



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102164854 B

(45) 授权公告日 2013. 11. 20

(21) 申请号 200980137724. 8

(22) 申请日 2009. 09. 24

(30) 优先权数据

12/237, 047 2008. 09. 24 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 03. 24

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2009/058216 2009. 09. 24

(87) PCT申请的公布数据

W02010/036797 EN 2010. 04. 01

(73) 专利权人 纳尔科公司

地址 美国伊利诺斯州

(72) 发明人 丹尼斯·L·麦克唐纳

(74) 专利代理机构 北京德琦知识产权代理有限公司

公司 11018

代理人 陈万青 王珍仙

(51) Int. Cl.

C01B 33/141 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 2007/0034116 A1, 2007. 02. 15, 说明书第1、6、16、18、25 段和实施例.

US 5964693 A, 1999. 10. 12, 实施例 1.

审查员 李涛

权利要求书1页 说明书4页 附图2页

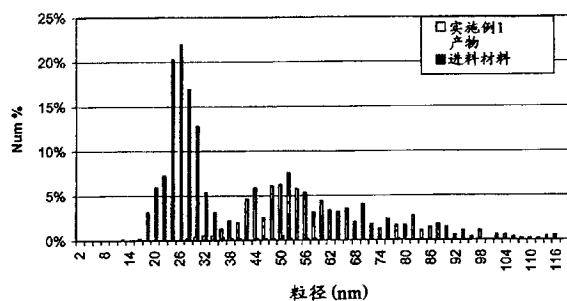
(54) 发明名称

生产具有可控宽粒径分布和最小粒径的硅石溶胶的方法

(57) 摘要

本发明公开并主张具有可控宽粒径分布和可控最小粒径的胶体硅石。将低于预定大小的颗粒从本发明的胶体硅石产品中排除。本发明公开了用于连续生产所需胶体组合物的方法, 包括提供具有用于控制胶体硅石产品粒径的表面积 of 预制的硅石颗粒, 以低于成核速率的进料速率添加包含碱溶液和硅酸盐的硅石进料的步骤。

实施例 1 产物与进料材料



1. 一种用于生产具有宽粒径分布的胶体硅石颗粒的方法,所述方法包括任意顺序的以下步骤:

(a) 向至少一个搅拌加热反应器中输送包括具有预定最小粒径的预制硅石溶胶颗粒的第一成分;

(b) 向所述反应器中添加包括硅酸的成分,其中以低于新硅石颗粒成核速率的速率向所述反应器中输送所述成分;

(c) 向所述反应器中添加包括碱性剂的成分;和

(d) 其中,通过所述第一成分的粒径控制所得胶体硅石的最小粒径,并且其中所述宽粒径分布依赖于所述第一成分与所述成分的比例。

2. 如权利要求 1 所述的方法,其中所有生产的胶体硅石颗粒都比所述第一成分的预制硅石溶胶颗粒大。

3. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述宽粒径分布的平均粒径由所述第一成分的平均粒径决定。

4. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述宽粒径分布的平均粒径由所述成分与所述第一成分的比例决定。

5. 如权利要求 4 所述的方法,其中提高所述比例使宽粒径分布曲线变得更宽。

6. 如权利要求 4 所述的方法,包括使所述宽粒径分布曲线的平均粒径增加。

7. 如权利要求 1 所述的方法,包括通过在所述第一成分中包括更大的预制硅石溶胶颗粒并提高成分与第一成分的比例来产生较窄的颗粒分布曲线而不改变平均生成粒径。

8. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述反应器是单个溢流反应器。

9. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述反应器是一系列的反应器。

10. 如权利要求 1 所述的方法,包括浓缩所生成的胶体硅石颗粒。

11. 如权利要求 1 所述的方法,包括在反应期间通过蒸发进行浓缩。

12. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述反应器的温度保持在 40℃至 200℃的范围。

13. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述碱性剂保持 8.0 至 12.5 的 pH。

14. 如权利要求 1 所述的方法,其中通过从所述反应器连续除去所生成的胶体硅石,从而保持所述反应器的恒定体积。

15. 如权利要求 1 所述的方法,包括将所述方法作为连续法运行。

16. 如权利要求 1 所述的方法,包括通过将所述反应器此前操作生产的胶体硅石颗粒作为晶种来保持反应器中的稳态条件。

生产具有可控宽粒径分布和最小粒径的硅石溶胶的方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本发明是于 2005 年 8 月 10 日提交的标题为“SILICA SOLS WITH CONTROLLED MINIMUM PARTICLE SIZE AND PREPARATION THEREOF”的未决美国专利申请 No. 11/200,998 的部分继续申请,该申请通过引用全文并入本文。

技术领域

[0003] 本发明涉及通过连续法制备的具有宽粒径分布的胶体硅石溶胶。更具体地,本发明涉及无需使用多个反应器而制备的具有预定最小粒径和所需粒径分布曲线的硅石溶胶。

背景技术

[0004] 包含非凝聚球形颗粒的硅石溶胶的制备方法是公知的。用于制备此类硅石溶胶的方法包括使用硅酸盐的酸性活性溶液(有时称作硅酸),并于提高的温度下在基于碱水的介质中生长颗粒。所得溶液通常具有低浓度,并且通常在销售前进行进一步的浓缩。另一种途径是在颗粒生长的同时(即在反应期间)通过蒸发进行浓缩。

[0005] 用于生长颗粒的典型方法是通过分批的方式或使用连续的体系。分批方式技术通常产生窄分布的颗粒。连续体系通常产生宽分布的颗粒。为了获得良好的颗粒控制,连续体系复杂并且采用多个溢流反应器。除了成本高昂之外,此类连续反应器不具备良好的粒径分布控制,并且受到平均粒径的限制(例如美国专利 No. 5,964,693 利用五个溢流反应器并且公开了 27-72nm 的颗粒)。这些连续体系的另一个缺陷在于极小颗粒能够被减少,却不能被完全清除。

[0006] 因此,存在消除连续反应体系缺陷的工业需求。具体地,需要经济地生产具有可控最小粒径和宽分布曲线的硅石颗粒。

发明内容

[0007] 利用本发明方法生产的胶体颗粒具有广阔的工业应用性。例如,长时间以来,胶体硅石已成功地用于诸如硅、砷化镓、磷化铟和钛的多种材料的抛光以形成超光滑且无划痕的表面加工。用于化学机械抛光(CMP)的胶体硅石浆通常包括带有蚀刻剂(氧化剂)作为抛光促进剂的含水胶体硅石。在胶体硅石浆中,多种化学品用于不同的抛光应用,以获得高材料去除率或抛光缺陷较少的较好抛光表面加工。

[0008] 在一个实施方式中,本发明包括具有提高的粒径均匀度控制和窄或宽粒径分布的工业所需的胶体硅石颗粒组合物。所述胶体颗粒具有可控的最小粒径,并且通过将具有预定最小粒径的预制硅石溶胶颗粒添加到单个搅拌加热反应器中的方法生产。优选同时将包括碱性剂和硅酸的其它成分以低于新胶体硅石颗粒成核速率的速率添加到反应器中。通过预制硅石溶胶的粒径来控制所得胶体硅石的最小粒径。

[0009] 根据一个实施方式,本发明包括用于生产具有宽粒径分布的胶体硅石颗粒的方法。所述方法包括:将包括具有预定最小粒径的预制硅石溶胶颗粒的第一成分输送到至少

一个搅拌加热反应器中。以低于新硅石颗粒成核速率的速率向所述反应器中输送包括硅酸的成分。还向所述反应器中添加包括碱性剂的第三成分,其中所述碱性剂优选在反应器中维持约 8.0 至约 12.5 的 pH。

[0010] 优选本发明的方法包括单个溢流反应器。根据可选的实施方式,也可使用多个反应器。平均粒径可被控制在直径为约 10nm 至大于 150nm。此外,因为本发明利用了预制的共进料胶体溶胶而没有形成新的颗粒,所以能够从所得产品消除极小颗粒。应理解,本发明主要涉及颗粒形成步骤而不是硅酸的制备步骤或任何浓缩步骤。

[0011] 本文描述了其他特征和优点,其体现于以下的详细说明、实施例和附图中。

附图说明

[0012] 图 1 显示了实施例 1 的进料材料和所得产品的数字百分比。

[0013] 图 2 显示了使用实施例 2 和 3 所述技术形成的颗粒的粒径分布。

[0014] 图 3 显示了使用实施例 4 和 5 所述技术形成的颗粒的粒径分布。

具体实施方式

[0015] “胶体硅石组合物”和包含“胶体”、“溶胶”等的其它术语等是指具有分散相和连续相的两相含水体系。本发明的胶体具有分散或悬浮在连续或基本连续液体相(通常为水溶液)中的固体相。因此,术语“胶体”包括所述两相,而“胶体颗粒”或“颗粒”是指分散相或固体相。

[0016] “稳定”是指胶体存在并分散于整个介质中,并在整个 pH 范围内保持稳定且实际上没有沉淀。

[0017] 用于生产本发明胶体硅石颗粒的方法包括:提供具有预定粒径或粒径分布的预制硅石颗粒,提供碱性剂和提供硅酸的步骤。通常以可控速率向反应器中输送这些成分,以防止在反应容器中发生新的成核作用。在连续反应器中,粒径和分布通常在达到稳态条件后保持基本恒定。发现可通过此前被认为不可行的方式,在单反应器的连续法中精确地控制本发明胶体硅石组合物的粒径分布。为了确保仅生长出预制的胶体颗粒,将硅酸的进料速率保持在低于形成新颗粒的成核速率的速率。

[0018] 所述进料速率优选为在 90℃ 下每小时在每 1,000 平方米表面积中 10.0 克硅石(以 SiO_2 计),从而完全避免新的成核作用。此进料速率具有温度依赖性,即在较高温度下可为较高的进料速率。这样,胶体硅石能够“生长”到任何所需的粒径,同时保持所需的粒径分布并避免新颗粒的成核作用。通过监测每种成分的进料速率,可将所得胶体硅石的增长最大化,从而能够将硅石的生产最大化。

[0019] 本发明的另一个进料成分包括预制的胶体颗粒。虽然可以使用宽分布的颗粒,但是本发明的某些优点可能无法获得。通常该成分包括具有窄分布的胶体颗粒。在本发明宽粒径分布硅石的形成过程中,硅酸沉积在这些颗粒上。因此,所用预制颗粒的粒径是所得宽分布产品的所需最小粒径,并且基本所有生产的胶体硅石颗粒都比预制的硅石溶胶颗粒大。所得硅石溶胶的理想平均粒径和粒径分布通常是确定的,并相应地采用预制硅石及预制硅石与硅酸的比例。提高预制硅石溶胶颗粒的粒径则增大所得胶体硅石的最小和平均粒径。

[0020] 在一个实施方式中,本发明生产的胶体硅石的平均粒径依赖于硅酸与预制胶体硅石的比例,以及预制胶体硅石的平均粒径。例如,如果硅酸与预制胶体硅石的比例增大,进料到反应器中的每个颗粒上将沉积更多的硅酸并由此具有较大的平均粒径。如果保持相同的比例,但使用较大的预制胶体硅石粒径,则将获得较大的平均粒径。为了保持相同的平均粒径和窄的分布曲线,可使用较大的预制颗粒和增大的硅酸与预制胶体硅石比例。

[0021] 用于制备硅酸溶液的一种示例性方法是使硅酸钠溶液通过 H^+ -阳离子交换树脂床。所得去离子硅酸溶液常具有高反应性,并且常保持冷却以延缓聚合。在将硅酸溶液添加到碱溶液后,形成“进料硅石”或垫块 (heel)。所述垫块或进料硅石包含碱性剂,例如 NaOH、KOH、 NH_4OH 等及其组合。

[0022] 硅酸通常具有 4-8% 的浓度并具有约 2-4 范围内的 pH。预期可用于其它硅石颗粒生长技术的任何硅酸均可用于本发明的应用。应理解,可利用任何适合类型的硅酸溶液,并可通过任何适合的方法生产硅酸。

[0023] 硅酸的进料速率应保持低于新成核作用发生的速率。最大进料速率取决于反应器体积和反应温度。体积越大,最大进料速率越大。温度越高,最大进料速率越大。对于不使用预制胶体颗粒进料的典型连续体系,反应器中形成新的颗粒。通过本发明的方法,可保持最小的粒径范围。

[0024] 供入反应体系的碱性剂进料成分通常是碱材料以维持碱性体系。常用于硅石溶胶生产的碱均可接受。典型的碱性剂具有约 8.0 至约 12.5 之间的 pH 范围(用于硅石溶胶生产的理想值)。通常使用稀释的溶液以防止形成凝胶。适合的碱性剂的实例包括,但不限于氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铵、硅酸钠、硅酸钾等及其组合。

[0025] 可通过预制硅石溶胶的粒径控制所得胶体硅石的最小粒径,并且其中宽粒径分布依赖于预制硅石溶胶与硅酸的比例。例如,提高硅酸与预制胶体硅石的比例将加宽分布曲线并且还提高了平均粒径。为了保持相同的平均粒径和窄的分布曲线,可使用较大的预制颗粒和增大的硅酸与预制胶体硅石的比例。

[0026] 在一个实施方式中,用于本发明的反应器是单个溢流单元。热输入是必需的,且反应温度通常大于 40℃。最高温度通常取决于反应器的压力等级。上限温度通常为 15-200℃。然而,如果反应器具有较高的压力等级,可采用较高的温度。

[0027] 对于其他连续体系,此体系应优选操作足够长的时间以达到稳态条件。在首次操作后,可使用此前生产的产品作为初始反应器的内容物(假设制备相同的产品)。根据此实施方式,通过在反应器中以此前操作生产的胶体硅石颗粒作为晶种来保持反应器的稳态条件。

[0028] 参考以下实施例可更好地理解上文,所述实施例仅出于说明的目的,而非用于限制本发明的范围。

[0029] 实施例 1

[0030] 使用装有底部出口的 3 升搅拌烧瓶。提高与底部出口连接的管线,从而使烧瓶能够在发生溢流前包含 2 升的材料。向所述烧瓶中添加 2 升 DI 水并在振荡下加热至 95℃。以 9.57gm/分钟的目标速率添加含 7.41% 固体的硅酸。以 0.7gm/分钟的目标速率添加固体浓度为 43.7% 且滴定粒径为 20.5nm 的钠基胶体硅石溶胶。另添加 5% NaOH 以保持 9.3-9.6 的 pH。在向所述反应器添加三个进料流的同时进行连续溢流以保持 2 升的体积。连续进料

直到收集 9.6 升 (4.8 个反应循环)。此后,将体系视为稳态并收集产品。产品的粒径分析显示了非常宽的分布,且峰值为 52nm。最小粒径为 28nm。图 1 显示了进料材料和所得产品的数字百分比。

[0031] 实施例 2

[0032] 与实施例 1 的设置相同,以 24.78gm/ 分钟添加 6.7% 固体的硅酸。以 1.169gm/ 分钟的速率添加 29.8% 固体且具有 11.7nm 滴定粒径的钾基胶体硅石。使用 4.5% KOH 以保持 9.3-9.6 的 pH。连续进料直到收集 10 升 (5 个反应循环)。此后,将体系视为稳态并收集产品。产品的粒径分析显示了宽分布的材料,且中间粒径为 22.5nm。硅酸与钾基胶体硅石的比例为 4.78 : 1。

[0033] 实施例 3

[0034] 此实施例与实施例 2 类似,但硅酸与钾基胶体硅石的比例不同。硅酸与钾基胶体硅石的新比例为 3.21 : 1。期望的作用是降低平均粒径并缩小粒径分布。中间粒径如期降低至 18.3nm。图 2 显示了实施例 2 和 3 的粒径分布。

[0035] 实施例 4

[0036] 向带有溢流线设置的 500 加仑搅拌反应器 (93℃) 中添加硅酸 (8.5lb/min, 浓度 6.5%)、22nm 钾基胶体硅石 (0.32lb/min, 浓度 30%) 和 4.5% KOH (可变速率以保持 9.3-9.6 的 pH), 以在反应器中达到 315 加仑。在达到稳态后,收集产品并浓缩。通过滴定,所得产品具有 63.4nm 的平均粒径。

[0037] 实施例 5

[0038] 向与实施例 4 相同的反应器中中添加硅酸 (8.5lb/min, 浓度 6.5%)、35nm 钾基胶体硅石 (0.50lb/min, 浓度 30%) 和 4.5% KOH (可变速率以保持 9.3-9.6 的 pH)。在达到稳态后,收集产品并浓缩。通过滴定,所得产品具有 61.4nm 的平均粒径。然而,此粒径分布比实施例 4 窄。图 3 显示了实施例 4 和 5 的粒径分布。

[0039] 应理解本文所述当前优选实施例的各种变化和对本领域技术人员都是显而易见的。可实施这些变化和改进而脱离本发明的精神和范围且不削弱其预期优点。因此,这些变化和改进行应包括在后附权利要求书中。

实施例 1 产物与进料材料

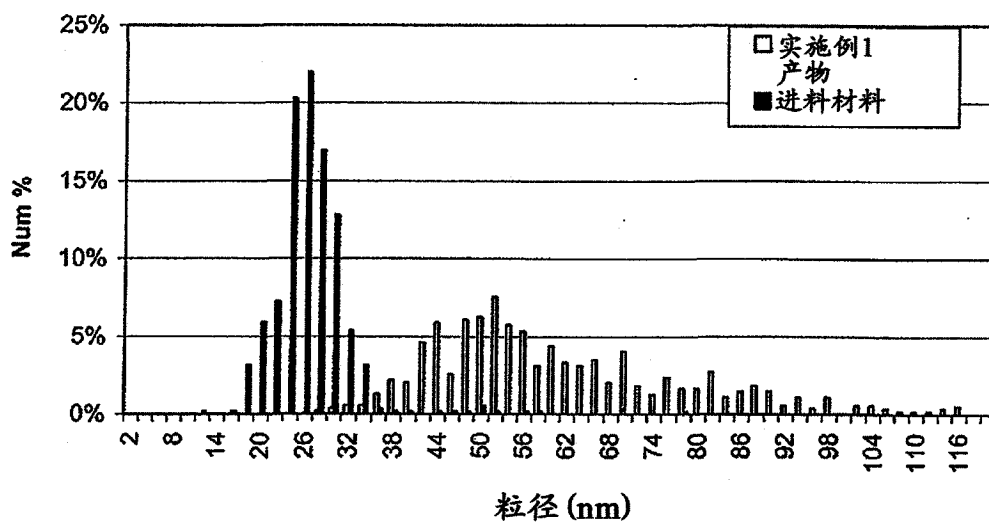


图 1

实施例 2 与实施例 3

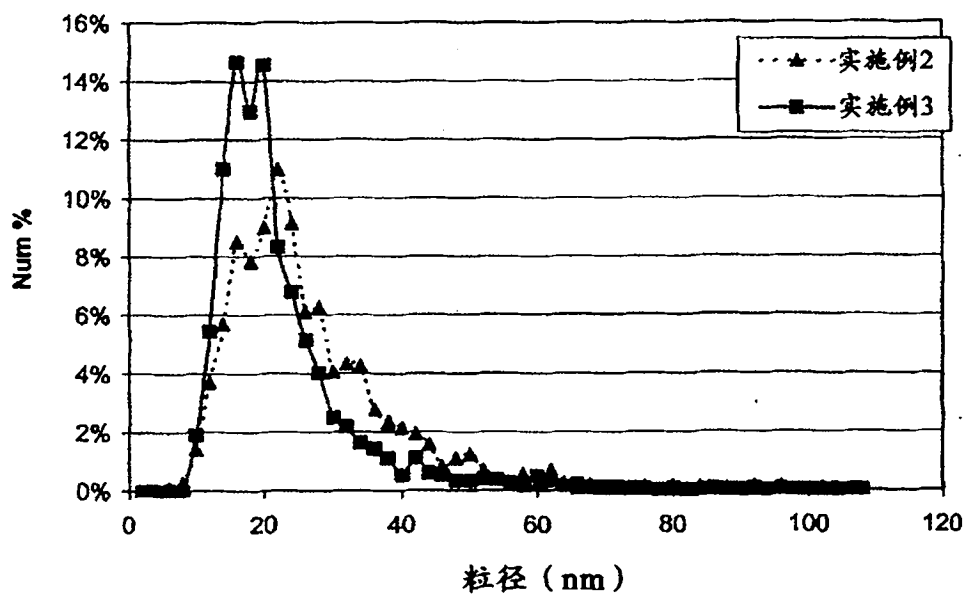


图 2

实施例 4 与实施例 5

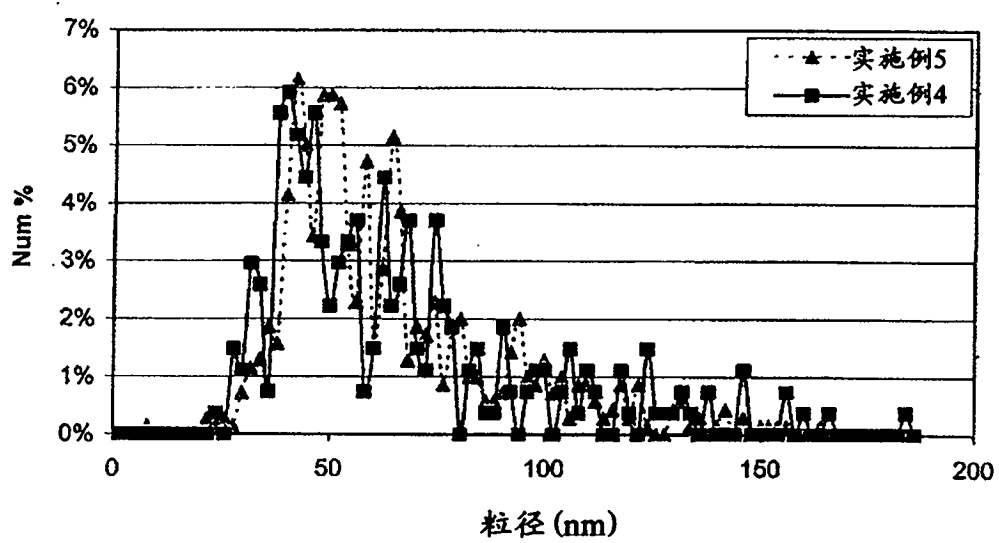


图 3