

New-style Electronic Chemicals

XINXING DIANZI HUAXUEPIN
SHENGCHAN JISHU YU PEIFANG

新型电子化学品 生产技术与配方

崔春芳 主编



化学工业出版社

XINXING DIANZI HUAXUEPIN
SHENGCHAN JISHU YU PEIFANG



新型电子化学品

生产技术与配方

崔春芳 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书内容涉及超净高纯单质化学试剂、新型半导体工业用化学品、电子工业用光刻胶、印刷线路板材料、新型打印材料化学品、新型封装材料。对每种化学品介绍了中英文名称、性能及用途、产品质量标准、生产工艺路线等。对于半导体材料、印刷线路板材料、新型打印材料、新型封装材料的分类、应用、发展概况及市场前景等本书也进行了简要介绍。

本书可作为从事电子化学品研发和生产的科研、技术、生产及环保人员的参考用书。

图书在版编目 (CIP) 数据

新型电子化学品生产技术与配方/崔春芳主编.

北京: 化学工业出版社, 2010.12

ISBN 978-7-122-09569-5

I. 新… II. 崔… III. ①电子工业-化工产品-
生产工艺②电子工业-化工产品-配方 IV. TQ072

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 189819 号

责任编辑: 夏叶清

文字编辑: 林 媛

责任校对: 顾淑云

装帧设计: 刘丽华

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 北京永鑫印刷有限责任公司

装 订: 三河市万龙印装有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张 18½ 字数 505 千字 2011 年 1 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 56.00 元

版权所有 违者必究

前言

随着电子产业的快速发展,我国对电子化学品需求量增大,加速开发现代电子化学品势在必行。

当今电子及信息化学品是新材料学科研究领域中最富有活力,对未来经济社会发展最具有影响的研究领域,又是科技中最为活跃,最接近应用的部分;目前,实施对该领域的研究,推动现有电子及信息化学品新技术产品与传统产业结合,融合改造传统电子及信息化学品等产业产品、发展高附加值产业产品,已成为电子及信息化学品等领域相关材料行业的产业产品的一大亮点,所以具有十分重要的意义。

当前电子及信息化学品制造技术的发展更加迅速,新型电子及信息化学品材料不断涌现,高精度、高效能的功能电子及信息化学品材料层出不穷,半导体工业用化学品、电子工业用光刻胶、新型电子墨水与电子纸等都是电子及信息化学品材料技术应用的良好范例。电子及信息化学品材料需要纳米技术的加入,纳米技术改变和推进了电子及信息化学品材料的发展、创新。

电子及信息化学品材料的研究与开发属于国家科学前沿领域。这一前沿技术领域产生一部分来自于工农业发展、国防需要、市场竞争等国民经济因素对电子及信息化学品新材料的需求,另一部分来自于科学发展过程中学科之间自然而然的交叉、渗透而导致的学术飞跃。

本书的特点是以技术性、产业化为主并兼具科普性和实用性,同时体现前瞻性,以推进、创新电子及信息化学品产业应用前景等。

本书内容涉及超净高纯单质化学试剂、新型半导体工业用化学品、电子工业用光刻胶、印刷线路板材料、新型打印材料化学品、新型封装材料等。本书也部分介绍了电子化学品材料(含纳米复合材料、稀土材料、功能材料),纳米粒子,专用化学品,特殊纤维材料,油墨,增塑剂,功能精细化学品及其生产工艺、应用拓展和市场展望等内容。

本书内容丰富,实用性强,对从事电子及信息化学品研究与开发和精细化学品研制开发生产的科技人员、生产人员,以及高等院校应用化学等专业的师生都具有参考价值。也可作为从事电子化学品研发和生产的科研、技术、生产及环保人员参考用书。

在本书编写过程中,参考了有关国内外专著、期刊和会议论文,在此向作者表示谢意。欧玉春、王大全、童忠良等同志共同参加了编写。特别是王瑜、王月春、俞俊、周国栋、高巍、谢义林、周雯、耿鑫、陈羽、朱美玲、方芳、王辰、王书乐、童凌峰、高洋、高新、韩文彬、沈光欣等同志为本书的资料收集、插图及编排付出了大量精力,在此一并致谢。

由于时间仓促和编写水平有限,书中难免出现不当之处,竭诚欢迎各位读者给予纠正。

崔春芳

2010年7月

目 录

第一章 绪论	1
一、电子化学品的特点、用途及分类.....	1
二、电子化学品国内外现状及发展概况.....	2
三、电子化学品行业概况.....	10
四、电子信息材料发展趋势及关键技术.....	12
第二章 超净高纯单质化学试剂	16
第一节 概述.....	16
一、高纯和特纯化学试剂的发展.....	16
二、国外超净高纯试剂现状及发展.....	17
三、国内超净高纯试剂现状及发展.....	17
四、新型超净高纯试剂用途.....	18
五、新型超净高纯试剂前景展望与发展.....	19
第二节 超净高纯试剂的研制和生产制备技术.....	19
一、超净高纯化学试剂.....	19
二、国内常见超净高纯试剂及分类.....	19
三、新型超净高纯试剂在半导体技术中的用途.....	21
四、高纯化学试剂生产中颗粒控制的重要性.....	22
五、解决超净高纯试剂金属离子含量的关键技术.....	23
六、超净高纯试剂的制备及配套处理技术.....	25
第三节 超净高纯化学试剂在集成电路工艺中的应用.....	27
一、集成电路生产过程中的主要污染物及其危害.....	27
二、超净高纯化学试剂在刻蚀工艺中的应用.....	28
三、超净高纯化学试剂在光刻工艺中的应用.....	28
四、超净高纯化学试剂在掺杂技术中的应用.....	29
第四节 超净高纯试剂品种生产工艺及应用实例.....	29
一、超净高纯试剂的规格与品种.....	29
二、超净高纯试剂的生产工艺路线与质量标准.....	30
第五节 超净高纯试剂生产工艺流程图与配方.....	42
第三章 新型半导体工业用化学品	52
第一节 半导体材料的分类、运用及制备.....	52
一、半导体材料的分类.....	54
二、半导体材料实际运用.....	61
三、半导体材料制备工艺.....	63
第二节 半导体材料的现状及发展趋势.....	64
一、国外半导体材料市场分析.....	64

二、我国新型半导体材料实现产业化	64
三、发展我国半导体材料的几点建议	65
第三节 半导体工业用化学品用途及发展概况	65
一、半导体工业用试剂发展概况	65
二、半导体工业硅的用途及发展概况	66
三、半导体工业常用的溶剂、碱、酸及用途概况	68
四、二氧化硅溶胶和凝胶的新用途	69
五、半导体工业用的 PEEK 耐高温绝缘材料	69
六、半导体工业用的热塑性聚酰亚胺新材料	70
第四节 新型半导体材料、应用及市场	70
一、新型半导体材料的战略地位	70
二、几种主要半导体材料	71
三、光子晶体	74
四、量子比特构建和材料	75
五、半导体材料应用及市场	75
第五节 新型半导体工业晶片清洗技术及应用实例	77
一、常见的化学清洗	77
二、硅片的化学清洗工艺原理	78
三、半导体硅片清洗技术	80
四、微电子工艺中的清洗技术	82
第四章 电子工业用光刻胶	84
第一节 概述	84
一、光刻胶的定义	84
二、光刻胶的分类	85
三、光刻胶的化学性质	85
四、光刻胶的技术参数	86
五、光刻胶的应用领域	86
六、光刻胶的发展趋势	87
七、光刻胶的研究方向	87
第二节 国内外光刻胶现状及发展	87
一、国外光刻胶现状及发展	87
二、国内光刻胶现状及发展	89
第三节 光刻胶产品与市场	89
一、几类新型光刻胶	89
二、蚀刻铜、铜用正性液态光刻胶	92
三、光刻显影液产品	93
第四节 最新电子工业用光刻胶工艺简介	93
一、正性胶和负性胶的性能比较	93
二、光刻胶在微细加工技术中的应用性能及技术方向	95
第五节 新型电子工业用光刻胶化学品生产工艺及应用实例	98
一、国内光刻胶产品	98
二、光刻胶化学品性能及工艺	99

第一节 概述	114
一、印刷线路板材料的发展历史.....	114
二、软性 PCB 基板材料发展趋势.....	115
三、印刷线路板材料的分类及技术发展.....	116
四、光电印制电路与产业化发展现状.....	118
五、绿色印刷线路板材料供应链的技术需求及管理.....	121
六、印刷线路板材料（多层 PCB 基板）前景展望.....	124
第二节 新型印刷线路板基板材料与制版新技术	126
一、PCB 的基本材料.....	126
二、基板材料用高分子树脂.....	130
三、印制线路板用干膜抗蚀剂.....	135
四、A80/酚类固化剂制备的 CEM-3 板.....	137
五、喷墨打印印制电路板技术.....	138
六、制版方法与制版新技术.....	139
第三节 印刷线路板电镀工艺技术及原材料	141
一、直接电镀工艺技术.....	141
二、焊膏在 SMT 工业中作用.....	143
三、挠性覆铜板技术.....	145
第四节 印刷线路板材料生产制备工艺与应用	146
一、印刷线路板生产工艺.....	146
二、新型沉银工艺的生产经验及特性.....	148
三、SMT 点胶工艺技术分析.....	152
四、胶黏剂与点胶.....	153
五、POP 组装需要的底部填充点胶工艺.....	155
六、通过工艺优化消除 PCB 沉银层缺陷.....	157
七、印刷红胶工艺的设计和使用的基本要求.....	160
八、印刷线路板废水、废物处理技术.....	162
第五节 新型印刷线路板用化学品生产工艺及应用实例	162
一、概述.....	162
二、新型印刷线路板用化学品的生产工艺路线与质量标准.....	163
第六节 新型印刷线路板用化学品生产流程图与配方	184
一、概述.....	184
二、印制线路板配套用材料.....	184

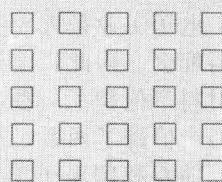
第六章 新型打印材料化学品 188

第一节 概述	188
一、打印材料化学品的特点及分类.....	188
二、打印材料化学品国内外现状及发展.....	188
三、碳零打印材料化学品“绿色回用”.....	197
四、纳米材料的新一代打印制版技术前景展望.....	199
第二节 新型打印材料化学品及喷墨打印技术	200
一、喷墨打印所用材料.....	200
二、激光打印机、复印机等所用材料.....	202
三、静电复印技术、复印机等所用材料.....	205
四、数字喷墨打印技术与油墨材料.....	206

五、喷墨打印机与丝网印刷	209
第三节 新型油墨所用原料及制造工艺	211
一、新型纸质印刷油墨原料	211
二、新型油墨应用举例	213
三、凹版塑料薄膜与印刷油墨生产工艺及流程	216
四、其他油墨与制作工艺	219
五、新型电子油墨	222
第四节 新型电子墨水与电子纸显示技术及新材料应用	224
一、概述	224
二、电子墨水显示原理	225
三、影响电子墨水显示性能的因素	226
四、微胶囊化电子墨水显示的特点	227
五、电子墨水书	229
六、电子纸显示技术	230
第五节 新型打印材料化学品生产工艺及应用实例	235
一、柔性版印刷油墨的配方设计	235
二、印刷油墨技术配方和应用	236
第七章 新型封装材料	239
第一节 概述	239
一、封装材料的性能、特点及分类	239
二、封装材料国内外现状及发展	241
第二节 最新封装用胶黏剂及材料	244
一、最新封装胶黏剂及封装材料	244
二、导电银粘接剂新发展	244
三、环氧树脂固化剂的发展	245
四、高温阻燃环氧树脂改性	246
五、高分子封装材料	247
六、封装树脂用填充剂	248
七、环氧树脂封装及增韧	249
八、新一代绿色电子封装材料	252
第三节 最新封装材料及制备新技术	254
一、SiCp/Al 复合封装材料及制备工艺	254
二、封装材料的固化剂制备	257
第四节 封装材料与封装工艺及典型配方	258
一、MEMS 器件的封装材料与封装工艺	258
二、新型电子环氧塑封材料性能、工艺及典型配方	260
第五节 新型电子封装材料化学品生产工艺及应用实例	265
一、概述	265
二、新型电子封装材料化学品的生产工艺路线与质量标准	265
第六节 新型电子封装材料化学品生产工艺流程图与配方	282
一、概述	282
二、电路板保护封装与典型配方	282

第一章

绪论



电子化学品又称电子化工材料。一般泛指电子工业使用的专用化工材料，即电子元器件、印刷线路板、工业及消费类整机生产和包装用各种化学品及材料。按用途可分成基板、光致抗蚀剂、电镀化学品、封装材料、高纯试剂、特种气体、溶剂、清洗前掺杂剂、焊剂掩模、酸及腐蚀剂、电子专用胶黏剂及辅助材料等大类。电子化学品具有品种多、质量要求高、用量小、对环境洁净度要求苛刻、产品更新换代快、资金投入量大、产品附加值较高等特点，这些特点随着微细加工技术的发展越来越明显。

一、电子化学品的特点、用途及分类

电子化工材料及产品支撑着现代通信、计算机、信息技术、微机械智能系统、工业自动化和家电等现代高技术产业。电子信息材料产业的发展规模和技术水平，已经成为衡量一个国家经济发展、科技进步和国防实力的重要标志，在国民经济中具有重要战略地位，是科技创新和国际竞争最为激烈的材料领域。电子化工材料主要包括半导体材料、光电子材料、传感器材料、磁性材料、电子功能陶瓷、光传导纤维、绿色电池材料等。

电子化学品是电子工业中的关键性基础化工材料，电子工业的发展要求电子化学品与之同步发展，不断地更新换代，以适应其在技术方面不断推陈出新的需要。特别是在集成电路(IC)的微细加工过程中所需的关键性电子化学品主要包括：光刻胶（又称光致抗蚀剂）、超净高纯试剂（又称工艺化学品）、特种电子气体和环氧塑封料，其中超净高纯试剂、光刻胶、特种电子气体用于前工序，环氧塑封料用于后工序。这些微电子化工材料约占 IC 材料总成本的 20%，其中超净高纯试剂约占 5%，光刻胶约占 4%，电子气体（纯气、特气）约占 5%~6%，环氧塑封料约占 5%。

在 IC 微细加工过程中光刻工艺是 IC 生产的关键工艺，光刻胶涂覆在半导体、导体和绝缘体上，经曝光、显影后留下的部分对底层起保护作用，然后采用超净高纯试剂进行蚀刻并最终获得永久性的图形。在图形转移中一般情况下需要进行十多次光刻才能完成，而进入深亚微米后需要经 20~30 次光刻方能完成。蚀刻的方式有多种，其中湿法蚀刻是应用最广、最简便的方法。光刻胶及蚀刻技术是实现微电子微细加工技术的关键。

电子工业需要很多配套的电子化学品。这些材料和其他行业的电子配套材料的开发和发展，促进了具有特殊性能元器件的产生和发展，进而推动了电子工业的前进。如随着冶金电子材料硅纯度的提高及电子化工材料光刻胶、电子特种气体、超净高纯试剂和封装材料等的发展，相继出现了集成电路、大规模集成电路和超大规模集成电路；电子器件一代代更新，高可靠、小型化、多功能等方面进展，使计算机从需要占几个房间的机器到现在放在桌上的

微型计算机,电视机由几个人抬到现在可放在手掌上的微型电视机等。

电子工业是近 30 多年来发展速度最快的工业,由于电子工业产品繁多,要求多种化工材料配套。因此,国外电子化工材料发展非常迅速,例如 1982~1987 年期间,世界电子化工材料产值翻了一番,从 35 亿美元增加到 68 亿美元,1988~2008 年期间,世界电子化工材料产值翻了两番,从 68 亿美元增加到 150 亿美元。

随着我国电子工业的发展,我国电子化工材料也有了发展,形成了若干门类,如半导体、集成电路、印刷线路板、计算机和彩色电视机等行业配套的专用和有特殊要求的化工材料,包括光刻胶、电子封装材料、印刷线路板工艺用化工材料、液晶、导体浆料、磨抛光材料、发光材料、电视机显像管玻壳用无机化工产品以及超净高纯试剂和电子特种气体等。

二、电子化学品国内外现状及发展概况

1. 全球电子化学品现状

目前全球信息产业的市场规模已突破 2 万亿美元,有关方面预计,今后几年,随着全球信息产业的高速增长,与之密切相关的电子化学品市场仍将快速发展。据美国有关咨询公司专家分析预测,目前全球用于半导体和印刷电路板领域的电子化学品市值已达 600 亿美元。全球电子化学品的需求以年均 10%~12.0% 的速度增长,中国市场以年均 15%~20% 的高速增长。其中,半导体用化学品需求年均增长速度高达 13.3%~15.2%,市值可达 380 亿美元;印刷电路板用化学品需求年均增长速度相对较低,但也达 7%~8%,市值约为 220 亿美元。

半导体用化学品中,需求增长最快的是用于集成电路和分立元器件电路的硅片、砷化镓晶片。其中,硅片需求年均增长速度可达 13%~14%,到 2010 年时市值将达 156 亿美元;而砷化镓晶片的年均增长速度更高至 45%,至 2010 年末,这些晶片类化学品将占半导体化学品市值的 70% 以上。

在其他的半导体化学品中,市场需求总值最大的为高纯气体,预测其需求年均增长速度为 8.2%,到 2010 年末市值达 45 亿美元;紧随其后的是湿法化学品,年均增长速度为 9.2%,市值将达 20 亿美元;光刻胶需求年均增长速度也较高,可达 8%~8.5%,到 2010 年末市值将达 13.6 亿美元;而光刻胶显影剂和脱除剂的需求也将以相同的速度增长,市值将分别达 142 亿美元和 2.5 亿美元。

需求增长速度相对较慢的印刷电路板化学品中,用量最大的是层压板,它的年需求增长速度为 4.8%,到 2010 年末市值将达 106 亿美元,占整个印刷电路板化学品市场的四分之三;第二大类产品则为电镀和加工化学品,它们的需求也将以 5.6% 的年均速度增长,到 2010 年末市值将达 19 亿美元;电子工业用清洗剂和胶黏剂的需求年均增长速度均为 8.9%;液体抗蚀剂和干膜抗蚀剂需求年均增速也是 5.6%,到 2010 年末市值将分别达 12.8 亿美元和 10.6 亿美元。

由于整个印刷电路板市场增长速度较慢,该领域的生产厂家试图通过引入新产品来刺激需求的增长。为此,一些研发力量较强的厂商已下定决心采用专用化学品,以便使电路板体积更小巧、功能更强大、使用更方便、寿命更长久。这给印刷电路板用化学品厂商带来了机遇,同时也带来挑战。

由于印刷电路板化学品种类繁多,因此众多的生产厂商蜂拥而至。在美国,该市场有超过 700 家公司供应产品。而在中国,仅广东省就有 260 家印刷电路板化学品供应商。激烈的市场竞争使价格下降压力不断加剧。

2. 信越、杜邦等化工公司重心移向电子信息材料

信息和电子材料产业是高技术、高竞争性行业,也是具有巨大市场空间和获利前景的行

业。美国、日本和韩国部分化工公司面对其国内石化市场饱和以及周边地区加快发展石化产业的趋势,纷纷将发展重心转向市场需求旺盛的信息和电子材料产业,为化工公司提高效益和可持续发展开拓新的成长空间。

(1) 杜邦公司:欲做电子材料领先者。

在全球电子材料市场位居第二的杜邦公司,目前仅次于日本信越化学公司,其电子材料业务重点为高功能材料、微电路材料、印刷电路材料和半导体组装机材料4大部分。杜邦高功能材料业务包括 Kapton 品牌聚酰亚胺薄膜,用于柔性印刷电路、传感器绝缘体和条形码标签等,近年来扩大了聚酰亚胺薄膜能力,最近又与东丽工业公司合资使日本 Tokai 新装置能力提高了60%。其微电路材料业务已创建40多年,主要生产树脂酸盐,是IBM公司导体和电阻用陶瓷供应商。印刷电路材料部门则为印刷线路板提供加工辅料和结合材料。半导体组装机材料业务由清洗化学品、光聚合物业务、液体聚酰亚胺业务以及基于胶体硅的浆液业务组成。过去10年,杜邦电子技术公司已将部分生产设施从美国转移到亚洲与中国,而且大多数新增投资都投向亚洲。目前杜邦致力于研发大面积显示材料,如平板、薄膜传感器液晶显示和等离子显示。

(2) LG 化学:电子材料成为主要业务。

随着化学品和聚合物业务利润份额的逐步下降,该公司正致力于发展信息和电子材料业务,这是LG化学三大业务部门之一,2004年占非核心业务总销售额的16%,到2008年这一比例提高至28%。偏振器是信息和电子材料的关键业务,2008年LG化学偏振器销售额达到14亿美元/年;到2012年销售额将达到22亿美元/年;在锂电池市场上,2010年市场份额将占35%,居第二;该公司在有机光发射二极管方面也颇有进展,现已开发生产出部分产品;LG化学还投资3.25亿美元扩建高附加值的电子化学材料生产基地;该公司还拥有1200t/a光敏剂生产能力,最近在韩国又建成蚀刻剂和剥离剂装置。此外,LG化学公司正在开发的锂离子聚合物电池将用于混合动力电动车;二氧化铈纳米颗粒新一代CMP浆液的推出,使该公司进入化学机械平面化浆液领域;作为OLED材料的领先生产商之一,LG化学在2008年已将该材料用于有机薄膜晶体管和有机太阳能电池。

(3) 住友化学:效益增长指望电子化学品。

住友化学公司已制定了发展新战略,到2010年,约70%的效益来自生命科学及信息技术相关化学品,30%来自基础化学品等;该公司致力于IT和电子化学品业务将是其重要的增长方式。针对平板显示器、液晶显示器市场不断升温的趋势,住友化学公司及时强化了信息技术和电子化学品业务。2001年该公司在New STI技术集团公司中的股份已超过90%,2003年在韩国投资建立的Dongwoo STI公司已投入商业化运作。住友化学还涉足用于手机屏幕显示的偏振薄膜,并于2003年7月在韩国投运了偏振膜一体化生产设施,2004年3月又在中国台湾投资生产偏振薄膜,2004年底分别在韩国和中国台湾投资的第二条生产线也投入运行。2008年还在韩国和中国台湾投资生产用于大屏幕液晶电视的偏振薄膜。

(4) 三井化学:倾力发展新型光学材料。

三井化学公司优先发展的功能材料包括各种功能弹性体、高性能烯烃聚合物、等离子显示屏光学过滤器和光学透镜,旨在使其产品在世界排名数一数二。三井化学是高速增长的高性能等离子显示屏新型光学过滤器市场的领先生产商,其Fitop产品产量占市场40%份额。三井化学在世界上第一个使多层PDP光学过滤器推向商业化,其在德国的PDP光学过滤器厂于2004年7月投产,加上日本工厂产量,目前可生产150万片/年,并又在中国和北美建设生产装置。

(5) 信越公司:主打半导体感光树脂。

信越公司是世界最大的PVC生产商和硅晶片生产商,该公司占半导体感光性树脂市场1/3。信越公司在电子材料生产方面,扩产了12in硅晶片,在日本白川的装置能力已从7.5

万晶片/月提高到 10 万片晶片/月,并计划扩大到 30 万片晶片/月。信越 Handtol 公司(信越的子公司)将在温哥华建设 300mm 直径硅晶片装置,并将扩大日本白河地区的硅晶片能力。信越公司在 2007 年使其 300mm 硅晶片生产能力达到 70 万片/月。

(6) 东京应化:在中国生产液晶面板制造用的感光胶剥离液。

东京应化工业在中国的生产合资公司——长春 TOK(常熟)有限公司,从 2006 年 6 月开始生产用于液晶面板制造的感光胶剥离液,供应中国的液晶面板厂商。

长春 TOK 从 2005 年 8 月开始一直向中国半导体厂商及液晶面板厂商供应稀释剂、感光胶、显影液。该公司通过增加生产品种,还将量产用于液晶面板的感光胶剥离液。投资金额约 4 亿日元。在 2006 年 4 月完成制造设备的安装。

(7) 日本旭硝子:TFT-LCD 面板上游关键材料玻璃基板。

日本旭硝子表示,由于面板厂六代生产线对玻璃基板需求持续上扬,加上韩国及中国台湾地区多家面板厂计划新设六代、七代及八代面板生产线,因此旭硝子预估,2010 年、2011 年的玻璃基板需求,将增加 30%~33%,后续的增长有可能会更高,为此,旭硝子展开大规模扩充产能计划,预期 2012 年年底旭硝子玻璃基板的产能将达到 2008 年年底的两倍,于 2006 年、2007 年在日本高砂(Takasago)以及中国台湾设立新熔炉。旭硝子指出,为满足市场需求,玻璃基板 2007 年产能 3770 万平方米拉升 70%至 2010 年的 4270~5200 万平方米。

3. 全球 LED 三大阵营比较及厂商排名

水清木华研究报告称,LED 是目前电子领域投资最活跃的题材。以 LED 上游的 MOCVD 机台为例,预计 2010 年 MOCVD 机台出货量是 662 台,是 2007 年、2008 年、2009 年三年的总和。而预计 2011 年仍然能够维持这么高的出货量。实际出货量可能更高,每台 MOCVD 机台售价大约 100 万~200 万美元,中国政府最高补助 50%。因此中国境内掀起一股 LED 投资热,疯狂采购 MOCVD 机台,2010 年单在发改委登记备案的就有近 700 台,有些厂家不等发改委的补贴而直接购买。MOCVD 机台差不多被德国厂家 AIX-TRON 和美国厂家 VEECO 垄断,两家产能有限,订单已经排到 2012 年。

2009 年下半年 LED 市场出现大飞跃,一个是笔记本电脑采用 LED 背光比例从 2008 年底的 15%飞速增长到近 60%,预计 2010 年底达到 88%,有些机构预测达到 98%。另一个是液晶电视采用 LED 背光比例从 2008 年底的 0.01%增长到 10%,而 2010 年底预计达到 27%。同时采用 LED 背光的液晶显示器也从 2008 年底的 0.01%增长到 5%。LED 市场大幅度增加,从 2009 年的 70 亿美元增加到 2010 年的 107 亿美元,这是其他任何电子产品都无法达到的增长速度。而随着 LED 亮度的提升和价格的下降,通用照明领域 LED 所占的比例有望大幅度增加,通用照明是一个潜力巨大的市场,市场规模高达千亿美元。预计 2012 年的 LED 市场就可以达到 204 亿美元。

全球 LED 可以划分为三大阵营。

第一个阵营是日本、欧美为代表的阵营。全球五大 LED 巨头均属此阵营,包括日亚化学、丰田合成、Lumileds、Cree 和 Osram。这个阵营还包括东芝、松下和夏普。这个阵营技术一流,专利丰厚,在超高亮度 LED 领域耕耘多年,目标市场是通用照明以及汽车照明。日本企业会少量兼顾消费类电子产品背光用 LED,欧美企业则对消费类电子产品背光用 LED 毫无兴趣。

第二个阵营是韩国和中国台湾厂家,这个阵营的厂家拥有消费类电子完整产业链,关注消费类电子产品背光用 LED,其技术与欧洲、日本、美国企业有差距,尤其是通用照明领域。不过它们正在享受高速成长期。

第三个阵营是中国大陆厂家,中国大陆厂家规模小,数量分散,技术低下。以封装为例,韩国的封装厂不超过 5 家,而中国大陆有近千家,很多厂家从事最低技术含量的树脂封

装,从事 SMD 封装的企业屈指可数。近千家封装厂年收入不及一个中国台湾龙头亿光的收入,而亿光跟韩国厂家的差距也很大。中国大陆厂家的技术低下,大多从事四元黄绿光 LED 生产,主要用于户外景观、装饰或广告。中国大陆虽然全球最大的消费类电子产品生产基地,但是采购权不在大陆厂家手中,都集中在中国台湾和韩国厂家手中。消费类电子领域 LED 市场的高速成长,大陆厂家看得到,吃不到。至于通用照明领域,更是鞭长莫及,技术落后太多。

虽然大陆厂家无法分享 LED 市场的高速成长,但是大陆厂家的投资热情是最高的,各地都在上马 LED 项目。MOCVD 机台被大量买入,仅芜湖一地的 LED 项目就要采购超过 200 台 MOCVD 机台。一台 MOCVD 机台超过 2000 个参数,想要生产出合格的产品远不是那么容易。此外,LED 专利门槛众多,一不小心就会碰上专利地雷,尤其是日亚化学,对专利官司乐此不疲。

4. 我国电子化学品的现状和发展

电子化学品是为电子工业配套的专用化学品,具有品种多、质量要求高、投资大、更新换代快等特点。处于电子工业前沿集成电路生产,更具有代表性。尤其进入 20 世纪 80 年代以来,每隔 2~3 年就有新一代集成电路问世。从国外集成电路存储器的发展,从表 1-1 可看出工艺技术的变化:

表 1-1 国外集成电路存储器工艺技术的变化

年 份	1970 年	1975 年	1980 年	1983 年	1986 年	1989 年	1992 年	1995 年	1998 年
集成度(DRAM)	1K	16K	64K	256K	1M	4M	16M	64M	256M
加工线宽/ μm	10	5	3	2	1.2	0.8	0.55	0.35	0.23

新一代集成电路要求有相应的新材料配套。在集成电路生产工艺中,需光刻、腐蚀、掺杂清洗和封装等数十道工序,其中关键材料有超净高纯试剂、光刻胶、电子气和环氧塑封料等。在液晶显示器件专用材料中,液晶是最重要的化工材料。现将关键材料介绍如下。

(1) 超净高纯试剂

由于超净高纯试剂在清洗、光刻工序中,直接与硅片相接触,随着集成度的不断提高,对试剂中可溶性杂质和固体颗粒的控制也越来越严。从表 1-2 可以看出工艺的发展对试剂要求的变化。

表 1-2 工艺的发展对试剂要求的变化

集成度(DRAM)	64K	256K	1M	4M	16M	64M
危险颗粒尺寸/ μm	0.5	0.2	0.2	0.1	0.06	0.06
控制颗粒数($>0.5\mu\text{m}$)/(个/mL)	500	100	40	15	1	0.2
金属杂质	100×10^{-9}	10×10^{-9}	4×10^{-9}	1×10^{-9}	0.1×10^{-9}	0.05×10^{-9}

(2) 光刻胶

光刻胶用做抗蚀涂层,是完成光刻工序的关键材料。从表 1-3 可以看出微细加工的发展,对其光刻胶提出更高要求。

表 1-3 微细加工的发展

集成度(DRAM)	64K	256K	1M	4M	16M	64M
光刻胶	负胶或正胶	g 线正胶	g 线正胶	g 线或 i 线正胶	i 线正胶	i 线正胶

负胶主要用聚异戊二烯原料胶经环化后,加入双叠氮化合物交联剂和溶剂组成。正胶以线性酚醛树脂、感光剂和溶剂组成。为了提高分辨率,目前已有 80% 市场转向使用正胶。

(3) 电子气

电子气可分为高纯气体和特种气体。用于晶体生成、成膜工艺中 H_2 、 N_2 、 O_2 、Ar 等高纯气体和用于成膜、掺杂工艺中，硅烷 (SiH_4)、二氯二氢硅 (H_2SiCl_2)、磷烷 (PH_3)、砷烷 (AsH_3) 和乙硼烷 (B_2H_6) 等特种气体。随着集成度的提高对电子气也提出更高要求，见表 1-4。

表 1-4 电子气的要求

集成度(DRAM)	64K	256K	1M	4M	16M	64M
控制颗粒直径/ μm	0.3	0.2	0.1	0.08	0.05	0.03
颗粒数/(个/L)	小于 0.35					

碱金属和重金属杂质含量要求控制在 10^{-9} 数量级。

高纯气体采用自动空分装置和终端纯化来制备。特种气体采用化学反应发生气体后，经高性能吸附剂、气体吸附分离或低温技术、气体膜分离技术来制备。为了保证使用气体的纯净度，在现场再经气体微孔膜过滤。

(4) 环氧塑封料

在集成电路生产后道工序中，对芯片均需进行封装保护。封装可采用包封、灌封和模塑，集成电路常用模塑方式。对模塑材料不仅要求高纯度低杂质，还要满足耐热性、成型快、快速固化、低应力、低射线和耐湿性等特殊要求。对其主要原料邻甲酚环氧树脂、线性酚醛树脂和高纯熔融硅微粉的质量都有严格要求。对 64M 位存储器芯片，已采用聚酰亚胺类模塑料。

5. 国内电子化学品上市公司现状概况

随着电子消费品需求恢复增长以及全球大力发展新能源以及电子产业及上游向中国转移；液晶、电解液等精细化工中电子化学品的发展最为看好。

电子化学品 2010 年一季度业绩表现抢眼，同比增速 20%~200% 不等，大大高于其他精细化工产品，主要原因是中国企业逐渐取得技术上的突破，在国际和国内市场的占有率不断提高。随着电子化学品逐渐进入成长期，未来有望长期保持高速增长。因此，在未来市场存在巨大不确定性的条件下，具有资源成本优势与核心技术创新竞争力，产品附加值高、关联度强、替代进口和填补空白的电子化学品生产企业将有较强的生存能力。相关上市公司主要有：永太科技、多佛多。

永太科技：有机氟精细化工龙头。公司是我国产品链最完善，产能最大的氟苯系列精细化学品龙头企业。公司产品线丰富，产品应用于液晶化学品、医药化学品、农药化学品等多个方面。其中高端液晶化学品量产带来的想象空间巨大。随着新厂区建成产能释放及募投项目建成投产，未来几年业绩成长性非常突出。

近年来，国内外厂商竞相投入高世代面板生产线，在面板产能扩张的带动下，全球液晶材料的需求也呈现快速增长。公司生产液晶产品最大的优势在于经过自主改进生产工艺，产品成本明显低于同业其他厂家。近三年公司液晶化学品毛利率都保持在 45% 左右，其中部分产品毛利率接近 50%。且产品质量很好，募投项目建成后将在新厂区形成年产共计 81t L1-L5 系列 TFT 液晶材料的产能。项目所生产的 L1-L5 系列产品是新型 TFT-LCD 液晶材料的关键中间体，是公司现有液晶化学品产品链的延伸，具有更高的产品附加值。目前国内尚无生产商形成规模化生产，市场空间巨大。募投项目投产后液晶产品将兼具质量和供应量的优势。未来几年液晶材料项目将带来公司利润飞跃式增长。

多佛多：公司是全球最大的氟化盐供应商。在氟化盐综合产能、产量和市场占有率等方面均居于同行业第一。目前，电子级氟化物需求随着信息电子产业的快速发展有较大增长，产品利润空间大，未来市场前景广阔。以六氟磷酸锂为例，它是锂离子电池中最主要的电解

质锂盐。2007 年全球锂离子电池产能已达到 22.1 亿只, 其中使用六氟磷酸锂为电解质的液态锂离子电池占 82%。

据预计, 未来几年锂离子电池产业将进入快速增长阶段。手机及笔记本电脑等消费电子产品对锂离子电池的需求将不断扩大。新一代电动汽车和混合电动汽车等无污染、少污染、能源多样化配置的新型交通工具面临着较大的发展机会, 也将带动六氟磷酸锂市场需求的快速增长。未来六氟磷酸锂将借力锂电池高速增长, 但是目前技术仅为日本、韩国等少数几家掌握; 且供需缺口明显, 国内基本依赖从日本进口, 尚无能力自行生产, 供需紧张致使目前产品价格高, 产品毛利率高达 70% 左右。但因其特殊物化性质决定其生产难度大, 其合成关键在于原料纯度及合成过程控制。

多佛多挟雄厚的技术积淀和十年氟化工行业经验进军六氟磷酸锂领域。截至 2009 年底, 多佛多已经申请了 6 项六氟磷酸锂相关专利, 并建成了 2t/a 的六氟磷酸锂中试装置, 依靠自己技术并融合德国工艺的 200t/a 的产业化装置预计 2010 年下半年投产, 2011 年还将建设 1000t/a 六氟磷酸锂装置。项目成功后, 公司将完成由无机氟化工向精细氟化工的华美转身。

(1) 现状

我国历来十分重视电子化学品的研制、开发和生产, 现在的产品已能部分满足我国信息产业的生产需求。现将两类比较重要的电子化学品的现状简要介绍如下。

① 集成电路用的电子化学品 关键的有 4 类。

a. 超净高纯试剂。BV-Ⅲ级试剂已达到国外 SEMI-C7 质量标准, 适合于 $0.8 \sim 1.2 \mu\text{m}$ 工艺 (1M~4M 值), 已形成 500t/a 规模的生产能力, MOS 级试剂已开发生产 20 多个品种, 年产量超过 4000t。

b. 光刻胶。目前每年生产 100t 左右, 其中紫外线负胶已国产化。紫外线正胶可满足 $2 \mu\text{m}$ 的工艺要求, 辐胶和电子束胶可提供少量产品。

c. 特种电子气体。目前少量由国内生产, 30 多个品种主要由美国、法国和日本等国家公司提供。

d. 环氧模塑料。目前国内已有 3000t/a 的生产能力, 可满足 $0.8 \mu\text{m}$ 工艺要求, 现在正在研制 $0.35 \mu\text{m}$ 工艺要求的封装材料。

② 印刷电路板 (PCB) 配套用的电子化学品 印制电路板配套用的化学品主要也分 4 类。

a. 基板用化学品, 包括基体树脂和增强材料, 基体树脂主要是酚醛树脂、环氧树脂、聚酯树脂和聚酰胺树脂等。用作基体的酚醛树脂目前国内年产量为 5000t 左右, 用量最大的是环氧树脂, 国内生产厂家较多, 其中年生产能力超过 $1 \times 10^4 \text{t}$ 的有 3 家, 目前总的年生产能力在 $5 \times 10^4 \text{t}$ 左右, 只能部分满足基板生产的要求, 大部分仍需进口。

b. 线路成像用光致抗蚀剂和网印油墨。光致抗蚀剂是制造印制电路板电路图形的关键材料, 目前主要用液态光致抗蚀剂 (liquid photo-resist) 和干膜抗蚀剂 (dry film resist) 两大类, 其中干膜抗蚀剂的用量最大, 在各种抗蚀剂中占 90% 以上。现在国内有 7~8 家企业生产干膜抗蚀剂, 年产干膜抗蚀剂 100 万吨左右。远远不能满足国内 PCB 制造的需求, 大部分靠进口。1999 年, 我国干膜抗蚀剂的使用量约 1500 万平方米。液态抗蚀剂有 4 种类型, 即自然干燥型、加热固化型、紫外光固化型和感光成像型, 前 3 种类型的抗蚀剂是用丝网印刷的方法制作电路图形, 主要适用于线宽在 200 μm 以上的单面印制电路板的生

产, 后一种是用光致成像的光刻工艺制作电路图形, 适用于制作精细、高密度双面和多层印制电路板。现在国内有 7~8 个厂家生产各种类型的抗蚀剂, 年产量在 1500t 左右, 还不能满足国内 PCB 制造的需求, 尤其是液态感光成像光致抗蚀剂, 1999 年的用量接近 200t, 主要靠进口。PCB 用网印油墨, 主要产品有阻焊剂、字符油墨和导电油墨等。国内也有 7~8 个厂家

生产这类油墨,目前国产网印油墨只能满足中、低档需求,高档产品用液态感光成像阻焊剂等,大部分靠进口。1999年,国内使用的各种阻焊剂1500t左右,其中,感光成像阻焊剂需求增长最快。

c. 电镀用化学品。除主要用于镀铜工艺外,在镀银、锡、金及其他贵金属的电镀工艺中也要使用,因为一般电镀工艺较直接金属化电镀工艺具有应用方便、成本低、导电性及产品可靠性高的特点,因此,在目前及将来的一段时期内仍将是普遍使用的电镀方法。常用的电镀化学品有 Na_2SO_4 、 NaOH 、 H_2SO_4 、 CuSO_4 、 HNO_3 、 HCl 和甲醛等,这些产品国内均能供应,有些特殊性能要求的电镀添加剂需要国外进口。

d. 用于显影、蚀刻、黑化、除胶、清洗、保护、助焊等工艺的其他化学品。如 Na_2SO_4 、 FeCl_2 、 HCl 、 CuCl_2 、 H_2SO_4 、 NaOH 、 KMnO_4 、保护涂料、消泡剂、黏合剂和助焊剂等,目前国内有7~8家公司及科研单位生产这些产品。1999年,国内电镀用化学品及显影、蚀刻等其他化学品的市场规模已超过1亿元,而且需求增长很快。

(2) 发展前景

① 几类有发展潜力的新型电子化学品

a. 新型光致抗蚀剂。微电子工业的核心技术是微细加工技术,它是微电子工业的灵魂。微细加工技术,主要是指用光刻的方法进行加工的技术。光致抗蚀剂是进行微细加工用的关键基础材料之一,微细加工的尺寸不同,所用的抗蚀剂也不同。一般加工 $0.5\mu\text{m}$ 以上线宽的工艺采用紫外线抗蚀剂。加工 $0.5\mu\text{m}$ 以下线宽的工艺则要用激光和辐射线抗蚀剂,应是近期研究开发的重点。早在几年前,美国林肯实验室和IBM公司就开始合作研制激光抗蚀剂,现在他们合作研制的甲基丙烯酸酯三元共聚物作为193nm激光抗蚀剂已开始用作193nm光系统的标准测试。Ben实验室正在研制的正型和负型激光抗蚀剂可望用于248nm和193nm激光光刻技术中。还有近年来开发的以硅材料为基础的微电子机械系统(MEMS),业内人士认为它可能成为21世纪的一项革命性技术,其中耐酸型光致抗蚀剂和耐强碱型光致抗蚀剂是其重要的加工用新材料,因此有广阔的发展前景。另外,据日本科学家预测,在2020年之前可能实现微米电子学中单原子存储技术的突破,因此,微米技术加工工艺所用的抗蚀剂也将是重要的发展领域。

b. 新型电子塑封材料。随着电子封装技术的不断更新,相适应的电子封装材料也不断开发出来。现已成为一项新兴产业,其中,电子塑料封装用材料发展更快。业内人士认为,它是实现电子产品小型化、轻型化和低成本化的一类关键配套材料。因此,引起了人们的浓厚兴趣。目前采用的电子塑料封装材料中,环氧类塑封材料用量最大,其次是有机硅类。现在环氧塑封材料世界年产量已超过10万吨,成为当代电子塑封料的主流。近年来,随着集成电路的集成度越来越高,布线日益精细化,芯片尺寸大型化、封装密度迅速提高。因而环氧塑封材料也需要不断改进,关键是提高耐热性、耐湿性,应具有高纯度、低应力、低线膨胀系数、低 α 射线和更高的玻璃化转变温度等特性,才能适应未来电子封装的要求。为此,首先要开发生产高品质的原材料,如邻甲酚线型酚醛环氧树脂的水解氯含量就降至 45×10^{-6} 以下,钠离子和氯离子的含量也要降至 1×10^{-6} 左右;还要研制、开发、生产新型环氧树脂,如二苯基型环氧树脂、双环戊二烯型环氧树脂和萘系耐热环氧树脂等;同时,也要开发、生产高纯度球型二氧化硅等关键填料。另外,改性聚酰亚胺和液晶聚合物等也有望成为重要的电子塑封材料。

c. 彩色等离子体平板显示屏(PDP)专用光刻系列浆料。彩色PDP是近年来开发的有巨大发展潜力的一种平板显示器。它与阴极射线管和液晶等显示器相比有许多突出的优点:亮度高;分辨率高;易于实现大屏幕化;可靠性高;显示速度快;可在严酷的环境中使用(如振动、冲击、严寒和高温等),它在未来军用和民用领域中均有广阔的发展前景。

彩色PDP的核心部分是由电极、障壁和荧光粉点阵等若干细小的单元组成。这些单元

制作得越精细,分辨率越高,像素点就越多,图像就越清晰,储存的信息量也就越多。因此,如何制作更加精细的单元是开发大屏幕、高清晰彩色 PDP 的关键所在。最初,这些单元是用传统的丝网印刷的方法制作的,优点是工艺成熟,易于实现工业化生产;缺点是制作的线条较粗,不能实现精细、高密度单元的制作。近年来,国内外研究机构借鉴生产微电子器件的光刻工艺,成功地制作出非常精细的单元。可以预见,光刻工艺将成为未来制造高清晰度彩色 PDP 的关键技术,因此,开发、生产彩色 PDP 专用光刻系列浆料,如导电光刻银浆料、三基色荧光粉光刻浆料、障壁光刻浆料和黑浆料等,将有广阔的发展前景。

d. 印制电路板用新型基板材料——BT 树脂。现在,通常用的印制电路板用基板材料是酚醛类、环氧类及其改性树脂。它能满足一般的使用要求。随着电子元器件和封装技术(MCM、CSP、COB 等)的不断发展,现代电子系统要求信号传播速度越来越快,电子元器件的体积越来越小,因此,对基板的耐热性、耐湿性、尺寸稳定性及电气特性等要求越来越高,迫切需要开发高性能树脂作为基板材料。近年来国内外研究表明,由双马来酰亚胺与氰酸酯树脂合成的 BT 树脂具备了上述综合性能:耐热性好,玻璃化转变温度(T_g)最高可达 310°C ,在 220°C 温度时,耐热可达 $2\times 10^4\text{h}$;电气性能好,介电常数低($\epsilon < 3.5$),介质损耗因数小($\text{tg}\delta \leq 2\times 10^{-3} \sim 5\times 10^{-3}$),而且温度和频率对介电常数和介质损耗的影响很小;热胀系数小,与制造集成电路的单晶硅近似($10\times 10^{-6} \sim 50\times 10^{-6}^{\circ}\text{C}$),内应力低,湿热尺寸稳定性好;吸水率低,湿热条件下绝缘性优良;应变能释放速度大,耐射线和高能辐照的能力强;有良好的成型加工性。它不但适用于制作高速数字及高频用高级印制电路板的基板材料,也适于用作高性能透波结构材料和航空航天用高性能结构复合材料的基体树脂,目前已被诸如摩托罗拉等世界著名电子产品制造厂家认可,并已大量采用,用量增加很快,预计有巨大的市场空间。

e. 印制电路板(PCB)用新型光致抗蚀剂。光致抗蚀剂是制作印制电路板精细电路图形的基础材料。随着电子工业,尤其是通信和计算机工业的迅猛发展,对电子元器件的设计越来越趋向采用精细、超高密度及高精致封装技术,促使印制电路板向高密度、多层化和低价格的方向发展。原来采用的光致抗蚀剂,例如应用最广泛的干膜抗蚀剂,由于其本身固有的局限性,已经不能完全满足现代 PCB 的性能要求。比如其分辨能力,虽然有资料报道干膜抗蚀剂的极限分辨率可接近 1mil ($25\mu\text{m}$),但在实际生产线上,只能做到 $3\sim 4\text{mil}$ 。而现代电子技术的发展,已要求 PCB 的线宽/线距为 $2\text{mil}/2\text{mil}$,甚至更细的线宽/线距。因此,迫切需要有新型的光致抗蚀剂把分辨能力提高到更高的水平,尤其是多层板的内层的制造。另一方面,PCB 价格方面的竞争也几乎到了白热化的程度,迫使 PCB 制造商不得不考虑在确保 PCB 质量和性能的前提下,要千方百计降低 PCB 的制造成本。为此,新一代液态光致抗蚀剂应运而生,如液态感光成像光致抗蚀剂和电沉积液态光致抗蚀剂(ED 抗蚀剂)等正进行系列化研究开发,部分已用在生产线上。采用这些新型光致抗蚀剂容易得到高的分辨率。比如,用通常的非准直光源和标准显影装置,显影后可得到 $50\mu\text{m}$ 的分辨率,若采用准直光源,只要保证相应的清洁环境和底图条件,其分辨能力可以达到 $25\mu\text{m}$ 。在随后的外层或内层的蚀刻过程中,同干膜抗蚀剂相比,液态光致抗蚀剂可给出优异的蚀刻效果,成品率高,成本也可降低较多,因此,未来液态光致抗蚀剂将有相当的增长空间,预计到 2005 年国内市场年需求将超过 1500t 。

f. 液态感光成像阻焊剂。阻焊剂是制造 PCB 用化学品中比较关键的材料之一。自从 20 世纪 60 年代第 1 代双组分热固型阻焊剂问世之后,加速了 PCB 产业的发展。随后,为适应市场的需求变化,经过不断改进、更新,又开发了第 2 代光固化型(UV 光固化)阻焊剂,并获得了广泛的应用。近年来,为了适应制造高密度 PCB 的需要,开发出第 3 代阻焊剂,即液态感光成像阻焊剂,它的主体预聚物的结构中,既有可进行光聚合的基团,也有可进行热交联的基团,通过曝光、显影,可以得到套准精度很高的精细图形,再经加热交联,阻焊