



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I491563 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 07 月 11 日

(21)申請案號：098123178

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 07 月 09 日

(51)Int. Cl. : C01B33/141 (2006.01)

(30)優先權：2008/09/24 美國 12/237,047

(71)申請人：奈寇公司 (美國) NALCO COMPANY (US)
美國

(72)發明人：麥可唐諾 丹尼斯 L MACDONALD, DENNIS L. (US)

(74)代理人：桂齊恆；閻啟泰

(56)參考文獻：

TW 200831407

US 2007/0034116A1

審查人員：馮俊璋

申請專利範圍項數：16 項 圖式數：3 共 18 頁

(54)名稱

製造具有可控制寬粒徑分布和最小粒徑之矽溶膠的方法

METHOD OF PRODUCING SILICA SOLS WITH CONTROLLABLE BROAD SIZE DISTRIBUTION
AND MINIMUM PARTICLE SIZE

(57)摘要

揭示並主張具有可控制寬粒徑分布及可控制最小粒徑之膠態二氧化矽。自本發明之產物膠態二氧化矽中排除低於預定粒徑之粒子。揭示一種連續製造所要膠態組成物的方法，其包含以下步驟：提供具有表面積的預成型二氧化矽粒子且其表面積控制該膠態二氧化矽產物之粒徑；以小於成核速率之進料速率添加包含鹼性溶液及矽酸鹽之二氧化矽進料。

Colloidal silica having a controllable broad particle size distribution and a controllable minimum particle size is disclosed and claimed. Particles below a predetermined size are excluded from the product colloidal silica of the invention. A method for continuously producing the desired colloidal composition is disclosed comprising the steps of providing preformed silica particles having a surface area which controls the particle size of the colloidal silica product, adding a feed silica comprising an alkaline solution and silicate at a feed rate which is less than a nucleation rate.

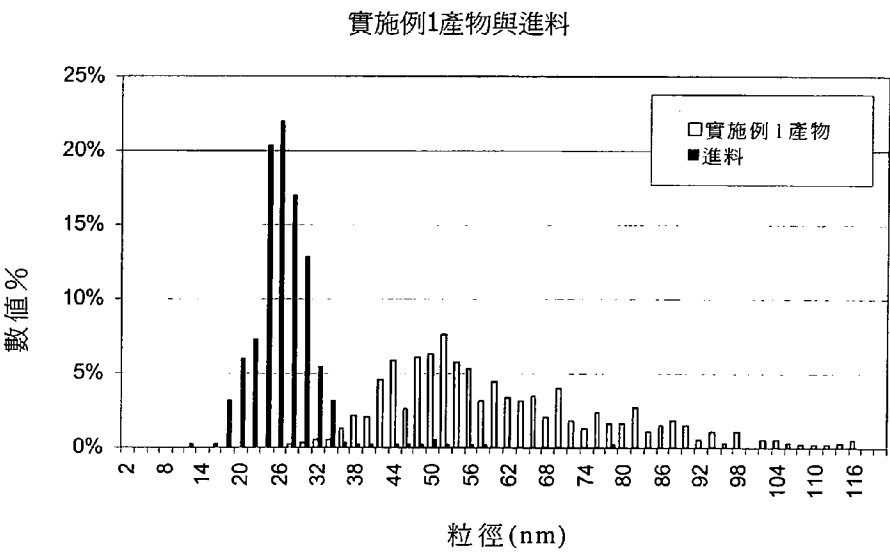


圖 1



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：98123178

※申請日：98.7.9

※IPC 分類：C01B 7/41 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

製造具有可控制寬粒徑分布和最小粒徑之矽溶膠的方法
METHOD OF PRODUCING SILICA SOLS WITH
CONTROLLABLE BROAD SIZE DISTRIBUTION AND
MINIMUM PARTICLE SIZE

二、中文發明摘要：

揭示並主張具有可控制寬粒徑分布及可控制最小粒徑之膠態二氧化矽。自本發明之產物膠態二氧化矽中排除低於預定粒徑之粒子。揭示一種連續製造所要膠態組成物的方法，其包含以下步驟：提供具有表面積的預成型二氧化矽粒子且其表面積控制該膠態二氧化矽產物之粒徑；以小於成核速率之進料速率添加包含鹼性溶液及矽酸鹽之二氧化矽進料。

三、英文發明摘要：

Colloidal silica having a controllable broad particle size distribution and a controllable minimum particle size is disclosed and claimed. Particles below a predetermined size are excluded from the product colloidal silica of the

invention. A method for continuously producing the desired colloidal composition is disclosed comprising the steps of providing preformed silica particles having a surface area which controls the particle size of the colloidal silica product, adding a feed silica comprising an alkaline solution and silicate at a feed rate which is less than a nucleation rate.

四、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

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

六、發明說明：

相關申請案之交互參照

本申請案係 2005 年 8 月 10 日申請之美國專利申請案部份接續申請案，第 11/200,998 號，名為“SILICA SOLS WITH CONTROLLED MINIMUM PARTICLE SIZE AND PREPARATION THEREOF”（目前在申請中），該案之全文以引用的方式併入本文中。

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於藉由連續法製備之具有寬粒徑分布之膠態矽溶膠。更特定言之，本發明係關於具有預定最小粒徑及所需粒徑分布曲線之矽溶膠，其在不使用多個反應器之情況下製備。

【先前技術】

眾所周知含有非聚集球狀粒子之矽溶膠的製備。製備該等矽溶膠之方法包括使用矽酸鹽之酸性、活性溶液（有時稱為矽酸）且在高溫下於鹼性水基介質中使粒子生長。典型地，所得溶液濃度低，且通常在銷售之前經進一步濃縮。一替代途徑為當粒子生長時（亦即在反應過程中）經由蒸發濃縮。

使粒子生長之典型方法為經由分批基礎（batch basis）或用連續系統之方法。分批基礎技術通常製得窄分布粒子。連續系統典型地製得寬分布粒子。為得到良好粒徑控

制，連續系統為複雜的且使用多個溢流反應器。除為資本密集型之外，該等連續反應器對粒徑分布的控制不良且平均粒徑受到限制（例如，美國專利第 5,964,693 號使用五個溢流反應器，且揭示 27 至 72 nm 之粒子）。此等連續系統之另一缺點為雖然可減少極小粒子但不能完全將其消除。

因此存在消除連續反應系統之缺點的工業需要。特定言之，存在經濟地製造具有受控最小粒徑及寬分布曲線之二氧化矽粒子的需要。

【發明內容】

使用本發明之方法製造之膠態粒子具有廣闊的工業應用性。舉例而言，膠態二氧化矽長期以來已被成功用於拋光各種材料，諸如矽、砷化鎵、磷化銦及鈦以形成超平滑及無刮痕之表面飾層（surface finish）。用於化學機械拋光（CMP）之膠態二氧化矽漿料典型地包括具有蝕刻劑（氧化劑）作為拋光促進劑之膠態二氧化矽水溶液。將各種化學品用於膠態二氧化矽漿料中以供不同拋光應用，從而達成高材料移除率或具有較少拋光缺陷之較佳拋光表面飾層。

在一具體實例中，本發明包括工業上所需之膠態二氧化矽粒子組成物，其具有對於粒徑均一性及窄或寬粒徑分布之增加的控制。膠態粒子具有受控最小粒徑且係藉由將具有預定最小粒徑之預成型矽溶膠粒子添加至單個攪拌、加熱之反應器中的方法製造。包括鹼性劑及矽酸之其他組

份較佳同時以小於新膠態二氧化矽粒子成核速率之速率添加至反應器中。所得膠態二氧化矽之最小粒徑受預成型矽溶膠之粒徑所控制。

根據一具體實例，本發明包括一種製造具有寬粒徑分布之膠態二氧化矽粒子的方法。該方法包括將包括具有預定最小粒徑之預成型矽溶膠粒子之第一組份進料至至少一個攪拌之加熱反應器中。將包括矽酸之第二組份以小於新二氧化矽粒子成核速率之速率進料至該反應器中。將包括鹼性劑之第三組份亦添加至該反應器中，其中該鹼性劑較佳在反應器中維持約 8.0 至約 12.5 之 pH 值。

本發明之方法較佳包括單個溢流反應器。根據替代具體實例亦可能使用多個反應器。可將平均粒徑控制在直徑為約 10 nm 直至 150 nm 以上。此外，因為本發明使用預先製造之共進料 (cofeed) 膠態溶膠而無新粒子形成，所以可自最終產物中消除極小粒子。應瞭解本發明大體係關於粒子形成步驟而非矽酸製備步驟或任何濃縮步驟。

本文中描述其他特徵及優點，且將自以下實施方式、實施例及圖式而顯而易見。

【實施方式】

「膠態二氧化矽組成物(colloidal silica composition)」及其他包括「膠態(colloidal)」、「溶膠(sol)」等類似術語係指具有分散相及連續相之水性兩相系統。本發明之膠體中，固相分散於或懸浮於連續或實質上連續之液相中，典

型地為水性溶液。因此，術語「膠體(colloid)」涵蓋兩相，而「膠態粒子(colloidal particle)」或「粒子(particle)」係指分散相或固相。

「穩定(stable)」意謂膠體之固相以以下方式存在：分散遍布介質中且在遍及此整個 pH 值範圍內穩定而實際上無沈澱。

製造本發明之膠態二氧化矽粒子之方法包括以下步驟：提供具有預定粒徑或粒徑分布之預成型二氧化矽粒子；提供鹼性劑；及提供矽酸。典型地以防止反應容器中發生新成核作用之控制速率將此等組份進料至反應器中。在連續反應器中，在穩態條件達成之後粒徑及分布一般保持恆定。已發現可能以先前認為不切實際之方式在單反應器連續法中精確控制本發明膠態二氧化矽組成物之粒徑分布。為確保僅長成預成型膠態粒子，將矽酸之進料速率維持在小於形成新粒子之成核速率之速率下。

進料速率較佳為在 90°C 下每小時每 1,000 平方公尺表面積 10.0 公克二氧化矽 (SiO_2)，以便新成核作用被完全避免。此進料速率為溫度依賴性的，可能在較高溫度下具有較高進料速率。以此方式，可使膠態二氧化矽「生長」至任何所要粒徑，同時維持所要粒徑分布且避免新粒子之成核作用。藉由監控各組份之進料速率，可使所得膠態二氧化矽之加積 (accretion) 最大化且因此可使二氧化矽之製造最大化。

本發明之另一進料組份包括預成型膠態粒子。雖然可

使用寬分布粒子，但將不會獲得本發明之一些優點。典型地，此組份包括具有窄分布之膠態粒子。此等粒子為在形成本發明之寬粒徑分布二氧化矽過程中矽酸得以沈積於其上者。因此，所使用之預成型粒子之粒徑為所得寬分布產物之所要最小粒徑且基本上所有製成之膠態二氧化矽粒子都比預成型矽溶膠粒子大。典型地鑑別所得矽溶膠之所要平均粒徑和粒徑分布，且據此使用預成型二氧化矽及預成型二氧化矽與矽酸之比率。增加預成型矽溶膠粒子之粒徑使所得膠態二氧化矽之最小粒徑和平均粒徑得以增加。

在一具體實例中，本發明製成之膠態二氧化矽的平均粒徑取決於矽酸與預成型膠態二氧化矽之比率及預成型膠態二氧化矽之平均粒徑。舉例而言，若矽酸與預成型膠態二氧化矽之比率增加，則進料至反應器中之各粒子上將沈積較多矽酸且因此將具有較大平均粒徑。若比率保持相同，但使用較大粒徑之預製膠態二氧化矽，則將得到較大平均粒徑。為保持相同平均粒徑，但使分布曲線狹窄，可使用較大預成型粒子及矽酸與預製膠態二氧化矽之增加比率。

製備矽酸溶液之例示性方法為使矽酸鈉溶液通過 H^+ 陽離子交換樹脂床。所得去離子矽酸溶液傾向於相當具有反應性且典型地保持冷卻以延遲聚合。一旦添加矽酸溶液至鹼性溶液後，形成「二氧化矽進料」或剩餘物 (heel)。剩餘物或二氧化矽進料含有鹼性劑，諸如 $NaOH$ 、 KOH 、 NH_4OH 、其類似物及其組合。

典型地，矽酸具有 4% 至 8% 之濃度且具有約 2 至 4 範圍內之 pH 值。本發明中涵蓋使用可用於其他二氧化矽粒子生長技術之任何矽酸。應瞭解可使用任何適當類型之矽酸溶液且該矽酸可藉由任何適當方法製備。

應將矽酸之進料速率維持在低於新成核作用發生之速率下。最大進料速率取決於反應器體積及反應溫度。體積愈大，最大進料速率愈大。溫度愈高，最大進料速率愈大。對於未使用預成型膠態粒子進料之典型連續系統而言，在反應器中形成新粒子。經由本發明之方法，可維持最小粒徑邊界。

至反應器系統之鹼性劑進料組份典型地為維持鹼性系統之鹼物質。通常用於矽溶膠製造中之鹼均可接受。典型鹼性劑具有約 8.0 至約 12.5 之間的 pH 值範圍（對於矽溶膠製造為理想的）。通常使用稀溶液來防止凝膠形成。適當鹼性劑之實例包括（但不限於）：氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化氨（ammonia hydroxide）、矽酸鈉、矽酸鉀、其類似物及其組合。

所得膠態二氧化矽之最小粒徑可受預成型矽溶膠之粒徑所控制，且其中寬粒徑分布取決於預成型矽溶膠與矽酸之比率。舉例而言，增加矽酸與預成型膠態二氧化矽之比率將使分布曲線增寬以及增加平均粒徑。為保持相同平均粒徑，但使分布曲線狹窄，可使用較大預成型粒子及矽酸與預成型膠態二氧化矽之增加比率。

在一具體實例中，本發明所使用之反應器為單個溢流

單元。當反應溫度典型地大於 40°C 時，熱輸入為必需的。最高溫度通常取決於反應器額定壓力。典型上端溫度為 150°C 至 200°C。不過，若反應器具有較高額定壓力，則可使用較高溫度。

如同其他連續系統一樣，此系統應較佳運作足夠長之時間以達成穩態條件。在首次運轉之後，可將先前製得之產物用於初始反應器內含物（假定欲製得相同產物）。根據此具體實例，藉由用自先前運轉所製成之膠態二氧化矽粒子接種反應器而維持反應器中之穩態條件。

參考以下實施例可更好地瞭解上文，該等實施例意欲為說明性目的且不意欲限制本發明之範疇。

實施例 1

使用裝備有底部出口之 3 公升攪拌燒瓶。將收集達底部出口之管升高以便燒瓶在溢流發生之前含有 2 公升物料。將 2 公升去離子水裝入燒瓶中且在攪拌下加熱至 95°C。以 9.57 gm/min 之目標速率裝入 7.41% 固體之矽酸。以 0.7 gm/min 之目標速率裝入濃度為 43.7% 固體及滴定粒徑（titrated particle size）為 20.5 nm 之鈉基膠態矽溶膠。亦添加 5% NaOH 以將 pH 值維持在 9.3 至 9.6 下。當將三種進料流裝入反應器中時，存在連續溢流以維持 2 公升體積。繼續進料直至收集 9.6 公升（反應器循環（turnover）4.8 次）。於是認為系統處於穩態中且收集產物。產物之粒徑分析顯示極寬之分布，峰值為 52 nm。最小粒徑為 28 nm。圖 1 顯示進料及所得產物之數值%。

實施例 2

向與實施例 1 相同之配置中以 24.78 gm/min 裝入 6.7% 固體之矽酸。以 1.169 gm/min 裝入具有 11.7 nm 滴定粒徑及 29.8% 固體之鉀基膠態二氧化矽。使用 4.5% KOH 來維持 9.3 至 9.6 之 pH 值。繼續進料直至收集 10 公升（反應器循環 5 次）。於是認為系統處於穩態中且收集產物。產物之粒徑分析顯示寬分布材料，中值粒徑為 22.5 nm。矽酸與鉀基膠態二氧化矽之比率為 4.78:1。

實施例 3

此實施例類似於實施例 2，但使用矽酸與鉀基膠態二氧化矽之不同比率。矽酸與鉀基膠態二氧化矽之新比率為 3.21:1。所要之影響為降低平均粒徑且使粒子分布狹窄。由於中值粒徑減少至 18.3 nm，此影響確實發生。圖 2 顯示實施例 2 及 3 之粒徑分布。

實施例 4

向反應器中設置達成 315 加侖之溢流管線的 500 加侖攪拌反應器（在 93°C 下）中裝入 8.5 lb/min 矽酸（濃度 6.5%）、0.32 lb/min 22 nm 鉀基膠態二氧化矽（濃度 30%）及 4.5% KOH（比率可變以維持 pH 9.3 至 pH 9.6）。達成穩態條件之後，收集且濃縮產物。所得產物具有由滴定所得之 63.4 nm 平均粒徑。

實施例 5

向與實施例 4 中相同之反應器系統中裝入 8.5 lb/min 矽酸（濃度 6.5%）、0.50 lb/min 35 nm 鉀基膠態二氧化矽（濃

度 30%) 及 4.5% KOH(比率可變以維持 pH 9.3 至 pH 9.6)。達成穩態條件之後，收集且濃縮產物。所得產物具有由滴定所得之 61.4 nm 平均粒徑。不過，此粒子分布比實施例 4 窄。圖 3 顯示實施例 4 及 5 之粒子分布。

應理解本文中所描述之本發明較佳實施例之各種變化及改進對於熟習此項技術者而言將顯而易見。該等變化及改進可在不脫離本發明之精神及範疇內作出且不減弱其預期優點。因此希望該等變化及改進由隨附申請專利範圍所涵蓋。

【圖式簡單說明】

圖 1 顯示實施例 1 之進料及所得產物之數值%。

圖 2 顯示使用實施例 2 及 3 中所闡釋之技術形成之粒子的粒徑分布。

圖 3 顯示使用實施例 4 及 5 中所闡釋之技術形成之粒子的粒子分布。

【主要元件符號說明】

無

七、申請專利範圍：

1. 一種製造具有受控粒徑分布之膠態二氧化矽粒子的方法，該方法包含按照任何次序之以下步驟：

(a) 將包括具有預定最小粒徑之預成型矽溶膠粒子之第一組份進料至至少一個攪拌之加熱反應器中；

(b) 添加包括矽酸之第二組份至該反應器中，其中該第二組份以小於新二氧化矽粒子成核速率之速率進料至該反應器中；

(c) 添加包括鹼性劑之第三組份至該反應器中；且

(d) 其中該所得膠態二氧化矽之最小粒徑受該第一組份之粒徑所控制，且其中該粒徑分布取決於該第一組份與該第二組份之比率。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中基本上所有製成之膠態二氧化矽粒子皆大於該第一組份之預成型矽溶膠粒子。

3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該粒徑分布之平均粒徑由該第一組份之平均粒徑決定。

4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該粒徑分布之平均粒徑由該第二組份與該第一組份之比率決定。

5. 如申請專利範圍第 4 項之方法，其中增加該比率引起該粒徑分布曲線變寬。

6. 如申請專利範圍第 4 項之方法，其包括引起該粒徑分布曲線之平均粒徑增加。

7. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其包括藉由將較大預

成型矽溶膠粒子包括在該第一組份之內及增加第二組份與第一組份之比率而在不改變平均製成粒徑之情況下產生較窄粒徑分布曲線。

8.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該反應器係單個溢流反應器。

9.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該反應器係一系列反應器。

10.如申請專利範圍第 1 項之方法，其包括濃縮該等製成之膠態二氧化矽粒子。

11.如申請專利範圍第 1 項之方法，其包括經由在該反應過程中蒸發而濃縮。

12.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該反應器係維持在約 40°C 至約 200°C 範圍內之溫度下。

13.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該鹼性劑維持約 8.0 至約 12.5 之 pH 值。

14.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該反應器藉由自該反應器連續移除該製成之膠態二氧化矽而保持在恆定體積下。

15.如申請專利範圍第 1 項之方法，其包括將該方法作為連續法運作。

16.如申請專利範圍第 1 項之方法，其包括藉由用自該反應器之先前運轉所製成之膠態二氧化矽粒子接種該反應器而維持該反應器中之穩態條件。

八、圖式：

(如 次 頁)

實施例1產物與進料

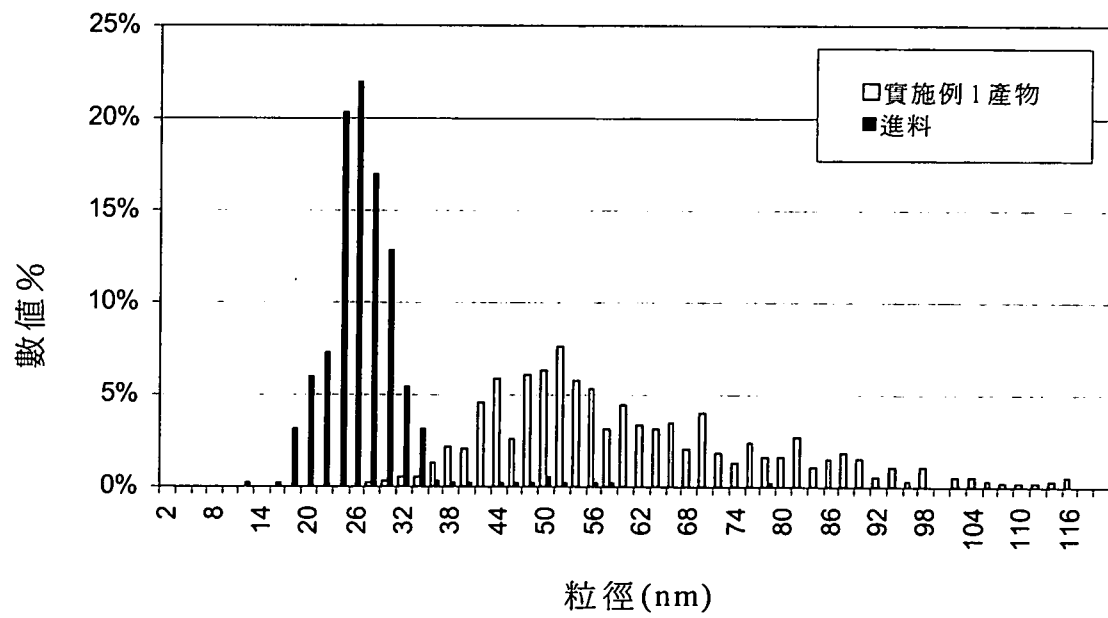
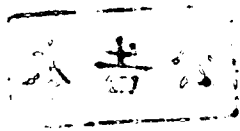


圖 1



實施例2與實施例3

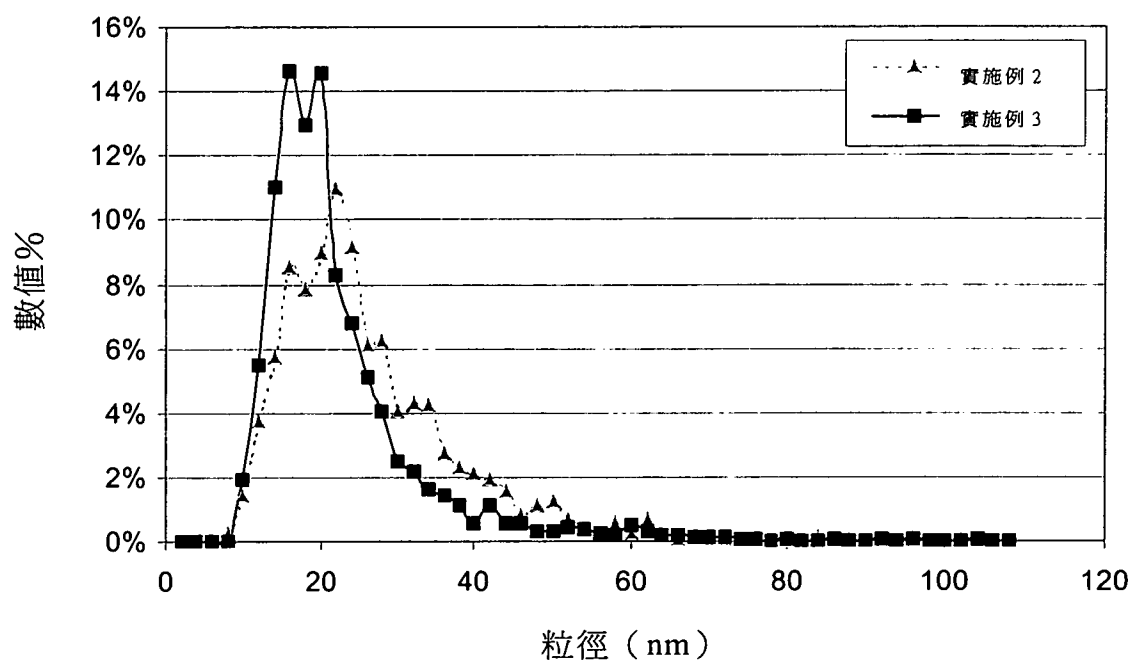


圖 2

實施例4與實施例5

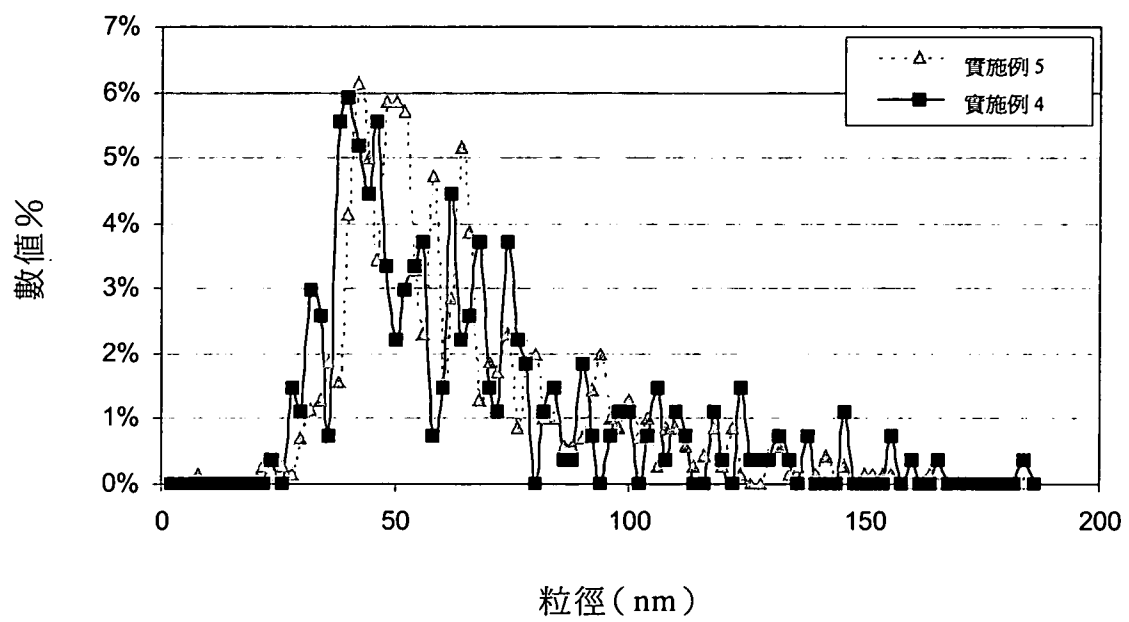


圖 3