



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115403050 B

(45) 授权公告日 2024. 04. 12

(21) 申请号 202210984652.8

B82Y 40/00 (2011.01)

(22) 申请日 2022.08.17

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 101698592 A, 2010.04.28

申请公布号 CN 115403050 A

CN 108083283 A, 2018.05.29

CN 108854870 A, 2018.11.23

(43) 申请公布日 2022.11.29

CN 110004521 A, 2019.07.12

(73) 专利权人 浙江博来纳润电子材料有限公司

CN 110482559 A, 2019.11.22

地址 324000 浙江省衢州市春城路15号205

JP 2017001934 A, 2017.01.05

室

US 4567030 A, 1986.01.28

专利权人 上海映智研磨材料有限公司

WO 2008111383 A1, 2008.09.18

(72) 发明人 周海耀 韩婷婷 祁琦

夏森.溶胶-凝胶法制备氧化硅-氧化铝体系凝胶及合成过程研究进展.无机盐工业.2021,第53卷(第8期),8-14.

(74) 专利代理机构 上海伯瑞杰知识产权代理有限公司 31227

姚楠.硅铝催化材料合成的新进展.化学进展.2000,第12卷(第4期),377-384.

专利代理师 周一新

审查员 雷健毅

(51) Int. Cl.

C01B 33/146 (2006.01)

C09G 1/02 (2006.01)

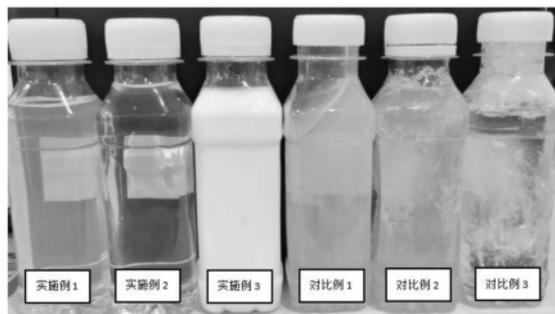
权利要求书1页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

一种高纯有机铝改性酸性硅溶胶及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种高纯有机铝改性酸性硅溶胶及其制备方法和应用,常温下有机铝改性剂溶解在体系溶剂中,再加入硅源,得到硅源溶液;体系溶剂加入到四口烧瓶中;有机碱溶液稀释得碱溶液;在搅拌和15-50℃的条件下硅源溶液和碱溶液同步滴加至四口烧瓶中,滴加完毕后继续搅拌,陈化24-72小时后浓缩,用有机酸调节pH至2-4,得到高纯有机铝改性酸性硅溶胶。本发明采用有机铝改性剂、硅源的混合滴加和碱催化的方式,使用Stober法可以快速制备不同粒径均匀稳定分布的高纯有机铝改性酸性硅溶胶,稳定性好,可以稳定存放1年之久,铜离子含量可控制在50ppb以下,不会产生大量酸水,工艺简单,易于大规模生产。



1. 一种高纯有机铝改性酸性硅溶胶的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 在常温下,将0.005-0.05mol有机铝改性剂溶解在0.2-2mol体系溶剂中,再加入1mol硅源,得到无色透明的硅源溶液;

(2) 将2-9.8mol体系溶剂加入到四口烧瓶中;

(3) 将0.1-1mol的碱稀释,得到浓度为2%-10%的碱溶液;

(4) 在搅拌和15-50℃的条件下,所述硅源溶液和碱溶液同步滴加至四口烧瓶中,滴加时间为30-120分钟;

(5) 滴加完毕后继续搅拌30分钟,陈化24-72小时后浓缩至所需浓度,得到铝改性硅溶胶;

(6) 用有机酸调节所述铝改性硅溶胶pH至2-4,得到高纯有机铝改性酸性硅溶胶;

所述有机铝改性剂为有机铝盐,选自异丙醇铝、乙酰丙酮铝、三乙醇铝中的一种或两种以上组合;

所述体系溶剂选自甲醇、乙醇、异丙醇中的一种或两种以上组合,所述体系溶剂与硅源的摩尔比为4-10:1;

所述硅源选自硅酸甲酯、硅酸乙酯、硅酸丙酯中的一种或两种以上组合;

所述碱选自氨水、二甲基乙醇胺、四甲基氢氧化铵中的一种或两种以上组合,所述碱溶液与硅源的摩尔比为0.1-0.5:1;

所述浓缩为超滤、加热蒸馏或添加去离子水置换体系溶剂中的一种;

所述有机酸选自甲酸、醋酸、柠檬酸、草酸中的一种或两种以上组合。

2. 根据权利要求1所述高纯有机铝改性酸性硅溶胶的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,所述有机铝盐与硅源的摩尔比为0.005-0.02:1。

3. 根据权利要求1所述高纯有机铝改性酸性硅溶胶的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,所述体系溶剂与硅源的摩尔比为6-8:1。

一种高纯有机铝改性酸性硅溶胶及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于材料改性领域,具体涉及一种高纯有机铝改性酸性硅溶胶及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 硅溶胶是一种纳米二氧化硅颗粒在水或溶剂中的分散液,纳米二氧化硅颗粒可用于对各种基材进行物理和化学抛光,从而形成几乎无缺陷的平坦表面。硅溶液可分为酸性硅溶胶和碱性硅溶胶,pH值在2-4之间为酸性硅溶胶,相比碱性硅溶胶,酸性硅溶胶的金属离子含量低,可有效避免抛光器件污染及催化剂中毒等问题,满足硅片、化合物晶体、精密光学器件等的CMP抛光液技术要求。但是,酸性硅溶胶处于亚稳状态,在放置过程中会逐渐发生胶凝作用,稳定性较低,室温下储存时间短,成为制约其应用的主要影响因素。

[0003] 铝改性酸性硅溶胶以铝离子与硅形成Al-O-Si键,增加酸性硅溶胶的稳定性,常规制备工艺有如下几种:

[0004] 专利申请CN110482559A公开一种铝改性酸性硅溶胶及其制备方法和应用,将含铝的硅酸溶液与碱性底液进行混合反应得到铝改性碱性硅溶胶,再将其经阳离子交换树脂反应得到铝改性酸性硅溶胶,但这种方法使用的铝盐为硫酸铝、硝酸铝或明矾等无机铝盐,其除铝以外的金属杂质离子较多,制备的铝改性酸性硅溶胶会因为其铜离子含量高影响在CMP抛光液中的应用,此外需要使用阳离子交换树脂,其再生阳离子交换树脂工艺繁杂且产生废酸废水较多,对环境不友好。专利CN106744997B公开一种掺杂异质元素的酸性硅溶胶的制备方法,以水合氯化钇、氧氯化锆八水或氯化铝六水为异质元素,正硅酸四甲酯为硅源,以盐酸溶液为催化剂,向盐酸、含有异质元素盐去离子水和乙醇的混合溶液中添加正硅酸四甲酯来制备酸性硅溶胶,同样也选用无机金属盐,其异质元素无机金属盐尚有较多其他金属离子存在;另外正硅酸甲酯往含有异质元素金属盐的酸水醇体系滴加,其异质元素金属盐在反应初期相比正硅酸甲酯含量极高,会导致异质元素金属盐对硅的改性前后端比例不均一,其实例显示凝胶时间较短,约为30天,严重影响其市场推广。因此,制备一种可稳定存放的、杂质金属含量极低的、工艺简单的铝改性酸性硅溶胶对CMP抛光液市场很有必要。

发明内容

[0005] 本发明的主要目的是提供一种高纯有机铝改性酸性硅溶胶的制备方法,使用Stober法,采用有机铝改性剂、硅源的混合滴加和碱催化方式可以快速制备不同粒径均匀稳定分布的高纯铝改性硅溶胶,采用有机铝盐作为铝改性剂,从原料上规避其他金属离子对铝改性硅溶胶的干扰,不使用阳离子交换树脂,工艺简单。

[0006] 本发明的另一目的是提供上述制备方法得到的高纯有机铝改性酸性硅溶胶在半导体抛光中的应用。

[0007] 为实现上述目的,本发明采用如下技术方案:

[0008] 本发明提供一种高纯有机铝改性酸性硅溶胶的制备方法,包括以下步骤:

[0009] (1) 在常温下,将0.005-0.1mol有机铝改性剂溶解在0.2-2mol体系溶剂中,再加入1mol硅源,得到无色透明的硅源溶液;

[0010] (2) 将2-9.8mol体系溶剂加入到四口烧瓶中;

[0011] (3) 将0.1-1mol的有机碱稀释,得到浓度为2%-10%的碱溶液;

[0012] (4) 在搅拌和15-50℃的条件下,所述硅源溶液和碱溶液同步滴加至四口烧瓶中,滴加时间为30-120分钟;

[0013] (5) 滴加完毕后继续搅拌30分钟,陈化24-72小时后浓缩至所需浓度,得到铝改性硅溶胶;

[0014] (6) 用有机酸调节所述铝改性硅溶胶pH至2-4,得到高纯有机铝改性酸性硅溶胶。

[0015] 作为优选,步骤(1)中,所述有机铝改性剂为有机铝盐,选自异丙醇铝、乙酰丙酮铝、三乙醇铝中的一种或两种以上组合,所述有机铝盐与硅源的摩尔比为0.005-0.05:1。

[0016] 作为更优选,步骤(1)中,所述有机铝盐与硅源的摩尔比为0.005-0.02:1,例如0.005:1、0.01:1、0.02:1,超过此范围会造成铝离子过多,除参与硅羟基的缩合外,仍有铝离子游离,小于此范围则铝改性不足,影响硅溶胶改性效果。

[0017] 作为优选,步骤(1)中,所述体系溶剂选自甲醇、乙醇、异丙醇中的一种或两种以上组合,所述体系溶剂与硅源的摩尔比为4-10:1。

[0018] 作为更优选,步骤(1)中,所述体系溶剂与硅源的摩尔比为6-8:1,例如6:1、6.5:1、7:1、7.5:1、8:1等,超过此范围会造成铝离子过多,除增加生产成本且粒子生长较慢,小于此范围则有可能水解速度过快,导致粒径分布不均。

[0019] 作为优选,步骤(1)中,所述硅源选自硅酸甲酯、硅酸乙酯、硅酸丙酯中的一种或两种以上组合,更优选为硅酸甲酯,一是等效二氧化硅含量高,二是反应速率快,可以快速生长到指定尺寸。

[0020] 作为优选,步骤(3)中,所述有机碱选自氨水、二甲基乙醇胺、四甲基氢氧化铵中的一种或两种以上组合,所述碱溶液的浓度为2%-10%,与硅源的摩尔比为0.1-0.5:1。

[0021] 作为更优选,步骤(3)中,所述碱溶液浓度为2%-6%,例如2%、3%、4%、5%、6%等;所述碱溶液与硅源的摩尔比为0.1-0.4:1,例如0.1:1、0.2:1、0.3:1、0.35:1、0.4:1等。一些实施方案中,所述碱溶液与硅源的摩尔比为0.1-0.5:1,碱液浓度为2%-6%范围内,超过此范围会造成反应速率过快,颗粒不均一,小于此范围则有可能水解不完全,影响其成品稳定性。

[0022] 步骤(4)中,所述温度为15-50℃,滴加时间为30-120分钟,是因为反应温度和滴加时间是精准控制反应的关键一环,反应温度高低、硅源补加量的大小对粒径有直接影响。

[0023] 作为优选,步骤(5)中,所述浓缩为超滤、加热蒸馏或添加去离子水置换体系溶剂中的一种,根据不同产品对溶剂不同需求可以制备溶剂型硅溶胶,也可通过添加去离子水置换体系溶剂制备水溶液硅溶胶。

[0024] 作为优选,步骤(6)中,所述有机酸选自甲酸、醋酸、柠檬酸、草酸中的一种或两种以上组合。

[0025] 本发明还提供一种高纯有机铝改性酸性硅溶胶,通过上述高纯有机铝改性酸性硅溶胶的制备方法得到,pH至2-4,平均粒径为10-300nm。

[0026] 本发明还提供上述高纯有机铝改性酸性硅溶胶在半导体抛光中的应用。

[0027] 与现有技术相比,本发明的有益效果在于:本发明使用Stober法,采用有机铝改性剂、硅源的混合滴加和碱催化的方式,可以快速制备不同粒径均匀稳定分布的高纯有机铝改性酸性硅溶胶,选择有机铝作为铝改性剂,无其他金属离子的引入,从源头上避免其他金属离子对铝改性硅溶胶的干扰,铜离子含量可控制在50ppb以下,得到的高纯有机铝改性酸性硅溶胶可以稳定存放1年之久。此外,本发明不使用阳离子交换树脂,从而避免阳离子交换树脂置换、再生等繁琐的后处理工序,也不会产生大量酸水,工艺简单,易于大规模生产。

附图说明

[0028] 图1是实施例中高纯有机铝改性酸性硅溶胶的稳定性测试图片。

具体实施方式

[0029] 下面结合本发明的附图和实施例对本发明的实施作详细说明,以下实施例是在以本发明技术方案为前提下进行实施,给出了详细的实施方式和具体操作过程,但本发明的保护范围不限于下述的实施例。

[0030] 实施例1

[0031] 本实施例提供一种稳定的高纯有机铝改性酸性硅溶胶,其制备方法为:

[0032] (1) 在常温下,将0.005mol三乙醇铝溶解在0.3mol无水乙醇中,再加入1mol硅酸乙酯,得到无色透明溶液。

[0033] (2) 将6.7mol无水乙醇加入到四口烧瓶中。

[0034] (3) 将0.2mol氨水溶液稀释至5%。

[0035] (4) 在搅拌条件下,31℃的温度下,将硅酸乙酯溶液、氨水溶液通过2个滴加口同步滴加至四口烧瓶中,滴加时间为60分钟。

[0036] (5) 滴加完毕后继续搅拌30分钟,陈化24小时,加热浓缩至30%。

[0037] (6) 使用醋酸溶液对步骤(5)所得硅溶胶进行pH调节,得到pH为3.8的高纯有机铝改性酸性硅溶胶。

[0038] 该溶胶的平均粒径为40nm,在50℃烘箱内放置14天无明显变化。

[0039] 实施例2

[0040] 本实施例提供一种稳定的高纯有机铝改性酸性硅溶胶,其制备方法为:

[0041] (1) 在常温下,将0.02mol异丙醇铝溶解在0.5mol异丙醇中,再加入1mol硅酸甲酯,得到无色透明溶液。

[0042] (2) 将7.5mol异丙醇加入到四口烧瓶中。

[0043] (3) 将0.1mol氨水溶液稀释至3%。

[0044] (4) 在搅拌条件下,25℃的温度下,将硅酸甲酯溶液、氨水溶液过2个滴加口同步滴加至四口烧瓶中,滴加时间为60分钟。

[0045] (5) 滴加完毕后继续搅拌30分钟,陈化72小时,边加热浓缩边滴加纯水进行异丙醇的置换,得到15%硅溶胶。

[0046] (6) 使用柠檬酸溶液对步骤(5)所得硅溶胶进行pH调节,得到pH为3.2的高纯有机铝改性酸性硅溶胶。

[0047] 该溶胶的平均粒径为10nm,在50℃烘箱内放置14天无明显变化。

[0048] 实施例3

[0049] 本实施例提供一种稳定的高纯有机铝改性酸性硅溶胶,其制备方法为:

[0050] (1) 在常温下,将0.005mol乙酰丙酮铝溶解在0.5mol甲醇中,再加入1mol硅酸甲酯,得到无色透明溶液。

[0051] (2) 将7.0mol甲醇加入到四口烧瓶中。

[0052] (3) 将0.4mol四甲基氢氧化铵溶液稀释至5%。

[0053] (4) 在搅拌条件下,40℃的温度下,将硅酸甲酯溶液、四甲基氢氧化铵溶液过2个滴加口同步滴加至四口烧瓶中,滴加时间为30分钟。

[0054] (5) 滴加完毕后继续搅拌30分钟,陈化24小时,加热浓缩至50%。

[0055] (6) 使用草酸溶液对步骤(5)所得硅溶胶进行pH调节,得到pH为2.5的高纯有机铝改性酸性硅溶胶。

[0056] 该溶胶的平均粒径为250nm,在50℃烘箱内放置14天无明显变化。

[0057] 实施例4

[0058] 本实施例提供一种稳定的高纯有机铝改性酸性硅溶胶,其制备方法为:

[0059] (1) 在常温下,将0.01mol三乙醇铝溶解在0.3mol无水乙醇中,再加入1mol硅酸乙酯,得到无色透明溶液。

[0060] (2) 将7.2mol无水乙醇加入到四口烧瓶中。

[0061] (3) 将0.3mol四甲基氢氧化铵溶液稀释至3%。

[0062] (4) 在搅拌条件下,35℃的温度下,将硅酸乙酯溶液、四甲基氢氧化铵溶液通过2个滴加口同步滴加至四口烧瓶中,滴加时间为60分钟。

[0063] (5) 滴加完毕后继续搅拌30分钟,陈化48小时,加热浓缩至40%。

[0064] (6) 使用草酸溶液对步骤(5)所得硅溶胶进行pH调节,得到pH为4.4的高纯有机铝改性酸性硅溶胶。

[0065] 该溶胶的平均粒径为80nm,在50℃烘箱内放置14天无明显变化。

[0066] 实施例5

[0067] 本实施例提供一种稳定的高纯有机铝改性酸性硅溶胶,其制备方法为:

[0068] (1) 在常温下,将0.01mol异丙醇铝溶解在0.5mol甲醇中,再加入1mol硅酸甲酯,得到无色透明溶液。

[0069] (2) 将7.5mol甲醇加入到四口烧瓶中。

[0070] (3) 将0.3mol氨水稀释至4%。

[0071] (4) 在搅拌条件下,50℃的温度下,将硅酸甲酯溶液、氨水溶液通过2个滴加口同步滴加至四口烧瓶中,滴加时间为90分钟。

[0072] (5) 滴加完毕后继续搅拌30分钟,陈化24小时,加热浓缩至40%。

[0073] (6) 使用醋酸溶液对步骤(5)所得硅溶胶进行pH调节,得到pH为3.4的高纯有机铝改性酸性硅溶胶。

[0074] 该溶胶的平均粒径为150nm,在50℃烘箱内放置14天无明显变化。

[0075] 实施例6

[0076] 本实施例提供一种稳定的高纯有机铝改性酸性硅溶胶,其制备方法为:

[0077] (1) 在常温下,将0.02mol乙酰丙酮铝溶解在1mol甲醇中,再加入1mol硅酸甲酯,得到无色透明溶液。

[0078] (2) 将6mol甲醇加入到四口烧瓶中。

[0079] (3) 将0.1mol二甲基乙醇胺溶液稀释至3%。

[0080] (4) 在搅拌条件下,25℃的温度下,将硅酸甲酯溶液、二甲基乙醇胺溶液通过2个滴加口同步滴加至四口烧瓶中,滴加时间为30分钟。

[0081] (5) 滴加完毕后继续搅拌30分钟,陈化48小时,加热浓缩至30%。

[0082] (6) 使用草酸溶液对步骤(5)所得硅溶胶进行pH调节,得到pH为2.4的高纯有机铝改性酸性硅溶胶。

[0083] 该溶胶的平均粒径为20nm,在50℃烘箱内放置14天无明显变化。

[0084] 对比例1

[0085] 本对比例提供一种未经过铝改性的酸性硅溶胶,制备方法为与实施例1的区别在于,步骤(1)中未使用三乙醇铝溶解在硅酸乙酯溶液中,其他均一致;结果显示虽制备出粒径为40nm的酸性硅溶胶,但对比例1制备的酸性硅溶胶热储稳定性较差,在50℃烘箱内放置2天凝胶。

[0086] 对比例2

[0087] 本对比例提供一种经过铝改性但改性剂含量较少的酸性硅溶胶,制备方法为与实施例1的区别在于,步骤(1)中使用0.003mol三乙醇铝溶解在硅酸乙酯溶液中,其他均一致;结果显示虽制备出粒径为40nm的酸性硅溶胶,但对比例2制备的酸性硅溶胶热储稳定性较差,在50℃烘箱内放置4天凝胶。

[0088] 对比例3

[0089] 本对比例提供一种未经过铝改性的酸性硅溶胶,制备方法为与实施例2的区别在于,步骤(1)中未使用异丙醇铝溶解在硅酸甲酯溶液中,其他均一致;结果显示虽制备出粒径为10nm的酸性硅溶胶,但对比例3制备的酸性硅溶胶热储稳定性较差,在50℃烘箱内放置1天凝胶。

[0090] 对比例4

[0091] 本对比例提供一种未经过铝改性的酸性硅溶胶,制备方法为与实施例6的区别在于,步骤(1)中未使用乙酰丙酮铝溶解在硅酸甲酯溶液中,其他均一致;结果显示虽制备出粒径为20nm的酸性硅溶胶,但该硅溶胶陈化结束后,在加热浓缩阶段凝胶。

[0092] 对比例5

[0093] 本对比例提供一种碱溶液用量少的酸性硅溶胶,制备方法为与实施例6的区别在于,步骤(3)中仅使用0.005mol的二甲基乙醇胺溶液,其他均一致;结果显示虽制备出粒径为20nm的硅溶胶,但该硅溶胶陈化48小时后凝胶。

[0094] 上述实施例1-6例中所得高纯有机铝改性酸性硅溶胶与市售铝改性酸性硅溶胶1、市售铝改性酸性硅溶胶2,经氢氟酸消解后,采用美国赛默飞世尔公司的等离子体质谱仪XII对铜、镁、铁离子含量进行测量;使用电热恒温鼓风干燥箱对上述硅溶胶进行50℃下存储稳定性测试。从测试结果来看,使用有机铝盐改性Stober法制备的铝改性酸性硅溶胶,其铜离子、镁离子、铁离子含量较市售铝改性酸性硅溶胶要低的多(表1);使用有机铝盐改性剂制备的硅溶胶较不使用有机铝盐改性剂的酸性硅溶胶稳定性有明显提升(表2)。此外,使

用有机铝改性制备的硅溶胶相较无机铝改性制备的硅溶胶,该硅溶胶中除铝金属离子外,其他金属离子极少,在ppb级别。

[0095] 表1:铜、镁、铁检测结果

样品编号	铜 ($\mu\text{g/g}$)	镁 ($\mu\text{g/g}$)	铁 ($\mu\text{g/g}$)
实施例 1	<0.02	0.08	<0.02
实施例 3	<0.02	0.07	<0.02
[0096] 实施例 4	<0.02	0.08	<0.02
市售铝改性硅溶胶 1	0.09	47.93	38.65
市售铝改性硅溶胶 2	0.12	56.54	73.82
检测依据	HJ 700-2014		

[0097] 表2:实施例及对比例稳定性测试结果

样品编号	稳定性结果
实施例 1	14 天无异常
实施例 2	14 天无异常
实施例 3	14 天无异常
实施例 4	14 天无异常
[0098] 实施例 5	14 天无异常
实施例 6	14 天无异常
对比例 1	2 天凝胶
对比例 2	4 天凝胶
对比例 3	1 天凝胶
对比例 4	浓缩阶段凝胶

[0099]	对比例 5	陈化阶段凝胶
	稳定性测试环境	电热恒温鼓风干燥箱设置 50℃

[0100] 上述对实施例的描述是为了便于该技术领域的普通技术人员能理解和使用本发明。熟悉本领域技术人员显然可以容易的对这些实施例做出各种修改,并把在此说明的一般原理应用到其他实施例中,而不必经过创造性的劳动。因此,本发明不限于上述实施例,本领域技术人员根据本发明的原理,不脱离本发明的范畴所做出的改进和修改都应该在本发明的保护范围之内。

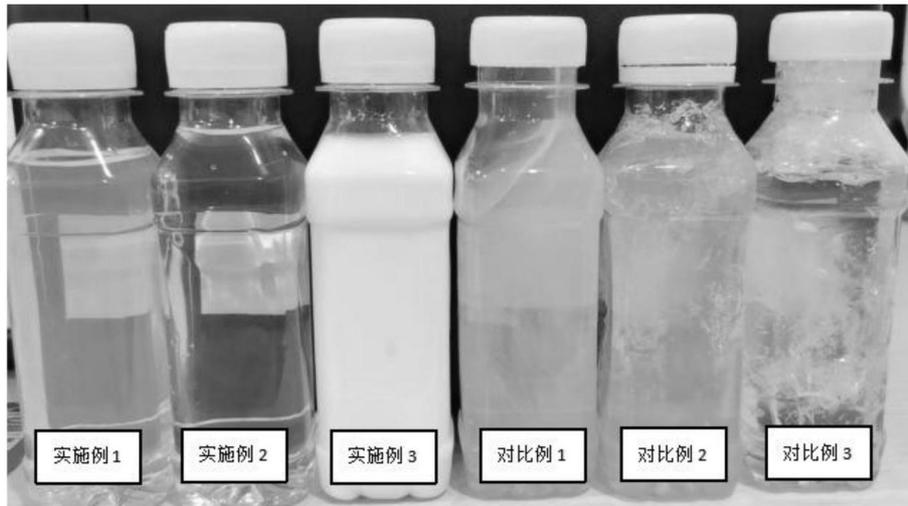


图1