

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C01G 1/02

B24D 3/00 C01B 13/00

C01F 7/02

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99811839.7

[43]公开日 2001年11月14日

[11]公开号 CN 1322185A

[22]申请日 1999.8.11 [21]申请号 99811839.7

[30]优先权

[32]1998.8.19 [33]US [31]09/136,483

[86]国际申请 PCT/US99/18169 1999.8.11

[87]国际公布 WO00/10920 英 2000.3.2

[85]进入国家阶段日期 2001.4.6

[71]申请人 美商纳克公司

地址 美国加利福尼亚州

[72]发明人 苏吉特·库马

哈里克利亚·德里斯·赖茨 毕向欣

神部信幸

[74]专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司

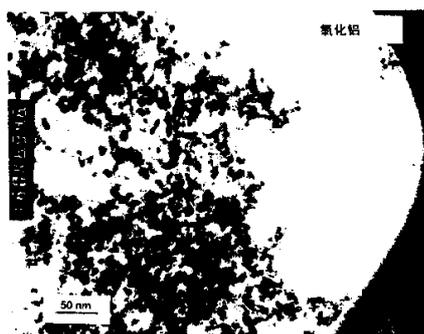
代理人 严 舫

权利要求书 2 页 说明书 18 页 附图页数 8 页

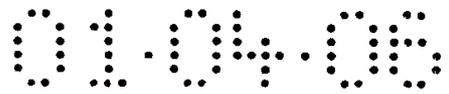
[54]发明名称 氧化铝粒子

[57]摘要

用激光热解方法生产了一种氧化铝纳米粒子的集合体,它具有窄的粒径分布。粒子直径分布很好,没有拖尾,基本上没有粒子具有直径大于平均直径的4倍。热解是通过热解含有铝前体、氧化剂及红外线吸收剂的分子流进行的。



ISSN 1008-4274



权 利 要 求 书

1. 一种含有氧化铝的粒子集合体，该粒子集合体具有平均直径约为 5nm 至约 500nm，基本上没有粒子具有直径大于粒子集合体平均直径的约 4 倍。
2. 如权利要求 1 所述的粒子集合体，其中粒子集合体具有平均直径为约 5nm 至约 25nm。
3. 如权利要求 1 所述的粒子集合体，其中氧化铝具有 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的结晶结构。
4. 如权利要求 1 所述的粒子集合体，其中粒子集合体基本不包含有直径大于平均直径的大约 3 倍的粒子。
5. 如权利要求 1 所述的粒子集合体，其中粒子集合体基本不包含有直径大于平均直径的大约 2 倍的粒子。
6. 如权利要求 1 所述的粒子集合体，其中粒子集合体具有粒径分布为至少约有 95% 的粒子具有直径大于平均直径的约 40% 和小于平均直径的约 160%。
7. 如权利要求 1 所述的粒子集合体，其中粒子集合体具有粒径分布为至少约有 95% 的粒子具有直径大于平均直径的约 60% 和小于平均直径的约 140%。
8. 如权利要求 1 所述的粒子集合体，其中粒子集合体具有粒径分布为至少约有 99% 的粒子具有直径大于平均直径的约 40% 和小于平均直径的约 160%。
9. 一种抛光组合物，包含有权利要求 1 所述氧化铝粒子的分散体。
10. 如权利要求 9 所述的抛光组合物，其中氧化铝具有 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的结晶结构。
11. 如权利要求 9 所述的抛光组合物，其中抛光组合物包含有约 0.05% 重量至 15% 重量的氧化铝粒子。
12. 如权利要求 9 所述的抛光组合物，其中抛光组合物包含有约 1.0% 重量至约 10% 重量的氧化铝粒子。



13. 如权利要求 9 所述的抛光组合物，其中分散体为水分散体。
14. 如权利要求 9 所述的抛光组合物，其中分散体为非水分散体。
15. 如权利要求 9 所述的抛光组合物，还进一步包含一种磨料粒子，
5 该磨料粒子含有的组分选自碳化硅，氧化铝以外的金属氧化物类、金属
硫化物类及金属碳化物类。
16. 如权利要求 9 所述的抛光组合物，还进一步包含有胶体二氧化
硅。
17. 一种生产具有平均直径为约 5nm 至约 500nm 氧化铝粒子集合
体的方法，该方法包括在反应室中热解一种分子流，该分子流包含有一
10 种铝前体、一种氧化剂、及一种红外光吸收剂，其中热解是由激光束吸
收的热驱动的。
18. 如权利要求 17 所述的方法，其中氧化铝粒子具有平均直径为
约 5nm 至约 100nm。
19. 一种含有氧化铝的粒子集合体，该粒子集合体具有平均直径为
15 约 5nm 至约 500nm 以及粒径分布为至少约 95% 的粒子具有直径大于平
均直径的约 40% 和小于平均直径的约 160%。
20. 如权利要求 9 所述的粒子集合体，其中氧化铝具有 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的
结晶结构。

氧化铝粒子

5

发明领域

本发明涉及具有小粒径的氧化铝粒子，它是通过激光热解形成的。本发明的还涉及基于激光热解生产氧化铝粒子的方法，以及包括氧化铝粒子的抛光处理组合物。

10

发明背景

技术的进步增加了对改进材料加工处理的要求，要求处理材料时，对处理各参数采用严格的容许公差。特别是在各种各样电子学、工具及许多其它工业应用中要求有光滑的表面。需要进行抛光处理的基质和基片包括各种硬质材料如半导体类、陶瓷类、玻璃及金属。随着小型化继续发展，将要求更加精密的抛光处理。目前的亚微米技术要求纳米级的抛光准确度。精密的抛光处理技术可使用机械化学抛光，所涉及的抛光处理组合物，其作用方式为基质与抛光剂的化学相互作用，以及对表面进行平滑处理的磨蚀作用。

20

发明概述

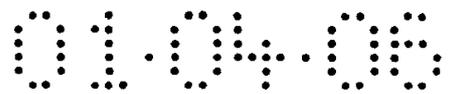
在第一个方面，本发明是关于一种含氧化铝粒子的集合体。该粒子集合体具有平均直径为约 5nm—500nm。而且，基本上，没有任何粒子的直径大于粒子集合体平均直径的 4 倍。一种抛光处理的组合物可将这些氧化铝粒子进行分散而形成。

25

在另一方面，本发明是有关于一种抛光处理的组合物，包括具有平均直径为约 5nm—500nm 的纳米级氧化铝粒子的分散体。在抛光处理组合物中的纳米粒子，优选基本上无任何粒子具有大于粒子平均直径的 4 倍。

30

在另一方面，本发明涉及一种生产平均直径为约 5nm—500nm 的氧



化铝粒子集合体的方法。该方法包括热解反应室中的分子流。分子流包括一种铝的前体、一种氧化剂、及一种红外光吸收剂。热解是由激光束中所吸收的热来驱动。

在另一方面，本发明涉及一种含有氧化铝的粒子集合体，该粒子集合体具有直径为约 5nm—500nm。氧化铝粒子集合体具有这样的粒径分布，即至少约 95%的粒子具有直径大于平均直径的 40%和小于平均直径的 160%。

附图简述

图 1 是通过系统中心切取的固体前体运送系统的剖视图。

图 2 是通过激光辐射路线中间切取的激光热解装置的一实施方案的剖视图。上部插入部分是注入喷嘴的底视图，下部插入部分是收集喷嘴的顶视图。

图 3 是激光热解装置另一实施方案反应室的透视图，其中反应室的材料被描述为能够揭示装置内部的透明材料。

图 4 是沿线 3—3 切取的图 2 的反应室的剖视图。

图 5 是加热纳米粒子的烘烤炉的剖视图，其中剖面是通过石英管的中心切取。

图 6 是由激光热解生产的氧化铝纳米粒子的 X—射线衍射图。

图 7 是纳米粒子的 TEM（电子透射显微镜）显微图，该纳米粒子的 X—射线衍射图示于图 6。

图 8 是示于图 7 TEM 显微图中的纳米粒子的原生粒径分布作图。

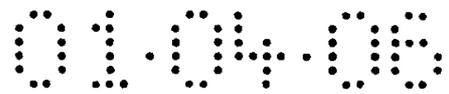
图 9 是随后在加热炉中的氧化铝纳米粒子的 X 射线衍射图。

图 10 是随后在加热炉进行热处理的氧化铝纳米粒子的 TEM 显微图。

图 11 是示于图 10 TEM 显微图中的纳米粒子的原生粒径分布作图。

优选实施方案的详细描述

已经生产出的氧化铝（ Al_2O_3 ）粒子是具有极小平均直径和很窄粒径分布的原生微料。而且，粒径分布基本上不带有拖尾，因而没有原生粒



子的直径大大地大于平均直径的情况。这种粒子具有粗略为球形形态，虽然这种粒子一般是结晶的并具有反映基本晶格的更加特殊的形状。

5 由于其在粒径和形状方面的极高均匀性，这些纳米级氧化铝粒子可用来形成改进的磨料组合物。而且，这种氧化铝粒子是高度纯净的，特别是不存在金属杂质。加入这种粒子的磨料组合物可用来对光滑度有严格容许要求的表面进行抛光。微小的粒径并结合有粒径的极高均匀性。使它们用来配制磨料或抛光组合物用于平整表面如化学机械抛光等，特别理想。

10 为了产生所需要的纳米粒子，可使用激光热解，可单独使用激光热解或与另外的加工处理结合使用。特别是，激光热解是有效生产适合的氧化铝粒子的优良方法，得到的粒子具有很窄的平均粒径分布。此外，用激光热解所生产的纳米级氧化铝粒子，还可在氧环中或惰性气体环境中进行加热来改变和 / 或改进粒子的性能。

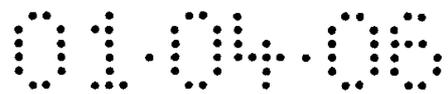
15 激光热解成功应用于氧化铝纳米级粒子的基本特点，是能够产生一种含有铝前体化合物、辐射吸收剂和可用作氧源的反应剂的分子流。这种分子流是用强激光束热解产生的。当分子流离开激光束时，使这种粒子快速淬火冷却。

A. 粒子生产

20 已发现激光热解是一种用来生产纳米氧化铝粒子的有效工具。此外，用激光热解法所生产的这种粒子是一种很方便的材料，可用来进一步加工以扩展生产所需氧化铝粒子的技术路线。因此，使用激光热解，单独使用或与附加加工处理相结合，能够生产各种各样的氧化铝粒子。

25 反应条件可决定由激光热解法所生产的粒子的质量。激光热解的反应条件能够受到相当精确的控制，以便生产出具有所需性能的粒子。为生产某种类型的粒子的适当反应条件，通常决定于特殊装置的设计，用于在特殊装置中生产氧化铝粒子的特定条件，已描述于下面的各实施例中。而且，可以提出关于反应条件与所得粒子之间关系的某些一般看法意见。

30 增加激光功率的结果，便增高了反应区域中的反应温度并需更快的



淬火速率。快速淬火速率趋于有利产生高能相，这种高能相是用接近热平衡的一些过程不能得到的。同样，增加反应室压力，也趋于有利产生较高的一些能量结构。而且增加在反应剂流中作为氧源的反应剂的浓度，有利于产生具有增加氧量的粒子。

5 反应剂气体流速率和反应剂气体速度，与粒径成反比关系，因而增加反应剂气体流动速率或速度趋于得到更小的粒径。而且，粒子的生长动力学对所得粒径有重大影响。换言之，产品化合物的不同形状，倾向于在相当相似的条件从另外一些相形成不同大小的粒子。激光功率也会影响粒径，增加激光功率有利于形成低熔点材料的较大粒子，和形成
10 高熔点材料的较小粒子。

适当的铝前体化合物，一般包括具有合理蒸气压的铝化合物，亦即这种蒸气压足以得到所需量的反应剂流体中的前体蒸气。如果需要的话，可以加热装有前体化合物的容器，以增加铝前体的蒸气压。适合的流体铝前体类，包括，例如，S-丁氧化铝 ($\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$)。

15 许多适用的固体，铝前体化合物是可以购得的，包括，例如，氯化铝 (AlCl_3)，乙氧基铝 ($\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$)、异丙氧基铝 ($\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]$)。固体前体类一般是被加热以产生足够高的蒸气压。用于将固体前体加热和供送给激光热解装置的适合容器，示于图 1 中。

参阅图 1 可看到，固体前体运送系统 50 包括容器 52 和板盖 54。密封垫圈 56 位于容器 52 与板盖 54 之间。在一优选实施方案中，容器 52
20 和板盖 54 是由不锈钢制成，垫圈 56 是用铜制成。在此实施方案中，板盖 54 和垫圈 56 被螺固于容器 52 上。可以使用适用于施加给固体前体系统的温度和压力的另外一些惰性材料如 Pyrex®。容器 52 的周围为一种带状的加热器 58，它是用来设定运送系统 50 的温度于所需值。适合的带状加热器可从 Omega Engineering Inc. Stamford, Conn. 购买。可以
25 调节带状加热器的温度以得到前体化合物的所需蒸气压。可以加热前体运送系统的附加部分，使前体离开容器 52 后仍保持为蒸气状态。

优选，将一个热电偶 60 通过板盖 54 插入容器 52 内。热电偶 60 的插入可利用一个 Swagelok® 接头固定螺母配件 62 或其它适合的连接方式。
30 涡轮机 64 提供流体输入使载气进入容器 52。涡轮机优选包括一个



5 开关阀门 66 并能通过板盖 54 插入，采用接头固定螺母配接方式或其它连接方式。输出管 70 还可优选包括一个开关阀门 72。输出管 70 优选在密封连接 74 处通过板盖 54 进入容器 52 中。管子 64 和 70 可用任何适合的惰性材料如不锈钢制成。固体前体可直接位于容器 52 中，或者它可放在容器 52 中的一个较小的开口容器或小瓶中。

作为氧源的优选反应剂包括，例如， O_2 、 CO 、 CO_2 、 O_3 以及它们的混合物。来自氧源的反应剂化合物，在进入反应区之前不应与铝前体有大量反应，因为这一般会导致形成大的粒子。

10 激光热解可用各种光学激光频率进行。优选的一些激光是在电磁光谱的红外部分操作。 CO_2 激光是优选的较佳激光源。包含在分子流中的红外光吸收剂包括，例如， C_2H_4 、 NH_3 ， SF_6 ， SiH_4 及 O_3 。 O_3 即可以用作红外吸收剂，又可用作氧源。辐射吸收剂如红外光吸收剂可吸收来自辐射光束的能量并将吸收的能量分配给其它反应剂来驱动热解。

15 优选，从辐射光束所吸收的能量能以极快的速率增加温度，即为通常在控制条件下由强放热反应所产生能量速率的许多倍。当该过程一般涉及非平衡条件时，这种温度可适当地根据吸收区域的能量加以计算和描述。激光热解过程在性质上不同于燃烧反应器中的过程，在最后一过程中能源引发反应，但是反应是受放热反应给出的能量来驱动。

20 可以使用一种惰性屏蔽气体来减少接触反应室组件的反应剂和产物分子的数量。适当的屏蔽气体包括，例如， Ar 、 He 及 N_2 。

25 一种适当的激光热解装置一般包括一个与周围环境隔离的反应室。与反应剂供应系统相连接的反应剂入口，是通过反应室产生一种分子流。激光束的路径在反应区域交叉截切分子流。分子流经过反应室后继续流向出口，分子流流出反应室并进入收集系统。一般，激光位于反应室之外，并通过一个适当的窗口进入反应室内。

30 参看图 2，一个收集系统的具体实施方案 100 包括一个反应剂给系统 102、反应室 104、收集系统 106 和激光 108。反应剂供给系统 102 包括一个前体化合物源 120。对于液体或固体前体，来自载气源 122 的载气可引入前体源 120 中，含有前体的载气可使前体的运送更加顺利容易。前体源 120 可以是一个固体前体供应系统 50，如图 1 所示。来自载气源



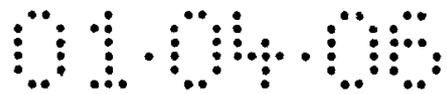
122 的载气优选为一种红外光吸收剂或一种惰性气体，并优选是通过液体鼓泡的前体化合物或供入固体前体供给系统。在反应区内的前体蒸汽的量大约正比于载气的流动速率。

另一方面，载气也可适当地直接由红外光吸收剂源 124 或惰性气体源 126 来供给。提供氧的反应剂是由反应剂源 128 供给，该反应剂源可以是一个气体钢筒或其它适合的容器。从前体源 120 出来的气体与来自反应剂源 128、来自红外吸收剂源 124 及来自惰性气体源 126 的多种气体混合，在涡轮机的单一部分中使多种气体相结合。这些气体结合，距离反应室 104 有足够长的路径距离，使这些气体在进入反应室 104 之前能够得到充分混合。在管子 130 中的混合气体通过导管 132 进入长方形通道 134，后者形成了部分喷嘴或注入口以便将各反应剂导入反应室。反应剂供给系统 102 的某些部分能够加热以防止前体化合物沉积在供料系统的各侧壁上。特别是，当使用三氯化铝前体时，整个反应室最好是加热到约 140℃。同样，当使用三氯化铝前体时，氩屏蔽气体最好是加热到约 150℃。

来自各源 122、124、126 及 128 的物质流最好用一些物质流控制器 136 单独加以控制。各物质流控制器 136 优选分别提供从每个物质源的被控流动速率。适合的物质流动控制器包括，例如，Edwards Mass Flow Controller, Model 825 系列，可从 Edwards High Vacuum International, Wilmington, MA 购买。

惰性气体源 138 是与惰性气体导管 140 相连接，使惰性气体流入圆环通道 142。物质流动控制器 144 是用来调节进入惰性气体导管 140 的惰性气体流。如果需要的话，惰性气体源 126 也可用作导管 140 的惰性气体源。

反应室 104 包括主室 200。反应剂供给系统是在喷嘴 202 处与主室 200 相连接。喷嘴 202 的末端具有圆环喷口 204 用于通入惰性屏蔽气体，和有一个长方形条缝 206 用来通入反应气体以便在反应室中形成一种分子流。圆环形喷口 204 具有，例如，直径为约 1.5 英寸和沿径向宽度为约 1/8 英寸至约 1/16 英寸，通圆环形喷口 204 的屏蔽气体流有助于防止反应气体和产物粒子在整个反应室 104 内扩散。注入喷嘴 202 可予



以加热来保持前体化合物处于蒸气状态。

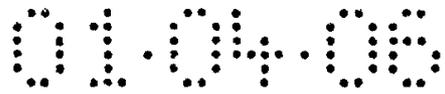
管状部分 208, 210 是位于注入喷嘴 202 的两侧。管状部分 208, 210 分别包括 ZnSe 窗 212, 214。两个窗 212 和 214 的直径约为 1 英寸。窗 212, 214 优选圆柱形透镜, 具有聚焦长度等于从反应室至透镜表面之间的
5 的距离, 以便聚焦激光束于一点正好在喷口中心之下。窗 212, 214 优选具有抗反射涂层。适当的 ZnSe 透镜可以从 Janos Technology, Townshend, Vermont 购买。管状部分 208, 210 可提供窗 212, 214 从主反应室 200 进行位移, 使窗 212, 214 较少地受到反应剂或产物的污染。窗 212, 214 可从主反应室 200 的边缘进行位移。例如, 约移动 3 厘米。

10 窗 212, 214 是用橡胶密封圈与管状部分 208, 210 相隔离, 以防止周围的空气流进入反应室 104。管状入口 216, 218 是供屏蔽气体流进入管状部分 208, 210 以减少窗 212, 214 遭受污染。管状入口 216, 218 是与惰性气体源 138 或与另一分开的惰性气体源相连接。在这两种情况下, 流向入口 216, 218 的物质流, 最好用物质流动控制器 220 加以控
15 制。

将激光 108 调准以产生激光束 222 进入窗 212 并射出窗 214。透镜窗 212, 214 限定激光束路径通过主反应室 200、截切在反应区域 224 的反应剂流。在射出窗 214 后, 激光束 222 撞击功率测定计 226, 该功率测定计 226 也起着光束阻挡器的作用。适合的功率测定计可从 Coherent
20 Inc., Santa Clara, CA 购得。激光 108 可被一种强光源如电弧灯代替。优选, 激光 108 为红外激光, 尤其是连续波 CO₂ 激光器, 例如 1800 瓦最大功率输出激光器可从 PRC Corp., Landing, NJ 购得。

各反应剂通过在注入喷嘴 202 处的条缝 206 便形成分子流。分子流通过反应区 224, 在此处发生与铝前体化合物有关的反应。在反应区 224
25 中的气体加热是极快的, 粗略估计数量级为 10⁵ 摄氏度 / 秒, 这依特定条件而定。当离开反应区时, 快速淬灭反应, 并在分子流中形成粒子 228。这一过程的非平衡性质有可能生产具有高度均匀粒径分布和结构均一的纳米粒子。

分子流的路径延续至收集喷嘴 230。收集喷嘴 230 距离注入喷嘴 202
30 的间隙约为 2 厘米。在注入喷嘴 202 与收集喷嘴 230 之间的小间隙有助



于减少反应室 104 被反应剂和产物污染。收集喷嘴 230 具有一个环形孔口 232。环形孔口 232 将产物供入收集系统 106。

反应室压力是用连接于主反应室的压力表予以监测。用于生产所需氧化物的优选反应室压力一般范围为约 80 托至约 500 托。

5 反应室 104 具有两个附加管状部分，未示出。附加管状部分之一是凸入图 2 中剖视图的平面内，而第二个附加管状部分是从图 2 剖视图的平面凸出。当从上面观察时，这四个管状部分大致对称地分布于反应室中心的周围。这些附加管状部分具有一些观测窗，可观察反应室的内部。在这样的装置构型中，两个附加的管状部分不是用来简化粒子的生产。

10 收集系统 106 可包括一个弯曲的通道 250，它是从收集喷嘴 230 导出。由于粒子的粒径很小，所以产物粒子是随着环绕弯道的气体流一起流动。收集系统 106 包括在气体流中的过滤器 252 来收集产品粒子。各种材料如聚四氟乙烯、玻璃纤维等都可用作过滤器，只要材料是惰性的并具有足够细的网目以俘获或滤留粒子。过滤器的优选材料包括，例如
15 从 ACE Glass Inc., Vineland, NJ 购买的玻璃纤维过滤器和从 Cole-parmer Instrument Co., Vernon Hills, IL. 购买的圆筒状聚丙烯过滤器。

泵 254 是用来保持收集系统 106 处于选择压力下。可以使用各种不同的泵。适合用作泵 254 的泵包括，例如，从 Busch, Inc., Virginia Beach, VA 可购得 Busch model B0024 泵，其泵运容量为约 25 立方尺 / 每分钟
20 (cfm) 和从 Leybod Vacuum Prodmcts, Export, PA 可购买的 Leybold Model VS 300 泵，其泵运容量为约 195cfm。最好是将泵的排放物流经除渣器 256 以便在排入大气之前除去剩余的反应性化学品。整个装置 100 可放置在排气通风橱内，这是为通风目的和为安全考虑。一般，激光器仍然放在通风橱的外面，因其体积太大。

25 激光热解装置是由计算机来控制的。一般，计算机控制着激光器，各种监测器及反应室中的压力。计算机可用来控制各反应剂流动和 / 或屏蔽气体的流动。泵运速率是由手工针阀或自动节流阀来控制，这种阀门是装设在泵 254 与滤器 252 之间。当由于粒子聚集在滤器 252 上而使反应室的压力增加时，手动阀或节流阀便可调节以保持泵送的速率和相
30 应的反应室压力。



反应可继续进行直至足够多的粒子已收集在过滤器 252 上，这样，泵可不再保持反应室中为抵抗通过过滤器 252 的阻力所需要的力。当反应室 104 中的压力不再保持于所需值时，便停止反应，并移去过滤器 252。根据此实施方案，在反应室压力可不再保持之前，在一次运转过程中可收集到大约 1—90 克粒子。一次运作过程可持续至大约 6 小时，这依要生产的粒子类型和所使用的过滤器的类型而定。因此，这可真正生产宏观量的粒子，亦即用肉眼可看见量的粒子。

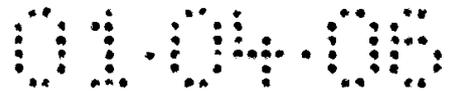
反应条件能够得相当精确地控制。各物质流控制器是十分准确的。激光一般具有约 0.5 百分功率稳定性。使用手动控制或自动节流阀，可使反应室的压力控制在大约 1% 内。

反应剂供给系统 102 和收集系统 106 的构造是可逆反的。在此另一构造中，反应剂是从反应室的底部供入的，并且产品粒子是从反应室的顶部收集的。由于氧化铝颗粒倾向于在周围空气中漂浮，所以该可选的结构可以导致收集稍微更多一些的产品。在该结构中，收集系统中优选包括一弯曲部分，以使收集过滤器不直接安装到反应室上。

激光热解装置改变的设计已有描述。参见共同申请并一般受让的美国专利号 08/808850，题目为“通过化学反应有效制备颗粒”，在本文引用作为参考。该变换方案的装置更易于通过激光热解制备商业量的粒子。描述了将反应材料注入到反应室的多种结构。

这一变换方案的装置包括反应室，反应室的构造设计可减少粒子对室壁的污染、增加产量和有效地利用资源。为了实现这些目的，反应室总的来说，是适合一种长条形的反应剂入口的形状，以便减小在分子流外面的死体积。因为气体会聚积在死体积中，增加无效辐射的量，这是未反应分子的散射或吸收所致。而且，由于在死体积中减少了气体流动，粒子便会聚集在死体积中引起反应室的污染。

改进了的反应室 300 的设计的简图示于图 3 和图 4 中。反应剂气体通道 302 是位于部件 304 中。部件 304 的一些面 306 形成了导管 308 的一部分。导管 308 的另一部分是边缘 310 处与主反应室 312 的内表面相连接。导管 308 的末端是在屏蔽气体入口 314 处。部件 304 能重新定位或回复原位，这依反应和所需条件而定，重新定位和恢复原位是为了改



变长条形反应剂入口 316 与屏蔽气体入口 314 之间的关系。从屏蔽气体入口 314 来的屏蔽气体在来自反应剂入口 316 的分子流周围形成掩蔽屏幕。

长条形反应剂入口 316 的尺寸大小被设计成用于高效粒子的生产。当使用 1800 瓦 CO₂ 激光器时，用于生产氧化铝粒子的反应剂入口的合理尺寸大小为约 5 毫米至约 1 米。

主反应室 312 总的来说是适合于长条形反应剂入口 316 的形状。主反应室 312 包括一个沿分子流的出口 318 用于取出特定产品，一种未反应的气体和惰性气体。管状部分 320、322 是从主反应室 312 伸出。管状部分 320，322 固持着透镜窗 324，326，以限定激光束路径 328 通过反应室 300。管状部分 320，322 可包括屏蔽气体入口 330，332 用来将屏蔽气体引入管状部分 320，322 中。

已改进的装置包括收集系统来从分子流中移取粒子。收集系统可设计成能收集大量粒子而停止生产或者，优选，在收集系统中于不同粒子收集批次之间利用开关进行连续生产。该收集系可包括在流动路径中的弯曲部件，类似于在图 1 中所示收集部分的弯曲部分。反应剂注入部件和收集系统的构型可以是反式的，使粒子在装置的顶部收集。

如上所述，产品粒子的性能可通过进一步加工处理来改变。特别是，氧化铝纳米粒子可在氧化环境或惰性环境中的高温炉或烘烤炉内加热来改变氧的含量、来改变晶体结构、或来除去吸附在粒子上的各种化合物以改善粒子的质量。

使用足够温和的条件，亦即温度低于粒子的熔点，来改变氧化铝粒子而不用高温焙烧使粒子成为大的粒子。氧化铝纳米级粒子在烘烤炉中的加工处理已有论述，见共同申请并一般受让的美国专利申请系列号 08 / 897,903，1997 年 7 月 21 日提交申请，标题名称为“氧化钒粒子的热处理”，本文引入作为参考。

各种装置都可用来进行热加工处理。装置 400 是进行图 5 中所示加工处理的一例。装置 400 包括放入粒子的石英管 402 是与反应剂气体源 404 和惰性气体源 406 相连接。将反应剂气体、惰性气体或它们的组合放入石英管 402 以产生所需要的气氛。



5 优选，使所需要的气体流经管 402。产生氧化环境的适当反应剂气体包括，例如， O_2 、 O_3 ， CO ， CO_2 及它们的复合物。反应剂气体可用惰性气体，如 Ar 、 He 和 N_2 加以稀释。在管 402 中的气体，如果需要惰性气氛，可以是排除的惰性气体。各反应剂气体可不变换成在加热中的粒子的化学计量。

10 石英管 402 是置于烘烤炉或高温炉 408 中。烘烤炉 408 将该管的有关部分保持在相对恒温中，如果需要，温度通过处理步骤作系统地变化，在烘烤炉 408 中的温度是用热电偶 410 来测量。氧化铝粒子可放置在石英管 402 内的一小瓶 412。小瓶 412 可防止由于气流引起的粒子损失。小瓶 412 一般是开口的一端朝向气流源的方向。

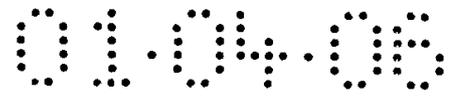
15 精确的条件包括氧化气体的类型（如果有的话），氧化气体的浓度，气体压力或流动速率，温度和处理时间，可加以选择以产生所需类型的产品材料。温度一般是缓和的，亦即大大低于该材料的熔点。采用温和的条件可避免粒子间烧结形成大的粒径。粒子的控制烧结可在烘烤炉 408 中于稍许较高的温度下进行，以生产稍许较大的平均粒径。

为了处理氧化铝，例如，温度的优选范围为约 $50^\circ C$ 至约 $1200^\circ C$ ，更加优选 $50^\circ C$ 至 $800^\circ C$ 。粒子最好是加热约 1 小时至约 100 小时。可需要某些经验式的调节以使条件适合于获得所需要的材料。

20 B. 粒子的性能。

25 该粒子的集合体一般具有初生或原生粒子的平均直径小于约 $500nm$ ，优选为约 $5nm$ 至约 $100nm$ ，更加优选为约 $5nm$ 至约 $25nm$ 。原生粒子通常具有大致为球形总的外观。当更近观察时，该氧化铝粒子一般具有相当于基础晶格的一些面。然而，原生粒子趋于表观生长，在三维物理尺寸上大致是相等的，给予一种总的球形外观。一般，95% 的原生粒子并优选 99% 的原生粒子，具有沿主轴的尺寸与沿次轴尺寸之比例小于 2。对不对称粒子的直径测量是基于沿粒子主轴的长度测量平均值。

30 由于粒子的小粒径，原生粒子倾向于形成松散团粒，这是由于附近一些粒子间的范德华力和其它电磁力所致。然而，原生粒子的纳米级在电子透射显微照片中是可清楚地观察到。正如在显微照片中所观察到



的，这种粒子具有相当于纳米级粒子的表面。而且，由于它们的粒径很小和每单位重量材料有大的表面积，所以这种粒子表面出独特的性能。例如，基于其微小的粒子， TiO_2 纳米粒子一般表现出改变了的吸附性能，正如在共同申请并一般受让的美国专利申请系列号 08 / 962,515，标题名称“紫外光区段和光催化材料”已引入本文作参考文献。

原生粒子优选具有在粒径上的高度均一性。正如从透射电子显微照片图观察而知，原生粒子一般具有粒径分布为至少 95%，优选 99% 的原生粒子具有直径大于平均直径的约 40% 和小于平均直径的约 160%。优选原生粒子具有粒径分布为至少约 95% 的原生粒子具有直径大于平均直径的约 60% 和小于平均直径的约 140%。

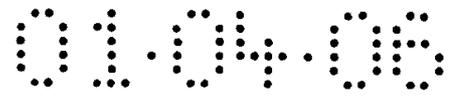
而且，基本上没有原生粒子的直径大于平均直径约 4 倍，并优选不大于平均直径的 3 倍，更优选不大于平均直径的 2 倍。换言之，粒径分布基本上没有拖尾，这表明只有很少数量的粒子具有过大的粒径。这是由于小的反应区和粒子的相应快速淬灭的结果。有效地切去拖尾（无拖尾）表明，大约在 10^6 个粒子中只有 1 个粒子具有直径大于上述平均直径的特殊切尾值。这种窄的粒径分布、在粒径分布上没有拖尾，大致为球形的形态，可用于各种应用，尤其是用于磨蚀料应用。

此外，这种纳米粒子一般都有很高的纯度。用上述方法所生产的结晶氧化铝的纳米粒子预期具有纯度大于反应剂气体，由于晶体形成过程有从晶格中排除杂质的倾向。而且，由激光热解所生产出的结晶氧化铝粒子具有高度的结晶度。

已知，氧化铝存在于好几种结晶相中，包括 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ， $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ， $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ， $\varepsilon\text{-Al}_2\text{O}_3$ ， $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 及 $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ， δ 相氧化铝具有四方形晶体结构， γ 相具有立方晶体结构。虽然在某些条件下是形成了混合相材料。然而激光热解一般可用来有效地生产单一相结晶粒子。激光热解的条件可改变以利于形成单相、选择相的结晶 Al_2O_3 。

也有可能形成非晶形氧化铝。有利于形成非晶形粒子的条件包括，例如，高压、高流动速率、高的激光功率以及这些条件的结合。

30 C. 抛光组合物



各种抛光组分可有利地引入纳米级氧化铝粒子，包括进行化学—机械抛光。氧化铝粒子可用作磨料粒子。在其最简单的形式中，抛光组合物可包含如上述所生产的磨料，氧化铝粒子。更加优选，这种磨料粒子被分散在水或非水溶液中。溶液一般包括一种溶剂如水、醇类、丙酮等。

5 如果需要，还可加入一种表面活性剂以增加分散作用。磨料粒子不应太多地溶于溶剂中。抛光组合物一般包括约 0.05% 至约 30%，优选约 1.0% 至 10% 重量的氧化铝粉粒。优选的浆状组分一般取决于要加工处理的基质或基片并取决于基质的最终应用。尤其是，氧化铝粒子可有效地用在磨料浆中来对金属材料抛光，包括，例如对铜和钨的金属丝和金属膜

10 进行抛光。

优选的抛光组合物对基质具有化学和机械作用。因而可有效地用于化学—机械抛光（CMP）中。特别是对半导体材料、半导体材料的氧化物进行抛光来生产集成电路来说。胶体二氧化硅对有关基质具有化学和 / 或机械作用。因而，某些优选实施方案包括在溶液中有两种磨料，如

15 氧化铝纳米粒子，和胶体二氧化硅。

胶体二氧化硅的形成包括形成水合氧化硅的水溶液。胶体二氧化硅溶液优选包括约 0.05% 至约 50% 重量，并优选约 1.0% 至约 20% 重量的二氧化硅。用胶体二氧化硅来抛（磨）光硬基质已描述于美国专利 No. 5,228,886 “机械—化学抛光磨料”中，已引入本文作为参考，并已描述

20 于美国专利 No. 4,011,099，标题为“关于 α -氧化铝无损害表面进行化学反应”。

尽管普通二氧化硅可用来形成胶体二氧化硅，用激光热解并进一步加热或不加热所生产的粒子仍是理想地适用于生产胶体二氧化硅。用激光热解生产纳米级二氧化硅已描述于一般受让并共同申请的美国专利申请

25 09 / 085,514 中，标题为“氧化硅粒子”，已引入本文作为参考。

用于形成抛光组合物所使用的溶剂，优选具有低水平的污染。特别是用作溶剂的水应当是去离子水和 / 或蒸馏水。抛光组合物最好是不含有污物，亦即不包含进行抛光处理的任何成分。特别是，抛（磨）光组合物，优选不含有可溶性金属污染物如钾和钠盐。优选，这些组合物仅

30 含有小于 0.001%，更优选含有小于 0.0001% 重量的金属。而且，这种



抛光组合物，优选不含有不溶于溶剂中的颗粒杂质。

抛光组合物可含有其它一些成分，有助于抛光处理。例如，抛光组合物可含有附加的磨料粒子与氧化铝相结合。适合的磨料粒子已有描述，例如，在共同申请并一般受让的美国专利申请系列号 08 / 961,735 中，标题为“用于表面抛光的磨料粒子”已引入本文作为参考，并见美国专利号 5,228,886，标题同上述。当使用附加的（非氧化铝）磨料粒子时，抛光组合物优选包括 0.05—10% 的附加磨料粒子。

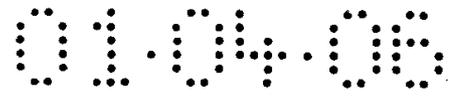
除氧化铝之外的其他适用的附加磨料粒子包括，例如，碳化硅、金属氧化物类、金属硫化物类及金属碳化物类，具有平均直径小于约 100nm，更加优选约 5nm 至约 50nm。特别优选的附加磨料粒子包括这样一些化合物诸如 SiC、TiO₂、Fe₂O₃、Fe₃O₄、Fe₃C、Fe₇C₃、MoS₂、MoO₂、WC、WO₃、及 WS₂。而且所优选的磨料粒子具有相对窄的直径分布和粒子直径的有效切尾，即没有大于平均直径好几倍的粒径值。

具体的磨料粒子组合物应加以选择，使这些粒子对要抛光的表面具有适当的硬度和适当的粒径分布以便有效地得到所需要的光滑度。氧化铝是很硬的。因而，氧化铝对硬基质的抛光是特别适用的。硬的磨料粒子在软基质的表面上会产生不希望的划痕。

抛光组合物可以是酸性或碱性的以改善抛光特性。对于抛光各种金属来说一般是优选酸性 pH，例如 pH 值范围约为 3.0—4.0。可使用各种酸类如冰醋酸。对于抛光一些氧化物表面，可使用碱性抛光组合物，例如，其 pH 约为 9.0 至 11。为了形成一种碱性抛光组合物，可加入 KOH 或其它碱类。而且，还可加入氧化剂如 H₂O₂，这尤其适用于抛光金属。

磨料粒子的组合物还应提供用于除去完成抛光后的一些抛光组合物。清除已抛光表面的一种方法是，用不损害已抛光表面的清洗溶液溶解磨料粒子。用磷酸作为清洗组分来除去氧化铝碱性抛光组合物，已描述于美国专利 5,389,194，标题为“在抛光之后清洗半导体基片”，已引入本文作为参考。此专利还描述了用含有普通氧化铝的浆状物进行抛光。

各抛光组合物可用于机械或化学—机械抛光，亦即进行手工或使用电动的抛光机。在这种情况下，一般是将抛光组合物涂布在抛光垫或织



物上来进行抛光。任何一种机械抛光器都可使用，例如，振动抛光器和旋转抛光器。

5 该抛光组合物用于抛光集成电路基片表面特别有用。当单一表面上集成电路的密度增加时，对相应基片的光滑度的容许误差变得更加严格。因此，最重要的是，在将电路图案施加于基片上之前要进行抛光处理以除去各种微小的表面不连续性。本文中所公开的小粒径和均匀的磨料粒子特别适用于抛光组合物中的这些应用。混有或不掺混胶体二氧化硅的 Al_2O_3 粒子适用于硅基半导体基片的抛光。同样，包含有各绝缘层和导电层图案部分的层状结构，也能同时整平，如美国专利 No. 4,956,313
10 所述，此处引入作为参考。

实施例

实施例 1：激光热解用于形成 Al_2O_3 纳米粒子

15 本实施例中所描述的氧化铝粒子的合成是用激光热解完成的。粒子的生产基本上使用上述图 2 的激光热解装置，是使用图 1 中所示的固体前体供给系统。

20 将氯化铝（购自 Strem Chemical, Inc., Newburyport, MA）前体蒸气载入反应室，载入是通过含有 AlCl_3 的固体前体供给系统的流动 Ar 气体。将前体加热到表 1 中指出的温度。 C_2H_4 气体用作激光吸收气体和氩用作惰性气体。将含有 AlCl_3 、Ar、 O_2 及 C_2H_4 的反应气体混合物引入反应剂气体喷嘴用来注入到反应室中。该反应剂气体喷嘴具有喷口尺寸为 5 / 8 英寸 × 1 / 8 英寸，有关于实施例 1 的粒子的激光热解合成的各附加参数特述于表 1 中。

表 1

样 品	1
晶体结构	γ -Al ₂ O ₃ (立方体)
压力 (托)	120
氩气-win. (sccm)	700
氩气-sid. (Slm)	2.8
乙烯 (sccm)	725
载气 (sccm)	705 (Ar)
氧 (sccm)	552
激光输出 (瓦)	600
前体温度 (°C)	260

sccm=标准立方厘米 / 每分钟

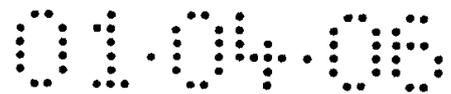
Slm=标准升 / 每分钟

5 氩气-win=通过入口 216, 218 的氩气流

氩气-Sid=通过环形道 142 的氩气流。

氧化铝粒子的生产速率, 典型地约为 4 克 / 小时。为了评估原子排列, 曾用 Cu (K α) 辐射线在西门子 D500X 射线衍射仪上进行 X 射线衍射法研究了样品。在表 1 列示的特定条件下所生产的样品的 X-射线衍射图示于图 6 中。在表 1 中特定的一套条件下, 粒子具有 X-射线衍射图相当于 γ -Al₂O₃ (立方晶系), 虽然该衍射图也含有相当量的噪声。

曾用电子透射显微镜 (TEM) 测定了粒径和粒子形态。在表 1 条件下所生产的粒子的 TEM 显微照片显示于图 7 中。一部分 TEM 显微照片的研究得到了平均粒径为约 7nm。相应的粒径分布示于图 8 中。用手工测量粒子直径所测得的适当粒径分布, 在图 7 的显微照片中清晰可见。只有具有清楚的粒子边界的这些粒子被测得, 它们在显微照片中无畸变区和离焦区。这样得到的测量应当更准确和无偏差, 因为单一的观察不能表明对所有粒子的清楚观察。重要的是, 这些粒子展现出一种较窄的粒径分布范围。



用激光热解所生产的粒子具有暗深颜色，显然这是由于存在与粒子相缔合的碳。碳可来自用作激光吸收气体的乙烯。通过如实施例 2 中所述的加热，这种暗深颜色可以除去。涂布有碳的纳米粒子的生产已进一步描述于待审查和共同转让的专利申请系列号 09 / 123, 255 中，其标题为“(硅)氧化物 / 碳复合粒子”，申请日 1998 年 7 月 22 日，本文中已引用作为参考。

实施例 2：用烘烤炉加工处理

将按照表 1 中的特定条件用激光热解方法所生产的氧化铝纳米粒子样品，在氧化条件下，在烘烤炉中加热至约 500°C 经过 2 小时。氧气以大约 250 Sccm 的流速流经一个 1.0 厘米直径的石英管。将约 100—300 毫克的纳米粒子放入位于石英管内的开口 1cc 管状小瓶中，石英管通过烘烤炉向外凸出。在加热后，氧化铝粒子变为白色的。用 X 射线衍射法测定，所得到的粒子为 γ - Al_2O_3 。其 X 射线衍射图示于图 9 中。与图 6 中的衍射图相比，在图 9 中的衍射图具有更高的信 / 噪比。在信 / 噪比方面的这一改善可能是由于增加子结晶度水平的原因为。

对热处理后的 Al_2O_3 纳米粒子的 TEM 显微图示于图 10 中。基相应的粒径分布示于图 11。是按照用于产生图 8 中粒径分布的同样方法得到的粒径分布。

实施例 3：氧化铝纳米粒子的液浆

本实施例是制备具有大约 1% 重量的氧化铝纳米粒子的液浆。

将 5 毫升用量的去离子水放入 Waring 混合器中。将混合器调到缓慢定值，并向混合器加入用激光热解制得的 0.1000 克 Al_2O_3 纳米粒子。随着加入干粉之后，再加入 2 毫升去离子水作为冲洗稀释。将浓缩液浆的 pH 通过加入 0.2 毫升的大约 2% 重量的 HCl 予以调节。在加入 HCl 后，将混合器的速度设定值增加到中—高速经过 30 秒钟，然后再减速至慢速设定值。将浓浆用足够多的水稀释以形成 10 毫升总的液体含量。在加入更多的水后，将混合器的速度又增加到中—高速经过 30 秒钟。然后，停止混合器。得到的液浆的 pH 为大约 3。得到的液浆具有两种

颜色：如果使用经过热处理的样品，便为乳白色，而如果使用未经热处理的粒子，便为咖啡色。将这些液浆各分开放入密封的瓶内。

上述一些实施方案只是用作代表而不是限制本发明。本发明的一些附加实施方案包含于各权利要求中。虽然结合优选实施方案对本发明作了描述，本技术领域中的工作人员都知道，本发明在形式和细节上都可改变，但都不脱离本发明的精神和范围。

说明书附图

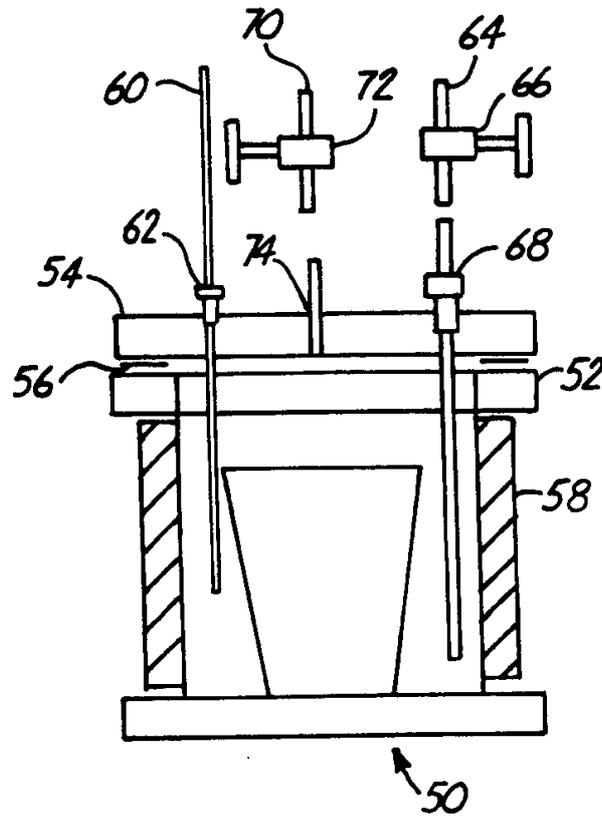


图 1

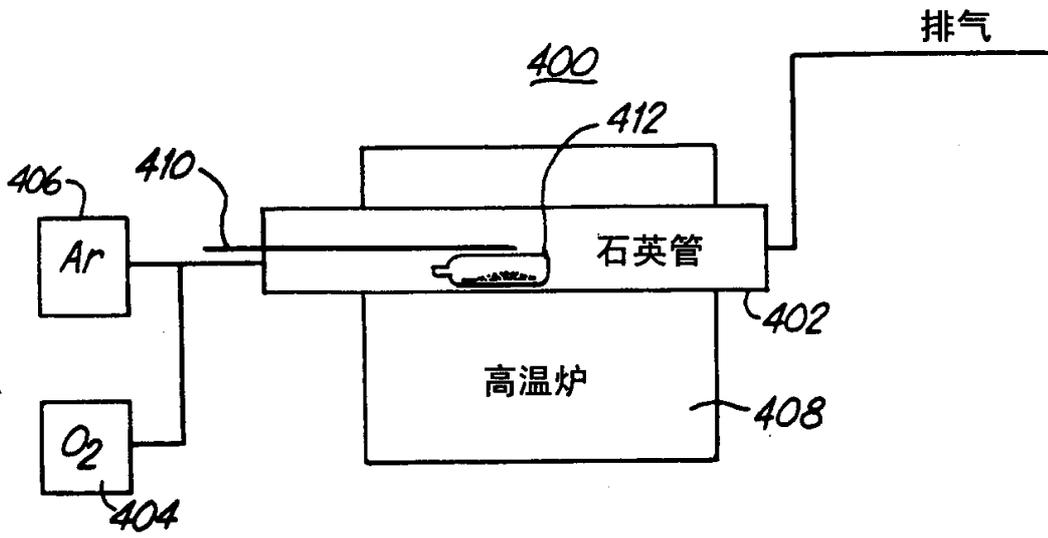


图 5

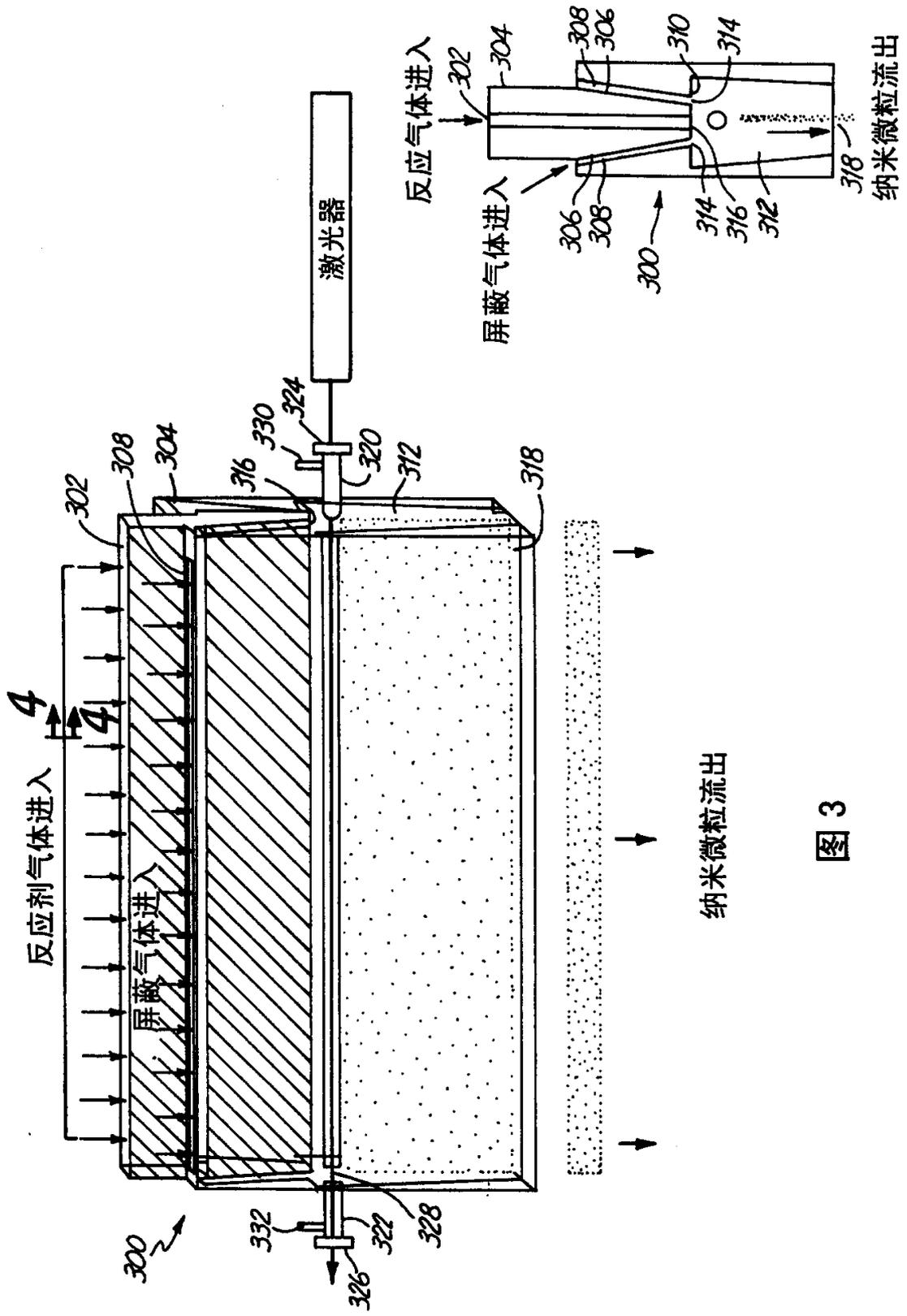


图 3

图 4

0000

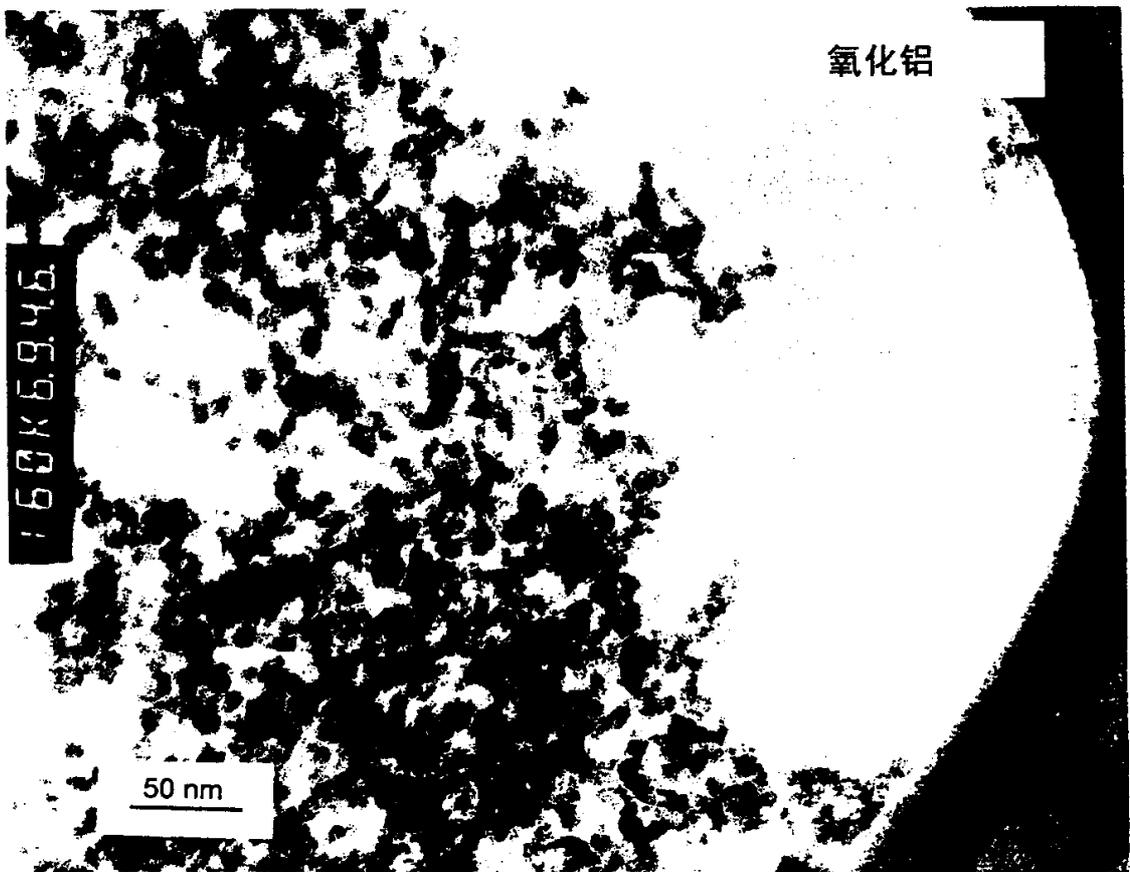


图 7

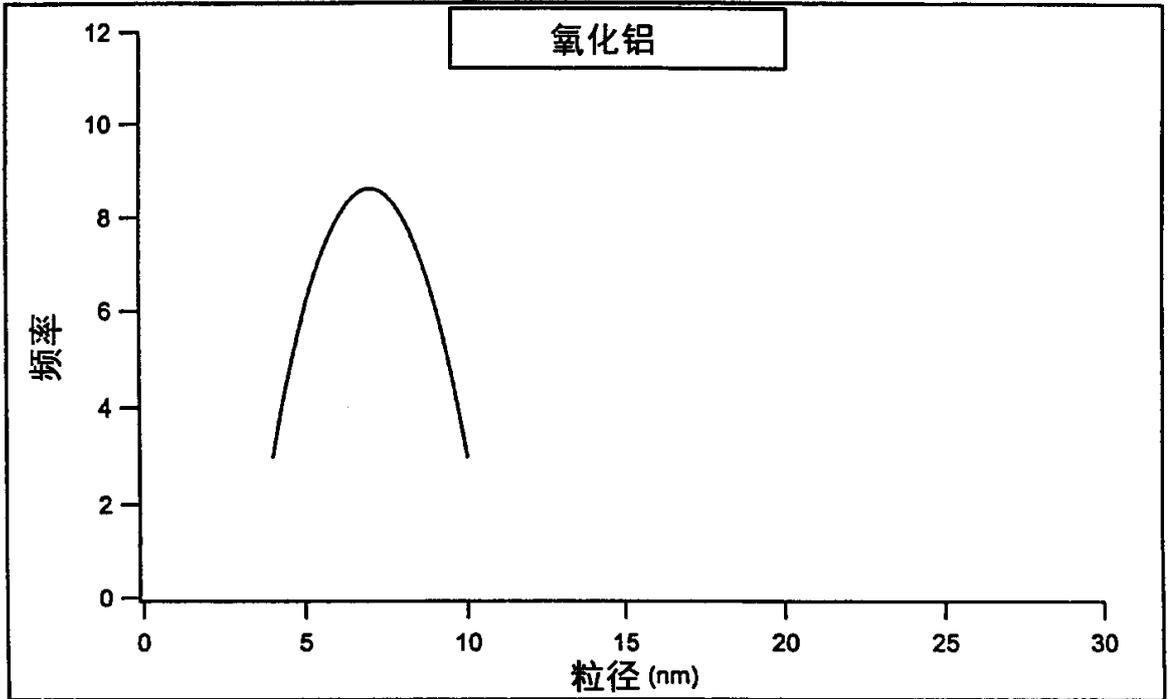


图 8

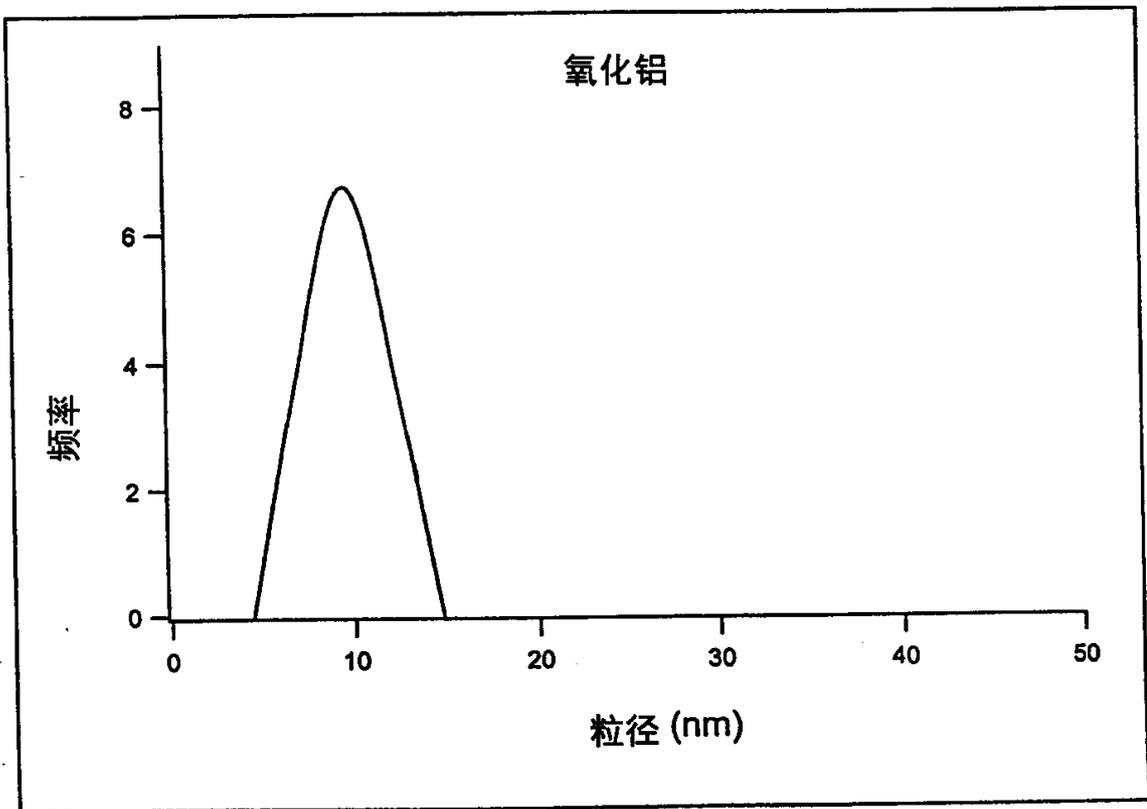


图 11

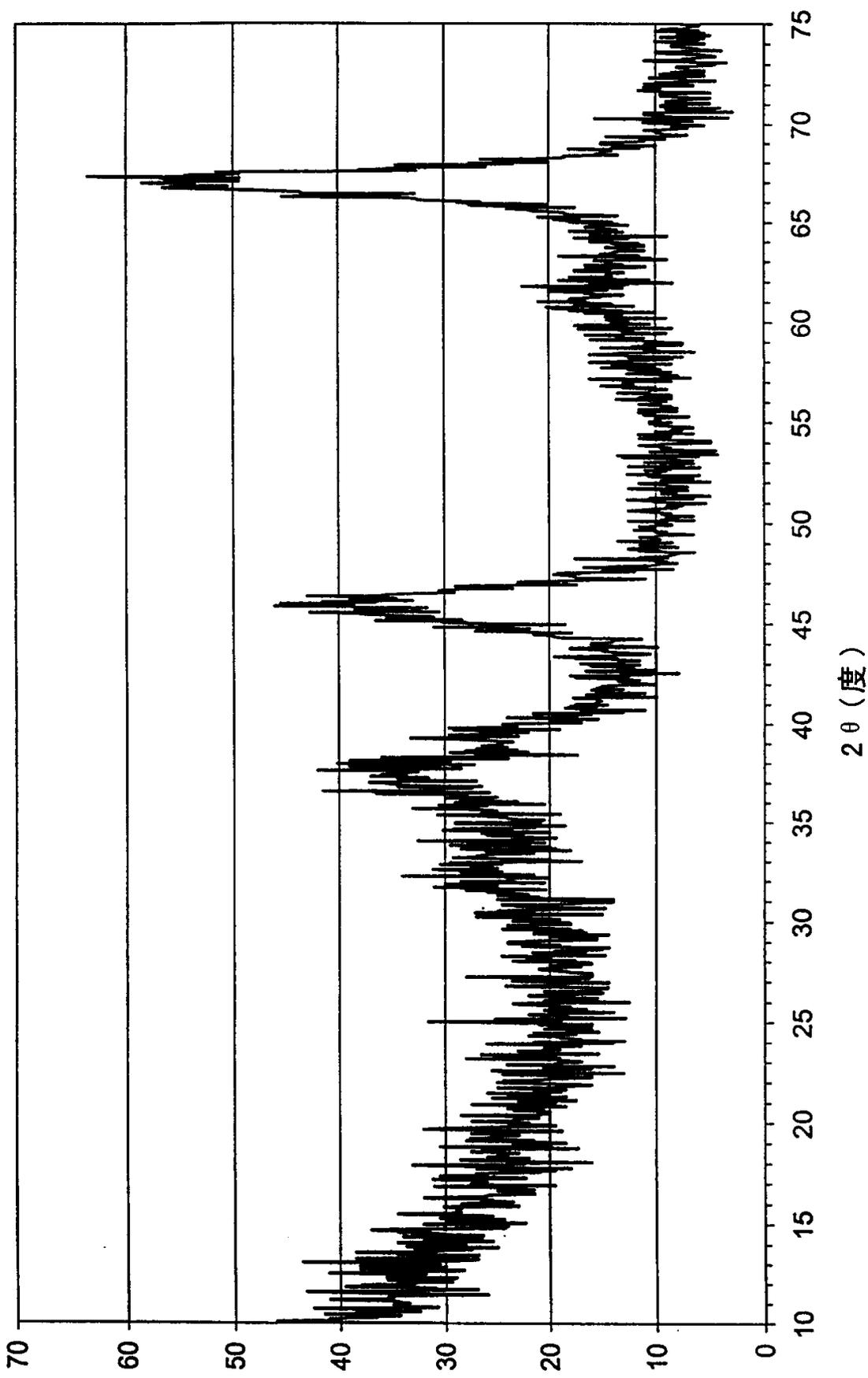


图 9

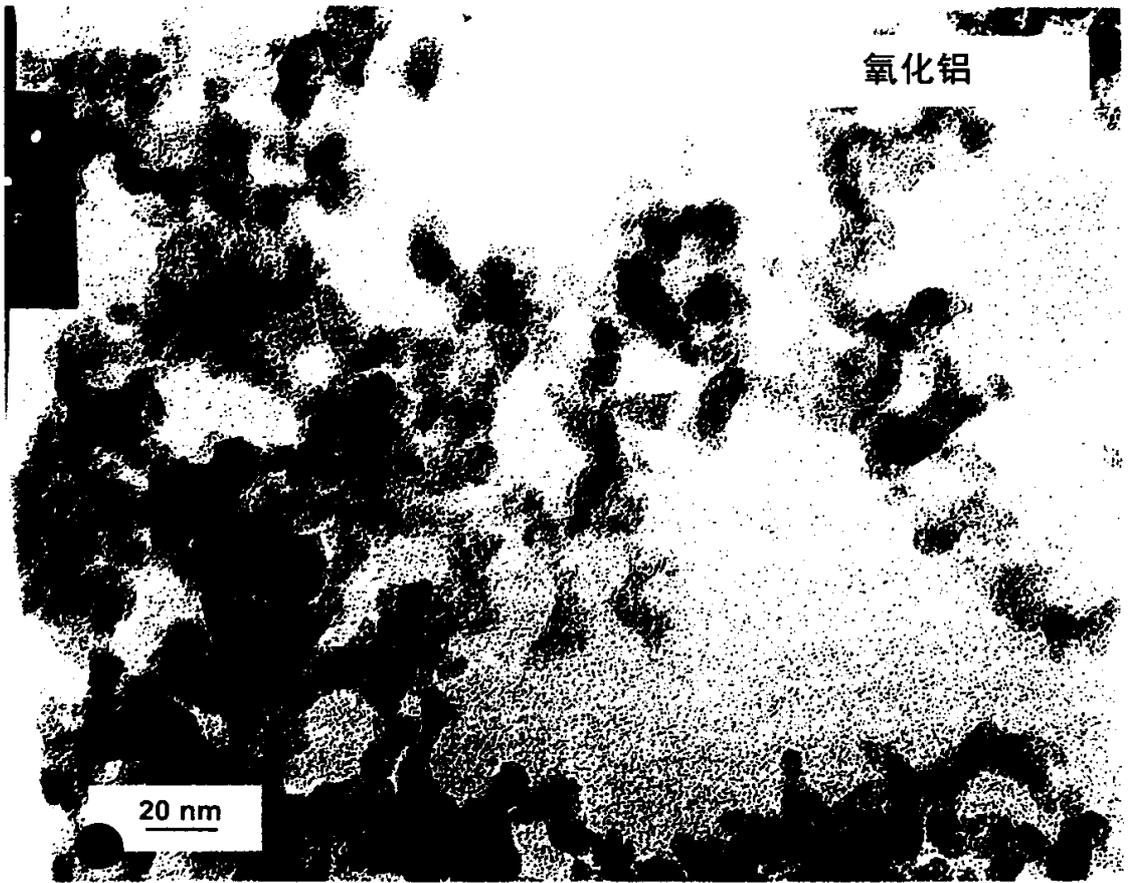


图 10