

工艺技术

电子级二氯二氢硅制备技术研究进展

梁君^{1,2} 刘见华^{1,2,3} 常欣^{1,2} 袁振军^{1,2} 万焱^{1,2,3}

(1. 洛阳中硅高科技有限公司, 河南 洛阳 471023; 2. 硅基材料制备技术国家工程研究中心, 河南 洛阳 471023; 3. 中国恩菲工程技术有限公司, 北京 100038)

[摘要] 电子级二氯二氢硅主要用于先进集成电路芯片制程中应变硅外延生长, 氧化硅、氮化硅以及金属硅化物等薄膜沉积生产工艺, 具有沉积速度快、沉积薄膜均匀、温度较低等特点, 在集成电路制造中应用广泛, 但是目前主要依赖进口的问题仍未解决。本文介绍精馏纯化、吸附络合和歧化反应等二氯二氢硅制备方法的原理、应用研究进展, 并进行三种方法的对比, 归纳未来的主要研究方向, 最后对以电子级二氯二氢硅为原料衍生制备的先进硅基前驱体的应用进行展望。

[关键词] 二氯二氢硅; 多晶硅; 集成电路; 电子气体; 前驱体; 精馏纯化; 吸附络合; 歧化反应

[中图分类号] TQ127.2 [文献标志码] A [文章编号] 1008-5122(2022)06-0005-04

DOI: 10.19610/j.cnki.cn11-4011/tf.2022.06.002

0 前言

电子气体是贯穿先进半导体制造过程的基础关键材料, 是名副其实的电子工业“血液”, 其品质决定了集成电路的性能、集成度、成品率。电子级二氯二氢硅是半导体制造过程中重要的硅源特气, 应用于先进集成电路芯片制程中应变硅外延生长, 氧化硅、氮化硅以及金属硅化物等薄膜沉积生产工艺, 具有沉积速度快、沉积薄膜均匀、温度较低等特点。在一个标准的 MOS 管中, 二氯二氢硅主要用于制备多晶硅栅硅化钨工艺、侧墙氮化硅、浅沟槽氧化硅等薄膜。半导体制造要求电子级二氯二氢硅产品的纯度大于 99.99% (GC), 金属杂质含量小于 1 ng/g (ICP-MS)^[1]。受制于原料、工艺技术、过程质量管理等因素的影响, 国内仅能够进行工业级二氯二氢硅的制备, 而电子级二氯二氢硅基本依赖进口, 被日本、美国等国家垄断, 限制了我国半导体制造材料的发展。

本文针对二氯二氢硅的制备和高效分离提纯, 综述了精馏纯化、吸附络合、歧化反应等二氯二氢硅纯化方法的进展。最后, 结合先进集成电路的发展趋势, 对以高纯二氯二氢硅为原料衍生制备的先进硅基前驱体应用进行展望。

1 电子级二氯二氢硅制备技术

1.1 精馏纯化

精馏是最基本的纯化手段, 在电子化学品纯化中广泛应用, 是利用物质间各组分挥发度的不同而将各组分进行分离的方法。在精馏塔中, 气液两相通过逆流接触, 进行相际传热传质, 液相中的易挥发组分进入气相, 气相中的难挥发组分转入液相, 从而在塔顶得到易挥发组分, 在塔底得到难挥发组分。

在改良西门子法生产多晶硅的工艺中, 每生产 1 t 多晶硅会产生 1.6 t 二氯二氢硅副产物。通常将多晶硅干法回收产生的二氯二氢硅、三氯氢硅和四氯化硅混合液送入精馏塔, 经过多级精馏后, 得到可以满足还原炉原料纯度要求的二氯二氢硅。李闻笛等^[2]对二氯二氢硅原料进行分析, 应用 AspenPlus 软件设计两塔精馏模型, 模拟了分离二氯二氢硅原料中各种杂质的流程, 得出精馏塔理论板为 70 块, 回流比为 8.62, 最佳的进料位置为第 57 块理论板,

[收稿日期] 2022-08-12

[作者简介] 梁君(1987—), 女, 河南驻马店人, 本科, 工程师, 现从事科技研发工作。

[引用格式] 梁君, 刘见华, 常欣, 等. 电子级二氯二氢硅制备技术研究进展[J]. 有色冶金节能, 2022, 38(6): 5-8, 15.

二氯二氢硅回收率为 67%,使产品中硼、磷杂质含量达到 ppt 级。叶冬梅等^[3]首先对改良西门子法生产多晶硅的还原尾气进行低压冷凝处理,使还原尾气中的氯硅烷混合物冷凝,然后进行精馏分离,该方法能够有效提高回收氢气的品质,降低系统能耗和蒸汽消耗,但是仅能实现工业级二氯二氢硅的分离。姜利霞等^[4]从多晶硅干法回收料中提纯二氯二氢硅,并利用精馏塔进行分离纯化,从塔底采集二氯二氢硅和三氯氢硅的混合物,直接通入还原炉进行还原反应,省去了二氯二氢硅和三氯氢硅混合的过程,无需将二氯二氢硅进行单独的分离,且二氯二氢硅的含量大于 90%。朱国平等^[5]采用三组精馏塔串联的形式对三氯氢硅、四氯化硅和二氯二氢硅混合液进行氯硅烷的分离,从精馏塔塔顶得到 8N 纯度的二氯二氢硅,实现二氯二氢硅的回收,降低了多晶硅生产的物料消耗。汪应军等^[6]发明了一种二氯二氢硅除杂提纯塔,通过设置双层加热的原料加热器和循环泵对液相二氯二氢硅进行均匀加热,解决了生产过程中蒸发量不均匀对产品质量的影响,降低了提纯的能耗。张吉武等^[7]将多晶硅还原尾气进行解析分离,得到氯化氢和氯硅烷,然后采用吸附工艺去除氯硅烷中的硼、磷杂质,并进行二级精馏脱除轻重组分,得到 90%~95% 含量的二氯二氢硅。裴艳红等^[8]采用隔板精馏塔将含有二氯二氢硅、四氯化硅和三氯氢硅的氯硅烷混合物进行分离,在塔顶得到二氯二氢硅。与常规氯硅烷精馏流程相比,该方法可节省能耗 30% 左右,缩短了流程,降低设备投资。

上述几种方法主要以多晶硅制备过程产生的副产物为原料,采用多级精馏的工艺进行纯化,或利用隔板精馏等进行氯硅烷混合物组分的分离,主要目的是进行物料的综合回收,降低物耗和能耗。因精馏采用的原料多晶硅还原炉尾气包括三氯氢硅、四氯化硅、二氯二氢硅、氯化氢、三氯化磷、五氯化磷、三氯化硼、三氯化磷、金属化合物等多种物质,其中二氯二氢硅与三氯化磷、三氯化硼和金属化合物等杂质沸点接近,易形成共沸物,而精馏存在分离极限,难以对痕量杂质实现分离,得到的二氯二氢硅仅能满足工业级指标要求。针对精馏的局限性,可采用吸附络合技术对痕量杂质进行定向反应转化,再配合精馏进行分离。吸附络合作为精馏的强化手段成为研究热点。

1.2 吸附络合

二氯二氢硅中的杂质有较大的偶极矩,极性杂质容易被吸附到静电场较大的多孔吸附剂表面,形成稳定的化学键。吸附络合即是根据化合物中各组分化学键极性的不同,利用吸附树脂上的功能原子或基团与二氯二氢硅中的目标杂质形成配位化合物或分子间的范德华力进行杂质分离的方法。吸附剂载体主要有活性炭、硅胶、分子筛和吸附树脂。

孙福楠等^[9]采用化学改性的吸附剂和络合剂,有效除去气体中的金属和硼、砷、磷等非金属杂质,且吸附剂不存在歧化效应,得到产品中二氯二氢硅纯度 99.5%,铁杂质含量为 9 ppb,其他杂质含量均小于 1 ppb。刘见华等^[10]发明了一种制备电子级二氯二氢硅的装置,将芳香醛或芳香醛衍生物与原料二氯二氢硅中的杂质进行反应络合,使杂质物性发生转化,再利用精馏进行分离,得到产品二氯二氢硅纯度达到 9 N,硼杂质含量 0.06 ppb,磷杂质含量 0.08 ppb,铝杂质含量 0.06 ppb。万焯等^[11]将液态二氯二氢硅通过金属丝网填料进行粗提纯,得到气态二氯二氢硅和富含杂质的液态高沸物,再通过吸附剂吸附除去硼、磷以及金属杂质,产品中硼杂质含量 0.07 ppb,磷杂质含量 0.23 ppb,铝杂质含量为 0.05 ppb,铁杂质含量 0.05 ppb。刘见华等^[12]利用吸附剂对精馏液相氯硅化物进行处理,吸附剂中的自由水或结晶水与硼磷杂质发生水解反应生成高沸物,然后对吸附后液相氯硅化物进行第二次精馏,得到纯化的氯硅化物。该纯化方法的分离效果较好,能够使纯化的氯硅化物中硼、磷杂质含量控制在 0.05~0.5 ppb。汪应军等^[13]将多晶硅生产系统中的气态二氯二氢硅冷凝后送至膜分离器和精馏塔进行初步提纯,最后通过阳离子交换树脂吸附除去杂质,二氯二氢硅的纯度达到 99.999% 以上,金属杂质含量低于 10 ppb。

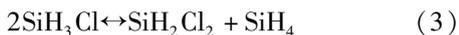
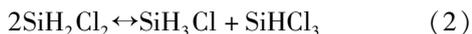
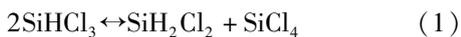
目前主要是利用路易斯酸碱中和、形成范德华力等原理进行吸附剂的选型,吸附剂存在自身含有杂质、吸附极限的问题,相关学者对吸附剂进行了研究。Mueh 等^[14]使用干燥后的 Amberlite TM XAD-4 树脂在保护气体气氛下对三氯氢硅中的铁、铝及硼进行纯化,可将铝、硼和铁等杂质的质量分数降至 10 ppb 以下。Rauleder 等^[15]使用较高比表面积和孔隙度的 Amberlyst A21 树脂,通过吸附将氯硅烷中铁杂质含量降低至 8 ppb,硼杂质含量降低至 72 ppb 以下。孙永敏^[16]选用耐酸碱的树脂进行物料的纯

化,氯硅烷中的硼、磷杂质去除率可达到95%以上。Ming-Shin^[17]使用粒径28~20目的二氧化硅并负载一定量的铜或铜化合物(优选CuCl₂),在温度300~500℃下进行吸附,可使磷的质量分数降至1ppb以下。Robert等^[18]利用木质活性炭吸附除去STC中磷杂质,控制吸附床层温度在20~40℃,STC停留时间0.5~20.0min,使产品中磷杂质的含量降至1ppb以下。

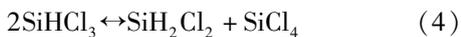
吸附络合是一种有效分离杂质的方法,能减轻精馏工段的负荷,降低回流比,减少精馏时低、高沸物的采出量,使精馏收率有所提高,同时也能起到稳定精馏产品质量的作用。目前吸附络合主要作为纯化的强化手段,与精馏等方法配合使用。

1.3 歧化反应

歧化反应是以三氯氢硅为原料,使用催化剂进行催化歧化产生二氯二氢硅和四氯化硅,再利用精馏塔进行组分分离,最后获得高纯度二氯二氢硅的方法,主要的化学反应方程式如下:



总反应式为:



武珠峰等^[19]根据反应平衡时体系Gibbs自由能最小原理,对歧化法生产硅烷的过程进行模拟分析,歧化反应的一次转化率只有10%~40%,二氯二氢硅反应精馏塔的优化参数:塔板数35块、回流比4.0、进料位置为第25块塔板,塔顶采出量为14kmol/h,三氯氢硅一次歧化反应单程转化率为9.45%。晋华正^[20]对比了歧化法和直接合成法两种制备高纯二氯二氢硅的方法,指出歧化法有利于连续生产,转化率高,但是选用的有机试剂可能会增加产品中有机组分含量,而歧化法制备高纯二氯二氢硅的关键是采用高效的催化剂和杜绝二次污染。董立强等^[21]以三氯氢硅为原料,控制歧化反应器压力0.2~0.3MPa、反应温度60~70℃,采用表面带叔氨基的大孔弱碱性阴离子交换树脂作为催化剂,反应产物组成为:二氯二氢硅6%~7%、三氯氢硅80%~81%、四氯化硅11%~12%,对混合物进行精馏,二氯二氢硅纯度99.99%,金属杂质含量小于0.1ppb。王红星等^[22]以三氯氢硅为原料,采用固定床反应器催化反应生成二氯二氢硅,再利用多级精馏制备二氯二氢硅,产品纯度达到5N,其他杂质

总量低于1ppb。万焯等^[23]将歧化催化剂与精馏塔进行耦合,采用反应精馏的工艺制备二氯二氢硅,并选用高效吸附剂对精馏产品进行吸附进一步降低杂质含量,产品二氯二氢硅纯度达到99.99%,硼、磷及金属杂质总量在1~2ppb。陈其国等^[24]以己基三乙基铵离子液体为催化剂,在反应精馏塔中使三氯氢硅发生歧化反应并精馏分离,在塔顶得到90%纯度的二氯二氢硅。司文学等^[25]以阴离子交换树脂作为催化剂,使三氯氢硅发生歧化反应,获得含有四氯化硅和二氯二氢硅的反应产物,三氯氢硅的转化率为19%,进一步精馏获得工业级的二氯二氢硅返回系统重新使用。

1.4 三种方法的比较

精馏是最基本的分离纯化手段,存在杂质与目标产品形成共沸物等现象,从而存在精馏极限的问题。吸附络合是通过使目标杂质与所添加试剂形成配位化合物,或利用分子间的范德华力进行杂质分离的方法,难点是吸附剂的选型以及避免吸附剂自身所带杂质对产品产生二次污染。同时,吸附络合对中高含量杂质的分离效果较为显著,但是对ppb级杂质的分离能力受限,同样存在吸附极限的问题。歧化反应与上述两种方法有所不同,不是对低纯度二氯二氢硅直接提纯,而是使用三氯氢硅为原料歧化生成二氯二氢硅,三氯氢硅沸点较二氯二氢硅高,分子结构相对稳定,纯化技术难度小,且目前电子级三氯氢硅和歧化催化剂已经国产化,采用歧化工艺来制备二氯二氢硅,原料和催化剂的来源和质量可以得到有效保障,仅需对歧化的产品进行组分分离即可制备高纯度的二氯二氢硅,因此歧化工艺是未来二氯二氢硅制备采用的主要技术路线。

2 二氯二氢硅的衍生利用

随着集成电路产业的快速发展,集成电路加工特征尺寸逐步减小,目前国外3nm已经实现量产,且由平面向三维立体堆叠发展,3DNAND堆叠层数已超200层,未来可能进一步挑战1000层,对前驱体的品种、质量和差异化的性能要求将越来越高。电子级二氯二氢硅是制备相关前驱体的重要原料。例如,电子级二氯二氢硅分别与叔丁氨、二乙氨反应,制备双(叔丁氨基)硅烷和双(二乙氨基)硅烷,用于生产ALD原子层沉积氧化硅和氮化硅薄膜,是制备硅系高介电常数薄膜的新型材料。二氯二氢硅进一步歧化反应可制备一氯硅烷和硅烷,一氯硅烷

在半导体制造工艺中主要用于氮化膜的沉积。与三氯氢硅、二氯二氢硅等无机硅相比,一氯硅烷的沉积温度低,硅含量高,沉积过程消耗低。此外,一氯硅烷也是合成三甲硅烷基胺的原材料。硅烷是半导体、光伏、显示行业加工制造最主要的特种气体,用于制备单晶、微晶、多晶、氧化硅、氮化硅、金属硅化物等薄膜,也用于制备化合物半导体器件(如砷化镓、碳化硅等),还可进一步用于制备更高级的乙硅烷、丙硅烷等。

3 总结及展望

通过对电子级二氯二氢硅制备方法的综述,精馏是电子级二氯二氢硅制备最基本的方法,与吸附络合等配合使用。鉴于多晶硅还原副产物的二氯二氢硅组成的复杂性,未来更多的将采用歧化工艺以电子级三氯氢硅为原料制备电子级二氯二氢硅。电子级二氯二氢硅的应用可衍生合成更多硅基前驱体,可应用于先进集成电路等行业,应打造产品矩阵,提高产品附加值。

[参考文献]

[1] 中国国家标准化管理委员会. 电子工业用二氯硅烷: GB/T 38866—2020 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2020.

[2] 李闻笛, 李鑫钢, 廉景燕, 等. 二氯二氢硅精馏提纯方案的研究与优化[J]. 化工进展, 2011, 30(S1): 777-779.

[3] 叶冬梅, 张凯兴, 夏祥剑, 等. 多晶硅还原尾气中二氯二氢硅的回收方法和回收装置: CN110240165A [P]. 2019-09-17.

[4] 姜利霞, 严大洲, 毋克力, 等. 一种从干法回收料中提纯二氯二氢硅的方法: 中 CN102795629A [P]. 2012-11-28.

[5] 朱国平, 潘和平, 刘兴国, 等. 一种三氯氢硅、四氯化硅和二氯二氢硅的精馏方法及其装置: CN102107876A [P]. 2011-06-29.

[6] 汪应军, 张小玲, 黄娣, 等. 一种二氯二氢硅除杂提纯塔: CN205442659U [P]. 2016-08-10.

[7] 张吉武, 张伟, 陈朝霞, 等. 一种多晶硅还原生产中的尾气中的二氯二氢硅的回收方法和装置: CN105480981A [P]. 2014-09-19.

[8] 裴艳红, 李强, 马国栋, 等. 一种氯硅烷混合物的分离方法: CN102826553A [P]. 2012-12-19.

[9] 孙福楠, 冯庆祥, 陈国忠. 二氯二氢硅的纯化[J]. 低温与特气, 1996, (01): 53-56.

[10] 刘见华, 赵雄, 万焯, 等. 一种制备电子级二氯二氢硅的装置: CN106904617A [P]. 2017-06-30.

[11] 万焯, 严大洲, 毋克力, 等. 一种二氯二氢硅除杂方法: CN102701216A [P]. 2012-10-03.

[12] 刘见华, 赵雄, 万焯, 等. 氯硅化物的纯化方法和纯化系统: CN106882808B [P]. 2019-09-10.

[13] 汪应军, 张小玲, 黄娣, 等. 一种二氯二氢硅除杂方法: CN105480982A [P]. 2015-12-25.

[14] MUEH E, RAULEDER H, MONIKIEWIEZ J. Removal of foreign metals from inorganic silanes: WO006695 [P]. 2011-01-20.

[15] Rauleder H, Mueh E. Removal of extraneous metals from silicon compounds by adsorption and /or filtration: US08476468B2 [P]. 2013-07-02.

[16] 孙永敏. 用树脂去除氯硅烷类物料中硼磷离子的方法: CN101428804A [P]. 2011-06-22.

[17] MING. Shin T. Phosphorous removal from chlorosilane: US05723644A [P]. 1998-03-03.

[18] ROBERT G B, NORMAN H D, MICHAEL H G, et al. Phosphorous removal from tetrachlorosilane: US5232602 [P]. 1993-08-03.

[19] 武珠峰, 郭小红, 范协诚, 等. 三氯氢硅歧化法多晶硅生产工艺的热力学分析[J]. 世界有色金属, 2017(6): 118-121.

[20] 晋华正. 二氯二氢硅制取方法简述[J]. 稀有金属, 1984(1): 74-77.

[21] 董立强, 戴帅, 杨志军. 一种同时生产电子级二氯二氢硅、电子级三氯氢硅及电子级四氯化硅的方法: CN109987608A [P]. 2019-07-09.

[22] 王红星, 陈锦溢, 郑广强, 等. 一种电子级二氯二氢硅的制备方法及设备: CN108516555A [P]. 2018-09-11.

[23] 万焯, 刘见华, 赵雄, 等. 一种制备电子级二氯二氢硅的方法: CN107500299A [P]. 2017-12-22.

[24] 陈其国, 于伟华, 陈文龙. 用于制备硅烷的二氯二氢硅的生产方法: CN105000564A [P]. 2015-10-28.

[25] 司文学, 严大洲, 肖荣晖, 等. 用于制备二氯二氢硅的方法: CN103408026A [P]. 2013-11-27.

(下转第 15 页)

Research and Practice of Top Blown Smelting with High Oxygen Concentration and High Copper Matte Grade

ZHAO Xiang-lin, LIU Xian-long

Abstract: A smelter adopts Ausmelt oxygen enriched top blowing bath smelting technology. In order to build a green plant, the production of three converters was reduced to two, and the processing capacity of Ausmelt furnace was reduced from 210 t/h to 180 t/h, leading to a decline in production capacity. In order to improve the production capacity of crude copper, the plant increased the oxygen concentration from 55% to 62% ~ 65%, and the copper matte grade from 67% to 72% ~ 75%. This paper studied the impact of increasing the oxygen concentration and copper matte grade on copper smelting, carried out feasibility demonstration, and analyzed the problems encountered in the Ausmelt furnace process, boiler dust collection process, settling electric furnace process, and converter process through experimental research, and put forward corresponding solutions. Through the operation of high oxygen concentration and high copper matte grade, the first is to reduce the amount of smelting flue gas and improve the processing capacity of Ausmelt furnace; Second, improve smelting heat efficiency and reduce energy consumption of Ausmelt furnace system; Third, the copper matte quantity is greatly reduced, the converter converting time is shortened, and the converter processing capacity is improved; Fourth, the total flue gas volume of smelting and converting is greatly reduced to reduce the load of the acid making system.

Key words: oxygen enriched top blowing smelting; copper smelting; Ausmelt furnace; copper matte grade; oxygen concentration; energy consumption; green factory

(上接第 8 页)

Research Progress on the Preparation Technology of Electronic Grade DCS

LIANG Jun, LIU Jian-hua, CHANG Xin, YUAN Zhen-jun, WAN Ye

Abstract: Electronic-grade dichlorosilane (DCS) is mainly used for strained silicon epitaxial growth and thin film deposition production process of silicon oxide, silicon nitride and metal silicides in advanced integrated circuit chip processing. The fast deposition speed, even deposition film and low temperature associated with the usage of DCS has resulted in its widespread use in IC manufacturing, but its import dependence remains an issue. This paper introduced the principles and applications of DCS preparation methods such as distillation purification, adsorption complexation and disproportionation reactions. It compared the above three methods, summarized future research directions, and provided an outlook on the application of advanced silicon-based precursors using electronic-grade DCS as raw material.

Key words: dichlorosilane; polysilicon; integrated circuit; electron gas; precursor; distillation purification; adsorption complexation; disproportionation reaction