

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
5. Juli 2001 (05.07.2001)

PCT

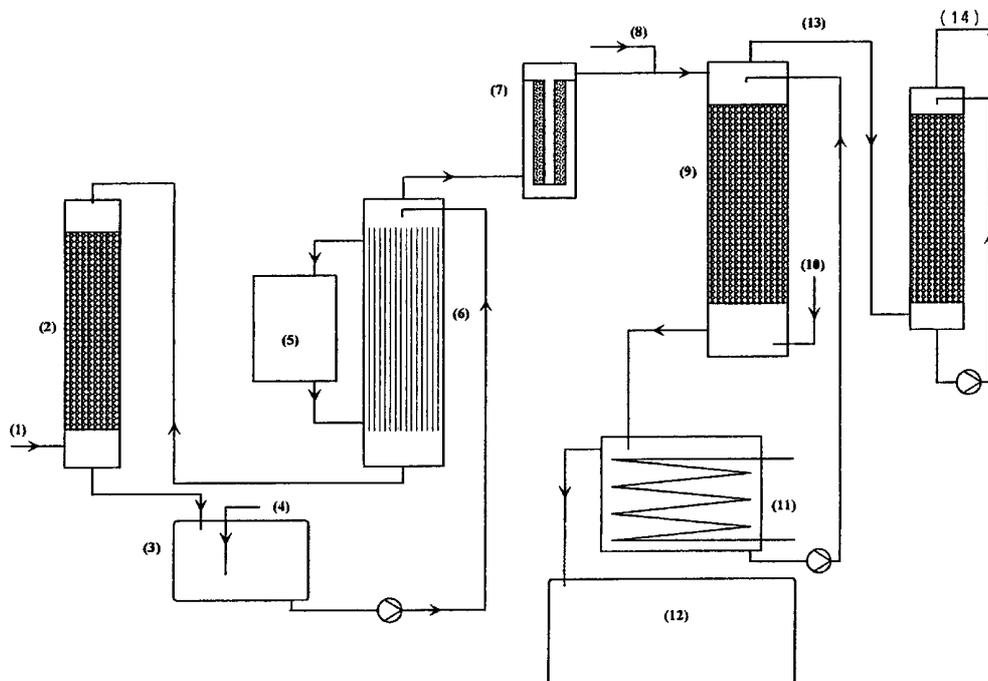
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/47804 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C01B 17/90, (72) Erfinder; und
17/69 (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HOSTALEK, Martin [DE/DE]; Auf der Hardt 54 A, 64291 Darmstadt (DE). BÜTTNER, Werner [DE/DE]; Im Erlich 6, 64291 Darmstadt-Arheilgen (DE). HAFNER, Rolf [DE/DE]; Finkenweg 4, 63329 Egelsbach (DE). LU, Chih-Peng [—/—]; No. 8 Lane 366, Chu-lin Road, Lin-kou Village, Taipei County (TW). KAN, Ching-Jung [—/—]; 38 Lane Jun-Tou, Ding-Kan, Shuli, Nan-Tou (TW). SEITZ, Ekkehart [DE/DE]; Daniel-Greiner-Weg 3, 64342 Seeheim-Jugenheim (DE). FRIEDEL, Ernst [DE/DE]; Parkstrasse 85, 64289 Darmstadt (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/12327
- (22) Internationales Anmeldedatum:
7. Dezember 2000 (07.12.2000)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
199 63 509.9 28. Dezember 1999 (28.12.1999) DE (74) Gemeinsamer Vertreter: MERCK PATENT GMBH; Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): MERCK PATENT GMBH [DE/DE]; Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE). (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING HIGH-PURITY SULPHURIC ACID

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG HOCHREINER SCHWEFELSÄURE



(57) Abstract: The invention relates to a novel method for producing high-purity sulphuric acid for use in the semiconductor industry. The method comprises the addition of a hydrogen peroxide solution to an engineered oelum in order to reduce the SO₂ concentration, evaporation of the SO₃ and separation of acid traces. The high-purity SO₃ is then enriched with inert gas and the SO₃ is absorbed into sulphuric acid.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



WO 01/47804 A1



DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— *Mit internationalem Recherchenbericht.*

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von hochreiner Schwefelsäure für die Verwendung in der Halbleiterindustrie durch Zumischen einer Wasserstoffperoxidlösung zu einem Technischen Oelum zur Absenkung der SO₂-Konzentration, Verdampfung der SO₃, Abtrennung von Säurespuren. Anreicherung des hochreinen SO₃ mit Inertgas und Absorption des SO₃ in Schwefelsäure.

Verfahren zur Herstellung hochreiner Schwefelsäure

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von hochreiner Schwefelsäure für die Verwendung in der Halbleiterindustrie.

5 Eine reine Schwefelsäure kann in technischem Maßstab sowohl durch Einleiten von SO_3 in verdünnte Schwefelsäure, durch Zusammenführen von SO_3 und reinem Wasser oder durch Destillation von Schwefelsäure bei Normaldruck oder vermindertem Druck hergestellt werden.

10 Die Qualität der hergestellten Schwefelsäure wird hierbei nicht nur durch die Auslegung der Anlagen und der Qualität der eingesetzten Rohstoffe sondern auch durch die Art und Qualität der zur Konstruktion der Anlage verwendeten Werkstoffe beeinflusst. Diese beeinflussen erheblich den Gehalt an unerwünschten Metallionen aber auch an Partikeln.

15 Es ist bekannt, zur Herstellung von hochreinerer konzentrierter Schwefelsäure SO_3 aus Oleum in einer Destillationsblase zu verdampfen oder auszutreiben und anschließend in verdünnte reine Schwefelsäure einzuleiten. In besonderen Ausführungsformen erfolgt gelegentlich die Verdampfung in einem Fallfilmverdampfer. In der Regel sind die zur Herstellung reiner Schwefelsäure verwendeten Anlagen aus Glas oder aus mit Emaille ausgekleidetem Stahl hergestellt. Je nach verwendeter Qualität können diese Materialien durch Auslaugen ionogene und/oder partikelförmige Verunreinigungen abgeben.

25 Nachteilig ist bei den bekannten Verfahren, daß bei ungleichmäßiger Verdampfung Flüssigkeitströpfchen in Form eines feinen Nebels mit dem Gasstrom mitgeführt und so darin gegebenenfalls enthaltene Verunreinigungen in das Endprodukt getragen werden können. Insbesondere geschieht dieses bei einer Verdampfung an üblicherweise im technischen Maßstab eingesetzten Fallfilmverdampfern aber auch bei Verwendung von Destillationsblasen.

30 Nachteilig ist aber auch der in der Schwefelsäure nach der Aufreinigung noch enthaltene SO_2 -Gehalt.

35 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein verbessertes, preiswertes Verfahren zur Herstellung hochreiner Schwefelsäure für die Halblei-

terindustrie zur Verfügung zu stellen, wodurch hochreine, möglichst metallionen- und SO_2 -freie aber vor allem auch möglichst partikelfreie Schwefelsäure in technischem Maßstab hergestellt werden kann.

5 Die Lösung der erfindungsgemäßen Aufgabe erfolgt durch ein kontinuierlich durchführbares Verfahren zur Herstellung hochreiner Schwefelsäure für die Halbleiterindustrie, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß

10 a) zu 24 - 70 %igem technischem Oleum eine ausreichende Menge Wasserstoffperoxidlösung mit einer Konzentration von 1 - 70 % zur Absenkung der SO_2 -Konzentration auf unter 10 ppm zugemischt wird und

b) das im Oleum enthaltene SO_3 in einem Fallfilmverdampfer bei 90 - 130 °C verdampft wird,

15 c) die Abtrennung von Schwefelsäure- und Nitrosylschwefelsäurespuren aus dem SO_3 -Gasstrom, welcher aus dem Verdampfer entweicht, mittels eines Nebelabscheiders, z. B. in Form eines Kerzenfilters erfolgt,

20 d) das hochreine SO_3 mit Inertgas angereichert wird, und

e) die Absorption des SO_3 in Schwefelsäure einer Konzentration von 90 - 99 % unter Kühlung erfolgt.

25 Durch Zugabe von hochreinem deionisiertem Wasser kann die Konzentration der hochreinen Schwefelsäure auf eine gewünschte Konzentration eingestellt werden, wobei die Konzentrationseinstellung durch Leitfähigkeitsmessung geregelt wird.

30 Eine besondere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß ein Teilstrom der erhaltenen hochreinen Schwefelsäure in den Absorptionsraum zurückgeführt wird.

35 Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene hochreine Schwefelsäure wird in mit PTFE ausgekleideten Lagerbehältern gesammelt.

Gebildete oder eingeschleppte partikuläre Verunreinigungen werden aus der Schwefelsäure durch eine ein- bis dreistufige Filtration entfernt.

5 Vorzugsweise werden zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens Filter bestehend aus PFA oder PTFE einer Porengröße von 0,1 µm bis 1 µm verwendet.

Die SO₃-Absorption erfolgt vorteilhafterweise im Gleichstrom in einem mit PTFE ausgekleideten Reaktor, welcher aus PFA bestehende Füllkörper enthält.

10 Die im erfindungsgemäßen Verfahren gebildete Reaktionswärme wird in einem nachgeschalteten Rohrbündelreaktor, bestehend aus PFA oder aus fluorierten Polyolefinen, unter Inertgaspolster abgeführt.

15 Durch das erfindungsgemäße Verfahren erfolgt eine Anreicherung des hochreinen SO₃-Stromes mit reinst Stickstoff oder hochgereinigter Luft als Inertgas auf eine Inertgas-Konzentrationen zwischen 1 bis 50 %.

Zur Durchführung des Verfahrens werden Demister, bestehend aus hochreinem PFA oder aus fluoriertem Polyolefinen, verwendet.

20 Die Entlüftungsgase werden in einem Abluftwäscher, einem sogenannten Scrubber, mit reiner Schwefelsäure behandelt.

25 Durch Versuche wurde gefunden, daß im technischen Maßstab preiswert hochreine Schwefelsäure hergestellt werden kann, welche die oben genannten Kriterien erfüllt, wenn eine stufenweise Behandlung und Aufreinigung der konzentrierten technischen Ausgangsqualität erfolgt, wobei das Gesamtverfahren an sich kontinuierlich durchführbar ist.

30 Die durchgeführten Versuche haben gezeigt, daß in einem vorgelagerten Schritt der SO₂-Gehalt in konzentrierter Schwefelsäure technischer Qualität (Oleum mit einer Konzentration zwischen 24 – 70 %) durch die Zugabe von geringen Mengen Wasserstoffperoxid auf Konzentrationen von weniger als 1 ppm gesenkt werden kann. Die Bestimmung der SO₂-Konzentration im Oleum erfolgt nach üblichen, dem Stand der analytischen Technik entsprechen-

35

den Titrationsmethoden. Eine solche Methode ist beispielsweise im JIS K8951⁻¹⁹⁹⁵ beschrieben.

5 Zu diesem Zweck ist es zweckmäßig, Wasserstoffperoxidlösungen mit einer Konzentration zwischen 1 bis 70 % zu verwenden. Im allgemeinen ist ausreichend, wenn zur Oxidation von enthaltenem SO₂ Wasserstoffperoxidlösung in einer Menge von 0,001 bis 0,1 % bezogen auf die zu behandelnde Menge konzentrierter Schwefelsäure bzw. Oleum zudosiert wird.

10 An sich ist die Zugabe der Wasserstoffperoxidlösung zum technischen Oleum unkritisch. Sie kann über ein im Oleum-Puffertank Fig. 1 (3), welcher dem Oleumturm Fig. 1 (2) nachgeschaltet ist, installiertes Tauchrohr am Boden des Tanks erfolgen. Die Durchmischung erfolgt selbstständig infolge der durch die frei werdende Wärme im Tank erzeugten Konvektion. Es ist auch
15 möglich, an anderer Stelle des Tanks die Wasserstoffperoxidlösung hinzu zu fügen. Letzteres würde aber zusätzliche Einbauten, und eventuell ein mechanisches Mischen, wie z. B. Rühren erforderlich machen.

20 Wird nun aus dem SO₂-freien Oleum SO₃ in einem Fallfilmverdampfer Fig. 1 (6) mit exakt regulierbarer Heizung Fig. 1 (5) unter milden Bedingungen verdampft, wird reines, schwefelsäurefreies SO₃ erhalten.

Ein für diesen Zweck geeigneter Fallfilmverdampfer zeichnet sich durch folgende Eigenschaften aus:

- 25 • eine homogene Flüssigkeitsverteilung,
- eine geringe Gasgeschwindigkeit,
- Druckbegrenzung durch Syphons, was zur Störfallvermeidung der Anlage einen Beitrag leistet,
- 30 • ein geringer Überdruck,
- niedrige Temperaturen von Oleum und Heizgas
- gleichmäßige Heizung des zu behandelnden Produkts.

Durch Verwendung eines solchen Fallfilmverdampfers wird eine extrem geringe Freisetzung von Flüssigkeitströpfchen (Nebel), die Verunreinigungen weitertragen könnten, aus dem Oleum gewährleistet.

5 Das bezüglich des enthaltenen SO_3 - Gehalts abgereicherte Oleum wird zurückgeführt und in einem sogenannten Oleumturm Fig. 1 (2) mit SO_3 wieder auf die ursprüngliche Konzentration gebracht.

10 Das durch die Behandlung im Fallfilmverdampfer erhaltene SO_3 wird anschließend durch einen geeigneten Demister Fig. 1 (7) geführt, wodurch gegebenenfalls noch enthaltene Schwefelsäure- und Nitrosylschwefelsäurespuren, eventuell enthaltene feste Partikeln abgeschieden werden. An dem Filter werden zusätzlich noch kondensierbare oder absorbierbare Verunreinigungen, wie z. B. Eisen aus der Gasphase abgetrennt. Vorzugsweise wird zu
15 diesem Zweck ein sogenannter Kerzenfilter eingesetzt. Für diesen Zweck haben sich Kerzenfilter, bestehend aus hochreinem PFA oder fluoriertem Polyolefin, welches keine kationischen Verunreinigungen enthält, als besonders geeignet herausgestellt.

20 Durch diese Filterbehandlung wird in dem Gasstrom der Anteil gegebenenfalls noch enthaltener flüssiger Anteile (Tröpfchen) noch reduziert. Auch werden bei niedriger Temperatur kondensierende bzw. durch die Benetzung des Filtergewebes mit Schwefelsäure absorbierbare Verunreinigungen, wie z. B. Nitrosylschwefelsäure, abgetrennt.

25 Es wurde gefunden, daß ein besonders SO_2 -armes Endprodukt erzielt werden kann, wenn der hochreine SO_3 -Strom mit einem Inertgas, wie Stickstoff oder Luft, angereichert wird. Insbesondere wurde gefunden, daß in Gegenwart dieser Gasen noch im SO_3 -Gasstrom enthaltenes SO_2 in weit weniger starkem Maße in konzentrierter Schwefelsäure absorbiert wird.

30 Daher wird das hochreine SO_3 , nachdem es den Demister passiert hat, mit 1 bis 50 % Inertgas, wie z. B. reinst Stickstoff oder hochgereinigte Luft, Fig. 1 (8) angereichert, um möglicherweise noch im SO_3 enthaltene geringe Spuren an SO_2 bis zu Gehalten unter der derzeitigen Nachweisgrenze im Endprodukt
35 abzutrennen.

Zu dieser Anreicherung ist es unabdingbar, daß hochreines Inertgas eingesetzt wird. Geeignete Inertgase sind reiner Stickstoff oder nach speziellen Verfahren aufgereinigte Luft, in welchen Umgebungsluft zur Reinigung komprimiert, gekühlt, vorgefiltert, entfeuchtet und endfiltriert wird. Letzteres erfolgt mit geeigneten Filtern, durch die Partikel mit spezifischen Durchmesser \leq 0,01 μ m abgetrennt werden.

Um eine erneute Kontamination des hochreinen SO₃-Gases zu verhindern, werden als SO₃-führende Leitungen Rohrleitungen mit innerer Auskleidung aus hochreinem PTFE oder fluoriertem Polyolefinen verwendet.

Im darauffolgenden Herstellungsschritt wird der Gasstrom in einen Absorptionsturm Fig. 1 (9), d. h. in einen mit PFA oder mit fluorierten Polyolefin ausgekleideten Reaktor geführt, der mit speziellen Füllkörpern aus PTFE oder fluoriertem Polyolefin ausgefüllt ist. In diesem Reaktor wird das Gas im Gleichstrom mit einer konzentrierten Schwefelsäure geführt, wobei das SO₃ in der verdünnten Schwefelsäure absorbiert wird. Die zu diesem Zweck eingesetzte hochreine und im Gleichstrom geführte Schwefelsäure besitzt eine Konzentration zwischen 90 und 99%.

Die im Absorptionsturm Fig. 1 (9) oder in der Absorptionskolonne gebildete Schwefelsäure wird mit hochreinem Wasser Fig. 1 (10) auf die ursprüngliche Konzentration verdünnt, gekühlt Fig. 1 (11) und in den Kopf des Absorptionsturms zurückgeführt. Die Zuführung von Reinstwasser erfolgt am Boden der Absorptionskolonne vor dem nachfolgenden Wärmetauscher Fig. 1 (11) zur Abführung der bei der Wasserzugabe frei werdenden Wärme.

Die während der Absorption entstehende Reaktionswärme wird in einem sich anschließenden Wärmetauscher Fig. 1 (11) mit innerer Auskleidung aus PFA oder fluoriertem Polyolefin abgeführt. Als besonders geeignet hat sich für diesen Zweck ein Rohrbündeltankkühler erwiesen. Dieser Kühlertank wird vorzugsweise unter Inertgaspolster betrieben.

Zur Einstellung der gewünschten Konzentration wird hochreines entionisiertes Wasser zugeführt. Die Zufuhr von Wasser wird durch Leitfähigkeitsmessung im Endprodukt geregelt. Dieser letzte Schritt kann in einer besonderen Ausführungsform batchweise im gesammelten Produkt erfolgen. Vorzugswei-

se erfolgt eine kontinuierliche Messung der Leitfähigkeit und kontinuierliche Einstellung der Konzentration.

5 Zur kontinuierlichen Durchführung der Aufreinigung wird laufend ein Teilstrom der erhaltenen hochreinen Schwefelsäure wieder in den Kopf des Absorptionsturms zurückgeführt. Der andere Teilstrom wird in PTFE oder mit fluoriertem Polyolefin ausgekleidete Lagertanks Fig. 1 (12) geführt. Nach einer Qualitätsbestimmung wird die Schwefelsäure zur Abtrennung eventuell enthaltener partikulärer Verunreinigungen filtriert und in geeignete Lager- oder
10 Transportcontainer abgefüllt.

Die Abfüllung kann über eine sogenannte Clean Coupling Box in PTFE- oder mit fluoriertem Polyolefin ausgekleidete Container, dem Fachmann als sogenannte ISO-Container bekannt, erfolgen.

15 Das während der Durchführung des Absorptionsverfahrens zurückbleibende, geringe Mengen SO_2 enthaltende Inertgas Fig. 1 (13) wird in einem Abluftwäscher Fig. 1 (13), einem dem Fachmann auch als Scrubber bekannt, mit reiner Schwefelsäure einer Konzentration von 90 – 99 % gewaschen. Das so erhaltene Produkt wird für weniger kritische Anwendungen außerhalb der
20 Halbleiterindustrie eingesetzt.

Wird durch die Analyse vor der Abfüllung der hergestellten hochreinen Schwefelsäure eine nicht tolerierbare Partikelzahl im Produkt festgestellt, kann eine Filtration nachgeschaltet werden. Als besonders geeignet hat sich
25 eine 3-Stufenfiltration erwiesen. Hierbei wird die aufgereinigte Schwefelsäure stufenweise von Partikeln mit einem durchschnittlichen Querschnitt $>1\mu\text{m}$, $>0,5\mu\text{m}$ und $>0,1\mu\text{m}$ durch Filtrieren befreit. Für diesen Zweck können Filter aus PFA oder fluoriertem Polyolefin eingesetzt werden.

30 Eine solche Stufenfiltration ist dem Fachmann an sich bekannt und wird eingesetzt, um Partikel, die gegebenenfalls durch Abrieb im Absorptionsturm und den nachfolgenden Anlagenteilen in das Produkt gelangt sind, abzutrennen. Üblicherweise werden zu diesem Zweck Filter unterschiedlicher Porengröße hintereinander geschaltet. Es ist aber auch möglich, Filter gleicher Porengröße hintereinander zu schalten. Dieses kann sinnvoll sein, da, wie dem
35 Fachmann bekannt ist, bei Filtern definierter Porengröße die Rückhalterate

auch für Partikel die größer als die angegebene Porengröße sind, nicht 100% beträgt.

Die durchgeführten Versuche haben gezeigt, daß durch das hiermit zur Verfügung gestellte Verfahren kontinuierlich eine konstante Qualität einer hochreinen Schwefelsäure gewährleistet werden kann. Vorteilhaft ist auch die Möglichkeit, bei Bedarf die beschriebene 3-stufige Filtration mit abnehmender Porengröße nachzuschalten, um die Partikelzahl in gewünschter Weise zu reduzieren.

Durch die nachgeschaltete Analyse zur Endkontrolle kann für den Endverbraucher eine Reinheit im ppt-Bereich gewährleistet werden.

Dieses ist von besonderer Bedeutung, da an die für die Herstellung von Mikrochips verwendeten Chemikalien besonders hohe Reinheitsanforderungen gestellt werden. Dieses bezieht sich insbesondere auf die Konzentration kationischer, anionischer und partikulärer Verunreinigungen. Entsprechend den derzeitigen Anforderungen werden für den genannten Anwendungszweck von den Anwendern Höchstgrenzen an kationischen Verunreinigungen im Bereich 1 – 100 ppt, an anionischen Verunreinigungen im Bereich von 10 ppt – 50 ppb und im partikulären Bereich Partikelgehalte von <10 -<1000 Partikel gesetzt. Je nach Chemikalie gelten unterschiedliche Werte.

Inbesondere wird dieses dadurch erreicht, daß die Anlage so ausgelegt ist, daß alle mit der aufzureinigenden und der gereinigten Schwefelsäure in Kontakt kommenden Anlagenteile aus gegenüber konzentrierter Schwefelsäure inerten Werkstoffen hergestellt oder mit solchen Werkstoffen ausgekleidet sind.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist besonders vorteilhaft einsetzbar in Kombination mit einer Anlage zur Synthese von SO_3 .

In Fig. 1. ist der Aufbau einer erfindungsgemäßen Anlage schematisch in Form eines Fließschemas gezeigt, die darin gezeigten Komponenten haben folgende Bedeutungen:

- 5 (1) SO₃ – Einspeisung
(2) Oleumturm
(3) Oleumpuffertank
(4) Wasserstoffperoxid-Einspeisung
(5) Heizsystem
10 (6) Verdampfer
(7) Demister
(8) Inertgaszufuhr
(9) Absorptionsturm
(10) Reinstwasserzufuhr
15 (11) Kühlung
(12) Endprodukt
(13) Abgas
(14) gereinigtes Abgas

20

Fig. 2 zeigt den schematischen Aufbau eines im Verfahren einsetzbaren Oleumverdampfers. Den einzelnen Komponenten kommen folgende Bedeutungen zu:

- 25 (1) Oleumeintritt
(2) erstes Überlaufwehr
(3) Rohrverteilerkappen
(4) Verdampferrohr
(5) Oleumauslauf
30 (6) SO₃-Abzug
(7) Heizlufteintritt
(8) Heizluftaustritt

35

Fig. 3 wiederum zeigt den schematischen Aufbau eines im Verfahren einsetzbaren Absorbers bzw. Absorptionsturms. Die hierin gezeigten Komponenten haben die nachfolgend gegebenen Bedeutungen:

- 5
- (1) Säureverteilerdüsen
 - (2) Füllkörperschicht
 - (3) Säureaustritt zum Kühler
 - (4) Inertaustritt
 - (5) SO₃-Austritt

10

In den Schutzbereich der vorliegenden Erfindung fallen nicht nur die beschriebenen und schematisch dargestellten Anlagen. Es sind darunter auch dem Fachmann geläufige Verallgemeinerungen oder Abänderungen, bzw. äquivalent wirkende Komponenten zu verstehen, die den beschriebenen

15

Zweck erfüllen.

20

25

30

35

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Verfahren zur Herstellung hochreiner Schwefelsäure für die Halbleiterindustrie, dadurch gekennzeichnet, daß
- 5
- a) zu 24 - 70 %igem technischem Oleum eine ausreichende Menge Wasserstoffperoxidlösung mit einer Konzentration von 1 - 70 % zur Absenkung der SO₂-Konzentration auf unter 10 ppm zugemischt wird und
- 10
- b) das im Oleum enthaltene SO₃ in einem Fallfilmverdampfer bei 90 - 130 °C verdampft wird,
- c) die Abtrennung von Schwefelsäure- und Nitrosylschwefelsäurespuren aus dem SO₃-Gasstrom, welcher aus dem Verdampfer entweicht, mittels eines Nebelabscheiders, z. B. in Form eines Kerzenfilters erfolgt,
- 15
- d) das hochreine SO₃ mit Inertgas angereichert wird, und
- 20
- e) die Absorption des SO₃ in Schwefelsäure einer Konzentration von 90 - 99 % unter Kühlung erfolgt.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Teilstrom der erhaltenen hochreinen Schwefelsäure in die Absorptionskolonne zurückgeführt wird.
- 25
3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß durch Zugabe von hochreinem deionisiertem Wasser die Konzentration der hochreinen Schwefelsäure auf eine gewünschte Konzentration eingestellt wird, wobei die Konzentrationseinstellung durch Leitfähigkeitsmessung geregelt wird.
- 30
4. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die erhaltene hochreine Schwefelsäure in mit PTFE ausgekleidetem Lagerbehälter bzw. Container gefüllt wird.
- 35

5. Verfahren gemäß der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß gebildete Partikel aus der Schwefelsäure durch eine drei-Stufenfiltration entfernt werden.
- 5 6. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß Filter bestehend aus PFA oder PTFE einer Porengröße von 0,1 µm bis 1 µm verwendet werden.
7. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die SO₃-Absorption in einem mit PTFE ausgekleidetem Reaktor welcher Füllkörper, bestehend aus PFA, enthält, im Gleichstrom erfolgt.
- 10 8. Verfahren gemäß der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die gebildete Reaktionswärme in einem nachgeschalteten Rohrbündelreaktor aus PFA oder aus fluorierten Polyolefinen, unter Inertgaspolster abgeführt wird.
- 15 9. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Anreicherung des hochreinen SO₃ mit reinst Stickstoff oder hochgereinigter Luft als Inertgas auf eine Inertgas-Konzentrationen zwischen 1 bis 50 % erfolgt.
- 20 10. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Demister, bestehend aus hochreinem PFA oder aus fluorierten Polyolefinen, verwendet wird.
- 25 11. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Entlüftungsgase in einem Abluftwäscher, einem sogenannten Scrubber, mit reiner Schwefelsäure behandelt werden.

30

35

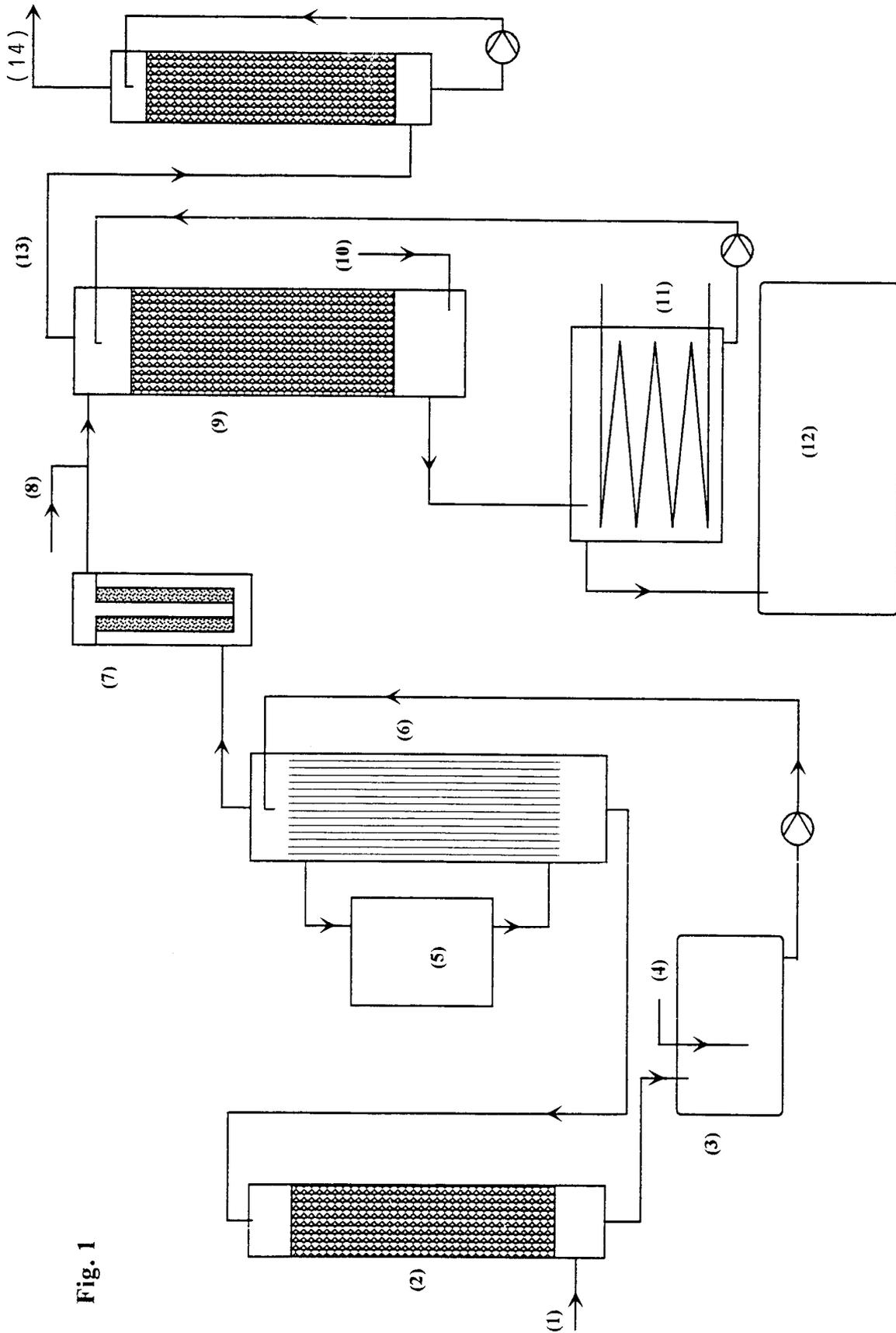


Fig. 1

Fig. 2

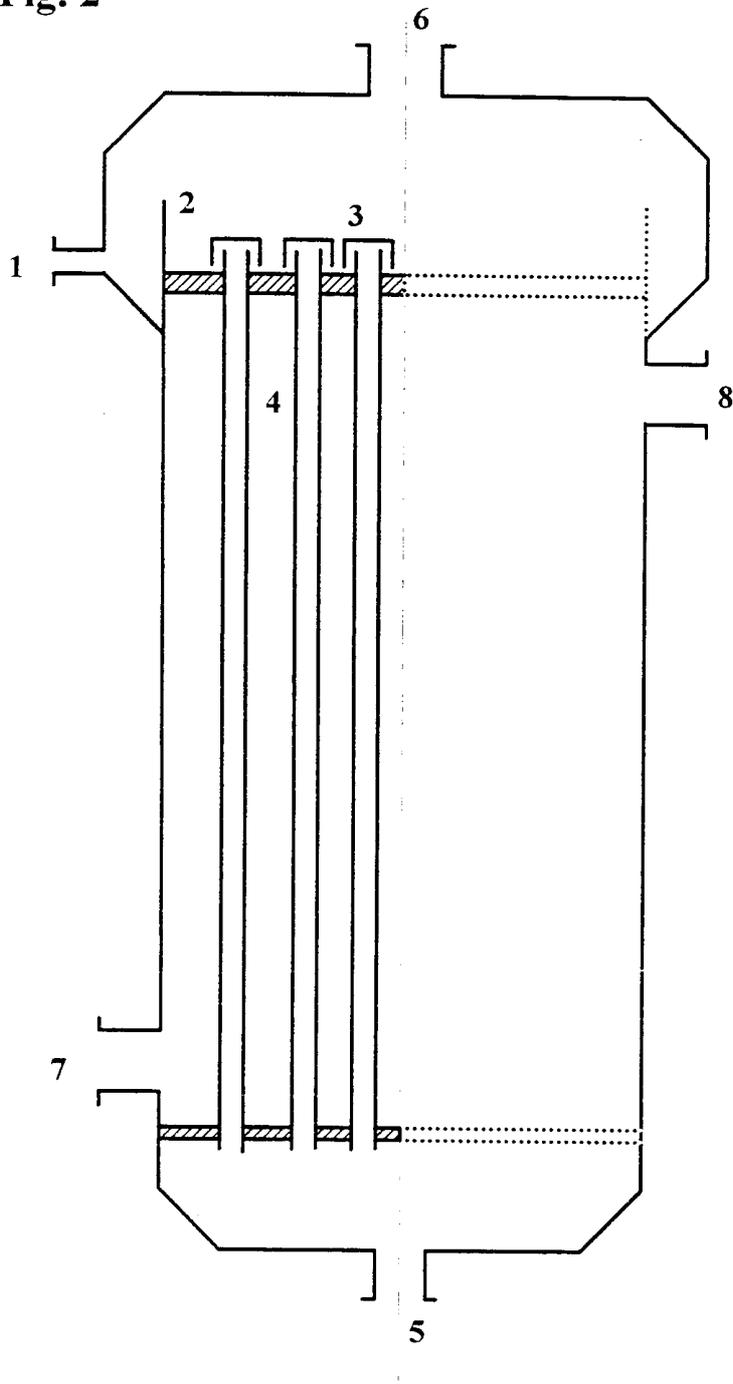
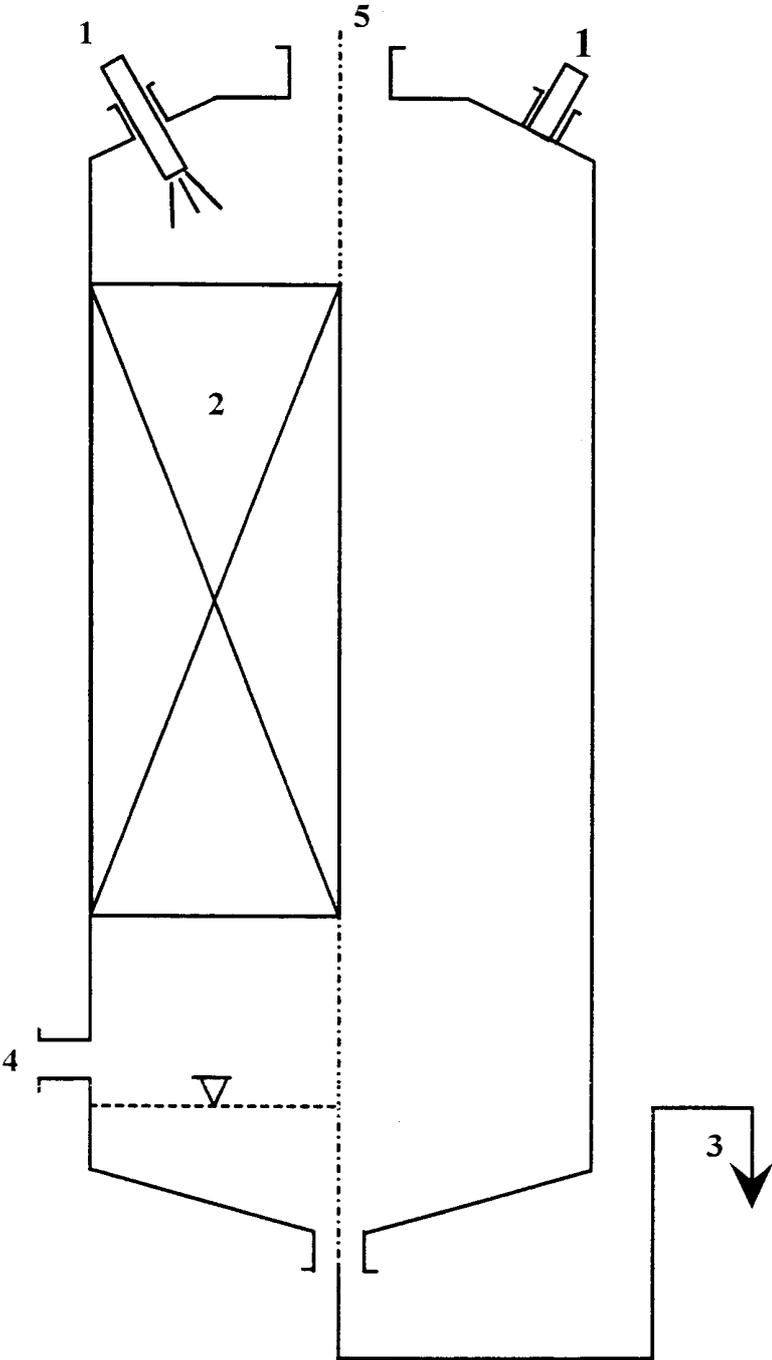


Fig. 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/12327

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 711 928 A (MORISAKI AKIRA) 27 January 1998 (1998-01-27) -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/12327

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
CS 259353 B	15-03-1988	CS 8500780 A	15-03-1988
US 3760061 A	18-09-1973	NONE	
EP 0150282 A	07-08-1985	DE 3343962 A	20-06-1985
		DK 575784 A	07-06-1985
		JP 60139319 A	24-07-1985
		ZA 8408888 A	28-08-1985
US 5711928 A	27-01-1998	JP 8337406 A	24-12-1996
		WO 9700228 A	03-01-1997
CS 259353 B	15-03-1988	CS 8500780 A	15-03-1988

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/12327

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C01B17/90 C01B17/69		
Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C01B		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data, EPO-Internal		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DATABASE CHEMABS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; GASPIERIK, IVAN ET AL: "Manufacture of sulfuric acid useful in microelectronics" retrieved from STN Database accession no. 111:80844 CA XP002163475 Zusammenfassung & CS 259 353 B (CZECH.) 14. Oktober 1988 (1988-10-14)	1-11
A	US 3 760 061 A (HAMMOND M) 18. September 1973 (1973-09-18)	
A	EP 0 150 282 A (DEGUSSA) 7. August 1985 (1985-08-07)	
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		
<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :		
A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist		
E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist		
L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)		
O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht		
P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist		
T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist		
X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden		
Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist		
& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
21. März 2001		04/04/2001
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentfaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Zalm, W

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/12327

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 711 928 A (MORISAKI AKIRA) 27. Januar 1998 (1998-01-27) -----	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/12327

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
CS 259353	B	15-03-1988	CS 8500780 A	15-03-1988
US 3760061	A	18-09-1973	KEINE	
EP 0150282	A	07-08-1985	DE 3343962 A	20-06-1985
			DK 575784 A	07-06-1985
			JP 60139319 A	24-07-1985
			ZA 8408888 A	28-08-1985
US 5711928	A	27-01-1998	JP 8337406 A	24-12-1996
			WO 9700228 A	03-01-1997
CS 259353	B	15-03-1988	CS 8500780 A	15-03-1988