



УДК 541.138

DOI: 10.22184/NanoRus.2019.12.89.234.236

# ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КОНЦЕНТРАТА ТЕТРАМЕТИЛАММОНИЯ ГИДРОКСИДА

## ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF TETRAMETHYLAMMONIUM HYDROXIDE CONCENTRATE

КОНАРЕВ АЛЕКСАНДР АНДРЕЕВИЧ<sup>1</sup>

konarev.niopik@gmail.com

KONAREV ALEXANDER A.<sup>1</sup>

konarev.niopik@gmail.com

РАНЧИН СЕРГЕЙ ОЛЕГОВИЧ<sup>2</sup>RANCHIN SERGEY O.<sup>2</sup>ВАРЛАМОВ ДЕНИС АЛЕКСАНДРОВИЧ<sup>2</sup>VARLAMOV DENIS A.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ФГУП «Государственный научный центр «НИОПИК»  
123001, г. Москва, Б. Садовая, 1, корп. 4

<sup>1</sup> State Research Center NIOPIK,  
Federal State Unitary Enterprise  
bld. 4, 1 Bolshaya Sadovaya St., Moscow, 123001, Russia

<sup>2</sup> АО «НИИМЭ»  
124460, г. Москва, г. Зеленоград,  
1-й Западный проезд, 12, стр. 1

<sup>2</sup> Molecular Electronics Research Institute JSC  
bld. 1, 12 1st Zapadny Lane, Zelenograd,  
Moscow, 124460, Russia

Для разработки технологии получения концентрата тетраметиламмония гидроксида выбрано направление исследований, заключающееся в мембранном электролизе раствора хлорида тетраметиламмония. На основании проведенных исследований создано опытно-промышленное производство раствора тетраметиламмония гидроксида с концентрацией не ниже 20 % и безметалльного проявителя ПП-051МС, соответствующих требованиям ТУ 2638-083-05784466-2015 и ТУ 2496-085-05784466-2015.

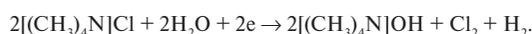
**Ключевые слова:** мембранный электролиз; тетраметиламмония гидроксид; безметалльный проявитель.

To develop a technology for making tetramethylammonium hydroxide concentrate, we have chosen a direction of research including a membrane electrolysis of a tetramethylammonium chloride solution. Based on the research, an experimental production of a tetramethylammonium hydroxide solution with a concentration of at least 20 % and a PP-051MS nonmetallic developer corresponding to the technical specifications of TU 2638-083-05784466-2015 and TU 2496-085-05784466-2015 has been created.

**Keywords:** membrane electrolysis; tetramethylammonium hydroxide; nonmetallic developer.

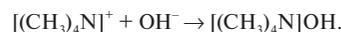
Четвертичные аммониевые гидроксиды, в частности тетраметиламмония гидроксид (ТМАГ), используются в различных отраслях промышленности при производстве: электролитов для энергосберегающих устройств, водных растворов при изготовлении печатных плат, жидкокристаллических дисплеев, в качестве чистящей жидкости для полупроводниковых подложек на одном из этапов производства полупроводников, в качестве исходного сырья для получения безметалльных проявителей, применяемых в литографических процессах микроэлектронного производства, а также в производстве электрохимической гидродимеризации акрилонитрила в нитрил адипиновой кислоты в качестве фонового электролита.

Исходя из литературных данных [1–2] и научно-производственного опыта сформулирован подход к разработке технологии получения концентрата ТМАГ — это мембранный электролиз раствора хлорида тетраметиламмония, протекающий по суммарной реакции:



При подаче постоянного напряжения на электролизер на аноде протекает основная электрохимическая реакция:  $2\text{Cl}^- - 2e \rightarrow \text{Cl}_2$ , а на катоде —  $2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow 2\text{OH}^- + \text{H}_2$ . При этом

в объеме католита образуется целевой тетраметиламмония гидроксид в результате селективного переноса катиона тетраметиламмония через катионообменную мембрану по реакции



Блок-схема макета установки для электрохимического синтеза тетраметиламмония гидроксида представлена на рис. 1.

Для разработки технологии получения концентрата ТМАГ мембранным электролизом растворов хлорида тетраметиламмония использовали лабораторную установку с двухкамерным мембранным электролизером фильтр-прессной конструкции на токовую нагрузку от 5 до 20 А, на которой были изучены и оптимизированы условия электролиза раствора ТМАГ: плотность тока, температура, тип катионообменной мембраны, концентрация исходного хлорида тетраметиламмония, линейная скорость исходного раствора хлорида тетраметиламмония в анодной камере, концентрация ТМАГ, от которых зависят технико-экономические показатели процесса, в частности выход тетраметиламмония гидроксида по веществу и по току, а также качество получаемого раствора ТМАГ и энергоёмкость процесса.

Влияние анодной плотности тока на процесс электролиза раствора хлорида тетраметиламмония исследовано

с использованием отечественной катионообменной мембраны МК-40 и зарубежных образцов: «Флемион 811» (Япония, фирма «Асахи Гласс») и «Нафион 324» (США, фирма «Дюпон»). Показано, что с использованием мембраны МК-40 при изменении анодной плотности тока от 5 до 15 А/дм<sup>2</sup> выход тетраметиламмония гидроксида по веществу не зависит от плотности тока и составляет от 90 до 96 %, а выход по току уменьшается с 57 до 50 % при увеличении плотности тока в исследованном интервале. При этом существенно увеличиваются энергоёмкость процесса вследствие повышения напряжения на электролизере и производительность аппарата. На катионообменных мембранах «Флемион 811» и «Нафион 324» достигаются аналогичные результаты.

Следует отметить, что содержание хлорид-ионов в получаемом растворе тетраметиламмония гидроксида уменьшается с увеличением плотности тока. Для достижения содержания хлоридов в целевом продукте от 0,001 до 0,002 % анодная плотность тока должна быть от 10 до 20 А/дм<sup>2</sup>. При этом на катионообменных мембранах МК-40 и «Флемион 811» достигается одинаковое содержание хлоридов в растворе ТМАГ. Однако электролиз растворов хлорида тетраметиламмония с использованием мембраны «Флемион 811» протекает с образованием более концентрированного раствора тетраметиламмония гидроксида и с меньшей энергоёмкостью процесса по сравнению с процессом, в котором использовалась мембрана МК-40. Так, при использовании катионообменной мембраны «Флемион 811» концентрация тетраметиламмония гидроксида в растворе составляет от 255 до 275 г/л, а в случае мембраны МК-40 — от 238 до 248 г/л. Кроме того, при эксплуатации мембран МК-40 обнаружена их низкая химическая устойчивость в условиях электролиза растворов хлорида тетраметиламмония: после девяти проведенных операций эти мембраны полностью разрушаются. Поэтому для получения концентрата тетраметиламмония гидроксида рекомендуется применять катионообменные мембраны «Флемион 811» или «Нафион 324», которые успешно работают в течение от 1,5 до 2 лет в чрезвычайно жестких условиях воздействия сильных окислителей (атомарный и молекулярный хлор, хлорокислоты), концентрированной щелочи при высокой температуре от 80 до 90 °С и плотности тока от 20 до 30 А/дм<sup>2</sup> [3].

Влияние температуры на процесс электросинтеза тетраметиламмония гидроксида исследовали в узком диапазоне от 20 до 50 °С при анодной плотности тока 10 А/дм<sup>2</sup>, так как в [4] показано, что с повышением температуры от 60 до 80 °С при электролизе растворов хлорида натрия перенос хлорид-ионов в катодит сильно возрастает вследствие увеличения его подвижности, а в [1–2] для получения тетраметиламмония гидроксида рекомендуется температура не более 50 °С. При увеличении температуры растворов от 20 до 50 °С выход тетраметиламмония гидроксида по веществу составляет от 90 до 92 %, а содержание хлоридов в продукте практически остается на уровне от 0,001 до 0,002 %, но при этом существенно снижается энергоёмкость процесса от 6,1 до 2,3 кВт·ч/кг.

При электролизе растворов хлорида тетраметиламмония, как и в случае растворов хлорида натрия [3], наблюдается

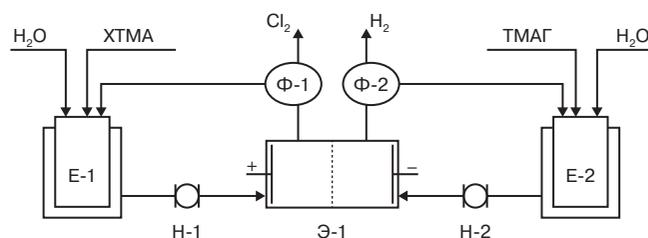


Рис. 1. Блок-схема электрохимического синтеза концентрата тетраметиламмония гидроксида: Э-1 — мембранный электролизер; E-1 — термостатируемая промежуточная емкость с рубашкой для исходного раствора хлорида тетраметиламмония; E-2 — термостатируемая промежуточная емкость с рубашкой для целевого раствора ТМАГ; H-1 — насос для циркуляции раствора хлорида тетраметиламмония; H-2 — насос для циркуляции раствора ТМАГ; Ф-1 — фазоразделитель для отделения хлора от анолита; Ф-2 — фазоразделитель для отделения водорода от католита

электроосмотический поток воды через катионообменную мембрану в ходе электролиза, который способствует разбавлению целевого продукта, а также переносу хлоридов, снижая качество ТМАГ. Показано, что электроосмотический перенос воды из анодного пространства электролизера в катодное в ходе электролиза составляет от 33,3 до 57,1 % от начальной массы католита. Наибольший электроосмотический перенос воды характерен для катионообменной мембраны «Флемион 811» и составляет от 50 до 57,1 %, а для катионообменной мембраны «Нафион 324» он изменяется от 29,6 до 33,6 %. В случае применения мембраны МК-40 электроосмотический перенос воды достигает 80,6 %, что приводит к получению более разбавленного по концентрации раствора тетраметиламмония гидроксида. Причем электроосмотический перенос воды зависит не только от типа катионообменной мембраны, но и от анодной плотности тока и получаемой концентрации ТМАГ. Так, для катионообменной мембраны «Нафион 324» при анодной плотности тока 10 А/дм<sup>2</sup> перенос воды через мембрану в ходе электролиза составляет 52,5 % от начальной массы католита, а при анодной плотности тока 20 А/дм<sup>2</sup> перенос воды уменьшается до 32,6 % от начальной массы католита. Такая же тенденция наблюдается и в случае использования катионообменной мембраны «Флемион 811». При использовании последней с увеличением концентрации ТМАГ в растворе от 23,7 до 25,2 % электроосмотический перенос воды возрастает с 50,3 до 57,1 % от начальной массы католита при анодной плотности тока 15 А/дм<sup>2</sup>, а содержание хлорид-ионов в католите повышается до 0,004 %.

Таблица 1. Влияние линейной скорости растворов хлорида тетраметиламмония и тетраметиламмония гидроксида в камерах электролизера на процесс электросинтеза тетраметиламмония гидроксида. Концентрация хлорида тетраметиламмония — 29,9 %, катионообменная мембрана — «Нафион 324», температура — от 42 до 45 °С, анодная плотность тока — 15 А/дм<sup>2</sup>, катод — X18H10T, анод — ОРТА

Линейная скорость анолита, м/с	Линейная скорость католита, м/с	Концентрация ТМАГ, %	Выход по веществу, %	Выход по току, %	Энергоёмкость, кВт·ч/кг
0,33	0,33	25,5	90,8	32,6	2,37
0,11	0,33	26,0	91,6	33,9	2,35
0,33	0,11	24,2	90,3	38,7	2,37
0,11	0,11	24,5	92,2	34,1	2,43



При температуре от 42 до 45 °С исследовано влияние линейной скорости реакционных растворов в катодном и анодном пространствах электролизера. Результаты этих исследований приведены в табл. 1.

Из таблицы следует, что при увеличении линейной скорости анолита (исходного раствора хлорида тетраметиламмония) до 0,33 м/с снижается содержание ТМАГ в концентрате и достигает 24,2%. Вероятно, это связано с большим переносом воды из анодного пространства электролизера, приводящим к разбавлению концентрата ТМАГ. Полученные результаты, приведенные в таблице, указывают на возможность изменения концентрации ТМАГ в растворе варьированием линейной скорости католита и анолита в соответствующих пространствах электролизера. Предпочтительнее, чтобы линейная скорость католита была больше скорости анолита.

На основе полученных экспериментальных данных разработана лабораторная технология получения ТМАГ, которая была апробирована на опытной установке с четырехкамерным мембранным электролизером на токовую нагрузку от 80 до 100 А. В результате масштабирования лабораторной технологии электросинтеза ТМАГ на опытной электрохимической установке уточнены основные параметры электролиза, в частности анодная плотность тока (от 10 до 20 А/дм<sup>2</sup>), температура (от 30 до 45 °С), катионообменная мембрана («Флеминг 811» или «Нафийон 324»), концентрация исходного хлорида тетраметиламмония (от 25,5 до 30,0 %), которые легли в основу создания опытно-промышленного производства концентрата ТМАГ

с концентрацией не ниже 20 % и содержанием в нем хлоридов не более 0,002 %, что соответствует требованиям Т. 2638-083-05784466-2015. Из полученного концентрата ТМАГ производится безметалльный проявитель ПП-051МС по ТУ 2496-085-05784466-2015, который успешно заменяет импортный безметалльный проявитель AZ826MIF.

Производство современных интегральных схем (ИС) с нанометровыми топологическими нормами требует применения безметалльных проявителей более высокого уровня качества, аналоги которых сейчас в России не производятся. Для отказа от закупок за рубежом необходима разработка отечественной технологии производства исходного сырья — концентрата ТМАГ требуемого уровня качества, на основе которого можно будет производить безметалльные проявители.

В настоящее время исследования продолжают в направлении разработки технологии производства концентрата ТМАГ в целях получения продукта с высокой степенью чистоты, соответствующей требованиям для микроэлектронного производства современного уровня.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. США № 4394226, 1983, МКИ С 25 В 1/00.
2. Пат. РФ № 2413796, 2011. МПК С25В3/00.
3. Якименко Л. М. Электродные материалы в прикладной электрохимии. — М.: Химия, 1977. — 264 с.
4. Зимин В. М., Камарьян Г. М., Мазанко А. Ф. Хлорные электролизеры. — М.: Химия, 1984. — 302 с.



**ТЕХНОСФЕРА**  
РЕКЛАМНО-ИЗДАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР

**ОБРАЗ  
БУДУЩЕГО  
УСПЕХА**

[www.technosphere.ru](http://www.technosphere.ru)

ЭЛЕКТРОНИКА  
НАУКА | ТЕХНОЛОГИИ | БИЗНЕС

НАНОИНДУСТРИЯ  
НАУКА | ТЕХНИЧЕСКАЯ ЖУРНАЛ

ФОТОНИКА  
НАУКА | ТЕХНОЛОГИИ | БИЗНЕС

ПЕРВАЯ  
МИЛЯ  
LAST MILE

Аналитика  
НАУКА | ТЕХНИЧЕСКАЯ ЖУРНАЛ

СТАННОИНСТРУМЕНТ  
НАУКА | ПРОЦЕССЫРОВАНИЕ | ПРОИЗВОДСТВО

Цифровая экономика