

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



URAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

259353

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 01 B 17/69

(22) Prihlásené 05 02 85
(21) (PV 780-85)

(40) Zverejnené 15 03 88

(45) Vydané 15 03 89

(75)

Autor vynálezu

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

(54) Spôsob výroby kyseliny sírovej kvality pre mikroelektroniku

1

2

Kyslíčnik sírový získaný tepelným vytiesnením z olea sa absorbuje v kyseline sírovej pre mikroelektroniku a/alebo vode čistoty pre mikroelektroniku, pričom sa zvyšuje koncentrácia absorpčnej kyseliny sírovej. Opätovným zriedením vodou čistoty pre mikroelektroniku je upravovaná na požadovanú koncentráciu. Kyslíčnik sírový používaný k absorpcii v kyseline sírovej a/alebo vode čistoty pre mikroelektroniku je čistý filtračnými zariadeniami. Riešenie je možné použiť v elektrotechnickom priemysle.

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

Výroba kyseliny sírovej je jedna z najrozšírenejších výrob v chemickom priemysle. V súčasnosti je najpoužívanější spôsob prípravy kvalitnej kyseliny sírovej termickou oxidáciou síry na kysličník siričitý, ktorý sa katalyticky oxiduje na kysličník sírový, a tento je kontaktným spôsobom absorbovaný v cca 98 % kyseline sírovej. Takto pripravená kyselina však ešte nespĺňa požiadavky na čistotu nutnú pre použitie v planarnej technológii pri výrobe integrovaných obvodov.

V súčasnej dobe sa pripravuje kyselina sírová pre tieto účely čistením od chemických prímies rektifikáciou a následne od heteročastíc mikrofiltráciou cez náročne zariadenia obsahujúce filtračné sviečky s veľkosťou ôk 0,2 až 0,45 μm .

Nakoľko bežne pripravovaná kyselina sírová obsahuje rádové 10^6 až 10^7 heteročastíc na jeden liter väčších ako 0,5 μm je ich odstraňovanie mikrofiltráciou z kyseliny sírovej veľmi nákladné.

Samotná rektifikácia kyseliny sírovej je veľmi energeticky náročný proces.

Uvedené poznatky boli čerpané z nasledovných prác a materiálov: E. O. Stepun a kol. — Metódy polučenia osobo čistých neorganických vešcestv. Moskva — 1969; Katalóg fy Sartorius 1984; Katalóg fy Millipore 1983; Katalóg fy Merck — Selectipur MOS 1983 a Katalóg fy Carlo Erba Montedison 1983.

Súčasne boli robené pokusy o čiastočne vyčistenie koncentrovanej kyseliny sírovej vyrábanej z dymových plynov získaných z tavenia a zapiekania sirnikových rúd. V týchto kyselinách sa však nachádza veľké množstvo ťažkých kovov, hlavne ortuti. Ich odstraňovanie je popísané v anglickom patente 6 215 z roku 1884 ako i v amerických patentoch 314 548 [z roku 1885] 1 891 294 [z roku 1932] a 3 145 080 [z roku 1964], kde sú popisované spôsoby ich odstraňovania pomocou rozpustných sirnikov reagujúcich na nerozpustné sirniky týchto kovov, ktoré sú následne odfiltrované. Podobne aj v patente USA 3 826 819 [z roku 1974] od Orlandiného a Larzona je popísaný spôsob čistenia kyseliny sírovej za pomoci sirovodíka. Vo všetkých týchto opísaných spôsoboch sú okrem prašnosti najväčšie ťažkosti s filtráciou nerozpustných zvyškov.

Vo všeobecnosti pri príprave kyseliny sírovej premenou SO_2 na SO_3 cez lôžko V_2O_5 je účinnosť tejto katalytickej oxidácie cca 97 % takže kyselina sírova obsahuje znač-

né množstvo SO_2 (cca 80 až 1 260 ppm), ktoré sa práce odstraňuje prebublávaním suchého vzduchu cez jej objem.

Hore uvedené nedostatky odstránené spôsobom výroby kyseliny sírovej pre mikroelektroniku, podstata ktorého je v tom, že sa do vysokočistej kyseliny sírovej pre mikroelektroniku resp. v počiatočnej fáze do vody čistoty pre mikroelektroniku (s parametrami $18 \text{ M}\Omega\text{cm}^{-1}$ a filtrovanej cez filtračné zariadenie s pórmí 0,2 μm), absorbuje filtrovaný kysličník sírový získaný vytesnením z olea a súčasne sa takto získaná koncentrovaná kyselina sírová riedi na požadovanú koncentráciu opäť vodou čistoty pre mikroelektroniku.

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

Príklad 1

Z 23 % hmot. olea bol zohriatím vytesnený SO_3 , ktorý bol cez filtračné zariadenie privedený do absorpčnej banky, kde bola daná 98,4 % hmot. kyselina sírová kvality pre mikroelektroniku. Pri cirkulácii absorpčnej kyseliny sírovej sa zvýšila jej koncentrácia na 99,5 % hmot. Táto kyselina bola následne zriadená vodou čistoty pre mikroelektroniku na koncentráciu 96,2 % hmot., a mala nasledovné parametre: odparok $3 \cdot 10^{-4}$ % hmot., sírany $4 \cdot 10^{-4}$ % hmot., ťažké kovy $3 \cdot 10^{-5}$ % hmot., chloridy $3 \cdot 10^{-6}$ perc. hmot., lítium menej ako 16^{-6} hmot., horčík menej ako $3 \cdot 15^{-6}$ % hmot.

Počet častíc v 1 l o veľkostnom intervale:

1 až 5 μm bol 9 670
5 až 25 μm bol 350
nad 25 μm bol 36

Príklad 2

Postup bol rovnaký ako v prvom prípade, avšak počas absorpcie SO_2 sa kontinuálne pridávala voda čistoty pre mikroelektroniku, a tak sa udržiavala konštantná koncentrácia absorpčnej kyseliny v rozmedzí 98,3 až 98,6 % hmot. Súčasne bola táto kyselina odoberaná a dorieďovaná na koncentráciu 96,3 % hmot. pri súčasnom chladení zariadenia vodou. Takto získaná kyselina sírová mala nasledovné parametre: odparok $2 \cdot 10^{-4}$ % hmot., sírany $2 \cdot 10^{-4}$ % hmot., ťažké kovy $3 \cdot 10^{-5}$ % hmot., sodík $4 \cdot 10^{-5}$ perc. hmot., draslík $2 \cdot 10^{-6}$ % hmot., vápnik 16^{-6} % hmot., horčík menej ako $3 \cdot 10^{-6}$ % hmot.

Počet častíc v 1 l o veľkostnom intervale:
1 až 5 μm bol 6 354

5 až 25 μm bol 937
nad 25 μm bol 84

PREDMET VYNÁLEZU

1. Spôsob výroby kyseliny sírovej kvality pre mikroelektroniku vyznačujúci sa tým, že sa oxid sírový tepelne vytesnený z oleo zavádza do vody a/alebo zriedenej kyseliny sírovej kvalít pre mikroelektroniku.

2. Spôsob podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že prípadné nečistoty strhávané plynným oxidom sírovým sa zachytávajú filtrom.