

球形微米和纳米级 SiO₂ 生产新工艺

纪崇甲

(中国科学院力学研究所 北京 100080)

摘要: 用直流电弧等离子体技术, 熔化和汽化 SiO₂ 经骤冷和集尘, 制取球形微米和纳米级 SiO₂, 可应用于电子封装材料。

关键词: 直流电弧 等离子体 球形 SiO₂ 电子封装材料

一、球形微米和纳米级 SiO₂ 的工艺流程

采用直流电弧等离子体产生 3000-7000K 的高温气体作热源, 将一定粒度的 SiO₂ 粉体喷射到等离子体焰中, 粉体受热熔化和汽化, 经特制的骤冷器进行骤冷, 再经重力收集, 旋风收集 (微米级) 和布袋集尘 (纳米级), 在 1-2 秒钟内, 就可得到球状微米级和纳米级 SiO₂ 粉体, 工艺流程图 1 所示。

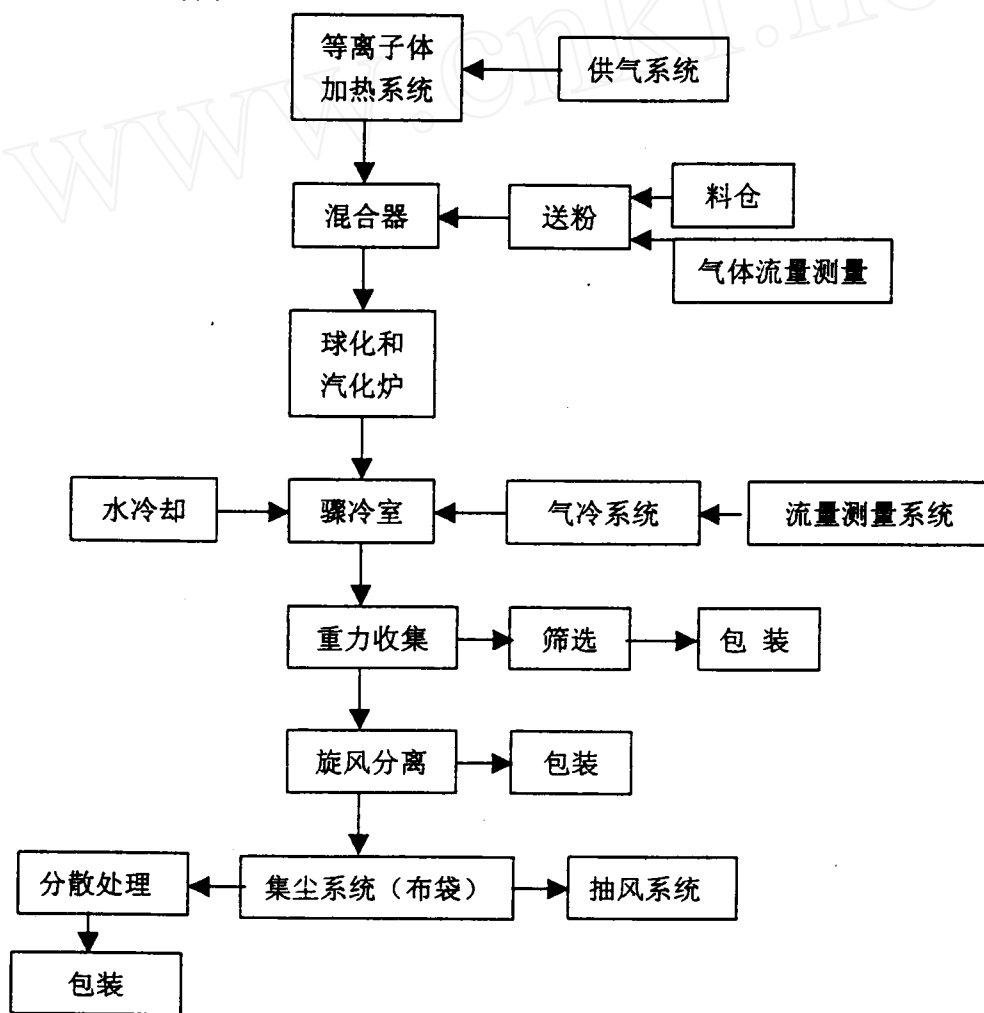


图 1 等离子体法制备 SiO₂ 工艺流程

二、球形微米和纳米级 SiO₂ 的主要技术指标

1、球形微米级和纳米级 SiO₂ 的化学成份

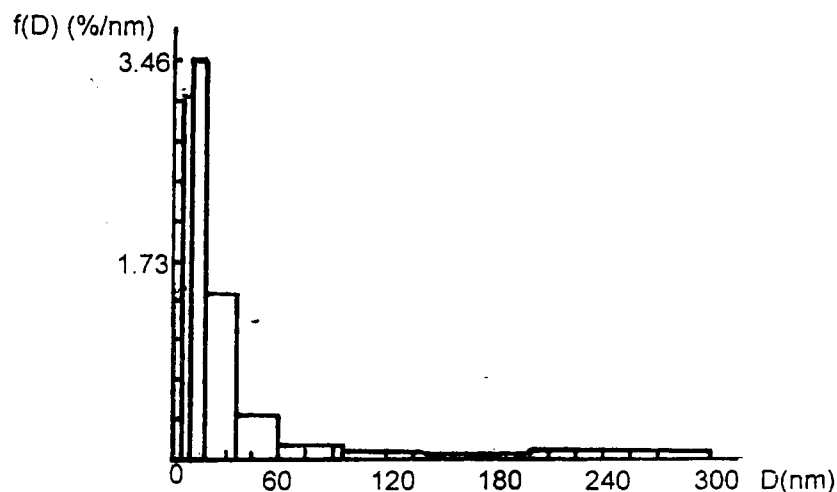
项目	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ⁻² (10 ⁻⁶)	Na ⁺ (10 ⁻⁶)	Cl ⁻ (10 ⁻⁶)	放射性 a≤Bq/Kg
指标	99.92	0.016	0.034	0.037	3.04	5.40	1.77	134.9

2、球形微米级 SiO₂ 作环氧模塑料应用试验性能表

项目	单位	指标
胶化时间 (175℃)	S	30
螺旋流动长度 (175℃)	Cm	75
比重	G/cm ²	1.94
弯曲强度 (室温)	Kg/cm ³	1334
弯曲模量 (室温)	Kg/cmm ²	1730
玻璃化温度 (T _g)	℃	135
热膨胀系数 a ₁ 、a ₂	(10 ⁻⁶)/℃	12.2 46.1
燃烧性	UL-94	FV-0
体积电阻率	10 ¹⁵ Ω·cm	9.2

用国产球形硅粉制备的环氧模塑料主要性能已基本达到了用进口球形硅粉的水平。

1. 塑料的热膨胀系数低。采用球形硅粉主要目的是增加填充料有用量，降低膨胀率，已降低 12.2PPm，与用进口料相同，还能保持良好的流动性，螺旋流动长度 75 cm，也与用进口料相同。这项指标对考核球形硅粉来讲是最重要的指标。



Histogram of Particle Size Distribution

Mean Size D=42.3(nm) Median Size d=18.4(nm) Distribution Spread B=61.3(nm)

图2 X射线小角散射法测量 SiO₂ 粒子直方分布图

2. 模塑料的体积电阻率高, 已达到 $9.2 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ 。该项目指标要求大于 $1 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ 即可。

3. 机械强度高, 弯曲强度大于 1300, 已能满足要求, 略低于进口料。

4. 耐热性能好, 玻璃化温度与进口料相同。

5. 阻燃性能达到 FV-0 级, 阻燃性能最好的级别就是 FV-0 级。

3、球形微米级 SiO_2 的球化率 90% 左右, 单台设备年产量为百吨级。

4、纳米级 SiO_2 主要技术指标

比表面积 = 200-300 m^2/g , 无硬团聚。采用 x 射线小角散射法测量纳米级 SiO_2 的平均粒径 $D=42.3 \text{ (nm)}$ 中位径 $d_{50}=18.4 \text{ (nm)}$ 其分布如图 2 所示。

采用透射电镜测量纳米级 SiO_2 粒子的形状呈球形, TEM 放大 10 万倍的照片如图 3 所示。

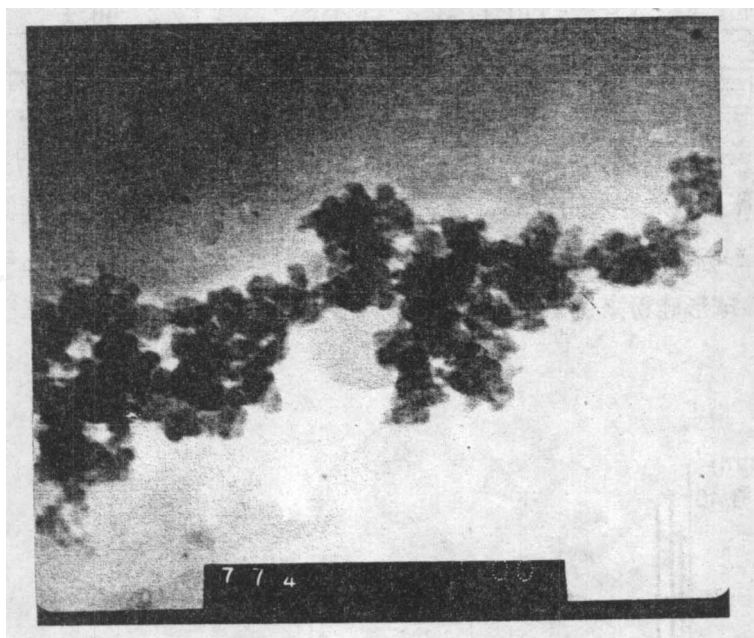


图 3 TEM (放大 10 万倍) 照片

三、球形微米和纳米级 SiO_2 的用途

球形 SiO_2 的主要用途是做电子封装材料。

1、目前, 世界上每年生产 18 万吨 SiO_2 电子封装材料, 研磨法制取的 SiO_2 占 70% 左右。球形 SiO_2 每年销量 2-3 万吨。不规则 SiO_2 在封装时其封装密度小, 在温度变化时其膨胀系数大, 这对电子元件会造成不稳定, 而球形的 SiO_2 做封装材料时, 由于提高了致密性, 其密度增大, 结果使膨胀系数缩小, 提高了电子元件工作的稳定性和可靠性。塑料封装大规模、超大规模集成电路所需环氧模塑料, 它的填充料大部分或全部都是球形二氧化硅粉 (俗称硅粉), 其重量占模塑料重量的 80%—90%。所以球形硅粉的质量及其国产化就显得十分重要。

中国科学院曾承担国家“七五”、“八五”、“九五”环氧塑封料项目的科技攻关, 均通过国家鉴定及验收, 研究成果已转化成产品满足国内市场需求, 所需球形硅粉是进口日本的。原材

料国产化，特别是球形硅粉的国产化尚未解决。因此，目前急需解决球形 SiO₂ 国产化。

2、纳米级 SiO₂ 也可作电子封装材料。

目前，国外（日、美、欧等）广泛采用有机硅改性环氧树脂，即通过两者之间的共混、共聚或接枝反应而达到既能降低环氧树脂内应力又能形成分子内增韧，提高耐高温性能，同时也提高有机硅的防水、防油、抗氧性能。但其需要的固化时间较长（几个小时到几天），要加快固化反应，需要在较高温度（60℃至 100℃以上）或增大固化剂的使用量，这不但增加成本，而且还难于满足大规模器件生产线对封装材料的要求（时间短、室温封装）。将经表面活性处理后的纳米 SiO₂，充分分散在有机硅改性环氧树脂封装胶基质中，可以大幅度地缩短封装材料固化时间（为 2.0-2.5 小时），且固化温度可降低到室温，使 OELD 器件密封性得到显著提高，增加 OELD 器件的使用寿命。

此外，纳米级 SiO₂ 还广泛应用于高分子复合材料，塑料、涂料、橡胶、颜料、陶瓷、胶粘剂、玻璃钢、药物载体，化妆品及抗菌材料等，对传统产品改性，提档换代具有划时代意义。

四、球形微米级和纳米级 SiO₂ 应用市场

1、电子行业是全球近几十年来发展最快的产业，也是我国改革开放以来发展最快的产业，目前我国电子行业水平比发达国家落后 15 年。电子封装业是微电子行业的重要组成部分，随着微电子工业的发展，封装向小型化、高性能、高可靠性和低成本方向发展。目前全球环氧封装料全年产量达 18 万吨，石英微粉填料约占重量的 70%，高档球形无定形石英微粉年需求超过 4 万吨。我国约需 2500 吨，全靠国外进口。我国是电子产品消耗大国，但却是原件生产小国。为了改变这种局面，国家正在制定鼓励发展电子产品的优惠政策，着手筹建北京、上海南北两大微电子基地。国内有外资、合资、内资企业 200 余家生产电子封装件，年生产能力 IC67.26 亿块、TR174 亿只，到 2003 年我国 IC 需求量达 334 亿只。近年一些海外大公司为降低封装成本，纷纷寻求材料当地配套，这些都是为我国开发高档电子封装材料带来前所未有的机遇。应用自主开发的工艺技术和设备，充分利用国内的优质原料和低廉的人力、电力资源，生产球形无定形石英微粉，以满足国内市场需求，并相机进入国际市场。

2、纳米 SiO₂ 应用市场

除微电子封装材料外还可以应用于其他领域，纳米级 SiO₂ 还广泛应于高分子复合材料，塑料、涂料、橡胶、颜料、陶瓷、胶粘剂、玻璃钢、药物载体，化妆品及抗菌材料等，对传统产品改性，提档换代具有划时代意义。

参考文献：略