



电子化工新材料产业联盟

简 报

2017年第8期

电子化工新材料产业联盟秘书处编印

地址:北京市朝阳区胜古中路2号院金基业大厦716室

电话:010-64476901/64498802

邮箱: cem@c-e-m.com

传真: 010-64455623

联盟网站: www.ecmr.org.cn

微信公众号: 电子化工新材料产业联盟

目 录

【信息发布】

2017年智能制造综合标准化与新模式应用项目发布

【行业要闻】

黑牛食品获1.5亿元政府补助,将用于河北固安AMOLED项目

华虹集团将在无锡建12英寸生产线,大基金未参与

新宙邦拟投2亿元扩产氟化学品及电解液,上半年净利1.27亿元

京东方第10.5代TFT-LCD生产线项目落地武汉

工信部支持新材料产业发展,关注前沿新材料

【最新专利】

铜蚀刻液组合物

固化树脂膜剥离液组合物

【综述评论】

半导体制造用高纯电子气体新品种的现状

【信息发布】

2017 年智能制造综合标准化与新模式应用项目发布

工业和信息化部办公厅于 2017 年 8 月 23 日发布了《工业和信息化部办公厅关于组织实施 2017 年智能制造综合标准化与新模式应用项目的通知》（以下简称《通知》）。《通知》具体内容如下：

各省、自治区、直辖市及计划单列市、新疆生产建设兵团工业和信息化主管部门：

你单位报来 2017 年智能制造综合标准化与新模式应用项目申请相关材料收悉。工业和信息化部与财政部联合委托第三方机构，并经专家评审、公示等环节，确定了 2017 年智能制造综合标准化与新模式应用项目。

请你单位组织相关单位编制项目任务书，并于 2017 年 8 月 31 日前报我部备案。请依据《智能制造综合标准化与新模式应用项目管理工作细则（暂行）》（工信厅装〔2016〕177 号），切实做好项目监督、检查和管理工作的。

电子化工新材料产业联盟理事长单位巨化集团公司、副理事长单位京东方科技集团股份有限公司、多氟多化工股份有限公司均成功申请到项目，项目具体内容如下表。

序号	地方主管部门	项目名称	项目承担单位		项目完成时间	总投资(万元)	主要考核指标	项目内容
			项目责任单位	项目联合单位				
1	浙江省经济和信息化委员会	含氟工程塑料智能制造新	巨化集团公司	浙江中控技术有限公司、浙江巨化信息技术有限公司	2019 年 12 月	27000	1) 生产效率提高 23%，运营成本降低 21%，产品不良品率降低 22%，单位产值能耗降低 15%； 2) 形成 4 项企业/行业 / 国家标准草案（技术规范）、申请 2 项核心发明专利、登记 7 项软件著作权；	1) 含氟工程塑料智能制造新模式总体设计及示范工厂建设； 2) 打通 MES、ERP、HSE、LIMS 等核心业务系统； 3) 建设中国化工与云商网、56168 物流配载平台等

电子化工新材料产业联盟简报

	会	模式		公司、浙江中控技术股份有限公司、北京机械工业自动化研究所、浙江大学			3) 突破国内高端 PTFE 工程塑料的生产短板。	核心系统； 4) 建设集团管控信息系统、企业信息门户、商务智能与经营绩效考核等核心系统。
2	安徽省经济和信息化委员会	高世代液晶面板生产线网络协同制造新模式应用	合肥京东方显示技术有限公司	合肥奕华智能机器有限公司、合肥市商巨智能装备有限公司、上海哥瑞利软件有限公司、上海华讯网络系统有限公司、工业和信息化部	2019年12月	31994	1) 运营成本降低 20%，产品研制周期缩短 30%，生产效率提高 20%； 2) 建立统一云管理平台“瑶光”对各种云提供商资源提供集中统一的管理； 3) 为 MES/FGWMS/WMS/ERP/PLM 等系统建立独立安全的测试环境，建立一个系统测试验证平台； 4) 申请 5 项发明专利和 10 项实用新型专利，形成 4 项企业标准和规范，登记 4 项软件著作权。	1) 打造 10.5 代线显示领域智能工厂； 2) 实现高世代液晶面板生产线智能设备的数据收集、集成和应用分析； 3) 对高世代液晶面板生产线的智能软件系统进行分析、测试和导入。

电子化工新材料产业联盟简报

				第五研究所				
3	四川省经济和信息化委员会	第6代柔性 AMOLED 生产线智能制造新模式应用	成都京东方光电科技有限公司	武汉华工激光工程有限责任公司、武汉华工赛百数据系统有限公司、机发科技股份有限公司、合肥欣华智能机器有限公司、武汉精测电子技术股份有限公司、电子科技大学	2018年12月	59101.72	<p>1) 生产效率提高30%，运营成本降低20%以上，产品研制周期缩短40%以上，产品良率提升30%以上，单位产值能耗降低10%以上；</p> <p>2) 申请22项以上专利，登记5项以上软件著作权，形成3项以上企业/行业/国家标准草案；</p> <p>3) 突破点灯机、激光切割机、宏观/微观检测系统、激光剥离设备等关键短板装备。</p>	<p>1) 智能关键设备突破与集成；</p> <p>2) 柔性 AMOLED 工艺优化；</p> <p>3) 构建制造过程在线实时智能监控系统；</p> <p>4) 实施 MES 系统，实现 MES 与产品全生命周期管理系统 PLM、企业资源计划系统 ERP 协同与集成；</p> <p>5) 建立工业大数据智慧平台。</p>
4	河南省工业和信息化	新能源汽车	多氟多(焦	机械工业第六设计	2019年12月	30643	<p>1) 生产效率提高36%、运营成本降低22%，产品研制周期缩短31%，不良品率</p>	<p>1) 建立车间总体设计、工艺流程及布局的数字化模型，进行数字</p>

电子化工新材料产业联盟简报

业和 信息 化委 员会	车 动 力 电 池 智 能 化 车 间 建 设 项 目	作) 新 能 源 科 技 有 限 公 司	研 究 有 限 公 司、 普 天 流 技 有 限 公 司、 北 京 科 大 学、 深 圳 时 代 高 科 技 设 备 有 限 公 司、 深 圳 格 晟 科 有 限 公 司、 浙 江 杭 可 技 份 有 限 公 司、 合 群 智 科 有 限 公 司			<p>降低 25%，单位产值能耗降低 12%；</p> <p>2) 申请 3 项发明专利，登记 4 项软件著作权，形成 1 项行业标准草案，3 项企业标准草案；</p> <p>3) 突破 3 种动力电池相关关键短板装备。</p>	<p>化仿真；</p> <p>2) 集成表面质量检测系统、CCD 等多种智能装备，实现自动化和智能化；</p> <p>3) 建立 SCADA，实现多种生产现场数据可视化管管理；</p> <p>4) 建立 PLM、MOM、ERP，并集成。</p> <p>5) 搭建车间内互联互通网络架构，搭建工业云平台。</p>
----------------------	--	--	---	--	--	--	---

【行业要闻】

黑牛食品获 1.5 亿元政府补助，将用于河北固安 AMOLED 项目

黑牛食品 8 月 1 日晚间发布公告称，于近日获得政府专项扶持奖励资金。公

司全资子公司云谷固安申报的“第 6 代有源矩阵有机发光显示器件(AMOLED)面板生产线项目”被确定为符合专项资金扶持奖励对象的条件，扶持奖励资金支付方式为按照项目投资进度累进的方式分批次支付，奖励资金用于企业发展以及研发投入。云谷固安已于 2017 年 7 月 31 日收到由河北固安新兴产业示范区管理委员会拨付的专项扶持奖励资金 1.5 亿元。

公司表示，上述政府扶持奖励资金属于与收益相关的政府补助，计入当期损益，预计将对公司 2017 年净利润产生一定积极影响。

华虹集团将在无锡建 12 英寸生产线，大基金未参与

为响应国家发展集成电路产业的号召，8 月 2 日，上海华虹（集团）有限公司（下称“华虹集团”）与无锡市人民政府签署战略合作协议，华虹集团集成电路研发和制造基地项目正式落户无锡高新区。

不过与此前媒体报道不同的是，根据华虹集团官方 2 日晚间的消息，该项目的合作签约方仅有华虹集团和无锡市政府，大基金并未参与其中，且现场签约主体中也并未发现大基金的身影。至此，业界关于大基金是否参与该项目签约的讨论谜底也正式浮出水面。

据悉，该项目计划总投资约 100 亿美元，将分期建设数条 12 英寸集成电路芯片生产线。其中一期项目将建设一条月产能约 4 万片的 12 英寸生产线以及相关配套设施。首期项目实施后，将适时启动第二条生产线建设。

该项目的落户将有助于华虹集团和无锡市政府未来在拓展更广、更深、效益更好的集成电路领域创造新的局面。

对于华虹集团而言，该项目是其在总部上海以外的第一个集成电路研发制造基地。作为国内集成电路晶圆代工领域的骨干企业，华虹集团不仅拥有多条 8 英寸晶圆产线，同时还是“909 工程”的实施主体以及“910”工程的重要承担者。

至于为何选择无锡，华虹集团董事长张素心表示，主要是看重该市独特的人文环境、区位优势以及产业基础。

众所周知，无锡市地处长三角腹地，经济发达、交通便捷、人文资源深厚、气候适宜，是发展微电子产业的理想地区。在此优势下，无锡成为了我国集成电路产业起步最早的地区。

经过多年的发展，无锡已经形成了集 IC 设计、制造、封测于一体的较为完备的集成电路产业链，吸引了包括 SK 海力士、东芝半导体、英飞凌等在内的一批国际半导体企业的落户。

华虹集团研发和制造基地项目的落地，不仅将进一步提升无锡市“国家南方微电子工业基地中心”的地位，同时对加快无锡实现集成电路产业强市的目标起到重要的推动作用。

新宙邦拟投 2 亿元扩产氟化学品及电解液，上半年净利 1.27 亿元

新宙邦（300037）8 月 8 日公告，拟以全资子公司三明市海斯福化工有限责任公司（以下简称“海斯福”）为项目实施主体，在福建省明溪县经济开发区 D 区投资建设高端氟精细化学品项目（一期），项目投资金额预计为人民币 20,000 万元，项目达产后，公司将新增年产高端氟精细化学品 622 吨、锂离子电池电解液 10,000 吨。

新宙邦主营业务是新型电子化学品研发、生产、销售和服务，主要产品包括电容器化学品、锂离子电池化学品、有机氟化学品、半导体化学品四大系列。

新宙邦表示，公司本次以全资子公司海斯福为项目实施主体，投资建设高端氟精细化学品项目（一期），是基于新能源汽车行业和含氟精细化工行业未来发展前景做出的投资决策，通过投资建设本项目，可以提高公司在高端氟精细化学品的整体产能，有利于公司把握高端氟精细化学品市场的需求先机，提升公司的核心竞争力和持续盈利能力，巩固公司在相关领域的市场地位。

目前，新宙邦正紧抓新能源与新材料行业发展时机，奉行“相关多元化”的发展战略，通过项目并购实现行业资源的整合。报告期内，公司收购巴斯夫中国区锂电池电解液业务和其苏州公司 100% 股权，同时向永晶科技增资，实现锂电业务和有机氟化学品业务资源的整合，强化公司技术优势，进一步提升公司有效产能和产品竞争力，巩固公司市场地位。借助此类外延式发展，实现产业链协同互补，促进公司业务不断向高端化、精细化发展。

新宙邦最近与投资者交流互动时披露，公司目前锂离子电池电解液产能约 2-3 万吨，巴斯夫（苏州）电解液产能约 1 万吨。未来若市场需求提升，该产能亦具备一定的弹性空间。

新宙邦同日发布 2017 年半年度报告，报告期内公司实现营业收入 7.88 亿元，

同比增长 15.27%；归属于上市公司股东的净利润 1.27 亿元，同比增长 1.96%。

报告期内，电容器化学品业务受市场回暖、需求增加的影响，实现营业收入 21,409.29 万元，同比增长 29.48%；锂离子电池化学品受新能源汽车补贴政策调整等影响，上半年动力锂电池企业陆续进行产线调整以提高动力电池能量密度，上游电池材料进行相应技术方案变更，动力锂电池电解液市场需求和销售增幅放缓，报告期内锂离子电池化学品业务实现营业收入 40,210.60 万元，同比增长 14.32%；有机氟化学品业务受原材料六氟丙烯价格上升的影响以及客户库存调整影响，报告期实现营业收入 12,564.45 万元，同比下降 16.43%；半导体化学品业务处于起步阶段，目前基数还较小，受行业景气的影响业务销售增速较大，实现营业收入 2,921.95 万元，同比增长 787.58%，其对公司整体业绩贡献比重尚有较大提升空间。

京东方第 10.5 代 TFT-LCD 生产线项目落地武汉

京东方科技集团股份有限公司 10 日发布公告，BOE(京东方)与武汉市人民政府、湖北省长江经济带产业基金管理有限公司共同签署了《武汉高世代薄膜晶体管液晶显示器件(TFT-LCD)生产线项目及配套项目投资框架协议》。

公告称，BOE(京东方)将在湖北省武汉市投资建设高世代薄膜晶体管液晶显示器件 TFT-LCD 生产线项目，玻璃基板尺寸为 2940mm×3370mm，设计产能为 12 万张/月，用于生产 65 英寸等液晶显示模组产品，预计 2017 年第四季度开工，投资总额为 460 亿元人民币。这也是 BOE(京东方)布局的第二条 10.5 代线。

随着显示技术日益升级，液晶面板向大尺寸、超高清方向发展已成为必然趋势。数据显示，65 英寸以上 LCD TV 面板年复合增长率为 21.5%，75 英寸以上年复合增长率达 35.7%，市场需求与日俱增。而针对 65 英寸以上液晶面板产品，最具经济切割效率的正是 10.5 代线，这已成为厂商占据大尺寸市场制高点的重要机遇。因此，2015 年 BOE(京东方)在合肥投资建设了全球首条第 10.5 代 TFT-LCD 生产线，随后全球面板厂商也将其视为产业布局的战略高地。

从技术角度来看，显示屏的生产和制造是一个高精密的过程，10.5 代 TFT-LCD 生产线在电路设计(TFT)、驱动能力等产品设计开发及工艺保障方面都十分复杂，技术控制难度都超过了以往任何一条液晶面板生产线，这对厂商的技术实力提出了非常高的要求。凭借领先的自主研发能力和深厚的技术积累，

BOE(京东方)在 10.5 代线生产方面已具备明显优势，今年 6 月 26 日，BOE(京东方)合肥 10.5 代线正式启动工艺设备搬入，比原计划提前 35 天。此次 BOE(京东方)再次布局武汉高世代 TFT-LCD 生产线，在满足市场需求的同时，也必将加速中国企业引领全球显示产业发展。

群智咨询(Sigmaintell)分析师表示，预计 2020 年以后，BOE(京东方)高世代(\geq G6)TFT-LCD 面板产能将成为全球产能面积最大的面板厂商。尤其是 BOE(京东方)在武汉投资建设 10.5 代线，将带动其在大尺寸液晶面板领域的竞争力大幅提升。

作为一家为信息交互和人类健康提供智慧端口产品和服务的物联网公司，BOE(京东方)的核心事业正向显示和传感器件、智慧系统、健康服务等方面多元发展。除了布局高世代 TFT-LCD 生产线项目，此次 BOE(京东方)公告里也表示，将在武汉临空港经济技术开发区打造生产线项目配套的健康产业园项目，布局数字医学中心、健康示范社区、医学转化与智能中心等，加速 BOE(京东方)从硬件为主，向软硬融合、应用整合和服务化全面转型。

工信部支持新材料产业发展，关注前沿新材料

近日，工信部副部长辛国斌主持召开领导小组办公室第二次会议。会议讨论了重点新材料研发及应用重大项目、新材料生产应用示范平台、测试评价平台建设方案和支持新材料推广应用的若干政策。辛国斌表示，要提前做好 2018 年工作部署，争取“一年一个台阶、一年更比一年好”，齐心协力把新材料产业搞上去。

作为我国七大战略新兴产业之一，新材料是整个制造业转型升级的产业基础。2016 年《“十三五”国家战略性新兴产业发展规划》明确提出，要“促进高端装备与新材料产业突破发展，引领中国制造新跨越”，“到 2020 年，力争使若干新材料品种进入全球供应链，重大关键材料自给率达到 70% 以上，初步实现我国从材料大国向材料强国的战略性转变”。2016 年 12 月，国家新材料产业发展领导小组成立。2017 年 1 月，《国家新材料产业发展指南》正式发布。

科技部印发《“十三五”材料领域科技创新专项规划》，重点发展海洋工程材料、高品质特殊钢、先进轻合金、特种工程塑料、特种玻璃与陶瓷等先进结构材料技术；高性能膜材料、智能/仿生/超材料、高温超导材料、新型生物医用材料、

生态环境材料等特种功能与智能材料技术；新型微电子/光电子/磁电子材料、印刷电子材料、功能晶体与激光技术等战略性先进电子材料技术；以高通量设计/制备/表征为特征的材料基因组技术；石墨烯等纳米材料技术。

中投顾问产业研究院发布的《新材料行业市场前瞻与投资战略规划分析报告》预计，2017年我国新材料产业市场规模将达到3.1万亿元，2021年达到8万亿元，未来五年（2017-2021年）年均复合增长率约为26.12%。

【最新专利】

铜蚀刻液组合物

本发明涉及用于铜或铜合金的蚀刻的铜蚀刻液组合物。

为了在制备半导体封装基板时实现基板的微细配线化、高密度化、高可靠性，目前在导体的形成方面常用着使用镀金的半加成法(semi additive process)。然而，在现有的半加成法的铜蚀刻液组合物的情况下，随着进行蚀刻工序，蚀刻液组合物内的金属含量变高或者工序处理时间增加，导致蚀刻速度和蚀刻均匀性减少等蚀刻特性变化，因此发生如铜籽晶层(seed layer)的不均匀的蚀刻及残渣的诱发等不良现象。因此，持续需要开发蚀刻均匀性优秀且蚀刻特性不随着处理量及蚀刻时间的变化的铜蚀刻液组合物。

本发明提供具有优秀的铜蚀刻性能并在进行铜蚀刻时处理量增加且具有蚀刻均匀性的铜蚀刻液组合物。

本发明涉及铜蚀刻液组合物，其包含第一有机酸，含有一种以上胺基及一种以上羧酸基；第二有机酸；胺化合物；过氧化氢；以及磷酸盐化合物。

相对于上述铜蚀刻液组合物的总重量，包含0.01重量百分比至5重量百分比的第一有机酸、0.01重量百分比至5重量百分比的第二有机酸、0.01重量百分比至10重量百分比的胺化合物、0.5重量百分比至10重量百分比的过氧化氢以及0.01重量百分比至10重量百分比的磷酸盐化合物。

上述第一有机酸为选自亚氨基二乙酸、亚氨基二琥珀酸、乙二胺四乙酸、二乙烯三胺五乙酸、次氨基三乙酸、2-羟乙基乙二胺三乙酸、乙二醇双(2-氨基乙醚)四乙酸及它们的盐的一种或两种以上。

上述第二有机酸不含有胺基并含有一种以上羧酸基。第二有机酸满足以下关

系式 1, 关系式 1: $B-2 \leq A \leq B+2$, 关系式 1 中, A 为第二有机酸的 pKa, B 为蚀刻液组合物的 pH, 此时, B 的 pH 为 4 至 6.5。上述第二有机酸为选自蚁酸、乙酸、丁酸、戊酸、丙二酸、乙醇酸、琥珀酸、柠檬酸、戊二酸、酒石酸、丙酸、葡萄糖酸及它们的盐的一种或两种以上。

上述胺化合物为选自 C4 至 C9 的直链型烷基胺、C4 至 C20 的支链型烷基胺、C4 至 C20 的环烷基胺及 C6 至 C20 的芳胺的一种或两种以上。

上述磷酸盐化合物为选自 H_3PO_4 、 NaH_2PO_4 、 Na_2HPO_4 、 Na_3PO_4 、 $NH_4H_2PO_4$ 、 $(NH_4)_2HPO_4$ 、 $(NH_4)_3PO_4$ 、 KH_2PO_4 、 K_2HPO_4 、 K_3PO_4 、 $Ca(H_2PO_4)_2$ 、 Ca_2HPO_4 及 Ca_3PO_4 的一种或两种以上。

本发明的铜蚀刻液组合物可在利用半加成法时均匀地去除作为籽晶层的铜镀金, 即使处理量和处理时间增加也不会导致蚀刻速度、蚀刻均匀性等蚀刻特性的变化, 从而具有优秀的蚀刻性能。

本发明的申请人易案爱富科技有限公司, 公开日为 2017 年 6 月 30 日, 目前处于实质审查状态中。

固化树脂膜剥离液组合物

本发明涉及固化树脂膜剥离液组合物。

滤色片(color filter)可通过安装于互补金属氧化物半导体(complementary metal oxide semiconductor, CMOS)或电荷耦合元件(charge coupled device, CCD)等图像传感器的彩色摄影装置内来用于实际获得彩色图像, 除此之外, 广泛用于摄影元件、等离子体显示器面板(PDP)、液晶显示装置(LCD)、场发射显示器(FED)和发光显示器(LED)等中, 其应用范围正在迅速扩大。特别是, 近年来, LCD 的用途进一步扩大, 因此认为在再现 LCD 的色彩方面滤色片是最重要的构件之一。

滤色片基板一般由红(R)、绿(G)、蓝(B)图案和起到用于阻断各像素之间的漏光并提高对比的作用的黑矩阵、以及对液晶盒施加电压的共用电极构成, 图案中有时也进一步包含不含颜料的透明(W)图案。滤色片如下制造: 将根据用途选择的黑矩阵材料涂布于玻璃基板并形成黑掩模图案, 然后利用光刻工序形成彩色抗蚀剂图案。

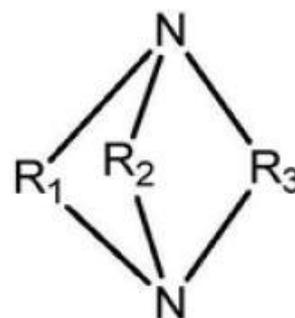
在这样的滤色片制造工序中, 会不可避免地发生彩色抗蚀剂图案的不良, 彩

色抗蚀剂一旦固化,仅通过将错误的部分去除而进行修理是几乎不可能的,此外,由于几乎没有能够将彩色抗蚀剂去除的溶剂,因此对于不良滤色片,不会进行修理等再加工,大部分会被直接废弃处理,因而存在生产性低下的问题。抗蚀剂大体可分为正型抗蚀剂和负型抗蚀剂,与去除相对容易而可被以有机溶剂为基础的剥离剂在 40~50℃的温度条件下在 1 分钟内去除的正型抗蚀剂不同,彩色抗蚀剂具有固化度高、热处理后变硬、难以剥离去除的负型抗蚀剂的特性。因此,为了去除彩色抗蚀剂,在 70℃以上的温度条件下需要 5 分钟以上的时间,因此需要更强的剥离性能。此外,为了实现显示器的高分辨率,会增加面板的像素数,在形成用于提高这样的面板的光效率的四像素结构的 RGBW 的透明抗蚀剂的情况下,使用固化度比彩色抗蚀剂或有机绝缘膜高,而且热稳定性、化学稳定性高的树脂,从而存在更加难以去除的问题。

本发明的目的在于,提供对于固化后的固化树脂膜的剥离力优异的抗蚀剂剥离液。一种固化树脂膜剥离液组合物,其包含桥联环状二胺、季铵盐化合物、极性溶剂、无机碱或其盐、和水。所述桥联环状二胺包含至少一个叔胺。所述桥联环状二胺的至少一个氮原子是桥头氮。

所述桥联环状二胺是下述化学式 1 所表示的化合物,

[化学式1]



式中, R1、R2 和 R3 各自独立地为碳原子数 1~6 的亚烷基。优选的, R1、R2 和 R3 为亚乙基。

所述季铵盐化合物是选自由四甲基氢氧化铵(TMAH)、四乙基氢氧化铵(TEAH)、四丙基氢氧化铵(TPAH)和四丁基氢氧化铵(TBAH)组成的组中的至少一种。

所述极性溶剂是选自由二甲亚砷、二乙亚砷、二丙亚砷、环丁砷、N-甲基吡

咯烷酮、吡咯烷酮和 N-乙基吡咯烷酮组成的组中的至少一种。

所述无机碱或其盐是选自由氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钠、碳酸氢钾、硝酸钠、硝酸钾、硫酸钠、硫酸钾、硅酸钠、硅酸钾、乙酸钠和乙酸钾组成的组中的至少一种。

组合物总重量中，包含所述桥联环状二胺 0.1~10 重量%、所述季铵盐化合物 1~15 重量%、所述极性溶剂 10~70 重量%、所述无机碱或其盐 0.01~5 重量%和余量的所述水。

所述固化树脂膜是透明抗蚀剂、彩色抗蚀剂或有机绝缘膜。

本发明的固化树脂膜剥离液组合物对于固化树脂膜，例如固化的滤色片抗蚀剂或有机绝缘膜的剥离力优异。本发明的固化树脂膜剥离液组合物也能够有效地确保对于透明抗蚀剂的优异的剥离力。

本发明的申请人为东友精细化工有限公司，公开日为 2017 年 7 月 25 日，目前处于实质审查中。

【综述评论】

半导体制造用高纯电子气体新品种的现状

我国开展芯片的产业化不根本解决原材料的国产化是根本不可能的！西方发达国家如日本，半导体工业发达，其电子气体生产技术也是十分先进的。下面，就几种电子气体的生产技术进行叙述。

1) 硅烷化合物气体

硅烷(SiH_4)：硅烷是芯片制造重要的硅化物气体之一，目前我国采用的硅烷合成工艺(UCC)同国外的工艺路线一致，国产硅烷完全满足光伏太阳能、液晶显示器、LED 等制造的质量要求，但对于一些质量要求更高的芯片制造用户而言，国产硅烷在纯化、检测等环节仍需要努力，同时随着晶圆尺寸变大，线宽变小的发展趋势，与之协同发展的源性材料的气体品质也应超前进步。同时芯片国产化率的提高，意味着国产电子产品的价格要有很大的下降，因此，即使是气体品质提升也并非意味着气体硅烷价格的上涨，倒是价格下降更有可能。

乙硅烷(Si_2H_6)：由于乙硅烷有别于硅烷的特殊化学特性(易分解)，在 PECVD、LPCVD 制造工艺中其成膜温度比硅烷低很多、成膜速率快、膜质量平

滑均匀，乙硅烷分子中含硅量比硅烷高许多，因此，未来乙硅烷将会有广阔的使用空间，目前许多芯片厂开始尝试使用含一定浓度的 $\text{SiH}_4\text{-Si}_2\text{H}_6$ 混合气体。

日本三井东亚化学、昭和电工株式会社等公司早在 20 世纪 80 年代就兴建百公斤级乙硅烷生产线，美国 **Voltaix Inc** 甚至还拥有丙硅烷产品。我国台湾地区某公司 2013 年也开始回收并提纯乙硅烷产品，浙江大学余京松教授在国内比较早的研究乙硅烷，并在此品种的研究上有一定的造诣，发表过《乙硅烷制备方法解析》等相关文章及专利。

二氯硅烷(SiH_2Cl_2)：二氯二氢硅是一种重要的成膜材料，由于其沸点低、安全性好，在半导体制造过程中被使用，我国尚无此成熟产品。二氯硅烷可以通过 UCC 制造硅烷的方法生产，它是硅烷生产过程的中间产品，目前国外提供的二氯二氢硅产品也是采用此法生产的。在多晶硅生产过程的 SiHCl_3 提纯塔的塔顶废气存在一定量的 SiH_2Cl_2 ，并且数量惊人，现在基本被浪费掉，如进行回收必将产生良好的经济效益。多余的 SiH_2Cl_2 可以回到硅烷制造的歧化反应塔，用来生产 SiH_4 产品，多余的 SiH_4 可生产优质的硅晶体。

2) 有机硅烷: 一甲基硅烷、二甲基硅烷、三甲基硅烷

一甲基硅烷、二甲基硅烷、三甲基硅烷在未来的半导体生产中将会有较大的需求，因为此类化合物中的碳、硅原子都是芯片制造所需的原子。目前市面上只有为数不多的公司有此类商品销售，就连这些化合物的基本物理、化学性质数据也很难找到。

3) 碳酰氟(COF_2)

寻找环境友好型电子化学品一直是电子材料专家的努力方向，目前普遍使用的 NF_3 、 C_2F_6 气体在化学清洗过程虽然普遍使用，但此类化学气体对环境有较大的破坏， COF_2 在清洗、刻蚀速度上比 NF_3 慢，和 C_2F_6 相当，但它对环境影响速度是 C_2F_6 气体的百分之几。因此，以日本为代表的发达国家热衷于 COF_2 研制与推广使用，2011 年起日本的关东化学、昭和电工等知名氟化物生产公司已建成高纯 COF_2 生产装置，其中关东化学涉川厂内的 COF_2 年产量达到 1000 t。

我国境内 IC 使用的 COF_2 产品也基本来源于日本公司。据了解我国某单位也在致力于 COF_2 生产，并掌握了 COF_2 的合成技术，但 COF_2 的提纯或高纯 COF_2 生产未见报道。

COF₂ 的合成方法:

1. 电解法: 高纯度 CO 鼓泡通入无水 HF(含 NaHF) 电解液内, 通过电解的方法合成 COF₂。

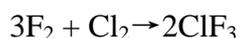
2. 直接氟化合成: $F_2 + CO \rightarrow COF_2$

为了防止强烈的爆炸反应, 可通过 F₂ 气严重的过量, 通过控制通入的 CO 量来控制反应进程, 也可通过大量的惰性气体(N₂、He、Ar) 稀释来降低混合气体的活性。

4) 三氟化氯(ClF₃)

高纯 F₂ 的清洗效果一定比其氟化物要优良很多, 从本质来看许多氟碳化合物都是氟气的载带体, 真正产生作用的仍是元素氟, 但是因为氟气的强烈活性, 因而使用受到限制, 而现场制氟技术仍在攻克中。三氟化氯因其独有的化学结构, 化学活性倾向于氟却比氟温和许多, 而比氟碳化合物更为环保, 它的 GWP 值为零, 被视为理想的 LPCVD 清洗气体, 日本关东化学、中央旭硝子、岩谷产业早在 2010 年就已规模化生产出高纯 ClF₃ 产品。我国关于 ClF₃ 的研究未见报道。

ClF₃ 产品合成方法: 经过净化的氯气、氟气在镍或蒙乃尔合金材质的反应器内, 在 290 ~ 300℃ 温度下反应, 产品含有氟化氢、氯气、氟气、一氟化氯等杂质, 粗产品经过颗粒状的氟化钠除去元素氟。

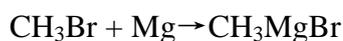


5) 三甲基硼 [B(CH₃)₃, 俗称 TMB]

B(CH₃)₃ 是在薄膜太阳能制造中经常用到的化合物, 其市场价格以“克”计算, 我国使用的 TMB 全部依赖进口。世界上 TMB 生产最著名的公司为美国 Voltaix Inc(已被液空收购)。随着 IC 的飞速发展, 三甲基硼或许有望成为提供“B”的重要“源”, 因而取代传统的 B₂H₆、BCl₃、BF₃。

三甲基硼的合成:

合成格式试剂: 将高纯度镁屑浸入已经纯化脱水过的正丁醚溶液中, 滴加一定量纯净的溴甲烷的正丁醚溶液, 反应形成原料格式试剂:



用制备的格氏试剂同三氟化硼正丁醚溶液反应合成三甲基硼。上述合成可简化为: 格氏试剂的溶剂变为乙醚, 将净化的三氟化硼气体直接通入 CH₃MgBr 的

乙醚中:



制备的粗品 TMB 预处理后,经过精馏除去 BF_3 、 CH_4 、 CO_2 、 N_2 、 $\text{B}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5$ 、 O_2 + Ar 等各种杂质,得到高纯度 TMB。

6) 高纯度丙烯(C_3H_6)

高纯丙烯在晶圆表面生长碳膜(35 nm)显示其独有的化学特征而被广泛的使用,相信这类含碳气体如 CO 、 CO_2 、 CH_4 、 C_2H_6 、 C_2H_4 、 C_2H_2 (In DMF) 将在半导体领域得到广泛的使用。

采用工业级丙烯经过吸附处理,然后采用精馏脱除丙烯中的 CH_4 、 C_2H_2 、 N_2 、 O_2 、 H_2 、 CO 、 CO_2 、 C_3H_8 及 C4 以上杂质,其中丙烷是难以脱出的杂质。

7) 羰基硫(COS)

羰基硫近年来广泛应用于线路微细化的蚀刻领域,它在干蚀刻(dry etching)剂的蚀刻效果上十分明显,备受关注。日本关东化学、大阳日酸等公司于2011年投放市场,大阳日酸在川崎开展COS的净化与灌装。日本市面上有工业级COS瓶装原料,这为COS的净化提供了便利的条件。



与 H_2Se 、 H_2S 的干法合成极其相似,所不同的是COS的合成需要催化剂如含硫的金属化合物 FeS_2 、 Na_2S 、 NiS 、 CaSO_4 、 CaCl_2 等,液硫中要加入 Na_2S ,气相催化床需要 FeS_2 类催化剂。

通过吸附、精馏可以生产高纯度半导体级别COS。分子筛干燥过程可引起COS发生歧化反应,导致COS中 CO_2 浓度大大升高。

通过努力,芯片制造工艺需要的一些传统的电子气体我国正在不断的实现国产化,国产化后的特气价格也在逐年回落,而IC制造所需的新品种电子气体国外已经实现了成熟产品,我们还处于空白和半空白状态。要使我国成为制造业强国,我们必须从追跑到领跑的身份转换,其他领域应该如此,气体领域更应该这样。由于国内外气体技术水平存在10a以上的差距,目前,经销国外的电子气体所获颇丰。如何解决电子气体一旦实现国产化价格严重下降,这是一个亟需破解的难题。