

OSRODEK
NAUKOWO-
PRODUKCYJNY
MATERIAŁÓW
PÓŁPRZEWODNIKOWYCH
WARSZAWA

PRACE ONPMP

STOSOWANIE I REGENERACJA ROZPUSSZCZALNIKÓW W PRZEMYSŁE ELEKTRONICZNYM

1978

Zeszyt 18

W pracach doświadczalnych oprócz autorów uczestniczyły Danuta Woźnica oraz Iwona Wiśniewska.

Autorzy wyrażają podziękowanie pracownikom Zakładu Analiz ONPMP, a w szczególności zespołowi mgr inż. J. Witkowskiej, za wykonanie analiz rozpuszczalników, co umożliwiło ocenę zastosowanych metod regeneracji.

**OŚRODEK NAUKOWO-PRODUKCYJNY
MATERIAŁÓW PÓŁPRZEWODNIKOWYCH**

**Hanna JAWORSKA
Wacław Marek REĆKO
Ewa STRZEMBICKA**

**STOSOWANIE
I REGENERACJA ROZPUSZCZALNIKÓW
W PRZEMYŚLE ELEKTRONICZNYM**

KOLEGIUM REDAKCYJNE

Redaktor Naczelny: Bolesław JAKOWLEW

Z-ca Redaktora Naczelnego: Paweł DRZEWIECKI

Redaktorzy Działowi:

Jan BEKISZ

Bohdan CISZEWSKI

Zenon HORUBAŁA

Andrzej HRUBAN

Czesław JAWORSKI

Edward SZABELSKI

ANDRZEJ TACZANOWSKI

WŁADYSŁAW WŁOSIŃSKI

Sekretarz Redakcji: Katarzyna ADAMIAK-LENARTOWICZ

Adres Redakcji:

ul. Konstruktorska 6, 02-673 Warszawa

tel. 43-74-61, 43-54-24

WSTĘP

Przemysł elektroniczny zużywa duże ilości rozpuszczalników, które są stosowane głównie w operacjach mycia i oczyszczania powierzchni materiałów, podzespołów lub gotowych wyrobów. W zależności od charakteru operacji i rodzaju technologii, rozpuszczalnikom są stawiane różne wymagania co do stopnia czystości.

Najwyższej czystości rozpuszczalników wymaga się w przemyśle półprzewodnikowym, zwłaszcza w tych operacjach technologicznych, gdzie rozpuszczalnik ma bezpośredni kontakt z powierzchnią materiału półprzewodnikowego. Do operacji tych zaliczyć można: mycie monokryształów objętościowych, płytek półprzewodnika po procesach obróbki mechanicznej i chemicznej oraz struktur półprzewodnikowych, wywoływanie i zmywanie emulsji fotolitograficznych. Niskowrzące rozpuszczalniki jak aceton i freon 112, są używane niekiedy do szybkiego osuszenia powierzchni półprzewodników. Dla określenia stopnia czystości tych rozpuszczalników przyjmuje się zwyczajowe określenie "specjalnie czysty do półprzewodników" i "specjalnie czysty do MOS", co odpowiada w przybliżeniu angielskim "electronic grade" i "MOS grade".

W innych działach elektroniki np. w przemyśle lampowym lub zakładach wytwarzających podzespoły, są stosowane rozpuszczalniki o niższym stopniu czystości: "cz", "cz.d.a." lub techniczny. Rozpuszczalniki o stopniu czystości "techniczny" są najczęściej stosowane do odfuszczenia detali metalowych po procesie obróbki mechanicznej.

Grupę o specyficznych wymaganiach stanowią rozpuszczalniki wchodzące w skład lakierów, past, klejów, lepików itp. kompozycji stosowanych w przemyśle elektronicznym. Grupa ta jest bardzo liczna asortymentowo i zużycie każdego rozpuszczalnika jest niewielkie. W procesie technologicznym są one tracone bezpowrotnie.

Największe znaczenie wśród rozpuszczalników ze względu na ich duże zużycie mają trójchloroetylen, alkohol etylowy, aceton i alkohol izopropylowy. W mniejszych ilościach są stosowane inne rozpuszczalniki, takie jak czterochloroetylen, toluen, octan n-butyłu, ksylen, szczawian dwuetylu, glikol, eter monoetylowy glikolu etylenowego, freony i inne rozpuszczalniki.

W niniejszej publikacji omówiono zagadnienia związane ze stosowaniem rozpuszczalników wysokiej czystości w przemyśle półprzewodnikowym, a w szczególności zagadnienia związane z określeniem koniecznego stopnia czystości, oraz prace własne nad metodami odzysku rozpuszczalników, zanieczyszczonych w czasie ich stosowania w przemyśle elektronicznym. Omówiono cztery podstawowe rozpuszczalniki: trójchloroetylen, aceton, alkohol etylowy i alkohol izopropylowy.

1. STOSOWANIE ROZPUSZCZALNIKÓW W PRZEMYSŁE PÓŁPRZEWODNIKOWYM

1.1. Badania sorpcji zanieczyszczeń na płytkach półprzewodnika

Funkcją rozpuszczalników jest usunięcie tych wszystkich substancji, z którymi powierzchnia półprzewodnika lub detalu zetknęła się w procesie technologicznym, Ogólny podział zanieczyszczeń występujących na powierzchni mytych elementów na jonowe i niejonowe ułatwia wybór właściwych rozpuszczalników do usuwania określonych typów zanieczyszczeń. Dla technologii półprzewodnikowej istotne znaczenie mają również zanieczyszczenia o charakterze "mechanicznym", a mianowicie różnego rodzaju pyły.

Zanieczyszczenia jonowe to kationy i aniony pochodzące z roztworów trawiących, splukujących itp. Są one usuwane przez rozpuszczalniki, takie jak woda dejonizowana, alkohol metylowy, alkohol etylowy i alkohol izopropylowy.

Zanieczyszczenia niejonowe to przede wszystkim tłuszcze, smary, substancje konserwujące powierzchnię metali, woski, kleje i inne. Usuwa się je przez mycie w chlorowcopochodnych węglowodorach, takich jak trójchloroetylen, 1,1,1-trójchloroetan, czterochloroetylen. Zanieczyszczenia niejonowe, wskutek swej hydrofobowości utrudniają dokładne usunięcie zanieczyszczeń jonowych, usuwanych wodą lub rozpuszczalnikiem hydrofilowym i powinny być usunięte przed zanieczyszczeniami jonowymi.

Podstawowe zagadnienie polega na określeniu wpływu zanieczyszczeń zaadsorbowanych na płytce na jakość wyrobu półprzewodnikowego. Wydaje się, że wpływ zanieczyszczeń jonowych na jakość wyrobu jest decydujący. Roztwory trawiące lub splukujące zawierające kationy zostawiają "metaliczny osad" na półprzewodnikach. Metale te w podwyższonej temperaturze podczas procesów dyfuzji i epitaksji mogą dyfundować w głąb półprzewodnika, wpływając ujemnie na trwałość i inne parametry determinujące stabilność wyrobu półprzewodnikowego. Szczególnie szkodliwe są jony metali alkalicznych, gdyż przemieszczają się pod wpływem pola elektrycznego powodując niestabilną pracę urządzenia. Zanieczyszczenia jonami metali alkalicznych są szczególnie szkodliwe dla struktur MOS.

Szerokie badania adsorpcji zanieczyszczeń jonowych na krzemie z roztworów wodnych przeprowadził Kern [1]. Badał on sorpcję anionów Cl^- , Br^- i J^- , sorpcję metali ciężkich, jonów Na^+ i kwasu octowego. Ilość zaadsorbowanych zanieczyszczeń oznaczano metodą kopiowania stykowego znając stosunek atomów "znaczonych" do nieznaczonych w roztworze. Z badań tych wynika, że zanieczyszczenia jonowe nie desorbują się całkowicie w procesie mycia i część zanieczyszczeń pozostaje na płytce. W zależności od rodzaju jonu, od ich stężenia w roztworze i metody płukania ilość zaadsorbowanych atomów na płytkach kształtowała się na poziomie $10^{11} - 10^{14}$ atomów/cm².

Poziom 10^{11} atomów/cm³ sodu osiąga się poprzez długotrwałe płukanie płytki kwasem solnym i następnie wielokrotne splukiwanie wodą dejonizowaną.

Keiler [2] badał adsorpcję kationów na krzemie z roztworów wodnych i roztworów kwasów stosowanych do chemicznego trawienia płytek krzemowych zawierających 10^{-5} mola/l sodu i srebra /tj. $2 \times 10^{-5}\%$ Na i $1 \times 10^{-4}\%$ Ag/. Autor stwierdził, że srebro adsorbuje się z roztworu wodnego na krzemie w ilości $1 \pm 30 \times 10^{11}$ atomów/cm². Autor stwierdził również, że pogorszenie parametrów diod występuje przy adsorpcji rzędu $10^{14} - 10^{16}$ atomów/cm².

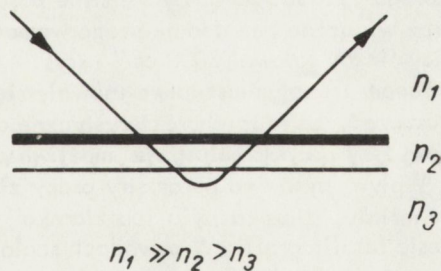
Badania adsorpcji zanieczyszczeń jonowych /kationów/ na krzemie i germanie z roztworów wodnych prowadzili również Wolsky [3], Harwley [4] i Larrabee [5].

Interesujące badania sorpcji sodu z trójchloroetyleny i acetonu na płytce krzemowej z naniesioną warstwą SiO_2 przeprowadzili Yurash i Deal [6]. Stwierdzili oni, że przy zawartości sodu w trójchloroetylenie $2 \times 10^{-8} \% \div 2 \times 10^{-7} \% /w$ oryginalnie 10^{-8} i 10^{-7} mola/l/, adsorbuje się na strukturze MCS mniej niż 10^{10} atomów/cm², natomiast dla acetonu o zawartości sodu $2 \times 10^{-6} \div 1 \times 10^{-5} \% /w$ oryginalnie $10^{-6} \div 5 \times 10^{-6}$ mola/l/ adsorpcja wynosi $5 \div 15 \times 10^{11}$ atomów/cm². Podobne badania przeprowadzili dla etanolu Reider i Flisch [7]; otrzymali oni następujące wyniki: przy zawartości sodu $5 \times 10^{-5} \% /w$ oryginalnie 2×10^{-5} mola/l/ adsorbuje się na strukturze MCS $45 \div 240 \times 10^{11}$ atomów/cm², a przy zawartości $7 \times 10^{-8} \% /w$ oryginalnie 3×10^{-8} mola/l/ adsorbuje się tylko $0,4 \div 1,4 \times 10^{11}$ atomów/cm².

Badaniom niejonowych zanieczyszczeń na płytkach poświęcono znacznie mniej prac niż badaniom zanieczyszczeń jonowych. Nie jest też dokładnie znany ich wpływ na parametry pracy złącza półprzewodnikowego. Istotnym jest natomiast dokładne usunięcie zanieczyszczeń niejonowych, które są hydrofobowe i utrudniają oczyszczenie powierzchni płytki z zanieczyszczeń jonowych.

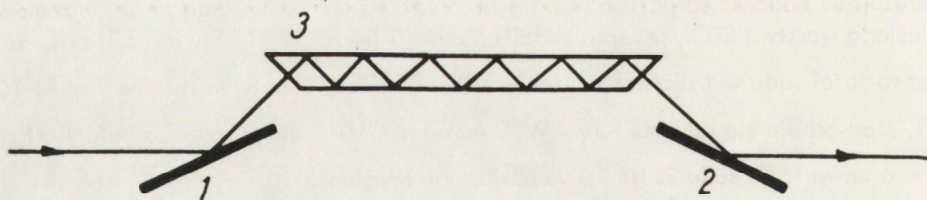
Metoda, która może służyć do ilościowego oznaczania zanieczyszczeń niejonowych głównie substancji organicznych to ATR /attenuation total reflection/. W Ośrodku Naukowo-Produkcyjnym Materiałów Półprzewodnikowych zainicjowano badanie zanieczyszczeń płytek półprzewodnikowych tą metodą, a pomiary próbne wykonane w Zespole prof. J. Strojka z Politechniki Śląskiej [8] potwierdziły przydatność tej metody. Ponieważ metoda ta jest mało znana, a zastosowanie jej w technologii półprzewodników nowe, autorzy uważają, że celowe będzie przedstawienie podstaw fizycznych metody.

Promień światła przechodząc przez ośrodek optycznie bardziej gęsty /o większym współczynniku załamania/, jeżeli pada na granicę faz utworzoną przez ośrodek optycznie rzadszy pod kątem większym od kąta granicznego, odbija się od granicy faz, penetrując jednak ośrodek o mniejszej gęstości optycznej /rys. 1/. Dobierając odpowiednio kształt i wymiary płytki można uzyskać kilkadziesiąt odbić i kilkadziesiąt przejść przez warstwę przy powierzchniową /rys. 2/.



Rys. 1. Przebieg promienia świetlnego przez fazy o różnym współczynniku załamania n_i :

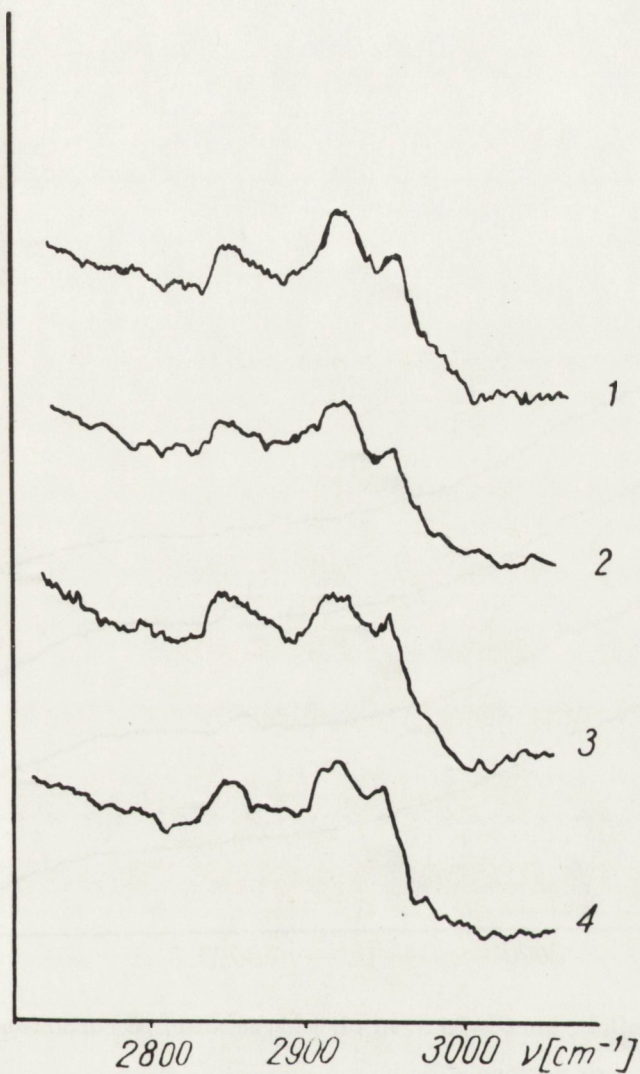
- 1 - krzem,
- 2 - warstwa zaadsorbowana,
- 3 - powietrze



Rys. 2. Bieg promienia w przystawce ATR: 1 i 2 - zwierciadła, 3 - badana płytką krzemu

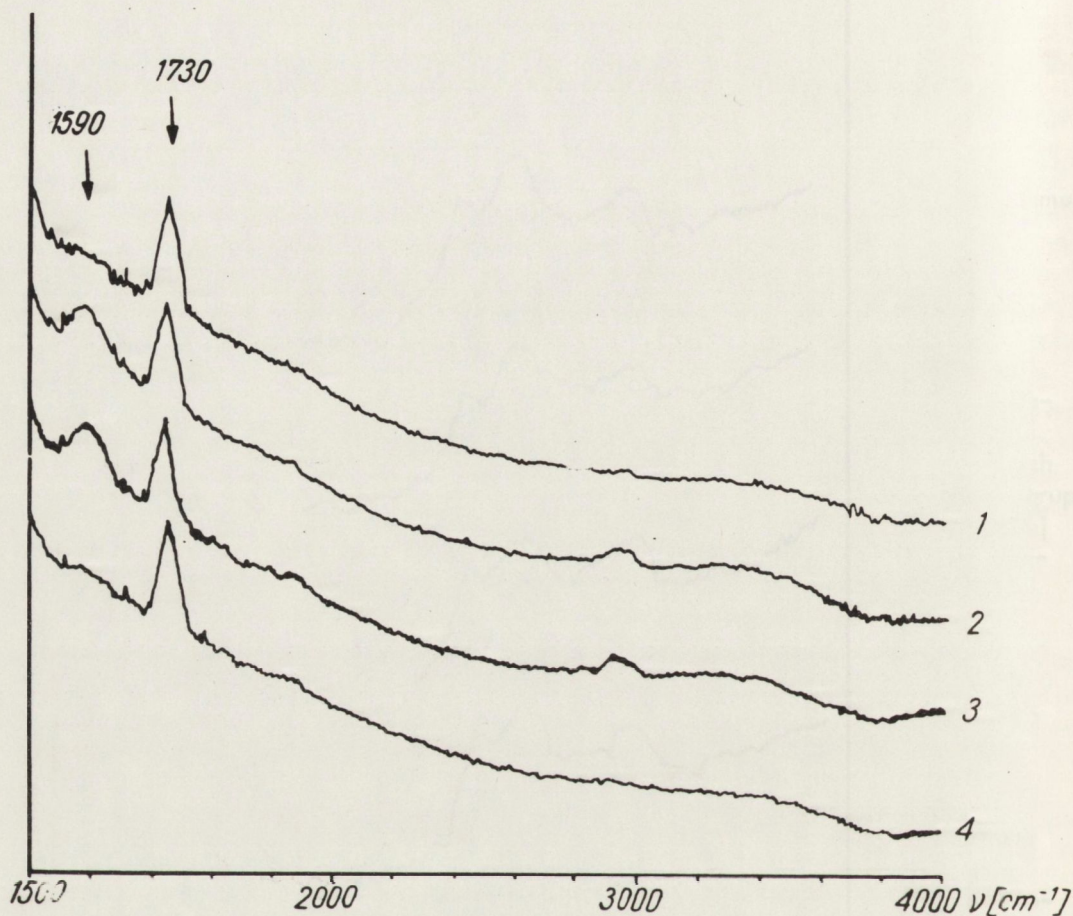
Jeżeli przyjmiemy, że ośrodkami o współczynnikach załamania n_1 , n_2 , n_3 przedstawionymi na rys. 1, są odpowiednio krzem, zaadsorbowana warstwa na krzemie i powietrze, to jasną staje się idea badania zanieczyszczeń niejonowych na krzemie. Przedstawienie metody ATR ograniczono tu tylko do idei, jej teorii, szczegóły doświadczalne i inne zastosowania omawia monografia Harrick'a [9]. Ograniczeniami tej metody są: zakres liczb falowych dużej transmitacji krzemu i czułość użytego spektrofotometru. Literatura podaje, że krzem posiada dużą transmitację w granicach $1500\div 4000\text{ cm}^{-1}$, w tym zakresie znajdują się silne pasma adsorpcji następujących grup frakcyjnych: karboksylowej, karbonylowej, eterowej, estrowej, aminowej i imidowej oraz pasmo drgań rozciągających C-H. Umożliwia to oznaczanie większości substancji, które mogą się adsorbować na płytkach. Częstość pasm charakterystycznych dla widma refleksyjnego jest nieco różna od widma transmisyjnego. W badaniach [8] przy zastosowaniu spektrofotometru Acculab 6 firmy Beckman uzyskano dla sorpcji kwasu stearynowego na krzemie przy 26 odbiciach stosunek sygnału do szumu 4:1,5 przy pokryciu 2×10^{15} cząsteczek na cm^2 . Mierzono intensywność pasma odpowiadającego drganiom rozciągającym C-H. Użycie spektrofotometru o większej czułości pozwoliłoby na pomiary przy pokryciu rzędu 10^{13} cząsteczek na cm^2 . Metoda ta może być stosowana również do badania skuteczności mycia płytki. Na rysunku 3 podano przykładowe badania sorpcji zanieczyszczeń z alkoholu etylowego o różnym stopniu czystości cz., cz.d.a. i sp.cz. do pp./.. Sorpcję zanieczyszczeń badano przez półtoragodzinny kontakt alkoholu z płytką krzemową. Porównując widma refleksyjne z widmem płytki wzorcowej widzimy, że widma te nie wykazują zasadniczych różnic, z czego można wnosić, że zanieczyszczenia organiczne /jeżeli znajdują się w alkoholu etylowym/ nie adsorbują się na krzemie w ilości wykrywalnej tą metodą. Dopiero po odparowaniu na każdej stronie płytki krzemowej ok. 10 cm^3 alkoholu etylowego cz.d.a. pojawiły się silne pasma adsorpcji w pobliżu liczby falowej 1600 cm^{-1} oraz widoczne bez dodatkowego wzmocnienia zwiększenie intensywności pasma wokolicy liczby falowej 3000 cm^{-1} /rys. 4/. Zanieczyszczenia te nie zniknęły po myciu freonem TF natomiast łatwo usuwały się przy myciu alkoholem etylowym. Można przypuszczać, że są to charakterystyczne dla niesyntetycznego alkoholu tzw. "fuzle". Powyższy przykład ilustruje możliwości przedstawionej metody.

Wpływ pyłów na parametry pracy złącza jest dość oczywisty: może to być wpływ materiału, ziarenka pyłu lub ziarnko pyłu może zniekształcić obraz struktury w procesie fotolitografii. W obwodach scalonych wielkiej skali integracji /LSI/ wykonywanych techniką MOS rozpuszczalniki powinny posiadać klasę zapylenia 0 wg ASTM.



Rys. 3. Widmo refleksyjne powierzchni płytki krzemowej po 1,5h kontaktu z etanolem, po dodatkowym wzmocnieniu: 1 - płytką czystą bez kontaktu z etanolem, 2 - płytką po kontakcie z alkoholem etylowym sp.cz. do pp. prod. CNPMP, 3 - płytką po kontakcie z alkoholem etylowym cz. d.a., 4 - płytką po kontakcie z alkoholem etylowym cz

Klasa 0 zapylenia jest głównym parametrem różniącym rozpuszczalniki o czystości specjalnej do pp. od rozpuszczalników sp. cz. do MOS.



Rys. 4. Widmo refleksyjne powierzchni płytki krzemowej po odparowaniu na niej 10 cm³ etanolu, bez wzmocnienia:

1 - płytka czysta, 2 - płytka po odparowaniu etanolu cz., 3 - płytka z punktu 2 po myciu freonem przez 4 h, 4 - ta sama płytka po myciu etanolem sp.cz. do pp. po 20 min

1.2. Czystość rozpuszczalników stosowanych w przemyśle półprzewodnikowym

Istnieją dwa główne mechanizmy powstawania zanieczyszczeń jonowych na płytkach krzemowych w trakcie ich obróbki w roztworach trawiących lub rozpuszczalnikach: oddziaływanie jon - powierzchnia krzemu oraz wysychanie cienkiej warstwy rozpuszczalnika zawierającego zanieczyszczenia metaliczne /jonowe/.

Jak podaje cytowana wyżej praca Kerna jony metali nie desorbują się z płytki mimo wielokrotnego /o krotności znacznie przewyższającej stosowaną w praktyce przemysłowej/ płukania i można przypuszczać, że zjawisko to jest wynikiem oddziaływań molekularnych jon-powierzchnia półprzewodnika. Kern stwierdza, że graniczna ilość jonów na krzemie, która nie da się wypłukać, wynosi $10^{11}/\text{cm}^2$.

Wiadomo, że płytka krzemu wyjęta z wody lub rozpuszczalnika jest pokryta cienką warstwą cieczy, która nie całkowicie spływa z płytki. Grubość warstwy cieczy zależy głównie od kąta zwilżalności powierzchni półprzewodnika i napięcia powierzchniowego cieczy. Autorzy przeprowadzili proste pomiary grubości tej warstwy dla rozpuszczalników organicznych ważąc płytki suche i zwilżone. Do pomiarów użyto płytek krzemu polerowanych chemicznie o średnicy 24 mm. W tabelicy 1 podano średnie wyniki z 10 pomiarów, a w tabelicy 2 ilość atomów sodu, wapnia i srebra, które pozostaną na 1 cm^2 płytki krzemowej po wyschnięciu warstewki o grubości $2,5 \times 10^{-3} \text{ cm}$ rozpuszczalnika, w którym stężenie wyżej wymienionych pierwiastków wynosi $10^{-5}\%$ wagowego. Przykład ten ilustruje sposób, w jaki ilość atomów osadzonych na płytce zależy od ciężaru i gęstości rozpuszczalnika. Stężenie $10^{-5}\%$ wagowego można uważać za reprezentatywne dla zanieczyszczeń w "związkach wysokiej czystości". Ilość pozostających po wyschnięciu atomów obliczono ze wzoru:

$$N = \frac{g \times d \times C \times A}{100 \times M}$$

gdzie: g grubość warstwy cieczy,

d gęstość cieczy,

C stężenie pierwiastka w % wagowych,

A liczba Avogadra / $6,03 \times 10^{23}$ /,

M ciężar atomowy.

Tabela 1

Grubość warstwy rozpuszczalnika pozostająca na płytce krzemowej powierzchni 10
płytek 98 cm^2

Rozpuszczalnik	Gęstość gcm^{-3}	Masa rozpuszczalnika g	Grubość warstwy cm
aceton	0,796	0,23	3×10^{-3}
alkohol etylowy	0,789	0,184	$2,4 \times 10^{-3}$
alkohol izopropylowy	0,786	0,194	$2,5 \times 10^{-3}$
trójchloroetylen	1,465	0,351	$2,4 \times 10^{-3}$

Tablica 2

Ilość osadzających się atomów na 1 cm^2 powierzchni przy wysychaniu warstwy rozpuszczalnika

Pierwiastek	Masa atomowa	Ilość atomów ^{x/}	
		$d=0,79 \text{ gcm}^{-3}$	$d=1,54 \text{ gcm}^{-3}$
sód	23,0	5×10^{12}	9×10^{12}
wapń	40,1	3×10^{12}	5×10^{12}
srebro	107,9	1×10^{12}	2×10^{12}

^{x/} Ilość osadzonych atomów policzono dla stężenia metalu w rozpuszczalniku $10^{-5}\%$ wagowych i grubości warstwy na krzemie równej $2,5 \times 10^{-3} \text{ cm}$.

Wynika z tego, że normowanie zawartości metali poniżej $10^{-6}\%$ wagowego jest nie celowe, ponieważ na skutek oddziaływania między powierzchnią półprzewodnika a jonem osadzi się ok. 10^{11} atomów na cm^2 i również 10^{11} atomów osadzi się, jeżeli wyschnie na płytce warstwa rozpuszczalnika o takim właśnie stężeniu. Wielkość tę można uznać za ograniczenie "z dołu" spowodowane samą naturą oddziaływania jon w rozpuszczalniku-powierzchnia płytki. Górną granicę dopuszczalnych stężeń jest trudno ustalić, badania takie są bardzo pracochłonne i kosztowne. Wskazówką może tu być stwierdzenie z pracy [2], że przy osadzaniu się ok. 10^{14} atomów metalu na cm^2 obserwuje się pogorszenie parametrów diody, odpowiada to wyschnięciu warstwy rozpuszczalnika o zawartości $10^{-4}\%$ metalu. Z kolei Reider i Flisch [7] badali adsorpcję na strukturach MOS jonów sodu i ilości osadzonego metalu na warstwie SiO_2 wynosiły $10^{12} - 10^{13}$ atomów/ cm^2 /odpowiada to wyschnięciu warstwy rozpuszczalnika o zawartości sodu $10^{-5} \div 10^{-6}\%$ /. Wprawdzie w wymienionej pracy nie twierdzi się, że te ilości osadzonego sodu są krytyczne, ale wydaje się, że można przyjąć tę granicę stężeń jako uzasadnioną.

W technologiach wytwarzania obwodów wielkiej skali integracji /LSI-MOS/ ważnym parametrem jest ilość pyłów. Zazwyczaj przyjmuje się, że rozpuszczalnik powinien odpowiadać zerowej klasie zapylenia wg ASTM, to jest powinien zawierać nie więcej pyłów w 100 cm^3 niż podano niżej w tablicy 3.

Warunki zapylenia w klasie 0 wg ASTM

Średnica μm	Ilość pyłów w 100 cm^3 cieczy
5-10	2700
10-25	670
25-50	93
50-100	16
> 100	1

Oprócz zanieczyszczeń, takich jak metale lub pyły, istotną rolę odgrywają zanieczyszczenia specyficzne dla danego rozpuszczalnika. Mogą one pochodzić z rozkładu pod wpływem czasu, światła, wilgoci itp. lub być pozostałościami wynikającymi z technologii wytwarzania. Przykładem mogą tu być np. produkty rozkładu trójchloroetyleny: fosgen, chlor i chlorowódz lub np. produkty starzenia się acetonu - alkohole wieloacetonowe. Wpływ tych zanieczyszczeń na jakość przyrządu półprzewodnikowego jest trudny do ustalenia i podanie dopuszczalnych granic stężeń bez badań jest niemożliwe. Przyjmuje się dla zanieczyszczeń typu organiczne ok. $10^{-4}\%$, dla chloru i chlorowodoru od $10^{-5}\%$, dla fosgenu jeszcze mniej.

Poniżej w tabl. 4-6 przedstawiono porównanie warunków technicznych obowiązujących w CEMI oraz norm standardów niektórych firm europejskich dla acetonu, alkoholu izopropylowego i trójchloroetyleny.

Tablica 4

Porównanie wymagań na trójchloroetylen sp. cz. do półprzewodników z różnych firm

Lp.	Wymagania techniczne	MERCK do półprzewodników	RHONE POULENCE Electronic Grade	CNPMP sp.cz. do pp.
1	2	3	4	5
1	zawartość	min. 99,8%	-	min. 99,7%
2	oporność	min. 1×10^5 M Ω cm	-	-
3	gęstość /g/cm ³ /	w 20°C 1,463-1,464	w 25°C 1,455-1,460	w 20°C 1,462-1,465

1	2	3	4	5
4	wolne kwasy /jak HCl/	maks. $5 \times 10^{-4}\%$	-	maks. $5 \times 10^{-4}\%$
5	wolne alkalia	maks. $1 \times 10^{-3}\%$ /jako NH_3 /	maks. $1 \times 10^{-3}\%$ /jako NaOH/	maks. $5 \times 10^{-4}\%$ /jako NaCH/
6	chlorki / Cl^- /	maks. $1 \times 10^{-4}\%$	wg metody ACS	maks. $1 \times 10^{-4}\%$
7	wolny chlor / Cl_2 /	maks. $3 \times 10^{-5}\%$	-	maks. $1 \times 10^{-4}\%$
8	fosgen	nie zawiera	-	nie zawiera
9	woda /met. Fischera/	maks. $5 \times 10^{-3}\%$	maks. $5 \times 10^{-3}\%$	maks. $1 \times 10^{-2}\%$
10	substancje nielotne	maks. $5 \times 10^{-4}\%$	maks. $5 \times 10^{-4}\%$	maks. $5 \times 10^{-4}\%$
11	metale ciężkie /jako Pb/	-	maks. $1 \times 10^{-5}\%$	-
12	ołów /Pb/	maks. $1 \times 10^{-6}\%$	-	maks. $5 \times 10^{-6}\%$
13	miedź /Cu/	maks. $1 \times 10^{-6}\%$	maks. $1 \times 10^{-4}\%$	maks. $5 \times 10^{-7}\%$
14	nikiel /Ni/	maks. $1 \times 10^{-6}\%$	maks. $1 \times 10^{-4}\%$	maks. $3 \times 10^{-6}\%$
15	żelazo /Fe/	maks. $1 \times 10^{-5}\%$	maks. $1 \times 10^{-4}\%$	maks. $2 \times 10^{-6}\%$
16	kobalt /Co/	maks. $1 \times 10^{-6}\%$	-	maks. $1 \times 10^{-6}\%$
17	mangan /Mn/	maks. $1 \times 10^{-6}\%$	-	-
18	cynk /Zn/	maks. $1 \times 10^{-6}\%$	-	maks. $3 \times 10^{-6}\%$
19	kadm /Cd/	maks. $5 \times 10^{-7}\%$	-	maks. $3 \times 10^{-6}\%$
20	magnez /Mg/	maks. $1 \times 10^{-6}\%$	-	-
21	sód /Na/	maks. $1 \times 10^{-5}\%$	-	maks. $1 \times 10^{-5}\%$

Tablica 5

Porównanie wymagań na aceton sp.cz. do półprzewodników z różnych firm

Lp.	Wymagania techniczne	MERCK do półprzewodników	RHONE POULENCE Electronic grade	ONPMP sp.cz. do pp.
1	2	3	4	5
1	zawartość	min. 99,5%	> 99,5%	> 99,5%
2	gęstość /g/cm ³ /	w 20°C 0,789-0,790	w 25°C > 0,785	w 20°C 0,7900-0,7915
3	oporność	min. 5 MΩ cm	2 MΩ cm	-
4	wolne kwasy /jako CH ₃ COOH/	maks. 2x10 ⁻³ %	maks. 2x10 ⁻³ %	maks. 2x10 ⁻³ %
5	wolne alkalia	maks. 2x10 ⁻⁴ % /jako NH ₃ /	maks. 1x10 ⁻³ % /jako NH ₃ /	maks. 5x10 ⁻⁴ % /jako NaOH/
6	metanol	maks. 5x10 ⁻² %	maks. 5x10 ⁻² %	maks. 2x10 ⁻² %
7	aldehydy /jako HCHO/	maks. 2x10 ⁻⁴ %	maks. 2x10 ⁻³ %	maks. 2x10 ⁻⁴ %
8	woda	maks. 2x10 ⁻¹ %	maks. 2x10 ⁻¹ %	maks. 2x10 ⁻¹ %
9	substancje nietłotne	maks. 5x10 ⁻⁴ %	1x10 ⁻³ %	maks. 5x10 ⁻⁴ %
10	utlenialność /substancje redukujące KMnO ₄ /	maks. 2,5x10 ⁻⁴ % /jako tlen/	wg testu ACS	maks. 2x10 ⁻⁴ % /jako tlen/
11	rozpuszczalność w wodzie	-	wg testu ACS	-
12	zanieczyszczenia organiczne nierozpuszczalne w wodzie	-	-	wg przepisu
13	metale ciężkie /jako Pb/	-	maks. 1x10 ⁻⁴ %	-
14	ołów /Pb/	maks. 1x10 ⁻⁶ %	-	maks. 1x10 ⁻⁶ %
15	miedź /Cu/	maks. 1x10 ⁻⁶ %	maks. 1x10 ⁻⁵ %	maks. 1x10 ⁻⁷ %
16	nikiel /Ni/	maks. 1x10 ⁻⁶ %	maks. 1x10 ⁻⁵ %	maks. 1x10 ⁻⁶ %

1	2	3	4	5
17	żelazo /Fe/	maks. $5 \times 10^{-6}\%$	maks. $1 \times 10^{-5}\%$	maks. $1 \times 10^{-6}\%$
18	kobalt /Co/	maks. $1 \times 10^{-6}\%$	-	maks. $1 \times 10^{-6}\%$
19	mangan /Mn/	maks. $1 \times 10^{-6}\%$	-	maks. $1 \times 10^{-7}\%$
20	cynk /Zn/	maks. $1 \times 10^{-6}\%$	-	maks. $1 \times 10^{-6}\%$
21	kadm /Cd/	maks. $5 \times 10^{-7}\%$	-	maks. $5 \times 10^{-7}\%$
22	bor /B/	-	-	maks. $1 \times 10^{-6}\%$
23	fosfor /P/	-	-	maks. $1 \times 10^{-6}\%$
24	złoto /Au/	-	-	maks. $5 \times 10^{-7}\%$
25	glin /Al/	-	-	maks. $1 \times 10^{-6}\%$
26	magnez /Mg/	maks. $5 \times 10^{-6}\%$	-	maks. $5 \times 10^{-6}\%$
27	sód /Na/	maks. $5 \times 10^{-5}\%$	-	maks. $1 \times 10^{-5}\%$

Tablica 6

Porównanie wymagań na alkohol izopropylowy sp.cz. do półprzewodników z różnych firm

Lp.	Wymagania techniczne	MERCK do półprzewodników	KOCH-LIGHT puriss AR	ONPMP sp.cz. do pp.
1	2	3	4	5
1	zawartość	min. 99,7%	$\geq 99,7\%$	min. 99,7%
2	gęstość d_4^{20} /g/cm ³ /	0,784-0,785	0,784-0,786	0,786-0,788
3	oporność	min. 10 MΩcm	-	-
4	współczynnik załamania światła n_D^{20}	-	-	1,377-1,378
5	wolne kwasy	maks. $1 \times 10^{-3}\%$ /jako CH ₃ COOH/	maks. $1 \times 10^{-3}\%$	maks. $2 \times 10^{-3}\%$

1	2	3	4	5
6	wolne alkalia /jako NH_3 /	-	maks. $1 \times 10^{-4}\%$	maks. $1 \times 10^{-4}\%$
7	chlorki $/\text{Cl}^-/$	maks. $1 \times 10^{-4}\%$	-	-
8	siarczany $/\text{SO}_4^{2-}/$	maks. $1 \times 10^{-4}\%$	-	-
9	aceton	maks. $1 \times 10^{-2}\%$	-	-
10	aldehydy	maks. $3 \times 10^{-3}\%$ /jako aldehyd propinowy/	-	maks. $1 \times 10^{-3}\%$
11	aldehydy i ketony	-	maks. $1 \times 10^{-2}\%$	-
12	furfurol	-	-	maks. $1 \times 10^{-4}\%$
13	utlenialność	maks. $3 \times 10^{-4}\%$ /jako tlen/	-	maks. $2 \times 10^{-4}\%$ /jako tlen/
14	woda	maks. $1 \times 10^{-1}\%$	maks. $1 \times 10^{-1}\%$	maks. $1 \times 10^{-1}\%$
15	substancje nietłotne	maks. $5 \times 10^{-4}\%$	$2 \times 10^{-3}\%$	maks. $5 \times 10^{-4}\%$
16	ołów /Pb/	maks. $1 \times 10^{-6}\%$	-	maks. $1 \times 10^{-7}\%$
17	miedź /Cu/	maks. $1 \times 10^{-6}\%$	-	maks. $5 \times 10^{-7}\%$
18	nikiel /Ni/	maks. $1 \times 10^{-6}\%$	-	maks. $1 \times 10^{-7}\%$
19	żelazo /Fe/	maks. $1 \times 10^{-5}\%$	-	maks. $1 \times 10^{-5}\%$
20	kobalt /Co/	maks. $1 \times 10^{-6}\%$	-	$1 \times 10^{-7}\%$
21	mangan /Mn/	maks. $5 \times 10^{-6}\%$	-	$1 \times 10^{-6}\%$
22	kadm /Cd/	maks. $5 \times 10^{-7}\%$	-	$1 \times 10^{-7}\%$
23	cynk /Zn/	maks. $1 \times 10^{-6}\%$	-	$1 \times 10^{-6}\%$
24	arsen /As/	-	-	maks. $5 \times 10^{-6}\%$
25	antymon /Sb/	-	-	maks. $5 \times 10^{-6}\%$

1	2	3	4	5
26	srebro /Ag/	-	-	maks. $1 \times 10^{-7}\%$
27	magnez /Mg/	maks. $1 \times 10^{-6}\%$	-	$1 \times 10^{-6}\%$
28	sód /Na/	maks. $5 \times 10^{-5}\%$	-	maks. $1 \times 10^{-5}\%$

Tablica 7

Podstawowe różnice pomiędzy rozpuszczalnikami cz., cz.d.a., i sp.cz. do pp. x/

Zanieczyszczenie	Cz.	Cz.d.a.	Sp.cz. do pp.
	aceton		
Woda	0,9	0,5	0,2
Alkohol metylowy	4×10^{-2}	2×10^{-2}	$2,5 \times 10^{-2}$
sucha pozostałość	2×10^{-3}	1×10^{-3}	5×10^{-4}
metale	n.n.	n.n.	$10^{-6} \div 10^{-8}$
trójchloroetylen			
woda	n.n.	n.n.	0,01
sucha pozostałość	5×10^{-4}	3×10^{-4}	5×10^{-4}
metale	n.n.	n.n.	10^{-5}
alkohol izopropylowy			
sucha pozostałość	2×10^{-3}	1×10^{-3}	5×10^{-4}
-kwasy jako kwas octowy	3×10^{-3}	2×10^{-3}	3×10^{-3}
metale	n.n.	n.n.	$10^{-6} \div 10^{-8}$
alkohol etylowy			
	spirytus rektyfikowany zwykły		sp.cz. do pp.
aldehydy jako aldehyd octowy	5×10^{-4}		1×10^{-3}

	spirytus rektyfikowany zwykły	sp.cz. do pp.
kwasy jako kwas octowy	2×10^{-3}	3×10^{-3}
zawartość fuzli jako alkohol amylowy	5×10^{-4}	n.n.
alkohol metylowy	0,1	n.n.
sucha pozostałość	1×10^{-3}	5×10^{-4}
metale	n.n.	$10^{-6} \div 10^{-7}$

x n.n. - nie normowane
Zawartość podano w % wagowych

1.3. Oczyszczanie rozpuszczalników

Metody oczyszczania są zdeterminowane przez dwa podstawowe parametry: czystość surowca oraz czystość produktu.

W tablicy 7 przedstawiono różnice jakie występują w wymaganiach technicznych i normach pomiędzy surowcami, którymi są rozpuszczalniki o stopniu czystości cz. i cz.d.a., a rozpuszczalnikami sp.cz. do pp. Podstawowe różnice w wymaganiach to zawartość suchej pozostałości, wody oraz zanieczyszczeń metalicznych, które są normowane tylko w rozpuszczalnikach o cz.sp. do pp.

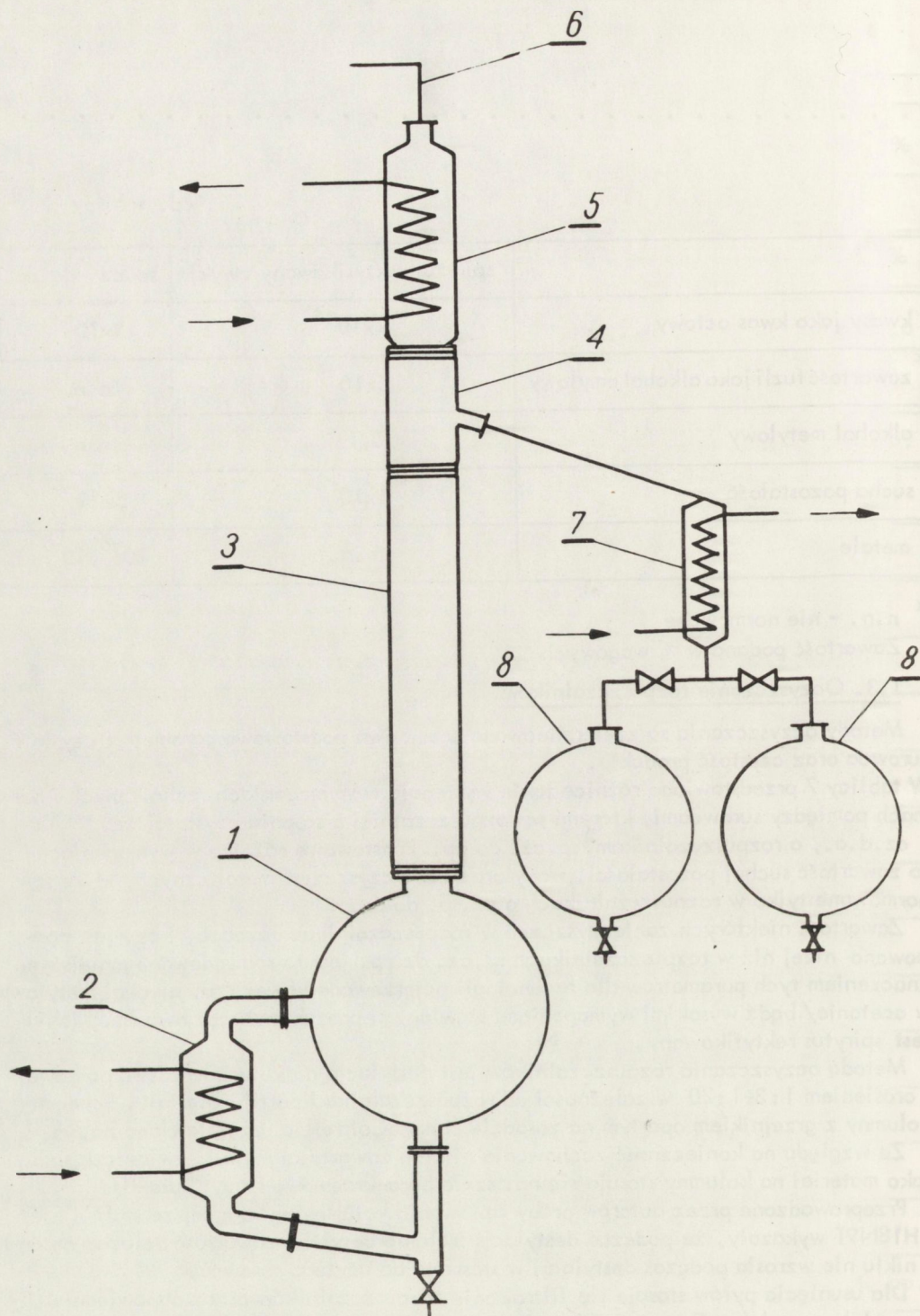
Zawartość niektórych zanieczyszczeń w rozpuszczalnikach cz.d.a. i cz. jest normowana niżej niż w rozpuszczalnikach sp.cz. do pp. jest to spowodowane mniejszym znaczeniem tych parametrów dla technologii półprzewodnikowej /np. alkohol metylowy w acetonie/ bądź wysokimi wymaganiami stawianymi produktowi spożywczemu, jakim jest spirytus rektyfikowany.

Metodą oczyszczania rozpuszczalników jest destylacja na kolumnie 12÷15 półkowej z orosieniem 1:3÷1:20 w zależności od rozpuszczalnika i partii materiału. Schemat kolumny z grzejnikiem opartym na zasadzie pompy Cottrell'a przedstawiono na rys. 5.

Ze względu na konieczność zachowania niskich zawartości metali, zwłaszcza sodu, jako materiał na kolumny stosuje się np. szkło boro-krzemowe firmy Quickfit.

Przeprowadzone przez autorów próby stosowania kolumny wykonanej ze stali 1H18N9T wykazały, że podczas destylacji trójchloroetylenu zawartość żelaza, chromu i niklu nie wzrosła podczas destylacji w stosunku do użytego surowca.

Dla usunięcia pyłów stosuje się filtrowanie rozpuszczalników przez odpowiednie filtry celulozowe lub teflonowe. Filtrację przeprowadza się bezpośrednio na stanowisku mycia płytek.



Rys. 5. Schemat kolumny destylacyjnej: 1 - kolba, 2 - ogrzewacz, 3 - kolumna, 4 - głowica, 5 - chłodnica, 6 - odłot, 7 - dochładzacz, 8 - zbiorniki frakcji

1.4. Omówienie teoretycznych badań nad rozpuszczalnikami

Idealny rozpuszczalnik, o ile by istniał, powinien mieć następujące cechy: doskonale zmywać wszystkie zanieczyszczenia, być nietoksyczny, być niepalny, być tani, nie rozkładać się oraz dawać się łatwo usuwać.

Rozpuszczalnik posiadający wszystkie wymienione cechy oczywiście nie istnieje, ale mieszaniny rozpuszczalników mogą łączyć większość tych cech.

Najtrudniejsza do zrealizowania jest uniwersalność rozpuszczalnika, w związku z czym powinno się zawsze dobierać rozpuszczalnik odpowiedni do zanieczyszczenia. Pewną uniwersalność można uzyskać stosując mieszaniny rozpuszczalników. Interesującym zjawiskiem w mieszaninach rozpuszczalników jest efekt synergiczny. Jest to zwiększenie rozpuszczalności w mieszaninie /dodatni efekt synergiczny/ w porównaniu z regułą addytywności udziałów. Efekt ten jest związany z oddziaływaniami molekularnymi pomiędzy cząsteczkami rozpuszczalników. Przytoczyć tu można stosowaną w przemyśle mieszaninę - freon TF /ok. 90% freonu 112 i 10% alkoholu etylowego/. Skład tej mieszaniny jest zbliżony do składu azeotropowego układu $\text{CCl}_2\text{F}_2 - \text{CCl}_2\text{F} - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Silne efekty synergiczne obserwuje się w układach, w których składniki mają zdecydowanie różne charaktery, np. powyższy układ. Należy jednak zaznaczyć, że w praktyce obserwujemy znacznie częściej ujemny efekt synergiczny.

Jeżeli mieszanina, w której obserwuje się dodatni efekt synergiczny posiada azeotrop dodatni /wrzący niżej niż składniki czyste/, możemy ją zastosować w płuczках z obiegiem zamkniętym. Zastosowanie mieszaniny zeotropowej spowoduje, że myty przedmiot będzie najpierw obmywany rozpuszczalnikiem niżej wrzącym a potem drugim, a nie mieszaniną /nastąpi częściowe rozdestylowanie/.

Ponieważ badania rozpuszczalności są bardzo pracochłonne, coraz większego znaczenia nabierają metody pozwalające oszacować rozpuszczalność z danych łatwiej dostępnych /np. posiadając diagram DTA dla substancji rozpuszczanej - zanieczyszczenia- możemy z niego odczytać temperaturę topnienia i entalpię topnienia nawet kilku składników tworzących mieszaninę/. Dane te pozwalają wyznaczyć rozpuszczalność z formuły Schredera -Van Laara:

$$\ln \frac{1}{x} = \frac{\Delta H / T^{\circ} - T}{R T^{\circ} T}$$

gdzie: x - stężenie substancji rozpuszczonej w ułamkach molowych,

ΔH - ciepło topnienia /dokładniej ciepło przejścia 1 mola substancji rozpuszczonej w stan ciekły w temperaturze T /

T° - temperatura topnienia ciała rozpuszczanego.

R - stała gazowa

Formuła ta jest znacznym uproszczeniem, nie uwzględnia się bowiem wzajemnego oddziaływania cząsteczek ciała rozpuszczanego i rozpuszczalnika /wg tej formuły rozpuszczalność wyrażona w ułamkach molowych nie zależy od rozpuszczalnika /oraz nie uwzględnia zmiany ΔH z temperaturą. Istnieją liczne modyfikacje wymienionego wzoru, np. przez wprowadzenie zamiast ułamka molowego -aktywności, co jest równoznaczne z uwzględnieniem oddziaływań międzycząsteczkowych, wprowadza się też liniową zależność ΔH od temperatury. Prace nad rozwojem idei prognozowania rozpuszczalności /opracowanie metod umożliwiających wyznaczanie stałych doświadczalnych dla modyfikacji formuły Van Laara/ są prowadzone przez zespół prof. H. Buchowskiego we współpracy z ONPMP [10],[11].

Interesującą próbę klasyfikacji rozpuszczalników przedstawił L. C. Jackson [12]. Poszukiwał on zależności pomiędzy zdolnością mycia a dwoma parametrami rozpuszczalnika: rozpuszczalnością Hildebranda δ i "polarnością" P i stwierdził, że dla niektórych zanieczyszczeń można znaleźć przedział δ i P , w którym grupują się dobrze zmywające rozpuszczalniki. Korelacja ta jest jednak nie spełniana przez szereg zanieczyszczeń. Prac, które by próbowały dać teoretyczne podstawy mycia płytek czy też byłyby próbą uogólnienia doświadczeń przemysłowych autorzy w literaturze nie znaleźli. Istnieje natomiast bogata literatura prospektowa wielu firm /Du Ponte, Branson/, oferująca różnego rodzaju maszyny do mycia i zalecająca różnego rodzaju rozpuszczalniki lub ich mieszaniny.

2. REGENERACJA ROZPUSZCZALNIKÓW

2.1. Stan zagadnienia

Szybki rozwój przemysłu powoduje systematyczny wzrost zanieczyszczenia naturalnego środowiska człowieka. W ostatnich latach na całym świecie są podejmowane działania zmierzające do ograniczenia ilości zanieczyszczeń w biosferze. Regeneracja rozpuszczalników organicznych stanowi ważną część tych zakrojonych na szeroką skalę działań. Przemysł zużywa duże ilości rozpuszczalników do mycia materiałów, podzespołów i części urządzeń. Około 70% rozpuszczalników stosowanych do tego celu można skierować do regeneracji /część rozpuszczalników jako zbyt brudna nie może być regenerowana/. W liczbach bezwzględnych liczba ta, tylko dla warszawskiego przemysłu elektronicznego, wynosi ok. 500 ton/rok.

Odzyskanie tak dużych ilości rozpuszczalników ma niewątpliwie znaczenie dla gospodarki narodowej. Należy podkreślić, że niektóre zakłady przemysłu elektronicznego już obecnie prowadzą regenerację rozpuszczalników, głównie dzięki zastosowaniu automatycznych płuczek do mycia. Automaty te, zaopatrzone w aparaturę umożliwiającą ciągłą regenerację rozpuszczalnika, mają wiele zalet i powinny być używane wszędzie tam, gdzie jest to możliwe ze względów technologicznych. Szczególnie cenne jest to, że mycie jest zwykle prowadzone w parach rozpuszczalnika lub w świeżo skroplonym rozpuszczalniku, co pozwala na bardzo dobre odmycie mytych elementów. Regeneracja rozpuszczalników w płuczce jest również łatwiejsza niż regeneracja rozpuszczalników zebranych z różnych zakładów, ze względu na mniejszą różnorodność zanieczyszczeń. Wprowadzenie automatycznych dużych płuczek jest opłacalne szczególnie tam, gdzie zakład ma bardzo dużo detali do mycia, ze względu na wybitne zmniejszenie pracochłonności tej operacji. Nie wszędzie jest możliwe zastosowanie płuczek z automatyczną regeneracją, ponieważ nie wszystkie zanieczyszczenia dadzą się oddzielić w tego typu aparatach. Problem ten występuje wszędzie tam, gdzie zanieczyszczenia oddestylowują się w pierwszej fazie destylacji, jak np. wodac w trójchloroetylenie, tworząca z nim nisko wrzący azeotrop. W tych przypadkach regenerację rozpuszczalników należy przeprowadzać w specjalnie do tego celu przystosowanych kolumnach destylacyjnych.

Jak wspomniano w części pierwszej przemysł elektroniczny stosuje rozpuszczalniki o różnym stopniu czystości - od technicznych poprzez cz., cz.d.a., sp.cz.do pp do sp.cz. do MOS. Największą ilościowo grupę stanowią rozpuszczalniki techniczne, a następnie sp.cz. do pp., przy czym dla różnych rozpuszczalników proporcje te są różne. Zużycie trójchloroetylenu technicznego jest ok. 8-krotnie wyższe niż sp.cz.

do pp., natomiast alkoholu etylowego 2-krotnie wyższe. Aceton i alkohol izopropylowy stosuje się głównie jako cz.d.a. lub sp.cz. do pp., w związku z tym zaistniała konieczność takiego opracowania technologii regeneracji, aby w zależności od aktualnych potrzeb rynkowych można było zmieniać czystość regenerowanych rozpuszczalników od technicznych do sp.cz. do pp. Problem ten rozwiązano przez opracowanie dwuetapowej technologii regeneracji. W wyniku pierwszego etapu, prowadzonego w aparaturze ze stali kwasoodpornej, otrzymuje się w zależności od warunków procesu rozpuszczalniki o stopniu czystości techniczny, czysty lub cz.d.a. Rozpuszczalniki po pierwszym etapie oczyszczania mogą być bezpośrednio stosowane przez przemysł elektroniczny lub mogą stanowić surowiec do drugiego etapu regeneracji. Etap II, prowadzony w aparaturze ze szkła borokrzemowego, pozwala na oczyszczenie rozpuszczalników do stopnia czystości sp.cz. do pp.

Uwzględniając aktualne potrzeby przemysłu elektronicznego uważa się za celowe prowadzenie regeneracji trójchloroetylenu i alkoholu etylowego do stopnia czystości techniczny, a acetonu i alkoholu izopropylowego do stopnia czystości sp.cz. do pp. W przypadku znalezienia odbiorców na aceton i izopropanol techniczny /np. w przemyśle farb i lakierów/ można by regenerację tych rozpuszczalników zakończyć po pierwszym etapie.

Zanieczyszczenia znajdujące się w rozpuszczalnikach przeznaczonych do regeneracji w zależności od ich zachowania się w procesie regeneracji można podzielić na trzy grupy:

1. Zanieczyszczenia lotne oddestylowujące w przedgonie

Są to zwykle rozpuszczalniki organiczne, tworzące z regenerowanym rozpuszczalnikiem dodatnie azeotropy /np. trójchloroetylen-alkohol etylowy - rys. 6/, gdzie zarówno skład azeotropu jak, i przebieg krzywych równowagi ciecz-para wskazuje na możliwość szybkiego i pełnego usunięcia trójchloroetylenu z alkoholu. Do grupy tej można zaliczyć również rozpuszczalniki organiczne tworzące zeotropy o korzystnym przebiegu krzywych ciecz-para, gdzie krzywe cieczy i pary leżą daleko od siebie /np. aceton-woda-rys. 7/.

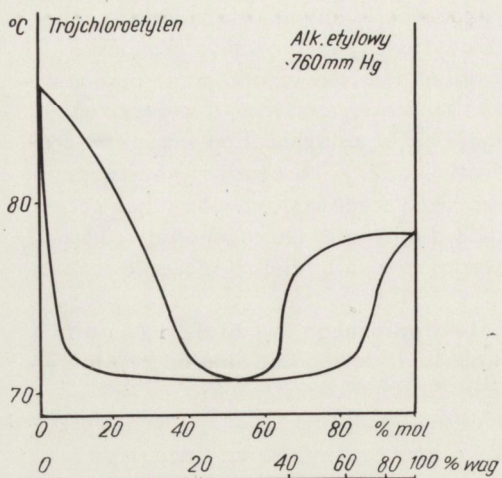
2. Zanieczyszczenia nielotne pozostające w pogonie.

Są to zwykle nielotne zanieczyszczenia typu klejów, wosków, tworzyw sztucznych /np. piceina, wosk rodotiv, klej makolon itp./.

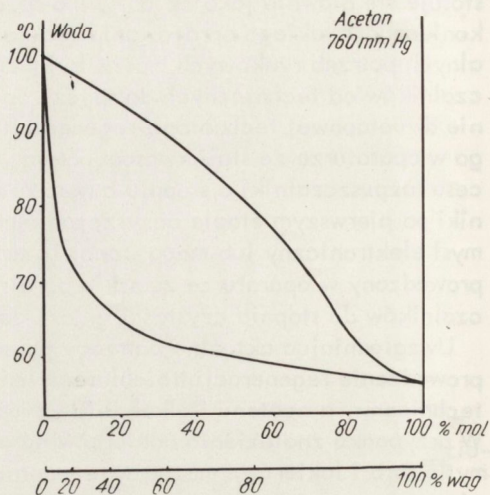
3. Zanieczyszczenia lotne destylujące razem z regenerowanym rozpuszczalnikiem

Są to zwykle rozpuszczalniki organiczne tworzące z regenerowanym rozpuszczalnikiem niekorzystne azeotropy /np. alkohol izopropylowy-woda - rys. 8/, gdzie azeotrop zawiera aż 12,1% wagowych wody, której usunięcie wymaga zastosowania destylacji heteroazeotropowej. Razem z regenerowanym rozpuszczalnikiem destylują również zanieczyszczenia tworzące z nim azeotropy o składzie pary zbliżonym do składu cieczy w stanie równowagi /np. aceton z alkoholem etylowym - rys. 9/.

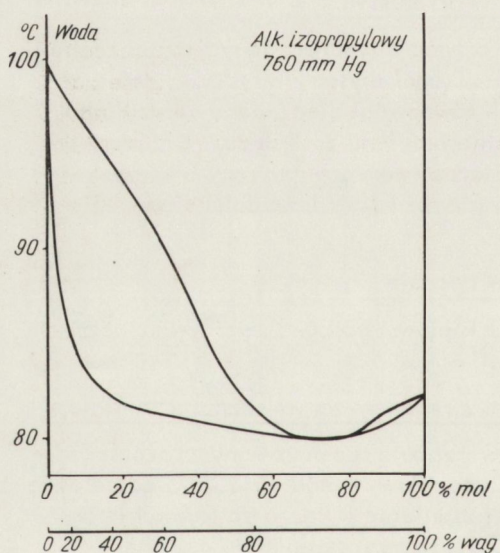
O ile zanieczyszczenia pierwszej i drugiej grupy nie stanowią istotnego problemu i usunięcie ich z regenerowanego rozpuszczalnika jest tylko kwestią dobrania odpowiedniego oroszenia, a czasem odpowiedniej obróbki wstępnej /np. zobojętnienie kwasów, rozdzielanie warstw nie mieszających się ze sobą/, o tyle zanieczyszczenia trzeciej grupy są bardzo trudne do usunięcia i często oddzielenie ich jest nieopłacalne.



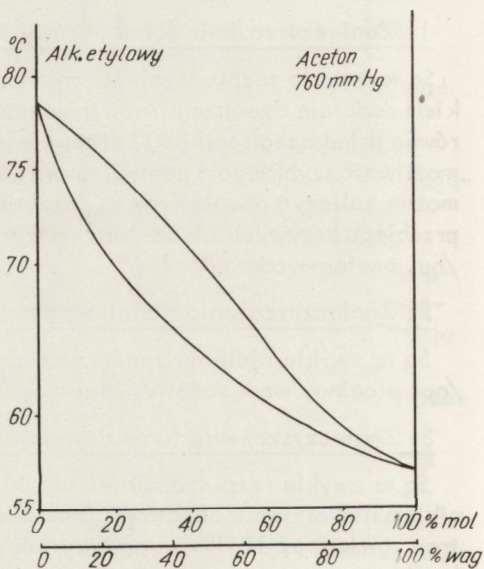
Rys. 6. Izobara układu trójchloroetylen - etanol [13]



Rys. 7. Izobara układu aceton-woda [14]



Rys. 8. Izobara układu alkohol izopropylowy-woda [15]



Rys. 9. Izobara układu aceton-alkohol etylowy [16]

Skuteczność usuwania poszczególnych zanieczyszczeń z rozpuszczalników badano domieszkowując rozpuszczalniki o stopniu czystości sp.cz. do pp. znanymi ilościami substancji zanieczyszczających je w procesach technologicznych. Tak domieszkowane rozpuszczalniki destylowano w warunkach, które wytypowano jako standardowe: rozpuszczalniki destylowano w szklanej kolumnie destylacyjnej o wysokości 1 m i średnicy 28 mm z płaszczem szklanym, wypełnionej szklanymi zwiwkami o średnicy 5 mm, zaopatrzonej w głowicę z automatyczną regulacją orosienia z podziałem cieczy. Prowadzono pojedynczą lub podwójną destylację przy orosieniu 5:1 lub 10:1. W przypadku uzyskania negatywnych wyników podczas drugiej destylacji zwiększono orosienie od 15:1 do 20:1, co uznano za granicę opłacalności prowadzenia regeneracji. Rozpuszczalniki odbierano frakcjami w granicach temperatur wrzenia, podanych w normach dla rozpuszczalników o stopniu czystości sp.cz. do pp. Frakcje wrzące poniżej dolnej granicy temperatury wrzenia traktowano jako przedgon, a frakcje powyżej górnej granicy – jako pogon. Frakcję właściwą odbierano w kilku partiach, aby zbadać rozkład zanieczyszczeń w trakcie destylacji. Czystość uzyskanych podczas destylacji frakcji sprawdzano na spektrofotometrze Specord Vis/UV, rejestrując różnicę absorpcji w UV próbki badanej w stosunku do wzorca, którym był badany rozpuszczalnik o czystości półprzewodnikowej. Niektóre próbki badano na chromatografii gazowej.

Oprócz badania próbek sztucznie zanieczyszczonych w laboratorium sprawdzano możliwość regeneracji uśrednionych próbek rozpuszczalników pobranych z zakładów przemysłowych. Badanie regeneracji tych próbek prowadzono metodą destylacji na wyżej wymienionych szklanych kolumnach, stosując różne orosienie oraz różną obróbkę wstępną, co w powiązaniu z wynikami badań nad oddzieleniem zanieczyszczeń sztucznie wprowadzonych pozwoliło na opracowanie technologii regeneracji. Skuteczność regeneracji sprawdzano poprzez analizę otrzymanych destylatów metodami zamieszczonymi w przedmiotowych normach na rozpuszczalniki sp.cz do pp. Dodatkowo sprawdzano obecność zanieczyszczeń organicznych stosując ww. metodę badania w UV. Niektóre próbki badano metodą chromatografii gazowej oraz metodą ATR.

2.2. Regeneracja acetonu

W acetonie przeznaczonym do regeneracji, pochodzącym z różnych zakładów przemysłu elektronicznego, występują bardzo różne zanieczyszczenia. Szczegółowy wykaz tych zanieczyszczeń podaje tabl. 8.

W literaturze nie znaleziono publikacji na temat regeneracji acetonu zanieczyszczonego przez przemysł półprzewodnikowy. Publikowane metody oczyszczania acetonu dotyczą głównie usuwania zanieczyszczeń powstałych w procesie jego produkcji, a mianowicie aldehydów, kwasów i wody. Zanieczyszczenia te znajdują się również w acetonie przeznaczonym do regeneracji i dlatego omówiono metody usuwania ich z acetonu.

Przemysłową metodę oczyszczania acetonu z tych zanieczyszczeń podał Anton Jon [17]. Prowadził on destylację acetonu zawierającego 5-10% wody /po uprzednim przemyciu go roztworami alkaliów w celu spolimeryzowania aldehydów/ na kolumnie o 70 półkach pod ciśnieniem 60 kPa przy orosieniu 3,5:1. Otrzymany tą metodą aceton zawierał 0,25% wody, 0,002% kwasów, a jego odporność na próbę z nadmanganianem potasu wynosiła 2-4 godzin.

Podobną metodę oczyszczania acetonu zastosował Brundige Jaspar [18]. Prowadził on destylację acetonu w kolumnie o 60 półkach, stosując zraszanie 0,05-5% roztworem NaOH, przy orosieniu od 2:1 do 10:1, w zależności od stawianych wymagań. Otrzymany aceton zawierał mniej niż 0,5% wody i śladowe ilości aldehydów rzędu 5×10^{-5} % wagowych.

Metodę oczyszczania acetonu od aldehydów poprzez dodawanie do niego nadmanganianu potasu i sody, a następnie destylację przy orosieniu 6:1 opracował K. Wilszay [19]. Otrzymany tą metodą aceton zawierał 0,2±0,5% wody oraz śladowe ilości aldehydów.

Dalsze odwadnianie acetonu do zawartości wody równej 0,02% można uzyskać stosując azerotropową destylację z chlorkiem metylenu [21], [22] lub z bromkiem etylu [23].

Suszenie acetonu sitami molekularnymi typu 4A i późniejsza destylacja z nad tych sit pozwala na usunięcie wody do 0,005±0,008% [24], [25]. Można jeszcze wspomnieć o laboratoryjnych metodach suszenia acetonu znanymi środkami suszącymi, które pozwalają na osiągnięcie wysokiego stopnia odwodnienia, jak CuSO_4 , MgSO_4 /do 0,05% wody/, $\text{Ca/NO}_3/2$ i K_2CO_3 /do 0,1% wody/ [43].

Wobec braku metod dotyczących oczyszczania odpadowego acetonu z przemysłu elektronicznego przeprowadzono szczegółowe badania w celu ustalenia, które z zanieczyszczeń można od niego oddzielić. Próby prowadzono w sposób podany w p. 2.1. Przy destylacji zanieczyszczonych próbek acetonu nie odbierano przedgonu lecz od razu partiami frakcję właściwą, ponieważ temperatura wrzenia tych próbek na początku destylacji wynosiła 56°C, czyli była zgodna z normą na aceton sp.cz. do pp. Ilość pogonu wynosiła ok. 10%.

Wykaz zanieczyszczeń wprowadzonych do acetonu, ich ilość, sposób oczyszczania acetonu oraz uzyskany wynik podano w tabl. 8.

Tablica 8

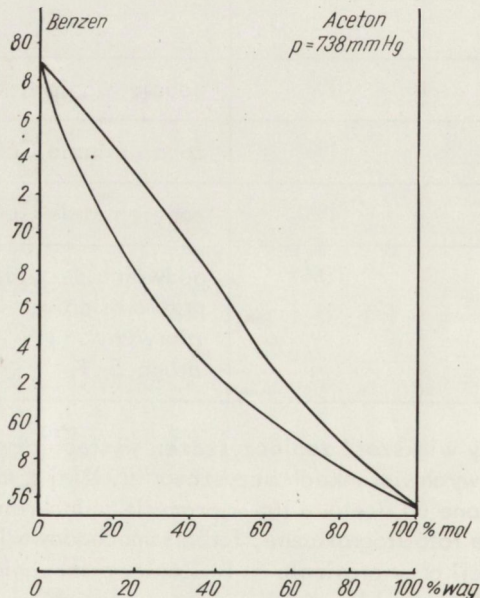
Zanieczyszczenia występujące w acetonie i wyniki oczyszczania

Lp.	Zanieczyszczenie wprowadzone	Ilość zanieczyszczenia	Sposób oczyszczania	Uzyskany wynik
1	2	3	4	5
1	klej z taśmy klejącej	0,5%	destylacja przy orosieniu 5:1	pozytywny
2	olej maszynowy	2%	destylacja przy orosieniu 5:1	pozytywny
3	emulsje fotolitograficzne	5%	podwójna destylacja przy orosieniu 5:1	pozytywny
4	farba samochodowa	2%	podwójna destylacja przy orosieniu 5:1	pozytywny
5	farba nitro	1%	podwójna destylacja przy orosieniu 5:1	pozytywny

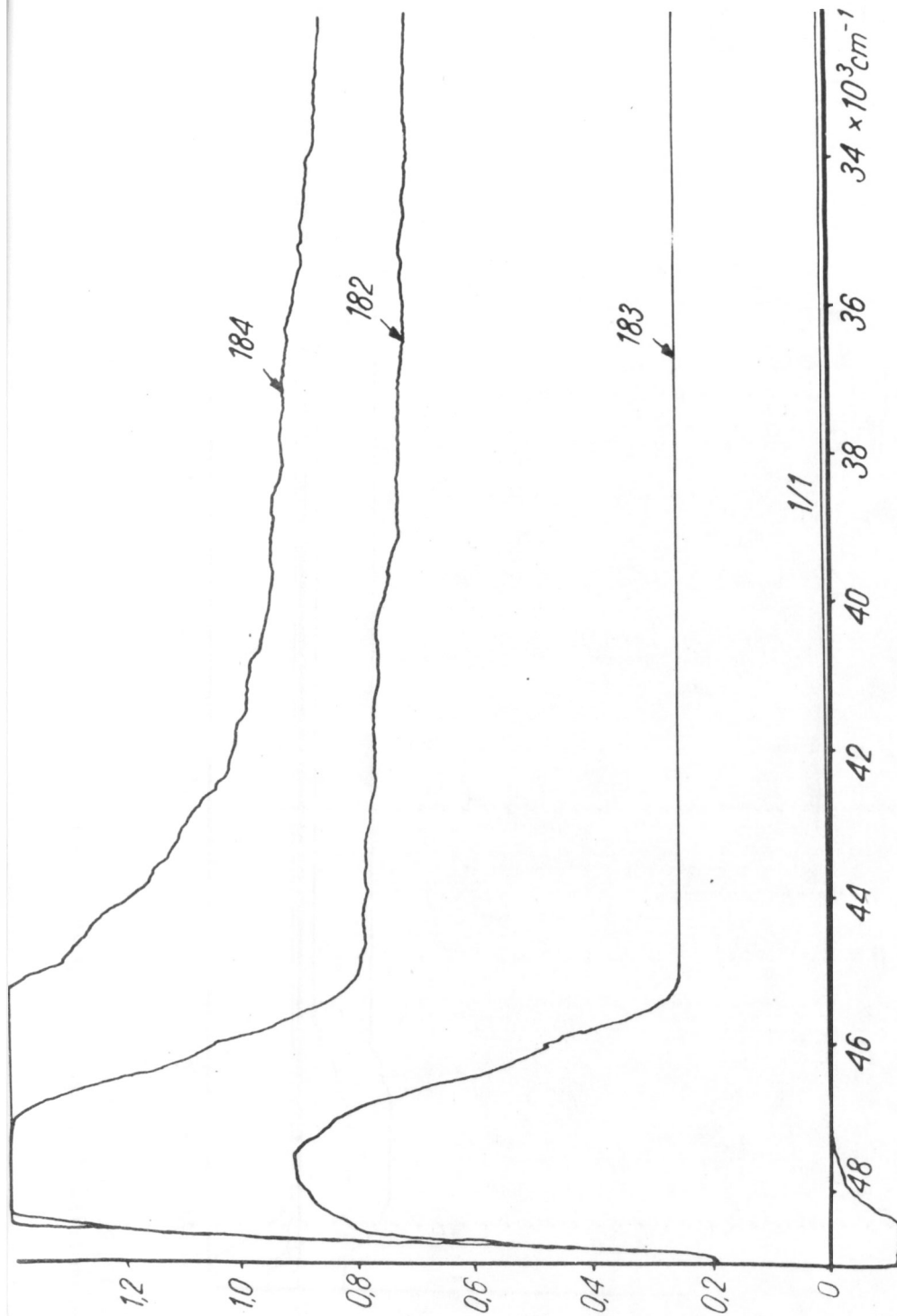
1	2	3	4	5
6	lakier HSŁ	2%	podwójna destylacja przy orosieniu: pierwsza 5:1 druga 15:1	pozytywny
7	benzen	1%	"	zawartość w destylacie 0,01%
8	toluen	1%	"	zawartość w destylacie 0,01%
9	trójchloroetylen	1%	"	negatywny
10	strippery	5%	zobojętnianie CaO + podwójna destylacja przy orosieniu 5:1	negatywny
11	kwaz azotowy	1%	zobojętnianie CaO	pozytywny aceton obojętny
12	kwaz solny	1%	zobojętnianie CaO	"
13	kwaz siarkowy	1%	zobojętnianie CaO	"
14	kwaz octowy	1%	zobojętnianie CaO	"
15	woda	10%	podwójna destylacja przy orosieniu: pierwsza 5:1 druga 5:1	zawartość wody - 0,5%

Jak wynika z tablicy większość zanieczyszczeń występujących w acetonie można oddzielić w standardowych warunkach oczyszczania. Klej z taśmy klejącej i olej maszynowy są oddzielane od acetonu już w procesie jednokrotnej destylacji, przy orosieniu 5:1; emulsje fotolitograficzne, farba samochodowa i farba "nitro" w procesie podwójnej destylacji przy orosieniu 5:1. Zanieczyszczenia te jako substancje nietłne pozostają w pogonie. Usunięcie z acetonu takich zanieczyszczeń, jak lakier HSŁ, benzen i toluen jest trudniejsze i wymaga podwójnej destylacji przy orosieniu: pierwsza 5:1, druga 15:1. Benzen, toluen i trójchloroetylen nie tworzą z acetonem azeotropów, ale równowagi ciecz-para tych związków z acetonem są bardzo niekorzystne - krzywe cieczy i pary leżą blisko siebie /dla przykładu na rys. 10 podano

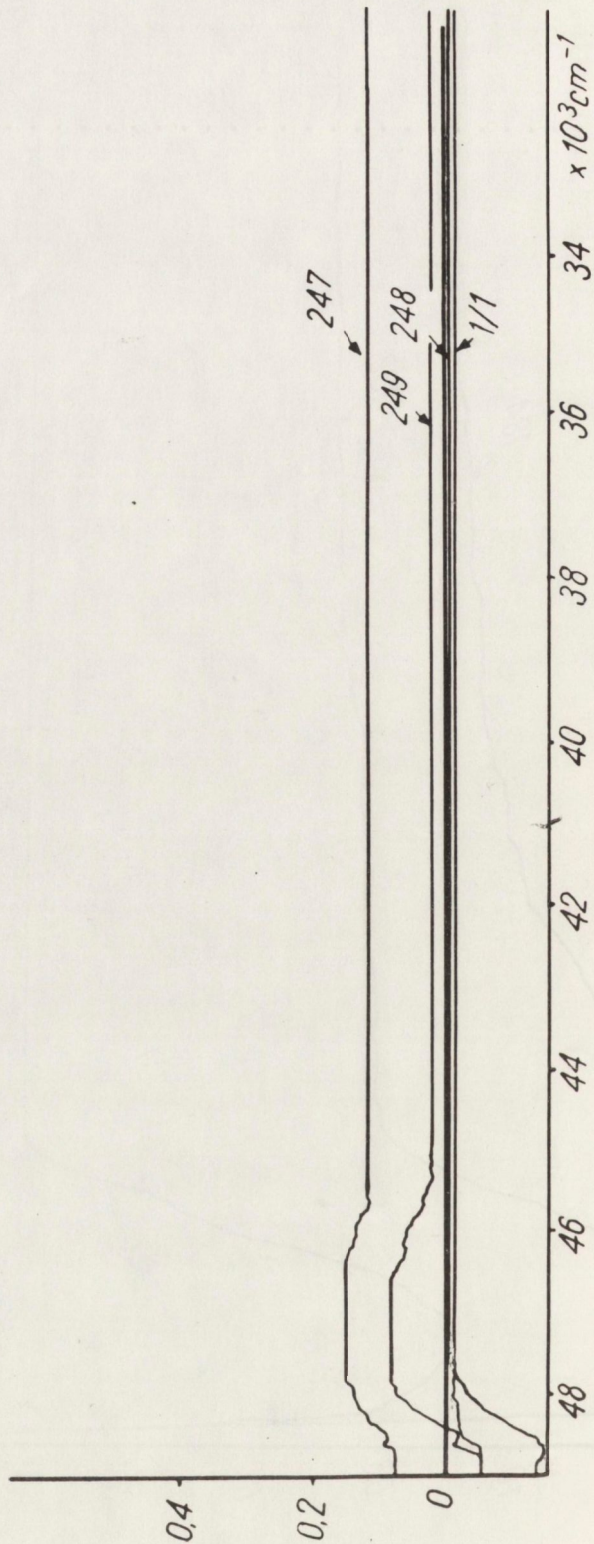
krzywą równowagi aceton-benzen/. W związku z tym rozpuszczalników tych nie można całkowicie oddzielić od acetonu w podanych wyżej warunkach oczyszczania. Zawartość tych związków w acetonie po dwukrotnej destylacji wynosi mniej niż 0,01%. Kwasy zawarte w acetonie - zarówno nieorganiczne /azotowy, solny, siarkowy/, jak i organiczne /octowy/, łatwo zobojętniają się tlenkiem wapnia i węglanem sodu tworząc nielotne sole pozostające w pogonie. Woda do pewnej granicy zawartości /ok. 0,5%/ jest bardzo łatwo usuwalnym zanieczyszczeniem acetonu. Zawartość 0,5% wody w acetonie uzyskuje się już po jednokrotnej destylacji przy orosieniu 5:1. Po podwójnej destylacji, przy orosieniu 5:1, zawartość wody spada do 0,4%. Wynika to z korzystnej równowagi ciecz - para dla acetonu i wody /przy dużych zawartościach wody w acetonie krzywe cieczy i pary leżą daleko od siebie/. Obliczenia pokazują, że otrzymanie acetonu o zawartości wody 0,5% jest możliwe w jednokrotnej destylacji przy orosieniu 3:1, w kolumnie o 20 półkach. Przy zawartości wody poniżej 0,5% oddzielenie acetonu od wody jest trudne, ponieważ krzywe równowagi ciecz-para leżą blisko siebie /krzywą równowagi aceton - woda podano na rys. 7/. Strippery i trójchloroetylen nie są technologicznymi zanieczyszczeniami acetonu, są jednak stosowane powszechnie w technologii półprzewodnikowej. Z tego względu wykonano próby oczyszczania acetonu zanieczyszczonego tymi substancjami. Nie uzyskano pozytywnego wyniku w warunkach regeneracji uznanych za optymalne. Na rysunkach 11, 12, 13, przedstawiono przykładowe widma absorpcji w UV acetonu zanieczyszczonego emulsją fotolitograficzną i toluenem, wykonane po oczyszczeniu go metodą destylacji podaną w tabl. 8. Dla porównania na rys. 14 i 15 przedstawiono widma acetonu zanieczyszczonego znanymi ilościami toluenu i emulsji fotolitograficznej.



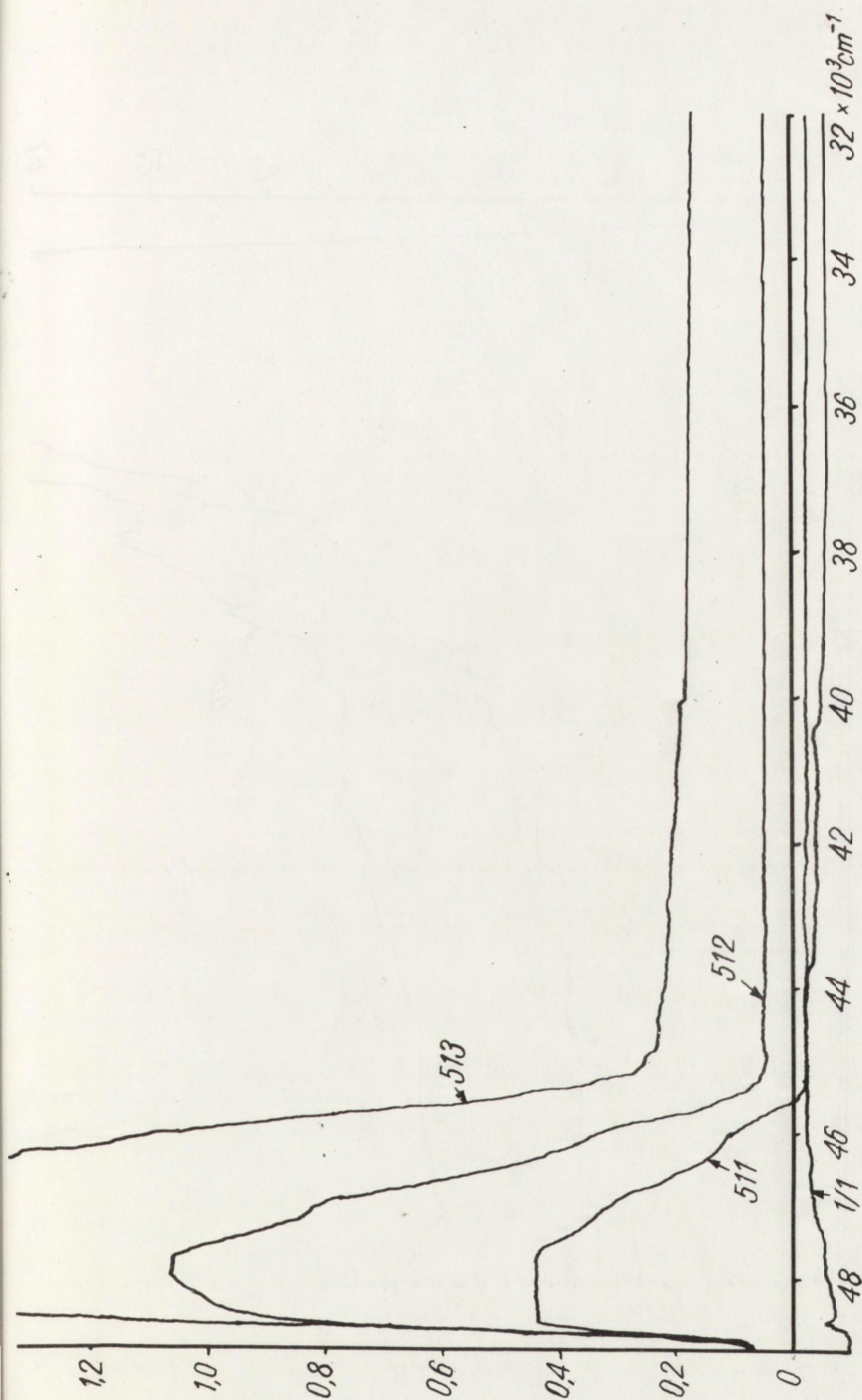
Rys. 10. Izobara układu aceton - benzen [20]



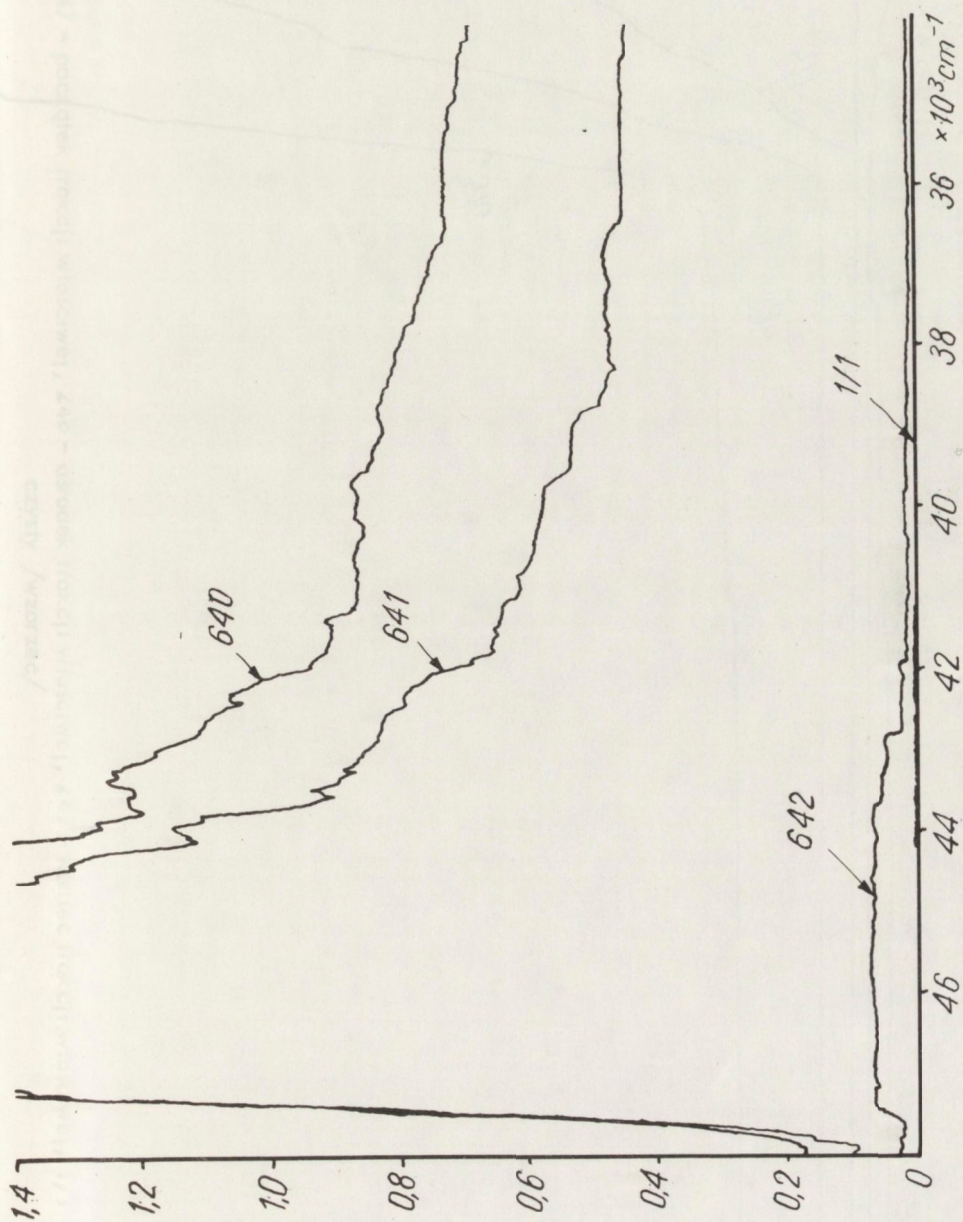
Rys. 11. Różnicowe widmo UV acetonu zanieczyszczonego emulsją AZ - 135OH, oczyszczonego przez pojedynczą destylację z orosieniem 5:1: 182 - początek frakcji właściwej, 183 - środek frakcji właściwej, 184 - koniec frakcji właściwej, 1/1 - acetone czysty /wzórzec/



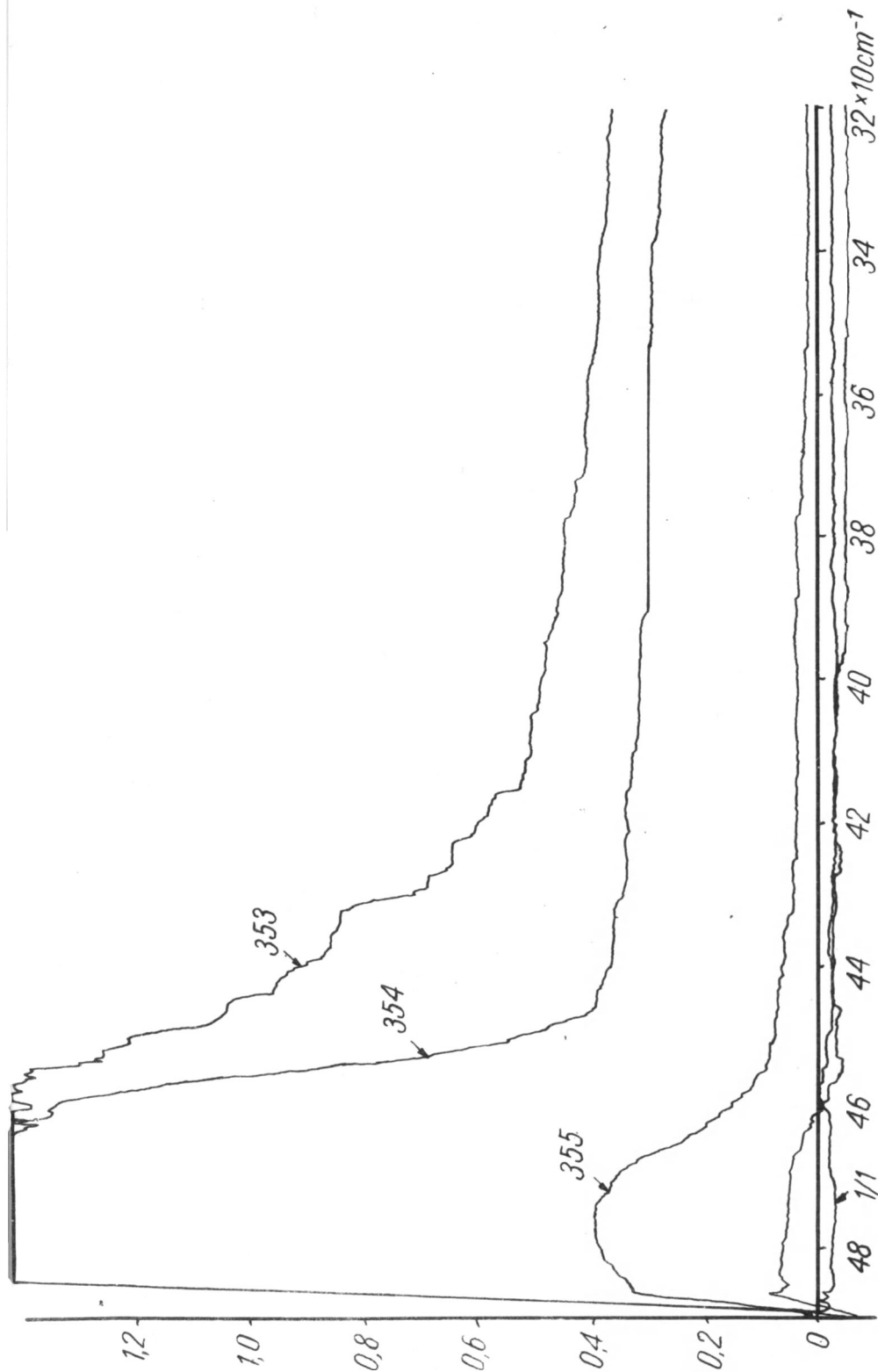
Rys. 12. Różnicowe widmo UV acetonu zanieczyszczonego emulsją AZ-135OH, oczyszczonego przez podwójną destylację z orodzeniem 5: 1: 247 - początek frakcji właściwej, 248 - ośrodek frakcji właściwej, 249 - koniec frakcji właściwej, 1/1 - aceton czysty /wzorzec/



Rys. 13. Widmo różnicowe UV acetonu zanieczyszczonego toluenem, oczyszczonego przez podwójną destylację: pierwszą z orosieniem 5:1, drugą z orosieniem 15:1; 511 - początek frakcji właściwej, 512 - środek frakcji właściwej, 513 - koniec frakcji właściwej



Rys. 14. Widmo różnicowe UV acetonu dozowanego różnymi ilościami emulsji AZ-135C H: 640 - 0, 0,1% wagowych emulsji, 641 - 0,01%, 642 - 0,001%, 1/1 - aceton czysty /wzorzec/



Rys. 15. Widmo różnicowe UV acetonu dozowanego różnymi ilościami toluenu: 353 - 0,1% wagowych toluenu, 354 - 0,01%, 355 - 0,001%, 356 - 0,0001%, 1/1 - aceton czysty /wzorzec/

Przykład powyższy ilustruje zastosowaną przez autorów metodę kontroli skuteczności destylacji zanieczyszczonych rozpuszczalników. Przykłady toluenu i emulsji fotolito-graficznej pokazują, że otrzymuje się wyniki bardziej jednoznaczne gdy zanieczyszczeniem jest indywidualne chemiczne, a nie mieszanina. Niemniej jednak ta metoda kontroli jako bardzo szybka zasługuje zdaniem autorów na uwagę.

Opócz badania próbek acetonu celowo zanieczyszczonych w laboratorium zbadano możliwość uśrednionej próbki acetonu pobranego z różnych stanowisk roboczych. Aceton oczyszczony wg opracowanej w ONPMP technologii odpowiadał wymaganiom technicznym na aceton sp.cz. do pp. Dodatkowe badania widma w UV oraz badania chromatograficzne wykazały, że aceton zawiera niewielkie /rzędu 0,2%/ ilości innych rozpuszczalników organicznych. Badania metodą ATR nie wykazały sorpcji na powierzchni płytek krzemowych. Przydatność acetonu do celów techniki półprzewodnikowej potwierdziła próba technologiczna.

2.3. Regeneracja alkoholu izopropylowego

Zanieczyszczenia alkoholu izopropylowego, przeznaczonego do regeneracji podano w tabl. 9. Głównym problemem technologicznym przy regeneracji alkoholu izopropylowego jest usunięcie z niego wody do zawartości 0,2%. Alkohol izopropylowy tworzy z wodą niekorzystny azeotrop o zawartości wody 12,1% wagowych i temperaturze wrzenia 80,1°C. Odwodnienie alkoholu izopropylowego na skalę przemysłową prowadzi się metodą destylacji azeotropowej.

Tablica 9

Zanieczyszczenia występujące w alkoholu izopropylowym i wyniki oczyszczania

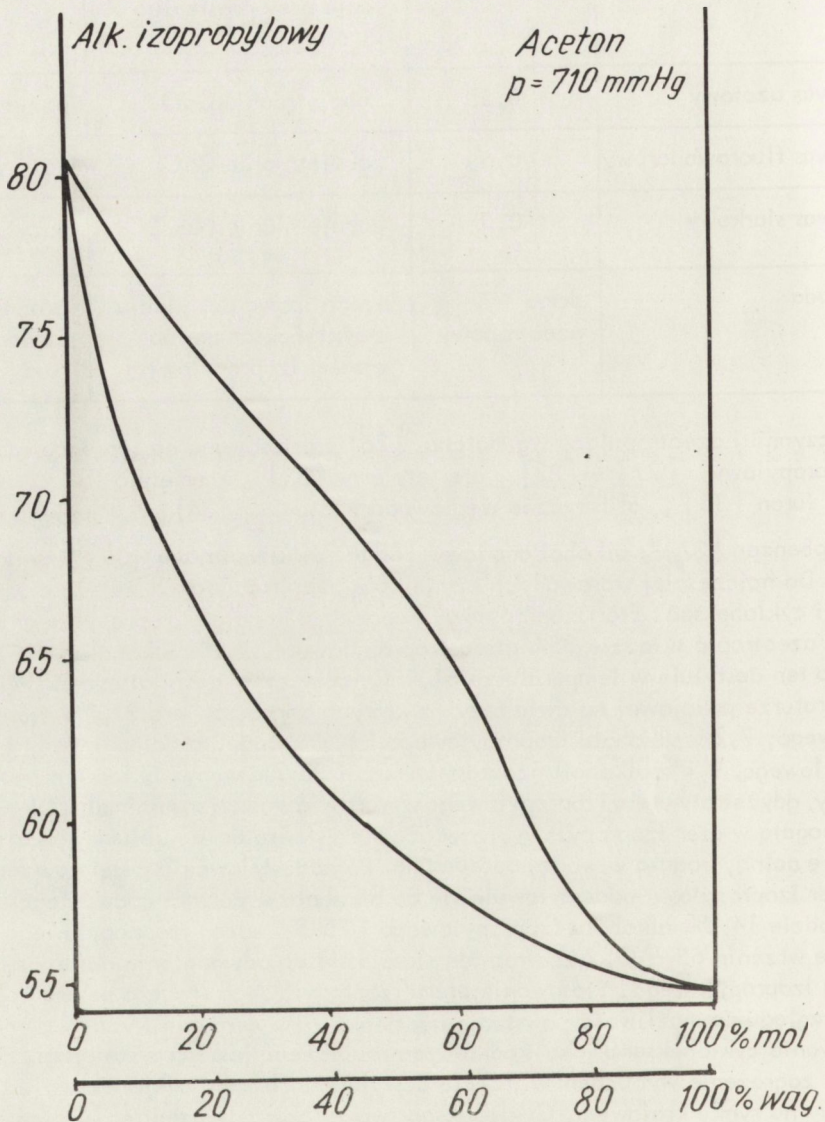
Lp.	Zanieczyszczenia wprowadzone	Ilość zanieczyszczenia	Sposób oczyszczania	Uzyskany wynik
1	2	3	4	5
1	klej z taśmy klejącej	0,5%	destylacja przy orosieniu 5:1	pozytywny
2	piceina	1%	destylacja przy orosieniu 5:1	pozytywny
3	wosk pszczeli	0,5%	destylacja przy orosieniu 20:1	pozytywny
4	trójchloroetylen	5%	destylacja przy orosieniu 20:1	pozytywny
5	wosk Rodotiv	1%	podwójna destylacja przy orosieniu pierwsza 5:1 druga 15:1	pozytywny

1	2	3	4	5
6	aceton	10%	destylacja przy orosieniu 20:1	negatywny
7	stripper	2%	zobojętnienie i destylacja przy orosieniu 20:1	negatywny
8	kwaz azotowy	0,5%	zobojętnianie CaO	pozytywny
9	kwaz fluorowodorowy	0,5%	zobojętnianie CaO	pozytywny
10	kwaz siarkowy	0,5%	zobojętnianie Na_2CO_3	pozytywny
11	woda	skład azeotropowy	azeotropowa destylacja z cykloheksanem lub eterem izopropylowym	pozytywny zawartość wody 0,2%

Jako czynniki azeotropujące wg Hatcha [26] są stosowane następujące substancje: eter izopropylowy, [27] - [32], eter etylowy [33], eter etylo III-rz. butylowy [34], furan [35], alifatyczne węglowodory $\text{C}_8\text{-C}_{12}$ [36], kumen, etylobenzen, dwuetylobenzen [37], alkohol amylowy [38], dwuizobutylen [39] i cykloheksan [40]. Do najczęściej stosowanych czynników azeotropujących należą eter izopropylowy i cykloheksan. Eter izopropylowy tworzy z alkoholem izopropylowym i wodą potrójny azeotrop o składzie 88% eteru izopropylowego, 7,2% alkoholu i 4,7% wody. Azeotrop ten destyluje w temperaturze 61,1°C, przy czym destylat rozwarstwa się w temperaturze pokojowej na dwie fazy, z których górna zawiera 91,7% eteru izopropylowego, 7,2% alkoholu izopropylowego i 1,1% wody, a dolna - ślady eteru izopropylowego, 9,8% alkoholu izopropylowego i 90,2% wody. Skład ten jest bardzo korzystny, gdyż straty eteru izopropylowego w warstwie wodnej są minimalne. Warstwę górną, bogatą w eter izopropylowy, zwraca się z powrotem do kolumny jako orosienie, a warstwę dolną, bogatą w wodę, odrzuca się. Po oddestylowaniu całej zawartości wody eter izopropylowy oddestylowuje się od alkoholu w postaci podwójnego azeotropu o składzie 14,2% alkoholu izopropylowego i 75,8% eteru izopropylowego o temperaturze wrzenia 65,6°C. Azeotrop ten stosuje się do odwadniania następnej partii alkoholu izopropylowego. Stosowanie eteru izopropylowego stwarza pewne zagrożenie ze względu na możliwość powstania nadtlenuków i wywołanie wybuchu.

Stosowanie cykloheksanu jako środka azeotropującego jest korzystniejsze, gdyż nie powstaje zagrożenie wybuchem w trakcie destylacji. Ponadto cykloheksan jest tani i dostępny na rynku krajowym. Cykloheksan tworzy potrójny azeotrop o składzie 74% cykloheksanu, 7,5% wody i 18,5% alkoholu izopropylowego, który rozdziela się w temperaturze pokojowej na dwie warstwy o składzie:

- warstwa górna - 78% cykloheksanu, 20,2% alkoholu, 1,8% wody,
- warstwa dolna - 0,9% cykloheksanu, 27,6% alkoholu, 71,5% wody.



Rys. 16. Izobara układu alkohol izopropylowy - aceton 59

Podobnie jak przy destylacji z eterem izopropylowym warstwa górna jest zawracana jako orosienie, a warstwa dolna odrzucana. Po oddestylowaniu wody cykloheksan jest oddestylowywany jako podwójny azeotrop o składzie: 67,3% cykloheksanu i 32,7% alkoholu o temperaturze wrzenia 69,6°C.

Inne metody odwadniania alkoholu izopropylowego, jak usuwanie wody przy użyciu NaOH [41] lub przez saturację alkoholu mieszaniną CO₂ i NH₃ [42], prowadzą do częściowego rozkładu alkoholu. Metody suszenia przy użyciu taśmy magnezowej, świeżo palonego wapna, tlenku baru lub siarczanu miedzi [43], izopropylanu aluminium [44] czy sit molekularnych 5A [45] są stosowane tylko w laboratoriach.

Metodę otrzymywania izopropanolu o wysokiej czystości /99,8÷99,9%/ na skalę techniczną podała Samsonowa [46]. Metoda polegała na wielokrotnej destylacji handlowego alkoholu izopropylowego w kolumnie o 30-45 półkach teoretycznych, wypełnionej spiralami z nierdzewnej stali. Po destylacji alkohol zawierał 0,01÷0,05% wody, 5×10^{-4} % części nielotnych i 1×10^{-5} % wszystkich kationów.

Uznano za celowe przeprowadzenie badań nad skutecznością oczyszczania izopropanolu z typowych zanieczyszczeń technologicznych. Wykaz substancji zanieczyszczających, ich ilości, sposób oczyszczania izopropanolu i uzyskane wyniki podaje tabl. 9. Skuteczność oczyszczania izopropanolu z wprowadzonych do niego zanieczyszczeń organicznych sprawdzono metodą spektrofotometrii w UV.

Jak widać z tabl. 9 większość zanieczyszczeń organicznych znajdujących się w izopropanolu po jego zastosowaniu w przemyśle elektronicznym jest trudna do oddzielenia. Tylko klej z taśmy klejącej i piceina dają się usunąć z izopropanolu podczas jednokrotnej destylacji już przy orosieniu 5:1 i jako substancje trudnoletne pozostają w pogonie. Inne organiczne zanieczyszczenia alkoholu izopropylowego, jak wosk pszczeli roditiv i trójchloroetylen, oddzielają się od izopropanolu dopiero podczas destylacji przy orosieniu 15:1 do 20:1. Niewielkie ilości lotnych składników wosków przechodzą do przedgonu, a nielotne pozostają w pogonie. Trójchloroetylen przechodzi cały do przedgonu, gdyż tworzy on z alkoholem izopropylowym i wodą potrójny azeotrop o składzie /wagowo/: 7% wody, 20% trójchloroetyleny i 73% izopropanolu o temperaturze wrzenia 69,4°C, oraz podwójny azeotrop o składzie /wagowo/: 70% trójchloroetyleny, 30% izopropanolu i temperaturze wrzenia 75,5°C. Aceton nie tworzy z izopropanolem azeotropu, ale wykres równowagi ciecz-para dla mieszaniny acetonu z alkoholem izopropylowym jest bardzo niekorzystny [59]. Skład pary jest bardzo zbliżony do składu cieczy. W związku z tym nawet przy orosieniu 20:1 nie uzyskuje się dostatecznego rozdziału tych cieczy. W czasie ich destylacji temperatura podnosi się w sposób ciągły, dlatego izopropanolu zanieczyszczonego acetonem nie można regenerować w optymalny sposób. Drugim zanieczyszczeniem, którego nie można oddzielić w optymalny sposób, jest stripper. Jak zaznaczono już w rozdziałach o acetonie i trójchloroetylenie stripper nie jest zanieczyszczeniem technologicznym /czterech podstawowych rozpuszczalników/, jest jednak stosowany powszechnie w przemyśle elektronicznym, toteż należy zachować szczególną staranność, aby nie zanieczyścić nim rozpuszczalników przeznaczonych do regeneracji. Kwasy nieorganiczne, jak siarkowy, azotowy i fluorowodorowy, znajdujące się w izopropanolu w niewielkich ilościach łatwo zobojętniają się tlenkiem wapnia i sodą tworząc nielotne sole, które pozostają w pogonie.

Próby odwadniania izopropanolu metodą azeotropowej destylacji, zarówno z eterem izopropylowym, jak i cykloheksanem przyniosły pozytywne wyniki. Zawartość wody w odwodnionym izopropanolu kształtuje się na poziomie 0,2%.

Próby oczyszczania odpadowego izopropanolu pochodzącego z przemysłu elektronicznego wypadły pomyślnie. Izopropanol zobojętniano CaC i odwadniano stosując jako czynnik azeotropujący cykloheksan. Cdwodniony izopropanol oczyszczany wg opracowanej przez nas technologii odpowiadał wymaganiom na sp.cz do półprzewodników. Widma w UV izopropanolu regenerowanego nie różniły się od izopropanolu sp.cz. do pp. Refleksyjne widma ATR nie wykazały absorpcji zanieczyszczeń izopropanolu na powierzchni krzemu. Przeprowadzone próby technologiczne w Fabryce Półprzewodników TEWA dały wyniki pozytywne.

2.4. Regeneracja trójchloroetyleny

Wykaz zanieczyszczeń występujących w trójchloroetylenie przeznaczonym do regeneracji podano w tabl. 10. Główne zanieczyszczenia trójchloroetyleny to woski, oleje, kleje, alkohol etylowy, woda oraz produkty jego rozpadu. Głównym problemem przy regeneracji trójchloroetyleny jest właściwy dobór stabilizatorów, zabezpieczających go przed rozkładem do kwasu solnego, chloru i fosfenu. Najkorzystniejsze do tego celu okazały się mieszaniny amin z nadtlenkami organicznymi. Tablica 10

Zanieczyszczenia występujące w trójchloroetylenie i wyniki oczyszczania

Lp.	Zanieczyszczenie wprowadzone	Ilość zanieczyszczenia	Sposób oczyszczania	Uzyskany wynik
1	kwasy	0,2%	zobojętnianie stabilizatorem /trójetyloaminę/	pozytywny tri obojętne
2	woda	5%	rozdzielenie warstw stabilizacja i destylacja przy orosieniu 5:1	pozytywny zawartość wody we frakcji właściwej - 0,002%
3	alkohol etylowy	5%	destylacja przy orosieniu 5:1	pozytywny
4	mieszanina wosków: apizon + parafina + smar silikonowy	po 1% każdego	destylacja przy orosieniu 5:1	pozytywny
5	mieszanina wosków: wosk Rodotiv + klej Cemko + klej Makolon	po 1% każdego	destylacja przy orosieniu 5:1	pozytywny
6	olej maszynowy	2%	stabilizacja i destylacja przy orosieniu 5:1	pozytywny
7	stripper	2%	stabilizacja i destylacja przy orosieniu 5:1	negatywny

Poniżej podajemy skład kilku mieszanin stabilizujących trójchloroetylen, opracowanych przez różnych autorów:

- Nagai Elzo [47] opracował stabilizator składający się z alkoholu izobutyloвого, epichlorohydryny, izopropylaminy i tymolu w ilości 0,1% wagowych każdego ze składników.

- Ukihashi Hiroshi [48], [49] opracował kilka różnych mieszanin stabilizujących:
a/ mieszanina p-toluidyny, alkiloaminy o 4-10 węglach, fenolu lub jego homologów oraz epichlorohydryny lub innych nadtlenczków. Przykładowy skład: 0,01% wagowych p-toluidyny, aliloaminy i tymolu oraz 0,5% wagowych epichlorohydryny w stosunku do trójchloroetyleny;

b/ mieszanina 0,01% wagowych izopropylaminy oraz 0,5% wagowych tlenku cykloheksanu.

- Nishihora Akeo [51] zastosował do stabilizacji trójchloroetyleny związki typu epitio- np. 1,2-epitioopropan, 1,2-epitio-3-hydroksyopropan lub 3-metylotioetan.

- Chrizman [52] zastosował urotropinę do stabilizacji trójchloroetyleny w procesie jego regeneracji.

- Babin [53] stosował do tego celu związki heterocykliczne, zawierające azot, tlen i siarkę.

Odnosnie do metod oczyszczania i regeneracji trójchloroetyleny znaleziono zaledwie kilka wzmianek: Young [54] regenerował trójchloroetylen używany w pralniach w specjalnie do tego celu skonstruowanym aparacie, pozwalającym na łatwe usuwanie zanieczyszczeń pozostających w zbiorniku po odparowaniu trójchloroetyleny. Pashoff i inni [55] regenerowali brudny trójchloroetylen zawierający pył metaliczny, utlenione smary, tłuszcze oraz silne utleniacze /np. nadsiarczan amonu/ drogą odwirowania zanieczyszczeń mechanicznych na wirowce z filtrem celulozowo-azbestowym oraz destylacji w dwóch kolejnych aparatach destylacyjnych przy zastosowaniu wysoko wrzącego rozpuszczalnika typu estru jako cieczy plastyfikującej. Kilku autorów stosowało wymiennicze jonowe do usuwania z trójchloroetyleny substancji pochodzących z jego rozkładu. Dahlberg zastosował Amberit IR-45 do usuwania z tri jonów Cl⁻ [56]. Morijama Itsuro [57] oczyszczał trójchloroetylen zawierający 400 ppm HCl, 300 ppm Cl⁻ i 100 ppm H₂C przepuszczając go przez zestaw kolumn wypełnionym Amberlitem A-21, sitami molekularnymi 4A i wapnem sodowanym, otrzymując trójchloroetylen o czystości półprzewodnikowej.

Nie znaleziono danych na temat regeneracji brudnego trójchloroetyleny pochodzącego z przemysłu elektronicznego. Przeprowadzono więc próby oczyszczania go z zawartych w nim zanieczyszczeń metodami podanymi w p. 2.1. Zanieczyszczenia, ich ilość, sposób oczyszczania i uzyskany wynik podano w tabl. 10. Wynika z niej, że oczyszczanie trójchloroetyleny z większości zanieczyszczających go substancji zachodzi już podczas jednokrotnej destylacji przy orosieniu 5:1. Zanieczyszczenia, takie jak woski, kleje, parafina, smar silikonowy, piceina, olej maszynowy - jako substancje trudnoletne pozostają po destylacji w kubie kolumny jako pogon. Badania na UV nie wykazują śladów tych zanieczyszczeń w trójchloroetylenie. Alkohol etylowy i woda tworzą z trójchloroetylenem azeotropy o temperaturze wrzenia niższej od temperatury wrzenia trójchloroetyleny i oddestylowują w przedgonie. Alkohol etylowy oddestylowuje bądź w postaci potrójnego azeotropu: alkohol etylowy-woda-trójchloroetylen /gdy w trójchloroetylenie lub w alkoholu znajduje się woda/ o temperaturze wrzenia 67°C i o składzie procentowym odpowiednio 16,1; 5,5; 78,4% wagowych, bądź w po-

staci podwójnego azeotropu alkohol etylowy-trójchloroetylen o temperaturze wrzenia $70,9^{\circ}\text{C}$ i o składzie odpowiednio 27,5 i 72,5% wagowych /gdy trójchloroetylen i alkohol nie zawierają wody lub po oddestylowaniu potrójnego azeotropu/. Wodę nierozpuszczoną w trójchloroetylenie oddziela się od niego przed wprowadzeniem na kolumnę. Woda rozpuszczona w trójchloroetylenie oddestylowuje w przedgonie w postaci wymienionego potrójnego azeotropu z alkoholem etylowym lub w postaci podwójnego azeotropu o temperaturze wrzenia $73,6^{\circ}\text{C}$ i zawartości wody 26,8% wagowych. Zawartość wody we frakcji właściwej jest niewielka i kształtuje się na poziomie 0,002%.

Próby zobojętniania tlenkiem wapnia lub roztworem węglaanu sodu kwasów zawartych w trójchloroetylenie nie przyniosły pozytywnych wyników, mimo intensywnego mieszania i ogrzewania zobojętnianych próbek. Dobre wyniki uzyskano stosując do zobojętniania trójchloroetylenu związków organiczne typu amin. Związki te są zarazem stabilizatorami i zapobiegają rozkładowi trójchloroetylenu w czasie jego destylacji i magazynowania. Do stabilizacji trójchloroetylenu stosuje się oprócz amin związki typu nadtlenczków organicznych, np. tlenek butylenu lub epichlorohydrynę - zapobiegające rozkładowi trójchloroetylenu z wydzieleniem fosfenu. Regenerowany trójchloroetylen stabilizowany odpowiednimi ilościami amin i nadtlenczków organicznych, a następnie destylowany posiada lekko alkaliczny odczyn $/5 \times 10^{-4}\%$ w przeliczeniu na NaOH/ i nie zawiera chloru, chlorków i fosfenu. Przeprowadzone badania trwałości tak regenerowanego trójchloroetylenu wykazały, że jest on stabilny w okresie 2 miesięcy magazynowania /tabl. 11/ w temperaturze pokojowej w opakowaniach z ciemnego szkła. Po tym okresie trójchloroetylen miał odczyn lekko alkaliczny i nie zawierał chloru, chlorków i fosfenu. Oprócz badania skuteczności oczyszczania trójchloroetylenu domieszkowanego w laboratorium znanymi ilościami substancji zanieczyszczających przeprowadzono również badania skuteczności oczyszczania trójchloroetylenu odpadowego, pochodzącego z różnych procesów technologicznych przemysłu półprzewodnikowego. Próby regeneracji obejmujące oddzielenie warstwy wodnej, zobojętnianie, stabilizację i destylację przy orosieniu 5:1 prowadziły do uzyskania trójchloroetylenu, odpowiadającego wymaganiom normy na trójchloroetylen cz.d.a. Trójchloroetylen o czystości specjalnej do półprzewodników uzyskiwano poddając otrzymane wyżej próbki trójchloroetylenu ponownej destylacji przy orosieniu 5:1.

Widma regenerowanego trójchloroetylenu - wykonane na spektrofotometrze w podczerwieni i ultrafiolecie - są identyczne z widmami trójchloroetylenu sp.cz. do pp. Badania płytek krzemowych mytych w regenerowanym trójchloroetylenie /metoda ATR/ nie wykazały absorpcji zanieczyszczeń na ich powierzchni. Próby technologiczne mycia płytek krzemowych w regenerowanym trójchloroetylenie wykazały jego przydatność do tego celu.

Wyniki badania stabilności regenerowanego trójchloroetylenu

Ilość dni po destylacji	Partia I ^{x/}			Partia II ^{xx/}		
	zasadowość %	chlor wg normy	fosgen wg normy	zasadowość %	chlor wg normy	fosgen wg normy
0	0,0016	brak	brak	0,0007	brak	brak
7	0,0012	"	"	0,0006	"	"
14	0,0011	"	"	0,0006	"	"
30	0,0011	"	"	0,00045	"	"
60	0,001	"	"	0,0003	"	"

^{x/} I partię trójchloroetylenu regenerowano przez destylację na aparaturze do destylacji prostej, a następnie na kolumnie przy orosieniu 5:1. Do obu destylacji dodano stabilizatory /0,1% epichlorohydryny i 0,01% trójetyloaminy/.

^{xx/} II partię trójchloroetylenu regenerowano j.w., lecz z mniejszą ilością stabilizatorów, tj. 0,05% epichlorohydryny i 0,005% trójetylaminy do obu destylacji.

2.5. Regeneracja alkoholu etylowego

Alkohol etylowy jest używany w przemyśle półprzewodnikowym głównie do mycia płytek krzemowych i elementów półprzewodnikowych, po ich uprzednim umyciu w trójchloroetylenie. W związku z tym ilość zanieczyszczeń występujących w alkoholu etylowym jest niewielka. Jest on zanieczyszczony głównie trójchloroetylenem, wodą, kwasami oraz niewielką ilością wosków, klejów, piceiny i soli mineralnych.

Nie znaleziono publikacji na temat oczyszczania alkoholu etylowego z przemysłu elektronicznego. Publikowane są metody regeneracji alkoholu etylowego z innych przemysłów. Chrizman [52] podaje np. metodę regeneracji alkoholu etylowego zanieczyszczonego smarami, olejami oraz drobnoziarnistymi proszkami metali, polegającą na adsorpcji zanieczyszczeń na świeżo palonym wapień /10% wagowych w stosunku do alkoholu/ oraz późniejszej destylacji alkoholu w specjalnie do tego celu opracowanym aparacie.

Artykułow 58 podaje metodę regeneracji alkoholu etylowego zanieczyszczonego estrami, kwasami i związkami siarki, polegającą na zobojętnianiu kwasów alkaliem, utlenianiu niektórych zanieczyszczeń organicznych nadmanganianem potasu oraz późniejszej destylacji alkoholu w kolumnie destylacyjnej o 40 półkach teoretycznych.

W związku z brakiem gotowych opracowań na temat regeneracji alkoholu etylowego pochodzącego z przemysłu elektronicznego, przeprowadzono badania nad oczyszczeniem alkoholu domieszkowanego substancjami zanieczyszczającymi go w procesach technologicznych. Wykaz zanieczyszczeń, ich ilość, sposób oczyszczania alkoholu oraz uzyskane wyniki podano w tabl. 12.

Zanieczyszczenia występujące w alkoholu etylowym i wyniki oczyszczania

Lp.	Zanieczyszczenie wprowadzone	Ilość zanieczyszczenia	Sposób oczyszczania	Uzyskany wynik
1	trójchloroetylen	10%	destylacja przy orosieniu 5:1	pozytywny
2	olej maszynowy	1%	destylacja przy orosieniu 5:1	pozytywny
3	kwask fluorowodorowy	0,5%	zobojętnianie CaO	pozytywny
4	kwask azotowy	0,5%	zobojętnianie CaO	pozytywny
5	kwask siarkowy	0,5%	zobojętnianie CaO zobojętnianie Na ₂ CO ₃	negatywny pozytywny
6	kwask octowy	0,5%	zobojętnianie CaO	pozytywny

Z analizy widma w UV wynika, że trójchloroetylen oddestylowuje z alkoholu etylowego już w czasie jednokrotnej destylacji przy orosieniu 5:1, w postaci potrójnego azeotropu trójchloroetylen-alkohol etylowy-woda o składzie odpowiednio 78,4% wagowych, 16,1% wagowych, 5,5% wagowych i temperaturze wrzenia 67°C. Oleje maszynowe nisko krzepnące nie destylują razem z etanolem i pozostają w pogonie już przy orosieniu 5:1. Kwasy nieorganiczne zobojętniają się tlenkiem wapnia i sodą, dając sole nieorganiczne pozostające w pogonie. Woda występująca w próbkach przeznaczonych do regeneracji, zwykle w ilościach 10-25% powinna być oddzielona od alkoholu do zawartości maks. 4% objętościowych. Z przeprowadzonych prób wynika, że zarówno przy orosieniu 5:1, jak i 10:1 zawartość wody w alkoholu utrzymuje się na poziomie 6-7% objętościowych. Oddzielenie wody od alkoholu etylowego do składu azeotropowego, tj. do 96%, wymaga kolumn destylacyjnych o kilkudziesięciu półkach [39]. Stąd regenerację alkoholu etylowego prowadzą wyspecjalizowane zakłady Państwowego Monopolu Spirytusowego.

3. PODSUMOWANIE

Autorzy przedstawili w pracy zawarte w literaturze metody badań nad określaniem zanieczyszczeń jonowych na płytkach krzemowych. Przedstawiono metodę ATR w zastosowaniu do określania stopnia zanieczyszczenia płytek krzemu przez substancje organiczne. Metoda ta może służyć jako dokładna metoda określająca minimalne czasy i skuteczność mycia płytek.

Przeanalizowano mechanizmy powstawania zanieczyszczeń jonowych na płytkach i uzasadniono konieczność normowania metali na poziomie 10^{-5} ÷ 10^{-6} % wagowych.

Przedstawiono także teoretyczne próby "programowania" rozpuszczalników na podstawie metody analizy termicznej. Zdaniem autorów istnieją możliwości znalezienia efektywnych rozpuszczalników mieszanych z silnym efektem synergicznym.

Przedstawiono wyniki badań nad usuwaniem dozowanych zanieczyszczeń z rozpuszczalników i analizę izobar wrzenia zanieczyszczenie-rozpuszczalnik. Wynikiem tych badań są opracowane w ONPMP technologie regeneracji. Uzyskane tą drogą rozpuszczalniki przeszły pomyślne próby technologiczne.

LITERATURA

1. Kern W.: *Solid State Technology* 1, 1972, 34-38 i 2, 1972, 39-45
2. Keiler D.: *Solid State Electronics* 6, 1963, 605-610
3. Wolsky S.P., Rodriguez P. M., Waring W.: *J. Electrochem. Soc.* 103, 1956, 606
4. Harvey W. W., La Fleur W. L., Gatos C. H.: *J. Electrochem. Soc.* 109, 1962, 155
5. Larrabee G. B., Heinen K. G., Harrell S. A.: *J. Electrochem. Soc.* 114, 1967, 867
6. Yurash B., Deal B. E.: *J. Electrochem. Soc.* 115, 1968, 1191
7. Reider S.J., Flitsch R.: *J. Electrochem. Soc.* 118, 1971, 1011
8. Strojek J. i in.: *Sprawozdanie Instytutu Fizykochemii i Technologii Polimerów Politechniki Śląskiej*, 1975
9. Harrich N. J.: *Internal Reflection Spectroscopy*. New York, Interscience Publishers Willey and Sons, 1967
10. Buchowski H. i in.: *Sprawozdanie Zakładu Chemii Fizycznej Politechniki Warszawskiej*, 1975
11. *ibid.* 1976
12. Jackson L.C.: *Adhesives Age* 12, 1974, 23
13. Fritzsche D. *Angew. Chem.* 46, 1933, 241
14. Kojima K., Tochigi K., Seki M., Toge K.: *Kagaku Kagaku* 32, 1968, 149
15. Masoshi Y.: *Kagaku Kagaku* 31, 1967, 451
16. Hellwig Van Winkle: *Ind. ENG. Chem.* 45, 1953, 524
17. Anton J., Jakob V.: *Pat. Franc.* 2 082 148 /CI C 07c/
18. Brundige J.: *Pat. RFN* 2 037 275 /CI C 07c/
19. Wilszay K.: *Pat. ZSRR* 288 745 /CI C 07c/
20. Tallmadge J. A., Canjar L.N.: *Ind. Eng. Chem.* 16, 1954, 1279
21. Matia M.: *Pat. USA* 3 419 477 /CI 203-67/, 1968
22. Hirose Y.: *Kagaku Kagaku* 34/3/, 1970, 305-309, *C. A.* 73, 4, 1970, 16781y
23. Jino M.: *J. Chem. Japan* 4/1, 1971 33-6, *C. A.*, 76, 4, 1972, 33737t
24. Smith S. G., Fainberg A. A.: *J. AM. Chem. Soc.* 83, 1961, 618
25. Sosankin: *Z. Prikl. Chimii.* 44/4, 1971, 950
26. Hatch Levis F.: *Isopropyl alkohol*, New York, Toronto, London, Mc Grow Hill Book Company, Inc. 1961
27. Fugma Mc.: *Pat USA.* 2 481 211, 1949
28. Standard Alcohol Company: *Pat Ang.* 560 712, 1944, *C.A.* 40, 36563, 1946
29. Amick E. H.: *Pat Franc.* 914 790, 1946
30. Graft A. R.: *Pat USA* 2 640 017, 1953
31. Areow M.: *Chim. Prom.* 1962, 368
32. Nishimoto Y.: *Pat. Jap.* 74 35 307 /CI 16B 41/1974
33. Catterall W.E.: *Pat. USA* 2 787 586, 1957
34. Evans T. W.: *Pat. USA* 2 140 694, 1935
35. Bremmer J. G. M.: *Pat. Franc.* 948 733, 1949
36. *Pat. Ang.* 566 025, 1944, *C. A.* 40, 57563, 1946
37. *Pat Franc.* 1 116 635, 1956
38. Catterall W. E.: *Pat. USA* 2 591 671, 1956
39. Stabnikow W. N.: *Pieregonka i rektyfikacja etylowego spirta*. Moskwa, Piszczeprow 1969
40. Verhoye L. A. J.: *J. Chem. Eng. Data* 13, 4 1968, 10
41. *Pat. USA* 2 022 274, 1936
42. *Pat. USA* 2 461 048 1949
43. Riddick T. A.: *Organic Solvents. Physical Properties and Method of Purification*, 1970
44. Bezborodko G. L.: *Plast Massy* 1961, 4, 1963.
45. Silvester V. K., Vesuder P.: *Chem. Age India* 25/6, 391-4, 1974
46. Samsonova N. I. i in.: *Tr. Wsiech. Naučno-Issled. Inst. Chim. Reakt. Csob. Chist. Chim. Wieśestw* 35, 1973, 24-9
47. Nagai E.: *Pat. Jap.* 71 03 124 /CI C 07c/, *C. A.* 74, 124761w, 1971
48. Ukihashi H.: *Pat. Jap.* 71 03 762 /CI C 07c/
49. *Idem.* *Pat. Jap.* 71 05 124 /CI C 07c/
50. Chrizman I. A.: *Dokł. Naftachim. Sekts. Baszk. Resp. Prawl. Wsiech. Chim. im. D. I. Mendelejewa* 10, 1973, 160-1
51. Nishihora A.: *Pat. Jap.* 72 45 723 /CI C 07c, C 09k/
52. Chrizman I. A.: *Dokł. Naftachim. Sekts. Baszk. Resp. Prawl. Wsiech. Chim. im. D. I. Mendelejewa* 10, 1973 156-159
53. Babin E., Łozowoj P.: *Wopr. Chim. Chim. Technol. Resp. Mieźwied. Temat Naucz. Tech. sb.* 29, 1973, 48-52,

54. Young B. A.: Pat. USA 3 483 092 /CI 203-1, B 01d/ 1969
55. Pashoff B. Devigne J. P., Lelu A.: Pat Franc. 2 163 883 /CI B 01d 23/00, B 01d 3/00/, 1973
56. Dahlberg J.: Pat. RFN 2 109 310 /CI C 07c/, 1971
57. Morijama Itsuro: Pat. Jap. 72 37 402 /CI 07c/, 1972
58. Artynkuov W. G.: Pat. ZSRR 412 251 /CI C 12f/, 1974
59. Balasubramanian S.N., Banerjee S. C., Doreiswamy L. K.: Brit. Chem. Eng. 11, 12, 1540, 1966
60. Jaworska H., Strzembicka E. Woźnica D., Wiśniewska I. Recko W. M.: Sprawozdanie wewnętrzne ONPMP nr 14/80357/75, 1976

SPIS TREŚCI

Wstęp	3
1. Stosowanie rozpuszczalników w przemyśle półprzewodnikowych	4
1.1. Badanie sorpcji zanieczyszczeń na płytkach półprzewodnika	4
1.2. Czystość rozpuszczalników stosowanych w przemyśle półprzewodnikowym	8
1.3. Oczyszczanie rozpuszczalników	17
1.4. Omówienie teoretycznych badań nad rozpuszczalnikami	19
2. Regeneracja rozpuszczalników	20
2.1. Stan zagadnienia	20
2.2. Regeneracja acetonu	23
2.3. Regeneracja alkoholu izopropylowego	32
2.4. Regeneracja trójchloroetyleny	36
2.5. Regeneracja alkoholu etylowego	39
3. Podsumowanie	40
Literatura	42

