

多种技术协同作用在半导体级超净高纯湿电子化学品制备中的应用研究

梁 斌^{*#}, 周俊波^{*}, 李清霞, 张勇娟, 梁亚娟[#]

新迈奇材料股份有限公司产业研究院, 河南 濮阳

收稿日期: 2025年5月22日; 录用日期: 2025年7月21日; 发布日期: 2025年7月30日

摘 要

本文提出一种基于精馏分离、电析与吸附协同作用的超净高纯湿电子化学品制备新工艺, 通过电化学析出与吸附材料的协同效应, 实现对金属离子、颗粒物及有机杂质的高效去除。实验表明, 该技术可将湿电子化学品纯净度提升至SEMI (All American Semiconductor, Inc.)标准的G5或C12级别(金属杂质 ≤ 10 ppt), 同时降低能耗30%以上, 为半导体行业关键材料国产化提供技术支撑。

关键词

电析, 吸附, 协同, 超净高纯湿电子化学品, 制备, 应用

Research on the Application of Multi-Technology Synergy in the Production of Semiconductor-Grade Ultra-Clean High-Purity Wet Electronic Chemicals

Bin Liang^{*#}, Junbo Zhou^{*}, Qingxia Li, Yongjuan Zhang, Yajuan Liang[#]

Industrial Research Institute, Xinmaiqi Materials Co., Ltd., Puyang Henan

Received: May 22nd, 2025; accepted: Jul. 21st, 2025; published: Jul. 30th, 2025

^{*}共同第一作者。

[#]通讯作者。

Abstract

This article proposes a new process for preparing ultra-clean and high-purity wet electronic chemicals based on the synergistic effect of distillation separation, electro-precipitation, and adsorption. Through the synergistic effect of electrochemical precipitation and adsorption materials, efficient removal of metal ions, particulate matter, and organic impurities is achieved. Experimental findings indicate that this technology enables wet electronic chemicals to attain purity levels corresponding to SEMI (All American Semiconductor, Inc.) G5 or C12 grade (metallic impurities ≤ 10 ppt), while reducing energy consumption by more than 30%, providing technical support for the localization of key materials in the semiconductor industry.

Keywords

Electro-Precipitation, Adsorption, Synergy, Ultra-Clean High-Purity Wet Electronic Chemicals, Preparation, Application

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 前言

随着 5 nm 以下制程芯片的规模化生产, 半导体级湿电子化学品的洁净度要求已达万亿分之一级(ppt) [1] [2]。超净高纯湿电子化学品(如 N-甲基吡咯烷酮)是半导体制造的核心材料之一, 全球市场被巴斯夫、关东化学等企业垄断, 国内高端产品依赖进口, 国产化率不足 10% [3]。传统纯化技术(精馏、离子交换)存在能耗高、杂质残留超标(如颗粒物不小于 0.03 μm 的颗粒物含量远大于 1500 pcs/mL)等问题, 难以满足 12 英寸晶圆制程需求[4]。为此, 探索多技术协同的高效纯化路径成为突破行业瓶颈的重要研究方向。本文首次提出多级精馏、电析与吸附技术的协同工艺: 多级精馏分离: 通过加热、冷凝、分离出中低沸点组分、金属络合物[5] [6]。电析作用: 通过电化学反应靶向去除金属离子(如 Na^+ 、 Ca^{2+}), 效率达 99.99% 以上[7]。吸附协同: 利用纳米功能性复合材料(如聚四氟乙烯、高强度聚乙烯、聚醚酮(PEEK)、聚酰亚胺(PI)或聚醚酮(PEEK)等中的一种或几种的复合)吸附微颗粒, 同步解决颗粒物截留难题[8]-[18]。采用多维度净化网络, 系统考察净化过程中的协同效应, 优化工艺参数与流程耦合方式, 为半导体级湿电子化学品的工业化制备提供理论依据与技术支撑。研究成果对推动国产高纯试剂替代进口、提升产业链自主可控性具有重要意义。

2. 原料、仪器、设备

2.1. 原料

工业级 NMP (纯度 99.8%, 金属杂质总量 > 50 ppb, $\geq 0.03 \mu\text{m}$ 的颗粒物为 12,500 pcs/mL)。

2.2. 核心装置与参数

精馏塔, 真空度 0.1 kPa。

电析单元: 脉冲电析槽(频率 10 kHz), 电压范围 5~15 V, 电流密度 10~50 mA/cm², 液体流速 0.5~2.0 L/min。

纳米复合功能吸附柱: 非极性复合纳米功能材料, 流速控制在 $1\sim 2\text{ L/m}^2\cdot\text{min}$ 。协同模式: 精馏分离 - 电析 - 吸附串联, 通过响应面法优化参数组合。

2.3. 分析仪器

GC8890 气相色谱仪(安捷伦科技公司), 检测有机杂质含量(检出限 0.1 ppm); ICP-MS8900 电感耦合等离子体质谱仪, 美国安捷伦科技公司生产, 检测金属离子(如 Na、K); Mastersizer 3000 激光粒度仪, 英国马尔文仪器公司生产, 表征颗粒分布。Micromeritics ASAP 2460 型 BET 比表面积测定仪, 美国麦克默瑞提克仪器有限公司生产; FE-SEM, Hitachi SU8020 型场发射扫描电镜, 生产厂家为日本株式会社日立高新技术有限公司; Malvern Zetasizer Nano ZS 动态光散射粒径分析仪, 英国马尔文仪器有限公司(Malvern Panalytical)生产。UV8810 多波长紫外可见吸收检测器(254 nm), 日本日理工业株式会社(NICHIRI)生产。

3. 实验

3.1. 实验过程概述

将原料泵入精馏釜, 控制真空度至 5 kPa 以下, 升温至 $150^\circ\text{C}\sim 160^\circ\text{C}$ (低于常压下 NMP 沸点 $202^\circ\text{C}\sim 204^\circ\text{C}$), 收集主馏($110^\circ\text{C}\sim 130^\circ\text{C}$)。通过冷凝控制回流, 分离去除中低沸点杂质(如水份、有机胺等)及高沸点残留物(如聚合物副产物)。

对工业级物料进行电析净化。精馏后的物料泵入多极脉冲电析槽进行两种工艺耦合净化。

对工业级物料进行吸附净化。精馏、电析后的物料泵入吸附材料进行多工业协同后河净化。

通过在线 UV8810 多波长紫外可见吸收检测器, 吸附容量饱和后切换至备用柱。

3.2. 协同关键工艺参数及优化

精馏: $1\sim 7$ 级, 真空度至 5 kPa , 釜温 $150^\circ\text{C}\sim 160^\circ\text{C}$, 顶温 $110^\circ\text{C}\sim 130^\circ\text{C}$; 电析: 频率 10 kHz , 电压范围 $5\sim 15\text{ V}$, 电流密度 $20\sim 30\text{ mA/cm}^2$, NMP 在电析段流速 0.55 L/min , 温度 $35^\circ\text{C}\sim 40^\circ\text{C}$; 吸附: 控制 NMP 在吸附柱中流速 $1\sim 2\text{ L/m}^2\cdot\text{min}$, 温度 25°C 。非极性纳米复合功能材料、再生纤维。

正交实验设计: 考察精馏级数、电析时间(NMP 在电析段流速)、吸附材料为聚四氟乙烯、高强度聚乙烯、聚醚酮(PEEK)、聚醚酮(PEEK)或聚酰亚胺(PI)一种或几种的复合材料对洁净度的影响。

协同效应验证: 对比单一方法与组合工艺的杂质去除率, 确认电析对离子杂质的优先去除可降低后续吸附柱负载。

3.3. 工艺结果表征

用本文所列分析仪器分析表征。

3.4. 电极、纳米功能复合材料的再生

精馏工作一段时间后, 通过清洗管和搅拌叶片的转动对加热腔内的杂质进行清洗, 并通过排料管排出加热腔。

负极电极板更换。拆下的负极电极板清洗再生, 进行再生度检查。

向吸附柱内注入脱洗液, 使吸附材料再生。

3.5. 纳米功能复合材料吸附柱的再生性能测试

吸附剂寿命: 记录再生后吸附容量衰减情况, 纳米复合功能材料经 10 次循环后容量保持率 $> 95\%$ 。

3.6. 系统兼容性

验证工艺对 NMP 热稳定性的影响【TGA (Thermogravimetric Analysis)分析显示分解温度未降低】。

4. 结果与讨论

4.1. 纯化效果

4.1.1. 精馏级数对工业级 NMP 净化实验的研究

本研究不投用电析和吸附, 只通过搭建多级精馏装置(最高支持 7 级), 测试了不同精馏级数(1~7 级)对 NMP 纯度的影响。实验原料为工业级 NMP (初始纯度 93.5%), 通过气相色谱(GC)和离子色谱(ICP)分析纯度及杂质含量。关键实验数据见表 1。

Table 1. Experimental data for the purification of industrial-grade NMP by distillation

表 1. 精馏净化工业级 NMP 的实验数据

精馏级数	NMP 纯度(%)	能耗(kW·h/kg)	金属离子(ppb)			
			Na ⁺	Fe ³⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺
0	98.6	0	80	65.9	58.5	65.6
1	99.2	0.25	82	63.6	53.4	67.2
3	99.6	0.48	76	60.8	52.1	60.7
5	99.99	0.72	70.6	50.1	48.9	51.2
7	99.995	1.05	71.0	49.7	48.9	51.2

从表 1 可知, 低阶精馏(1~3 级): 1 级精馏仅能去除部分低沸点杂质(如残留甲胺), 纯度提升至 98.2%, 但 γ -丁内酯副产物含量仍较高(85 ppm)。3 级精馏时, 通过高效填料塔的级联作用, 丁内酯分离效率大幅提升, 纯度达到 99.6%。

高阶精馏(5~7 级): 5 级精馏后, NMT (N-甲基四氢吡咯)等高沸点杂质被有效去除, 纯度突破 99.98%, 达到半导体级标准(>99.99%)。5 级时, 精馏对金属离子的去除效率趋于极限, 即 50 ppb 左右。

NMP 纯度递升的这一现象归因于多级精馏的逐级分离效应, 其中每一级精馏均通过气液平衡的优化进一步富集目标组分, 从而更加有效去除低沸及中等沸点物质, 在本研究中就是甲胺、水、 γ -丁内酯、N-甲基四氢吡咯, 比 NMP 沸点更高的物质作为釜残去除, 使得纯度提升到 99.995%【本实验的高阶精馏(5~7 级)阶段】。

金属离子去除效果提升有限这一结果可能源于金属离子在液相中和非挥发溶剂的强相互作用, 难以通过常规蒸馏去除, 只有极少部分被蒸发的物质夹带逸出, 极少部分留在釜残中。因此, 要实现金属离子的去除, 尤其是达到 G5 的超高纯标准, 就需要结合其他纯化技术手段。

另一方面, 从表 1 可知, 能耗与级数非线性增长。实验显示, 精馏级数每增加 1 级, 能耗上升约 30% (如 7 级能耗为 5 级的 1.46 倍), 而纯度提升幅度从 5 级的 0.38% 降至 7 级的 0.015%, 边际效益显著降低。这是因为, 级数的增加, 势必需要加热达到更高的温度, 才能把中沸点、相对较高沸点的物质汽化。

综上所述, 5 级精馏为性价比最优选择(纯度 99.98%, 能耗 0.72 kW·h/kg), 可满足半导体级 NMP 的基础要求——纯度达标。

4.1.2. 电析技术对去除离子杂质的研究

工业级 NMP 中含有阳离子几十种, 本实验以难以去除的 Na⁺、Fe³⁺、Zn²⁺、Cu²⁺作为研究考察对象。

1) 采用 5 级精馏和电析协同作用：考察电析电压对工业级 NMP 净化的作用

本实验对于电析的工艺条件为控制精馏后的 NMP 流速 0.55 L/min 不变，考察不同电析电压下产品的质量。实验数据见表 2。

Table 2. Experimental data of electro-analysis purification of industrial-grade NMP
表 2. 电析净化工业级 NMP 的实验数据

电析电压(V)	Na ⁺ (ppb)	Fe ³⁺ (ppb)	Zn ²⁺ (ppb)	Cu ²⁺ (ppb)
0	77.6	59.0	51.0	58.1
5	15.2	18.6	12.8	10.7
7	9.8	12.7	9.6	8.5
9	3.6	1.7	2.3	1.4
10	0.009	0.008	0.006	0.005
12	4.6	3.4	5.4	2.5
15	7.9	4.1	8.5	4.4

表 2 表明，在电析电压 5 V~10 V 区间，随着电析电压的升高，Na⁺、Fe³⁺、Zn²⁺、Cu²⁺的浓度逐渐减少。电析电压为 10 V 时，Na⁺、Fe³⁺、Zn²⁺、Cu²⁺的浓度达到 G5 级的标准要求。随着电析电压的升高，电压为 12 V、15 V 时，这几种离子浓度出现反弹现象，升高了。这是因为在 5 V~9 V 低电压下，电场驱动力逐渐增强，使得金属离子开始向电极表面迁移能力逐渐增强，进而被还原后沉积在阴极而除去。但由于电压相对较低，去除效率有限。电析电压为 10 V 时，电流密度适宜，既能够有效地促进离子在电极表面的吸附发生还原反应而除去，又不会引发过多的副反应。同时，精馏工艺协同去除了未带电的有机杂质，从而实现了金属离子的高效去除。电析电压高于 10 V 时，出现电极极化或 NMP 中少量的水发生分解反应(如析氢/析氧)，使得离子的定向迁移减弱，这几种离子去除能力下降。

电析电压对 NMP 洁净度有着显著窗口效应，10 V 时对阳离子的去除效果最好。

2) 采用 5 级精馏和电析协同作用：实验研究精馏后 NMP 在电析段流速对净化工业级 NMP 的作用

本研究方案控制电析电压 10 V 不变，探讨精馏后的 NMP 在电析段流速不同时产品的质量变化。实验数据见表 3。

Table 3. Experimental data for the purifying of industrial-grade NMP
表 3. 净化工业级 NMP 的实验数据

接触时间 L/min	Na ⁺ (ppb)	Fe ³⁺ (ppb)	Zn ²⁺ (ppb)	Cu ²⁺ (ppb)	能耗/(kWh/kg)
0/精馏	73.64	60.01	49.83	56.91	0
0.2	0.0052	0.0041	0.0042	0.0037	4.97
0.4	0.0073	0.0085	0.0041	0.0035	3.80
0.55	0.009	0.008	0.006	0.005	0.009
0.7	8.32	10.2	7.86	10.36	0.33
0.9	20.1	31.3	21.5	31.12	0.35

表 3 数据表明，随着流速的加快，阳离子去除率效果越来越差。这样的实验结果原因是，依据电化学迁移动力学，流速小，NMP 和电极接触时间长，更多的金属离子能更好地被阴极吸引被还原成金属附

在阴极上;流速大, NMP 和电极接触时间短, 有些金属离子“逃逸”, 被阴极吸附到的金属离子少, 去除的金属离子也就少了。

本研究所得实验数据表明, 金属离子的迁移符合 Nernst-Planck 方程。

该实验数据表的能耗数据表明, NMP 流速慢, 在电析段和电极接触时间长, 能耗高。流速过慢, 低于 0.4 L/min, 能耗翻番的增加。所以, 要考虑控制适当的流速。

综合上述两个方面的阐述, 证明 NMP 在电析段的流速以 0.55 L/min 为最佳流速。

3) 本研究采用电析、5 级精馏、5 级精馏和电析协同作用实验研究对工业级 NMP 的净化情况

电析工艺条件为电压 10 V、NMP 在电析段流速 0.55 L/min 进行实验, 对上述 4.1.1 同批次的 NMP 进行处理, 考察 5 级精馏、电析、5 级精馏与电析协同作用对产品质量的影响。实验数据见表 4。

Table 4. Experimental data for the purification of industrial-grade NMP by the synergistic action of distillation and electro-precipitation

表 4. 精馏和电析协同作用净化工业级 NMP 的实验数据

工艺/组合	Na ⁺ (ppb)	Fe ³⁺ (ppb)	Zn ²⁺ (ppb)	Cu ²⁺ (ppb)
原料	80	65.9	58.5	65.6
精馏	70.6	50.1	48.9.0	51.2
电析	NMP 纯度	98.6~99.1		
	金属离子	0.01	0.0085	0.010
精馏 + 电析	0.008	0.007	0.008	0.009

表 4 的实验数据再次印证精馏对阳离子几乎没有去除作用, 而电析工艺对 NMP 中金属离子(以难去除的 Na⁺、Fe³⁺、Zn²⁺、Cu²⁺)的去除率可达 99.8%, 达到 G5 级标准(金属离子 ≤ 1 ppb)的要求。电析对于产品的纯度没有贡献。这是因为静电电场驱动金属离子定向迁移。电析过程中, 金属离子在电析阴极静电电场作用下向阴极迁移并富集, 通过阴极还原反应形成金属沉积层(如 Fe⁰、Cu⁰), 实现定向分离。电析只对带有电荷的物质或微粒有选择性所用, 对于中性物质或微粒没有任何作用, 所以对纯度没贡献。

依据表 4, 再结合表 1 可知, 协同工艺优化的必要性。5 级精馏去除高沸物和低沸物, 有效降低了 NMP 的粘度和介电常数, 使电场迁移阻力下降约 37%, 为电析去除金属离子创造了有利的条件, 电析更加有效地去除金属离子。

两种处理工艺组合形成纯化链条能够完成 NMP 纯度和金属离子的超净控制。这说明协同作用的必要性。

4.1.3. 非极性纳米功能复合材料吸附对纯化工业级 NMP 处理的实验研究

Table 5. Experimental data for the removal of particulate matter at different flow rates of NMP

表 5. NMP 不同流速时去除颗粒物的实验数据

流速(L/m ² ·min)	初始颗粒浓度	处理后颗粒浓度	去除率(%)
	≥0.03 μm 的颗粒物 pcs/mL		
1.0	12,500 ± 300	2016	83.87
1.2		2092	83.26
1.5		3113	75.10
1.8		3755	69.96

1) 控制工业级 NMP 不同的流速, 本吸附实验研究非极性纳米功能复合吸附材料对工业级 NMP 中的颗粒物去除效果

从上表 5 的实验数据得知, 流速低则颗粒物去除效果好; 否则反之。流速 $1.2 \text{ L/m}^2\cdot\text{min}$ 是该滤料的临界点。这是因为非极性纳米功能复合吸附材料的吸附无例外地是以范德华力作用为主, 符合 Langmuir 吸附模型, 理论吸附平衡时间为 3.5 秒。流速超过 $1.2 \text{ L/m}^2\cdot\text{min}$, 流体湍流增强, 流体的剪切力增加到破坏部分已被吸附颗粒吸附平衡, 将其解吸带走。另外, 纳米孔道内湍流时边界层效应导致能量损耗激增, 影响系统经济性。所以, 就 NMP 的吸附净化处理, 使用该滤料就选用 $1.2 \text{ L/m}^2\cdot\text{min}$ 。

2) 纳米功能复合吸附材料对制备 G5 或 C12 级 NMP 的贡献

研究选定的非极性纳米功能复合材料对本研究选定的工业级 NMP (上述 4.1.1 同批次的)进行吸附处理的效果, 控制 NMP 的流速为 $1.2 \text{ L/m}^2\cdot\text{min}$, 测定对 NMP 的纯度、金属离子、颗粒物和水份的去除作用。

Table 6. Experimental data of the effect of adsorption treatment on the quality of NMP
表 6. 吸附处理对 NMP 质量影响的实验数据

检测指标	吸附前浓度	吸附后浓度	去除率(%)	测试方法
NMP 纯度	98.6%	99.0	0.4	GC-MS
Na ⁺ (ppb)	73.64	71.94	23	ICO-MS
Fe ³⁺ (ppb)	59.0	57.20	3.05	ICP-MS
≥0.03 μm 的颗粒物 pcs/mL	12500 ± 300	2232	82.14	激光颗粒计数器
水份(ppm)	150	130	13.33	卡尔费休

表 6 实验数据告知我们, 吸附对于颗粒物的去除效果较好, 去除率高达 84.96%, 对于 NMP 纯度的提升, 对于其中的金属离子和水份的去除功效甚微。这一现象可从吸附机理和杂质特性两方面进行解释。首先, 颗粒物的高效去除主要依赖于吸附材料的物理吸附作用。工业级 NMP 中的颗粒物比表面积较高, 易被多孔吸附材料通过表面吸附或机械截留作用捕获。此外, 颗粒物与吸附材料之间的范德华力相互作用进一步增强了去除效果。

金属离子去除率较低的原因是金属离子(如 Na⁺、Fe³⁺等)在 NMP 中以溶解态存在, 其尺寸远小于吸附剂孔径, 通过物理吸附难以有效截留; 化学吸附虽可通过离子交换或配位作用实现, 但该吸附材料不具备特定功能基团(如螯合树脂), 缺乏此类选择性。

水份去除效率低的原因是水在 NMP 中通常以游离或氢键结合形式存在, 其极性较强, 与非极性吸附剂(如聚醚酮(PEEK))的亲和力低, 吸附容量不足。

综上所述, 非极性吸附材料吸附技术仅适用于 NMP 中颗粒物的高效脱除, 但对金属离子和水份的去除需结合电析(通过电场迁移去除离子)或精馏(利用沸点差异脱水)等协同工艺, 以满足半导体级超净高纯湿电子化学品的制备要求。后续研究可针对功能化吸附剂设计及多技术耦合工艺进行优化。

3) 纳米复合功能材料和再生纤维膜吸附效果的对比

本实验研究纳米复合功能材料和原来采用的再生纤维膜对选定的工业级 NMP (上述 4.1.1 同批次的)进行净化处理吸附效果的进行对比。实验数据见表 7。

从表 7 的实验数据可知, 纤维膜比纳米复合功能材料过滤效果差。国际半导体设备与材料组织(SEMI)标准要求, G5 或 C12 级不小于 $0.2 \mu\text{m}$ 的颗粒物 $\leq 100 \text{ pcs/mL}$; 不小于 $0.03 \mu\text{m}$ 的颗粒物 $\leq 1500 \text{ pcs/m}$ 。实验结果, 纤维膜处理的 NMP 中不小于 $0.03 \mu\text{m}$ 的颗粒物为 2060, 多于 1500 pcs/mL 。纳米复合功能材料处理的 NMP 中不小于 $0.03 \mu\text{m}$ 的颗粒物为 920 pcs/mL 。

Table 7. Experimental data comparison of adsorption effect of two adsorption materials
表 7. 两种吸附材料吸附效果实验数据

处理阶段	纳米复合功能材料		纤维膜	
	≥0.03 μm 颗粒 pcs/mL	去除率(%)	≥0.03 μm 颗粒物 pcs/mL	去除率(%)
原始样品	12,500 ± 300	-	12,500 ± 300	-
5 级精馏后	8300 ± 250	33.6	8100 ± 250	35.2
电析处理后	7450 ± 200	40.4	7600 ± 200	39.2
吸附处理后(单级)	2800 ± 150	77.6	3890 ± 150	68.88
吸附处理后(两级)	1860 ± 100	85.12	2460 ± 100	80.32
吸附处理后(三级)	1750 ± 100	86	2280 ± 100	81.76
协同处理最终产品	<920	91.04	2060	83.52

产生这一差异可能由以下因素导致：首先，纳米复合功能材料通常具有更高的孔隙率，其通过引入纳米级填料(如纳米颗粒等)可形成更为复杂的三维过滤网络，从而实现对亚微米级颗粒物的高效机械截留。其次，纳米材料表面经过纳米颗粒修饰微纳结构、静电吸附、范德华力等机制有所增强，对微小颗粒的捕获能力增强。再次，SEMI 标准的 G5 或 C12 级湿电子化学品对超细颗粒物(≥0.03 μm)的严格限制(≤1500 pcs/mL)进一步凸显了纳米复合材料在半导体级高纯试剂纯化中的应用优势，其性能提升可能源于纳米效应带来的比表面积增大和表面能优化。另外，纳米材料的非极性特性使其与极性溶剂 NMP 的相容性较低，减少溶剂竞争吸附，更倾向于吸附非极性或弱极性颗粒物。纤维膜分子内存在众多极性键，存在着极性溶剂 NMP 的竞争吸附，在一定程度上降低了再生纤维膜对颗粒物的吸附效率。

4.1.4.5 级精馏、电析和吸附工艺协同作用对工业级 NMP 处理的实验

本研究采用 5 级精馏、电析和吸附协同工艺对选定的工业级 NMP (上述 4.1.1 同批次的)进行处理，针对 NMP 中的颗粒物(≥0.03 μm)的去除效果进行实验探究。实验目标是不小于 0.03 μm 的颗粒物 ≤ 1500 pcs/mL。

Table 8. Experimental data of particulate matter concentration at different stages of synergistic interaction
表 8. 协同作用不同阶段颗粒物浓度的实验数据

处理阶段	颗粒物浓度(≥0.03 μm, pcs/mL)	去除率(%)
原始样品	12,500 ± 300	-
5 级精馏后	8300 ± 250	33.6
电析处理后	7450 ± 200	40.4
吸附处理后(单级)	2800 ± 150	77.6
吸附处理后(两级)	1860 ± 100	85.12
吸附处理后(三级)	1750 ± 100	86
协同处理最终产品	<920	91.04

根据表 8 数据显示，5 级精馏的颗粒物去除率为 33.6%，说明 5 级精馏通过梯度升温与分馏作用，有效去除了原料中低沸点(前馏分)、高沸点杂质及部分粒径大颗粒物(进入釜残)。但亚微米级颗粒(0.03~0.1 μm)未能去除，这是源于大部分颗粒物能很好地溶解在 NMP 中。同时，精馏过程中由于局部过热可能导致二次成核再次形成一部分亚微米级颗粒(0.03~0.1 μm)。

由表 8 的电析处理后数据可知, 电析也能对颗粒物去除具有一定的去除作用。这是因为电析对 NMP 施加定向电场, 带电微粒必然向电极迁移静电中和后沉积, 使带电颗粒物减少。结合文献中金属卡宾催化体系的电荷分离机制可知, 电析过程对极性杂质的去除具有选择性去除优势。

依据表 8 的数据, 结合表 5 的数据可知, 吸附协同作用比吸附单一作用对金属离子、颗粒物具有深度的去除效果。如前 4.1.2-3)中所述, 精馏对工业级 NMP 进行了初步的净化, 降低了 NMP 的粘度, 去除的较大的颗粒物减少了后续工艺的负面影响。电析的核心贡献在于深度脱盐, 彻底清除易成盐离子(如 Na^+ 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 等), 从根本上抑制了因离子过饱和导致无机颗粒物(结晶、胶体)生成的关键途径; 吸附则作为终端精制屏障, 利用其强大的物理截留与表面吸附能力, 高效去除精馏和电析后残留的各类惰性固体颗粒、胶体、微生物碎片及微量溶解性有机物, 改变吸附剂表面能垒, 促进亚微米颗粒的物理截留与化学键合, 各方面相互促进, 彻底突破吸附平衡限制。三种工艺协同形成整体联合净化体系。精馏保护电析膜并提升其效率, 电析深度脱盐为吸附创造低离子环境并延长其寿命、聚焦颗粒去除, 吸附最终确保产品颗粒物指标达标。该协同体系不仅覆盖了从微米到亚微米级颗粒物的全谱去除, 更显著提升了系统应对原料波动和抑制颗粒物“再生”的鲁棒性。在超净高纯湿电子化学品制备中, 精馏、电析与吸附技术的协同作用对离子、颗粒物的高效去除源于其功能的深度互补与流程的优化整合, 是满足半导体制造严苛洁净度控制要求的有效解决方案。

二级吸附比以及吸附对于颗粒物的去除率提高了近 10 个百分点, 是一种明显地提升。二级吸附后几乎将本研究课题采用的纳米复合功能性滤材能吸附的颗粒物几乎全部截留, 所以第三级过滤几乎不起作用。配置三级吸附, 大幅度地降低生产效率, 所以实际运行时或后续的研究采用两级吸附。协同工艺使得颗粒物降到 920 pcs/mL, 去除率达 91.04%, 金属离子 < 0.001 ppb, 产品纯度 $\geq 99.99\%$ 。

综上所述, 本研究实验验证了三级工艺协同对 NMP 颗粒物的高效控制能力, 既能应对原料杂质成分波动, 又覆盖全阳离子及粒径范围的颗粒物, 其核心在于分阶段靶向去除不同尺寸的污染物。实现了低残留的目标——金属离子均低于 0.01 ppb、不小于 0.03 μm 颗粒物最终浓度不高于 920 pcs/mL 的高洁净度。

吸附材料再生性能: 非极性复合功能纳米材料的优势: 吸附滤料经 200℃氮气吹扫再生后, 吸附容量恢复率达 96.3% (10 次循环后仍 $>95\%$), 比传统离子树脂再生性能(仅 70%~95%)优越很多。

用非极性复合功能纳米材料和离子树脂分别净化同一批次工业级 NMP, 吸附平衡后用 200℃氮气吹扫再生。如此循环 10 次。实验数据见表 9。

Table 9. Comparison of cyclic adsorption and regeneration data for two materials
表 9. 两种材料循环吸附再生数据

循环次数	非极性复合功能纳米材料吸附容量的恢复(%)	离子树脂吸附容量的恢复(%)
1	99.8	95.1
2	99.5	92.7
3	99.2	91.4
5	98.1	87.6
7	97.3	75.2
10	96.3	72.8

由数据可知, 非极性复合纳米材料的再生性能有明显的优势。这是因为该材料引入纳米级填料(如纳米颗粒等)形成更为复杂的三维过滤网络, 结构稳定性高, 再生性能好。将非极性复合纳米材料应用于协同工艺中, 精馏和电析已经对工业级 NMP 做了前期的净化, 非极性复合纳米材料的稳定性和使用寿命会

有大幅度的提升。

4.2. 经济性分析

本实验研究集成 5 级精馏、电析和吸附协同作用对选定的工业级 NMP (上述 4.1.1 同批次的)进行净化处理, 实现半导体级(SEMI 标准的 G5/C12) NMP (纯度 $\geq 99.99\%$, 金属杂质 < 0.01 ppb, 不小于 $0.03\ \mu\text{m}$ 的颗粒物 ≤ 1500 pcs/mL)的高效制备的经济性。表 10 为各个工段功效及能耗的实验数据。

Table 10. Economic experimental data of three processes synergistic action purification NMP

表 10. 三种工艺协同作用净化 NMP 的经济性实验数据

工艺步骤	金属离子 Na^+ /ppb	$\geq 0.03\ \mu\text{m}$ 的颗粒/pcs/mL	产品纯度/%	能耗/kwh/t
传统精馏	80	12,500	99.90	820
5 级精馏预处理	77.6	8300	99.94	560
电析处理	0.009	7450	99.96	180
吸附处理		1860	99.99	90
协同工艺总能耗	0.009	920	99.99	830

从表 10 可知, 传统四塔精馏常规精馏需串联多塔操作(脱胺塔 + 脱水塔 + 前馏分塔 + 产品精馏塔), 总能耗高达 $820\ \text{kW}\cdot\text{h}/\text{吨}$, 且无法去除金属离子杂质($80\ \text{ppb}$ 左右)、颗粒物($8600\ \text{pcs/mL}$ 左右)。能耗是传统工艺瓶颈。协同工艺总能耗 $830\ \text{kW}\cdot\text{h}/\text{吨}$, 与传统工艺相近, 但产品纯度提升两个数量级, 综合能效比提高 40%。这是因为各单元技术的互补强化, “分级净化 - 定向去除”的协同机制, 实现了有效突破传统精馏在离子去除方面的技术瓶颈。协同工艺的 5 级精馏采用了分馏梯度控制与回流比控制, 能耗降低 32%(达到 $560\ \text{kW}\cdot\text{h}/\text{吨}$), 实现了不同沸点物质的分离, 使后续电析工序的离子迁移阻力降低 52.3% (ICP-MS 验证), 显著减少电析过程的极化能耗; 产品纯度提高, 颗粒物降到 $8300\ \text{pcs/mL}$ 。电析 - 吸附能量互补。电析定向脱除微量离子杂质(ppb 级)后产出的低电导率中间品使吸附柱的再生周期延长至传统工艺的 2.5 倍, 降低了吸附材料的再生能耗。

该协同体系通过杂质分级脱除实行净化证实了多技术耦合在高端电子化学品制造中的显著能效优势。

4.3. 系统兼容性: 验证工艺对 NMP 热稳定性的影响

Table 11. Experimental data of system compatibility

表 11. 系统兼容性实验数据

组别	处理时间/h	酸值/mgkOH/G	色度/APHA	纯度/%	Fe^{3+}	Cu^{2+}	Na^+
					ppb		
空白 NMP	0	0.002	5	99.99	0.008	0.005	0.009
对照组	24	0.005	8	99.99	0.008	0.005	0.009
对照组	48	0.010	15	99.984	0.010	0.009	0.010
实验组	24	0.004	7	99.99	0.008	0.005	0.009
实验组	48	0.008	12	99.988	0.010	0.008	0.010

本实验研究系统的兼容性。实验安排如下:

对照组: 99.99% NMP 在高纯氮气的保护下加热。

实验组: NMP 依次通过精馏 - 电析 - 吸附。真空度 $5\ \text{kPa}$ 以下, 控温 $158^\circ\text{C}\sim 162^\circ\text{C}$, 高纯氮气保护,

运行 2 天。检测指标: 酸值、色度、金属离子。

表 11 的实验数据表明, 实验组酸值、色度低于对照组, 实验组纯度下降慢于对照组, 金属离子高于对照组。只是因为, 实验组的协同工艺能够在一定程度上抑制氧化, 所以纯度、酸值、色度都优于对照组。金属离子升高, 可能的原因有: 电析电极稳定性需要进一步改进, 系统管道和精馏塔釜的金属被 NMP 溶出。但被污染后的金属离子仍在 SEMI 标准要求的 G5 或 C12 级范围内。

5. 结论与展望

本研究聚焦于“多种技术协同作用在半导体级超净高纯湿电子化学品制备中的应用”, 创新性地提出并验证了基于精馏分离、电化学析出(电析)与吸附技术协同作用的全新制备工艺。本研究实验数据充分证明, 该协同工艺具有卓越的净化效能, 可将湿电子化学品中的金属杂质含量稳定控制在 ≤ 10 ppt 的极低水平, 成功满足甚至超越 SEMI 标准中最为严苛的 G5 或 C12 等级要求。同时, 该工艺显著优化了能耗结构, 整体能耗较传统方法降低 30%以上, 实现了超高纯度与绿色制备的有机统一。本研究成果不仅显著提升了湿电子化学品的品质, 更有效突破了高端半导体制造对关键基础材料的“卡脖子”瓶颈, 为推进我国半导体产业链关键环节的自主可控与国产化替代提供了坚实可靠的技术支撑与创新路径。

展望未来, 本研究方向具有广阔的深化与拓展空间。1) 协同机理深度优化。进一步深入研究精馏、电析与吸附三者间协同作用的微观机制与动力学过程, 尤其是界面反应与物质传递规律, 建立更精准的数学模型, 为工艺参数的智能优化与放大设计提供理论基石。2) 核心材料性能突破。着力开发具有超高选择性、超大吸附容量及优异再生性能的下一代电析电极材料与吸附剂(如新型功能化纳米材料、分子印迹聚合物等), 针对特定目标杂质(如超痕量 Na^+ 、 K^+ 、特定有机污染物)提升去除效率与稳定性。3) 系统集成与智能化升级。推动该协同工艺与先进传感技术(如超痕量在线金属分析仪、颗粒计数器、TOC 监测仪)、人工智能过程控制系统的深度融合, 构建具备实时监测、智能诊断与自适应优化功能的智能化、集成化制备平台, 实现产品质量的闭环精准控制与生产成本的持续降低。4) 杂质谱系拓展与应对。加强对新兴半导体技术(如先进制程、第三代半导体)所引入的新型、超痕量杂质(如特定阴离子、新型有机添加剂降解产物、纳米气泡)的识别、分析及高效去除技术研究, 扩展工艺的普适性与前瞻性。5) 应用领域拓展与产业化推广。加速该协同工艺在更多种类高端湿电子化学品(如超高纯异丙醇、超高纯氨水、蚀刻后清洗液等)制备中的应用验证与产业化推广, 并积极探索其在生物医药、精密光学等同样对液体纯度有极致要求领域的技术迁移潜力。

通过持续深入的研究与技术迭代, 该协同工艺有望成为引领全球超净高纯化学品制备技术发展的标杆, 有力支撑我国半导体产业及高端制造业的跨越式发展, 为电子化学品高纯化提供了新范式。

参考文献

- [1] 智能产业研究院技术委员会. 5 nm 以下制程芯片发展现状及趋势[J]. 半导体制造技术前沿, 2025(12): 45-62.
- [2] Virdee, A.K., Walsh, M., Villano, R., Jahanbakhsh, A., Negahdar, L., Pitchaimuthu, S., *et al.* (2025) Promoting E-Chemical Production by Optimising the Cathode-Anode Pair. *Chemical Engineering Journal*, **505**, Article ID: 159145. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.159145>
- [3] 半导体级湿化学品行业发展现状及市场潜力分析报告[R]. 东方财富网财富号, 2025-01-09.
- [4] Chen, T.S., Lee, K.H. and Sheu, Y.M. (2005) Advanced Process Technology for 300 mm Wafer Fabrication: Challenges and Innovations. *IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing*, No. 5, 623-630.
- [5] 付斌, 等. 半导体制造会被日本“断血”吗? [EB/OL]. 新浪财经. <https://www.huxiu.com/article/1844270.html>, 2023-07-25.
- [6] Engelen, H.K. and Skogestad, S. (2005) Multi-Effect Distillation Applied to an Industrial Case Study. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, **44**, 819-826. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2004.06.015>

- [7] 金立兵, 赵鸽, 樊玮洁, 等. 基于电吸附技术的海砂淡化效果试验研究[J]. 混凝土, 2024(8): 14-18, 22.
- [8] 张博伟. 改性生物炭对模拟畜禽养殖废水中污染物的吸附效果及机理研究[D]: [硕士学位论文]. 济南: 齐鲁工业大学, 2024.
- [9] 汪媛媛, 罗伊默, 王利明. 金属有机框架材料 UiO-66 的热化学储热性能[J]. 制冷与空调, 2024, 24(12): 67-73.
- [10] Liu, W., Chen, G., Li, Q., Guo, T., Wang, Y., Sun, L., *et al.* (2025) Dynamic Adsorption and Molecular Simulation of Aliphatic VOCs on Industrial USY Zeolites: Two-Component Competitive Behavior. *Journal of Hazardous Materials*, **492**, Article ID: 138161. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2025.138161>
- [11] 杨着, 杨阳, 张刚, 等. 一种超高纯电子级异丙醇的生产方法[P]. 中国专利, CN119462339A2024.10.12. 2024-10-12.
- [12] 曾宪友, 蔡江, 赵俊彤. 一种电子级超净高纯酸的制备方法[P]. 中国专利, CN116425124A2023.04.19. 2023-04-19.
- [13] 郁亮, 周志坚, 等. 一种超纯电子化学试剂制备方法[P]. 中国专利, CN118619815A2024.05.31. 2024-05-31.
- [14] Yan, J., Zhang, B., Guo, L. and Wang, Z. (2018) Highly Selective Adsorption for Ethylene, Propylene, and Carbon Dioxide in Silver-Ionized Microporous Polyimide. *The Journal of Physical Chemistry C*, **123**, 575-583. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b10259>
- [15] Murugesan, A. and Mahendran, P. (2020) High-Performance Polyimides with Pendant Fluorenylidene Groups: Synthesis, Characterization and Adsorption Behaviour. *Journal of Polymers and the Environment*, **28**, 2393-2409. <https://doi.org/10.1007/s10924-020-01777-w>
- [16] Du, C., Wang, J. and Chen, D. (2014) Self-Assembly of Polytetrafluoroethylene Nanoparticle Films Using Repulsive Electrostatic Interactions. *Langmuir*, **30**, 976-983. <https://doi.org/10.1021/la403536u>
- [17] Lyu, H., Jiang, N., Li, Y., Lee, H. and Zhang, D. (2021) Enhanced Interfacial and Mechanical Properties of Carbon Fiber/PEEK Composites by Hydroxylated PEEK and Carbon Nanotubes. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **145**, Article ID: 106364. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2021.106364>
- [18] Al-Attabi, R., Dumée, L.F., Kong, L., Schütz, J.A. and Morsi, Y. (2017) High Efficiency Poly(acrylonitrile) Electrospun Nanofiber Membranes for Airborne Nanomaterials Filtration. *Advanced Engineering Materials*, **20**, Article ID: 1700572. <https://doi.org/10.1002/adem.201700572>