

高纯超细电子级粉体材料产业化技术

张深强 (佛山市松宝电子功能材料有限公司, 广东 佛山 528000)

摘要: 本文分析了高纯超细电子级粉材加工工艺, 主要包含固相法、液相法以及气相法, 然后详细探讨了电子极粉体产品产业化发展要点。

关键词: 高纯超细; 电子极; 粉体; 产业化

0 引言

高纯超细电子级粉体物质的产业化发展涉及电子浆料所需的金属粉, 像高纯超细钯银粉、银粉、铜粉以及镍粉等实现产业化, 与电子陶瓷所需的非金属粉, 像高纯超细电子级 TiO_2 、 CaCO_3 、 SrCO_3 、 BaCO_3 、 BaTiO_3 、 BCZT 等实现产业化。

1 高纯超细电子级粉材加工工艺

1.1 固相法

1.1.1 机械粉碎法

机械粉碎法是借助碎机把材料直接磨碎成超细粉。常见的粉碎机有: 球磨机、振动球磨机、行星磨、气流磨以及塔式粉碎机等。德国与日本已经研制出“双缝球磨机”, 澳大利亚开发的高温高压球磨机已实现商品化。

1.1.2 固相反应法

固相反应法是将金属盐和金属氧化物根据配方完全混合, 通过研磨后再开始煅烧, 形成固相反应后获得超细粉和再研磨获得超细粉。

1.2 液相法

1.2.1 沉淀法

沉淀法又包含直接沉淀法、均相沉淀法与共沉淀法。①直接沉淀法: 是直接添加沉淀剂获得超细粉的工艺, 如加工 SrTiCO_3 、 BaCO_3 、 PbTiO_3 与 TiO_2 等产品; ②共沉淀法: 把含有 2 种或 2 种以上的金属离子水液体和 OH^- 、 CO_3^{2-} 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 结合, 获得难溶性氢氧化物、 CaCO_3 、草酸盐等成分, 然后加热降解获得混溶氧化物粉体; ③均相沉淀法: 使用液体中反应出现的沉淀剂加工超细粉体, 主要特征是不会融进其他杂物, 而且还防止了沉淀反应的部分不均匀度。均相沉淀法加工出的超细产品纯度高、直径小, 粒度均匀, 相较于直接沉淀法与共沉淀法前景更好。

1.2.2 水热法

这是一种加工超细粉的新科技, 是从地球化学行业发展出来的。其是一种经过在高温高压水里的化学

反应产生超细粉沉淀的工艺。用水热法能够大量得到常规条件下无法获得或很难获得的粒径由几个纳米至几百个纳米的产品。

用水热法加工的超细粉体, 既具备粉末细、纯度高、扩散性好、没团聚以及绿色环保等特征, 还能加工许多新的化合物与烧结体, 该方法在日、美等国家快速发展, 制造 BaTiO_3 、 SnO_2 、 ZrO_2 、 GeO_2 与 Fe_3O_4 等产品常用水热法。

1.2.3 溶胶-凝胶工艺

近些年, 溶胶-凝胶工艺快速发展, 是一种重要的超细粉材加工工艺, 主要特征是可以低温合成无机物, 可以从分子水平规划与管理原料的均匀度和粒度, 获得高纯超细、均匀的产品。该工艺是依靠金属醇盐的水解和聚合反应加工金属氧化物与金属氢氧化物的产品, 然后浓缩为透明凝胶; 凝胶通过干燥、热处置后能获得粒径在几百纳米以内的氧化物超细粉。

原来有人将不同粉料加工工艺进行对比, 发现若传统陶瓷工艺得分是 100 分的话, 那么沉淀法是 200 分, 溶胶-凝胶法是 400-500 分。由此得知, 溶胶-凝胶工艺的实用性很大, 是加工超细粉料最具前景的一种工艺。昆明冶金研究中心就采取溶胶-凝胶工艺加工出了电子级 Bi_2O_3 产品, 产品已经投放西南、上海和深圳等市场上, 且获得了良好的经济收益, 是该研究中心的一种新产品。具体工艺流程如下: 含 Bi 材料-酸溶-化学液相组合-下沉-沉淀杂质脱水或增温降解 Bi_2O_3 粉材。所得成品中 Bi_2O_3 的浓度超过 99.7%, 高过分析纯 99.5% 和化学纯 99%, 其粒度粒径仅有 $1\mu\text{m}$ 左右, 完全能够满足电子工业所需。

1.2.4 水解法

水解法即把水加进金属烃化物内而得到超细粉的工艺。水解反应的物质通常是氢氧化物、水合物等, 经过水解脱水能够获得纯度很高的陶瓷超细粉体。该方法既能加工高纯均匀的产品, 并且组分可控, 基本可以实现化学计量标准。当前已研发出的能水解的醇

盐较多, 超过 34 种, 例如 CaCO_3 、 SrCO_3 、 BaCO_3 、 BaTiO_3 、 Sb_2O_3 、 NiO 、 SiO_2 以及 Bi_2O_3 等超细粉末常用这种工艺获得。水解法用于电子陶瓷产品加工与薄膜工艺中有良好前景。

1.3 气相法

气相法是基于物质蒸气的聚集与气体组分的化学反应而令固体粒子形成的办法。该方法极易控制环境, 针对氧化物、氮化物以及碳化物等都能采用气相法加工超细粉体。气相法又包含如下几类: 气相蒸发法、溅射法以及 CVD 法等等。其中, 气相蒸发法即在惰性气体内, 令材料蒸发气体, 再和惰性气体冲突最后冷却凝结产生超细粉体。例如, SiC 、 TiO_2 、 SiO_2 以及 Al_2O_3 等就能够采用气相蒸发法加工。按照蒸发加工形式的差别又能分成电阻加热、高频感应加热以及等离子体加热等方法, 其中, 等离子加热法属于一种有效与发展前景可观的技术。CVD 法属于一种或多种气体经过热、光、磁等反应而出现热分解、还原和其他反应, 由气相内产生超细粉体的技术, 即 CVD 法。

2 电子浆料所需的高纯度、超细电子级金属粉实现产业化

原料: 采用高纯度金属单质物料, 其提纯工艺非常成熟, 因此直接选择满足工艺标准的金属钯、金属银、金属铜以及金属镍为主要材料; 采取 ICP 监测杂质, 满足标准即可。

加工金属硝酸盐, 因加工过程会形成 NO 、 NO_2 等有毒、有颜色以及难闻的气体, 因此要注重废气吸收与治理。

采取沉淀法加工超细金属粉, 具体流程如下:

选择产业化加工所需的管道、用具, 要考量抗腐蚀性。酸性材料要选择 PP 管及容器、玻璃、搪瓷反应釜等用具; 碱性材料选择 316 不锈钢设备。全程尽可能在管道或是容器内反应、拌和、混合与洗粉, 防止人为及环境等因素影响材料纯度。

母液金属离子溶液与还原剂溶液的含量、温度, 属于合成反应速度的核心, 反应越迅速, 材料粒径越小, 也极易团聚。因此要把控适宜的含、温度, 以在研发期间找出有效范围, 试产过程拓展工艺范围, 在反复、简单加工中, 追求产品可靠性、统一性。

加入分散剂; 液体内的金属离子有电荷, 金属材料沉淀反应属于还原反应, 电荷是出现变化, 选用分散剂直接关系到粉体分散性, 还不得带入人为杂物。通过反复试验, 选择适合钯银粉体系的中性, 水溶性

碳长链体系分散剂 FHA-01, 分别添加金属离子母液与还原剂液体。沉淀反应完成后能够添加酶 FHA-02 (酶), 将 FHA-01 分解为易溶到水里的糖类, 经过洗涤清除。

金属粉加工属于还原反应, 要选用适当的还原剂, 其决定了反应快慢, 水合肼还原快于抗坏血酸, 加工银粉时, 水合肼加工出的粉体为黑色、深灰色超细银粉和纳米银粉。抗坏血酸加工出的是浅色、灰白色大粒径银粉材料。

加工晶种, 提前 10min 合成适量的金属粉, 即先打样板, 然后根据样板生长。

严控搅拌速度, 速度能调, 不同转速将影响反应速率、金属粉分散性、统一性。若未搅拌, 钯银粉均会生长为金属片状。

匀速将母液滴入还原液内, 这是确保反应条件尽可以统一, 采取恒温、恒定的搅速, 加工出超细球形金属材料;

金属粉要用恒温去离子水清理, 滤饼要用有效的烘干机, 为避免金属粉氧化与后续团聚, 采用低温烘干机, 像真空干燥, 能将温度保持在 100°C 以下, 甚至能用 $33\sim 37^\circ\text{C}$ 的冷压机, 不大于合成温度, 防止出现团聚。

金属材料测量主要采用仪器测量, 用 SEM 观察产品微观形貌, 能用 2000 倍观察分散性, 20000 倍观察产品微观尺寸。比表面积采取流动吸附色谱法检测。粒度粒径检测采取激光衍射法测定亚微米粒度。Ba、Fe、Na、Mg、Sr 等成分浓度的测量采取 ICP 法。另外, 差热研究粉体每个温度点的重量改变, 荧光精准确定钯银比例, 衍射研究粉体结晶效果, 振实密度仪研究粉体密度等, 由此确保了及时了解粉体稳固性、统一性。

电子浆料选择高纯超细金属粉, 操作的可控性、稳固性、统一性属于判定产业化是否成功的重要因素, 如此就能够连续稳定加工, 投入市场, 适应用户需求。

3 电子陶瓷专用高纯超细电子级非金属粉体材料的产业化

涉及高纯超细电子级 TiO_2 、 CaCO_3 、 SrCO_3 、 BaCO_3 、 BaTiO_3 、BCZT 等产业化。

高纯超细电子级 TiO_2 、 CaCO_3 、 SrCO_3 、 BaCO_3 、 BaTiO_3 、BCZT 等属于电子元器件内电子陶瓷专用原料。经参与电子元器件用的新原料研发、测试、试产、加工管理过程, 积累了大量实践经验, 加快电子材料

从 5–10 μm 迈向 1–0.2 μm 新材料时代, 有着划时代作用, 有效使用了理论知识和实践。

3.1 挑选加工工艺

如沉淀法、鼓泡法、草酸法、常压水热法、高压水热法以及溶胶—凝胶法等, 需要根据产业化可行性、可控性、用具安全性以及粉体性价比科学选用。

BaTiO₃ 一般选择草酸共沉淀法, 加工出的 BaTiO₃ 明显加大了 PTC、MLCC 的电性能, 降低成本。

采取常压水热法加工了四组分的 BCZT, 该项目非常困难。4 组分水热法 BCZT 是 MLCCY 料的重要材料, 打败了由博士后引领的高压水热法 BaTiO₃ 项目组与固相法 BaTiO₃ 项目组, 脱颖而出, 价值极大。

高纯超细电子级 CaCO₃、SrCO₃、BaCO₃、均采用 CO₂ 鼓泡法, 方法环保绿色, 替代了碳铵法。其中, CaCO₃ 申请了两项专利加以保护。是 MLCC, 5G 微波部件的重要材料。

高纯超细电子级 TiO₂ 用 TiCl₄ 水溶液加入 100℃ 纯水里的水热反应法, 加工的粉体领先国内外, 十分漂亮, 还申请专利保护。

因此合适的加工方法十分关键, 关乎粉体命运。

3.2 原材料挑选, 易得、易提纯, 可节约成本

高纯超细电子级 CaCO₃, 选择石灰粉或是 CaCl₂; 高纯超细电子级 CaCO₃ 费用从进口 120 元/kg 降至 30 元/kg。高纯超细电子级 TiO₂ 用 TiCl₄, 防止铁杂质与 SO₄²⁻ 干扰电子元件质量。高纯超细电子级 TiO₂ 同样由进口 300 元/kg 降至 30 元/kg。鼓泡法选择食品级 CO₂ 替代 NH₄HCO₃ 与 NH₃·H₂O 的沉淀剂, 防止氨氮污染生态系统, 环保绿色。

3.3 设备选型

按照工艺需求选取各类反应釜、泵、过滤器、自制非标重要部分同样可以提升产品核心竞争力; (一种加工高纯超细纳米级 CaCO₃ 的设备, 实用新型, ZL 2017 2 0233988.5), 针对产业化发展有重要作用。

3.4 工艺规划

纯度、含量、温度、分散剂挑选、晶种加工、滴加速度、转速及压力等。举例 (一种碳酸钙的提纯方法, 发明专利, ZL 2012 1 0200396.5) (一种二氧化钛的制备方法, 发明专利, ZL 2013 1 0162926.6)

3.5 监控系数

过程监测温度、含量、速度及压力等, 半成品、成品测量比表面积范围、杂物、电镜形貌、粒度尺寸、水分、灼烧失重等等。

3.6 新材料规划

要通过许多正交试验、信息研究, 捕捉重要细节及因子, 克服技术瓶颈, 方可大试量产, 持续生产, 满足用户及市场的需求。例如高纯超细金属粉加工中, 经加入控制某类杂物 0–5ppm, 就可以严控比表面小于 2m²/g, 杂物把控在 5–12ppm 以内, 表面积就保持在 2–2.5m²/g 内, 杂质管理 > 12ppm, 比表面积就 > 2.5m²/g。

因产业化技术牵扯企业利益, 因此有些关键技术仅仅是点到即止。但方向、思维正确, 后人需要反复实验和反思, 必行能取得更好成绩, 为电子元器件行业做出伟大贡献。

举例了解电子级 CaCO₃ 的进化:

2000 年, 中国山东东营钙 5 μm , 比表面积 < 1m²/g; 2000 年前, 中国江苏通州 CaCO₃ 8 μm , 比表面积 < 0.5m²/g; 2005 年, 中国上海 CaCO₃ 1–5 μm , 比表面积 < 3m²/g; 2008 年, 江苏无锡 CaCO₃ 1–2 μm , 软团聚, 比表面积 < 4m²/g; 2008 年, 日本 CaCO₃ 1.5 μm , 比表面积 2.5m²/g; 分散性好。

中国佛山松宝生产 0.1–0.3 μm , 比表面积约 6m²/g 的超细 CaCO₃ 电镜扩大 16000 倍, 占领市场。

电子元器件行业由于电子原料的高纯超细, 质量及性能快速提高, 赶超日、美等国, 近 10 年来, 电子元器件行业始终享受高纯超细产品的红利。

总之, 新材料的产业化发展一般围绕高纯、超细 (1 μm –0.1 μm 以内)、电子级, 补偿了我国技术空白, 明显减少了电子元器件重要材料费用, 将日、韩、美等国家的进口材料用国产化取代, 为国内电子元器件用新材料的进步做出巨大贡献。

参考文献:

- [1] 武英峰. 振动磨分级系统在电子级高纯超细硅微粉生产中的应用 [J]. 功能材料, 2016, 47(S2): 139–141.
- [2] 谈高. 天然脉石英制备高纯超细硅微粉及其应用研究 [D]. 绵阳: 西南科技大学, 2013.
- [3] 张锦化, 侯书恩, 吴红丹. 天然高纯石英制备电子级硅微粉的实验研究 [J]. 非金属矿, 2008(05): 26–27+31.
- [4] 杨涛, 蒋述兴. 高纯超细电子级石英粉的制备技术综述 [J]. 化工矿产地质, 2006(03): 185–188.
- [5] 陈文龙. 我国新材料产业化发展现状浅析 [J]. 高科技与产业化, 2005(12): 3.
- [6] 徐凤琼, 刘云霞, 窦明民. 高纯超细电子陶瓷粉体材料的制备 [J]. 有色冶炼, 1998(05): 57–60.