



电子化工新材料产业联盟

简报

2017年第7期

电子化工新材料产业联盟秘书处编印

地址:北京市朝阳区胜古中路2号院金基业大厦716室

电话:010-64476901/64498802

邮箱:cem@c-e-m.com

传真:010-64455623

联盟网站: www.ecmr.org.cn

微信公众号: 电子化工新材料产业联盟

目 录

【行业要闻】

我自主黑色光阻材料攻克关键核心技术

信利5代TFT-LCD/6代AMOLED项目签约四川仁寿 今年10月开工

中电熊猫15.6吋BCE面板成功点亮

【产品专利】

Sn-Cu复合电子浆料及其制备方法

一种半导体封装用高粘接环氧塑封料

【工艺方法】

电子级过氧化氢水溶液制备技术进展

【产业观察】

隐现产能过剩风险，我国液晶面板产业进阶之路该如何走？

【行业要闻】

我自主黑色光阻材料攻克关键核心技术

江苏博砚电子科技有限公司总经理宗健宣布，该公司通过产学研合作攻克了 LCD 生产用黑色光阻材料的配方、生产工艺等关键核心技术，其系列产品主要指标达到了国际同类产品水平，其中高阻抗产品达世界领先水平。这标志着我国在 LCD 生产用黑色光阻材料上，将彻底打破国外企业几十年来的市场垄断。

黑色光阻材料是 LCD 制造中的关键材料，目前，国际上主要生产企业是日本 TOK、新日铁化学和三菱化学，占据全球市场的 95%。江苏博砚从 2014 年起，聘请多领域具有开发经验的外国专家组成攻关组，并与北京化工大学成立联合研究中心，组成了一个拥有 40 多人的高水平的国际化技术团队进行协同工作，加速推进黑色光阻材料的研发与产业化。

江苏博砚在开发过程中，从活性单体的筛选和控制、色浆细度控制和稳定、产品配方设计和优化、最终使用条件匹配和宽容度优化等方面开展了深入研究，提出了高垂直性的解决方案，完成了系列黑色光阻材料的开发工作。尤其是全新具有高阻抗性质的产品，同时实现了高的遮光性能和高的电绝缘性。日前，黑色光阻材料已通过中国石油和化学工业联合会组织的技术成果鉴定，并申请了 10 项发明专利。据透露，江苏博砚已建成年产 100 吨生产线，产品通过国内用户的连续测试，并正在试用。下一步，将在国家重点基础材料技术提升与产业化重点专项资金的支持下，加快建设 1000 吨生产线，真正实现大规模产业化，力争 5 年累计销售收入达到 20 亿元。

信利 5 代 TFT-LCD/6 代 AMOLED 项目签约四川仁寿 今年 10 月开工

7 月 15 日，信利眉山仁寿第 5 代 TFT-LCD 暨第 6 代 AMOLED 高端显示项目签约仪式在成都举行。此次投资建设一条第 5 代 TFT-LCD 生产线和一条第 6 代 AMOLED(柔性)生产线，项目总投资 404 亿元。其中，第 5 代 TFT-LCD 高端车载及智能终端显示工厂建设项目计划总投资 125 亿元，建设周期 20-24 个月，拟于 2017 年 10 月开工，2019 年底投产。

第 5 代 TFT-LCD 高端车载及智能终端显示工厂产线，定位于中小尺寸显示

市场，涵盖 1.3-21 英寸各规格系列，产品应用包括车载显示、工控医疗、智能家电、智能办公、智能手机、平板电脑等。大尺寸面板(1100 mm×1300mm)的产能预计将近达 14 万片/月。在设备方面主要来自于韩国三星，是目前全球最大产能的一条第 5 代 TFT 车载显示屏生产线。项目落户仁寿后将对设备进行重大改造升级，使其同时拥有非晶硅(α -si)、金属氧化物(OXIDE)和低温多晶硅(LTPS)三种显示技术能力和产能，可以覆盖不同产品的显示要求。

第 6 代 AMOLED(柔性)半导体显示器件生产线建设项目总投资 279 亿元，建设周期 22 个月，拟于 2018 年 10 月开工，2020 年投产。AMOLED(柔性)属于新一代显示技术，定位于高端显示领域，大尺寸面板(1500 mm×1850mm)产能为 3 万片/月(相当于 5266 万套 5 寸 AMOLED 模组/年)。

据了解，第 5 代 TFT-LCD 项目和第 6 代 AMOLED 项目，符合国家产业发展规划及相关产业政策，属于国家重点扶持产业。TFT-LCD 技术和 AMOLED 技术属新型平板显示产业，新型平板显示产业作为国家重点扶持产业，被列入国家“十一五”、“十二五”发展规划和“2006 年至 2020 年信息产业中长期发展纲要”中作为战略性新兴产业重点发展项目之一，并在“十三五”期间列为国家重点发展的新兴领域；国家相继出台了一系列政策鼓励和引导国内外投资者将更多的资金和资源投入到这个产业的建设中，引导全球产业重心向我国转移，加强了新型平板显示产业在我国电子信息产业中的战略地位。

两个项目中使用的非金属氧化物半导体 TFT 技术和柔性 AMOLED 屏技术，代表了业内的领先水平，项目的建设标志着我国在高端车载显示及智能终端显示产品领域和新型平板显示产业整体技术迈上一个新台阶。项目的实施表明我国在新型平板显示领域没有重复以前被动追赶、跟随的老路，而是通过经验的积累、自主研究开辟出一条引领新技术发展的健康道路，避免了受制于人的被动局面。

2016 年信利国际实现营业收入 220.71 亿港元，利润 9.5 亿港元，税收 25 亿港元，是国内中小尺寸显示终端行业的龙头企业，是国内唯一一家同时掌握 TFT 和 OLED 两项核心研发生产技术十年以上的企业，拥有平板显示领域专利 508 件。该公司在全球最早研发全贴合生产工艺，是全球第三的手机显示模块制造商和全国最大的全贴合工艺制造商，京东方、天马等显示面板供应企业生产平板显示产品均需信利公司提供全贴合模组技术支持。

据悉，信利公司拥有多条世界一流的显示面板生产线，其中包括 1 条 G2.5 TFT 生产线，6 条 Passive LCD 生产线，1 条 OLED 中试线，2 条 G2.5 OLED 生产线。信利公司在全球中小尺寸显示屏出货量排名第 5，全球手机市场占有率超过 11.7%，国内小尺寸 LCD 液晶显示市场占有率超过 35%，排名第 1，广泛应用于手机、汽车、医疗、家电、消费等领域，覆盖三星、索尼、HTC、华为、中兴、TCL、酷派、OPPO 等品牌手机，宝马、奥迪、法拉利、丰田、本田、马自达、路虎、雷诺、捷豹、起亚等品牌汽车，三星、索尼、美的、飞利浦等工业医疗家电品牌。

中电熊猫 15.6 吋 BCE 面板成功点亮

7 月 17 日，15.6 吋 BCE 面板在中电熊猫 8.5 代线成功点亮，中电熊猫 2017 年重点研发项目“非晶态 IGZO BCE 制程量产工艺研究”取得突破性进展！这标志着中电熊猫在 IGZO 技术领域的领先地位进一步确立，必将有力带动面板产品的高端化，对中国电子、中电熊猫平板显示产业创新发展具有重要意义。

BCE 结构（即背沟道蚀刻型结构）是 IGZO TFT 器件的一种结构类型。目前，中电熊猫 8.5 代线 IGZO 制程技术采用的是 TFT ESL 结构（即刻蚀阻挡型结构），器件所占版图空间较大，不利于实现更窄的边框设计和更高的开口率；而 BCE 结构具有光刻次数少、器件小型化、制造成本低等优点，其技术开发量产有利于降低产品成本、实现高端产品开发、增强 IGZO 技术的市场竞争力。

此次 15.6 吋 BCE 面板成功点亮，标志着中电熊猫 8.5 代线 IGZO TFT 器件从 ESL 结构向 BCE 结构的重大转变，朝着 IGZO BCE 制程量产迈出了重要一步，将助推中电熊猫产品向更高分辨率的高端产品转型。

今年 2 月起，中电熊猫正式启动“非晶态 IGZO BCE 制程量产工艺研究”项目，组建项目团队，开展项目攻关。项目实行分阶段闭环管理，定期开展阶段性成果测试与评价，实时监控项目进度和质量，先后解决了 BCE 制程中 IGZO 薄膜易腐蚀等关键性难题，完成了新靶材规格确认、新铜酸烧杯试验、mask 设计、试生产等一系列工作，并于 7 月 17 日首次试做即成功点亮，BCE 工艺的优化工作也随后完成。

【最新专利】

Sn-Cu 复合电子浆料及其制备方法

本发明属于电子浆料技术领域，涉及一种 Sn-Cu 复合电子浆料，本发明还涉及该种 Sn-Cu 复合电子浆料的制备方法。

电子浆料已经广泛运用于集成电路、表面封装、微电子技术等电子行业。随着现代技术的不断发展，在电子行业对于电子浆料性能的要求越来越高，而由于高性能的电子浆料价格都比较昂贵，抑制了电子浆料领域的发展。

电子浆料一般由导电相、粘结相和有机载体三大部分组成，提高电子浆料的性能一般是从导电相和粘结相入手，而解决电子浆料粘结性问题就得改变粘结相的组成。在电子浆料烧结过程中由于粘结相的粘结作用将烧结后的导电相粘结在陶瓷基板上，所以粘结相的选取直接影响着电子浆料的质量。

现有的电子浆料基本上都采用玻璃粉作为粘结相，但是玻璃粉的导电能力较差，影响电子浆料的导电性能。因此，研发高性能、低成本的电子浆料也是当今电子浆料领域的研究热点之一。

本发明的目的是提供一种 Sn-Cu 复合电子浆料，解决了现有技术中铜电子浆料导电性差，烧结粘结性差、烧结温度过高、铜粉易氧化的问题。本发明的第二个目的是提供该种 Sn-Cu 复合电子浆料的制备方法。

本发明所采用的技术方案是，一种 Sn-Cu 复合电子浆料，按照质量百分比，由以下组分组成：预包覆铜粉 55%~85%、锡粉 5%~15%、有机载体 10%~30%，合计为 100%。

本发明所采用的第二个技术方案是，一种 Sn-Cu 复合电子浆料的制备方法，按照以下步骤实施：

步骤 1，制取预包覆铜粉

称取铜粉，用质量分数为 5%~10% 的稀硫酸对该铜粉进行酸洗处理；采用甲醛溶液对酸洗后的铜粉进行清洗 3-5 次，将清洗后的铜粉混入熔化后的氯化石蜡中，搅拌均匀，然后置于氨气或氮气气氛中，80℃~90℃ 的温度烘干，即得到预包覆铜粉；

步骤 2，配制有机载体

有机载体的组分由有机溶剂、增稠剂、表面活性剂、偶联剂、消泡剂组成；按照质量百分比，分别称取 75%~85% 有机溶剂、10%~15% 增稠剂、1%~3% 表面活性剂、2%~4% 偶联剂、1%~3% 消泡剂；将该五种组分搅拌混合均匀，制得有机载体；

步骤 3，配制 Sn-Cu 复合电子浆料

按照质量百分比，分别称取 55%~85% 预包覆铜粉、5%~15% 锡粉、10%~30% 有机载体，各组分的质量百分比之和为 100%；将配制好的预包覆铜粉与锡粉混合，研磨搅拌，再加入步骤 2 制得的有机载体中，搅拌均匀；然后进行超声波分散，使得预包覆铜粉与锡粉分散均匀，制得 Sn-Cu 复合电子浆料。

本发明的申请人是西安工程大学，公开日为 2017 年 6 月 20 日，目前处于实质审查状态中。

一种半导体封装用高粘接环氧塑封料

本发明涉及一种半导体封装用环氧塑封料，特别涉及到一种半导体封装用提高与芯片、框架粘接力的环氧塑封料。

环氧塑封料有许多优异的性能，在封装领域已经得到了广泛的应用，是半导体元器件、集成电路封装的主流材料。近年来，半导体向高集成化发展，芯片更大，结构更复杂，为保证器件的可靠性对封装体内部塑封料与芯片、各种框架表面的粘接力提出更高要求。

半导体封装用环氧塑封料的组分一般包括环氧树脂、固化剂、固化促进剂、填料、阻燃剂、脱模剂、偶联剂、着色剂、力学改性剂等等。传统最为常见偶联剂有 KH550、KH560 等，同时具有甲(或乙)氧基基团和另一特殊官能团，如环氧基、氨基等，甲(或乙)氧基基团经过水解形成羟基与填料或无机材料表面羟基结合，环氧基、氨基、巯基与有机树脂或金属界面反应结合，以改善树脂体系与填料的界面相容性，提高结合力。但是，由于单一偶联剂分子链小，而封装结构与材料界面的复杂性，其界面改善所依赖的化学反应几率不高，难于满足高粘接力的需求。

本发明的目的是提供一种半导体封装用提高与芯片、框架粘接力的环氧塑封料。

本发明的技术方案如下：

一种半导体封装用高粘接环氧塑封料，所述的环氧塑封料的主要组分及含量如下：

环氧树脂	5~18wt%
酚醛树脂	2.5~10 wt%
固化促进剂	0.05~0.5 wt%
填料	60~90 wt%
粘接改性剂	0.1~0.8wt%
脱模剂	0.1~1.5wt%
偶联剂	0.1~1wt%。

所述的环氧树脂选自邻甲酚醛环氧树脂、双酚 A 型环氧树脂、双酚 F 型环氧树脂、多酚型缩水甘油醚环氧树脂、脂肪族缩水甘油醚环氧树脂、缩水甘油酯型环氧树脂、缩水甘油胺型环氧树脂、联苯型环氧树脂、双环戊二烯型环氧树脂、脂环族环氧树脂和杂环型环氧树脂中的任意一种或几种。

所述的酚醛树脂选自苯酚线性酚醛树脂及其衍生物、苯甲酚线性酚醛树脂及其衍生物、单羟基或二羟基萘酚醛树脂及其衍生物、对二甲苯与苯酚或萘酚的缩合物和双环戊二烯与苯酚的共聚物中的任意一种或几种。

所述的固化促进剂选自咪唑化合物、叔胺化合物和有机膦化合物中的任意一种或几种；

所述的咪唑化合物选自 2-甲基咪唑、2 ,4-二甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑和 2-(十七烷基)咪唑中的任意一种或几种；

所述的叔胺化合物选自三乙胺苄基二甲胺、 α -甲基苄基二甲胺、2-(二甲胺基甲基)苯酚、2 ,4 ,6-三(二甲胺基甲基)苯酚和 1 ,8-二氮杂双环(5 ,4 ,0)十一碳烯-7 中的任意一种或几种；

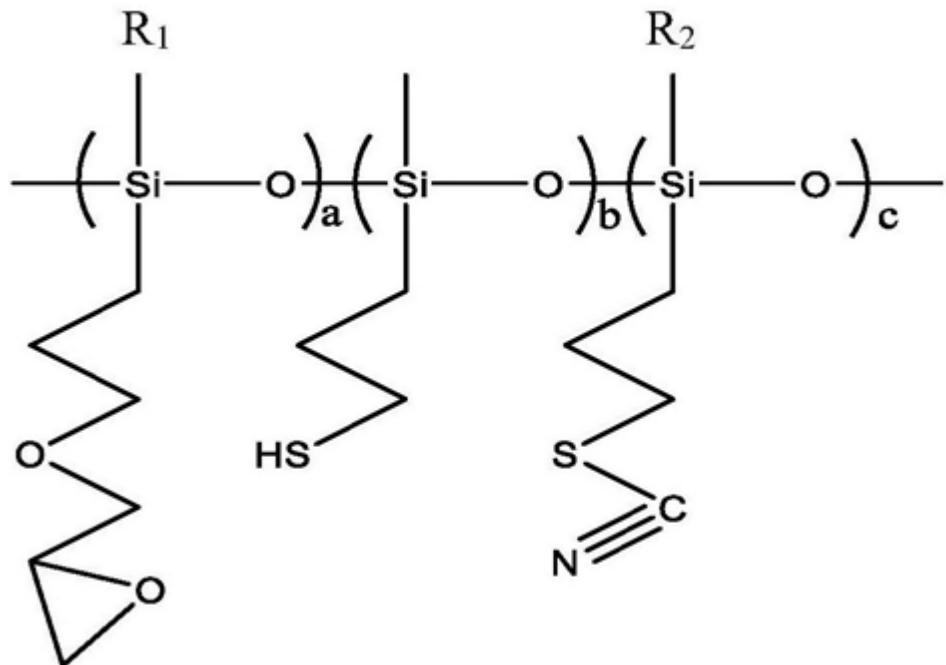
所述的有机膦化合物选自三苯基膦、三甲基膦、三乙基膦、三丁基膦、三(对甲基苯基)膦和三(壬基苯基)膦等中的任意一种或几种。

所述的填料选自氧化铝微粉、氧化钛微粉、氮化硅微粉、氮化铝微粉和二氧

化硅微粉中的任意一种或几种；

所述的二氧化硅是结晶型二氧化硅、熔融型二氧化硅或者是它们的混合物，或者所述的二氧化硅是硅烷偶联剂改性过的二氧化硅。

所述的粘接改性剂为聚硅氧烷低聚物，粘度在 10-100cP，分子式如下：



其中，R₁是甲氧基或聚硅氧烷链，R₂是乙氧基或聚硅氧烷链，所述的聚硅氧烷链中含有甲氧基或乙氧基；

3 个链段单元 $b/(a+b+c) \geq 0.5$ ， $a/(a+b+c) \geq 0.15$ ， $c/(a+b+c) \geq 0.05$ 。

所述的脱模剂选自巴西棕榈蜡、合成蜡和矿物质蜡中的任意一种或几种。

所述的偶联剂选自γ-环氧丙基丙基醚三甲氧基硅烷、γ-氨基丙基三乙氧基硅烷、γ-巯基丙基三甲氧基硅烷和γ-氨丙基三甲氧基硅烷中的任意一种或几种。

所述的环氧塑封料中还包含有阻燃剂、着色剂和改性剂中的一种或几种；

所述的阻燃剂在环氧塑封料中的含量为 0~10wt%；

所述的着色剂在环氧塑封料中的含量为 0~3wt%；

所述的改性剂在环氧树脂组合物中的含量为 0~5wt%。

所述的阻燃剂选自卤系阻燃剂、磷系阻燃剂、氮系阻燃剂、磷-卤系阻燃剂、磷-氮系阻燃剂中的任意一种或几种，或者是氢氧化物阻燃剂；

所述的着色剂选自钛白粉、氧化锌、锌钡白、炭黑中的任意一种或几种；

所述的改性剂选自液体硅油、硅橡胶或它们的混合物。

本发明的环氧塑封料是一种可以提高半导体器件中与芯片、框架粘接力环氧塑封料，该组合物同时还具备了必要的流动性、成型性和阻燃性。

本发明的申请人为科化新材料泰州有限公司，公开日为 2017 年 5 月 17 日，目前处于实质审查状态中。

【工艺方法】

电子级过氧化氢水溶液制备技术进展

过氧化氢是一种重要的绿色化工原料，广泛应用于织物和纸浆的漂白、化学合成、废水处理、航天推进剂和电子行业等领域。电子级过氧化氢水溶液由于其具有高附加值，国外有影响力的过氧化氢大公司几乎均在开发和生产，日本 MGC、美国 FMC、比利时 Solvay、德国 Degussa、中国台湾的长春化学、新加坡的纯化学品公司等的产品占 90% 的市场份额。国内生产电子级过氧化氢的公司有苏瑞电子材料有限公司（合资）、上海哈勃化学技术有限公司、上海华谊微电子材料有限公司（合资）、山东东营耐尔科技有限公司等。

虽然国内在电子级过氧化氢开发及生产方面均取得了一定的进展，但与国际先进水平相比，仍有较大的差距，存在生产规模小、高端产品仍依赖进口问题。以低品质过氧化氢水溶液为原料，纯化制备高品质电子级过氧化氢水溶液的研究与开发日益受到关注和重视。

1 电子级过氧化氢杂质分析

工业级或食品级过氧化氢水溶液经纯化后可制得电子级过氧化氢水溶液，这是目前电子级过氧化氢水溶液的主要来源。工业过氧化氢主要通过蒽醌法生产技术制得。该技术在生产过程中需加入稳定剂，物料传送和产品运输多采用金属设备，使工业过氧化氢水溶液中含有较多的有机、无机和颗粒物等杂质，研究表明，有机物主要为芳烃、辛醇、磷酸三辛酯、蒽醌化合物和酚类化合物等。主要有机杂质含量列于表 1。

表 1 工业过氧化氢水溶液中的主要有机杂质

杂质	$\rho/(mg \cdot L^{-1})$	$m(\text{杂质}):m(\text{总有机杂质})/%$
蒽醌化合物	8.44	4.2
磷酸三辛酯	0.62	0.3
芳烃	31	15.6
辛醇	12	6.0
酚类化合物	147	73.9

无机杂质主要包括金属阳离子及其络合物、无机酸根阴离子等；不挥发物组分包含羧酸、芳环、醌类及有机磷酸酯等。电子级过氧化氢水溶液的品质（纯度和洁净度）对成品率、电性能、可靠性等有重要影响，对电子元器件质量至关重要。

2 电子级过氧化氢水溶液的纯化技术

制备电子级过氧化氢的工业化纯化技术是生产商的商业秘密，国内外相关文献、报道较少。经大量文献调研和分析，生产电子级过氧化氢的纯化方法主要有以下几种：精馏、吸附、离子交换、萃取、结晶、膜分离及以上单元操作的多元集成。

2.1 单一单元纯化技术

2.1.1 吸附技术

吸附法在不发生相变的情况下，无需外界推动力，通过固体吸附剂的吸附能力除去过氧化氢水溶液溶质中的杂质。因而其设备及工艺简单、生产条件温和、操作便利，广泛应用于生产高纯过氧化氢工艺中。常用去除过氧化氢水溶液有机物杂质的吸附剂有吸附树脂、氧化铝、活性炭和沸石等。

国外许多大公司，如日本三菱瓦斯化学株式会社、法国液化空气集团美国公司（Air Liquide America Corporation）、德国 Peroxid - Chemie 公司、德国 Arco Chemical Technology 公司等对采用吸附树脂纯化过氧化氢开展大量的研究，并取得了多项专利。法国液空气集团美国公司在专利中提出了一种改善吸附树脂纯化效果的预处理方法，解决了由于溶剂和吸附树脂自身含有一定量的杂质而造成纯化效果不理想的问题。该专利中吸附树脂预处理剂为有机碳浓度低的过氧化氢

水溶液，其预处理流程为先后采用超纯水和有机碳浓度低的过氧化氢水溶液处理吸附树脂。该技术的显著优势：设备简化、停工期短，增大了单位树脂的纯化效率。

2.1.2 离子交换技术

离子交换树脂法是固-液非均相扩散传递的过程，是目前过氧化氢水溶液常用的纯化方法。常用的离子交换树脂包括：强酸性阳离子交换树脂、强碱性阴离子交换树脂、螯合树脂、含卤素的多孔树脂、亲水性多孔树脂等。含磺酸基的苯乙烯和二乙烯基苯共聚物是常用的强酸性阳离子交换树脂材料，它可有效地去除金属离子，但由于过氧化氢强氧化作用，所含的 SO_3H 会持续溶解到产品中，造成过氧化氢水溶液品质下降，同时树脂丧失离子交换能力。强碱性阴离子树脂抗氧化能力较差，与过氧化氢水溶液接触会加速过氧化氢的分解，一般操作温度控制在5~10°C；如果过氧化氢水溶液中含有较多的Fe、Cr等金属杂质，过氧化氢分解反应更容易发生，因此常与阳离子交换树脂配合使用。

法国液化空气公司在专利中介绍了一种采用阳离子交换树脂纯化过氧化氢水溶液的方法。该方法明确指出，在0~5°C低温下过氧化氢水溶液与阳离子交换树脂离子交换，可有效减少 SO_4^{2-} 的溶出。

周继业等在文献中介绍一种采用弱碱性阴离子交换树脂纯化过氧化氢水溶液的方法。在25°C和适合的流速下，以达到食品级标准的过氧化氢为原料，纯化制备出符合SEMIC12标准的超净高纯过氧化氢产品，同时工艺安全性高。

2.1.3 膜分离技术

随着膜分离技术的不断进步，膜分离也越来越多地应用于制备高纯过氧化氢领域中。反渗透、纳滤、超滤、微滤等膜分离技术均是在以压力差为推动力，利用膜的微细孔径所产生的吸附和毛细管流动、筛分等作用，使物料得到纯化。通过膜孔大小的选择，可有效去除过氧化氢水溶液中的颗粒性机械杂质、非颗粒性无机物杂质和有机物杂质。但由于过氧化氢水溶液具有较强的氧化性，抗氧化能力差的膜使用寿命短，膜被破坏后融入到过氧化氢水溶液中形成新的杂质，所以该分离技术对膜材料要求较高。一般是聚氟乙烯、聚酰胺、聚砜等，也可以用陶瓷膜。

2.1.4 精馏技术

精馏法一般用来生产高浓度的过氧化氢水溶液。过氧化氢水溶液中有机物杂质的沸点通常较高，金属离子不易汽化。通过精馏过程可将这些杂质富集在液相中除去，从而对过氧化氢水溶液起到纯化作用。但气液分离不完全及雾状液体携带等因素极易将易挥发有机物带入馏分中，影响过氧化氢水溶液的纯度（或者收率）。由于过氧化氢自身理化性质，工艺过程需要在减压条件下操作，能耗较高。

Johnsson 等在专利中提出了一种生产高纯过氧化氢水溶液的纯化技术，其特点在于可以灵活控制过氧化氢水溶液产品的浓度。具体细节如下：过氧化氢水溶液在一个蒸发器中汽化，杂质富集在液相中，气相被部分冷凝获得高品质过氧化氢水溶液，未被冷凝的气相在后续被全冷凝得到相对低浓度的高品质过氧化氢水溶液。该方法可通过控制冷凝程度来实现过氧化氢浓度灵活控制目的。

2.1.5 萃取技术

萃取法通过萃取过氧化氢中杂质制备高品质过氧化氢水溶液。萃取剂为固气态均可，如重芳烃、醇类、高压气体或 CO_2 气体。过氧化氢的生产厂家一般情况下都会使用液体萃取方法对过氧化氢粗品进行预提纯，但通常纯度不高。 CO_2 气体萃取主要是在超临界的条件下实现的，通过向 CO_2 中添加甲醇等极性溶剂，可增加 CO_2 对溶液中的有机杂质的溶解度，从而实现对有机杂质的去除，但存在金属离子的去除能力有限、对设备要求较高、工艺条件复杂的缺点。

2.1.6 结晶技术

结晶法可有效去除有机和无机杂质。由于过氧化氢水溶液在降温结晶时杂质不形成晶体而沉降或悬浮析出，从而收集晶体再通过洗涤、熔化，获得高品质过氧化氢水溶液，且可通过高纯水调配获得所需浓度的过氧化氢水溶液。一般情况下，利用结晶法主要是为获得高浓度的过氧化氢水溶液，且其整个结晶过程需保持超低温状态，能耗及设备要求高。

2.2 多种单元操作集成的纯化技术

单一单元操作都有一定的局限性：精馏法产品品质不高；树脂法操作条件要求苛刻，存在无法消除的安全隐患；膜分离法对膜材料要求高，且使用寿命短，在应用中受到较大限制；超临界萃取对 H_2O_2 中的有机物有一定的分离提纯作用，但对设备要求高、投资大，不易实现大规模工业化生产。因此，电子级过氧化氢纯化技术发展趋势是多种技术的集成，既能达到高品质的质量要求，又能兼顾投

资和运行的经济性。目前，使用较广泛的纯化技术是吸附 - 离子交换 - 其他多种单元操作集成。

2.2.1 吸附 - 精馏 - 膜分离

东南大学的孙岳明等在专利中介绍了一种吸附 - 超滤 - 精馏 - 反渗透 - 纳滤集成纯化过氧化氢水溶液的工艺。该专利中采用亚硅酸钠和偏硼酸钠混合水溶液改性活性炭，可有效提高活性炭与过氧化氢的相容性，并使用 w 为 0.5% ~ 2.0% 过氧化氢水溶液预处理。该专利中使用的膜均由芳香族聚酰胺制成，微滤、超滤和纳滤膜的孔径分别为 0.2 ~ 0.8 μ m、0.01 ~ 0.05 μ m、0.5 ~ 1.5 nm。原料先进行活性炭吸附，在 0.1 ~ 0.2 MPa 条件下，依次通过微滤膜和超滤膜，随后进入多段精馏塔（在第一级塔中添加金属离子络合剂，络合剂使用双烯丙基 18 - 冠 - 6 衍生物与含氢硅油加成得到的有机硅高分子络合物），然后在 1.0 ~ 1.4 MPa 条件下进行反渗透，最后在 0.5 ~ 0.8 MPa 条件下进行纳滤。该法所得产品指标符合 SEMIC12 标准。

2.2.2 吸附 - 离子交换 - 膜分离

华南理工大学的钱宇等人在专利中介绍一种将螯合吸附 - 离子交换技术 - 膜分离集成制备高纯过氧化氢水溶液的方法。工艺流程如下：以工业级过氧化氢水溶液为原料，在 10 ~ 30 °C 下进行两段吸附剂吸附、过滤，得到初步提纯的过氧化氢水溶液，然后在 5 ~ 10 °C 下，进行与阴离子树脂离子交换去除阴离子杂质，得到食品级或试剂级过氧化氢水溶液，再经阳离子 - 阴离子 - 阳离子 - 阳离子 - 阴离子树脂床层的循环离子交换工艺提纯过氧化氢溶液，精密过滤去除固体悬浮物。其中两段吸附剂分别为有机组分负载型炭螯合吸附剂和有机络合物负载型活性炭吸附剂。

大连理工大学的栾国颜在其博士学位论文中提出一种吸附 - 融合 - 离子交换 - 膜分离集成工艺制备高纯过氧化氢方法，其产品指标优于 SEMI - 7 标准，并且结合研究结果已经建立了 200 t/a 生产装置，产品用于电子企业的生产。

上海哈勃化工有限公司的毛清龙等在专利中介绍一种吸附树脂 - 阴阳离子交换树脂 - 膜过滤集成工艺制备超纯过氧化氢的方法。根据原料和产品需求品质，灵活组合大孔吸附树脂、阴阳离子树脂柱数量。生产的超纯过氧化氢水溶液符合以下指标：w (单一阴离子) $\leq 2 \times 10^{-5}$ ，w (单一阳离子) $\leq 1 \times 10^{-7}$ ，w (总

有机碳) $\leq 1 \times 10^{-7}$, 符合食品、半导体等行业的生产要求。

上海华谊微电子化学品有限公司的沈丽萍等在专利中介绍一种采用离子交换或蒸馏预处理使过氧化氢达到试剂级标准后,再经大孔吸附树脂-两级离子交换树脂-膜过滤集成技术制备超纯过氧化氢的方法。根据原料和产品需求品质,灵活组合大孔吸附树脂、阴阳离子树脂柱数量。生产的超纯过氧化氢水溶液符合以下指标: w(过氧化氢) > 30 , w(TOC) $< 2 \times 10^{-5}$, w(单一阴离子) $\leq 3 \times 10^{-8}$, w(单一阳离子) $\leq 1 \times 10^{-10}$, 大于 $0.5 \mu\text{m}$ 的尘埃颗粒少于 25 个/mL, 符合 SEMI C12 标准。

苏州晶瑞化学有限公司的王涛等人在专利中介绍了一种高纯过氧化氢水溶液的制备方法。工艺流程如下: 在 $0 \sim 15^\circ\text{C}$ 条件下, w 为 20% ~ 40% 的过氧化氢水溶液先后通过大孔吸附树脂柱、阳离子交换树脂柱、阴离子交换树脂柱得到初级品; 然后初级品依次通过孔径为 $1 \sim 5 \text{ nm}$ 的纳滤膜、硼硅树脂柱、反渗透膜、混床树脂柱和孔径为 $0.1 \mu\text{m}$ 的过滤器, 得到高纯过氧化氢水溶液。该方法所得产品指标优于 SEMIC12 标准。

杭州精欣化工有限公司的王永超等在专利中介绍了一种膜过滤-吸附树脂-阴阳离子交换树脂-膜精细过滤集成工艺制备超纯过氧化氢水溶液的方法。该方法所得产品指标符合 SEMIC12 标准, 具有安全性高、再现性好的优点。

随着国内集成电路和光电产业的快速发展, 我国在全球集成电路市场上占有举足轻重的地位, 高品质过氧化氢水溶液存在巨大的潜在市场。国内高品质过氧化氢生产规模大多数还处于试验和小规模生产阶段, 高品质的产品少, 因此开发产品品质好、工艺安全性高、易于大规模生产的纯化工艺显得尤为重要。采用单一单元操作进行工业过氧化氢水溶液的纯化, 能够提高过氧化氢水溶液的品质, 但单一的方法无法满足电子市场对过氧化氢产品品质的要求。多种单元操作或技术优化集成将是未来过氧化氢水溶液纯化技术的发展趋势。

【产业观察】

隐现产能过剩风险, 我国液晶面板产业进阶之路该如何走?

近年来, 我国液晶面板产业高速发展, 改变了全球平板显示产业格局。中科

院院士欧阳钟灿曾在今年 4 月的中国电子博览会上预测：“中国大陆显示产业到 2020 年无可争辩将成为世界第一。”

然而，在我国迈向全球第一的关键时期，全球面板厂商掀起的高世代线投资热，让产能过剩问题再次成为行业关注的焦点。究竟该如何看待液晶面板产能过剩问题？面对新的市场格局和竞争环境，我国又该如何布局，才能真正引领全球产业发展呢？

液晶显示格局稳中有变

经过多年发展，我国平板显示产业逐步壮大，国际话语权日益增强。根据欧阳钟灿院士提供的数据，2013 年我国大陆自产面板全球市场占有率为 11.4%，电视面板自给率超 35%，到 2016 年接近翻番，出货面积约 5700 万平方米，全球出货量市场占有超 30%，居全球第二位。

取得这样的成绩，与我国面板厂商的快速布局密不可分。近年来，我国京东方、华星光电、中电熊猫等面板厂商投资建设了多条 8.5 代液晶面板生产线。从产业布局来看，目前我国已经有 8 条 8.5 代液晶面板生产线实现量产，到 2018 年将布局 12 条 G8.5/G8.6 代生产线。

不仅如此，我国还投资建设了 G10.5/G11 代液晶面板生产线，成为覆盖面积最广、生产线最多的平板显示产业生产大国。

在欧阳钟灿看来，2015 年，中国大陆 8.5 代液晶显示大尺寸产能已处于世界第一。到 2019 年京东方产能将超过三星成为全球第一，中国大陆面板厂产能市场占有率也将位居全球第一。按照这样的发展速度，中国大陆显示产业到 2020 年将无可争辩地成为世界第一。

我国大陆平板显示产业取得了巨大成就，改变了全球液晶面板产业格局，但是其他厂商也没有放弃液晶面板市场。我们注意到，在收购夏普后，富士康开始在液晶面板领域采取一系列措施加紧布局，并于今年 3 月在广州正式投资建设了 10.5 代线。面对新的市场环境，韩国三星和 LGD 也不断调整策略，这让已经稳定的大格局发生着微妙的变化。

投资热将导致产能过剩？

在新的市场格局下，全球面板厂商都对投资高世代液晶面板生产燃起了新的热情，尤其是 10 代以上超高世代液晶面板生产线，成为不少面板厂商投资的新

目标。

在京东方和华星光电投资建设了两条 10 代以上面板生产线后,富士康、LGD、惠科、CEC 等企业也开始布局超高世代液晶面板生产线,抢占电视产品大尺寸化的风口。据统计,全球目前或将有 8 条 10 代以上液晶面板生产线提上日程。

那么问题随之而来,如此频繁投资建设高世代液晶面板生产线,是否会让产业面临过剩问题呢?此前,已经有不少人开始探讨产能过剩问题,有人认为技术在发展,市场需求在变化,产能并不存在过剩问题;也有人认为,这种供需关系只是针对大尺寸面板来计算的,还有很多其他市场需求仍没有释放,因此未来市场需求仍有很大的空间。

但是在当前市场环境下,有不少专家提出了液晶面板产能过剩的隐忧。

IHS 资深研究总监谢勤益表示,通过比较容量增长率(面积基数)和需求增长率(以地区为基础)来衡量供给需求,2018 年~2020 年,由于厂商不断扩大产能,产能增长率将会大于需求增长率。“供过于求会导致 LCD 行业出现更多重组,我们看到液晶面板市场将从 2017 年下半年变为过剩供应,更糟糕的过剩供应将在 2019 年发生。”他说。

中国光学光电子行业协会液晶分会副秘书长胡春明算了一笔账,2017 年 LCD 供给量为 19841 万平方米,需求量为 19437 万平方米,LCD 供需比为 2.1%;2018 年 LCD 供给量为 20605 万平方米,需求量为 20259 万平方米,LCD 供需比为 1.7%。但到了 2019 年,随着 10.5 代线产能陆续开出,平均每年增加 1100 m² 左右,平均年增长率约为 5.6%。因此,2019 年供需比将大幅提升至 8.3%,2020 年为 8.8%,2021 年预计为 9.3%。

一般而言,LCD 面板的供需比一般如果超过 10%则可以认为供给过剩,基于此,可以判断 2019 年~2021 年之间供给过剩风险可能增长,尤其是结构性过剩风险可能加剧。

再来看 10.5 代线产能情况,根据中国光学光电子行业协会液晶分会预计,2020 年,全球 43 英寸面板存在 1500 万片(折合 10.5 代线月产能 9.5 万片)缺口、65 英寸存在 960 万片供应缺口(折合 10.5 代线月产能 13.7 万片)、75 英寸存在 29 万片供应缺口(折合 10.5 代线月产能 0.55 万片)。

因此,预计 2020 年全球 43 英寸、65 英寸、75 英寸的合计产能缺口为月产

能为 23.75 万片的 10.5 代线产能。到 2025 年，全球 43 英寸、65 英寸、75 英寸的合计产能缺口为月产能为 28 万片的 10.5 代线产能。

据了解，2015 年，京东方决定在合肥投建第 10.5 代 TFT-LCD 生产线项目，开始预算投资 400 亿元，设计产能每月投片 9 万片。在去年主体工程封顶后，又追加了 58 亿元，对产能进行扩充，把月产能从 9 万片提升到 12 万片；华星光电 11 代线预计在 2019 年 3 月开始量产，月投片量达 14 万片。如果两家企业能够顺利按量投产，那么月产能就会达到 26 万片。加上量产爬坡、需求提升等因素以及液晶电视被其他显示技术替代的可能性，若有更多厂商再兴建 10.5 代线，未来过剩隐忧将日益突出。

“现在地方政府投资建线热情很高，但是按照这样的速度发展下去，行业一定会出现产能过剩，同时人才供给也会成为很大的问题。”北京交通大学教授徐征说。

优化布局引领全球发展

业内专家之所以担心产能过剩问题，是因为产能过剩必将导致产业出现恶性竞争，引起厂商之间的价格战，这对产业将产生严重的负面影响。在我国平板显示产业向全球第一冲刺的关键时期，面对新的市场格局和环境，我们更应该冷静思考，该如何解决产能过剩隐忧？又将如何真正引领全球产业发展？

实际上，今年我国政府加大力度强化“去产能”，就是为了坚决遏制产能盲目扩张，并淘汰和退出落后产能，解决产品供过于求而引起产品恶性竞争的不利局面。在液晶面板领域，一拥而上投资建线必将引发面板价格战，尤其是在应用创新没有实质性突破的前提下，无序竞争将让产业付出巨大代价。

欧阳钟灿表示，TFT-LCD 超高世代线投资过热，应加强引导。超高世代线在时间和空间上的扎堆布局将导致市场供需失衡，阻碍我国显示产业持续健康发展。现在很多地方不管有没有技术都在投资高世代线，我们要谨防投资过剩，避免重蹈前些年光伏过剩的覆辙。对此，我国企业建线时要充分评估风险、地方政府要谨慎投资、国家应加强引导和管理。

对于优化我国平板显示产业布局，中国电子视像行业协会常务副会长林元芳提出五点建议：一是建立中央、地方、行业组织的协调机制，建立会商制度。重点面板项目一定经过专家协调、评估，让有条件的企业先行。二是要鼓励制定指

电子化工新材料产业联盟简报

导清单，对于如何支持产业发展制定一个政策界限。三是适时调整延长进口免税和免征的优惠政策适用范围。四是优化产业布局，根据产业现状进行适当调整。五是政策与需求共同振兴平板显示产业链发展，促进新产品的开发和新市场的应用，使平板显示产业良性发展。