

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：09101529

※ 申請日期：09.1.15

※IPC 分類：C01F 7/02 (2006.01)

C01F 7/44 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

陶瓷微粒材料及其形成方法

CERAMIC PARTICULATE MATERIAL AND PROCESSES FOR
FORMING SAME

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商聖高拜陶器塑膠公司

SAINT-GOBAIN CERAMICS & PLASTICS, INC.

代表人：(中文/英文)

約瑟夫 P 蘇利文

SULLIVAN, JOSEPH P.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國麻州渥塞斯特市紐包德街1號

1 NEW BOND STREET WORCESTER, MASSACHUSETTS 01615,

U. S. A.

國 籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

三、發明人：(共 5 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 羅夫 拜爾
BAUER, RALPH
2. 安德瑞 G 海利
HAERLE, ANDREW G.
3. 杜路克 O 葉爾
YENER, DORUK O.
4. 克萊爾 瑟隆
THERON, CLAIRE
5. 麥可 D 卡凡納吉
KAVANAUGH, MICHAEL D.

國 籍：(中文/英文)

1. 加拿大 CANADA
2. 美國 U.S.A.
3. 土耳其 TURKEY
4. 法國 FRANCE
5. 美國 U.S.A.

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2007年01月15日；60/884,925

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

一般而言本發明係關於陶瓷微粒材料及其形成方法。具體而言，本發明之態樣係關於氧化鋁陶瓷微粒材料。

【先前技術】

含鋁微粒材料(包括水合氧化鋁、過渡相氧化鋁、及高溫相氧化鋁、 α -氧化鋁)已普遍用於各種工業應用中，尤其包括用作填充劑、陶瓷體及磨料之原材料。舉例而言，某些工業(包括磨料工業)可使用呈鬆散形式之微粒材料，其係以游離磨料漿液、經塗佈磨料、或黏合磨料形式使用該材料。在磨料漿液情況下，將特定種類之漿液用於化學機械拋光(CMP)，其中該磨料漿液不僅具有研磨之機械性質，亦具有有助於自工件機械去除材料之期望化學性質。

其他工業利用氧化鋁微粒材料作為形成各種陶瓷體之原材料。通常期望在限定熱預算(包括對最高燒結溫度及停留時間之限制)下將陶瓷體燒結為期望密度。舉例而言，由於在複合物情況下對其他組份之溫度限制及由於處理成本，可將對熱預算之限制納入處理中。然而，通常針對具體組份所需燒結度及伴隨緻密化來平衡具體熱處理參數。

根據上文，尤其期望可提供陶瓷微粒材料(包括氧化鋁微粒)，其具有有利於在包括彼等需要燒結體、磨料應用(如在拋光漿液之具體情況下)及填充劑應用之各種工業中使用之性質。

氧化鋁微粒技術係成熟技術且現有技術發展良好。在現

有技術中，特定處理方法使得可形成各種氧化鋁微粒形態，其包括特定比表面積(SSA)、粒徑分佈、初級粒徑及次級粒徑特性。例如，一種處理方法依賴於使用用於形成氧化鋁微粒材料之鹽原材料，例如硝酸鋁鹽溶液。可對該溶液實施播晶以幫助將鋁鹽轉變為最終期望晶相，例如 α 相氧化鋁。該等方法之實例顯示於(例如)美國專利第6,841,497號及美國專利第7,078,010號中。

由上述專利所例示，藉由基於使用鹽原材料之合成可成功形成奈米級 α -氧化鋁微粒材料。然而，由該等方法所賦予之形態及粉末特性受到一定程度之限定。其他方法係在晶種(例如 α -氧化鋁晶種)存在下使用高溫處理 α -氧化鋁前體，例如包括勃姆石(boehmite)之水合氧化鋁。該等方法已成功形成用於各種應用之 α -氧化鋁微粒材料，但亦具有有限的顆粒形態及特性。

【發明內容】

根據一實施例，陶瓷微粒材料包括氧化鋁顆粒，該顆粒具有不小於 $15 \text{ m}^2/\text{g}$ 且不大於 $75 \text{ m}^2/\text{g}$ 之比表面積(SSA)及藉由至少一種下述量度來定量之球度：(i)藉由圓度相關圖像分析(Roundness Correlation Image Analysis)量測之不小於0.710之平均圓度、及(ii)小於20%之凹度，其中凹度係在至少100個微粒之樣品中，藉由TEM檢驗具有沿不小於10% d_{50} 之距離延伸之凹面外周邊部分之氧化鋁微粒的百分比，自顆粒內部觀察，該凹面外周邊部分具有負曲率半徑。

根據另一實施例，陶瓷微粒材料包括氧化鋁顆粒，該顆粒具有藉由TEM量測大於60 nm且小於135 nm之平均初級粒徑，及藉由至少一種下述量度來定量之球度：(i)藉由圓度相關圖像分析量測之不小於0.710之平均圓度、及(ii)小於20%之凹度，其中凹度係在至少100個微粒之樣品中，藉由TEM檢驗具有沿不小於10% d_{50} 之距離延伸之凹面外周邊部分之氧化鋁微粒的百分比，自顆粒內部觀察，該凹面外周邊部分具有負曲率半徑。

根據另一實施例，陶瓷微粒材料包括氧化鋁顆粒，該顆粒具有藉由TEM量測不大於135 nm之平均初級粒徑、藉由光子相關光譜法(photon correlation spectroscopy)量測特徵為不小於150 nm之 d_{85} 之次級粒徑，及藉由至少一種下述量度來定量之球度：(i)藉由圓度相關圖像分析量測之不小於0.710之平均圓度、及(ii)小於20%之凹度，其中凹度係在至少100個微粒之樣品中，藉由TEM檢驗具有沿不小於10% d_{50} 之距離延伸之凹面外周邊部分之氧化鋁微粒的百分比，自顆粒內部觀察，該凹面外周邊部分具有負曲率半徑。

根據另一實施例，陶瓷微粒材料包括氧化鋁顆粒，該顆粒具有不小於15 m^2/g 且不大於75 m^2/g 之比表面積(SSA)，藉由TEM量測大於60 nm且小於135 nm之平均初級粒徑，藉由光子相關光譜量測特徵為不小於150 nm之 d_{85} 之次級粒徑，及藉由至少一種下述量度來定量之球度：(i)藉由圓度相關圖像分析量測之不小於0.710之平均圓度、及(ii)小於

20%之凹度，其中凹度係在至少100個微粒之樣品中，藉由TEM檢驗具有沿不小於10% d_{50} 之距離延伸之凹面外周邊部分之氧化鋁微粒的百分比，自顆粒內部觀察，該凹面外周邊部分具有負曲率半徑。

根據另一實施例，提供形成陶瓷微粒材料之方法，其包括向熱處理室內提供包括顆粒之鬆散粉末，且對該鬆散粉末實施熱等靜壓(HIPing)。可在不低於約0.1 ksi之壓力下實施HIPing，其中分別向該顆粒施加等靜壓以進行該鬆散粉末之相轉變。

其他實施例需要藉由將氧化鋁前體與相對氧化鋁前體與晶種之組合重量具有不低於約0.1重量%之重量含量之晶種組合來形成陶瓷微粒材料之方法。藉由加熱處理使處理繼續以將該氧化鋁前體轉化為 α -氧化鋁顆粒。該 α -氧化鋁顆粒可具有不小於15 m^2/g 之比表面積(SSA)及藉由至少一種下述量度來定量之球度：(i)藉由圓度相關圖像分析量測之不小於0.710之平均圓度、及(ii)小於20%之凹度，其中凹度係在至少100個微粒之樣品中，藉由TEM檢驗具有沿不小於10% d_{50} 之距離延伸之凹面外周邊部分之 α 氧化鋁微粒的百分比，自顆粒內部觀察，該凹面外周邊部分具有負曲率半徑。根據上述方法，氧化鋁前體較佳可由勃姆石形成。該晶種可為 α -氧化鋁晶種。

【實施方式】

參考圖1，根據實施例，處理開始於在步驟101中使原料粉末(通常為含鋁粉末)與晶種組合。原料粉末可由氧化鋁

水合物微粒材料形成。通常，氧化鋁水合物微粒材料包括水合氧化鋁，其符合化學式： $\text{Al}(\text{OH})_a\text{O}_b$ ，其中 $0 < a \leq 3$ 且 $b=(3-a)/2$ 。通常，氧化鋁水合物微粒材料具有約1重量%至約38重量%之水含量，例如約15重量%至約38重量%之水含量。舉例而言，當 $a=0$ 時，該式對應於氧化鋁 (Al_2O_3)。

氧化鋁水合物微粒材料可以礦物形式包括氫氧化鋁，例如 ATH(三氫氧化鋁)，通常將其稱作三水鋁石、三羥鋁石、或鋁土礦，或可包括氧化鋁單水合物，亦稱作勃姆石。該氫氧化鋁可形成尤其有用之氧化鋁水合物微粒材料。

在具體實施例中，在通式： $\text{Al}(\text{OH})_a\text{O}_b$ (其中 $0 < a \leq 3$ 且 $b=(3-a)/2$) 中當 a 約為一(1)時，該氧化鋁水合物材料對應於勃姆石。更一般而言，本文所用術語"勃姆石"代表氧化鋁水合物，其包括通常為 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 且具有約15重量%之水含量的礦物勃姆石，及具有大於15重量%(例如20重量%至38重量%)之水含量的假勃姆石。因此，術語"勃姆石"可用於代表具有15重量%至38重量%之水含量(例如15重量%至30重量%)之含水量的氧化鋁水合物。應注意勃姆石(包括假勃姆石)具有特定的且可識別的晶體結構，及相應地，獨特的X-射線繞射模式，且因此可與其他含鋁材料(包括其他水合含鋁)相區別。

勃姆石可藉由經播晶處理途徑處理含鋁礦物(例如含鋁前體)來獲得，以提供所期望的形態及顆粒特性。如下文所述，經播晶過程形成之氧化鋁水合物顆粒尤其適用於形成經處理氧化鋁水合物附聚物。有利地，該播晶處理可提

供所期望顆粒形態且可進一步處理藉由該等方法形成之顆粒而無需將其自溶液(例如其中該微粒在原位形成之溶液)中移出。

參考可藉由其製造經播晶含鋁材料之方法之細節，通常對含鋁材料前體(包括鋁土礦，例如三水鋁石及三羥鋁石)實施水熱處理，一般如共同擁有的美國專利第4,797,139號(以引用方式併入本文中)中所闡述。更具體而言，該微粒材料可藉由使前體與晶種(具有所期望晶相及結構，例如勃姆石晶種)於懸浮液中組合，將懸浮液(或者溶膠或漿液)暴露於熱處理中以使原材料轉化為晶種(此情況下為勃姆石)結構。晶種為晶體轉化及前體生長提供模板。通常在自生環境(即高壓釜)中實施加熱以便在處理期間產生高壓。懸浮液pH通常選自低於7或高於8之值，且勃姆石晶種材料具有較約0.5微米更細微、較佳小於100 nm、且甚至更佳小於10 nm之粒徑。在晶種附聚之情況下，晶種粒徑係指晶種之初級粒徑。通常，晶種顆粒以勃姆石前體之大於約1重量%、通常至少2重量%(例如2-40重量%)、更通常5-15重量%(以 Al_2O_3 計)之量存在。前體材料通常以60%至98%、較佳85%至95%之固體百分含量來裝載。

可在高於約100°C(例如高於約120°C、或甚至高於約130°C)之溫度下實施加熱。在實施例中，處理溫度高於150°C。通常，處理溫度低於約300°C，例如低於約250°C。通常在高壓釜中於高壓下(例如在約 1×10^5 牛頓/ m^2 至約 8.5×10^6 牛頓/ m^2 之範圍內)實施處理。在一實例中，壓力係自動產生，通常

為約 2×10^5 牛頓/m²。

或者，原料粉末可源於各種市售來源之一。就此而言，可使用各種購自 Saint-Gobain Abrasives 公司或 Sasol 公司之市售勃姆石粉末。

如上所述，處理通常開始於在步驟 101 中將氧化鋁原料與晶種組合。有利地，晶種係特定晶體，其可幫助使含鋁原料材料相轉變至微粒材料之最終所期望相（通常為 α -氧化鋁）。就此而言，晶種可主要由 α -氧化鋁（例如不低於約 95 重量%的 α -氧化鋁）或甚至基本上完全由 α -氧化鋁來形成。相對氧化鋁原料材料與該晶種之組合重量，晶種通常以不低於約 0.1 重量%之量存在。通常，使用較高含量晶種，例如不低於約 0.25 重量%、不低於約 0.5 重量%、不低於約 1.0 重量%、不低於約 2.0 重量%、或不低於約 3.0 重量%。可使用甚至更高的裝載量，例如不低於約 5.0 重量%、不低於約 7.5 重量%、或不低於 10.0 重量%。通常，晶種之上限約為 40 重量%，例如不低於約 30 重量%。晶種較佳具有細微平均粒徑 (d_{50})，例如不大於約 200 nm 之平均粒徑，例如不大於約 150 nm、或不大於 100 nm。晶種可具有實際上甚至更細微之粒徑，例如不大於約 50 nm、或甚至不大於約 40 nm。

通常含鋁原料材料具有不大於約 200 nm（例如不大於約 150 nm、例如不大於 100 nm）之平均粒徑 d_{50} 。實際上具體實施例中利用具有不大於約 90 nm、不大於約 75 nm、或甚至不大於約 65 nm 之平均粒徑的特細含鋁原料材料。

可以水性形式實施含鋁原料材料與晶種之組合，以使含

鋁原料材料及晶種形成呈溶膠形式之水性分散。在步驟101中使含鋁原料與晶種組合後，通常對該組合材料實施轉化處理111。然而，在步驟111之相轉化前，可在步驟103中對該組合材料(尤其若為溶膠形式)實施乾燥操作，(若需要)然後在步驟105中實施破碎及分選處理。乾燥方法可包括在50至100°C之溫度範圍內於烘箱中乾燥，例如，或藉由轉鼓式乾燥使其成片狀。

在步驟111中相轉化可由若干子步驟構成，其包括步驟107中之煅燒及步驟109中之HIPing。可於爐中在不低於約300°C(例如不低於約400°C)之溫度下實施煅燒。通常，選擇煅燒溫度以使含鋁原料材料向氧化鋁之過渡形式(其包括 γ 、 δ 、及 θ 相)轉變。因此，通常在煅燒處理中不使用約950°C及以上之高溫，以防止部分或全部轉化為高溫形式之氧化鋁(α -氧化鋁)。典型煅燒時間期限一般大於約15分鐘，例如不少於約0.5小時、或不少於約1.0小時。

在步驟107之煅燒後，所得材料較佳呈如上述過渡相氧化鋁形式，且形成鬆散粉末。視情況，可實施輕度研磨或機械攪拌以打破因煅燒步驟所形成之任何弱鍵結附聚，以提供主要由單獨顆粒構成之鬆散粉末。相轉化步驟111之處理可以步驟109之HIPing繼續進行。與傳統HIPing不同，根據實施例之特定態樣，結合鬆散粉末實施HIPing。現有HIPing技術通常藉由若干途徑之一使用HIPing以形成高密度陶瓷體。例如，可將坯體或部分經燒結之陶瓷體(前體組份)囊封於業內稱為"罐"之氣體及/或液體不透性膜

中。然後對經囊封前體組份實施高溫及高壓處理以形成高密度陶瓷。或者，HIPing可使用兩步製程，其中對陶瓷坯體實施燒結處理以使坯體轉化為具有完全閉孔性之陶瓷體。然後在流體(液體或氣體)介質中對具有閉孔性之如此燒結之坯體實施高溫、高壓處理(HIPing)以完成該坯體向期望高密度體(通常為理論密度之約99%及以上)之轉化。

反之，與經歷罐裝操作或預燒結操作之陶瓷體不同，HIPing 109通常係對鬆散粉末加以實施。藉由對鬆散粉末實施HIPing，單獨顆粒經受等靜壓。步驟109之HIPing操作宜對轉化處理中增加能量。因此，在相對低溫下有利地實施藉由步驟107之煅燒所形成之過渡氧化鋁轉化成 α -氧化鋁。例如，可在不低於約300°C之溫度(例如不低於約400°C、不低於約450°C、或不低於約500°C之溫度)下實施HIPing。可將溫度設定地稍微較高，例如不低於600°C、不低於700°C、或不低於800°C。通常，該等HIPing溫度顯著低於在大氣壓相轉變處理中所使用之溫度，其通常為約1100°C及以上，例如約1200°C之等級。除熱能外，增加壓力使得向 α -氧化鋁之相轉變通常可在比大氣壓下發生相同相轉變所需之溫度低至少約50°C、或甚至低100°C、或甚至低150°C之溫度下發生。

通常，HIPing壓力不低於約0.1 ksi，例如不低於約0.25 ksi、不低於約0.5 ksi、或不低於約1.0 ksi。可使用較高壓力(例如不低於約2.0 ksi、不低於約3.0 ksi、或甚至不低於約5.0 ksi)以助於相轉變、進一步降低所需處理溫度。對於

可獲得更高密度微粒材料之特定方法，可使用甚至更高的壓力，例如不低於約10 ksi、或甚至不低於約20或25 ksi。

儘管已結合其中步驟107之煅燒在HIPing之前進行以形成過渡相氧化鋁之依序方法流程作出上述說明，但亦可略過煅燒步驟，而直接對經組合氧化鋁原料材料及晶種實施HIPing處理。然而，藉由上述依序處理已可達成特別期望之 α -氧化鋁微粒材料。

自HIPing製程冷卻後，可處理所得經相轉變之微粒材料。已發現在HIPing後，所得經相轉變之粉末在單獨顆粒間具有期望低頸縮，其可經由用(例如)球磨、砂磨、或噴射研磨實施之輕度研磨步驟容易地來打破。步驟113之備選或額外處理可包括微粒分類。此外，處理可包括將微粒材料重新分散至水性或非水性介質中。在利用漿液用於拋光或CMP應用之拋光應用之情況下可特別期望此分散。

於相轉變成 α -氧化鋁微粒材料及任何期望後轉化處理之後，微粒材料之表徵研究揭示微粒形態及其他特性。尤其應注意，陶瓷微粒材料具有藉由平均圓度及凹度中至少一種來定量之顯著球度。平均圓度可藉由圓度相關圖像分析來表徵。根據一實施例，平均圓度不低於約0.710，例如不低於約0.720、或不低於約0.730。實際上，已發現平均圓度不低於0.740之具體實施例。

或者或另外，可藉由凹度來表徵球度。本文所用"凹度"係在至少100個顆粒之樣品中、藉由TEM(透射電子顯微鏡)確認具有沿不小於該微粒材料 d_{50} 之10%之距離延伸的凹面

外周邊部分之氧化鋁顆粒百分比。應注意，自顆粒內部觀察，該凹面外周邊部分具有負曲率半徑。實際上，已發現陶瓷微粒材料之具體實施例具有低於15%之凹度，例如低於10%、或甚至低於5%之。實際上，經量測實施例具有不大於3%(例如不大於2%)之凹度。

另外，形成陶瓷微粒材料之氧化鋁顆粒可具有藉由BET分析量測之比表面積(SSA)。具體而言，本文中SSA量測係藉由在250°C下脫氣及乾燥0.5小時，然後用Quantichrome Quantisorb裝置(1983年生產)實施氮單點BET來達成。

根據本文實施例，通常SSA不低於約15 m²/g。通常，SSA之上限不大於約75 m²/g，例如不大於約60 m²/g、不大於約50 m²/g、或不大於40 m²/g。另外，SSA可具有特別限定的SSA，例如不大於約30 m²/g。

應進一步注意形成陶瓷微粒材料之氧化鋁顆粒一般係由 α -相氧化鋁構成，如上文已述。氧化鋁微粒材料基本上可由 α -相氧化鋁組成。具體實施例主要係由 α -相氧化鋁形成，例如具有至少約85 wt%、至少約90 wt%、至少約95 wt%的 α 相氧化鋁，或甚至基本上完全由 α -相氧化鋁形成，而可忽略諸如痕量雜質等微量非- α 相氧化鋁種類。形成陶瓷微粒材料之 α 相顆粒較佳亦可由單晶來形成。亦即，光譜分析已揭示，單獨顆粒可由期望用於特定應用之單晶 α 氧化鋁來形成。

另外，已根據初級粒徑及次級粒徑來表徵氧化鋁微粒。根據TEM分析，已發現實施例具有大於約60 nm之初級粒

徑。某些實施例可具有受限初級粒徑，例如不大於約135 nm、或不大於125 nm。另外，平均初級粒徑可不大於約110 nm，例如不大於約100 nm。另外，本發明之實施例可提供特細微粒材料，其具有不大於約90 nm之平均尺寸，例如不大於約80 nm、70 nm或甚至不大於60 nm。

本文中次級粒徑係藉由光子相關光譜來表徵。實施例已顯示特徵為不小於約150 nm(例如不小於155 nm)之 d_{85} 之次級粒徑。實施例已顯示稍微更大的 d_{85} 值，例如不小於約170，或不小於約180 nm。次級粒徑可進一步由 D_{50} (次級粒徑之常用量度)來表徵。根據實施例， D_{50} 可不大於約135 nm，例如不大於約120 nm、或不大於100 nm。

實例

實例1

實例1闡釋溫度及壓力對呈勃姆石形式之經播晶含鋁原料之轉化的影響。實例1開始於氧化鋁溶膠之形成，其係藉由將100克購自Sasol公司之Disperal勃姆石與700 ml含5% α -氧化鋁晶種的水混合來製備，該晶種具有0.02微米的晶體粒度，係藉由水平式珠磨0.5微米 α -氧化鋁與相對勃姆石之3%硝酸來生成。然後將樣品置入80°C乾燥烘箱中過夜。或者可使用轉鼓式乾燥使其成片狀。將乾燥材料於箱式爐中在500°C下煅燒2小時，以形成過渡相氧化鋁，且形成開放式結構，亦即，具有受限顆粒間頸縮之鬆散微粒材料。然後對該材料實施HIPing處理以獲得 α -氧化鋁粉末。下表1顯示溫度及壓力組合對HIPing環境中提供之鬆

散粉末相轉變的影響。可在下列條件下藉由XRD表徵 α 氧化鋁含量樣品：電壓45 kV，電流40 mA，飛利浦(philips) 0.2步長，保持1秒， $5-80^{\circ} 2-\theta$ 。

表 1

樣品	1hr內之溫度($^{\circ}\text{C}$)	壓力(ksi)	密度(g/cc)	藉由XRD表徵之 α 含量
1	975	30	3.97	100%
2	975	10	3.96	100%
3	950	10	3.97	100%
4	950	5	3.93	100%
5	925	5	3.95	100%
6	925	2.5	3.95	100%
7	900	5	3.94	100%
8	900	2.5	3.94	100%
9	900	1	3.93	100%
10	900	0.5	3.94	100%
11	900	30	3.97	100%
12	750	3.5	3.95	100%
13	750	2.5	3.95	100%
14	600	5	3.57	42.9%
15	500	30	3.66	64.3%
16	500	6	3.47	13.3%
17	975	環境壓力		86.4%
18	600	環境壓力		4.2%
19	1040	環境壓力	3.94	100%

樣品9及比較樣品19之間的比較，其中分別在環境條件(樣品19)下與經由HIPing之輔助壓力之條件(樣品9)下對相同的經播晶勃姆石原料材料實施相轉化。圖2及3係比較樣品19之SEM顯微照片，其顯示在環境條件下實施相轉變之樣品，其係在 1050°C 下燒結。反之，圖4及5闡釋樣品9的SEM圖像，其係在 900°C 之相對較低溫度及1 ksi壓力輔助下形成。圖2及3與圖4及5之比較顯示，在環境條件下之轉變可導致部分頸縮之顆粒，其難於研磨且由於強力研磨而

具有特有形態特徵。使用壓力輔助之HIPing處理在相轉化粉末中可保存極開放之結構且使頸縮降至最低，且易於研磨並在研磨後通常保持經處理狀態下之單獨顆粒形態。

實例 2

亦對粉末微粒球度實施進一步表徵研究。如上所述，可根據凹度表徵球度，凹度為在至少100個顆粒樣品中，藉由TEM檢驗具有沿不小於微粒材料 d_{50} 之10%之距離延伸的凹面外周邊部分之微粒百分比，自顆粒內部觀察，該凹面外周邊部分具有負曲率半徑。就此而言，現有奈米級 α -氧化鋁粉末(購自Taimicron)繪示於圖6-11中。彼等經標記顆粒代表具有欲視為凹面顆粒所需凹度之顆粒。基於繪示於圖6-11中之樣品分析，發現Taimicron粉末具有39.2%之凹度。購自Sumitomo(可以商品名AKP700購得)之第二種現有粉末展示於對應圖12-15之TEM圖像中。發現Sumitomo粉末具有25.5%之凹度。據信該特定樣品相當於基於硝酸鹽之現有處理技術，如美國專利第7,078,010號中所闡述。

與上述現有奈米級氧化鋁粉末成鮮明對比，圖16-25係繪示本文實施例之TEM圖像，其顯示顯著球形顆粒。發現所闡釋實施例之微粒材料具有1.2%之凹度。

實例 3

實例3闡釋播晶對將經播晶勃姆石轉變為 α -氧化鋁所需最低轉變溫度之影響。第一種氧化鋁凝膠係藉由將100克Disperal勃姆石($d_{50}=0.08$ 微米)與700 ml水及相對勃姆石為

3%之硝酸混合而製備。第二種凝膠係用相同的比例製備，但使用以P2($d_{50}=0.05$ 微米)表示之更細的勃姆石。作為將經播晶勃姆石轉化為 α 相所需峰值溫度($^{\circ}\text{C}$)之函數的播晶濃度(wt%)顯示於圖26中，其中使用DTA分析來測定 α 轉變。圖26顯示對應於P2 α -氧化鋁前體之更細的分散可在較含Disperal樣品之溫度相對更低的溫度下達成自勃姆石至 α -氧化鋁之轉變。

實例4

實施實例4以顯示溫度/壓力組合對微粒材料之相轉變的影響。其中，氧化鋁凝膠係藉由將100克如上文所用購自Sasol之P2勃姆石與700 ml含有10%含 α -鋁晶種的水及相對勃姆石為3%之硝酸混合來製備，該晶種之晶體粒度為0.02微米。然後將該樣品置入乾燥烘箱中於 80°C 下過夜。將該乾燥材料於箱式爐中在 500°C 下煅燒2小時以將該材料轉變為具有極開放之結構及有限頸縮之過渡氧化鋁。最後在各種溫度及等靜壓條件下處理該材料。

下表2顯示溫度/壓力組合對藉由最終產物之比表面積及密度所闡述之相轉變的影響。

表2

樣品	溫度 ($^{\circ}\text{C}$)	壓力 (ksi)	SSA (m^2/g)	密度 (g/cc)
1	750	1	18.1	3.93
2	750	1	17.7	3.93
3	700	1	18.5	3.93
4	650	1	21.8	3.93
5	600	1	22.2	3.92
6	550	2.5	33.1	3.90

實例 5

表徵實例 5 之若干樣品 1-4 及比較樣品以量測相對於現有粉末之平均圓度，將結果總結於下表 3 中。藉由圓度相關圖像分析量測平均圓度，且其係根據公式 $4 * \pi * \text{面積} / ((\text{周長})^{0.5})$ 來量測。當物體之周長與其面積成圓比率增加時，該值穩定在 1.0 左右，若周長較面積增加更快（例如對於不規則物體），則該值降低。具體而言，平均圓度係使用購自 Compix 公司之 5.3.1.091305 版 SimplePCI 得出。每次將一個另外由 TEM 獲得之樣品圖像輸入該軟體中。可根據 TEM 圖像上之微米棒校準該軟體。當每個圖像自該程序中打開時，SimplePCI 可記錄該圖像之其他資訊，最重要的是以像素形式記錄圖像之寬度及高度尺寸。該軟體可使用該資訊來根據上述公式量化平均圓度。

通常每個樣品提供若干圖像。在 "編輯" 菜單中，使用手畫線繪圖工具 "描畫輪廓" 或描繪與每個顆粒周長一致之形狀。僅使用完全位於圖像範圍內之顆粒。由於 TEM 圖像之性質，有時顆粒會出現 "重疊"。在該等情況下，對於量測僅考慮可觀察到其全貌且不與另一顆粒接觸之顆粒。

在符合上述標準之顆粒周圍描繪出輪廓後，使用軟體命令 "填充孔"，其可得到在顆粒周圍所描繪邊界內面積之實心形狀。然後，可實施量測。該軟體可提供量測參數之菜單。

表 3

樣品	平均圓度
1	0.742
2	0.732
3	0.744
4	0.751
Taimicron-DAR	0.644
Sumitomo AKP700	0.699

由上述實施例可顯而易見，可提供氧化鋁微粒材料，其在(例如)圓度、凹度、比表面積、及一次及次級粒徑、(例如)及包括升高的 α 氧化鋁濃度之組成等方面具有獨特的形態。就此而言，關於微粒材料之其他資訊歸納於美國專利第6,841,497號中。該微粒材料係結合60 nm以下之微粒藉由顯著低比例的 α 氧化鋁含量來表徵。據信該細微顆粒含有最多80 wt%的 α 氧化鋁。另外，該 α 氧化鋁之低百分比可導致圓度降低及凹度增加，如藉由TEM分析所觀察到者。

儘管在特定實施例之上下文中已對本發明加以闡釋及闡述，但其並非意欲將本發明限制於所述細節，此乃因在不以任何方式偏離本發明範圍之情況下可進行各種修改及替代。例如，可提供額外或等效替代且可使用額外或等效製造步驟。因此，熟習此項技術者僅使用常規實驗即可瞭解本文所揭示之本發明之其他改進形式及等同形式，且據信，根據隨附申請專利範圍所界定，所有此等改進形式及等同形式皆不偏離本發明之範圍。

【圖式簡單說明】

熟悉此項技術者參照附圖可更加清楚地理解本發明內容及其諸多特徵及優點。

圖1係實施例之方法流程。

圖2及3係比較實例之經燒結 α 氧化鋁微粒材料之SEM照片。

圖4及5闡釋根據實施例在煅燒後經歷HIPing之 α -氧化鋁粉末。

圖6-11係可購自Taimicron之奈米氧化鋁粉末的TEM圖像。

圖12-15係可購自Sumitomo之奈米氧化鋁粉末的TEM圖像。

圖16-25係本發明實施例之陶瓷微粒材料的TEM圖像。

圖26根據實施例闡釋基於播晶濃度之轉變溫度的影響。

五、中文發明摘要：

一種陶瓷微粒材料，其包括氧化鋁顆粒，該顆粒具有不小於 $15 \text{ m}^2/\text{g}$ 且不大於 $75 \text{ m}^2/\text{g}$ 之比表面積(SSA)及藉由至少一種下述量度定量之球度：(i)由圓度相關圖像分析(Roundness Correlation Image Analysis)量測之不小於0.710之平均圓度、及(ii)小於20%之凹度，其中凹度係在至少100個顆粒之樣品中，藉由TEM檢驗具有沿不小於 d_{50} 之10%之距離延伸之凹面外周邊部分之氧化鋁顆粒的百分比，自顆粒內部觀察，該凹面外周邊部分具有負曲率半徑。

六、英文發明摘要：

Ceramic particulate material includes alumina particles, the particles having a specific surface area (SSA) not less than $15 \text{ m}^2/\text{g}$ and not greater than $75 \text{ m}^2/\text{g}$ and a sphericity quantified by at least one of (i) a mean roundness not less than 0.710 as measured by Roundness Correlation Image Analysis, and (ii) a concavity less than 20%, wherein concavity is the percent of alumina particles based on a sample of at least 100 particles, which have a concave outer peripheral portion that extends along a distance not less than 10% of d_{50} by TEM inspection, the concave outer peripheral portion having a negative radius of curvature as viewed from an interior of the particle

十、申請專利範圍：

1. 一種陶瓷微粒材料，其包括：

氧化鋁顆粒，該顆粒具有不小於 $15 \text{ m}^2/\text{g}$ 且不大於 $75 \text{ m}^2/\text{g}$ 之比表面積(SSA)及藉由至少一種下述量度來定量之球度：(i)藉由圓度相關圖像分析(Roundness Correlation Image Analysis)量測之不小於0.710之平均圓度、及(ii)小於20%之凹度，其中凹度係在至少100個微粒之樣品中，藉由TEM檢驗具有沿不小於 d_{50} 之10%之距離延伸之凹面外周邊部分之氧化鋁微粒的百分比，自顆粒內部觀察，該凹面外周邊部分具有負曲率半徑。

2. 如請求項1之陶瓷微粒材料，其中該SSA不大於 $60 \text{ m}^2/\text{g}$ 。
3. 如請求項2之陶瓷微粒材料，其中該SSA不大於 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 。
4. 如請求項3之陶瓷微粒材料，其中該SSA不大於 $40 \text{ m}^2/\text{g}$ 。
5. 如請求項4之陶瓷微粒材料，其中該SSA不大於 $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 。
6. 如請求項1之陶瓷微粒材料，其中該氧化鋁顆粒係由 α 相氧化鋁組成。
7. 如請求項6之陶瓷微粒材料，其中該氧化鋁顆粒基本上係由 α 相氧化鋁組成。
8. 如請求項6之陶瓷微粒材料，其中該氧化鋁顆粒包含至少85 wt%之 α 相氧化鋁。
9. 如請求項8之陶瓷微粒材料，其中該氧化鋁顆粒基本上全部係 α 相氧化鋁。
10. 如請求項9之陶瓷微粒材料，其中該氧化鋁顆粒係單晶 α 相氧化鋁。

11. 如請求項1之陶瓷微粒材料，其中該氧化鋁顆粒具有小於15%之凹度。
12. 如請求項11之陶瓷微粒材料，其中該氧化鋁顆粒具有小於10%之凹度。
13. 如請求項12之陶瓷微粒材料，其中該氧化鋁顆粒具有小於5%之凹度。
14. 如請求項1之陶瓷微粒材料，其中該氧化鋁顆粒具有不小於0.710之平均圓度。
15. 如請求項14之陶瓷微粒材料，其中該平均圓度不小於0.720。
16. 一種陶瓷微粒材料，其包括：

氧化鋁顆粒，該顆粒具有藉由TEM量測小於135 nm之平均初級粒徑，及藉由至少一種下述量度來定量之球度：(i)藉由圓度相關圖像分析量測之不小於0.710之平均圓度、及(ii)小於20%之凹度，其中凹度係在至少100個微粒之樣品中，藉由TEM檢驗具有沿不小於 d_{50} 之10%之距離延伸之凹面外周邊部分之氧化鋁微粒的百分比，自顆粒內部觀察，該凹面外周邊部分具有負曲率半徑。
17. 如請求項16之陶瓷微粒材料，其中該平均初級粒徑小於125 nm。
18. 如請求項17之陶瓷微粒材料，其中該平均初級粒徑小於100 nm。
19. 如請求項18之陶瓷微粒材料，其中該平均初級粒徑小於90 nm。

20. 一種陶瓷微粒材料，其包括：

氧化鋁顆粒，該顆粒具有藉由TEM量測不大於135 nm之平均初級粒徑，藉由光子相關光譜技術量測之 d_{85} 特徵不小於150 nm之次級粒徑，及藉由至少一種下述量度來定量之球度：(i)藉由圓度相關圖像分析量測之不小於0.710之平均圓度、及(ii)小於20%之凹度，其中凹度係在至少100個微粒之樣品中，藉由TEM檢驗具有沿不小於 d_{50} 之10%之距離延伸之凹面外周邊部分之氧化鋁微粒的百分比，自顆粒內部觀察，該凹面外周邊部分具有負曲率半徑。

21. 如請求項20之陶瓷微粒材料，其中該 d_{85} 不小於155 nm。

22. 如請求項21之陶瓷微粒材料，其中該 d_{85} 不小於160 nm。

23. 如請求項22之陶瓷微粒材料，其中該 d_{85} 不小於170 nm。

24. 如請求項23之陶瓷微粒材料，其中該 d_{85} 不小於180 nm。

25. 如請求項20之陶瓷微粒材料，其中該次級粒徑之另一特徵為 d_{50} 不大於135 nm。

26. 如請求項25之陶瓷微粒材料，其中該次級粒徑之另一特徵為 d_{50} 不大於120 nm。

27. 如請求項26之陶瓷微粒材料，其中該次級粒徑之另一特徵為 d_{50} 不大於100 nm。

28. 一種陶瓷微粒材料，其包括：

氧化鋁顆粒，該顆粒具有不小於15 m²/g且不大於75 m²/g之比表面積(SSA)，藉由TEM量測小於135 nm之平均初級粒徑，藉由光子相關光譜技術量測之特徵 d_{85} 不小於

150 nm之次級粒徑，及藉由至少一種下述量度來定量之球度：(i) 藉由圓度相關圖像分析量測之不小於0.710之平均圓度、及(ii) 小於20%之凹度，其中凹度係在至少100個微粒之樣品中，藉由TEM檢驗具有沿不小於 d_{50} 之10%之距離延伸之凹面外周邊部分之氧化鋁微粒的百分比，自顆粒內部觀察，該凹面外周邊部分具有負曲率半徑。

29. 一種用於形成陶瓷微粒材料之方法，其包括：

向熱處理室中提供鬆散粉末，該鬆散粉末包括顆粒；及在不低於約0.1 ksi之壓力下對該鬆散粉末實施熱等靜壓(HIPing)，其中分別向該顆粒施加等靜壓以進行該鬆散粉末之相轉變。

30. 如請求項29之方法，其中該鬆散粉末包括含鋁顆粒。

31. 如請求項30之方法，其中該含鋁顆粒係由非- α 氧化鋁組成。

32. 如請求項31之方法，其中該含鋁顆粒係由水合氧化鋁組成。

33. 如請求項32之方法，其中該含鋁顆粒係由勃姆石(boehmite)組成。

34. 如請求項31之方法，其中該含鋁顆粒係由過渡氧化鋁組成。

35. 如請求項29之方法，其中HIPing係在不低於300°C之溫度下實施。

36. 如請求項35之方法，其中HIPing係在不低於400°C之溫度

下實施。

37. 如請求項36之方法，其中HIPing係在不低於450°C之溫度下實施。

38. 如請求項29之方法，其中HIPing係在不低於0.25 ksi之壓力下實施。

39. 如請求項38之方法，其中HIPing係在不低於0.5 ksi之壓力下實施。

40. 如請求項39之方法，其中HIPing係在不低於1.0 ksi之壓力下實施。

41. 如請求項40之方法，其中HIPing係在不低於2.0 ksi之壓力下實施。

42. 如請求項29之方法，其進一步包括藉由下述方法來形成該鬆散粉末：將含鋁原料與晶種以該晶種相對於該含鋁原料及該晶種之組合重量不低於0.1 wt%之裝載濃度加以組合，且煅燒該經組合水合氧化鋁與晶種以將該含鋁原料轉化成由過渡氧化鋁組成之鬆散粉末。

43. 如請求項42之方法，其中該晶種係由 α -氧化鋁組成。

44. 如請求項42之方法，其中該含鋁原料包括水合氧化鋁。

45. 如請求項44之方法，其中該含鋁原料包括勃姆石。

46. 如請求項42之方法，其中該晶種係以不低於0.25 wt%之量存在。

47. 如請求項42之方法，其中該晶種具有不大於200 nm之平均初級粒徑。

48. 如請求項47之方法，其中該晶種具有不大於100 nm之平

均初級粒徑。

49. 如請求項48之方法，其中該晶種具有不大於50 nm之平均初級粒徑。

50. 如請求項49之方法，其中該含鋁原料具有不大於200 nm之平均粒徑 d_{50} 。

51. 如請求項50之方法，其中該含鋁原料具有不大於150 nm之平均粒徑 d_{50} 。

52. 如請求項51之方法，其中該含鋁原料具有不大於100 nm之平均粒徑 d_{50} 。

53. 一種形成陶瓷微粒材料之方法，其包括：

將氧化鋁前體與 α -氧化鋁晶種組合，該 α -氧化鋁晶種係以相對於該氧化鋁前體與該 α -氧化鋁晶種之組合重量不低於0.1 wt%之量存在；

藉由熱處理將該氧化鋁前體轉化為 α -氧化鋁顆粒，

其中該 α -氧化鋁顆粒具有不小於15 m²/g之比表面積(SSA)及藉由至少一種下述量度來定量之球度：(i)藉由圓度相關圖像分析量測之不小於0.710之平均圓度、及(ii)小於20%之凹度，其中凹度係在至少100個微粒之樣品中，藉由TEM檢驗具有沿不小於 d_{50} 之10%之距離延伸之凹面外周邊部分之 α -氧化鋁微粒的百分比，自顆粒內部觀察，該凹面外周邊部分具有負曲率半徑。

54. 一種形成陶瓷微粒材料之方法，其包括：

將勃姆石與晶種組合，該晶種係以相對於該勃姆石與該晶種之組合重量不低於0.1 wt%之量存在；

藉由熱處理將該勃姆石轉化為 α 氧化鋁顆粒，

其中該 α -氧化鋁顆粒具有不小於 $15 \text{ m}^2/\text{g}$ 之比表面積(SSA)及藉由至少一種下述量度來定量之球度：(i)藉由圓度相關圖像分析量測之不小於0.710之平均圓度、及(ii)小於20%之凹度，其中凹度係在至少100個微粒之樣品中，藉由TEM檢驗具有沿不小於 d_{50} 之10%之距離延伸之凹面外周邊部分之 α 氧化鋁微粒的百分比，自顆粒內部觀察，該凹面外周邊部分具有負曲率半徑。

55. 一種形成陶瓷微粒材料之方法，其包括：

將勃姆石與 α -氧化鋁晶種組合，該 α 氧化鋁晶種係以相對於該勃姆石與該 α -氧化鋁晶種之組合重量不低於0.1 wt%之量存在；

藉由熱處理將該勃姆石轉化為 α 氧化鋁顆粒，

其中該 α -氧化鋁顆粒具有不小於 $15 \text{ m}^2/\text{g}$ 之比表面積(SSA)及藉由至少一種下述量度來定量之球度：(i)藉由圓度相關圖像分析量測之不小於0.710之平均圓度、及(ii)小於20%之凹度，其中凹度係在至少100個微粒之樣品中，藉由TEM檢驗具有沿不小於 d_{50} 之10%之距離延伸之凹面外周邊部分之 α 氧化鋁微粒的百分比，自顆粒內部觀察，該凹面外周邊部分具有負曲率半徑。

十一、圖式：

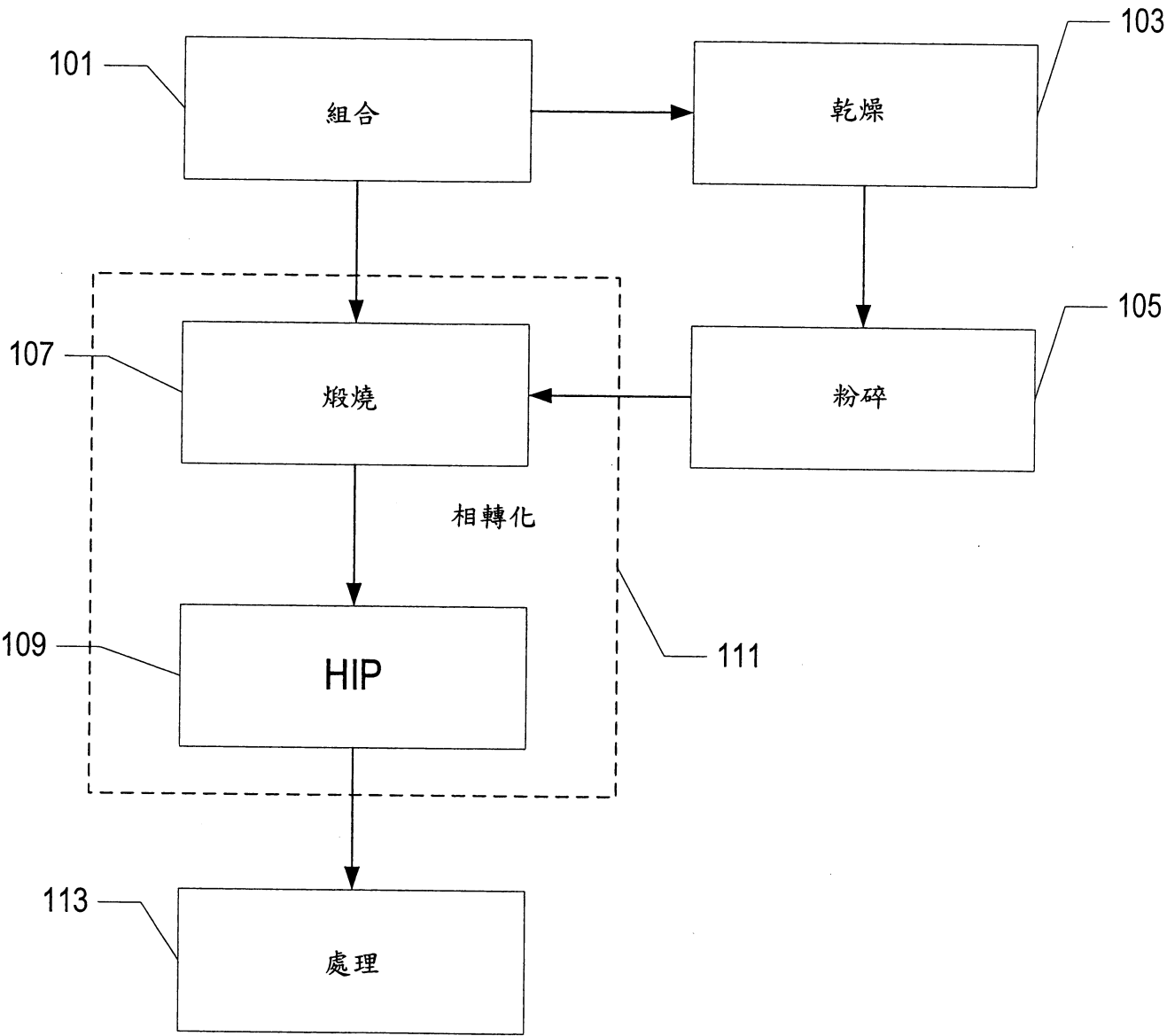


圖1

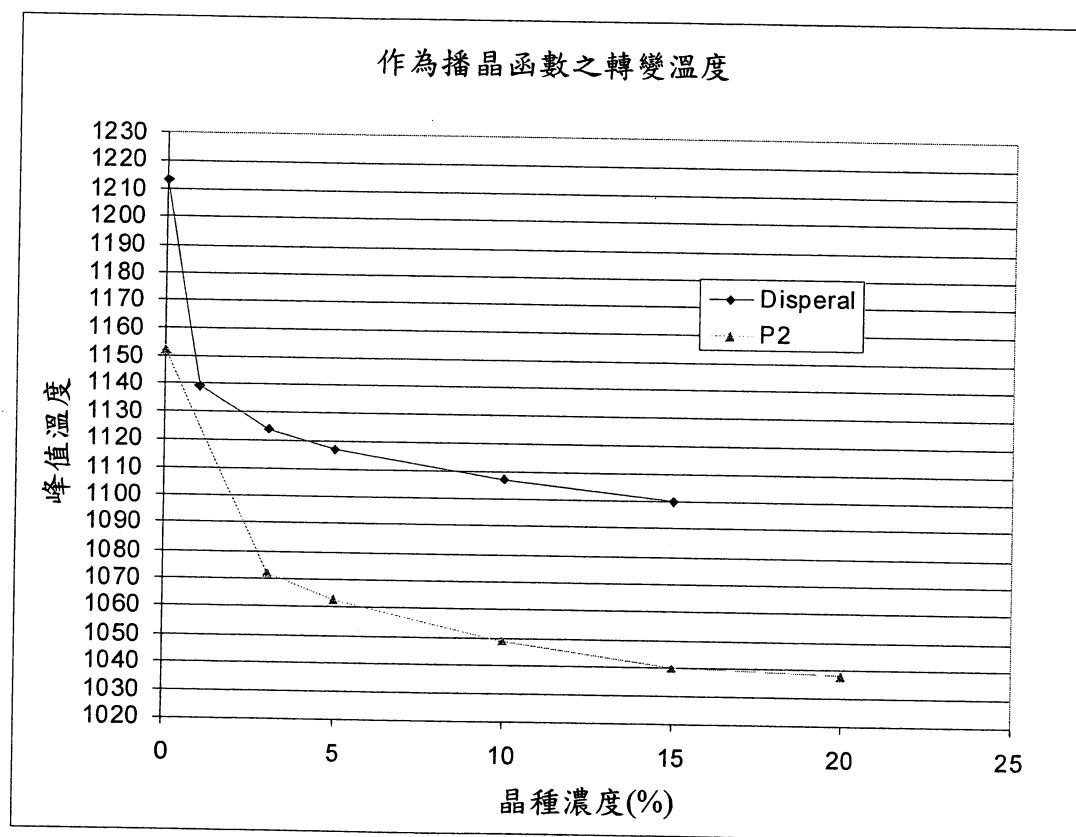


圖26

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無元件符號說明)

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)