



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 103 42 828 A1** 2005.04.14

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **103 42 828.3**

(22) Anmeldetag: **17.09.2003**

(43) Offenlegungstag: **14.04.2005**

(51) Int Cl.7: **C01B 33/18**

C01B 33/12

(71) Anmelder:

Degussa AG, 40474 Düsseldorf, DE

(72) Erfinder:

**Jacobsen, Hauke, Dr., Mobile, Ala., US; Oswald,
Monika, Dr., 63454 Hanau, DE; Schumacher, Kai,
Dr., 65719 Hofheim, DE; Mörters, Martin, Dr., 79618
Rheinfeldern, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

DE 102 11 958 A1

DE 37 03 079 A1

US 46 81 615 A

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

(54) Bezeichnung: **Hochreines, pyrogen hergestelltes Siliciumdioxid**

(57) Zusammenfassung: Hochreines, pyrogen hergestelltes Siliciumdioxid mit Metallgehalten von kleiner 0,2 µg/g wird hergestellt, indem man ein Siliciumtetrachlorid mit Metallgehalten kleiner 30 ppb mittels Flammenhydrolyse umsetzt.

Das Siliziumdioxid kann zur Herstellung von hochreinen Gläsern mittels des Sol-Gel-Verfahrens eingesetzt werden.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein hochreines, pyrogen hergestelltes Siliciumdioxid, ein Verfahren zu seiner Herstellung sowie seine Verwendung.

[0002] Kieselglas kann vorteilhaft für viele Einsatzzwecke, wie Crucibles, Boards und Quarzröhren zur Herstellung von Halbleitern eingesetzt werden, seitdem es möglich ist, dieses Kieselglas in hoher Reinheit herzustellen.

[0003] Weiterhin wird das Siliciumdioxidglas für die Glasgeräte in der Chemie oder für die Photozelle verwendet. Es kann zur Herstellung von Lichtleitfasern verwendet werden.

Stand der Technik

[0004] Es ist bekannt Siliciumdioxidglas zum Beispiel in Form eines Monolithen herzustellen, indem man Siliciumalkoxid hydrolysiert, pyrogene Kieselsäure zu der hydrolysierten Lösung hinzugibt, die Mischung zu einem Gel gellieren läßt, das Gel trocknet und das erhaltene trockne Gel sintert (US 4,681,615, US 4,801,318).

[0005] Bei dem bekannten Verfahren können bekannte pyrogen hergestellte Siliciumdioxide eingesetzt werden.

[0006] Die bekannten pyrogenen Kieselsäuren weisen den Nachteil auf, daß sie für die besonders hohen Ansprüche an die Reinheit des Glases noch zu viele Fremdelemente enthalten.

Aufgabenstellung

[0007] Gegenstand der Erfindung ist ein hochreines, pyrogen hergestelltes Siliciumdioxid, welches gekennzeichnet ist durch einen Gehalt an Metallen von kleiner 9 ppm.

[0008] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann das hochreine pyrogen hergestellte Siliciumdioxid gekennzeichnet sein durch den folgenden Gehalt an Metallen:

Li	ppb	< =	10
Na	ppb	< =	80
K	ppb	< =	80
Mg	ppb	< =	20
Ca	ppb	< =	300
Fe	ppb	< =	800
Cu	ppb	< =	10
Ni	ppb	< =	800
Cr	ppb	< =	250
Mn	ppb	< =	20
Ti	ppb	< =	200
Al	ppb	< =	600
Zr	ppb	< =	80
V	ppb	< =	5

[0009] Der Gesamtmetallgehalt kann dann 3252 ppb (~ 3,2 ppm) oder kleiner betragen.

[0010] In einer weiter bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann das hochreine pyrogen hergestellte Siliciumdioxid gekennzeichnet sein durch den folgenden Gehalt an Metallen:

Li	ppb	< =	1
Na	ppb	< =	50
K	ppb	< =	50
Mg	ppb	< =	10
Ca	ppb	< =	90
Fe	ppb	< =	200
Cu	ppb	< =	3
Ni	ppb	< =	80
Cr	ppb	< =	40
Mn	ppb	< =	5
Ti	ppb	< =	150
Al	ppb	< =	350
Zr	ppb	< =	3
V	ppb	< =	1

[0011] Der Gesamtmetallgehalt kann dann 1033 ppb (~ 1,03 ppm) oder kleiner betragen.

[0012] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung des hochreinen, pyrogen hergestellten Siliciumdioxides, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man Siliciumtetrachlorid auf bekannte Weise mittels Hochtemperaturhydrolyse zu Siliciumdioxid in der Flamme umsetzt und dabei ein Siliciumtetrachlorid verwendet, welches einen Metallgehalt von kleiner 30 ppb aufweist.

[0013] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann man ein Siliciumtetrachlorid verwenden, welches neben Siliciumtetrachlorid den folgenden Gehalt an Metallen aufweist:

Al	kleiner 1	ppb
B	kleiner 3	ppb
Ca	kleiner 5	ppb
Co	kleiner 0,1	ppb
Cr	kleiner 0,2	ppb
Cu	kleiner 0,1	ppb
Fe	kleiner 0,5	ppb
K	kleiner 1	ppb
Mg	kleiner 1	ppb
Mu	kleiner 0,1	ppb
Mo	kleiner 0,2	ppb
Na	kleiner 1	ppb
Ni	kleiner 0,2	ppb
Ti	kleiner 0,5	ppb
Zu	kleiner 1	ppb
Zr	kleiner 0,5	ppb

[0014] Siliciumtetrachlorid mit diesem niedrigen Metallgehalt kann gemäß DE 100 30 251 oder gemäß DE 100 30 252 hergestellt werden.

[0015] Das prinzipielle Verfahren zur Herstellung von pyrogenem Siliciumdioxid, ausgehend von Siliciumtetrachlorid, das im Gemisch mit Wasserstoff und Sauerstoff umgesetzt wird, ist bekannt aus Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 21, Seite 464 ff. (1982).

[0016] Metallgehalt des erfindungsgemäßen Siliciumdioxides liegt im ppm-Bereich und darunter (ppb-Bereich).

[0017] Das erfindungsgemäße pyrogen hergestellte Siliciumdioxid kann bei den verschiedensten Glasherstellungsmethoden, wie zum Beispiel dem Sol-Gel-Verfahren eingesetzt werden. Derartige Sol-Gel-Verfahren sind bekannt aus US 4,681,615 oder US 4,801,318.

[0018] Das erfindungsgemäße pyrogen hergestellte Siliciumdioxid eignet sich vorteilhaft zur Herstellung von Spezialgläsern mit hervorragenden optischen Eigenschaften.

[0019] Die mittels dem erfindungsgemäßen Siliciumdioxid hergestellten Gläser weisen eine besonders geringe Adsorption im tiefen UV-Bereich auf.

Ausführungsbeispiel

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

[0020] 500 kg/h SiCl_4 einer Zusammensetzung gemäß Tabelle 1 werden bei ca. 90 °C verdampft und in das Zentralrohr eines Brenners bekannter Bauart überführt. In dieses Rohr werden zusätzlich 190 Nm^3/h Wasserstoff sowie 326 Nm^3/h Luft mit einem Sauerstoffanteil von 35 Vol% gegeben. Dieses Gasgemisch wird entzündet und brennt im Flammrohr des wassergekühlten Brenners. In eine die Zentraldüse umgebende Manteldüse werden zur Vermeidung von Anbackungen zusätzlich 15 Nm^3/h Wasserstoff gegeben. In das Flammrohr wird außerdem zusätzlich 250 Nm^3/h Luft normaler Zusammensetzung gegeben. Nach der Abkühlung der Reaktionsgase wird das pyrogene Siliciumdioxidpulver von den salzsäurehaltigen Gasen mittels eines Filters und/oder eines Zyklons abgetrennt. In einer Entsäuerungseinheit wird das pyrogene Siliciumdioxidpulver mit Wasserdampf und Luft behandelt, um es von anhaftender Salzsäure zu befreien. Die Metallgehalte sind in der Tabelle 3 wiedergegeben.

Beispiel 2 (Ausführungsbeispiel)

[0021] 500 kg/h SiCl_4 einer Zusammensetzung gemäß Tabelle 2 werden bei ca. 90 °C verdampft und in das Zentralrohr eines Brenners bekannter Bauart überführt. In dieses Rohr werden zusätzlich 190 Nm^3/h Wasserstoff sowie 326 Nm^3/h Luft mit einem Sauerstoffanteil von 35 Vol% gegeben. Dieses Gasgemisch wird entzündet und brennt im Flammrohr des wassergekühlten Brenners. In eine die Zentraldüse umgebende Manteldüse werden zur Vermeidung von Anbackungen zusätzlich 15 Nm^3/h Wasserstoff gegeben. In das Flammrohr wird außerdem zusätzlich 250 Nm^3/h Luft normaler Zusammensetzung gegeben. Nach der Abkühlung der Reaktionsgase wird das pyrogene Siliciumdioxidpulver von den salzsäurehaltigen Gasen mittels eines Filters und/oder eines Zyklons abgetrennt. In einer Entsäuerungseinheit wird das pyrogene Siliciumdioxidpulver mit Wasserdampf und Luft behandelt, um es von anhaftender Salzsäure zu befreien.

[0022] Die Metallgehalte sind in der Tabelle 3 wiedergegeben.

Tabelle 1: Zusammensetzung SiCl_4 , Beispiel 1

Al	B	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Mo	Na	Ni	Ti	Zn	Zr
ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb
18	140	86	<0,1	2,7	0,4	280	14	-	1,4	-	200	0,6	250		

Tabelle 2: Zusammensetzung SiCl_4 , Beispiel 2

Al	B	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Mo	Na	Ni	Ti	Zn	Zr
ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb
<1	<30	<5	<0,1	<0,2	<0,1	<0,5	<1	<1	<0,1	<0,2	<1	<0,2	<0,5	<1	<0,5

Tabelle 3: Metallgehalte der Siliciumdioxide (ppb)

[ppb]	Beispiel 2a		Beispiel 2b		Beispiel 1 Vergleichsbeispiel Aerosil® OX50
Li	0,8	< = 10	0,5	< = 1	< 100
Na	68	< = 80	49	< = 50	< 1000
K	44	< = 80	46	< = 50	10
Mg	10	< = 20	10	< = 10	< 200
Ca	165	< = 300	89	< = 90	190
Fe	147	< = 800	192	< = 200	< 100
Cu	3	< = 10	< 3	< = 3	< 100
Ni	113	< = 800	79	< = 80	< 200
Cr	47	< = 250	37	< = 40	< 100
Mn	3	< = 20	2	< = 5	< 100
Ti	132	< = 200	103	< = 150	5600
Al	521	< = 600	350	< = 350	780
Zr	3	< = 80	< 3	< = 3	< 100
V	0,5	< = 5	< 0,5	< = 1	< 500
	Σ 1257 ppb = 1,26 ppm	Σ = 3255 ppb = 3,2 ppm	Σ = 964 ppb = 0,96 ppm	Σ = 1033 ppb = 1,03 ppm	Σ 9080 ppb = 9,08 ppm

Meßmethode

[0023] Die erhaltenen pyrogen hergestellten Siliciumdioxide werden in Bezug auf ihren Metallgehalt analysiert. Die Proben werden in einer Säurelösung, die hauptsächlich aus HF besteht, gelöst.

[0024] Das SiO_2 reagiert mit dem HF und bildet $\text{SiF}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Das SiF_4 verdampft und läßt die zu bestimmenden Metalle vollständig in der Säure zurück. Die einzelnen Proben werden mit destilliertem Wasser verdünnt und mittels der Perkin Elmer Optima 3000 DV Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES) gegen einen internen Standard analysiert. Die Ungenauigkeit der Werte rührt von Proben-Affekten, Spektral Interferenzen und der Begrenztheit der Meßmethode her. Größere Elemente haben eine relative Ungenauigkeit von $\pm 5 \%$, während die kleineren Elemente eine relative Ungenauigkeit von $\pm 15 \%$ aufweisen.

Patentansprüche

1. Hochreines, pyrogen hergestelltes Siliciumdioxid, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Metallen von kleiner 9 ppm.

2. Hochreines, pyrogen hergestelltes Siliciumdioxid gemäß Anspruch 1, gekennzeichnet durch den folgenden Gehalt der Metalle:

Li	ppb	< =	10
Na	ppb	< =	80
K	ppb	< =	80
Mg	ppb	< =	20
Ca	ppb	< =	300
Fe	ppb	< =	800
Cu	ppb	< =	10
Ni	ppb	< =	800
Cr	ppb	< =	250
Mn	ppb	< =	20
Ti	ppb	< =	200
Al	ppb	< =	600
Zr	ppb	< =	80
V	ppb	< =	5

3. Verfahren zur Herstellung des hochreinen, pyrogen hergestellten Siliciumdioxides gemäß den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Siliciumtetrachlorid auf bekannte Weise mittels Hochtemperaturhydrolyse zu Siliciumdioxid in der Flamme umsetzt und dabei ein Siliciumtetrachlorid verwendet, welches einen Metallgehalt von kleiner 30 ppb aufweist.

4. Verfahren zur Herstellung des hochreinen, pyrogen hergestellten Siliciumdioxides gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man Siliciumtetrachlorid auf bekannter Weise mittels Hochtemperaturhydrolyse

zu Siliciumdioxid in der Flamme umgesetzt und dabei ein Siliciumtetrachlorid verwendet, welches neben Siliciumtetrachlorid den folgenden Gehalt an Metallen aufweist:

Al	kleiner 1	ppb
B	kleiner 3	ppb
Ca	kleiner 5	ppb
Co	kleiner 0,1	ppb
Cr	kleiner 0,2	ppb
Cu	kleiner 0,1	ppb
Fe	kleiner 0,5	ppb
K	kleiner 1	ppb
Mg	kleiner 1	ppb
Mu	kleiner 0,1	ppb
Mo	kleiner 0,2	ppb
Na	kleiner 1	ppb
Ni	kleiner 0,2	ppb
Ti	kleiner 0,5	ppb
Zu	kleiner 1	ppb
Zr	kleiner 0,5	ppb

5. Verwendung des hochreinen, pyrogen hergestellten Siliciumdioxides gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von Gläsern.

6. Verwendung des hochreinen, pyrogen hergestellten Siliciumdioxides gemäß Anspruch 5 zur Herstellung von Gläsern mittels dem Sol-Gel-Verfahren.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen