Reaktionskammer ausgelegt, dass das Bett des zu behandelnden Materials eine geringe Dicke hat; in der Tat hat sich herausgestellt, dass hohe Dickewerte des Borsäurebetts die Wasseremission verlangsamen und zu einer unvollständigen Zersetzung der Säure führen können, die sich im unteren Bereich des Reaktionsbetts befindet. Die Höhe des Reaktionsbetts beträgt vorzugsweise weniger als 1 cm. Im Gegensatz dazu steigert eine Erhöhung der Oberfläche des Borsäurebetts die Reaktion, die daher vorzugsweise durch Bilden eines dünnen und weiten Säurebetts durchgeführt wird; die Anordnung mehrerer übereinander gestapelter Borsäurebetten in der Reaktionskammer ist auch möglich.

[0026] In vielen der oben genannten industriellen Anwendungen kann Boroxid nicht als loses Pulver mit dem evakuierten Volumen oder mit dem Gas kontaktiert werden, sondern muss in einen Behälter eingeschlossen sein, der für Gase durchlässig ist, Pulver jedoch ausschließen kann, um zu verhindern, dass sie den Betrieb der Vorrichtungen stören. In diesem Fall ist es möglich, insbesondere wenn durch die vorgesehene Verwendung des Boroxids geringe Mengen des Materials erforderlich sind, das Oxid herzustellen, indem Borsäure direkt im Inneren des am Ende verwendeten gasdurchlässigen Behälters zersetzt wird. Der Behälter kann beispielsweise aus einem Stahlteil mit einem Hohlraum geformt sein, der durch ein poröses Septum verschlossen ist, beispielsweise von der Art, die aus gesintertem Stahlpulver hergestellt ist. Eine Vorrichtung dieser Art ist z. B. in der Patentanmeldung WO 97/19894 im Namen des Anmelders offenbart, auf die für weitere Details Bezug genommen wird. Dieses Verfahren ist vorteilhaft, weil Borsäure leichter als Boroxid durch Druck verdichtet werden kann, so dass es einfach ist, Säurepellets zu produzieren, die nachfolgend in den Behälter mit dem Teil der Oberfläche eingesetzt werden können, der für Gase leicht durchlässig ist; eine Wasser sorbierende Vorrichtung, die die Boroxidpulver enthalten kann, wird direkt erhalten, indem die Säurezersetzung in einem derartigen Behälter durchgeführt wird. Es ist in diesem Fall auch möglich, das poröse Septum zwischen Reaktionskammer und Pumpleitung wegzulassen, weil Pulvertransport durch Anwesenheit des porösen Septums der durchlässigen Wand der Vorrichtung vermieden wird.

[0027] Nach einem der bisher beschriebenen Verfahren hergestelltes Boroxid wird dann mit dem evakuierten Volumen oder mit dem Gas kontaktiert, aus dem Wasser entfernt werden soll.

[0028] In einfachen Anwendungen, wie Kühlgerätummantelungen, kann Boroxid in Form von losem Pulver verwendet werden, während in allen anderen Anwendungen (wie optischen Verstärkern) das Einschließen der Pulver in einen geeigneten gasdurchlässigen Behälter erforderlich ist. Selbst wenn die Verwendung der losen Pulver möglich wäre, wäre die Verwendung eines Behälters bevorzugt, weil dies bei Verwendung in automatisierten Produktionsstraßen praktisch ist.

[0029] Die Verwendungstemperatur kann im Bereich von 0 bis 120 °C variieren, obwohl es beim Arbeiten unter Vakuum bevorzugt ist, die obere Temperatur auf Maximalwerte von etwa 80°C zu begrenzen, um Freisetzung des zuvor sorbierten Wassers zu vermeiden. Die Wassersorptionscharakteristika von Boroxid verschlechtern sich bei höheren als den angegebenen Temperaturen. Die untere Temperaturgrenze ist im Unterschied dazu von den Materialcharakteristika unabhängig und basiert im Wesentlichen auf Wasserkondensation bei Temperaturen unter 0°C, wodurch kein weiterer Wasserdampftransport auf Boroxid möglich ist.

[0030] Im Fall der Wasserentfernung aus evakuiertem Volumen oder statischem Gas wird Boroxid vorzugsweise im Inneren eines gasdurchlässigen Behälters wie oben beschrieben verwendet. Im speziellen Fall von optischen Verstärkern bietet die erfindungsgemäße Verwendung von Boroxid einen besonderen Vorteil im Vergleich zu den bekannten Systemen: während des Verschließens dieser Vorrichtungen, das bei Temperaturen von etwa 100°C durchgeführt wird, wird mittels Pumpen für einen Evakuiervorgang gesorgt; wenn Boroxid während der vorhergehenden Produktionsschritte Wasser sorbiert hat, indem es der Atmosphäre ausgesetzt war, wird es in Folge davon während dieses Vorgangs regeneriert, wodurch die Notwendigkeit des Durchführens aller Produktionsschritte in einer evakuierten Kammer wegfällt.

[0031] Im Fall der Wasserentfernung aus Strömen von Gas, das in den Verfahren der Mikroelektronikindustrie verwendet wird, wird der Kontakt zwischen Gas und Boroxid durchgeführt, indem Boroxid im Inneren eines Behälters ausgelegt wird, der an zwei gegenüberliegenden Enden offen ist, und das Gas ins Innere des Behälters strömen gelassen wird, wobei die beiden offenen Enden als Einlass des unreinen Gases und als Auslass des gereinigten Gases verwendet werden; wobei das Ganze, das aus Behälter und Oxid besteht, einen Reiniger bildet, der unterschiedliche Größen von den kleinen Reinigern mit einigen Zentimetern, die im Allgemeinen den Prozesskammern vorgeordnet und in der Nähe von diesen verwendet werden, bis zu Reinigern mit dem Volumen in der Größenordnung von Kubikmetern haben kann. In dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendbare Reiniger können gemäß Verfahren hergestellt werden, die auf diesem Gebiet bekannt sind, beispielsweise durch Verwendung von rostfreiem Stahl für den Körper des Reinigers mit inneren anodisch polierten Oberflächen. Poröse Septarien werden vorzugsweise am Einlass und Auslass des Rei-

nigers angeordnet, wodurch verhindert wird, dass Boroxidpulver entlang der Gasleitung weitergetragen wird. Es wird z. B. auf GB-A-2 177 079 hinsichtlich Details in Bezug auf die Herstellung eines Gasreinigers verwiesen.

[0032] Die Verwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens liefert in Bezug auf Wasserentfernung aus Gasströmen, die nach bekannten Verfahren durchgeführt wird, einige Vorteile. Erstens benötigt Boroxid kein Trägermaterial, wodurch das von dem Reiniger beanspruchte Volumen bei gleichem Gewicht des aktiven Materials minimiert wird. Zudem hat Boroxid in dem erfindungsgemäßen Verfahren eine offene Struktur, was geringere Lastverluste nachgeordnet zu dem Reiniger ermöglicht. Boroxid ist wirksam zur Wasserentfernung bei Raumtemperatur, wodurch Herstellung und Verwendung von Reinigern vereinfacht wird, die keine Heizer benötigen.

[0033] Das erfindungsgemäße Verfahren liefert hier auch spezifische Vorteile in Bezug auf die bereits bekannten Verfahren im speziellen Fall der Wasserentfernung aus Halogenen oder halogenierten Gasen. Alle der in den genannten US-Patenten beschriebenen Verfahren beinhalten einen Aktivierungs- oder Konditionierungsvorgang des für die Reinigung verwendeten Materials vor Gebrauch; solche Vorgänge sind seitens des erfindungsgemäßen Verfahrens nicht erforderlich. Zudem erfordern die bekannten Verfahren oft die Verwendung des aktiven Materials in trägergestützter Form: Neben der oben genannten Unannehmlichkeit des erhöhten Volumens aufgrund der Anwesenheit eines Trägers ist ein derartiger Träger oft Aluminiumoxid, das bei hohen Drücken des halogenierten Gases mit dem Gas selbst reagieren kann, wodurch flüchtige Aluminiumtrihalogenide produziert werden, die sich dann in dem Gasstrom aus dem Reinigerauslass finden, der damit verunreinigt ist. Diese Tatsache beschränkt die Verwendung der Reiniger, die die bekannten Verfahren verwenden, auf niedrige Gasdruckwerte, wobei diese Beschränkung bei dem erfindungsgemäßen Verfahren nicht vorliegt.

[0034] Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert. Diese nicht einschränkenden Beispiele illustrieren einige Ausführungsformen, die Fachleute lehren sollen, wie die Erfindung in die Praxis umgesetzt werden soll und wie die als bestmöglich angesehene Weise zur Durchführung der Erfindung umgesetzt werden soll.

BEISPIEL 1

[0035] Dieses Beispiel bezieht sich auf die Herstellung von Boroxid durch Zersetzung von Borsäure im Vakuum.

[0036] 100 g pulverisiertes H_3BO_3 mit einer Reinheit von 99,5%, angeboten von der Firma Aldrich, Mailand, Italien, Katalognummer 23 646-2, wurde über eine Oberfläche von etwa 0,3 m^2 in einem Stahlbehälter ausgebreitet; die Borsäurebettdicke betrug etwa 3 mm. Der Behälter wurde in einen Vakuumofen eingebracht. Mittels einer Rotationspumpe wurde der Ofendruck auf $6{,}7 \times 10^{-2}$ bar gebracht und durch Arbeiten unter kontinuierlichem Pumpen die folgende Temperaturbehandlung durchgeführt:

- Erhitzen mit 1°C/Min von Raumtemperatur auf 120°C;
- Halten auf 120°C für 6 Stunden;
- Erhitzen mit 2°C/Min bis auf 140°C;
- Halten auf 140°C für 17 Stunden.

[0037] Während der Behandlung erreichte der Ofendruck einen Maximalwert von etwa 2 mbar nach der Wasserfreisetzung. Dieses Pulver bildete Probe 1. Der Test wurde parallel mit einer CAHN-Thermowaage, Modell D 200, unter Verwendung von 50 mg Borsäure durchgeführt. Ein Massenspektrometer, das von der Pumpleitung abzweigte, wurde mit der Thermowaage verbunden und bestätigte, dass während des Tests nur Wasser freigesetzt wurde. Der Gewichtsverlust der Probe am Ende des Tests betrug etwa 44,1% gegen einen theoretischen Wert von 43,7% für die Zersetzung von Borsäure zu Boroxid; die Differenz kann dadurch erklärt werden, dass die Ausgangsborsäure physikalisch sorbiertes Wasser enthielt. Die Thermowaagentestergebnisse bestätigen, dass Probe 1 aus Boroxid gebildet ist.

BEISPIEL 2

[0038] Dieses Beispiel bezieht sich auf die Herstellung von Boroxid durch Zersetzung von Borsäure in einem trockenen Gasstrom.

[0039] Das in Beispiel 1 beschriebene Verfahren wurde mit dem Unterschied wiederholt, dass die Vorgänge in einem Stickstoffstrom mit 1 Standardliter pro Minute (slpm) anstatt unter Vakuum durchgeführt wurden. Um die Abwesenheit des Wassers von dem Stickstoffstrom zu garantieren, wurde letzterer dem Reaktionsofen vorgeordnet durch ein Pulverbett einer Legierung mit der Gewichtszusammensetzung Zr 76,5%–Fe 23,5% geleitet, das auf 350°C gehalten wurde; wobei diese Legierung von dem Anmelder produziert und unter dem Namen St 198 angeboten wird und für seine Kapazität zur Entfernung von unter anderem sauerstoffhaltigen Gasen bekannt ist. Das resultierende Pulver bildet Probe 2.

BEISPIEL 3

[0040] Dieses Beispiel bezieht sich auf Wassersorption unter Vakuum durch Probe 1.

[0041] 51 mg Pulver wurden in den Probenhalter der Thermowaage CAHN D 200 eingebracht. Während des Tests betrug die Temperatur in der Messkammer der Thermowaage 25°C. Mittels einer Rotationspumpe wurde der Druck in der Messkammer auf 10^{-5} mbar reduziert. Nachfolgend wurde die Pumpe abgeklemmt und mittels eines Nadelventils Wasser bis zu einem Druck von 5 mbar in die Kammer einge-

bracht. Der Gewichtsanstieg der Probe wurde aufgezeichnet. Das Testergebnis ist in einer graphischen Darstellung als Kurve 1 in **Fig.** 1 aufgetragen, die die Gewichtsprozentschwankung der Probe (ΔP %) als Funktion der Zeit (t) in Minuten angibt.

BEISPIEL 4 (VERGLEICH)

[0042] Dieses Beispiel bezieht sich auf Wassersorption unter Vakuum durch eine kommerzielle Boroxidprobe.

[0043] Der Test von Beispiel 3 wurde unter Verwendung von 291 mg B_2O_3 mit einer Reinheit von 99,98% wiederholt, das von der Firma Aldrich, Mailand, Italien, mit einer Katalognummer von 33 907-5 angeboten wurde. Das Testergebnis ist in einer graphischen Darstellung als Kurve 2 in **Fig.** 1 aufgetragen.

BEISPIEL 5

[0044] Dieses Beispiel bezieht sich auf Wassersorption in einer Inertgasatmosphäre durch Probe 1.

[0045] Ein Gasreiniger wurde hergestellt, der aus einem AISI 304 Stahlzylinderbehälter mit einem Innenvolumen von 15 ml gebildet war und Endöffnungen aufwies, die mit Anschlussstücken für die Gasleitungen und porösen Septarien aus gesintertem Stahl ausgestattet waren, um die Pulver aufzunehmen; die Innenkammer des Reinigers wurde mit Pulver aus Probe 1 gefüllt. Der Reiniger wurde langsam 10 Stunden in einem Strom aus trockenem Stickstoff auf 140°C erhitzt, um vollständiges Entgasen der Reinigerwände zu ermöglichen. Nachfolgend wurde der Reiniger auf Raumtemperatur abkühlen gelassen, und dann wurde der Wassersorptionstest gestartet. Stickstoff, der 7 ppm Wasser enthielt, wurde mit einem Strom von 0,5 slpm durch den Reiniger geleitet. Das Gas aus dem Reinigerausgang wurde durch ein Feuchtigkeitsanalysegerät Microdowser™ MD2 analysiert, das von dem Anmelder hergestellt und angeboten wird und eine untere Nachweisgrenze für Wasser von 5 ppb hat. Zu Beginn des Tests war die Wassermenge in dem Gasstrom am Reinigerauslass niedriger als die Ablesegrenze des Instruments. Der Test wurde fortgesetzt, bis der Microdowser™ MD2 Wasser am Auslass des Reinigers nachwies, wodurch gezeigt wurde, dass der Reiniger seine Effizienz verloren hatte; dies trat nach etwa 640 Stunden kontinuierlichem Betrieb des Reinigers auf. Aus der Kenntnis der Testparameter wurde die Wasserkapazität des Reinigers berechnet, die etwa 9 L/L (Liter sorbiertes Wasser pro Liter Boroxidbett) betrug. Der Test wurde zwei weitere Male wiederholt, in beiden Fällen resultierte ein Wasserkapazitätswert über 9 L/L.

BEISPIEL 6

[0046] Dieses Beispiel bezieht sich auf Wassersorption in einer Inertgasatmosphäre durch Boroxid, das wie in Beispiel 2 hergestellt ist.

[0047] Der Test von Beispiel 5 wurde wiederholt, indem der Reiniger mit Pulver aus Probe 2 beladen wurde. Die Reinigerkapazität erwies sich als 4 L/L.

BEISPIEL 7 (VERGLEICH)

[0048] Dieses Beispiel bezieht sich auf Wassersorption in einer Inertgasatmosphäre durch eine kommerzielle Probe Boroxid.

[0049] Der Test von Beispiel 5 wurde wiederholt, indem der Reiniger mit 15 ml B_2O_3 beladen wurde, das wie in Beispiel 4 verwendet wurde. Die Reinigerkapazität erwies sich als etwa 0,5 L/L. Der gleiche Test wurde zwei Mal wiederholt und führte zu den Ergebnissen 0,9 und 0,3 L/L Kapazität.

BEISPIEL 8

[0050] Dieses Beispiel bezieht sich auf Wassersorption aus einem HCl-Strom durch das in Beispiel 1 hergestellte Boroxid.

[0051] Ein Reiniger wurde wie in Beispiel 5 beschrieben hergestellt. Der Reiniger wurde 10 Stunden bei 140°C einer Entgasungsbehandlung in einem trockenen Stickstoffstrom unterzogen, dann wurde mit dem Wassersorptionstest begonnen. Ein 0,2 slpm Strom einer 1 : 1 (bezogen auf das Volumen) Mischung von HCl und Stickstoff, die 15 ppm Wasser enthielt, wurde in den Reiniger geleitet. Das Auslassgas wurde mit einem Protege FT-IR-Spektrophotometer der Firma Nicolet Madison, WI, USA, analysiert; die Messkammer war das Modell 4Runner der Firma CIC Photonics, Albuquerque, NM, USA. Die Verwendung der Mischung aus HCl/Stickstoff ist seitens des verwendeten Analysegeräts erforderlich. Das Instrument hatte eine untere Wassernachweisgrenze von 30 ppb. Parallel dazu wurde auch das Gas analysiert, das in den Reiniger eingelassen wurde, indem von der in den Reiniger eingehenden Gasleitung eine Nebenleitung abgezweigt wurde, durch die HCl, das Wasser enthielt, direkt zu der Analysevorrichtung geleitet wurde. **Fig.** 2 beziehungsweise 3 zeigen die FT-IR-Spektren von Gas, das aus dem Reiniger heraus und in diesen hinein fließt. Die Spektren zeigen die Extinktion der Probe in willkürlichen Einheiten (a. u.) als Funktion der Wellenzahl (cm^{-1}) der Strahlung; beide Spektren zeigen einen intensiven Peak (in den graphischen Darstellungen mit A gezeigt), der zu HCl gehört; mehrere Peaks, die zu CO_2 gehören (in den graphischen Darstellungen mit B gezeigt); einen isolierten Peak, der zu CO_2 gehört (in den graphischen Darstellungen C) und ein Peakmuster (D in den graphischen Darstellungen) mit unklarer Zuordnung, wahrscheinlich durch CO. Das Spektrum von **Fig.** 3, das sich auf das nicht gereinigte Gas bezieht, zeigt des Weiteren zwei Peakmuster (E und F in der Figur), die zu Wasser gehören, die in dem Spektrum in **Fig.** 2 nicht vorhanden sind, das zu dem gereinigten HCl gehört, wodurch bewiesen wird,

dass das Gas aus dem Reinigerauslass einen Wassergehalt unter der Nachweisgrenze des Instruments hat. Der Test wurde gestoppt, als der Reiniger eine Menge von 9 L/L Wasser sorbiert hatte, wobei durch das Analysegerät in dem Gas aus dem Reinigerauslass kein Wasser nachgewiesen wurde.

BEISPIEL 9

[0052] Dieses Beispiel bezieht sich auf die Herstellung von Boroxid durch Zersetzung von Borsäure im Inneren einer Kapsel.

[0053] 51 mg Borsäure, die in Beispiel 1 verwendet worden war, wurden in einen zylindrischen Behälter mit geschlossenem Boden und einem Innendurchmesser von 7,5 mm und einer Höhe von 1,5 mm geladen, der mit AISI Stahl 304 hergestellt war. Die obere Öffnung des Behälters wurde mit einem porösen Septum aus gesintertem Stahl AISI 316 L mit einer Porosität von 1 µm verschlossen. Die resultierende Kapsel wurde auf dem Probenhalter einer Thermowaage CAHN Modell D 200 angebracht. Die Kammer der Thermowaage wurde auf einen Restdruck von 10^{-4} mbar evakuiert und eine Temperaturbehandlung zur Zersetzung von Borsäure wurde begonnen, die aus dem Erwärmen der Probe von Raumtemperatur auf 105°C mit einer Geschwindigkeit von 2°C/Min und Halten der Temperatur auf 105°C für 23 Stunden bestand. Ein Gewichtsverlust von 20,3 mg, der 39,8% entsprach, wurde verzeichnet, der etwas unter dem theoretischen Wert von 43,7% lag; dieser Unterschied kann auf eine unvollständige Zersetzung von Borsäure aufgrund der verzögerten Wasseremission durch das poröse Septum zurückzuführen werden. Die Messkammer der Thermowaage wurde (noch unter Pumpen) auf Raumtemperatur abkühlen gelassen, und Wasser wurde durch ein Nadelventil bis zu einem Druck von 5 mbar eingelassen. Der Gewichtsanstieg der Probe bei 25°C wurde aufgezeichnet. Das Ergebnis des Tests wird in der graphischen Darstellung wie in **Fig.** 4 als Gewichtsanstieg in mg als Funktion der Zeit in Stunden aufgetragen. Wie in der Figur zu sehen ist, stieg nach 16 Stunden Test das Probengewicht auf 10,3 mg entsprechend etwa der Hälfte des Gewichts des Wasserverlusts während der Borsäurezersetzung.

[0054] Aus der Analyse der Ergebnisse der oben angegebenen Beispiele wird erkannt, dass durch thermische Zersetzung von Borsäure bei Temperaturen im Bereich von 70 bis 200 °C im Vakuum oder unter einem trockenen Gasstrom erhaltenes Boroxid zur Wasserentfernung auf Gehalte unter wenige ppb im Vakuum, unter Inert- und Reaktivgasen wirksam ist; zudem zeigt der Vergleich zwischen FT-IR-Spektren der **Fig.** 2 und 3, dass ein Gasreiniger zur Wasserentfernung, der das erfindungsgemäße Verfahren verwendet, nicht die Auslassgasverunreinigungen abgibt, die aus Reaktionen zwischen dem Einlassgas und den Materialien desselben Reinigers resultieren, wie es im Gegensatz hierzu unter Verwendung von Verfahren des Standes der Technik geschieht.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Entfernung von Wasser aus evakuierten Kammern oder aus Gasen, das die folgenden Schritte umfasst:
Produzieren von Boroxid durch Zersetzung von Borsäure bei einer Temperatur im Bereich von 70 bis 200°C, indem in einer Reaktionskammer unter einem trockenen Gasstrom oder bei einem Druck unter 500 mbar gearbeitet wird; und
Kontaktieren des resultierenden Boroxids mit dem evakuierten Volumen oder mit dem Gas, woraus Wasser entfernt werden soll.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Zersetzung von Borsäure unter einem trockenen Gasstrom durchgeführt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei die Strömungsgeschwindigkeit höher als 5 × C cm^3/min ist, wobei C das in cm^3 gemessene Volumen der Reaktionskammer ist.

4. Verfahren nach Anspruch 2, wobei das Gas Stickstoff ist.

5. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Zersetzung von Borsäure durchgeführt wird, indem Borsäure in der Reaktionskammer in Form von Betten mit einer Dicke nicht höher als 1 cm ausgelegt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Zersetzung von Borsäure durchgeführt wird, indem Borsäure im Inneren eines Behälters ausgelegt wird, der für Gase durchlässig ist, jedoch Pulver dicht verschließen kann.

7. Verfahren nach Anspruch 1, wobei Boroxid bei einer Temperatur im Bereich von 0 bis 120°C mit dem Gas kontaktiert wird, aus dem Wasser entfernt werden soll.

8. Verfahren nach Anspruch 1, wobei Boroxid mit dem evakuierten Volumen bei einer Temperatur im Bereich von 0 bis 80°C kontaktiert wird.

9. Verfahren nach Anspruch 1, wobei Wasser aus einem Strom von Halogenen oder halogeniertem Gas ausgewählt aus Chlor, Fluorwasserstoff, Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff, Siliziumtetrachlorid, Trichlorsilan und Dichlorsilan und Mischungen davon entfernt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 1 zur Wasserentfernung aus einer verschlossenen Kammer, die eine kontrollierte Atmosphäre aus Inertgas enthält, von einem optischen Verstärker.

11. Verfahren nach Anspruch 1 zur Wasserentfernung aus einem Gasstrom, bei dem der Gasstrom durch einen Reiniger geleitet wird.

12. Optischer Verstärker zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 10, der eine verschlossene Kammer umfasst, in der eine Laserquelle enthalten ist und in der eine kontrollierte Atmosphäre aus einem Inertgas aufrechterhalten wird, welche des Weiteren Boroxid enthält, das in einem Behälter mit einer Oberfläche ausgelegt ist, die gasdurchlässig ist, jedoch Pulver dicht verschließen kann.

13. Optischer Verstärker zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 11, der Boroxid in einem Behälter mit Öffnungen an zwei entgegengesetzten Enden umfasst, die mit Anschlussstücken für Gasleitungen und porösen Scheidewänden an den Öffnungen ausgestattet sind.

Es folgen 4 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

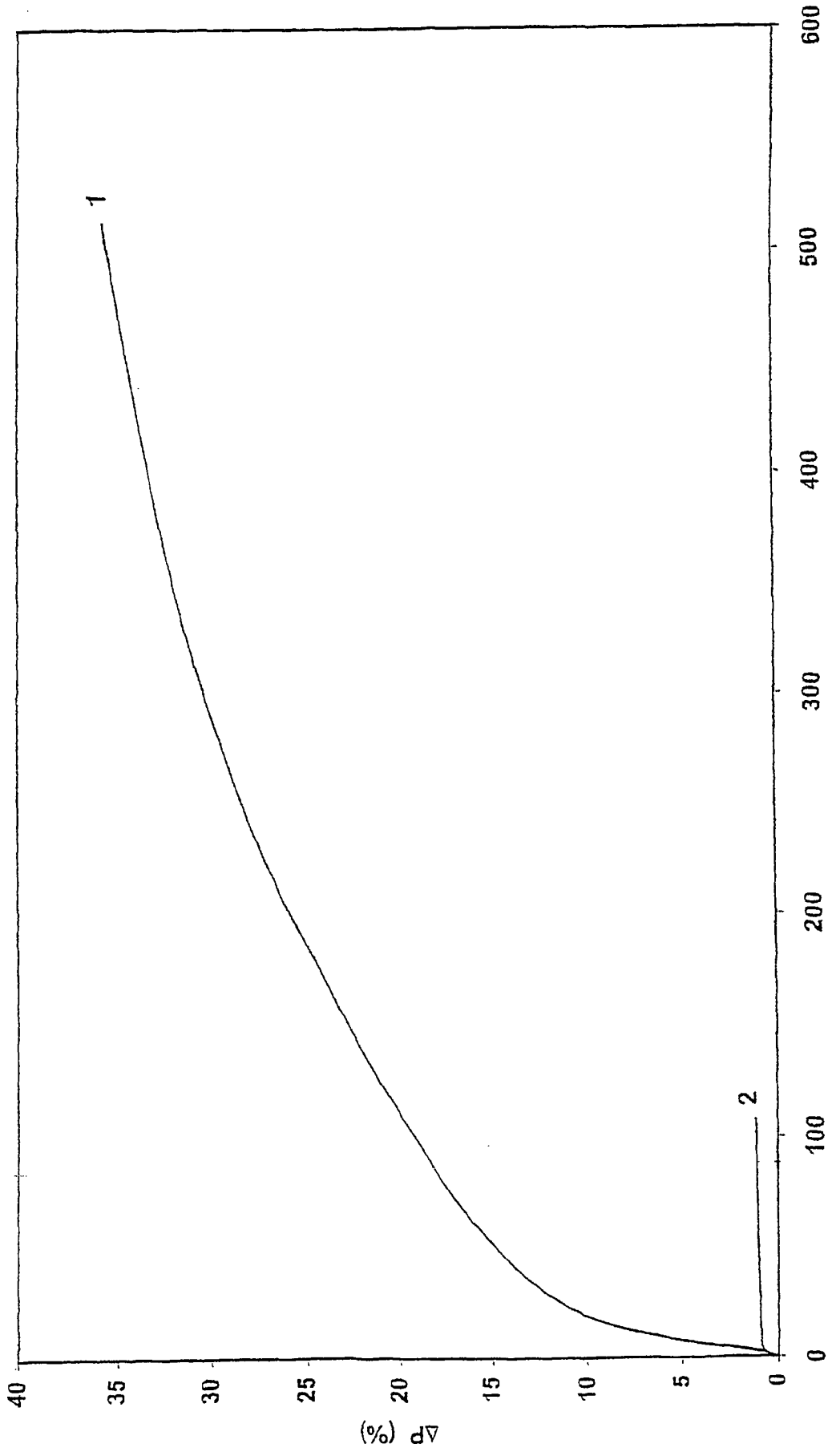


Fig. 1

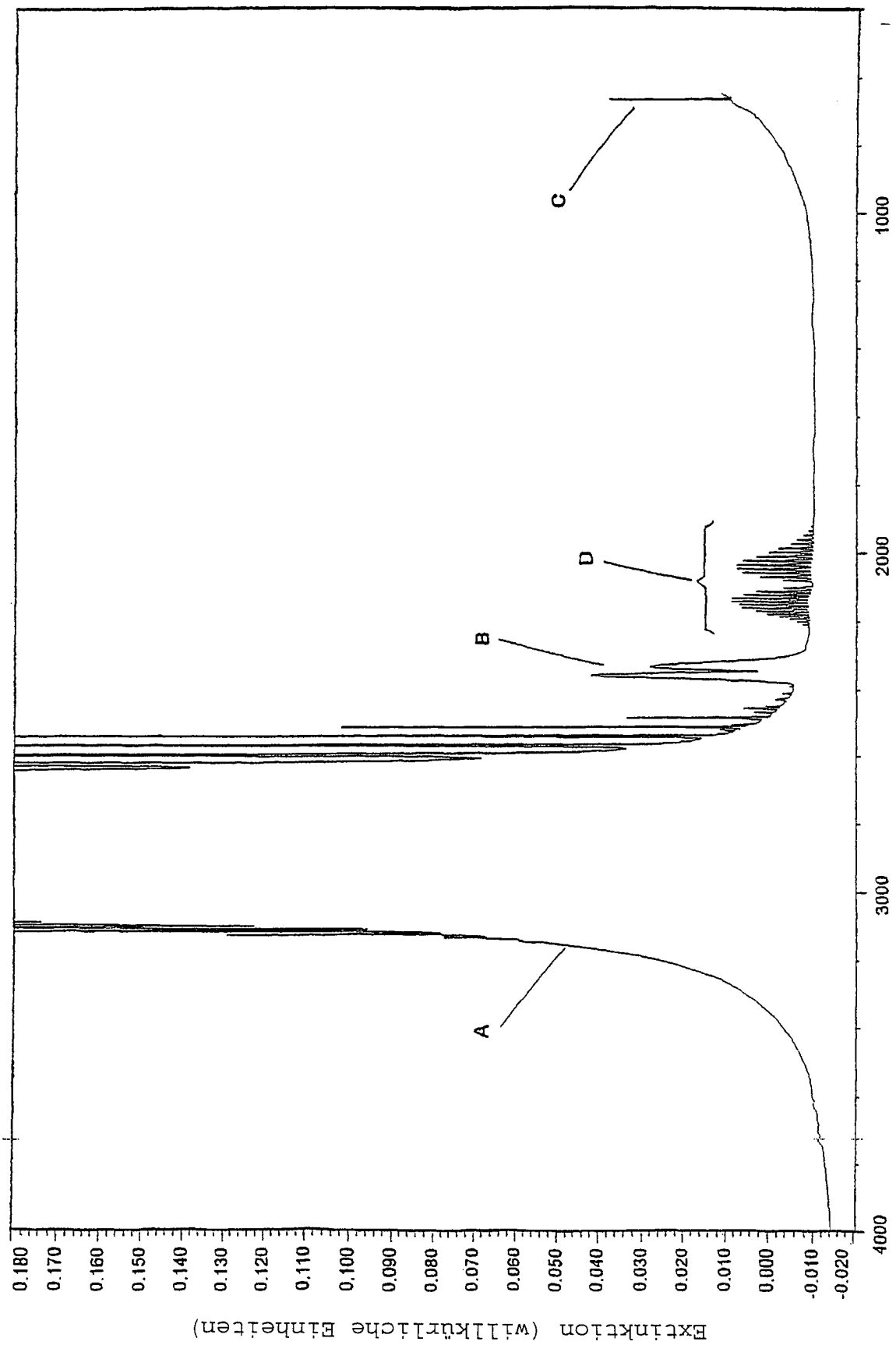

A
B
C
D
0.180
0.170
0.160
0.150
0.140
0.130
0.120
0.110
0.100
0.090
0.080
0.070
0.060
0.050
0.040
0.030
0.020
0.010
0.000
-0.010
-0.020
4000
3000
2000
1000
Extinktion (willkürliche Einheiten)
Wellenvielzahl (cm-1)

Fig. 2

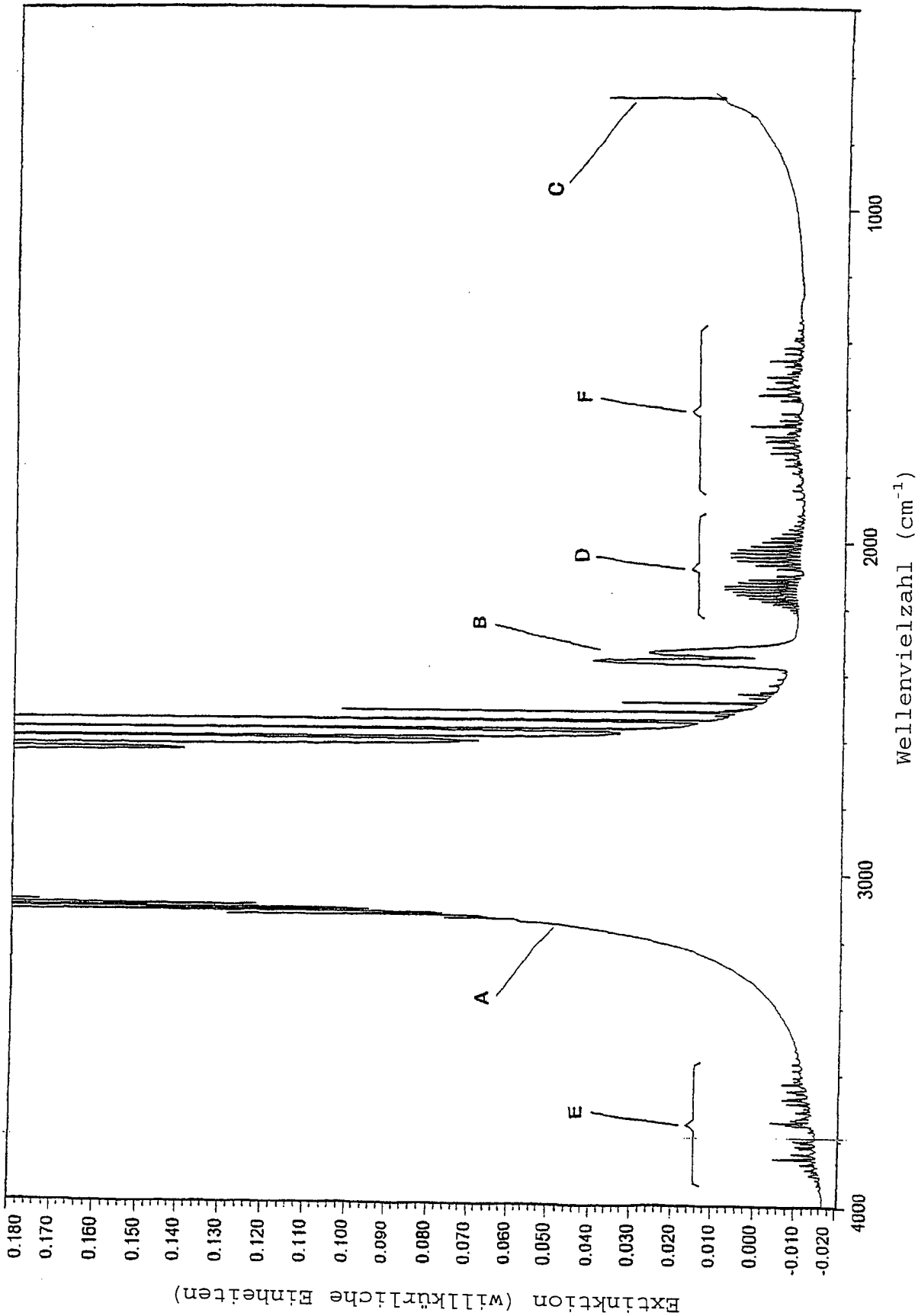

Extinktion (willkürliche Einheiten)
0.180
0.170
0.160
0.150
0.140
0.130
0.120
0.110
0.100
0.090
0.080
0.070
0.060
0.050
0.040
0.030
0.020
0.010
0.000
-0.010
-0.020
4000
3000
2000
1000
Wellenvielzahl (cm-1)
A
B
C
D
E
F

Fig. 3

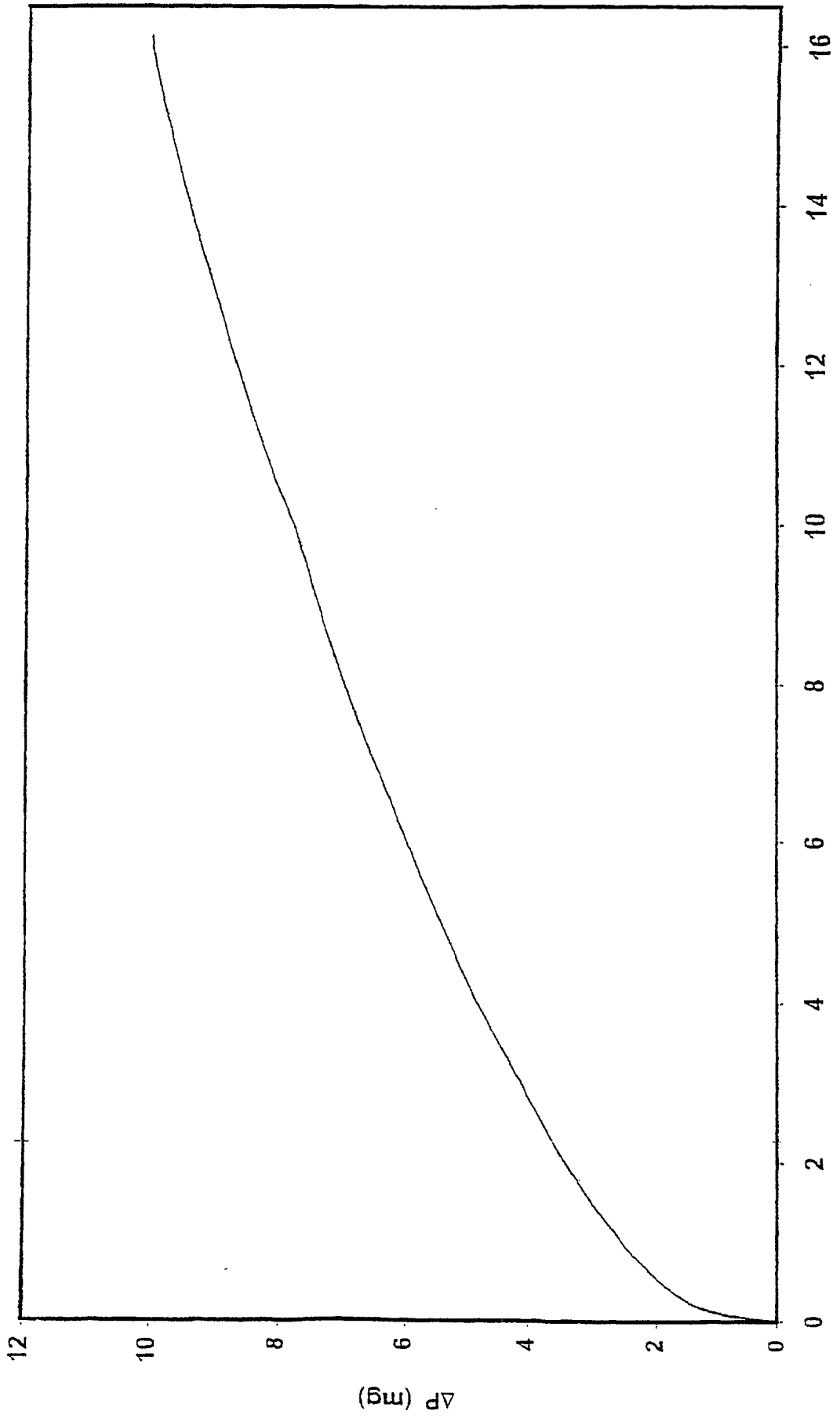


Fig. 4