

DOI: 10.19816/j.cnki.10-1594/tn.2022.01.120

半导体级丙二醇甲醚醋酸酯的制备与检测

刘耀鹏

(晶瑞电子材料股份有限公司 苏州 215124)

摘要:随着芯片技术的快速发展,对光刻胶性能的要求越来越高。正性光刻胶因为具有分辨率等方面的优势,得到越来越多的重视。丙二醇甲醚醋酸酯作为正性光刻胶的溶剂之一,对正性光刻胶的性能有重要影响。研究和开发高性能丙二醇甲醚醋酸酯成为产业界的重要课题之一。本文介绍了工业级丙二醇甲醚醋酸酯的合成、半导体级丙二醇甲醚醋酸酯的提纯以及提纯后产品的检测。提纯主要采用精馏,纳滤,离子交换等方法。最终得到的产品经检测后产品的性能优于 SEMI G4 标准。

关键词:丙二醇甲醚醋酸酯;精馏;纳滤;离子交换

中图分类号: TN32 **文献标识码:** A **国家标准学科分类代码:** 510

Preparation and detection of semiconductor grade propylene glycol methyl ether acetate

LIU Yaopeng

(Crystal Clear Electronic Material Co., Ltd., Suzhou 215124, China)

Abstract: With the rapid development of chip technology, the requirements for photoresist performance are getting higher and higher. Positive photoresist has gained more and more attention due to its advantages in resolution aspect. As one of the solvents of positive photoresist, propylene glycol methyl ether acetate has an important influence on the performance of positive photoresist. Research and development of high-performance propylene glycol methyl ether acetate has become one of the important topics in the industry. This paper introduces the synthesis of industrial grade propylene glycol methyl ether acetate, the purification of semiconductor grade propylene glycol methyl ether acetate and the detection of the purified product. Purification mainly adopts distillation, nanofiltration, ion exchange and other methods. The performance of the final product after testing is superior to SEMI G4 standard.

Keywords: propylene glycol methyl ether acetate; distillation; nanofiltration; ion exchange

0 引言

随着现代信息产业的快速发展以及物联网、云计算和大数据时代的到来,人们对于信息数据的容量和处理速度的要求都在飞速增加^[1]。

芯片产业是现代产业体系中基础性、战略性和先导性的产业,是推动工业化和信息化深度融合的基础,是产业结构转型升级的重要支撑^[2]。发展芯片产业既是新一代信息技术产业内部发展的需要,也是国际市场技术竞争的需要,已上升为国家战略^[3]。

电子化学品是指专为电子信息产品制造配套的专用化工材料,是集成电路、平板显示制造等电子信息产业的重要支撑材料。电子化学品是电子材料和专用化工相结合的高新技术产品,应用终端产品几乎覆盖整个电子信息产业^[4]。

湿化学品,又称超净高纯试剂,是集成电路制造

的关键性化工材料之一,通常用于芯片生产中的清洗、光刻、刻蚀及表面处理等工艺,全球主流技术为 G3~G5 标准等级,可适用于纳米尺度的芯片制造。目前全球湿化学品市场格局主要分为三大市场:第一块市场被欧美传统老牌企业(陶氏杜邦、巴斯夫等)的湿电子化学品产品所占领,其市场份额约为 35%;第二块约 28% 的市场份额由日本的约十家企业所拥有;第三块市场份额主要由中国台湾、韩国、中国大陆企业(即内资企业)生产的湿法电子化学品所占,三者合计占有全球市场份额的 35%^[5]。

丙二醇甲醚醋酸酯(propylene glycol methyl ether acetate, PMA)是一种重要的高级溶剂,对极性和非极性的物质均有很强的溶解能力。其溶解性能远远高于一般溶剂及丙二醇醚类和乙二醇醚类溶剂,且与水的混溶性好。PMA 可作纤维素、高聚物、橡胶和天然大分子等的溶剂。由于 PMA 具有溶解

性能高、环保性能好、热稳定性优、黏度变化小等特点, 广泛应用于涂料、油墨、印染和农药等领域, 并正在取代毒性较大的乙二醇醚及其酯类溶剂^[6]。

1 简介

丙二醇单甲醚乙酸酯, 又称为丙二醇甲醚醋酸酯。丙二醇单甲醚乙酸酯是一种无色有特殊气味的液体。常压下其熔点为 $-87\text{ }^{\circ}\text{C}$, 沸点为 $146\text{ }^{\circ}\text{C}$, 闪点为 $42\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。在温度为 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 相对密度为 0.996 (水 $=1$); 在温度 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下, 黏度为 $1.10\text{ mPa}\cdot\text{s}$, 表面张力为 29.9 mN/m , 溶于水。丙二醇单甲醚乙酸酯的分子式为 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$, 相对分子量为 132.16 , 其分子中既有醚键, 又有羟基, 羟基形成酯结构, 同时又含有烷基, 即在同一分子中既有非极性部分, 又有极性部

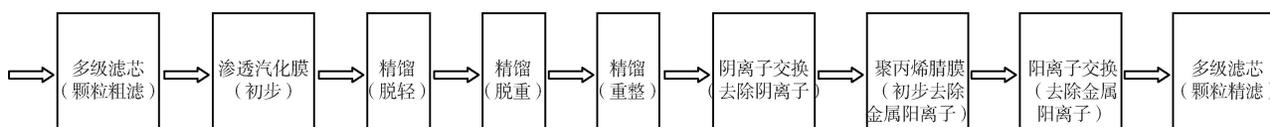


图 1 提纯简易流程

Fig. 1 Simple purification process

我们一般在固体催化剂存在的情况下, 使用丙二醇单甲醚和醋酸合成丙二醇甲醚醋酸酯^[8]。丙二醇单甲醚一般由环氧丙烷和甲醇合成。环氧丙烷可以由氯醇法、共氧化法、HPPO (hydrogen peroxide to propylene oxide) 法制备。从环保角度看, HPPO 法更适合生产环氧丙烷, 主要采用丙烯, 双氧水, 甲醇等进行环氧丙烷合成^[9]。丙烯主要采用催化裂化方法, 作为石油提炼产品的副产品, 通过不断改进生产工艺, 提高丙烯的收率。丙烯还可以采用丙烷脱氢, 甲醇制备丙烯、烯炔歧化生产丙烯等方法制备。从生产成本看, 来自石油的丙烯将保持竞争优势^[10]。

醋酸主要采用甲醇低压羧基合成工艺, 该工艺具有显著的环保和成本优势^[11]。甲醇的合成主要采用一氧化碳、二氧化碳和氢气在高温高压下转化, 碳源和氢源主要来自于煤炭和天然气^[12]。

当得到工业级的丙二醇甲醚醋酸酯后, 将着重进行丙二醇甲醚醋酸酯的提纯。根据最终产品的要求, 提纯主要围绕五方面: 首先是产品的有效成分含量, 应尽量去除丙二醇甲醚醋酸酯中的其他有机物, 这一步骤主要通过多次精馏的方式实现; 其次是水分, 通过分子筛渗透汽化膜进行水分的初步去除, 再经过含共沸剂的精馏塔进一步去除水分; 金属阳离子通过硅酮改性的聚丙烯腈膜和表面改性的 PTFE (poly tetra fluoroethylene) 膜纯化器进行阳离子去

分, 这两部分的官能团既相互制约排斥, 又各自起到固定的作用。因此 PMA 无论对非极性物质还是极性物质都具有非常良好的溶解能力^[7]。

2 制备

半导体级丙二醇甲醚醋酸酯的制备, 主要分成两步: 第一步是先制备工业级丙二醇甲醚醋酸酯; 第二步提纯已制备出来的工业级丙二醇甲醚醋酸酯使其达到半导体级别, 具体流程见图 1。

半导体级的 PMA 之所以比较难制备, 是因为对水分的要求 $\leq 120\times 10^{-6}$, PMA 同素异构体及其他有机杂质都需要达到 30×10^{-6} 以下, 其他例如金属阳离子、阴离子以及颗粒的问题, 可以通过离子交换和多级滤芯过滤来解决, 相对比较容易。

除; 阴离子通过阴离子交换树脂去除; 颗粒通过不同孔径尺寸的 PTFE 进行过滤去除。

根据最终的目标, 优化的流程如下: 首先经过二级滤芯, $10\text{ }\mu\text{m}+5\text{ }\mu\text{m}$ 滤芯, 滤芯粗滤的目的是去除 PMA 工业品中的大颗粒, 降低后期滤芯精滤的负载。经过两级粗滤后进入分子筛渗透汽化膜去除水分, 在这个过程中一般将水分控制在 500×10^{-16} 的水平, 如果继续向下控制, 在成本上将得不偿失。经过初步水分处理后, PMA 原料进入脱轻精馏塔, 去除轻组物质, 轻组分是相对于 PMA 在分子量及沸点上较低的其他有机杂质, 主要通过减压精馏的方法去除低沸点的轻组物质。为了进一步降低能耗, 有时会采用萃取剂的方法, 比如醋酸丁酯、丙二醇、异丙醇等。精馏塔的填料一般采用碳纤维增强聚四氟乙烯填料, 塔板数为 $20\sim 30$, 回流比 $2\sim 8$, 塔顶温度 $75\sim 110\text{ }^{\circ}\text{C}$, 塔侧线温度 $95\sim 155\text{ }^{\circ}\text{C}$, 塔釜温度 $115\sim 190\text{ }^{\circ}\text{C}$, 压强控制在 $0.01\sim 0.09\text{ MPa}$ 。脱轻精馏塔塔顶主要排出低沸点的有机杂质, 中部侧线及底部的原料进入下一级脱重精馏塔。脱重精馏塔主要去除分子量及沸点比 PMA 高的有机杂质, 原理与脱轻塔类似, 脱重塔的釜底排出沸点较高的有机杂质, 塔顶和侧线的原料进入下一级重整精馏塔用于去除痕量的有机杂质和水分。在进入重整精馏塔之前, 可以使用阴离子交换树脂对 PMA 中的阴离子

进行处理,可选用 Amberlite IRA402Cl、Lewatit 1072 等树脂进行处理。经过阴离子树脂处理后的 PMA 溶液进入重整精馏塔去除痕量水分和有机物。PMA 与水不共沸,可以采用直接精馏的方式去除水分,考虑到经济性,需要在减压条件下进行操作,同时加入萃取剂或者共沸剂,比如二异丙醚、苯、正戊烷等。精馏塔加入萃取剂或者共沸剂,理论上需准备一个单独回路进行萃取剂或共沸剂的回收。经过脱水处理的 PMA 水分可以控制在 $80 \times 10^{-6} \sim 120 \times 10^{-6}$ 。因为 PMA 比较容易吸水,在后续的处理过程中需要进行氮封处理,避免吸收水分。经过脱水精馏塔处理后的 PMA 进入下一级金属阳离子预处理膜,采用有机硅酮改性的聚丙烯腈膜。去除金属阳离子,其基本原理是利用较小的膜孔径对 PMA 中含有金属阳离子的凝胶进行过滤,达到去除阳离子的目的,此模块的工作压力约为 $1 \sim 5 \text{ MPa}$,温度 $15 \sim 50 \text{ }^\circ\text{C}$,流速根据实际生产规模调整。经过聚丙烯腈

膜处理的 PMA 溶液的单个金属阳离子可以达到 3×10^{-9} 以下,除钠、钾等个别金属阳离子,其他绝大多数的实际值都在 0.3×10^{-9} 以下,将大大降低后续金属阳离子的处理负荷。经过改性聚丙烯腈膜处理的 PMA 进入下一模块离子交换滤芯。滤芯采用聚四氟乙烯膜或者高密度聚乙烯膜表面改性离子交换基团的方式实现去除金属阳离子的功能,主要可选用 Nylonpolar Solvent Purifier 系列产品。根据处理的效果可以采用多级过滤控制金属阳离子。经过阳离子交换滤芯处理后的 PMA 进入纳滤处理模块。滤芯采用聚四氟乙烯材质的中空纤维纳滤膜,一般采用 $40, 10, 5, 3, 2 \text{ nm}$ 滤膜进行逐级处理。最终得到半导体级别的 PMA。单个金属在 0.1×10^{-9} 以下,含量 $\geq 99.9\%$,水分 $\leq 120 \times 10^{-6}$,颗粒 ($> 0.2 \text{ }\mu\text{m}$) $< 5 \text{ pcs/ml}$,阴离子 $\leq 1.0 \times 10^{-9}$ (阴离子主要包括氯离子、硝酸根离子、磷酸根离子、硫酸根离子),产品性能见表 1。

表 1 各产品性能对比

Table 1 Property comparison of various products

产品名称	含量		水分/ $\times 10^{-6}$	金属/ $\times 10^{-9}$									阴离子/ $\times 10^{-9}$					
	PGMEA	β -PGMEA		钠	钾	钙	镁	锰	铁	铜	铝	铬	镍	锌	氯离子	磷酸根	硝酸根	硫酸根
A 公司(工业品)	99.20		396	2.1	0.9	1.8	0.5	0.3	0.8	0.3	0.4	0.3	0.3	0.4	<1 000	<1 000	<1 000	<1 000
B 公司(电子级)	99.91	0.055	210	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.4	0.2	0.1	0.1	0.2	0.1	<100	<100	<100	<100
晶瑞	99.95	0.028	120	0.086	0.084	0.073	0.036	0.010	0.081	0.042	0.043	0.024	0.013	0.033	<10	<10	<10	<10

3 检测

丙二醇甲醚醋酸酯的检测项目包括 PGMEA (propylene glycol monoethyl ether acetate) 含量, β -PGMEA 含量、水分、酸度、色度、密度、蒸发残分、金属阳离子、阴离子、颗粒等。PGMEA、 β -PGMEA 的含量通过 GC 检测节点、色谱柱、升温程序、检测器温度、载气及分流比^[13]。水分检测仪的基本原理是用卡尔费休试剂与试样中的水分进行定量反应,碘化二氧化硫与水反应生成三氧化硫,用有机碱中和反应生成酸,再与含羟基的醇类生成稳定产物,最终使反应完全^[14]。酸度采用酸碱滴定的方法,用酚酞做指示剂,用氢氧化钠滴定。滴定的关键是指示剂的选择及滴定溶液浓度的适配。一般指示剂的变色界限应选择 $\text{pH} = 7$ 左右,滴定溶液的浓度选择 50 ml 滴定管的 80% 以上容量。如果滴定需要分成几步完成,那就需要根据最后一步的反应用量来倒推之前反应步骤的滴定液用量。色度采用紫外分光光度计进行测量。密度使用密度仪进行测量。蒸发残分使用蒸发皿和电子天平进行测量。金属阳离子

使用、电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS) 进行测量,它是将电感耦合等离子体的高温特性和四极杆质谱仪灵敏快速扫描的特点相结合的一种元素分析仪器,具有超高灵敏度、超低检出限、样品需求量少、动态线性范围宽、多元素同时快速测定的特点^[15]。高纯溶液一般采用标准添加法测试。阴离子使用离子色谱分离方法,是高效液相色谱中的一项重要技术。该方法主要由 3 个主要部分组成,离子分析柱,抑制系统,检测器。阴离子分析物在阴离子交换柱上分离^[16]测量。颗粒使用激光粒度仪根据光散射原理,光散射是指颗粒将照射到其上的激光向周围散射,颗粒的多少,粒径的大小决定了散射光各个特征参数的变化,因此可以通过测量光强、偏振度、衰减比等激光参数的空间分布获得待测颗粒的信息^[17]。每项测试之前进行仪器校正,每项测试 3 次,在误差不超过 5% 的情况下,取 3 次的平均值。一般采用标准物质来进行设备的校正,首先确立检测方法对标准物质进行检验,完成设备和标准物质的相互验证,结果符合,稳定性一致性预期,则方法成立。

4 结 论

4.1 经过纯化,工业级 PMA 可以达到 SEMI G4 的要求

高纯的丙二醇甲醚醋酸酯主要用于正性光刻胶的稀释和晶圆正面边缘和背面的光刻胶清洗。一般正性光刻胶的显影极限相比负胶有很大的提升,目前高端的正性光刻胶分辨率可以达到 20 nm 甚至更低。因为光刻胶的树脂部分的杂质及金属阳离子、阴离子、颗粒的实际水准无法达到很低或者达到很低的成本代价过高,就要求稀释剂 PMA 纯度更高。稀释剂在实际使用的过程中需要涂布和烘烤等过程。PMA 的水溶性较好,PMA 中的部分水分在烘烤过程中会残留在光刻胶中,造成光刻胶的分层或者翘曲。

4.2 对于高纯产品的提纯,前段提纯处理效率高于后段

集中力量在前段的处理上,一旦问题(比如金属阳离子、阴离子、颗粒、水分等残留)留到后段,各种因素达到动态平衡,二次提纯就需要打破现有平衡,付出更多的成本。

4.3 提纯 PMA 的工艺流程对制备其他高纯溶剂有借鉴意义

不同种类高纯有机溶剂的制备原理是相通的。要根据具体溶剂应用场合的不同,综合考虑各项因素,科学地选择参数的阈值,以便更快、更好地解决问题。

4.4 产业发展需要政府的指导协调

近年来,国内高纯产品进步迅猛。各企业间的技术沟通交流对整个行业的发展将起到很好的推动作用。与高纯试剂相关的输送管道材料以及各种耗材,需要在生产、加工、制造等方面进行突破,才可从长远的角度提高企业及相关单位的盈利能力和竞争力。通过政府在产业发展初期的调研、规划的指导性意见,可规避产业发展走弯路。

参考文献

- [1] 王书晓,汪巍,方青,等. 硅光集成工艺平台及关键工艺的介绍[J]. 微纳电子与智能制造, 2019, 1(3): 110-118.
WANG S X, WANG W, FANG Q, et al. Introduction of silicon photonics integrated process platform and key processes[J]. Micro/nano Electronics and Intelligent Manufacturing, 2019, 1(3): 110-118.
- [2] 方莹莹,刘戒骄. 从开放式协同创新看中国芯片产业生态圈营造[J]. 产经评论, 2018(6): 104-115.

- FANG Y Y, LIU J J. How to establish industrial ecosystem of Chinese chip industries from open collaborative innovation[J]. Industrial and Economic Review, 2018(6): 104-115.
- [3] 张百尚,商惠敏. 国内外芯片产业技术现状与趋势分析[J]. 科技管理研究, 2019(17): 131-134.
ZHANG B S, SHANG H M. Current situation and trend analysis of chip industry technology at home and abroad[J]. Science and Technology Management Research, 2019(17): 131-134.
- [4] 于宸,顾方,鲁瑛,等. 电子化学品技术发展分析[J]. 精细与专用化学品, 2022,30(1): 8-11.
YU C, GU F, LU Y, et al. Analyzing the technological development for electronic chemicals[J]. Fine and Specialty Chemicals, 2022, 30(1): 8-11.
- [5] 朱惠臣,孙晓光,杜黎明. 我国集成电路专用材料发展状况分析[J]. 集成电路应用, 2021, 38(2): 21-24.
ZHU H C, SUN X G, DU L M. Analysis on development of IC special materials in China[J]. Integrated Circuit Application, 2021, 38(2): 21-24.
- [6] 王恩锋,谭文群,龙在安. 丙二醇甲醚醋酸酯的合成研究[J]. 精细化工中间体, 2003, 33(4): 16-17.
WANG E F, TAN W Q, LONG Z A. Synthesis of propylene glycol methyl ether acetate[J]. Fine Chemical Intermediates, 2003, 33(4): 16-17.
- [7] 智娟. 有机物中金属离子去除规律的研究[D]. 天津:天津大学, 2017.
ZHI J. Research on the law of removing the metal ions in the organic matter[D]. Tianjing: Tianjin University, 2017.
- [8] 叶四华,王鹏,于冬娥. 固体超强酸($\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$)催化合成丙二醇甲醚醋酸酯[J]. 化工设计通讯, 2015, 41(1): 85-86.
YE S H, WANG P, YU D E. Propylene glycol monomethyl ether acetate catalytic synthesis by solid super acid ($\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$)[J]. Chemical Engineering Design Communications, 2015, 41(1): 85-86.
- [9] 于春梅,史广明. 我国环氧丙烷生产及发展趋势解析[J]. 石油化工技术与经济, 2012, 31(3): 1-5.
YU C M, SHI G M. Analysis of production and development trend of propylene oxide in China[J]. Technology & Economics in Petrochemicals, 2012, 31(3): 1-5.
- [10] 候雨璇,王红秋,鲜楠莹. 世界丙烯生产技术进展与经济性分析[J]. 现代化工, 2020, 40(10): 60-65.
HOU Y X, WANG H Q, XIAN N Y. World technology development and economic analysis of propylene production[J]. Modern Chemical Industry, 2020, 40(10): 60-65.
- [11] 李涛,戴彬. 羟基合成醋酸生产工艺的核心节能技术探讨[J]. 氮肥与合成气, 2020, 48(2): 1-4, 11.
LI T, DAI B. Discussion on the core energy-saving technology of hydroxy synthetic acetic acid production process[J]. Nitrogen Fertilizer and Syngas, 2020, 48(2): 1-4, 11.
- [12] 史建公,刘志坚,刘春生. 二氧化碳加氢制备甲醇技术进展[J]. 中外能源, 2018, 23(9): 56-70.
SHI J G, LIU Z J, LIU C S. Progress in the technology of carbon dioxide hydrogenation to methanol[J]. Sino-Global Energy,

- 2018, 23(9): 56-70.
- [13] 刘海燕, 郭平, 吴珊. GC法测定丙二醇脂肪酸酯中的总单酯及游离丙二醇含量[J]. 中国食品添加剂, 2016(5):126-129.
LIU H Y, GUO P, WU S. Determination of total monoester and free propylene glycol in propylene glycol esters of fatty acids by GC[J]. China Food Additives, 2016(5):126-129.
- [14] 祁国庆. 卡尔费休容量法测定戊醛中的水分[J]. 化工设计通讯, 2022, 48(2): 19-20, 32.
QI G Q. Determination of water in glutaraldehyde by karl fischer volumetric method[J]. Chemical Engineering Design Communications, 2022, 48(2): 19-20, 32.
- [15] 洪光辉, 王晴晴, 崔喜平. 等. ICP-MS分析中的干扰及其消除研究进展[J]. 实验科学与技术, 2021, 19(3): 14-21.
HONG G H, WANG Q Q, CUI X P, et al. The development progress of interference and elimination with ICP-MS[J]. Experiment Science and Technology, 2021, 19(3): 14-21.
- [16] 黄雪婷. 离子色谱检测不同基质中无机阴离子的应用[D]. 常州:常州大学, 2021.
HUANG X T. Application of ion chromatography in determination of inorganic anions in different substrates [D]. Changzhou: Changzhou University, 2021.
- [17] 隋修武, 李瑶, 胡秀兵, 等. 激光粒度分析仪的关键技术及研究进展[J]. 电子测量与仪器学报, 2016, 10(30): 1449-1459.
SUI X W, LI Y, HU X B, et al. Development progress and key technologies of laser particle size analyzer[J]. Journal of Electronic Measurement and Instrumentation, 2016, 10(30): 1449-1459.