

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS
INDUSTRIALES Y DE TELECOMUNICACIONES

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y
QUÍMICA INORGÁNICA



APLICACIÓN DE LA TECNOLOGÍA DE CAMBIO IÓNICO EN LA PURIFICACIÓN DE ÁCIDO FLUORHÍDRICO

**MEMORIA DE TESIS DOCTORAL PARA OPTAR AL TÍTULO
DE DOCTOR POR LA UNIVERSIDAD DE CANTABRIA**

PROGRAMA DE DOCTORADO EN INGENIERÍA QUÍMICA Y DE PROCESOS

JOSÉ LUIS FERNÁNDEZ HERNÁNDEZ

DIRECTORES DE TESIS:

DR. ÁNGEL IRABIEN GULÍAS

DR. IÑAKI FERNÁNDEZ-OLMO

FEBRERO 2013



Para Ana.



**Memoria de Tesis Doctoral presentada para optar
al título de Doctor por la Universidad de Cantabria.**

Programa de Doctorado en Ingeniería Química y de Procesos (P.O.P en Ingeniería Química y de Procesos, BOE núm. 165, de 9 de julio de 2008. RUCT: 4000530) con Mención hacia la Excelencia (BOE núm. 253, de 20 de Octubre de 2011. Referencia: MEE2011-0031)



AGRADECIMIENTOS

La realización de esta Tesis no hubiera sido posible sin la colaboración y ayuda de numerosas personas e instituciones. La contribución de cada una de ellas es de diversa índole, tanto personal como científica y técnica, pero todas han sido esenciales para que este trabajo haya llegado a su fin. Por eso me gustaría expresar mi más sincero agradecimiento a todas ellas.

En primer lugar: a mis padres y hermana, por su apoyo incondicional, por el gran esfuerzo que han realizado para mi formación, su paciencia, confianza y cariño, y su continua preocupación e interés, ya que gracias a ellos he podido llegar hasta aquí. A Sara, por su optimismo sin el cual no hubiera empezado esta tesis y la mezcla de motivación, apoyo, alegría y cariño que me ha transmitido siempre y por la que he conseguido terminarla.

Quiero expresar mi agradecimiento a mis directores de tesis: Dr. Ángel Irabien y Dr. Iñaki Fernández, por haberme dado la oportunidad de introducirme en el mundo de la investigación y de realizar esta Tesis Doctoral. Por sus constantes consejos, dedicación y ayuda a nivel científico, así como por el trato cordial que me han brindado. Su rigor, capacidad de análisis, claridad y orden de ideas han sido modelos a imitar en el desarrollo de mi trabajo.

Agradezco a todo el personal del Departamento, desde los profesores, personal administrativo y laboral y a todos mis compañeros de tercer ciclo por el trato amable y desinteresado que me han ofrecido en todo momento y por todos los medios puestos a mi alcance para el desarrollo de esta tesis.

Tengo también el placer de agradecer al profesor Dr. Wolfgang H. Höll (in memoriam) del Institute of Technical Chemistry, Sección WGT del Forschungszentrum Karlsruhe por aceptarme como invitado y por sus interesantes discusiones durante la estancia en su laboratorio

Por último agradezco al Ministerio de Educación y Ciencia la concesión de la beca FPI, dentro del proyecto PPQ2003-00546, que ha permitido la elaboración de este trabajo de Tesis Doctoral y a la empresa Derivados del Flúor S.A. por el suministro de las muestras utilizadas.

ÍNDICE

RESUMEN / ABSTRACT	9
1. PLANTEAMIENTO	17
1.1 DEMANDA DE PRODUCTOS QUÍMICOS ULTRAPUROS EN LA INDUSTRIA DE LOS SEMICONDUCTORES	21
1.1.1 FABRICACIÓN DE SEMICONDUCTORES DE SILICIO.	22
1.1.2 FABRICACIÓN DE CÉLULAS FOTOVOLTAICAS.	25
1.1.3 PRINCIPALES PRODUCTOS QUÍMICOS UTILIZADOS.	30
1.1.4 ESTÁNDARES DE CALIDAD PARA PRODUCTOS QUÍMICOS EMPLEADOS EN LA INDUSTRIA DE SEMICONDUCTORES.	34
1.1.5 EL HF EN LA INDUSTRIA DE SEMICONDUCTORES.	37
1.2 HF COMO PRODUCTO PARA LA INDUSTRIA DE SEMICONDUCTORES	39
1.2.1 HF COMO PRODUCTO COMERCIAL BÁSICO.	39
1.2.2 ALTERNATIVAS DE PURIFICACIÓN.	42
1.2.3 CALIDADES DE HF DISPONIBLES PARA LA INDUSTRIA DE SEMICONDUCTORES.	52
1.3 PURIFICACIÓN DE HF MEDIANTE INTERCAMBIO IÓNICO	58
1.3.1 HF: ÁCIDO DÉBIL.	58
1.3.2 INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DEL ÁCIDO.	59
1.3.3 ESPECIACIÓN COMPLEJA DE ALGUNAS DE LAS IMPUREZAS.	65
1.3.4 NIVELES DE IMPUREZAS A ALCANZAR.	66
1.3.5 MEDIDAS DE SEGURIDAD NECESARIAS.	67

1.4 ANTECEDENTES, ENFOQUE Y OBJETIVOS	69
1.4.1 OBJETIVOS DEL TRABAJO.	69
1.5 BIBLIOGRAFÍA	71
2. DESARROLLO	77
2.1 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	81
2.1.1 EXPERIMENTOS EN AGITADOR.	82
2.1.2 EXPERIMENTOS EN COLUMNA.	83
2.2 TÉCNICAS ANALÍTICAS	88
2.2.1 DETERMINACIÓN DE IMPUREZAS.	89
2.2.2 MEDIDA DEL PORCENTAJE DE HF.	97
2.3 CARACTERIZACIÓN DEL HF GRADO TÉCNICO	99
2.3.1 DETERMINACIÓN DE IMPUREZAS.	99
2.3.2 ESTUDIOS DE PURIFICACIÓN PRELIMINARES PARA IDENTIFICAR EL CARÁCTER IÓNICO DE IMPUREZAS EN HF DILUIDO.	102
2.4 PURIFICACIÓN MEDIANTE RESINAS COMERCIALES	108
2.4.1 SELECCIÓN Y CARACTERÍSTICAS DE LAS RESINAS COMERCIALES PARA LA PURIFICACIÓN DE HF DILUIDO.	108
2.4.2 ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN DE LAS RESINAS EN MEDIO DE ÁCIDO FLUORHÍDRICO.	110
2.4.3 COMPARACIÓN DE LA PURIFICACIÓN DE DOS PARTIDAS CON DIFERENTE CARGA DE IMPUREZAS.	112
2.4.5 COMPARACIÓN DE RESINAS COMERCIALES EN LA PURIFICACIÓN DE HF CON ALTA CARGA DE IMPUREZAS.	126

2.5 BÚSQUEDA Y SELECCIÓN DE RESINAS SELECTIVAS PARA ELIMINAR As, Fe Y Cr	139
2.5.1 PRUEBAS PRELIMINARES.	147
2.5.2 INFLUENCIA DEL CAUDAL Y VOLUMEN DE LECHO EN LA PURIFICACIÓN DE HF MEDIANTE LA RESINA PUROLITE D-3777.	154
2.5.3 INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE HF EN LA PURIFICACIÓN DE HF MEDIANTE LA RESINA FUJI PEI-CS-07.	158
2.6 BIBLIOGRAFÍA	164
3. CONCLUSIONES / CONCLUSIONS	171
4. DIFUSIÓN DE RESULTADOS	181
4.1 ARTICULOS PUBLICADOS	183
4.2 COMUNICACIONES A CONGRESOS	183
ANEXOS	
A.1 LISTADO DE FIGURAS.	
A.2 LISTADO DE TABLAS Y GRÁFICOS.	
A.3 ARTICULOS PUBLICADOS.	
A.4 COMUNICACIONES A CONGRESOS.	

RESUMEN / ABSTRACT

RESUMEN / ABSTRACT

La industria electrónica ha experimentado un rápido desarrollo en las últimas décadas y se espera que este crecimiento continúe en el futuro y dentro del amplio rango de productos que abarca, los semiconductores ocupan un lugar prioritario. En una de sus aplicaciones más importantes, el ácido fluorhídrico (HF) diluido se emplea para la limpieza de las capas de óxido en la fabricación de discos de silicio y circuitos integrados. Un factor crítico durante este proceso de limpieza es la pureza del HF utilizado, ya que la presencia de impurezas metálicas en los circuitos pueden hacerlos inservibles o empeorar sus propiedades.

Este trabajo tiene como objeto estudiar la viabilidad de la tecnología de intercambio iónico para la obtención de ácido fluorhídrico diluido con la pureza requerida en la industria electrónica y fotovoltaica, dando un primer paso para su utilización como alternativa a la destilación en la fabricación de HF ultrapuro. Debido a este enfoque, centrado en el proceso de fabricación de HF grado electrónico, se han utilizado únicamente muestras de HF de grado técnico procedentes de una planta de fabricación, lo que ha aumentado la dificultad del estudio debido al gran número de impurezas presentes y a la complejidad de las especies.

Mediante la realización de diversos experimentos con resinas convencionales se ha conseguido la retención de todas las impurezas, excepto As, Cr y Fe, por debajo de los límites marcados por la norma SEMI C-29 de referencia. Para la eliminación de As, Cr y Fe ha sido necesario emplear resinas no comunes. En ambos casos la obtención de HF ultrapuro se ve favorecida por la utilización de una baja concentración de ácido lo que va a ser un factor determinante en la aplicación de la tecnología de intercambio iónico en la purificación de HF.

Se ha realizado una planificación experimental dirigida a estudiar las variables claves de la purificación de HF como son los iones limitantes, la capacidad de las resinas y la especiación de las impurezas, así como las variables que afectan a la operación en lecho fijo: caudal y concentración de HF e impurezas.

Esta tesis doctoral ha sido realizada dentro del grupo de investigación DePRO, Desarrollo de Procesos Químicos y Control de Contaminantes, del Departamento de Ingeniería Química y Química Inorgánica de la Universidad de Cantabria, integrado en la Unidad de Sostenibilidad de la Producción de Cantabria (SOSPROCAN-DePRO), en el marco del proyecto: *Desarrollo de procesos para la purificación de HF y recuperación de Fluoruros (PPQ2003 - 00546)* financiado por el Ministerio de Educación y Ciencia dentro del Programa Nacional de Procesos y Productos Químicos, y de una beca FPI (BES2004 - 4488) del Ministerio de Educación y Ciencia dentro del mismo proyecto de investigación. La formación se completó a través de una estancia de tres meses en el Institut für Technische Chemie del Forschungszentrum Karlsruhe de Alemania.

ABSTRACT

The electronic industry has shown a fast growth in recent decades and it is expected to continue in the next future. The electronic industry covers a wide range of activities and the semiconductor industry plays a very important role. In the manufacture of semiconductors, diluted hydrofluoric acid (HF) is used to clean the oxide layers of silicon wafers and integrated circuits. A critical factor during this cleaning process is the purity of the used HF, the presence of metal impurities in electronic circuits can make their properties useless or worse.

This work aims to study the technical feasibility of ion exchange technology for the production of diluted hydrofluoric acid with the required purity in electronic and photovoltaic industries, as first step for use of ion exchange as a technical alternative to distillation in the industrial production of ultrapure HF. Considering the practical focus of producing electronic grade HF, real HF technical grade samples from a production plant have been used, thus increasing the difficulties of the present work due to the large number of impurities and species complexity.

An experimental planning has been done to study the key variables of the HF purification process such as the limiting ions, the resin's capacity or the impurities speciation. Additionally, variables affecting the HF purification in fixed-bed operation such as feed flow rate and concentration of HF and impurities were also studied.

The capture of all the impurities, except As, Cr and Fe, below the limits set by the SEMI C-29 standard using conventional resins has been obtained by completing a variety of different experiments. For the elimination of As, Cr and Fe it has been necessary to use special ion

exchangers. In both cases, the ultra purification of HF is preferred by the use of a low acid concentration which is going to be a determining factor in the application of ion exchange technology to the HF purification.

This work has been performed in the research group DePRO, Chemical Process Development and Control of Pollutants, in the Department of Chemical Engineering and Inorganic Chemistry, University of Cantabria, which is part of the Sustainability Unit of Production of Cantabria (SOSPROCAN) under the project: *Development of processes for the purification of HF and Fluorides recovery (PPQ2003 - 00546)* funded by the Ministry of Education and Science in the National Program of Chemicals and Processes, and a fellowship FPI (BES2004 - 4488) of the Ministry of Education and Science of the former research project. The training was completed through a three months internship at the Institut für Technische Chemie of the Forschungszentrum Karlsruhe in Germany.

PLANTEAMIENTO



1. PLANTEAMIENTO	21
1.1 DEMANDA DE PRODUCTOS QUÍMICOS ULTRAPUROS EN LA INDUSTRIA DE LOS SEMICONDUCTORES	21
1.1.1 FABRICACIÓN DE SEMICONDUCTORES DE SILICIO.	22
1.1.2 FABRICACIÓN DE CÉLULAS FOTOVOLTAICAS.	27
1.1.3 PRINCIPALES PRODUCTOS QUÍMICOS UTILIZADOS.	30
1.1.4 ESTÁNDARES DE CALIDAD PARA PRODUCTOS QUÍMICOS EMPLEADOS EN LA INDUSTRIA DE SEMICONDUCTORES.	34
1.1.5 EL HF EN LA INDUSTRIA DE SEMICONDUCTORES.	37
1.2 HF COMO PRODUCTO PARA LA INDUSTRIA DE SEMICONDUCTORES	39
1.2.1 HF COMO PRODUCTO COMERCIAL BÁSICO.	39
1.2.2 ALTERNATIVAS DE PURIFICACIÓN.	42
1.2.3 CALIDADES DE HF DISPONIBLES PARA LA INDUSTRIA DE SEMICONDUCTORES.	52
1.3 PURIFICACIÓN DE HF MEDIANTE INTERCAMBIO IÓNICO	58
1.3.1 HF: ÁCIDO DÉBIL.	58
1.3.2 INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DEL ÁCIDO.	59
1.3.3 ESPECIACIÓN COMPLEJA DE ALGUNAS DE LAS IMPUREZAS.	65
1.3.4 NIVELES DE IMPUREZAS A ALCANZAR.	66
1.3.5 MEDIDAS DE SEGURIDAD NECESARIAS.	67
1.4 ANTECEDENTES, ENFOQUE Y OBJETIVOS	69
1.4.1 OBJETIVOS DEL TRABAJO.	69
1.5 BIBLIOGRAFÍA	71

1. PLANTEAMIENTO

1.1 DEMANDA DE PRODUCTOS QUÍMICOS ULTRAPUROS EN LA INDUSTRIA DE LOS SEMICONDUCTORES

La industria electrónica ha experimentado un rápido crecimiento en las últimas décadas lo que la ha llevado a ser uno de los sectores más importantes de la economía y se espera que este crecimiento continúe en el futuro. La industria electrónica maneja productos muy variados siendo los semiconductores unos de los principales.

Los semiconductores son materiales cuya conductividad varía con la temperatura, pudiendo comportarse como conductores o como aislantes. Pero se desean variaciones de la conductividad no con la temperatura sino eléctricamente controlables por el hombre. Para conseguir esto, se introducen átomos de otros elementos en el semiconductor. Estos átomos se llaman impurezas y tras su introducción, el material semiconductor presenta una conductividad controlable eléctricamente.

La fabricación de semiconductores es un proceso complejo y delicado en el que se emplean más de doscientos productos químicos de gran pureza y ha sido la demanda de la industria electrónica la que ha incrementado

la producción de productos químicos de gran pureza en la última década. Los bajos niveles de impurezas requeridos en estos productos químicos se deben a los defectos que las impurezas pueden generar en los materiales semiconductores, que hacen que los circuitos electrónicos tengan una menor fiabilidad y un menor tiempo de uso.

De entre estos productos el ácido fluorhídrico (HF) representa el 17%^{1,2}, como se indica en la Figura 1.1.1, donde se muestran los productos químicos más utilizados en la industria de semiconductores.

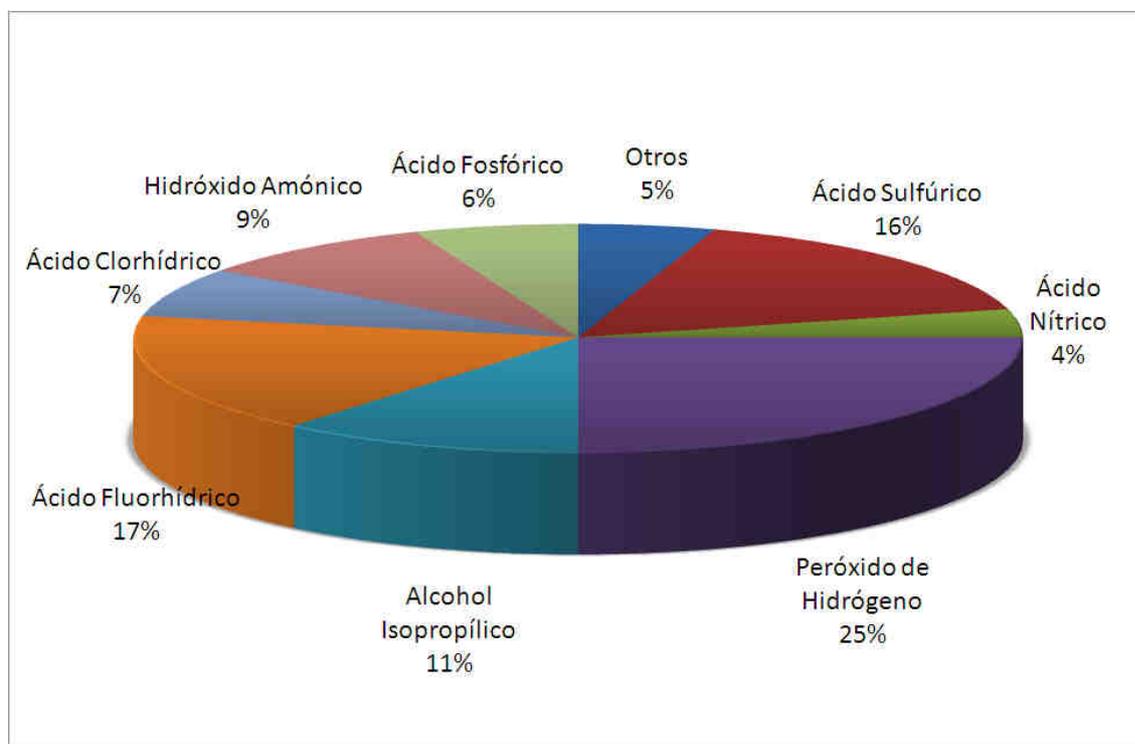


FIGURA 1.1.1 Productos químicos utilizados en la industria de los semiconductores².

1.1.1 Fabricación de semiconductores de silicio.

El material semiconductor más utilizado es el silicio. El silicio está presente en abundancia en la naturaleza, presenta buenas propiedades

mecánicas, su purificación es relativamente sencilla y puede ser fácilmente oxidado lo que le hace preferible frente a otros semiconductores como el germanio.

El proceso de fabricación de las obleas de silicio es realizado en *salas blancas*, salas con un ambiente controlado para mantener una baja concentración de contaminantes, necesarias debido a la complicación y delicadeza del proceso de fabricación de las obleas de silicio para semiconductores.

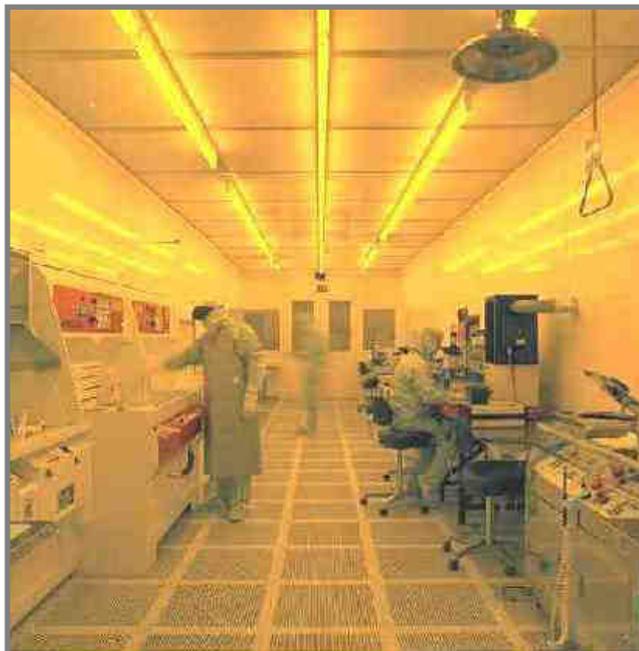


FIGURA 1.1.2 Sala blanca.

La fabricación de un microcircuito comienza con el corte de cilindros de silicio ultrapuro para obtener obleas de 10 a 30 cm de diámetro. El silicio puro es casi un aislante, pero la adición de determinadas impurezas, llamadas impurificadores, añadidas en concentraciones de 10 a 100

partes por millón, convierten al silicio en conductor de la electricidad. Sobre una oblea pueden hacerse centenares de microcircuitos.

Hay cinco pasos principales del proceso de fabricación de las obleas de silicio: oxidación, litografía, grabado, impurificación, deposición química de vapor³.

OXIDACIÓN

El primer paso en el procesamiento de dispositivos semiconductores consiste en la oxidación de la superficie exterior de la oblea para hacer crecer una capa delgada de dióxido de silicio (SiO_2). Esta capa protege en primer lugar la superficie de impurezas y sirve además de máscara en el proceso de difusión posterior. La oxidación, que se suele llamar oxidación térmica, tiene lugar en un horno de difusión de alta temperatura. La capa protectora de óxido se puede obtener sometiendo a las obleas de silicio a una atmósfera que contenga oxígeno mediante el proceso denominado oxidación seca, o bien, mediante oxígeno combinado con vapor de agua, dando lugar a la oxidación húmeda. La temperatura del horno varía de 800°C a 1.300°C . También pueden añadirse compuestos de cloro en forma de cloruro de hidrógeno que ayudan a controlar las impurezas no deseadas.

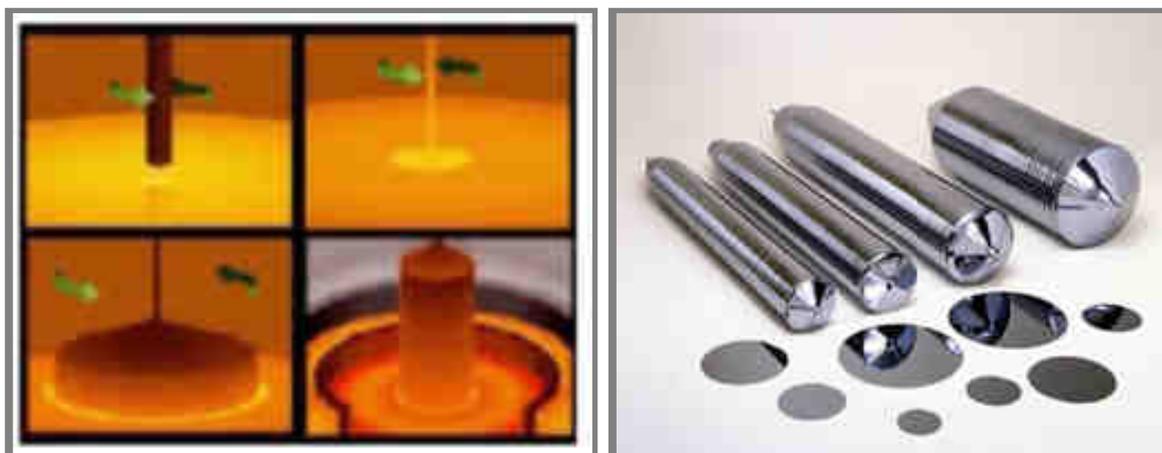


FIGURA 1.1.3 Obleas de silicio.

LITOGRAFÍA

La litografía, también conocida como fotolitografía o enmascaramiento, es un método para formar patrones exactos sobre la oblea oxidada. Un microcircuito electrónico se construye capa por capa y cada una de estas capas recibe un patrón de una máscara especificada en el diseño del circuito. Cada máscara delimita el modelo de las zonas conductoras y aislantes que se transfieren a la oblea mediante fotolitografía.

La necesidad de que la superficie exterior de la oblea se encuentre libre de partículas y contaminación exige una limpieza frecuente, los métodos de limpieza más frecuentes son:

- Lavado con agua desionizada y detergente.
- Disolvente: alcohol isopropílico, acetona, etanol, terpenos.
- Ácido: fluorhídrico, sulfúrico, clorhídrico, nítrico o mezclas.
- Cáustico: hidróxido de amonio.

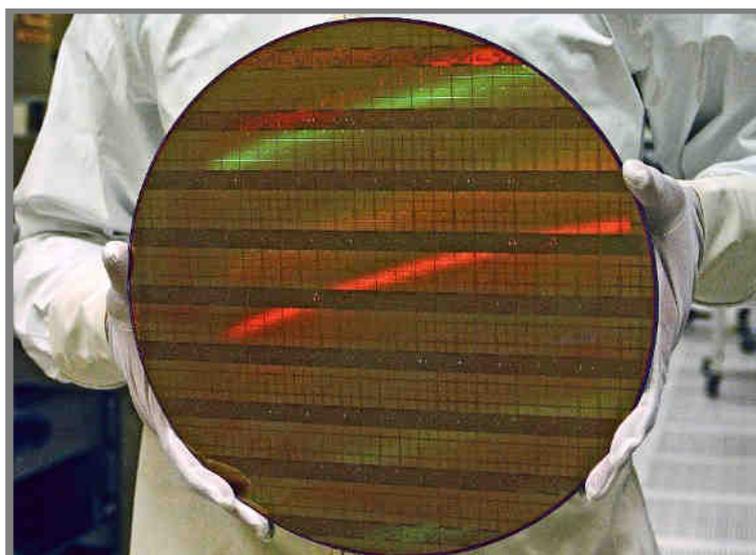


FIGURA 1.1.4 Oblea litografiada.

GRABADO

El grabado elimina las capas de óxido, los metales y el polisilicio, así como los protectores, de acuerdo con los patrones deseados, delimitados por la protección. El grabado en húmedo es el más utilizado y consiste en el empleo de soluciones que contienen mordientes (normalmente una mezcla de ácidos) en la concentración deseada, que reaccionan con los materiales a eliminar. El grabado seco emplea gases reactivos en condiciones de vacío para eliminar las capas deseadas no cubiertas por el protector.

IMPURIFICACIÓN

Para lograr modificar la conductividad existen dos tipos de impurezas, las P y las N, y para lograr el funcionamiento de todos los dispositivos semiconductores es esencial realizar la unión eléctrica entre regiones P y N. Estas uniones permiten el paso de corriente en un sentido con mucha más facilidad que en el opuesto, constituyendo la base de los efectos de diodo y transistor.

En un circuito integrado, es preciso introducir un número controlado de impurezas elementales en determinadas regiones grabadas de la oblea de silicio. Para ello se pueden recurrir a técnicas de difusión o de implantación iónica.

DEPOSICIÓN QUÍMICA DE VAPOR

El depósito de vapores de sustancias químicas consiste en la formación de capas adicionales de material sobre la superficie de la oblea de silicio. Consiste en el suministro de cantidades controladas de los gases fuente de silicio o nitruro, junto con los gases portadores, como nitrógeno o

hidrógeno, e impurezas gaseosas si se desean, para la reacción química en la cámara del reactor. Se aplica calor para suministrar la energía necesaria para la reacción química y además, se controlan las temperaturas superficiales del reactor y de las obleas.

Esta capa adicional puede tratarse de una película delgada de la misma estructura cristalina que el sustrato existente en la capa de oblea y sirve de matriz para procesos de difusión sucesivos o puede ser de otro material diferente que proporciona las características necesarias para diversas aplicaciones.



FIGURA 1.1.5 Resultado final del proceso de fabricación de obleas de silicio.

1.1.2 Fabricación de células fotovoltaicas.

La célula fotovoltaica es un dispositivo semiconductor capaz de convertir los fotones en electricidad de una forma directa e inmediata. Los fotones de la luz chocan contra la célula y son absorbidos por el material semiconductor. Los electrones salen despedidos de sus átomos respectivos, recorriendo el semiconductor y produciendo electricidad.

Complementariamente a este efecto, se crean huecos de carga positiva, que fluyen en dirección opuesta a la de los electrones.

Cuando la luz solar bombardea con fotones la superficie de un semiconductor, los pares electrones-huecos creados se desplazan hacia zonas no iluminadas donde se recombinan y estabilizan al perder actividad, pero al moverse ambos en la misma dirección no se produce corriente eléctrica. Para que se produzca es necesario que los pares electrones-huecos se muevan en direcciones opuestas. Esto se consigue creando un campo eléctrico en el interior del semiconductor.

Existen varias formas de crear un campo eléctrico en el interior de un semiconductor, y casi todas ellas se basan en el potencial de contacto y la diferente afinidad que ciertos materiales tienen por los electrones.

Las células solares se suelen fabricar a partir de barras de silicio cortadas en rodajas u obleas y tratadas químicamente de forma distinta por cada cara.

Para el grabado de la superficie o para la eliminación de la superficie dañada, la mayoría de la industria fotovoltaica emplea hidróxido sódico como agente de grabado, ya que es un producto considerablemente más barato y fácil de conseguir que los convencionales agentes de grabado ácido⁴. Después del grabado, las obleas necesitan ser limpiadas, porque el sodio contenido en la solución grabadora es por sí mismo un contaminante extremadamente nocivo. Los procesos de limpieza son los mismos que los usados en la industria de los semiconductores. Usándose el ácido fluorhídrico para la limpieza de la oblea y para dopar el óxido eliminado.

Tras secar las obleas completamente se introducen en un horno de difusión a 900°C. La oblea de silicio originariamente es un material con

defecto de electrones, denominado de tipo P. En el horno se bombardea una de las caras con un gas de fósforo que crea una zona de material tipo N o con exceso de electrones. Con esto se consigue tener una unión P-N. De este modo cuando incide radiación sobre la cara negativa o N de las células, se genera una tensión entre las dos capas y fluye una corriente entre los polos positivo y negativo.

Para aprovechar mejor la radiación solar, se aporta a las células una capa de nitruro de silicio en la cara negativa, que además de proporcionarles el típico color azul, produce dos efectos que mejoran la eficiencia. Por un lado, mejora la captación de la radiación solar al disminuir el coeficiente de reflexión, ya que el silicio desnudo refleja la mayoría de la radiación incidente. Por otro lado, gracias al nitrógeno presente en el nitruro de silicio, se incrementa la potencia de las células.

Al final del proceso de fabricación, las células son clasificadas según su eficiencia y aspecto visual. La medición de potencia se realiza con un simulador solar en el que se chequea cada célula y se clasifica en una de las 48 clases existentes.



FIGURA 1.1.6 Diferentes etapas del proceso de fabricación de obleas para paneles fotovoltaicos.

1.1.3 Principales productos químicos utilizados.

En la industria de los semiconductores son varios los productos químicos ultrapuros utilizados en la fabricación de las obleas de silicio.

TABLA 1.1.1 Productos químicos ultrapuros utilizados en la fabricación de obleas de silicio y concentraciones comerciales habituales.

Compuesto	Fórmula	Concentración estándar
Ácido acético	CH ₃ COOH	36%
Fluoruro de amonio	NH ₄ F	40%
Ácido acético glacial	CH ₃ COOH	99,5%
Acido clorhídrico	HCl	36%
Acido fluorhídrico	HF	49% / 4,9%
Acido nítrico	HNO ₃	67%
Acido fosfórico	H ₃ PO ₄	85%
Hidróxido potásico	KOH	50% ó 10%
Hidróxido sódico	NaOH	50% ó 10%
Peróxido de Oxígeno	H ₂ O ₂	30%
Acido sulfúrico	H ₂ SO ₄	96%

La mayor parte de los productos son utilizados durante las etapas de limpieza y grabado:

LIMPIEZA

Esta etapa es común tanto para la fabricación de obleas para semiconductores como para la fabricación de células fotovoltaicas.

Existen varios métodos para la limpieza de obleas, uno de los más comunes es la llamada limpieza RCA. El proceso de limpieza RCA es llevado a cabo antes del primer paso del proceso de alta temperatura para quitar residuos alcalinos que han quedado de la etapa de grabado, así como las trazas de metales presentes en cantidades dañinas en la superficie de la oblea.

La limpieza RCA, también llamada limpieza estándar, ha sido extensamente empleada en la industria de los semiconductores durante más de veinte años. Esta limpieza consiste en 3 pasos y es llevada a cabo en contenedores de cuarzo:

- **Eliminación de residuos orgánicos.**

La oblea se sumerge durante 15 minutos en un baño formado por hidróxido amónico, peróxido de hidrógeno y agua a 75°C.

Este paso elimina la contaminación orgánica de la oblea y disuelve partículas de la oxidación química del silicio. Es importante quitar cualquier contaminante orgánico al principio del proceso de limpieza porque algunos contaminantes orgánicos causan una incompleta oxidación del silicio y por lo tanto dan lugar a una contaminación parcial.

- **Eliminación del óxido formado.**

Se usa un baño formado por agua y ácido fluorhídrico a 20°C. La oblea se sumerge durante 15 segundos.

La finalidad de este paso es la de eliminar el óxido nativo que pudiera tener la oblea y el que pudiera haberse formado durante la etapa anterior de limpieza.

- **Eliminación de residuos metálicos.**

El tercer baño consiste en una mezcla de ácido clorhídrico, peróxido de hidrógeno y agua a 75°C, sumergiéndose la oblea durante 15 minutos.

Mediante este último paso se eliminan todas las impurezas metálicas aún presentes en la oblea.

Una estimación del volumen de productos químicos usados por una gran instalación de producción de dispositivos ULSI (Ultra Large Scale Integration) en la etapa de limpieza se indica en la Tabla 1.1.2⁵:

TABLA 1.1.2 Demanda de productos químicos para dispositivos ULSI en la etapa de limpieza.

Producto químico	Consumo (L/mes)
96% Ácido sulfúrico	30.000-60.000
30% Peróxido de hidrógeno	20.000-40.000
28% Hidróxido de amonio	10.000-20.000
37% Ácido clorhídrico	5.000-10.000
49% Ácido fluorhídrico	5.000-10.000

GRABADO

En la industria de los semiconductores existen dos categorías principales de grabado que son el grabado seco y el grabado húmedo. El grabado húmedo es el más empleado y consiste en el empleo de disoluciones que contienen mordiente (una mezcla de ácidos) en la concentración deseada, que reaccionan con los materiales a eliminar. En la Tabla 1.1.3 se puede ver una relación entre el material que se quiere grabar y los tipos de mordientes.

TABLA 1.1.3 Reactivos para grabado químico húmedo.

Material a grabar	Mordientes
Silicio policristalino (Si)	Ácidos fluorhídrico, nítrico, acético. Yodo. Hidróxido potásico. Diamina de etileno/ pirocatequina. Fluoruro amónico.
Dióxido de silicio (SiO ₂)	Grabado tamponado con óxido (BOE) – Ácido fluorhídrico y fluoruro amónico. Etilenglicol, éter de monometilo.
Nitruro de silicio (Si ₃ N ₄)	Ácidos fosfórico y fluorhídrico.
Grabado de óxido CVD	Fluoruro amónico. Ácidos acético y fluorhídrico.

El grabado seco consiste en el empleo de gases reactivos en condiciones de vacío en una cámara de alta energía, que también elimina las capas deseadas no cubiertas por el protector. En la Tabla 1.1.4 se muestran los gases empleados para el grabado en seco.

TABLA 1.1.4 Gases mordientes en plasma y materiales grabados.

Material	Gas
Polisilicio y silicio	CF + O ₂ , CCl ₄ o CF ₃ Cl, CF ₄ y HCl.
Dióxido de silicio (SiO ₂)	C ₂ F ₆ , C ₃ F ₈ , CF ₄ , SiF ₄ , C ₅ F ₁₂ , CHF ₃ , CCl ₂ F ₂ , SF ₆ , HF.
Nitruro de silicio (Si ₃ N ₄)	CF ₄ + Ar, CF ₄ + O ₂ , CF ₄ + H ₂ .

1.1.4 Estándares de calidad para productos químicos empleados en la industria de semiconductores.

La calidad requerida para los productos químicos empleados en la industria electrónica se ha ido incrementando durante más de 25 años en proporción al incremento en la complejidad de los dispositivos semiconductores.

El nivel de impurezas metálicas se refiere a la máxima concentración por cada metal, y hay al menos 35 elementos diferentes que son controlados habitualmente.

Hace más de diez años ya se predijeron los requerimientos necesarios de nivel de partículas para los productos químicos para el tratamiento húmedo para un desarrollo desde 250 partículas por ml, para la calidad VLSI para dispositivos de 1 MB hasta 0,01 partículas por ml para los 256 MB de DRAM.

TABLA 1.1.5 Calidades según nivel de impurezas.

Nivel de impureza	Calidades
1-10 ppm	Calidad electrónica.
10-500 ppb	Calidad MOS (Metal Oxide Semiconductor).
10-50 ppb	Calidad VLSI (Very Large Scale Integration).
10 ppb	Calidad ULSI (Ultra Large Scale Integration).
1 ppb	Calidad SLSI (Super Large Scale Integration).
100 ppt	Calidad XLSI (Extra Large Scale Integration).

Históricamente lo productos químicos de alta pureza han sido siempre pensados para aplicaciones de laboratorio, por lo que fueron los fabricantes de sustancias químicas puras para laboratorio los primeros suministradores que cubrieron la demanda de la industria electrónica.

En los primeros años, las especificaciones de los productos reflejaban las capacidades analíticas del momento y también consideraban la distribución natural de los elementos en el medioambiente¹.

Mejoras en la instrumentación química, concretamente el paso desde el análisis secuencial usando absorción atómica al análisis simultáneo usando espectrometría de masas (ICP-MS), influenciaron drásticamente en el desarrollo de las especificaciones. Debido a la mejora de los límites de detección y a la facilidad de los análisis, los clientes empezaron a requerir que un mayor número de elementos tuvieran niveles más bajos. Las especificaciones ULSI (máximo 10 ppb) fueron creadas y puestas en práctica, viniendo seguidamente el nivel SLSI (1 ppb) por requerimientos de los clientes.

En la mayoría de los casos, ir de calidades EG MOS hasta calidades VLSI y ULSI se consiguió seleccionando mejor los materiales. Mientras que la transición de 1 ppb hasta los 100 ppt requirió desarrollar un completo entendimiento de lo que la fabricación de productos de alta pureza conlleva.

Mirando una distribución global de calidades se puede ver que a pesar de que fue la industria electrónica la que impulsó la demanda de productos químicos de alta pureza (ULSI, SLSI, XLSI), productos químicos de menor pureza como EG MOS y VLSI todavía componen más del 50% del consumo global. Esto es debido a los grandes costes de fabricación y transporte, por lo que hay muchos productos químicos que sólo se fabrican en los grados de menor calidad. Hay una gran variedad de productos en la calidad EG MOS, un número reducido en las calidades VLSI y ULSI y un número aún menor en la calidad SLSI. Actualmente sólo siete productos químicos tienen especificaciones XLSI (100 ppt): ácido fluorhídrico, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, fluoruro amónico, hidróxido amónico, 2-Propanol y peróxido de hidrógeno.

Estos productos químicos son los únicos que pueden entrar en contacto con el silicio durante el proceso de limpieza, que es el proceso más crítico.

Para regular las especificaciones requeridas para los productos químicos usados en electrónica se publican las normas SEMI.

1.1.5 El HF en la industria de semiconductores.

Como se ha visto en el proceso de fabricación de las obleas para la industria de los semiconductores, el ácido fluorhídrico es usado en las etapas de pulimentado de la superficie y también como agente de grabado eliminando el óxido de la superficie de las obleas de silicio donde no hay máscara o patrón, mientras que en la fabricación de obleas para células fotovoltaicas es usado en la etapa de limpieza.

Dependiendo del tipo de aplicación, la concentración del HF a utilizar y los componentes de la mezcla van a variar:

- 49% HF → Eliminación rápida del óxido de silicio.
- BHF (Buffered HF) → Mezcla de HF y NH_4F a diferentes concentraciones 1 : 10, 1 : 20, 1 : 100. Eliminación a una velocidad media de la capa de óxido. Permite controlar la velocidad de grabado.
- HF diluido (%HF en peso < 5%) → Utilizado en la eliminación del óxido nativo, limpiezas y tratamientos superficiales.
- Mezclas de HF/HCl o HF/Glicerina → Utilizadas en aplicaciones especiales.

En la Tabla 1.1.6 encontramos una de las múltiples *recetas* que podemos encontrar para la fabricación de semiconductores de silicio o de células fotovoltaicas y donde se puede ver la utilización del HF⁶.

TABLA 1.1.6 Resumen detallado del proceso de fabricación de células fotovoltaicas adaptado para materiales multicristalinos⁶.

Proceso	Descripción
Oxidación térmica	T = 750 °C; F (H ₂) = 95 °C; Flujo de O ₂ = 1000 cc/min Introducción: 5 min Oxidación seca: T = 750 → 1000 °C; t = 40 min Oxidación húmeda: T = 1000 °C; t = 2 h Oxidación seca: T = 1000 °C; t = 30 min Recocido: N ₂ = 1000 cc/min; T = 1000 → 800 °C; 40 min Extracción: 5 min
Definición del dispositivo	Protección de la cara frontal con fotoresina Secado de la misma: T = 95 °C; t = 25 min Exposición: 1 min Endurecimiento de la resina: T = 95 °C; t = 25 min Ataque en BHF: 12 min Limpieza de la resina con acetona y alcohol isopropílico
Texturado	Composición: 300 ml de H ₂ O D.E. + 5 gr de KOH + 37,5 ml de alcohol isopropílico; T = 85 °C; t = 1 h
Evaporación del Al	Cañón de electrones: 1,5 μm
Coating de IBAI Proceso de supersaturación de P	T = 850 °C; Fuente: POCl ₃ líquido; 24 °C Entrada: N ₂ (1000 cc/min); O ₂ (40 cc/min); t = 5 min Depósito: N ₂ /POCl ₃ (40 cc/min); N ₂ (1000 cc/min); O ₂ (40 cc/min); t = 30 min Redistribución: N ₂ (1000 cc/min); O ₂ (40 cc/min); t = 50 min Recocido: N ₂ (1000 cc/min); t = 10 min Formación: N ₂ (1000 cc/min); t = 5 min
Despateado (etch back)	Baño en HF/HNO ₃ a 20 °C, hasta que el emisor alcance una resistencia de cupo entre 80 y 100 Ω
Activación superficial	T = 850 °C Entrada: O ₂ (1000 cc/min); t = 5 min Oxidación: O ₂ (1000 cc/min); t = 10 min Recocido: N ₂ (1000 cc/min); t = 20 min Formación: N ₂ (1000 cc/min); t = 5 min
Contacto frontal	Protección de la cara frontal con fotoresina Secado de la misma: T = 95 °C; t = 25 min Exposición: 1 min Endurecimiento de la resina: T = 95 °C; t = 10 min Ataque en BHF: 30 s Evaporación por cañón de electrones: Ti/Pd/Ag: 500/200/1000 Å Lift off en acetona asistido por ultrasonidos; Limpieza de la resina
Contacto posterior	Evaporación por cañón de electrones: Al/Ag: 1000/1500 Å
Recocido	En forming gas (1000 cc/min) a 450 °C durante 20 min
Capa Antireflectante	Evaporación por efecto Joule: MgF ₂ /ZnS/MgF ₂ : 31/402/1091 Å

1.2 HF COMO PRODUCTO PARA LA INDUSTRIA DE SEMICONDUCTORES

1.2.1 HF como producto comercial básico.

El HF es una de las materias primas básicas para una amplia gama de productos comerciales e industriales. Siendo actualmente sus principales usos (75% del consumo total) la fabricación de fluorocarbonos, la industria de semiconductores, vidrio, alquilación y la fabricación de fluoruro de aluminio y criolita para su aplicación en la industria del aluminio.

En el año 2.008, la producción europea de ácido fluorhídrico fue de 200.000 toneladas, con un valor de aproximadamente 200 millones de euros⁷.

PROCESO DE FABRICACIÓN

El ácido fluorhídrico se obtiene mediante la reacción entre el mineral fluorita o espato flúor y ácido sulfúrico concentrado a altas temperaturas:



Junto a esta reacción principal, llevada a cabo con un exceso estequiométrico de ácido para asegurar la conversión de todo el espato flúor, se producen una serie de reacciones secundarias como consecuencia de la reacción de impurezas presentes en el mineral.

El espato flúor es un mineral que contiene hasta un 45% de fluoruro cálcico (CaF₂). En su estado natural se encuentra unido a otros minerales

como barita, galena, piritas y otros sulfuros. En su forma pura es incoloro, transparente o translúcido y brillante. Las impurezas en el mineral pueden dar lugar a una amplia gama de colores y en algunos casos se da el fenómeno de fluorescencia.

Los principales grados del mineral son:

TABLA 1.2.1 Grados comerciales del espato flúor.

Grado	Riqueza
Mineral crudo	25-30%
Grado metalúrgico	75-82%
Grado cerámica	94-96%
Grado ácido	97%
Grado cristalino	99%

El más comúnmente utilizado como materia prima en la industria del ácido fluorhídrico es el grado ácido. Siendo las principales impurezas que presenta el mineral SiO_2 , CaCO_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 y H_2O .

La producción de HF se lleva a cabo mediante un proceso continuo usando hornos rotatorios con calentamiento indirecto. Se introduce SO_3 diluido en ácido sulfúrico (oleum), el cual es mezclado con ácido sulfúrico concentrado (95-99% H_2SO_4), agua y sólidos recirculados tras el lavado de gases de proceso. En este punto, se obtiene la mezcla de ácido sulfúrico de la alimentación con una concentración entre el 90-95%. La

energía necesaria para llevar a cabo la reacción endotérmica se obtiene por el calentamiento indirecto de las paredes del horno por encima de 450°C.

Existen varias formas de mejorar los rendimientos en la producción de HF: precalentamiento de la corriente de ácido sulfúrico, mezcla en un pre-reactor de ácido sulfúrico y la fluorita, calcinación de la fluorita por calentamiento directo con oxígeno a 400-450°C⁸.

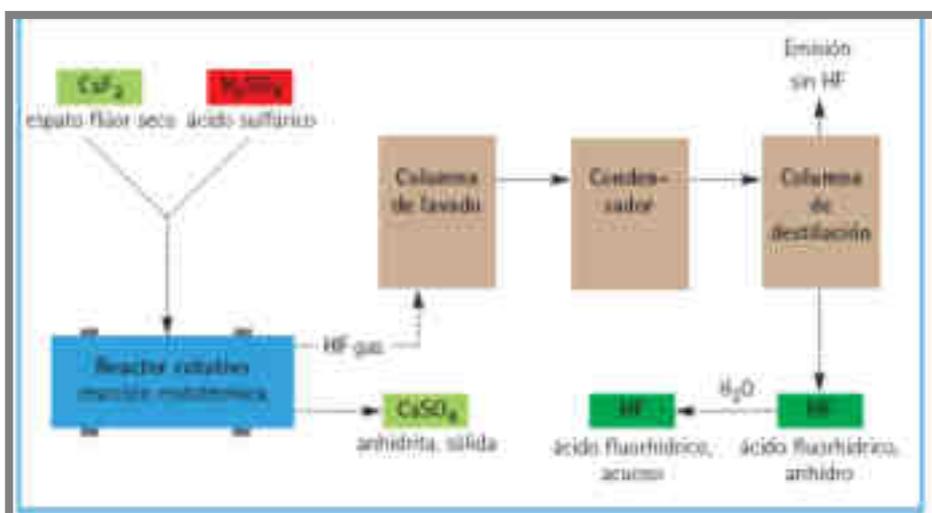


FIGURA 1.2.1 Producción de ácido fluorhídrico⁸.

Los gases obtenidos del proceso contienen, además del HF, polvo, aire, vapor de agua, SO_2 , CO_2 , azufre gas y SiF_4 , entre otros compuestos, dependiendo las concentraciones de la calidad de la fluorita utilizada. De modo que es necesaria una instalación de lavado y condensación de gases, que normalmente consiste en una columna de pre-purificación con ácido sulfúrico concentrado para la eliminación de partículas y agua y para el enfriamiento de los gases por debajo de 100°C, un lavador secundario con HF líquido para la eliminación de partículas residuales, ácido sulfúrico y agua y para el enfriamiento de los gases por debajo de

20°C, seguido de una etapa de condensación y una etapa de eliminación final de impurezas mediante destilación.

En la Tabla 1.2.2 se muestran las especificaciones básicas del HF grado técnico. Cada partida de HF tendrá su propio análisis en los que se determinarán un mayor número de parámetros según las especificaciones requeridas por el comprador.

TABLA 1.2.2 Diferentes especificaciones del HF grado técnico.

	HONEYWELL	SOLVAY
% HF	46-49	71-75
H ₂ SO ₄	500 ppm	1000 ppm
SO ₂	100 ppm	1500 ppm
As	18 ppb	20 ppm
Fe		100 ppm

Las especificaciones del grado técnico se encuentran por lo tanto muy alejadas de los requerimientos de la industria de los semiconductores por lo que una etapa posterior de purificación se hace indispensable.

1.2.2 Alternativas de purificación.

Existen diversos métodos para obtener un ácido de alta pureza partiendo del ácido fluorhídrico de calidad técnica, entre ellas cabe destacar:

- Destilación.

- Adsorción.
- Osmosis Inversa.
- Intercambio Iónico.
- Tecnologías Híbridas.

DESTILACIÓN

La destilación es el procedimiento más empleado para la separación y purificación de líquidos, consiste en calentar un líquido hasta que sus componentes más volátiles pasan a fase vapor, de forma que se produce la separación aprovechando las diferentes volatilidades de los componentes a separar.

En la producción de ácido fluorhídrico mediante la reacción de fluorita con ácido sulfúrico, encontramos un ácido condensado de grado técnico que contiene como principales impurezas: SiO_2 , H_2SO_4 , H_2O , SiF_4 , PF_3 , BF_3 , AsF_3 y otros fluoruros metálicos. La destilación permite eliminar en gran parte tanto los compuestos de bajo punto de ebullición: SiF_4 , PF_3 , POF_3 , PF_5 , BF_3 y SO_2 , como los de alto punto de ebullición: H_2SO_4 , H_2O y otros fluoruros metálicos del ácido fluorhídrico.

El principal problema es la eliminación del AsF_3 , el cual tiene una alta volatilidad que hace que no se puedan conseguir concentraciones por debajo de 1ppm (calculado para el As) mediante destilación. Para mejorar la eliminación del As se adicionan oxidantes para obtener AsF_5 , mucho menos volátil. Existe una gran cantidad de patentes dedicadas a la eliminación de As del HF mediante destilación.^{9,10,11}

El HF conseguido mediante oxidación y posterior destilación es bastante puro, pero aún no consigue la elevada pureza requerida para la industria electrónica o la química analítica respecto a todos sus parámetros, siendo

los principales problemas, además del As, los contenidos residuales de SiF_4 y de SO_2 .

Otro problema surge debido a que la disolución de HF en agua forma un azeótropo con una concentración del 35%¹², como se puede ver en la Figura 1.2.2, con lo que para disoluciones muy concentradas de HF la separación mediante destilación puede llegar a ser hasta del 100%, sin embargo para disoluciones de HF diluidas, usadas mayoritariamente en la industria de los semiconductores, la separación que se consigue no es muy buena ya que al calentar las soluciones de HF por debajo de la concentración del azeótropo del 35%, el agua tiende a evaporarse, dejando el HF concentrándose como máximo hasta la concentración del azeótropo en el calderín con las partículas y otras impurezas iónicas.

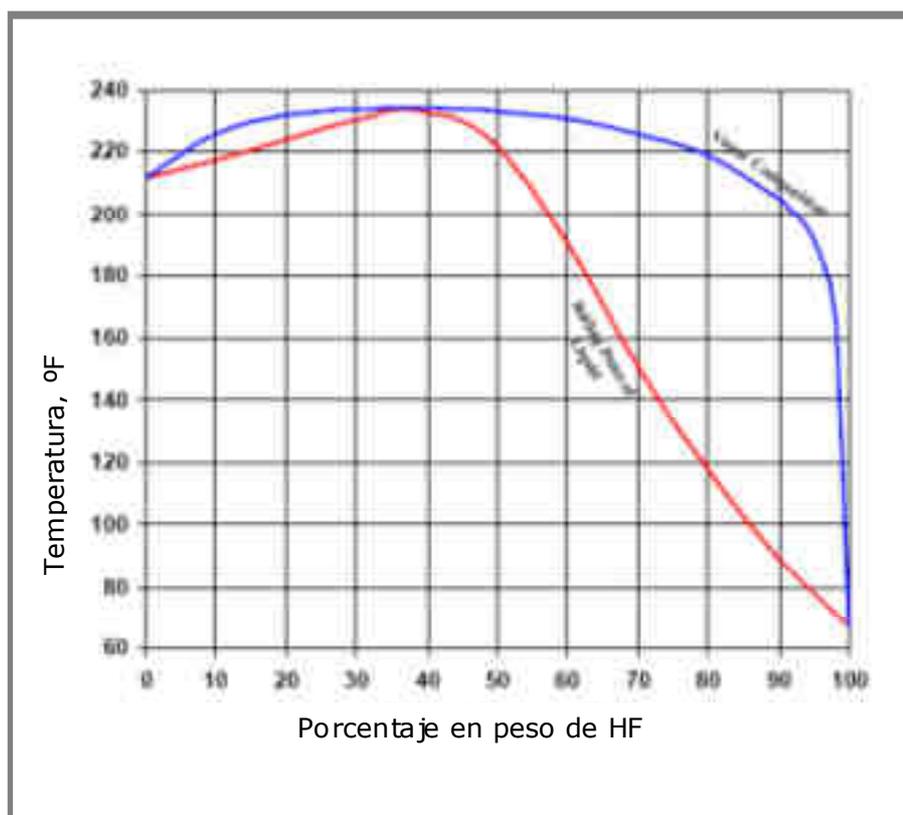


FIGURA 1.2.2 Diagrama de fases HF- H₂O con el punto azeotrópico en una concentración del 35%¹¹.

Debido a la naturaleza del HF es necesario llevar a cabo la destilación en costosos aparatos revestidos de fluoropolímeros, además, a las temperaturas de trabajo requeridas en la destilación, en el intervalo de 90 a 100°C, la difusión del HF a través de los materiales de revestimiento se incrementa bruscamente, pudiendo llegar a dañar los aparatos.

Por otro lado, el transporte de calor a través de materiales plásticos presenta el problema de la baja conductividad térmica de estos materiales por lo que los productores de HF puro están forzados en muchas ocasiones a realizar costosas etapas de destilación, desde el punto de vista energético, para conseguir los niveles de pureza deseados. Como solución a este problema se puede realizar el calentamiento de la disolución por medio de microondas, como plantea la patente US-6432277¹³, lo que va a permitir realizar el proceso de destilación de un modo más económico.

Otro problema adicional es la deposición de los residuos de la destilación que contienen gran cantidad de impurezas metálicas y que consisten en un 40% de la corriente de HF, lo que representa una proporción bastante grande del HF usado.

ADSORCIÓN

Se denomina adsorción al fenómeno de acumulación en la superficie interfacial de uno o varios solutos presentes en un fluido. El proceso de concentración finaliza al alcanzar la concentración de equilibrio. La adsorción es altamente selectiva, lo que permite separar componentes presentes en un mismo fluido. La cantidad adsorbida será función de la concentración de adsorbente, de la concentración de adsorbato y del equilibrio dinámico que se alcanza entre la cantidad adsorbida y la que se

desorbe. Es un proceso rápido y altamente dependiente de la temperatura.

Atendiendo a las fuerzas de interacción entre las moléculas de adsorbente y adsorbato, se acepta la existencia de dos tipos de adsorción: fisisorción o adsorción física cuando estas fuerzas son del tipo dipolo-dipolo, dipolo-dipolo inducido o fuerzas de dispersión y quimisorción o adsorción química cuando forman enlaces covalentes.

Un método de adsorción desarrollado recientemente para la eliminación de iones metálicos perjudiciales de las soluciones de HF usadas para la limpieza de las obleas de silicio emplea gránulos de silicio como adsorbente. El método consiste en la reducción del elemento a eliminar hasta el estado de oxidación cero y la oxidación del silicio al ión silicio. Este proceso tiene lugar en la superficie de cada gránulo de silicio, produciéndose la deposición del metal en la superficie del gránulo, eliminándose de esta forma de la solución ácida.

El método descrito presenta el inconveniente de la baja velocidad de adsorción, este inconveniente se ha podido solucionar mediante una mejora que consiste en poner en contacto con los gránulos de silicio un metal, preferiblemente Au o Ag^{14, 15}, el cual tiene una mayor tendencia a ionizarse que el silicio, este metal se deposita en los gránulos de silicio hasta que la superficie de cada gránulo de silicio queda parcialmente cubierta por el metal depositado. Cuando los gránulos de silicio entran en contacto con la solución de HF que contiene el ión metálico a eliminar, el metal inicialmente depositado en cada gránulo de silicio provee de núcleos de adsorción para el ión metálico perjudicial de la solución ácida. Por lo tanto, los gránulos de silicio que tienen los depósitos metálicos pueden adsorber el ión metálico de la solución ácida con un notable incremento de la velocidad de adsorción. Además con este método es

posible reducir la concentración de iones metálicos perjudiciales en la solución de HF tratada por debajo de 0,1 ppb.

Otra de las aplicaciones de la adsorción está en la eliminación de impurezas de fosfato¹⁶. El método consiste en poner en contacto la corriente de HF que contiene las impurezas con un adsorbente, preferiblemente carbón activo. Este proceso es adaptable para la eliminación de compuestos de azufre o silicio.

OSMOSIS INVERSA

Las industrias de semiconductores generan gran cantidad de residuos ácidos, como los residuos de grabado, en los cuales el ácido fluorhídrico es el componente mayoritario.

Un estudio de la Asociación de la Industria de Semiconductores (SIA) indicó que el HF contabiliza más del 40% del total de los residuos peligrosos generados en la industria de semiconductores^{17,18}. Las opciones de deposición del HF y otros compuestos químicos similares se han reducido con la nueva legislación EPA, la deposición de las soluciones ácidas de HF con un pH alrededor de 2,0 ahora está prohibida y la tecnología existente basada en la neutralización "in-situ", precipitación y la posterior solidificación es inadecuada.

La combinación del incremento del HF usado en las industrias de los semiconductores, los mayores niveles de purificación requeridos y la reducción de la deposición sólida conlleva a la demanda de un reprocesamiento químico.

El reprocesamiento mediante ósmosis inversa se propuso como un nuevo método de reprocesamiento de las soluciones de grabado de HF con el fin

de superar las restricciones del método de intercambio iónico ya que no produce nuevas corrientes residuales y no sufre limitaciones de rendimiento. Además puede ser más eficaz y alcanzar mayores niveles de pureza¹⁹.

La principal limitación para que la ósmosis inversa pueda ser usada como una técnica de reprocesamiento consiste en encontrar membranas que puedan funcionar por largos periodos de tiempo en un ambiente corrosivo de HF y pH bajo.

Otra limitación está en que el HF es un ácido débilmente disociado. Estudios previos han mostrado que los ácidos de disociación débil penetran en la membrana en un grado significativo. Además el tamaño molecular del HF es comparable con el del agua, esto sugiere que el HF podría atravesar las membranas junto a moléculas de agua. Al mismo tiempo las membranas rechazan todas las impurezas iónicas y partículas, por lo que se obtendría un HF libre de impurezas iónicas y partículas mediante este proceso.

Existen diversas membranas disponibles comercialmente que trabajan satisfactoriamente por largos periodos de tiempo en los ambientes corrosivos de las soluciones de grabado de HF de bajo pH.

La técnica de osmosis inversa también se puede adaptar a la ultrapurificación de HF al 49%²⁰. La ósmosis inversa no sólo muestra una excelente retención de trazas de elementos en presencia de HF sino que muestra un incremento de dicha retención química al incrementar la concentración de HF, al contrario de lo que pasa con la tecnología de intercambio iónico. La clave consiste de nuevo, en encontrar materiales adecuados que resistan durante tiempos prolongados el trabajar con HF concentrado manteniendo el flujo de paso y las características de retención.

INTERCAMBIO IÓNICO

La operación de intercambio iónico comprende el intercambio entre los iones presentes en una disolución y los iones de un sólido.

El intercambio iónico normalmente no puede ser empleado para purificar ácidos ya que los ácidos son fuertemente ionizables. Pero el HF, al ser un ácido débil, es una de las excepciones. Se disocia parcialmente en iones H^+ y F^- pero al ser una disociación baja, habrá pocos iones en solución para competir con las impurezas por los sitios disponibles en las resinas. Además al tratarse de iones monovalentes y de pequeño radio iónico las resinas van a tener poca tendencia a retenerlos.

La purificación de HF por medio del intercambio iónico se ve favorecido a bajas concentraciones de ácido, esto se ve reflejado en el coeficiente de distribución, que es la relación entre la concentración de los iones en la fase sólida y la acuosa, por lo tanto, cuanto mayor sea este coeficiente de distribución de cada impureza, mejor será la purificación del ácido.

En el caso del HF, diversos estudios han demostrado que el coeficiente de distribución disminuye al aumentar la concentración del ácido, tanto para resinas aniónicas como catiónicas.

El intercambio iónico se puede llevar a cabo mediante resinas de cambio iónico o también mediante membranas de cambio iónico^{21,22,23}. La tecnología de membranas de intercambio iónico se ha aplicado en un purificador "in situ" para el ácido fluorhídrico diluido (<1% en peso) que elimina contaminación iónica en un baño con recirculación. El diseño del purificador tiene una membrana de alta compacidad, alta densidad de carga, alta velocidad de transferencia de materia y elevada cinética que permite bajos tiempos de residencia.

El cartucho de la membrana plegada del purificador tiene un intercambiador iónico propio incrustado en una matriz de polietileno de alto peso molecular. Los sitios activos inmovilizados dentro de la matriz polimérica, tienen una gran afinidad por los iones que se encuentran típicamente en soluciones de HF diluido, incluyendo cobre, hierro, níquel, calcio, zinc, magnesio, manganeso, cobalto y cromo. Los iones metálicos son capturados por los sitios activos mediante una combinación de intercambio iónico y "quelación".

La membrana contiene ligandos adheridos a ella, los cuales tienen afinidad por numerosos iones metálicos presentes en disoluciones de HF. La combinación de membrana-ligando se representa mediante la fórmula: M-B-L. Donde M se refiere a la membrana o composición de la membrana la cual tiene una superficie hidrofílica y contiene grupos funcionales polares, L es un ligando el cual tiene afinidad por los iones metálicos y contiene un grupo funcional reactivo con los grupos polares activados de la membrana, y B es el enlace covalente formado mediante la reacción entre el grupo polar activado y el grupo funcional del ligando. L será un ligando macrocíclico preferentemente. Los grupos más representativos de B consisten en amidas (NHCO), éster (COO), tioéster (COS), carbonilos (CO), éter (O), tioéter (S), sulfato (SO₃), y sulfoamida (SO₂NH).

La membrana está formada por polímeros fluorados entre ellos el politetrafluoroetileno (PTFE), fluoruro de polivinideno (PVDF); también puede estar formada por poliolefinas tales como polietileno, polietileno de alto peso molecular (UPE), polipropileno; y también por poliestireno y policarbonatos.

Tal mecanismo provee de un enlace más fuerte que la que provee el intercambio iónico por separado, especialmente en soluciones de HF donde los complejos de los iones metálicos con los iones fluoruro juegan un papel importante.

Estudios como los realizados por Weddington y Col.²⁴, demuestran que el purificador puede reducir los niveles de iones en la solución en más del 90% en la primera hora y mantiene las concentraciones de metales por debajo de 1 ppb para cada elemento durante varios días.

La disminución de los niveles de iones en la limpieza en húmedo y los procesos de grabado usando un purificador tiene como ventaja mejoras significativas en el funcionamiento de la oblea, rendimiento y vida útil. Manteniendo las impurezas en concentraciones menores a 1ppb, se puede obtener una significativa reducción de la rugosidad de la superficie y se puede obtener un mejor rendimiento.

Puesto que el purificador usa tecnología de intercambio iónico, algunos de los metales capturados pueden ser liberados de nuevo en la solución. El grado en que los iones metálicos son liberados es función del pH de la solución y de la cantidad de metal en el purificador.

Se puede regenerar la membrana cuando se satura con una disolución de bajo pH, aunque deben poder monitorizarse las concentraciones de las impurezas para decidir cuándo debe regenerarse la membrana. El purificador minimiza la posibilidad de que el baño del proceso se contamine. Si se da un punto de contaminación, las oportunidades de que esto afecte al producto son reducidas en gran medida gracias al purificador.

TECNOLOGÍAS HÍBRIDAS

Se ha comprobado que las anteriores tecnologías descritas presentan problemas a la hora de eliminar ciertas impurezas y por ello se han desarrollado patentes que tratan de combinar varias tecnologías de purificación con el fin de conseguir mejores resultados. Se pueden encontrar patentes que han unido extracción y destilación²⁵, destilación e intercambio iónico^{26,27} y adsorción, oxidación y destilación²⁸.

1.2.3 Calidades de HF disponibles para la industria de semiconductores.

Como se ha podido ver en el proceso de fabricación de las obleas para la industria de los semiconductores, son usadas soluciones de ácido fluorhídrico en las etapas de pulimentado de la superficie y también como agente de grabado eliminando el óxido de la superficie de las obleas de silicio donde no hay máscara o patrón, mientras que en la fabricación de obleas para células fotovoltaicas el HF es usado en la etapa de limpieza.

Como se ha dicho anteriormente las concentraciones en que se usa el ácido fluorhídrico, así como el resto de los productos químicos ultrapuros, pueden variar según el fabricante. Por ejemplo, en la sala blanca de Centro Nacional de Microelectrónica de Barcelona, en el caso de la etapa de grabado, la concentración de HF que se suele usar está entre 0,5% y 10% en peso. Mientras que en las etapas de limpieza y difusión las soluciones de HF están entre el 10% y el 49% en peso.

Existen dos normas SEMI disponibles para el ácido fluorhídrico, la SEMI C28-0301²⁹ que marca las especificaciones y directrices para el ácido fluorhídrico al 49% en peso y la SEMI C29-0301³⁰ que hace referencia al ácido fluorhídrico al 4,9% en peso.

TABLA 1.2.3 Límites de impurezas y otros requerimientos para el ácido fluorhídrico al 49% en peso²⁷.

	MOS	ULSI	VLSI	SLSI
	Grado 1	Grado 2	Grado 3	Grado 4
	Especificación	Especificación	Especificación	Especificación
HF empleado	48,8 - 49,2% ó 49,8 - 50,3%			
Cloruro (Cl)	5 ppm máx..	5000 ppb máx.	200 ppb máx.	100 ppb máx.
Nitrato (NO ₃)	3 ppm máx.	3000 ppb máx.	100 ppb máx.	100 ppb máx.
Fosfato (PO ₄)	1 ppm máx.	1000 ppb máx.	100 ppb máx.	100 ppb máx.
Sulfato (SO ₄)	-	-	200 ppb máx.	100 ppb máx.
Sulfito (SO ₃)	-	-	200 ppb máx.	100 ppb máx.
Sulfato y Sulfito (como SO ₄)	5 ppm máx.	5000 ppb máx.	-	-
Aluminio (Al)	0,05 ppm máx.	10 ppb máx	1 ppb máx.	100 ppt máx.
Antimonio (Sb)	0,03 ppm máx.	15 ppb máx.	1 ppb máx.	100 ppt máx.

TABLA 1.2.3 Límites de impurezas y otros requerimientos para el ácido fluorhídrico al 49% en peso²⁷ (cont.).

Arsénico (As)	0,03 ppm máx.	15 ppb máx.	1 ppb máx.	100 ppt máx.
Bario (Ba)		10 ppb máx.	1 ppb máx.	100 ppt máx.
Boro (B)	0,05 ppm máx.	10 ppb máx.	1 ppb máx.	100 ppt máx.
Cadmio (Cd)		10 ppb máx.	1 ppb máx.	100 ppt máx.
Calcio (Ca)	0,3 ppm máx.	10 ppb máx.	1 ppb máx.	100 ppt máx.
Cromo (Cr)	0,01 ppm máx.	10 ppb máx.	1 ppb máx.	100 ppt máx.
Cobre (Cu)	0,05 ppm máx.	10 ppb máx.	1 ppb máx.	100 ppt máx.
Hierro (Fe)	0,2 ppm máx.	10 ppb máx.	1 ppb máx.	100 ppt máx.
Plomo (Pb)	0,1 ppm máx.	10 ppb máx.	1 ppb máx.	100 ppt máx.
Litio (Li)		5 ppb máx.	1 ppb máx.	100 ppt máx.
Magnesio (Mg)	0,2 ppm máx.	10 ppb máx.	1 ppb máx.	100 ppt máx.
Manganeso (Mn)	0,2 ppm máx.	10 ppb máx.	1 ppb máx.	100 ppt máx.
Niquel (Ni)	0,1 ppm máx.	10 ppb máx.	1 ppb máx.	100 ppt máx.
Potasio (K)	0,3 ppm máx.	10 ppb máx.	1 ppb máx.	100 ppt máx.
Sodio (Na)	0,3 ppm máx.	10 ppb máx.	1 ppb máx.	100 ppt máx.
Estaño (Sn)	0,3 ppm máx.	10 ppb máx.	1 ppb máx.	100 ppt máx.
Titanio (Ti)	0,3 ppm máx.	10 ppb máx.	1 ppb máx.	100 ppt máx.

TABLA 1.2.3 Límites de impurezas y otros requerimientos para el ácido fluorhídrico al 49% en peso²⁷ (cont.).

Vanadio (V)		10 ppb máx.	1 ppb máx.	100 ppt máx
Zinc (Zn)	0,3 ppm máx.	10 ppb máx.	1 ppb máx.	100 ppt máx.

TABLA 1.2.4 Límites de impurezas y otros requerimientos para el ácido fluorhídrico al 4,9% en peso²⁸ .

	ULSI	SLSI	XLSI
	Calidad 2	Calidad 3	nivel C
	Especificación	Especificación	Directriz
HF empleado	4,8-5,0%	4,8-5,0%	4,8-5,0%
Cloruro (Cl)	500 ppb máx.	500 ppb máx.	100 ppb máx.
Fosfato (PO ₄)	100 ppb máx.	100 ppb máx.	100 ppb máx.
Sulfato (SO ₄)	-	-	100 ppb máx.
Sulfato y Sulfito (como SO ₄)	500 ppb máx.	500 ppb máx.	-
Aluminio (Al)	10 ppb máx.	1 ppb máx.	100 ppt máx.
Antimonio (Sb)	5 ppb máx.	1 ppb máx.	100 ppt máx.
Arsénico (As)	5 ppb máx.	1 ppb máx.	100 ppt máx.

TABLA 1.2.4 Límites de impurezas y otros requerimientos para el ácido fluorhídrico al 4,9% en peso²⁸ (cont.).

Bario (Ba)	10 ppb máx.	1 ppb máx.	-
Boro (B)	10 ppb máx.	1 ppb máx.	100 ppt máx.
Calcio (Ca)	10 ppb máx.	1 ppb máx.	100 ppt máx.
Cromo (Cr)	10 ppb máx.	1 ppb máx.	100 ppt máx.
Cobre (Cu)	10 ppb máx.	1 ppb máx.	100 ppt máx.
Hierro (Fe)	10 ppb máx.	1 ppb máx.	100 ppt máx.
Plomo (Pb)	10 ppb máx.	1 ppb máx.	100 ppt máx.
Litio (Li)	5 ppb máx.	1 ppb máx.	100 ppt máx
Magnesio (Mg)	10 ppb máx.	1 ppb máx.	100 ppt máx.
Manganeso (Mn)	10 ppb máx.	1 ppb máx.	100 ppt máx.
Niquel (Ni)	10 ppb máx.	1 ppb máx.	100 ppt máx.
Potasio (K)	10 ppb máx.	1 ppb máx.	100 ppt máx.
Sodio (Na)	10 ppb máx.	1 ppb máx.	100 ppt máx.
Estaño (Sn)	10 ppb máx.	1 ppb máx.	100 ppt máx.
Titanio (Ti)	10 ppb máx.	1 ppb máx.	100 ppt máx.
Vanadio (V)	10 ppb máx.	1 ppb máx.	100 ppt máx
Zinc (Zn)	10 ppb máx.	1 ppb máx.	100 ppt máx.

El propósito de estos documentos es estandarizar los requisitos para el ácido fluorhídrico usado en la industria de semiconductores y los métodos de análisis que han demostrado dar valores estadísticamente válidos. Las normas SEMI limitan tanto impurezas no metálicas como trazas metálicas, dependiendo la concentración máxima del grado de ácido fluorhídrico que se quiera obtener, estando definidos en la norma SEMI C28-0301 cuatro grados de pureza: EG-MOS (Metal Oxide Semiconductor), VLSI (Very Large Scale Integration), ULSI (Ultra Large Scale Integration) y SLSI (Super Large Scale Integration), mientras que la norma SEMI C29-0301 define tres grados de pureza ULSI, SLSI y XLSI (Extra Large Scale Integration).

1.3 PURIFICACIÓN DE HF MEDIANTE INTERCAMBIO IÓNICO

Se pueden encontrar en la literatura científica numerosos trabajos de purificación mediante intercambio iónico. La utilización de esta tecnología con disoluciones acuosas está bien estudiada y ampliamente definida, pero no es así en el caso de purificación de HF, dónde los artículos y estudios existentes son escasos y por lo tanto la situación de partida es mucho más desfavorable que en el caso de los estudios con agua.

Entre las características principales del HF que pueden condicionar su purificación mediante intercambio iónico se encuentran:

- Acidez: el HF es un ácido débil.
- Efecto de la concentración de HF en la selectividad de cada impureza.
- Niveles de impurezas a alcanzar.
- Especiación compleja e incluso desconocida de algunas de las impurezas.
- Materiales y medidas de seguridad necesarias.

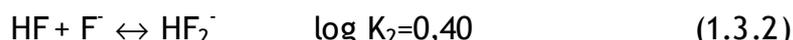
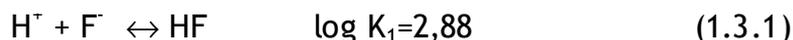
1.3.1 HF: Ácido débil.

La molécula del ácido fluorhídrico tiene cinco características dominantes que van a condicionar el comportamiento del ácido³¹:

- Gran fuerza del enlace F – H.
- Elevada fuerza del enlaces de secundarios H – F.
- Ausencia de otros estados de oxidación del flúor diferentes a -1.
- Fuerte asociación polimérica en los estados sólido, líquido o gaseoso.

- Fuerte carácter ácido en aparente contradicción con su baja disociación iónica en disoluciones de agua.

El ácido fluorhídrico es un ácido débil, que requiere de un segundo equilibrio de disociación incluyendo al ión bifluoruro³²:



Los valores encontrados en la bibliografía³³ varían entre 2,82 y 3,3 para la primera constante de equilibrio K_1 y entre 0,40 y 0,77 para la constante de equilibrio K_2 , siendo suficiente definir dos equilibrios para todos los casos.

Por lo tanto, al ser la concentración de los iones F^- y H^+ mucho menor que si se tratase de un ácido fuerte, la competitividad por los centros activos frente a las impurezas metálicas es menor. Esto permite poder aplicar la tecnología de intercambio iónico en la purificación de HF, algo que es prácticamente inviable para otros ácidos. Adicionalmente, los iones F^- y H^+ son iones monovalentes y de muy pequeño radio iónico, lo que hace que la retención del resto de los iones, salvo el Li^+ , será mayor, de forma que el HF será eluido mientras las impurezas quedarán retenidas.

1.3.2 Influencia de la concentración del ácido.

Como se recoge en varios estudios^{34,35,36}, la purificación de HF mediante intercambio iónico se va a ver favorecida cuando menores sean las concentraciones de ácido, haciéndose menor el coeficiente de distribución de cada impureza (D) al aumentar la concentración de ácido y siendo menor, por lo tanto, el nivel de purificación obtenida.

Los coeficientes de distribución (D_A) permiten describir el equilibrio de un ión entre la resina y la fase líquida, especialmente indicada cuando se trabaja con trazas o en cromatografía:

$$D_A = \frac{q_A}{C_A} \tag{1.3.3}$$

Siendo q_A la concentración del ión A en la resina y C_A la concentración del ión A en la disolución.

Su utilidad en el intercambio iónico está limitada a la eliminación de trazas, debido a que los coeficientes de distribución sólo van a ser constantes a bajas concentraciones del ión en disolución (parte inicial de la isoterma de equilibrio), mientras que para concentraciones mayores de dicho ión deja de ser constante.

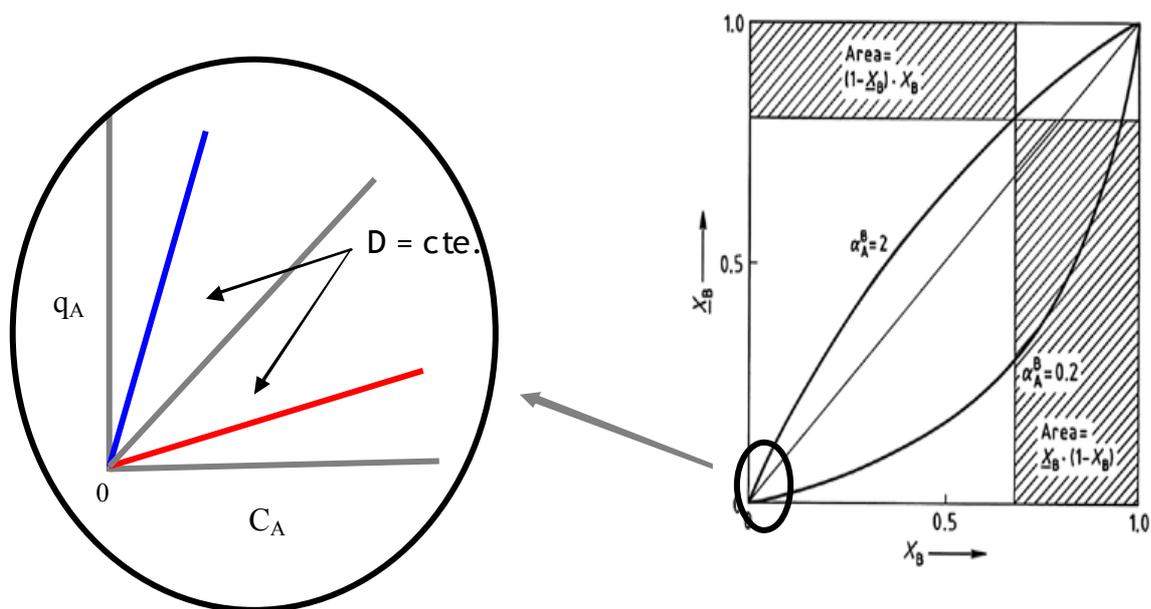


FIGURA 1.3.1 Isotermas de equilibrio.

En la Figura 1.3.1 también se observa que un coeficiente de distribución elevado para un sistema impureza/resina, permite que a una baja concentración de la impureza, C_A , se pueda alcanzar una concentración elevada en la resina, q_A . En la purificación de HF la concentración inicial de muchas impurezas metálicas va a ser bastante baja, por lo que se requieren unos elevados coeficientes de distribución, D_A .

La Figura 1.3.2 representa los coeficientes de distribución para la resina aniónica Dowex 1X8 en medio HF para diferentes concentraciones de ácido, desde 4M a 24M³⁵.

Se observa cómo hay elementos que esta resina no es capaz de retener como Li, Cs, Mg, Ba, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Cd e In, por lo que se asume que estos elementos van a estar en forma catiónica, y dentro de los elementos retenidos por la resina, siendo por lo tanto impurezas de carácter aniónico, la tendencia general es a disminuir el coeficiente de distribución al aumentar la concentración del ácido; podemos ver diferentes comportamientos, como el del Fe, cuyo D es muy pequeño incluso para bajas concentraciones de HF, y disminuye rápidamente de forma que para concentraciones de 12M ya no es retenido. Un comportamiento diferente es el observado para el Au, cuyo coeficiente de distribución se mantiene prácticamente constante o el As(V) que a bajas concentraciones de ácido el D disminuye pero al aumentar la concentración también permanece constante.

Faris³⁶ obtiene resultados similares estudiando las características de elución para 50 elementos en medio HF, con unas concentraciones desde el 2% al 43% con una resina aniónica fuerte, Dowex 1X10, como se aprecia en la Figura 1.3.3.

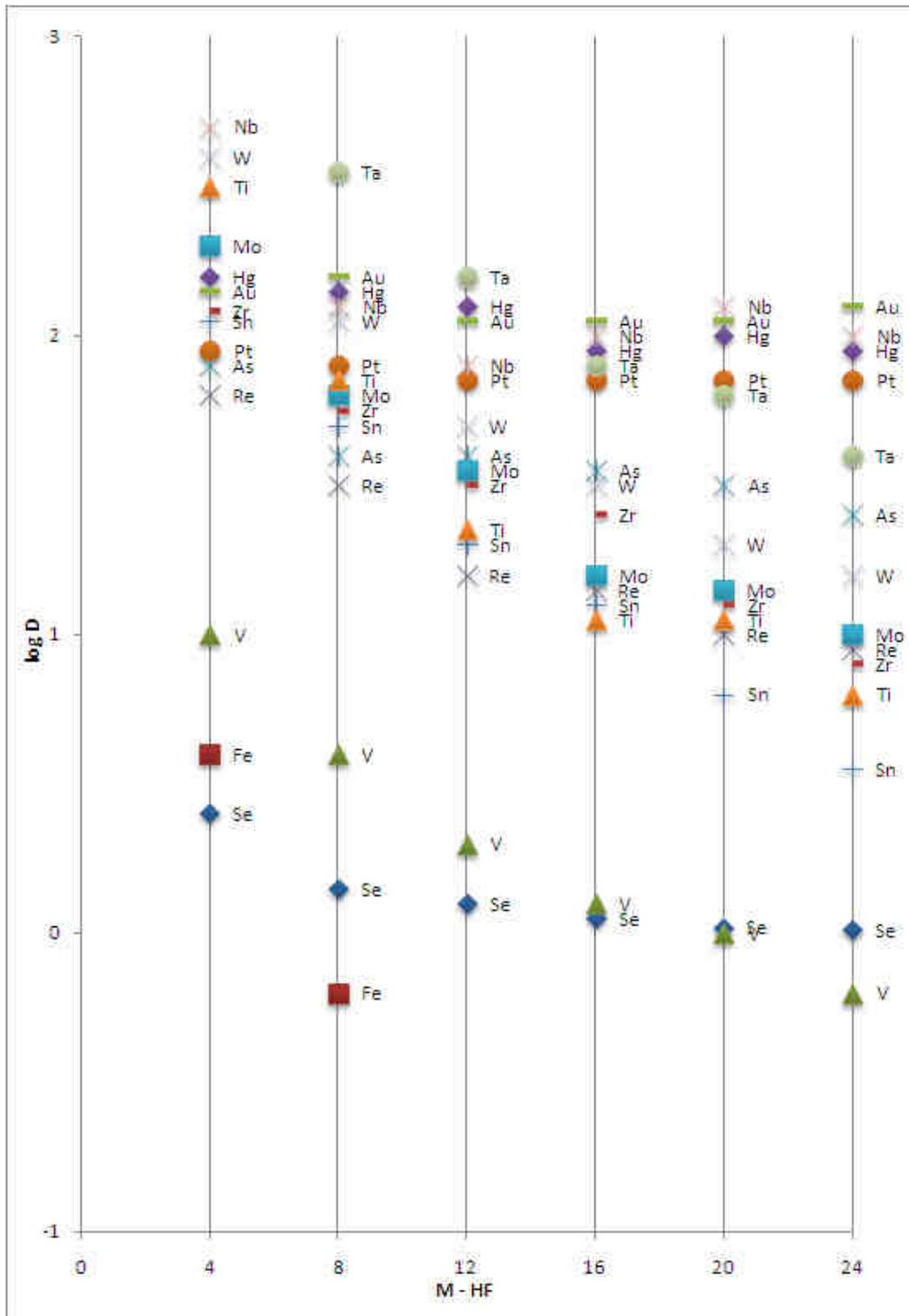


FIGURA 1.3.2 Coeficientes de distribución de numerosas impurezas para la resina Dowex 1X8 en función de la concentración de HF^{35} .

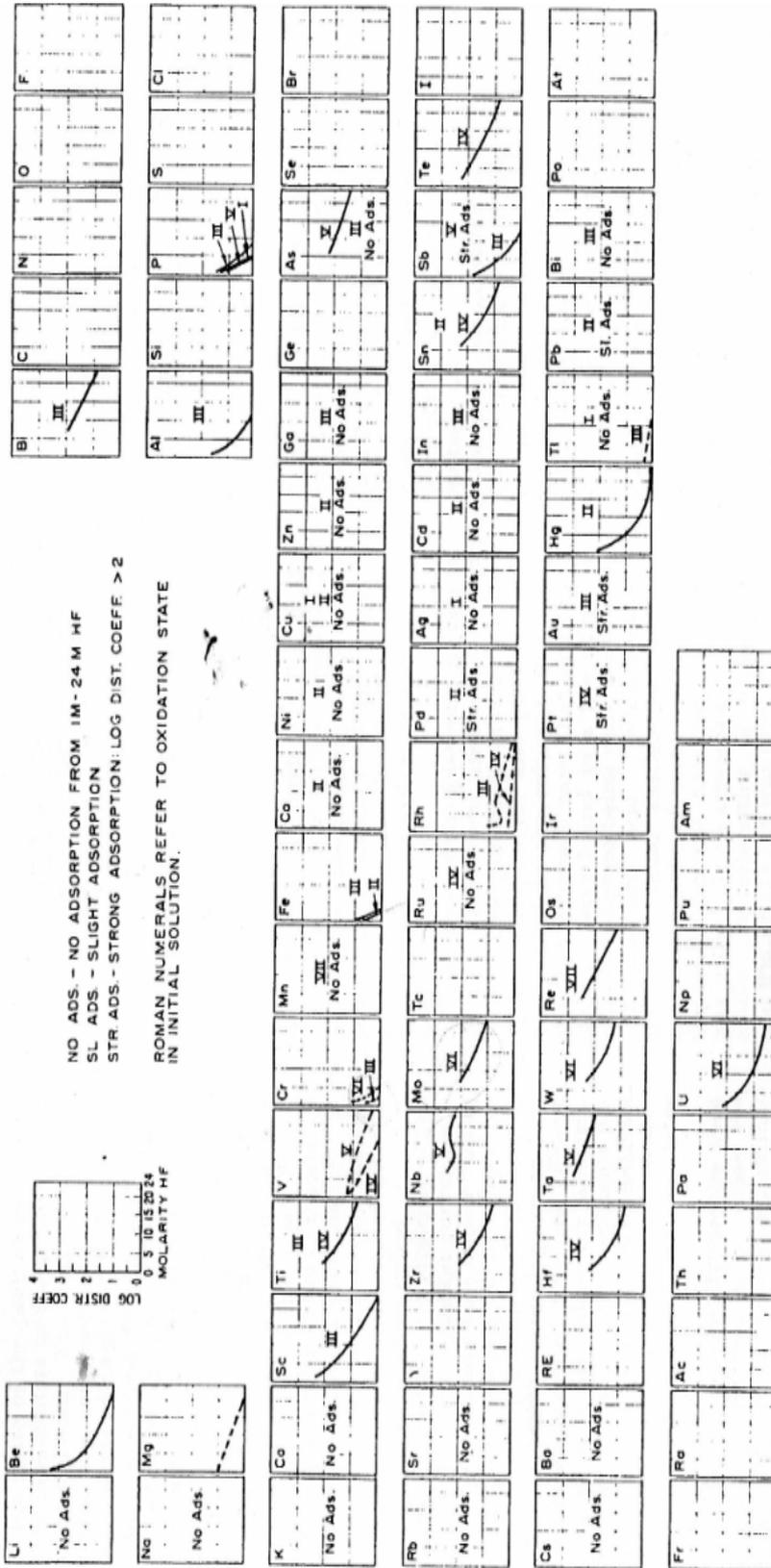


FIGURA 1.3.3 Eliminación de elementos de soluciones desde 1 M a 24 M de HF para la resina Dowex 1X10³⁶.

La disminución del coeficiente de distribución de las impurezas con el incremento de la concentración del ácido fluorhídrico es debida a varias razones, como la formación de complejos aniónicos de carga múltiple, altamente coordinados con bajas constantes de distribución, asociación de los aniones complejos con protones para dar especies del tipo $H_mMeF_n^x$ o incluso ácidos complejos neutros, y el consiguiente desplazamiento de los complejos metálicos en la fase de intercambio por aniones F^- y/o HF_2^- .

En la industria de los semiconductores se usa el HF diluido para eliminar el óxido de la superficie de los semiconductores; son comunes disoluciones desde un 10% hasta un 0,5 % en peso. Esta es una de las razones de que la tecnología de cambio iónico pueda usarse in situ, para purificar el HF ya utilizado.

Cuanto más concentrado sea el HF antes se saturarán las resinas y podrán tratar un volumen menor de HF antes de que necesiten ser regeneradas. Para regenerar la resina catiónica se puede usar una solución diluida de ácido sulfúrico y para la resina aniónica una de hidróxido de amonio.

Para obtener la más alta pureza de HF se requiere el uso de ácido sulfúrico e hidróxido de amonio de alta pureza para su regeneración. Es por esta razón que el intercambio iónico sea más viable para purificar disoluciones diluidas de HF, ya que el volumen a tratar es mucho mayor que en el caso de las disoluciones concentradas y se tardará más tiempo en necesitar regenerar las resinas.

1.3.3 Especiación compleja de algunas de las impurezas.

Otro aspecto a tener en cuenta es que el comportamiento de los iones metálicos puede cambiarse variando la concentración del ácido fluorhídrico y la forma iónica de la resina. Fritz y Col.³⁷ estudiaron la separación por intercambio catiónico utilizando la resina catiónica Dowex 50WX8 de iones metálicos en HF con dos concentraciones diferentes. Los metales que forman complejos fluorados aniónicos o neutros son eluidos, mientras que los demás permanecen en la columna. Vemos como el uso del HF más concentrado (1,0M) causa que varios elementos adicionales sean eluidos.

TABLA 1.3.1 Separación de iones por intercambio catiónico³⁷.

Columna forma H ⁺ - 0,1M HF			Columna forma H ⁺ - 1,0M HF		
Eluidos	Interferencias	No eluidos	Eluidos adicionales	Interferencias adicionales	No eluidos
Al ⁺³	As ^{III}	Ag ⁺¹	As ^{III}	Bi ⁺³	Ag ⁺¹
Cd ⁺²	Sb ^{III}	Ba ⁺²	Ba ⁺²	Ca ⁺²	Be ⁺²
Mo ^{VI}		Be ⁺²	Fe ⁺³		Co ⁺²
Nb ^V		Bi ⁺³	Ga ⁺³		Cr ⁺³
Sc ⁺³		Ca ⁺²	Hg ⁺²		Cu ⁺²
Sn ^{IV}		Co ⁺²	Mn ⁺²		Fe ⁺²
Ta ^V		Cr ⁺³	Sb ^{III}		In ⁺³
Ti ^{IV}		Cu ⁺²	Sr ⁺²		La ⁺³
UO ₂ ⁺²		Fe ⁺²	VO ⁺²		Mg ⁺²
W ^{VI}		Fe ⁺³	Zn ⁺²		Ni ⁺²
Zr ⁺¹		Ga ⁺³			Pb ⁺²
		Hg ⁺²			Th ⁺⁴

TABLA 1.3.1 Separación de iones por intercambio catiónico (cont.).

Columna forma H+ - 0,1M HF			Columna forma H+ - 1,0M HF		
Eluidos	Interferencias	No eluidos	Eluidos adicionales	Interferencias adicionales	No eluidos
		In ⁺³			Y ⁺³
		La ⁺³			
		Mg ⁺²			
		Mn ⁺²			
		Ni ⁺²			
		Pb ⁺²			
		Sr ⁺²			
		Th ⁺⁴			
		VO ⁺²			
		Y ⁺³			
		Zn ⁺²			

Como se ha podido observar en la Tabla 1.3.1 y en las Figuras 1.3.2 y 1.3.3 hay impurezas que son retenidas en las resinas catiónicas y otras son retenidas en la aniónicas. Esta es la razón de que en la purificación de HF por intercambio iónico se deban usar dos columnas en serie: una catiónica y otra aniónica.

1.3.4 Niveles de impurezas a alcanzar.

Otro de los factores claves en la fabricación de productos químicos ultrapuros mediante tecnologías de intercambio iónico es el control del

nivel de impureza que la resina no es capaz de eliminar, denominado *leakage*. Las resinas de intercambio iónico no son cien por cien eficaces y los iones que atraviesan la resina sin ser retenidos constituyen el denominado *leakage*³⁸. El *leakage* de la resina es diferente para cada impureza y va a permanecer constante hasta que la resina comience a saturarse. En aplicaciones convencionales de intercambio iónico en lechos fijos, la concentración del ión a eliminar se considera tradicionalmente cero hasta que empieza a aumentar la curva de ruptura, aunque con un equipo analítico suficientemente sensible se observa que la concentración inicial no es cero sino que quedan trazas del ión a la salida de la columna. En la fabricación de productos químicos ultrapuros se trabaja con requisitos de concentraciones de impureza muy bajas, por lo que si el *leakage* no es lo suficientemente bajo no se va a conseguir el nivel de purificación que se requiere y por eso hay que tener un especial cuidado en la elección de la resina.

1.3.5 Medidas de seguridad necesarias.

El ácido fluorhídrico, anhidro o en soluciones acuosas, es una sustancia peligrosa, presentando la particularidad de que puede provocar quemaduras cutáneas severas, y conjuntamente presenta una gran toxicidad que puede llegar a ser letal³⁹. La absorción de iones fluoruro por inhalación de polvo o vapores, por ingestión o por absorción cutánea puede reducir los niveles de calcio del suero, causando posible hipocalcemia, así como los de magnesio causando posible hipomagnesia, además de provocar la inhibición de enzimas vitales. Puede provocar también peligrosas y acusadas modificaciones del metabolismo y de las funciones renales y hepáticas. En casos de exposiciones repetidas y prolongadas, la absorción de iones fluoruro en la sangre puede producir fluorosis, sustituyéndose el calcio de los huesos por fluoruros. A bajas

concentraciones las quemaduras provocadas por el HF no son evidentes inmediatamente sino que se manifiestan al paso del tiempo mediante un ulceración profunda de la zona afectada.

Para evitar posibles daños durante el manejo del HF se hace necesario por lo tanto utilizar ropa hidrófuga, guantes compatibles resistentes al HF (Vitón, Neopreno, PVC), mandil de Teflón, gafas y pantalla facial y protección respiratoria. Junto a los equipos de protección individual, se ha trabajado dentro de una campana extractora cuándo se manejaba ácido con una concentración superior al 40% en peso y se disponían de medidores de HF en aire ambiente, para asegurar que la concentración de HF en el aire se encontraba por debajo del límite de exposición en todo momento, fijado en 1,5 mg de HF por m³, según la guía del Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INSHT).

Además de conocer las medidas de protección individual necesarias para el manejo de HF también es necesario conocer los primeros auxilios en caso de accidente.

1.4 ANTECEDENTES, ENFOQUE Y OBJETIVOS

El Grupo de Investigación DePRO, Desarrollo de Procesos y Control de Contaminantes, del Departamento de Ingeniería Química y Química Inorgánica de la Universidad de Cantabria, integrado en la Unidad de Sostenibilidad de la Producción de Cantabria (SOSPROCAN), ha realizado en los últimos años diversos estudios relacionados con la industria del flúor, tanto en el desarrollo de procesos como en el control de efluentes originados en los procesos de producción y consumo de ácido fluorhídrico y derivados fluorados.

Los primeros trabajos en el campo de la ultrapurificación de ácido fluorhídrico comienzan con estudios de oxidación y subboiling dentro del proyecto *Productos y tecnologías innovadoras en la Industria del Flúor* financiado por la empresa Derivados del Flúor S.A. Posteriormente con el proyecto *Desarrollo de procesos para la purificación de HF y recuperación de Fluoruros* financiado por el Ministerio de Educación y Ciencia dentro del Programa Nacional de Procesos y Productos Químicos, se amplían las vías de investigación a las tecnologías de intercambio iónico y ósmosis inversa.

1.4.1 Objetivos del trabajo.

El objetivo del trabajo a desarrollar es el estudio de la viabilidad técnica de la obtención de ácido fluorhídrico grado semiconductor mediante la tecnología de intercambio iónico, teniendo como referencia los límites fijados por la norma SEMI C-29 Grado 2, para HF del 4,9% en peso.

Se ha trabajado con diferentes partidas de HF comercial, de forma que la variabilidad del proceso de fabricación del ácido y la gran cantidad de impurezas encontradas han determinado la forma de enfocar el trabajo, en el que no se han utilizado muestras sintéticas para observar el comportamiento de impurezas individuales sino que se ha pretendido determinar la viabilidad del proceso utilizando resinas comerciales y un ácido de grado técnico comercial.

El trabajo experimental llevado a cabo ha permitido el estudio de diferentes aspectos relacionados con la purificación del HF, así como determinar las condiciones de operación y las resinas más adecuadas para la obtención de HF ultrapuro.

Para la realización del trabajo se han ido fijando varios objetivos parciales:

- Selección y ensayo de resinas de intercambio iónico comerciales para la purificación de HF diluido al 4,9% en peso, determinando la reducción de la carga de impurezas.
- Evaluación de la resistencia de las resinas al ataque químico.
- Determinación de la especiación de las impurezas en medio HF.
- Búsqueda, selección y ensayo de resinas específicas para la eliminación de As, Cr y Fe, impurezas pobremente retenidas por las resinas convencionales utilizadas.
- Determinación de las condiciones de proceso más favorables en operación en lecho fijo.

1.5 BIBLIOGRAFÍA

- ¹ W.J. Sievert, Setting Standards – The Developments of Standards in the Field of Electronic Chemicals, Semiconductor Fabtech, 13th Edition (2001) 175-179.
- ² W.J. Sievert, A European Perspective on Electronic Chemicals, Semiconductor Fabtech, 10th Edition (2000) 199-204.
- ³ K. A. Reinhardt, W. Kern, Handbook of Silicon Wafer Cleaning Technology, 2008.
- ⁴ Y. S. Tsuo, J. M. Gee, P. Menna, D. S. Strebkov, A. Pinov, V. Zadde, Environmentally Benign Silicon Solar Cell Manufacturing, 2nd Word Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion, 1998.
- ⁵ C. Grant, Recycling of wafer cleaning substances, EP0739228, 2002.
- ⁶ S. Ponce Alcántara, Fabricación de Células Solares sobre Silicio Multicristalino y silicio purificado por la vía metalúrgica. Tesis doctoral. Universidad Politécnica de Madrid, 2007.
- ⁷ EUROFLUOR HF, A snapshot of the fluorine industry. Brochures: www.eurofluor.org.
- ⁸ R. Aldaco, Control de fluoruros con recuperación de producto. Tesis doctoral. Universidad de Cantabria, 2005.
- ⁹ Lailach G., Process for preparing pure hydrofluoric acid, US6,346,227, 2002.

- ¹⁰ Bulan A., Process for removing arsenic compounds from hydrogen fluoride, US 2002/0001553 A1, 2002.
- ¹¹ Barker C. T. , Edwards E. G., Process for purifying hydrogen fluoride, WO9113024, 1991.
- ¹² Hydrofluoric Acid Properties, Volume 1.1, Honeywell, 2002.
- ¹³ W. Sievert, J. Leifels, Method for reducing metal ion content in a chemical compound with a dipole moment, US 6,432,277 B1, 2002.
- ¹⁴ T. Shimono, K. Yamamoto, Removal of Detrimental Metal Ions from Hydrofluoric acid solution for Cleaning Silicon Surfaces, US 5348722, 1994.
- ¹⁵ K. Yamamoto, T. Shimono, T. Okada, Y. Kawazawa, T. Tatsuno, New Method of Purification of HF Chemicals for Very Large Scale Integration Manufacturing, J. Electrochem. Soc., 143 (1996) 4119-4124.
- ¹⁶ S. N. Subbanna, C. L. Redmon, R. A. Smith, P. F. Kunkel, Purification of Hydrogen Fluoride, US 20010022957 A1, 2001.
- ¹⁷ D.G. Gilles and R.C. Loehr, Waste generation and minimization in the semiconductor industry, J. Environ. Eng., 120(1) (1994) 72-86.
- ¹⁸ K. Skidmore, Reprocess chemicals at the fab line, Semiconductor Int., July (1988) 64-69.
- ¹⁹ W.N. Gill, V. Agrawal, A.L. Gill, M. Naik, A. Kulkarni, D. Mukherjee, Novel Membrane-Based Systems for Reprocessing Hydrofluoric Acid

Etching Solutions, *Advances in Environmental Research*, 2 (1998), 333-350.

- ²⁰ D. Mukherjee, A. Kulkarni, W. N. Gill, Membrane Based System for Ultrapure Hydrofluoric Acid Etching Solutions, *Journal of Membrane Science*, 109 (1996) 205-217.
- ²¹ B. Parekh, Point-of-Use Purification in Dilute HF Baths, *Membrane Technology/Separations Planning Conferences* (1998) 353-368.
- ²² J. Zahka, B. Parekh, V. Anatharaman, G. Vasilopoulos, Design Considerations for a Point-of-Use Dilute HF Purification System, *Mykrolys Applications Note MA062* (2001) .
- ²³ W. Fyen, L. Mouche, M. Meuris, M.M. Heyns, Point of Use HF Purification for Silicon Surface Preparation by Ion Exchange, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 144 (1997) 2189-2196.
- ²⁴ D. Weddington, J. Bodnar, M. Jahanbani, An assesement of a Dilute Hydrofluoric Acid Purifier, *Semiconductor International* (1999) 151-158.
- ²⁵ Sung Tung Hsueh, *Métodos para purificar fluoruro de hidrógeno*, MXPA 06000486, 2006.
- ²⁶ Joe G. Hoffman, R. Scot Clark, On-site generation of ultra-high-purity buffered-HF and ammonium fluoride, US 6350425, 2001.
- ²⁷ Joe G. Hoffman, R. Scot Clark, On-site generation of ultra-high-purity buffered-HF and ammonium fluoride, US 20020079478, 2002.

- ²⁸ Instituto de Moscu, Method and Apparatus for Producing Hydrofluoric Acid of High Purity, GB Patent 1,192,474, 1970.
- ²⁹ SEMI C28-0301, Specifications and Guidelines for Hydrofluoric Acid, SEMI, 2011.
- ³⁰ SEMI C29-0301, Specifications and Guideline for 4,9 % Hydrofluoric Acid, SEMI, 2010.
- ³¹ Smith, R. A. Fluorine compounds, Inorganic, Hydrogen. 2003. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology.
- ³² O.D. Bonner, N.M. Nunn, The Ionization of Perchloric and Hydrofluoric Acids in Aqueous Solution, Journal of Solution Chemistry, 10(3),(1981), 189-198.
- ³³ M. Salomon, B.K. Stevenson, Aqueous hydrogen fluoride system, Journal of Chemical Engineering Data, 19 (42) (1974), 42-44.
- ³⁴ R. Caletka, V. Krivan, Cation-Exchange of 43 Elements From Hydrofluoric Acid Solution, Talanta, Vol. 30, (1983) 543-545.
- ³⁵ W. G. Faix, R. Caletka, V. Krivan, Element Distribution Coefficients for Hydrofluoric Acid/Nitric Acid Solutions and the Anion Exchange Resin Dowex 1X8, American Chemical Society (1981) 1719-1721.
- ³⁶ J.P. Faris, Adsorption of the elements from hydrofluoric acid by anion exchange, Anal. Chem., 32(4) (1960), 520-522.
- ³⁷ J.S. Fritz, B.B. Garralda, S.K. Karraker, Cation exchange separation of metal ions by elution with hydrofluoric acid, Anal. Chem., 33(7) (1961), 882-886.

- ³⁸ F. de Dardel, T.V. Arden, Ion exchangers, in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (electronic release), 6th ed. Wiley, Weinheim, Germany, 1999.
- ³⁹ Normas de Seguridad, Derivados del Fluor S.A., 2002.

DESARROLLO

2

ÍNDICE

2. DESARROLLO

2.1 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	81
2.1.1 EXPERIMENTOS EN AGITADOR.	82
2.1.2 EXPERIMENTOS EN COLUMNA.	83
2.2 TÉCNICAS ANALÍTICAS	88
2.2.1 DETERMINACIÓN DE IMPUREZAS.	89
2.2.2 MEDIDA DEL PORCENTAJE DE HF.	97
2.3 CARACTERIZACIÓN DEL HF GRADO TÉCNICO	99
2.3.1 DETERMINACIÓN DE IMPUREZAS.	99
2.3.2 ESTUDIOS DE PURIFICACIÓN PRELIMINARES PARA IDENTIFICAR EL CARÁCTER IÓNICO DE IMPUREZAS EN HF DILUIDO .	102
2.4 PURIFICACIÓN MEDIANTE RESINAS COMERCIALES	108
2.4.1 SELECCIÓN Y CARACTERÍSTICAS DE LAS RESINAS COMERCIALES PARA LA PURIFICACIÓN DE HF DILUIDO .	108
2.4.2 ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN DE LAS RESINAS EN MEDIO DE ÁCIDO FLUORHÍDRICO.	110
2.4.3 COMPARACIÓN DE LA PURIFICACIÓN DE DOS PARTIDAS CON DIFERENTE CARGA DE IMPUREZAS.	112
2.4.5 COMPARACIÓN DE RESINAS COMERCIALES EN LA PURIFICACIÓN DE HF CON ALTA CARGA DE IMPUREZAS.	126
2.5 BÚSQUEDA Y SELECCIÓN DE RESINAS SELECTIVAS PARA ELIMINAR As, Fe Y Cr	139
2.5.1 PRUEBAS PRELIMINARES	147
2.5.2 INFLUENCIA DEL CAUDAL Y VOLUMEN DE LECHO EN LA PURIFICACIÓN DE HF MEDIANTE LA RESINA PUROLITE D-3777.	153
2.5.3 INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE HF EN LA PURIFICACIÓN DE HF MEDIANTE LA RESINA FUJI PEI-CS-07	158
2.6 BIBLIOGRAFÍA	164

2. DESARROLLO

2.1 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En este apartado se hace una breve descripción de la metodología experimental utilizada durante la realización de los diferentes experimentos llevados a cabo. A lo largo de la memoria se analizarán las particularidades de cada experimento, a la vez que se recogen las características comunes a todos ellos presentándose conjuntamente.

Se detallan tanto los procedimientos experimentales como las instalaciones utilizadas, prestando una especial atención a los materiales, que debido a la naturaleza corrosiva del ácido fluorhídrico, en adelante HF, se han tenido que utilizar. Los experimentos se realizaron en el departamento de Ingeniería Química y Química Inorgánica de la Universidad de Cantabria, dentro del grupo de investigación DePro y en el *Institut für Technische Chemie* del *Forschungszentrum Karlsruhe* de Alemania durante la realización de una estancia. En el primero ya existían estudios previos en purificación de HF mediante subboiling. Sin embargo, la purificación del HF por medio de intercambio iónico, supone el inicio de una nueva línea de investigación. Por otro lado, en el *Institut für Technische Chemie* cuentan con una gran experiencia en la eliminación

de metales pesados mediante intercambio iónico aunque no en matrices tan particulares como el HF.

2.1.1 Experimentos en agitador.

La búsqueda y selección de las resinas de intercambio iónico no convencionales de entre las resinas disponibles, comerciales y no comerciales, se ha llevado a cabo mediante experimentos discontinuos en un agitador. Se han tomado muestras de 2 g de cada resina, previamente lavadas con agua desionizada y centrifugadas para eliminar el agua residual.

Cada muestra se ha puesto en contacto con 20 mL de una disolución de HF al 5% en peso a temperatura ambiente, y se ha agitado durante 48 horas en botes de polipropileno (PP) de 50 mL. Durante este tiempo de contacto se han alcanzado las concentraciones de equilibrio en el sólido y en el líquido de las diferentes impurezas.



FIGURA 2.1.1 Centrifuga Hermle.

Una vez finalizado el tiempo de contacto, se ha separado el ácido fluorhídrico y se han analizado las impurezas presentes en el ácido.

Este tipo de experimentos ha sido una herramienta que ha permitido seleccionar las resinas más adecuadas de una forma rápida y sencilla, permitiendo probar numerosas resinas al mismo tiempo y seleccionar las que han mostrado un mejor comportamiento para los experimentos sucesivos.



FIGURA 2.1.2 Agitador.

2.1.2 Experimentos en columna.

Las impurezas metálicas en matrices de ácido fluorhídrico pueden dar lugar a complejos catiónicos o aniónicos o incluso, algunos metales, como el Fe, presentan un comportamiento anfotérico. Esto es debido a la alta

concentración de iones fluoruro y a la facilidad de estos para formar complejos metálicos estables. Además, las disoluciones de HF presentan frecuentemente otro tipo de impurezas aniónicas como Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} o SiF_6^{2-} . Por todo esto, se necesitarán dos columnas en serie, una aniónica y otra catiónica, para llevar a cabo la purificación del ácido.

Debido a la naturaleza corrosiva y tóxica del HF, la primera fase de diseño del montaje experimental estuvo acompañada de una búsqueda de materiales que fueran capaces de resistir el contacto continuado con HF y por otro lado, que no introdujesen impurezas en el sistema.

La purificación de las muestras de HF se ha llevado a cabo utilizando el montaje experimental mostrado en las Figuras 2.1.3 y 2.1.4. El HF a purificar se ha alimentado en botellas de 1 litro de polietileno de alta densidad (HDPE), bombeándose con una bomba peristáltica *Cole Palmer Masterflex*. Dicha bomba está provista de un cabezal especial que ha permitido el uso de tubos de politetrafluoretileno (PTFE). El HF se ha conducido por medio de tubos de PTFE, y gracias a un sistema de válvulas y juntas de polifluoruro de vinilideno (PVDF) se ha introducido por la parte superior de la columna catiónica y posteriormente a la parte superior de la columna aniónica. Se emplearon dos columnas de PTFE con 25 mm de diámetro interior y una longitud de 150 mm. Las muestras eran recogidas en botes de 30 ml de perfluoroalkoxi (PFA). Pudiéndose recoger muestra después de que el HF haya pasado por ambas columnas o bien, por una de ellas únicamente.

El diseño de la instalación se realizó tratando de cubrir los diferentes circuitos necesarios durante el desarrollo de los experimentos: uno de purificación de HF, otro de regeneración catiónica, otro de regeneración aniónica y otro de lavado, tanto de las resinas, como de las conducciones. Así como ofrecer la posibilidad de recoger muestra del HF purificado por ambas columnas o sólo por una de ellas.

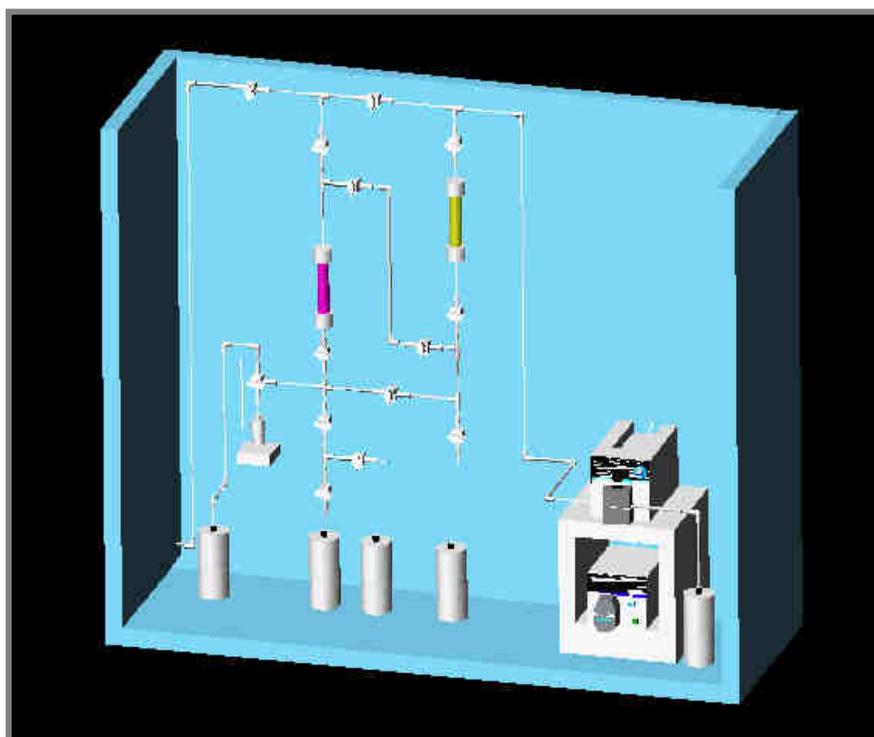
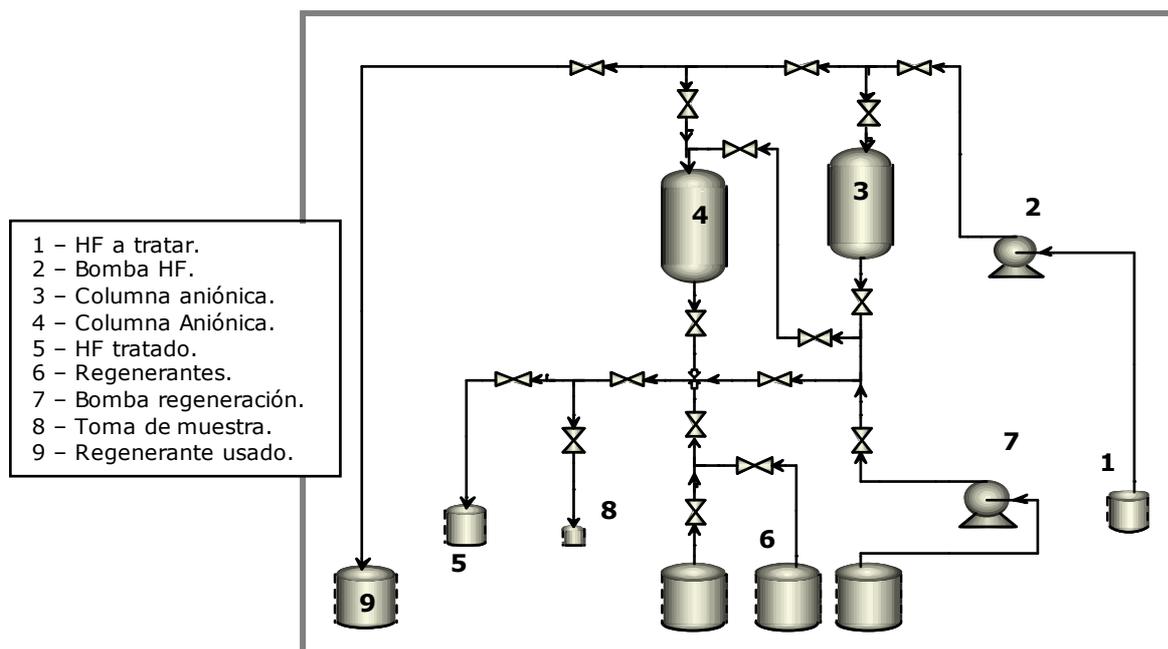


FIGURA 2.1.3 Esquemas iniciales de la instalación de purificación empleada.

La regeneración de la columna catiónica se ha llevado a cabo, tras un lavado previo con agua desionizada, bombeando 10 volúmenes de lecho de una disolución de ácido sulfúrico ultrapuro a un 10% en peso, bombeándose a un caudal de 9BV/h desde la parte inferior de la columna. Para la regeneración de la columna aniónica se han empleado 5 volúmenes de lecho de una disolución al 10% en peso de hidróxido amónico ultrapuro, bombeada a un caudal de 4,5 BV/h y circulando también de forma ascendente. Tras la regeneración, se realiza una limpieza con agua desionizada. Para la regeneración se ha empleado una bomba *Cole Palmer Masterflex* con un cabezal *Easy-Load*.

Todos los botes y botellas utilizados durante un experimento eran posteriormente aclarados con agua desionizada tres veces, y mantenidos durante al menos 24 horas en una disolución de ácido nítrico ultrapuro al 3% en peso y trazas de HF ultrapuro, para tratar de no introducir ningún tipo de impurezas al sistema.

Por motivos de seguridad, todo el montaje experimental se construyó dentro de una cabina de polipropileno (PP) con puerta de metacrilato y con un cubeto con desagüe inferior capaz de retener la cantidad de HF utilizada en los experimentos. Además se colocaron en las proximidades del mismo dos detectores de HF en aire ambiente.



FIGURA 2.1.4 Instalación de purificación de HF.

2.1 Procedimiento experimental.

2.2 TÉCNICAS ANALÍTICAS

Este apartado recoge las técnicas analíticas empleadas durante la realización del trabajo experimental. Cabe destacar la importancia que ha tenido la puesta en marcha y el aprendizaje del manejo del espectrómetro de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS), ya que se trataba de un equipo de nueva adquisición y una técnica con la que el grupo de investigación no tenía experiencia previa.



FIGURA 2.2.1 ICP-MS de *Agilent Technologies*.

2.2.1 Determinación de impurezas.

El análisis de impurezas metálicas presentes en las muestras se ha llevado a cabo mediante un equipo de plasma de acoplamiento inductivo junto a un espectrómetro de masas (ICP-MS), concretamente se ha utilizado un equipo de *Agilent Technologies* de la serie 7500. Este equipo está diseñado para medir elementos traza a nivel de partes por trillón (ppt) o para obtener información rápida de más de 70 elementos que puedan estar en una muestra.

Los componentes fundamentales de un equipo ICP-MS son los siguientes:

- **Sistema de introducción de muestra.**

Consiste en una bomba peristáltica que controla el flujo de introducción de muestra y el drenaje de la cámara de nebulización. La bomba peristáltica bombea continuamente la disolución de la muestra en el sistema de introducción.

La disolución pasa a través del nebulizador que dispersa la muestra utilizando un flujo de argón. La disolución de la muestra forma un aerosol que pasa a través de la cámara de nebulización de doble pared, donde las gotas más gruesas son eliminadas por colisión con las paredes de la cámara. Para evitar que la cámara de nebulización se llene de líquido, la bomba peristáltica posee un canal destinado a eliminar constantemente el exceso de disolución de la muestra. Además, el enfriamiento del aerosol de muestra a través de un sistema de refrigeración de tipo Paltier elimina el exceso de agua de la muestra, reduciendo así el nivel de óxidos poliatómicos y por tanto, el nivel de este tipo de interferencias.

Debido a la naturaleza altamente corrosiva del ácido fluorhídrico ha sido necesaria la adquisición de un kit específico para el análisis de muestras corrosivas, dotado de un nebulizador y de una cámara de nebulización realizadas en teflón, en vez de los componentes utilizados normalmente que están realizados en cuarzo.

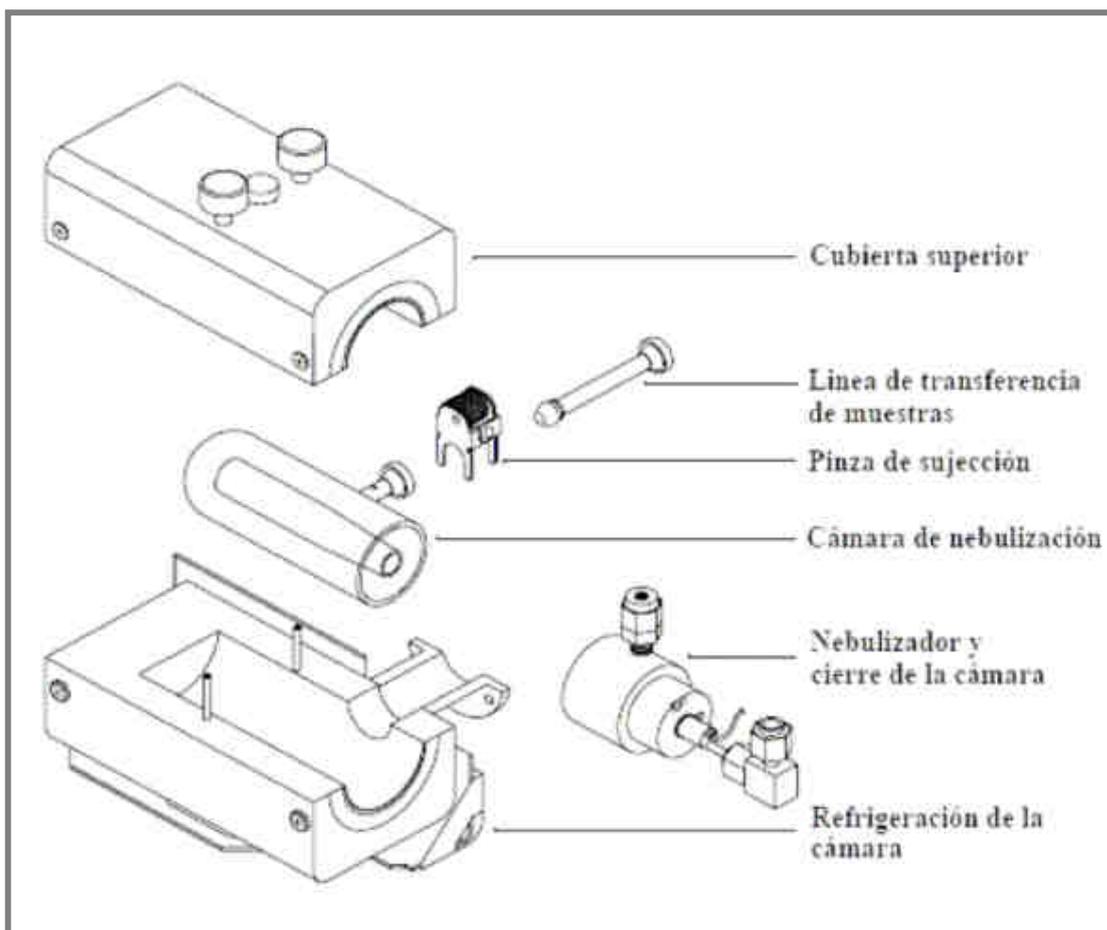


FIGURA 2.2.2 ICP Esquema del sistema de introducción de muestras.

- **Fuente ICP.**

El fino aerosol que se forma en la cámara de nebulización pasa directamente al canal central de la antorcha, montada horizontalmente

en el ICP. La antorcha posee tres tubos concéntricos a través de los cuales fluye el argón. Estos tres flujos de gas se denominan gas de plasma, gas auxiliar y gas de nebulización o arrastre.

El primero es el que mantiene el plasma, mediante un flujo de aproximadamente 15 L/min. El gas auxiliar tiene como función la de elevar en cierta medida el plasma por encima del final de la antorcha, evitando así que esta se funda. Por último, el gas de arrastre (o carrier) es el encargado por un lado de la nebulización de la muestra y por otro de introducir con eficacia dicha muestra en el interior del plasma.

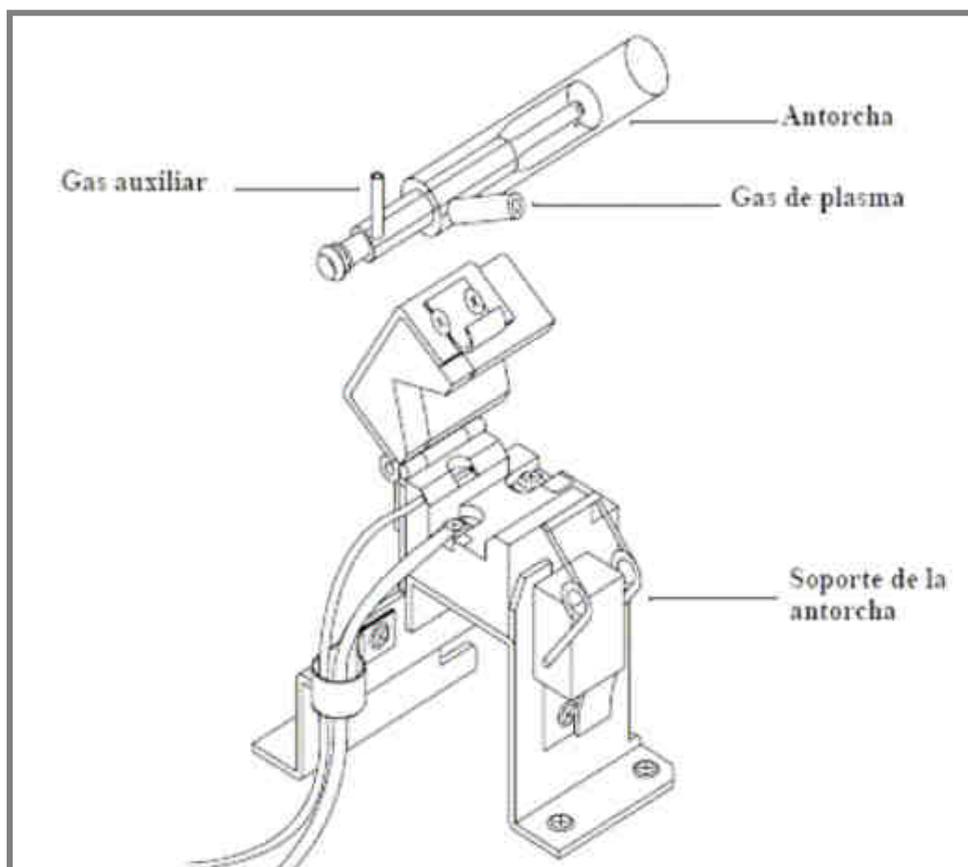


FIGURA 2.2.3 Esquema de la fuente ICP.

De nuevo, debido a que se va a trabajar con HF, se han tenido que sustituir las antorchas convencionales que están realizadas en cuarzo, por una antorcha especial para materiales corrosivos, en la que se ha sustituido el tubo central de cuarzo, por el que circula el carrier, por un tubo de platino.

El final de la antorcha se encuentra dentro de las espirales de una bobina de inducción a través de la cual pasa una corriente de radiofrecuencias (RF). Después de sembrar este campo de RF con una descarga de electrones, las colisiones de los átomos de argon en el intenso campo generan y mantienen el plasma.

En el centro del plasma, las temperaturas oscilan entre 8.000 y 10.000 Kelvin. Bajo estas condiciones el aerosol de la muestra es instantáneamente desolvatado, vaporizado, atomizado e ionizado. El plasma de argon es una buena fuente de iones cargados monopositivos. Permite ionizar a la mayor parte de los elementos de interés con una eficacia superior al 90%.

- **Interfase / Sistema de vacío**

Después de que los elementos son ionizados en el plasma, estos son extraídos con una primera cámara de vacío a través del orificio situado en la primera sección de la interfase de vacío y conocido como cono de muestreo (sampler).

Los iones pasan a través del cono de muestreo a la interfase de extracción evacuada mediante una bomba rotatoria. A continuación, los iones pasan a través de un segundo cono llamado cono de separación (skimmer), que funciona como un sistema de conexión entre la interfase de extracción y la cámara de vacío intermedio.

Los iones son extraídos a través del cono de separación, y colimados mediante dos lentes cónicas de extracción, previamente a su enfoque en las lentes iónicas. La cámara de vacío intermedia contiene el sistema de lentes iónicas y está evacuada a través de una bomba turbomolecular.

Para trabajar con ácido fluorhídrico se han tenido que sustituir los conos convencionales de níquel por otros de platino.



FIGURA 2.2.4 Conos de separación y muestreo empleados.

- **Lentes iónicas**

Para conseguir una buena señal analítica, los iones han de ser focalizados antes de entrar en el analizador de masas. Las lentes iónicas son dispositivos metálicos sometidos a diferentes voltajes y juegan un papel doble, por un lado enfocan el haz iónico y por otro lado evitan la entrada de fotones y especies neutras (formadas en el plasma) al detector, evitando así las señales inespecíficas y permitiendo obtener un fondo espectral muy bajo.

Después de acelerar y enfocar los iones a través del primer sistema de lentes, el haz iónico es modulado a través de las lentes Omega, que consisten en dos discos metálicos separados que alternativamente atraen y repelen los iones. Las lentes Omega desvían el haz iónico unos 5 mm fuera del eje central donde se encuentra la entrada al cuadrupolo.

Los fotones y las especies neutras no son desviadas del eje central y por lo tanto no entran al cuadrupolo. Esto asegura que el sistema posea muy bajo ruido espectral y por lo tanto asegura unos muy buenos límites de detección.

El equipo empleado está dotado además de celda de colisión/reacción, que al introducir un gas (H_2 o He) pasa a actuar como si se tratase de una lente más, ayudando a mejorar la sensibilidad del equipo.

El gas a introducir y su caudal son parámetros que deberán de ser ajustados para conseguir una mejora de sensibilidad con todos los elementos a analizar, ya que para elementos de baja masa un aumento del caudal de gas de reacción disminuirá la sensibilidad del equipo.

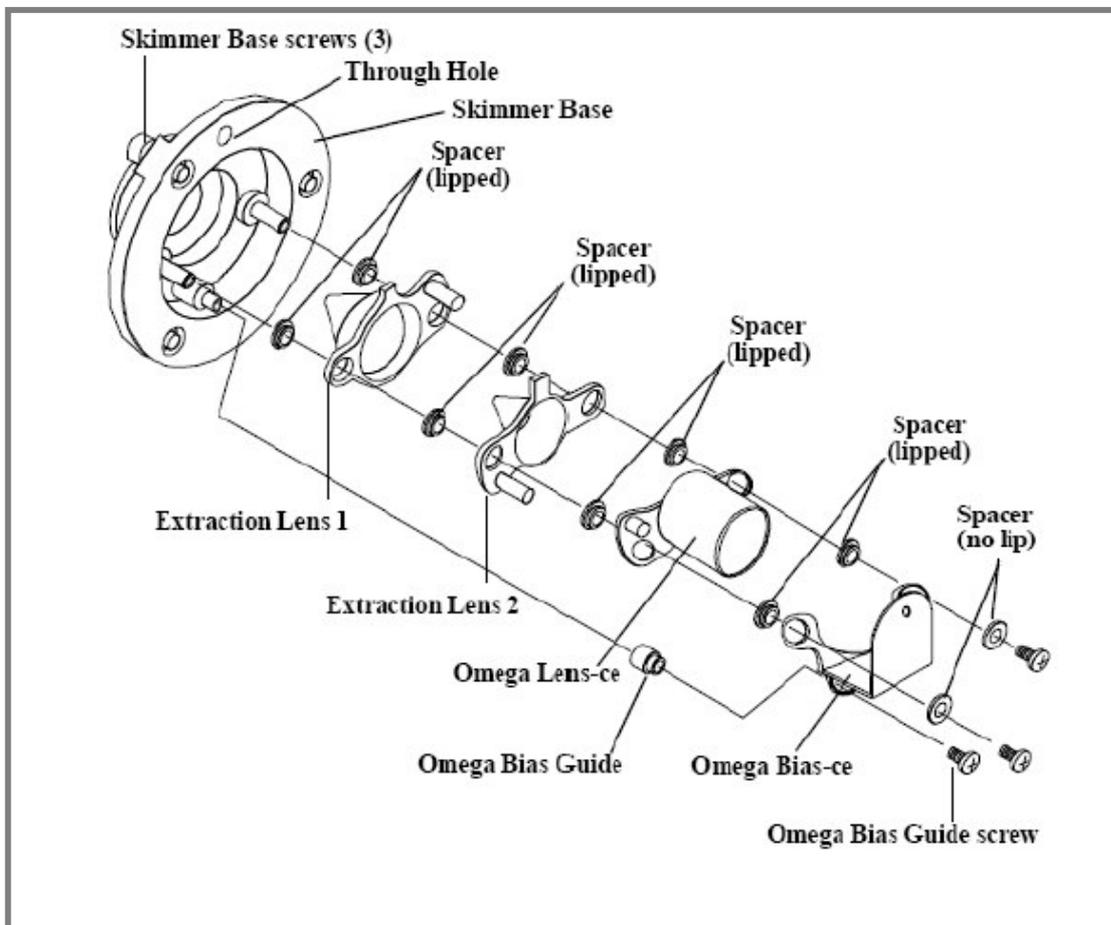


FIGURA 2.2.5 Esquema del sistema de fuentes iónicas.

- **Cuadrupolo**

El analizador de masas de tipo cuadrupolo consta de cuatro cilindros de sección hiperbólica dispuestos de forma paralela y a través de los cuales se aplican corrientes continuas (DC) y de radiofrecuencias (RF). Variando estos voltajes, las barras del cuadrupolo actúan como filtro de masas, permitiendo el paso a su través sólo a los iones de una relación masas/carga específica. Cada combinación de voltajes permite la

trayectoria estable por el centro de una sola relación masa/carga. Las demás masas son inestables en esa trayectoria y colisionan con las barras del cuadrupolo.

Los voltajes varían rápidamente y el cuadrupolo puede barrer todo el rango de masas (2-260 amu) en 100 milisegundos.

Como resultado se obtiene el espectro de masas para todos los elementos con sus respectivas intensidades de manera prácticamente simultánea.

Los analizadores de masa tipo cuadrupolo sólo permiten resolver los iones que difieren en una unidad de masa, por tanto no pueden resolver interferencias poliatómicas ni isobáricas.

- **Detector.**

Después de pasar el cuadrupolo, las señales de los iones son medidas a través de un detector multiplicador de electrones (EM). El cuadrupolo y el detector se encuentran en la cámara de vacío que está evacuada por la segunda bomba turbo-molecular.

El multiplicador de electrones tiene varios díodos. Cuando un ión entra en el EM, colisiona con el primer sínodo produciendo una cascada de electrones. Estos electrones colisionan con el segundo sínodo generando más electrones.

Dependiendo de la concentración de los analitos, el detector opera de dos formas: modo de pulsos para bajas concentraciones, o modo analógico para altas concentraciones.

- **Método analítico.**

La principal dificultad que nos encontramos al trabajar con ácidos muy puros es el evitar cualquier tipo de contaminación, ya que debido a los bajos niveles de concentración en los que se va a trabajar, cualquier contaminación va a provocar un error en la calibración y por lo tanto en el análisis.

Tanto el equipo ICP-MS como el material que va a estar en contacto con las muestras deberán estar debidamente lavados mediante una disolución de HNO_3 ultrapuro al 5% en peso y unas trazas de HF. Eliminando de este modo el "efecto memoria" tanto en el equipo como en los botes utilizados.

Para la determinación de impurezas en matriz de HF se ha trabajado con un método analítico realizado para minimizar las interferencias cuyas características más importantes son:

- Se han utilizado tres patrones internos: Y, Rh y Re en una concentración de 1ppb. Los patrones internos se emplean para compensar cambios en la sensibilidad instrumental.
- La cámara de colisión ha sido utilizada con un flujo de H_2 de 4,5 mL/min para minimizar las impurezas poliatómicas.

2.2.2 Medida del porcentaje de HF.

Para la medida del porcentaje de ácido fluorhídrico se ha seguido el procedimiento indicado por la SEMI en el punto 8.1 de su norma C28-0301¹. Dicho procedimiento es una valoración volumétrica, en la que se recogen los siguientes pasos:

- Pesar con precisión una muestra de ácido de 1,4 – 1,5 mL en un recipiente de polietileno y taparlo inmediatamente.
- Diluir en 50 mL de agua.
- Añadir 0,1 mL de fenolftaleina.
- Realizar la valoración con una disolución 1N de hidróxido sódico (NaOH), hasta que la muestra adquiriera un ligero color rosa.

2.3 CARACTERIZACIÓN DEL HF GRADO TÉCNICO

El primer paso a dar para afrontar el problema de la purificación de ácido fluorhídrico es conocer el nivel y el tipo de impurezas que se van a tener que eliminar. Ya que la forma de afrontar el problema de la purificación va a depender del porcentaje de reducción necesario para alcanzar los requerimientos marcados por la norma SEMI, del número de impurezas por encima de los límites y de la afinidad por las diferentes resinas de cada impureza.

2.3.1 Determinación de impurezas.

El ácido fluorhídrico empleado durante la realización de los experimentos ha sido facilitado por una factoría local dedicada a la producción y comercialización de HF y otros compuestos fluorados. La caracterización de las dos diferentes partidas de ácido fluorhídrico recibidas se ha realizado mediante ICP-MS.

Los análisis realizados muestran que las impurezas se mueven dentro de un amplio rango de concentraciones, teniéndose casos como el sodio cuya concentración en una de las partidas ha sido de 130.000 ppb y casos en los que el elemento ya está por debajo del límite marcado por la norma SEMI antes del proceso de purificación.

La principal diferencia entre las dos partidas de HF y que explica en gran medida las diferencias existentes en las concentraciones de impurezas presentes es la calidad del agua de dilución empleado en las dos partidas comerciales, en la muestra A el agua utilizada es agua ultrapura, mientras que en la muestra B la dilución se ha realizado con agua de proceso. La muestra B contiene por lo tanto una mayor concentración en las impurezas aportadas principalmente por el agua como son: Na, Ca, K, B o PO_4^{3-} .

TABLA 2.3.1 Concentración de impurezas en las dos muestras de ácido fluorhídrico utilizadas y límite marcado por la norma SEMI de referencia.

Elemento	HF	HF	SEMI C-29
	A – HF 4,9% peso	B - HF 4,9% peso	HF 4,9% peso
	ppb	ppb	ppb
Ag	<0,1	<0,1	5
Al	65,4	77,1	10
As	334	495	5
Au	0,15	<0,1	5
B	7,57	823	10
Ba	0,32	4,13	10
Be	<0,1	<0,1	5
Bi	<0,1	<0,1	5
Ca	73,5	1.002	10
Cd	<0,1	0,21	10
Co	0,26	1,55	10
Cr	30,0	2,21	10
Cu	4,42	20,6	10
Fe	135	9.441	10
Ga	<0,1	0,38	10
Ge	<0,1	0,51	10
K	12,4	322	10
Li	<0,1	7,59	5
Mg	8,40	232	10
Mn	2,93	108	10
Mo	3,84	343	10
Na	20,3	130.000	10
Nb	58,1	1,57	10

TABLA 2.3.1 Concentración de impurezas en las dos muestras de ácido fluorhídrico utilizados y límite marcado por la norma SEMI de referencia (cont.).

Elemento	HF	HF	SEMI C-29
	A - HF 4,9% peso	B - HF 4,9% peso	HF 4,9% peso
	ppb	ppb	ppb
Ni	24,2	67,3	10
Pb	5,64	0,71	10
PO ₄ ³⁻	70,5	1.384	100
Sb	<0,1	0,14	5
Sn	4,93	2,1	10
Sr	0,21	6,01	10
Ta	3,39	<0,1	10
Ti	17.790	1.102	10
Tl	<0,1	<0,1	10
V	0,92	1,08	10
Zn	4,23	34,1	10
Zr	1,61	14,7	10

Teniendo en cuenta el origen más probable de cada impureza encontrada en el HF diluido, se puede hacer la siguiente clasificación:

- **Materias primas:** As, Fe, Zn, Pb, Al, Si...

Las materias primas principales en la producción de HF son el espato flúor y el ácido sulfúrico, los cuales aportan una gran variedad de metales en forma de sulfuros y óxidos de Al y Fe.

- **Planta de producción:** Mo, Ni, Cr, Ti, Fe, Al, Nb.

Los materiales de los reactores y las conducciones pueden ser atacados y arrastrados por el HF debido a su carácter corrosivo, añadiendo impurezas metálicas al producto.

- **Agua de proceso:** Na, Mg, PO_4^{3-} , K, Ca, B.

La calidad del agua utilizada para diluir al ácido puede aportar un gran número de impurezas disueltas en caso de que no se controle su calidad. Esto es fácilmente evitable utilizando agua ultrapura. No obstante se ha abordado la purificación de la muestra B (diluida con agua de proceso) para estudiar el comportamiento de varias resinas comerciales para la purificación de HF con alta carga de impurezas.

Lo que pone de relevancia la gran importancia que tiene, para la obtención de un producto ultrapuro, el control de todas las fases del proceso de producción, desde la selección de la materia prima más adecuada a los materiales de los equipos y conducciones por los que va a circular el HF.

2.3.2 Estudios de purificación preliminares para identificar el carácter iónico de impurezas en HF diluido.

La realización de los primeros experimentos de purificación mediante intercambio iónico muestran como algunas impurezas fueron retenidas por la resina catiónica mientras que otras lo hicieron en la resina aniónica. Se ha recogido una serie de muestras del ácido tras pasar por la columna de resina catiónica y otras tras pasar por las dos columnas para poder determinar las impurezas retenidas en cada columna, como se recoge en la Tabla 2.3.2.

TABLA 2.3.2 Carácter iónico de las impurezas.

Resina catiónica	Resina aniónica	No retenidos	Dudosos
Ca	B	As	Cd
Co	Al	Cr	Ag
Ni	P	Fe	
Cu	Ge		
Zn	Zr		
Sr	Nb		
Pb	Sb		
Tl	Ta		
V	Au		
Na	Sn		
Ba	Ga		
Li	Ti		
	Mo		

Las resinas de intercambio iónico van a eliminar las impurezas que se encuentren como especies catiónicas o aniónicas. Teniendo en cuenta la gran capacidad del ión fluoruro (F⁻) para la formación de complejos, y que los complejos resultantes pueden tener carácter aniónico, catiónico o neutro, se hace necesario realizar un estudio de la especiación de las impurezas en una disolución de HF al 5% en peso.

Se han realizado cálculos de la especiación usando el software *Visual Minteq* en su versión 2.31. Los datos de concentración total de flúor

correspondiente a una disolución de HF al 5% en peso y las concentraciones del resto de impurezas a estudiar fueron introducidos en mol/L. La especiación resultante, teniendo en cuenta únicamente las impurezas con una concentración superior a $0,01\mu\text{mol/L}$ se muestra en la Tabla 2.3.3.

TABLA 2.3.3 Especiación obtenida con el software *Visual Minteq*.

Elemento	Componente*	% de cada componente	Especie
F	F ⁻	0,64	F ⁻
		87,6	HF (aq)
		11,8	HF ₂ ⁻
		0,01	BF ₄ ⁻
		0,02	FeF ₃ (aq)
Al(III)	Al ³⁺	0,10	AlF ₂ ⁺
		10,6	AlF ₃ (aq)
		89,3	AlF ₄ ⁻
As(III)	H ₃ AsO ₃	100	H ₃ AsO ₃
Ba(II)	Ba ²⁺	99,2	Ba ²⁺
		0,84	BaF ⁺
B(III)	H ₃ BO ₃	0,01	BF ₃ OH ⁻
		99,9	BF ₄ ⁻
Ca(II)	Ca ²⁺	93,3	Ca ²⁺
		6,73	CaF ⁺
Co(III)	Co ³⁺	91,4	Co ³⁺
		8,58	CoOH ²⁺

TABLA 2.3.3 Especiación obtenida con el software *Visual Minteq* (cont.).

Elemento	Componente*	% de cada componente	Especie
Cr(III)	Cr(OH) ₂ ⁺	80,1	CrF ₃ (aq)
		19,4	CrF ₂ ⁺
		0,54	CrF ²⁺
Cu(II)	Cu ²⁺	79,3	Cu ²⁺
		20,7	CuF ⁺
Fe(III)	Fe ³⁺	0,04	FeF ²⁺
		9,34	FeF ₂ ⁺
		90,6	FeF ₃ (aq)
K(I)	K ⁺	99,6	K ⁺
		0,40	KF (aq)
Li(I)	Li ⁺	98,2	Li ⁺
		1,78	LiF (aq)
Mg(II)	Mg ²⁺	70,7	Mg ²⁺
		29,3	MgF ⁺
Mn(II)	Mn ²⁺	85,8	Mn ²⁺
		14,2	MnF ⁺
Mo(VI)	MoO ₄ ²⁻	0,11	HMoO ₄ ⁻
		99,9	MoO ₃ (H ₂ O) ₃ (aq)
Na(I)	Na ⁺	99,1	Na ⁺
		0,92	NaF (aq)
Ni(II)	Ni ²⁺	90,6	Ni ²⁺
		9,44	NiF ⁺

TABLA 2.3.3 Especiación obtenida con el software *Visual Minteq* (cont.).

P(V)	PO_4^{3-}	7,25	H_2PO_4^-
		92,7	H_3PO_4
		0,04	NaH_2PO_4 (aq)
Sn(IV)	$\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$	79,5	Sn^{4+}
		20,5	SnF_6^{2-}
Sr(II)	Sr^{2+}	98,1	Sr^{2+}
		1,86	SrF^+
Ti(IV)	$\text{Ti}(\text{OH})_4$	7,62	$\text{Ti}(\text{OH})_4$
		92,4	$\text{Ti}(\text{OH})_3^+$
V(III)	V^{3+}	0,08	V^{3+}
		99,9	VF^{2+}
Zn(II)	Zn^{2+}	90,6	Zn^{2+}
		9,44	ZnF^+
Zr(IV)	Zr^{4+}	100	ZrF^{3+}

* Según se muestra en la base de datos Visual Minteq.

Los resultados obtenidos muestran que el HF está débilmente disociado, siendo el HF_2^- la especie aniónica de mayor concentración. Como se puede observar en la Tabla 2.3.2 existen ciertas diferencias entre el carácter iónico de las impurezas obtenido a partir de los ensayos preliminares en columnas aniónicas y catiónicas y las especies que predice el programa Visual Minteq. Esto se debe en parte a la falta de algunas de las especies aniónicas de complejos metálicos fluorados en la base de datos de Visual Minteq.

Un ejemplo puede ser el caso de Ti, que mientras en los ensayos preliminares es retenido en la columna aniónica, el programa Visual Minteq predice que la especie mayoritaria es el catión $\text{Ti}(\text{OH})_3^+$ debido a que la base de datos no cuenta con el complejo TiF_6^{2-} propuesto como mayoritario en la bibliografía. Este mismo problema lo encontramos con otros elementos como Mo, Sn o Zr.

2.4 PURIFICACIÓN MEDIANTE RESINAS COMERCIALES

Para comenzar con la parte experimental del trabajo se han seleccionado varias resinas comerciales citadas en la literatura científica^{2,3} y en diferentes patentes⁴, contactando con los fabricantes y sus distribuidores en España con el fin de conocer la disponibilidad de las resinas encontradas así como la existencia de otras resinas que pudieran dar mejores resultados.

Mediante las series de experimentos llevadas a cabo se ha querido determinar la capacidad global de rebajar el nivel de impurezas, la capacidad individual de rebajar el nivel de cada impureza por debajo del grado 2 de la norma SEMI C-29⁵ de referencia e identificar las impurezas no retenidas.

2.4.1 Selección y características de las resinas comerciales para la purificación de HF diluido.

Para la realización de esta serie de experimentos se han seleccionado una resina aniónica y otra catiónica de diferentes casas comerciales:

- **Bayer (Lanxess):** Lewatit SP 112 H – Catiónica fuerte.
Lewatit MP 62 WS – Aniónica débil.
- **Dow:** Dowex HCR-W2 – Catiónica fuerte.
Dowex M43 – Aniónica débil.
- **Rhom and Haas:** Amberlyst 15 wet – Catiónica fuerte.
Amberlyst A 26 OH – Aniónica fuerte.

Las características principales de las resinas seleccionadas se muestran en la siguiente tabla:

2.4

Purificación mediante resinas comerciales.

TABLA 2.4.1 Características principales de las resinas empleadas.

	CATIÓNICAS		
	Lewatit SP 112 H	Amberlyst 15WET	Dowex HCR- W2
Tipo	Ácida fuerte	Ácida fuerte	Ácida fuerte
Matriz	Poliestireno (macroporosa)	Estireno - DVB (macroporosa)	Estireno - DVB (gel)
Grupo funcional	Ácido sulfónico	Acido sulfónico	Ácido sulfónico
Forma iónica	H ⁺	H ⁺	H ⁺
Tamaño (mm)	0,69 ± 0,07	0,60 ± 0,85	0,42±1,2
Densidad aparente (g/l)	760	770	800
% retención de agua	57-59	52-57	48-54
Capacidad (eq/l)	1,6	1,7	1,8

TABLA 2.4.1 Características principales de las resinas empleadas (cont.).

	ANIÓNICAS		
	Lewatit MP62 WS	Amberlyst A26 OH	Dowex M43
Tipo	Básica débil	Básica fuerte	Básica débil
Matriz	Estireno - DVB (macroporosa)	Estireno - DVB (macroporosa)	Estireno - DVB (macroporosa)
Grupo funcional	Amina terciaria	Amina cuaternaria	Amina terciaria
Forma iónica	Free Base	OH	Free Base
Tamaño (mm)	0,55 ± 0,05	0,56±0,70	0,75±4,5
Densidad aparente (g/l)	670	675	640
% retención de agua	50-55	66-75	40-50
Capacidad (eq/l)	1,7	0,8	1,55

2.4.2 Estudio de la degradación de las resinas en medio de ácido fluorhídrico.

Antes de llevar a cabo los experimentos de purificación se ha llevado a cabo el estudio de la degradación química de las resinas de intercambio iónico seleccionadas. Para ello, se han pesado muestras de cada resina una vez secadas, hasta pesada constante, en un horno a 50 °C, después se han sumergido en una disolución al 5% en peso de HF donde se han mantenido durante 1, 7 y 30 días. Una vez transcurrido el tiempo de

contacto, se han vuelto a secar en las mismas condiciones y se ha obtenido la diferencia de pesos.

TABLA 2.4.2 Variación del peso en porcentaje de las diferentes resinas utilizadas puestas en contacto con HF al 5% en peso.

Resina	Tipo	Tiempo de Contacto (días)		
		1	7	30
Dowex M43	Aniónica débil	24,6	20,8	24,1
Dowex HCR-W2	Catiónica fuerte	2,5	0,3	4,1
Lewatit MP 62 WS	Aniónica débil	15,4	27,7	49,3
Lewatit SP 112 H	Catiónica fuerte	1,5	0,3	8,8
Amberlyst A 26 OH	Aniónica fuerte	0,4	-1,3	2,9
Amberlyst 15 wet	Catiónica fuerte	0,1	0,2	3,4

No se observa un cambio de peso significativo entre las resinas catiónicas, pero por el contrario en las resinas aniónicas débiles se produce un aumento de peso superior al 20%, aunque durante la realización de los experimentos en lecho fijo no se ha evidenciado que este aumento de peso afecte negativamente a la capacidad para eliminar impurezas de las resinas.

Este aumento en el peso de las resinas puede deberse a la retención del HF residual que no ha sido eliminado en el secado o al ataque del F^- a la matriz de la resina, de modo similar al tratamiento con Cl^- o Br^- empleado cuando se quieren conseguir resinas aniónicas de alta densidad, útiles en algunas operaciones de lecho fluidizado⁶.

2.4.3 Comparación de la purificación de dos partidas con diferente carga de impurezas.

Con el propósito de estudiar la influencia de la carga de impurezas en la purificación del HF se han tomado dos muestras de ácido al 4,9% en peso con una carga de impurezas muy diferente y cuya concentración se ha mostrado en la Tabla 2.3.1.

El nivel de impurezas de la muestra B es notablemente superior al de la muestra A. La muestra A presenta 10 elementos cuya concentración es superior a los requerimientos del Grado 2 de la norma SEMI: Ca, Cr, K, Na, Ni, Al, As, Fe, Nb y Ti, siendo la concentración de Ti varios órdenes de magnitud superior a la requerida (17.790 ppb frente a 10 ppb). Respecto a la muestra B, esta presenta 17 elementos con una concentración superior al requerido por la norma: Ca, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Zn, Al, As, B, Cu, Fe, Mo, PO_4^{3-} , Ti y Zr, siendo esta vez el Na el elemento que presenta una concentración muy superior a la requerida (130.000 ppb frente a 10 ppb).

Para llevar a cabo la purificación se han utilizado un par de resinas, catiónica y aniónica, suministradas por la compañía Dow, una resina catiónica fuerte: Dowex HCR-W2 y una resina aniónica débil: Dowex M43. La purificación se ha llevado a cabo en dos columnas de lecho fijo, rellenándose la columna catiónica y aniónica con un volumen de lecho de

100 mL de resina cada una. El HF se ha bombeado con un caudal de 9 BV/h (volúmenes de lecho por hora), y se han recogido muestras de HF tratado a diferentes tiempos durante los 180 minutos de duración total que tuvo el experimento.

La eliminación de impurezas conseguida para cada partida de HF se muestra en las Tablas 2.4.3 y 2.4.4. Los resultados muestran las concentraciones obtenidas al finalizar el experimento tras hacer pasar 27 volúmenes de lecho a través de las resinas.

TABLA 2.4.3 Concentración de las impurezas limitadas por la norma SEMI C-29 de referencia en la partida A de HF recibida y al final del experimento de purificación.

Elemento	Alimentación	Final	SEMI	Eliminación
	ppb	ppb	ppb	%
Al	64,1	12,5	10	80,5
As	440	314	5	28,6
B	7,3	1,08	10	85,2
Ca	60,7	2,7	10	95,6
Cr	31,9	32,3	10	0,0
Cu	4,83	0,23	10	95,2
Fe	147	160	10	0,0
K	9,1	2,4	10	73,6
Mg	8,2	0,9	10	89,0

TABLA 2.4.3 Concentración de las impurezas limitadas por la norma SEMI C-29 de referencia en la partida A de HF recibida y al final del experimento de purificación (cont.).

Elemento	Alimentación	Final	SEMI	Eliminación
	ppb	ppb	ppb	%
Mn	3,0	<0,1	10	97,7
Mo	4,0	0,25	10	93,8
Na	18,3	18,0	10	1,6
Nb	59,7	0,38	10	99,4
Ni	22,8	<0,1	10	99,9
Pb	5,2	<0,1	10	98,8
PO₄³⁻	102	89,1	100	12,6
Sn	4,8	0,2	10	95,8
Ta	3,3	<0,1	10	99,4
Ti	21.820	200	10	99,1
Zn	3,5	0,53	10	84,9
Zr	1,7	<0,1	10	97,6

TABLA 2.4.4 Concentración de las impurezas limitadas por la norma SEMI C-29 de referencia en la partida B de HF recibida y al final del experimento de purificación.

Elemento	Alimentación	Final	SEMI	Eliminación
	ppb	ppb	ppb	%
Al	77,1	1,2	10	98,4
As	496	321	5	35,3
B	823	0,16	10	100,0
Ba	4,13	0,22	10	94,7
Ca	1.002	5,55	10	99,4
Co	1,55	0,19	10	87,8
Cr	2,22	3,30	10	0,0
Cu	20,66	0,42	10	98,0
Fe	9.441	8.323	10	11,8
K	322,7	125,5	10	61,1
Li	7,6	7,2	5	5,3
Mg	232	14,7	10	93,7
Mn	108	0,39	10	99,6
Mo	343,1	0,16	10	100,0
Na	130.000	105.000	10	19,2

TABLA 2.4.4 Concentración de las impurezas limitadas por la norma SEMI C-29 de referencia en la partida B de HF recibida y al final del experimento de purificación (cont.).

Nb	1,57	0,03	10	98,1
Ni	67,3	2,06	10	96,9
PO₄³⁻	1385	615	100	55,6
Sr	6,0	<0,1	10	99,7
Ti	1102	13,0	10	98,8
Zn	34,1	2,88	10	91,6
Zr	14,7	<0,1	10	99,9

En cuanto al cumplimiento de los requerimientos del Grado 2 de la norma SEMI C29⁵, As y Fe exceden las concentraciones en ambas muestras después de la etapa de purificación. Además, en la muestra A nos encontramos con otros elementos que sobrepasan los límites: Cr, Na, Al y Ti, a pesar de la gran reducción de Ti observada. En la muestra B los elementos adicionales que no cumplen los requerimientos son: Na, Mg, K y PO₄³⁻. En la tabla se puede ver el gran porcentaje de reducción de impurezas obtenido para la gran mayoría de elementos medidos, con las excepciones del As, Fe y Cr que no han sido retenidos. En el caso del Na y del Li, la reducción a lo largo del experimento fue superior, pero las resinas catiónicas estaban parcialmente saturadas al finalizar el experimento.

Aunque las resinas utilizadas han mostrado una gran capacidad de reducción de las impurezas presentes en el HF, el bajo nivel de impurezas requerido para el grado electrónico hace que no se puedan cumplir los

requerimientos del Grado 2 de la norma SEMI C29 para HF al 4,9%⁵ en peso para todos los elementos analizados.

Los factores principales por los que una determinada resina no es capaz de rebajar los niveles de impurezas de una corriente a tratar se pueden agrupar en:

- La resina no muestra afinidad por las impurezas.
- Leakage permanente.
- Baja capacidad de la resina.
- Cinética del intercambio iónico demasiado lenta.
- **La resina no muestra afinidad por las impurezas.**

En un sistema en el que la resina inicialmente contiene un ión A , los iones A pasarán por difusión a la disolución y la cantidad estequiométrica equivalente de iones B pasará de la disolución a la resina de intercambio iónico. Este intercambio se llevará a cabo hasta que se alcance el estado de equilibrio:



El estado de equilibrio no depende del estado del sistema. En el estado de equilibrio ambas fases, disolución y resina, van a contener ambos iones.

Normalmente se suelen expresar las concentraciones en la disolución usando cantidades adimensionales, denominadas fracciones equivalentes:

$$x_i = \frac{z_i \cdot c_i}{\sum z_j \cdot c_j} = \frac{z_i \cdot c_i}{c_0} \quad (2.4.2)$$

Del mismo modo, la fracción equivalente en la resina viene definida como:

$$y_i = \frac{z_i \cdot q_i}{\sum z_j \cdot q_j} = \frac{z_i \cdot q_i}{q_{\max}} \quad (2.4.3)$$

Dónde c_o es la concentración total equivalente y q_{\max} es la capacidad máxima de la resina.

Usando estas cantidades adimensionales se pueden dibujar los diagramas de equilibrio o isotermas de equilibrio, en los que la fracción equivalente de un componente en la resina se representa frente a la concentración de ese mismo componente en la fase líquida, en estas representaciones se pueden observar seis diferentes comportamientos:

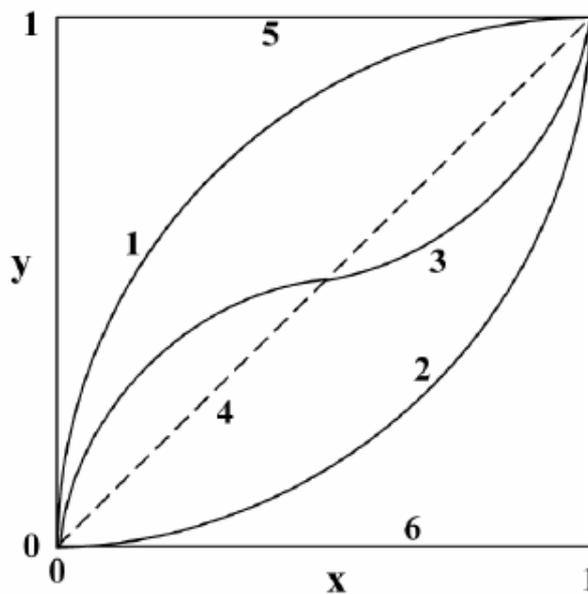


FIGURA 2.4.1 Representación de isotermas de equilibrio.

1. Isoterma convexa: En este caso la concentración relativa en la resina va a ser siempre mayor que la concentración relativa en la

- fase líquida. Esto indica que este componente es preferido frente al otro componente del sistema.
2. Isoterma cóncava: Este es el caso contrario al anterior e indica que el componente no es preferido frente al otro componente de la disolución.
 3. Isoterma sinusoidal: Presenta áreas en las que el componente es preferido y otras en las que no.
 4. Isoterma lineal: En este ninguno de los componentes es preferido. Este es un caso raro y normalmente restringido a intercambio isotópico.
 5. Isoterma horizontal $y=1$: Se denomina isoterma irreversible y representa una preferencia por el componente extremadamente fuerte.
 6. Isoterma horizontal $y=0$: Este caso representa cuándo no hay ningún intercambio, y el componente en la disolución no es retenido.

En el caso del Fe, As y Cr las impurezas no son retenidas, por lo que estaremos ante un equilibrio muy desfavorable en el que a las concentraciones de trabajo no se produce ninguna retención apreciable.

- **Leakage permanente.**

Se denomina *leakage* a la concentración del ión que pasa a través de la resina pero no es retenido. El leakage permanente suele ir asociado a resinas fuertes, aniónicas y catiónicas, y a una regeneración insuficiente. Su valor viene fijado por la concentración inicial del ión en la resina, ya que el leakage permanente será la concentración de equilibrio en la fase líquida de ese ión.

Este es el caso del Mg, K o Ti, donde la concentración se mantiene constante durante todo el experimento y próxima a cero pero se

encuentra por encima de los requerimientos de la norma SEMI C29⁵ de referencia.

- **Baja capacidad de la resina.**

La capacidad total de una resina está relacionado con la cantidad de sitios activos disponibles para realizar el intercambio de iones, expresada normalmente en equivalentes por unidad de volumen o de peso. Pero resulta mucho más práctico hablar de capacidad operacional o efectiva de una resina para una determinada impureza. La capacidad operacional se define como la porción de la capacidad real usada durante el proceso de intercambio iónico y depende de numerosas variables de proceso entre las que están:

- Concentración y tipo de iones que tienen que ser retenidos.
- Velocidad del líquido tratado.
- Altura del lecho de resina.
- Grado de regeneración alcanzado.
- Concentración deseada del producto.
- Temperatura del líquido a tratar.

- **Cinética del Intercambio Iónico demasiado lenta**

El leakage cinético se debe a que la velocidad de intercambio de la resina es lento, y esto hace que algunos iones no sean retenidos y pasen a través de la columna de intercambio iónico sin ser retenidos. Este leakage es frecuente en las resinas de carácter débil, ya sean aniónicas o catiónicas.

Al poner en contacto una resina de intercambio iónico cargada con iones B se pone en contacto con una disolución en la que tenemos iones A se produce el siguiente equilibrio, como ya se explicó anteriormente:



Todo intercambio iónico está caracterizado por su estequiometría, por lo que cada equivalente de iones A que difunde hacia la resina le corresponde un equivalente de iones B que lo hará hacia la fase líquida. Por lo tanto el intercambio iónico siempre consistirá en una interdifusión de al menos dos iones.

Esta migración de iones debe de realizarse de tal modo que se mantenga la condición de electroneutralidad en cualquier lugar y a cualquier tiempo, de forma que iones con una mayor movilidad serán frenados mientras que los de menor movilidad serán acelerados de forma que se igualen sus flujos.

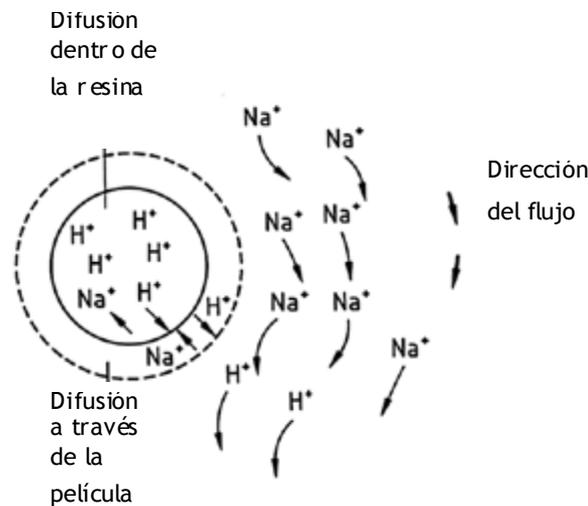


FIGURA 2.4.2 Difusión a través de la partícula y a través de la película de líquido.

La difusión a través de la resina y a través de la película de líquido que rodea la partícula de resina no ocurre a la misma velocidad. Asumiendo que la fase líquida está bien mezclada, los iones primero tienen que atravesar la capa estacionaria de Nernst que rodea la partícula antes de que puedan difundir dentro de la resina.

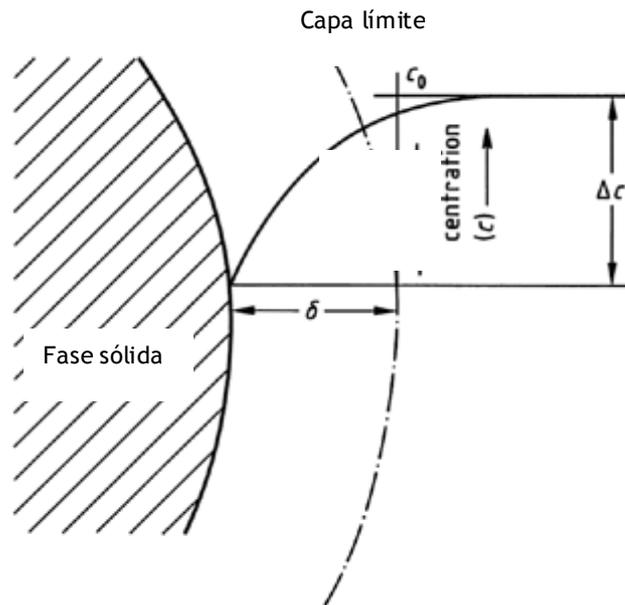


FIGURA 2.4.3 Difusión a través de la película de líquido.

Existen por lo tanto dos fenómenos que van a determinar la velocidad del intercambio iónico:

- Difusión de los iones a través de la capa de líquido.
- Difusión de los iones dentro de la resina.

Ambos fenómenos van a tener lugar en todo proceso de intercambio, pero la velocidad del proceso va a depender únicamente del más lento. Por lo tanto hay procesos dominados por la difusión dentro de la resina, en los que el perfil de concentración se produce únicamente en la fase sólida; y procesos dominados por la difusión dentro de la película de

líquido, donde el perfil de concentraciones se tiene sólo en la fase líquida, siendo la concentración en la resina independiente de la posición radial.

Normalmente la difusión a través de las resinas es más lenta que la difusión en la disolución, debido a las obstrucciones presentes en la matriz de la resina.

2.4.4 Iones limitantes.

En los procesos de intercambio iónico multicomponente en lecho fijo, las curvas de ruptura para cada elemento depende de su afinidad con la resina en contacto. La afinidad del ión viene determinada por la fuerza de los enlaces formados entre los iones y la resina, la cual depende entre otros factores del tamaño del ión hidratado.

Los elementos con una menor afinidad por la resina saturarán en un menor periodo de tiempo o lo que es lo mismo, se podrá tratar una menor cantidad de HF hasta que se cumpla la condición de ruptura, que en este caso sería el límite marcado por la norma SEMI C-29⁵. Este comportamiento se puede observar para el Na y el Li en la columna catiónica y en menor medida el Al en la columna aniónica. Por otro lado, la mayoría de los elementos mostraron una gran afinidad, obteniéndose una concentración aproximadamente constante durante el tiempo que duró el experimento.

En las siguientes figuras se puede ver el comportamiento, con resinas frescas y tras la regeneración para el Na y Li en la resina catiónica y Al en la aniónica. También se muestra la concentración a la salida del Ni, donde se aprecia una concentración prácticamente constante a lo largo de todo el experimento (leakage).

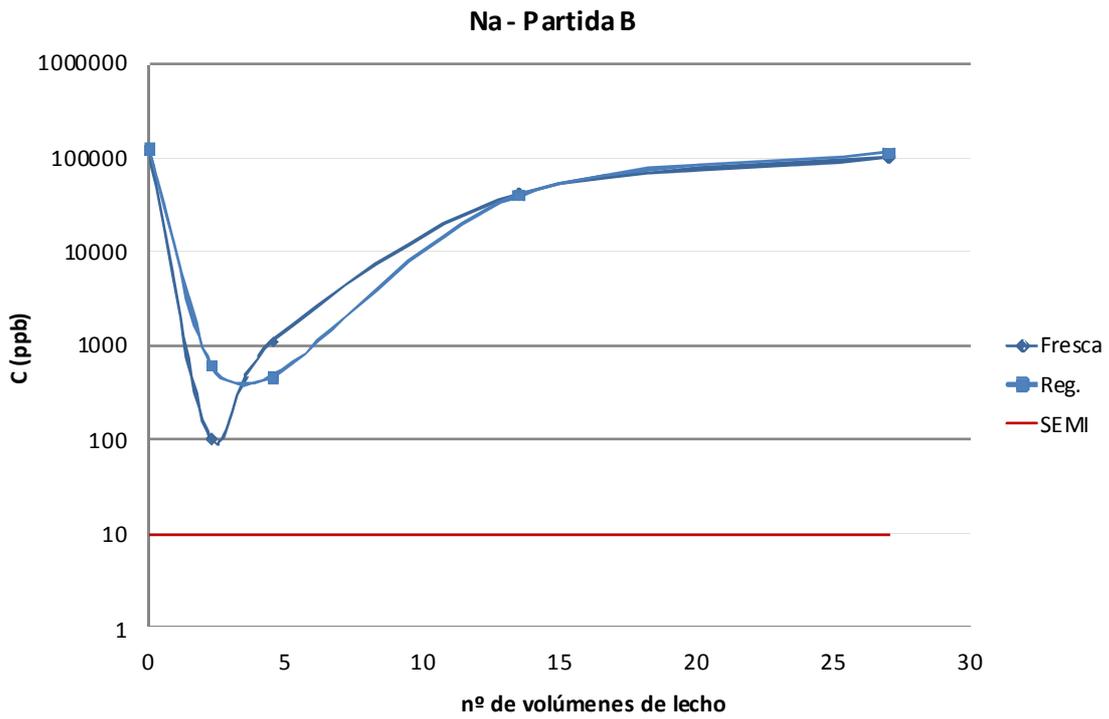


GRÁFICO 2.4.1 Retención del Na, partida B.

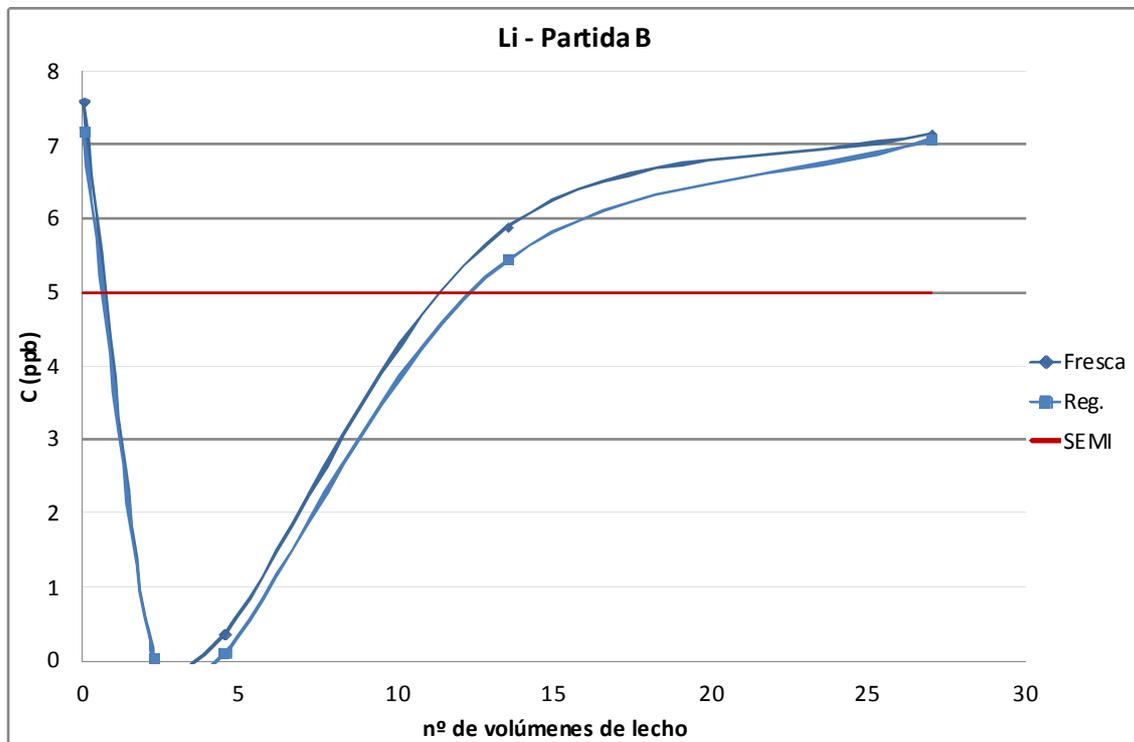


GRÁFICO 2.4.2 Retención del Li, partida B.

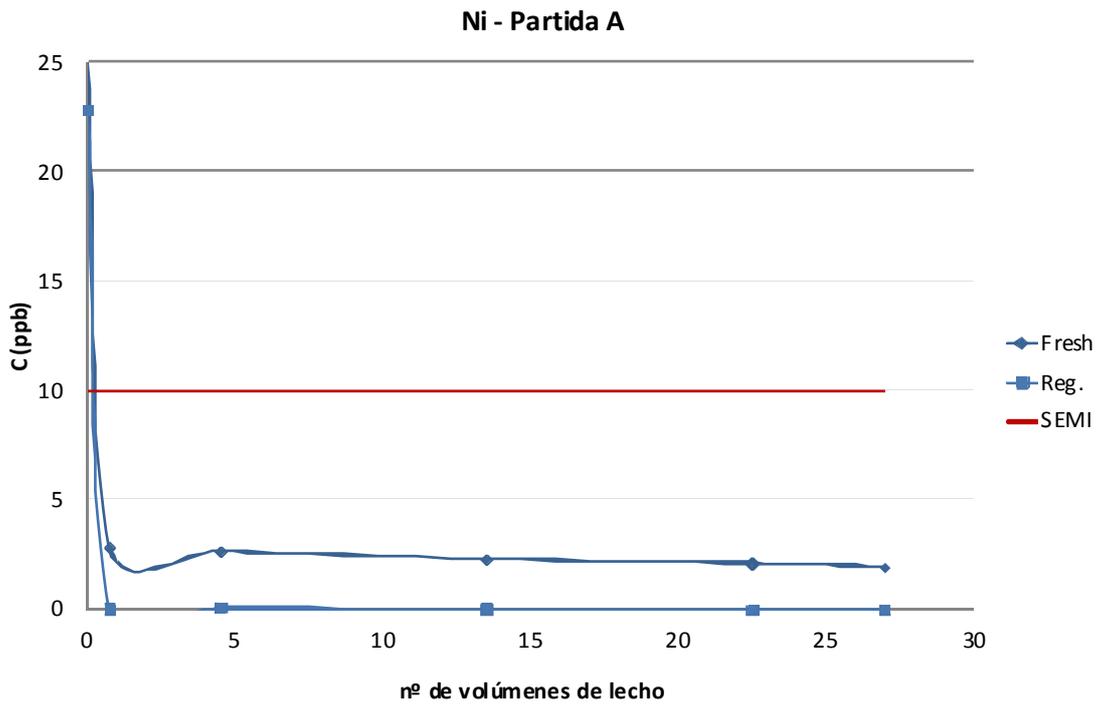


GRÁFICO 2.4.3 Retención del Ni, partida A.

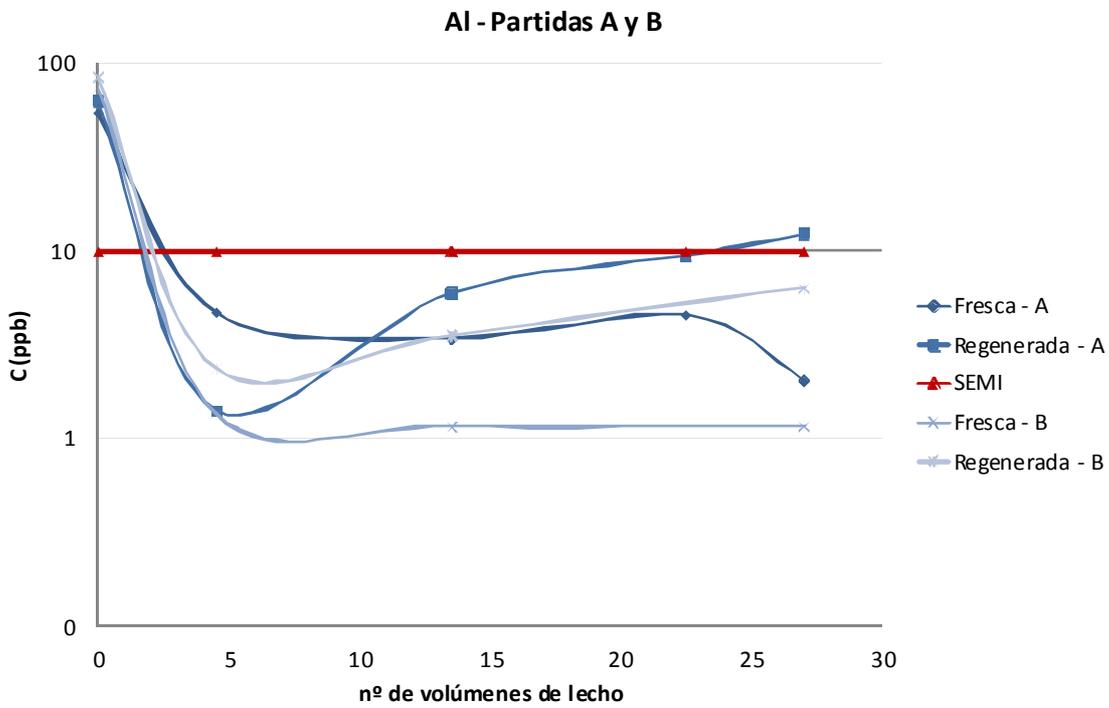


GRÁFICO 2.4.4 Retención del Al, partidas A y B.

2.4.5 Comparación de resinas comerciales en la purificación de HF con alta carga de impurezas.

Para la realización de esta serie de experimentos se han seleccionado tres pares de resinas de intercambio iónico de diferentes casas comerciales con el fin de comparar su comportamiento en la purificación de HF diluido con alta carga de impurezas, por lo que se ha utilizado la partida B de HF (Tabla 2.3.1), en la que el HF se ha diluido utilizando agua de proceso y donde destaca una elevada carga de Na, que es de 130.000 ppb. Las características principales de las resinas seleccionadas se mostraron en la Tabla 2.4.1.

La purificación se llevó a cabo en dos columnas de lecho fijo, una catiónica y otra aniónica con un volumen de lecho de 100 mL cada una. Las resinas fueron lavadas con agua ultrapura y con HF al 1% en peso ultrapuro para eliminar impurezas antes de su utilización.

Las principales impurezas retenidas por las resinas catiónicas fueron: Mg, K, Ca, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, V, Na, Ba y Li. Los cálculos sobre especiación de estos metales mostrados en la Tabla 2.3.3 indican que la especie predominante son los cationes metálicos libres, excepto en el caso del vanadio, cuya forma principal es el complejo fluorado VF_2^+ . Mientras las impurezas retenidas por las resinas aniónicas son: B, Al, Ti, Zr, Nb, Sn y Mo. En el caso del Al y el B, los cálculos de especiación predicen que las especies predominantes son los complejos fluorados AlF_4^- y BF_4^- , pero no ocurre lo mismo para el Mo, Nb, Ti y Zr, donde no se predice la formación de ningún complejo fluorado aniónico. Respecto al Sn, el complejo fluorado SnF_6^{2-} contribuye teóricamente a un 20% del total, pero teniendo en cuenta que Sn, Mo, Nb, Ti y Zr son retenidos en la columna aniónica, se han propuesto las siguientes especies como

dominantes tomando como base los complejos fluorados presentes en la bibliografía⁷: SnF_6^{2-} , MoOF_5^{2-} , NbOF_5^- , TiF_6^{2-} , y ZrF_6^{2-} .

Por otro lado, se ha encontrado que para las impurezas de Fe, As, Cr y PO_4^{3-} la eliminación en las columnas de intercambio iónico ha sido muy pobre. Por medio de Visual Minteq se ha podido predecir que las especies dominantes para estos elementos son especies neutras: FeF_3 , CrF_3 , H_3AsO_3 y H_3PO_4 . Esta especiación explicaría la escasa retención observada con las resinas estudiadas.

Sin embargo, estos resultados no están de acuerdo con los datos que se pueden encontrar en la literatura en trabajos realizados con resinas semejantes, donde encontramos que el As presenta una afinidad intermedia hacia resinas aniónicas similares con una reducción desde 50 ppb a menos de 1 ppb, y de Fe de 25 ppb a menos de 5 ppb, Davison y Hsu⁴ también presentan una gran retención para el fósforo, pasando de 3290 ppb a menos de 60 ppb. Lo que hace necesario un estudio en mayor profundidad para poder explicar la baja retención de estos elementos con las resinas utilizadas.

Se ha representado la concentración adimensional (C/Co) para las impurezas principales en la corriente de salida para diferentes tiempos, expresados como volúmenes de lecho. Para cada par de resinas se han dibujado dos curvas diferentes, una para la resina fresca y otro tras su regeneración. Se han separado los resultados obtenidos para la resina catiónica y la aniónica.

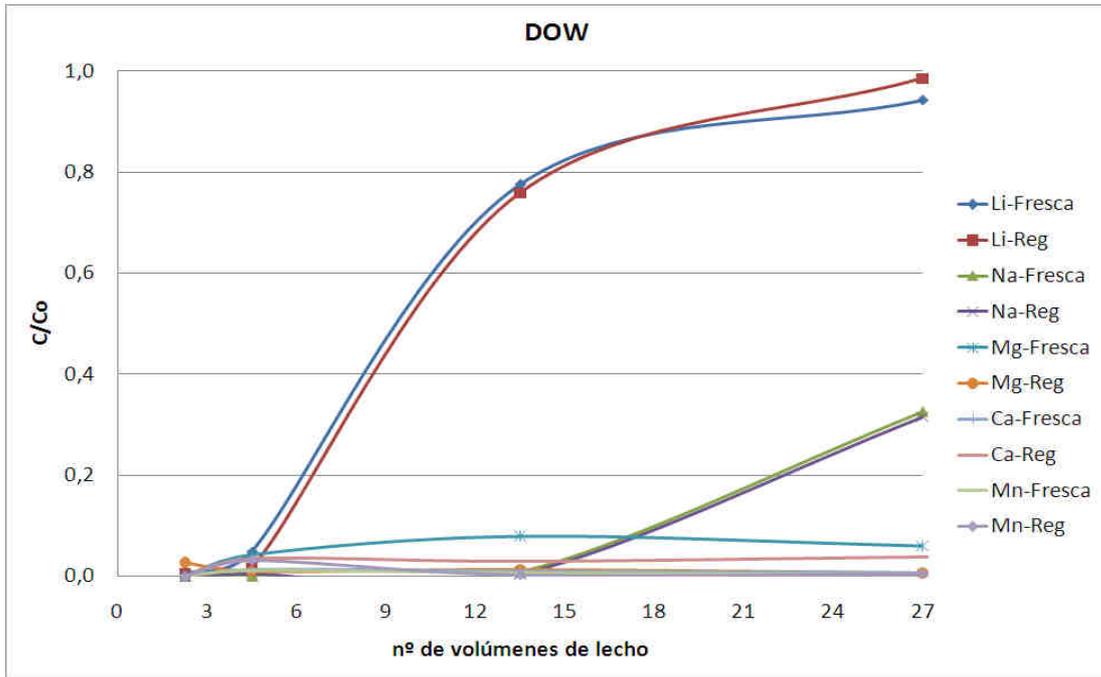


GRÁFICO 2.4.5 Composición de salida durante los experimentos en lecho fijo para las impurezas retenidas en la columna catiónica Dowex HCR-W2.

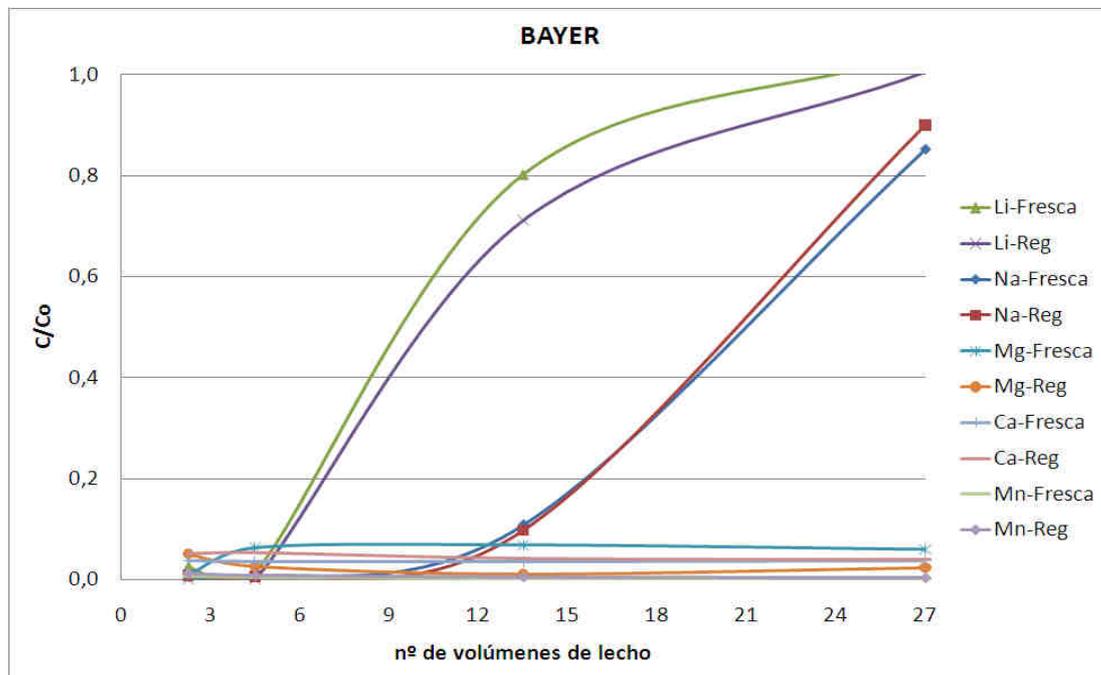


GRÁFICO 2.4.6 Composición de salida durante los experimentos en lecho fijo para las impurezas retenidas en la columna catiónica Lewatit SP 112H.

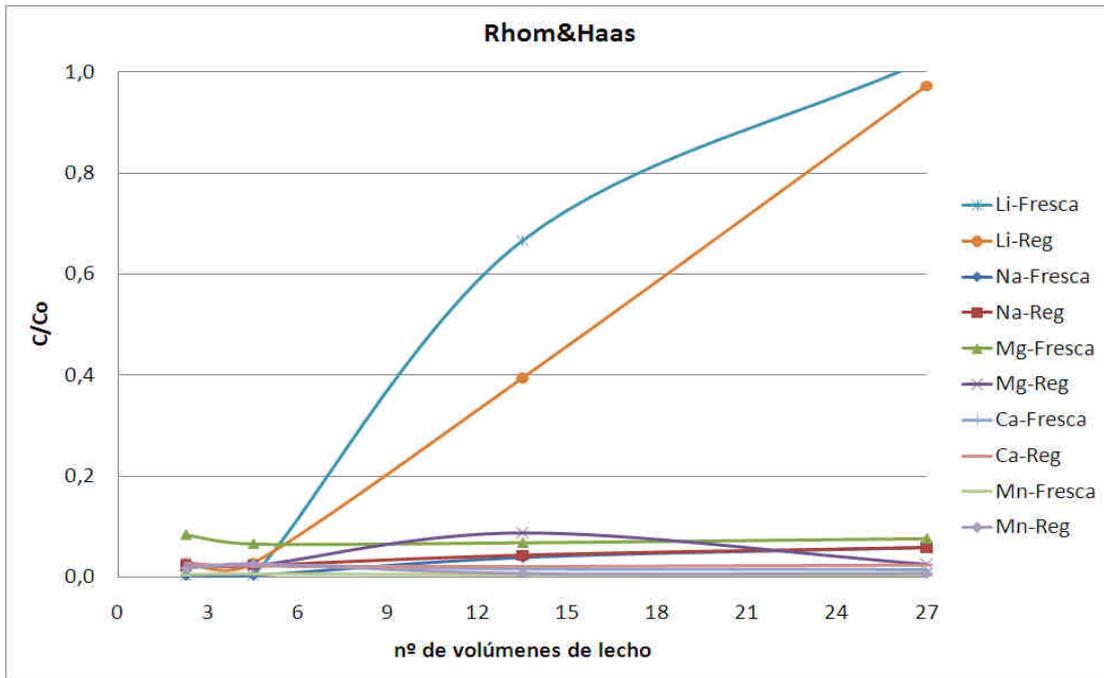


GRÁFICO 2.4.7 Composición de salida durante los experimentos en lecho fijo para las impurezas retenidas en la columna catiónica Amberlyst 15WET.

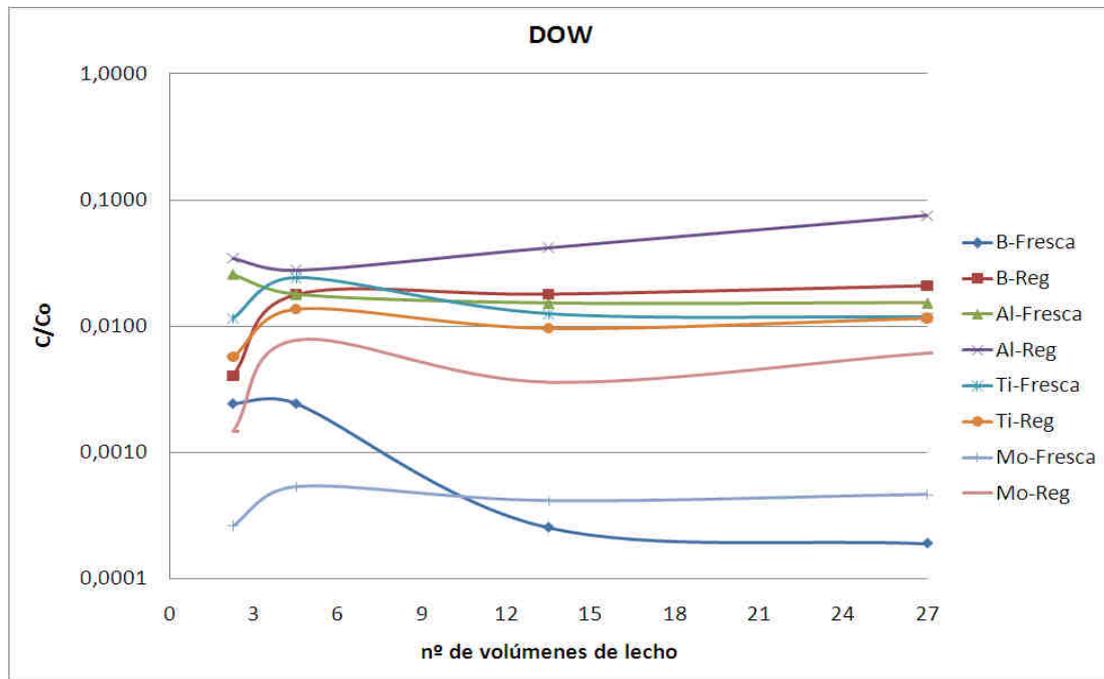


GRÁFICO 2.4.8 Composición de salida durante los experimentos en lecho fijo para las impurezas retenidas en la columna aniónica Dowex M43.

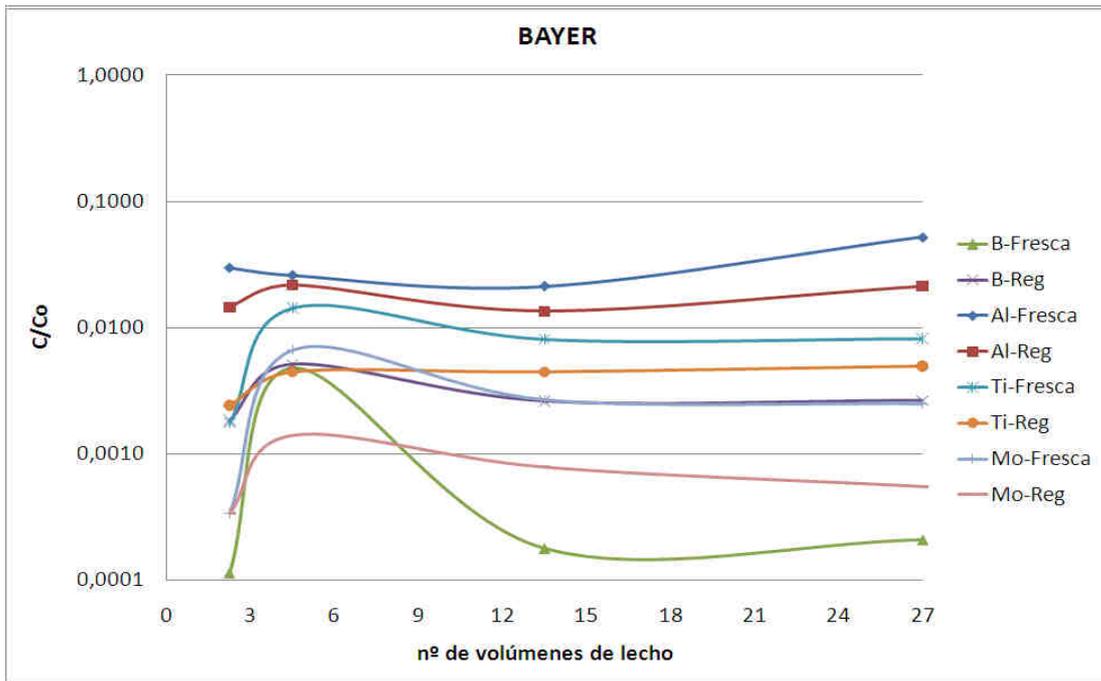


GRÁFICO 2.4.9 Composición de salida durante los experimentos en lecho fijo para las impurezas retenidas en la columna aniónica Lewatit MP62 .

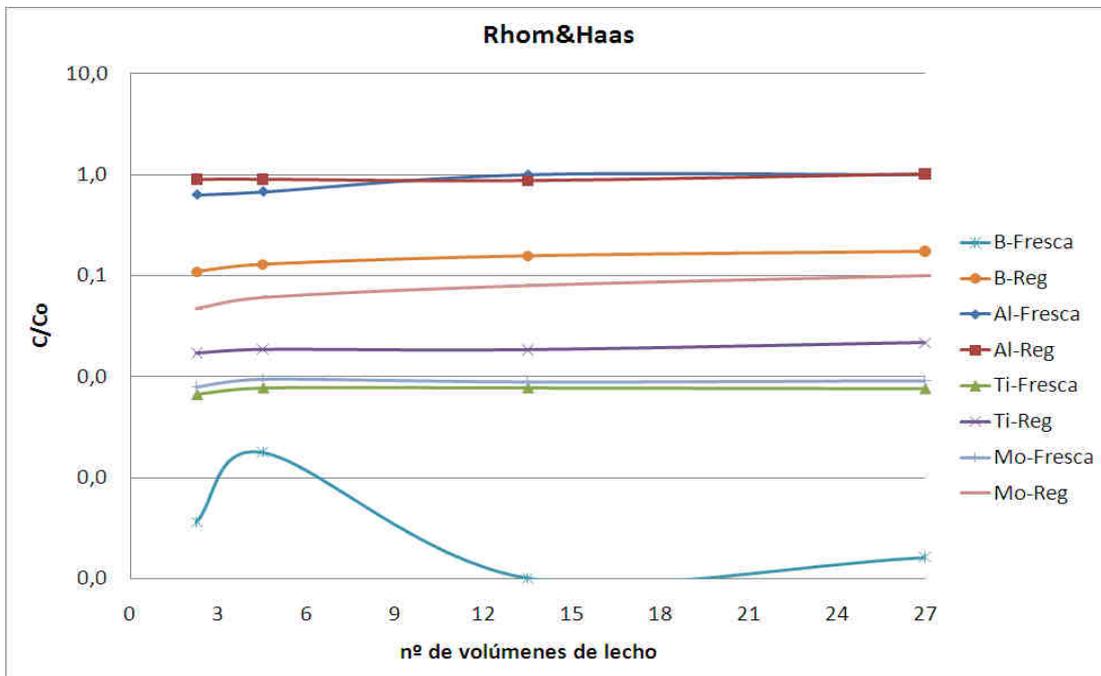


GRÁFICO 2.4.10 Composición de salida durante los experimentos en lecho fijo para las impurezas retenidas en la columna aniónica Amberlyst A26 OH.

De los gráficos anteriormente presentados se puede ver dos tipos de comportamiento diferentes. Por un lado tenemos impurezas cuya concentración tras la etapa de purificación permanece constante durante todo el experimento como es el caso del Mg, Ca o Mn entre las impurezas catiónicas o el B, Ti y Mo entre las aniónicas.

Esta concentración mínima, como se explicó en el apartado anterior, se denomina *leakage* y es característica de cada sistema resina-impureza, y su valor va aumentando en cada etapa de regeneración a la que es sometida la resina, especialmente cuando se trata de resinas fuertes⁶. Esto se puede comprobar claramente con B, Mo y Al para la resina aniónica fuerte Amberlyst A26. Conseguir valores muy bajos del *leakage* permanente es uno de los factores fundamentales a la hora de obtener productos químicos ultrapuros por medio de intercambio iónico.

Por otro lado, tenemos elementos cuya poca afinidad por las resinas implica que sólo se pueda tratar un pequeño volumen del ácido antes de que al resina se sature. Este comportamiento lo encontramos en el Li y Na entre las especies catiónicas y en el Al entre las aniónicas. Para tratar de conseguir menores concentraciones de estos elementos a la salida de la columna, habrá que bajar el caudal o aumentar la cantidad de resina.

Estos elementos son los limitantes del proceso de purificación, ya que van a ser los primeros en saturar sus respectivas columnas y por lo tanto los que van a marcar el punto final del proceso de purificación, ya que una vez que un ión supere el punto de ruptura prefijado, en nuestro caso son los límites marcados por la norma SEMI C-29⁵, habrá que detener el proceso y proceder a regenerar las resinas, aunque las resinas pudieran seguir reteniendo otras impurezas durante más tiempo. El control de los iones limitantes es otro de los factores fundamentales en la producción de productos químicos ultrapuros por medio de intercambio iónico.

Los resultados de purificación obtenidos no muestran grandes diferencias de comportamiento entre los tres pares de resinas comerciales estudiadas, excepto la resina Amberlyst 15 que ha mostrado una mayor capacidad de retención para el Na respecto a las otras dos resinas catiónicas.

También se han observado algunas diferencias con la resinas aniónica Amberlyst A26 OH para Al, B, Mo, PO_4^{3-} , Ti y Zr, sobre todo en su comportamiento después de la regeneración, debido a que se trata de la única resina aniónica fuerte, y por lo tanto su regeneración completa es más costosa que para una resina aniónica débil.

Se ha calculado, con el objetivo de comparar el comportamiento de las resinas utilizadas, la concentración total de impurezas catiónicas, aniónicas y neutras presentes en la disolución de HF al 5% en peso empleada, utilizando la concentración de impurezas medida y la especiación mostrada en la tabla anterior, salvo para el Sn, Mo, Nb y Zr, para los que se han tomado como más adecuadas las especies recogidas en la bibliografía: SnF_6^{2-} , MoOF_5^{2-} , NbOF_5^- , TiF_6^{2-} , y ZrF_6^{2-} .

Se ha representado la concentración de impurezas total expresadas en $\mu\text{mol/L}$, pero teniendo en cuenta que el Na representa un 99% de las impurezas catiónicas se ha decidido representar también la suma del resto de impurezas catiónicas, debido a que la presencia mayoritaria del Na hace imposible que se pueda apreciar la importancia del resto de cationes.

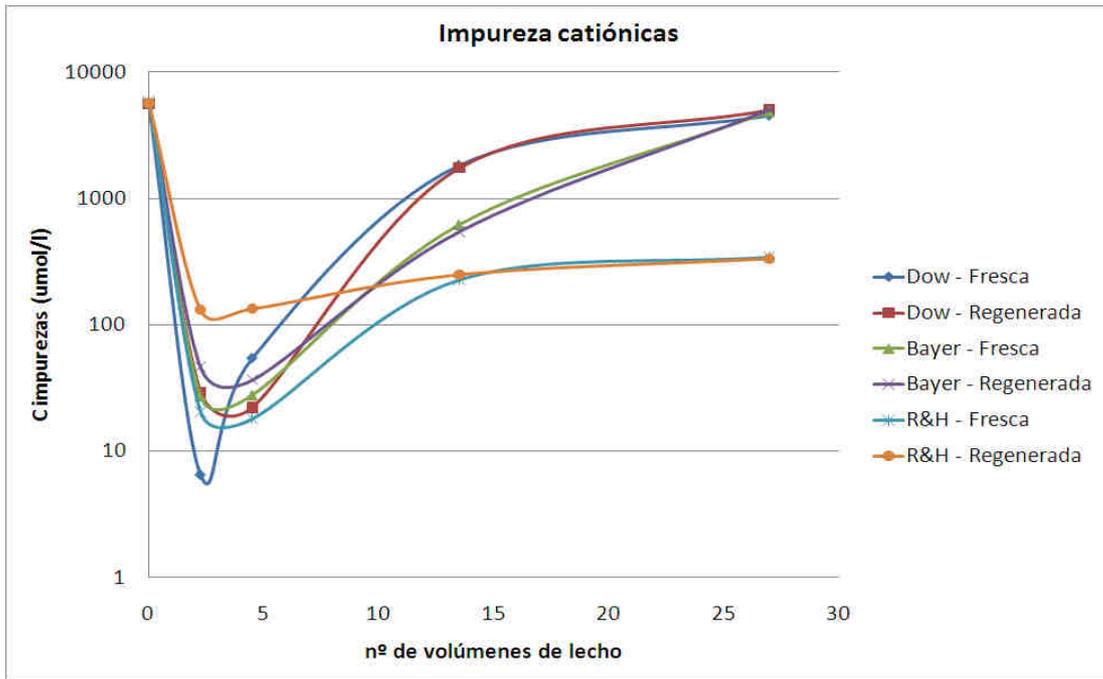


GRÁFICO 2.4.11 Curvas de ruptura para las impurezas catiónicas.

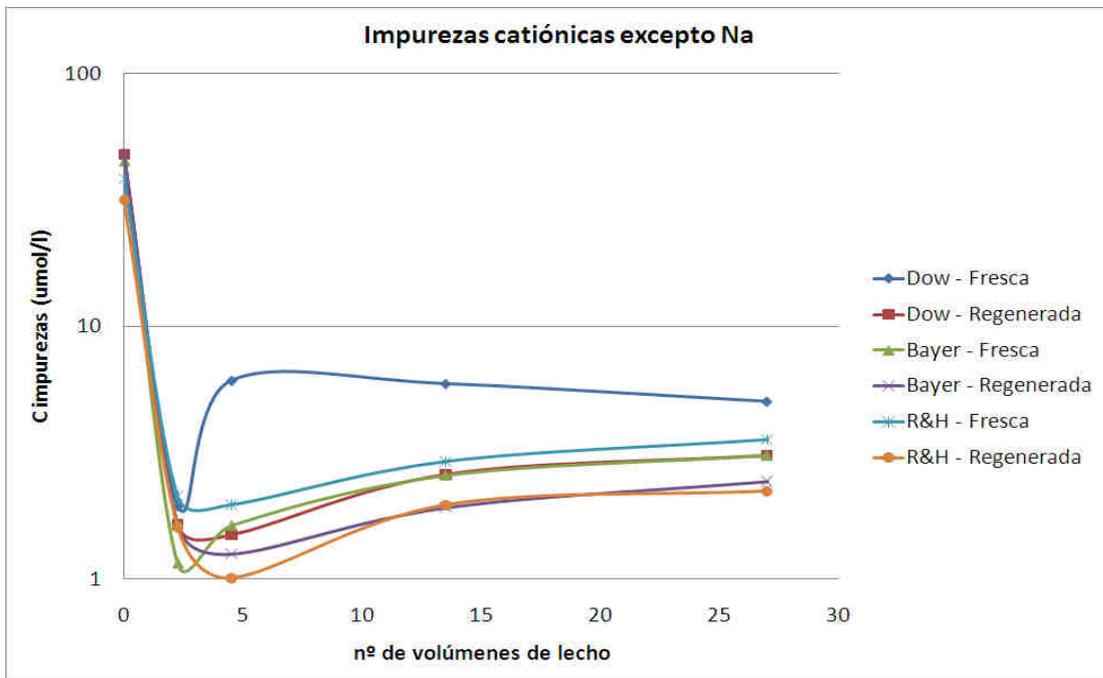


GRÁFICO 2.4.12 Curvas de ruptura para las impurezas catiónicas excepto Na.

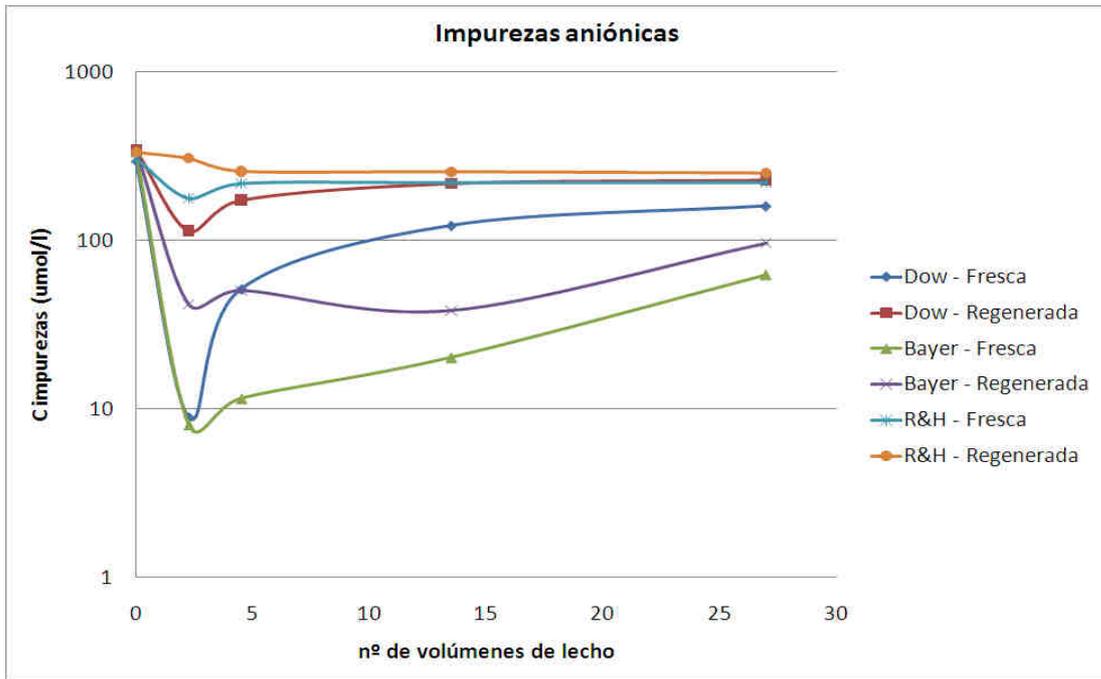


GRÁFICO 2.4.13 Curvas de ruptura para las impurezas aniónicas.

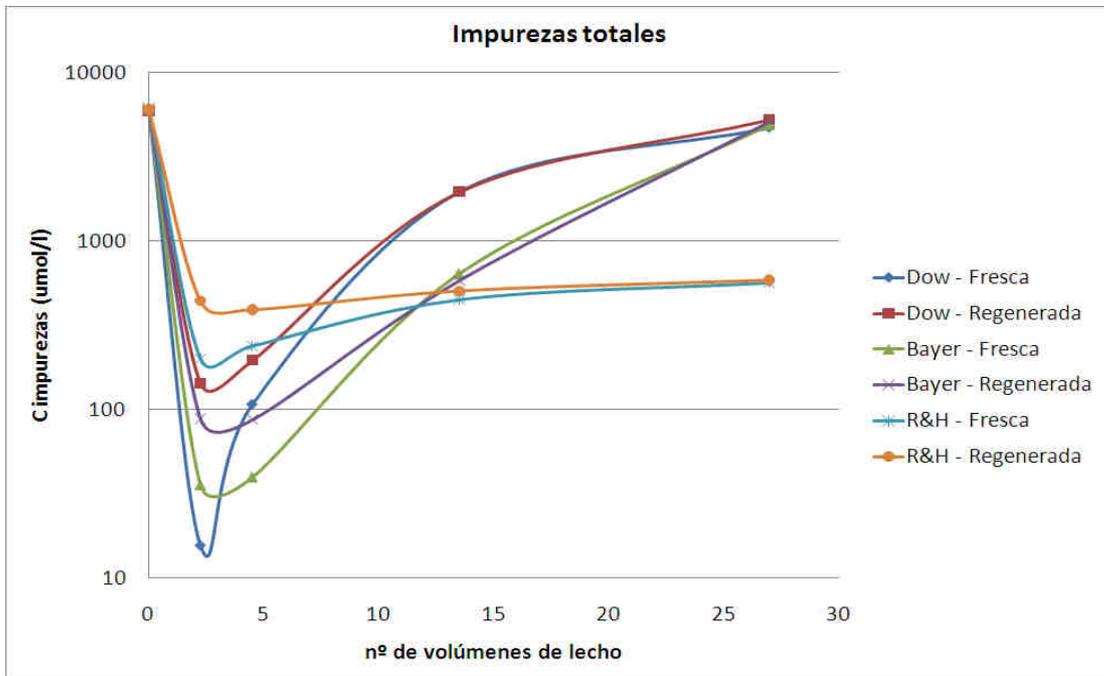


GRÁFICO 2.4.14 Curvas de ruptura para las impurezas totales.

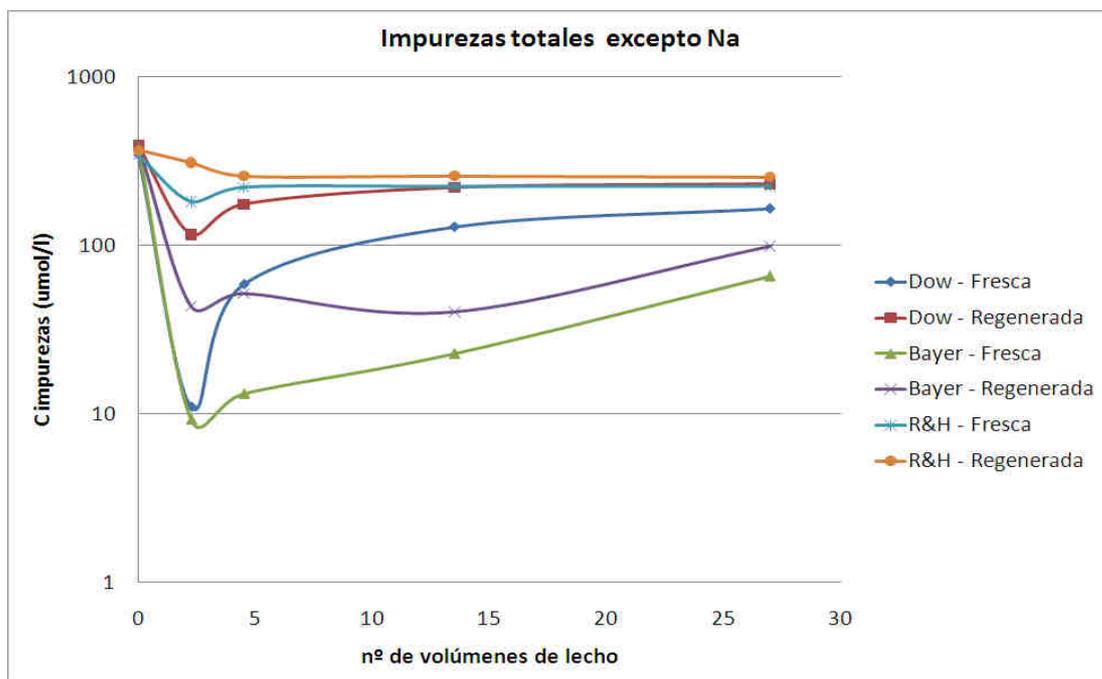


GRÁFICO 2.4.15 Curvas de ruptura para las impurezas totales excepto el Na.

Las curvas de ruptura muestran como entre las resinas aniónicas es la Lewatit MP62 la que ofrece una mayor capacidad. Entre las catiónicas no se aprecian diferencias significativas, excepto en la eliminación del Na con la Amberlyst 15, como ya se mencionó anteriormente.

Las especies consideradas mayoritariamente neutras presentan una leve retención, debida probablemente a la pequeña fracción aniónica del Fe y el P. Entre estas especies minoritarias se pueden encontrar para el Fe la especie FeF_4^- por analogía al FeCl_4^- formado en exceso de cloro y bajos pH^8 , ya que el VisualMinteq únicamente predice la formación de FeF_3 . Respecto al PO_4^{3-} una pequeña fracción de H_2PO_4^- es predicha por Visual Minteq. Para el caso del As, este se puede encontrar en dos estados de oxidación diferentes en soluciones acuosas, el As(V) que forma AsF_6^- en matrices de HF^9 , sin embargo, estudios previos muestran que el As en muestras de HF está presente mayoritariamente en su forma trivalente¹⁰.

Para cuantificar el grado de pureza obtenido en el tratamiento mediante intercambio iónico del HF utilizado se ha tomado como referencia el Grado 2 de la norma SEMI C29⁵. La caracterización del HF inicial (partida B) al 5% en peso indica que hay 17 elementos con una concentración superior a los requerimientos de la norma, siendo la concentración de Na varios órdenes de magnitud superior al límite.

Se ha comparado el grado de pureza alcanzado en cada experimento antes de que comiencen a saturarse las resinas respecto de los iones limitantes, para lo que se ha tomado la concentración de impurezas tras haber tratado 5 volúmenes de lecho de la disolución de HF y se ha dividido por la concentración fijada por el Grado 2 de la norma, obteniéndose los siguientes gráficos para las impurezas principales:

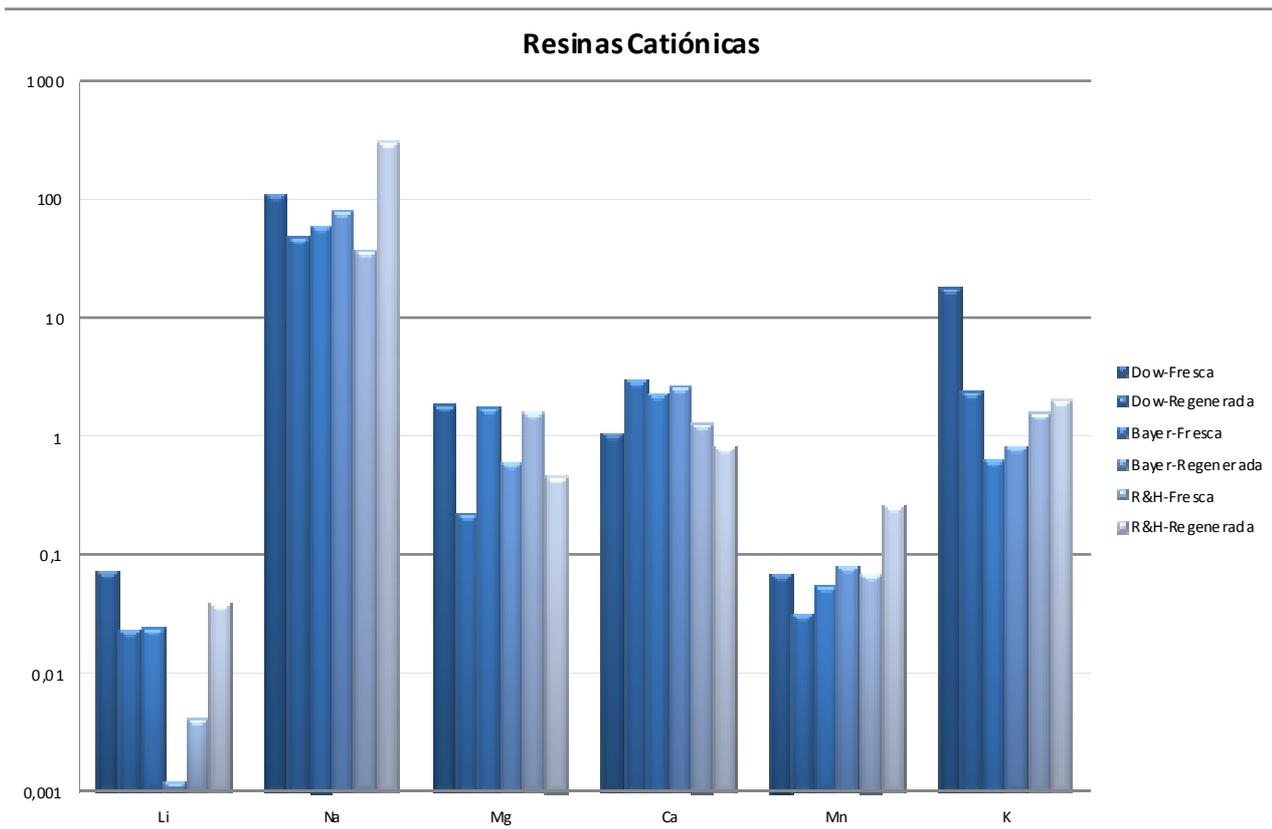


GRÁFICO 2.4.16 Niveles de impurezas en el HF tras el proceso de purificación con respecto a la norma SEMI (C/C_{SEMI}): Resinas catiónicas.

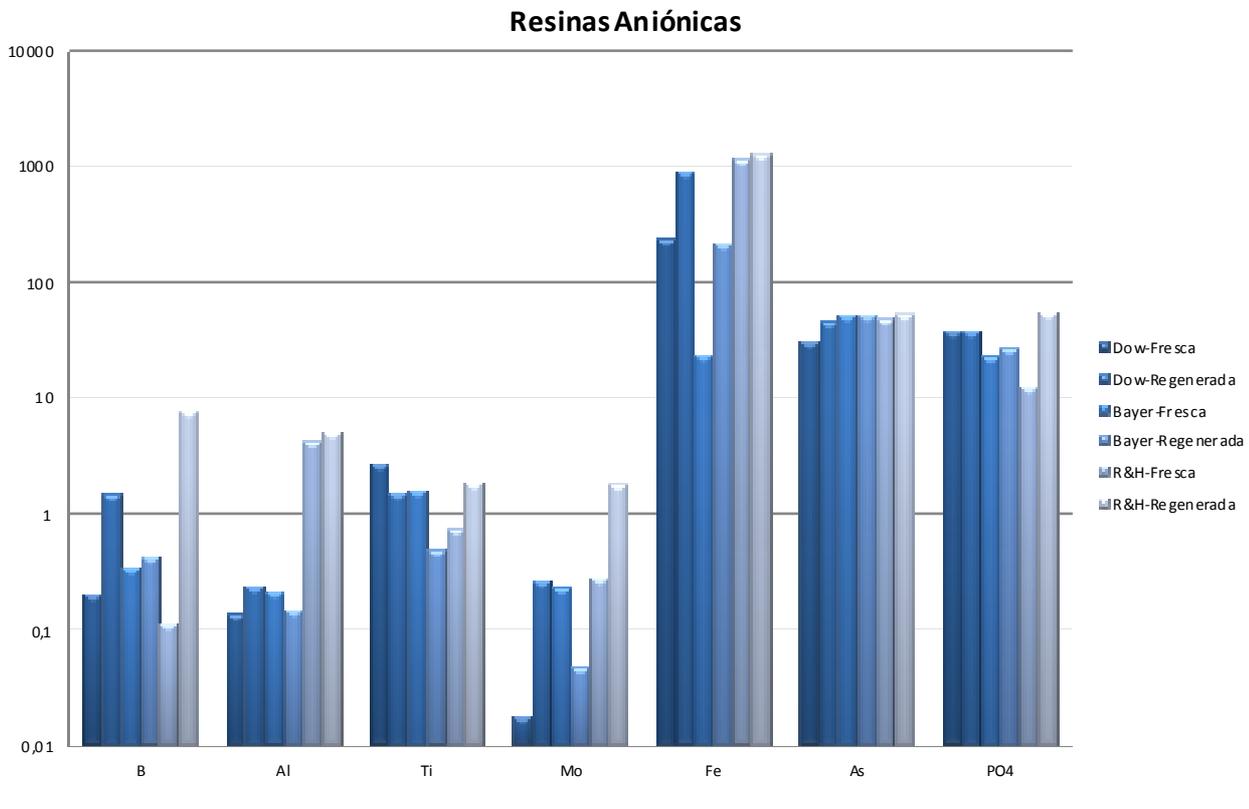


GRÁFICO 2.4.17 Niveles de impurezas en el HF tras el proceso de purificación con respecto a la norma SEMI (C/C_{SEMI}): Resinas aniónicas.

Tras el proceso de purificación los límites para el As, Fe, PO_4^{3-} y Na son claramente sobrepasados. Las tres primeras impurezas son escasamente retenidas por las resinas, pero para el caso del Na, aunque se retiene más de un 99% en la resina catiónica, la gran cantidad inicial presente en el HF hace que no se pueda rebajar el límite a la salida. Estudios previos con muestras de HF con una menor concentración de Na muestran que el límite se puede alcanzar fácilmente¹¹.

Respecto al K, Mg y Ca, el límite fijado por el Grado 2 es sobrepasado en alguno de los experimentos, probablemente debido a la gran cantidad de Na, el cuál compite por los sitios activos de la resina catiónica aunque la afinidad de las resinas por el Na sea la menor de todas las impurezas catiónicas.

2.5 BÚSQUEDA Y SELECCIÓN DE RESINAS SELECTIVAS PARA ELIMINAR As, Fe Y Cr

Se ha comprobado como la eliminación de un gran número de impurezas presentes en disoluciones de HF al 5% en peso, hasta los límites marcados por el Grado 2 de la norma SEMI C29⁵, es posible por medio de resinas aniónicas y catiónicas comerciales convencionales. Sin embargo, la eliminación de arsénico, cromo y hierro, presentes mayoritariamente en su forma trivalente, es muy pobre¹². Además, arsénico y hierro son impurezas muy habituales en el HF de grado técnico, debido a que son impurezas que están presentes en las materias primas: fluorita y ácido sulfúrico. La presencia de cromo se ha atribuido a los materiales usados durante el proceso de fabricación.

Existen diversos estudios en los que el intercambio iónico es utilizado en la eliminación de hierro, arsénico y cromo en matrices de ácido fluorhídrico. Un estudio de Peters y Col.¹³ trata la eliminación de arsénico de los fondos de destilación obtenidos de la purificación de fluoruro de hidrógeno por medio de oxidación/destilación. Esta corriente, que contiene entre un 3% y un 13% de arsénico junto ácido sulfúrico, agua y ácido fluorhídrico es diluida con agua en un ratio 1/100 y después puesta en contacto con un intercambiador aniónico, obteniéndose una importante reducción del contenido de arsénico. La diferencia en este caso es que se trata de arsénico en su estado de oxidación pentavalente, siendo el anión AsF_6^- retenido satisfactoriamente mediante resinas aniónicas en forma amino.

Se ha llevado a cabo una prueba para ver la efectividad de la oxidación en la eliminación del As, Fe y Cr, empleando como agente oxidante H_2O_2 en una cantidad 10 veces superior a la estequiométrica. Se preparó un

litro de HF y se dejó actuar al oxidante, haciendo pasar después la disolución por las columnas de intercambio iónico. Se repitió después el mismo experimento pero sin añadir oxidante. Los resultados fueron los mismos utilizando oxidante que sin oxidante por lo que se desechó la utilización de oxidantes para mejorar la eliminación de As mediante intercambio iónico.

Parekh y Col.¹⁴ emplean ligandos iónicos inmovilizados en una matriz polimérica para eliminar iones metálicos de una matriz de HF. Una membrana con un ligando específico para la eliminación de Fe permite obtener valores de Fe entorno a 0,5 ppb. Los autores concluyen que es necesaria una selectividad del Fe sobre el H⁺ superior a 10 para obtener una corriente de HF al 0,5% en peso con una concentración de Fe de pocos ppt. Se han encontrado en la bibliografía otros estudios que consiguen eliminar hierro y cromo de disoluciones diluidas de HF usando membranas con ligandos selectivos, consiguiendo reducir de 10 ppb a menos de 0,5 ppb^{15,16}.

La afinidad de los diferentes elementos presentes en el HF depende de la concentración de dicho ácido. Varios estudios han investigado el efecto de la concentración de ácido en los coeficientes de distribución (D) de impurezas en diferentes disoluciones de HF entre 0,1 a 24M usando resinas aniónicas y catiónicas comerciales. El coeficiente de distribución, D, se define como la actividad por gramo de resina dividido entre la actividad por mL de disolución.

Fritz y Col.¹⁷ y Caletka y Krivan¹⁸ han determinado los coeficientes de distribución para varias impurezas con la resina catiónica Dowex 50WX8. Estos estudios indican que los iones de As(III) son eluidos de la resina catiónica incluso con concentraciones de HF de 0,1 a 1M, lo que significa

que no se produce retención, obteniéndose un $D < 2$. Para el Fe(III) los iones no son eluidos a bajas concentraciones de ácido (0,1M) pero el

valor del coeficiente de distribución desciende al aumentar la concentración de HF hasta 1M. La eliminación de Cr(III) por la resina catiónica es ligeramente mejor, pero de nuevo desciende bruscamente al aumentar la concentración de ácido. Estos estudios están de acuerdo con los resultados obtenidos experimentalmente, ya que nuestra concentración de HF es de aproximadamente 2,5M.

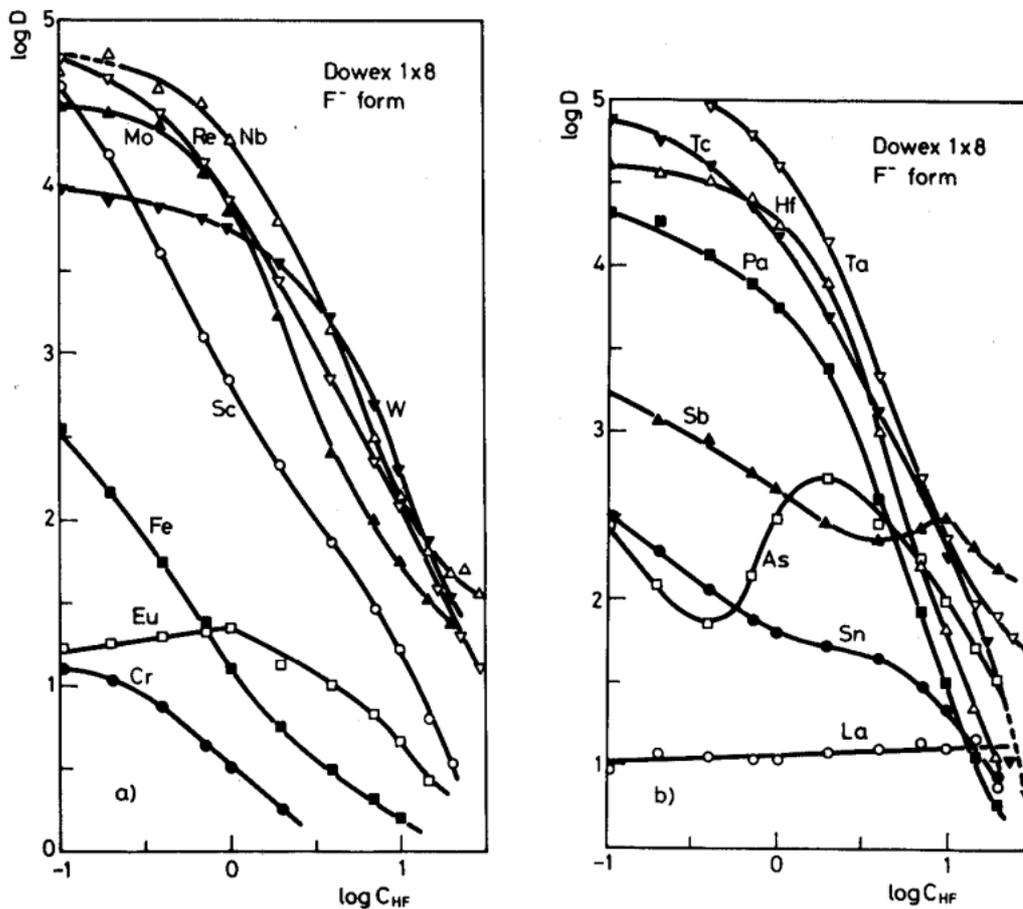


FIGURA 2.5.1 Comportamiento de los coeficientes de distribución (D) con la variación de la concentración de HF en la resina aniónica Dowex 1X8 ²⁰.

Respecto al comportamiento con resinas aniónicas, las especies de As(III), Fe(III) y Cr(III) en disoluciones de HF son escasamente retenidas. Schindewolf e Irvine¹⁹ indican que el As(III) no forma complejos fluorados aniónicos en soluciones de HF entre 0,5 a 15 M, por lo que es eluido de la resina aniónica Dowex 1X8 tras el paso de unos pocos volúmenes de lecho. Resultados similares son obtenidos por Faris²⁰. Los coeficientes de distribución para el Fe(III) en Dowex 1X8 son únicamente aceptables para soluciones muy diluidas de HF, haciéndose prácticamente cero para concentraciones de HF superiores a 10M. El comportamiento del Cr(III) es incluso peor y no se aprecia ninguna retención para concentraciones de ácido mayores a 1M²¹.

Teniendo en cuenta estos resultados, se puede concluir que las resinas aniónicas y catiónicas convencionales no son capaces de retener iones trivalentes de arsénico, cromo y hierro de disoluciones de HF, salvo las muy diluidas. Por lo que se plantea la necesidad de encontrar y probar resinas de intercambio iónico más selectivas, capaces de eliminar trazas de estos metales en matrices de HF.

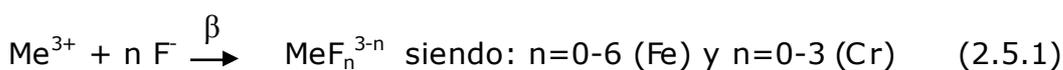
Para tratar de comprender esta pobre retención de Fe(III), As(III) y Cr(III) es necesario profundizar en la especiación de estas impurezas en medio HF.

Las especies formadas por el arsénico en soluciones de HF no son conocidas en detalle, Miki²² sugiere que los compuestos predominantes en HF anhidro son AsF_3 , AsF_5 y HAsF_6 . El As(III) es la forma principal del As en el HF de grado técnico, lo que constituye un problema en el proceso de purificación de HF mediante destilación, siendo necesaria una etapa de oxidación para pasar a As(V), mucho menos volátil, por lo que en procesos de preparación de HF de bajo contenido en As mediante destilación es necesario esta etapa de oxidación previa²³. En este proceso de purificación el altamente volátil AsF_3 es oxidado a HAsF_6 que es

mucho más pesado y es recogido en los fondos de la columna de destilación junto a agua y ácido sulfúrico⁹. Entre los compuestos de As se conocen algunas sales de As(V) que están disponibles como productos de laboratorio (LiAsF₆ o NaAsF₆); por otro lado el ión fluoroarsenato AsF₆⁻ ha

podido ser identificado por medio de cromatografía de intercambio aniónico junto a espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo en algunas muestras de agua con pequeñas cantidades de fluoruros²⁴, sin embargo los complejos fluorados de As(III) no han podido ser identificados claramente en disoluciones de ácido fluorhídrico. Solamente, Zhang y Seppelt²⁵ han conseguido preparar sales conteniendo AsF₄⁻ mediante el tratamiento de fluoruros alcalinos con AsF₃.

Con respecto al hierro, Parekh²⁶ propone que el Fe(III) puede formar FeF²⁺, FeF₂⁺ y FeF₃ en ácido fluorhídrico diluido. Así mismo la especiación de Fe(III) y Cr(III) en baños de decapado de acero conteniendo entre 60-80 g/L de flúor total ha sido determinada por Gálvez y Col.²⁷ Las siguientes especies de Fe y Cr trivalentes pueden estar presentes: Fe³⁺, FeF²⁺, FeF₂⁺, FeF₃, FeF₄⁻, FeF₅²⁻, FeF₆³⁻, Cr³⁺, CrF₂⁺, CrF₃⁺ y CrF₃ de acuerdo a la reacción:



Donde β es la constante de formación del complejo metálico:

$$\beta = \frac{[MeF_n^{3-n}]}{[Me^{3+}][F^-]^n} \quad (2.5.2)$$

Los autores obtuvieron que la especie de Fe(III) dominante en un baño que contenía 40 g/L de Fe y 60 g/L de F⁻ era FeF₃ (58,6%) y FeF₄⁻ (19,6%). En el caso del cromo trivalente (10 g/L) fue el CrF₂⁺ (79,4%) la especie dominante seguida por CrF₂⁺ (19,6%). Haas y Tare²⁸ calcularon la especiación del cromo en un agua residual sintética procedente de la industria de semiconductores con una concentración de 20 mg/L de Cr(III) y 145 mg/L de F⁻ junto a otros ligandos orgánicos e inorgánicos (cloruros, sulfatos, EDTA, citrato). Los cálculos, llevados a cabo usando el programa MINEQL, muestran que la especie principal de Cr(III) es CrF₂⁺ (71,2%), Cr-EDTA (16,8%) y CrF₂⁺ (6,2%).

Como se recoge en el punto 2.3.2 de este trabajo, el programa Visual Minteq se ha usado para predecir las especies dominantes en ácido fluorhídrico diluido. Las especies dominantes resultantes para el Fe(III), Cr(III) y As(III) basadas en la base de datos NIST 46.7 usada por defecto por el Visual Minteq fueron las especies neutras: FeF₃, CrF₃ y H₃AsO₃.

Se pueden encontrar en la literatura científica las constantes de formación para complejos fluorados aniónicos de hierro²⁹, por lo que las especies FeF₄⁻ y FeF₅²⁻ fueron introducidas en la base de datos del Visual Minteq para recalculer la especiación del Fe en una disolución al 5% de HF. Los resultados de especiación obtenidos al introducir las nuevas constantes muestran que la especie predominante es FeF₄⁻ (66,35%), siendo elevado también el porcentaje de la especie neutra FeF₃ (24,84%).

No se ha podido encontrar ninguna referencia para complejos aniónicos fluorados de Cr(III) y las constantes encontradas para la formación de complejos catiónicos son similares a las usadas por la base de datos NIST 46.7, por lo que los resultados obtenidos para la especiación de Cr(III)

son similares a los obtenidos anteriormente, siendo la especie neutra CrF_3 la especie predominante (71,93%) seguida por CrF_2^+ .

En el caso del As(III) no se han podido encontrar constantes de formación para complejos fluorados, ni aniónicos ni catiónicos ni neutros,

por lo que la especiación teórica del As(III) en ácido fluorhídrico diluido no se ha podido recalcular por medio de Visual Minteq.

TABLA 2.5.1 Constantes de formación de complejos fluorados del hierro (III) y cromo (III).

Especies	Log β	
	NIST 46.7	Burriel y Col. ²⁹
FeF^{2+}	6,04	5,5
FeF_2^+	10,66	9,7
FeF_3 (aq)	13,7	12,7
FeF_4^-	-	14,9
FeF_5^{2-}	-	15,4
CrF^{2+}	5,2	4,4
CrF_2^+	9,04	7,7
CrF_3 (aq)	11,71	10,2

Los resultados obtenidos para la especiación del Fe(III) y el Cr(III) una vez introducidas las constantes de formación de complejos fluorados encontrados en la literatura fueron los recogidos en la Tabla 2.5.2

TABLA 2.5.2 Especiación obtenida con Visual Minteq partiendo de la base de datos NIST 46.7 y partiendo de las constantes recopiladas de la bibliografía²⁹.

Datos de entrada		
Total H	2,55 Mol/L	
Total F	2,55 Mol/L	
Total Fe (III)	8,95 10 ⁻⁶ Mol/L	
Total Cr (III)	9,62 10 ⁻⁶ Mol/L	
Resultados		
pH	0,902	
Especiación del Flúor		
F ⁻	0,64%	
HF (aq)	87,61%	
HF ₂ ⁻	11,76%	
Especiación del Fe (III)	A partir de NIST 46.7	A partir de Burriel y Col. ²⁹
FeF ²⁺	0,043%	0,034%
FeF ₂ ⁺	9,31%	2,80%
FeF ₃ (aq)	90,65%	24,84%
FeF ₄ ⁻	-	66,35%
FeF ₅ ²⁻	-	5,98%

TABLA 2.5.2 Especiación obtenida con Visual Minteq partiendo de la base de datos NIST 46.7 y partiendo de las constantes recopilados de la bibliografía (cont).

Especiación del Cr(III)	A partir de NIST 46.7	A partir de Burriel y Col. ²⁹
CrF ²⁺	0,53%	2,44%
CrF ₂ ⁺	19,29%	25,60%
CrF ₃ (aq)	80,17%	71,93%

Por lo tanto, del análisis de los datos encontrados en la literatura, y los resultados obtenidos de los cálculos de la especiación para el Fe y el Cr trivalentes, se puede concluir que en disoluciones diluidas de ácido fluorhídrico tanto el Fe(III) como el As(III) van a estar presentes en forma de aniones, mientras que el Cr(III) se encontrará mayoritariamente en su forma neutra CrF₃.

Estos resultados hacen que la búsqueda de nuevas resinas de intercambio iónico para eliminar estas impurezas se centre en resinas aniónicas especiales y resinas quelantes, capaces de trabajar a un pH bajo y capaces de resistir químicamente el HF.

2.5.1 Pruebas preliminares

Tras una búsqueda bibliográfica enfocada en encontrar resinas que mejorasen la eliminación de As, Cr y Fe trivalente, se seleccionaron tres resinas comerciales específicas y cinco resinas no comerciales proporcionadas por *Purolite*:

TABLA 2.5.3 Selección preliminar de resinas.

Nombre	Tipo	Grupo funcional
Purolite ArsenX ^{np}	Aniónica fuerte	Nanopartículas de Fe
Purolite D-3235	Aniónica débil	Piridina
Purolite D-3442	Aniónica débil	Morfolina
Purolite D-3687	Quelante	Poliamina
Fuji PEI-CS-07	Aniónica débil	Amina secundaria/terciaria
Purolite2-vynil-pyridine	Aniónica débil	Piridina
Eichrom Diphonix	Quelante	Difosfónico y sulfónico
Purolite D-3777	Aniónica selectiva	Complejo amino

Se llevaron a cabo experimentos preliminares en equipos rotatorios, con el fin de identificar las resinas con un mejor comportamiento a la hora de eliminar Fe, As y Cr trivalente en disoluciones de HF. Las concentraciones iniciales de Cr, As y Fe presentes en la disolución de HF al 5% en peso que se ha puesto en contacto con las resinas han sido de 108 ppb, 112 ppb y 359 ppb respectivamente. Las concentraciones finales una vez transcurrido las 48 horas de contacto, junto con el porcentaje de eliminación obtenido se muestran en la Tabla 2.5.4.

Entre las resinas comerciales, la resina Fuji PEI-CS-07 ha obtenido los mejores resultados, especialmente en la eliminación de Fe. Siendo seleccionada por lo tanto para la realización de los experimentos en lecho fijo.

La resina Fuji PEI-CS-07 ha sido amablemente suministrada por Fuji Spinning Co., en Japón. Se trata de una resina aniónica débil, compuesta por quitosán o quitosán poliaminado altamente poroso. El quitosán es producido por la desacetilación de la quitina, que es un biopolímero natural presente en el exoesqueleto de los crustáceos. El quitosán proporciona grupos aminos secundarios y terciarios que pueden ser protonados^{30,31}. La estructura química de la resina ha sido reportada por Kawamura y Col.³².

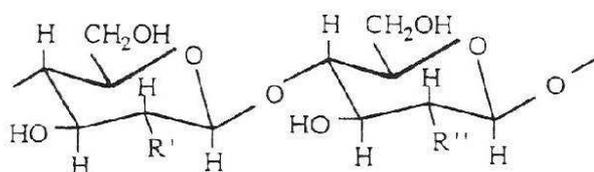


FIGURA 2.5.2 Estructura química del quitosán³².

Kawamura y Col.³³ han mostrado la capacidad de la resina PEI-CS-07 para eliminar varios iones metálicos en disoluciones neutras, obteniendo reducciones de un 70% para el Cr.

La resina Arsen X^{np} consigue la mayor eliminación de As, pero la presencia de nanopartículas de óxido de hierro que la hacen tan selectiva para el As, hacen también que aumente la presencia de Fe en la disolución, debido a que parte del óxido de hierro es disuelto por el HF diluido, provocando además la coloración de la disolución de HF.

TABLA 2.5.4 Eliminación de Cr, As y Fe obtenida con las diferentes resinas mediante experimento en rotatorio (en discontinuo).

Elemento	Cromo		Arsénico		Hierro	
	C(ppb)	% reducción	C(ppb)	% reducción	C(ppb)	% eliminación
Concentración inicial	108	-	112	-	359	-
Purolite ArsenX^{NP}	>108	0	6	94,6	>359	0
Purolite D-3235	11,4	89,4	14,6	87	<10	>97,2
Purolite D-3442	>108	0	21,3	81	>359	0
Purolite D-3687	13,1	87,9	25,7	77,1	<10	>97,2
Fuji PEI-CS-07	12,4	88,5	21	81,2	<10	>97,2
Purolite 2-vynil - pyridine	103	4,6	35,1	68,7	65	81,9
Concentración inicial	101		388		349	
Eichrom Diphonix	93,8	7,1	>388	0	60,2	82,8

Otra de las resinas ensayadas, la Eichrom Diphonix es una resina quelante multifuncional, que muestra una gran afinidad por el hierro en matrices complejas, presentándose como una de sus posibles aplicaciones la preparación de reactivos de gran pureza, como los necesitados en la industria de los semiconductores³⁴. Sin embargo, la

capacidad de retención del Fe obtenida fue menor que la de la PEI-CS-07, y la eliminación de As y Cr ha sido prácticamente inapreciable.

Entre las resinas no comerciales probadas, la Purolite D-3235, basada en grupos funcionales de piridina, y la Purolite D-3687, que es una resina quelante con grupos poliamino han sido las que han presentado un mejor comportamiento en la eliminación de Fe, Cr y As trivalente.

Tomando como punto inicial los resultados obtenidos en los experimentos realizados en rotatorio, las resinas Purolite D-3235, D-3687 y Fuji PEI-CS-07 se han seleccionado para la realización de experimentos en lecho fijo, para comprobar si pueden obtenerse los requerimientos marcados por la norma SEMI C-29⁵ Grado 2 para HF al 4,9% en peso: 10 ppb para el hierro y el cromo y 5 ppb en el caso de arsénico.

Junto con las resinas anteriormente ensayadas, se ha seleccionado una resina selectiva para la eliminación de As, Purolite D-3777, la cual ha sido suministrada por Purolite España. Teniendo en cuenta que es una resina selectiva para la eliminación de As y que esta resina era la que mayor disponibilidad presentaba también se ha seleccionado para la realización de los experimentos en lecho fijo, Se trata de una resina macroporosa, de base poliestireno y de grupos funcionales complejo amino³⁵. La resina es suministrada en forma cloruro; pero teniendo en cuenta que, según los datos aportados por el fabricante, la resina muestra un menor leakage de As cuando se encuentra en forma protonada, hubo que pasarla a forma protón mediante el contacto con una disolución de ácido sulfúrico ultrapuro al 10% en peso.

El gráfico 2.5.1 muestra la concentración de As, Cr y Fe tras pasar por la columna de intercambio iónico con las cuatro resinas seleccionadas, frente a los límites marcados por la norma SEMI. Se ha trabajado un

volumen de lecho de 100 mL de cada resina y las concentraciones iniciales se encontraban entre 310-350 ppb en el caso del As, 90-102 ppb para el Cr y 227-435 ppb en el caso del Fe. Se puede observar como sólo Purolite D-3777 y Fuji PEI-CS-07 consiguieron rebajar la concentración de As por debajo del límite de 5 ppb en las primeras etapas del experimento. Respecto al Fe, Purolite D-3235 y D-3687 consiguen un valor por debajo de 10 ppb durante todo el tiempo de experimento, pero el mejor comportamiento lo tiene Fuji PEI-CS-07 que consigue mantener la concentración final, durante todo el experimento, en torno a 1 ppb. Finalmente, para el Cr, sólo se consigue rebajar el límite de 10 ppb al principio del experimento con las resinas Purolite D-3687 y Fuji PEI-CS-07.

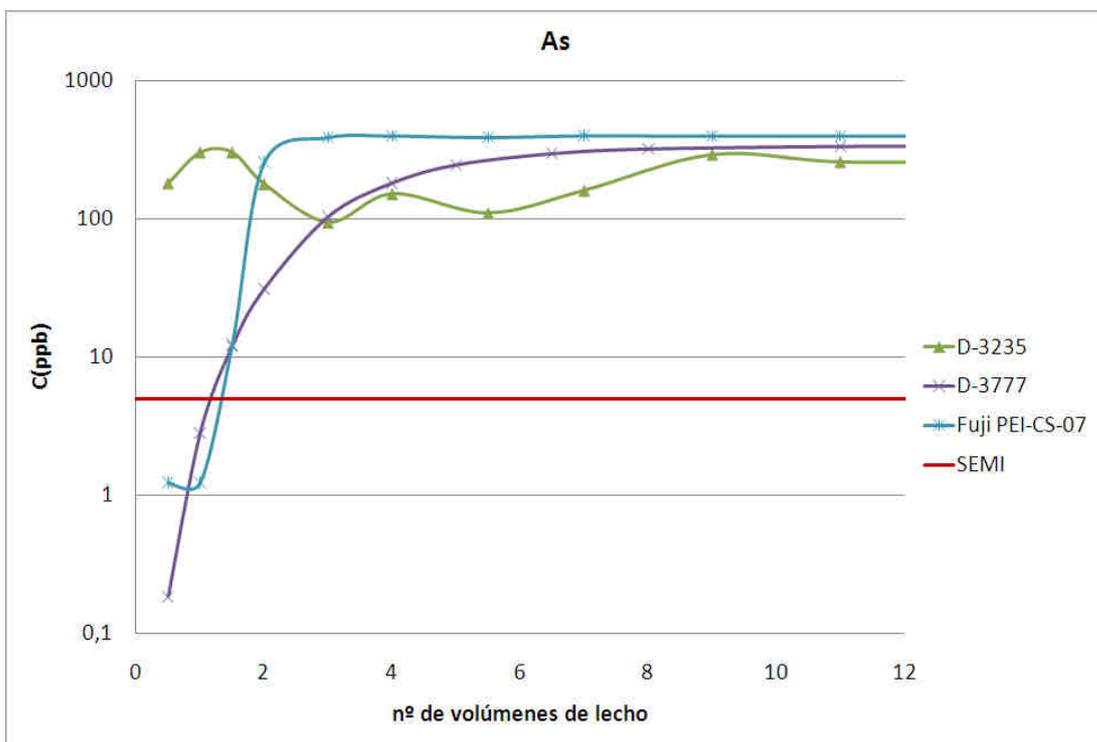


GRÁFICO 2.5.1 Concentraciones de salida para As del HF al 5% en peso tratado en la columna de lecho fijo, Caudal: 3 BV/h, excepto para Purolite D-3777, 9 BV/h. Arsénico: concentración inicial entre 310-350 ppb .

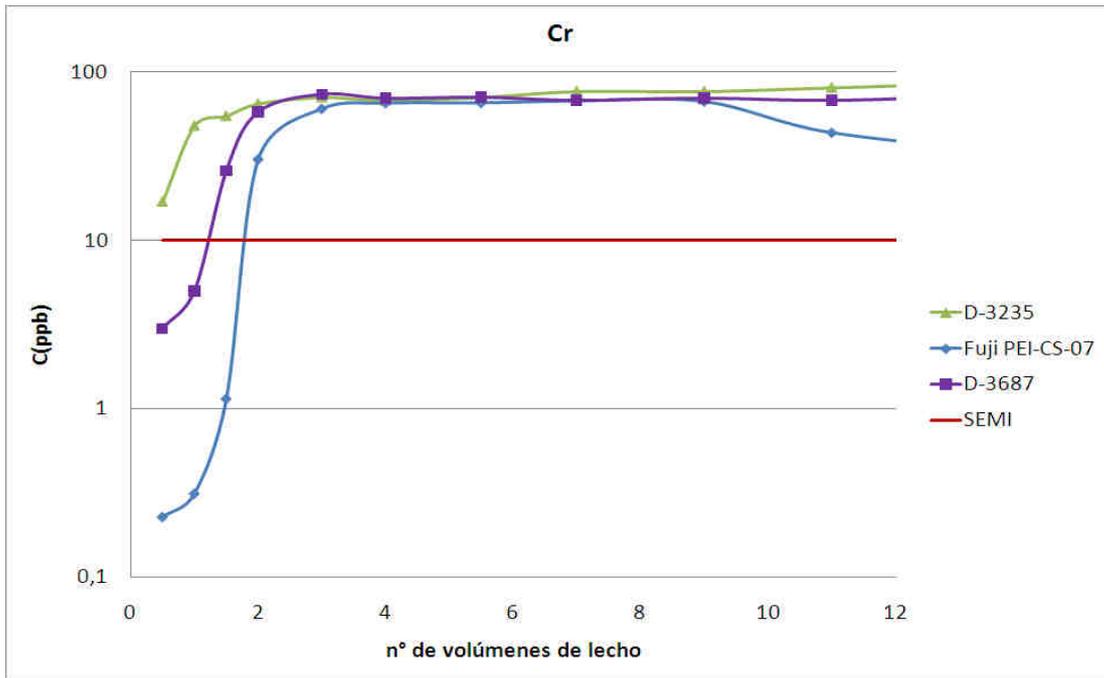


GRÁFICO 2.5.2 Concentraciones de salida para Cr del HF al 5% en peso tratado en la columna de lecho fijo, Caudal: 3 BV/h, excepto para Purolite D-3777, 9 BV/h, concentración inicial de Cr entre 90-134 ppb.

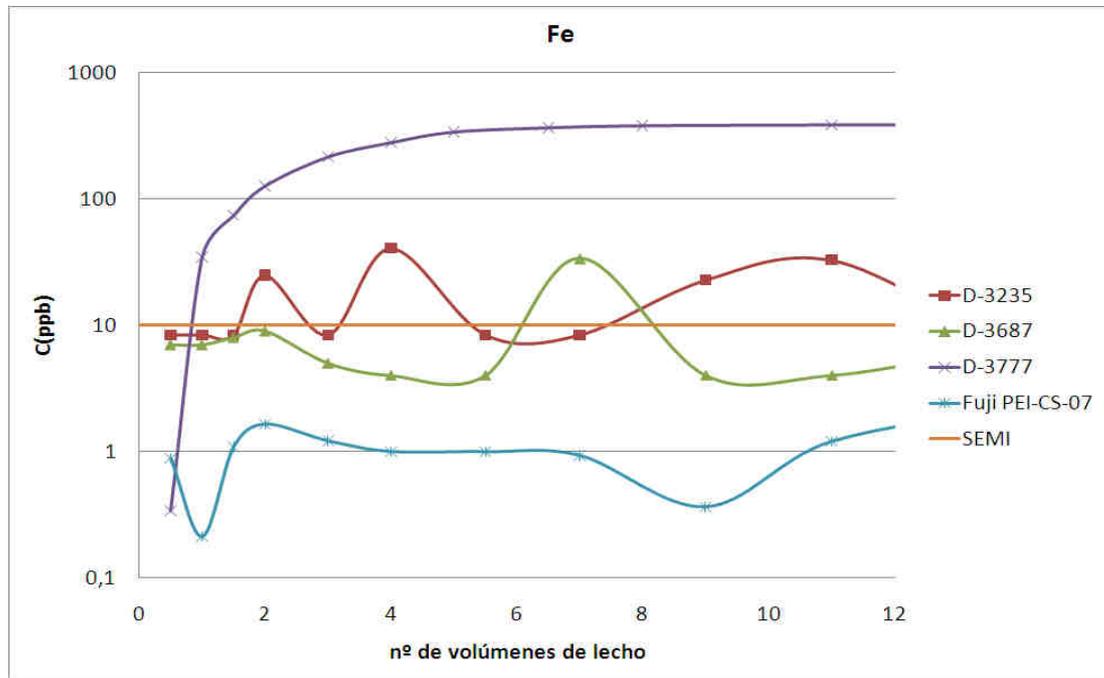


GRÁFICO 2.5.3 Concentraciones de salida para Fe del HF al 5% en peso tratado en la columna de lecho fijo, Caudal: 3 BV/h, excepto para Purolite D-3777, 9 BV/h, concentración inicial de Fe entre 227-435 ppb.

De acuerdo con las recomendaciones del fabricante, la capacidad de operación de la resina Purolite D-3777 es altamente dependiente del caudal de trabajo, y teniendo en cuenta que esta resina es una resina selectiva para la eliminación de arsénico, al menos en condiciones de pH neutro, esta resina fue seleccionada para realizar un estudio de la influencia del caudal de alimentación en la eliminación del As de una disolución de HF del 5% en peso.

En el experimento mostrado en los Gráficos 2.5.1, 2.5.2 y 2.5.3 se trabajó con un caudal de 9 volúmenes de lecho por hora (BV/h), y se alcanzó la condición de ruptura (5 ppb de As según la norma SEMI) después de pasar 1 volumen de lecho de HF al 5% en peso. Teniendo en cuenta este punto de partida, se eligieron caudales menores, entre 1,5 a 9 BV/h para la realización del estudio, para permitir un mayor tiempo de contacto de la disolución de HF con la resina.

El Gráfico 2.5.4 muestra el comienzo de las curvas de ruptura para el As para los diferentes caudales utilizados, el tiempo ha sido normalizado y expresado como volúmenes de lecho para poder comparar de una forma más sencilla las curvas obtenidas en cada experimento. El límite para el As marcado por el grado 2 de la norma SEMI C-29⁵ también se ha dibujado para ver de forma más sencilla la situación respecto al valor de referencia.

Se puede observar en la figura como la retención en las etapas iniciales del experimento es mayor para caudales bajos, ya que nos permite tratar una mayor cantidad de HF antes de superar el punto de ruptura.

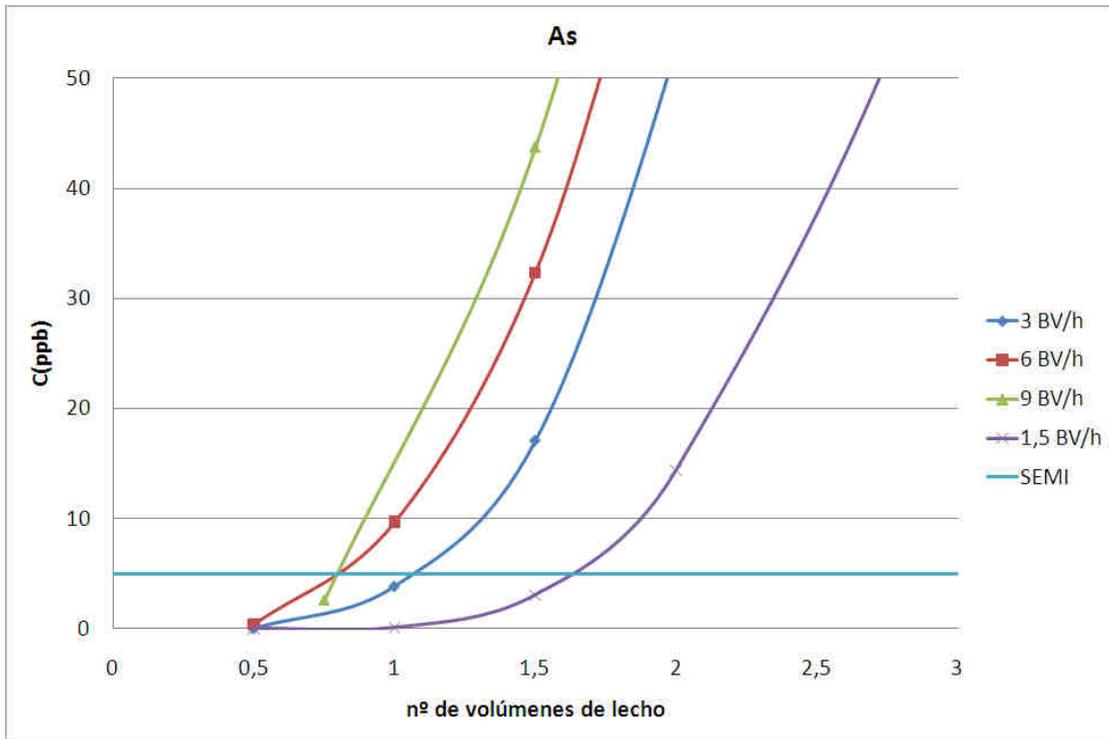


GRÁFICO 2.5.4 Efecto del caudal de alimentación en la captura de arsénico en los momentos iniciales, usando la resina Purolite D-3777. La concentración inicial de As se encuentra entre 335-387 ppb.

Sin embargo, a pesar de que trabajar a menores caudales mejora la retención de arsénico en una primera etapa del experimento, la resina Purolite D-3777 se satura rápidamente, obteniéndose una escasa capacidad total y de operación al trabajar con HF al 5% en peso, siendo mucho menores si se compara con su comportamiento en matrices acuosas³⁵.

Como ya se ha dicho anteriormente, el objetivo de este trabajo es obtener un ácido purificado con una concentración de impurezas menor a un valor determinado (menor a 5ppb para el caso del As). Para determinar la cantidad de HF que se puede procesar en cada caso se ha calculado la concentración media del HF tratado partiendo de los datos de la corriente de salida de las columnas de intercambio iónico. Se ha usado una ecuación polinómica para ajustar la curva experimental

(concentración del metal frente al tiempo), y se ha calculado la concentración media a cada tiempo realizando la integración con el tiempo de la ecuación obtenida:

$$C_{Me\ media} = \frac{1}{t} \int_0^t C_{Me\ out}(t) dt \quad (2.5.3)$$

Cuando la concentración media calculada por este procedimiento ($C_{Me\ media}$), es decir, la concentración de la impureza en el tanque de producto es superior al límite fijado se considera que la condición de ruptura se ha alcanzado y este es el punto en el que termina el ciclo de purificación y habría que pasar a regenerar las resinas para el ciclo de purificación siguiente.

Se han representado gráficamente los resultados obtenidos para el As, utilizando 200 mL de resina Purolite D-3777 y un caudal de 3 volúmenes de lecho por hora:

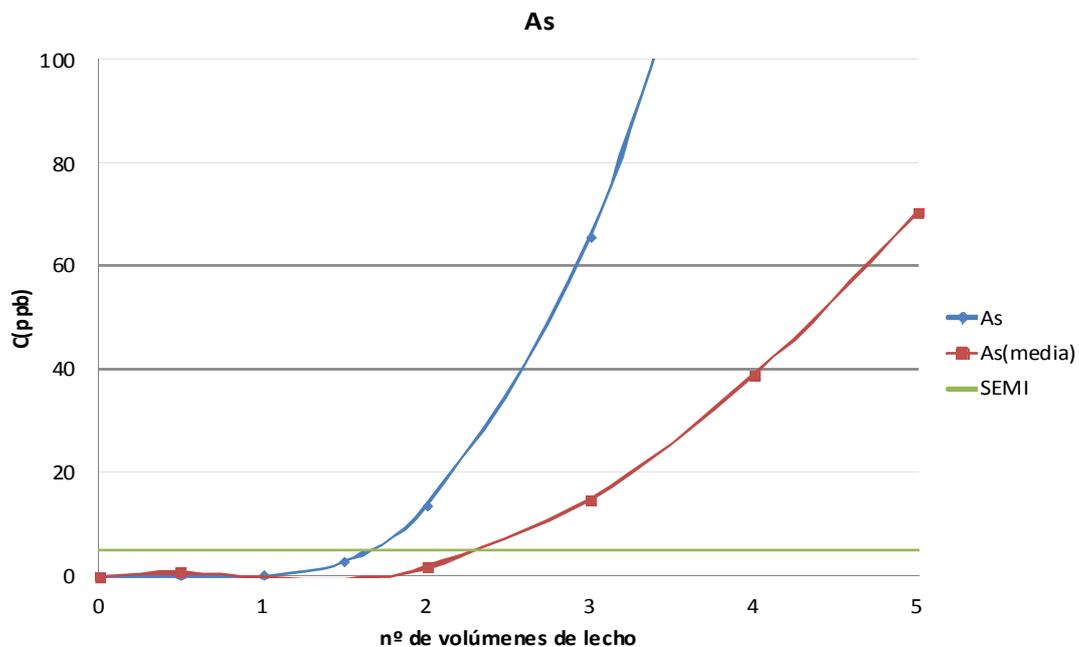


GRÁFICO 2.5.5 Concentraciones de As en HF a la salida de la columna y media calculada por el procedimiento descrito.

Usando este procedimiento para determinar el tiempo de ruptura, se ha comparado el comportamiento de la resina en diferentes condiciones de operación.

En la siguiente tabla se muestra el volumen de HF al 5% en peso que se puede tratar en la columna de intercambio iónico hasta que la concentración en el ácido tratado es superior al 1% de la concentración inicial de As, (0,01 usando la concentración adimensional C/Co):

TABLA 2.5.5 Comparación de los diferentes volúmenes de HF purificado obtenidos con diferentes condiciones de operación.

Estado de la resina	Caudal (BV/h)	Volumen de resina (mL)	Nº de columnas	BV at C/C _o = 0,01
Fresca	3	200	2	2,09
Regenerada	1,5	200	2	2,06
Fresca	3	100	1	1,57
Regenerada	3	100	1	1,50
Regenerada	3	100	2	1,26
Regenerada	6	100	1	1,18
Regenerada	9	100	1	1,13

Los mejores resultados se obtienen para los caudales menores y las mayores cantidades de resina. En las resinas aniónicas débiles la velocidad del intercambio iónico va a estar controlada por la difusión dentro de la resina, por lo que un mayor tiempo de contacto, producido por un aumento de altura del lecho o por un descenso del caudal, va a permitir retener una mayor cantidad de impurezas.

2.5.3 Influencia de la concentración de HF en la purificación de HF mediante la resina Fuji PEI-CS-07

Como se ha mostrado en la primera parte del capítulo, la concentración de ácido fluorhídrico afecta fuertemente a los coeficientes de distribución de muchas impurezas metálicas, entre ellas As, Cr y Fe. Teniendo en cuenta la influencia de la concentración de HF en la eliminación de las impurezas metálicas, se han discutido estrategias diferentes para la preparación de soluciones ultrapuras diluidas de HF por medio de intercambio iónico. Se puede partir de un ácido concentrado al 25% en peso, realizar la etapa de purificación por intercambio iónico, y después diluirlo con agua ultrapura hasta conseguir una disolución al 5 % en peso, o bien se puede actuar de la forma contraria, diluyendo primero el HF y tratando el ácido una vez diluido al 5% en peso.

Si los resultados obtenidos fuesen semejantes, la primera opción sería más interesante económicamente, ya que los gastos de bombeo, acondicionamiento y regeneración de las columnas de intercambio iónico serían menores a los de la segunda opción.

La resina Fuji PEI-CS-07 se ha elegido para la realización del estudio de la influencia de la concentración de HF en la eliminación de impurezas metálicas.

El primer paso ha sido realizar el estudio de la estabilidad de la resina a las diferentes concentraciones de trabajo del HF: 5, 10 y 25 % en peso. Se ha procedido del mismo modo que en el apartado 2.4.2 para determinar la variación de peso de la resina tras dos tiempos de contacto de 7 y 30 días.

Obteniéndose los siguientes resultados:

TABLA 2.5.6 Variación del peso en porcentaje de las resina Fuji PEI-CS-07 puestas en contacto con diferentes concentraciones de HF.

Resina	% en peso HF	Tiempo de Contacto (días)	
		7	30
Fuji PEI-CS-07	5 %	-0,1	0,4
Fuji PEI-CS-07	10 %	0,0	0,0
Fuji PEI-CS-07	25 %	0,1	0,1

Se observa cómo no existe apenas variación de peso a ninguna concentración, por lo que aparentemente la resina es capaz de trabajar en medio HF.

Para los experimentos de purificación se han utilizado concentraciones de HF del 5, 10 y 25% en peso. En los gráficos siguientes se ha representado la concentración a la salida de la columna aniónica para diferentes volúmenes de lecho tratados. Los resultados se han expresado en la misma concentración de ácido, 5% en peso, para poder realizar la comparación entre ellos de una forma más sencilla.

En este estudio, además de As, Cr y Fe, se ha analizado el comportamiento del Al, ya que forma uno de los aniones típicos en matrices de HF, el AlF_4^- .

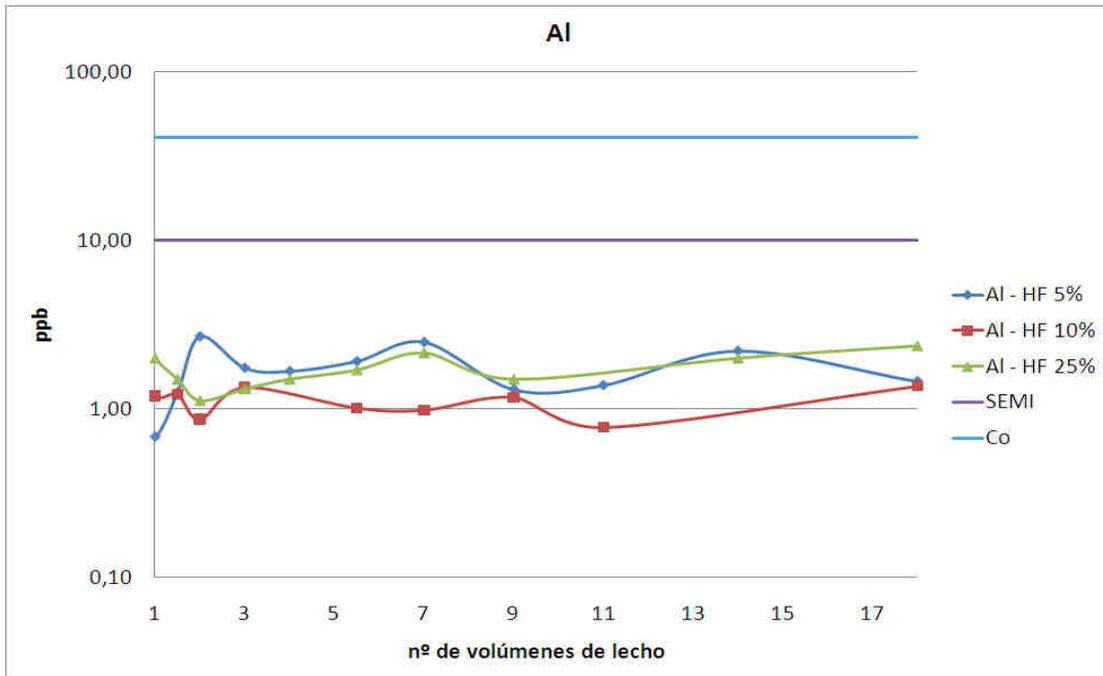


GRÁFICO 2.5.6 Efecto de la concentración de HF en la eliminación de aluminio con la resina Fuji PEI-CS-07. Los resultados están expresados con la misma base de concentración (5% en peso).

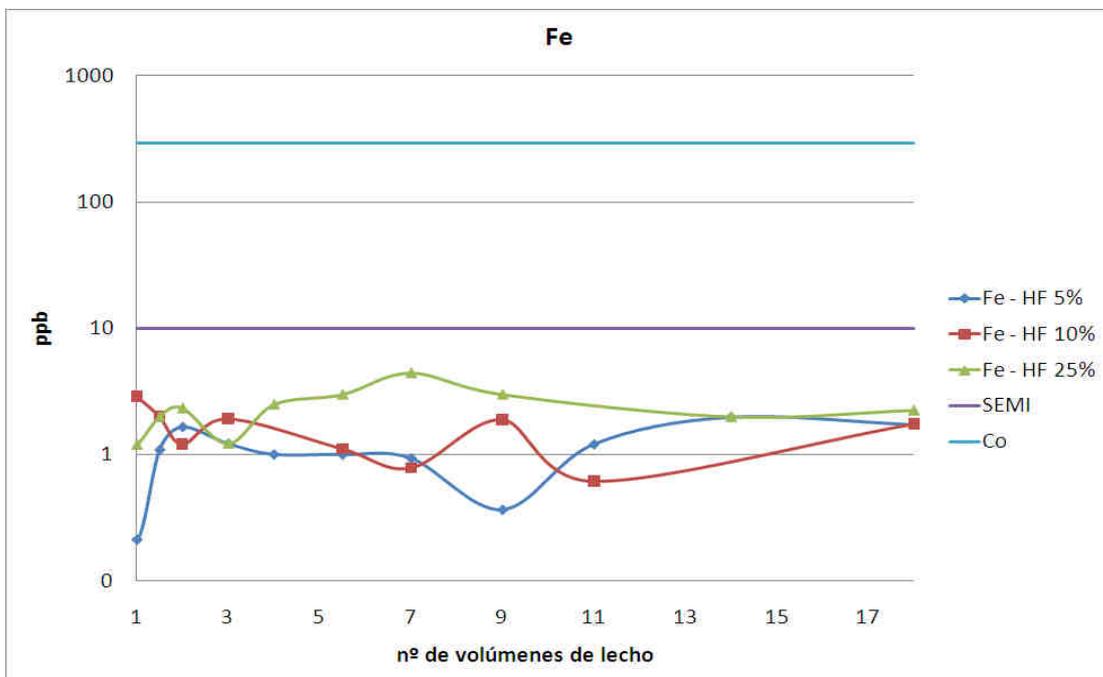


GRÁFICO 2.5.7 Efecto de la concentración de HF en la eliminación de hierro con la resina Fuji PEI-CS-07. Los resultados están expresados con la misma base de concentración (5% en peso).

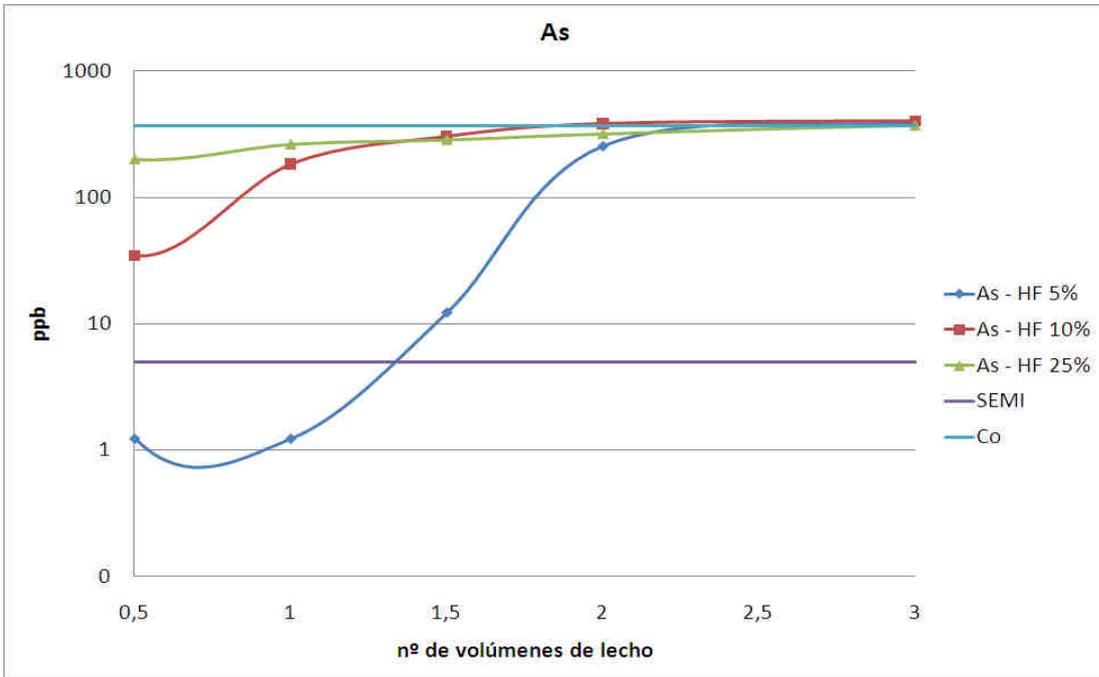


GRÁFICO 2.5.8 Efecto de la concentración de HF en la eliminación de arsénico con la resina Fuji PEI-CS-07. Los resultados están expresados con la misma base de concentración (5% en peso).

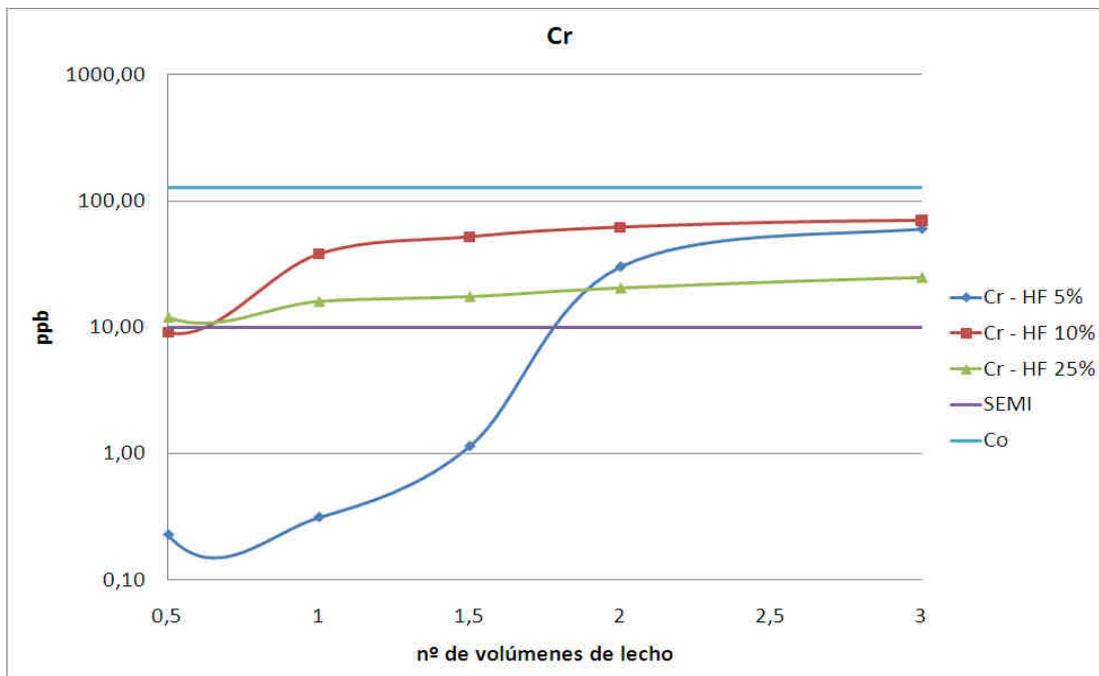


GRÁFICO 2.5.9 Efecto de la concentración de HF en la eliminación de cromo con la resina Fuji PEI-CS-07. Los resultados están expresados con la misma base de concentración (5% en peso).

Los resultados obtenidos muestran que las concentraciones de aluminio y hierro a la salida de la columna son similares una vez pasados a su concentración equivalente en HF al 5% en peso. Por lo tanto a mayores concentraciones de HF la purificación va a ser menos efectiva, ya que las concentraciones obtenidas al tratar los ácidos más concentrados son mayores pero al realizar la corrección pasan a ser muy similares.

El descenso de la capacidad de saturación y de la constante de equilibrio de la resina PEI-CS-07 al aumentar la concentración de otros ácidos, como el HCl se ha podido encontrar en la literatura³³.

Por otro lado, en el caso del As (III) y del Cr (III), la eliminación tomando como base la misma concentración de ácido, desciende fuertemente al aumentar la concentración de ácido.

Se observa como la retención tanto para As como para Cr es muy pobre cuándo el ácido tratado es concentrado, obteniéndose resultados tras la dilución mucho mejores que los obtenidos tratando el HF sin diluir previamente.

Para hacer un estudio más riguroso sobre la influencia de la concentración de HF y su contribución a la variación de los coeficientes de distribución hubiese sido necesaria la utilización de muestras sintéticas de HF, de diferentes concentraciones de ácido y dopando un mismo nivel de impurezas. Pero el objetivo de este trabajo ha sido siempre el de trabajar con muestras reales y afrontar las dificultades que estas presentan, de modo que no se ha considerado la opción de pasar a trabajar con muestras sintéticas y por lo tanto no se han considerado en valoraciones teóricas sobre los cambios en los coeficientes de distribución sino en las ventajas o desventajas que pueda tener trabajar con HF más o menos diluido.

A la vista de los resultados obtenidos se puede concluir que la tecnología de intercambio iónico para la obtención de HF de pureza grado electrónico con las resinas utilizadas no va a ser viable en la preparación de HF en altas concentraciones de ácido, por lo que su utilización en la fabricación de HF ultrapuro se vería limitada a la producción de HF diluido. El tratamiento del ácido diluido y posterior transporte difícilmente podría competir económicamente con otras tecnologías que permitan trabajar con el ácido más concentrado, por lo que la purificación del HF debería de realizarse in situ, llevando a cabo la dilución y la purificación en el lugar dónde va a ser necesario el HF ultrapuro y no en la planta de producción de HF.

Otra posibilidad en la que la tecnología de intercambio iónico va a poder tener viabilidad económica es en el tratamiento de corrientes de HF diluido (<5% en peso) para su reprocesado in-situ, dentro de la propia planta de fabricación de elementos electrónicos; con lo que se va a poder alargar la vida de los baños ácidos, reduciendo de este modo el consumo de HF en la planta.

2.6 BIBLIOGRAFÍA

- ¹ SEMI C28-0301, Specifications and Guidelines for Hydrofluoric Acid, SEMI, 2001.
- ² Davison, J., Hsu, C. The Ultrapurification of Dilute Hydrofluoric Acid by Ion Exchange, *Swiss Communication Control*, 3, 1990, 246-248.
- ³ Davison J, Acid Reprocessors-Part II: The HF Reprocessor, *Solid State Technology*, 35: S10-S14 (1992).
- ⁴ J. Davison, C. Hsu, Method and Apparatus for Purifying Hydrogen Fluoride, US Patent 4,952,386, 1990.
- ⁵ SEMI C29-0301, Specifications and Guideline for 4.9 % Hydrofluoric Acid, SEMI, 2001.
- ⁶ F. de Dardel, T.V. Arden, Ion exchangers, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (electronic release), 6th ed. Wiley, Weinheim, Germany, 1999.
- ⁷ F.A. Cotton, G. Wilkinson, C.A. Murillo, M. Borchmann, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th ed. Wiley-Interscience, New York, 1999.
- ⁸ B. Gu, G.M. Brown, L. Maya, M.J. Lance, B.A. Moyer, Regeneration of perchlorate (ClO_4^-) loaded anion exchange resins by a novel tetrachloroferrate (FeCl_4^-) displacement technique, *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 3363-3368.

- ⁹ C. Fujisawa, R. Hagiwara, Y. Ito, Dissolution equilibria of arsenic pentafluoride in anhydrous hydrogen fluoride, *J. Fluorine Chem.* 107 (2001) 97-100.
- ¹⁰ Fernández, A. Garea, J.A. Irabien, Production of High purity Hydrofluoric Acid by Sub-boiling Distillation, in: *Book of Abstracts of 14th European Symposium on Fluorine Chemistry*. July 11-16, 2004, Poznan, Poland, 2004, pp. 331.
- ¹¹ J.L. Fernández, I. Fernández-Olmo, J.A. Irabien, Experimental study of the purification of commercial dilute hydrofluoric acid by ion exchange, in: *CHISA 2006 - 17th International Congress of Chemical and Process Engineering*, Prague, 2006.
- ¹² Fernández-Olmo, J.L. Fernández, A. Irabien, Purification of dilute hydrofluoric acid by commercial ion exchange resins, *Sep. Purif. Technol.*, 56 (2007), 118-125.
- ¹³ Peters, G. Lailach, R. Klipper, Process for removing arsenic compounds from the distillation bottoms from the preparation of hydrogen fluoride, *US Patent 2002/0063052 A1*, 2002.
- ¹⁴ B.S. Parekh, A.J. DiLeo, E. Deane, R.L. Bruening, Filtration and purification system for aqueous acids, *US Patent 2002/0125189 A1*, 2002.
- ¹⁵ D. Weddington, J. Bodnar, M. Jahanbani, R. Blum, An assessment of a dilute hydrofluoric acid purifier, *Semiconductor International*, 22(6) (1999), 151-158.

- ¹⁶ W. Fyen, L. Mouche, M. Meuris, M.M. Heyns, Point of use HF purification for silicon surface preparation by ion exchange, *J. Electrochem. Soc.*, 144(6) (1997), 2189-2196.
- ¹⁷ J.S. Fritz, B.B. Garralda, S.K. Karraker, Cation exchange separation of metal ions by elution with hydrofluoric acid, *Anal. Chem.*, 33(7) (1961), 882-886.
- ¹⁸ R. Caletka, V. Krivan, Cation-exchange of 43 elements from hydrofluoric acid solution, *Talanta*, 30(7) (1983), 543-545.
- ¹⁹ U. Schindewolf, J.W. Irvine, Preparation of carrier-free vanadium, scandium, and arsenic activities from Cyclotron targets by ion exchange, *Anal. Chem.*, 30(5) (1958), 906-908.
- ²⁰ J.P. Faris, Adsorption of the elements from hydrofluoric acid by anion exchange, *Anal. Chem.*, 32(4) (1960), 520-522.
- ²¹ R. Caletka, V. Krivan, Behaviour of 18 elements in HF and HF-NH₄F media on anion exchanger in various ionic forms, *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles*, 142(2) (1990), 359-371.
- ²² N. Miki, Preparation of ultrapure hydrogen fluoride, US Patent 4668497, 1987.
- ²³ G. Lailach, Process for preparing pure hydrofluoric acid, US Patent 6346227 B1 2002.
- ²⁴ D. Wallschlägerm J. London, Determination of hexafluoroarsenate in industrial process waters by anion-exchange chromatography-

inductively coupled plasma-mass spectrometry (AEC-ICP-MS), *J. Anal. At. Spectrom.*, 20 (2005) 993.

- ²⁵ X. Zhang, K. Seppelt, Z. , Preparation and Structures of Salts with the Anions of IF_2^- , ClF_4^- , IF_4^- , TeF_7^- , and AsF_4^- , *Anorg. Allg. Chem.* 623 (1997) 491.
- ²⁶ B. Parekh, Point-of Use Purification in Dilute HF Baths, in: *The 1998 Membrane Technology/Separation Planning Conference*, Business Communications Co. Inc., Norwalk, CT, pp353.
- ²⁷ J.L. Gálvez, J. Dufour, C. Negro, F. López-Mateos, Fluoride speciation in stainless steel pickling liquor, *ISIJ International* 46 (2006) 281.
- ²⁸ C.H. Haas, V. Tare, Application of Ion Exchangers to Recovery of Metal from Semiconductor Wastes, *Reactive Polymers*, 2 (1984) 61.
- ²⁹ F. Burriel, F. Lucena, S. Arribas, J. Hernández, *Química Analítica Cualitativa*, 12^o ed. Paraninfo, Madrid, 1985.
- ³⁰ C. Stöhr, C. Bartosch, R. Kiefer, W.H. Höll, Separation of mixtures of heavy metals by parametric pumping with variation of pH, *Chem. Eng. Technol.* 24 (2001) 879.
- ³¹ C. Stöhr, J. Horst, W.H. Höll, Application of the surface complex formation model to ion exchange equilibria: Part V. Adsorption of heavy metal salts onto weakly basic anion exchangers, *Reactive and Functional Polymers* 49 (2001) 117.
- ³² Y. Kawamura, M. Mitsunashi, H. Tanibe, H. Yoshida, Adsorption of metal ions on polyaminated highly porous chitosan chelating resin, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 32 (1993) 386-91.

- ³³ Y. Kawamura, H. Yoshida, S. Asai, H. Tanibe, Elution of Hg (II) adsorbed on highly porous polyaminated chitosan beads, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 31 (1998) 115-118.
- ³⁴ R. Chiarizia, E.P. Horwitz, S.D. Alexandratos, M.J. Gula, Diphonix® resin: a review of its properties and applications, *Sep. Sci. Technol.*, 32(1-4) (1997), 1-35.
- ³⁵ Purolite International Ltd, Purolite Ion Exchange Resins, Product Information, 2006.

CONCLUSIONES / CONCLUSIONS

3

3. CONCLUSIONES / CONCLUSIONS

Las conclusiones obtenidas durante la realización de esta tesis doctoral se pueden resumir en los siguientes puntos:

1. La escasez de datos encontrados en la bibliografía científica sobre la especiación de impurezas en un medio HF ha hecho necesario simular las especies presentes en las disoluciones de HF, con el fin de interpretar su comportamiento en el proceso de cambio iónico, mediante el software Visual Minteq.
2. A partir de los ensayos de purificación de HF al 5% en peso en dos columnas con resinas catiónicas y aniónicas, del estudio de la simulación de la especiación de las impurezas llevado a cabo mediante el programa informático Visual Minteq así como del estudio de referencias bibliográficas sobre las posibles especies fluoradas de dichas impurezas se ha concluido que las impurezas de Ca, Co, Ni, Cu, Zn, Mg, Mn, K, Sr, Pb, Tl, V, Na, Ba y Li están en forma catiónica, y las impurezas de B, Al, P, Ge, Zr, Nb, Sb, Ta, Au, Sn, Ga, Ti y Mo en forma aniónica. En cuanto a la especiación de As, Fe y Cr las especies predominantes para el As y Fe son aniónicas mientras que para el Cr es neutra.

3. Las resinas comerciales seleccionadas han sido capaces de retener todas las impurezas en el nivel establecido por la norma SEMI C-29 menos As, Fe y Cr, operando en lecho fijo y utilizando una disolución de HF con una concentración 5% en peso, por lo que para conseguir la eliminación de As, Fe y Cr se ha llevado a cabo una búsqueda de resinas no convencionales, tanto comerciales como no comerciales mediante un estudio en modo de contacto discontinuo.
4. Con las resinas seleccionadas se han llevado a cabo experimentos en lecho fijo con una disolución de HF al 5% en peso, para comprobar su capacidad para rebajar el nivel del As, Fe y Cr por debajo de los límites fijados por la norma SEMI-C29. El As es retenido satisfactoriamente por las resinas Purolite D-3777 y Fuji PEI-CS-07, saturándose rápidamente. Respecto al Fe, las resinas Purolite D-3235 y Purolite D-3687 consiguen mantenerse en torno al límite durante todo el experimento pero la resina Fuji PEI-CS-07 logra rebajar el nivel del Fe muy por debajo del valor fijado por la norma y mantenerlo durante todo el experimento. El Cr es retenido únicamente en las primeras etapas del experimento por las resinas Fuji PEI-CS-07 y Purolite D-3687.
5. El estudio de la influencia de las variables de operación ha establecido las condiciones más favorables para la purificación. La resina Purolite D-3777 se ha utilizado para realizar experimentos sobre el efecto del caudal de HF de alimentación en la purificación de As. Los resultados muestran como la retención se ve favorecida por caudales bajos, aunque en todos los casos mostró una muy limitada capacidad de operación, saturándose rápidamente. El estudio del efecto de la concentración de HF en la eliminación de Al, As, Fe y Cr se ha llevado a cabo utilizando la resina Fuji PEI-CS-07 con disoluciones de alimentación de 5, 10 y 25% en peso

de HF. Los resultados obtenidos para el Fe y Al son similares, resultando una concentración constante a la salida si comparamos los resultados en la misma base de concentración de HF. En el caso del As y del Cr, la capacidad de retención, comparando los resultados en la misma base de concentración de HF, decrece al aumentar la concentración del ácido.

6. La obtención de un HF ultrapuro por medio de la tecnología de intercambio iónico requiere el empleo de bajas concentraciones de ácido, lo que es un factor a tener en cuenta a la hora de su comercialización y distribución. La viabilidad técnica más importante para la aplicación de la tecnología de intercambio iónico a la ultrapurificación de HF, se prevé en la ultrapurificación *in situ* o en el reprocesado del HF ultrapuro, ya que su utilización en la industria de semiconductores se hace a bajas concentraciones de ácido.

CONCLUSIONS

The conclusions obtained from this doctoral thesis can be summarized in the following points:

1. The lack of reference data found in scientific literature relating to the impurities speciation in HF has made it necessary to simulate, by means of the Visual Minteq software, the species found in the HF solutions with the aim of understanding their behaviour in the ion exchange process.
2. From the purification tests of HF solutions (5% in weight) in two columns with cationic and anionic resins, the study of impurities speciation carried out by means of the Visual Minteq software, as well as the study of the literature on the possible fluoride species of these impurities, have concluded that the impurities of Ca, Co, Ni, Cu, Zn, Mg, Mn, K, Mr, Pb, Tl, V, Na, Ba and Li are in cationic form, and the impurities of B, To, P, Ge, Zr, Nb, Sb, Ta, Au, Sn, Ga, Ti and Mo in anionic form. Regarding the speciation of As, Fe and Cr the predominant species for the As and Fe are anionic whereas for the Cr is neutral.
3. The selected commercial resins have been able to retain all the impurities fixed by SEMI C-29 standard apart from As, Fe and Cr, operating in fixed bed and using a HF solution with a 5% in weight concentration. In order to obtain a higher removal of As, Fe and Cr a nonconventional resins search has been carried out, and commercial and non commercial resins have been tested by means of a discontinuous contact study.

4. Experiments in fixed bed have been carried out with selected resins and a solution of HF at 5% in weight, to verify their capacity to reduce the level of As, Fe and Cr below the limits fixed by SEMI-C29 standard. The As was retained satisfactorily by the resins Purolite D-3777 and Fuji PEI-CS-07, but only in the first stages of the experiment, saturating themselves quickly. Regarding the Fe, Purolite D-3235 and Purolite D-3687 were able to maintain the impurity level under the limit throughout the experiment but the resin Fuji PEI-CS-07 managed to reduce the level of the Fe far below the value fixed by the standard and maintained it throughout the experiment. The Cr is retained solely in the first stages of the experiment by the Fuji PEI-CS-07 and Purolite D-3687 resins.

5. The study of the operation variables has determined the better purification conditions. The Purolite D-3777 resin has been used to study the effect of the HF flowrate in the purification of As. The results show that the retention is favored by low flowrates, although in all the cases a very limited operation capacity is obtained. The study of the effect of the concentration of HF in the removal of Al, As, Fe and Cr has been carried out using the Fuji PEI-CS-07 resin. Solutions of 5, 10 and 25% in weight of HF have been used. The results obtained for the Fe and Al are similar, resulting in a constant concentration after the ion exchange process if we compare the results in the same basis of HF concentration. In the case of the As and the Cr, the retention capacity, comparing the results in the same basis of HF concentration, decreases when increasing the concentration of acid.

6. The production of ultrapure HF by means of ion exchange technology needs to work with low acid concentrations, which is a critical factor to consider in its commercialization and distribution.

The most important technical viability of the use of the ion exchange technology is seen in the *in situ* purification of the HF or its reprocessing, since its use in the industry of semiconductors is at low acid concentrations.

DIFUSIÓN DE RESULTADOS

4

4. DIFUSIÓN DE RESULTADOS

La difusión de los resultados obtenidos en este trabajo se ha realizado a través de su publicación en revistas científicas internacionales y comunicaciones a congresos:

4.1 ARTICULOS PUBLICADOS

Purification of dilute hydrofluoric acid by commercial ion exchange resins.

I. Fernández-Olmo, J.L. Fernández, A. Irabien.

Separation and Purification Technology 56 (2007) 118–125.

Removal of arsenic(III), chromium(III) and iron(III) traces from hydrofluoric acid solutions by specialty anion exchangers.

I. Fernández-Olmo, J.L. Fernández, A. Irabien, W. H. Höll.

Solvent Extraction and Ion Exchange 27 (2009) 727-744.

4.2 COMUNICACIONES A CONGRESOS.

Experimental study of the purification of commercial dilute hydrofluoric acid by ion exchange

J.L. Fernández Hernández, I. Fernández Olmo y A. Irabien Gulías.

17th International Congress of Chemical and Process Engineering (CHISA), Praga, 2006, 1-8.

Cleaner production of high-purity hydrofluoric acid

I. Fernández Olmo, J.L. Fernández Hernández y A. Irabien Gulías.

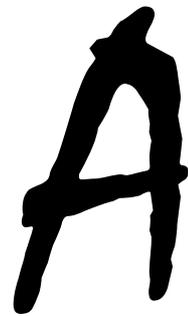
1st International Congress on Green Process Engineering, Toulouse, Abril, 2007, 232.

**Removal of arsenic and iron traces from dilute hydrofluoric acid
by ion exchange**

I. Fernández-Olmo, J.L. Fernández, A. Irabien Gulías.

IEX 2008, Cambridge, 2008, 395-401.

ANEXOS



ANEXOS

A.1 LISTADO DE FIGURAS.

A.2 LISTADO DE TABLAS Y GRÁFICOS.

A.3 ARTICULOS PUBLICADOS.

A.4 COMUNICACIONES A CONGRESOS

A.1 LISTADO DE FIGURAS

FIGURA 1.1.1 Productos químicos utilizados en la industria de los semiconductores.

FIGURA 1.1.2 Sala blanca.

FIGURA 1.1.3 Obleas de silicio.

FIGURA 1.1.4 Oblea litografiada.

FIGURA 1.1.5 Resultado final del proceso de fabricación de obleas de silicio.

FIGURA 1.1.6 Diferentes etapas del proceso de fabricación de obleas para paneles fotovoltaicos.

FIGURA 1.2.1 Producción de ácido fluorhídrico.

FIGURA 1.2.2 Diagrama de fases HF- H₂O con el punto azeotrópico en una concentración del 35%.

FIGURA 1.3.1 Isotermas de equilibrio.

FIGURA 1.3.2 Coeficientes de distribución de numerosas impurezas para la resina Dowex 1X8 en función de la concentración de HF.

FIGURA 1.3.3 Eliminación de elementos de soluciones desde 1 M a 24 M de HF para la resina Dowex 1X10.

FIGURA 2.1.1 Centrifuga Hermle

FIGURA 2.1.2 Agitador

FIGURA 2.1.3 Esquemas iniciales de la instalación de purificación empleada.

FIGURA 2.1.4 Instalación de purificación de HF.

FIGURA 2.2.1 ICP-MS de Agilent Technologies.

FIGURA 2.2.2 ICP Esquema del sistema de introducción de muestras.

FIGURA 2.2.3 Esquema de la fuente ICP.

FIGURA 2.2.4 Conos de separación y muestreo empleados.

FIGURA 2.2.5 Esquema del sistema de fuentes iónicas.

FIGURA 2.4.1 Representación de isoterms de equilibrio.

FIGURA 2.4.2 Difusión a través de la partícula y a través de la película de líquido.

FIGURA 2.4.3 Difusión a través de la película de líquido.

FIGURA 2.5.1 Comportamiento de los coeficientes de distribución (D) con la variación de la concentración de HF en la resina aniónica Dowex 1X8.

FIGURA 2.5.2 Estructura química del chitosán.

A.2 LISTADO DE TABLAS Y GRÁFICOS

TABLA 1.1.1 Productos químicos ultrapuros utilizados en la fabricación de obleas de silicio y concentraciones comerciales habituales.

TABLA 1.1.2 Demanda de productos químicos para dispositivos ULSI en la etapa de limpieza.

TABLA 1.1.3 Reactivos para grabado químico húmedo.

TABLA 1.1.4 Gases mordientes en plasma y materiales grabados.

TABLA 1.1.5 Calidades según nivel de impurezas.

TABLA 1.1.6 Resumen detallado del proceso de fabricación de células fotovoltaicas adaptado para materiales multicristalinos.

TABLA 1.2.1 Grados comerciales del espato flúor.

TABLA 1.2.2 Diferentes especificaciones del HF grado técnico.

TABLA 1.2.3 Límites de impurezas y otros requerimientos para el ácido fluorhídrico al 49% en peso.

TABLA 1.2.4 Límites de impurezas y otros requerimientos para el ácido fluorhídrico al 4,9% en peso.

TABLA 1.3.1 Separación de iones por intercambio catiónico.

TABLA 2.3.1 Concentración de impurezas en las dos muestras de ácido fluorhídrico utilizadas y límite marcado por la norma SEMI de referencia.

TABLA 2.3.2 Carácter iónico de las impurezas.

TABLA 2.3.3 Especiación obtenida con el software *Visual Minteq*.

TABLA 2.4.1 Características principales de las resinas empleadas.

TABLA 2.4.2 Variación del peso en porcentaje de las diferentes resinas utilizadas puestas en contacto con HF al 5% en peso.

TABLA 2.4.3 Concentración de las impurezas limitadas por la norma SEMI C-29 de referencia en la partida A de HF recibida y al final del experimento de purificación.

TABLA 2.4.4 Concentración de las impurezas limitadas por la norma SEMI C-29 de referencia en la partida B de HF recibida y al final del experimento de purificación.

TABLA 2.5.1 Constantes de formación de complejos fluorados del hierro (III) y cromo (III).

TABLA 2.5.2 Especiación obtenida con Visual Minteq partiendo de la base de datos NIST 46.7 y partiendo de las constantes recopiladas de la bibliografía.

TABLA 2.5.3 Selección preliminar de resinas.

TABLA 2.5.4 Eliminación de Cr, As y Fe obtenida con las diferentes resinas mediante experimento en rotatorio (en discontinuo).

TABLA 2.5.5 Comparación de los diferentes volúmenes de HF purificado obtenidos con diferentes condiciones de operación.

TABLA 2.5.6 Variación del peso en porcentaje de las resina Fuji PEI-CS-07 puestas en contacto con diferentes concentraciones de HF.

GRÁFICO 2.4.1 Retención del Na, partida B.

GRÁFICO 2.4.2 Retención del Li, partida B.

GRÁFICO 2.4.3 Retención del Ni, partida A.

GRÁFICO 2.4.4 Retención del Al, partidas A y B.

GRÁFICO 2.4.5 Composición de salida durante los experimentos en lecho fijo para las impurezas retenidas en la columna catiónica Dowex HCR-W2.

GRÁFICO 2.4.6 Composición de salida durante los experimentos en lecho fijo para las impurezas retenidas en la columna catiónica Lewatit SP112H.

GRÁFICO 2.4.7 Composición de salida durante los experimentos en lecho fijo para las impurezas retenidas en la columna catiónica Amberlyst 15WET.

GRÁFICO 2.4.8 Composición de salida durante los experimentos en lecho fijo para las impurezas retenidas en la columna aniónica Dowex M43.

GRÁFICO 2.4.9 Composición de salida durante los experimentos en lecho fijo para las impurezas retenidas en la columna aniónica Lewatit MP62 .

GRÁFICO 2.4.10 Composición de salida durante los experimentos en lecho fijo para las impurezas retenidas en la columna aniónica Amberlyst A26 OH.

GRÁFICO 2.4.11 Curvas de ruptura para las impurezas catiónicas.

GRÁFICO 2.4.12 Curvas de ruptura para las impurezas catiónicas excepto Na.

GRÁFICO 2.4.13 Curvas de ruptura para las impurezas aniónicas.

GRÁFICO 2.4.14 Curvas de ruptura para las impurezas totales.

GRÁFICO 2.4.15 Curvas de ruptura para las impurezas totales excepto el Na.

GRÁFICO 2.4.16 Niveles de impurezas en el HF tras el proceso de purificación con respecto a la norma SEMI (C/C_{SEMI}): Resinas catiónicas.

GRÁFICO 2.4.17 Niveles de impurezas en el HF tras el proceso de purificación con respecto a la norma SEMI (C/C_{SEMI}): Resinas aniónicas.

GRÁFICO 2.5.1 Concentraciones de salida para As del HF al 5% en peso tratado en la columna de lecho fijo, Caudal: 3 BV/h, excepto para Purolite D-3777, 9 BV/h. Arsénico: concentración inicial entre 310-350 ppb .

GRÁFICO 2.5.2 Concentraciones de salida para Cr del HF al 5% en peso tratado en la columna de lecho fijo, Caudal: 3 BV/h, excepto para Purolite D-3777, 9 BV/h, concentración inicial de Cr entre 90-134 ppb.

GRÁFICO 2.5.3 Concentraciones de salida para Fe del HF al 5% en peso tratado en la columna de lecho fijo, Caudal: 3 BV/h, excepto para Purolite D-3777, 9 BV/h, concentración inicial de Fe entre 227-435 ppb.

GRÁFICO 2.5.4 Efecto del caudal de alimentación en la captura de arsénico en los momentos iniciales, usando la resina Purolite D-3777. La concentración inicial de As se encuentra entre 335-387 ppb.

GRÁFICO 2.5.5 Concentraciones de As en HF a la salida de la columna y media calculada por el procedimiento descrito.

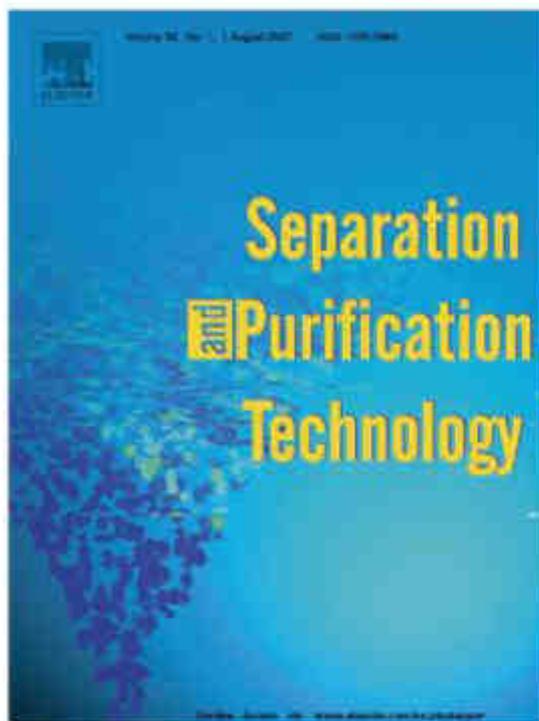
GRÁFICO 2.5.6 Efecto de la concentración de HF en la eliminación de aluminio con la resina Fuji PEI-CS-07. Los resultados están expresados con la misma base de concentración (5% en peso).

GRÁFICO 2.5.7 Efecto de la concentración de HF en la eliminación de hierro con la resina Fuji PEI-CS-07. Los resultados están expresados con la misma base de concentración (5% en peso).

GRÁFICO 2.5.8 Efecto de la concentración de HF en la eliminación de arsénico con la resina Fuji PEI-CS-07. Los resultados están expresados con la misma base de concentración (5% en peso).

GRÁFICO 2.5.9 Efecto de la concentración de HF en la eliminación de cromo con la resina Fuji PEI-CS-07. Los resultados están expresados con la misma base de concentración (5% en peso).

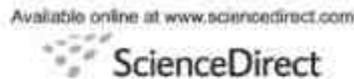
Provided for non-commercial research and educational use only.
Not for reproduction or distribution or commercial use.



This article was originally published in a journal published by Elsevier, and the attached copy is provided by Elsevier for the author's benefit and for the benefit of the author's institution, for non-commercial research and educational use including without limitation use in instruction at your institution, sending it to specific colleagues that you know, and providing a copy to your institution's administrator.

All other uses, reproduction and distribution, including without limitation commercial reprints, selling or licensing copies or access, or posting on open internet sites, your personal or institution's website or repository, are prohibited. For exceptions, permission may be sought for such use through Elsevier's permissions site at:

<http://www.elsevier.com/locate/permissions>



Separation and Purification Technology 56 (2007) 118–125

Separation
Purification
Technology

www.elsevier.com/locate/seppur

Purification of dilute hydrofluoric acid by commercial ion exchange resins

I. Fernández-Olmo^a, J.L. Fernández, A. Irabien

Universidad de Cantabria, Dep. Ingeniería Química y Química Inorgánica, Avda los Castros s/n, 39005 Santander, Cantabria, Spain

Received 20 October 2006; received in revised form 1 January 2007; accepted 1 January 2007

Abstract

This paper describes the results from an experimental study of the purification of dilute hydrofluoric acid (5 wt.%) by ion exchange. Hydrofluoric acid was prepared by dilution from technical grade concentrated HF; important amounts of metal impurities were found in the diluted acid, mainly Na, Fe, As, B, Ca, K, Mg, Mn, Mo, PO_4^{3-} , and Ti. The semiconductor industry developed the Semiconductor Equipment and Materials International (SEMI) standards to establish the quality requirements for the chemicals used in this sector; one of these standards, SEMI C29 was proposed for 4.9 wt.% HF. Grade 2 HF accounts for impurity levels in the range of 10 ppb. Taking into account this reference, 17 impurities exceed the limits of the standard: Al, As, B, Ca, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Ti, Zn, Zr and PO_4^{3-} . The purification was performed with two columns containing commercial cation and anion resins from Dow, Bayer and Rohm and Haas companies. Different resin samples were immersed in 5 wt.% HF at different contact times up to 30 days in order to determine any weight change due to chemical attack; no weight losses were detected, however the weight of the two weak anion resins increased more than 20% indicating the interaction between these resins and HF. The metal pollutants were found in both cationic and anionic form; due to the high concentration of fluoride, and its ability to form cationic and anionic complexes; the speciation of impurities was calculated using the Visual Minteq software. The results from the purification experiments show that 14 of 17 impurities fulfill the requirements of the standard C29, Grade 2. The limits of Al, B, Ca, Li, Mn, Mo, Ni, Ti, Zn and Zr are easily attained, while the concentration of K, Mg and Cu are very close to the limits. As, Fe and PO_4^{3-} were poorly retained in the resins and their concentrations exceed the limits of Grade 2; more selective resins need to be investigated to reduce the concentration of these impurities in HF matrices. In the case of Na, although removal was higher than 95%, the limit was exceeded due to the high initial concentration.

© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Purification; Hydrofluoric acid; Ion exchange; Semiconductor

1. Introduction

High-purity electronic grade chemicals are needed in semiconductor manufacturing. The low levels of impurities required in the chemicals are related to the defects which can be generated in wafers. Such defects on the masks or wafers lead to electrical short circuits leading to yield losses. Defects originate either from the atmosphere in the manufacture process, from the materials, or from the equipments.

Hydrofluoric, sulphuric, phosphoric and hydrochloric acid and ammonium hydroxide, hydrogen peroxide and isopropyl alcohol are the most common chemicals used in the semiconductor industry. Hydrofluoric acid represents about 17% of total [1]. In the chip manufacture, HF solutions are used in the initial wafer polishing and also as etching agent removing oxide

from the surface of silicon wafers. In the later case, the HF concentration is between 0.5 and 10 wt.% [2]. Particulate materials contained in chemicals can cause device failures and ionic contaminants lead to reliability problems.

HF solutions ranging from 10 to 49 wt.% are also used to clean wafers and diffusion tubes and other quartzware in the semiconductor fabrication. The purity levels required for cleaning wafers is higher than that of quartz tubes.

After using HF solutions, the level of impurities increases and residual HF must be disposed of or reprocessed off-site or on-site.

To fulfil with the quality requirements for wet processing chemicals in the semiconductor industry, the Semiconductor Equipment and Materials International (SEMI) standards have been developed. Two standards are available for hydrofluoric acid, SEMI C28 for 49 wt.%, and SEMI C29 for 4.9 wt.% [3,4]. SEMI C28 accounts for Grade 1 (EG-MOS), Grade 2 (ULSL, Ultra Large Scale Integration), VLSI Grade (Very Large Scale Integration) and Tier B (SLSL, Super Large Scale Integration)

^a Corresponding author. Tel.: +34 942 201590; fax: +34 942 201591.
E-mail address: fernand@ulcances.3.fernandez-olmo.

depending on the impurity levels [3] while SEMI C29 considers Grade 2 (ULSI), Grade 3 (SLSI), and Tier C [4].

Despite chemicals with higher purity levels are being required in the semiconductor industry (ULSI, SLI, XLSI), lower purity chemicals, such as FG MOS and VLSI still make up more than 50% of the global consumption [5].

Grade 1 chemicals for the electronic industry are selected from technical grade materials produced in bulk. However, high-purity chemicals cannot be prepared by mere selection, and additional purification technologies have to be developed [1]. Different purification technologies are reported in the literature to prepare high-purity hydrofluoric acid from aqueous HF.

Distillation can be used to purify HF at concentration higher than the azeotrope (35 wt.% HF), but some problems arise with highly volatile impurities, such as As. However, for HF solutions below the azeotropic point, such as that found in the reprocessing of dilute HF used in the semiconductor industry or in the production of 4.9 wt.% ultrapure HF, distillation is not recommended because of the low production rates and recoveries, the large waste volumes generated and the high energy costs due to the high amount of water to be evaporated and to the difficulties on heating the fluoropolymer column [2].

Sub-boiling distillation has demonstrated the capability of producing high purity diluted and concentrated hydrofluoric acid at laboratory scale [6,7]. The distillation is carried out at temperatures below the boiling point (e.g. 55 °C) under non-equilibrium conditions. Highly volatile impurities, such as As(III), are not completely removed and an oxidation step is usually required to oxidate As(III) to As(V), which is less volatile.

Reverse osmosis has been successfully applied to reprocess dilute HF from etching solutions using commercially available membranes to remove ionic and particulate impurities [8,9]. Furthermore, the purity of the reprocessed HF is higher than that of primary HF; this would allow to ultrapurify electronic grade primary HF [10].

Adsorption of impurities in HF matrices has been also reported in the literature. Yamamoto et al. [11] showed that Cu impurities contained in spent VLSI HF solutions can be adsorbed in gold deposited granular poly-silicon adsorbents. Laboratory data show that working with 4.9% HF, Cu level can be reduced from 50 ppb to less than 0.01 ppb ($\mu\text{g/L}$).

Ion exchange was initially used to remove anionic impurities contained in HF at relatively high concentrations [12,13]. Vullich et al. [12] showed a patented method for removing SiF_6^{2-} and SO_4^{2-} from 30 to 40 wt.% HF solutions using anion exchange resins; the concentration of SiF_6^{2-} and SO_4^{2-} ranged from 1 to 10 wt.% and from 2 to 6 wt.% respectively.

Davison and Hsu [14] reported that ion exchange can be used to reprocess spent HF dilute solutions and to prepare an ultrapure 10 wt.% HF solution; the degree of purification depends on the contaminant level and the operational capacity of resins is highly dependent on the HF concentration in the range of 1–49 wt.%. The authors suggest that ion exchange purification is more attractive for dilute HF solutions (1–5 wt.%), such as that used to remove oxide from silicon wafers. In a later work, Davison [2] reported that ion exchange can provide better than-ULSI grade HF of 3.63 wt.%.

Ion exchange is a simple technique widely used in the demineralization and purification of water streams. In addition, many ion exchange resins manufacturers provide more selective and chemical and mechanical resistant resins which increases the application fields of ion exchange. In addition, the simplicity of ion exchange operation makes it attractive to the chemical purification field.

The purification of HF solutions by ion exchange involves some particularities that should be explained: first, HF is a weak acid, that means that the concentration of ion species in solution (H^+ , F^- and HF_2^-) is low, when it compares to stronger acids, such as HCl at the same concentration. Thus, the liquid fractions of ionic impurities in HF solutions, defined as the concentration of the ionic impurity divided by the concentration of the total ions, are much higher than that found in HCl solutions. In addition the affinity of H^+ and F^- in ion exchange resins is very poor, which allows the exchange with ionic impurities typically found in HF solutions, even at trace level. However, the exchange of impurities is strongly dependent on the presence of competitive cations and anions, which are inherent to the impure acid.

Furthermore, the affinity of metal impurities for the resins cannot be easily predicted since the speciation of impurities in HF solutions is not completely known and the solvated ion size and the charge of cations and anions are closely related to the affinity for the resins. Some metals form cationic, anionic and neutral fluorides complexes leading to cationic, anionic or amphoteric behaviour in HF matrices. The influence of complexing agents on the performance of ion exchange of metals has been widely studied in the literature [15–19]. The rate of metal exchange in cation resins decreases when the complexing anions are in excess (e.g. fluoride in HF matrices), thus leading to use anion exchange resins or chelating exchangers to remove metals [18]. Among impurities, transition metals can form stable complexes due to their electronic structure [19]. A complex behaviour is guessed when considering the removal of impurities from HF matrices.

The aim of the present work is to perform an experimental study of the performance of conventional commercial ion exchangers in the purification of 5 wt.% HF solution obtained from industrial 40 wt.% HF. Taking into account the speciation of impurities in this high fluoride context, cation and anion exchangers will be considered in the experimental design.

2. Materials and methods

2.1. Materials

Three couples of commercial resins were selected according to the literature [20]: Dowex ICR-W2 strong acid resin and Dowex M43 weak base resin from Dow; Lewatit 5P112 H strong acid resin and Lewatit MP62 WS weak base resin from Bayer, and Amberlyst 15 wet strong acid resin and Amberlyst A26 OH strong base resin from Rohm and Haas. The fresh resins were first washed with ultrapure water and 1 wt.% ultrapure hydrofluoric acid to remove impurities.

Concentrated hydrofluoric acid (70 and 40 wt.%) is manufactured from anhydrous hydrofluoric acid by diluting with process

Table 1
Weight change (%) of commercial ion exchange resins in 5 wt.% HF

Resin	Type	Contact time (days)		
		1	7	30
Dowex M43	Weak anionic	24.6	20.8	24.1
Dowex HCR-W2	Strong cationic	2.5	0.3	4.1
Lewatit MP62 WS	Weak anionic	15.4	27.7	29.3
Lewatit SP112 H	Strong cationic	1.5	0.3	0.8
Amberlyst A26 OH	Strong anionic	0.4	-1.3	2.9
Amberlyst 15 wet	Strong cationic	0.1	0.2	3.4

water which contains important amounts of impurities. 5 wt.% HF was prepared by dilution with the same process water from technical grade 40 wt.% HF obtained from a local factory.

The dilute HF was first analyzed for HF by titration according to SEMI C28 and for trace impurities by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS); a special sample introduction system resistant to dilute HF was used. Ultrapure 10 wt.% H₂SO₄ was used to regenerate the cation resins and ultrapure 5 wt.% NH₄OH was applied to regenerate the anion resins.

2.2. Chemical degradation of ion exchange resins

Samples of the ion exchange resins were contacted with 5 wt.% HF for 1, 7 and 30 days; samples were first dried at 50 °C over a period of 24 h, then immersed in dilute HF and finally dried again under the same conditions; the weight change of dried samples was calculated and results are shown in Table 1. No weight change is detected in Dowex HCR-W2, Lewatit SP112H, Amberlyst A26 OH, and Amberlyst 15 wet resins, which shows that resins were not dissolved in HF solutions. However, a weight increase higher than 20% is observed in Dowex M43 and Lewatit MP62 WS weak anion resins; the interaction between these resins and HF solutions is currently under investigation.

2.3. Experimental procedure of purification

The purification of 5 wt.% HF was performed in two fixed bed columns in series at laboratory scale, as it can be seen in Fig. 1. Feed solution was pumped from a 1 L high density polyethylene (HDPE) tank using a Cole Palmer Masterflex peristaltic pump with a special head for polytetrafluoroethylene (PTFE) tubes; the acid passed first downstream to the cation column and then downstream to the anion column. The valves were made of PVDF, and the pipes and columns were made of PTFE. Each column was 30 cm high with an inner diameter of 2.5 cm. Approximately 100 mL of wet resin was introduced in each column; before the beginning of the exchange process, the beds were washed with ultrapure water and 1 wt.% ultrapure HF. The loading flow rate was 9 BV/h with a linear velocity of 1.83 m/h. The progress of the purification was followed by collecting samples from the exit of the cation and anion columns at convenient time intervals up to 180 min in 30 mL perfluoroalkoxy (PFA) bottles, while the remaining treated HF was collected in

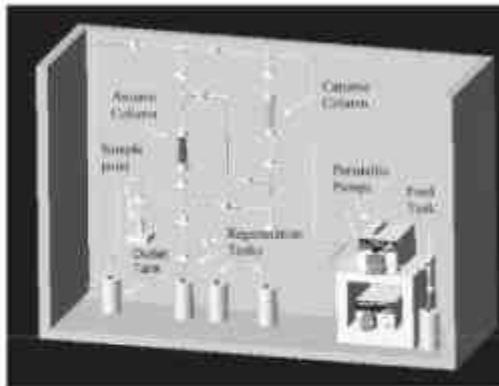


Fig. 1. Experimental system for HF purification.

a 1 L HDPE tank. Samples were analyzed by ICP-MS for the impurities that were identified in the raw acid. To obtain a low leakage of impurities with regenerated resins, counterflow operation was used in the regeneration step. The regeneration fluids were pumped using a Cole Palmer Masterflex peristaltic pump with an EASY-LOAD head. First, the HF in the columns was rinsed out with deionised water. The cation resin was then regenerated by feeding 10 bed volumes of 10 wt.% ultrapure H₂SO₄ at a flow rate of 9 BV/h and the anion resin was regenerated by feeding 5 bed volumes of 10 wt.% ultrapure NH₄OH at a flow rate of 4.5 BV/h. After the regeneration, the columns were once again rinsed with deionised water.

3. Results and discussion

3.1. Characterization of dilute HF

The characterization of dilute HF by ICP-MS is shown in Table 2 together with the limits of Grade 2 SEMI C29 for 4.9 wt.% HF. It can be observed a broad range of concentrations of impurities, ranging from 130,000 ppb of Na to concentrations below Grade 2 level. Some impurities are mainly attributed to anhydrous HF (Ti, Fe, As, Cr, Nb, Ni, Zn) while Na, Ca, K, B and PO₄³⁻ are mainly due to the dilution process water. Some of the impurities contained in anhydrous HF, mainly As, Fe, and Zn come from raw materials (calcium fluoride and sulfuric acid), while other impurities may be attributed to the acid attack to materials used in the equipments: Ti, Fe, Cr, Nb, and Ni.

Taking into account the high capacity of fluoride ion to form complexes, which can be cationic, anionic or neutral and considering that ion exchange resins are only able to remove cationic and anionic species, the speciation of dissolved impurities in 5 wt.% hydrofluoric acid has been estimated. These calculations were performed using the geochemical software Visual Minteq version 2.31; the total fluorine concentration corresponding to 5 wt.% of HF and the measured concentrations of impurities shown in Table 2 were introduced in the program in mol/L. The speciation results of total fluorine and impurities with concentra-

Table 2
Characterization of dilute HF by ICP-MS

Impurity	Concentration, ppb (µg/L)		Detection limit (DL)
	Commercial HF, 5.1 wt-% ^a	Grade 2 SEMI C29, 4.9 wt-% ^a	
Ag	0.098	3	0.007
Al	77.1	30	0.008
As	496	5 (As + Sb)	0.024
Au	0.011	5	0.003
B	821	30	0.009
Ba	4.15	30	0.001
Be	<DL	5	0.009
Bi	0.007	5	0.001
Ca	1002	30	0.023
Cd	0.21	30	0.003
Co	1.53	30	0.076
Cr	2.22	30	0.001
Cu	20.7	30	0.007
Fe	911	30	0.019
Ga	0.39	30	0.001
Ge	0.51	30	0.004
K	523	30	0.261
Li	7.60	5	0.009
Mg	252	30	0.035
Mn	108	30	0.006
Mn	347	30	0.006
Na	130,000	30	0.172
Nb	1.37	30	0.001
Ni	67.3	30	0.004
Pb	0.71	30	0.001
PCl ₂ ⁺	1383	300	1.034
Sb	0.15	5 (As + Sb)	0.019
Se	2.10	30	0.002
Si	6.01	30	0.001
Ta	0.06	30	0.001
Tl	1102	30	0.007
Tl	<DL	30	0.01
V	1.09	30	0.004
Zn	34.1	30	0.019
Zr	14.7	30	0.001

^a Assay.

froms higher than 0.01 µmol/L are shown in Table 3, expressed as % of total component concentration.

The speciation results show that hydrofluoric acid is weakly dissociated, being the major anionic species HF₂⁻ (11.7%); concerning the impurities, some metals are mainly present as free cations (Ba, Ca, Co, Cu, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Se, and Zn) while for Al, V, Fe, Cr and B metal fluoride complexes predominate.

3.2. Purification of dilute HF

The dimensionless concentration (C/C_0) of the major impurities in the outlet stream as a function of time (expressed as number of bed volumes) is shown in Figs. 2 and 3. For each resin, two curves are plotted: one for the conditioned fresh resin, and the second one for the regenerated resin. Fig. 2 shows the effluent histories of major impurities that have been mainly captured in the cationic resin while Fig. 3 shows those that have been retained in the anionic resin.

Table 3
Speciation of impurities and fluorine in 5 wt-% HF calculated by Visual Minteq

Element	Component ^a	% of total component concentration	Species
F	F ⁻	0.64	F ⁻
		87.6	HF (aq)
		11.8	HF ₂ ⁻
Al	Al ³⁺	0.01	Al ³⁺
		0.02	FeAl ₂ (aq)
		0.10	AlF ₂ ⁺
Si	Si ⁴⁺	0.10	AlF ₂ ⁺
		10.6	AlF ₂ (aq)
		89.3	AlF ₄ ⁻
As	H ₂ AsO ₄	100	H ₂ AsO ₄
Ba	Ba ²⁺	99.2	Ba ²⁺
		0.82	BaF ⁺
B	H ₂ BO ₃	0.01	BF ₂ OH ⁻
		99.9	BF ₃ ⁻
Ca	Ca ²⁺	80.3	Ca ²⁺
		6.73	CaF ⁺
Co	Co ²⁺	81.0	Co ²⁺
		8.58	CoOH ⁺
Cr	CrOH ₂ ⁺	80.1	CrF ₂ (aq)
		19.4	CrF ₃ ⁻
		0.38	CrF ₄ ⁻
Cu	Cu ²⁺	79.3	Cu ²⁺
		20.7	CuF ⁺
Fe	Fe ²⁺	0.04	FeF ⁺
		9.38	FeF ₂ ⁺
K	K ⁺	80.6	FeF ₂ (aq)
		0.40	FeF ₃ ⁻
Li	Li ⁺	88.2	Li ⁺
		1.79	LiF (aq)
Mg	Mg ²⁺	30.7	Mg ²⁺
		29.3	MgF ⁺
Mn	Mn ²⁺	85.8	Mn ²⁺
		54.2	MnF ⁺
Mo	MoO ₄ ²⁻	0.11	HMoO ₄ ⁻
		99.9	MoO ₄ (H ₂ O) ₂ (aq)
Na	Na ⁺	89.1	Na ⁺
		0.92	NaF (aq)
Ni	Ni ²⁺	90.6	Ni ²⁺
		9.44	NiF ⁺
P	PO ₄ ³⁻	7.29	H ₂ PO ₄ ⁻
		92.7	H ₂ PO ₃ ⁻
		0.04	Na(H ₂ PO ₃) ₂ (aq)
Se	SeO ₃ ²⁻	79.5	Se ²⁺
		20.5	SeF ₂ ⁻
Si	Si ⁴⁺	88.1	Si ⁴⁺
		1.06	SiF ⁺
Ta	TaOH ₂ ⁺	7.62	TaOH ₂ ⁺
		92.4	TaOH ₂ ⁺
V	V ⁵⁺	0.08	V ⁵⁺
		99.9	VF ₂ ⁺
Zn	Zn ²⁺	80.6	Zn ²⁺
		9.44	ZnF ⁺
Zr	Zr ⁴⁺	100	ZrF ₄

^a As introduced in Visual Minteq database.

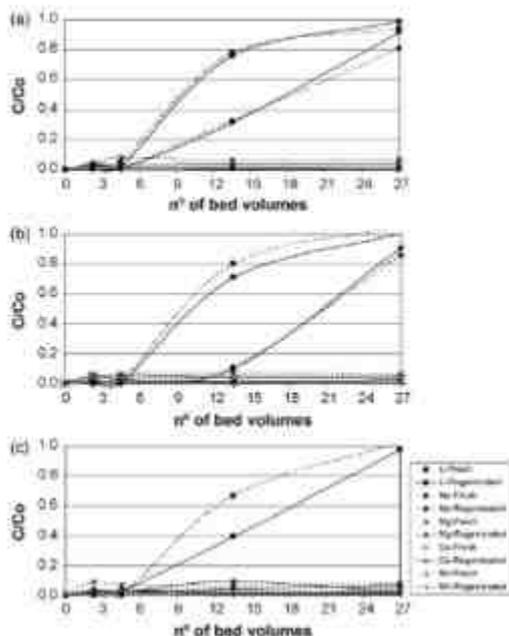


Fig. 2. Diffluent composition during fixed-bed experiments for impurities retained in cation columns: (a) Dowex HCB-W2, (b) Lewatit BP112 R, (c) Amberlyst 15.

The main impurities loaded in the cationic resins were Mg, K, Ca, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, V, Na, Ba and La. The calculations of the speciation of these metals which are summarized in Table 3 indicate that the free metal cation predominates, except for vanadium, which is mainly present as cationic fluoride complex (VF_2^+). The following impurities were not removed in the cationic resin but they were exchanged in the anionic resin: B, Al, Ti, Zr, Nb, Sn and Mo. In the case of Al and B, Visual Minteq predicted that the dominant species were AlF_4^- and BF_4^- , but it was unable to predict anionic complexes for Mo, Nb, Ti and Zr. With respect to Sn, the fluoride complex SnF_6^{2-} contributed theoretically to 20% of total. Taking into account that Sn, Mo, Nb, Ti and Zr were retained into the anion column, the following anionic species have been proposed as dominant based on the fluoride complexes reported in the literature [21]: SnF_6^{2-} , $MoOF_5^{2-}$, $NbOF_5^-$, TiF_6^{2-} , and ZrF_6^{2-} .

Finally, Fe, As, Cr and PO_4^{3-} are poorly retained in the ion exchange columns. Visual Minteq predicted that the dominant species of these impurities were neutral: FeF_3 (aq), CrF_3 (aq), H_3AsO_3 , and H_3PO_4 . This would explain the low retention found in the studied resins. However, this result is not in good agreement with some data from the literature working with similar resins [14], where As shows an intermediate affinity for the anionic resin with a metal reduction from 50 to less than 10 ppb, and Fe from 25 to less than 5 ppb. Davison and Hsu [20] also report a high retention of phosphorus, from 3290 to less than

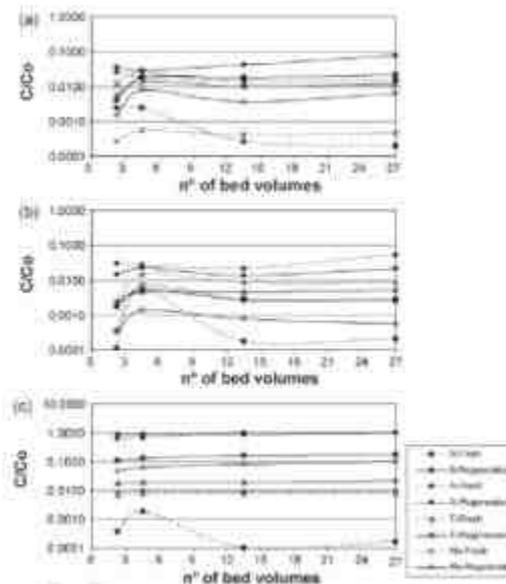


Fig. 3. Effluent composition during fixed-bed experiments for impurities retained in anion columns: (a) Dowex M3, (b) Lewatit MPP2 WS, (c) Amberlyst A26 OH.

60 ppb. Further studies are necessary to explain the low retention of these impurities in the tested resins.

From the observation of Figs. 2 and 3, two types of behaviour can be deduced. In one hand, the outlet concentration of some impurities remains unchanged during the experiment, as it can be observed for Mg, Ca and Mn in Fig. 2, and for B, Ti and Mo in Fig. 3; this permanent low concentration is named leakage and it is different for each impurity. In addition, this leakage is getting worse after regeneration, mainly when using strong resins [22]; this is clearly shown in Fig. 3c for B, Mo, and Al when using the strong basic resin Amberlyst A26. The control of the permanent leakage is one of the key factors in manufacturing of ultrapure chemicals by ion exchange technologies.

On the other hand, elements with lower affinity for the resins begin to saturate after passing few bed volumes of impure acid solution; this behaviour is found for Li and Na in Fig. 2, and for Al in Fig. 3c. In these cases, the outlet concentration may be lowered diminishing the flow rate, or increasing the amount of resin. Such impurities should be considered as limiting in a purification process, since they are the first cations and anions to elute from their columns. As soon as a limiting ion exceeds the pre-determined breakthrough point (e.g. the limit of an impurity given by a SEMI standard), the resin should be regenerated, even if the resin is able to capture other impurities for longer times. The control of limiting ions is another important key factor in manufacturing of ultrapure chemicals by ion exchange. According to this analysis, Li and Na would be the limiting cations, which agrees with the affinity order in 10 wt.% HF reported by

Davison and Hsu [14]. With respect to the anions, Al saturates the Amberlyst A26 strong basic resin; however, the Al removal in weak anion resins is still higher than 90% at the end of the experiments (see Fig. 3a and b).

Figs. 2 and 3 do not show great differences among the three commercial resins checked for the purification of 5 wt.% HF, except for Amberlyst 15 in the removal of Na, which shows a higher capacity with respect to the other cation resins. In addition, some differences are found in the experiments performed with the anion-resin Amberfyst A26 OH for Al, B, Mo, PO_4^{3-} , Ti, and Zr, mainly after its regeneration, because this is a strong basic resin.

In order to compare the performance of the resins used in this work, the concentration of the total cationic, anionic and neutral impurities in the HF solutions has been calculated according to the total measured concentrations of impurities and considering the speciation shown in Table 3 except for Sn, Mo, Nb, Ti and Zr; for these metals, SnF_6^{2-} , $MoOF_5^{2-}$, $NbOF_5^{2-}$, TiF_6^{2-} , and ZrF_6^{2-} were considered in the calculations as the ionic species. The concentration of total impurities

Table 4
Concentration of the total cationic, anionic and neutral impurities in 5 wt.% HF solution

Measured impurities	C ($\mu\text{mol/L}$)
Cationic (all)	5067
Cationic (excluded Na)	63.8
Anionic	107
Neutral	256
Total	5998.8

measured in the HF sample expressed in $\mu\text{mol/L}$, is shown in Table 4. Taking into account that Na represents the 99% of cation impurities, the sum of the other cation impurities is also shown in Table 4. The breakthrough curves of total cationic and anionic impurities are plotted in Fig. 4. Among the basic resins, Lewatit MP62 shows the higher purification capacity; with respect to cation resins no significant differences are found, except for the removal of Na with Amberlyst 15, as it was reported earlier.

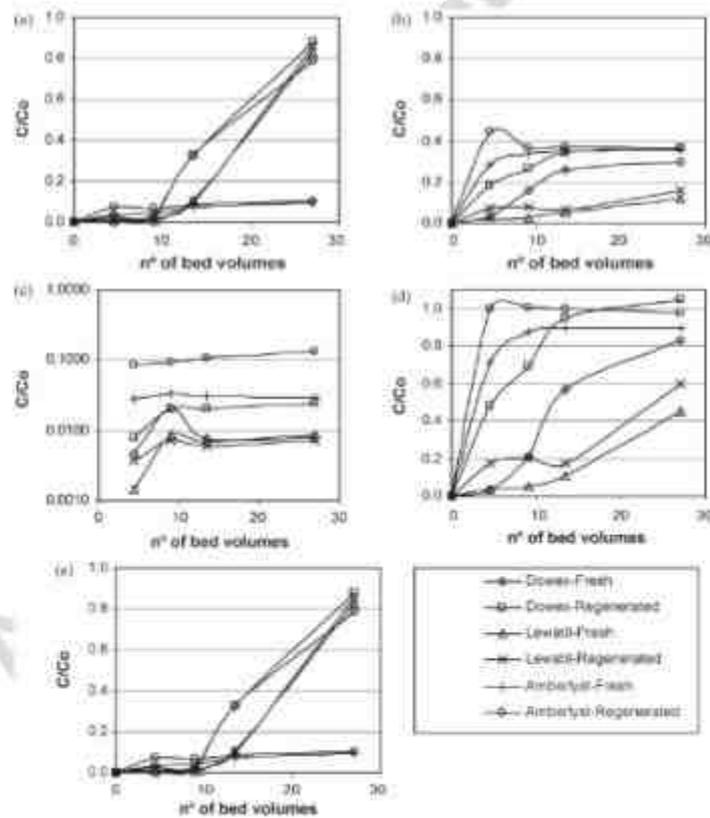


Fig. 4. Breakthrough curves of impurities: (a) cationic, (b) cationic except Na, (c) anionic, (d) neutral, (e) total measured.

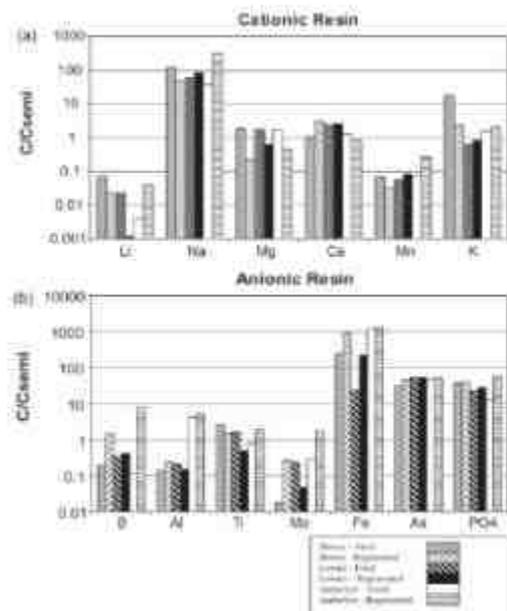


Fig. 5. Impurity levels in dilute HF after purification with respect to SEMI C29 Grade 2: (a) cationic resins, (b) anionic resins.

The breakthrough curves of species that were considered neutral (Fig. 4d) indicate that a small capture is attained, probably due to a small anionic fraction of Fe and P. Thus, Fe forms $FeCl_4^-$ complex in the presence of excess chloride ion and low pH [23]. However, FeF_4^- species is not available in Visual Minteq database, being $FeF_3(aq)$ the dominant species predicted by this speciation program. With respect to PO_4^{3-} , a small fraction of $H_2PO_4^-$ is predicted by Visual Minteq. In the case of arsenic, two oxidation states are usually found in aqueous solutions: arsenic(V) may form the anionic complex AsF_6^- in HF matrices [24]. However, former studies showed that arsenic was mainly present in trivalent state in HF samples [7].

To account for the purification grade achieved by the HF solution used in this work, the SEMI standard C29, Grade 2 has been considered as reference. The level of impurities required for this standard is 10 ppb, except for As + Sb, Au, Be, Bi, Ag and Li, which is 5 ppb, and PO_4^{3-} , which is 100 ppb. The characterization of raw 5 wt% HF shows that the concentration of 15 elements is higher than the limits of Grade 2: Ca, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Zn, Al, As, B, Cu, Fe, Mo, PO_4^{3-} , Ti, Zr, being the concentration of Na several orders of magnitude higher than Grade 2. In order to compare the purity level reached in the experiments, the concentration of impurities measured after passing approximately 5 bed volumes of feed solution was divided by the limit concentration of Grade 2 and it was plotted in Fig. 5 for the major impurities contained in untreated HF.

After the purification process the limits of As, Fe, PO_4^{3-} , and Na are clearly exceeded. The former three impurities were

poorly captured in resins as it was explained above; however, in the case of Na, although more than 99.5% of Na is captured by the cation resins (see Fig. 2), the outlet concentration exceeds the Grade 2 limit. Previous experiments working with HF samples containing lower sodium concentration and using DOWEX HCR-W2 resin demonstrated that this limit is easily attained [25].

With respect to K, Mg and Ca, Grade 2 limits are exceeded in some experiments, probably due to the huge amount of Na, which competes for the active sites in resin, even considering that the sodium affinity is lower than that of K, Mg and Ca.

4. Conclusions

An experimental study of the purification of dilute hydrofluoric acid by ion exchange has been carried out. The characterization of dilute HF showed important amounts of metal impurities, mainly Na, Fe, As, B, Ca, K, Mg, Mn, Mo, PO_4^{3-} , and Ti. The analysis of 35 elements revealed that 17 impurities exceeded the limit values of the Grade 2 SEMI C29 standard: Al, As, B, Ca, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Ti, Zn, Zr and PO_4^{3-} .

The ion exchange technology was used for the preparation of high-purity HF by using two columns in series containing commercial cation and anion resins from Dow, Bayer and Rohm and Haas companies. The results from the purification experiments show that 14 of 17 impurities fulfill the requirements of the standard C29, Grade 2. The limit values of Al, B, Cu, Li, Mn, Mo, Ni, Ti, Zn and Zr are easily attained, while the limits of K, Mg and Ca are exceeded in some experiments. As, Fe and PO_4^{3-} were poorly retained in the resins and their concentrations exceed the limits of Grade 2. In the case of Na, although its removal was higher than 95%, the limit was exceeded due to the high initial concentration.

Acknowledgements

This work has been funded by the Spanish Ministry of Education and Science R + D project PIQ2003-00546. One of the authors (J.L. Fernández) has been funded by a grant from the Spanish Ministry of Education and Science.

References

- [1] W.J. Sievert, Setting Standards—The Development of Standards in the Field of Electronic Chemicals Semiconductor Fabrication, 10th ed., 2001, pp. 175–179.
- [2] J. Davison, Acid reprocessors. Part II. The HF reprocessor, *Solid State Technol.* 35 (1992) 510–514.
- [3] SEMI C28-0301, Specifications and Guidelines for Hydrofluoric Acid, SEMI, 2000.
- [4] SEMI C29-0301, Specifications and Guidelines for 4.9% Hydrofluoric Acid, SEMI, 2001.
- [5] W.J. Sievert, A European Perspective on Electronic Chemicals Semiconductor Fabrication, 10th ed., 2000, pp. 199–200.
- [6] H. Yam, S. Hu, J. Tong, L. Zhao, S. Liu, S. Oun, Preparation of ultra-pure water and acids and investigation of background of an ICP-MS laboratory, *Talanta* 52 (2000) 971–980.

- [7] A. Fernández, A. Carró, J.A. Iribarren, Production of High-purity Hydrofluoric Acid by Sub-boiling Distillation, in: Book of Abstracts of 13th European Symposium on Fluorine Chemistry, July 11–16, 2004, Poznań, Poland, 2004, p. 331.
- [8] A. Kalkarni, D. Mukherjee, W.N. Gill, Reprocessing hydrofluoric acid etching solutions by reverse osmosis, *Chem. Eng. Commun.* 170 (1994) 33–46.
- [9] D. Mukherjee, A. Kalkarni, W.N. Gill, Membrane based system for ultrapure hydrofluoric acid etching solutions, *J. Membr. Sci.* 100 (1994) 205–212.
- [10] W.N. Gill, V. Agrawal, A.L. Gill, M. Nalk, A. Kalkarni, D. Mukherjee, Novel membrane-based systems for reprocessing hydrofluoric acid etching solutions, *Adv. Environ. Res.* 2 (1998) 333–350.
- [11] K. Yamamoto, T. Shitomi, T. Okada, Y. Kawazawa, T. Yamano, New method of purification of Hf chemicals for very large scale integration manufacturing, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 4119–4124.
- [12] A.L. Nikit, M.K. Zagorskaya, I.Z. Koltun, I.V. Pavlovich, V. Levina, N.V. Trujon, S.V. Dubynin, Method for Purification of Hydrofluoric Acid, US Patent 4,096,605 (1977).
- [13] Y.-K. Su, K.F. Higamata, Purification of Hydrofluoric Acid Etching Solutions with Weak Anion Exchange Resins, US Patent 4,125,594 (1978).
- [14] J. Davison, C. Hsu, The Ultra-purification of Dilute Hydrofluoric Acid by Ion Exchange, vol. 5, Swiss Communication Confid. 1990, pp. 246–248.
- [15] C.M. Haas, X. Tan, Application of ion exchangers to recovery of metals from semiconductor wastes, *React. Polym.* 2 (1984) 61–70.
- [16] Y. Tan, S.B. Korte, C.N. Haas, Kinetics of metal removal by chelating resin from a complex synthetic wastewater, *Water-Air Soil Pollut.* 22 (1984) 429–430.
- [17] E. Kungold, N. Berljayev, L. Azarov, S. Tretiman, Influence of complexing agents on the removal of metals from waste by a cation exchanger, *Desalination* 132 (2001) 83–88.
- [18] H.-S. Jung, Y.-C. Wang, Effect of added complexing anions on cation exchange of Cu(II) and Zn(II) with a strong-acid resin, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 5558–5564.
- [19] V.J. Inglezakis, A.A. Zorbas, M.D. Loukos, M.P. Gregoriopoulou, The effect of competitive cations and anions on ion exchange of heavy metals, *Sep. Purif. Technol.* 46 (2005) 202–207.
- [20] J. Davison, C. Hsu, Method and Apparatus for Purifying Hydrogen Fluoride, US Patent 4,952,386 (1990).
- [21] J.A. Cotton, G. Wilkinson, C.A. Murllin, M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry*, sixth ed., Wiley-Interscience, New York, 1998.
- [22] F. de Dardel, T.V. Arden, Ion Exchangers, in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (Electronic Release), sixth ed., Wiley, Weinheim, Germany, 1999.
- [23] B. Gu, G.M. Brown, L. Miya, M.J. Lown, B.A. Moyer, Regeneration of perchlorate (ClO₄⁻) loaded anion exchange resins by a novel tetrachloroaluminate (FeCl₄⁻) displacement technique, *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 2263–2268.
- [24] C. Fujisawa, R. Higawara, Y. Ito, Dissolution equilibria of inorganic peroxide in alkaline hydrogen fluoride, *J. Fluorine Chem.* 107 (2001) 97–100.
- [25] J.L. Fernández, I. Fernández-Oliva, J.A. Iribarren, Experimental study of the purification of commercial dilute hydrofluoric acid by ion exchange, in: CHISA 2006, 17th International Congress of Chemical and Process Engineering, Prague, 2006.

Author's personal copy

We include the reference and link for the following manuscripts for the Journal's Editor did not authorize the direct access to the published version through this thesis.

Removal of Arsenic(III), Chromium(III) and Iron(III) Traces from Hydrofluoric Acid Solutions by Specialty Anion Exchangers

I. Fernández-Olmo,, J.L. Fernández, A.Irabien&H. Höll

Solvent Extraction and Ion Exchange, Volume 27, Issue 5-6, 2009, pages 727-744

[DOI: 10.1080/07366290903270080](https://doi.org/10.1080/07366290903270080)



Experimental study of the purification of commercial dilute hydrofluoric acid by ion exchange

J.L. Fernández, J. Fernández-Olmo, A. Irabien
 Universidad de Cantabria, Dep. Ingeniería Química y Química Inorgánica, Avda Los Castros
 s/n 39005 Santander, Cantabria, Spain.
 tel. +34 942 201586, e-mail: fernandi@unican.es

Abstract

The purification of two commercial dilute HF samples by ion exchange were investigated using a two columns purification system and two resins from Dow company, a strong acid resin, Dowex HCR-W2, and a weak basic resin, Dowex M43. SEMI (Semiconductor Equipment and Materials International) C29 standard for 4.9 wt % HF was considered as reference for the purification. The behaviour of the analysed metallic impurities was determined according to their cationic or anionic character. The resins used in the purification experiments showed a high retention of impurities with the exception of As, Fe and Cr, however, the concentration of some impurities was higher than the limit of SEMI C29 Grade 2.

Introduction

The electronic industry has been a fast growing and important sector of the economy for the past decades, and the rapid growth of this industry is expected to continue in the foreseeable future. The electronic industry manufactures use a wide range of products of which semiconductor are a major component. Semiconductor manufacturing involves a highly complex and delicate process and over two hundred high-purity chemicals are involved. Among those chemicals, hydrofluoric acid represents about 17 % of total^{1,2} (Fig 1). Diluted hydrofluoric acid (HF) ranging from 0.5 to 10 % is commonly used in the initial wafer polishing and as etching agent removing oxide from the surface of silicon wafers meanwhile more concentrated acid is required to clean wafers and other quartzware³.

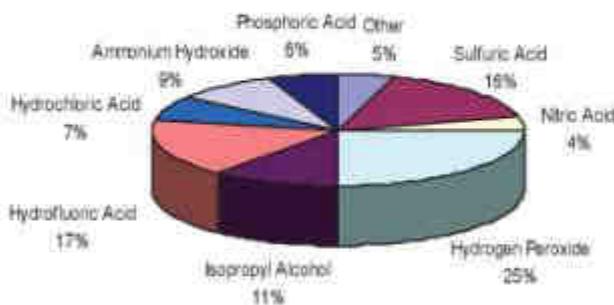


Figure 1. Electronic chemicals usage.

The production of high-purity chemicals for the semiconductor industry has been increasing in the last decade. The low levels of impurities required in these chemicals are related to defects which can be generated in the semiconductor materials like decrease minority carrier lifetimes or otherwise undermine device reliability.

The quality of the chemicals used in the semiconductor industry is regulated by the SEMI standards. Two standards are available for hydrofluoric acid: SEMI C28 for 49 wt %, and SEMI C29, for 4.9 wt %, different quality grades are considered depending on the impurity levels:

Some purification technologies are reported in the literature to prepare diluted high-purity hydrofluoric acid: ion exchange, adsorption and reverse osmosis has been successfully applied to reprocess dilute HF solutions; moreover, these technologies would allow to prepare ultrapure HF^{3,5}. However, distillation is not recommended at concentrations below the azeotrope (35 wt %), and at higher concentrations the process is very energy intensive. Among these technologies, ion exchange is being widely used in purification applications because of the improvements of resins, being more selective and chemical and mechanical resistant.

In this work, the ion exchange technology has been selected to purify dilute HF at a concentration of 4.9 wt % considering as reference the quality levels required in the SEMI C29 standard, Grade 2.

EXPERIMENTAL

Two commercial HF samples from a local factory have been used for the experiments; the acid concentration was first adjusted to 4.9 wt % and it was characterised by ICP-MS (Agilent 7500 cc). Table 1 shows the impurities concentration of samples A and B and the reference values given in Grade 2 SEMI C29 standard.

The level of impurities of sample B was notably higher than that of sample A. The characterization of sample A shows that 10 elements do not fulfil the requirements of Grade 2 standard: Ca, Cr, K, Na, Ni, Al, As, Fe, Nb, Ti, being the concentration of Ti several orders of magnitude higher than Grade 2 level (20,400 ppb vs 10 ppb). With respect to sample B, the concentration of 17 elements is higher than the levels of Grade 2: Ca, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Zn, Al, As, B, Cu, Fe, Mo, PO₄³⁻, Ti, Zr, being the concentration of Na several orders of magnitude higher than Grade 2 level (130,000 ppb vs 10 ppb).

Table 1. Impurities concentration in HF samples

Element	HF	HF	SEMI
	A - HF 4.9 wt%	B - HF 4.9 wt%	HF 4.9 wt%
	ppb	ppb	ppb
Ag	<0.1	<0.1	5
Al	65.4	77.1	10
As	334	495	5
Au	0.15	<0.1	5
B	7.57	823	10
Ba	0.32	4.13	10
Be	<0.1	<0.1	5
Bi	<0.1	<0.1	5
Ca	73.5	1002	10
Cd	<0.1	0.21	10
Co	0.26	1.55	10
Cr	30.0	2.21	10
Cu	4.42	20.5	10
Fe	135	9441	10
Ga	<0.1	0.38	10
Ge	<0.1	0.51	10
K	12.4	322	10
Li	<0.1	7.59	5
Mg	8.40	232	10
Mn	2.93	108	10
Mo	3.84	343	10
Na	20.3	130000	10
Nb	58.1	1.57	10
Ni	24.2	67.3	10
Pb	5.64	0.71	10
PO ₄ ³⁻	70.5	1384	100
Sb	<0.1	0.14	5
Sn	4.93	2.1	10
Sr	0.21	6.01	10
Ta	3.39	<0.1	10
Ti	20400	1102	10
Tl	<0.1	<0.1	10
V	0.92	1.06	10
Zn	4.23	34.1	10
Zr	1.61	14.7	10

A pair of cation/anion resins from Dow company was tested: a strong acid resin, Dowex HCR-W2, and a weak basic resin, Dowex M43. The main characteristics of the resins are shown in Table 2.

Table 2. Main resins characteristics

	Dowex HCR-W2 (Dowex 50Wx8)	Dowex M43
Type	Strong acid	Weak basic
Polymer Structure	Polystyrene - DVB (gel)	Styrene - DVB (macroporous)
Functional Group	Sulfonic acid	Ternary amine
Ionic form	H+	Free base
Bead size range (mm)	0.42-1.2	0.3-1.2
Shipping Weight (g/l)	800	840
Total capacity (eq/l)	1.8	1.55
Temperature limit (°C)	120	65
pH range	0-14	0-14

Description of the HF purification system

The metal impurities in HF matrices can form cationic and anionic complexes, due to the high concentration of fluoride ion and its ability to form high stable metal complexes; moreover, some metals can show amphoteric behaviour such as As. In addition, some anionic impurities such as Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , SiF_6^{2-} are also contained in HF solutions. Therefore, two ion exchange columns in series are needed for the purification.

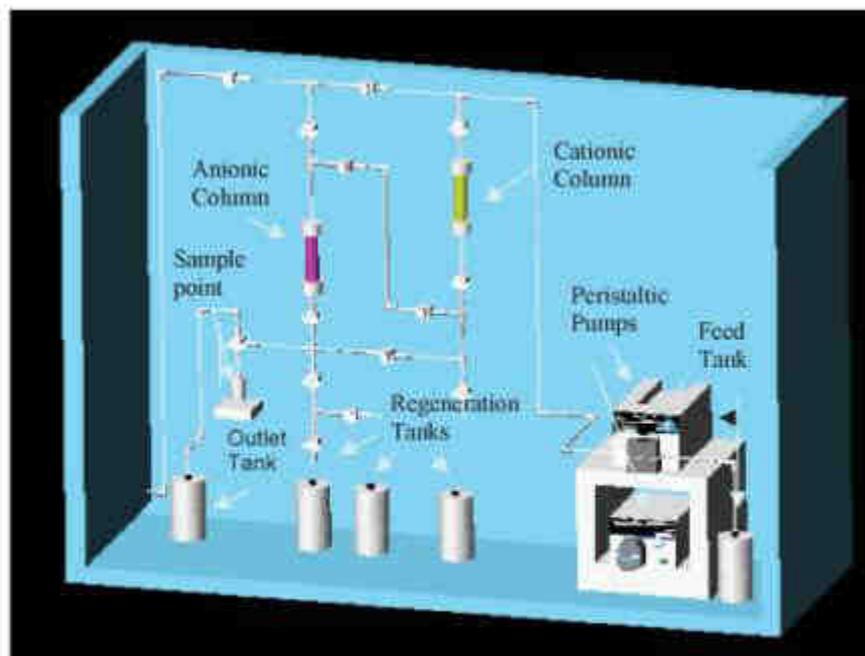


Figure 2. Experimental system

The experimental system is shown in Fig. 2. Feed HF was pumped from a 1 litre high density polyethylene (HDPE) tank using a Cole Palmer Masterflex peristaltic pump with a special head for polytetrafluoroethylene (PTFE) tubes. The HF was transported at a desired rate of 9 bed volumes (BV)/h in PTFE piping with polyvinylidene fluoride (PVDF) valves and joints to the top of the cationic column and afterwards to the top of the anionic column. Two PTFE columns of 25 mm inner diameter and 150 mm height were used. The first column was filled with 100 ml of the cation resin Dowex HCR-W2 and the second column was filled with 100 ml of the anion resin Dowex M-43. Samples were taken in 30 ml perfluoroalkoxy (PFA) bottles at the outlet of the cation and the anion columns at different time intervals up to 180 minutes, while the remaining treated HF was collected in a 1 litre HDPE tank.

The regeneration fluids were pumping using a Cole Palmer Masterflex peristaltic pump with a EASY-LOAD head. First, the HF in the columns was rinsed out with deionised water. The cation resin was then regenerated by feeding 10 bed volumes of 10 wt % ultrapure H₂SO₄ at a flow rate of 9 BV/h upwards and the anion resin was regenerated by feeding 5 bed volumes of 10 wt % ultrapure NH₄OH at a flow rate of 4.5 BV/h upwards. After the regeneration, the columns were once again rinsed with deionised water.

RESULTS AND DISCUSSION

Ion character in HF matrices

The purification of HF samples shows that some impurities were retained either on the cationic or anionic resin. Different samples were taken after cation column and after cation/anion columns, in order to determine which impurities were retained on cation columns and which on the anion column. Table 3 shows the impurities captured in the cation and anion columns, together with the elements that were not retained. This table reflects the ion character of metals in HF matrices: cation, anion and neutral. The behaviour of Fe and As does not agree with some data found in the literature¹, where As shows an intermediate affinity with a metal reduction from 50 to less than 10 ppb, and Fe from 25 to less than 5 ppb.

Table 3. Ion character in dilute HF.

Cation resin:
Ca, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Pb, Tl, V, Na, Ba, and Li.
Anion resin:
B, Al, P, Ti, Ge, Zr, Nb, Cd, Ag, Sb, Ta, Au, Sn, Ga, and Mo.
Not retained:
As, Cr and Fe.

HF purification

Table 4 shows the impurities concentration at the end of the experiment, i.e. after passing 27 BV of 4.9 wt % HF. With respect to the compliance of Grade 2 SEMI C29 standard, As and Fe do not fulfil the required concentration in both samples after the purification step. In addition, sample A exceeds the limit of Cr, Na, Al and Ti, despite the huge reduction of Ti concentration found; sample B exceeds the limit of Na, Mg, K, and PO₄³⁻ with a high reduction of Na concentration, as can be observed in Table 4. The removal percentage of each impurity at the end of the experiments has been calculated and it is shown in Table 4. It can be observed a high percentage of removal for most of the measured elements with some exceptions: As, Fe and Cr are not retained as it was explained earlier; in the case of Na and Li, the cation resin is partially saturated at the end of the experiment.

Despite the high purification capacity of the studied resins, the low level of impurities required in electronic grade HF does not allow to obtain a Grade 2 4.9 wt % HF.

Table 4. Impurities concentration before and after purification.

SAMPLE A					SAMPLE B				
Element	Feed ppb	Final ppb	SEMI ppb	Removal %	Element	Feed ppb	Final ppb	SEMI ppb	Removal %
Al	64.1	12.5	10	80.5	Al	77.1	1.2	10	98.4
As	440	314	5	28.6	As	496	321	5	35.3
B	7.3	1.08	10	85.2	B	823	0.16	10	100.0
Ca	80.7	2.7	10	95.6	Ba	4.13	0.22	10	94.7
Cr	31.9	32.3	10	0.0	Ca	1002	5.55	10	99.4
Cu	4.63	0.23	10	95.2	Ce	1.55	0.19	10	87.8
Fe	147	160	10	0.0	Cr	2.22	3.30	10	0.0
K	9.1	2.4	10	73.6	Cu	20.88	0.42	10	98.0
Mg	8.2	0.9	10	89.0	Fe	9441	8323	10	11.8
Mn	3.0	<0.1	10	97.7	K	322.7	125.5	10	81.1
Mo	4.0	0.25	10	93.8	Li	7.6	7.2	5	5.3
Na	18.3	18.0	10	1.6	Mg	232	14.7	10	93.7
Nb	59.7	0.38	10	99.4	Mn	108	0.39	10	99.6
Ni	22.8	<0.1	10	99.9	Mo	343.1	0.16	10	100.0
Pb	5.2	<0.1	10	98.8	Na	130000	105000	10	19.2
PO4	102	89.1	100	12.6	Nb	1.57	0.03	10	98.1
Sn	4.8	0.2	10	95.8	Ni	67.3	2.06	10	96.9
Ta	3.3	<0.1	10	99.4	PO4	1385	615	100	55.6
Ti	21820	200	10	99.1	Sr	6.0	<0.1	10	99.7
Zn	3.5	0.53	10	84.9	Ti	1102	13.0	10	98.8
Zr	1.7	<0.1	10	97.6	Zn	34.1	2.88	10	91.6
					Zr	14.7	<0.1	10	99.9

Limiting ions

In multicomponent ion exchange process in fixed bed operation, the breakthrough curves of ions depend on their affinity with respect to the resin. The ion affinity is determined by the different strength of certain ions bind to the resins, which is closely related to the size of the hydrated ion. The elements showing the lowest affinity for the resins begin to saturate at shorter times (i.e. after passing few bed volumes of dilute HF); this behaviour is found for Na and Li in the cation column and Al in the anion column, as it can be observed in Figures 3-5 with fresh and regenerated resins. These ions must be considered as limiting in the purification process. On the other hand, most of the elements show a higher affinity, leading to a low constant concentration during the experiment. This can be observed in Figure 6 for Ni in the cation column.

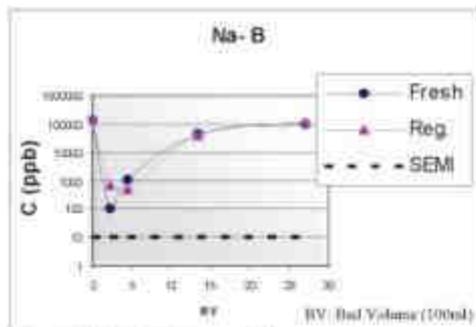


Figure 3. Na retention, sample B

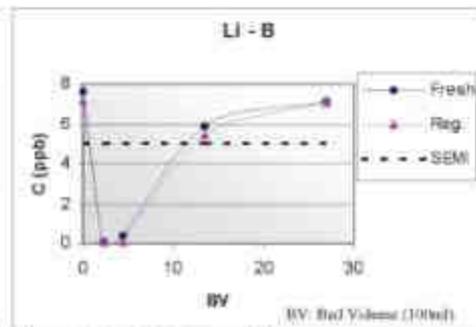


Figure 4. Li retention, sample B

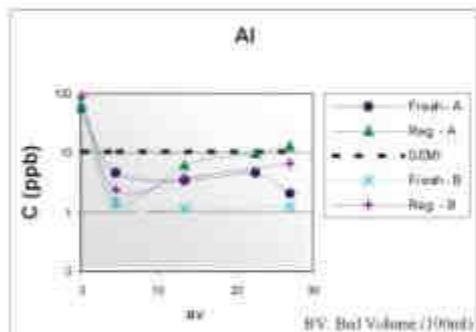


Figure 5. Al retention, samples A and B.

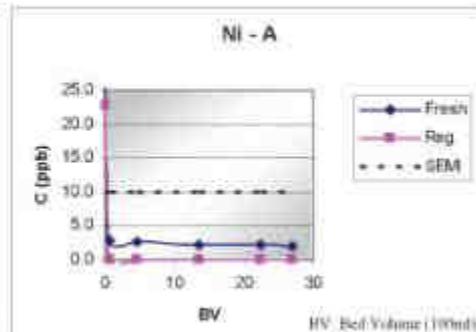


Figure 6. Ni retention, sample A.

CONCLUSIONS

The ion exchange technology has been applied for the purification of dilute hydrofluoric acid (4.9 wt %) using two commercial resins from Dow Company. The impurity levels of at least 32 metallic impurities were reduced, leading to high percentage removals. Only As, Cr and Fe were not removed in the resin beds. The speciation of metal impurities in dilute HF was complex, leading to cation and anion forms; therefore, two resin columns in series were necessary for the purification process; this also allowed to identify the ion character of each element in dilute HF. The first ions to elute from the columns were Li and Na in the cation column and Al in the anion column.

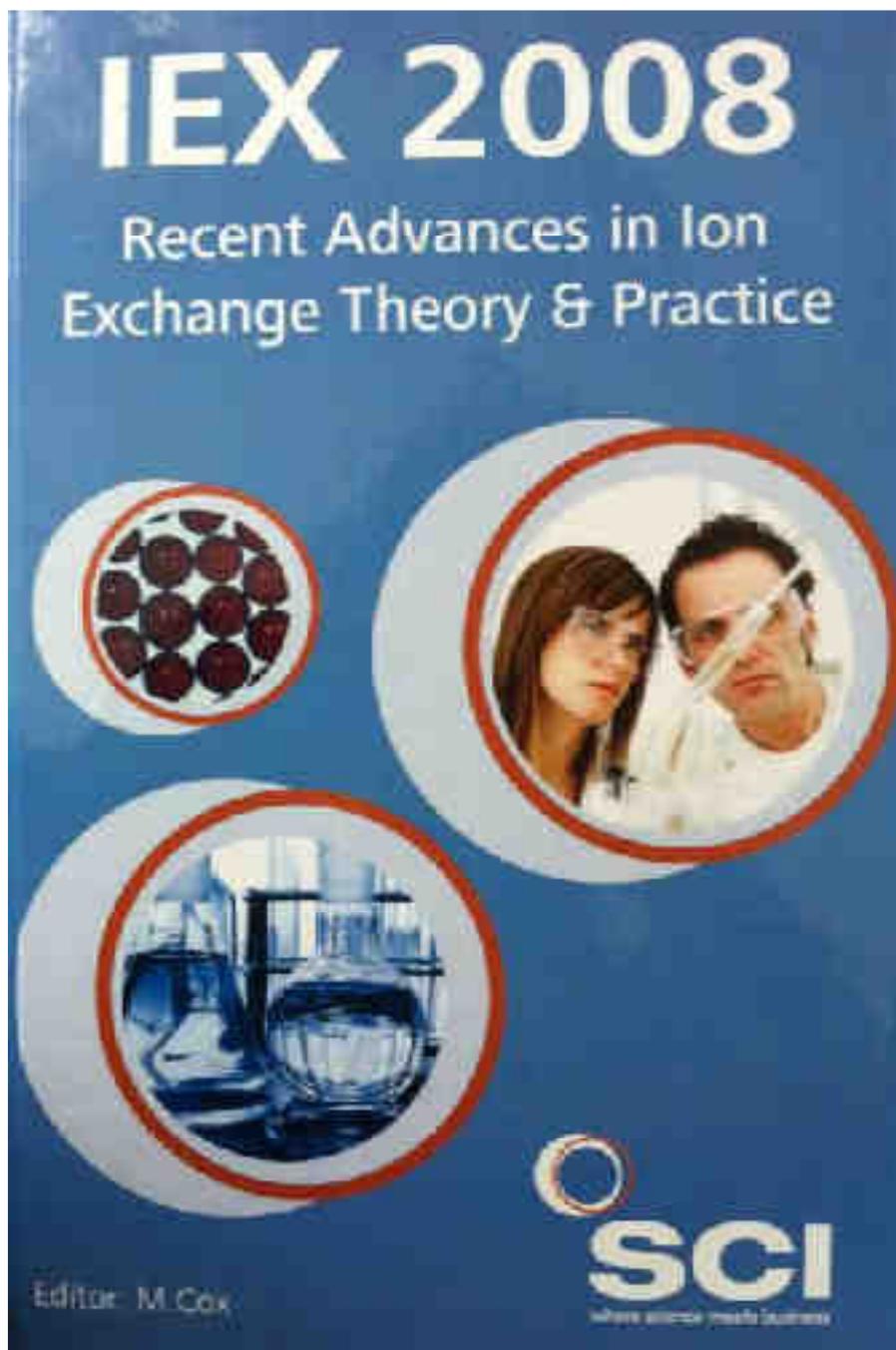
ACKNOWLEDGMENTS

Financial support from the Spanish Ministry of Education and Science (project PPQ2003-00934) is gratefully acknowledged.

The authors also acknowledge the support of Derivados del Fluor, S.A. for this work.

REFERENCES

- ¹Sievert, W.J. *Setting Standards – The Developments of Standards in the Field of Electronic Chemicals*. Semiconductor Fabtech, 13th Edition, 2001, 175-179.
- ²Wolfgang J. Sievert. *A European Perspective on Electronic Chemicals*. Semiconductor Fabtech – 10th Edition, 199-204.
- ³Davison, J., Hsu, C. *The Ultrapurification of Dilute Hydrofluoric Acid by Ion Exchange*. Swiss Communication Control, 3, 1990, 246-248.
- ⁴Yamamoto, K., Shimono, T., Okada, T., Kawazawa, Y., Tatsuno, T. *New Method of Purification of HF Chemicals for Very Large Scale Integration Manufacturing*. J. Electrochem. Soc., 143 (12), 1996, 4119-4124.
- ⁵Mukherjee, D., Kulkarni, A., Gill, W.N. *Membrane Based System for Ultrapure Hydrofluoric Acid Etching Solutions*. J. Memb. Sci., 109, 1996, 205-217.



SCI diffusion authorized

Conference Paper Title: Removal of arsenic and iron traces from dilute hydrofluoric acid by ion exchange

Contributors Names: Iñaki Fernández-Olmo, José Luis Fernández and Angel Irabien

For publication in : Ion exchange technology, proceedings of the 2008 conference, editor, M. Cox

By: The Society of Chemical Industries (SCI)

Proceedings IEX 2008

**REMOVAL OF ARSENIC AND IRON TRACES FROM DILUTE HYDROFLUORIC
ACID BY ION EXCHANGE**

Iñaki Fernández-Olmo*, José Luis Fernández, Angel Irabien

Universidad de Cantabria, Dep. Ingeniería Química y Química Inorgánica

Avenida Los Castros s/n 39005 Santander, Cantabria, Spain

ABSTRACT

High-purity hydrofluoric acid is demanded in the electronic industry and solar cell manufacturing. The purification of dilute hydrofluoric acid may be performed by conventional cationic and anionic exchangers; however, the removal efficiency of arsenic(III) and iron is very poor. In addition, these impurities are very common in technical-grade hydrofluoric acid. Two non-conventional ion exchangers (Purolite D-3777 and Fuji PEI-CS-07) have been chosen to study the possibility of reducing the arsenic and iron levels to 5 and 10 ppb respectively, which are the limits required in SEMI (Semiconductor Equipment and Materials International) C29 Grade 2 standard for 4.9 wt% hydrofluoric acid. Fuji PEI-CS-07 showed a very good performance for iron removal while Purolite D-3777 was slightly better for arsenic removal. The effect of the feed flow rate and amount of resin on early arsenic and iron removal was studied for Purolite D-3777 in fixed bed operation. For this resin, the arsenic limit (5 ppb) was attained but the operation capacity of the resin was very low, when it is compared to aqueous matrices.

Keywords: hydrofluoric acid; purification; electronic grade chemicals; arsenic; iron

1. INTRODUCTION

High-purity electronic grade chemicals are widely used in semiconductor manufacturing. The low levels of impurities required in the chemicals are related to the tendency to deposit metal contaminants on the exposed silicon surface.¹ Hydrofluoric acid is one of the main chemicals used in the semiconductor industry, representing about 17% of the total.²

In integrated circuit manufacture, HF solutions are used in the initial wafer polishing and also as etching agent removing oxide from the silicon wafer surface. In the latter case, the HF concentration is between 0.5 and 10 wt%.³ HF solutions ranging from 10 - 49 wt% are also used to clean wafers and diffusion tubes and other quartz-ware in semiconductor fabrication. The purity levels required for cleaning wafers is higher than that of quartz tubes.

The quality of chemicals used in the semiconductor industry is guaranteed by the SEMI (Semiconductor Equipment and Materials International) standards. Two standards are available for hydrofluoric acid, SEMI C28 for 49 wt%, and SEMI C29 for 4.9 wt%.^{4,5} SEMI C28 accounts for Grade 1 (EG-MOS), Grade 2 (ULSI, Ultra Large Scale Integration), VLSI Grade (Very Large Scale Integration) and Tier B (SLSI, Super Large Scale Integration) depending on the impurity levels⁴ while SEMI C29 considers Grade 2 (ULSI), Grade 3 (SLSI), and Tier C.⁵

The strict requirements of the impurity levels in electronic-grade HF need to be attained by means of purification technologies. Some of the technologies reported in the literature are distillation, adsorption, reverse osmosis and ion exchange.^{6,10}

Distillation is preferably used to purify HF at concentrations higher than the azeotrope (35 wt% HF), but some problems arise with highly volatile impurities, such as As.⁷ An oxidation step is required to oxidise As(III) to As(V), which is less volatile.

Ion exchange is mainly recommended to remove impurities from dilute HF solutions, since the distribution coefficients of impurity traces in HF for cation and anion ion exchange resins decrease with HF concentration.¹¹⁻¹⁷ Davison and Hsu reported that ion exchange resins can be used to reprocess spent dilute solutions of HF and to prepare an ultrapure 10 wt% HF solution.¹⁸ Ion exchange membranes have also been used to prepare dilute ultrapure HF (0.5 - 1%) in-situ; the purifier membrane cartridge containing an ion exchanger embedded in an ultra-high-molecular-weight polyethylene matrix.^{1,14}

Conventional cationic and anionic exchangers have been successfully used for the removal of many impurities found in the raw acid; however, the removal efficiency of arsenic, which is mainly in the trivalent oxidation state, and iron is very poor.¹⁵ These impurities are usually found in technical grade concentrated HF, mainly because of impurity levels in raw materials (fluorite and sulfuric acid).

As(III) and Fe(III) are probably found as anionic species in HF matrices (AsF_6^{3-} and FeF_6^{4-} , $n > 3$). Nevertheless, previous results have shown that strong and weak anion exchange resins cannot reduce the concentration of As and Fe in 5 wt% HF to 5 and 10 ppb respectively, which are the limits of SEMI C29, Grade 2.¹⁵

The aim of the present work is to study more selective ion exchange resins to remove As and Fe from dilute HF (5 wt%). The experimental study will be conducted in a fixed-bed operation at a laboratory scale. The effect of the feed flow rate and the amount of resin on the removal capacity of As and Fe will also be investigated.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Materials

In previous work, some commercial anion exchange resins were used to remove impurities from 5 wt% HF in fixed bed operation (Dow weak base resin, Dowex M43; Bayer weak base resin, Lewatit MP62 WS; Rohm and Haas strong base resin, Amberlyst A26 OH); the removal of Fe and As was poor and consequently the outlet concentration of Fe and As exceeded the limits of SEMI C29, Grade 2, (Figure 1).¹⁵ Additionally, screening of non-commercial or uncommon resins was performed under equilibria conditions in 50 ml. agitated bottles to discover more selective resins for As and Fe removal from HF solution. Among these resins, Fuji PEI-CS-07 and Purolite D-3777 exhibited better performance for Fe and As removal and were selected for subsequent experiments in fixed bed operation.

Fuji PEI-CS-07 (Fuji Spinning Co., Japan) is a weakly basic ion exchanger, based on a highly porous polyaminated chitosan resin. Chitosan is produced by the deacetylation of chitin, a natural biopolymer extracted from arthropod shells. Chitosan provides amine functions that can be protonated. Purolite D-3777 is a selective anion exchange resin for the removal of arsenic, selenium and molybdenum from aqueous solutions. It is a macroporous polystyrenic based resin containing complex amino functional groups and supplied in the chloride form.

The fresh resins were first washed with ultrapure water and 1 wt% ultrapure hydrofluoric acid to remove impurities. 5 wt% HF was prepared by dilution with ultrapure water of technical grade concentrated HF obtained from a local factory. The dilute HF was first

analyzed for HF content by titration according to SEMI C28, and for trace impurities by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS); a special sample introduction system resistant to dilute HF was used.

2.2. Experimental purification procedure

The removal of As and Fe from 5 wt% HF was performed in a fixed bed column at laboratory scale. The feed solution was pumped from a 1L high density polyethylene (HDPE) tank using a Cole Palmer Masterflex peristaltic pump with a special head for polytetrafluoroethylene (PTFE) tubes; the acid passed downstream to the anion column. The valves were made of PVDF, and PTFE pipes and columns were used. The column was 30 cm high and 2.5 cm inner diameter; the sample size was about 100 mL. In some experiments, two column beds in series were used to increase the total amount of resin. Before the beginning of the exchange process, the bed was washed with ultrapure water and 1 wt% ultrapure HF. Since the operating capacity of D-3777 resin was dependent on the flow rate, the loading flow rate was varied from 1.5 - 9 BV/h. The progress of the purification was followed by collecting samples from the exit of the column at convenient time intervals up to 360 minutes in 30 mL perfluoroalkoxy (PFA) bottles, while the remaining treated HF was collected in a 1L HDPE tank. Samples were analyzed by ICP-MS for As and Fe content. To obtain a low leakage of impurities with regenerated resins, counter-flow operation was used in the regeneration step. The regeneration fluid was pumped using a Cole Palmer Masterflex peristaltic pump with an EASY-LOAD head. First, the columns were rinsed free of HF with deionised water. The resin bed was treated with 10 wt% H₂SO₄ and regenerated by feeding 5 bed volumes (BV) of 10 wt% ultrapure NH₄OH at a flow rate of 4.5 BV/h. After the regeneration, the column was once again rinsed with deionised water.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 shows the outlet concentration of Fe and As after passing 10 - 15 bed volumes of 5 wt% HF using Dowex M43, Lewatit MP62 WS, Amberlyst A26 OH, Fuji PEI-CS-07 and Purolite D-3777 resins with respect to the limits of SEMI C29, Grade 2, i.e. Fe 10 ppb and As 5 ppb. Iron is only successfully removed by Fuji PEI-CS-07 resin, leading to an outlet concentration close to 1 ppb; Purolite D-3777 initially reduces the iron concentration below 10 ppb, but it rapidly becomes saturated. Arsenic concentration is initially below 5 ppb when either Fuji PEI-CS-07 and Purolite D-3777 resins are used; however, the breakthrough condition (i.e. when the As concentration exceeds 5 ppb) is reached after passing only 1.5 BV of HF.

Due to the rapid saturation of As and Fe in Purolite D3777 resin, additional experiments were performed to study the influence of the feed flow rate and bed size on the As and Fe removal. Figure 2 shows the early uptake of As and Fe using Purolite D-3777 at different feed flow rates expressed as BV/hour. The effect of bed size on the removal on As and Fe is shown in Figure 3. The early uptake of both metals is higher at lower flow rates and higher bed sizes, leading to better quality of the treated HF.

The aim of these purification processes is to obtain a treated acid with a concentration of impurities (As and Fe) lower than a given value (i.e. 5 and 10 ppb for As and Fe respectively); therefore, the average concentration of As and Fe in the treated solution was calculated from data of metal concentration in the outlet stream. A polynomial equation was used to fit the experimental curve (concentration of metals in the outlet stream vs time). Then, the average

metal concentration was calculated at any time by analytical integration of the polynomial equation with time (equation 1).

$$C_{\text{metal average}} = \frac{1}{t} \int_0^t C_{\text{metal}}(t) dt \quad (1)$$

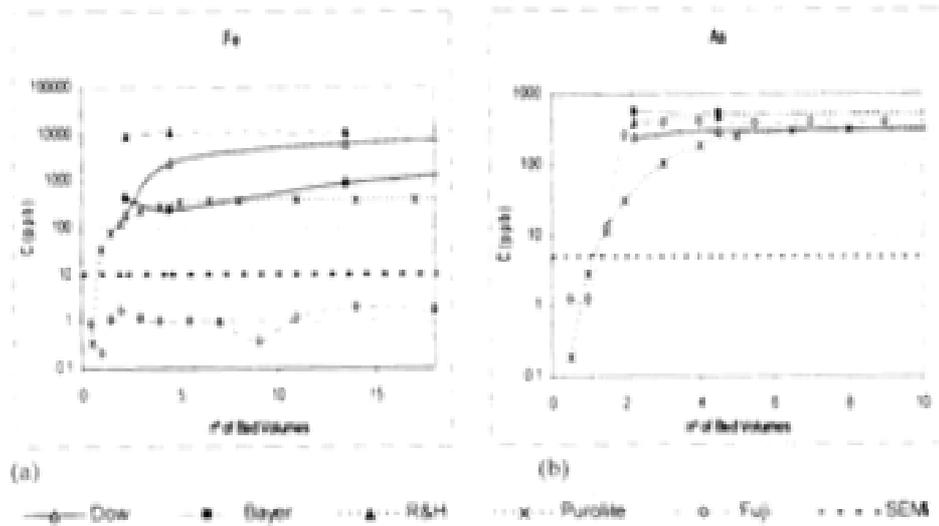


Figure 1. Iron and arsenic removal from 5 wt% hydrofluoric acid by ion exchange: (a) iron* (b) arsenic**; Flow rate: 9 BV h⁻¹

*C_{Fe0} in Dowex M43, Lewatit MP62 WS and Amberlyst A26 OH = 10,000 ppb;

C_{Fe0} in Fuji PEI-CS-07 and Purolite D-3777 = 300 ppb

**C_{As0} in Dowex M43, Lewatit MP62 WS and Amberlyst A26 OH = 700 ppb;

C_{As0} in Fuji PEI-CS-07 and Purolite D-3777 = 400 ppb

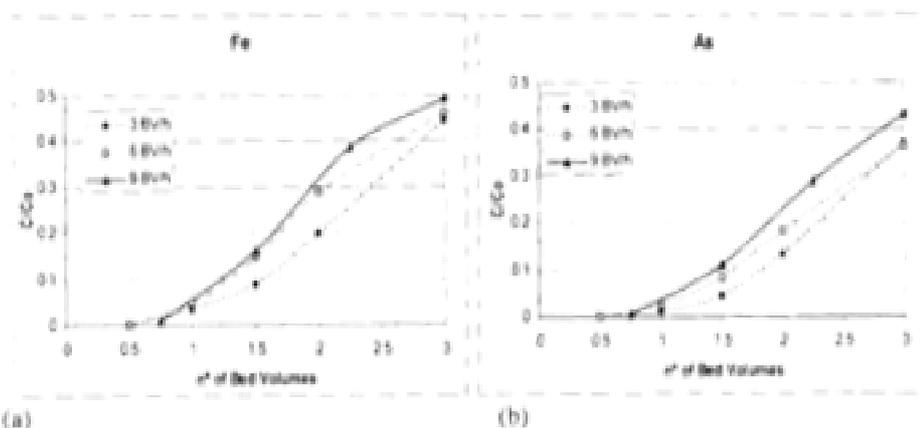


Figure 2. Effect of the feed flow rate on the early iron and arsenic uptake in 5 wt% hydrofluoric acid using D-3777 ion exchanger: (a) iron (b) arsenic

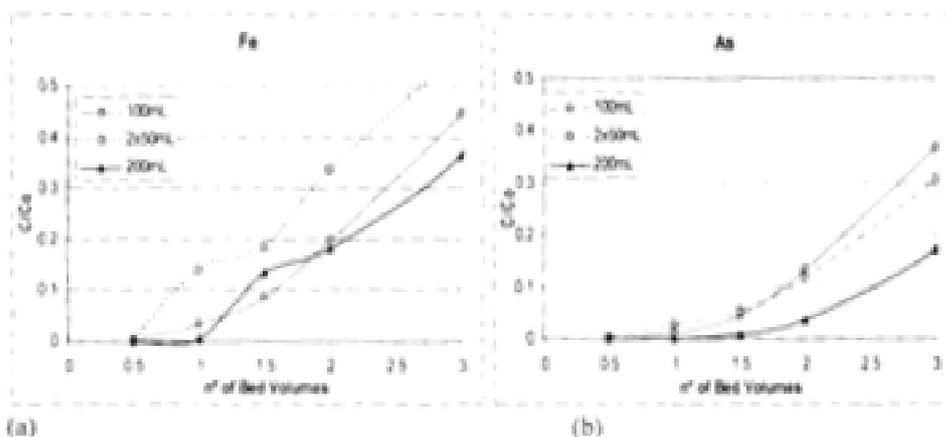


Figure 3. Effect of the amount of resin on the early iron and arsenic uptake in 5 wt% hydrofluoric acid using D-3777 ion exchanger: (a) iron (b) arsenic

When the average concentration calculated by this procedure rises above 5 or 10 ppb, the breakthrough condition is considered to be reached; and this point determines the end of the loading cycle. In addition, the number of bed volumes of impure HF to be treated up to the breakthrough condition may be calculated. A loading run is plotted in figure 4, showing the outlet and the average As and Fe concentration together with the breakthrough concentration (5 and 10 ppb for As and Fe respectively).

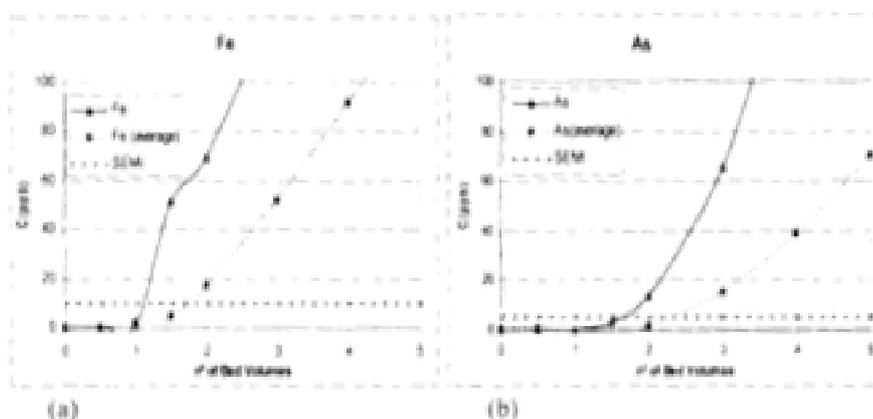


Figure 4. Calculation of average metal concentration in treated hydrofluoric acid according to equation (1): flow rate 3 BV h^{-1} , 200 mL of D-3777 resin

Using this procedure, the resin behaviour under different experimental conditions can be compared. The volume of impure 5 wt% HF which can be purified in the ion exchange column until reaching 99% removal of As and Fe in the treated acid (i.e. when the average

dimensionless concentration of As and Fe in the treated acid is 0.01) is summarized in Tables 1 and 2 for As and Fe respectively. As can be expected from Figures 2 and 3, better results are obtained when lower flow rates and higher bed sizes are used, mainly in the case of As.

For example, 2.06 and 1.43 bed volumes of dilute HF can be treated until the average dimensionless concentration of As and Fe reaches 0.01 using Purolite D-3777. However, the operation capacity of this resin is very low, when it is compared to aqueous matrices.

Resin state	Flow rate (BV h ⁻¹)	Resin volume (mL)	N° of beds	BV at C/C ₀ = 0.01
Fresh	3	200	2	2.09
Regenerated	1.5	200	2	2.06
Fresh	3	100	1	1.57
Regenerated	3	100	1	1.50
Regenerated	3	100	2	1.26
Regenerated	6	100	1	1.18
Regenerated	9	100	1	1.13

Table 1. Effect of the feed flow rate and amount of resin on arsenic removal from 5 wt% hydrofluoric acid using D-3777 resin (number of bed volumes (BV) until the average concentration of the treated acid expressed as C_{av,avg}/C₀ is 0.01)

Resin state	Flow rate (BV h ⁻¹)	Resin volume (mL)	N° of beds	BV at C/C ₀ = 0.01
Regenerated	1.5	200	2	1.43
Regenerated	3	100	1	1.09
Regenerated	9	100	1	0.99
Regenerated	6	100	1	0.97
Fresh	3	200	2	0.93
Fresh	3	100	1	0.68
Regenerated	3	100	2	0.45

Table 2. Effect of the feed flow rate and amount of resin on the iron removal from 5 wt% hydrofluoric acid using D-3777 resin (number of bed volumes (BV) until the average concentration of the treated acid expressed as C_{av,avg}/C₀ is 0.01)

4. CONCLUSIONS

The removal of As and Fe traces from dilute hydrofluoric acid was studied at laboratory scale. A preliminary screening of resins was performed and two non-conventional resins were chosen to study the purification of dilute HF in fixed bed columns: Purolite D-3777 and Fuji PEI-CS-07. The better performance for iron removal was obtained with Fuji PEI-CS-07, leading to a constant iron leakage of around 1 ppb. In the case of As, both resins rapidly become saturated. Purolite D-3777 showed a slightly better performance than Fuji PEI-CS-07 for As removal. The effect of the feed flow rate and amount of resin on the early arsenic and iron removal with Purolite D-3777 was studied. The number of bed volumes of dilute HF treated unto the breakthrough condition (i.e. the As limit of SEMI C29-grade 2 standard)

increases at lower flow rates and higher bed sizes. However, the operation capacity of this resin is very low, when compared to aqueous matrices.

Acknowledgements

This work has been funded by PPQ2003-00546 and CTM2006-0317/TECNO projects from the Spanish Ministry of Education and Science. One of the authors (J.L. Fernández) has been funded by a grant from the Spanish Ministry of Education and Science.

REFERENCES

1. Weddington D, Bodnar J, Jahanbani M and Blum R, An assessment of a dilute hydrofluoric acid purifier, *Semiconductor International*, **22(6)**: 151-158 (1999).
2. Sievert WJ, Setting Standards - The Developments of Standards in the Field of Electronic Chemicals, *Semiconductor Fabtech*, 13th Edition: 175-179 (2001).
3. Davison J, Acid Reprocessors - Part II: The HF Reprocessor, *Solid State Technology*, **35**: S10-S14 (1992).
4. SEMI C28-0301, Specifications and Guidelines for Hydrofluoric Acid, SEMI, (2001).
5. SEMI C29-0301, Specifications and Guideline for 4.9% Hydrofluoric Acid, SEMI, (2001).
6. Sievert W and Leifels J, Method for reducing metal ion content in a chemical compound with a dipole moment, *US Patent 6,432,277 B1*, (2002).
7. Yamamoto K, Shimono T, Okada T, Kawazawa Y and Tatsuno T, New method of purification of HF chemicals for Very Large Scale Integration Manufacturing, *J. Electrochem. Soc.* **143**: 4119-4124 (1996).
8. Kulkarni A, Mukherjee D and Gill WN, Reprocessing hydrofluoric acid etching solutions by reverse osmosis, *Chem. Eng. Comm.* **129**: 53-68 (1994).
9. Mukherjee D, Kulkarni A and Gill WN, Membrane based system for ultrapure hydrofluoric acid etching solutions, *J. Membr. Sci.* **109**: 205-217 (1996).
10. Davison J and Hsu C, The ultrapurification of dilute hydrofluoric acid by ion exchange, *Swiss Communication Control*, **3**: 246-248 (1990).
11. Faris JP, Adsorption of the elements from hydrofluoric acid by anion exchange, *Anal. Chem.* **32(4)**: 520-522 (1960).
12. Fais WG, Caletka R and Krivan V, Element distribution coefficients for hydrofluoric acid/nitric acid solutions and the anion exchange resin Dowex 1X8, *Anal. Chem.* **53(11)**: 1719-1721 (1981).
13. Fritz JS, Garralda BB and Karraker SK, Cation exchange separation of metal ions by elution with hydrofluoric acid, *Anal. Chem.* **33(7)**: 882-886 (1961).
14. Fyen W, Mouche L, Meuris M and Heyns MM, Point of use HF purification for silicon surface preparation by ion exchange, *J. Electrochem. Soc.* **144(6)**: 2189-2196 (1997).
15. Fernández-Olmo I, Fernández JL and Irabien A, Purification of dilute hydrofluoric acid by commercial ion exchange resins, *Sep. Purif. Technol.* **56**: 118-125 (2007).

