



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

259206

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 01 B 21/38

(22) Prihlášené 05 02 85

(21) PV 781-85

(40) Zverejnené 15 02 88

(45) Vydané 15 03 89

(75)

Autor vynálezu

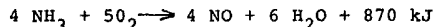
GAŠPIERIK IVAN RNDr., HUSÁR ŠTEFAN dipl. tech., BENŽA JOZEF ing.,
BRATISLAVA

(54) Spôsob výroby kyseliny dusičnej pre mikroelektroniku

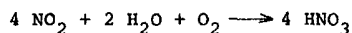
Koncentrovaná kyselina sírová sa pridáva k vodnému roztoku kyseliny dusičnej, pričom je zo zmesi oddestilovaná a/alebo rektifikovaná kyselina dusičná za súčasného skrápania jej pár koncentrovanou kyselinou sírovou. Destiláciu a/alebo rektifikáciu je možné realizovať za zníženého tlaku. Koncentrovaná kyselina sírová slúži ako činidlo na vazanie kovových katiónov /predovšetkým alkalických kovov/ i ako dehydratačné činidlo. Po filtrácii sa riedi na požadovanú koncentráciu vodou čistoty pre mikroelektroniku. Riešenie je možné použiť v elektrotechnickom priemysle.

Vynález sa týka výroby kyseliny dusičnej pre mikroelektroniku, ktorá je vhodná predovšetkým na využitie v planárnej technológii výroby integrovaných obvodov.

Výroba kyseliny dusičnej je jedna z najrozšírenejších výrob v chemickom priemysle. V súčasnosti sa kyselina dusičná vyrába z amoniaku termickou oxidáciou cez rozpálený katalyzátor z platiny alebo paládia s rodiom podľa rovnice



NO sa ďalej oxiduje vzdušným kyslíkom na NO_2 , ktorý sa absorbuje za prítomnosti vzdušného kyslíka do vody podľa rovnice



Takto vzniká roztok disociovej kyseliny dusičnej, ktorá však nespĺňa požiadavky na čistotu nutnú pre použitie v planárnej technológii výrobe integrovaných obvodov.

Ďalšie čistenie kyseliny dusičnej sa vykonáva viacnásobnou destiláciou a filtráciou cez filtračné zariadenie o pórovitosti 0,2 alebo 0,45 mikrometra. Uvedený spôsob je veľmi pracný a energeticky náročný.

Uvedené poznatky boli čerpané z nasledovných prác a materiálov: H. Remy-Anorganická chémia I-SNTL Praha 1961, J. Gažo a kol. - Všeobecná a anorganická chémia - Alfa Bratislava 1981, E. D. Stepum a kol. - Metody polučenia osobo čistých neorganických vešestv. - Moskva 1969, Katalog fy Sartorius 1984, Katalog fy Millipore 1983, Katalog fy Merck-selectipur MOS 1983 a katalog fy Carlo Erba-Montedison 1963.

Hore uvedené nedostatky odstraňuje spôsob výroby kyseliny dusičnej kvality pre mikroelektroniku, podstata ktorého je v tom, že sa kyselina dusičná destiluje v zmesi s koncentrovanou kyselinou sírovou a/alebo je ňou pri rektifikácii skrápaná čo je možné vykonávať za zníženeho tlaku. Koncentrovaná kyselina sírová vystupuje v procese ako dehydratačné činidlo, ale hlavne po absorpcii vody a vylúčení zmiešavacieho tepla pôsobí i ako činidlo, ktoré na seba viaže kationy kovov/hlavne alkalických kovov/, ktoré sú obzvlášť nežiaduce v kyseline dusičnej pre mikroelektroniku.

Kyselina dusičná, ktorá je vo vodnom roztoku ionizovaná ako silná kyselina podľa rovnice $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_3^-$ je v zmesi s kyselinou sírovou naopak ionizovaná ako zásada. Ióny NO_2^+ v zmesi kyseliny dusičnej a sírovej spôsobujú jej silný nitridačný účinok. Uvedené poznatky vysvetľuje skutočnosť, že kyselina dusičná oddestilovaná zo zmesi kyseliny dusičnej je takmer stopercentná a pritom obsah kovových kationov /obzvlášť alkalických kovov/ je pod hranicu prípustných hodnôt pre kyselinu dusičnú kvality pre mikroelektroniku. Takto pripravená kyselina dusičná sa používa ako koncentrovaná a/alebo sa riedi na koncentráciu požadovanú odberateľom vodou čistoty pre mikroelektroniku /s parametrami 18 megaohm.cm⁻¹ a filtrovanej cez filtračné zariadenie s pórm 0,2 mikrometra/.

Vynález je možné využiť na výrobu kyseliny dusičnej pre mikroelektroniku, ktorá najde využitie hlavne pri výrobe integrovaných obvodov a iných mikroelektronických súčiastok v elektrotechnickom priemysle.

P r í k l a d . 1

V destilačnej baňke uzavretej sklenenej aparatúry pre jednoduchú destiláciu bola zmiešaná v pomere 1:1 50 % hmot. kyselina dusičná s 96 % hmot. kyselinou sírovou, ktorá bola pridávaná do zmesi postupne cez bočný vstup za pomoci oddelovacieho lieviku. Po premiešaní a ustálení teploty bola zo zmesi oddestilovaná kyselina dusičná, ktorá po prefiltrovaní na filtračnom zariadení o veľkosti pórov 0,2 mikrometra a/alebo 0,45 mikrometra mala nasledovné technické

parametre: koncentrácia HNO_3 -99,4 % hmot., zbytok po žihání 3 ppm, SO_4^{2-} menej ako 0,5 ppm, O_4^{3-} menej ako 0,1 ppm, Pb menej ako 0,02 ppm, Cl^- menej ako 0,5 ppm, Fe 0,07 ppm, As menej ako 0,01 ppm, Li menej ako 0,02 ppm, Na menej ako 0,1 ppm, K menej ako 0,1 ppm, Ca menej ako 0,1 ppm, Mg menej ako 0,1 ppm

Počet častíc v 1 litri:

veľkosť	počet
1 až 5 mikrometra	17 530
5 až 25 mikrometra	2 740
nad 25 mikrometra	380

Pr í k l a d 2

V rektifikačnej aparátúre s klobúčikovou kolonou o 10-tich poschodiach bola destilovaná 50 % hmot. kyselina dusičná. Na siedme poschodie kolony bola kontinuálne dávkovaná 96 % hmot. kyselina sírová tak, aby v závislosti na zádrží a spätnom toku bol pomer priepustnosti kolony k dávkovanej kyseline sírovej 1:1. Odoberaný destilát bol následne filtrovaný na filtračnom zariadení o veľkosti pórov 0,2 mikrometra a mal nasledovné parametre: koncentrácia HNO_3 -99,6 % hmot., zbytok po žihání 2 ppm, SO_4^{2-} menej ako 0,5 ppm, PO_4^{3-} menej ako 0,1 ppm, Pb menej ako 0,02 ppm, Cl^- menej ako 0,05 ppm, Fe 0,08 ppm, As menej ako 0,01 ppm, Li menej ako 0,02 ppm, Na menej ako 0,1 ppm, K menej ako 0,1 ppm, Ca menej ako 0,1 ppm, Mg menej ako 0,1 ppm a počet častíc v 1 litri:

veľkosť	počet
1 až 5 mikrometra	13 450
5 až 25 mikrometra	1 700
nad 25 mikrometra	420

Pr í k l a d 3

Postupovalo sa ako v príklade č. 1 ale s tým rozdielom, že po ustálení rovnováhy po zmiešaní kyseliny dusičnej a sírovej bola destilačná aparátúra evakuovaná na tlak 8,5 Pa a kyselina dusičná mala nasledovné parametre po odestilovaní: koncentrát HNO_3 99,5 % hmot., zbytok po žihání 1 ppm, SO_4^{2-} menej ako 0,05 ppm, PO_4^{3-} menej ako 0,1 ppm, Pb menej ako 0,02 ppm, Cl^- menej ako 0,05 ppm, Fe 0,04 ppm, As menej ako 0,01 ppm, Li menej ako 0,02 ppm, Na menej ako 0,1 ppm, K menej ako 0,1 ppm, Ca menej ako 0,1 ppm, Mg menej ako 0,1 ppm a počet častíc v jednom litri:

veľkosť	počet
1 až 5 mikrometra	7 240
5 až 25 mikrometra	870
nad 25 mikrometra	230

Pr í k l a d 4

Postupovalo sa podľa príkladu č. 1 s tým rozdielom, že získaná kyselina dusičná bola riedená vodou čistoty pre mikroelektroniku /merný odpor 18 megaohn. cm^{-1} a filtrovaná cez filtračné zariadenie o póroch 0,2 mikrometra/ na koncentráciu cca 70 % hmot..

Takto získaná kyselina dusičná mala nasledovné technické parametre: koncentrácia HNO_3 69,8 % hmot., zbytok po žihání 2 ppm, SO_4^{2-} menej ako 0,5 ppm, PO_4^{3-} menej ako 0,1 ppm, Pb menej ako 0,02 ppm, Cl^- menej ako 0,05 ppm, Fe 0,06 ppm, As menej ako 0,01 ppm, Li menej ako 0,02 ppm, Na menej ako 0,1 ppm, K menej ako 0,1 ppm, Ca menej ako 0,1 ppm, Mg menej ako 0,1 ppm a počet častíc v jednom litri:

velikost	počet
1 až 5 mikrometra	14 350
5 až 25 mikrometra	1 970
nad 25 mikrometra	320

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob výroby kyseliny dusičnej pre mikroelektroniku vyznačujúci sa tým, že sa zmes kyseliny dusičnej a koncentrovanej kyseliny sírovej destiluje a/alebo rektifikuje za súčasného skrápania koncentrovanou kyselinou sírovou, pričom kyselina sírová slúži ako činidlo viažúce kationy kovov prítomné v pôvodnej kyseline dusičnej a súčasne pôsobí i ako dehydratačné činidlo pri jej zakoncentrovávaní a takto získaná koncentrovaná kyselina dusičná sa prefiltruje na filtračnom zariadení o póroch od 0,05 do 5 μm .

2. Spôsob podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že destilácia a/alebo rektifikácia sa vykonáva za zníženého tlaku.

3. Spôsob podľa bodu 1 alebo 2 vyznačujúci sa tým, že získaná koncentrovaná kyselina dusičná sa riedi na požadovanú koncentráciu vodou čistoty pre mikroelektroniku.