

申請日期：93.6.30	IPC分類 C01B25/238; C01B25/20
申請案號：93119492	

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中文	高純度磷酸及其製造方法
	英文	
二、 發明人 (共5人)	姓名 (中文)	1. 石川賢一
	姓名 (英文)	1. Kenichi ISHIKAWA
	國籍 (中英文)	1. 日本 JP
	住居所 (中文)	1. 日本國愛知縣知多郡武豐町字一號地17-1 日本化學工業股份有限公司愛知工場內
	住居所 (英文)	1.
三、 申請人 (共1人)	名稱或 姓名 (中文)	1. 日本化學工業股份有限公司
	名稱或 姓名 (英文)	1. Nippon Chemical Industrial Co., Ltd.
	國籍 (中英文)	1. 日本 JP
	住居所 (營業所) (中文)	1. 日本國東京都江東區龜戶9丁目11番1號 (本地址與前向貴局申請者相同)
	住居所 (營業所) (英文)	1.
	代表人 (中文)	1. 棚橋純一
	代表人 (英文)	1. Junichi TANAHASHI



I272246

申請日期：	IPC分類
申請案號：	

(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 (共5人)	姓名 (中文)	2. 橫井敬三
	姓名 (英文)	2. Keizou YOKOI
	國籍 (中英文)	2. 日本 JP
	住居所 (中文)	2. 日本國愛知縣知多郡武豐町字一號地17-1 日本化學工業股份有限公司愛知工場內
	住居所 (英文)	2.
三、 申請人 (共1人)	名稱或 姓名 (中文)	
	名稱或 姓名 (英文)	
	國籍 (中英文)	
	住居所 (營業所) (中文)	
	住居所 (營業所) (英文)	
	代表人 (中文)	
	代表人 (英文)	



申請日期：	IPC分類
申請案號：	

(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 (共5人)	姓名 (中文)	3. 竹內宏介
	姓名 (英文)	3. Kosuke TAKEUCHI
	國籍 (中英文)	3. 日本 JP
	住居所 (中文)	3. 日本國愛知縣知多郡武豐町字一號地17-1 日本化學工業股份有限公司愛知工場內
	住居所 (英文)	3.
三、 申請人 (共1人)	名稱或 姓名 (中文)	
	名稱或 姓名 (英文)	
	國籍 (中英文)	
	住居所 (營業所) (中文)	
	住居所 (營業所) (英文)	
	代表人 (中文)	
	代表人 (英文)	



申請日期：	IPC分類
申請案號：	

(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 (共5人)	姓名 (中文)	4. 栗田裕
	姓名 (英文)	4. Hiroshi KURITA
	國籍 (中英文)	4. 日本 JP
	住居所 (中文)	4. 日本國愛知縣知多郡武豊町字一號地17-1 日本化學工業股份有限公司愛知工場內
	住居所 (英文)	4.
三、 申請人 (共1人)	名稱或 姓名 (中文)	
	名稱或 姓名 (英文)	
	國籍 (中英文)	
	住居所 (營業所) (中文)	
	住居所 (營業所) (英文)	
	代表人 (中文)	
	代表人 (英文)	



I272246

申請日期：	IPC分類
申請案號：	

(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 (共5人)	姓名 (中文)	5. 內山平二
	姓名 (英文)	5. Heiji UCHIYAMA
	國籍 (中英文)	5. 日本 JP
	住居所 (中文)	5. 日本國東京都江東區龜戶9丁目11番1號 日本化學工業股份有限公司研究開發本部內
	住居所 (英文)	5.
三、 申請人 (共1人)	名稱或 姓名 (中文)	
	名稱或 姓名 (英文)	
	國籍 (中英文)	
	住居所 (營業所) (中文)	
	住居所 (營業所) (英文)	
	代表人 (中文)	
	代表人 (英文)	



一、本案已向

國家(地區)申請專利	申請日期	案號	主張專利法第二十四條第一項優先權
日本 JP	2003/07/01	2003-189631	有

二、主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

申請案號：

無

日期：

三、主張本案係符合專利法第二十條第一項第一款但書或第二款但書規定之期間

日期：

四、有關微生物已寄存於國外：

寄存國家：

無

寄存機構：

寄存日期：

寄存號碼：

有關微生物已寄存於國內(本局所指定之寄存機構)：

寄存機構：

寄存日期：

無

寄存號碼：

熟習該項技術者易於獲得, 不須寄存。



五、發明說明 (1)

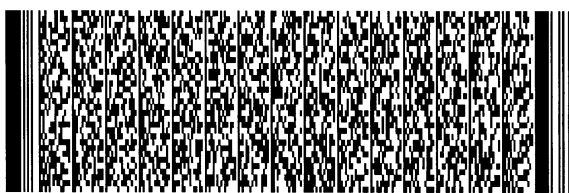
【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種高純度磷酸及其製造方法。甚至說關於一種在實質上不包含惡化微細元件之電氣特性之不純物並且適合使用在電子工業用、例如半導體製造製程而用以藉由蝕刻來除去氮化矽膜等之高純度磷酸及其製造方法。本發明之高純度磷酸係具有所謂不純物之含有量變少之特徵，因此，除了半導體之蝕刻以外，也成為適合於作為金屬鋁蝕刻液、液晶用蝕刻液、陶瓷用氧化鋁蝕刻液以及光纖玻璃用磷酸玻璃原料之適當材料。

【先前技術】

在磷酸之製造法，知道有乾式法和濕式法。乾式磷酸之製造法係可以藉由使用磷礦石來作為原料，利用電爐而還原這個，燃燒所得到之黃磷而成為五氧化二磷，對於這個進行水合，以便於得到磷酸。相對於此，濕式磷酸之製造法係藉由硫酸而分解磷礦石，分離所生成之硫酸鈣，首先，製造稀薄之磷酸，接著，進行濃縮至高濃度為止之方法。即使是藉由任何方法而得到之磷酸，也在使用作為電子材料之狀態下，要求高純度品。

乾式磷酸係經由黃磷而進行製造，因此，來自磷礦石之不純物之混入變少，品質係藉由利用濕式法所造成之磷酸而變好。藉由此種乾式法所得到之純度75至85重量%之高純度磷酸係使用在半導體之蝕刻。在該狀態下，在磷酸中含有許多之成為不純物金屬之銻或砷時，由於半導體之



五、發明說明 (2)

製造裝置，而發生在矽晶圓上殘留這些不純物金屬之微粒、在後面製程產生意外或者是需要洗淨該晶圓上之微粒之製程等之問題點。因此，要求更加高之高純度之磷酸。

作為乾式磷酸之精製法係知道：包含銻及砷來作為不純物金屬，在作為 H_3PO_4 之75至85重量%濃度之磷酸，添加硫化氫而生成不純物金屬之沉澱物，在分離這個後，至少在 $60^\circ C$ ，進行此種分離操作之電氣半導體用磷酸之精製法。如果藉由此種精製法的話，則在精製後之磷酸，在磷酸之濃度換算成為85重量%時，包含銻13~20ppm、砷0.1ppm~0.02ppm。

此外，也知道：接觸磷酸和鹵化氫而除去砷之方法。如果藉由該方法的話，則能夠除去磷酸中之砷至1ppm以下為止。此外，在酸性下而可以產生鹵化氫之化合物之存在下，在接觸磷酸和鹵化氫時，更進一步地提高砷之除去效果，能夠使得磷酸中之砷成為0.1ppm以下。但是，在實際上，磷酸中之砷係僅以 P_2O_5 濃度(65%)而除去至0.07~0.8ppm左右為止，無法充分地滿足高純度磷酸之要求。並且，在該方法，需要過氧化氫，而且，在吹入氯化氫前，如果不使用氯化鐵或氯化錫的話，則也有所謂無法充分地除去砷之意外產生。

不同於以上方法，也廣泛地知道：藉由晶析法而精製磷酸之技術。在該方法，為了精製磷酸至要求之純度，因此，重複地進行3次之由晶析操作、來自母液之分離操作及熔解操作所構成之一連串之晶析精製操作。此外，也知



五、發明說明 (3)

道：關於成為藉由晶析操作而精製磷酸之基礎物性資料之飽和溶解度、過飽和度和成長速度間之相關性、磷酸半水結晶之吸濕性、磷酸中之結晶沉降速度之意見、或者是關於在流動層型晶析裝置之應用例之意見。但是，就藉由晶析操作所得到之磷酸之純度而言，並無明確地進行檢討。此外，晶析操作係有成本變高等之問題點產生。

【發明內容】

因此，本發明之目的係提供一種成為向來除去困難之不純物金屬之銻及硫化物離子之含有量極為少之高純度磷酸及其製造方法。

本發明係藉由提供一種高純度磷酸，其特徵在於：作為在 H_3PO_4 之濃度換算成為85重量%時之不純物含量，係Sb成為200ppb以下並且硫化物離子成為200ppb以下，以便於達成前述目的。

此外，本發明係藉由提供一種高純度磷酸之製造方法，其特徵在於包括：在包含不純物金屬之粗磷酸，過剩地吹入硫化氫氣體，使得該粗磷酸所包含之不純物金屬成為硫化物而進行沉澱之第1製程；過濾在第1製程所得到之磷酸之第2製程；以及在第2製程結束後，在除去塔內，接觸磷酸和空氣，除去磷酸中之所包含之硫化氫氣體之第3製程；並且，在 $59^\circ C$ 以下，來進行第1及第2製程，以便於達成前述目的。



五、發明說明 (4)

【實施方式】

以下，詳細地說明本發明。此外，並無特別限定，在以下之說明，「%」、「ppb」及「ppm」係分別為重量基準。在本發明之所謂磷酸係藉由通式 H_3PO_4 所表示之成分和 H_2O 間之任意比率之混合液體。本發明之高純度磷酸係藉由乾式法或濕式法而得到，作為 H_3PO_4 之濃度係指75~89%者。在乾式法，對於燃燒黃磷並且進行水合所得到之粗磷酸，進行精製而成為高純度磷酸，在濕式法，對於藉由無機強酸而分解磷礦石接著進行濃縮所得到之粗磷酸，進行精製而成為高純度磷酸。高純度磷酸之濃度係藉由利用JIS K-1449所規定之氫氧化鈉而造成之滴定法，來進行測定。此外，磷酸之濃度係表示成為每單位磷酸質量之元素質量比率。

本發明之高純度磷酸係對於各種金屬之腐蝕性變強，因此，成為適合作為金屬等之表面之蝕刻液之物質。磷酸係比起其他礦酸，還使得蒸氣分壓變得更低，因此，不容易適用蒸餾法而進行精製。此外，工業上之精製係在實質上，變得非常困難。像這樣，不論精製如何困難，本發明之高純度磷酸係成為不純物金屬之Sb之含有量變低。

具體地說，本發明之高純度磷酸係作為在 H_3PO_4 之濃度換算成為85%時之不純物含量，成為Sb：200ppb以下、最好是100ppb以下、更加理想是50ppb以下。在Sb超過200ppb之狀態下，在使用本發明之高純度磷酸來作為例如半導體元件或液晶顯示器面板等之電子元件之蝕刻液之狀

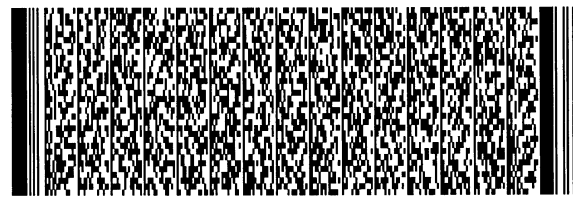
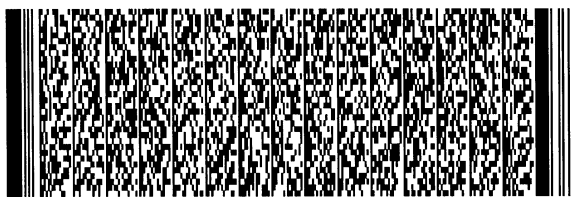


五、發明說明 (5)

態下，發生在矽晶圓等之表面也附著Sb之粒子等之缺點。

除了Sb之含量成為前述值以下之外，本發明之高純度磷酸、其作為在 H_3PO_4 之濃度換算成為85%時之不純物含量，係硫化物離子成為200ppb以下。由後面敘述之高純度磷酸之製造方法而明白地顯示：在本發明之理想之實施形態，作為除去磷酸中之不純物金屬之裝置係使用硫化氫。結果，在除去不純物金屬後之磷酸，不可避免地殘留硫化物離子。此外，存在無法藉由過濾製程所除去之硫化砷或硫化銻等之硫化物。在此種狀態之高純度磷酸例如使用在設置於反射型液晶顯示器面板之反射膜之Ag系薄膜或Ag系電極之蝕刻上之狀態下，在硫化物離子之含量超過200ppb時，硫化物離子係反應於銀而生成硫化銀，在製品之品質等，發生問題。相對於此，在本發明之高純度磷酸，不純物金屬之含量係極為稀少，並且，不純物金屬之除去所使用之硫化物離子之含量係也極為稀少，因此，不發生此種意外。也就是說，本發明之高純度磷酸係皆滿足所謂不純物金屬之減低化和硫化物離子之減低化之二律違反之要求。在此所謂硫化物離子係指包含於磷酸中之全硫化物，具體地說，包含在硫化氫吹入至磷酸中之時之所生成之硫化銻、硫化砷等之硫化物、殘留之硫化氫。

此外，本發明之高純度磷酸、其作為在 H_3PO_4 之濃度換算成為85%時之不純物含量，係As成為10ppb以下、特別是2ppb以下，但是，由於相同於Sb之狀態之同樣理由而變得理想。磷酸中之As或Sb之含有量之測定係藉由在ICP發光



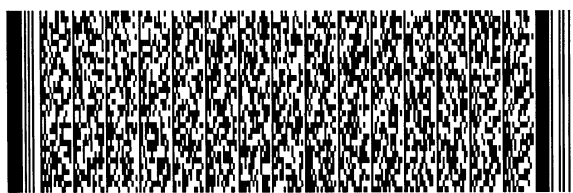
五、發明說明 (6)

分光分析裝置來連接氫化物產生裝置(HYD)之機器(ICP-HYD)而進行。測定方法之詳細係在後面敘述之實施例，詳細地進行說明。此外，硫化物離子之定量方法係也在後面敘述之實施例，詳細地進行說明。

Sb或As等之金屬離子係原本包含於黃磷中，這個係也連續地含有在粗磷酸中。因此，由得到高純度磷酸之觀點來看的話，則最好是根本使用高純度之黃磷，來作為原料。但是，非常不容易得到進行精製而使得Sb或As成為ppb之位級為止之黃磷。

本發明之高純度磷酸之用途係並無特別限定。例如適合作為：用以在半導體元件之製造製程而除去氮化矽膜之蝕刻液、用以在液晶顯示器面板之製造製程而除去氧化鋁膜之所使用之蝕刻液、金屬鋁蝕刻液、陶瓷用氧化鋁蝕刻液、光纖用磷酸玻璃原料等。

特別是在要求微細加工之半導體製造製程，為了藉由蝕刻而除去氮化矽膜，因此，在使用本發明之高純度磷酸時，在蝕刻後之矽晶圓上，並無殘留由於Sb所造成之不純物。在磷酸所包含之不純物，除了Sb以外，也知道As、Fe、Mn、Na等，但是，由於本發明人們之檢討而得知：在半導體之微細加工、特別是在線幅寬 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下之微細加工之領域，由於Sb所造成之不純物、特別是來自Sb所造成之不純物係造成最壞之影響。因此，Sb含量少之本發明之高純度磷酸係極為有用於作為半導體之微細加工所使用之蝕刻液。由於同樣理由，因此，本發明之高純度磷酸係極

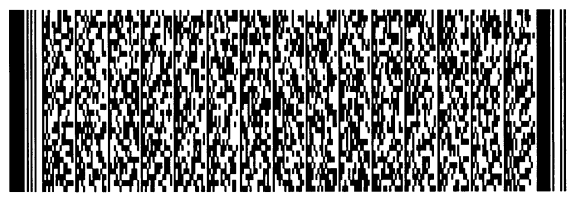
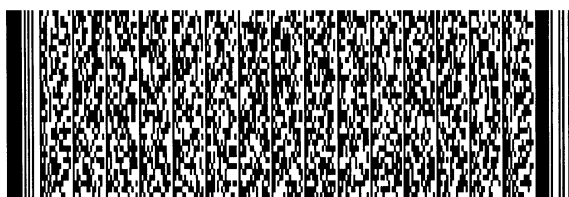


五、發明說明 (7)

為有用於作為液晶顯示器面板之電子電路之微細加工所使用之蝕刻液。

接著，就本發明之高純度磷酸之製造方法而進行說明。本發明之製造方法係在大致分別時而包含第1、第2及第3之3個製程。第1製程係在包含Sb或As等之不純物金屬之粗磷酸而大幅度過剩地吹入硫化氫氣體後，使得該粗磷酸所包含之不純物金屬成為硫化物而進行沉澱之製程(吸收製程)。第2製程係過濾在第1製程所得到之粗磷酸之製程(過濾製程)。這些製程皆進行於59℃以下係變得重要。此外，由在第2製程結束後，在除去塔內，接觸磷酸和空氣，除去磷酸中之所包含之硫化氫氣體之第3製程(脫氣製程)而構成。本發明之製造方法係當然可以連續且效率良好地製造高純度磷酸。以下，就各個製程而詳細地進行敘述。

首先，就第1製程而進行說明。在第1製程所使用之粗磷酸係可以藉由乾式法而得到，或者是也可以藉由濕式法而得到，但是，最好是藉由乾式法所得到之粗磷酸。即使是藉由任何一種方法所得到之粗磷酸，也使得在 H_3PO_4 之濃度換算成為85重量%時之Sb含量，成為1~10ppm左右，並且，As含量成為10~100ppm左右。在藉由乾式法而製造粗磷酸之狀態下，例如正如以下。成為原料之黃磷(P_4)係如果是工業上能夠得到的話，則並無特別限制。在黃磷中，通常包含Sb：4~40ppm左右。當然，也可以使用比起這個還包含更多之Sb之黃磷，來作為原料。

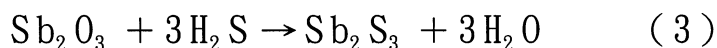


五、發明說明 (9)

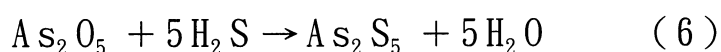
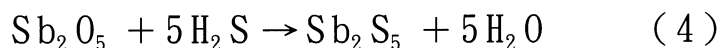
H_3PO_4 之濃度成為85重量%磷酸之狀態下，通常最好是20～59℃、特別是20～40℃。本發明人們係進行檢討，結果得知：可以藉由在硫化氫氣體之吹入時或吹入後，使得粗磷酸之溫度成為前述溫度以下，而多量地沉澱在硫化氫氣體和Sb間之反應所產生之硫化銻，存在於磷酸中之Sb含量成為極低之位準。

得知：在硫化氫氣體之吹入時，過剩地供應這些係也變得重要。在這些之供應量，並無特別之上限值，如果大幅度過剩的話，則越多越加促進Sb或As之硫化物之生成。但是，即使是呈大幅度過剩地極力供應，也使得硫化物之生成係達到飽和。在考慮製造經費時，供應量之上限值在使用硫化氫氣體之狀態下而收納在對於磷酸之溶解度內者係最佳方法。

作為此種將硫化氫氣體吹入至磷酸中之方法係最好是由吸收塔之上部，來流下粗磷酸，並且，由吸收塔之下部，來上升硫化氫氣體，呈向流地接觸兩者而進行之方法，但是，可以呈並流地接觸磷酸和硫化氫氣體。在藉由此種方法時，可以使得硫化氫氣體有效地反應於磷酸中之不純物。在該狀態下，最好是在吸收塔之內部，填充以泰勒填料或鞍件為首之各種填充物，充分地確保磷酸和硫化氫氣體間之接觸。藉由吹入硫化氫氣體而生成成為水不溶性之硫化物之Sb和As及其他之不純物金屬，沉澱於粗磷酸中。硫化氫氣體和Sb及As間之反應式係正如下。



五、發明說明 (10)



將硫化氫氣體之吹入後之粗磷酸，附加於第2製程。最好是在該製程之前，對於藉由第1製程所得到之粗磷酸，來進行熟化。可以藉由該熟化而充分地沉澱Sb或As之硫化物。熟化時間係1~10小時，但是，可以藉由在工程上，通常以2~4小時，來進行操作而充分地沉澱硫化物。在熟化，不需要特別之操作，可以在槽內，在該硫化氫之吹入操作之溫度，例如在 H_3PO_4 之濃度成為85重量%之磷酸之狀態下，在 59°C 以下、最好是 $20\sim40^\circ\text{C}$ 左右，保持粗磷酸於既定時間。

成為第2製程之硫化物之過濾製程係也相同於第1製程，進行於 59°C 以下。該過濾溫度係考慮磷酸之凝固點、黏度及過濾機之能力(過濾面積)後而決定。例如在 H_3PO_4 之濃度成為85重量%之磷酸之狀態下，通常是 $20\sim59^\circ\text{C}$ 、特別最好是 $20\sim40^\circ\text{C}$ 。高純度磷酸係高濃度並且在常溫成為黏稠之液體，因此，為了進行過濾，結果，有利於上升其溫度而降低黏度。但是，在過度提高磷酸之溫度時，沉澱於磷酸中之硫化物之溶解度變高，使得沉澱之硫化物刻意地溶解於磷酸中。

過濾之方法係並無特別限制。過濾溫度係比較低，也就是說磷酸之黏度高，因此，有利於使用之過濾裝置大幅度地得到過濾面積。作為過濾方法係列舉加壓過濾、真空



五、發明說明 (11)

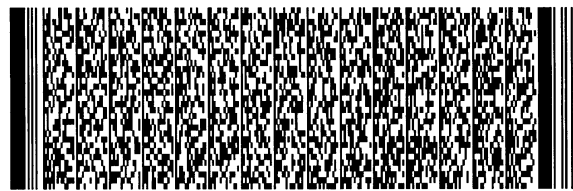
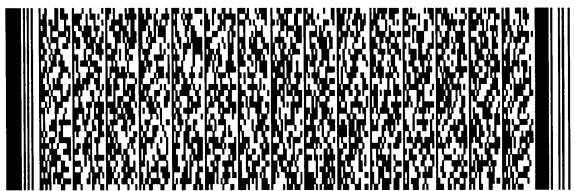
過濾。特別最好是超濾器沖壓等之葉片狀加壓過濾。可以藉由該超濾器沖壓而除去Sb或As之硫化物。

藉由過濾所得到之磷酸係變得透明，作為在 H_3PO_4 之濃度換算成為85%時之不純物含量係Sb成為200ppb以下。此外，As之含量係10ppb以下。

在不純物金屬之除去而使用硫化氫氣體之狀態下，在得到之磷酸中，含有過剩之硫化氫。因此，為了除去這個，結果，作為第3製程係在磷酸中，對於空氣來進行通氣。藉此而降低硫化物離子之濃度至200ppb以下為止，得到高純度精製之本發明之磷酸。

作為除去磷酸中之過剩硫化氫之方法係最好是例如：由吸收塔之上部，來流下磷酸，並且，由吸收塔之下部，來上升空氣，呈向流地接觸兩者而除去磷酸中之所包含之硫化氫氣體之方法。此外，可以呈整流地接觸磷酸和空氣。在該狀態下，最好是在吸收塔之內部，填充以泰勒填料或鞍件為首之各種填充物，充分地確保磷酸和空氣間之接觸。正如前面敘述，高純度磷酸係黏度高，因此，為了溶存於磷酸中之不純物氣體之除去，結果，通常進行在加熱釜來吹入空氣之加熱除去方法。相對於此，本發明人們係也意外地認為：可以藉由使用將填充物予以填充之除去塔而即使是高黏度之磷酸，也容易地除去溶存於其中之硫化氫氣體。並且，如果藉由該方法的話，則能夠經濟地除去硫化氫氣體。

在第3製程(除氣製程)，可以設定磷酸之溫度，成為



五、發明說明 (12)

凝固點以上之溫度，但是，通常最好是 25°C 以上、特別是 $50\sim 65^{\circ}\text{C}$ 。可以藉此而幾乎完全地釋出磷酸中之溶存硫化氫氣體。此外，可以藉由磷酸中之溶存硫化氫氣體之濃度或磷酸之處理量而並立複數座之除去塔，呈串聯地連結及使用這些。在該狀態下，在各個除去塔之每個，呈向流或並流地接觸磷酸和空氣。

本發明係並非限制於前述實施形態。例如本發明之得到高純度磷酸之方法係並無限定在前述方法，如果是Sb及硫化物離子之含量可以成為前述值之方法的話，則可以使用任何一種方法。

以下，藉由實施例而更加詳細地說明本發明。但是，本發明之範圍係並非限制在此種實施例。

[實施例1]

(1) 第1製程

在燃燒塔中，藉由空氣而燃燒液體狀黃磷，將所生成之五氧化二磷之氣體予以水合，製造粗磷酸。黃磷係在燃燒器，供應至燃燒塔，過剩地吹入空氣，進行完全燃燒。燃燒氣體係通過冷卻塔，同時，進行冷卻，進行水合。藉此而得到 H_3PO_4 之濃度86重量%之粗磷酸。在粗磷酸中，包含Sb：4ppm、As：40ppm。

調整生成之粗磷酸(86%)至 35°C ，由將填充物(泰勒填料)予以填充之吸收塔之上部開始供應粗磷酸，並且，由下部，吹入過剩之硫化氫氣體，呈向流地充分接觸磷酸和硫化氫氣體。藉此而生成作為沉澱物之Sb或As之水不溶性



五、發明說明 (13)

硫化物。硫化氫氣體之吹入量係相對於粗磷酸(H_3PO_4)之濃度換算成為85%時之Sb及As之總當量而成為10倍當量。

在大約35℃，對於包含水不溶性硫化物之粗磷酸，來進行2小時之熟化。

(2) 第2製程

藉由葉片狀過濾器(超濾器沖床)而對於熟化結束後之粗磷酸，進行加壓過濾，除去不溶性之硫化物，得到澄清之磷酸。過濾時之磷酸溫度係30℃。

(3) 第3製程

將得到之澄清之磷酸加溫至60℃，由將填充物(泰勒填料)予以填充之除去塔之上部開始供應，並且，由下部，吹入空氣，呈向流地充分接觸磷酸和空氣。在藉此而除去溶存於磷酸中之過剩之硫化氫後，加入純水，得到 H_3PO_4 之濃度85重量%之高純度磷酸。

[實施例2]

(1) 第1製程

相同於實施例1，得到粗磷酸。在粗磷酸中，包含Sb：4ppm、As：40ppm。調整生成之粗磷酸(86%)至58℃，由將填充物(泰勒填料)予以填充之吸收塔之上部開始供應粗磷酸，並且，由下部，吹入過剩之硫化氫氣體，呈向流地充分接觸磷酸和硫化氫氣體。藉此而生成作為沉澱物之Sb或As之水不溶性硫化物。硫化氫氣體之吹入量係相對於粗磷酸(H_3PO_4)之濃度換算成為85%時之Sb及As之總當量而成為10倍當量。



五、發明說明 (14)

在大約55℃，對於包含水不溶性硫化物之粗磷酸，來進行2小時之熟化。

(2) 第2製程

藉由葉片狀過濾器(超濾器沖床)而對於熟化結束後之粗磷酸，進行加壓過濾，除去不溶性之硫化物，得到澄清之磷酸。過濾時之磷酸溫度係52℃。

(3) 第3製程

將得到之澄清之磷酸加溫至60℃，由將填充物(泰勒填料)予以填充之除去塔之上部開始供應，並且，由下部，吹入空氣，呈向流地充分接觸磷酸和空氣。在藉此而除去溶存於磷酸中之過剩之硫化氫後，加入純水，得到 H_3PO_4 之濃度85重量%之高純度磷酸。

[實施例3]

(1) 第1製程

相同於實施例1，得到粗磷酸。在粗磷酸中，包含Sb：4ppm、As：40ppm。調整生成之粗磷酸(86%)至40℃，由將填充物(泰勒填料)予以填充之吸收塔之上部開始供應粗磷酸，並且，由下部，吹入過剩之硫化氫氣體，呈向流地充分接觸磷酸和硫化氫氣體。藉此而生成作為沉澱物之Sb或As之水不溶性硫化物。硫化氫氣體之吹入量係相對於粗磷酸(H_3PO_4)之濃度換算成為85%時之Sb及As之總當量而成為10倍當量。

在大約38℃，對於包含水不溶性硫化物之粗磷酸，來進行2小時之熟化。



五、發明說明 (15)

(2) 第2製程

藉由葉片狀過濾器(超濾器沖床)而對於熟化結束後之粗磷酸，進行加壓過濾，除去不溶性之硫化物，得到澄清之磷酸。過濾時之磷酸溫度係36℃。

(3) 第3製程

將得到之澄清之磷酸加溫至60℃，由將填充物(泰勒填料)予以填充之除去塔之上部開始供應，並且，由下部，吹入空氣，呈向流地充分接觸磷酸和空氣。在藉此而除去溶存於磷酸中之過剩之硫化氫後，加入純水，得到 H_3PO_4 之濃度85重量%之高純度磷酸。

[實施例4]

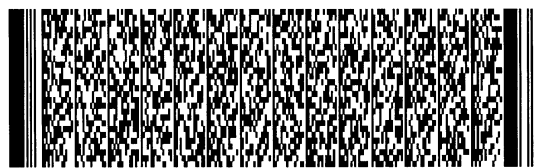
(1) 第1製程

相同於實施例1，得到粗磷酸。在粗磷酸中，包含Sb：4ppm、As：40ppm。調整生成之粗磷酸(86%)至35℃，由將填充物(泰勒填料)予以填充之吸收塔之上部開始供應粗磷酸，並且，由下部，吹入過剩之硫化氫氣體，呈向流地充分接觸磷酸和硫化氫氣體。藉此而生成作為沉澱物之Sb或As之水不溶性硫化物。硫化氫氣體之吹入量係相對於粗磷酸(H_3PO_4)之濃度換算成為85%時之Sb及As之總當量而成為10倍當量。

在大約35℃，對於包含水不溶性硫化物之粗磷酸，來進行2小時之熟化。

(2) 第2製程

藉由葉片狀過濾器(超濾器沖床)而對於熟化結束後之



五、發明說明 (16)

粗磷酸，進行加壓過濾，除去不溶性之硫化物，得到澄清之磷酸。過濾時之磷酸溫度係 30°C 。

(3) 第3製程

將得到之澄清之磷酸加溫至 40°C ，由將填充物(泰勒填料)予以填充之除去塔之上部開始供應，並且，由下部，吹入空氣，呈向流地充分接觸磷酸和空氣。在藉此而除去溶存於磷酸中之過剩之硫化氫後，加入純水，得到 H_3PO_4 之濃度85重量%之高純度磷酸。

[比較例1]

(1) 第1製程

相同於實施例1，得到粗磷酸。在粗磷酸中，包含Sb：4ppm、As：40ppm。調整生成之粗磷酸(86%)至 65°C ，吹入過剩之硫化氫。藉此而生成作為沉澱物之Sb或As之水不溶性硫化物。硫化氫之吹入量係相對於粗磷酸(H_3PO_4)之濃度換算成為85%時之Sb及As之總當量而成為10倍當量。

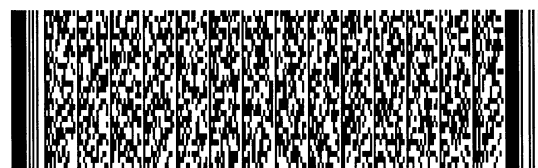
在大約 64°C ，對於包含水不溶性硫化物之粗磷酸，來進行2小時之熟化。

(2) 第2製程

藉由葉片狀過濾器(超濾器沖床)而對於熟化結束後之粗磷酸，進行加壓過濾，除去不溶性之硫化物，得到澄清之磷酸。過濾時之磷酸溫度係 63°C 。

(3) 第3製程

將得到之澄清之磷酸加溫至 60°C ，由將填充物(泰勒填料)予以填充之除去塔之上部開始供應，並且，由下



五、發明說明 (17)

部，吹入空氣，呈向流地充分接觸磷酸和空氣。在藉此而除去溶存於磷酸中之過剩之硫化氫後，加入純水，得到85%之高純度磷酸。

[性能評價]

就在實施例及比較例所得到之磷酸，藉由以下之方法而分析Sb及As之含有量。此外，分析硫化物離子之含有量。將這些結果顯示在以下之表1。

[Sb之分析方法]

(1) 在200ml燒杯，秤取試料50.0g，加入水而成為大約100ml。為了防止突沸，因此，加入沸石數個，並且，藉由計時皿而進行覆蓋，在電熱器上，進行煮沸，使得液體量成為大約50ml以下。

(2) {ICP(JY238)使用時試料調製法}

在冷卻後，移送至100ml量瓶，加入鹽酸(無砷35~37%)10ml，並且，在加入水而使得液面對準標線後，搖動量瓶。不同於這個，另外作為普朗克液及標準液(Sb: 0.2ppm)係調製在100ml量瓶來加入鹽酸(無砷35~37%)10ml者。

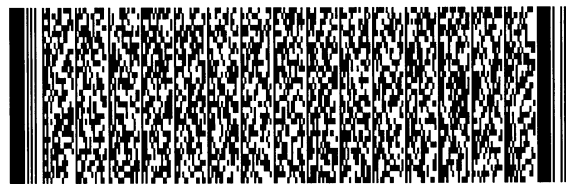
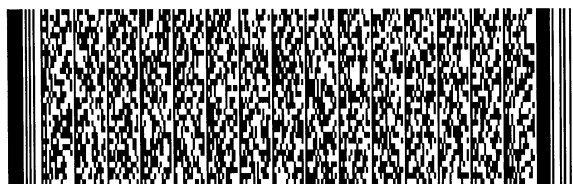
(3) 藉由ICP分析裝置(還原氧化法)而測定使用標準液(Sb: 0.2ppm)之Sb含有量(波長: 231.147nm)。

(4) 由以下之公式而算出Sb之測定值。

Sb之測定值(ppb) = 讀出值(ppb) × 100 / 試料(g)

ICP-HYD法之操作順序係正如以下。

在使用之1小時以上前，放入ICP本體之電源，進行穩



五、發明說明 (18)

定化。

1) 溶液之準備

① 在普朗克液、標準液及試料溶液，加入HCl(無砷35~37%)而成為1莫爾(在100ml中、以HCl:10ml之比例而進行加入)。

② 精秤1%NaBH₄:NaBH₄(10g)，和NaOH:20g一起加入至1000ml之燒杯中，加入水大約500ml而進行溶解，藉由水而稀釋成為1000ml。

③ 洗淨液:HCl:2莫爾。

2) ICP-HYD之條件

功率:1.0kW或1.2kW

電漿氣體:12~14l/min

噴霧器氣體:0.6l/min，壓力接近於零。

保護氣體:0.4l/min

如果電漿變得穩定的話，則將管子放入至洗淨液及NaBH₄溶液。

3) 測定

① 設定Sb測定用HYD法之檔案。

② 以普朗克液及標準液之順序而進行測定，作成檢量線，接著，測定試料溶液。

[As之分析]

準備As之0.1ppm液體，來作為標準液。並且，使用193.696nm，來作為ICP分析裝置之測定波長。除了這些以外，其餘係相同於前述Sb之分析方法。



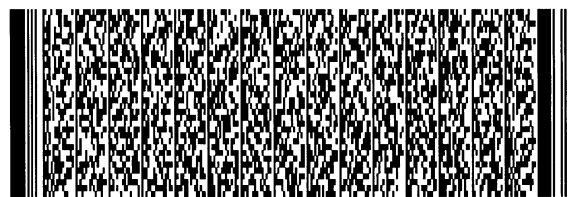
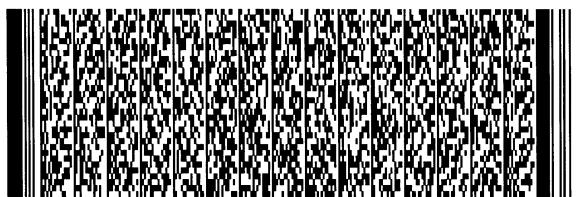
五、發明說明 (19)

[硫化物離子之分析方法]

(1) 使用圖1所示之裝置。裝置係具備硫化氫氣體之產生瓶1及檢測管2。檢測管2係由細徑部和連結於該細徑部下端之粗徑部所構成。檢測管2係其上下端呈開口。檢測管2係容量刻度0~1.5ml，1格刻度係0.01ml。在產生瓶1，量取試料100g，在這裡，加入氯化錫溶液(藉由將氯化錫8g溶解於濃度36%之鹽酸500g之水而成為公升)40ml和砂狀鋅4g。藉此而在產生瓶1內，產生硫化氫氣體。在該瓶1，馬上連結填充有乙酸鉛二氧化矽凝膠之檢測管2。在連結，使用橡膠栓3。乙酸鉛二氧化矽凝膠係將乙酸鉛5g溶解於甲醇500ml，在這裡，加入白色二氧化矽凝膠(500~297微米)500g，充分地進行混合，在放置大約10分鐘後，在不銹鋼製盤缸，進行擴散而成為薄層，進行自然乾燥所得到。在檢測管2細徑部之上下端，堵塞脫脂綿4，在其間，填充乙酸鉛二氧化矽凝膠。也在檢測管2粗徑部之下端開口部，堵塞脫脂綿4。該脫脂綿4係使用來防止進入至產生瓶1之試料之煙霧上升於檢測管2內。

(2) 硫化氫氣體係上升於檢測管2內，使得填充於檢測管2之白色乙酸鉛，變化成為茶色之硫化鉛。藉此而使得檢測管2內，朝向上方，由白色來逐漸地變化成為茶色。在將產生瓶1放置於35~40℃水浴中大約1小時後，卸下檢測管2。將卸下之檢測管2之下端，數次輕微地敲打於桌上，讀取變化成為茶色之容積至0.01ml為止。

(3) 不同於前述(1)及(2)之操作，另外將變化成為茶



五、發明說明 (20)

色之容積和硫化氫之量(mg)之檢量線予以作成。在檢量線之作成，首先調製硫化氫標準比較液。調製方法係正如下。首先，將硫化鈉7g溶解於氫氧化鈉溶液(6w/v%)，藉由水而調製成為1公升之原液。進行原液之碘滴定，決定力價。根據決定之力價而由原液，來正確地採取相當於硫化氫10mg之相當量。在採取之原液，加入水而成為1公升，以這個作為標準比較液。在標準比較液之1ml，包含0.01mg之H₂S。

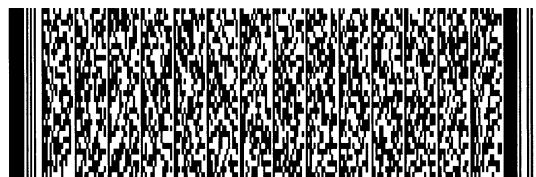
(4)採取調製之標準比較液0ml(硫化氫0mg)、1.0ml(硫化氫0.01mg)、5.0ml(硫化氫0.05mg)，放入至產生瓶1，在這裡，加入水而成為大約50ml。此外，加入氯化錫溶液50ml和砂狀鋅4g，產生硫化氫氣體。接著，進行前述(1)及(2)之操作，求出在標準比較液分別成為0ml、1.0ml、5.0ml之狀態下之變化成為茶色之檢測管2之容積。由這些結果而將變化成為茶色之檢測管2之容積和硫化氫之量(mg)之檢量線予以作成。

(5)測定值之算出

由在(2)所讀出之變化成為茶色之檢測管2之容積和檢量線而求出硫化氫之量(mg)。接著，由下列公式而以有效數字2位數，來求出硫化物離子之量(ppb)。

$$\text{硫化物離子濃度(ppb)} = \frac{A \times 1000 \times 32.07 / 34.07 \times 1000}{\text{試料之量(g)}}$$

在公式中，A係表示硫化氫對應於變色檢測管之容積之量(mg)。



五、發明說明 (21)

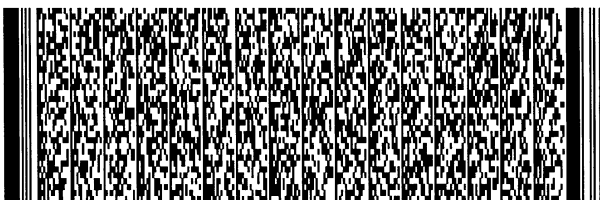
表 1

	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	比較例 1
第 1 製程之溫度	35°C	58°C	40°C	35°C	65°C
熟化製程 (溫度/小時)	35°C / 2 小時	55°C / 2 小時	38°C / 2 小時	35°C / 2 小時	64°C / 2 小時
第 2 製程之溫度	30°C	52°C	36°C	30°C	63°C
第 3 製程之溫度	60°C	60°C	60°C	40°C	60°C
Sb(ppb)	20	170	40	20	450
硫化物離子(ppb)	20	150	40	190	380
As(ppb)	2 以下	2 以下	2 以下	2 以下	2 以下

由表 1 所示之結果而明白地得知：各個實施例之高純度磷酸(本發明品)係 Sb 及 As 以及硫化物離子之含有量極為稀少。相對於此，得知：在比較例之磷酸，包含多量之 Sb 及 As，並且，硫化物離子之含有量係也變高。

【產業上之可利用性】

以上，正如詳細敘述，本發明之高純度磷酸係成為向來除去困難之不純物金屬之銻及硫化物離子之含有量變得極為少。本發明之高純度磷酸係有用於成為：具有氮化矽膜之半導體元件之蝕刻液、具有氧化鋁膜之液晶顯示器面板之蝕刻液、金屬鋁蝕刻液、陶瓷用氧化鋁蝕刻液、光纖玻璃用磷酸玻璃原料以及食品添加物等。此外，如果藉由本發明之製造方法的話，則能夠容易且經濟地製造此種高純度磷酸。

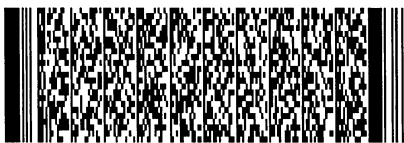


圖式簡單說明

圖1 係顯示硫化物離子之分析方法之說明圖。

【符號說明】

1 ~ 產生瓶；2 ~ 檢測管；3 ~ 橡膠栓；4 ~ 脫脂綿。



四、中文發明摘要 (發明名稱：高純度磷酸及其製造方法)

本發明之高純度磷酸，其特徵在於：作為在 H_3PO_4 之濃度換算成為85重量%時之不純物含量，係Sb成為200ppb以下並且硫化物離子成為200ppb以下。本發明之高純度磷酸係有用於成為：具有氮化矽膜之半導體元件之蝕刻液、具有氧化鋁膜之液晶顯示器面板之蝕刻液、金屬鋁蝕刻液、陶瓷用氧化鋁蝕刻液、光纖玻璃用磷酸玻璃原料以及食品添加物等。

本案若有化學式，請揭示最能顯示發明特徵的化學式
無

五、英文發明摘要 (發明名稱：)



六、申請專利範圍

1. 一種高純度磷酸，其特徵在於：作為在 H_3PO_4 之濃度換算成為85重量%時之不純物含量，係Sb成為200ppb以下並且硫化物離子成為200ppb以下。

2. 如申請專利範圍第1項之高純度磷酸，其中，藉由進行：在粗磷酸，過剩地吹入硫化氫氣體，使得該粗磷酸所包含之不純物金屬成為硫化物而進行沉澱之第1製程；過濾在第1製程所得到之磷酸之第2製程；以及在第2製程結束後，在除去塔內，接觸磷酸和空氣，除去磷酸中之所包含之硫化氫氣體之第3製程；並且，在 $59^\circ C$ 以下，來進行第1及第2製程所得到。

3. 如申請專利範圍第1項之高純度磷酸，其中，前述粗磷酸係在燃燒黃磷而使得五氧化二磷來生成氣體後，水合該氣體而得到之乾式磷酸。

4. 如申請專利範圍第1項之高純度磷酸，其中，使用在電子元件之蝕刻。

5. 一種高純度磷酸之製造方法，其特徵在於包括：在包含不純物金屬之粗磷酸，過剩地吹入硫化氫氣體，使得該粗磷酸所包含之不純物金屬成為硫化物而進行沉澱之第1製程；過濾在第1製程所得到之磷酸之第2製程；以及在第2製程結束後，在除去塔內，接觸磷酸和空氣，除去磷酸中之所包含之硫化氫氣體之第3製程；並且，在 $59^\circ C$ 以下，來進行第1及第2製程。

6. 如申請專利範圍第5項之高純度磷酸之製造方法，其中，在第1製程和第2製程間，進行熟化製程。

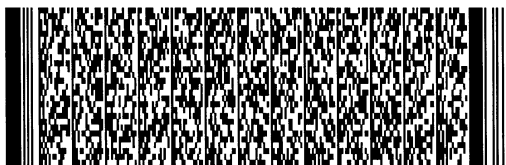


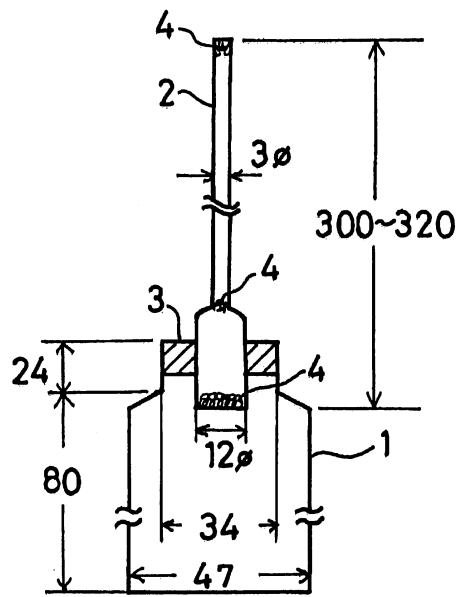
六、申請專利範圍

7. 如申請專利範圍第5項之高純度磷酸之製造方法，其中，第1製程係在將填充物予以填充之吸收塔內，接觸粗磷酸和硫化氫氣體，而進行第1製程。

8. 如申請專利範圍第5項之高純度磷酸之製造方法，其中，第3製程係在將填充物予以填充之吸收塔內，接觸磷酸和空氣，而進行第3製程。

9. 如申請專利範圍第5項之高純度磷酸之製造方法，其中，前述包含不純物金屬之粗磷酸係在燃燒黃磷而使得五氧化二磷來生成氣體後，水合該氣體而得到之乾式磷酸。





第1圖

六、指定代表圖

(一)、本案代表圖為：第1圖

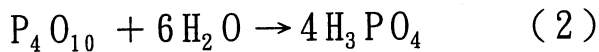
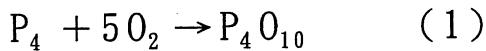
(二)、本案代表圖之元件代表符號簡單說明：

1～產生瓶；2～檢測管；3～橡膠栓；4～脫脂綿。



五、發明說明 (8)

在燃燒爐中，藉由空氣而燃燒液體狀之黃磷，生成五氧化二磷之氣體。接著，對於生成之五氧化二磷之氣體來進行水合而製造粗磷酸。該反應式係正如下。



在藉由濕式法而製造粗磷酸之狀態下，例如進行以下之操作。通常濕式磷酸之製造製程係有：藉由硫酸而分解磷礦石，分離生成之硫酸鈣，首先將製造稀薄之磷酸者，來濃縮至大約40%左右為止，分離及除去磷酸中之砷及固態成分之脫砷製程；接著，氧化及分解溶解於磷酸中之有機物之氧化製程；混合磷酸和異丙醇而分離成為萃取液及萃取殘留物之萃取洗淨製程；藉由離子交換樹脂而吸附及除去萃取液中之Na成分之脫Na製程；將除去Na之萃取液中之磷酸和異丙醇予以分離之脫異丙醇製程；分離殘留於磷酸中之微量之異丙醇及氟之脫氟·異丙醇製程；藉由活性碳而除去在氧化還原製程所沒有除去之有機物之脫有機物製程；以及濃縮磷酸至75%、85%之濃縮製程。提議各種之濕式磷酸之製造製程，但是，在本發明，使得脫砷製程以前之磷酸，成為粗磷酸。

接著，在前述粗磷酸，吹入硫化氫氣體。由本發明人們之檢討結果而得知：在硫化氫氣體之吹入時之粗磷酸之溫度係在本發明，變得極為重要。具體地說，使得在吹入硫化氫氣體時之粗磷酸之溫度，成為59℃以下。該溫度係最好是儘量低溫，在考慮磷酸之凝固點後而決定。例如在

