



УКРАЇНА

(19) UA (11) 80274 (13) C2

(51) МПК (2006)

C01B 33/18 (2007.01)

C03B 19/00

C03C 3/06

C03C 12/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) ПОРОШКОВИЙ ДІОКСИД КРЕМНІЮ, СПОСІБ І ПРИСТРІЙ ДЛЯ ЙОГО ОДЕРЖАННЯ, СОПЛО ПАЛЬНИКА ТА ПЛАЗМОВИЙ ПАЛЬНИК

1

(21) 20041008390
(22) 06.03.2003
(24) 10.09.2007
(86) PCT/EP03/02316, 06.03.2003
(31) 102 11 958.9
(32) 18.03.2002
(33) DE
(46) 10.09.2007, Бюл. №14, 2007 р.
(72) Сціллат Хольгер, DE, Швертфегер Фріц, DE, Хаак Бернд, DE, Шефер Маркус, DE
(73) ВАКЕР-ХЕМИ АГ, DE
(56) EP, 0360659, A1, 28.03.1990
EP, 0976457, A1, 02.02.2000
US, 2938772, 31.05.1960
US, 3023087, 27.02.1962
US, 3275408, 27.09.1966
US, 5037625, 06.08.1991
US, 5526984, 18.06.1996
US, 6007883, 28.12.1999
(57) 1. Порошковий діоксид кремнію з загальним вмістом домішок менш ніж 500част./млрд.
2. Порошковий діоксид кремнію з загальним вмістом домішок менш ніж 150част./млрд.
3. Порошковий діоксид кремнію за п. 1, який **відрізняється** тим, що загальний вміст у ньому домішок складає менш ніж 150част./млрд, з яких на частку Si припадає менш ніж 1част./млрд, на частку Fe припадає менш ніж 25част./млрд, на частку Ni припадає менш ніж 2част./млрд, на частку Cr припадає менш ніж 2част./млрд, на частку Ti припадає менш ніж 3част./млрд, на частку Al припадає менш ніж 31част./млрд, на частку Ca припадає менш ніж 65част./млрд, на частку Mg припадає менш ніж 12част./млрд, на частку Na припадає менш ніж 12част./млрд, на частку K припадає менш ніж 6част./млрд і на частку Li припадає менш ніж 1част./млрд, при цьому порошковий діоксид кремнію не містить вуглець.
4. Порошковий діоксид кремнію за п. 1-3, який **відрізняється** тим, що він являє собою димоподібний порошковий діоксид кремнію з питомою поверхнею, що визначається за методом Браунауера-

2

Еммета-Теллера за адсорбцією азоту, від 50 до 300м²/г, краще від 150 до 250м²/г.
5. Порошковий діоксид кремнію за пп. 1-3, який **відрізняється** тим, що він являє собою сплавлений порошковий діоксид кремнію із середньою крупністю часток від 100нм до 200мкм, краще від 1 до 200мкм, найкраще від 5 до 40мкм.
6. Порошковий діоксид кремнію за п. 5, який **відрізняється** тим, що він характеризується вузькими межами гранулометричного складу при величині D(95)-D(5), що дорівнює менш ніж 50мкм, краще при величині D(95)-D(5), що дорівнює менш ніж 35мкм.
7. Порошковий діоксид кремнію за п. 5 або 6, який **відрізняється** тим, що він має сферичну морфологію і представлений у цілком осклованому вигляді.
8. Спосіб одержання порошкового діоксиду кремнію за будь-яким з пп. 1-4, при здійсненні якого високочистий димоподібний порошковий діоксид кремнію одержують шляхом гідролізу високочистого SiCl₄ у полум'ї, який **відрізняється** тим, що SiCl₄ піддають гідролізу в полум'ї в пристрої з поверхнею, що не містить метал.
9. Спосіб одержання порошкового діоксиду кремнію за будь-яким з пп. 5-7, при здійсненні якого високочистий сплавлений порошковий діоксид кремнію одержують шляхом спікання високочистого димоподібного порошкового діоксиду кремнію, який **відрізняється** тим, що димоподібний порошковий діоксид кремнію піддають спіканню в пристрої з поверхнею, що не містить метал.
10. Спосіб за п. 8 або 9, який **відрізняється** тим, що його здійснюють в умовах чистого приміщення.
11. Спосіб за п. 10, який **відрізняється** тим, що його здійснюють в умовах чистого приміщення з класом чистоти від 100000 до 1, краще від 10000 до 100, найкраще 1000.
12. Спосіб за п. 8 або 9, який **відрізняється** тим, що його здійснюють при тиску від 0,913 до 1,513 бар, краще від 1,013 до 1,413 бар, найкраще від 1,020 до 1,200 бар.

(13) C2
(11) 80274
(19) UA

13. Пристрій для одержання порошкового діоксиду кремнію за будь-яким з пп. 1-7, який **відрізняється** тим, що всі його контактуючі з порошковим діоксидом кремнію поверхні не містять метали.

14. Сопло пальника, що являє собою компонент охарактеризованого в п.13 пристрою та містить зовнішню трубку і розташовану усередині неї внутрішню трубку, який **відрізняється** тим, що внут-

рішня трубка виконана з кремнієвмісного матеріалу з кремнієм як основним компонентом.

15. Плазмовий пальник, що являє собою компонент охарактеризованого в п.13 пристрою та містить сопло для подачі порошку, проміжну трубку і зовнішню трубку, який **відрізняється** тим, що поверхня сопла для подачі порошку, проміжної трубки і зовнішньої трубки виконана з кремнієвмісного матеріалу з кремнієм як основним компонентом.

Даний винахід відноситься до високочистого порошкового діоксиду кремнію, а також до способу і пристрою для його одержання в гарячій зоні.

Високочистий порошковий діоксид кремнію знаходить застосування в багатьох областях техніки. Як приклад цьому можна назвати його використання для виготовлення волоконних світловодів, кварцових тиглів для витягування монокристалів кремнію, а також для виготовлення оптикоелектронних елементів (наприклад лінз і дзеркал) і для одержання наповнювачів для пасивних елементів в електроніці і полірувальних суспензій для (хіміко-механічного) полірування напівпровідникових пластин. Необхідною передумовою використання порошкового діоксиду кремнію в подібних цілях є його висока чистота.

При передачі інформації по виготовленим з SiO_2 волоконним світловодам, які використовують у волоконно-оптичних лініях зв'язку, не повинна знижуватись інтенсивність оптичного випромінювання, що служить носієм інформації, в результаті його поглинання через наявність у матеріалі волокна домішок, таких як OH , залізо і мідь, і в результаті його розсіювання через наявність у матеріалі волокна пузирів, центрів кристалізації і неоднорідностей. Утворення центрів кристалізації обумовлено наявністю в матеріалі волокна домішок, таких як кальцій і магній.

У процесі витягування монокристалів кремнію в кварцових тиглях відбувається корозійне руйнування їх внутрішньої поверхні, інтенсивність якого залежить від кількості і типу домішок у матеріалі тигля. Корозія скорочує потенційну тривалість процесу витягування монокристалу. Крім цього зі збільшенням кількості домішок пропорційно зростає і кількість центрів кристалізації, на яких при охолодженні монокристалу можуть утворюватися виділення кисню.

В оптичних стеклах такі домішки, як, наприклад, натрій і перехідні метали, знижують їх прозорість для оптичного випромінювання. Тому концентрація перехідних металів в оптичному склі не повинна перевищувати 100 част./млрд. Тільки при дотриманні цієї умови вдається одержати оптичне скло з прозорістю більш ніж 99,5% для оптичного випромінювання з довжиною хвилі 248 нм і більш ніж 98% для оптичного випромінювання з довжиною хвилі 193 нм. Крім цього порошки діоксиду кремнію, що використовуються для виготовлення волоконних світловодів, кварцових тиглів і оптичних стеклов, не повинні містити органічні домішки,

оскільки в протилежному випадку на стадії спікання у виробі можуть утворюватися численні пузири.

Високочистий $\text{SiC} > 2$ може також використовуватися як наповнювач в епоксидних смолах для захисту кристалів інтегральних схем (1С) за умови, що концентрація таких елементів, як залізо, натрій і калій, не перевищує 0,2 част./млн, а концентрація таких елементів, як алюміній і титан, не перевищує 1 част./млн. Ці елементи змінюють температурний коефіцієнт розширення, електропровідність і корозійну стійкість пасивних елементів 1С. У результаті діоксид кремнію може перестати виконувати функцію по захисту кристалу 1С.

Полірувальні суспензії використовуються для безпосереднього полірування поверхні напівпровідникових елементів. У діоксиді кремнію, що використовується з цією метою, концентрація, наприклад, алюмінію не повинна перевищувати 4 част./млн.

Один з відомих методів одержання порошкового діоксиду кремнію заснований на гідролізі кремнієвмісних сполук-попередників. Цей метод може полягати, наприклад, у гідролізі SiCl_4 у воді в присутності органічного розчинника [фірма Degussa, DE 3937394], у змішуванні гексафторсилікату амонію спочатку з аміачною водою, а потім - із плавиковою кислотою [фірма Nissan, JP 04-175218] або в осадженні діоксиду кремнію додаванням до силікатів лужних металів розведеної неорганічної кислоти [фірма Nippon, EP 0409167, університет м. Вухан, CN 1188075]. Діоксид кремнію, що утворюється при цьому, називають також осадженою кремнієвою кислотою, що використовується переважно як носій каталізаторів і в як наповнювач для епоксидної смоли, яка використовується для захисту пристроїв з великими інтегральними схемами (BIC) і надвеликими інтегральними схемами (NBIC). Описаним вище методом одержують пористі частки, що містять пузири, не абсолютно сферичної форми з незадовільною рухливістю (сипкістю). До іншого істотного недоліку цього методу варто віднести порівняно низьку гранично досягнутий ступінь чистоти одержуваних за ним продуктів, оскільки самою технологією його проведення обумовлене забруднення кінцевого продукту визначеними домішками, такими як OH , C , F , N і лужні метали, зокрема Na і K . Цими недоліками обумовлені високе розсіювання і поглинання світла у виготовлених з одержаного цим методом діоксиду кремнію виробках, а також зниження їх механічної міцності і теплостійкості. За вказаними причинами

принципово виключається можливість використання цього методу в областях, зв'язаних з виготовленням волоконних світловодів, кварцових тиглів і оптичних стекл.

Використання природного кварцу в зазначених вище областях також виключається, оскільки його чистота не задовольняє строгим вимогам, що пред'являються до ступеня чистоти матеріалу, який використовується для виготовлення вищепоказаних виробів. Разом з тим було зроблено цілий ряд спроб підвищення ступеня чистоти кварцу до прийняттого рівня за рахунок додаткового очищення недостатньо чистого кварцу на додатковій стадії технологічного процесу. Відповідно до запропонованого в [DE 3123024 (фірма Siemens)] способу для цієї мети було запропоновано одержувати з природного кварцу шляхом його розплавлювання тонкі волокна і потім піддавати їх багаторічному вилуговуванню із використанням відповідних кислот і лугів. Цей спосіб завдяки великій площі поверхні волокон і малій їх товщини дозволяє знизити концентрацію у них іонів перехідних металів до менш ніж 1 част./млн. Рентабельним таким спосіб є при використанні волокон, які одержують з його допомогою, безпосередньо для виготовлення волоконних світловодів. Для використання ж в інших цілях і для виготовлення формованих виробів іншої геометричної форми очищені таким шляхом волокна потрібно піддавати згідно [DE 3741393 (фірма Siemens)] подальшій переробці, у ході якої очищені волокна подрібнюють, із здрібнених волокон додаванням до них води, диспергаторів і інших допоміжних речовин приготують шлікер і потім шляхом шлікерного лиття формують заготовки, які у завершення піддають спіканню, що в остаточному підсумку приводить до одержання складного в здійсненні і трудомісткого технологічного процесу з безліччю джерел забруднення діоксиду кремнію домішками. Згідно [EP 0737653] (фірма Heraeus) було запропоновано піддавати природний кварц здрібнюванню, просіванню, попередньому нагріванню до 1000°C, обробці за допомогою Cl_2/HCl , охолодженню і десорбції. Подібний спосіб, що зв'язаний з високими витратами часу на його проведення, дозволяє знизити вміст заліза в кінцевому продукті до 70 част./млрд. Однак цей спосіб не дозволяє значно зменшити вміст таких домішок, як лужноземельні метали і Al, які, як відомо, є затравками для кристобаліту і тим самим погіршують, наприклад, якість тиглів, оскільки подібні елементи утворюють погано летучі хлориди (вміст елементів до обробки: Na 1100 част./млрд, K 1050 част./млрд, Li 710 част./млрд, Ca > 370 част./млрд, Al 16000 част./млрд, Fe 410 част./млрд; вміст елементів після обробки: Na менш ніж 10 част./млрд, K > 80 част./млрд, Li 700 част./млрд, Ca > 120 част./млрд, Al 16000 част./млрд, Fe > 30 част./млрд). Відповідно до запропонованого в [US 4818510 (фірма Quarz Technology)] способу кварц можна додатково очищати за допомогою HF. Однак HF лише вибірково реагує з визначеними елементами, наприклад із залізом, з якими ця речовина утворює легко розчинні комплекси.

Додатковому очищенню піддавали також гранульований діоксид кремнію. Відповідно до запропонованого в [US 6180077 і EP 1088789 (фірма Heraeus)] способу спочатку одержують гранульований SiO_2 , що потім очищають при високій температурі за допомогою HCl. Перевага, що зв'язана з обробкою діоксиду кремнію в гранульованому виді, полягає в тому, що гранулят має велику площу поверхні і тому легше і швидше піддається впливу HCl. Додаткове очищення цим способом грануляту, що містить Na у кількості менш ніж 50 част./млрд, Fe у кількості 250 част./млрд, Al у кількості менш ніж 1 част./млн, дозволяє досягти винятково високого ступеня його чистоти (Na 5 част./млрд, Fe 10 част./млрд, Al 15 част./млрд). Властивий ж цьому способу недолік полягає в необхідності одержання високопористого гранульованого діоксиду кремнію, що пов'язано з високими витратами часу, (об'єм пор 0,5 см³, діаметр пор 50 нм, питома поверхня, що визначається за методом Браунауера-Еммета-Теллера по адсорбції азоту (БЕТ-поверхня), 100 м²/г, густина 0,7 г/см³, крупність гранул 180-500 мкм), який ще не є готовим продуктом і який ще потрібно піддавати спіканню. Крім цього з наявністю в такому грануляті високої пористості зв'язана небезпека утворення в сформованому виробі, наприклад у тиглі, газових включень, що залишаються в ньому після спікання.

Відповідно до запропонованого в [US 4956059 (фірма Heraeus)] способу при додатковому очищенні гранульованого діоксиду кремнію до нього, на додаток до його обробки очищаючими газами Cl_2/HCl при високій температурі, можна також прикладати електричне поле (звичайно напруженістю 652 В/см). Електричне поле дозволяє підсилити ефект додаткового очищення гранульованого діоксиду кремнію, оскільки його вплив спрямований насамперед на іони лужних металів, що здобувають у ньому рухливість. Цей спосіб дозволяє, зокрема, знизити концентрацію натрію з 1 част./млн до 50 част./млрд.

Відповідно до запропонованого в [EP 1006087 (фірма Heraeus)] способу додаткового очищення діоксиду кремнію забруднений домішками порошок нагрівають у потоці газу, що супроводжується розм'якшенням домішок і утворенням з них розплавлених агломератів, і потім порошок направляють на відбиваючу поверхню на якій залишаються тільки прилиплі до неї розплавлені агломерати, що складаються в основному з домішок. Цей спосіб доцільно використовувати тільки для очищення порошкових едуктів (вихідних матеріалів) з високим вмістом у них забруднюючих домішок. Очевидно, однак, що цим способом неможливо видалити з порошку тугоплавкі оксиди, зокрема MgO і Al_2O_3 . До недоліків цього способу варто віднести також необхідність використання для його здійснення газу у великих об'ємах.

Одержання діоксиду кремнію з високим ступенем чистоти (з вмістом домішкових металів менш ніж 1 част./млн, вмістом C менш ніж 5 част./млн, вмістом B менш ніж 50 част./млрд, вмістом P менш ніж 10 част./млрд) можливо за допомогою золь-гелевого процесу, при здійсненні якого спочатку з

органосилану і води одержують золь, а потім гель. На наступних технологічних стадіях проводять сушіння, кальцинування в середовищі інертного газу і спікання [фірма Mitsubishi, EP 0831060, EP 0801026, EP 0474158]. Цей процес зв'язаний з винятково високими витратами часу. Крім цього, використання в цьому процесі високочистих органосиланів як вихідні матеріали значно здорожує його. Звичайно в подібному процесі одержання високочистого діоксиду кремнію використовують розчинник, диспергатор і модифікатор реологічних властивостей на органічній основі, у зв'язку з чим у готовому продукті можуть бути присутні чорні часточки вуглецю, а також пузири CO і CO₂. Використання в цьому процесі води приводить до високого вмісту OH у продукті і внаслідок цього до утворення в ньому пузирів і зниження його теплостійкості. При використанні виготовлених з діоксиду кремнію з подібними властивостями тиглів для витягування з них монокристалів кремнію за методом Чохральського присутні в такому матеріалі пузири і пори будуть збільшуватися в об'ємі під дією високої температури і зниженого тиску. У процесі витягування монокристалу присутні в діоксиді кремнію пузири не тільки є причиною скипання розплаву кремнію, але і відповідальні за утворення дефектів у монокристалі і за зниження довгострокової міцності тигля.

У принципі високочистий діоксид кремнію можна також одержувати методом хімічного осадження із газової фази або зовнішнього парової фази осадження [фірма Corning, US 5043002, US 5152819, EP 0471139, WO 01/17919, WO 97/30933, WO 97/22553, EP 0978486, EP 0978487, WO 00/17115] з високочистих органосиланів або SiCl₄ спалюванням їх пару у полум'ї, що утворюється при згорянні суміші кисню і горючого газу. Однак цей метод дозволяє одержувати не порошки, а скляні вироби визначеної, простої геометричної форми. До подібного роду виробам простої геометричної форми відносяться оптичні стекла і лінзи. Цим же методом можна також одержувати скляні вироби з високим ступенем чистоти, що служать заготовками для наступного виготовлення з них волоконних світловодів шляхом витягування. Скляні вироби простої геометричної форми для виготовлення з них скляних виробів будь-якої довільної форми необхідно спочатку подрібнювати в порошок, а потім диспергувати, формувати і спекати. Однак подібна технологія пов'язана з домішками, що забруднюють порошок, що у великій кількості попадають у нього головним чином на стадії здрібнювання скляного виробу. Інший недолік цього методу полягає в тому, що для одержання продукту з особливо високим ступенем чистоти потрібно використовувати дорогі високочисті органосилани, наприклад октаметилциклотетrasilоксан (ОМЦТС).

Шари з високочистого SiO₂ можна також одержувати осадженням на високочисті підкладки (наприклад методом хімічного осадження з газової фази в плазмі або зовнішнього парової фази осадження в плазмі, [GB 2208114, EP 1069083]. Один з основних недоліків подібного способу одержання високочистого діоксиду кремнію полягає в досить

низькій швидкості його осадження, що складає лише 150нм/хв [див, наприклад, J.C. Alonso і ін., J.Vac. Sci. Technol. A13(6), 1995, с. 2924 і далі]. Крім цього практична реалізація методів, заснованих на осадженні шарів, пов'язана з високими виробничими витратами. Крім того, цими методами неможливо одержувати високочистий діоксид кремнію у виді порошку. \ Простою альтернативою розглянутим вище методам є одержання діоксиду кремнію в полум'ї. В даний час відомі 2 різних підходи по одержанню діоксиду кремнію подібним методом. Згідно [JP 5-193908 (фірма Toyota/ShinEtsu)] високочистий діоксид кремнію можна одержувати окислюванням високочистого порошкового елементарного кремнію його спалюванням у полум'ї C₃H_{2n+2}/O₂, при цьому C₃H_{2n+2} потрібен тільки для запалення горючої суміші. Однак безпосередньо в самій цій публікації говориться про проблему, що виникає при здійсненні цього способу, яка полягає в тому, що велика кількість часток залишається по завершенні реакції незгорілими. При цьому досить складно забезпечити повне окислювання вихідних часток по всій їх товщі, якщо тільки вони не є винятково дрібними (0,2мкм); Однак і в цьому випадку настільки дрібні частки Si практично неможливо одержати з досить високим ступенем чистоти.

В іншому варіанті з SiCl₄ можна на першій стадії шляхом його гідролізу в полум'ї горючого газу одержувати димоподібний (аерозольний) порошок діоксид кремнію, а потім переводити його шляхом спікання на другій стадії в сплавлений порошок діоксид кремнію. Під вираженням "димоподібний (аерозольний) діоксид кремнію" мається на увазі одержуваний перетворенням силанів у високотемпературному полум'ї високодисперсний порошок, крупність часток якого лежить у нанометровому діапазоні і який звичайно представлений у виді міцних агрегатів і агломератів. Типовим прикладом димоподібного діоксиду кремнію служить продукт AeroSil® OX 50, що випускається фірмою Degussa, з питомою Бет-поверхнею, що дорівнює 50м²/г. Під "сплавленим діоксидом кремнію" мається на увазі крупнозернистий скляний порошок зі сферичними частками. Типовим прикладом сплавленого діоксиду кремнію служить продукт Excelica® SE-15, що випускається фірмою Tokuyama, із середньою крупністю часток, що дорівнює 15мкм.

Відповідно до [US 5063179 (фірма Cabot)] димоподібний діоксид кремнію на другій стадії описаного вище способу (тобто при одержанні сплавленого діоксиду кремнію) пропонується диспергувати у воді, фільтрувати, сушити, додатково очищати за допомогою SOCl₂ або Cl₂ і спекати у печі. Однак і в цьому випадку концентрація домішок в одержаному таким шляхом продукті, таких як Na і Fe, складає порядку 1част./млн (при загальному вмісті домішок менш ніж 50част./млн), тобто все ще залишається досить високою.

Згідно [JP 59-152215 і JP 5-330817 (фірма Nippon AeroSil)] димоподібний порошок діоксид кремнію на другій стадії описаного вище способу (тобто при одержанні сплавленого діоксиду кремнію) пропонується диспергувати, наприклад, без-

посередньо за допомогою шнекового транспортера, подавати в полум'я гримучого газу і спікати з одержанням сплавленого порошкового діоксиду кремнію.

Відповідно до [JP 5-301708 і JP 62-270415 (фірма Tokuyama)] для одержання сплавленого діоксиду кремнію високочистий димоподібний діоксид кремнію пропонується обробляти парами H_2O , охолоджувати, псевдозріджувати і для спікання подавати за допомогою шнекового транспортера в полум'я гримучого газу.

В продукті, що одержаний описаними вище методами, тобто в сплавленому діоксиді кремнію, загальний вміст домішок, до яких відносяться елементи Cu, Fe, Ti, Al, Ca, Mg, Na, K, Ni, Cr і Li, перевищує 1000 част./млрд. Відповідно до описаних вище методів для диспергування і транспортування димоподібного порошкового діоксиду кремнію використовується, наприклад, шнековий транспортер. Шнек являє собою рухливу деталь, що при контакті з порошковим діоксидом кремнію піддається зносу, що виявляється насамперед у зоні кромки його гвинта. У результаті цього шнек забруднює порошковий діоксид кремнію. Крім шнека з абразивними частками діоксиду кремнію контактують і внаслідок цього піддаються інтенсивному зносу й інші компоненти установки. Як приклад подібних компонентів можна назвати насамперед сопло пальника, через яке порошковий діоксид кремнію проходить з особливо високою швидкістю.

В основу даного винаходу було покладено завдання одержати порошковий діоксид кремнію з особливо високим ступенем чистоти. Ще одне завдання даного винаходу полягало в розробці способу і пристрою для рентабельного одержання пропонованого у винаході порошку. Перше із зазначених вище завдань вирішується за допомогою порошкового діоксиду кремнію, загальний вміст домішок у якому складає менш ніж 500 част./млрд.

У кращому варіанті загальний вміст домішок у пропонованому у винаході порошковому діоксиді кремнію складає менш ніж 150 част./млрд. Найбільш кращим є порошок, загальний вміст домішок у якому складає менш ніж 150 част./млрд, з яких на частку Si припадає менш ніж 1 част./млрд, на частку Fe припадає менш ніж 25 част./млрд, на частку Ni припадає менш ніж 2 част./млрд, на частку Cr припадає менш ніж 2 част./млрд, на частку Ti припадає менш ніж 3 част./млрд, на частку Al припадає менш ніж 31 част./млрд, на частку Ca припадає менш ніж 65 част./млрд, на частку Mg припадає менш ніж 12 част./млрд, на частку Na припадає менш ніж 12 част./млрд, на частку K припадає менш ніж 6 част./млрд, а на частку Li припадає менш ніж 1 част./млрд, і який крім цього не містить вуглець.

Вміст домішок визначають мас-спектроскопічним аналізом з індуктивно-зв'язаною плазмою (з використанням приладу типу ICP-MS HP4500), межа виявлення при якому складає менш ніж 1 част./млрд. Порошковий діоксид кремнію може являти собою і димоподібний, і сплавлений діоксид кремнію.

Питома БЕТ-поверхня у часток димоподібного діоксиду кремнію переважно складає від 50 до $300\text{ м}^2/\text{г}$, найбільш краще від 150 до $250\text{ м}^2/\text{г}$. Крупність первинних часток при цьому складає від 1 до 1000 нм, краще від 5 до 100 нм, найбільш краще від 10 до 30 нм.

Середня крупність часток сплавленого порошкового діоксиду кремнію переважно складає від 100 до 200 мкм, більш краще від 1 до 200 мкм, найбільш краще від 5 до 40 мкм. Крім цього подібний порошок у кращому варіанті характеризується вузькими межами його гранулометричного складу при величині $D(95)-D(5)$, що дорівнює менш ніж 50 мкм, більш краще при величині $D(95)-D(5)$, що дорівнює менш ніж 35 мкм, наприклад, при середній крупності часток $D(50)$, що дорівнює 15 мкм, середній крупності часток $D(5)$, що дорівнює 1 мкм, і середній крупності часток $D(95)$, що дорівнює 50 мкм, більш краще при середній крупності часток $D(5)$, що дорівнює 3 мкм, і середній крупності часток $D(95)$, що дорівнює 35 мкм (вимірюваної за допомогою приладу CILAS 715). Завдяки вузьким межам гранулометричного складу пропонованого у винаході продукту відпадає необхідність у введенні додаткових технологічних стадій, таких як просівання, а сам порошок можна безпосередньо направляти на наступну переробку. При однорідному гранулометричному складі сплавленого порошкового діоксиду кремнію, одержаного, наприклад, відповідно до прикладу 4, свідчить наведене на Фіг.6 зображення.

Частки пропонованого у винаході сплавленого діоксиду кремнію переважно мають сферичну морфологію і представлені в цілком оклованому виді. Ці частки на відміну від порошків, які одержують за допомогою золь-гелевого процесу, не мають пазирів і вуглецевих домішок, наявність яких у готовому продукті обумовлена використанням у цьому процесі органічних розчинників, диспергаторів і модифікаторів реологічних властивостей.

Пропонований у винаході високочистий димоподібний і сплавлений порошковий діоксид кремнію може використовуватися у всіх зазначених вище при описі рівня техніки областях. Пропоновані у винаході порошки придатні переважно для виготовлення формованих виробів, як це описано, наприклад, у [DE 19943103 (фірма Wacker Chemie GmbH)].

Пропонований у винаході порошок краще одержувати способом, що полягає в одержанні високочистого димоподібного порошкового діоксиду кремнію шляхом гідролізу високочистого $SiCl_4$ і який відрізняється тим, що $SiCl_4$ піддають гідролізу до димоподібного порошкового діоксиду кремнію в пристрої з поверхнею, що не містить метал. Високочистий $SiCl_4$ піддають гідролізу в полум'ї. Подібне полум'я складається із кисневмісного газу і газу, вибраного з групи, що включає вуглеводень і водень, краще з повітря або кисню і газу, вибраного з групи, що включає метан, пропан і водень, найбільш краще з кисню і водню. Краще проводити гідроліз у полум'ї H_2/O_2 . В іншому варіанті гідроліз проводять у плазмі, краще у високочастотній плазмі.

Процес осадження димоподібного порошкового діоксиду кремнію також краще проводити в пристрої з поверхнею, що не містить метал.

Як едукти можуть використовуватися також силани, кремнійорганічні сполуки і галогеновані силани з вмістом домішок менш ніж 100 част./млрд.

Краще використовувати як едукт SiCl_4 з вмістом домішок менш ніж 100 част./млрд, найбільш краще SiCl_4 з зазначеним в таблиці 1 ступенем чистоти.

З пропонованого у винаході димоподібного порошкового діоксиду кремнію шляхом його спікання можна одержати також пропонований у винаході високочистий сплавлений порошковий діоксид кремнію.

У кращому варіанті високочистий димоподібний порошковий діоксид кремнію піддають спіканню в пристрої, аналогічному тому, що використовувався для одержання пропонованого у винаході димоподібного порошкового діоксиду кремнію, у полум'ї $\text{H}_2/\text{C} > 2$ або за допомогою високочастотної плазми. Для регулювання крупності часток сплавленого порошкового діоксиду кремнію до димоподібного діоксиду кремнію додатково можна додавати визначену кількість води.

Щоб уникнути забруднення одержуваного продукту присутніми в навколишньому середовищі елементами, такими як Na, K, Mg або Ca, краще працювати в умовах чистого приміщення, відповідно в умовах ламінарного потоку.

У цьому випадку пропонований у винаході спосіб здійснюють в умовах чистого приміщення з класом чистоти від 100000 до 1, краще від 10000 до 100, найбільш краще 1000.

Альтернативно проведенню пропонованого у винаході способу в умовах чистого приміщення його можна також проводити при тиску від 0,913 до 1,513 бар, краще від 1,013 до 1,413 бар, найбільш краще від 1,020 до 1,200 бар. Створення в установці підвищеного тиску дозволяє запобігти попаданню в неї домішок, що забруднюють продукт.

При одержанні пропонованого у винаході порошку в полум'ї H_2/O_2 пропонований у винаході пристрій для проведення цього процесу являє собою сопло пальника, що містить зовнішню трубку і розташовану усередині неї внутрішню трубку, через яку подається едукт, вибраний із групи, що включає SiCl_4 , суміш SiCl_4 з O_2 , димоподібний діоксид кремнію і суміш димоподібного діоксиду кремнію з O_2 , і який відрізняється тим, що внутрішня трубка виконана із кремнієвмісного матеріалу з кремнієм як основний компонент, наприклад із кварцового скла, сплавленого кварцу, SiC , Si_3N_4 , емалі і елементарного кремнію.

Внутрішню трубку краще виготовляти з кремнієвмісного матеріалу, що містить кремній як основний компонент і являє собою, наприклад, кварцове скло, сплавлений кварц, SiC , Si_3N_4 , емаль або елементарний кремній і поверхня якого очищена хлорвмісним газом, таким, наприклад, як SOCl_2 , HCl або Cl_2 .

У більш кращому варіанті внутрішня трубка сопла пальника виготовлена із кварцового скла або з матеріалу, поверхня якого покрита кварцо-

вим склом, що при цьому в найбільш кращому варіанті очищено хлорвмісним газом, таким, наприклад, як SOCl_2 , HCl або Cl_2 .

В найкращому варіанті все сопло пальника пропонується виготовляти з кварцового скла або з матеріалу з покритою кварцовим склом поверхнею. Чистоту одержуваного пропонованим у винаході способом продукту можна додатково підвищити, якщо кварцове скло, з якого виготовлене сопло пальника, або кварцове скло, яким покрита поверхня матеріалу, з якого виготовлене сопло пальника, очищене при цьому за допомогою, наприклад, SOCl_2 , HCl або Cl_2 .

При виготовленні з кварцового скла тільки внутрішньої трубки для подачі димоподібного діоксиду кремнію, відповідно SiCl_4 і при виготовленні іншої частини сопла пальника, наприклад, із сталі чистота одержуваного з використанням подібного сопла порошку хоча і виявляється трохи нижче чистоти порошку, одержуваного з використанням цілком виготовленого з кварцового скла сопла пальника, однак усе ще залишається вище чистоти відомого порошкового діоксиду кремнію.

Відповідно з цим даний винахід відноситься також до сопла пальника, що містить зовнішню трубку і розташовану усередині неї внутрішню трубку і який відрізняється тим, що внутрішня трубка виготовлена з кремнієвмісного матеріалу з кремнієм як основний компонент. Такий матеріал переважно вибраний із групи, що включає кварцове скло, сплавлений кварц, SiC , Si_3N_4 , емаль і елементарний кремній. У кращому варіанті пропоноване у винаході сопло пальника виготовлене з матеріалу, вибраного з групи, яка включає кварцове скло, сплавлений кварц, SiC , Si_3N_4 , емаль і елементарний кремній, найбільш краще з кварцового скла.

Пропоноване у винаході сопло пальника в кращому варіанті являє собою сопло без попереднього змішування горючих газів. За допомогою подібного сопла горючі гази H_2 і O_2 подаються роздільно в камеру згорання. В одному із варіантів виконання пропонованого у винаході сопла 1 пальника, SiCl_4 , відповідно димоподібний діоксид кремнію попередньо змішується у форкамері 7 з одним з горючих газів, переважно з O_2 , і подається в камеру згорання. У цьому випадку сопло пальника складається з внутрішньої трубки 5, що служить для подачі суміші з O_2 і димоподібного діоксиду кремнію (або SiCl_4), і зовнішньої трубки 6, що служить для подачі H_2 (Fig.3 і 4).

В іншому варіанті виконання пропонованого у винаході сопла 1 пальника, воно забезпечує роздільну подачу всіх реагентів (H_2 , O_2 , SiCl_4 , відповідно димоподібного діоксиду кремнію) у камеру згорання. У цьому випадку сопло пальника складається з концентрично розташованих трубок 2, 3, 4, що служать відповідно для подачі димоподібного діоксиду кремнію (або SiCl_4), O_2 і H_2 . Подібне сопло пальника в одному з можливих варіантів його конструктивного виконання у відповідності з цим варіантом складається з внутрішньої трубки, що служить для подачі димоподібного діоксиду кремнію (або SiCl_4), середньої трубки, що служить

для подачі O_2 і зовнішньої трубки, що служить для подачі H_2 (Fig.1).

Для одержання пропонованого у винаході порошку в полум'ї H_2/O_2 краще використовувати палик 10, оснащений декількома пропонованими у винаході соплами 1. Палик з одним соплом (Fig.1) дозволяє одержувати порошок з вузькими межами гранулометричного складу, палик з декількома соплами, утвореними 3-ма концентричними трубками для подачі едуктів (Fig.2), дозволяє одержувати порошок з особливо вузькими межами гранулометричного складу, а палик з декількома соплами, утвореними 2-ма концентричними трубками 5, 6 для подачі едуктів (Fig.3 і 4), і з форкамерою для попереднього змішування O_2 з димоподібним діоксидом кремнію, дозволяє одержувати порошок з найбільш вузькими межами гранулометричного складу. Палик подібної конструкції забезпечує оптимальний гомогенний розподіл $SiCl_4$ (відповідно димоподібного порошкового діоксиду кремнію при одержанні сплавленого порошкового діоксиду кремнію) у полум'ї.

Відповідно до цього в даному винаході пропонується також палик 10, що містить від 1 до 30, краще від 6 до 13, більш краще 7, пропонованих у винаході сопел. Звернену до камери згоряння поверхню палика також краще виконати з кварцового скла або покрити ним. Подібний палик 10 з 7-ма пропонованими у винаході соплами 1 показана на Fig.4. На Fig.3 такий палик схематично показаний у виді зверху. На Fig.2 у виді зверху схематично показаний палик з 7-ма соплами, через які всі 3 едукти подаються в камеру згоряння, як уже зазначалося вище, роздільно. У варіанті виконання пропонованого у винаході сопла палика з попереднім змішуванням O_2 і димоподібного порошкового діоксиду кремнію перед їх подачею в камеру згоряння додатково поліпшується диспергування димоподібного діоксиду кремнію в полум'ї.

При одержанні пропонованого у винаході порошку в плазмі пропонований у винаході пристрій для проведення цього процесу являє собою плазмовий палик 11, що містить сопло 12 для подачі порошку, проміжну трубку 13 і зовнішню трубку 14 (Fig.5), при цьому поверхня сопла для подачі порошку, проміжної трубки і зовнішньої трубки виконана з кремнієвмісного матеріалу з кремнієм як основний компонент або покрита таким матеріалом. Поверхню зазначених компонентів плазмового палика краще виконувати з матеріалу, обраного з групи, яка включає кварцове скло, плавлений кварц, SiC , Si_3N_4 , емаль і елементарний кремній. Виконану з подібного матеріалу поверхню цих компонентів плазмового палика краще очищувати газом, таким як $SOCl_2$, Cl_2 або HCl . Сопло для подачі порошку служить для дозованої подачі через нього $SiCl_4$, відповідно димоподібного порошкового діоксиду кремнію, проміжна трубка 13 служить для дозованої подачі через неї O_2 як плазмоутворюючого газу, а зовнішня трубка служить для дозованої подачі через неї O_2 і H_2 , що утворюють у суміші між собою захисний газ. У найбільш кращому варіанті виконання плазмового палика поверхня його сопла для подачі порош-

ку, проміжної трубки і зовнішньої трубки виконана з кварцового скла або покрита ним.

В найкращому варіанті поверхня плазмового палика виконана з кварцового скла або покритий ним. Плазмовий палик 11 має далі індуктивну котушку 15 з системою 16 водяного охолодження і водяну охолоджену сорочку 17.

Пропонований у винаході пристрій дозволяє безпосередньо одержувати високочисті порошки. При цьому відпадає необхідність піддавати продукт звичайно необхідному додатковому очищенню. Використання палика з пропонованим у винаході соплом дозволяє одержувати димоподібний і сплавлений порошковий діоксид кремнію з особливо високим ступенем чистоти (таблиця 1), що неможливо досягти при одержанні подібних порошків традиційними методами. Ступінь чистоти продукту можна додатково підвищити спалюванням компонентів в умовах чистого приміщення з використанням палика із соплом із кварцового скла. Крім цього всім поверхням установки для одержання пропонованого у винаході димоподібного або сплавленого порошкового діоксиду кремнію, що контактує з порошковим едуктом або з пропонованим у винаході продуктом, краще надати властивості, що виключають його забруднення домішками. Відповідно до цього пристрій для одержання пропонованого у винаході порошкового діоксиду кремнію в кращому варіанті відрізняється тим, що всі його контактуючі з порошковим діоксидом кремнію поверхні не містять металів. До складу установки для одержання порошкового діоксиду кремнію входять, як відомо, а) дозатор, б) палик, в) камера згоряння, г) циклон і д) бункер. У процесі одержання димоподібного діоксиду кремнію на ділянці між циклоном і бункером, крім того, звичайно знаходиться камера з псевдозрідженим шаром.

З урахуванням цього зазначені вище матеріали, що використовуються для виготовлення пропонованого у винаході сопла палика, краще використовувати і для виконання з них поверхонь дозатора, камери згоряння, циклона, камери з псевдозрідженим шаром і бункера. В іншому варіанті поверхні дозатора і бункера можна також виконати винятково із синтетичного полімерного матеріалу. Як такі синтетичні полімерні матеріали можна використовувати, наприклад, перфторалкоксиполімер (ПФА), політетрафторетилен (ПТФЕ), поліхлортрифторетилен Halar®E, склопластик (склонаповнену поліефірну смолу) і поліпропілен (ПП). На ділянці розташування дозатора перевагу варто віддавати подачі порошкового діоксиду кремнію без застосування рухомих деталей, наприклад використовувати систему його пневматичної подачі стисненим повітрям.

На прикладених до опису кресленнях показано:

на Fig.1 - вихідна сторона палика, виконаної у вигляді 3-соплового трубчастого палика без попереднього змішування O_2 з $SiCl_4$, відповідно з димоподібним діоксидом кремнію,

на Fig.2 - вихідна сторона палика з 7-ма соплами без попереднього змішування O_2 з $SiCl_4$, відповідно з димоподібним діоксидом кремнію,

на Фіг.3 - вихідна сторона пальника з 7-ма соплами з попереднім змішанням O_2 з $SiCl_4$, відповідно з димоподібним діоксидом кремнію,

на Фіг.4 - пальник з 7-ма соплами з кварцового скла з попереднім змішанням O_2 з $SiCl_4$, відповідно з димоподібним діоксидом кремнію,

на Фіг.5 - плазмовий пальник і

на Фіг.6 - сплавлений порошковий діоксид кремнію, одержаний у прикладі 4.

Нижче винахід пояснюється на прикладах.

Приклад 1: Одержання димоподібного порошкового діоксиду кремнію із $SiCl_4$ у полум'ї гримучого газу без створення умов чистого приміщення.

Для одержання димоподібного порошкового діоксиду кремнію із $SiCl_4$ реагенти $SiCl_4$, O_2 і H_2 подають у камеру згоряння через виконане з кварцового скла сопло без попереднього змішання. Реакцію проводять при подачі $SiCl_4$ з витратою 16,6г/хв, при подачі O_2 з витратою 6,3л/хв і при подачі H_2 з витратою 8,9л/хв. У камері згоряння підтримують підвищений тиск, що складає 20мбар. Результати аналізу одержаного в цьому прикладі продукту наведені в таблиці 1.

Приклад 2: Одержання димоподібного порошкового діоксиду кремнію із $SiCl_4$ у полум'ї гримучого газу в умовах чистого приміщення.

Для одержання димоподібного порошкового діоксиду кремнію із $SiCl_4$ реагенти $SiCl_4$, O_2 і H_2 подають у камеру згоряння через виконане з кварцового скла сопло без попереднього змішання. Реакцію проводять при подачі $SiCl_4$ з витратою 16,6г/хв, при подачі O_2 з витратою 6,3л/хв і при подачі H_2 з витратою 8,9л/хв. Вся установка знаходиться в чистому приміщенні з класом чистоти 10000. Результати аналізу одержаного в цьому прикладі продукту наведені в таблиці 1.

Приклад 3: Одержання сплавленого порошкового діоксиду кремнію із димоподібного порошкового діоксиду кремнію в полум'ї гримучого газу без створення умов чистого приміщення.

Для одержання сплавленого порошкового діоксиду кремнію із димоподібного порошкового діоксиду кремнію реагенти, якими є димоподібний порошок діоксид кремнію, O_2 і H_2 , подають у камеру згоряння через виконане з кварцового скла сопло без попереднього змішання. Реакцію проводять при подачі H_2 з витратою 180л/хв, при подачі O_2 з витратою 90л/хв і при подачі димоподібного порошкового діоксиду кремнію з витратою 60,3г/хв. У камері згоряння підтримують підвищений тиск, що складає 40мбар. Результати аналізу одержаного в цьому прикладі продукту наведені в таблиці 1.

Приклад 4: Одержання сплавленого порошкового діоксиду кремнію із димоподібного порошкового діоксиду кремнію в полум'ї гримучого газу в умовах чистого приміщення.

Для одержання сплавленого порошкового діоксиду кремнію із димоподібного порошкового діоксиду кремнію попередньо змішані реагенти, якими є димоподібний порошок діоксид кремнію, O_2 і H_2 , подають у камеру згоряння через сопло з кварцового скла. Реакцію проводять при подачі H_2 з

витратою 180л/хв, при подачі O_2 з витратою 90л/хв і при подачі димоподібного порошкового діоксиду з витратою 60,3г/хв. Вся установка знаходиться в чистому приміщенні з класом чистоти 10000. Результати аналізу одержаного в цьому прикладі продукту наведені в таблиці 1.

Приклад 5: Одержання сплавленого порошкового діоксиду кремнію із димоподібного порошкового діоксиду кремнію у високочастотній плазмі в умовах чистого приміщення.

Для одержання сплавленого порошкового діоксиду кремнію із димоподібного порошкового діоксиду кремнію реагенти, якими є димоподібний порошок діоксид кремнію, повітря і H_2 , подають у камеру згоряння через пальник, що складається з циліндрів або трубок із кварцового скла. Реакцію проводять при подачі O_2 як основного плазмують-ворюючого газу з витратою 45л/хв, при подачі O_2 і H_2 як захисного газу з витратою 90л/хв і 25 л/хв відповідно і при дозованій подачі димоподібного порошкового діоксиду кремнію через сопло для подачі порошку з витратою 15кг/ч. Тиск у камері згоряння складає 300торр, а загальна потужність високочастотної плазми складає 90 кВт. У даному випадку мова йде про високочастотну плазму, яку одержують на основі відомого фахівцям принципу твердотільної технології. Вся установка знаходиться в чистому приміщенні з класом чистоти 10000. Результати аналізу одержаного в цьому прикладі продукту наведені в таблиці 1.

Приклад 6: Одержання сплавленого порошкового діоксиду кремнію із димоподібного порошкового діоксиду кремнію в полум'ї гримучого газу в умовах чистого приміщення з використанням пальника зі стандартним соплом, виготовленим не з кварцового скла.

Для одержання сплавленого порошкового діоксиду кремнію із димоподібного порошкового діоксиду кремнію попередньо змішані реагенти, якими є димоподібний порошок діоксид кремнію, O_2 і H_2 , подають у камеру згоряння через сопло з високоякісної сталі. Реакцію проводять при подачі H_2 з витратою 180л/хв, при подачі O_2 з витратою 90л/хв і при подачі димоподібного порошкового діоксиду з витратою 60,3г/хв. Вся установка знаходиться в чистому приміщенні з класом чистоти 10000. Результати аналізу одержаного в цьому прикладі продукту наведені в таблиці 1.

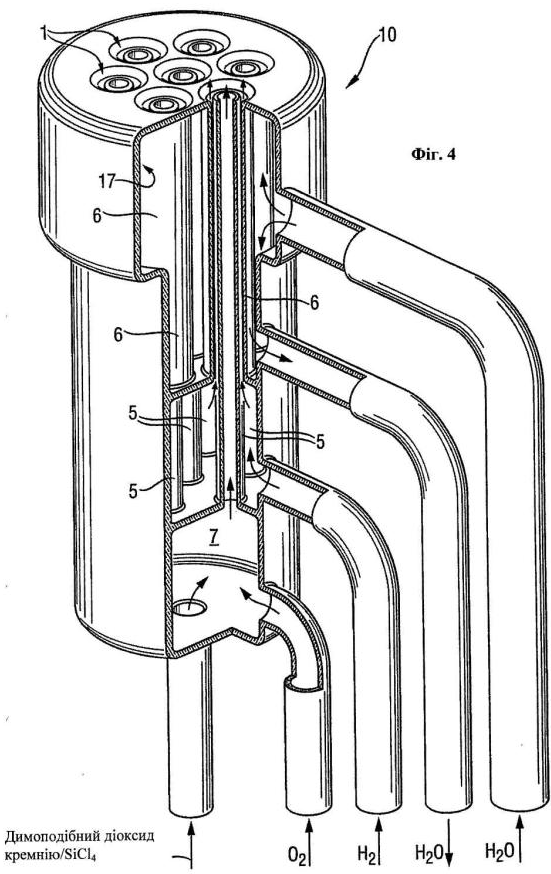
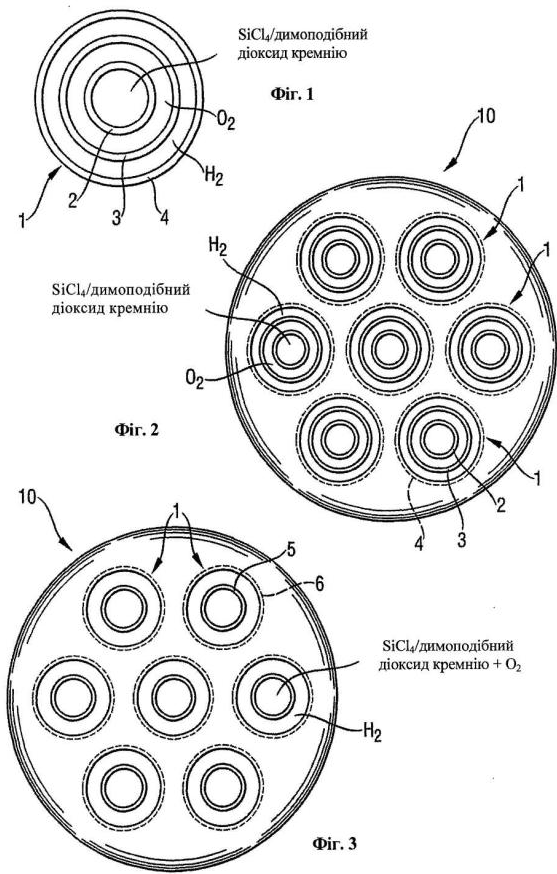
Порівняльний приклад 7: Одержання сплавленого порошкового діоксиду кремнію з димоподібного порошкового діоксиду кремнію в полум'ї гримучого газу відповідно до [JP 59-152215].

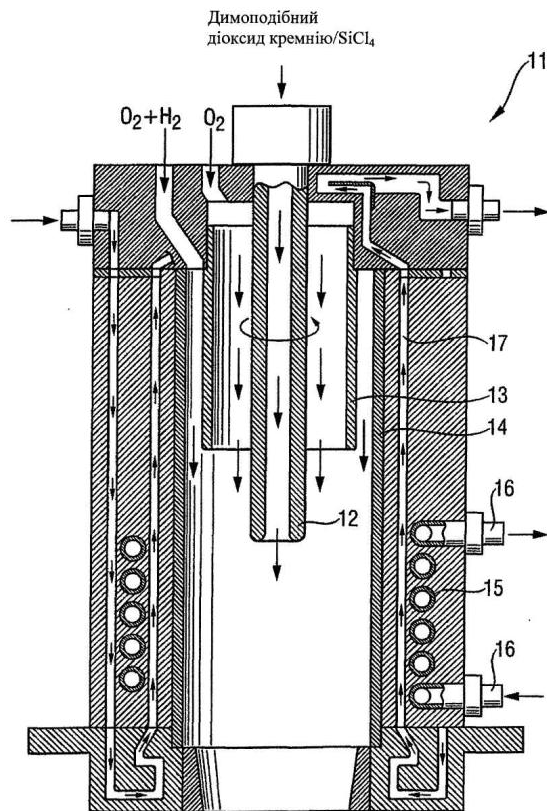
Димоподібний порошок діоксид кремнію з високим ступенем чистоти шнековим транспортером подають у потоці кисню в трубчастий пальник. Такий пальник складається з 3 трубок, при цьому H_2 подають у камеру згоряння через внутрішню і зовнішню трубки з витратою 7,6м³/год, а через середню трубку подають O_2 з витратою 3,8м³/год і димоподібний порошок діоксид кремнію з витратою 1,8 кг/год. Результати аналізу одержаного в цьому прикладі продукту наведені в таблиці 1.

Таблиця 1

Вміст домішок у част./млрд в одержаному у відповідному прикладі продукті, а також у використовуваному SiCl₄, визначений мас-спектрометричним аналізом з індуктивно-зв'язаною плазмою

Приклад	Cu	Fe	Ti	Al	Ca	Mg	Na	K	Ni	Cr	Li
1	<1	22	2	24	54	9	8	5	2	2	<1
2	<1	10	<1	10	11	2	4	1	<1	<1	<1
3	<1	25	2	31	64	11	11	5	2	2	<1
4	<1	10	<1	9	13	3	5	1	<1	<1	<1
5	<1	12	<1	15	14	3	6	1	<1	<1	<1
6	<1	250	4	63	15	7	7	2	43	27	<1
7	4	730	<1	62	66	134	19	9	167	235	<1
SiCl ₄	<1	10	<1	3	8	<1	3	2	<1	<1	<1





Фиг. 5

Фиг. 6

