

电子级过氧化氢的纯化技术及其市场发展现状分析

周凡 张银霞 (索尔维蓝天(衢州)化学品有限公司, 浙江 衢州 324100)

摘要: 为了推动我国电子级过氧化氢技术的发展, 明确未来技术研发与更新的方向, 需要精准把握目前电子级过氧化氢纯化技术发展情况, 并了解相关产业的市场发展状况。基于此, 本文首先介绍了电子级过氧化氢的质量标准, 然后分别介绍了精馏纯化、萃取纯化、离子交换树脂纯化、膜分离纯化、结晶纯化五种纯化技术, 然后从技术垄断、研发深化、瓶颈突破三个维度总结了电子级过氧化氢市场的发展现状, 旨在为相关企业调整与优化技术研发方向提供指引, 从而通过自主创新为我国电子级过氧化氢工业产业的平稳、长效发展夯实基础。

关键词: 电子级过氧化氢; 质量标准; 纯化技术; 市场发展

中图分类号: TQ123.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-5167 (2026) 001-0010-03

Purification Technology of Electronic Grade Hydrogen Peroxide and Analysis of Its Market Development Status

Zhou Fan, Zhang Yinxia (Solvay Lantian (Quzhou) Chemicals Co., Ltd., Quzhou Zhejiang 324100, China)

Abstract: To promote the development of electronic grade hydrogen peroxide technology in China and clarify the direction of future technological research and development and updates, it is necessary to accurately grasp the current development of purification technology for electronic grade hydrogen peroxide and understand the market development status of related industries. Based on this, this paper first introduces the quality standards of electronic grade hydrogen peroxide, then separately introduces five purification technologies: distillation purification, extraction purification, ion exchange resin purification, membrane separation purification, and crystallization purification. It then summarizes the development status of the electronic grade hydrogen peroxide market from three dimensions: technological monopoly, deepening of research and development, and breakthrough of bottlenecks. The aim is to provide guidance for relevant enterprises to adjust and optimize the direction of technological research and development, thereby laying a solid foundation for the stable and long-term development of China's electronic grade hydrogen peroxide industry through independent innovation.

Keywords: electronic grade hydrogen peroxide; quality standards; purification technology; market development

电子级过氧化氢是高纯度化学品, 是大规模集成电路、半导体等微电子工业生产中常用的清洗剂、蚀刻剂, 多用来清洗硅片、剥离光刻胶或是蚀刻印刷电路板^[1]。此产品的纯度与洁净度均较高, 可提高电子元件的成品率并能优化产品性能。在我国微电子工业蓬勃发展过程中, 半导体与 LCD 产业规模逐步扩大, 因此, 电子级过氧化氢的应用需求量逐步提升。为了推动技术更新、促进产业发展, 有必要对电子级过氧化氢的纯化技术展开探讨, 并探寻电子级过氧化氢的市场发展状况, 从而探寻出适合我国国情的产业发展路径。

1 电子级过氧化氢质量标准

电子级过氧化氢的质量标准主要按照两个因素划分: 一个是纯度等级, 另一个是应用领域。现阶段, 国内外市场对于超净高纯试剂的应用需求越来越大, 因而超净高纯试剂生产逐步呈现出规模化发展趋势, 并且诞生了四类不同的质量标准: 第一种是 SEMI 质量标准, 此标准由国际半导体设备与材料协会颁布; 第二种是欧洲质量标准, 由德国默克公司推出, 是欧

洲化学试剂质量标准的代表; 第三种是日本质量标准, 代表公司是日本和光化学试剂制造商; 第四种是俄罗斯及独联体地区质量标准, 制定公司代表是 IREA。我国在高纯过氧化氢方面也制定了多个不同的质量标准, 如高纯试剂质量标准、MOS 质量标准、BV 级质量标准以及 MOS-VISI 级质量标准等, 但这些质量标准与半导体生产的实际要求存在一定差异。总体来看, SEMI 质量标准为通用标准, 多数国内外厂家均以其作为电子级过氧化氢提纯的主要标准。其中, SEMI 级规定过氧化氢的质量分数为 31.5%, 而总有机碳、金属杂质的总含量分别不能超过 10ppb 与 50ppb^[2]。

2 电子级过氧化氢的纯化技术

电子级过氧化氢纯化是先利用蒽醌法生产工业级过氧化氢, 然后对此原料展开提纯加工, 将其中的杂质全部去除, 制备电子级过氧化氢时, 金属离子、非金属离子的含量控制、洁净度控制是两大重点。目前常用的纯化技术主要有以下几种:

2.1 精馏纯化技术

在电子级过氧化氢纯化过程中, 精馏技术具有浓

缩、初步提纯两大功效。此技术是利用气液分离的方式将有机物去除，由于金属离子气化难度偏大，且有机物沸点也相对较高，因此，多数金属杂质会聚集在浓缩母液之中而被去除，从而完成过氧化氢纯化任务。但精馏过程中，气液难以完全分离，一些杂质会转化成雾状，在过氧化氢蒸汽向精馏中流动时，以雾状液体形态存在的杂质也会一同进入，这会影响到电子级过氧化氢的提纯效果。为了减少双氧水的分解风险，此技术一般在减压条件下实施，需利用蒸馏塔进行多级处理，从而将沸点存在差异的各个组分逐一分离出来。利用此方法纯化电子级过氧化氢，可将总有机碳、金属杂质质量分别控制在 10ppb 与 1ppb 以内，可以达到规定的质量标准。精馏技术主要作为电子级过氧化氢高纯度纯化的前置方法而使用，通常先利用抗氧化树脂将原料中的有机杂质去除，然后再采用精馏法继续滤除有机杂质及机械杂质。但精馏过程中，要求设备具有良好的密封性，操作时也要具有一定的稳定性，若是精馏过程中存在泄漏现象或是温度出现波动，均可能导致过氧化氢遭到污染。

2.2 萃取纯化技术

利用萃取技术提纯电子级过氧化氢时，以液液萃取法为主，由于在水相与有机相中过氧化氢的溶解度有所不同，因此，可用此方法完成分离与提纯过程。萃取时，需要使用萃取塔。塔中会注入氧化液，以之作为过氧化氢的有机相，同时还会添加呈酸性状态的纯水，其会以逆流状态与有机相进行接触。因二者的密度有所不同，因此，接触之后，有机相、水相的流向正好相反，前者会向上流而后者则向下流，进入筛板塔之后，这两个不同的相会被分散，转化成细小的液滴，经过二者的深层接触，原本存在于有机相中的过氧化氢，会逐步向水相之中转移。经过萃取处理后，萃取液会流入净化塔，在塔中将其中的有机物去除后，便可得到电子级过氧化氢产品。萃取塔中相邻界面控制、纯水酸度控制是利用萃取技术提纯电子级过氧化氢的关键，除了控制这些工艺参数外，还要将设备位差控制作为重点，以防止萃取过程中出现虹吸现象、导致操作稳定性下降或引发操作事故。液液萃取法具有操作过程便捷、产量不受限的优势，且提纯时能耗不高，但提纯质量偏低，主要用于电子级过氧化氢粗品的预提纯。

2.3 离子交换树脂纯化技术

电子级过氧化氢纯化过程中，离子交换树脂纯化技术发挥着重要作用，其能将金属离子、有机杂质有效去除。此方法是以有机碳的吸附功能为基础，结合阴阳离子交换树脂，通过其选择性吸附特性，滤除原

料双氧水中的金属离子，纯化效果可以达到 ppt 级。例如，为满足半导体及核电厂的高纯度过氧化氢应用要求，可利用特制的抛光树脂作为纯化材料，按照 1:2 的比例混合核子级的强酸性阳离子树脂与强碱性阴离子树脂，以增强离子交换树脂的交换容量，使之在纯化过程中具备更高的物理稳定性^[3]。纯化操作时需要经过三个步骤：一是预处理树脂，二是净化过氧化氢，三是树脂再生。此技术具有处理精度与杂质去除率均较高的优势，可以深度去除特定离子，然而此方法的应用缺陷是树脂材料应用成本偏高，为避免树脂遭到污染，纯化操作过程中对于操作条件的要求较为严格，且操作过程相对复杂。目前，在半导体领域，一些公司采取串联多个不同树脂床的方法，实现金属离子、非金属离子以及有机杂质的高效分离，可以得到高纯度的电子级过氧化氢，为半导体工业生产提供了高纯度的清蚀剂与蚀刻剂。

2.4 结晶纯化技术

结晶纯化技术在电子级过氧化氢纯化中也较为常用，此方法是指对温度进行合理调控，以便水结晶能有效析出，经过浓缩、初步提取等步骤，完成过氧化氢溶液的纯化提取过程。此技术应用了双氧水与水的熔点有所不同的原理，可在温度的精确控制下，使二者有效分离。操作实践中，需以含量为 30% 的双氧水作为原料，然后降低原料温度，使之达到 -0.89°C 以下，此时未达到双氧水的熔点，但达到了水的冰点，因此双氧水的液态并不会发生改变，但会出现水结晶与析出现象。之后再析出的水结晶全部滤除，便可获取到高浓度的过氧化氢溶液。一般情况下，结晶纯化技术可作为电子级过氧化氢纯化的前处理方法，利用此方法将溶液初步浓缩并剔除部分杂质之后，再继续使用精馏技术、离子交换树脂纯化技术或膜分离纯化技术展开进一步提纯。此技术具有操作便捷、水溶性杂质去除效果良好的优势，但操作时要重点把控温度控制环节，温度应降低到适合标准，不可过高或过低，否则会导致双氧水出现分解或结晶现象，会对电子级过氧化氢的纯化效果产生不利影响。

2.5 膜分离纯化技术

此技术是高效提纯电子级过氧化氢的主要方法，是指利用特定孔径的膜对过氧化氢溶液进行过滤处理，以将其中的颗粒杂质以及有机杂质全部去除的方法。应用的是膜的筛分原理，操作过程较为简单，并且不会产生较高的能耗，提纯过程中也不会出现二次污染现象，该技术一般在去除微米级、亚微米级颗粒物时较为常用，可以提纯出符合 SEMI 质量标准的电子级过氧化氢。常用方法主要有三种：一是渗透法，即

采用孔径尺寸不超过 1nm 的膜进行反渗透处理,可在优先吸附功能、毛细管流动功能支持下,实现过氧化氢溶液的有效净化;二是超滤法,超滤过程中所应用的膜孔径大小一般高于 1nm、低于 100nm,主要用于拦截分子体积超过过氧化氢分子 10 倍的大分子杂质;三是微滤法,所用膜的孔径最小为 0.1 μm ,最大不超过 10 μm ,除了能滤除大分子杂质以外,还能过滤悬浮颗粒物^[4]。然而膜分离时易因操作压力过大而导致膜破损,且需应用抗污染性强的膜材料,并对膜材料进行定期清洗与维护,方可保障其在纯化电子级过氧化氢时的性能。此方法一般与精馏技术或是离子交换树脂纯化技术联合应用,从而构建多级纯化系统,提取出高纯度的电子级过氧化氢产品。

3 电子级过氧化氢市场发展现状

3.1 技术长期被跨国企业集团垄断

当今时代,信息产业蓬勃发展,产业发展涉及的电化学产品需求量逐步增长。然而目前,电子级过氧化氢是国际高端垄断产品之一,其生产技术由美、德、日等国家的跨国企业集团长期垄断。这些企业借助其优先研发的优势,掌握了离子交换树脂纯化技术、膜分离纯化技术等先进电子级过氧化氢纯化技术专利,构建了垄断型市场结构。如德国默克公司、日本三菱化学公司,对产业链进行了垂直整合,全面控制从原料提纯到终端包装的各个环节,可生产出金属杂质含量低于 0.1ppb 的高纯度电子级过氧化氢。除了上述技术层面的垄断外,市场渠道垄断现象也较为明显。部分跨国企业集团与晶圆代工厂展开合作,垄断了全球超过 90% 的电子级过氧化氢销售市场。此外,跨国企业持续加大电子级过氧化氢制备技术的研发投入,技术更新周期只需 2 到 3 年,牢牢占据技术领先地位。

3.2 国内纯化技术研发逐渐深化

我国自上世纪八十年代开始,逐步开展电子级过氧化氢制备技术的研究。在“十三五”期间,取得了突破性进展。国家推出了科技重大专项支持项目,北京、上海等地从事试剂研究、微电子研究的多家机构,纷纷投身于离子交换树脂纯化技术与超临界萃取技术的研发。例如,北京化工厂投资建设了 MOS 级生产线,在多级精馏技术的基础上,结合应用离子交换耦合工艺,可将过氧化氢中含有的金属杂质含量降低到 0.5ppb 以下,达到 SEMI G3 级质量标准的要求。与此同时,华东理工大学在非对称膜分离技术研究方面取得了重大突破,对膜孔径分布进行了合理优化,可有效截留颗粒杂质,能将每毫升溶液中的产品颗粒数控制在 100 个以下。另外,我国采取产学研用协同创新的方法,如由中科院、化学厂等多个机构联合研发催

氧化法等先进技术,使过氧化氢的纯化效果达到了 99.9999%^[5]。

3.3 超净高纯试剂逐步突破瓶颈

在电子级过氧化氢国产化发展的过程中,超净高纯试剂技术的突破发挥了重要作用。我国一些化工企业不断升级生产设备、积极创新生产工艺,提高了颗粒控制成效,并取得了良好的有机物去除效果。如上海新阳公司在亚沸蒸馏-超滤联用技术研发方面投入了大量资金与人力,取得了将产品颗粒数控制在每毫升 50 个以下的研究成果,达到了 0.28 μm 的制程要求。包装方面,还引进了全自动氮气吹扫灌装系统,可防止电子级过氧化氢产品包装环节出现二次污染,并能提高运输过程中的产品稳定性。又如,兴福电子在电子级过氧化氢生产时采取在线监测系统,能全过程监测与控制金属杂质,可确保电子级过氧化氢产品的产品批次一致性达到国际标准。然而,在 14nm 以下制程需应用的 G5 级制剂研发方面还存在一定的技术瓶颈,目前仍需从国外进口,但国家针对性出台了多项半导体材料国产化政策,我国科研单位及相关企业正在逐步深化此方面的研究,预计在不久的将来,可以实现 G4 级、G5 级试剂的规模化生产。

4 结语

由于我国半导体芯片制造、LED 制造产业逐步发展壮大,电子级过氧化氢市场活力逐步被激发。在此背景下,兼具技术与资源优势的机构及企业,应着力加强电子级过氧化氢制备技术的研究,并需同步展开生产环境优化研究、包装方式改革研究、包装材料创新研究,以便构建更加系统与科学的电子级过氧化氢质量管控体系,在合理引进国外技术、积极推动自主创新的基础上,通过兼容并蓄、合理改革与创新优化,逐步提升我国电子级过氧化氢制备水平,从而为工业产业的持续性、创新性发展提供有力支持。

参考文献:

- [1] 周凡. 试析电子级过氧化氢的制备 [J]. 中国化工贸易, 2020,12(13):99-100.
- [2] 刘选梅. 肺炎克雷伯菌烷基过氧化氢还原酶 C 的表达纯化及其活性测定 [J]. 中国病原生物学杂志, 2020,15(8):891-896.
- [3] 文兆宇, 韩娜, 李彦光. 电化学二电子氧还原制备过氧化氢研究进展 [J]. 物理化学学报, 2024(2):40.
- [4] 刘欢, 王琪. 蕙醌法在过氧化氢制备工艺中的应用 [J]. 天津化工, 2023,37(4):112-115.
- [5] 李晓锋. 电子级高纯化学品纯化技术进展与国产化挑战 [J]. 现代化工, 2022,42(5):10-14,19.