

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C01B 33/023 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510021670.2

[43] 公开日 2006 年 9 月 13 日

[11] 公开号 CN 1830774A

[22] 申请日 2005.9.15

[21] 申请号 200510021670.2

[71] 申请人 成都理工大学

地址 610059 四川省成都市二仙桥东三路 1
号成都理工大学

[72] 发明人 林金辉 叶巧明 汪 灵 刘 菁
丁 艺 常嗣和 范良明

权利要求书 2 页 说明书 5 页

[54] 发明名称

一种用天然粉石英制备高纯球形纳米非晶态
硅微粉的方法

[57] 摘要

本发明涉及采用以价格低廉的天然优质粉石英矿物为基本原料,采用溶胶-凝胶技术,在分散剂和球形催化剂存在条件下制备了符合电子封装材料要求的高纯球形纳米非晶态硅微粉材料,属于矿物材料领域。制备的高纯球形纳米非晶态硅微粉材料粒径为 50nm~100nm,粒子分布均匀,分散度高,球化率达 85~95%,呈无定形结构。产品的 SiO₂ 百分含量达 99.89~99.95wt%。杂质含量为: 0.008~0.012wt% Al³⁺; 0.001~0.004wt% Fe₂O₃; 2.0~4.0ppm Na⁺; ≤1ppm Cl⁻; ≤1ppm SO₄²⁻。所制备的高纯球形纳米非晶态硅微粉材料热稳定性高,在 1000℃ 以下煅烧未产生晶化。

1. 一种以价格低廉的天然优质粉石英矿物为基本原料, 采用溶胶-凝胶技术制备高纯球形纳米非晶态硅微粉的方法, 制备的高纯球形纳米非晶态硅微粉可用作大规模、超大规模集成电路封装的高品质填料。

2 一种利用价格低廉的天然优质粉石英矿物制备高纯球形纳米非晶态硅微粉的方法, 其特征有如下工艺步骤:

(1) 对天然粉石英进行除杂处理。取一定量的粉石英, 加入0.8~1.2mol/L的盐酸, 使粉石英完全浸没在酸中, 搅拌10~20分钟, 加入蒸馏水洗涤, 洗至用AgNO₃检测没有氯离子, 过滤后将滤饼烘干。

(2) 将按步骤(1)制备的粉石英原料与碳酸钠按摩尔比 1: 3~3.5 的比例均匀混合, 置熔炉中进行熔融反应, 控制熔制温度为 950±5℃并保温半小时, 得到固体硅酸钠。

(3) 将经步骤(2)高温熔融反应完全的固体硅酸钠缓慢冷却至室温并加入蒸馏水, 在煮沸的条件下溶解, 过滤得到澄清的硅酸钠溶液。

(4) 按氨水用量1.0~2.0mol/L、无水乙醇用量10~20%、聚乙二醇-6000 用量0.3~1.0g/L 配制基液, 维持基液pH值在10.6~11.2范围。

(5) 将浓度为1.6~2.0mol/L的硫酸溶液和按步骤(3)制备的浓度为1.1~1.7g/L硅酸钠溶液一起缓慢滴加到按步骤(4)配制的基液中, 并调节硫酸和硅酸钠的滴定速度, 使pH值维持在8~10范围, 同时强力搅拌。

(6) 按步骤(5)在硅酸钠溶液滴加完后, 反应20~30分钟, 快速滴加硫酸, 使体系的pH值快速降低到4~6, 并降低搅拌速度, 逐步形成硅凝胶粒子悬浮液。

(7) 将步骤(6)制备的硅凝胶粒子悬浮液陈化2~3小时。

(8) 将步骤(7)制备好的硅凝胶用蒸馏水洗涤至用BaCl₂检测没有硫酸根, 抽滤成滤饼, 在滤饼中加少量的无水乙醇作为分散剂, 混合均匀, 100~110℃烘干。

(9) 将步骤(8)制备的样品研碎, 置于熔炉中, 加热到600±5℃并保温30分钟, 所得的白色粉末为高纯球形纳米非晶态硅微粉。

3. 权利要求1所述的高纯球形纳米非晶态硅微粉的制备方法及权利要求2所述的高纯球形纳米非晶态硅微粉的制备工艺, 其特征在于该材料是采用以价格低廉的天然优质粉石英矿物为基本原料。

4. 权利要求1所述的高纯球形纳米非晶态硅微粉的制备方法及权利要求2所述的高纯球形纳米非晶态硅微粉的制备工艺, 其特征在于该材料的SiO₂重量百分比达99.89~99.95%。

5. 权利要求1所述的高纯球形纳米非晶态硅微粉的制备方法及权利要求2所述的高纯球

形纳米非晶态硅微粉的制备工艺，其特征在于该材料具有 $0.008\sim 0.012\text{ wt\%Al}^{3+}$ ； $0.001\sim 0.004\text{ wt\%Fe}_2\text{O}_3$ ； $2.0\sim 4.0\text{ ppm Na}^+$ ； $\leq 1\text{ ppm Cl}^-$ ； $\leq 1\text{ ppm SO}_4^{2-}$ 的低杂质含量。

6. 根据权利要求1所述的高纯球形纳米非晶态硅微粉的制备方法及其权利要求2所述的高纯球形纳米非晶态硅微粉的制备工艺，其特征在于该材料的粒径为 $50\text{nm}\sim 100\text{nm}$ ，粒子分布均匀，分散度高，球化率为 $85\sim 95\%$ 。

7. 根据权利要求1所述的高纯球形纳米非晶态硅微粉的制备方法及其权利要求2所述的高纯球形纳米非晶态硅微粉的制备工艺，其特征在于该材料呈非晶态，热稳定性高，在 1000°C 以下煅烧未产生晶化。

一种用天然粉石英制备高纯球形纳米非晶态硅微粉的方法

一、技术领域

本发明涉及采用以价格低廉的天然优质粉石英矿物为基本原料,采用溶胶-凝胶技术制备高纯球形纳米非晶态硅微粉的方法,属于矿物材料领域。本发明制备的高纯球形纳米非晶态硅微粉可用作大规模、超大规模集成电路封装的高品质填料。

二、技术背景

粉石英矿是一种天然产出的粉状石英矿床,由微晶质的石英岩风化形成的一种新型硅原料【余志伟,漆小鹏,胡小萍等.西部粉石英矿开发利用研究[J].中国非金属矿工业导报,2002,(3)】。我国粉石英矿资源丰富,据不完全统计,仅江西、湖南和贵州等地粉石英矿远景储量就达1.5亿吨【牟国栋,施倪承,马喆生等.粉石英在不同养护条件下的反应活性研究[J].硅酸盐通报,2002,(1)】。粉石英具有一系列优良的物理化学性质,在许多工业领域有着广阔的应用前景。粉石英结构式为 SiO_2 ,呈白色、灰白色或淡黄白色,粒度一般 $2\sim 10\mu\text{m}$,白度 $50\sim 75^\circ$,呈中性,莫氏硬度为7,密度 $2.55\sim 2.65\text{g/cm}^3$,容重 1.96g/ml ,pH为6.3,耐火度 1730°C 【余志伟,邓惠宇.一种新型工业矿物原料—粉石英[J].中国非金属矿工业刊,1999,(1)】。其化学成分依产地略有差异,一般 SiO_2 含量都在98%以上,杂质有 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 K_2O 、 Na_2O 、 TiO_2 等,不含Mn、Cu等致老化元素和Pb、As、Hg等有毒元素,其它微量元素含量均接近或低于检出极限,不含结晶水【余志伟.粉石英填料在硬质橡胶制品中的应用[J].非金属矿,2001,24(2)】。

高纯球形纳米非晶态硅微粉作为一种新型紧缺矿物材料,由于其具有高介电、高耐热、高耐湿、高填充量、低膨胀、低应力、低杂质、低摩擦系数等优越性能,是一种理想的电子、电器、化工产品的优质功能填料。随着计算机市场、网络信息技术市场的迅猛发展,CPU集成度越来越大,运算速度越来越快,宽带大容量传输网络,大规模、超大规模集成电路市场规模不断扩大,高纯球形纳米硅微粉作为集成电路环氧塑封料的填充材料也随之显示出广阔的发展前景。现在对集成电路封装料的填充材料的要求也越来越高,不仅要求高纯、超细,而且还对集成电路封装料填充材料颗粒形状提出了球形化的要求。作为电子密封材料的高品质填料,为了保证塑封料的热膨胀系数小,导热系数低,接近单晶硅的热膨胀系数,这就要求硅微粉的高纯化。超细化、球形化意味着硅微粉填充率增加,填充量可高达 $80\sim 90\%$,而填充率越高就越接近单晶硅的热膨胀系数,由此生产的电子元件的使用性能也就越好,制成的塑封料应力集中最小,强度最高,对模具的磨损小,使模具的使用寿命大大延长【张军,宋

守志,盖国胜.高纯超细电子级球形石英粉研究[J].电子元件与材料,2004,23(1)】。

目前制备纳米 SiO_2 的方法有机械整形法、气相分解法、电弧法、化学沉淀法和溶胶-凝胶法。机械整形法以粉碎与研磨相结合来实现材料粉末的超细化,适当控制机械整形法的条件,可以得到超微颗粒晶质 SiO_2 ;气相分解法是以四氯化硅为基本原料,采用四氯化硅气体在氢氧化硫高温下水解制得烟雾状的纳米 SiO_2 ;化学沉淀法和溶胶-凝胶法采用的原料相同,通常采用的基本原料为正硅酸乙酯或工业水玻璃。化学沉淀法是硅酸盐通过酸化获得疏松、细分散的、以絮状结构沉淀出来的纳米 SiO_2 ;溶胶-凝胶法是在硅醇盐中加入酸使碱度降低,从而诱发硅酸根的聚合反应,使体系中以胶态粒子形式存在的高聚态硅酸根离子粒径不断增大,形成硅溶胶,随着体系pH值的进一步降低, SiO_2 胶粒凝聚形成硅凝胶,去水即得纳米 SiO_2 【张密林,丁立国,景晓燕,等.纳米二氧化硅的制备、改性与应用[J].化学工程师,2003,99(6)】。

本发明技术与通常文献中【殷明志,姚 熹,吴小清等.溶胶-凝胶法制备纳米二氧化硅溶胶和多孔二氧化硅薄膜[J].硅酸盐学报,2002,(6) 30;张密林,丁立国,景晓燕,等.纳米二氧化硅的制备、改性与应用[J].化学工程师,2003,99(6);郑典模,苏学军.化学沉淀法制备纳米 SiO_2 的研究.南昌大学学报,2003,25(6);李茂琼,项金钟,胡永茂等.纳米 SiO_2 的制备及性能研究.云南大学学报(自然科学版),2002,24(6)】中所说的制备纳米 SiO_2 的主要区别在于是以天然粉石英为基本原料,而不是以正硅酸乙酯或工业水玻璃为基本原料。经检索,未发现利用天然粉石英为基本原料,采用溶胶-凝胶技术制备高纯球形纳米非晶态硅微粉的方法的专利申请或文献报道。本发明的目的是,提供一种采用价格低廉的天然优质粉石英矿物原料为基本原料制备具有高纯、球形、超细、非晶态等优良特性的硅微粉材料的工艺方法。

三、发明内容

本发明以天然优质粉石英为基本原料,采用溶胶-凝胶技术,以无水乙醇和聚乙二醇-6000 为分散剂,氨水为球形催化剂,制备电子封装材料用高纯球形纳米非晶态硅微粉。

本发明以天然粉石英为基本原料,采用溶胶-凝胶技术制备高纯球形纳米非晶态硅微粉材料的制备方法,有如下工艺步骤:

(1) 对天然粉石英进行除杂处理。取一定量的粉石英,加入 $0.8\sim 1.2\text{mol/L}$ 的盐酸,使粉石英完全浸没在酸中,搅拌 $10\sim 20$ 分钟,加入蒸馏水洗涤,洗至用 AgNO_3 检测没有氯离子,过滤后将滤饼烘干。

(2) 将按步骤(1)制备的粉石英原料与碳酸钠按摩尔比 $1:3\sim 3.5$ 的比例均匀混合,置熔炉中进行熔融反应,控制熔制温度为 $950\pm 5^\circ\text{C}$ 并保温半小时,得到固体硅酸钠。

(3) 将经步骤(2)高温熔融反应完全的固体硅酸钠缓慢冷却至室温并加入蒸馏水,在煮

沸的条件下溶解，过滤得到澄清的硅酸钠溶液。

(4) 按氨水用量1.0~2.0mol/L、无水乙醇用量10~20%、聚乙二醇-6000 用量0.3~1.0g/L 配制基液，维持基液pH值在10.6~11.2范围。

(5) 将浓度为1.6~2.0mol/L的硫酸溶液和按步骤(3)制备的浓度为1.1~1.7g/L硅酸钠溶液一起缓慢滴加到按步骤(4)配制的基液中，并调节硫酸和硅酸钠的滴定速度，使pH值维持在8~10范围，同时强力搅拌。

(6) 按步骤(5)在硅酸钠溶液滴加完后，反应20~30分钟，快速滴加硫酸，使体系的pH值快速降低到4~6，并降低搅拌速度，逐步形成硅凝胶粒子悬浮液。

(7) 将步骤(6)制备的硅凝胶粒子悬浮液陈化2~3小时。

(8) 将步骤(7)制备好的硅凝胶用蒸馏水洗涤至用BaCl₂检测没有硫酸根，抽滤成滤饼，在滤饼中加少量的无水乙醇作为分散剂，混合均匀，100~110℃烘干。

(9) 将步骤(8)制备的样品研碎，置于熔炉中，加热到600±5℃并保温30分钟，所得的白色粉末为高纯球形纳米非晶态硅微粉。

以上述步骤，制得的产品经 X 射线衍射及扫描电子显微镜和透射电子显微镜鉴定为纯无定形结构 SiO₂ 相，硅微粉材料粒径为 50nm~100nm，粒子分布均匀，分散度高，球化率达 85~95%，在 1000℃ 以下煅烧后未产生晶化。化学成分为：99.89~99.95 wt% SiO₂；0.008~0.012 wt% Al³⁺；0.001~0.004 wt% Fe₂O₃；2.0~4.0 ppm Na⁺；≤1ppm Cl⁻；≤1ppm SO₄²⁻。

本发明制备的高纯球形纳米硅微粉制品与目前通常以正硅酸乙酯或工业水玻璃为原料，采用溶胶-凝胶技术制备的纳米硅微粉相比，具有如下的明显优点和显著效果：

1. 本发明采用的制备高纯球形纳米非晶态硅微粉材料的基本原料为价格低廉的天然优质粉石英矿物原料。

2. 本发明制备的高纯球形纳米非晶态硅微粉纯度高。SiO₂ 重量百分比达 99.89~99.95 %。杂质含量为：0.008~0.012 wt% Al³⁺；0.001~0.004 wt% Fe₂O₃；2.0~4.0 ppm Na⁺；≤1ppm Cl⁻；≤1ppm SO₄²⁻。杂质 Fe³⁺ 含量仅为利用正硅酸乙酯或工业水玻璃制备的纳米硅微粉的 1/10。

3. 本发明制备的高纯球形纳米非晶态硅微粉粒度细。其粒径为 50nm~100nm，粒子分布均匀，分散度高，团聚现象不明显。

4. 本发明制备的高纯球形纳米非晶态硅微粉粉球化率高。其球化率达 85~95%。

5. 本发明制备的高纯球形纳米非晶态硅微粉稳定性高，在 1000℃ 以下煅烧未产生晶化。

四、具体实施方式

以下实施例进一步说明本发明，但并不限制本发明。

实施例 1:

本发明是一种利用天然粉石英制备高纯球形纳米非晶态硅微粉的方法，该方法是以天然优质粉石英为基本原料，采用溶胶—凝胶技术，制备高纯球形纳米非晶态硅微粉。其工艺过程是：利用浓度为 1.2mol/L 的盐酸对天然粉石英进行除杂处理，除杂后的粉石英与碳酸钠按摩尔比 1:3.5 的比例均匀混合，置熔炉中进行熔融反应，控制熔制温度为 $950\pm 5^{\circ}\text{C}$ 并保温半小时，制备固体硅酸钠。将固体硅酸钠缓慢冷却至室温并加入蒸馏水，在煮沸的条件下溶解，然后过滤得到澄清的硅酸钠溶液。将浓度为 1.8mol/L 的硫酸溶液和浓度为 1.7g/L 硅酸钠溶液一起缓慢滴加到按氨水用量 1.0mol/L、无水乙醇用量 20%、聚乙二醇—6000 用量 1.0g/L 配制的 pH 值为 11 的基液中，并调节硫酸和硅酸钠的滴定速度，使 pH 值降至 9，在滴加的同时强力搅拌。在硅酸钠溶液滴加完后，反应 25 分钟，快速滴加硫酸，使体系的 pH 值快速降低到 6，并降低搅拌速度，使硅凝胶粒子悬浮液陈化 2.5 小时后，洗涤至用 BaCl_2 检测没有硫酸根，抽滤成滤饼，在滤饼中加少量的无水乙醇作为分散剂，然后烘干研碎，置于熔炉中加热到 $600\pm 5^{\circ}\text{C}$ 并保温 30 分钟，所得的白色粉末为高纯球形纳米硅微粉。

以上述步骤，制得的产品经 X 射线衍射及扫描电子显微镜和透射电子显微镜鉴定为纯无定形结构 SiO_2 相，硅微粉材料粒径为 50nm~90nm，粒子分布均匀，分散度高，球化率达 90% 以上，在 1000°C 以下煅烧未产生晶化。其 SiO_2 重量百分比达 99.89 wt%，杂质含量为：0.009 wt% Al^{3+} ；0.001wt% Fe_2O_3 ；3.5ppm Na^+ ； $\leq 1\text{ppm Cl}^-$ ； $\leq 1\text{ppm SO}_4^{2-}$ 。

该高纯球形纳米非晶态硅微粉可用作大规模、超大规模集成电路封装的高品质填料。

实施例 2:

本发明是一种利用天然粉石英制备高纯球形纳米非晶态硅微粉的方法，该方法是以天然优质粉石英为基本原料，采用溶胶—凝胶技术，制备高纯球形纳米非晶态硅微粉。其所采用的原料、硅酸钠溶液制备工艺、分散剂、球形催化剂品种与实施例1类似。但是将浓度为 1.6mol/L 的硫酸溶液和浓度为 1.4g/L 硅酸钠溶液一起缓慢滴加到按氨水用量 1.8mol/L、无水乙醇用量 18%、聚乙二醇—6000 用量 0.3g/L 配制的 pH 值为 10.8 的基液中，并调节硫酸和硅酸钠的滴定速度，使 pH 值降至 8.5，在滴加的同时强力的搅拌。在硅酸钠溶液滴加完后，反应 20 分钟，快速滴加硫酸，使体系的 pH 值快速降低到 5.5，并降低搅拌速度，使硅凝胶粒子悬浮液陈化 2 小时后，洗涤抽滤成滤饼，在滤饼中加少量的无水乙醇作为分散剂，然后烘干研碎，置于熔炉中加热到 $600\pm 5^{\circ}\text{C}$ 并保温 30 分钟，所得的白色粉末为高纯球形纳米硅微粉。

以上述步骤，制得的产品经 X 射线衍射及扫描电子显微镜和透射电子显微镜鉴定为纯无定形结构 SiO_2 相，硅微粉材料粒径为 60nm~80nm，粒子分布均匀，分散度高，球化率达 90% 以上，在 1000°C 以下煅烧未产生晶化。其 SiO_2 重量百分比达 99.90wt%，杂质含量为：

0.011wt% Al^{3+} ; 0.002wt% Fe_2O_3 ; 3.2ppm Na^+ ; $\leq 1\text{ppm Cl}^-$; $\leq 1\text{ppm SO}_4^{2-}$ 。

该高纯球形纳米非晶态硅微粉可用作大规模、超大规模集成电路封装的高品质填料。