

化學機械研磨液穩定性之探討(2/2)

Stability of Slurry in Chemical Mechanical Polishing (2/2)

計畫編號: NSC 89-2214-E-002-049

執行期限: 89年8月1日至90年7月31日

主持人: 徐治平 臺灣大學化工系教授

一、中文摘要(關鍵詞: 氧化鐵粒子, 橢球, 操作條件, 臨界凝聚濃度, Schulze-Hardy 法則)

我們描述如何製備氧化鐵膠體粒子, 討論不同設備與操作條件對生成膠體粒子之形狀和大小的影響。以製備完成的橢球形 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和圓柱形 $\beta\text{-FeOOH}$ 膠體粒子分散成膠體懸浮液, 探討不同價數的電解質對其去安定化現象, 利用凝聚時的凝聚體平均粒徑變化情形, 估計各種電解質的臨界凝聚濃度(CCC)。

實驗結果顯示, 以熱油浴槽的方式製備膠體粒子的生成速率較在恆溫箱中快。震盪轉速的增加對膠體粒子的產量有正面的影響, 對粒徑的成長在時間初期有正面的影響, 後期則相反, 而在不同的溶液條件下會有不同形狀粒子生成。若兩種粒子的等電位點皆在 pH 值中性附近, 將之分散於鹼性溶液下表面帶負電, 不同價數電解質的 CCC 間的關係, 可用 Schulze-Hardy 定律解釋。將之分散於酸性溶液下表面帶正電, CCC 的結果顯示, 雖然在同一種反離子下 (Cl^-), 對 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 來說正離子的價數越高, 凝聚能力越佳。

Abstract (Keyword: Ferric oxide particles, spheroids, effect of operation conditions, critical coagulation concentration, Schulze-Hardy rule)

Ferric oxide colloidal particles are prepared both in an oil shake bath and in an oven. In particular, the effects of the operation conditions on the nature of a particle are discussed. Two types of particles are formed: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and $\beta\text{-FeOOH}$; the former is spheroidal and the latter cylindrical. These particles are used to estimate the critical coagulation concentration (CCC) of counterions. The result of experimental observation reveals that the rate of growth of particle is faster in an oil shake bath than that in an oven. For particles prepared in

an oil shake bath, the yield of solid phase increases with shake rate. The linear growth rate of a particle increases with shake rate in the initial period, but decreases with shake rate in the late period. The shape of a particle is found to depend on the operation conditions. The iso-electric points of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and $\beta\text{-FeOOH}$ are near pH=7. Therefore, the surfaces of these particles are negatively charged in a basic solution, and positive charged in an acidic solution. For the former, the CCC follows roughly that predicted by the Schulze-Hardy rule; however, appreciable deviation from this rule is observed for the latter. For positively charged particles, CCC is found to decrease with the valence of coions, although the same counterion is used.

二、緣由與目的

膠體和界面科學之相關研究開始於十九世紀末期, 但其早期的進展極為緩慢, 未受重視, 直到近四十多年經許多學者的努力, 理論基礎始較完整且成為跨學門的科學, 在現代科技中具有舉足輕重的地位。膠體在工業上應用的範圍廣泛, 諸如照相底片和電腦磁帶的表 coating, 塗料和染色工業, 粉粒體技術, 微生物工程中的菌種固定化, 污染防治中, 煙霧粒子(aerosol)的過濾, 廢水處理系統中的沉降設計(coagulation and sedimentation), 懸浮技術(floatation)和乳化技術(emulsification), 在此領域中的乳狀液可視為一種具彈性的(elastic)和可變形的(deformable)膠體。

從日常生活中很容易可發現膠體存在我們週圍的事實。例如適量的奶粉可均勻的分散於水中, 短時間內不會沉澱, 而若加入一些電解質(如醋酸, 食鹽)到豆漿中則會發現有凝聚團塊的出現。這些現象, 就是膠體穩定性最平常之表現。事實上, 對於膠體懸浮液之穩定性(stability)的研究是其重要的課題之一, 我們可藉之來確保產品的穩定懸浮

(suspension)狀態,此常見於食品,化妝品,油漆等產品,或如何使其不穩定而產生凝聚(coagulation or flocculation),此可見於水處理的沉降分離及固液分離。而影響粒子懸浮液穩定性的因素很多,其主要變數有(1)溶液性質,如 pH 值,離子強度,溶液溫度等。(2)化學變數,如凝聚劑用量,粒子和凝聚劑的帶電性,有機凝聚劑的分子量等。(3)物理變數,如膠體粒子的濃度,混和時間,攪拌強度等。

膠體粒子懸浮液的穩定性是由於粒子的帶電,使其間因電雙層交互作用所產生的結果。穩定分散的懸浮液是由於其粒子間帶同樣的電荷互相排斥所造成的,此時膠體粒子因其布朗運動(Brownian motion)與其他粒子連續碰撞,分子間的斥力大於引力,粒子呈單獨狀態均勻分佈的膠體懸浮液稱為穩定(stable)。反之,若粒子間的引力大於斥力,在碰撞後結合在一起,巨觀上有凝聚成集體團塊的趨勢,此時的膠體溶液稱為不穩定(unstable)。原本穩定的膠體溶液不會自行凝聚,但可藉著加入鹽類電解質破壞粒子帶電的互斥性,使之凝聚,也可以使用高分子凝聚劑,經由凡得瓦吸引力或高分子的架橋作用使粒子凝聚。須注意的是,在加入的高分子濃度達一定值後,會有粒子再穩定的現象出現,此時即使加入高濃度的鹽類仍無法使粒子凝聚,此為高分子吸附產生的立體障礙穩定(steric stabilization),又稱柵欄穩定化。

粒子間的交互作用力有凡得瓦力(van der Waals force)和靜電力(electrostatic force),前者為粒子間引力的主要來源,和膠體粒子的物性有關,後者為斥力的主要來源,來自帶電粒子間因電雙層(electric double layer)重疊而互相排斥的結果。膠體懸浮系統的穩定性和這兩種力的互相作用有著密切的關係。

本研究分為兩個部份,第一是製備膠體粒子,並配製 ferric hydrous oxide sols 的膠體懸浮系統,此類膠體懸浮粒子在乾燥後經 X-Ray 測定大多是為 α -Fe₂O₃ (Hemite) 。Hemite 可被製造成各種不同的型態,如圓球形,立方體,長方體,金字塔形等,其生成的型態及大小和反應物中鐵離子和陰離子濃度,溫度,製備時間(aging time), pH 值,和所使用的溶劑有關。以本文之製備方法所製造出來的膠體懸浮液,具有粒徑分佈狹窄的特點,可在將其過濾洗淨乾燥後,重新分散於所調配的不同溶液中,觀察其 Zeta 電位的變化和絮聚情況,估計各種情況下的臨界凝聚濃度(critical coagulation concentration, CCC),即是使膠體溶液產

生凝聚的最低反離子濃度,此為第二部份。

三、實驗

3.1 膠體粒子的製備

將配製的離子溶液置於熱浴系統中,改變儀器變數(溫度,轉速)或熱浴的時間,測量熱浴前後之溶液 pH 值。熱浴前的製備溶液其 pH 值在室溫下之測量不能高於 2.5,否則會有水解的現象產生(儲存等待配製的鐵離子溶液濃度也必須在 2.5 到 3M 之間)。實驗完成後觀察膠體粒子之特性(形狀,大小,化學成分)。可由粒徑測量儀來測其粒徑分佈和平均粒徑,再由電子顯微鏡來實際觀察其形狀特徵和大小。其化學成分可經由 X-Ray 的吸收峰角度來檢定。操作儀器時要注意的是:測粒徑時,膠體的濃度不可太高,以免測粒徑儀的雷射光不能穿透而造成誤差,又由於此類膠體的等電位點(zero point charge, Z.P.C.)在 pH 值 7 和 8 左右,需避免過分稀釋造成粒子的電斥力減低,使膠體有凝聚的情況發生,測得過大的粒徑。而濃度太稀時也會造成測定的誤差(可由儀器電腦顯示濃度高低來取一較佳的測定濃度),在測之前最好先經過 ultra-sonic bath 震盪過後再測,此步驟可將部份凝聚的粒子震散。在照 SEM 時將樣品鍍金是必要的步驟,雖然吾人所使用之 ESEM 可不用鍍金,而以低壓真空時的注入的水氣來導電,但還是建議鍍金,因為導電性較佳,觀察效果較好。

在做 X-Ray 的測定前需先將膠體粒子洗清乾燥。首先用 0.22- μ m 的濾膜,以抽氣過濾法收集膠體粒子,再以去離子水洗淨,然後將之置於烘箱(低於 100°C)烘乾達一天以上,在烘乾前後的膠體粒子是一樣的,將烘乾後的乾燥粉末放入水中或特定 pH 值及電解值濃度中,可重新分散於溶液中(resuspension)。將乾燥後的膠體粒子置於 X-Ray 之測定 cell 中(將近 1 cm³ 的扁長方 cell),應有充足的量來將之填飽壓實,並保持測定表面的平整,以免由於表面的不平而造成某些吸收峰的遮蔽或缺陷假象(尤其是 cell 中心部份受 X-Ray 照射之處)。

3.2 凝聚實驗

由於 α -Fe₂O₃ 和 β -FeOOH 的等電位點接近 pH 值中性,為求得一穩定的膠體系統,吾人將溶液環

境之 pH 值訂在較酸 (pH = 2) 及較鹼性 (pH = 12) 的情況下,來做其所加入電解質之臨界濃度的凝聚實驗。

(一) 膠體溶液之配製

配製的膠體懸浮液 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\beta\text{-FeOOH}$, 其濃度必須使粒徑測量儀的雷射光能穿透,因此我們以 0.005 g 乾燥洗淨的膠體粒子/100 ml 的水,作為膠體懸浮液的粒子濃度。配製方法為:先配製一瓶 0.01 g/100 ml 的膠體溶液,再將所需要的酸或鹼的濃度配製好 (pH=2 的先配一 0.04 的 HCl 溶液, pH=12 的配一 0.04 的 NaOH 溶液),電解質溶液之濃度也調配好,最後將膠體粒子溶液,酸或鹼的溶液及調好的電解質,以 2:1:1 之比混合在一起,要混合之前需將膠體粒子以 ultra-sonic bath 先將粒子均勻分散 (將粒子震散避免有凝聚,先將膠體溶液和酸鹼性溶液混合,然後再加入電解質,將之均勻搖晃,然後開始計時。

(二) Zeta 電位之測量

配好要測的膠體粒子懸浮液後 (加入 10^{-3} M 的 NaCl 以壓縮電雙層厚度到儀器允許的範圍),其 pH 值在短時間內會有不穩定的情況發生,所以吾人將之靜置二十小時,達到一穩定的狀況,再測 pH 值;將溶液放入 ultra-sonic bath 震盪,再測其電泳值,以 Zeta 電位值對 pH 值作圖。

(三) 電解質對 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 膠體溶液 CCC 的測量

將配好的膠體溶液,靜置二十個小時,以粒徑測量儀測粒徑,由電解質濃度對粒徑造成的變化來估計 CCC。當實驗中的膠體粒子平均粒徑變成原來的 $2^{1/3}$ 倍時,則假設粒子到達臨界凝聚濃度。其原理是假設當粒子的體積變成原來的兩倍時 (二十小時長時間之平衡下),此時所加的電解質濃度即視為 CCC (因體積達兩倍時,就整體平均上來說,即是溶液中無一單獨存在的粒子,也就是所有粒子皆有凝聚的情況發生)。

四、結果與討論

本研究的第一部份是在不同的設備及操作條件和不同的溶液環境下製備鐵氧化物的膠體粒子。設備有恆溫箱和油浴槽,並改變熱浴時間和油

浴槽震盪轉速觀察其對實驗結果的影響。溶液環境的改變有更換 NaH_2PO_4 為 CH_3COOH 及 H_3BO_3 觀察其熱浴結果。第二部份中則使用了兩種粒子, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (橢球狀) 和 $\beta\text{-FeOOH}$ (圓柱狀),分別在酸性及鹼性的條件下加入不同濃度的電解質討論其 CCC,並探討不同價數的電解質對粒子懸浮液的去安定化現象。電解質之 CCC 是以凝聚體平均粒徑的變化情形來估計。

膠體粒子的形成實驗結果顯示,油浴槽比恆溫箱的效果好,膠體粒子的生成速率較快;熱浴時間愈長粒子粒徑也愈大,但有成長極限。油浴槽震盪轉速的增加在實驗早期對粒徑的成長有正面的影響,在後期卻有負面的影響。不同溶液環境下生成的粒子形狀與特性有很大的差異,且有時生成的膠體粒子結構鬆散 (如 SEM 觀察到的泥狀物)。在凝聚實驗中 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\beta\text{-FeOOH}$ 兩種粒子在鹼性溶液中表面帶負電,加入 NaCl, CaCl_2 , LaCl_3 等電解質觀察其凝聚現象, counter ions 分別為 Na^+ , Ca^{2+} 和 La^{3+} ,實驗結果大約和 Schulze - Hardy 定律接近。這些粒子在酸性溶液中則表面帶正電,加入電解質 (和在鹼性時一樣) 其 counter ions 皆為 Cl^- ,但隨著正離子的價數增加對 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 來說,其凝聚能力越好, CCC 越低, $\beta\text{-FeOOH}$ 則顯示了一先降後升的情況。

五、參考文獻

- (1) Kitchener, J.A., Colloid Chemistry in Mineral Process, Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 1992.
- (2) Thiele, H., and Von Lovern, H.S., J. Colloid Sci., 20, 679 (1965).
- (3) Enustun, B.V., and Turkevich, J., Am. Chem. Soc., 85, 3317 (1963).
- (4) Demchak, R., and Matijevic, E., J. Colloid Interface Sci., 31, 257 (1969).
- (5) Matijevic, E., Lindsay, A.D., Kratochvil, S., Jones, M.E., and Larson, R.I., J. Colloid Interface Sci., 36, 273 (1971).
- (6) Brace, R., and Matijevic, E., J. Inorg. Nucl. Chem., 35, 3691 (1973).
- (7) Catone, D.L., and Matijevic, E., J. Colloid Interface Sci., 48, 291 (1974).
- (8) Mcfadyen, P., and Matijevic, E., J. Colloid Interface Sci., 44, 95 (1973).
- (9) Matijevic, E., and Bell, A., Particle Growth in Suspensions, pp.179-193. (A.L.Smith, Ed.),

Academic Press, New York, 1973.

- (10) Matijevic, E., Bell, A., Brace, R., and McFadyen, P., *J. Electrochem. Soc.*, 120, 893 (1973).
- (11) Bell, A., and Matijevic, E., *J. Phys. Chem.*, 78, 2621 (1974).
- (12) Kenney, J.T., Townsend, W.P., and Emerson, J.A., *J. Colloid Interface Sci.*, 42, 589 (1973).
- (13) Kiyama, M., Akita, T., Shimizu, S., Okuda, Y., and Takada, T., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 45, 3422 (1972).
- (14) Yamamoto, N., Shinjo, T., Kiyama, M., Bando, Y., and Takada, T., *J. Phys. Soc. Japan*, 25, 1267 (1968).
- (15) Atkinson, R.J., Posner, A.M., and Quirk, J.P., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 30, 2371 (1968).
- (16) Wolf, R.H.H., Wrischer, M., and Sipalo-Zuljevic, J., *Kolloid Z.Z. Polym.*, 215, 57 (1967).
- (17) Spiro, T.G., Pape, L., and Saltman, P., *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 5555 (1967).
- (18) Spiro, T.G., Allerton, S.E., Renner, J., Terzis, A., Bills, R., and Saltman, P., *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 2721 (1966).
- (19) Watson, J.H.L., Cardell, R.R. Jr., and Heller, W.J., *Phys. Chem.*, 66, 1757 (1962).
- (20) Dumont, F., and Watillon, A., *Discuss. Faraday Soc.*, 52, 352 (1971).
- (21) Nobuoka, S., *Rept. Gov. Ind. Res. Inst. Osaka*, No. 331, 1969.
- (22) Watson, J. H.L., Heller, W., and Wojtowicz, W., *J. Chem. Phys.*, 16, 997 (1948).
- (23) Watson, J.H.L., Heller, W., and Schuster, T., *Proc. of the 2nd Europ. Regional Conf. On Electron Microscopy*, 1, 230 (1961).
- (24) Mackay, A.L., *Mineral. Mag.*, 33, 270 (1962).
- (25) Kerridge, J.F., *Proc. of the 3rd Europ. Regional Conf. on Electron Microscopy*, p.355, 1964.
- (26) Soderquist, R., and Jansseon, S., *Acta Chem. Scand.*, 20, 1417 (1966).
- (27) Yamamoto, N., Shinjo, T., Kiyama, M., Bando, Y., and Takada, T., *J. Phys. Soc. Japan*, 25, 1267 (1968).
- (28) Kenney, J.T., Townsend, W.P., and Emerson, J.A., *J. Colloid Interface Sci.*, 42, 589 (1973).
- (29) Ellis, J., Giovanoli, R., and Stumm, W., *Chimia* 30, 194 (1976).
- (30) Gallagher, K. J., *Nature*, 226, 1225 (1970).
- (31) Spiro, T.G., Pape, L., and Saltman, P., *Am. Chem. Soc.*, 89, 5555 (1967).
- (32) Spiro, T.G., Allerton, S.E., Renner, J., Terzis, A., Bills, R., and Saltman, P., *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 2721 (1966).
- (33) Matijevic, E., Sapiessko, R.S., and Melville, J.B., *J. Colloid Interface Sci.*, 50, 567 (1975).
- (34) Matijevic, E., Scheiner, P., *J. Colloid Interface Sci.*, 63, 509 (1978).
- (35) Sapiessko, R.S., Patel, R., and Matijevic, E., *Phys. Chem.*, 81, 1061 (1977).
- (36) Fisher, W.R., and Schwertmann, U., *Clays Clay Miner.*, 23, 33 (1975).
- (37) Matsumoto, S., Koga, T., Fukai, K., and Nakatani, S., *Ger. Offen.* 2, 849, 173 (C1-C01 G49/06), 17 May 1979, *Japan Appl.* 77/137, 087, 14 Nov. 1977 CA91, 67623c.
- (38) Matsumoto, S., Koga, T., Fukai, K., and Nakatani, S., *Jpn. Kokai Tokkyo Koho* 79 69, 594 (C1-C01G49/06), 04 Jun 1979, *Appl.* 77/137, 087, 14 Nov. 1977 CA 91, 116444f.
- (39) MacCallum, R.B., and Hurley, F.R., *US Patent* 3198603, August 3, 1965.
- (40) Ozaki, M., Kratochvil, S., and Matijevic, E., *J. Colloid Interface Sci.* 102, 146 (1984).
- (41) Yura, K., Fredrikson, K.C. and Matijevic, E., *Colloid and Surfaces*, 50, 281 (1990).
- (42) Kim, M.J. and Matijevic, E., *Materials Research Soc.*, 6, 840 (1991).
- (43) Kim, M.J. and Matijevic, E., *Materials Research Soc.*, 7, 912 (1992).
- (44) Ocana, M., Andres, M., Martinez, M., Serna, C.J. and Matijevic, E., *J. Colloid Interface Sci.*, 163, 262 (1994).
- (45) Hsu, W.P., Yu, R., and Matijevic, E., *Dyes and Pigments*, 19, 179 (1992).
- (46) Salmon, R. and Matijevic, E., *Ceramics International*, 16, 157 (1990).
- (47) Shuichi, N. and Matijevic, E., *J. Colloid Interface Sci.*, 165, 141 (1994).
- (48) Her, Y.S., Lee, S.H. and Matijevic, E., *J. Mater. Res.*, 11, 156 (1996).
- (49) Verwey, E.J. and Overbeek, J.Th.G., *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*, Elsevier, Amsterdam, 1948.
- (50) Hamaker, H.C., *Physica IV*, 10, 1058 (1937).
- (51) Adamson, A.W., *Physical Chemistry of Surfaces*, John Wiley and Sons, New York, 1982.
- (52) Yushchenko, V.S., Yaminsky, V.V. and Shchukin, E.D., *J. Colloid Interface Sci.*, 96, 307 (1983).

- (53) Breeuwsma, A. and Lyklema, J., *J. Colloid Interface Sci.*, 43, 437 (1973).
- (54) Vera, P., Delgado, A.V., and Gallardo, V., *Materials Chemistry and Physics*, 37, 68 (1994).
- (55) Findlay, A.D., Thompson, D.W. and Tipping, E., *Colloids Surfaces A*, 111, 203 (1996).
- (56) Findlay, A.D., Thompson, D.W. and Tipping, E., *Colloids Surfaces A*, 118, 97 (1996).
- (57) 孫嘉福, 駱尚廉, 氧化鐵的特性與應用, 自來水會刊, 49, 47 (1984).
- (58) Feitknecht, W., and Michaelis, W., *Helv. Chim. Acta*, 45, 212 (1962).
- (59) Schwertmann, U., *Z. Anorg. Allgen. Chem.*, 298, 337 (1959).
- (60) Dasgupta, D.R., and Mackay, A.L., *J. Phys. Soc. Japan*, 14, 932 (1959).
- (61) Bernal, J.D., Dasgupta, D.R., and Mackay, A. L., *Clay Miner. Bull.*, 4, 15 (1959).
- (62) Butler, G., and Ison, H.C.K., *Chem. Commun.*, 12, 264 (1965).
- (63) Glemser, O., and Gwinner, E., *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 240, 163 (1939).
- (64) Hamada, S., Matijevic, E., *J. Colloid Interface Sci.*, 84, 274 (1981).
- (65) Hunter, R.J., *Foundations of Colloid Science*, Clarendon Press, Oxford, 1989.
- (66) Hiemenz, P.C., *Principle of Colloid and Surface Chemistry*, Kin Keong Printing, Singapore, 1986.
- (67) Hunter, R.J., *Foundations of Colloid Science*, Oxford University Press, New York, 1987.
- (68) Dentel, S.K., and Gossett, J.M., *Coagulation of Organic Suspensions with Aluminum Salts*, *J. Water Pollution Control Federation*, 59, 101 (1987).
- (69) Murray, Jr.S., *X-Stat (Statistical Experiment Design/Data Analysis/Nonlinear Optimization)*, John Wiley and Sons, USA, 1985.
- (70) 廖抱元, 聚苯乙烯粒子凝聚現象之理論與實驗分析, 碩士論文, 台大化工所, 民國 85 年。