

文章编号:1673-9981(2014)03-0156-04

超净高纯硝酸纯化技术的研究进展

廖小深,陈家楷,邓海英,郑丽安,尚大伟

西陇化工股份有限公司,广东 广州 510663

摘要:对近年来国内外超净高纯硝酸纯化技术的研究进展进行了综述,对比了普通蒸馏、精馏、减压蒸馏、亚沸蒸馏、膜分离等方法在超净高纯硝酸纯化中的优缺点,指出现阶段我国超净高纯硝酸制备技术需要克服能耗大、产品质量不稳定的缺点.阐明多种技术的集成及膜分离技术的运用,将是硝酸提纯技术的发展方向.

关键词:超净高纯;硝酸;精馏;膜分离

中图分类号:TQ111.2

文献标识码:A

随着半导体、集成电路等微电子技术的迅猛发展,对超净高纯试剂的质量提出了越来越高的要求.在集成电路(IC),特别是在大规模集成电路和超大规模集成电路的微细加工过程中,超净高纯试剂作为关键性的基础化工材料之一,主要用于芯片及硅圆片的清洗和蚀刻,其纯度和洁净程度制约着集成电路的成品率、电性能及可靠性^[1-4].据报道^[5],2015年我国电子信息材料行业总产值或将达到2500亿元,在“十一五”基础上增长50%以上,“十二五”期间行业将以30%以上的速度快速增长,半导体材料、储能材料、光电子材料和新型元器件材料等电子信息材料将迎来快速发展期.其中半导体材料和光电子材料两个领域均需要使用超净高纯试剂,这将

为国内具有优势的试剂企业提供巨大的发展空间,超净高纯试剂行业已成为化工行业中发展速度最快、最具活力的行业之一.

硝酸是一种有强氧化性、强腐蚀性的无机酸,易溶于水,常温下其稀溶液无色透明,浓溶液呈棕色.硝酸不稳定,见光易分解,能使有机物氧化或硝化.超净高纯硝酸作为一种重要的电子化学品,可与氢氟酸、冰醋酸、双氧水等配合使用,广泛用于半导体元件生产、集成电路装配和加工过程中的清洗、腐蚀等环节.随着集成电路制造工艺的不断提高,对与之配套的超净高纯硝酸提出了更高的要求,以满足国际半导体设备与材料组织制定的SEMI-C8或以上的标准,表1为超净高纯试剂的SEMI国际标准等级.

表1 超净高纯试剂 SEMI 国际标准等级

Table 1 The SEMI international standard level of ultra-clean and high-purity reagent

SEMI 标准	C1(Grade1)	C7(Grade2)	C8(Grade3)	C12(Grade4)
金属杂质/(ng·g ⁻¹)	≤1000	≤10	≤1	≤0.1
控制粒径/μm	≤1.0	≤0.5	≤0.5	≤0.2
颗粒/(个·mL ⁻¹)	≤25	≤25	≤5	—
适应 IC 线宽范围/μm	>1.2	0.8~1.2	0.2~0.6	0.09~0.2

1 超净高纯硝酸的纯化技术

超净高纯试剂的生产制备技术,其核心就是针

对不同的产品特性而采取不同的纯化技术.目前国内制备超净高纯试剂常用的纯化技术,主要有普通蒸馏、精馏、减压蒸馏、亚沸蒸馏、升华、气体吸收、化学处理、树脂交换和膜分离等^[1,6].不同的纯化技

收稿日期:2014-06-06

作者简介:廖小深(1990-),男,壮族,广西崇左人,工程师,硕士研究生.

术各有特点,各有所长,须结合不同产品的特性,综合权衡,择优采用。

由于超净高纯硝酸属于高技术、高附加值的超净化学试剂,其纯化技术在国际上尚处于高度保密的状态,有关资料报道相对较少,尤其是适用于大规模工业化生产的纯化技术。目前,超净高纯硝酸通常是由工业级硝酸为原料纯化精制而成的,主要纯化技术有普通蒸馏法、减压蒸馏法、亚沸蒸馏法、精馏法、膜分离等,下面就国内外采用这些技术制备超净高纯硝酸的研究进展进行综述。

1.1 普通蒸馏法

蒸馏是指利用液体混合物中各组分挥发度的差异,使液体混合物部分气化并随之使蒸气部分冷凝,从而实现其所含组分分离的一种传质分离单元操作过程,其可分为普通蒸馏、精馏、特殊精馏等。Maas等人^[7]通过蒸馏法去除化学纯硝酸中的金属杂质,结果表明,经过蒸馏后硝酸中的Zn、Cd、Cr和Pb元素的含量分别为 0.70×10^{-9} 、 0.01×10^{-9} 、 0.10×10^{-9} 和 0.20×10^{-9} g/g,与原料硝酸相比有大幅度的下降,而硅酸盐含量从4.12 mg/L减小到3.98 mg/L,基本维持不变;同时还指出,使用聚乙烯或聚四氟乙烯材质的收集瓶来贮存硝酸,其效果要比线性聚乙烯材质的好,这是因为生产线性聚乙烯所使用的催化剂中含有金属成分,它会干扰所制备的高纯硝酸的纯度。陈鸿彬^[8]也采用普通蒸馏法制备了高纯硝酸,结果显示,一次蒸馏后,镉、铅、铬、镍等主要杂质含量均可达到几微克每升的级别,如能调控好蒸馏的速度和温度,可进一步提高硝酸的纯度,其效果接近亚沸蒸馏的效果。由于普通蒸馏法属于间歇操作、产量低,目前仅适用于实验室研究,不适合大规模工业生产,同时为了保证硝酸的纯度,蒸馏器和贮存容器的材质最好能采用硬质玻璃、石英或聚四氟乙烯。

1.2 减压蒸馏

减压蒸馏是分离和提纯有机化合物的常用方法之一,它特别适用于那些在常压蒸馏时未达沸点即已受热分解、氧化或聚合的物质。傅四清等人^[9]通过用旋转蒸发仪减压蒸馏提纯硝酸的方法,使硝酸中铅的本底值从30 $\mu\text{g/L}$ 下降到0.6 $\mu\text{g/L}$,在检验食品中铅含量时使用提纯的硝酸,与未经提纯的硝酸相比,其检出限、相对标准偏差、回收率及准确度均有明显地改善。减压蒸馏需要配备减压系统,压力控

制不当或压力不稳定时,容易导致蒸馏的失败,且对容器的耐压能力有较高的要求。

1.3 亚沸蒸馏

蒸馏是一种最常见的提纯液体混合物的方法,在普通蒸馏过程中,溶液沸腾时会产生大量的蒸气雾粒,而每个蒸气雾粒则由上百万个液体分子组成,其中有可能夹带着固体微粒或金属离子进入提纯后的液体中,从而影响提纯效果。在亚沸蒸馏中,由于不是直接对液体进行加热,而是通过红外线辐射加热液体表面,控制液体温度低于其沸点 $10 \sim 20^\circ\text{C}$,使其在未达到沸腾状态下缓慢蒸发,因而不会产生气泡,此时与液相平衡的气相不再是由蒸气雾粒组成,而基本上是以分子状态与液相平衡,这样蒸气中就极少夹带杂质,蒸出的液体纯度很高^[10-11]。图1为典型的亚沸蒸馏器装置示意图。

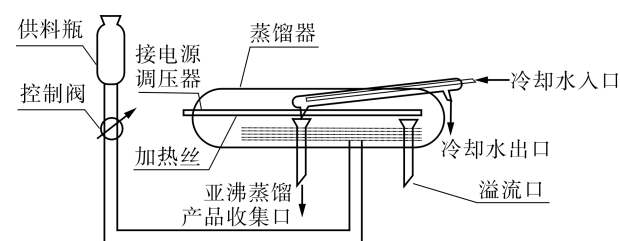


图1 亚沸蒸馏器装置示意图

Fig.1 The schematic diagram of sub-boiling distillation apparatus

Mattinson^[12]设计了一种简单的两瓶式聚四氟乙烯蒸馏器,并采用亚沸蒸馏法去除硝酸中的铅杂质,研究结果表明,亚沸蒸馏后硝酸中铅含量显著下降,仅为 0.023×10^{-9} g/g,且该蒸馏器不仅适用于硝酸的纯化,而且也可用于盐酸和氢氟酸等的提纯。Kuehner等人^[13]采用亚沸蒸馏法制备了高纯水和无机酸(硝酸、盐酸、硫酸、氢氟酸和高氯酸),所使用的装置不仅包括石英或聚四氟乙烯蒸馏器,还包括完善环境净化系统和贮存容器,以保证产品具备超高的纯度,同时用同位素稀释火花源质谱法(SSMS)测定了产品中铅、铬、镉等17种金属元素,结果表明,经亚沸蒸馏后硝酸中铅、铬、镉等17种金属元素总含量仅为2.3 ng/g,而ACS级硝酸和商品级硝酸中的总含量分别为 220×10^{-9} 和 240×10^{-9} g/g,除了钠元素外,其他元素的含量都不超过 1×10^{-9} g/g,大部分元素含量在 $0.01 \times 10^{-9} \sim 0.05 \times 10^{-9}$ g/g之间。肖桂荣等人^[14]采用亚沸蒸馏法制备了高纯水和高纯硝酸,结果表明,经亚沸蒸馏后硝酸的浓度基本保持不变,而Cu、Pb及Cd杂质的含量

分别仅为 0.01, 0.2 和 0.02 mg/L, 与原料硝酸相比有了很大程度的下降. 由于亚沸蒸馏中并不是对待提纯液体直接加热, 而是处于一种亚沸状态, 蒸发速度缓慢, 效率比较低, 目前只能用于实验室制备量少的产品.

1.4 精 馏

目前, 精馏是工业上提纯硝酸的主要方法, 与普通蒸馏相比, 由于在精馏的过程中涉及到多次蒸发冷凝, 因而提纯的效果相对要好, 并且可实现连续化生产.

Hofmann 等人^[15]研究了一种连续精馏制备高纯硝酸的方法, 其特征在于塔底温度为 70~115 °C、常压操作且精馏塔为非金属材质, 所制备的硝酸中铬、钙、钾、铁等金属离子含量约为 0.03×10^{-6} g/g, 硫、氯等非金属离子含量少于 0.05×10^{-6} g/g. Xu 等人^[16]通过精馏法现场制备了超高纯硝酸, 然后直接通过管道将超高纯硝酸输送到使用点(半导体制造厂), 但该方法要求超高纯硝酸的生产点与使用地点不能相距太远, 且输送途中容易发生二次污染, 操作繁杂.

由于质量分数 95% 以上的硝酸具有较高的挥发度和稳定性, 所含杂质大多数是高沸点的硝酸盐, 因此可通过精馏法除去, 但是与硝酸挥发度相近的个别杂质比较难于去除, 所以一般工业硝酸通过精馏后, 部分杂质含量仍无法达到超净高纯硝酸的标准, 同时采用精馏法能耗大、成本高, 产品纯度波动较大.

1.5 膜分离

膜分离技术诞生于二十世纪初, 于二十世纪五六十年代后迅速崛起, 其不仅具有分离、浓缩、精制等功能, 而且还具有高效节能、绿色环保、操作简易等诸多优点, 目前已广泛应用于污水处理、食品医药、化工环保、电子能源等领域中.

刘建成等人^[17]发明了一种制备电子级硝酸的方法, 该法是在双加压硝酸合成工艺的反应器中, 经氨氧化所得的氧化氮气体冷凝得到的硝酸, 通过聚四氟乙烯丝网除沫器去除, 其余的氧化氮气体与去离子水反应并经过漂白后成为无色硝酸, 然后将无色硝酸用精密过滤器过滤, 即可得到电子级硝酸, 精密过滤器的精度为 0.1~1.0 μm .

由于膜分离过程不涉及相变, 与传统的连续精馏法相比, 该法可以大大地降低能耗, 但是在膜分离

过程中往往会遇到膜污染问题, 影响膜的分离性能及使用寿命. 因此, 迫切需要开发选择性好、高通量、抗污染的新型膜材料, 不断拓宽膜分离技术在超净高纯硝酸制备领域的应用.

1.6 集成法

随着集成电路制造工艺的不断提高, 对超净高纯试剂的颗粒、金属及非金属杂质的含量要求越来越严格, 在众多的纯化技术中, 单纯地采用某一种技术已不能满足日益增长的产品纯度、洁净度的需求, 需结合产品特性, 通过多种技术及工艺综合集成进行提纯.

郑展超等人^[18]发明了一种高纯硝酸的制备方法, 该法以工业级硝酸为原料, 加入金属盐进行反应, 然后通过微滤膜过滤除去其中的阴离子杂质, 再通过三聚氰胺-甲醛-硫脲树脂/聚丙烯树脂复合膜进行过滤, 以除去阳离子杂质, 最后将滤液经过精馏、高纯水配调配、吹白及微滤膜过滤, 最终得到目标产物. 所制备的高纯硝酸含量为 69%~70%, 杂质金属离子低于 1×10^{-9} g/g, 大于 5 μm 的尘埃颗粒少于 5 个/mL, 符合 SEMI C8 的标准.

詹家荣等人^[19-20]分别将络合剂与固相载体高岭土、二苯骈-18-冠-6 与固相载体制成复合膜, 然后通过复合膜过滤法与精馏法结合制备高纯硝酸, 所得产品中金属离子杂质的含量均低于 1×10^{-9} g/g, 大于 0.5 μm 的尘埃颗粒低于 5 个/mL, 符合 SEMI C8 标准. 戈士勇^[21]研究了一种超高纯硝酸连续生产的工艺, 该方法先将质量分数为 80%~98% 的硝酸原料及占原料质量 0.2%~2% 的双烯丙基 18-冠-6 醚有机硅高分子络合剂在预处理器里混合, 再在 0.1~0.2 MPa 的运行压力下经微滤膜过滤, 滤液经精馏后得到半成品, 在稀释装置中用超纯水将半成品进行稀释, 待稀释结束后, 在吹白装置中用高纯氮气赶走游离的 NO_2 , 最后将所得的半成品经纳滤膜过滤获得超高纯硝酸. 该法制备的超高纯硝酸中单个阳离子含量小于 1×10^{-9} g/g, 单个阴离子含量低于 100×10^{-9} g/g, 大于 0.5 μm 的尘埃颗粒少于 5 个/mL.

2 结 语

随着 IC 加工工艺进入深亚微米时代, 对与之配套的超净高纯试剂提出了越来越高的要求. 目前, 由

于受支撑条件落后、相关配套设施基础薄弱等现实因素的影响,国内的超净高纯硝酸的研发及生产技术水平与国际先进技术水平相比尚有一定的差距,而且产业化技术有待进一步提高.工业上主要采用精馏法提纯硝酸,但该法存在能耗大的特点,是众多试剂生产企业不得不正视的问题,膜分离技术由于具有节能的突出优点,是超净高纯试剂制备技术的一个重要发展方向,为此,需要不断推进膜分离技术在硝酸提纯领域的应用研究,为超净高纯试剂硝酸的发展奠定坚实的技术基础.

参考文献:

- [1] 穆启道.超净高纯试剂的现状、应用、制备及配套技术[J].化学试剂,2002,24(3):142-145.
- [2] 徐英伟.我国超净高纯试剂的应用与发展[J].微处理机,2010,31(3):1-5.
- [3] 杨昀.微电子工业对超净高纯化学品的质量要求[J].云南化工,2009(5):35-42.
- [4] 詹家荣.我国超净高纯化学试剂产业的基本状况[J].化学试剂,2010,32(10):955-960.
- [5] 郑金红,侯宏森.我国电子化学品“十一五”发展方向(一)[J].精细与专用化学品,2007,15(19):5-9.
- [6] 周淑珍,李涛,李玉,等.超净高纯试剂提纯方法的研究进展[J].科技信息,2009(29):10019.
- [7] MAAS R P, DRESSING S A. Purification of nitric acid at trace metal levels[J]. Analytical Chemistry, 1983, 55(4):808-809.
- [8] 陈鸿彬.高纯硝酸的制备[J].化学试剂,1981(3):11.
- [9] 傅四清,潘能斌.减压蒸馏提纯硝酸对食品中铅测定的影响[J].中国卫生检验杂志,2011,21(8):2099.
- [10] 刘范嘉.工业甲醇纯化生产高纯甲醇的研究[D].天津:天津大学出版社,2007.
- [11] 孙忠贤.电子化学品[M].北京:化学工业出版社,2001:152~183.
- [12] MATTINSON J M. Preparation of hydrofluoric, hydrochloric, and nitric acids at ultralow lead levels[J]. Analytical Chemistry, 1972, 44(9):1715-1716.
- [13] KUEHNER E C, ALVAREZ R, PAULSEN P J, et al. Production and analysis of special high-purity acids purified by subboiling distillation[J]. Analytical Chemistry, 1972, 44(12):2050-2056.
- [14] 肖桂荣,张丽霞.亚沸蒸馏法制备高纯水及高纯硝酸[J].辽宁化工,1994(2):46-48.
- [15] HOFMANN P, DORFLINGER W, SANDEN F. Method for the production of highly pure nitric acid: US, 0004389[P].2005-04-07.
- [16] XU M, YUAN W I, JACKSIER T, et al. On-site manufacture of ultra-high-purity nitric acid: US, 6214173[P].2001-04-10.
- [17] 刘建成,张翊,贾培世.一种制备电子级硝酸的方法:中国,103072962[P].2013-05-01.
- [18] 郑展超,詹家荣,蒋旭亮.一种高纯硝酸的制备方法:中国,103601163[P].2014-02-26.
- [19] 詹家荣,杨光,周励.一种超纯硝酸的连续化制备方法:中国,101941683[P].2011-01-12.
- [20] 詹家荣,杨光,周励.一种超纯硝酸的制备方法:中国,101870460[P].2010-10-27.
- [21] 戈士勇.超高纯硝酸连续生产的工艺:中国,101264869[P].2008-09-17.

The progress of purification technology for ultra-clean and high-purity nitric acid

LIAO Xiaoshen, CHEN Jiaxie, DENG Haiying, ZHENG Lian, SHANG Dawei
Xilong Chemical Co., Ltd., Guangzhou 510663, China

Abstract: In this paper, the progress of purification technology for ultra-clean and high-purity nitric acid over past few years was reviewed. The advantages and disadvantages with respect to different purification methods, such as simple distillation, rectification, vacuum distillation, sub-boiling distillation and membrane separation, were compared during the purification of ultra-clean and high-purity nitric acid. At present, we have to overcome the difficulty that emerged in the preparation technology of ultra-clean and high-purity nitric acid in China, such as great energy consumption and unstable product quality. It was pointed out that the integration of different technology and membrane separation technology will be the trend for nitric acid purification.

Key words: ultra-clean and high-purity; nitric acid; rectification; membrane separation