

# 电子级磷酸的制备与研究进展

欧阳贻德, 唐正姣, 王存文, 王为国, 陈文利

(武汉工程大学化工与制药学院 绿色化工过程省部共建教育部重点实验室, 湖北 武汉 430073)

**摘要:**介绍了电子级磷酸的缘由、质量标准和检测方法。综述了电子级磷酸的研究开发现状和制备方法, 包括五氧化二磷水合法、三氯氧磷和磷酸三酯水解法、高纯磷氧化法以及热法磷酸或湿法净化磷酸结晶法, 重点阐述氧化法和各种结晶法如冷却结晶法、浸渍结晶法和熔融结晶法等制备电子级磷酸的过程及其特点。展望了电子级磷酸的发展前景, 同时对我国电子级磷酸的研究与开发提出了一些建议。

**关键词:**电子级磷酸; 高纯磷酸; 制备; 结晶法

**中图分类号:** TQ126.35; TQ421.4

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2009)03-0022-05

## Progress in preparation and research of electronic grade phosphoric acid

OU-YANG Yi-de, TANG Zheng-jiao, WANG Cun-wen, WANG Wei-guo, CHEN Wen-li

(Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073, China)

**Abstract:** The reasons for producing electronic grade phosphoric acid and its quality specifications and test methods are introduced in this paper. The present research and development situation and preparation methods, including hydration of phosphorus pentoxide, hydrolysis of phosphorus oxychloride or trialkyl phosphate, oxidation of high-purity phosphorus and crystallization of phosphoric acid produced by the thermal process or purified by the wet process, are reviewed. The processes and features of electronic grade phosphoric acid produced by the oxidation and crystallization processes such as cooling crystallization, dipping crystallization, melting crystallization and so on are stood out. The development prospects are predicted, some suggestions for research and development of electronic grade phosphoric acid in China are also put forward.

**Key words:** electronic grade phosphoric acid; high-purity phosphoric acid; preparation; crystallization process

磷酸依制备工艺的差别可分为肥料级、工业级、食品级、药用级、试剂级、电子级等级别。电子级磷酸属于高纯磷酸, 广泛用于大规模集成电路、薄膜液晶显示器(TFT-LCD)等微电子工业, 主要用于芯片的清洗和蚀刻, 其纯度和洁净度对电子元器件的成品率、电性能及可靠性有很大影响, 纯度较低的主要用于液晶面板部件的清洗, 纯度较高的主要用于电子晶片生产过程的清洗和蚀刻。电子级磷酸还可用于制备高纯磷酸盐, 也是高纯有机磷产品的主要原料。

近年来由于 IT 工业和液晶显示电视迅速发展, 用于半导体、液晶显示器(LCD)及其他电子设备作蚀刻剂的电子级磷酸需求增长强劲。目前我国已成为世界 LCD 需求增长最快的国家, 2011 年我国将成为世界重要的集成电路(IC)制造基地之一。而“十五”期间我国电子化学品年均增长率超过 20%, 预

计到 2010 年我国电子化学品市场规模将超过 200 亿元, 成为化工行业中发展速度最快、最具活力的行业之一。随着半导体芯片制造业和 LCD 制造业向中国大陆的转移, 特别是武汉光谷、富士康、中芯国际等大型电子产业在武汉的安家落户, 与之配套的电子级磷酸的用量将大幅增长, 对电子级磷酸的研究显得十分重要和迫切。

## 1 应用与需求

生产具有稳定的电气特性和可靠性的电子元件和电路时, 要求处理硅晶片的化学试剂非常纯净。不溶性固体颗粒或金属离子可能在微细电路之间导电, 使之短路, 几个金属离子或灰尘足以使线宽较小的 IC 报废。为了避免硅晶片发生粒子污染, 必须使用隔膜过滤器净化到 0.2  $\mu\text{m}$  粒度以下的电子级纯度的化学试剂。尚无现成的、除去了离子型杂质、可

溶性杂质及无法过滤的有机杂质的商品试剂,而这些杂质(有机物、碱金属和其他离子等)又非常有害。若附着在硅晶片表面,则将使PN结耐压降低,在PN结区引起反向漏电增加;若沉积在Si-SiO<sub>2</sub>界面处,则易引起微等离子体击穿。在半导体微细加工特别是线宽0.5 μm以下的微细加工领域中,Sb杂质造成的影响最恶劣。再者,在Si平面管和IC生产中,普遍以Al、Al-Si合金膜作电极引线,湿法蚀刻图形化后常采用磷酸蚀刻Al、Al-Si金属膜。超高纯度磷酸有助于双极式器件和金属氧化物半导体(MOS)晶体管生产中的Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>薄膜或Al薄膜的布线图案蚀刻,这就需要使用杂质离子含量极低的电子级磷酸<sup>[2]</sup>。

磷酸的原料磷矿石中含有的<sup>210</sup>Po、Bi、Pb、Ac和Th等放射性杂质,若不除去,吸附或沉积在Si基上则会发射射线,导致电子元件产生软故障(存储故障)。为降低半导体元件的软故障次数,必须专用放射性杂质含量不大于10<sup>-3</sup> Bq/mL的电子级磷酸,还必须清除元件基板上沉积的放射性杂质。

## 2 质量标准与检测方法

### 2.1 质量标准

国际半导体设备与材料组织(SEMI)将电子化学品按应用范围分为SEMI-C1、SEMI-C7、SEMI-C8和SEMI-C12四个等级,如表1所示。我国则划分为BV-I、BV-II、BV-III和BV-IV四个等级,BV-III级已达到国际SEMI-C7质量标准,适用于0.8~1.2 μm工艺技术的加工制作,这是目前我国生产的较高水平的微电子化学品。但当前国内外对高纯磷酸级别的划分很混乱,国外如美国、日本、德国的电子级磷酸均已工业化生产,但由于技术保密,其产品质量指标及生产技术未见报道。国内迄今还没有电子级磷酸的标准,产品质量和技术性能只能由客户单方面认定。国内一些试剂厂已能生产MOS级和BV-I级电子级磷酸。随着IC集成度的不断提高,对电子级磷酸中的可溶性杂质和固体颗粒的控制越来越严,同时对生产环境、包装方式及包装材料等提出的要求更高。据悉四川成洪磷化工有限责任公司与四川省检验检疫局已共同着手制定电子级磷酸的国家标准。

### 2.2 检测方法

电子级磷酸的检测主要包括颗粒、金属杂质及非金属杂质即阴离子的分析测试。颗粒分析用激光散射法,通过激光传感颗粒计数器间断在线取样、加

压进样,测量单个粒子通过狭窄的光束时散射光的强度,能较好地解决样品中夹带气泡的干扰问题和高黏度磷酸进料难的问题。

电子级磷酸纯度越高,杂质含量越低,原有的分析测试技术已不能满足要求。故分析杂质含量需用高级痕量元素检测法,如石墨炉原子吸收光谱(GFAA)法、等离子发射光谱(ICP)法、电感耦合等离子体-质谱(ICP-MS)法等。ICP法在一定的条件下可在同一溶液中同时测定30多种金属和非金属杂质,一般元素的检出限可达10<sup>-9</sup>级。而ICP-MS法能测定元素周期表中72种元素,且能进行多元素同时测定,测试限可达10<sup>-12</sup>级。

## 3 制备方法

电子级磷酸可由元素磷或磷的氧化物经化学反应得到,也可由成品磷酸净化精制而得,制备的关键在于控制并达到所要求的碱金属与重金属杂质离子的含量和颗粒度。

### 3.1 五氧化二磷水合法

以试剂级P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>为原料,在充分干燥的氧气气流中灼烧升华提纯,经冷凝器捕集升华物,制得超纯P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,再用超纯水吸收可得电子级磷酸。

### 3.2 三氯氧磷水解法<sup>[1,3]</sup>

POCl<sub>3</sub>为易挥发性液体,易于用精馏法提纯,影响微电子工业加工的杂质可在精馏过程中除去。而要去掉杂质合格的磷酸中的颗粒,可用恒温水浴加热的方式降低其黏度,再用选定孔径的四氟微孔进行膜超净过滤,以获得理想结果。由POCl<sub>3</sub>制备电子级磷酸的工艺路线为:工业POCl<sub>3</sub>→精馏→水解→脱酸→稀释→水浴加热→超净过滤→超净分装→成品包装。

将工业级POCl<sub>3</sub>加入石英蒸馏设备,取104~109℃馏分进行精馏制得高纯POCl<sub>3</sub>,再与高纯水反应,除去生成的HCl,将生成的磷酸调到所需浓度后用恒温水浴加热,以微孔滤膜过滤除去尘埃颗粒,可制得无色透明的BV-I级电子级磷酸。

### 3.3 磷酸三酯水解法<sup>[4]</sup>

将磷酸三甲酯或磷酸三乙酯等(烷基含1~4个碳原子)磷酸三酯蒸发提纯,再加入密闭容器内的纯水中,不用催化剂,在0.2943~2.9430 MPa压力下加热到120~180℃水解,浓缩水解产物可制得用作半导体晶片和液晶设备等清洗剂的高纯磷酸。

### 3.4 高纯磷氧化法

该法利用精制的高纯黄磷或红磷在干净、干燥

的空气中燃烧生成气态  $P_2O_5$ , 再将  $P_2O_5$  溶于超纯水中, 制取电子级磷酸。

1986 年日本东京 Rasa 工业公司将提纯黄磷的技术引入传统的热法磷酸生产工艺中, 用经  $0.2 \mu\text{m}$  级过滤的去离子水和空气与专门材料制成的设备成功生产出超高纯磷酸, 专有技术是在黄磷阶段除去不纯物, 黄磷纯度为  $6N$  (即  $99.9999\%$ ); 特点是  $Fe$  的含量控制在  $(0.4 \sim 1.0) \times 10^{-8}$ ,  $Mn$ 、 $Ni$  等重金属的含量比  $EL$  级磷酸还低 1 个数量级。

日本化学工业有限公司<sup>[5]</sup>将液态黄磷送入燃烧塔, 吹入过量空气, 完全燃烧后产生的气体  $P_2O_5$  在通过冷却塔的同时冷却水合, 制成  $Sb$  含量  $4 \times 10^{-6}$ 、 $As$  含量  $40 \times 10^{-6}$ 、 $H_3PO_4$  质量分数为  $86\%$  的粗磷酸。将生成的粗磷酸调整为  $20 \sim 59^\circ\text{C}$ , 送入填充泰勒填料的吸收塔上部, 并从其下部吹入过量的  $H_2S$  气体, 吹入量相当于理论量的 10 倍, 使磷酸和  $H_2S$  气体充分对流接触。在  $20 \sim 59^\circ\text{C}$  下将含不溶于水的硫化物的粗磷酸熟化 2 h。用叶状过滤器在  $20 \sim 40^\circ\text{C}$  时加压过滤熟化结束后的粗磷酸, 得到澄清的磷酸。再将得到的澄清磷酸加热到  $50 \sim 65^\circ\text{C}$ , 送入填充泰勒填料的除去塔上部, 从其下部吹入空气, 使磷酸和空气充分对流接触, 除去溶解于磷酸中的过剩的  $H_2S$ , 然后添加纯水, 得到  $H_3PO_4$  质量分数为  $85\%$  的高纯磷酸, 杂质含量  $Sb < 200 \times 10^{-9}$ ,  $S^{2+} < 200 \times 10^{-9}$ 。所得高纯磷酸可用作半导体元件的氮化硅膜、液晶显示器的氧化铝膜、金属铝、陶瓷用氧化铝的蚀刻液以及光纤玻璃用磷酸玻璃原料、食品添加剂等。

吴展平<sup>[6]</sup>将电子级黄磷或红磷 (纯度  $> 5N$ ) 送入燃烧炉, 同时通入经  $H_2SO_4$  酸溶液和  $NaOH$  或  $KOH$  碱溶液洗涤, 并用  $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$  过滤器过滤的过量空气, 使其充分燃烧, 产生的气态  $P_2O_5$  通入高纯石英玻璃制作的吸收塔中, 用  $GB 6682-92$  规定的 1 级或 2 级标准纯净水进行循环吸收, 当循环吸收的磷酸质量分数达到  $85.0\% \sim 87.0\%$  后送入成品槽, 在整体不大于千级、局部不大于百级的净化环境下过滤、检测、包装, 一次性合成微电子工业用超高纯磷酸, 其单项金属杂质最高含量不大于  $100 \times 10^{-9}$ , 非金属杂质含量不大于  $10 \times 10^{-6}$ 。

高纯磷氧化法工艺简单、操作方便, 减少了以工业磷酸为原料的许多化学和物理方法净化过程, 解决了浓磷酸黏度大、不易过滤和磷酸不能精馏提纯的难题; 产品质量便于控制, 稳定性好, 易升级, 但其原料纯度要求高。

### 3.5 热法磷酸或湿法净化磷酸结晶法

磷酸受热时易脱水生成无挥发性的多聚磷酸, 故不能简单地用蒸馏、精馏的方法纯化。精制湿法磷酸常用的溶剂萃取法、离子交换法、结晶法不能满足微电子工业的纯度要求, 特别是超大规模集成电路和 TFT-LCD 的要求。湿法磷酸含杂质较多, 直接溶液结晶相当困难, 加热后黏度剧增, 难以析出晶体及去除其中的颗粒, 然而除去部分杂质后还是可以用多次结晶法进行纯化。热法磷酸含杂质少, 易于用结晶法提纯, 且结晶法工艺流程短, 能耗较低, 操作过程易控制, 污染小, 得到的产品纯度高, 色度好。

#### 3.5.1 溶剂沉淀和溶液结晶耦合法<sup>[7]</sup>

湿法磷酸经简单的除硫、除砷和脱色处理后, 与氨或碱金属盐反应, 再在搅拌下加入与水完全互溶的有机溶剂——异丙醇、甲醇、丙醇或丙酮的 1 种或 2 种以上的混合物, 然后向母液中加入  $20\% \sim 30\%$  (本文中均为质量分数) 的  $NaOH$  或  $NaH_2PO_4$  溶液, 静置后分离盐水相和含磷酸的有机溶剂相, 将有机溶剂相蒸馏, 釜液经活性炭脱色、浓缩后得到净化磷酸。将预净化后的湿法磷酸浓缩到  $85\% \sim 90\%$ , 引入占总酸液质量  $1\% \sim 3\%$  的晶种或媒晶剂, 在  $8 \sim 20^\circ\text{C}$  下结晶  $2 \sim 5 \text{ h}$ , 晶体产品经分离、洗涤、稀释后得到食品级磷酸。将得到的半水磷酸晶体溶解, 稀释到  $85\% \sim 90\%$  后在  $5 \sim 15^\circ\text{C}$  下重结晶  $3 \sim 6 \text{ h}$ , 所得晶体产品经分离、洗涤后得到合格电子级磷酸; 再在  $0 \sim 10^\circ\text{C}$  下第 3 次结晶  $4 \sim 8 \text{ h}$ , 晶体产品经分离、洗涤后可得到优质电子级磷酸。

该法对杂质离子去除率高, 生产能耗低, 可处理的原料酸纯度范围广, 所得产品级别宽、色度好,  $P_2O_5$  综合利用率高。但是预净化工艺路线复杂, 使产品成本增加, 收率降低, 质量难以有效控制。所得最好产品重金属含量达到了  $1 \times 10^{-6}$ , 仅能满足  $MOS$  级电子级磷酸指标要求。

#### 3.5.2 冷却结晶法

贵州宏福实业开发有限总公司发明一种生产电子级磷酸的冷却结晶法, 包括晶种制备、结晶、重结晶等 4 步过程<sup>[8]</sup>, 最后得到高纯正磷酸晶体, 且最近又开发出一种新的步骤<sup>[9]</sup>。冷却结晶法在结晶和重结晶过程中采用梯度降温的方法, 操作条件温和, 不需专用设备, 可用普通夹套式、蛇形冷却管冷却式或其他通用连续式结晶器, 可有效抑制结晶和重结晶过程中的二次成核, 获得外观规整、平均粒径达  $0.5 \text{ mm}$  以上、过滤性能良好的半水磷酸晶体或正磷酸晶体, 投资低、生产成本低、生产效率高, 包裹的杂质

少,经检测结晶产品达到 MOS 级,重结晶产品达到 BV-I 级电子级磷酸指标要求,但是生产过程要求较苛刻。

### 3.5.3 浸渍结晶法<sup>[10]</sup>

日本化学工业有限公司的 Yamazaki 等以质量分数  $\geq 70\%$  的磷酸为原料,首先将一个中空的玻璃结晶管放入盛有过饱和磷酸的结晶器中,结晶管内层通冷却介质(如乙二醇水溶液),磷酸晶体在结晶管外层表面结晶,当磷酸晶体达到一定厚度后取出结晶管,让磷酸晶体发汗,以便从晶体表面除去杂质,必要时可用超纯水或发汗净化前后除去杂质的高纯磷酸溶液洗涤磷酸晶体,滴完发汗液或洗涤液后的晶体即为高纯磷酸产品。以  $85\% \text{H}_3\text{PO}_4$  计,杂质含量  $\text{Mn} \leq 3 \times 10^{-9}$ ,  $\text{Fe} \leq 25 \times 10^{-9}$ ,  $\text{Na} \leq 40 \times 10^{-9}$ , 产品可用作 Al、矾土陶瓷和光导纤维的蚀刻液。

### 3.5.4 熔融结晶法

日本 Yamazaki 等<sup>[11]</sup>在纯净空气中制备高纯磷酸:让质量分数  $\geq 70\%$  原料磷酸保持比其饱和温度低  $0 \sim 10^\circ\text{C}$ , 添加晶种,降温使磷酸晶体沉降;洗涤和(或)让提纯的磷酸晶体发汗;熔化提纯的晶体,过滤除去粒径  $\geq 0.5 \mu\text{m}$  的悬浮颗粒。以  $85\% \text{H}_3\text{PO}_4$  计,所得产品杂质含量  $\text{Mn} \leq 3 \times 10^{-9}$ ,  $\text{Fe} \leq 20 \times 10^{-9}$ ,  $\text{Na} \leq 40 \times 10^{-9}$ , 粒径  $\geq 0.5 \mu\text{m}$  的颗粒产品  $\leq 50$  个/mL。

朱健<sup>[12]</sup>将工业级磷酸先初步除砷,然后经挂膜、结晶、发汗、清洗 4 个步骤制备电子级磷酸,达到国标 GB 2091—92 的工业级热法或净化后的湿法磷酸经结晶和发汗阶段可得到合格电子级磷酸产品;经结晶、发汗和清洗阶段可得达到 FCC4 标准的高纯电子级磷酸产品,各种杂质离子含量均低于  $1 \times 10^{-6}$ 。

熔融结晶法对杂质离子去除率高,可处理的原料酸纯度范围广,所得产品级别宽、纯度高。其缺点是:设备要求高,要制备专门的结晶管,它为硬质玻璃制的 2 层圆筒形的中空构造,内部流通冷却剂,管表面的温度能够调节到所定的过冷却温度,外部循环原料磷酸;挂膜阶段结晶管内通过冷冷却剂,能耗较高;而且产品收率较低。

## 4 研究开发现状

电子级磷酸属国际高端垄断产品,其核心技术由日本掌握,目前世界上仅少数大公司能够生产,如德国 E. Merk、美国 J. T. Baker、日本 RASA、磷化学、日本化学,韩国东方、东友以及中国台湾地区的理盛精

密、友发等公司。2006 年 8 月,四川成洪磷化工有限责任公司生产的 36 t 电子级磷酸顺利出口韩国,率先打破国外对电子级磷酸的长期垄断。2007 年 3 月该公司自主研发的“多级耦合分离技术制备高纯电子级磷酸”项目采用闭路循环生产工艺,“三废”排放量少,符合环保要求,成功解决了生产过程中金属杂质难以有效分离等关键技术难题,通过了四川省科技厅鉴定,其产品质量得到国际权威检测机构(BASF)及三星电子、夏普电子等知名 IT 生产厂商认可,达到 SEMI-C36-0301 GRADE3 级标准,能替代进口产品。2007 年 9 月,该公司 2 万 t/a 高纯电子级磷酸装置正式投产, GRADE1、GRADE2 2 种产品各项检测指标均优于 SEMI-C36-0301,部分指标优于进口同类产品。

我国最大的精细磷化工产品生产和出口企业江阴澄星实业集团有限公司投资 3.2 亿元的 24 万 t/a 电子级磷酸和 5 万 t/a 特种磷酸盐项目于 2004 年开工建设,自主开发的 1 期 12 万 t/a 电子级磷酸项目生产线已投产,当前只生产出准电子级磷酸,杂质含量低于  $10^{-5}$ ,只是作为国际厂商的中间原料,售价约 800 美元/t。贵州威顿晶磷电子材料有限公司于 2007 年开发出国内首条具有自主知识产权的高纯电子级磷酸生产线,计划用 2~3 年的时间建成高纯黄磷 3 000 t/a、电子级红磷 5 t/a、电子级三氯氧磷 50 t/a、电子级磷酸 1 万 t/a 的生产线,该项目已被列入科技部西部重点攻关计划、贵州省高新技术产业化示范工程。广西宜州宜盛精细化工有限公司 1 期 4 万 t/a 电子级磷酸项目已建成并投产。2009 年宜盛公司将成为 9 万 t/a 食品级、电子级磷酸、3 万 t/a 医药级磷酸盐的大型磷化工企业。云南省化工研究院自称掌握了由黄磷一步法制造 LCD 级电子级磷酸的生产与分析技术,已建成产业化装置,产品质量达到国外 LCD 级磷酸标准。成都华翎磷酸盐技术开发中心自 2004 年 3 月起在贵州宏福公司的支持下,开发具有自主知识产权的“EDM”法电子级磷酸生产技术,已生产出符合国外半导体工业用标准和液晶显示面板处理用标准的电子级磷酸。2007 年宏福公司投入 1 000 万元与其合作,开展 20 t/a 电子级磷酸放大实验,项目已进入关键阶段,正准备建设工业化装置进行大规模生产。

“十一五”国家科技支撑计划重点项目“高纯磷化工产品工业化关键技术与示范工程”课题之一是 2 万 t/a 半导体用磷酸工业示范装置,开展工业规模制备半导体级磷酸的工业放大研究,解决工业化生

产工艺放大过程中的参数及适应性、核心设备、自动控制、产品质量稳定性控制等技术难题,形成可供转让的成套技术并提供典型工业示范。产品主要技术指标(含量)要求:  $Sb < 200 \times 10^{-9}$ ,  $Ca, Fe < 50 \times 10^{-9}$ ,  $Na, Zn, Al < 30 \times 10^{-9}$ ,  $As, Pb < 5 \times 10^{-9}$ 。

广西钦州港和防城港已成为中国磷化工产品出口的主要港口,目前从广西出口的磷酸约 20 万 t/a,占全国磷化工出口量的 60%。贵州青利集团有限公司充分利用贵州的磷资源优势与广西的区域优势,于 2006 年 11 月投资约 7 亿元在钦州港经济开发区建设青利磷化工一体化项目,开发生产包括湿、热法工业级、食品级、电子级磷酸、系列磷酸盐产品、精细磷化工产品以及与磷化工关联的配套产品等。南宁化工集团将在防城港投资 1 500 万元和 1 521 万元建设顺誉、昕隆电子级磷酸厂。广西越洋化工有限责任公司正联合广西大学研发电子级磷酸。湖北兴发化工集团股份有限公司承担的“电子级磷酸的工艺研究及工程示范项目”获得 2007 年湖北省重大科技专项资金支持,由台湾三福化工股份有限公司提供技术,采用热法磷酸净化工艺,项目建成投产后,可形成首期 1 万 t/a 电子级磷酸的生产示范基地。2008 年 7 月,兴发集团拟与华星控股有限公司合资组建湖北兴福电子材料有限公司,主要从事电子级磷酸及相关化工产品与原材料的生产经营。据悉安徽六国化工股份有限公司计划引进国外湿法磷酸净化技术,开发食品级、电子级磷酸。

## 5 展望

随着我国微电子和面板产业的高速发展,世界上许多著名 IC 晶圆代工、半导体封装以及发光二极管显示器(LED)、TFT-LCD 企业巨头在中国大陆投资建厂,已形成环渤海京津、长三角和珠三角 3 个产业群。20 世纪 90 年代中期以来,我国电子化学品迅猛发展到已占亚洲市场的近 3 成,目前市场需求正以年均 9.3% 的速度增长。自 1999 年 TFT-LCD 投产以来,我国电子级磷酸需求节节上升,TFT-LCD 厂对电子级磷酸之需求已从 1999 年的 0.21 万 t 增长至 2005 年的 2.40 万 t。而因专利技术等原因,电子级磷酸产品主要被发达国家垄断,长期依赖进口。近年来电子工业特别是 IT、电器、电池等产业发展很快,带动了电子化学品,磷精细化工产品的发展,随着 LCD 在电视机中的应用,特别是显示屏尺寸的加大使电子级磷酸的需求量成倍增长。预计近 5 年内我国电子级磷酸的需求量将达到 10 万 t/a,而亚

洲的需求量在 30 万 t/a 左右。

我国黄磷 70% 用于生产热法磷酸,而热法磷酸 50% 用于生产三聚磷酸钠。2006 年我国黄磷产能近 200 万 t/a,产量 83.07 万 t,远远超出我国 50 万 t/a 和全球 100 万 t/a 的需求量,生产装置开工率仅 40% 多,浪费极大。2007 年,我国三聚磷酸钠的产能约 140 万 t/a,而国内需求仅 40 万 t。目前我国热法磷酸的产能约 150 万 t/a  $P_2O_5$ ,湿法磷酸的产能已达 600 万 t/a  $P_2O_5$ 。虽然我国黄磷、磷酸的产量已居世界第一位,但是精细磷化工的产品只占其中的 4%。电子级磷酸为我国市场供不应求、国家鼓励出口的高附加值产品。要提升我国磷化工产业的核心竞争力和产品国际竞争力,就要寻求新机遇,跟踪新需求,瞄准高科技,将初级产品黄磷深加工,将中间产品磷酸分级利用,通过净化精制工业级磷酸为高附加值、高技术含量的食品级、电子级磷酸,充分体现磷资源的价值。大力发展高技术含量、高市场需求、高附加值的精细专用磷化工产品是我国磷化工发展的根本出路和必然趋势。具有资源、地域和技术优势的磷化工企业应当优先开发包括电子级磷酸在内的更多电子级磷化工产品,进一步抢占国内外电子级磷化工产品市场。

## 参考文献

- [1] 司徒杰生,王光建,张登高.化工产品手册:无机化工产品[M].4版.北京:化学工业出版社,2004:72.
- [2] Takanoha A, Yanai H, Ishii S. High-purity red phosphorus and phosphoric acid[J]. Phosphorus & Potassium, 1988, 153:29-31.
- [3] Masatomi T, Hikita S, Kijima S. Manufacture of high-purity phosphoric acid:JP, 3043741[P]. 2000-05-22.
- [4] Masatomi T, Hikita S, Kijima S. Manufacture of high-purity phosphoric acid:JP, 3002196[P]. 2000-01-24.
- [5] 石川贤一,横井敬三,竹内宏介,等.高纯度磷酸及其制造方法:中国,1717366A[P]. 2006-01-04.
- [6] 吴展平.超高纯磷酸的生产方法:中国,1724341A[P]. 2006-01-25.
- [7] 卫宏远,党乐平.结晶法净化湿法磷酸的方法:中国,1730385A[P]. 2006-02-08.
- [8] 李天祥,解田,刘飞,等.一种电子级磷酸的生产方法:中国,1850590A[P]. 2006-10-25.
- [9] 李天祥,刘飞,陈立平,等.一种高纯正磷酸晶体的生产方法:中国,101269804A[P]. 2008-09-24.
- [10] Yamazaki Y, Tabei S, Negishi K. Manufacture of high-purity phosphoric acid:JP, 03193614[P]. 1991-08-23.
- [11] Yamazaki Y, Sato K, Muramatsu N. Preparation of high-purity phosphoric acid:JP, 03237009[P]. 1991-10-22.
- [12] 朱健.熔融结晶法制备电子级磷酸的方法:中国,1843900A[P]. 2006-10-11. ■