中国科学: 化学 2023 年 第 53 卷 第 10 期: 1853 ~ 1865
SCIENTIA SINICA Chimica chemcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS

专题论述 芯片制造电子电镀表界面科学基础专刊

芯片用电子化学品制造关键技术研究与工业应用

靳瑞华[1,2], 袁星[1,2], 李群生[1,2*]

1. 北京化工大学化学工程学院, 北京 100029
2. 教育部集成电路高纯化学品制备技术工程研究中心, 北京 100029
*通讯作者, E-mail: liqs@mail.buct.edu.cn

收稿日期: 2023-07-25; 接受日期: 2023-09-11; 网络版发表日期: 2023-09-19
国家重点研发计划(编号: 2022YFC2106301)

摘要 芯片是制造业强国的重要基石, 电子化学品是芯片制造的核心材料, 晶圆、光刻、刻蚀等全产业链离不开高纯电子化学品. 本文介绍了高效分离元器件——BH填料的结构、性能以及在高纯电子化学品分离提纯中的应用. BH填料具有独特的折线式结构, 其分离性能显著优于传统填料, 成功工业化应用, 生产出以电子级二氯二氢硅为代表的多种电子级化学品, 并展望了未来的发展前景.

关键词 分离提纯, 精馏, BH型填料, 电子化学品, 芯片

1 引言

芯片是制造业强国的重要基石, 关乎国家安全大局. 在芯片制造过程中, 电子化学品发挥着至关重要的作用, 高纯电子化学品纯度对先进制程芯片的良率和性能有重大影响, 是高端芯片制造的“卡脖子”难题. 高纯电子化学品是芯片制造的关键产品, 是国内外抢占的战略制高点, 亟需重点攻关.

半导体和高密度电路领域使用的化学品和材料通常被称为“电子化学品”, 包括半导体衬底、加工化学品和包装材料. 具有高纯度要求的电子化学品是现代半导体复合材料生产和物流中的关键元素[1]. 硅基电子化学品的提纯分离进展对行业的发展起着至关重要的作用, 电子级二氯二氢硅是一种重要的硅源气体, 在半导体制造过程中扮演着重要的角色. 它被广泛应用于先进集成电路芯片制程中, 特别是应变硅外延生长、氧化硅、氮化硅以及金属硅化物等薄膜沉积生产工艺中. 其具有以下几个特点: 沉积速度快、沉积薄膜均匀、沉积温度较低[2]. 受制于原料、工艺技术、过程质量管理等因素的影响, 我国电子级二氯二氢硅基本依赖进口, 高端产品被日本、美国等发达国家垄断, 限制了我国芯片制造材料的发展. 此外, 其它硅基电子化学品在行业发展中也不可或缺, 如高纯四氯化硅在光纤制造的原材料的占比高达85%~95%; 光纤产品的质量对四氯化硅的纯度极为敏感, 尽管我国已经是世界上最大的四氯化硅生产国, 但我国市场上的大多数超高纯度四氯化硅仍从日本或德国公司进口. 四氯化硅纯度是中国光纤发展的一大难题, 这也要求我们开

引用格式: Jin RH, Yuan X, Li QS. Research and industrial applications of key technologies of the manufacture of electronic chemicals for chips. *Sci Sin Chim*, 2023, 53: 1853–1865, doi: 10.1360/SSC-2023-0160

© 2023 《中国科学》杂志社

发新的纯化技术，近年Wan等人[3]通过紫外光微反应器中的氯化反应与蒸馏工艺相结合，成功开发了一种超高纯度四氯化硅的大规模生产技术.

填料塔是一种重要的气液传质设备[4]，广泛应用于石油化工、精细化工及高纯度化学品的提纯等领域[5]. 近年来随着芯片行业的蓬勃发展和日益迫切的需求，对产品纯度的要求不断提高，研究高效填料在芯片制造过程中的应用变得非常重要. 在这方面，研究填料层内流体流动机理尤为关键，它是开发高效填料的一个重要基础[6]. 北京化工大学研究开发出了新型高效填料——BH型高效填料, 经过数十年的研究及改进, 性能不断提升, 该填料目前已经在工业生产中得到了广泛的应用[7]，工业化生产出以电子级二氯二氢硅为代表的多种电子级化学品.

2 高效分离元器件——BH型填料的研究

填料是填料塔的最核心的部件，通过在塔内进行堆叠和填充，为气液两相提供了大量接触面积，使液体混合物与上升的蒸汽进行多次接触和传质，从而实现有效的分离和纯化. 芯片制造领域对化学品的纯度要求极高，需要更加高效率的填料以满足纯度需求. 本文对高效BH型填料进行了深入介绍，研究BH型填料塔内气液两相流的特点.

2.1 BH填料的开发过程

填料的分离性能主要取决于填料表面气液两相流的湍动程度和填料表面的润湿程度[8]. 然而, 尽管波纹填料的外观表面积较大，但其实际有效传质面积要小于其几何表面积. 这是因为填料的传质性能主要取决于其表面上能够润湿流体的部分. 因此，填料的传质面积通常小于其几何表面积. 为了提高填料的传质效率, 需要增加填料表面上能够润湿流体的部分[9], 由此引出填料的表面更新理论.

表面更新理论由下述理论公式所定义:

$$k_c = \sqrt{D_{AB}S} \tag{1}$$

式中, k_c为对流传质系数(kmol m^{-1} s^{-1}); D_{AB}为组分A在组分B中的扩散系数 (m^2 s^{-1}); S为表面更新率 (s^{-1}).

$$N_A = k_c \Delta c_A \tag{2}$$

式中, N_A为对流传质摩尔通量(kmol m^{-1} s^{-1}); Δc_A为组分A在界面处的浓度与主体平均浓度之差 (kmol m^{-3}).

$$N_A = k_c A(y - y_c) \tag{3}$$

式中, A为有效传质面积 (m^2); y为溶质A在气相主体中的物质的量分数; y_c为溶质A在相界面处的物质的量分数.

$$A = a\eta\left(\frac{\pi D^2}{4}\right)\mathrm{d}z \tag{4}$$

式中, D为填料塔内径 (m); a为填料的比表面积 (m^2 m^{-3}); η为表面利用率; dz为填料塔单位高度 (m).

式(1)为对流传质系数k_c的定义式，因此依据式(3)可知，随着有效传质面积A的增加，传质效率得以提高; 由式(2)的定义, 可知传质效率与表面更新率S的平方根成正比. 而对于大部分传统的波纹填料, 填料波纹线为直线. 在液相负荷较小时(工业上大部分情况为此), 在波纹填料中，液体往往沿着填料波纹的直线向下流动，并且在每层填料之间，液体流向很难发生变化. 对于表面张力和黏度较小的一般有机介质，在填料表面容易形成润湿的薄液膜，这种液膜的流动形式为层流. 然而, 由于缺乏湍动和流动方向的变化, 液膜逐渐“老化”, 难以更新, 导致传质能力大幅降低. 对于像甘油、水等表面张力大的物系，液体往往以液珠或流股的形式存在，从填表面迅速滚下，气液有效接触面积减小, 传质效率降低.

在表面更新理论的指导下，北京化工大学开发了高效率、大通量的BH型高效填料. 与传统的直线型填料不同, 该填料的波纹线呈折线设计, 折角以45°–30°–45°的折线形变化，并在连接角处实现圆滑过渡. 在波纹线与折线交点处, 液体膜流向发生变化, 导致流动液膜发生扰动; 同样, 当气体向上流动时也会发生类似情况. 在这种填料中，流体在波纹和折线的相互作用下, 底层流体层和流动边界层减薄，从而减小了传质阻力. 同时, 在拐点处由于流体流向的变化, 增加了液膜表面更新的机会，提高了扩散速率，加强了气液传质过程, 使传质系数增大. 此外, 这种设计还减小了气液流动的阻力, 有助于防止液体泛滥现象的发生. 总体而言, BH型高效填料利用了表面更新理论的原理，通过波纹线与折线的结合设计，优化了气液传质过程. 其独特的设计增强了传质效率，同时降低了阻力，使得填料具有高效率、大通量以及不易产生液泛的特点. 这种填

料在气液传质领域具有重要的应用前景.

为了提高填料表面的润湿能力, 改善液体在填料表面的成膜性, 填料表面一般需进行物理或化学处理, 以降低液体接触角, 增大液膜润湿面积. 在Gao等人[10]的研究中, 其在铜填料表面制备了一层超亲水涂层, 实验结果表明铜线网波纹填料的润湿面积增加了58.0%~91.2%, 有效增大了传质面积. BH填料由双层或多层丝网组成, 且表面进行粗糙化喷砂处理, 表面接触角降低且液体的流动由壁面膜流变为双面液膜渗透流, 由于填料片间的接触节点, 液膜由二维变成三维, 从而大大提高了填料的液膜面积.

BH填料拐点和折线的存在大大提高了液膜的表面更新率, 表面处理以及丝网编制结构增大了液膜的润湿面积, 二者进一步强化了气液传质过程[11]. 新型高效BH填料的结构如图1所示:

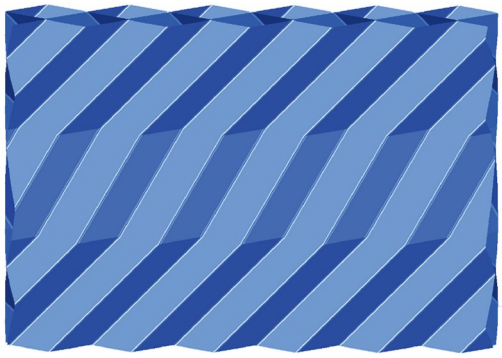


图 1　BH填料结构示意图 (网络版彩图)

Figure 1　Schematic diagram of BH packing structure (color online).

2.2　BH填料性能实验

BH系列填料流体力学以及传质性能测试实验在Φ500 mm的有机玻璃实验塔内进行, BH型填料的几何参数见表1. 试验参数如下: 填料单层高度100 mm, 总装填高度为1000 mm, 共10层, 每相邻两盘填料交错90°放置. 操作条件如下: 操作温度: 15℃~25℃; 操作压力: 常压; 空塔气速范围: 0.2~3.0 m s^{-1}; 液流强度范围: 15~37 m^3 m^{-2} h^{-1}; 氧气(GB/T3863-1995).

实验装置流程如图2所示, 该试验装置共分三部分: (1) 冷膜吸收设备; (2) 氧气吸收设备; (3) 压降与传质性能测试设备. 氧气和实验用水在氧吸收塔充分混合形成富氧水, 从冷模填料解吸塔进入. 空气通过风机由塔底进入填料塔. 空气和富氧水在塔内逆流接触进行氧解吸. 液体分布器对填料性能具有重要影响, 本实验采用排管式液体分布器, 布液管上均匀分布有288个直径3 mm小孔, 实现了液体的均匀分布. 实验研究了BH填料的干、湿塔压降以及理论板数当量高度值.

2.3　BH填料实验结果分析

2.3.1　干塔压降

在干塔条件下, 通过测定不同气速时填料层的压降值, 可以获得实验得到的动能因子与干塔填料层压降的关系, 并将其绘制成图3. 从图3中可以观察到, 对于每种填料来说, 其压降值随着气相负荷的增加而增加; 而在相同气液相负荷下, BH填料的压降随着比表面积的增加而增加. 不同于材质为单层丝网的填料, BH-800填料由双层丝网构成, 双层丝网占据了更多的气相通道, 气相流动阻力增大, BH-800填料压降几乎接近于BH-1000填料.

以BH-700型丝网波纹填料为例, 将实验数据中压降与气相动能因子进行关联拟合, 得到:

$$\frac{\Delta P}{Z} = 23.65 \cdot F^{1.69} \tag{5}$$

表 1　BH规整填料的几何特性

Table 1　Geometrical features of the BH packings tested

型号		倾角 (°)	公称直径 (mm)	比表面积 (m^2 m^{-3})	孔隙率 (m^3 m^{-3})	峰高 (mm)
丝网波纹	BH-700(单层)	30~45	500	700	0.91	3.9
	BH-800(双层)	30~45	500	800	0.90	3.9
	BH-1000(单层)	30~45	500	1000	0.85	3.0
	BH-1500(单层)	30~45	500	1500	0.81	1.8
	BH-2000(单层)	30~45	500	2000	0.79	1.1
板孔波纹	BH-250	30~45	500	250	0.97	12.0

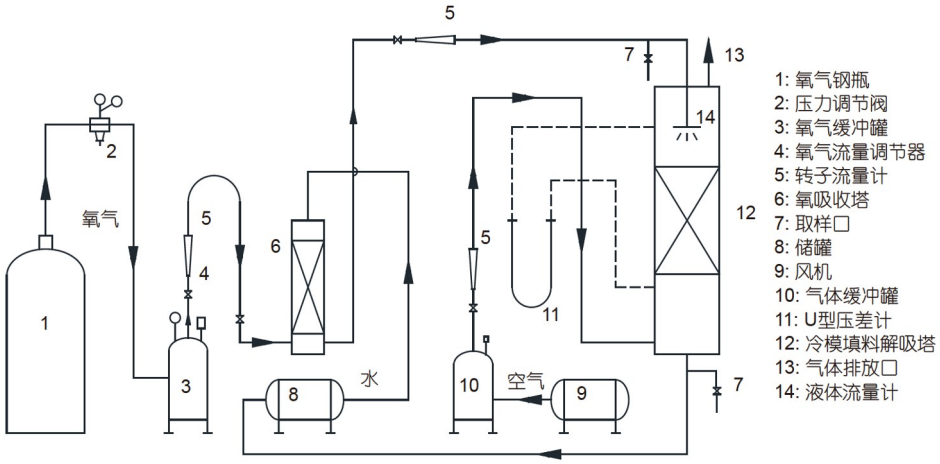


图 2 试验装置
Figure 2 Schematic of the experimental system.

按照关联式代入动能因子，将计算所得的压降值和实验测量值对比，回归系数及误差如表2所示. 从计算的结果得出: 除BH-800丝网填料在低气速下有一组数据误差较大(18%)外, 其余填料在测试范围内的误差大部分都维持在±10%的范围内, 在工程范围内是允许的. 结果表明: 关联式能较好的预测干填料在不同气速下的压降. 可以用于指导实际生产.

2.3.2 湿塔压降

分别对几种填料的湿塔压降进行测试. 在不同液体喷淋密度时, 调整气速, 测定填料层的压降值. 在不同的喷淋密度下湿塔压降随动能因子(F)变化如图4所示.

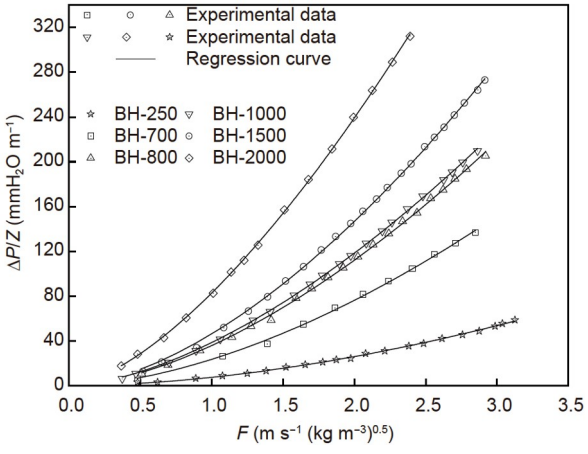


图 3 几种填料干塔压降与气体动能因子关系图
Figure 3 The relationship between dry pressure drop and F-factor for gas.

从图4中可以看出, 对于同一种填料, 在相同的气速条件下, 随着喷淋密度的增加, 压降会增大. 这是因为液膜的厚度因喷淋密度的增加而增大, 导致气体在填料层中流动时遇到更大的阻力, 从而引起压降的增加.

湿塔压降与气体动能因子关系用Leva式关联[12]:

$$\frac{\Delta P}{Z} = A \cdot 10^{BL} F^{C} \tag{6}$$

其中: A, B, C为关联系数.

得到不同比表面积BH填料湿塔压降动能因子与填料层压降关联式表, 如表3所示. 关联值与实验值最大计算偏差为26%.

2.3.3 液泛气速

通过对几种填料的液泛气速进行测试, 并依靠Bain–Hoagen关联式对实验数据进行关联[13], 对BH型填料的操作弹性空间进行描述. 如下所示:

$$\lg\left[\left(\frac{u_f^{\,2}}{g}\right)\cdot\left(\frac{\alpha}{\varepsilon^3}\right)\cdot\left(\frac{\rho_G}{\rho_L}\right)\cdot\mu_L^{0.2}\right] = A + B\left(\frac{L}{G}\right)^{0.25}\left(\frac{\rho_G}{\rho_L}\right)^{0.125} \tag{7}$$

本次以BH-700型波纹填料为例对数据处理过程进行说明.

BH-700型丝网波纹填料在不同喷淋密度下的液

表 2　几种填料干塔动能因子F与填料层压降的关系式

Table 2　The relationship between dry pressure drop and F-factor for several packing

填料类型	回归方程: $\frac{\Delta P}{Z}=A\cdot F^{B}$			
	χ^2/DoF	R^2	回归系数	误差
BH-700	2.75811	0.9987	A=23.65	0.66326
			B=1.69	0.03107
BH-800	2.8565	0.9996	A=46.39	0.46221
			B=1.66	0.01092
BH-1000	3.08095	0.9992	A=35.90	0.50883
			B=1.64	0.01579
BH-1500	2.45593	0.9998	A=38.55	0.27424
			B=1.62	0.00806
BH-2000	2.0097	0.9998	A=82.74	0.49803
			B=1.53	0.00854
BH-250	0.41049	0.9988	A=7.592	0.15611
			B=1.78	0.02087

表 3　湿塔动能因子F与填料层压降的关联式表

Table 3　The relationship of F-factor and pressure drop

填料类型	关联方程: $\frac{\Delta P}{Z}=A\cdot 10^{BL}F^{C_m}$		
	关联系数		
	A	$B\times10^{-3}$	C_{m}
BH-700	12.74	27.59	3.340–0.02177L
BH-800	55.19	30.28	3.433–0.02458L
BH-1000	60.72	17.69	2.977–0.04681L
BH-1500	180.23	12.32	2.047–0.02137L
BH-2000	187.79	11.42	1.398–0.00817L
BH-250	1.78	8.63	3.497+0.03716L

泛气速和液泛时的填料压降由表4列出.

液泛点气速随喷淋密度的变化关系如图5所示. 图中可以看出, 随着喷淋密度的增大, 液泛气速逐渐变小.

以$X=(L/G)^{0.25}(\rho_{\mathrm{G}}/\rho_{\mathrm{L}})^{0.125}$为自变量, $Y=\lg\left[\left(\frac{u_f^{\,2}}{g}\right)\cdot\left(\frac{\alpha}{\varepsilon^3}\right)\cdot\left(\frac{\rho_{\mathrm{G}}}{\rho_{\mathrm{L}}}\right)\cdot\mu_{\mathrm{L}}^{0.2}\right]$作曲线绘于图6. 对实验数据进行关联, 由图6可得系数A= 0.49432, B=−0.18228, 相关度R=0.999. 则关联式为:

$$\lg\left[\left(\frac{u_f^{\,2}}{g}\right)\cdot\left(\frac{\alpha}{\varepsilon^3}\right)\cdot\left(\frac{\rho_{\mathrm{G}}}{\rho_{\mathrm{L}}}\right)\cdot\mu_{\mathrm{L}}^{0.2}\right]=0.494-0.182\cdot\left(\frac{L}{G}\right)^{0.25}\left(\frac{\rho_{\mathrm{G}}}{\rho_{\mathrm{L}}}\right)^{0.125}\tag{8}$$

按照关联式8带入相应数据, 得到液泛气速的计算值, 将其与实验值对比如表5所示.

由表5可知, 在喷淋密度较大时误差也较大, 但是都在3%以内, 因此, 用此方法回归得到的关联式对实践生产有指导作用.

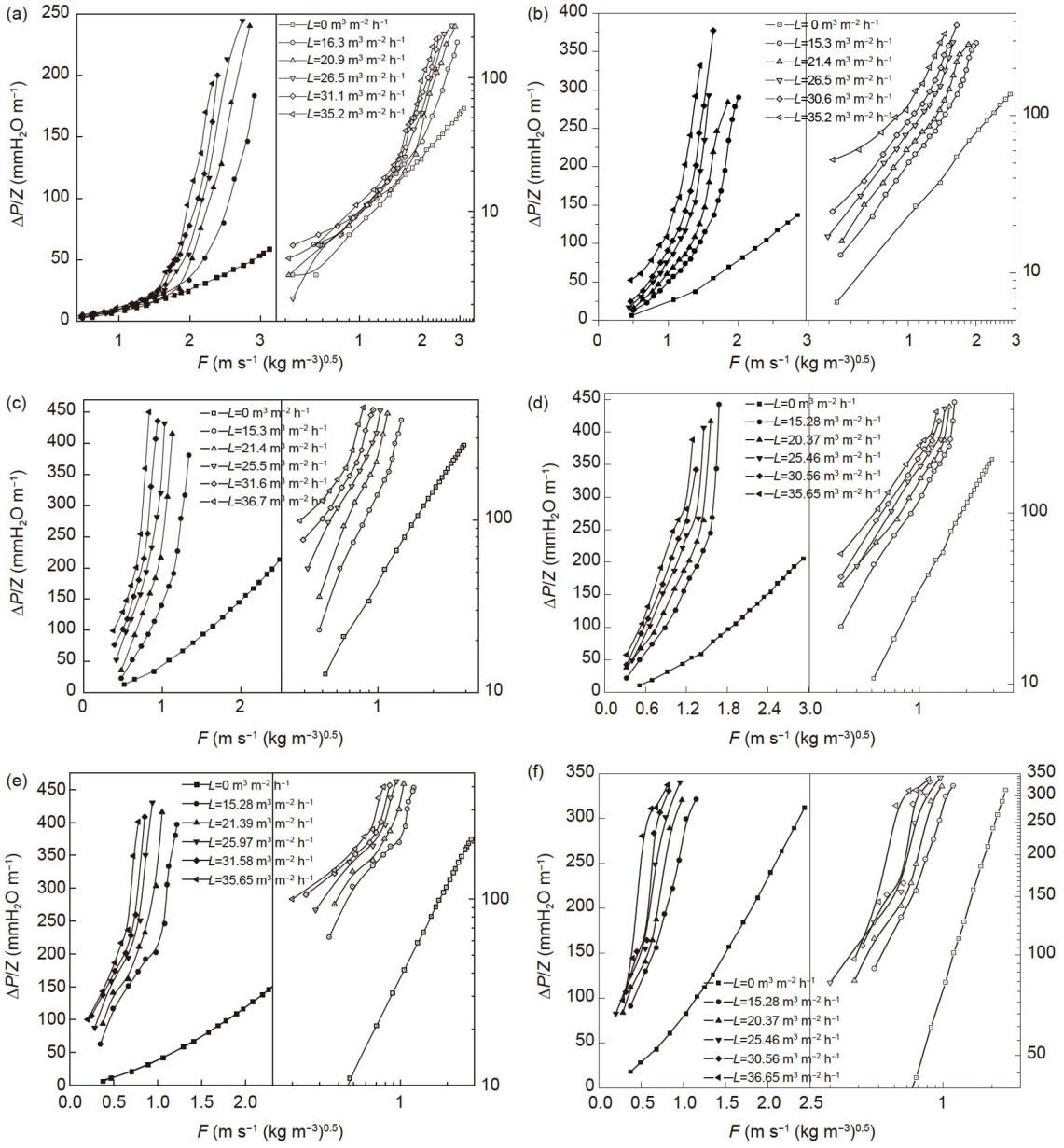


图 4 几种填料气体动能因子与压降关系图. (a) BH-250; (b) BH-700; (c) BH-800; (d) BH-1000; (e) BH-1500; (f) BH-2000

Figure 4 Relationship between *F*-factor and pressure drop of several packing. (a) BH-250; (b) BH-700; (c) BH-800; (d) BH-1000; (e) BH-1500; (f) BH-2000.

用同样的方法对气体几种填料的实验数据进行分析, 将结果绘于图7. 所得到的回归方程列于表6. 由于变化趋势与BH-700型丝网波纹填料相同, 此处不做重复说明.

从图7中看出: 随着液体喷淋密度增加, 液泛气速逐渐降低. 比较几种填料可知: 喷淋密度相同时, $u_f^{\text{BH-2000}}<u_f^{\text{BH-800}}<u_f^{\text{BH-1500}}<u_f^{\text{BH-1000}}<u_f^{\text{BH-700}}<u_f^{\text{BH-250}}$, 也就是说: 在相同的液体喷淋密度下, BH-250型填料具有较大的操作弹性.

应用回归得到的关联式计算几种填料的液泛气速, 将结果列于表7中. 比较计算值与实测值发现: 计算值与实测值的误差在±13%以内. 说明用Bain–Hoagen关联式计算的液泛气速与实际情况符合的较好, 在内插的时候, 有较高的可信度. 可以用此关联式预测此

表 4　BH-700型填料的液泛点测定数据

Table 4　Experimental data of BH-700 packing on liquid flood

喷淋密度 ($m^3\ m^{-2}\ h^{-1}$)	液泛气速 ($m\ s^{-1}$)	液泛压降 ($mmH_2O\ m^{-1}$)
15.29	1.64	234.23
21.41	1.45	179.71
26.52	1.34	219.20
30.57	1.27	243.47
35.16	1.09	202.71

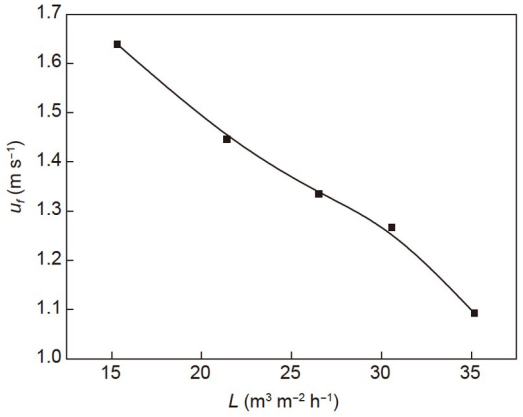


图 5　液泛气速随喷淋密度变化关系图

Figure 5　The relationship between flooding gas velocity and liquid density.

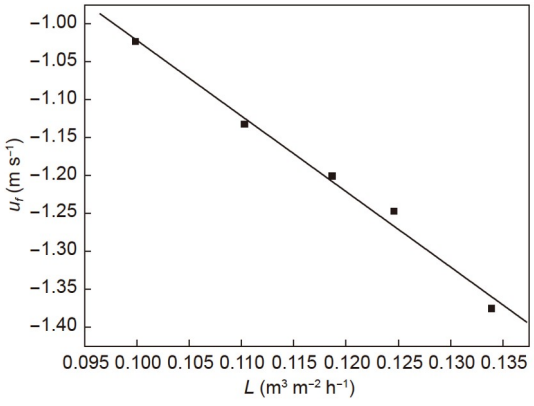


图 6　BH-700型填料液泛点关联图

Figure 6　Regression graph of flooding point for BH-700.

类型填料的液泛情况.

2.3.4　传质效率

通过理论板当量高度(HETP)的值对BH型填料的

表 5　BH-700型填料液泛气速计算值和测定值比较表

Table 5　Comparison between calculated and experimental data in the liquid flood of BH-700 packing

喷淋密度 ($m^3\ m^{-2}\ h^{-1}$)	液泛气速测定值 ($m\ s^{-1}$)	液泛气速计算值 ($m\ s^{-1}$)	相对误差 (%)
15.29	1.64	1.645	0.330
21.41	1.45	1.459	0.925
26.52	1.34	1.325	0.769
30.57	1.27	1.238	2.519
35.16	1.09	1.113	2.110

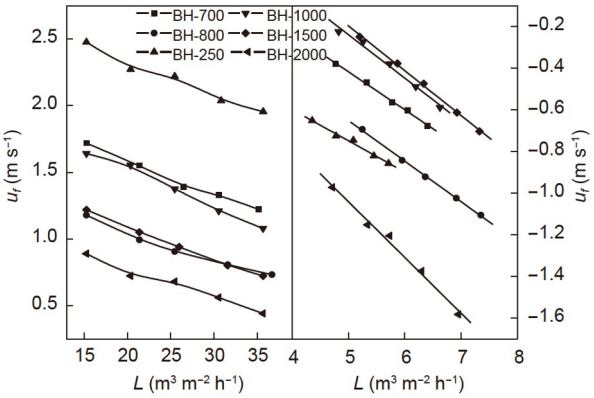


图 7　几种填料的液泛点关联图

Figure 7　The incidience graph of flooding point for several packing.

表 6　填料液泛气速回归方程的系数

Table 6　The factor of reression equation at the flooding point

填料类型	R	关联方程: $Y=A+BX$		
		关联系数	Error	SD
BH-700	−0.99854	A=0.494	0.03237	0.00722
		B=−0.182	0.00569	
BH-800	−0.99955	A=0.323	0.02156	0.00552
		B=−0.195	0.00336	
BH-250	−0.99323	A=0.002	0.05171	0.01087
		B=−0.150	0.01014	
BH-1000	−0.99345	A=0.803	0.07975	0.01982
		B=−0.208	0.01383	
BH-1500	−0.99902	A=0.879	0.03511	0.00926
		B=−0.215	0.00551	
BH-2000	−0.99517	A=0.299	0.08933	0.02624
		B=−0.268	0.01525	

表 7 填料液泛气速实验值与计算值比较

Table 7 The compatison of flooding point between experimental data and calculated data

填料类型	喷淋密度 ($m^3\ m^{-2}\ h^{-1}$)	液泛气速 (m s^{-1})		相对误差 (%)	液泛塔压降 ($mmH_2O\ m^{-1}$)
		实验值	计算值		
BH-700	15.29	1.64	1.645	0.330	234.23
	21.41	1.45	1.459	0.925	179.71
	26.52	1.34	1.325	0.769	219.20
	30.57	1.27	1.238	2.249	243.47
	35.16	1.09	1.113	13.803	202.71
BH-800	15.29	1.09	1.088	0.157	279.48
	21.42	0.94	0.938	0.060	314.10
	25.48	0.86	0.860	0.441	320.51
	31.59	0.75	0.757	0.477	330.76
	36.69	0.69	0.690	0.134	359.61
BH-250	15.29	1.94	1.952	1.234	22.22
	20.38	1.85	1.834	-0.400	17.77
	25.48	1.73	1.728	0.0257	15.55
	30.83	1.69	1.654	−3.094	12.77
	35.67	1.66	1.456	2.617	8.88
BH-1000	15.28	1.36	1.324	−2.649	295.65
	20.37	1.24	1.209	−2.546	309.78
	25.46	1.12	1.085	−1.336	268.47
	30.56	0.93	0.967	3.896	235.87
	35.65	0.86	0.900	4.240	247.82
BH-1500	15.28	1.04	0.964	−7.010	380.21
	21.39	0.85	0.829	−2.356	316.67
	25.97	0.74	0.743	0.526	350.01
	31.58	0.65	0.666	2.494	279.17
	35.65	0.57	0.606	6.472	256.25
BH-2000	15.28	0.89	0.896	0.786	279.49
	20.37	0.72	0.740	2.336	314.10
	25.46	0.68	0.655	3.744	320.51
	30.56	0.56	0.551	1.690	330.77
	35.65	0.44	0.450	2.174	359.62

传质性能进行描述, 讨论了部分BH填料压降和理论板当量高度的关系, 并将BH填料与传统Mellapak填料理论板当量高度进行对比. 理论板当量高度值计算方法如下:

$$\mathrm{HETP} = H_{\mathrm{OL}} \times \left(m\frac{G_m}{L}\right) \times \frac{\ln\left(m\frac{G_{\mathrm{m}}}{L}\right)}{\left(m\frac{G_{\mathrm{m}}}{L}\right)-1} \tag{9}$$

其中: $H_{\mathrm{OL}} = \dfrac{1}{\ln\left(\dfrac{x_{\mathrm{top}}-x_{\mathrm{e}}}{x_{\mathrm{bottom}}-x_{\mathrm{e}}}\right)}$

H_{OL}为液体传质单元高度, m为与吸收因子有关的参数, L为液相摩尔流量; G_{m}为气相摩尔流量; x_{top}为塔顶溶液中氧气的摩尔百分数; x_{bottom}为塔底溶液中氧气的摩尔百分数; x_{e}为氧气在水中的平衡摩尔百分数. 在所有试验中, 气相使用氧气(黏度, μ_{G}=17.9×10^{-6} Pa s;

密度, ρ_G=1.29 kg m^{-3}), 液相使用水(黏度, μ_L=1.01×10^{-3} Pa s; 密度, ρ_L=1000 kg m^{-3}).

BH-250型填料在不同液体喷淋密度下, 压降与理论板当量高度同动能因子的关系如图8所示, 压降或理论板当量高度的曲线图均符合文献所示的普通丝网波纹填料的曲线变化趋势[14,15]. 由预液泛区进入液泛区时, 压降曲线平滑上升, 随后出现突然波动, 这表明泛点以下的载气量突然增加, 导致沿填料波纹线向下流动的液体与气体间的接触机会减小. 液泛的产生使传质效率增大, 但是操作弹性减小. 在动能因子F大约为1.5~1.8 m s^{-1} (kg m^{-3})$^{0.5}$的范围内, 传质效率有所降低.

在液相传质试验中, Laso[16]等人报道了液相传质系数k_L与传质比表面积a_e的关系, 该试验是利用Y型Mellapak填料在直径为0.295 m的填料塔内进行的. 试验条件和本文介绍的氧解吸试验相同, 根据文献[16]的数据, 计算得到了Mellapak 250Y型填料的HETP的值, 将其与本文研究的BH-250型填料进行比较, 比较数据见表8所示.

由表可以看出, 这两种填料的HETP的值较为接近, 但是由于波纹形结构设计的原因, BH-250型填料的传质效率高于Mellapak250型填料.

图9为BH-1000型填料在不同动能因子条件下理论板当量高度(HETP)和压将关系曲线图.

与图8相比, 由于比表面积的差异, 数据线趋势明显不同. 与BH-250型填料相比:

(1) 在相同动能因子条件下, 压降曲线的斜率随液体喷淋密度的增大而明显增大: 这意味着随着液体喷淋密度的增加, 单位液体喷淋密度变化所引起的压降变化更加剧烈. 换句话说, 液体喷淋密度的增加导致压降的增加更快. 在相同动能因子条件下, BH-1000型填料对液体喷淋密度的变化更加敏感: 这表明BH-1000型填料对液体喷淋密度的变化更为响应灵敏. 当液体喷淋密度发生变化时, BH-1000型填料的压降变化较为显著, 而BH-250型填料的压降变化相对较小. 到达液泛点时, BH-1000型填料的动能因子数值小于BH-250型填料. 因此, 较高比表面积的填料压降较大、操作弹性较小.

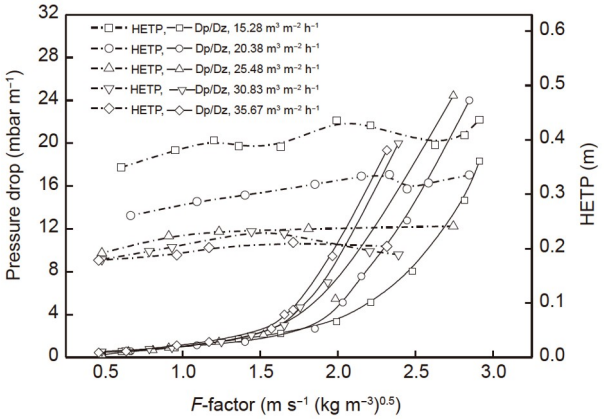


图 8　BH-250型填料液体喷淋密度对流体力学及传质性能的影响

Figure 8　Influence of the liquid load on the hydrodynamic and mass transfer efficiency of BH-250 packing.

(2) 根据理论板当量高度曲线的分析, 可以得出以下结论: 在相同动能因子条件下, 在液泛点之前, BH-1000型填料的传质效率随液体喷淋密度的变化更加敏感: 这意味着BH-1000型填料的传质性能对液体喷淋密度的变化更为敏感. 当液体喷淋密度增加时, 填料表面的液膜数量增多, 填料与液体之间的接触面积增大, 从而增加了传质的效率. 在液体喷淋密度相对较大时, 传质效率随着动能因子的变化及泛点的波动呈

表 8　BH-250填料与Mellapak 250Y型填料HETP值比较

Table 8　Comparison of the HETP values of the BH packing with that of Mellapak 250Y packing

F-factor (m s^{-1} (kg m^{-3})$^{0.5}$)	Mellapak 250Y [16]			BH250 (present work)		
	Liquid loading L (m^3 m^{-2} h^{-1})	H_{OL} (m)	HETP (m)	Liquid loading L (m^3 m^{-2} h^{-1})	H_{OL} (m)	HETP (m)
2.0	10	0.522	0.491	15.28	0.49	0.440
	20	0.544	0.474	20.38	0.466	0.405
	30	0.561	0.466	25.48	0.475	0.403
	40	0.572	0.459	30.83	0.509	0.422
	50	0.583	0.455	35.67	0.56	0.456

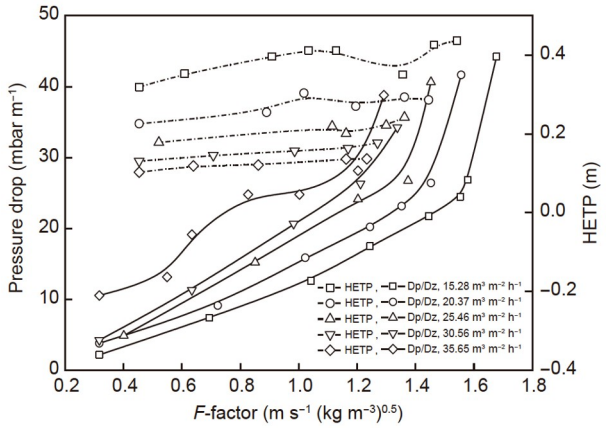


图 9 BH-1000型填料液体喷淋密度对流体力学和传质性能的影响

Figure 9 Influence of the liquid load on the hydraulic and mass transfer performance of BH-1000 packing.

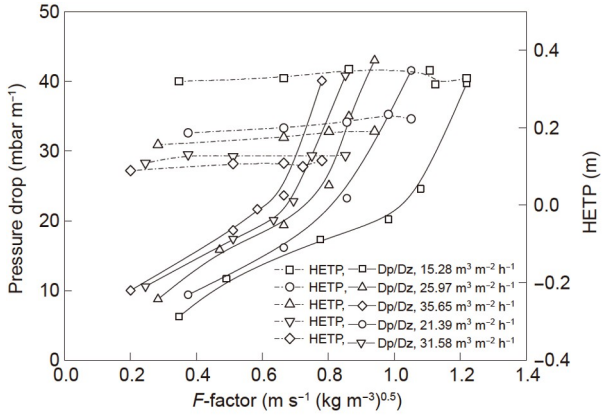


图 10 BH-1500型填料液体喷淋密度对流体力学和传质性能的影响

Figure 10 Influence of the liquid load on the hydraulic and mass transfer performance of BH-1500 packing.

现出相对平稳的趋势: 这表明在较高液体喷淋密度条件下, 传质效率对动能因子的变化和液泛点的波动不太敏感. 在这种情况下, 传质效率趋于相对稳定, 不随动能因子和液泛点的波动而明显变化.

综上所述, BH-1000型填料的传质效率在液体喷淋密度较低时对喷淋密度变化更加敏感, 但在液体喷淋密度相对较大时, 传质效率相对稳定, 不会受动能因子和液泛点波动的影响. 这可能与填料表面液膜的形成和填料与液体接触面积的增加有关.

对BH-1500型填料和BH-2000型填料, 如图10和图11所示, 曲线变化趋势与BH-1000型填料极为相近. 随着动能因子的增加, HETP值的变化相对稳定; 但是随着液体喷淋密度的增加, 传质效率增大; 然而, 随着比表面积的增大, 压降曲线的斜率也随之增大. 对BH-2000型填料而言, 在低喷淋密度条件下, 液泛点并不明显; 在较高喷淋密度条件下, 压降的变化趋势不同于前面介绍的填料的压降曲线变化趋势, 例如BH-1000型填料和BH-1500型填料. 比表面积的增加使得气液接触面积增大, 从而使传质效率增大. 但是, 比表面积的增大使填料密度增大, 气流在填料内流动的空间渐小, 因此导致了液泛现象的发生. 这一现象可以从如图12所示的液体喷淋密度与泛点气速的关系图中得出.

由图12可以看出, 随着填料比表面积的增大, 泛点气速迅速降低. 为了更加明确的表示填料比表面积的影响, 图13给出了在液体喷淋密度为25.46 $m^3\ m^{-2}\ h^{-1}$

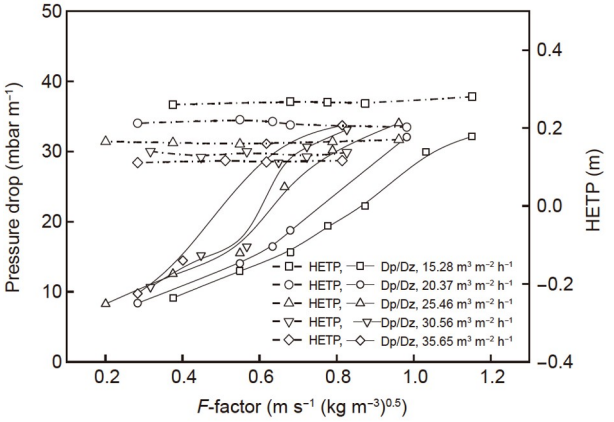


图 11 BH-2000型填料液体喷淋密度对流体力学和传质性能的影响

Figure 11 Influence of the liquid load on the hydraulic and mass transfer performance of BH-2000 packing.

条件下, 四种填料的压降和HETP的值随动能因子的变化而变化的关系曲线.

如图13所示, 如果填料的比表面积增加至2000 $m^2\ m^{-3}$, 填料的传质效率也随之增加. 但是当比表面积显著增大时, 传质效率增大的幅度并不明显, 而且传质效率与填料比表面积并不呈直线关系. 在Laso等人[12]研究的Mellapak125Y、250Y及500Y型填料的传质效率试验中, 也观察到了相同的变化趋势. 例如对Mellapak型填料, 如果填料的比表面积从125 $m^2\ m^{-3}$ (125Y)增加至250 $m^2\ m^{-3}$ (250Y), 则每米填料的液相传质单元高度从1.7增加至3, 而当填料的比表面积从

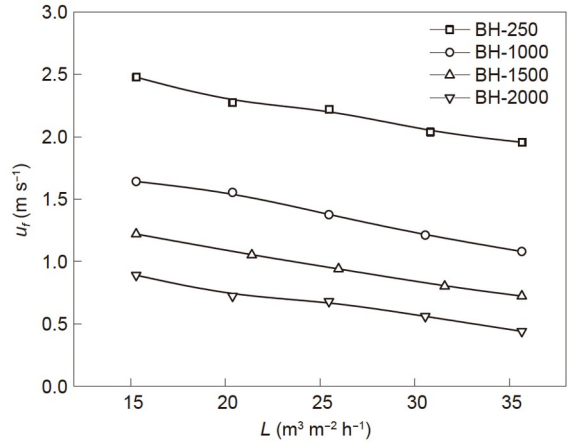


图 12　液体喷淋密度对泛点气速的影响
Figure 12　Influence of the liquid load on flooding gas velocity.

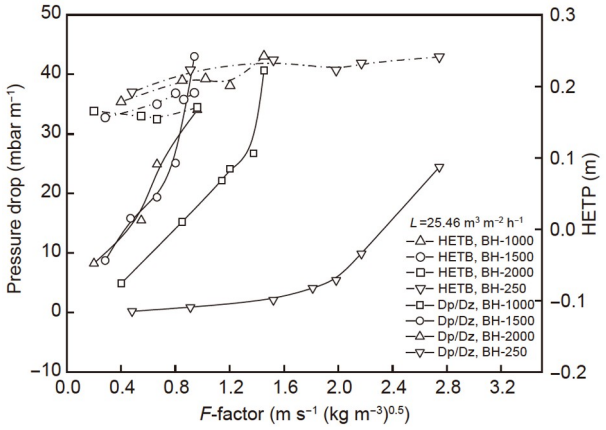


图 13　比表面积对规整填料性能的影响
Figure 13　Influence of specific geometrical area on the performance of the structured packings.

250 m^2 m^{-3} (250Y)增加至 500 m^2 m^{-3} (500Y)时, 每米填料液相传质单元高度并没有相应增加, 在相同动能因子和液体喷淋密度条件下, 250Y型填料和500Y型填料的液相传质单元高度相差不大. 关于传质效率增加幅度较低的内在的机理, 单纯依靠本文研究的数据难以确定, 还有待于进一步的研究. 此外, 这一现象也暗示了, 通过增加比表面积来增加填料传质效率只是解决填料效率的一个较为特殊的办法, 该办法可以用于解决高纯物系提纯或低含量物系分离等分离任务.

总的来说, 在氧解吸实验中, 与传统填料相比, BH型填料独特的折线式结构使其具有较高的压降和较大的传质效率, 但其操作弹性仍然在可接受的压降范围内. 需要注意的是, 在BH型填料的工业应用中, 由于流体物性以及操作条件发生(如: 流体粘度、表面张力、温度、压力、湍动强度以及填料表面处理方式)改变, 实际分离效率会发生改变, 氧解吸实验结果应当作为参考. 在具体工业应用中, 还需要综合考虑填料特性、操作条件、流体性质等因素, 进行细致的设计和小试与中试验证, 以确保传质过程的可行性和稳定性.

3　BH型填料在芯片用电子化学品制造中的应用

3.1　电子级二氯二氢硅生产

电子级二氯二氢硅是半导体工业重要硅源气, 具有沉积速度快, 沉积薄膜均匀、沉淀温度较低等特点, 主要用于外延生长和化学汽相沉积二氧化硅和氮化硅. 较低温度下, 电子级二氯二氢硅沉积所需时间大大低于硅烷所需时间, 尤其是28 nm以下先进制程中, 对沉积的氧化硅、氮化硅及薄膜硅外延层质量提出了更高的要求[17].

国内电子化学品公司采用改良西门子法生产多晶硅. 干法回收产物通过多级精馏塔分离. 由于塔整体效率不高, 致使精馏二塔产物二氯二氢硅纯度不达标, 并且杂质含量超标. 2019年通过运用BH型高效填料对其二氯二氢硅生产的精馏二塔进行改造, 在不改变原有回流比和处理量的前提下, 大大提高了产品纯度, 成功生产出3N级二氯二氢硅. 由于BH填料使用了镀膜处理, 杂质溶出能力大幅下降, 杂质硼、磷、砷含量分别降低至4 ppt (10^{-12})、8 ppt、9 ppt, 优于国际公司同类产品的10 ppt、50 ppt、30 ppt, 打破国际垄断, 带来了巨大的经济效益.

3.2　电子级六氟丁二烯生产

电子级六氟丁二烯主要用作合成原料、电子特气, 用于化学合成、电子蚀刻等领域. 在电子蚀刻方面, 六氟丁二烯可用作蚀刻气体, 具有高选择性、高蚀刻精度、高蚀刻效率、低环境污染等优点, 发展潜力大, 具有广阔的市场空间[18].

国内公司在含氟电子特气领域进行了深入研究. 通过利用BH型高效填料对其六氟丁二烯生产工艺进行技术改造, 开发了吸附–精馏两步法平台性的生产技术, 产品六氟丁二烯纯度由99.9%(体积分数)提升至

99.9999%(6N级), 水含量小于0.1×10^{-6}, 技术指标在国内外处于领先地位.

4 总结与展望

高纯化学品在芯片产业中扮演着至关重要的角色. 它们不仅在硅晶片的制造中发挥着核心作用, 还在芯片的封装、测试和组装等环节中发挥着关键的支持作用. 高纯化学品的应用保证了芯片制造过程的纯净度和可靠性, 为高性能、高可靠性的芯片产业提供了坚实的基础. 随着科技的不断进步和芯片制造技术的不断发展, 高纯化学品的应用也将不断完善和拓展, 推动着整个芯片产业迈向更加光明的未来.

BH型高效填料在电子化学品中的成功应用表明, 通过合理改进填料的网纹构型和几何结构, 可极大的提高填料的分离传质效率, 扩大生产能力, 提高产品纯度, 解决了化工生产中分离难、分离不彻底的难题, 达到节能、降耗和提高产品质量的目的.

参考文献

1 Guo W, Guo S, Zhao X, Yuan Z, Zhao Y, Chang X, Li H, Zhao X, Wan Y, Yan D, Ren Z, Fan X, Gao X. *J Industrial Eng Chem*, 2022, 109: 275–286

2 Liu Y, Su T, Dong H, Qu ZR, Wu C. *Zhejiang Chemical Industry*, 2021, 52: 23–27 (in Chinese) [刘阳, 苏腾, 董红, 瞿志荣, 伍川. 浙江化工, 2021, 52: 23–27]

3 Wan Y, Guo W, Xiao J, Yan D, Zhao X, Guo S, Liu J, Zhong Q, Yang T, Zhao Y, Chang X, Gao X. *Chin J Chem Eng*, 2020, 28: 2248–2255

4 Li Q, Chang Q, Wang B. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2007, 26: 204–206

5 Li Q, Tian Y, Chang Q. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2007, 26: 201–203

6 Song C, Li Q, Zhang Z. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2001, 20: 36–38

7 Li Q, Zhang J. Research and application of new-type wine recovery technology. *Journal of Beijing University of Chemical Technology*, 1996, 3: 1–5

8 Li QS, Tian YM, Chang QL. *Progress in Chemical Industry*, 2007, 26: 201–203 (in Chinese) [李群生, 田原铭, 常秋连. 化工进展, 2007, 26: 201–203]

9 Chen CG, Chai CJ, Yao YY. *Principles of Chemical Engineering (Volume Two)*. Tianjin: Tianjin University Press, 2004 (in Chinese) [陈常贵, 柴诚敬, 姚玉英.化工原理(下册). 天津: 天津大学出版社, 2004]

10 Gao X, Zhao S, Cong H, Yan P, Li X, Xiao C, Li H. *Chem Eng Processing-Process Intensification*, 2020, 157: 108130

11 Zhou Y, Li QS, Zhang ZT. *Journal of Beijing University of Chemical Technology*, 2005, 32: 13–15. (in Chinese) [周媛, 李群生, 张泽廷. 北京化工大学学报, 2005, 32: 13–15]

12 Leva M. *Chem Eng Progr*, 1992, 88: 65–72

13 Pan GC. *Chemical Engineering*, 1993, 21: 9–12 (in Chinese) [潘国昌. 化学工程, 1993, 21: 9–12]

14 Xu ZP, Afacan A, Tchuang K. *Institution of Chemical Engineers Trans IChemE*, 2000, 78A: 91–98

15 Antonio JR, Bravo JL, Fair JR. *Ind Eng Chem Res*, 1996, 35: 1660–1667

16 Fair JR, Bravo L. *Ind Eng Prog*, 1990, 1: 19–29

17 Liang J, Liu JH, Chang X, Yuan ZJ, Wan Y. *Nonferrous Metallurgy and Energy Conservation*, 2022, 38: 5–8 (in Chinese) [梁君, 刘见华, 常欣, 袁振军, 万烨. 有色冶金节能, 2022, 38: 5–8]

18 Li YZ, Zhang ZY, Ai B, Wu GS, Xu BY. *Organic Fluorine Industry*, 2020, 2: 25–29 (in Chinese) [李瑜哲, 张智勇, 艾波, 吴高胜, 许保云. 有机氟工业, 2020, 2: 25–29]

Research and industrial applications of key technologies of the manufacture of electronic chemicals for chips

Rui-Hua Jin[1,2], Xing Yuan[1,2], Qun-Sheng Li[1,2*]

[1] *College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China*
[2] *Engineering Research Center for Preparation Technology of High Purity Chemicals for Integrated Circuits, Ministry of Education, Beijing 100029, China*
**Corresponding author (email: liqs@mail.buct.edu.cn)*

Abstract: The chip is an important cornerstone of manufacturing power. Electronic chemicals are the core materials of chip manufacturing, wafer, lithography, etching and the whole industry chain is inseparable from high-purity electronic chemicals. In this paper, an efficient separation component, BH filler, has a unique broken line structure, and its separation performance is significantly better than that of traditional fillers. The successful industrial application has produced a variety of electronic grade chemicals represented by electronic grade dichlorodihydrosilane, and the future development prospect is discussed.

Keywords: separation and purification, distillation, BH type packing, electronic chemicals, chips

doi: 10.1360/SSC-2023-0160