

集成电路用硅基材料分离纯化技术的应用研究进展

袁振军^{1,2} 常欣^{1,2} 刘见华^{1,2} 赵雄^{1,2,3} 万焯^{1,2,3}

(1. 洛阳中硅高科技术有限公司, 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] 硅基材料是集成电路制程中的关键材料之一,广泛应用于外延、化学气相沉积、离子注入、掺杂、刻蚀、清洗、掩蔽膜生成等工艺。硅基材料的纯度直接影响着集成电路的性能、集成度、成品率。文章阐述了在集成电路用硅基材料中应用较多的分离纯化技术的原理与应用进展,包括吸附精馏、络合精馏、亚沸精馏、减压精馏、光氯化、循环过滤等,比对了各种分离纯化技术的优缺点,并对硅基材料提纯的前景进行了分析和展望。

[关键词] 分离纯化; 吸附; 络合; 亚沸精馏; 减压精馏; 光氯化; 集成电路; 硅基材料

[中图分类号] TQ264.1 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1008-5122(2023)04-0061-05

DOI:10.19610/j.cnki.cn10-1873/tf.2023.04.013

0 前言

集成电路产业是电子信息产业的基础,电子信息产业的快速发展,引领着集成电路产业蓬勃发展。硅基材料是集成电路制造过程中必不可少的原料,应用于如外延、化学气相沉积、离子注入、掺杂、刻蚀、清洗、掩蔽膜生成等工艺。随着集成电路制造工艺及技术的发展,芯片尺寸的不断增大,工艺不断提高,特征尺寸线宽不断减小,要求集成电路制程用的各种硅基材料质量纯度、特定技术指标不断提高。目前在先进制程中,硅基材料纯度要求基本都在99.999%(5N)以上,金属杂质含量小于1 ng/g^[1]。“超纯”或“超净”硅基材料的成本约占集成电路制造材料成本的37%,其纯度和金属杂质含量将直接影响芯片的质量和性能,以及后端集成电路制程的生产效率和成本。由此可见,分离纯化技术在集成电路用硅基材料的精制过程中尤为重要。

目前业内几种较为流行的硅基材料包括四氯化

硅(STC)、二氯硅烷(DCS)、三氯氢硅(TCS)、八甲基环四硅氧烷(OMCTS)、四甲基硅烷(4MS)、六氯乙硅烷(HCDS)、正硅酸乙酯(TEOS)等。本文主要阐述了在这些材料的分离纯化中应用较多的吸附精馏、络合精馏、亚沸精馏、减压精馏、光氯化联合精馏和循环过滤等技术,并对纯化工艺技术进行了分析对比和展望。

1 纯化工艺技术

1.1 吸附精馏

吸附是基于化合物中各组分化学键极性不同或分子间的引力(范德华力)不同的原理来进行物料分离,主要分为物理吸附和化学吸附。

物理吸附是利用杂质与吸附剂之间的分子动力学直径差异而进行范德华力吸附或者分子择形吸附的方法,吸附剂不改变杂质分子原来的性质,因此吸附能小,被吸附的物质在受热条件下较易再脱离。化学吸附是利用相应的功能原子或基团与目标杂质形成配位化合物进行杂质分离的方法。硅基材料含有较多的化合物杂质,如 $AlCl_3$ 、 $FeCl_3$ 、 PCl_3 和 BCl_3 等,这些杂质是具有相当大偶极矩的不对称分子,强烈地趋向于形成加成化学键,易被吸附剂化学吸附^[2]。因此,采用吸附法可以有效去除硅基材料中的杂质。吸附法可以克服精馏法难以去除强极性杂质的问题,但吸附产品的精度有限,且吸附剂需经常

[收稿日期] 2023-03-02

[作者简介] 袁振军(1989—),男,河南商丘人,硕士,工程师,研究领域为先进硅基前驱体材料。

[引用格式] 袁振军,常欣,刘见华,等. 集成电路用硅基材料分离纯化技术的应用研究进展[J]. 绿色矿冶,2023,39(4):61-65.

定期再生和更换,容易引入其他杂质,因此常与精馏等工艺结合使用,从而有效降低精馏成本,使产品质量趋于稳定。

吸附-精馏法流程如图1所示,原料经吸附除去大部分杂质,吸附后的物料进入后端的多级精馏塔系进一步去除杂质,达到提纯的目的。

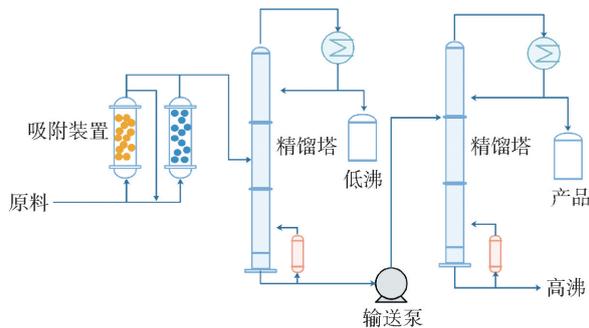


图1 吸附-精馏法流程

周婷婷^[3]采用蒸馏加分子筛吸附的方式对低沸水解物中的四甲基硅烷4MS(含量40%~60%)进行提纯分离,根据低沸水解物组分中各物质的分子直径大小差异(其他组分的分子直径都小于4MS的分子直径(7.3 Å)),选取孔径小于4MS分子直径而大于其他组分的HZSM-5分子筛,对低沸物中的C₃-C₅小分子烷烃、烯烃、氯代烷烃、三甲基硅烷等杂质进行吸附,吸附后产物的4MS含量达到99.99%以上,其他有机物杂质基本全部被吸附。

Ishikawa K等^[4]提出了一种采用吸附联合精馏的工艺提纯制备高纯度六氯乙硅烷(Si₂Cl₆)的方法,将Si₂Cl₆的原料(流量0.5~20 L/h)在N₂的保护氛围下通过一段内附有5~500目的粒状活性炭吸附剂的圆柱筒,以去除硅烷醇基的化合物和金属成分(如氯化铝、四氯化钛等),后端经精馏进一步去除乙硅烷、三氯氢硅、四氯化硅等成分,从而得到高纯度Si₂Cl₆。

该方法在实际应用中需注意以下三点:1)吸附装置需放置于精馏前端;2)吸附装置需设计为一用一备形式,且具有脱附、再生和更换的功能,方便系统检维修;3)吸附剂结构在高温和高压下需稳定,不能形成粉末状颗粒,否则会造成后端产品污染。

1.2 络合精馏

络合精馏是利用硅基材料中的杂质与反应试剂形成共价键,发生络合反应,形成高沸点络合物大分子,再通过后端精馏系统分离提纯的方法。

络合反应易在反应试剂与三氯化硼、其他硼化合物及其他电子贫乏的金属氯化物分子之间发生。络合精馏是将络合反应和精馏耦合在一起的过程,因具有灵活性强、成本小、能耗低等优点而受到广泛关注。

寇晓康等^[5]发明了一种吸附三氯氢硅中硼、磷及金属杂质的树脂。树脂上的功能原子(O、N、S、P、As等)与目标离子发生配位反应,形成类似小分子螯合物的稳定结构,该树脂与目标物结合能力强,选择性也更高,适合于低浓度杂质的吸附,主要用于高纯产品的除杂和精制,对三氯氢硅中杂质的去除率为99%。为进一步提高处理效果,可以将树脂柱进行串联,每个周期第一级树脂退出,原有第二级作为第一级,后面连接新的吸附柱继续进行吸附。

二氯二氢硅(DCS)中的杂质多以氯化物形式存在,除BCl₃、CH₃BCl₂外,其余杂质与主组分二氯二氢硅沸点相差较大,相对挥发度较高,较易通过精馏分离去除。刘见华等^[6]将芳香醛或芳香醛的衍生物与二氯二氢硅混合后在一定的反应时间、温度及压力条件下进行络合反应,去除二氯二氢硅中的B、P杂质化合物,再进行多级提纯塔精提纯得到电子级二氯二氢硅。

该方法在实际应用中需注意以下三点:1)络合反应装置需放置于精馏前端;2)络合反应装置需设计为一用一备形式,方便系统检维修;3)络合剂结构在高温和高压下需稳定,不能形成粉末状颗粒,否则会造成后端产品污染。

1.3 亚沸精馏

亚沸精馏一般采用微波/红外等加热方式将被提纯的液体加热到沸点以下5~20℃,在不沸腾的情况下蒸馏,不会产生气泡,这样被蒸馏的液体不会因为气泡的破裂而以细雾珠的形式被带进蒸汽中,从而能极大地降低蒸汽中金属杂质和固体颗粒的含量。亚沸精馏一般联合其他提纯工艺(如高效精馏、反应精馏等)使用,且通常放在系统的提纯末端,由于处理量较小且设备投资较大,该技术工业化应用较少。

赵顺等^[7]发明了一种电子级正硅酸乙酯的制备方法,将工业级正硅酸乙酯与乙二胺四乙酸络合剂混合反应去除大部分金属杂质,然后再采用阳离子交换塔、石英板式脱重塔、亚沸蒸馏器,通过严格控制温度,去除微量金属杂质、乙醇及其他有机杂质和水分,其中亚沸精馏中保持液面温度在90~100℃。该提

纯方法得到的正硅酸乙酯产品纯度达到了99.999999% (8 N), 有机杂质含量 $< 1 \mu\text{g/g}$, 水含量 $< 0.3 \mu\text{g/g}$ 。

该方法在实际应用中需注意以下两点: 1) 亚沸精馏中保持液面的蒸发面积和蒸发柱设计需满足杂质深度去除的要求; 2) 亚沸精馏装置中的微波/红外等加热功率设计适当放大, 一般选取1.5~2.0倍的余量。

1.4 减压精馏

减压精馏一般在高沸点硅基材料提纯中应用较多, 通过降低塔系运行压力, 减少了用于加热的蒸汽消耗; 另外, 随着加热温度的降低, 高沸点物质发生分解的风险也降低, 减少了产品质量波动的风险。同时, 对于与目标产品挥发度相近而难以分离的化合物杂质, 减压精馏可以提高其相对挥发度, 从而提升分离效率。但是, 减压精馏技术对装置密封性要求较为严格, 不太适用于对空气敏感和易水解的硅基材料。

金向华等^[8]提到一种高纯正硅酸乙酯 (TEOS) 的制备方法及其生产系统, 其工艺步骤为: 先将粗 TEOS 经活性炭脱色吸附处理, 再经过碱性吸附 (如氧化钙) 处理除去 HCl、水分, 然后进行脱轻减压精馏 (压力 $-0.06 \sim -0.1 \text{ MPa}$, 回流比 1~10), 除去乙醇、甲氧基三乙氧基硅烷、三乙氧基氯硅烷等轻组分, 接着再将脱轻精馏后的 TEOS 经硼磷吸附树脂及金属离子吸附树脂 (大孔螯合吸附树脂) 处理, 进行脱重减压精馏 (压力 $-0.06 \sim -0.1 \text{ MPa}$, 回流比 1~10), 脱除正硅酸乙酯中的丙基三乙氧基硅烷、正硅酸乙酯二聚体、正硅酸乙酯三聚体等重组分, 冷凝后得到高纯 TEOS (5N+, 金属杂质含量 $< 1 \text{ ng/g}$)。

姜标等^[9]以 99% 的八甲基环四硅氧烷 (D4) 为原料, 采用脱轻塔除去低沸六甲基环三硅氧烷 (D3) 后送入脱重塔, 向脱重精馏塔反应釜中加入 0.1% 左右的特殊高效金属络合配体——四甲氧基苯磷, 进行减压操作, 进一步去除高沸物质, 得到纯度 99.99%、金属杂质含量低于 5 ng/g 的八甲基环四硅氧烷。

减压精馏在实际应用中需注意以下两点: 1) 减压条件下, 串联塔系之间需保证物料的有效精确传输, 一般选用真空齿轮计量泵作为物料输送泵; 2) 串联塔系需采用“一塔一真空泵”形式实现压力稳定控制, 真空泵一般选用干式泵, 且塔系尾气进入真空泵前需设置夹套冷却的真空缓冲罐。

1.5 光氯化联合精馏

光氯化被称为取代反应, 氯分子在紫外线照射的辅助下解离为 2 个氯自由基, 氯原子自由基可与含氢杂质及其他杂质发生反应, 使杂质转变为与目标产品沸点相差较大的高阶物质, 从而使杂质易于进行精馏物理分离。该技术多应用于化合物杂质与目标产物形成共沸物而难以通过精馏分离的硅基材料, 具有工艺流程简单、投资成本低等优势。

在进行超高纯四氯化硅 (STC) 精馏提纯时, 原料中含有较多的碳氢氯硅烷 (如甲基三氯硅烷、甲基二氯硅烷) 和具有 Si—H 键的三氯氢硅, 且碳氢氯硅烷与四氯化硅易形成共沸物, 仅仅通过精馏的方法无法将碳氢氯硅含量降低到 ng/g 甚至 pg/g 级别。Barns 等^[10]在光作用下将粗四氯化硅进行氯化反应, 然后在汽提塔中采用高温 N_2 逆流汽提脱除四氯化硅中未反应的 Cl_2 , 接着再利用两级精馏提纯得到高纯四氯化硅。此工艺可使杂质 SiHCl_3 的质量分数降为 0.7%, 铁的质量分数降为 $0.2 \mu\text{g/g}$, 经提纯后, Si—H、—OH、HCl 的质量分数低于 $5 \mu\text{g/g}$, 铁杂质含量低于 2 ng/g 。

WAN 等^[11]采用光氯化联合多级精馏提纯的方法制备超纯四氯化硅。首先在加压氮气作用下, 将高纯四氯化硅原料连续压入光化学微反应器内; 其次, 在紫外光 (一定光强和波长) 照射下, 连续向光化学反应器内通入一定量氯气, 使原料中的微量 Si—H 和 C—H 杂质与氯气发生反应, 得到氯化产品; 接着将氯化产品通入汽提塔内, 在氮气作用下去除氯化产品中未反应的氯气, 得到汽提产品; 最后将汽提产品通入两级精馏塔, 经过连续脱轻及脱重后, 得到超纯四氯化硅产品 (产品组分 $> 99.99\%$, 碳氢化合物 $< 0.01 \mu\text{g/g}$, 金属杂质总含量 $< 1 \text{ ng/g}$, $4000 \text{ cm}^{-1} \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ 波数范围内含氢杂质的红外透射率均大于 99%)。

光氯化联合精馏在实际应用中需注意以下两点: 1) 光氯化反应装置设计需保证密封性, 保证氯气不外泄; 2) 由于反应时间较短, 光氯化反应装置设计需保证反应物和氯气之间有效接触并高效反应。

1.6 循环过滤

循环过滤技术一般应用于硅基材料的产品终端, 包括产品下罐和产品充装环节, 主要用于去除产品中微量的颗粒和金属化合物。循环过滤的形式通常为膜分离过滤, 选用的膜过滤孔径一般为 $20 \sim 100 \text{ nm}$, 且多级配套串联使用, 材质大部分为

洁净的 PTFE 材料,不会引入新的杂质而造成污染。

某研究^[12]发明了一种高纯六氯乙硅烷中颗粒的去除装置,其工艺流程如图 2 所示。将六氯乙硅烷以 0.1 ~ 5 L/min 的流速流经滤芯孔径为 50 ~ 500 nm 的不锈钢循环过滤装置(一用一备),过滤压力低于 0.2 MPa。若产品颗粒度经颗粒度仪检测不合格,可继续返回原料罐进行多次循环过滤,避

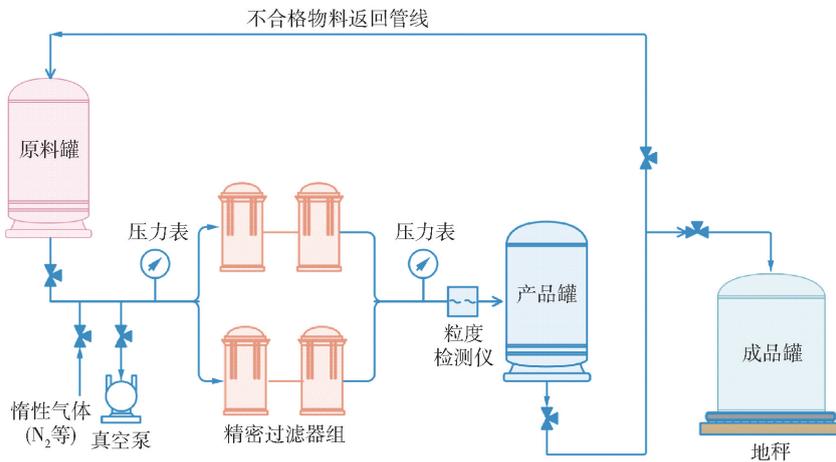


图 2 循环过滤去除六氯乙硅烷中颗粒流程

免了六氯乙硅烷在移动等处理过程中与空气中水分的接触,提高了六氯乙硅烷的生产效率,确保产品的质量稳定,适合工业化规模应用。

该方法在实际应用中需注意以下两点:1) 过滤器一般选用可拆卸式的精密过滤器,产品端建议采用进口品牌的过滤器,如英特格、Pall 等;2) 做好精密过滤器的生命周期管理,一般 3 ~ 6 个月更换一次,频次根据自身使用情况而定。

2 各种分离纯化技术的对比

本文所述的几种分离纯化技术的典型应用特点和优缺点见表 1。

3 总结与展望

由于半导体集成电路产业的高速发展,硅基材料的分离提纯研究成为目前研究热点之一。对于每种硅基材料提纯对象,应根据杂质种类的不同,选取不同的分离提纯技术。硅基材料的提纯分离,不再是以往单一的某种提纯模式,多种技术的优化耦合会逐步成为流行趋势。在保证产品质量的前提下,大幅度减少精馏提纯塔的串联级数,降低设备投资和能源消耗,是将来分离提纯技术发展的方向,其中吸附精馏、络合精馏、光氯化等分离提纯技术在硅基材料精制中应用前景广阔;同时加强产品质量一致性和稳定性的控制、加快检测技术的同步发展是未来制备高纯硅基材料产品的发展方向。

表 1 分离纯化技术的典型应用特点和优缺点

分离纯化技术	应用特点	优缺点
吸附精馏	多应用于依靠常规精馏去除难度大且成本较高的场景,如共沸物等	优点:处理量较大,应用成本低; 缺点:易引入杂质,吸附剂需定期更换
络合精馏	多应用于去除碱金属或 Fe 杂质以及 III 价、V 价态的非金属杂质	优点:能耗低、成本小; 缺点:络合去除效率较低,络合剂选型困难
亚沸精馏	多应用于对金属杂质和颗粒含量要求较为严格的场景	优点:杂质去除效果较好; 缺点:投资成本高、处理量小
减压精馏	多应用于高沸点物质且高温精馏下易分解的场景	优点:能耗低,分离效果较好; 缺点:对装置密封性要求及现场精细化操作较为严格
光氯化联合精馏	多应用于去除沸点与目标产品较为接近的化合物杂质	优点:流程简单、灵活性强和去除效率较高; 缺点:处理量较小,只能用于特定杂质的转化分离,应用范围小
循环过滤	多应用于最终产品出货端,去除颗粒物质	优点:灵活性强、工艺简单; 缺点:处理量较小

[参考文献]

- [1] 常欣, 万焯, 赵雄, 等. 先进硅基前驱体的应用研究与技术进展[J]. 半导体技术, 2020, 45(6):409-418.
- [2] 刘见华, 赵雄, 万焯, 等. 高纯三氯氢硅精制技术研究进展[J]. 有色冶金节能, 2017, 33(6):52-55.
- [3] 周婷婷. 甲基氯硅烷副产低沸物分析和四甲基硅烷提取方法的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2010.
- [4] ISHIKAWA K, SUZUKI H, KIMATA Y. Method for purification of disilicon hexachloride and high purity disilicon hexachloride;WO2006JP305441[P]. 2006-10-19.
- [5] 寇晓康, 韦卫军, 王日升. 一种新型螯合树脂及其生产方法与应用;CN200910265822[P]. 2010-06-16.
- [6] 刘见华, 严大洲, 赵雄, 等. 一种制备电子级二氯二氢硅的方法;CN2017108729348[P]. 2017-12-12.
- [7] 赵顺, 王天喜, 孙刚, 等. 一种电子级正硅酸四乙酯的制备方法;CN201310747619.4[P]. 2016-01-27.
- [8] 金向华, 王新喜, 栗鹏伟, 等. 一种高纯正硅酸乙酯的制备方法及生产系统;CN201910119724.0[P]. 2019-05-14.
- [9] 姜标, 张黎明, 陈君, 等. 一种电子级八甲基环四硅氧烷的提纯方法 CN201410020179.7[P]. 2016-11-02.
- [10] BARNS R L, CHANDROSS E A, FLAMM D L, et al. Purification process for compounds useful in optical fiber manufacture;US06/275426[P]. 1983-02-08.
- [11] WAN Y, GUO W, XIAO J, et al. Integrated UV-based photo microreactor-distillation technology toward process intensification of continuous ultra-high-purity electronic-grade silicon tetrachloride manufacture [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2020, 28(9):2248-2255.
- [12] 이경주, 김영국, 이상우, et al. Particle removing apparatus for high purity hexachlorodisilane; KR101750451B1[P]. 2015-06-05.

Research Progress on the Application of Separation and Purification Technology in Silicon-containing Materials for Integrated Circuits

YUAN Zhenjun, CHANG Xin, LIU Jianhua, ZHAO Xiong, WAN Ye

Abstract: Silicon-based materials are one of the key materials in integrated circuit processes, which are widely used in epitaxy, chemical vapor deposition, ion implantation, doping, etching, cleaning, and mask generation and other processes. The purity of silicon-based materials directly affects the performance, integration and yield of integrated circuits. In this paper, the principle and application progress of separation and purification technologies which are widely used in silicon-based materials for integrated circuits were described, including adsorption distillation, complexation distillation, sub-boiling distillation, vacuum distillation, photochlorination, cyclic filtration, etc. The advantages and disadvantages of various separation and purification technologies were compared, and the prospect of purification of silicon-based materials was analyzed and prospected.

Key words: separation and purification; adsorption; complexation; sub-boiling distillation; vacuum distillation; photochlorination; integrated circuit; silicon-based materials