



(21)申請案號：101143206 (22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 11 月 20 日
 (51)Int. Cl. : C01B33/14 (2006.01) C09K3/14 (2006.01)
 (30)優先權：2011/12/28 日本 2011-287575
 (71)申請人：日揮觸媒化成股份有限公司(日本) JGC CATALYSTS AND CHEMICALS LTD.
 (JP)
 日本
 (72)發明人：中山和洋 NAKAYAMA, KAZUHIRO (JP)；中島昭 NAKASHIMA, AKIRA (JP)；
 小松通郎 KOMATSU, MICHIO (JP)
 (74)代理人：洪武雄；陳昭誠
 (56)參考文獻：
 TW 200400554
 審查人員：黃振東
 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：0 共 30 頁

(54)名稱

高純度氧化矽溶膠及其製造方法

HIGH PURITY SILICA SOL AND ITS PRODUCTION METHOD

(57)摘要

本發明之課題係提供可使用水玻璃作為原料，並可得金屬雜質之 Cu 及 Ni 含量較以往低之高純度氧化矽溶膠之製造方法。解決手段係具備以下步驟[1]至[4]之高純度氧化矽溶膠之製造方法：[1]將矽酸鹼水溶液(a)超過濾並獲得精製矽酸鹼水溶液(b)之步驟；[2]於前述精製矽酸鹼水溶液(b)使用離子交換法，除去前述精製矽酸鹼水溶液(b)所含之陽離子成分之至少一部分，而得精製矽酸液之步驟；[3]於前述精製矽酸液使用利用螯合離子交換樹脂之離子交換法，而得高純度矽酸液之步驟；[4]使前述高純度矽酸液一部份作為種子液，另外一部份作為供給液，將前述種子液調整至鹼性後與前述供給液混合，而得氧化矽乾燥量之 Cu 濃度及 Ni 濃度皆為 50ppb 以下之高純度氧化矽溶膠之步驟。

An objective of this invention is to provide a production method for high purity silica sol which can use water glass as a raw material and has less metal impurity contents of Cu and Ni than conventional method.

The present invention provides a production method for high purity silica sol, which comprises the following steps [1] to [4]: [1] a step of ultrafiltrating an aqueous silica-alkali solution (a) to obtain a fine aqueous silica-alkali solution (b); [2] a step for obtaining a fine silica solution includes removing at least a part of cation included in the fine aqueous silica-alkali solution (b) by ion-exchanging method; [3] a step for obtaining a high purity silica solution by use of chelating ion-exchange method for the fine silica solution; [4] a step for obtaining a high purity silica sol with both Cu concentration and Ni concentration in dry silicate are 50ppb or lower includes providing a part of the high purity silica solution as seed liquid, and the other as feeding liquid, adjusting the seed liquid to base and then being mixed with the feeding liquid.

發明摘要

公告本

※申請案號：101143206

C01B 33/14 (2006.01)

※申請日：101.11.20

※IPC分類：C09K 3/14 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

高純度氧化矽溶膠及其製造方法

HIGH PURITY SILICA SOL AND ITS PRODUCTION
METHOD

【中文】

本發明之課題係提供可使用水玻璃作為原料，並可得金屬雜質之 Cu 及 Ni 含量較以往低之高純度氧化矽溶膠之製造方法。解決手段係具備以下步驟[1]至[4]之高純度氧化矽溶膠之製造方法：[1]將矽酸鹼水溶液(a)超過濾並獲得精製矽酸鹼水溶液(b)之步驟；[2]於前述精製矽酸鹼水溶液(b)使用離子交換法，除去前述精製矽酸鹼水溶液(b)所含之陽離子成分之至少一部分，而得精製矽酸液之步驟；[3]於前述精製矽酸液使用利用螯合離子交換樹脂之離子交換法，而得高純度矽酸液之步驟；[4]使前述高純度矽酸液一部份作為種子液，另外一部份作為供給液，將前述種子液調整至鹼性後與前述供給液混合，而得氧化矽乾燥量之 Cu 濃度及 Ni 濃度皆為 50ppb 以下之高純度氧化矽溶膠之步驟。

【英文】

An objective of this invention is to provide a production method for high purity silica sol which can use water glass as a raw material and has less metal impurity contents of Cu and Ni than conventional method.

The present invention provides a production method for high purity silica sol, which comprises the following steps [1] to [4]:

[1] a step of ultrafiltrating an aqueous silica-alkali solution (a) to obtain a fine aqueous silica-alkali solution (b);

[2] a step for obtaining a fine silica solution includes removing at least a part of cation included in the fine aqueous silica-alkali solution (b) by ion-exchanging method;

[3] a step for obtaining a high purity silica solution by use of chelating ion-exchange method for the fine silica solution;

[4] a step for obtaining a high purity silica sol with both Cu concentration and Ni concentration in dry silicate are 50ppb or lower includes providing a part of the high purity silica solution as seed liquid, and the other as feeding liquid, adjusting the seed liquid to base and then being mixed with the feeding liquid.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：本案無圖式。

【本代表圖之符號簡單說明】：無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

本案無化學式。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

高純度氧化矽溶膠及其製造方法

HIGH PURITY SILICA SOL AND ITS PRODUCTION
METHOD

【技術領域】

本發明係關於高純度氧化矽溶膠及其製造方法。

【先前技術】

以往係提案實質上不含金屬雜質(Fe、Cr、Ni、Cu等)之氧化矽溶膠。如此高純度氧化矽溶膠可適合利用於作為例如半導體矽晶圓等之電子材料之研磨劑。氧化矽溶膠中若含有如上述之金屬雜質，則研磨加工時金屬雜質會擴散至晶圓內部，使晶圓品質劣化。接著使使用如此晶圓所形成之半導體裝置的性能會明顯降低。

以往所提案之高純度氧化矽溶膠可舉出例如專利文獻1至3所記載者。

專利文獻1中記載一種膠體氧化矽之製造方法，其特徵係：使矽酸鹼水溶液與陽離子交換樹脂接觸，而調製活性矽酸水溶液，並使前述活性矽酸水溶液與螯合化劑接觸後，使膠體粒子成長，接著在藉由超過濾而濃縮氧化矽的同時去除螯合化之金屬雜質。接著，藉由如此製造方法而得每氧化矽之Cu含量為100ppb以下、或每氧化矽之Ni含量為1000ppb以下之膠體氧化矽。

專利文獻 2 記載含有以下步驟之製造方法：調製在鹼金屬矽酸鹽或活性矽酸水溶液中添加強酸或強酸之鹽的溶液之步驟；接著為將該溶液以離子交換樹脂處理之步驟；接著為於藉由該離子交換所得之溶液中添加以同樣步驟所得之該溶液，藉此調製氧化矽溶膠之步驟；接著將所得之氧化矽溶膠以離子交換樹脂處理之步驟；進一步為在所得之氧化矽溶膠中添加氨之步驟。於是，根據如此製造方法，可由含有雜質之多價金屬氧化物之鹼金屬矽酸鹽而有效率地製造有平均粒徑在 10 至 30 μm 範圍內之膠體氧化矽，且 SiO_2 濃度為 30 至 50 重量%，且相對於氧化矽，氧化矽以外的其他多價金屬氧化物的含量為 300ppm 以下之安定之水性氧化矽溶膠。

專利文獻 3 中記載高純度膠體氧化矽之製造方法，其特徵係含有以下步驟：將水玻璃陽離子交換處理而得氧化矽水溶液之第 1 步驟；於所得之氧化矽水溶液添加酸及過氧化氫並再度進行陽離子交換處理之第 2 步驟；將前步驟所得之氧化矽水溶液與氨性鹼混合，並將其膠體氧化矽化之第 3 步驟。於是，藉由如此製造方法而可得十分高純度之膠體氧化矽及高純度合成石英粉，係適合於矽晶圓之研磨材、陶瓷纖維之結合材、布勞恩管(Braun tube)製造中之螢光體的接著黏合劑、電池中之電解液之膠化劑等各種用途。

[先前技術文獻]

(專利文獻)

專利文獻 1：日本特開 2001-294417 號公報

專利文獻 2：日本特開平 6-16414 號公報

專利文獻 3：日本特開 2002-173314 號公報

【發明內容】

(發明欲解決之課題)

但是希望能有金屬雜質含量更低之高純度氧化矽溶膠之開發。

此外，以往難以由水玻璃獲得高純度氧化矽溶膠，但較佳係使其可行。

本發明之目的係提供一種高純度氧化矽溶膠之製造方法，係可使用水玻璃作為原料，且金屬雜質之 Cu 及 Ni 含量較以往低。此外本發明之目的係提供金屬雜質之 Cu 及 Ni 含量低之高純度氧化矽溶膠。

(解決課題之手段)

本發明者為解決上述課題而銳意檢討，並完成本發明。本發明係以下(1)至(8)。

(1)一種高純度氧化矽溶膠之製造方法，係具有以下步驟[1]至[4]；

[1]將矽酸鹼水溶液(a)超過濾並獲得精製矽酸鹼水溶液(b)之步驟；

[2]於前述精製矽酸鹼水溶液(b)使用離子交換法，除去前述精製矽酸鹼水溶液(b)所含之陽離子成分之至少一部分，而得精製矽酸液之步驟；

[3]於前述精製矽酸液使用利用螯合離子交換樹脂之離子

交換法，而得高純度矽酸液之步驟；

[4]使前述高純度矽酸液一部份作為種子液(seed liquid)，另外一部份作為供給液(feed liquid)，將前述種子液調整至鹼性後與前述供給液混合，而得氧化矽乾燥量之 Cu 濃度及 Ni 濃度皆為 50ppb 以下之高純度氧化矽溶膠之步驟。

(2)如上述(1)所述之高純度氧化矽溶膠之製造方法，其復具有以下操作：將氧化劑添加至選自由前述矽酸鹼水溶液(a)、前述精製矽酸鹼水溶液(b)及前述精製矽酸液所成群組中之至少 1 者中。

(3)如上述(2)所述之高純度氧化矽溶膠之製造方法，其中，前述氧化劑為雙氧水。

(4)如上述(1)至(3)中任一項所述之高純度氧化矽溶膠之製造方法，其中，前述步驟[3]係將前述精製矽酸液之 pH 調整至 2 以下後，使用利用螯合離子交換樹脂之離子交換法，而得前述高純度矽酸液之步驟。

(5)一種高純度氧化矽溶膠，其平均粒徑為 2 至 300nm，氧化矽乾燥量之 Cu 濃度及 Ni 濃度皆為 50ppb 以下。

(6)如上述(5)所述之高純度氧化矽溶膠，係藉由上述(1)至(4)中任一項所述之製造方法而得。

(7)一種研磨用組成物，係含有上述(5)或(6)所述之高純度氧化矽溶膠。

(8)如上述(7)所述之研磨用組成物，係含有選自由研磨促進劑、界面活性劑、雜環化合物、pH 調整劑及緩衝劑所成群組中之至少 1 種。

(發明之效果)

根據本發明，可提供一種高純度氧化矽溶膠之製造方法，係可使用水玻璃作為原料，且金屬雜質之 Cu 及 Ni 含量較以往低。此外本發明可提供金屬雜質之 Cu 及 Ni 含量低之高純度氧化矽溶膠。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

接著說明本發明。

本發明係一種高純度氧化矽溶膠之製造方法，係具有以下步驟[1]至[4]：

[1]將矽酸鹼水溶液(a)超過濾並獲得精製矽酸鹼水溶液(b)之步驟；

[2]於前述精製矽酸鹼水溶液(b)使用離子交換法，除去前述精製矽酸鹼水溶液(b)所含之陽離子成分之至少一部分，而得精製矽酸液之步驟；

[3]於前述精製矽酸液使用利用螯合離子交換樹脂之離子交換法，而得高純度矽酸液之步驟；

[4]使前述高純度矽酸液一部份作為種子液，另外一部份作為供給液，將前述種子液調整至鹼性後與前述供給液混合，而得氧化矽乾燥量之 Cu 濃度及 Ni 濃度皆為 50ppb 以下之高純度氧化矽溶膠之步驟。

以下稱如此高純度氧化矽溶膠之製造方法為「本發明之製造方法」。

本發明之製造方法中，較佳為復具有以下操作：將氧化劑添加至選自由前述矽酸鹼水溶液(a)、前述精製矽酸鹼水溶液(b)及前述精製矽酸液所成群組中之至少 1 者中。

此外，本發明之製造方法中，前述氧化劑較佳為雙氧水。

此外，本發明之製造方法中，前述步驟[3]較佳為將前述精製矽酸液之 pH 調整至 2 以下後，使用利用螯合離子交換樹脂之離子交換法，而得前述高純度矽酸液之步驟。

此外，本發明係一種高純度氧化矽溶膠，其平均粒徑為 2 至 300nm，氧化矽乾燥量之 Cu 濃度及 Ni 濃度皆為 50ppb 以下。

以下稱如此高純度氧化矽溶膠為「本發明之氧化矽溶膠」。

根據本發明之製造方法可得本發明之氧化矽溶膠。

首先說明本發明之製造方法。

< 步驟[1]>

說明本發明之製造方法所具有之步驟[1]。

步驟[1]中，首先準備含有矽酸鹼之矽酸鹼水溶液(a)。

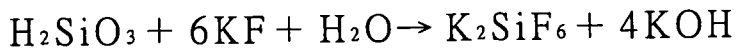
矽酸鹼水溶液(a)係將矽酸鈉、矽酸鉀、矽酸鋰等矽酸鹼溶解於水中者。在此鹼係代表鹼金屬(Li、Na、K、Rb、Cs 及 Fr)。

矽酸鹼水溶液(a)可使用將矽酸鈉溶解於水者，亦即可使用水玻璃。

矽酸鹼水溶液(a)所含之 SiO_2 濃度並無特別限定，但較

佳為 15 至 30 質量%，更佳為 20 至 28 質量%，又更佳為 22 至 26 質量%。

在此，矽酸鹼水溶液(a)所含之 SiO_2 濃度，係於矽酸鹼水溶液(a)加入鹽酸及氫氧化鈉水溶液而中和後，加入氟化鉀溶液並以鹽酸滴定所產生之鹼成分而求得。另外，具體來說係根據以下反應而測定 SiO_2 濃度。



此外，矽酸鹼水溶液(a)所含之鹼濃度，在例如矽酸鈉水溶液之情形，係於矽酸鈉水溶液加入鹽酸而中和，再過剩地添加，而以氫氧化鈉溶液反滴定並定量 Na_2O 。以相同於其他鹼之情形之方式而測定。

獲得前述矽酸鹼水溶液(a)之方法並無特別限定。例如可採以往公知方法而得。例如可將固體矽酸鈉(矽酸鈉玻璃屑等)溶解於氫氧化鈉水溶液中而得。例如在高溫(例如 150 °C 以上)下以充分的時間(例如 30 分鐘以上)在氫氧化鈉水溶液中將矽酸鈉玻璃屑溶解，而可得矽酸鈉水溶液。

此外，前述矽酸鹼水溶液(a)較佳為 SiO_2 與鹼氧化物之莫耳濃度比(SiO_2 /鹼氧化物)為 1 至 7，更佳為 2 至 6，又更佳為 2.5 至 5，又再更佳為 3.0 至 3.5。莫耳濃度比過低時，在陽離子交換步驟所除去之鹼金屬量會增加，故較不經濟。此外過高時矽酸鹼水溶液(a)之安定性低，故不實用。

此外，如以下說明般，較佳為在將矽酸鹼水溶液(a)超過濾前添加氧化劑。本發明者發現，此時藉由本發明之製造方法所得之高純度氧化矽溶膠中的 Cu 濃度及 Ni 濃度會

變得更低。

此外，氧化劑可使用雙氧水、過乙酸、過氧化尿素、硝酸、碘酸(HIO_3)、臭氧等，但較佳為使用雙氧水。

在後述之於前述精製矽酸鹼水溶液(b)或前述精製矽酸液添加氧化劑之情況中，也同樣可使用氧化劑，較佳為使用雙氧水。

在此，對於氧化矽乾燥量，於前述矽酸鹼水溶液(a)之氧化劑添加量較佳為 0.001 至 20 質量%，更佳為 0.01 至 10 質量%。

此外，對於氧化矽乾燥量之含量、或氧化矽乾燥量之含量，係代表對於氧化矽含有物(在此為矽酸鹼水溶液(a))中，測定對象物(在此為氧化劑)對於 SiO_2 質量之重量比的值。以下，本發明中，對於氧化矽乾燥量之含量、或氧化矽乾燥量之含量係如此意思。

步驟[1]中，將如此矽酸鹼水溶液(a)超過濾。

超過濾可使用以往公知之超過濾膜而進行。超過濾膜之截留分子量(molecular weight cut off)較佳為 100 至 10000，更佳為 1000 至 9000，又更佳為 3000 至 6000。

藉由進行如此超過濾，可得精製矽酸鹼水溶液(b)。

所得精製矽酸鹼水溶液(b)所含之 SiO_2 濃度較佳為 15 至 30 質量%，更佳為 20 至 28 質量%，又更佳為 20 至 26 質量%。

另外，精製矽酸鹼水溶液(b)所含之 SiO_2 濃度係以相同於前述矽酸鹼水溶液(a)所含之 SiO_2 濃度之方式求得。

此外，較佳為在精製矽酸鹼水溶液(b)中添加氧化劑。本發明者發現，此時藉由本發明之製造方法所得之高純度氧化矽溶膠中的 Cu 濃度及 Ni 濃度會變得更低。

在此，相對於氧化矽乾燥量，於前述精製矽酸鹼水溶液(b)之氧化劑的添加量較佳為含量為 0.001 至 20 質量%，更佳為 0.01 至 10 質量%。

< 步驟[2]>

說明本發明之製造方法所具有之步驟[2]。

步驟[2]中，於前述精製矽酸鹼水溶液(b)使用離子交換法，而除去前述精製矽酸鹼水溶液(b)所含之陽離子成分之至少一部分。

在此離子交換法並無特別限定，例如可使用以往公知的方法。例如可舉出使用陽離子交換樹脂之方法。

藉由如此步驟[2]，而可得除去陽離子成分之至少一部分(通常為除去大部分陽離子成分)之精製矽酸液。

所得之精製矽酸液所含之 SiO_2 濃度較佳為 1 至 15 質量%，更佳為 1 至 10 質量%，又更佳為 2 至 8 質量%。

另外，將精製矽酸液在 1000°C 燒成 1 小時之燒餘量(ignition residue，為固形份)之總量作為 SiO_2 ，並以該質量算出之所求值作為精製矽酸液所含之 SiO_2 濃度。

< 步驟[3]>

說明本發明之製造方法所具有之步驟[3]。

步驟[3]中，於前述精製矽酸液使用利用螯合離子交換樹脂之離子交換法。

本發明者銳意檢討發現，藉由進行步驟[1]之超過濾、與步驟[3]之使用螯合離子交換樹脂之離子交換，而可得 Cu 濃度及 Ni 濃度極低之氧化矽溶膠。

在螯合離子交換樹脂中，前述精製矽酸液較佳以 0.5 至 10h^{-1} 左右之空間速度通液，更佳為 1.5 至 5.0h^{-1} 左右，又更佳為 2 至 4h^{-1} 左右。

此外，步驟[3]中，較佳為於前述精製矽酸液添加氧化劑後，使用利用螯合離子交換樹脂之離子交換法。本發明者發現，此時藉由本發明之製造方法所得之高純度氧化矽溶膠中的 Cu 濃度及 Ni 濃度會變得更低。

在此，相對於氧化矽乾燥量，於前述精製矽酸液之氧化劑的添加量較佳為含量為 0.001 至 20 質量%，更佳為 0.01 至 10 質量%。

此外，步驟[3]中，較佳為在將前述精製矽酸液 pH 調整至 2 以下(較佳為 1 至 2)後，使用利用螯合離子交換樹脂之離子交換法。本發明者發現，此時藉由本發明之製造方法所得之高純度氧化矽溶膠中的 Cu 濃度及 Ni 濃度會變得更低。

此外，步驟[3]中，較佳為在前述精製矽酸液添加氧化劑(較佳為雙氧水)後，將 pH 調整至 2 以下，其後使用利用螯合離子交換樹脂之離子交換法。本發明者發現，此時藉由本發明之製造方法所得之高純度氧化矽溶膠中的 Cu 濃度及 Ni 濃度會變得更低。

在此，相對於氧化矽乾燥量，於前述精製矽酸液之氧

化劑的添加量較佳為含量為 0.001 至 20 質量%，更佳為 0.01 至 10 質量%。

此外，將前述精製矽酸液之 pH 調整至 2 以下(較佳為 1 至 2)之手段並無特別限定，可添加以往公知之酸(鹽酸等)而調整。

藉由如此步驟[3]而可得高純度矽酸液。

< 步驟[4]>

說明本發明之製造方法所具有之步驟[4]。

步驟[4]中，使前述高純度矽酸液一部份作為種子液，另外一部份作為供給液，將前述種子液調整至鹼性後與前述供給液混合。

使前述高純度矽酸液一部份作為種子液後，可於該種子液中添加鹼而調整溶液至鹼性。具體的來說係調整 pH 至 10 至 13(較佳為 11 至 12)後，將其一邊保持在較佳為 20 至 98°C(更佳為 50 至 95°C，又更佳為 80 至 90°C)一邊添加前述供給液，藉此可與供給液混合。

在此，供給液較佳為以 1 至 30°C，更佳為以 1 至 20°C 而添加於種子液。

較佳為在如上述調整 pH 及溫度之種子液中緩緩地添加供給液，如此將會在種子液中成長氧化矽微粒子，並得氧化矽溶膠。

於種子液中添加供給液後，若在高溫(80 至 90°C 左右)保持數小時左右，則氧化矽微粒子容易成長，故為較佳。

藉由如此步驟[4]，而可得相對於氧化矽乾燥量，Cu

濃度(質量濃度)及 Ni 濃度(質量濃度)皆為 50ppb 以下之高純度氧化矽溶膠。

在此，氧化矽乾燥量之 Cu 濃度及 Ni 濃度，較佳為與後述本發明之氧化矽溶膠時同樣地低。此外，較佳為具有與後述本發明之氧化矽溶膠同樣之平均粒徑。

高純度氧化矽溶膠中之 SiO_2 濃度(質量%)，係於高純度氧化矽溶膠中加入硫酸並蒸發乾涸後，加以點火(ignition)並測定質量。接著復加入硫酸與氫氟酸後，蒸發乾涸並測定質量，設此時質量的減少份為氧化矽(SiO_2)而求得。

此外，高純度氧化矽溶膠中之 Cu 濃度及 Ni 濃度，係為於氧化矽溶膠加入硝酸與氫氟酸並加熱後，蒸發乾涸且復加入硝酸與水並加溫溶解，加水並稀釋為一定量，使用石墨原子吸收計定量所求值。

如此般而求得 SiO_2 濃度、Cu 濃度及 Ni 濃度後，由 Cu 濃度或 Ni 濃度相對於該 SiO_2 濃度的比，而求氧化矽乾燥量之 Cu 濃度及 Ni 濃度。

接著，說明本發明之氧化矽溶膠。

本發明之氧化矽溶膠所含之氧化矽微粒子的平均粒徑為 2 至 300nm，較佳為 5 至 100nm，更佳為 10 至 80nm。

在此，氧化矽微粒子之平均粒徑係代表藉由西耳斯法(Sears method)測定所得的值。

西耳斯法係依照以下說明 1)至 6)的順序而進行之方法。

- 1) 採取相當於 1.5g 之 SiO_2 之試料並置於燒杯，移至 25°C 之恆溫反應槽，加入純水使液量為 90ml。以下操作係在保持於 25°C 之恆溫反應槽中進行。
- 2) 以使 pH 成爲 3.6 之方式加入 0.1 莫耳/L 鹽酸水溶液。
- 3) 加入 30g 氫化鈉，以純水稀釋至 150ml 並攪拌 10 分鐘。
- 4) 設定 pH 電極，一邊攪拌一邊滴入 0.1 莫耳/L 之氫氧化鈉水溶液，將 pH 調整至 4.0。
- 5) 以 0.1 莫耳/L 氫氧化鈉水溶液滴定 pH 調整至 4.0 之試料，記錄 4 點以上之 pH8.7 至 9.3 之範圍之滴定量與 pH 值，設 0.1 莫耳/L 氫氧化鈉水溶液之滴定量爲 X，此時之 pH 值爲 Y，製作檢量線。
- 6) 由下式(3)而求得每 1.5g 之 SiO_2 要從 pH4.0 至 9.0 所需之 0.1 莫耳/L 氫氧化鈉水溶液之消費量 V(ml)，由下式(4)計算比表面積。此外由式(5)求平均粒徑 D1(nm)。

$$V = (A \times f \times 100 \times 1.5) / (W \times C) \dots (3)$$

$$SA1 = 29.0V - 28 \dots (4)$$

$$D1 = 6000 / (\rho \times SA1) \dots (5) (\rho : \text{試料之密度})$$

而，上述式(3)中的記號所代表之意思係如以下。

A：每 1.5g 之 SiO_2 要從 pH4.0 至 9.0 所需之 0.1 莫耳/L 氫氧化鈉溶液之滴定量(ml)

f：0.1 莫耳/L 氫氧化鈉溶液之力價(titer)

C：試料之 SiO_2 濃度(%)

W：試料採取量(g)

本發明之氧化矽溶膠係氧化矽乾燥量之 Cu 濃度(質量

濃度)爲 50ppb 以下，較佳爲 40ppb 以下，更佳爲 30ppb 以下，又更佳爲 20ppb 以下，又再更佳爲 10ppb 以下。

此外，本發明之氧化矽溶膠係氧化矽乾燥量之 Ni 濃度(質量濃度)爲 50ppb 以下，較佳爲 40ppb 以下，更佳爲 30ppb 以下，又更佳爲 20ppb 以下，又再更佳爲 10ppb 以下。

此外，本發明之氧化矽溶膠較佳爲實質上不含有碳。亦即，本發明之氧化矽溶膠中的碳含量較佳爲 0.5 質量% 以下。該碳含量更佳爲 0.3 質量% 以下，又更佳爲 0.1 質量% 以下。

在此，本發明之氧化矽溶膠所含之碳含量，係以碳/硫分析裝置之高頻爐燃燒氧化矽溶膠，將燃燒生成物之 CO、CO₂ 以紅外線吸收方式而檢測求出。

另外，本發明之氧化矽溶膠所含之 SiO₂ 濃度、Cu 濃度及 Ni 濃度，係表示以相同於藉由前述本發明之製造方法所得高純度氧化矽溶膠所含之 SiO₂ 濃度、Cu 濃度及 Ni 濃度時之方式所測定的值。

本發明之氧化矽溶膠係含有如上述平均粒徑之氧化矽微粒子，並爲如上述 Cu 濃度及 Ni 濃度之高純度氧化矽溶膠。

本發明之氧化矽溶膠中的分散介質並無特別限定，較佳爲水系，更佳爲水。

此外，本發明之氧化矽溶膠中的固形份濃度亦無特別限定，但較佳爲 5 至 60 質量%，更佳爲 10 至 50 質量%，又更佳爲 20 至 40 質量%。

此外，本發明之氧化矽溶膠中之 pH 亦無特別限定，但較佳為 8 至 12，更佳為 9 至 11。

本發明之氧化矽溶膠可含有 HCl 或 NaOH 等以往公知之安定劑。

本發明之氧化矽溶膠之製造方法並無特別限定，但可藉由本發明之製造方法而製造。

本發明之氧化矽溶膠可適合使用作為研磨劑。

含有本發明之氧化矽溶膠之研磨用組成物，係因 Ni 及 Cu 濃度比以往低，故可適合利用作為半導體矽晶圓等之電子材料之研磨劑。

如此研磨用組成物較佳為含有選自由研磨促進劑、界面活性劑、雜環化合物、pH 調整劑及緩衝劑所成群組中之至少 1 種。

(實施例)

< 實施例 1 >

[矽酸鈉水溶液之精製]

準備 SiO₂ 濃度為 24.06 質量%、Na₂O 濃度為 7.97 質量%、Cu 濃度(氧化矽乾燥量)為 460ppb、Ni 濃度(氧化矽乾燥量)為 640ppb 之矽酸鈉水溶液(稱為「水玻璃 A」)。另外，SiO₂ 濃度、Na₂O 濃度、Cu 濃度、Ni 濃度係以前述方法測定。

接著使用超過濾膜(旭化成 CHEMICALS 公司製 SEP-1013，截留分子量 3000)過濾該矽酸鈉水溶液，而得濾水之精製矽酸鹼水溶液(b)。

以前述方法測定精製矽酸鹼水溶液(b)之 SiO_2 濃度時，結果為 23.2 質量%。

[精製矽酸液之調整]

在所得之精製矽酸鹼水溶液(b)3880g 中添加純水使 SiO_2 濃度為 5.0 質量%。

接著將所得之 5.0 質量%之精製矽酸鹼水溶液(b) 18kg，以空間速度 3.0h^{-1} 通液於 6L 之強酸性陽離子交換樹脂(SK1BH，三菱化學公司製)，而得 pH 為 2.7 之精製矽酸液 18kg。

以前述方法測定所得之精製矽酸液中的 SiO_2 濃度時，結果為 4.7 質量%。

[高純度矽酸液之調整]

接著，在精製矽酸液 18kg 中添加 3.0 質量%之雙氧水 160g(相對於氧化矽乾燥量之含量為 0.56 質量%)，復添加 1 質量%之鹽酸將 pH 調整至 2。接著，以空間速度 3.0h^{-1} 通液於螯合離子交換樹脂(CR-11，三菱化學公司製)，而得 pH 為 2.0 之高純度矽酸液。

所得之高純度矽酸液之 SiO_2 濃度為 4.5 質量%。

[高純度氧化矽溶膠之製造]

將如上述般所得之高純度矽酸液一部份(414.4g)取出作為種子液，將高純度矽酸液之其他一部份(10.63kg)取出作為供給液。

接著，在純水 725.8g 中添加 5 質量%之氫氧化鉀水溶液 191.1g，復添加種子液並加熱。接著，在到 83°C 後保持

30 分鐘，一邊保持該溫度，一邊以一定速度花費 11 小時將供給液添加於其中。接著，在供給液全量添加於種子液後，保持 83°C 並加熱 1 小時，冷卻至室溫而得氧化矽溶膠。使用旭化成 CHEMICALS 公司製超濾膜(SIP-1013)將該氧化矽溶膠濃縮至 12 質量%，接著以旋轉蒸發器濃縮至 30 質量% 氧化矽濃度，而得高純度氧化矽溶膠。

接著，藉由前述西耳斯法測定所得之高純度氧化矽溶膠之平均粒徑時，結果為 17.8nm。

此外，以前述方法測定所得之高純度氧化矽溶膠中的 Cu 濃度(氧化矽乾燥量)及 Ni 濃度(氧化矽乾燥量)。結果 Cu 濃度(氧化矽乾燥量)未達 1ppb，Ni 濃度(氧化矽乾燥量)為 7ppb。

< 實施例 2 >

實施例 1 中，使用超過濾膜(SEP-1013，截留分子量 3000)過濾矽酸鈉水溶液，而得濾水之精製矽酸鹼水溶液(b)，但實施例 2 中係使用超過濾膜(旭化成 CHEMICALS 公司製，SIP-1013，截留分子量 6000)過濾同樣之矽酸鈉水溶液，而得濾水之精製矽酸鹼水溶液(b)。

此外，實施例 1 中係於精製矽酸液中添加雙氧水，復添加鹽酸而將 pH 調整至 2 後，通液於螯合離子交換樹脂，但實施例 2 中並未添加雙氧水，也未進行添加鹽酸之 pH 調整操作。接著，以同樣之空間速度將精製矽酸液通液於同樣之螯合離子交換樹脂，而得 pH 為 2.7 之高純度矽酸液。以前述方法測定所得高純度矽酸液中之 SiO₂ 濃度時，

結果為 4.5 質量%。

接著，除此之外係進行與實施例 1 同樣之操作、同樣之測定。

結果，所得高純度氧化矽溶膠之平均粒徑為 17.8nm，Cu 濃度(氧化矽乾燥量)為 30ppb，Ni 濃度(氧化矽乾燥量)為 20ppb。

< 實施例 3 >

使用 SiO₂ 濃度為 24.64 質量%、Na₂O 濃度為 8.08 質量%、Cu 濃度(氧化矽乾燥量)為 690ppb、Ni 濃度(氧化矽乾燥量)為 240ppb 之矽酸鈉水溶液(稱為「水玻璃 B」)取代實施例 1 所使用之水玻璃 A。

接著，除此之外係進行與實施例 1 同樣之操作，同樣之測定。

結果，所得高純度氧化矽溶膠之平均粒徑為 17.6nm，Cu 濃度(氧化矽乾燥量)為 24ppb，Ni 濃度(氧化矽乾燥量)為 9ppb。

< 實施例 4 >

使用 SiO₂ 濃度為 24.43 質量%、Na₂O 濃度為 7.40 質量%、Cu 濃度(氧化矽乾燥量)為 450ppb、Ni 濃度(氧化矽乾燥量)為 160ppb 之矽酸鈉水溶液(稱為「水玻璃 C」)取代實施例 1 所使用之水玻璃 A。

接著，除此之外係進行與實施例 1 同樣之操作、同樣之測定。

結果，所得高純度氧化矽溶膠之平均粒徑為 17.6nm，

Cu 濃度(氧化矽乾燥量)為 23ppb，Ni 濃度(氧化矽乾燥量)為未達 1ppb。

< 實施例 5 >

於 5kg 之水玻璃 B 添加 3.0 質量%之雙氧水 232.8g(氧化矽乾燥量為 0.567 質量%)，並充分地攪拌。

接著，使用超過濾膜(SIP-1013，截留分子量 6000)過濾所得添加雙氧水後之矽酸鈉水溶液，而得濾水之精製矽酸鹼水溶液(b)。

接著，於所得精製矽酸鹼水溶液(b)中添加純水使 SiO_2 濃度為 5.0 質量%。接著，將所得 5.0 質量%之精製矽酸鹼水溶液(b)，以空間速度 3.0h^{-1} 通液於 6L 之強酸性陽離子交換樹脂(SK1BH，三菱化學公司製)，而得 pH 為 2.7 之精製矽酸液。

接著，將精製矽酸液以空間速度 3.0h^{-1} 通液於螯合離子交換樹脂(CR-11，三菱化學公司製)，並得 pH 為 2.7 之高純度矽酸液。以前述方法測定所得高純度矽酸液中之 SiO_2 濃度時，結果為 4.5 質量%。

接著，以下以與實施例 1 同樣方式，於純水添加 5 質量%之氫氧化鉀水溶液 191.1g，復添加種子液並加熱，接著，在到 83°C 後保持 30 分鐘，一邊保持該溫度，一邊以一定速度花費 11 小時將供給液添加於其中。接著，在供給液全量添加於種子液後，保持 83°C 並加熱 1 小時，而得高純度氧化矽溶膠。

接著進行與實施例 1 同樣之測定。

結果，所得高純度氧化矽溶膠之平均粒徑為 17.6nm，Cu 濃度(氧化矽乾燥量)為 5ppb，Ni 濃度(氧化矽乾燥量)為未達 1ppb。

< 比較例 1 >

於實施例 1 所使用之水玻璃 A 添加純水使 SiO₂ 濃度為 5.0 質量%。

接著，將所得 5.0 質量%之矽酸鈉水溶液 18kg 以空間速度 3.0h⁻¹ 通液於 6L 之強酸性陽離子交換樹脂(SK1BH，三菱化學公司製)，而得矽酸液 18kg。

以前述方法測定所得矽酸液中之 SiO₂ 濃度時，結果為 4.7 質量%。將該矽酸液以純水稀釋為 4.5 質量%。

接著，將如此般所得之矽酸液一部份(414.4g)取出作為種子液，將矽酸液之其他一部份(10.63kg)取出作為供給液。

接著，以下以與實施例 1 同樣方式，於純水添加 5 質量%之氫氧化鉀水溶液 191.1g，復添加種子液並加熱。保持 30 分鐘，一邊保持該溫度，一邊以一定速度花費 11 小時將供給液添加於其中。接著，在供給液全量添加於種子液後，保持 83℃ 並加熱 1 小時，而得氧化矽溶膠。

接著進行與實施例 1 同樣之測定。

結果，所得高純度氧化矽溶膠之平均粒徑為 17.6nm，Cu 濃度(氧化矽乾燥量)為 235ppb，Ni 濃度(氧化矽乾燥量)為 610ppb。

< 比較例 2 >

於實施例 1 所使用之水玻璃 A 添加純水使 SiO₂ 濃度為

5.0 質量%。

接著，將所得 5.0 質量%之矽酸鈉水溶液 18kg，以空間速度 3.0h^{-1} 通液於 6L 之強酸性陽離子交換樹脂(SK1BH，三菱化學公司製)，而得矽酸液 18kg。以前述方法測定所得矽酸液中之 SiO_2 濃度時，結果為 4.7 質量%。

接著，將矽酸液 18kg 以空間速度 3.0h^{-1} 通液於螯合離子交換樹脂(CR-11，三菱化學公司製)，而得 pH 為 2.7 之螯合樹脂離子交換矽酸液。 SiO_2 濃度為 4.5 質量%。

接著，將如此般所得之螯合樹脂離子交換矽酸液一部份(414.4g)取出作為種子液，將螯合樹脂離子交換矽酸液之其他一部份(10.63kg)取出作為供給液。

接著，以下以與實施例 1 同樣方式，於純水添加 5 質量%之氫氧化鉀水溶液 191.1g，復添加種子液並加熱。保持 30 分鐘，一邊保持該溫度，一邊以一定速度花費 11 小時將供給液添加於其中。接著，在供給液全量添加於種子液後，保持 83°C 並加熱 1 小時，而得氧化矽溶膠。

接著進行與實施例 1 同樣之測定。

結果，所得高純度氧化矽溶膠之平均粒徑為 17.7nm，Cu 濃度(氧化矽乾燥量)為 80ppb，Ni 濃度(氧化矽乾燥量)為 150ppb。

< 比較例 3 >

除了使用水玻璃 B 取代水玻璃 A 以外，以相同於比較例 2 之操作，並進行同樣之測定。

結果，所得氧化矽溶膠之平均粒徑為 17.8nm，Cu 濃度

(氧化矽乾燥量)為 105ppb，Ni 濃度(氧化矽乾燥量)為 187ppb。

< 比較例 4 >

除了使用水玻璃 C 取代水玻璃 A 以外，以相同於比較例 2 之操作，並進行同樣之測定。

結果，所得氧化矽溶膠之平均粒徑為 17.6nm，Cu 濃度(氧化矽乾燥量)為 113ppb，Ni 濃度(氧化矽乾燥量)為 97ppb。

[表 1]

水玻璃	SiO ₂ (%)	Na ₂ O(%)	莫耳比	氧化矽乾燥量 Cu(ppb)	氧化矽乾燥量 Ni(ppb)
A	24.06	7.97	3.12	460	640
B	24.64	8.08	3.15	690	240
C	24.43	7.40	3.41	450	160

[表 2]

	水玻璃	超精製	H ₂ O ₂ 處理	矽酸液 PH 調製	螯合樹脂 離子交換
實施例 1	A	分子量 3000	有	有	有
實施例 2	A	分子量 6000	無	無	有
實施例 3	B	分子量 6000	無	無	有
實施例 4	C	分子量 6000	無	無	有
實施例 5	B	分子量 6000	有	無	有
比較例 1	A	無	無	無	無
比較例 2	A	無	無	無	有
比較例 3	B	無	無	無	有
比較例 4	C	無	無	無	有

[表 3]

	粒子徑 (nm)	氧化矽乾燥量 Cu(ppb)	氧化矽乾燥量 Ni(ppb)
實施例 1	17.8	<1	7
實施例 2	17.8	30	20
實施例 3	17.6	24	9
實施例 4	17.6	23	<1
實施例 5	17.6	5	<1
比較例 1	17.6	235	610
比較例 2	17.7	80	150
比較例 3	17.8	105	187
比較例 4	17.6	113	97

實施例 1 至 5 中，進行使用超過濾膜過濾矽酸鈉水溶液之操作，復進行將精製矽酸液通液於螯合離子交換樹脂之操作。如此實施例 1 至 5 所得之高純度氧化矽溶膠中，氧化矽乾燥量之 Cu 濃度及 Ni 濃度皆為 50ppb 以下。詳細來說氧化矽乾燥量之 Cu 濃度為 30ppb 以下，且氧化矽乾燥量之 Ni 濃度為 20ppb 以下。

此外，實施例 1 中，進行使用超過濾膜過濾矽酸鈉水溶液之操作，於精製矽酸液添加雙氧水，復添加鹽酸而調整 pH 至 2 後，進行通液於螯合離子交換樹脂之操作。如此實施例 1 所得之高純度氧化矽溶膠其氧化矽乾燥量之 Cu 濃度及 Ni 濃度會更低，具體來說皆在 10ppb 以下。

此外，實施例 5 中，於矽酸鈉水溶液添加雙氧水，其後進行使用超過濾膜過濾之操作，並進行通液於螯合離子交換樹脂之操作。如此實施例 5 所得之高純度氧化矽溶膠其氧化矽乾燥量之 Cu 濃度及 Ni 濃度會更低，具體來說皆在 5ppb 以下。

相對於此，比較例 1 至 4 所得之氧化矽溶膠其氧化矽乾燥量之 Cu 濃度為 80 至 235ppb，氧化矽乾燥量之 Ni 濃度為 97 至 610ppb，較為高。

【符號說明】

無。

公告本
申請專利範圍修正
年月日
第 101143206 號專利申請案
105 年 3 月 16 日修正替換頁

本

1. 一種高純度氧化矽溶膠之製造方法，係具有以下步驟 [1] 至 [4]，更具有以下操作：將氧化劑添加至選自由矽酸鹼水溶液 (a)、精製矽酸鹼水溶液 (b) 及精製矽酸液所成群組中之至少 1 者中

[1] 將前述矽酸鹼水溶液 (a) 超過濾，獲得前述精製矽酸鹼水溶液 (b) 之步驟；

[2] 於前述精製矽酸鹼水溶液 (b) 使用離子交換法，除去前述精製矽酸鹼水溶液 (b) 所含之陽離子成分之至少一部分，而得前述精製矽酸液之步驟；

[3] 於前述精製矽酸液使用利用螯合離子交換樹脂之離子交換法，而得高純度矽酸液之步驟；

[4] 使前述高純度矽酸液一部份作為種子液 (seed liquid)，另外一部份作為供給液 (feed liquid)，將前述種子液調整至 pH 10 至 13 之鹼性後與前述供給液混合，而得氧化矽乾燥量之 Cu 濃度及 Ni 濃度皆為 50ppb 以下之高純度氧化矽溶膠之步驟。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之高純度氧化矽溶膠之製造方法，其中，前述氧化劑為雙氧水。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之高純度氧化矽溶膠之製造方法，其中，前述步驟 [3] 係將前述精製矽酸液之 pH 調整至 2 以下後，使用利用螯合離子交換樹脂之離子交換法，而得前述高純度矽酸液之步驟。
4. 一種高純度氧化矽溶膠，係藉由申請專利範圍第 1 至 3

項中任一項所述之製造方法而得，其平均粒徑為 2 至 300nm，氧化矽乾燥量之 Cu 濃度及 Ni 濃度皆為 50ppb 以下。

5. 如申請專利範圍第 4 項所述之高純度氧化矽溶膠，其中，Cu 濃度及 Ni 濃度皆為 30ppb 以下。
6. 一種研磨用組成物，係含有申請專利範圍第 4 項或第 5 項所述之高純度氧化矽溶膠。
7. 如申請專利範圍第 6 項所述之研磨用組成物，係含有選自由研磨促進劑、界面活性劑、雜環化合物、pH 調整劑及緩衝劑所成群組中之至少 1 種。