

高纯含氟电子特气合成技术研究进展

田玉博,何红振,祝全仁,常兆恒,袁胜芳,张金彪

(吴华气体有限公司,河南 洛阳 471000)

摘要:随着半导体技术的不断进步,对电子特气的品质要求也随之提高。在种类众多的电子特气中,含氟电子特气因其较高的刻蚀速率和选择性而备受关注,在气相沉积和高效刻蚀硅片上的绝缘层以及导体层等方面发挥着关键作用。在高纯含氟电子特气的生产过程中,合成作为整个制造流程中的关键环节之一,直接决定了产品的纯度和生产效率。因此,优化合成工艺对于提升产品质量、降低成本和增强市场竞争力具有重要意义。对三氟化氮(NF_3)、六氟化钨(WF_6)、四氟化碳(CF_4)和六氟化硫(SF_6) 4种含氟电子特气的合成技术进行总结梳理,旨在帮助研究者了解含氟电子特气的最新研究进展,促进电子特气行业的交流,并为含氟电子特气的合成技术提供借鉴和参考。

关键词:半导体;含氟电子特气;气相沉积;刻蚀;合成

中图分类号:TQ117

文献标志码:A

文章编号:1007-7804(2025)05-0001-09

doi:10.3969/j.issn.1007-7804.2025.05.001

Research Progress in Synthesizing of High-purity Fluorine-containing Electronic Specialty Gases

TIAN Yubo, HE Hongzhen, ZHU Quanren, CHANG Zhaoheng, YUAN Shengfang, ZHANG Jinbiao

(Haohua Gas Co., Ltd., Luoyang 471000, China)

Abstract: As semiconductor technology continues to advance, the quality requirements for electronic specialty gases have also increased. Among the many types of electronic specialty gases, fluorine-containing electronic specialty gases have attracted much attention because of their fast etching rate and high selectivity, and they play a key role in vapor deposition and efficient etching of insulating layers as well as conductor layers on silicon wafers. In the production of high-purity fluorine-containing electronic specialty gases, synthesis, as one of the key links in the whole manufacturing process, directly determines the purity of the product and significantly affects the production efficiency. Therefore, optimizing the synthesis process is of great significance for improving product quality, reducing cost and enhancing market competitiveness. This review summarizes the synthesis technologies of four fluorine-containing electronic specialty gases, namely nitrogen trifluoride (NF_3), tungsten hexafluoride (WF_6), carbon tetrafluoride (CF_4) and sulfur hexafluoride (SF_6), aiming to help researchers understand the latest research progress of fluorine-containing electronic specialty gases, and promote the communication of the electronic specialty gases industry as well as to provide reference for the synthesis technologies of fluorine-containing electronic specialty gases.

Keywords: semiconductor; fluorine-containing electronic specialty gases; vapor deposition; etching; synthesis

1 前言

电子特气是特种气体的一个重要分支,是制造超大规模集成电路、平板显示器、太阳能电池不可或缺的材料。它们通常被用于掺杂、气相沉积、离子注

入、清洗、刻蚀和光刻等关键工艺,被誉为电子工业的血液^[1-2]。随着电子工业的不断发展,人们对电子特气纯度的要求也越来越高,如在半导体芯片制造业中,90 nm 制程的芯片对气体纯度的要求在 5N 以上,杂质含量要求 $<1 \times 10^{-6}$,在制程更加精密的

芯片中,对气体的纯度要求更加严苛^[3]。而在高纯电子特气的制备过程中,通常会涉及一系列精密而复杂的工艺步骤,这些步骤包括但不限于合成反应、选择性吸附净化、多级精馏分离等^[4-6]。其中,电子特气的合成技术尤为关键,它不仅构成了整个生产流程的核心环节,同时也是实现高纯度气体制造的主要技术壁垒之一。合成技术的质量直接决定了最终产品的纯度与性能。因此,先进的合成方法和优化工艺参数变得至关重要。

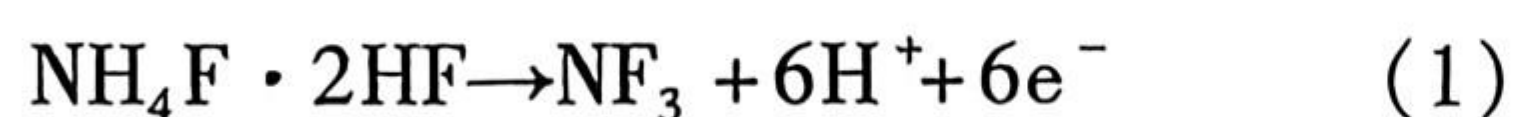
目前,在半导体行业内使用的电子特气种类超过 100 种,核心工段常用的约有 30 多种,按成分可分为氢化物、氟化物(包括氟代烷烃)、金属有机化合物 3 类。其中,氟化物由于具有高效的刻蚀速率和对硅层材料(如单晶硅、多晶硅、氮化硅等)的精确作用能力,受到了业界的广泛关注^[7-8]。这得益于氟化物中氟原子位置和数量的改变会对硅层的反应性有显著影响,从而实现对硅层的不同刻蚀效果,此外,在等离子体环境中,氟化物分解产生的高反应活性氟自由基($F\cdot$)易于渗透至材料表面,可以加速刻蚀过程^[9-10]。这些特性使得含氟电子特气在半导体行业中发挥着不可替代的作用。本文对国内外几种常见的高纯含氟电子特气,如三氟化氮、六氟化钨、四氟化碳和六氟化硫的合成工艺进行梳理,旨在加强电子特气行业研究人员之间的交流,推动电子特气合成技术的创新和发展。

2 高纯三氟化氮的合成方法

在上世纪 90 年代, NF_3 最早在日本开始商业化生产。经过研究人员几十年的探索,其生产工艺已经基本成熟。到目前为止,工业上最常用的合成方法有 3 种,即电解法、直接氟化法和 ClF_3 介导合成法。

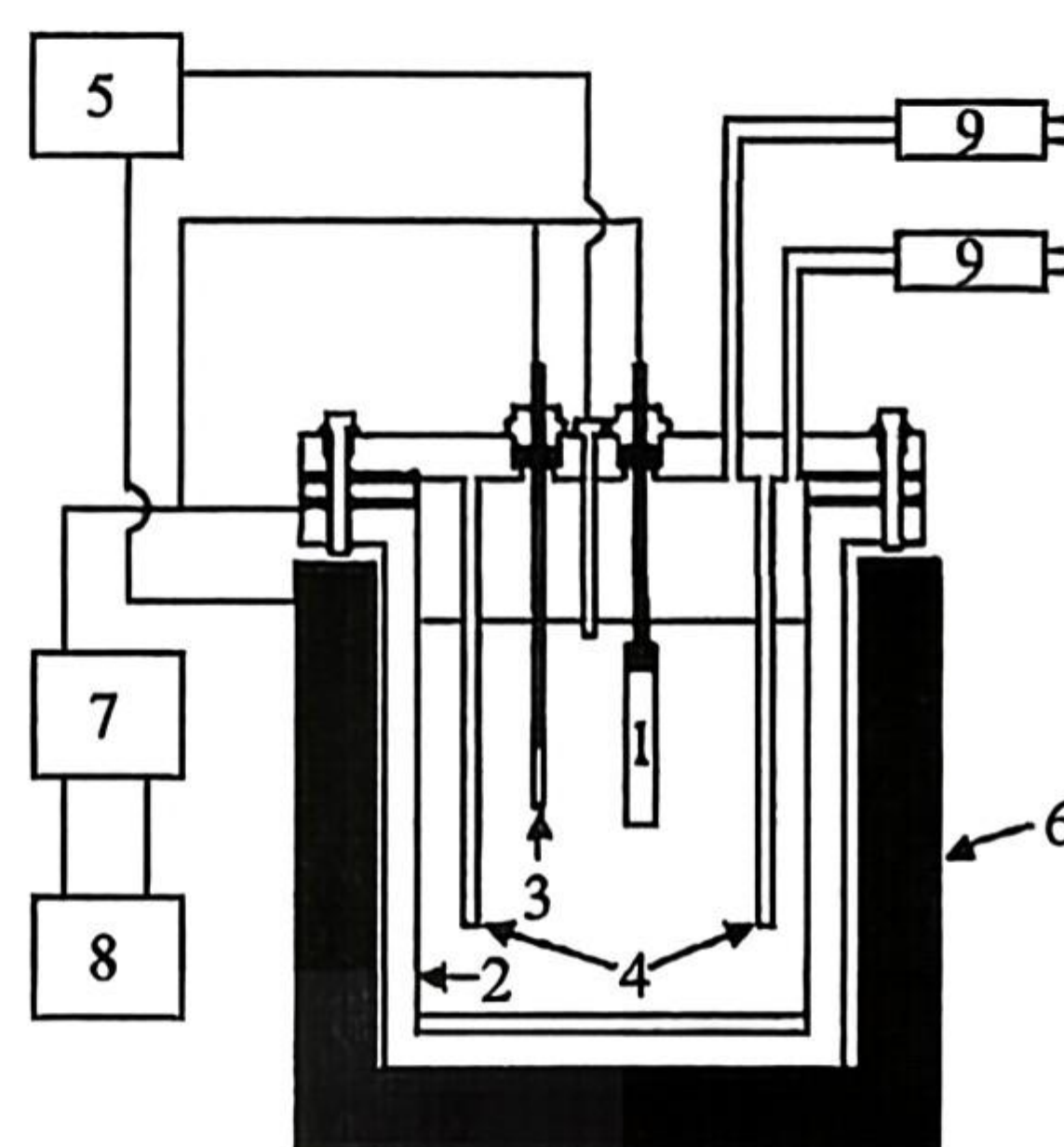
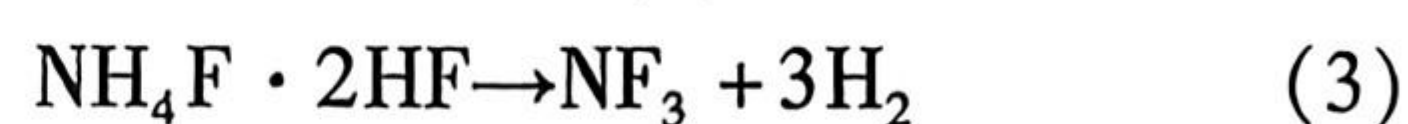
2.1 电解法

目前,最常用的电解方法是以镍电极作为阳极,通过电解熔融的 $NH_4F \cdot 2HF$ (HF 氟化处理后的 NH_4F) 一步得到目标产物^[11-12],电解池结构如图 1 所示,对应的阳极和阴极反应分别见式(1)~(2)。



该方法步骤简单,不会产生杂质 CF_4 ,但镍电极在使用时会逐渐溶解,需要定期清除电解池中的氟化镍废料。因此,不少研究者尝试使用不易溶解且电流效率更高的碳电极代替镍电极^[13]。冀延治等人^[14]通过对碳电极的结构和性能及用碳电极代替

镍电极的可行性进行了初步研究。研究表明,在相同的实验条件下,使用碳电极电解制备 NF_3 时所产生的 N_2O 含量显著高于使用镍电极。此外,在电解的过程中,阳极通常会产生 CF_4 杂质,这也为后续 NF_3 的分离提纯带来了不便。Tasaka^[12] 在使用碳阳极电解熔融的 $NH_4F \cdot KF \cdot 4HF$ 制备 NF_3 时发现,在持续电解的过程中,碳阳极会面临严重的阳极效应。这一现象的主要原因是,在电解过程中碳阳极表面会逐渐形成具有共价键 $C-F$ 键的氟化石墨层 $(CF)_n$,该物质具有非常低的表面能,它能够极大地减少阳极的比表面积,从而抑制阳极和电解质之间电流的传输,反应方程见式(3)。



1. 镍片阳极;2. 阴极;3. 参比电极;4. 挡板;5. 温度计;6. 加热器;7. 电位-恒电流源;8. 记录器;9. HF 吸收器

图 1 用于电解生产 NF_3 的柱形电解池^[12]

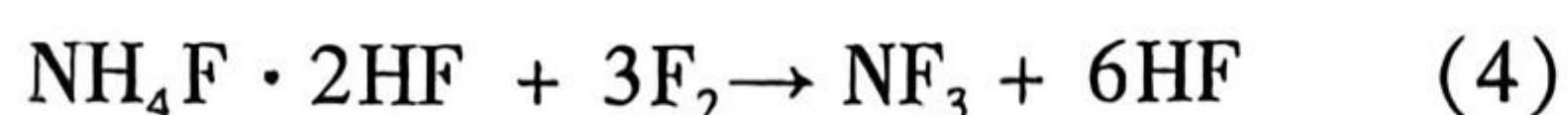
Fig. 1 Column electrolytic cell for the electrolytic production of NF_3 ^[12]

为了进一步提高电解效率,抑制阳极效应的产生,Isogai 等人^[15] 在熔融的 $NH_4F \cdot KF \cdot 4HF$ 电解质中加入了两种金属氟化物 (MgF_2 和 CaF_2),利用石墨片作为阳极电解制备 NF_3 。结果发现,在电解池中加入 MgF_2 后,阳极能够在 100 mA/cm^2 的电流密度条件下稳定运行约 290 h,且维持电极生产 NF_3 的最大电流效率为 55%。他们认为,金属氟化物的添加能够在电解过程中促使碳阳极上形成一种具有较高表面能和电导率的半共价键 $C-F$ 键 (C_xF , 其中 $x > 3$) 的氟-石墨插层化合物,这种化合物的存在有效地抑制了阳极效应,从而显著改善了电解过程的稳定性和效率。目前,以碳电极电解制备 NF_3 的方法仍有不足,在电解的过程中,阳极通常会产生 NF_3 、 N_2 、 CF_4 、 O_2 、 H_2 、 N_2O 和 CO_2 等杂质,这为后续 NF_3 的分离提纯带来了不便。以碳材料作为阳极,

电解制备高纯的 NF_3 仍具有一定的挑战性^[16-18]。

2.2 直接氟化法

采用液 NH_3 与 F_2 作为原料进行直接氟化合成,是一种经济高效的 NF_3 合成方法^[19]。在该反应过程中,气相的 F_2 可以与液 NH_3 充分接触,使得 F_2 能够高效转化,提高了原料的利用效率。此外, NH_3 和 F_2 作为广泛使用的工业化学品,其低廉的价格还为降低 NF_3 的生产成本提供了显著优势。然而,在该工艺进行优化的过程中,研究者们发现 NH_3 与产物 NF_3 混合后存在潜在的爆炸风险。为有效解决这一问题,可采用液态的 $\text{NH}_4\text{F} \cdot 2\text{HF}$ 来代替液 NH_3 ,具体反应见式(4)。



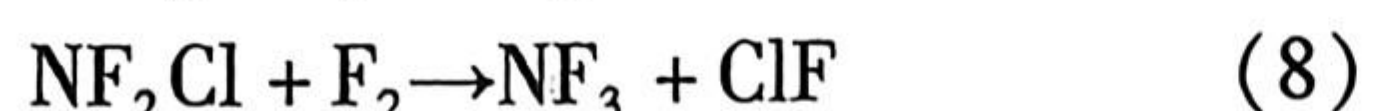
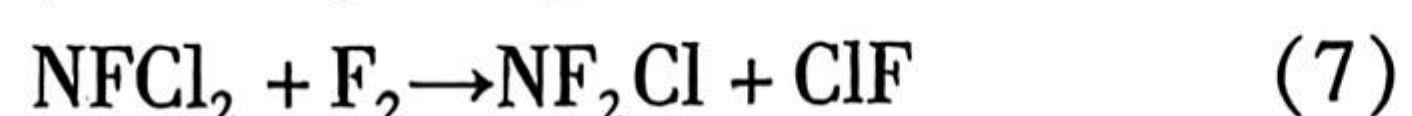
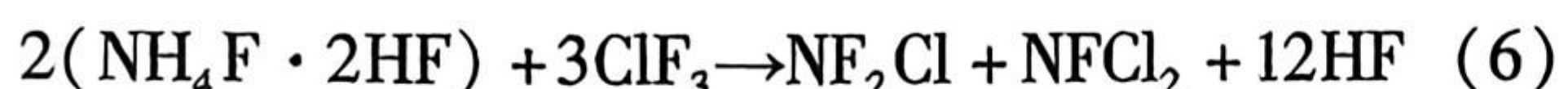
在该反应过程中,产生的 HF 可以有效稀释中间产物 NH_3 与 NF_3 的混合物,从而规避了爆炸的风险^[20]。此外,由于 F_2 在 $\text{NH}_4\text{F} \cdot 2\text{HF}$ 中的溶解度较低,反应速率相对较慢。因此,这一反应通常在高温和高压下进行,以加速反应进程。另一种氟化的方法是使用 F_2 直接氟化 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$,具体反应见方程式(5)^[21]。



在此过程中,除了生成 NF_3 外,通常还伴随着一些副产物,如 HF 以及少量的 F_2 、 N_2O 和 N_2 。该方法的优势在于反应可在约 80°C 的温和条件下进行,操作风险较低。然而,由于 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ 的价格较高,导致整体生产成本显著高于其他制备方法。此外,由于该反应为非均相反应,因此工业应用中只能采用间歇操作模式。

2.3 ClF_3 介导合成法

ClF_3 介导合成法方法以 NH_3 和 F_2 为原料, ClF_3 作为媒介。首先,在常温条件下, $\text{NH}_4\text{F} \cdot 2\text{HF}$ 和 ClF_3 反应生成 NF_2Cl 和 NFCl_2 ,具体反应方程见式(6)。随后,中间产物 NF_2Cl 和 NFCl_2 与 F_2 进一步反应生成 NF_3 ,见式(7)~(8)。其中, ClF_3 作为副产品可以回收并用于与 $\text{NH}_4\text{F} \cdot 2\text{HF}$ 的反应,见式(9)。该方法的优势在于反应速率较快,且反应可以在常压下进行,氟收率可达 90% 以上^[22]。但值得注意的是,该反应过程复杂,在反应过程中通常还会伴随着如式(10)的副反应,目前尚未工业化应用。

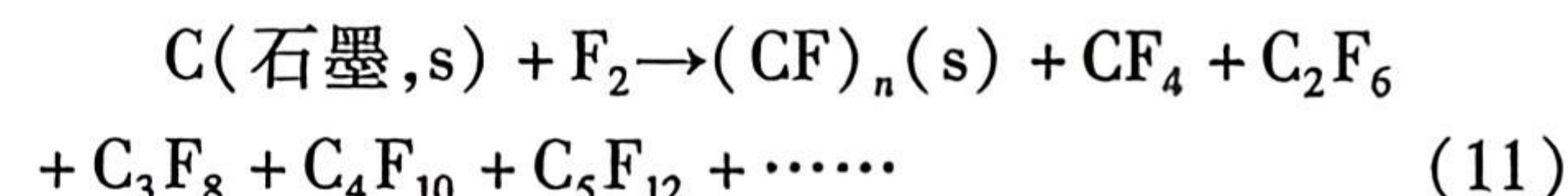


3 高纯四氟化碳的合成方法

目前, CF_4 的合成方法主要有氟碳直接合成法和催化合成法(包括甲烷催化氟化法、氟氯甲烷催化氟化法、氯碳甲烷催化氟化法)。

3.1 氟碳直接合成法

氟碳直接合成法自 19 世纪末经历了长达 130 a 的完善和发展。据报道,早在 1890 年 Moissan 等人就首次发现,无定形碳在常温下就能够在 F_2 中燃烧^[23]。而相比之下,石墨和金刚石在此温度下则保持显著的化学惰性。随后,Ruff 等人^[24-25]进一步揭示,在 420°C 左右,石墨能够与 F_2 反应生成固体氟碳化合物 $(\text{CF})_n$,当温度 $>700^\circ\text{C}$ 时,石墨可以在 F_2 中持续燃烧,生成 CF_4 和少部分其他氟代甲烷 CF_n ($n < 4$)。后续众多研究者对 Ruff 等人的发现进行了系统性的复现与拓展,并最终得出以下结论:在温度 $<100^\circ\text{C}$ 时,石墨与氟气不会发生明显的化学反应。当温度介于 $100 \sim 500^\circ\text{C}$ 时,会观察到有固体氟碳化合物 $(\text{CF})_n$ 的生成。随着反应温度进一步升高至 $500 \sim 1\,000^\circ\text{C}$,固体氟碳化合物 $(\text{CF})_n$ 会进一步分解生成 CF_4 、 C_2F_6 、 C_3F_8 、 C_4F_{10} 等一系列全氟烷烃。而在 $1\,000 \sim 1\,500^\circ\text{C}$ 的温度区间内, CF_4 是 F_2 与石墨反应的唯一产物^[26-29],总反应过程见式(11)。



经过长期的技术积淀,在高温条件下, F_2 与石墨反应生成 CF_4 的技术已经成为了现今工业生产中的主要路线。在这一过程中, F_2 气体首先需要通过一个预热的固定石墨床层,在此期间它会经历从低温到高温的渐进式转变,经活化后与作为碳源的石墨发生化学反应,图 2 为工业中常用的两种垂直型石墨氟化反应器^[30-31]。

随着反应的发生,释放出的热量能够维持后续碳源与 F_2 之间的持续反应,这个初始活化阶段通常被称为“点火”过程。然而,过长的点火时间会产生大量副产物,严重影响 CF_4 的合成效率。据报道,在常温下,无定形碳就能在 F_2 中燃烧。对此,Pashkevich 等人^[32]对反应原料进行了改良,以此来提高碳氟化反应的点火效率和选择性。他们以 F_2 为氟化剂,分别选取 VAZ 级石墨和 90% VAZ 级石墨(规格为 TU 48-20-54-84)与 10% 活性桦木炭的混合物作为点火引发剂,并利用垂直型石墨氟化反应器进行

了两组对照实验。结果发现,相比于未加入桦木炭,加入 10% 活性桦木炭后,在氟气流速为 $40 \text{ cm}^3/\text{s}$, T_2 高温区温度为 $1\,100 \sim 1\,200 \text{ }^\circ\text{C}$, 石墨与桦木炭混合物的点火延迟从 540 s 缩短到了 250 s, 在反应持续到约 900 s 时, 成功获得了体积分数约为 99.5% 的 CF_4 , 期间伴随着约 0.5% 的 C_2F_6 和 C_3F_8 杂质。

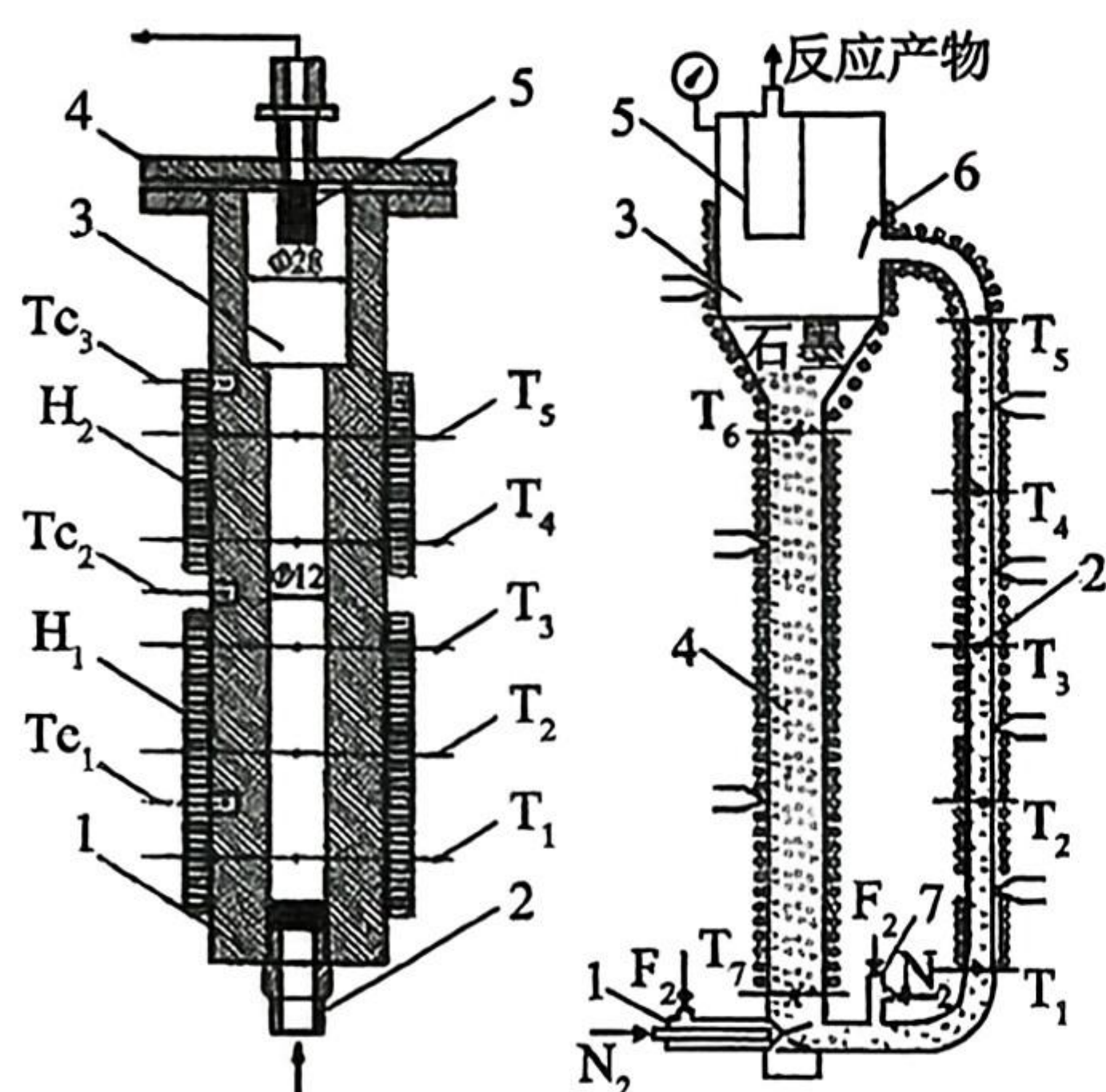


图2 用于研究氟碳燃烧的实验室装置^[30-31]

Fig. 2 Laboratory setup for the study of fluorocarbon combustion^[30-31]

目前,基于氟气和石墨的直接氟化合成技术已相对成熟,并展现出以下显著优势:能够制备高纯度产品、原料易于获取、生产成本较低以及反应过程的高度可控性。因此,该技术也非常适用于大规模工业化生产。

3.2 催化合成法

随着工业技术的不断革新, CF_4 的催化合成方法已经逐渐成为化学工业研究的前沿。这种方法以其环境友好、能源高效和经济效益显著的特点,为化学工业的未来发展提供了新的方向。

Webster 等人^[33]在专利中介绍了 3 种用 HF 活化的 Al_2O_3 、 CoCl_2 、 Cr_2O_3 催化剂,用于 CH_4 、 Cl_2 和 HF 催化合成 CF_4 , 反应方程见式(12)。结果发现,在相同的实验条件下(CH_4 、 Cl_2 和 HF 的摩尔比为 1:5:7, 反应温度为 $500 \text{ }^\circ\text{C}$, 接触时间为 0.8 s), Cr_2O_3 表现出最高的催化活性,在该条件下 CF_4 的产率为 68.6% (质量分数)。但由于该方法获得的产品收率较低,因此难以实现工业化应用。



为了进一步提高 CF_4 的产率,开发出高效合成 CF_4 的新途径,Jia 等人^[34]采用沉积沉淀法制备了一系列具有不同 Cr_2O_3 含量的 $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-AlF}_3$ 催化剂,用于催化二氯二氟甲烷(CCl_2F_2)经两步氟化合成

CF_4 , 具体的反应过程见式(13)~(14)。结果表明, Cr_2O_3 含量为 61.2% (质量分数) 的 $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-AlF}_3$ 催化剂表现出最高的催化活性,在反应温度达到 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, CF_4 的收率达到 94%。结合 XRD、Raman 光谱、 NH_3 -TPD 和吡啶-FTIR 表征发现,该催化剂展现出高活性的原因得益于 61.2% $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-AlF}_3$ 催化剂中存在最为丰富的 Cr 活性物种和 Lewis 酸性位点,这些活性位作为催化剂的主要活性中心能够促进反应物 CCl_2F_2 和 HF 的吸附和活化,加速 CF_4 合成反应的进行,反应过程的示意图如图 3 所示。

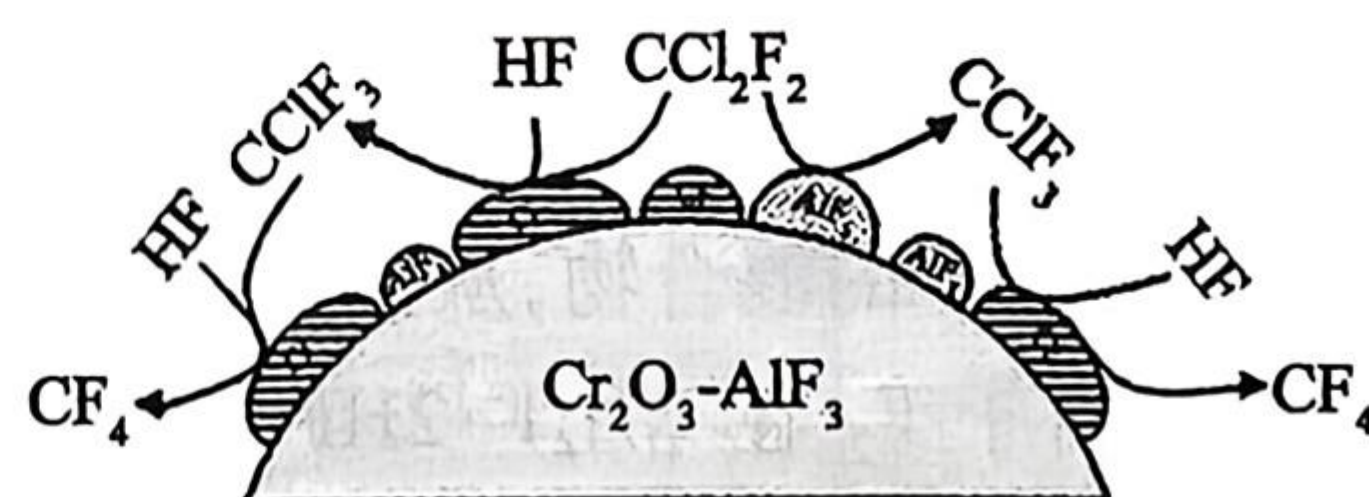
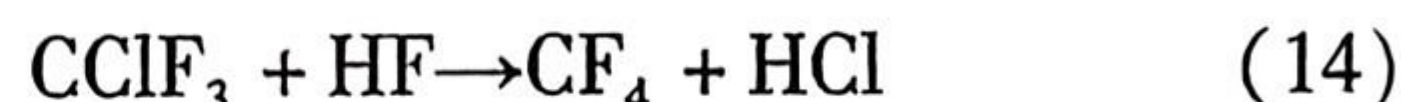
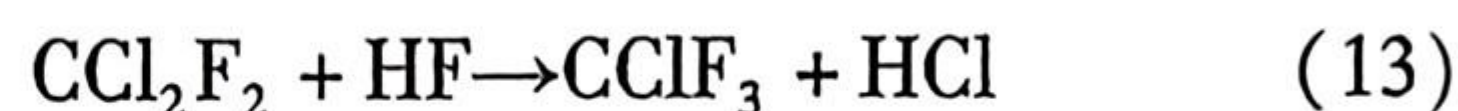
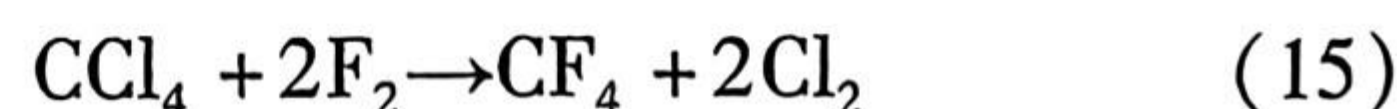


图3 CCl_2F_2 催化氟化生成 CF_4 的反应示意图^[34]

Fig. 3 Schematic diagram of the reaction of catalytic fluorination of CCl_2F_2 to produce CF_4 ^[34]

陈志强等人^[35]报道了一种碱土金属 Sr 改性的 $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-AlF}_3$ 催化剂,用于 CCl_4 氟化制备 CF_4 , 反应方程见式(15)。



结果发现,在常压、 CF_4 和 Cl_2 摩尔比为 1:(1~5) 条件下, CF_4 在 $80 \sim 100 \text{ }^\circ\text{C}$ 时的产率接近 100%。未检测到其他副产物的存在。结合实验结果他们认为,金属 Sr 的掺入可以改变 Cr_2O_3 的晶格结构,使其更加疏松,从而提供更多的活性位点,并且 Sr 在催化剂中能够抑制副产物 CF_2Cl_2 和 CCl_4 等的生成,从而提高 CF_4 的选择性。

催化反应通常允许在较低的温度和压力条件下进行,这一特性在工业应用中显著降低了能源消耗和设备投资成本。此外,催化剂的介入能有效减少副产品的形成,并选择性地提升目标产物的产率,从而使得产品的分离和纯化过程更为简便。因此,这种方法在未来 CF_4 的工业制备中展现出巨大的发展潜力和应用前景。

除了上述合成方法外,还有氟氢甲烷直接氟化法(CHF_3 与 F_2 发生取代反应)、 C_2F_4 氟化法、 CaF_2 熔融氯化法、HCN 氯氟化法等^[36-38],但由于该类方法在应用中具有反应条件苛刻、原料价格昂贵、剧毒、易爆等缺陷,难以工业化推广。

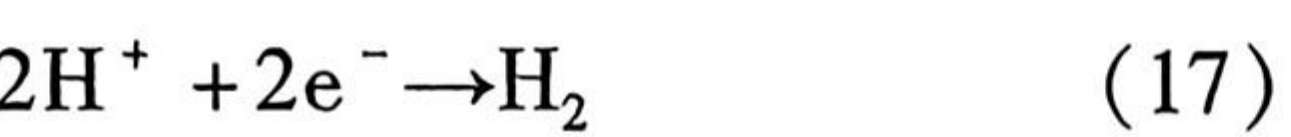
4 高纯六氟化硫的合成方法

SF₆ 作为刻蚀剂能够精确去除半导体材料表面多余部分,制造复杂电路图案。同时,由于其常温下出色的稳定性和灭弧性,SF₆ 也用于清洗设备和芯片表面,以提高产品质量和性能。它的主要合成方法一般有氟硫直接合成法、电解法等。

4.1 氟硫直接合成法

氟硫直接合成 SF₆ 的方法可以细分为 F₂ 与固体硫、硫蒸气、熔融硫反应 3 种方式。

1. 氟气与固体硫反应。1886 年,Moissan^[39] 利用 U 形管和铂铱电极组成的电解池,通过电解无水 HF 首次制得了 F₂,阳极和阴极的反应方程式分别见(16)~(17),这一发现对氟化学领域产生了深远的影响。随后,在 1900 年,Moissan 等人^[40] 发现,当固态硫在 F₂ 中燃烧后(燃烧温度通常在 600 °C 以上),会产生一种无色无味且常温下表现非常惰性的气体 SF₆,并且大致测得了该物质的熔点为 -55 °C。然而,由于受到电极材料价格和电解技术的限制,导致 F₂ 无法实现大规模生产。因此,SF₆ 在当时也并未实现规模性的生产和应用。在 1930 年,Schumb 等人^[41] 对 F₂ 的电解制备工艺进行了改良,他们采用镍铜合金作为电解槽和隔膜材料,价格更低的石墨作为阳极材料,在 220~300 °C,以 12~15 A 的电流和 3~4 V 的电压电解熔融的 KF 成功制备了 F₂,随后将制备的 F₂ 通过装有熔融 KF 的 U 型管中去除 HF 杂质后,通入装有固体硫颗粒的铜管,燃烧后同样合成了纯度较高的 SF₆,反应方程见式(18)。该工艺也使得 SF₆ 的大规模制造成为了可能。



2. F₂ 与硫蒸气反应。随着合成技术的不断发展,研究者们对该工艺的反应设备以及反应条件也在进行不断地优化以减少反应杂质,探索 SF₆ 最佳的合成条件。对此,Watson 等人^[42] 通过对反应进行深入优化,成功探索出了一种更为简便易行的反应条件。在常压下,他们将硫在反应器中加热至沸点温度以上(445 °C 以上),通入 F₂ 与气相硫反应,研究 SF₆ 的合成情况,反应方程见式(19)。结果发现,当氟硫比为 2.85:1 时,SF₆ 的产率为 88.1%,主要的杂质为 SF₄。进一步的研究表明,随着氟硫比例的增加,SF₆ 的产率有显著提升,并且当这一比例

提高至 3.15:1 时,SF₆ 的产率可增加至 96.1%。该方法不仅直接提升了 SF₆ 生产的效率和经济性,还在安全生产和环保等方面展现了广泛的社会和经济效益。



3. F₂ 与熔融硫反应。除了上述描述中的 F₂ 和气相硫反应外,还可通过 F₂ 与熔融硫反应制备 SF₆。罗建文等人^[43] 报道了一种温和条件下利用氟硫化合制备 SF₆ 的方法。同样,他们在氟硫比为 (1.03~1.06):1、反应温度和压力分别为 150~180 °C 和 -50~100 kPa 成功合成了目标产物 SF₆,但由于反应温度较低,硫在该温度下处于熔融状态,容易产生多硫的 S₂F₁₀、S₂F₁₀O 等副产物,需要通过进一步的热解(>400 °C)和精馏后才能得到纯度较高的 SF₆,反应方程见式(20)。此外由于反应压力为微负压条件,对设备和操作要求较高,因此难以实现工业化应用,图 4 为 F₂ 与熔融硫反应制备 SF₆ 的一种钟罩式反应器。

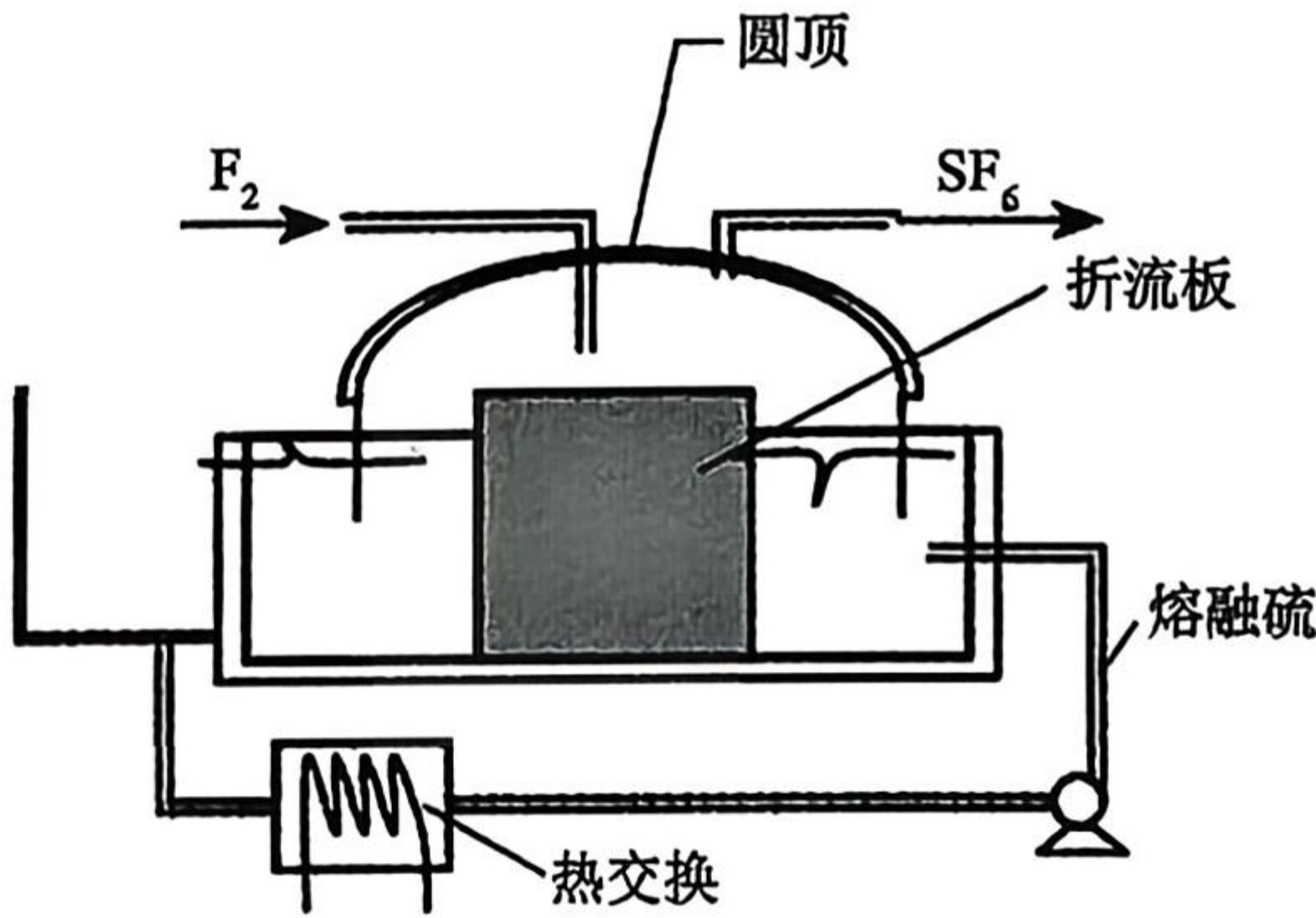
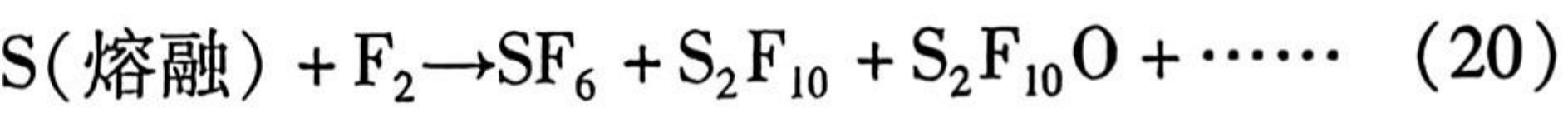


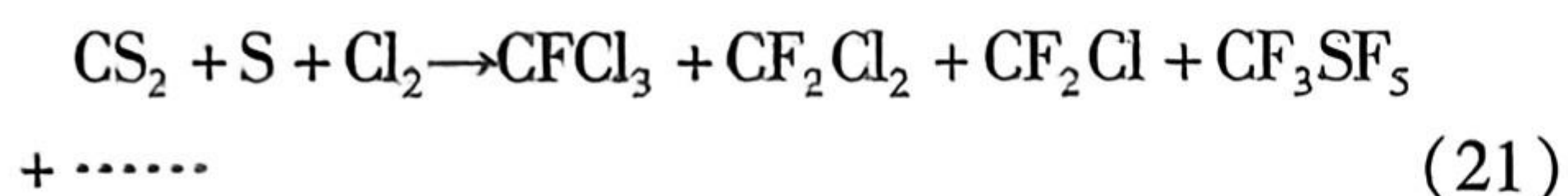
图 4 用于 F₂ 与熔融硫反应制备 SF₆ 的一种钟罩式反应器^[44]

Fig. 4 A bell-type reactor for the preparation of SF₆ by the reaction of F₂ with molten sulfur^[44]

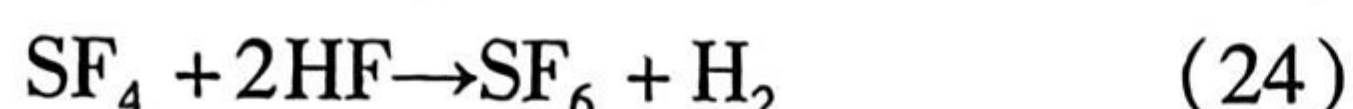
4.2 电解法

工业中多使用镍或碳电极作为电解池阳极,电解熔融的硫化物电解质制备 SF₆。Abe 等人^[45] 通过镍电极使用电化学氟化二硫化碳(CS₂)的方法,成功制备了 SF₆ 和氟氯甲烷。他们将硫溶解在 CS₂ 中(摩尔分数 1:1 溶解),并加入少量碘和氟化钠作为催化剂和助剂,一并混入无水氢氟酸中,在温度为 5~6 °C、电流密度和电压分别为 2.7 A/dm²、6.5~7.1 V 的电解条件下,得到了产率为 52.85% 的 SF₆,但由于电解过程需要 Cl₂ 以 30~60 mL/min 的流量实时吹扫,以加快二硫化碳的氟化过程,因此,电解

过程中会产生大量的氟氯甲烷和其他硫化物,如 CFCl_3 、 CF_2Cl_2 、 CF_2Cl 和 CF_3SF_5 等,大致的反应过程见反应式(21),这为后续的提纯带来了困难。



李中元^[46]在专利中报道了一种将硫加入制氟电解槽中,电解熔融 KHF_2 - HF - S 混合物制备 SF_6 的方法。在这一过程中,电解产生的 F_2 可以直接与硫反应生成 SF_6 ,该方法获得的 SF_6 收率可达 90% 以上。由于阳极产生的 F_2 能够在电解池中快速迁移并被迅速消耗,有效防止了氟氢混合物的爆炸风险,并降低了电解槽排放气体量和 HF 的带出量。王琪宇等人^[47]在李中元等的研究基础上,利用纳米氧化铈(CeO_2)对电解池的阳极材料进行修饰,制备了一种掺杂型的 C/CeO_2 电极,并通过该电极电解 SF_4 - HF 混合物的方法制备 SF_6 ,阳极、阴极和总反应方程分别见式(22)~(24)。结果发现,纳米氧化铈修饰的碳电极可以有效防止阳极效应,并可以有效避免氟化石墨层(CF)_n 的形成,从而进一步提高电解效率。值得注意的是, SF_4 的熔点为 $-124\text{ }^\circ\text{C}$,沸点为 $-38\text{ }^\circ\text{C}$,这些物理性质表明 SF_4 在低温下可以以液态形式存在。相比之下, KHF_2 - HF - S 混合物可能需要在更高的温度下才能保持熔融状态,这可能会增加能源消耗并可能对设备材料提出更高的耐热要求。



4.3 其他合成方法

张鹏飞等人^[48]以 SF_4 为原料,以 CoF_3 以及液溴为氧化剂,开拓了一种新型 SF_6 的合成方法。在实验中,首先在反应瓶中加入液溴和乙腈,随后加入干燥的 CoF_3 并进行搅拌。在缓冲瓶中加入乙腈和异丙醇的混合溶剂,用于吸收液溴和多余的 SF_4 。在室温条件下,通过聚四氟乙烯管将 SF_4 缓慢导入到反应瓶中,反应生成的 SF_6 经过缓冲瓶后进入收集装置。通过取样装置取样并进行红外检测,所得 SF_6 的纯度可达到 99%,产率为 81%,反应方程见式(25)。这种方法能够以更低的能耗和更简单的设备条件,实现六氟化硫的高效合成,这无疑为 SF_6 的工业化生产和应用开辟了新的道路,同时也为可持续发展和资源优化配置提供了重要的技术支持。



除此之外, SF_6 的合成方法还有热解法和氟氯

化硫联产法,但由于这两种方法产率过低,限制了它们在工业规模生产中的应用。

5 高纯六氟化钨的合成方法

WF_6 是半导体制造过程中的一种关键材料,可在化学气相沉积(CVD)工艺中用于钨的沉积,是制造集成电路的关键原材料。当前,国内外用于 WF_6 合成的主要方法为钨粉与氟化剂反应的氟化工艺。除此之外,上文所述的 3 种氟化剂也可作为氟化材料与钨粉反应制备 WF_6 。

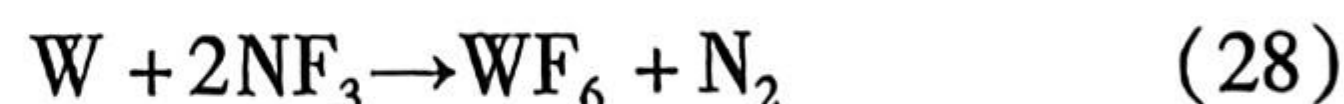
Jache 等人^[49]报道了一种在 $150 \sim 450\text{ }^\circ\text{C}$ 的反应条件下,用金属钨与卤素(通常是 Cl_2 或 Br_2)、 HF 的混合物反应合成 WF_6 的方法,反应步骤见方程(26)。但由于该反应收率过低,副产物过多,且对设备腐蚀性较高,使得该方法难以工业化应用。



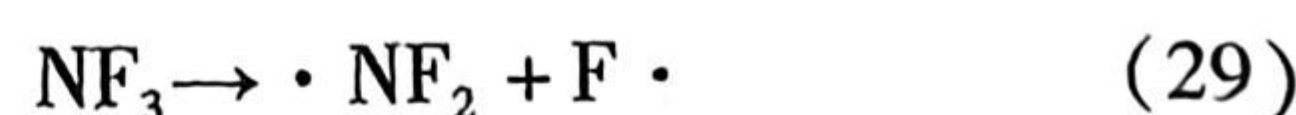
在 1989 年,Nakajima 等人发现,在常压条件下钨粉与 F_2 在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 时即展现出一定的反应活性,固态的钨粉在氟气环境中经过 2 d 时间能够转化为气相的 WF_6 ^[50]。另有研究表明,随着温度的不断升高, F_2 与钨粉的反应速率会逐渐加快,当温度升高至 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 时, F_2 与钨粉能够迅速发生反应,在极短的时间内生成 WF_6 ,具体反应过程如反应式(27)所示。值得注意的是,在此温度条件下, WF_6 仍能保持显著的化学稳定性。这一特性不仅确保了反应的高效性,也极大地增强了该化学过程在工业应用中的可行性和实用性^[51]。

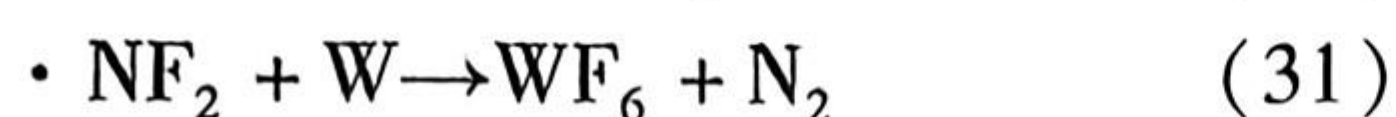
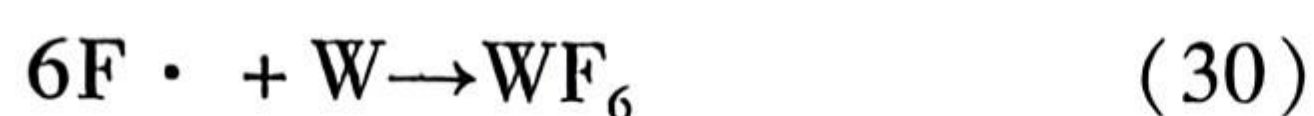


为了进一步优化反应过程,提高工业生产效率,研究者们尝试使用其他氟化剂用于制备 WF_6 ,如 NF_3 、 SF_6 、 CF_4 等。原田功等人^[52]报道了一种将高纯 NF_3 通入金属 W 中,在 $200 \sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ 下直接反应制备 WF_6 的方法,如方程(28)所示。

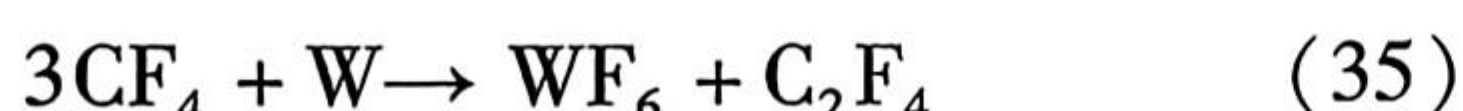
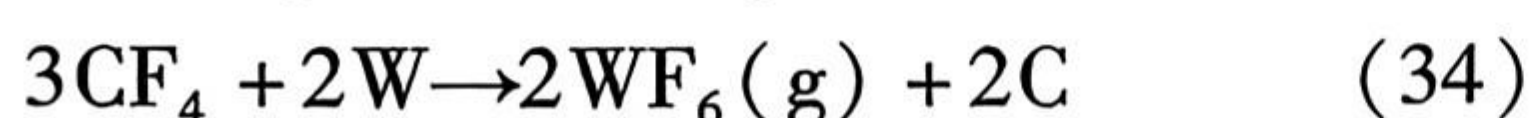
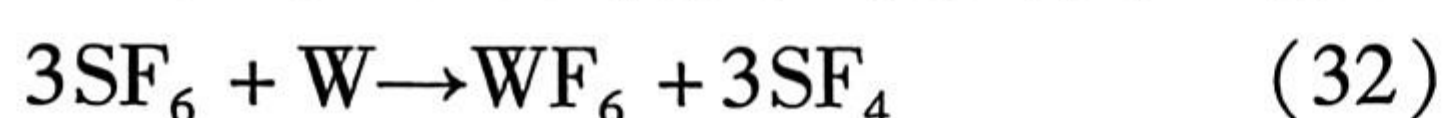


该过程通常涉及以下基元反应。首先, NF_3 在高温下裂解产生 $\text{F}\cdot$ 和 $\cdot\text{NF}_2$ 。随后,这些自由基与 W 反应,逐步形成氟化钨中间产物 WF_x ,最终形成 WF_6 。同时, $\cdot\text{NF}_2$ 自由基也可能与 W 反应生成 WF_6 和 N_2 。整个反应过程涉及多个中间步骤^[53],反应过程见式(29)~(31)。鉴于 N_2 与 WF_6 之间的沸点差异显著,精馏技术成为对产品进行提纯的有效手段。





Johnson 等人^[54]通过高压脉冲放电装置控制输入反应装置内的能量大小,将高温活化后的金属 W 和氟化剂 CF_4 和 SF_6 反应,开发了一种合成 WF_6 的新途径。实验结果发现,在 SF_6 初始压力为 100 Torr (注:1 Torr = 133.32 Pa)、 SF_6 与钨丝摩尔比为 3:1 的条件下,通过脉冲放电装置向反应容器输入 2 190 J 的能量引发反应初始进行后, WF_6 的收率可达到 80% ~ 90%。主要的反应方程式见式(32)。当其他反应条件不变时,降低 SF_6 与钨丝摩尔比后, WF_6 的收率则有明显降低,通过利用滴定法和重量法进行反应后产物的元素分析后,发现当 SF_6/W 比降低后,反应途径会有明显改变,具体的反应如式(33)所示。在控制反应条件不变的条件下, CF_4 与 W 反应,制备 WF_6 的收率则相对较低,约为 31%,见反应式(34)。此现象可归因于该反应条件下存在两条竞争性的反应路径,其中一条路径导致了气相副产物 C_2F_4 的形成,从而降低了目标产物 WF_6 的产率,反应机制如方程式(35)所示。采用 SF_6 作为氟化剂的这一创新方法,虽然依赖于精密的高压脉冲放电装置,且需要高温高压的反应条件,但其较高的合成产率,使其在未来的工业中仍具有一定的发展潜力。



由于在实际生产中,使用的工业级钨粉通常含有一定量的杂质,如碳化物、 WO_3 、水分等。在特定反应条件下,这些杂质可能会与具有强反应活性的氟化剂 F_2 、 NF_3 、 CF_4 、 SF_6 反应生成 CO 、 CO_2 、 HF 、 CF_4 等副产物,这会导致产品的纯度有所下降。为了应对这一挑战,可通过吸附和精馏的方式对产品进一步开展纯化处理。此外,鉴于氟化剂在高温条件下普遍表现出强烈的毒性和腐蚀性,所使用的反应器及其他相关设备必须采用高密闭性和耐腐蚀性的材料,例如镍基合金或特殊陶瓷。这样可以确保设备的长期稳定运行,并有效保障操作人员的安全。

6 结束语

随着电子行业的快速发展,对高纯含氟电子特气的需求持续增长,优化合成工艺、提高产品纯度和降低成本将是行业发展的关键。本文重点对国内外几

种常见的高纯含氟电子特气,如三氟化氮、六氟化钨、四氟化碳和六氟化硫的合成工艺进行梳理与总结。

含氟电子特气的合成主要采用氟化法和电解法,这些方法经过工艺改进以适应不同的生产需求。氟化法尽管对温度和设备要求较高,但其工艺简便,比较适用于大规模生产,例如 CF_4 和 WF_6 的工业合成。该方法的核心在于选择合适的氟化剂,如 F_2 、 HF 、金属氟化物(如 Pb 、 Co 、 Cs 的氟化物)以及氟离子(HF 以及能解离出氟离子的盐、络合物等),这些氟化剂对反应条件、速率和杂质生成有显著影响。此外,由于催化剂的开发,催化氟化法相对于传统氟化方法展现出更高的选择性和产率,如 CF_4 的催化氟化技术路线。但它目前仍面临一些挑战——难以制备高活性的催化剂以及催化剂的热稳定性较差等问题。

相比之下,电化学合成方法无需在高温高压条件下进行,操作条件温和,有助于节约能源、减少资源浪费,适用于 NF_3 和 SF_6 的合成。尽管如此,当前的电化学氟化技术仍存在缺陷,尤其是在使用碳阳极进行长时间连续电解制备含氟电子特气时,碳电极表面易发生氟化,导致电解池性能显著降低。为克服此问题,可采用镍电极或改性碳电极,尽管这可能增加初期成本。综上,针对不同的含氟电子特气,需综合考虑产率、成本、技术和副产物,以选择最适合的合成技术。

除了对含氟电子特气工艺上的研究以外,由于合成过程中不可避免地会产生一定量的杂质,从而可能会影响最终产品的性能和应用效果,因此也需要对后续提纯分离进行研究。为了确保电子特气的高纯度和卓越性能,可通过精心设计后处理步骤,如热解、吸附以及精馏等方法,进一步去除或降低这些杂质的浓度,以满足电子行业对高纯度和高性能材料的要求。

参考文献:

- [1] 李学刚,肖文德. 电子特气甲硅烷的国产化实践及行业展望[J]. 化工进展, 2021, 40(9): 5231-5235.
- [2] WANG S, WU Y, ZHANG Y, et al. HF resistant porous aromatic frameworks for electronic special gases separation [J]. Langmuir, 2022, 38(28): 8667-8676.
- [3] ZHENG M Z, XUE W J, YAN T A, et al. Fluorinated MOF π -based hexafluoropropylene nanotrap for highly efficient purification of octafluoropropane electronic specialty gas [J]. Angewandte Chemie, 2024, 136(15): e202401770.

- [4] 孟祥军,花莹曦,冯昭宇,等. 集成电路用电子特气合成与纯化技术研究进展[J]. 化学工程,2024, 52(5): 46-52, 78.
- [5] 何红振,刘圆梦,张金彪,等. 电子特气的合成与纯化技术研究进展[J]. 低温与特气,2023, 41(1): 1-5, 46.
- [6] 姜占坤,李海,华超,等. 精馏技术在电子化学品制备中的应用进展[J]. 现代化工,2022, 42(12): 13-18.
- [7] 陈润泽,花莹曦,张建伟,等. 电子特气在低温干法刻蚀中的应用与发展[J]. 低温与特气,2023, 41(2): 11-16.
- [8] HUANG X, CHEN F, SUN H, et al. Separation of perfluorinated electron specialty gases on microporous carbon adsorbents with record selectivity[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 292: 121059.
- [9] 张呈平,权恒道. 芯片制造用含氟电子特气的研究进展[J]. 精细化工,2024, 41(2): 330-340, 390.
- [10] 张金柯,刘圣慧,王士财,等. 含氟电子气体六氟乙烷的产业技术现状与国产化替代思考[J]. 现代化工, 2024, 44(5): 21-26.
- [11] 张振,李梅,李贤武,等. 电解法制备 NF_3 的研究现状[J]. 低温与特气,2024, 42(2): 1-6, 17.
- [12] TASAKA A. Electrochemical synthesis and application of NF_3 [J]. Journal of Fluorine Chemistry, 2007, 128(4): 296-310.
- [13] 李梅,魏磊,王亚平,等. 三氟化氮生产中废电解质镍含量的快速测定[J]. 化学推进剂与高分子材料,2015, 13(3): 92-94.
- [14] 冀延治,王少波,王斌. 碳电极在电解制备三氟化氮生产中的应用研究[J]. 舰船防化,2008(3): 7-11.
- [15] ISOGAI T, HIROOKA K, TOJO T, et al. Performances of metal fluoride added carbon anodes with pre-electrolysis for electrolytic synthesis of NF_3 [J]. Electrochimica Acta, 2011, 56(12): 4425-4432.
- [16] FIODOROVA T, IGUMNOV S, KORNILOV V. Nitrogen trifluoride (NF_3): Production and purification [J]. Journal of Fluorine Notes, 2000, 2: 9.
- [17] 宋海华,付曼,高世选. 三氟化氮纯化的新工艺[J]. 现代化工,2004(4): 51-53.
- [18] 周言,钟强,刘倩,等. NF_3 与 CF_4 分离纯化技术路线研究进展[J]. 应用化工, 2023, 52(1): 266-272.
- [19] 尹强,许俊斌,周瑾艳,等. 三氟化氮气体的制备及纯化方法综述[J]. 广东化工,2019, 46(8): 112-113.
- [20] IGUMNOV S, KHARITONOV V. Process for preparing nitrogen trifluoride: US2003003042A1[P]. 2003-01-02.
- [21] 宮崎達夫. Study on NF_3 synthesis using ClF_3 as a mediator[D]. Japan: University of Fukui Repository, 2019.
- [22] MIYAZAKI T, MORI I, UMEZAKI T, et al. NF_3 synthesis using ClF_3 as a mediator[J]. Journal of Fluorine Chemistry, 2019, 219: 55-61.
- [23] MELLOR J W. Supplement to mellor's comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry: suppl. 1. K, Rb, Cs, Fr[M]. London: Longmans, 1922.
- [24] RUFF O, BRETSCHNEIDER O. Die reaktionsprodukte der verschiedenen kohlenstoffformen mit fluor II (Kohlenstoff - monofluorid)[J]. Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie, 1934, 217(1): 1-18.
- [25] RUFF O. Reactions of solid carbon with gases and liquids [J]. Transactions of the Faraday Society, 1938, 34: 1022-1033.
- [26] KURIAKOSE A, MARGRAVE J. Kinetics of the reactions of elemental fluorine. IV. Fluorination of graphite [J]. The Journal of Physical Chemistry, 1965, 69(8): 2772-2775.
- [27] SIMONS J H, BLOCK L P. Fluorocarbons. The reaction of fluorine with carbon[J]. Journal of the American Chemical Society, 1939, 61(10): 2962-2966.
- [28] KITA Y, WATANABE N, FUJII Y. Chemical composition and crystal structure of graphite fluoride[J]. Journal of the American Chemical Society, 1979, 101(14): 3832-3841.
- [29] WATANABE N, KOYAMA S. Thermal decomposition of graphite fluoride. II. Kinetics of thermal decomposition of $(\text{CF})_n$ in a vacuum[J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1980, 53(11): 3093-3099.
- [30] SHELOPIN G G, PASHKEVICH D S, MUKHORTOV D A, et al. Synthesis of perfluoroalkanes by fluorination of graphite with elementary fluorine in a vertical ascending gas-dust flow[J]. Russian Journal of Applied Chemistry, 2006, 79: 941-944.
- [31] PASHKEVICH D, SHELOPIN G, MUKHORTOV D, et al. Synthesis of perfluoroalkanes by high-temperature reaction of graphite with fluorine in a fluidized bed [J]. Russian Journal of Applied Chemistry, 2004, 77(11): 1847-1853.
- [32] PASHKEVICH D, MUKHORTOV D, PETROV V, et al. Synthesis of tetrafluoromethane by graphite fluorination with elemental fluorine[J]. Russian Journal of Applied Chemistry, 2004, 77: 92-97.
- [33] WEBSTER J, LERON J. Preparation of fluorinated methanes: WO9425418[P]. 1994-11-10.
- [34] JIA W Z, JIN L Y, WANG Y G, et al. Fluorination of dichlorodifluoromethane to synthesize tetrafluoromethane over Cr_2O_3 - AlF_3 catalyst[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2011, 17(3): 615-620.

- [35] 山东东岳绿冷科技有限公司. 制备高纯四氟化碳和氯气的方法;202311218253.1[P]. 2024-02-02.
- [36] OHNO H, NAKAJO T, ARAI T, et al. Process for producing tetrafluoromethane; US5714648[P]. 1996-04-10.
- [37] 于剑昆. 四氟化碳的合成与开发[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2004, 2(3): 14-17.
- [38] 唐忠福. 氟碳合成高纯四氟化碳的工艺技术[J]. 低温与特气, 2013, 31(1): 32-34.
- [39] MOSSIAN H. Action d'un courant électrique sur l'acide fluorhydrique anhydre[J]. Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences, 1886, 102: 1543-1544.
- [40] MOSSIAN H, LEBEAU P. Sur un nouveau corps gazeux: le perfluorure de soufre SF_6 [J]. Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences, 1900, 130: 865.
- [41] SCHUMB W C, GAMBLE E L. The preparation of sulfur hexafluoride and some of its physical properties [J]. Journal of the American Chemical Society, 1930, 52(11): 4302-4308.
- [42] WSTSON W E, TEPP H G, COHEN M H. Apparatus and method for the manufacture of fluorides; US3336111[P]. 1967-08-15.
- [43] 福建省邵武市永晶化工有限公司. 六氟化硫制备方法;201210497190.3[P]. 2015-12-23.
- [44] 赵纪崢, 赵冰, 刘少祯, 等. 六氟化硫生产及应用中低氟化物的生成机理和消除方法[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2014, 12(4): 41-46.
- [45] ABE T, NAGASE S, KODARA K, et al. Chlorofluorination of carbon disulfide and sulfur[J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1970, 43(6): 1812-1816.
- [46] 天津市泰亨气体有限公司. 一种采用电解合成法生产六氟化硫的方法;201110212020.1[P]. 2012-01-25.
- [47] 江西华晨食品有限公司. 一种电解制取六氟化硫的方法;201610216654.7[P]. 2017-08-29.
- [48] 海门华祥医药科技有限公司. 一种六氟化硫的合成方法及其合成装置;201911364273.3[P]. 2020-05-08.
- [49] JACHE A W, RUSSELL J L. Preparation of tungsten hexafluoride from halogen and hydrogen fluoride; US3995011[P]. 1976-11-30.
- [50] NAKAJIMA T, MOLINIER M. Preparation and characterization of tungsten oxide fluoride and tungsten fluoride-graphite intercalation compounds[J]. Synthetic Metals, 1989, 34(1-3): 103-108.
- [51] HARADA I, YODA Y, IWANAGA N. Method for preparation gaseous metallic fluoride; US4960581[P]. 1990-10-02.
- [52] 原田功, 安武刚, 荻原定一. 六氟化钨的制造方法; JP119024[P]. 1990-04-13.
- [53] 蒋玉贵. 三氟化氮裂解反应的研究[J]. 舰船防化, 2012(3): 6-11.
- [54] JOHNSON R L, SIEGEL B. Tungsten and molybdenum fluorides by metal explosions[J]. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 1969, 31(4): 955-963.

作者简介:

田玉博(1998),男,硕士研究生,助理工程师,主要研究方向为高纯电子特气的合成与纯化。手机:18339190355,邮箱:tianyubo2021@163.com。