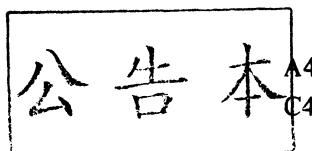


申請日期	89 年 12 月 26 日
案 號	89127882
類 別	CO1B 17/90



(以上各欄由本局填註)

555689

發 明 專 利 說 明 書		
一、發明 名稱	中 文	製備高純度硫酸的方法
	英 文	Production of high purity sulfuric acid
二、發明 人 創 作	姓 名	(1) 馬丁·荷斯達里 Hostalek, Martin (2) 華納·伯特那 Buttner, Werner (3) 羅夫·漢夫納 Hafner, Rolf
	國 籍	(1) 德國 (2) 德國 (3) 德國
	住、居所	(1) 德國達木士塔艾夫朵哈德特五十四A號 Auf der Hardt 54 A, 64291 Darmstadt, Germany (2) 德國達木士塔艾姆俄利奇六號 Im Erlich 6, 64291 Darmstadt, Germany (3) 德國伊和貝奇芬肯威格四號 Finkenweg 4, 63329 Egelsbach, Germany
	姓 名 (名稱)	(1) 麥克專利有限公司 Merck Patent GmbH
三、申請人	國 籍	(1) 德國
	住、居所 (事務所)	(1) 德國達木士塔法蘭克福特路二五〇號 Frankfurter Straße 250, 64293 Darmstadt Germany
	代 表 人 姓 名	(1) 俄曼 Eiermann, 史卡特勒 Schuttler,

裝

訂

線

申請日期	89 年 12 月 26 日
案 號	89127882
類 別	

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書		
一、發明 名稱	中 文	
	英 文	
二、發明 人 創作	姓 名	(4) 呂志鵬 Lu, Chih-Peng (5) 甘晉榮 Kan, Ching-Jung (6) 伊克哈特·希爾茲 Seirz, Ekkehart
	國 籍	(4) 中華民國 (5) 中華民國 (6) 德國
	住、居所	(4) 台北縣林口鎮竹林路三六六巷八號 No. 8, Lane 366, Chu-lin Road, Lin-kou Village, Taipei, Taiwan, R.O.C. (5) 台灣省南投縣水里鎮頂崗中投公路三十八號 38, Lane Jun-Tou, Ding-Kan, Shuli, Nan-Tou, Taiwan, R.O.C. (6) 德國西海姆－喬根罕丹尼爾－歌尼爾－威格三 號 Daniel-Greiner-Weg 3, 64342 Seeheim-Jugenheim, Germany
	姓 名 (名稱)	
三、申請人	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

裝

訂

線

申請日期	89 年 12 月 26 日
案 號	89127882
類 別	

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		
一、發明 名稱	中 文	
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	(7) 恩斯特·弗萊迪爾 Friedel, Ernst
	國 籍	(7) 德國 (7) 德國達木士塔派克街八十五號 Parkstrasse 85, 64289 Darmstadt, Germany
三、申請人	住、居所	
	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

裝
訂
線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

C 6
D 6

本案已向：

國（地區） 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權

德國 1999 年 12 月 28 日 199 63 509.9 ☒有主張優先權

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明 (1)

發明背景

本發明係關於製備用於半導體工業之高純度硫酸的新方法。

藉由將 SO_3 通入稀硫酸中，藉由合併 SO_3 和純水或藉由使硫酸於大氣壓或低壓蒸餾，可以工業規模地製造純硫酸。

製得的硫酸品質不僅受到所用設備設計和原料品質的影響，同時也受到設備中所用構築材料類型和品質的影響。其常帶有所不欲的金屬離子和顆粒。

已經知道藉由在蒸餾瓶中蒸發或去除發煙硫酸中的 SO_3 ，之後引至稀純硫酸中而製備純度相當高之濃硫酸的方法。特別的實施例中，有時於降膜蒸餾器中蒸發。通常，用以製備高純度硫酸的設備製自玻璃或襯有珐瑯的鋼。視所用性質地，這些材料會漏出電解質和 / 或細粒雜質。

已有的方法之缺點在於，非均勻蒸發時，氣流會以細霧形式進入液滴中，存在於其中的雜質會進入終產物中。於工業規模常用的降膜蒸發器中實施蒸發程序時，此情況更為明顯，使用蒸餾瓶時也有類似情況。

另一缺點在於：純化之後， SO_2 仍存在於硫酸中。

本發明的目的是要提出一種經改良的經濟方式，其以工業規模製造用於半導體工業之符合理想之無金屬離子和 SO_2 且特別是亦無顆粒的高純度硫酸。

藉由用以製備用於半導體工業之高純度硫酸的連續操作法達到此目的，其特徵在於：

五、發明說明 (2)

a) 濃度 1 - 70 % 的過氧化氫溶液以足以將 SO_2 濃度降至低於 10 ppm 的添加量加至 24 - 70 % 製造級發煙硫酸中，

b) 發煙硫酸中的 SO_3 於降膜蒸發器中於 90 - 130 °C 蒸發，

c) 藉除霧器 (如：濾燭) 分離來自蒸發器的 SO_3 氣流中的微量硫酸和亞硝醯基硫酸，

d) 以惰性氣體濃縮高純度 SO_3 ，及

e) 以冷卻方式使 SO_3 吸收於濃度 90 - 99 % 的硫酸中。

添加高純度去離水以將高純度硫酸濃度調整至所欲濃度，此濃度調整是一個藉導電度測定而控制的封閉迴路。

一個根據本發明之方法的特別實施例中，所得一部分高純度硫酸流循環回到吸收空間。

根據本發明之方法而得的高純度硫酸收集於襯有 PTFE 的儲槽中。

使用一至三階段過濾，自硫酸移除所形成或帶入的雜質。

根據本發明之方法以使用孔洞尺寸 0.1 微米至 1 微米的 PFA 或 PTFE 濾器進行為佳。

SO_3 以同時吸收於含 PFA 填充成份並襯有 PTFE 的反應器中為佳。形成的反應熱於有惰性氣體存在時，在 PFA 或氟化聚烯烴製的下游管束式反應器中移除。

高純度 SO_3 以作為惰性氣體的超純氮或高度純化的空

五、發明說明 (3)

氣濃縮至惰性氣體濃度介於 1 至 50 % 。

使用製自高純度 P F A 或氟化聚烯烴的除霧器。

排出的氣體以純硫酸於滌氣器中處理。

實驗結果發現，對濃縮的製造起始物施以逐步處理和純化，經濟地以工業規膜製得符合前述標準的高純度硫酸，但亦可連續進行所有的程序。

進行的測試顯示：在上游步驟中，藉由添加少量過氧化氫，製造級濃硫酸（濃度介於 24 - 70 % 的發煙硫酸）中的 SO_2 濃度可降至低於 1 p p m。根據常用滴定法測定發煙硫酸中的 SO_2 濃度可達最佳的分析結果。這樣的方法述於，如：J I S K 8 9 5 1 - 1 9 9 5。

本發明之方法的優點在於使用濃度介於 1 和 70 % 之間的過氧化氫溶液。相對於欲處理的濃硫酸或發煙硫酸量，添加 0 . 001 至 0 . 1 % 的過氧化氫溶液通常便足以氧化存在於其中的 SO_2 。

對於在製造級發煙硫酸中添加過氧化氫溶液的方法沒有特別的要求。可以經由發煙硫酸緩衝槽底部配備的浸量管附圖 1 (3) 添加，此管位於發煙硫酸塔附圖 1 (2) 下游。因為槽釋出的熱對流而自動混合。也可於槽的他處添加過氧化氫溶液。但後者須有額外的內部通道且可能會構成機械混合（如：攪拌）。

之後，藉由在溫和條件下，於配備有精確控制加熱系統附圖 1 (5) 的降膜蒸發器附圖 1 (6) 蒸發無 SO_2 的發煙硫酸中之 SO_3 而得到純淨之無 SO_3 的硫酸。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明 (5)

因此，以 1 至 50 % 惰性氣體（如：超純氮或高度純化的空氣）附圖 1（8）濃縮來自除霧器的高純度 SO_3 ，以使得仍存在於 SO_3 中的微量 SO_2 可被移除至低於終產物含量限制。

基本上，高純度惰性氣體用於此濃縮處理中。適當的惰性氣體是超純氮或經特定方法（其中，常態空氣經壓縮、冷卻、預先過濾、除濕和終過濾）純化的空氣。後者藉由使用適當濾器地實施，以移除直徑 ≤ 0.01 微米的顆粒。

為避免高純度 SO_3 氣體再被污染，用以傳送 SO_3 的管線是具高純度 PTFE 或氟化聚烯烴內部襯墊的管線。

後續製備步驟中，氣流通入吸收塔附圖 1（9），即，進入襯有 PFA 或襯有氟化聚烯烴的反應器中，以由 PTFE 或氟化聚烯烴構成的特定充填成份充填。此反應器中，氣體與濃硫酸並流通過，以使稀硫酸吸收 SO_3 。此處所用之高純度和並流的硫酸之濃度介於 90 和 99 % 之間。

在附圖 1（9）吸收塔或在吸收管柱中形成的硫酸以附圖 1（10）高純度水稀釋至原濃度，於附圖 1（11）冷卻並回到吸收塔頂。超純水引至後續熱交換機附圖 1（11）前端，以移除添加水時釋出的熱。

在後續具 PFA 或氟化聚烯烴內襯的熱交換機附圖 1（11）中移除吸收期間內形成的反應熱。特別適用於此處的熱交換機是管束槽式冷卻器。此冷卻槽以於有惰性氣

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明 (6)

體的情況下操作為佳。

藉由添加高純度去離子水而設定所欲濃度。水之添加為藉由測定終產物之導電度而控制的封閉迴路。在特別實施例中，可於分批收集的產物進行最後步驟。較佳情況中，連續測定導電度及連續調整它們的濃度。

連續純化時，所得一部分的高純度硫酸流連續循環回到吸收塔頂部。流體的其他部分於附圖 1 (1 2) 通入 P T F E 儲槽或通入襯有氟化聚烯烴的儲槽中。品質管制之後，硫酸經過濾以移除任何細粒雜質及充填至適當的儲存或過渡容器中。

此充填可經由乾淨的連接匣進入 P T F E 或襯有氟化聚烯烴的 I S O 容器中。

吸收程序之後留下之惰性氣體及含有少量 S O₂ 者於附圖 1 (1 3) 滌氣器中以濃度 9 0 - 9 9 % 的純硫酸清洗。藉此而得的產物用於要求較低的非半導體工業上。

製得的高純度硫酸分析顯示其顆粒含量無法被接受時，可以在充填階段之前進行過濾程序。特別適合的過濾系統是三階段過濾。其中，經純化的硫酸藉由過濾而於階段中去除平均尺寸 > 1 微米、> 0 . 5 微米和 > 0 . 1 微米的顆粒。P F A 或氟化聚烯烴製之濾器可用於此處。

嫻於此技術者知道這樣的分段過濾方式並藉其移除因為吸收塔和後續設備區磨損而通入產物中的顆粒。通常，具不同孔洞尺寸的濾器串聯用於此處。但也可以使用具相同孔洞尺寸的連續濾器。如嫻於此技術之人士所知者，具

五、發明說明 (7)

定義孔洞尺寸之濾器的留滯率非 1 0 0 %，即使顆粒大於所指出的孔洞尺寸亦然。

實行的試驗結果顯示，本發明提出的方法以連續方式提供品質穩定的高純度硫酸。另一優點在於，有須要時，能夠加上述孔洞尺寸遞減的三階段濾器，以如所欲地減少顆粒數目。

用於最終控管的後續分析確保純度在最終使用者要求的 p p t 範圍內。

因為用以製造微晶片的化學品必須要符合特別高純度要求，所以這是很重要的。此與陽離子、陰離子和細粒雜質濃度特別有關。根據前述應用的要求，使用者要求的陽離子雜質最大限度是 1 - 1 0 0 p p t，陰離子雜質最大限度是 1 0 p p t 至 5 0 p p b，顆粒含量最大限度是 < 1 0 - < 1 0 0 0 顆粒。對於各種化學品有不同的要求。

在設備的所有零件皆與欲純化的硫酸和經純化的硫酸接觸時，設備特別是製自或襯有與濃硫酸不具反應性的材料。

本發明之方法與用以合成 SO_3 的設備合併時特別有用。

附圖 1 是根據本發明之設備的圖示；其中的組件意義如下：

- (1) SO_3 進料
- (2) 發煙硫酸塔
- (3) 發煙硫酸緩衝槽

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

五、發明說明 (8)

- (4) 過氧化氫進料
- (5) 加熱系統
- (6) 蒸發器
- (7) 除霧器
- (8) 惰性氣體進料
- (9) 吸收塔
- (10) 超純水進料
- (11) 冷卻
- (12) 終產物
- (13) 廢氣
- (14) 經純化的廢氣

附圖 2 所示者是可用於此方法中的發煙硫酸蒸發器構造。各組件之定義如下：

- (1) 發煙硫酸入口
- (2) 第一個溢流堰
- (3) 管線分佈蓋
- (4) 蒸發管
- (5) 發煙硫酸出口
- (6) SO_3 排放口
- (7) 熱氣入口
- (8) 熱氣出口

附圖 3 所示者是可用於此方法的吸收器或吸收塔結構圖。其中所示組件具下列意義：

- (1) 酸分佈噴嘴

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (9)

(2) 填充層

(3) 至冷卻器的酸出口

(4) 惰性氣體出口

(5) SO_3 出口

本發明之範圍不僅涵蓋所述設備和說明圖示。應瞭解此範圍亦包括關於此技術者所衍生和修飾者或執行相同目的之對等物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱： 製備高純度硫酸的方法)

本發明係關於製備用於半導體工業之高純度硫酸的新方法。

英文發明摘要(發明之名稱：

Production of high purity sulfuric acid

The present invention relates to a novel process for producing high purity sulfuric acid for use in the semiconductor industry.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

訂

線

公告本

六、申請專利範圍

1. 一種用以製備用於半導體工業之高純度硫酸的方法，其特徵在於：

a) 濃度 1 - 70 % 的過氧化氫溶液以足以將 SO_2 濃度降至低於 10 ppm 的添加量加至 24 - 70 % 製造級發煙硫酸中，

b) 發煙硫酸中的 SO_3 於降膜蒸發器中於 90 - 130 °C 蒸發，

c) 藉除霧器（如：濾燭）分離來自蒸發器的 SO_3 氣流中的微量硫酸和亞硝鹽基硫酸，

d) 以惰性氣體濃縮高純度 SO_3 ，及

e) 以冷卻方式使 SO_3 吸收於濃度 90 - 99 % 的硫酸中。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，所得一部分高純度硫酸流循環回到吸收管柱。

3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，添加高純度去離水而將高純度硫酸濃度調整至所欲濃度，此濃度調整是一個藉導電度測定而控制的封閉迴路。

4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，所得高純度硫酸充填至襯有 PTFE 的儲槽或容器中。

5. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任何一項之方法，其中，使用三階段濾器自硫酸移除形成的顆粒。

6. 如申請專利範圍第 5 項之方法，其中，使用孔洞尺寸為 0.1 微米至 1 微米的 PFA 或 PTFE 濾器。

7. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中， SO_3 同時

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

六、申請專利範圍

被吸收於含 P F A 填充成份之襯有 P T F E 的反應器中。

8 . 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中，於有惰性氣體存在時，在 P F A 或氟化聚烯烴製的下游管束式反應器中移除形成的反應熱。

9 . 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，以作為惰性氣體的超純氮或高度純化的空氣濃縮高純度 S O₂ 至惰性氣體濃度介於 1 至 50 %。

10 . 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，使用製自高純度 P F A 或氟化聚烯烴的除霧器。

11 . 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，排出的氣體以純硫酸於滌氣器中處理。

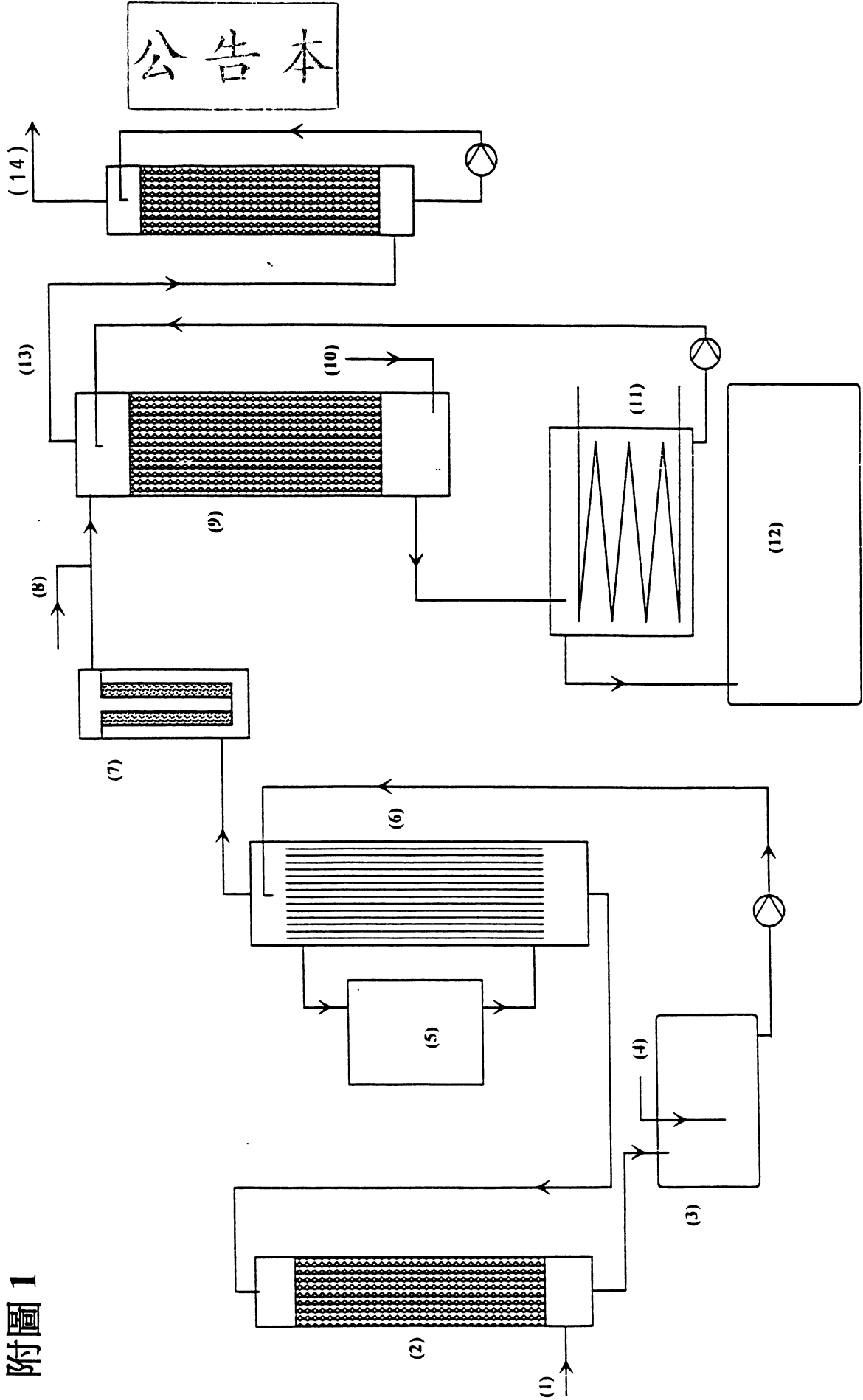
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

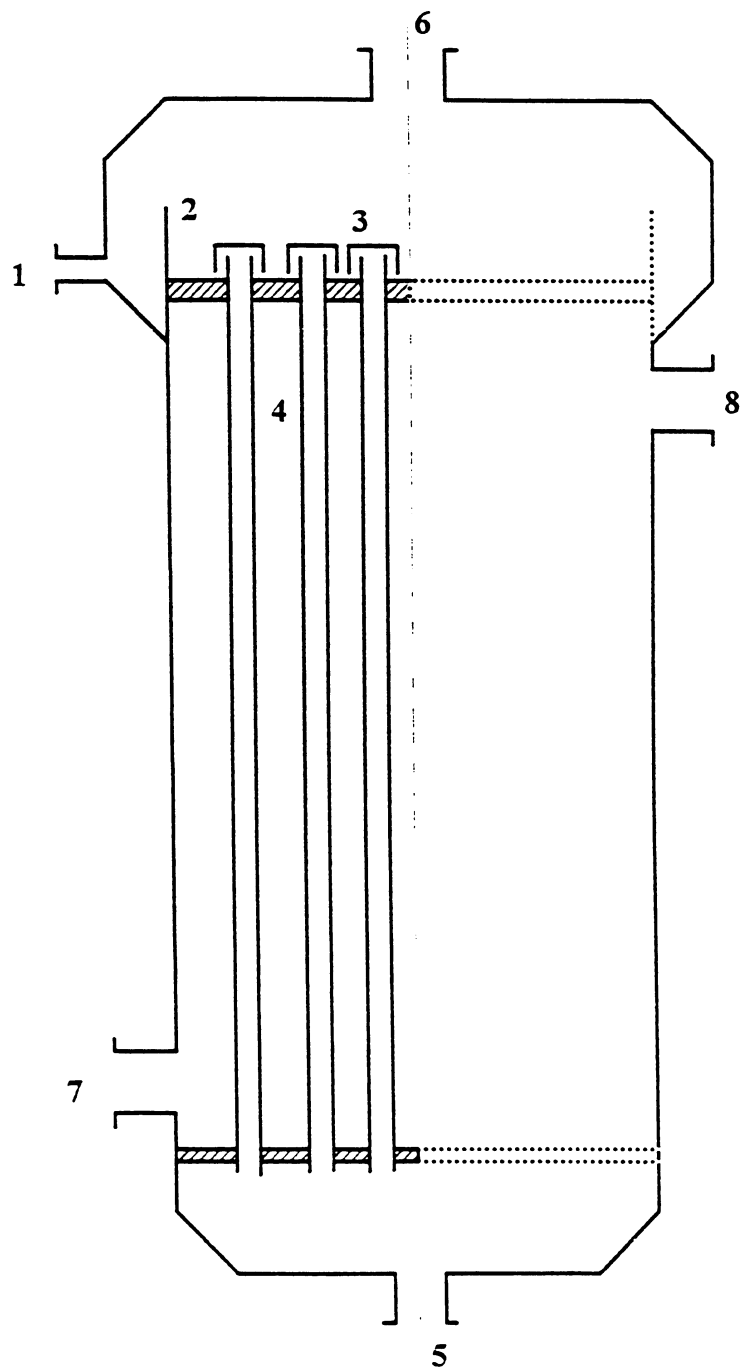
線

公告本

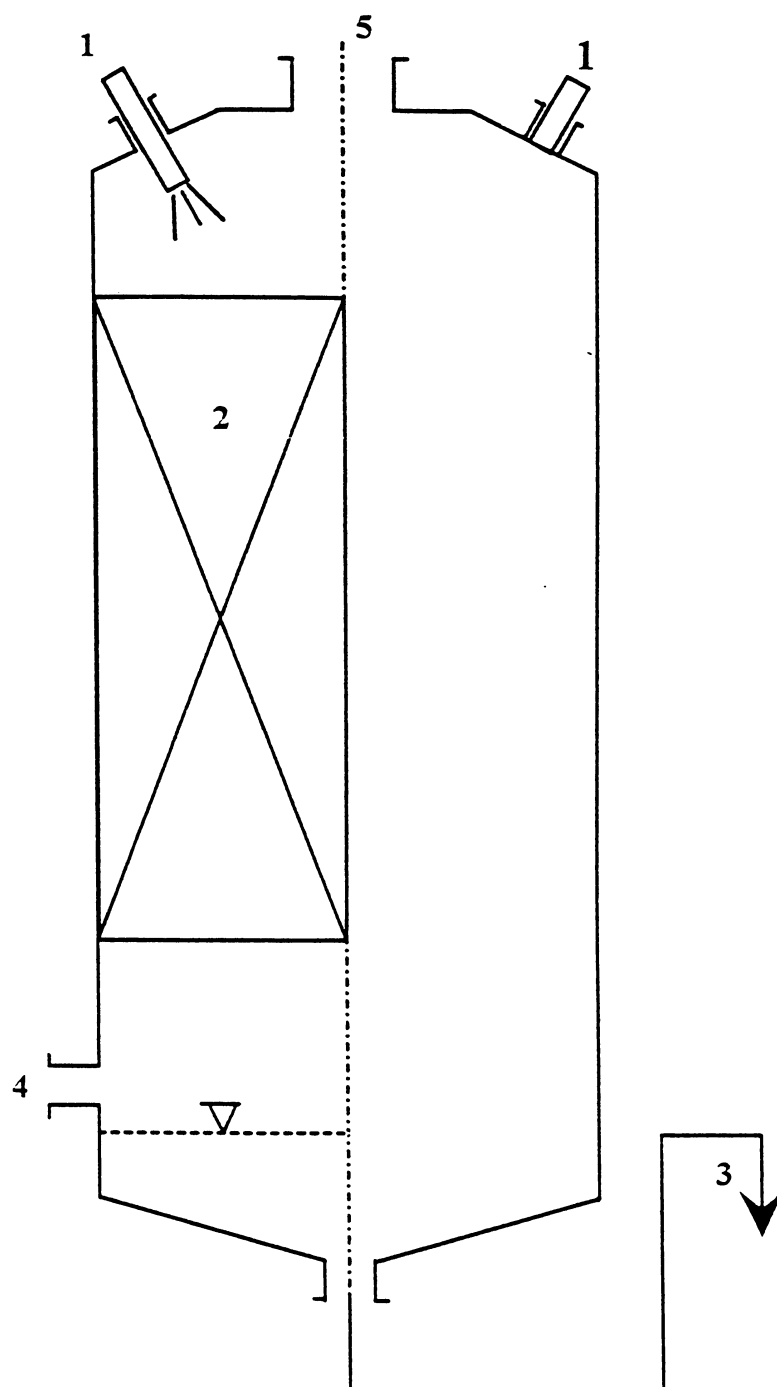


附圖 1

附圖 2



附圖 3



五、發明說明(4)

適用於此目的降膜蒸發器具下列性質：

- 液體分佈均勻，
- 氣體速度低，
- 藉虹吸管調整壓力，用以避免設備意外狀況，
- 過壓低，
- 發煙硫酸和加熱氣體的溫度低，
- 欲處理的產物受熱均勻。

使用這樣的降膜蒸發器確保自發煙硫酸釋出之可能會帶入雜質的液滴（霧）量相當少。

SO_3 含量較低的發煙硫酸循環，在所謂的發煙硫酸塔附圖 1（2）中補充原 SO_3 至其原始濃度的發煙硫酸。

藉由在降膜蒸發器中處理而得的 SO_3 之後通入適當除霧器附圖 1（7）以移除仍存在之任何微量的硫酸和亞硝醯基硫酸及任何固體顆粒。此濾器另收集來自氣相之可冷凝或可吸收的雜質，如：鐵。此處所用濾器以所謂的濾燭為佳。此處特別有用的濾燭製自不含陽離子雜質的高純度 PFA 或氟化聚烯烴。

此過濾處理進一步減少仍存在於氣流中的任何液體餾份。亦移除於低溫凝結的雜質，或者，以亞硝醯基硫酸為例，因為濾布被硫酸潤濕而變得可吸收。

特別已經發現到，以惰性氣體（如：氮或空氣）濃縮高純度 SO_3 流，可得到低 SO_2 終產物。特別已經發現到，這些氣體存在會使得仍存在於 SO_3 氣流中的 SO_2 或多或少地被濃硫酸所吸收。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

約