

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 712 802**

51 Int. Cl.:

C01B 33/141 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.04.2014 PCT/US2014/034531**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.10.2014 WO14172556**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.04.2014 E 14785328 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.11.2018 EP 2986670**

54 Título: **Método de preparación de un sol de sílice**

30 Prioridad:

17.04.2013 US 201361812936 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

14.05.2019

73 Titular/es:

**SILBOND CORPORATION (100.0%)
9901 Sand Creek Highway
Weston, MI 49289, US**

72 Inventor/es:

**WARNSHUIS, KENNETH;
HAAG, GEORGE;
RAU, PETER y
HIRSCH, KEITH**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 712 802 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método de preparación de un sol de sílice

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un método de producción de un material de sol de sílice. El material de sol de sílice es un sol coloidal de alta pureza que tiene un único pico de tamaños de distribución de partícula promedio.

10 Antecedentes para la invención

Son posibles varios procesos para preparar un sol coloidal, sin embargo, la mayoría de estos procesos dan como resultado tamaños de partícula que tienen múltiples picos, creando una amplia disparidad de tamaños de partícula. Actualmente, hay una alta demanda de un sol coloidal de alta pureza que contenga pocas impurezas para diversos usos, particularmente en la industria de la electrónica. Un sol coloidal puede usarse para una variedad de procesos, incluyendo el pulido final de obleas, tales como obleas de silicio para dispositivos semiconductores, porque el sol coloidal de alta pureza no contamina las obleas de silicio. Un sol coloidal con partículas de sílice pequeñas tiene una alta capacidad de precisión de los materiales de pulido que se requieren que no produzcan arañazos y estén microestructurados. Por tanto, es necesario un sol coloidal altamente concentrado con una distribución de picos generalmente de un único tamaño consistente de partículas de sílice pequeñas, controlándose de manera precisa el tamaño de las partículas de sílice. Los métodos actuales de preparación de un sol coloidal crean partículas con un tamaño tan diferente, que proporcionan diferentes propiedades de pulido, y la mayoría del sol coloidal tiene al menos dos distribuciones de pico de tamaños de partícula, tal como se ilustra en la Fig. 1. Más específicamente, es deseable un sol coloidal que tiene tamaños de partícula conocidos, porque las características de pulido del sol coloidal pueden usarse repetidamente en el pulido de obleas de silicio de alta precisión, con resultados consistentes.

Aunque existen varios procesos para producir un sol coloidal, la mayoría de los mismos tienen tres problemas principales. El primer problema, tal como se estableció anteriormente, es que la mayoría de los soles coloidales dan como resultado distribuciones de múltiples picos de tamaño de partícula, es decir, los tamaños de partícula cuando se representan gráficamente para la intensidad frente al tamaño, tal como se ilustra en la Fig. 1, incluyen al menos dos picos, de modo que normalmente al menos se producen dos picos grandes de tamaños de partícula. Además, tal como se ilustra en la Fig. 1, la mayoría de los métodos actuales crean un pico para partículas más grandes y un pico para partículas más pequeñas, siendo un pico mayor que el otro pico. Aunque estas composiciones de tamaño de partícula de pico doble pueden prepararse repetidamente, lo que permite cierta consistencia en el pulido, no son deseables como composición de tamaño de partícula de un único pico para su uso en pulido. Incluso si se obtiene una distribución de tamaño de un único pico para los soles de sílice actuales, el punto central del pico de distribución de tamaño varía de lote a lote, pudiendo los soles de sílice actuales obtener en el mejor de los casos un tamaño de ± 10 nm, lo que para partículas de 50 - 70 nm (un tamaño común) es una varianza de hasta el 20% en los tamaños, lo que crea características de rendimiento sustancialmente diferentes.

En segundo lugar, el tamaño de las partículas se controla normalmente para proporcionar características de pulido deseadas; sin embargo, muchos de los procesos para controlar el tamaño de partícula de un sol coloidal usan componentes que se consideran impurezas cuando se usan en combinación con dispositivos semiconductores. Como tales, estos procesos no son deseables para soles coloidales que deben usarse con dispositivos semiconductores. Los metales traza también pueden provocar características de pulido no deseables y variables.

En tercer lugar, la mayoría de los productos de sol coloidal tienen la tendencia a crecer en tamaño de partícula con el tiempo, lo que crea características de pulido inesperadas. La tasa de crecimiento puede variar de manera inconsistente dependiendo de las condiciones de almacenamiento y transporte y del tiempo desde la fabricación, lo que provoca inconsistencias en las características de pulido incluso para soles coloidales de la misma composición e incluso en ocasiones del mismo lote. Por tanto, todos los factores desde el almacenamiento hasta el transporte hasta el almacenamiento en la instalación de uso final tienen que controlarse estrictamente para garantizar una calidad consistente, lo cual es muy caro. Además, es difícil ordenar grandes cantidades y almacenar tales cantidades, usarlas y sacarlas del almacenamiento a lo largo de un periodo de tiempo debido a la tendencia de las partículas a crecer en tamaño con el tiempo.

Además, muchos de los intentos por controlar el tamaño de partícula y reducir las características de crecimiento tras la fabricación del sol coloidal aumentan la viscosidad del sol coloidal, lo que reduce la capacidad del sol coloidal para pulir semiconductores de manera eficaz.

Existen otros problemas con la mayoría de los soles de sílice que están disponibles actualmente. Muchos soles de sílice incluyen sodio, que se considera una impureza no deseable para muchos usos en la industria de la electrónica. Muchos soles de sílice también requieren un intervalo estrecho de temperaturas de almacenamiento y de transporte específicas, de modo que la calidad del sol no se degrade. Los soles actuales experimentan problemas de calidad cuando la temperatura cae por debajo de los 5°C, y no debe permitirse que el sol de sílice se congele. Estas limitaciones de temperatura pueden requerir un transporte calentado o enfriado, el cual es difícil o caro.

5 El documento JP2013/033897 describe un método de pulido químico y mecánico para pulir un sustrato semiconductor, que incluye fijar una almohadilla de pulido a una placa superficial; y poner el sustrato semiconductor en contacto con una capa de pulido de la almohadilla de pulido, al tiempo que se suministra una dispersión acuosa para el pulido químico-mecánico a la capa de pulido. La dispersión acuosa para el pulido químico-mecánico contiene (A) partículas de sílice y (B) un compuesto que tiene dos o más grupos carboxilo.

10 En vista de los problemas anteriores, esta invención proporciona un método de producción de un sol coloidal altamente concentrado, de alta pureza, con estabilidad a largo plazo, estabilidad del tamaño de partícula a largo plazo y baja viscosidad, permitiendo el almacenamiento a largo plazo tras la producción y características de rendimiento consistentes. La invención también proporciona la capacidad de controlar el tamaño de partícula para que haya predominantemente un único pico de tamaños de partícula, permitiendo de ese modo productos de propiedades de pulido excepcionales para la industria de los semiconductores.

15 Descripción de las figuras

La Fig. 1 es una gráfica que muestra picos dobles de tamaño de partícula antes de la etapa de ajuste;

20 la Fig. 2 es una gráfica que muestra un único pico de tamaño de partícula tras la etapa de ajuste; y

la Fig. 3 es un diagrama de flujo.

Sumario de la invención

25 La presente invención se refiere a un método de producción de un material de sol de sílice, comprendiendo dicho método las etapas de:

30 hidrolizar una fuente de sílice para crear un sol de sílice en una disolución de KOH, siendo dicha fuente de sílice un ortosilicato de tetraalquilo seleccionado del grupo que consiste en ortosilicato de tetrapropilo (TPOS), ortosilicato de tetraisopropilo (TiPOS), ortosilicato de tetrabutilo (TBOS), ortosilicato de tetraetilo (TEOS) y ortosilicato de tetrametilo (TMOS), y a un pH de al menos 9,0;

destilar el sol de sílice; y

35 ajustar el tamaño de partícula para crear un único pico de distribución de tamaño a través del ajuste del pH del sol de sílice de básico a ácido y de vuelta a básico, produciéndose dicha etapa de hidrólisis a un pH de 9,0 a 11,0 y reduciendo dicha etapa de ajuste el pH hasta de 6,0 a 7,0 y aumentando entonces el pH hasta de 9,0 a 11,0.

40 La etapa de hidrólisis se produce a un pH de al menos 9,0, normalmente de aproximadamente 9,0 a 11, preferiblemente de 9,5 a 10,5, más preferiblemente de 9,6-10,4, y más preferiblemente de aproximadamente 10,0, produciéndose la mayoría de los ejemplos ilustrados a continuación a 10,0. La etapa de ajuste del pH reduce el pH hasta menos de 7,0 o hasta ácido a partir de básico, normalmente 6,0-7,0, preferiblemente 6,2-6,9, más preferiblemente 6,4-6,8 o aproximadamente 6,6 y en los ejemplos ilustrados hasta 6,6. El sol de sílice se aumenta entonces en pH de ácido de vuelta a básico, normalmente hasta el mismo pH que antes, tal como de vuelta hasta al menos al menos 9,0, normalmente de aproximadamente 9,0 a 11, preferiblemente de 9,5 a 10,5, más preferiblemente de 9,6-10,4, y más preferiblemente de aproximadamente 10,0, produciéndose la mayoría de los ejemplos ilustrados a continuación a 10,0.

50 La etapa de ajuste del pH a ácido se realiza generalmente con un ácido, preferiblemente un ácido orgánico y tal como se ilustra en los ejemplos con un ácido cítrico. Para permitir una facilidad de adición, el ácido está a una concentración similar a la de la base añadida posteriormente, tal como se añade un ácido al 10% hasta que el sol de sílice sea ácido y entonces se usa una disolución de KOH al 10% y se añade a la disolución hasta que el sol de sílice sea básico.

55 La etapa de hidrólisis incluye añadir KOH y la etapa de ajustar el tamaño de partícula para crear un único pico de distribución de tamaño a través del ajuste del pH del sol de sílice de básico a ácido y de vuelta a básico incluye las etapas de añadir ácido cítrico para convertir el sol de sílice en un ácido y entonces añadir KOH para convertir el sol de sílice en una base.

60 La etapa de hidrolizar una fuente de sílice, tal como al menos uno de TMOS y TEOS para crear un sol de sílice incluye además las etapas de: (1) añadir agua a un reactor; (2) añadir hidróxido de tetrametilamonio al reactor; (3) añadir KOH al reactor; (4) mezclar el agua, hidróxido de tetrametilamonio y KOH; y (5) añadir al menos uno de TEOS y TMOS al reactor durante un periodo de tiempo especificado, tal como al menos 170 minutos, preferiblemente 175-185, y más de manera preferible aproximadamente 180 minutos, y mantener el reactor en un estado de reflujo, normalmente el punto de ebullición más al menos dos grados, normalmente hasta diez grados,

65

preferiblemente hasta cinco grados, para el disolvente o el alcohol creado, tal como el etanol creado. Si se usa TEOS o se usa etanol como disolvente, el reactor puede mantenerse en un estado de reflujo a 75-83 grados C.

5 La etapa de hidrolizar una fuente de sílice, tal como al menos uno de TMOS y TEOS para crear un sol de sílice incluye además la etapa de añadir monoetanolamina al reactor tras dicha etapa de añadir una fuente de sílice, tal como al menos uno de TEOS y TMOS al reactor.

10 La etapa de hidrolizar al menos uno de TMOS y TEOS para crear un sol de sílice incluye además las etapas de: (1) añadir agua a un reactor; (2) añadir un disolvente, tal como etanol al reactor; (3) añadir hidróxido de tetrametilamonio al reactor; (4) añadir KOH al reactor; (5) mezclar el agua, el disolvente, tal como etanol, hidróxido de tetrametilamonio y KOH; y (6) añadir al menos uno de la fuente de sílice, tal como TEOS y TMOS al reactor a lo largo de 175-185 minutos y mantener el reactor en un estado de reflujo para el disolvente, tal como etanol, y para etanol mantener el reactor a 78-83 grados C.

15 La etapa de destilar incluye las etapas de: (1) aumentar la temperatura para crear un estado de reflujo en un reactor; (2) someter a separación atmosférica a una temperatura de cabeza de columna de aproximadamente 95 grados C; (3) enfriar el reactor; (4) establecer un vacío de 610-660 mm de Hg; (5) calentar el reactor tras establecer un vacío hasta que se crea un estado de reflujo; y (6) separar a vacío.

20 La etapa de ajustar el tamaño de partícula para crear un único pico de distribución de tamaño a través del ajuste del pH del sol de sílice de básico a ácido y de vuelta a básico incluye además las etapas de: (1) añadir ácido cítrico al 10% hasta alcanzar un pH de aproximadamente 6,6; hacer circular el sol de sílice; añadir KOH al 10% hasta alcanzar un pH de aproximadamente 10,0; y hacer circular el sol de sílice.

25 El método puede incluir además la etapa de añadir peróxido de hidrógeno tras dicha etapa de ajustar el tamaño de partícula para crear un único pico de distribución de tamaño a través del ajuste del pH del sol de sílice de básico a ácido y de vuelta a básico.

30 El método puede incluir además la etapa de descargar el sol de sílice de un reactor a recipientes a través de al menos uno de filtros de 5 micras, 3 micras, 1 micras y 0,5 micras.

La etapa de hidrólisis se produce generalmente a un pH de aproximadamente 9,5 a 10,5 y dicha etapa de ajuste reduce el pH hasta aproximadamente 6,6 y entonces aumenta el pH hasta de aproximadamente 9,5 a 10,5.

35 La etapa de ajustar el tamaño de partícula a través del ajuste del pH del sol de sílice incluye añadir un ácido orgánico al sol de sílice, y seleccionándose dicho disolvente del grupo que consiste en metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol y pentanol, y seleccionándose dicho ácido orgánico del grupo que consiste en ácido succínico, ácido tartárico, ácido ftálico, ácido acético, ácido cítrico y ácido maleico.

40 La etapa de hidrolizar una fuente de sílice para crear un sol de sílice en una disolución de KOH incluye además las etapas de: (1) añadir agua a un reactor; (2) añadir dicho disolvente al reactor; (3) añadir hidróxido de tetrametilamonio al reactor; (4) añadir KOH al reactor; (5) mezclar el agua, etanol, hidróxido de tetrametilamonio y KOH; y (6) añadir dicha fuente de sílice al reactor a lo largo de 170-190 minutos y mantener el reactor en un estado de reflujo para dicho disolvente. Los inventores han observado que 60-300 minutos funcionan para la adición de la fuente de sílice al reactor, preferiblemente 120-240 minutos, más preferiblemente 150-200 minutos e incluso más preferiblemente 160-190 minutos. Los 170-190 minutos de tiempo de adición están dentro del intervalo y el mejor intervalo que han encontrado los inventores es de 175-185 minutos, usando los ejemplos 180 minutos para la adición de la fuente de sílice al reactor.

50 La etapa de ajustar el tamaño de partícula para crear un único pico de distribución de tamaño a través del ajuste del pH del sol de sílice de básico a ácido y de vuelta a básico incluye además las etapas de: (1) añadir ácido cítrico al 10% hasta alcanzar un pH de aproximadamente 6,6; (2) hacer circular el sol de sílice; (3) añadir KOH al 10% hasta alcanzar un pH de aproximadamente 10,0; y (4) hacer circular el sol de sílice.

55 El ortosilicato de tetraalquilo se selecciona generalmente del grupo de ortosilicato de tetrapropilo (TPOS), ortosilicato de tetraisopropilo (TiPOS), ortosilicato de tetrabutilo (TBOS), ortosilicato de tetraetilo (TEOS) y ortosilicato de tetrametilo (TMOS).

60 La etapa de método de hidrolizar una fuente de sílice para crear un sol de sílice en una disolución de KOH incluye además la etapa de añadir dicha fuente de sílice al reactor a lo largo de 60-300 minutos, preferiblemente 120-240 minutos, más preferiblemente 150-200 minutos, incluso más preferiblemente 160-190 minutos, y aún más preferiblemente 170-190 minutos, teniendo los ejemplos con TEOS un tiempo de adición de 175-185, normalmente de aproximadamente 180 minutos.

65 La etapa de método de destilar el sol de sílice para eliminar al menos uno de un disolvente y agua incluye además la etapa de someter a separación atmosférica a una temperatura de cabeza de columna de 15-20 grados C por encima

del punto de ebullición de dicho disolvente. El disolvente puede ser disolvente de alcohol creado y/o disolvente de alcohol añadido intencionadamente. Durante el proceso de destilación, la etapa de destilar el sol de sílice para eliminar al menos uno de un disolvente y agua se realiza hasta que queda menos del 1% en peso de dicho disolvente de dicho peso total de sol de sílice, preferiblemente menos del 0,5%, más preferiblemente menos del 0,3% y aún más preferiblemente menos del 0,1%, pudiendo los ejemplos en la descripción detallada ser de menos del 0,05%, normalmente de menos del 0,03% e incluso de menos del 0,01%.

Descripción detallada

La presente invención se refiere a un método de preparación de un sol coloidal. El sol coloidal es un sol de sílice en una disolución de hidróxido de potasio (KOH) a aproximadamente un pH de 10 estando el tamaño de partícula del sol de sílice en el intervalo de 1 nanómetro a 5.000 micras, normalmente en el intervalo de 10-500 nanómetros, más normalmente en el intervalo de 15-250 nanómetros. Procesos a modo de ejemplo para preparar partículas de 210 nm, 310 nm y 450 nm se proporcionan a continuación. Tal como se usa en esta solicitud, el término aproximadamente cuando se usa con el pH de una disolución significa $\pm 0,5$ pH, preferiblemente $\pm 0,2$ pH y más preferiblemente $\pm 0,1$ pH.

Los inventores han encontrado que un pH de 10 es preferible para vida útil en almacenamiento prolongada del producto, pero pueden usarse valores de pH menores. Sin embargo, cuando el pH baja de un pH de 10, las partículas de sílice se vuelven inestables y puede producirse una floculación y aglomeración de las partículas de sílice. Cuando el pH sube de un pH de 10, las partículas de sílice empiezan a disolverse o encoger. La estabilidad del sol de sílice también se ve afectada por la concentración de SiO₂, el tamaño de partícula, la temperatura de almacenamiento, la temperatura de transporte y otros factores.

Generalmente, el término aproximadamente se usa para representar variaciones de proceso menores que un experto en la técnica reconocerá que no afectan o que tienen un efecto mínimo sobre el proceso deseado. Como las partículas de sílice suspendidas en el sol coloidal que resultan del proceso de la presente invención pueden tener una variación en la forma con respecto a esferas, lo que es preferible para el pulido, el tamaño de partícula tal como se ilustra en las Figuras se mide con un diámetro y una anchura, siendo el diámetro el mayor de los dos números y el diámetro es el número usado en esta solicitud como el tamaño de la partícula. De hecho, la presente invención produce partículas irregulares excelentes, es decir, no esferas, que tienen propiedades excelentes para el pulido, porque cuanto mayor irregular sea la partícula, mejor serán las características de pulido. Cuanto más irregular sea la partícula, más se parece a la superficie externa redondeada lisa de una esfera. Además, aunque la irregularidad de las partículas puede variar de partícula a partícula, el proceso de la presente invención proporciona una irregularidad promedio consistente, de modo que cada lote tendrá características de pulido consistentes para la suma de las partículas usadas.

El sol de sílice o sol coloidal contiene aproximadamente un 20% de sílice en peso, tal como se usa en los ejemplos. Naturalmente, la presente invención puede usarse para crear soles de sílice con menos o más sílice; sin embargo, la presente invención es lo más útil para soles de sílice que tienen del 5 al 40% de sílice, preferiblemente del 12 al 30% y más preferiblemente del 18 al 24%. Como el porcentaje de sílice en peso varía, pueden producirse diferencias en la calidad consistente de lote a lote. Por ejemplo, para soles de sílice que tienen más del 33,0% en peso de sílice, las partículas de sol pueden aglomerarse y precipitar de la disolución o el gel, y para soles de sílice que tienen menos del 5,0% en peso los soles pueden no ser prácticos para muchas aplicaciones.

Más específicamente, la mayoría de los usuarios del sol de sílice usan una disolución al 12%, aunque la presente invención puede formarse fácilmente a partir de disoluciones al 30% o menos. Las aplicaciones de partículas para las disoluciones por debajo del 15% son limitadas debido a los costes de transporte y de almacenamiento. Por ejemplo, una disolución al 24% que se diluye posteriormente hasta una disolución al 12% cuesta la mitad para enviarla y transportarla. Por tanto, como equilibrio para minimizar los costes de transporte y de almacenamiento al tiempo que se mantiene una calidad consistente y se impide que las partículas precipiten de la disolución en una variedad de condiciones, por ejemplo, exposición a temperatura y vibración durante el envío y el almacenamiento y la duración de tiempo desde la fabricación, los inventores han encontrado que un intervalo del 18 al 24% preferiblemente del 19 al 22% y aproximadamente el 20% tal como se proporciona en los tres ejemplos más adelante proporciona un buen equilibrio. Tal como se describe más adelante, el tamaño de partícula y la irregularidad de la forma pueden ajustarse a través de las cantidades de los diversos productos químicos usados en este proceso. Generalmente, las etapas empleadas en el proceso y las condiciones de proceso permanecerán iguales, aunque tal como se detalla más adelante pueden realizarse algunas variaciones de proceso menores para mejorar el producto final de sol coloidal, y proporcionar variaciones deseadas al producto acabado resultante. Además, algunas etapas de proceso se identifican más adelante como que permiten un cambio en el producto acabado; sin embargo, estas etapas tales como la tasa de adición de TEOS, la temperatura de reactor, la temperatura de TEOS durante la adición y otras son o bien difíciles de controlar o bien se ha encontrado que tienen otros resultados no deseables o inconsistentes, y dado que se ha encontrado que la mayoría de los ajustes en el tamaño de partícula y la obtención de una distribución de tamaños de único pico consistente se producen fácilmente a través de variaciones en la cantidad de productos químicos añadidos, el cambio de los parámetros de proceso, a menos que se indique lo contrario, puede no ser deseable.

El sol coloidal generalmente se formula de manera general en la presente invención, mediante las etapas de añadir una fuente de sílice, tal como Silbond[®] LBEG (un ortosilicato de tetraetilo (TEOS) de alta pureza), a una disolución de hidróxido de potasio ("KOH") a aproximadamente un pH de 10 con calentamiento.

Aunque los procesos a modo de ejemplo usan todos TEOS, el proceso con cambios menores, tales como temperaturas de reflujo y el disolvente elegido, puede usar una fuente de sílice distinta de TEOS, tal como un ortosilicato de tetraalquilo. Las fuentes de sílice aceptables como ortosilicato de tetraalquilo incluyen ortosilicato de tetrapropilo (TPOS), ortosilicato de tetraisopropilo (TiPOS), ortosilicato de tetrabutilo (TBOS), ortosilicato de tetraetilo (TEOS) y ortosilicato de tetrametilo (TMOS). El disolvente usado también puede estar relacionado con el ortosilicato de tetraalquilo, tal como el ortosilicato de tetraetilo usa etanol como disolvente y el ortosilicato de tetrametilo usaría metanol como disolvente si se añade. El ortosilicato de tetraetilo de alta pureza aceptable incluye generalmente todos los TEOS de calidad electrónica. De alta pureza significa una pureza mínima del 99,86%. Aunque la presente invención funcionará bien con calidades menores de pureza de TEOS, se prefiere generalmente que tenga una pureza de más del 95%, más preferiblemente de más del 97% y para la industria de la electrónica, TEOS de alta pureza tal como se describió anteriormente. El sol es útil en otras industrias, tal como pintura, que usa normalmente TEOS con una pureza del 98%. En las industrias fuera de la industria de la electrónica es aceptable usar un KOH de calidad convencional o de calidad técnica. El proceso de la presente invención hidroliza el TEOS para crear las partículas de sílice en una disolución (un sol de sílice). El proceso de hidrólisis del TEOS genera un subproducto de etanol, que se elimina posteriormente mediante destilación o un proceso alternativo. En este punto en el proceso, el tamaño de las partículas puede ser diferente del tamaño de partícula final deseado, y el sol contiene más de un pico de distribución de tamaño de partícula. Por tanto, el proceso ajusta entonces el tamaño de partícula y forma un único pico de distribución de tamaño de partícula. Tras ajustar el tamaño de partícula, la presente invención puede realizar etapas relacionadas con mejorar la longevidad del sol con las características de rendimiento deseadas.

Tal como se ilustra en la tabla 1 y se describe a continuación, el proceso de la presente invención puede variar, pudiendo incluir algunos procesos etanol añadido intencionadamente, mientras que otros no incluyen etanol añadido intencionadamente. Naturalmente, se crea algo de etanol a partir del TEOS durante el proceso, pero tal etanol es un producto del proceso y no etanol añadido intencionadamente. El etanol que se crea como parte del proceso también puede denominarse "etanol creado" para distinguirlo del etanol que se añade como parte de una etapa de proceso, también denominado etanol añadido o añadido intencionadamente. Tras la eliminación del etanol, ya sea del TEOS o etanol añadido intencionadamente, el sol de sílice permanece en la disolución de KOH, pero en esta fase del proceso normalmente no se ha alcanzado el tamaño de partícula deseado para las partículas de sílice, y normalmente incluye múltiples picos que representan altas concentraciones de diferentes tamaños de partícula, tal como la distribución de tamaño de pico bimodal ilustrada en la Fig. 1. Para conseguir el tamaño de partícula deseado para el sol de sílice y un único pico de tamaño de partícula, tal como se ilustra en la Fig. 2, la distribución de tamaño de las partículas se ajusta reduciendo en primer lugar el pH desde aproximadamente 6,0 hasta 7,0, preferiblemente desde 6,4 hasta 6,8 y tal como se ilustra en los ejemplos hasta 6,6 a través de la adición de ácido cítrico. Si el pH se vuelve demasiado bajo, puede producirse la floculación o aglomeración de las partículas y si el pH se vuelve demasiado alto, las partículas pueden encoger en tamaño o disolverse. El pH se aumenta entonces de vuelta hasta de 9,5 a 10,5, preferiblemente 9,8 - 10,2, y tal como se ilustra en los ejemplos hasta 10,0 a través de la adición de KOH para conseguir en última instancia el tamaño de partícula deseado. Tal como se usa en el presente documento, en relación con el pH, el término "aproximadamente" significa normalmente $\pm 0,5$ pH, y preferiblemente $\pm 0,2$ pH, aunque tal como se indica más adelante en ocasiones puede permitirse menos variación o más variación en ciertas etapas de proceso. El ejemplo proporcionado a continuación en la tabla 1 consigue un tamaño de partícula deseado de aproximadamente 450 nm. El KOH es de calidad electrónica, lo que significa que impurezas tales como otros metales son bajas o están minimizadas, especialmente NaOH. Aunque pueden usarse otras calidades de KOH, los metales traza serán superiores.

Tal como se indica adicionalmente más adelante, el sol coloidal de la presente invención es único gracias a su pureza con respecto a los metales traza. Por ejemplo, muchos otros soles de sílice coloidales que se usan en la industria de la electrónica se derivan de fuentes de menor pureza de sílice (por ejemplo, sílice pirógena o silicato de sodio) usadas en el sol coloidal. Para crear un sol de sílice de alta pureza que esté libre de o sustancialmente libre de metales traza, no debe usarse sílice pirógena o sílice de sodio como aportación al proceso. Como resultado, el sol coloidal que es la base de esta invención es muy adecuado para aplicaciones que requieren una pureza muy alta, ya que no usa sílice pirógena o silicato de sodio, u otras sílices que incluyen metales traza no deseados. Tal como se comentó anteriormente, aunque existen algunos soles de sílice que son de alta pureza, todos ellos tienen actualmente problemas con al menos uno de u obteniendo uno de estabilidad a largo plazo, irregularidad de forma, distribución de tamaño de partícula, distribución de tamaño de partícula de un único pico y crecimiento del tamaño de partícula.

A continuación se proporciona un ejemplo de un lote para preparar un sol coloidal que tiene un tamaño de partícula de 450 nm, incluyendo en la tabla 1 los componentes y respectivos pesos. El proceso de la presente invención puede realizarse sin el uso de ningún amoniacó no deseable.

TABLA 1

	Pesos de entradas	Precisión (%)
Agua de calidad electrónica	200,5 kg (442 lb)	+/- 0,45
KOH de calidad electrónica, 45,0%	3,35 kg (7,38 lb)	+/- 0,10
Hidróxido de tetrametilamonio, 25% ac.	517,1 g (1,14 lb)	+/- 0,45
Etanol	60,24 kg (132,8 lb)	+/- 0,50
Ortosilicato de tetraetilo de alta pureza (TEOS)	114,62 kg (252,7 lb)	+/- 0,40
Monoetanolamina	99,8 g (0,22 lb)	+/- 1,0
Ácido cítrico, 10% ac.	13,83 kg (30,5 lb)	+/- 0,50
KOH de calidad electrónica, 10%	8,75 kg (19,3 lb)	+/- 0,50
Peróxido de hidrógeno 30%	793,8 g (1,75 lb)	+/- 1,0

5 El proceso puede dividirse en tres categorías básicas de etapas, hidrólisis, destilación y ajuste del tamaño de partícula.

Hidrólisis

10 Un procedimiento de hidrólisis a modo de ejemplo incluye las siguientes etapas para preparar sol coloidal de 450 nm:

1. Cargar 200,5 kg (442 lb) de agua de calidad electrónica en un reactor.
- 15 2. Cargar 60,24 kg (132,8 lb) de etanol añadido intencionadamente en el reactor.
3. Cargar 527,1 g (1,14 lb) de hidróxido de tetrametilamonio, 25% ac. (acuoso), en el reactor.
4. Cargar 3,35 kg (7,38 lb) de KOH de calidad electrónica, disolución al 45%, en el reactor.
- 20 5. Mezclar los componentes 1-4 en el reactor durante aproximadamente 10 minutos.
6. Cargar 114,62 kg (252,7 lb) de TEOS en un tanque de retención independiente, y mantener a una temperatura de 22°C a 26°C.
- 25 7. Calentar el reactor hasta 78-80°C.
8. Mantener una temperatura de 78-82°C en el reactor. Como la temperatura aumenta durante la adición, y es deseable mantener la temperatura a 83°C o menos, se reduce el calentamiento del reactor.
- 30 9. Iniciar la adición de TEOS (ortosilicato de tetraetilo de alta pureza) a una tasa de 0,635 kg (1,4 lb) por minuto desde el tanque de alimentación independiente al reactor hasta que se ha añadido todo el TEOS. La tasa de adición puede variar dependiendo del tamaño de lote, el tiempo requerido para la adición se controla normalmente, y para el tamaño de lote a modo de ejemplo la tasa de adición de 0,635 kg por minuto, que equivaldrá a un tiempo de adición de al menos 160 minutos, preferiblemente al menos 170 minutos y más preferiblemente al menos 175 minutos. Más específicamente, se ha determinado que 175 -185 minutos de tiempo de adición y se ha encontrado que el tiempo de adición óptimo es con 180 minutos. Independientemente del tamaño de lote, para una calidad consistente, se prefieren 180 minutos como el tiempo de adición para entregar la cantidad deseada de TEOS a la reacción.
- 35 Naturalmente, pueden realizarse variaciones en el tiempo de adición, con el efecto ilustrado en la tabla 5. Los inventores han observado que 60-300 minutos funcionan para la adición de la fuente de sílice al reactor, preferiblemente 120-240 minutos, más preferiblemente 150-200 minutos e incluso más preferiblemente 160-190 minutos. Los 170-190 minutos de tiempo de adición están dentro del intervalo y el mejor intervalo que han encontrado los inventores es de 175-185 minutos, usando los ejemplos 180 minutos para la adición de la fuente de sílice al reactor.
- 40 10. Tras completarse la adición de TEOS, añadir una disolución de 99,8 g (0,22 lb) de monoetanolamina en 200 ml de agua de calidad electrónica al reactor.
- 45 11. Mantener con agitación constante y permitir que el reactor se enfríe durante la noche hasta temperatura ambiental.

50

Destilación

El procedimiento de destilación del sol coloidal generalmente tal como se comentó anteriormente incluye las siguientes etapas más específicas para eliminar etanol y agua.

1. Aumentar gradualmente la temperatura hasta 78°C para establecer un estado de reflujo.
2. Someter a separación atmosférica a una temperatura de cabeza de columna de 95°C.
3. Antes de la separación a vacío, enfriar el reactor hasta 50°C.
4. Iniciar la bomba de vacío. El vacío inicial debe ser de 610 a 660 mm de Hg.
5. Cuando el vacío es estable, calentar el sistema hasta que se produce un estado de reflujo.
6. En el estado de reflujo, separar hasta que la temperatura de cabeza de columna alcanza aproximadamente 45°C. Cerca de este punto, atenuar el vacío.
7. Enfriar el reactor hasta temperatura ambiente.

Ajustar el tamaño de partícula

El procedimiento de ajuste del sol coloidal generalmente tal como se comentó anteriormente incluye las siguientes etapas más específicas para obtener partículas de 450 nm:

1. Dosificar una disolución de ácido cítrico al 10% al reactor a 140 g/min hasta un pH deseado, normalmente un pH de 6,0 - 7,0, preferiblemente 6,4 - 6,8, lo más preferiblemente un pH de 6,60.
2. Hacer circular el sol coloidal.
3. Dosificar una disolución de KOH de calidad electrónica al 10% al reactor a 140 g/min hasta que el pH es de 9,5 a 10,5, preferiblemente de 9,8 a 10,2 y lo más preferiblemente 10,0.
4. Hacer circular el sol coloidal.
5. Cargar 793,8 g (1,75 lb) de peróxido de hidrógeno al 30% en el reactor.
6. Hacer circular el sol coloidal.
7. Hacer circular y filtrar el sol coloidal a través de uno de o una combinación de filtros de 5, 3, 1 y/o 0,5 micras.

Como parte del proceso, no solo puede controlarse el tamaño de las partículas resultantes, sino también la forma. El tamaño de partícula se controla preferiblemente a través de la concentración y/o la cantidad del KOH y/o la cantidad de etanol, sin embargo, tal como se describe más adelante, pueden ajustarse etapas del proceso para cambiar el tamaño de partícula. Un aumento en el % de KOH da como resultado partículas más grandes, mientras que una disminución da como resultado partículas más pequeñas. Tal como se ilustra en la tabla 2 a continuación, cambiar solo la concentración de KOH, al tiempo que se mantienen todas las demás variables de proceso iguales cambia sustancialmente el tamaño de partícula.

Tabla 2

El efecto de la concentración en % de KOH usando una formulación convencional sobre el tamaño de nanopartículas

% de KOH	Tamaño de nanopartículas (nm)
0,744	310
0,700	210
0,632	450

También un aumento en % de etanol da como resultado partículas más grandes, mientras que una disminución da como resultado partículas más pequeñas. La razón en moles de agua con respecto a TEOS también puede ajustarse hacia arriba o hacia abajo para crear partículas más grandes o más pequeñas. Por ejemplo, si se usa más agua, el tamaño de partícula es menor. También se ha encontrado que la temperatura del reactor cambia el tamaño de partícula, tal como una diferencia de 3-5°C da como resultado tamaños de partícula notablemente diferentes. Sin

embargo, como las temperaturas pueden afectar a otras partes del proceso, es preferible mantener las temperaturas como se proporciona en el ejemplo y variar la cantidad de KOH y/o etanol para ajustar el tamaño de partícula, no la temperatura. Tal como se ilustra en la tabla 2, la temperatura del reactor durante la hidrólisis al tiempo que se mantienen todas las demás variables de proceso iguales cambiará el tamaño de partícula.

5

Tabla 3

Efecto de la temperatura del reactor durante la hidrólisis sobre el tamaño de partícula

Tamaño de nanopartículas (nm)	Intervalo de temp. del reactor (C)
71,25	83+
64,09	78 - 82
61,05	70 - 75

10 Obsérvese que aunque el proceso genera etanol (etanol creado) debido al uso de TEOS, en el proceso, que se elimina por destilación, si en su lugar se usa ortosilicato de tetrametilo (TMOS), en su lugar se eliminará por destilación metanol. También debe indicarse que cambios sustanciales en el tamaño de partícula, tal como un aumento de al menos 200 nm, pueden requerir más variaciones que solo una simple variación de la cantidad de KOH. Por ejemplo, pueden requerirse las cantidades de etanol, KOH y la concentración de KOH para diferencias de tamaño grandes. Generalmente, la etapa de destilar eliminará por destilación el disolvente de alcohol, ya sea un disolvente de alcohol creado o un disolvente de alcohol añadido intencionadamente, tal como un etanol creado o etanol añadido intencionadamente hasta que haya menos del 1% en peso del disolvente, del peso total del sol de sílice, preferiblemente menos del 0,5%, más preferiblemente menos del 0,3%, e incluso más preferiblemente menos del 0,1%. El proceso puede destilar de manera consistente el disolvente de alcohol hasta menos del 0,03% e incluso ha eliminado por destilación el disolvente hasta menos del 0,01%. En la etapa de destilar el disolvente de alcohol, ya sea creado o añadido intencionadamente, se elimina por destilación mediante separación a una temperatura de cabeza de columna de 15-20 grados C por encima del punto de ebullición del disolvente de alcohol. Si se usan múltiples disolventes de alcohol, o bien se usan múltiples temperaturas de cabeza de columna de destilación o bien a una temperatura de cabeza de columna de 15-20 grados C en torno a la temperatura de cabeza de columna más alta.

En la etapa de ajuste, la adición de un ácido, preferiblemente un ácido orgánico, tal como ácido cítrico, crea la distribución de tamaño de partícula de un único pico, en lugar de dos o más picos de distribución de tamaño de partícula. Aunque se ha encontrado que el ácido cítrico funciona excepcionalmente bien, los ejemplos de otros ácidos orgánicos incluyen, pero no se limitan a, ácido oxálico, ácido málico, ácido maleico, ácido tartárico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido succínico, ácido malónico, ácido fumárico, ácido ftálico, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido valérico, ácido 2-metilbutírico, ácido n-hexanoico, ácido 3,3-dimetilbutírico, ácido 2-etilbutírico, ácido 4-metilpentanoico, ácido n-heptanoico, ácido 2-metilhexanoico, ácido n-octanoico, ácido 2-etilhexanoico, ácido benzoico, ácido glicólico, ácido salicílico, ácido glicérico y ácido láctico. También pueden usarse ácidos inorgánicos, aunque se ha encontrado que es preferible usar ácidos orgánicos. Los ejemplos de ácidos inorgánicos aceptables incluyen, pero no se limitan a, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico y ácido fosfórico. Mediante la adición de un ácido orgánico al 10%, tal como ácido cítrico, normalmente gota a gota, el pH puede reducirse hasta 6,4-6,8, y entonces se deja fijo durante un intervalo de tiempo deseado. Entonces se lleva de vuelta hasta un pH de 10 con KOH, normalmente una disolución de KOH al 10%, de modo que el volumen añadido puede equivaler simplemente al volumen de ácido orgánico añadido. Pueden usarse otras bases para elevar el pH incluyendo, pero sin limitarse a, hidróxido de sodio, hidróxidos de cobre, y diversas aminas; sin embargo, pueden evitarse ácidos que incluyen ciertos metales que pueden considerarse impurezas, incluyendo en algunas circunstancias hidróxido de sodio. Tras la adición del ácido orgánico y la adición adicional de la base, la distribución de pico bimodal de la Fig. 1 ha desaparecido y permanece la distribución de un único pico de la Fig. 2.

Para estabilizar adicional el sol coloidal para su almacenamiento a largo plazo, tal como impedir un aumento en el tamaño de partícula, e impedir el crecimiento microbiano sin el uso de diversos biocidas, se añade peróxido de hidrógeno al 0,05%, tal como se comentó anteriormente. El peróxido de hidrógeno impide que las partículas se aglomeren o crezcan en tamaño. El uso del peróxido de hidrógeno permite que el sol coloidal esté libre de biocidas.

Debe indicarse que la mayoría del agua de calidad electrónica tiene un pH ligeramente menor de 7, pero con el almacenamiento a largo plazo puede aproximarse a 7. Por tanto, el pH del agua de calidad electrónica usada debe ajustarse para su consistencia usando el KOH.

Si no se añade etanol, entonces se produce generalmente partículas más pequeñas, tal como de 60 nm e inferiores. Tal como se ilustra en la tabla 1, se usó etanol añadido intencionadamente para obtener partículas de 450 nm. Aunque el proceso puede usarse sin añadirse etanol, se ha encontrado que la adición de etanol permite el uso de menos KOH como porcentaje del H₂O total. Por tanto, con la adición de etanol, se requiere menos KOH para hacer el mismo tamaño de partícula. Además, la adición de etanol es útil para impedir que el sol gelifique rápidamente o que las partículas crezcan a lo largo del tiempo. Como tal, a pesar de ello el etanol añadido intencionadamente no es

necesario para hacer partículas de 60 nm y 70 nm en las tablas 2 y 3; sin embargo, se añade etanol a aquellos procesos por los motivos anteriores. Pueden usarse otros alcoholes en lugar de etanol, de hasta 5 o 6 moléculas de carbono, tales como metanol, propanol, butanol, pentanol; sin embargo, se ha encontrado que el etanol es el más deseable para su uso en el proceso por varios motivos. Además, etanol es común y fácil de trabajar con él.

En cuanto al hidróxido de potasio o KOH, la cantidad de KOH se denomina generalmente como un porcentaje del agua (H₂O) total en el sol. Como la concentración de KOH puede variar, al menos para la primera adición de KOH, se ha encontrado que es la cantidad de porcentaje en peso de KOH con respecto al H₂O total lo que es relevante para el crecimiento de las partículas. Cuanto menos KOH haya en la disolución inicialmente, generalmente menor serán las partículas de modo que el 0,54 por ciento en peso de KOH con respecto al peso de H₂O total generalmente con los otros parámetros permaneciendo iguales hará crecer partículas de 42 nm. En comparación, el 0,63 por ciento en peso de KOH con respecto al H₂O total hará crecer partículas de 70 nm. El hidróxido de potasio (KOH) usado en la mayoría de los procesos es una disolución al 45%. Pueden usarse otros hidróxidos que son hidróxidos de metal tales como hidróxido de sodio e hidróxido de cobre, sin embargo, la mayoría de usos industriales para soles de sílice considerarán el hidróxido de sodio como no deseable.

La concentración de partículas de sílice también puede variar. Se ha encontrado que el límite inferior deseable para la concentración de partículas de sílice es del 5,0 por ciento en peso de la formulación global y el límite deseable superior con respecto a la concentración es del 32,0 por ciento en peso de la formulación. Normalmente más del 30% por ciento en peso y en ocasiones más del 25% crea preocupaciones de fabricación, transporte y almacenamiento adicionales, ya que las partículas de sílice pueden precipitar con mayor probabilidad de la disolución de sol de sílice. Igualmente, tal como se comentó anteriormente, un porcentaje en peso del 15% o mayor reduce los costes de almacenamiento y transporte sin efectos adversos.

Puede añadirse una disolución acuosa al 25% de hidróxido de tetrametilamonio (TMAH).

Aunque no se requiere el hidróxido de tetrametilamonio y la disolución puede excluirlo, normalmente se añade en una cantidad del 0,05 por ciento en peso y hasta el 0,11 por ciento en peso de la formulación global. La sílice es única ya que tiene una carga positiva y el TMAH y KOH suministran iones OH que forman una barrera alrededor de las nanopartículas de sílice. La capa de barrera impide de manera beneficiosa que los iones potasio cargados positivamente entren en la matriz de nanopartículas de Si-O en desarrollo. A medida que la nanopartícula crece, la capa de barrera se debilita y los iones potasio ralentizan el crecimiento de partículas y finalmente se detiene el crecimiento. Se forma un equilibrio en el sistema. El TMAH también minimiza el acoplamiento de los iones potasio a las partículas de SiO₂, lo que no solo puede impedir el crecimiento de las partículas sino también puede provocar características de pulido inconsistentes en la industria de la electrónica ya que los iones potasio aumentan el arañado durante el pulido. Más específicamente, se cree que el ion potasio del KOH termina el crecimiento de SiO₂, dando como resultado partículas más pequeñas de SiO₂. Además, se cree que el TMAH es un tensioactivo que ayuda al desarrollo de las partículas, y minimiza la entrada de los iones potasio en la matriz de partículas de SiO₂. Tal como se ilustra en la tabla 2, manteniendo los demás parámetros de proceso iguales, la adición de TMAH aumenta el tamaño de partícula. De hecho, cantidades menores de TMAH pueden hacer crecer las partículas en más del 20%.

Tabla 4

Efecto de la concentración de TMAH usando una formulación convencional sobre el tamaño de nanopartículas

% de TMAH	Tamaño de nanopartículas (nm)
0	59,89
0,0515	72,82
0,1030	89,48

En la presente invención, generalmente la razón mínima de moles de agua con respecto a moles de TEOS es de 11:1 y más preferiblemente de 11,64:1. Igualmente, la razón máxima de moles de agua con respecto a moles de TEOS es preferiblemente de 30,0:1, teniendo la mayoría de las formulaciones 18-23:1 moles de agua con respecto a moles de TEOS, preferiblemente 19-22:1 y aún más preferiblemente 20-21, y para los procesos a modo de ejemplo, 20,34:1. Puede añadirse una disolución al 5% de monoetanolamina al final de la hidrólisis para estabilizar el sol e inhibir la precipitación y actúa como agente complejante en el sol de sílice. Igualmente, la monoetanolamina puede mejorar la característica de pulido de la suspensión resultante. También pueden usarse otras aminas tales como dietanolamina y trietanolamina.

Como se estableció anteriormente, pueden usarse otros ácidos orgánicos, tales como ácido succínico, ácido tartárico, ácido ftálico, ácido acético y ácido maleico en lugar del ácido cítrico; sin embargo, se ha encontrado que el ácido cítrico funciona bien con inconvenientes mínimos. En general, la adición de un ácido, preferiblemente ácido orgánico, para provocar el cambio en el pH proporciona el pico único deseable en lugar de la distribución de pico bimodal de tamaños de partícula.

Los parámetros de proceso también pueden incluir variaciones en los parámetros de proceso proporcionados anteriormente. El tiempo de adición de TEOS provoca una disminución en cualquier tamaño de partícula dado cuando el tiempo de adición es de menos de 175 minutos. La observación experimental indica que la reproducibilidad más uniforme para un tamaño de partícula dado se produce usando un tiempo de adición de 175 a 185 minutos, siendo lo más preferido 180 minutos. También se ha encontrado que un tiempo de adición de más de 185 minutos da como resultado un tamaño de partícula aumentado en cualquier tamaño de partícula dado y, como tal, la calidad del producto acabado es inconsistente. Si el tiempo está limitado a una hora, las partículas no tienen tiempo suficiente para aglomerarse y se producen tamaños de partícula demasiado pequeños o inconsistentes.

La temperatura de reacción durante la adición de TEOS, si es mayor que la proporcionada, generalmente da como resultado un tamaño de partícula aumentado. Más específicamente, una temperatura del reactor de más de 83°C aumenta el tamaño de partícula convencional normal esperado, mientras que 78-82°C proporcionan generalmente tamaños de partícula deseados reproducibles convencionales en cualquier punto entre 40 nm y 500 nm, y 70-75°C proporcionan un tamaño de partícula disminuido con respecto al tamaño de partícula convencional normal esperado. Más específicamente, si el reactor es codex, la hidrólisis no funciona tan bien y, como tal, una temperatura menor requeriría más KOH, aumentando de ese modo los costes.

El efecto de más KOH es un mayor reflujo del alcohol, tal como etanol, que afecta a cómo crecen las partículas y puede introducir algo de incertidumbre. Además, el tipo de técnica de adición para TEOS también puede variar los resultados. Se prefiere generalmente que el TEOS se añada mediante un método subsuperficial para impedir la acumulación de material en los lados del reactor, lo que puede obtenerse como resultado con el método por encima de la superficie. Esta acumulación en los lados del reactor redujo el KOH efectivo y redujo el tamaño de partícula.

Las variaciones en el tiempo entre el final de la hidrólisis y el inicio de la reacción de destilación provocan cambios en los tamaños de partícula. Por ejemplo, si un retardo en el tiempo de la hidrólisis hasta la separación es de solo una hora, se obtendrá como resultado un tamaño de partícula disminuido. Un retardo en el tiempo de separación de al menos 5 horas, preferiblemente al menos 10 horas, más preferiblemente al menos 12 horas, y tal como se usa en los ejemplos 15 horas, es un método preferido porque se minimiza la variación del tamaño de partícula. El retardo del tiempo desde la hidrólisis hasta la destilación hasta 60 horas aumenta el tamaño de partícula. La variación del retardo de tiempo puede afectar a la cantidad de aglomeración de partículas.

La tabla 5 ilustra el cambio en el tamaño de partícula por el cambio del retardo de tiempo entre la hidrólisis y la destilación, al tiempo que se mantienen los demás parámetros de proceso.

Tabla 5

Cambio de tamaño de partícula por el retardo entre la hidrólisis y la destilación

Tamaño de nanopartículas (nm)	Tiempo hasta la separación (h)	Comentario
59,0	1	Separación inmediata
78,6	15	Retardo normal en la separación
105,0	60	Retardo a lo largo del fin de semana en la separación

Se ha encontrado en general que la conexión a tierra del reactor es deseable para producir tamaños de partícula normalizados. La conexión a tierra minimiza la acumulación de carga en el reactor cerca de los lados del reactor, que afecta a los iones y al crecimiento de las partículas. El pH del agua de calidad electrónica también puede afectar al tamaño de partícula y, por tanto, es deseable que se controle a un tamaño de partícula especificado. Generalmente es deseable que el pH del agua esté en el intervalo de 5,0 a 7,0. Un pH menor, tal como de 5,0 a 6,0, proporciona generalmente tamaños de partículas convencionales, tal como en el intervalo deseado de 1-500 nm con una distribución de tamaño de un único pico; sin embargo, los tamaños de partículas parecen aumentar cuando el pH del agua de calidad electrónica está por encima de 7.

Todos los parámetros de proceso y las etapas de método anteriores, cuando se siguen, permiten la producción de tamaños de partículas ± 3 nm de manera consistente, mientras que los mejores soles de sílice actuales (incluso excluyendo todos los inconvenientes mencionados anteriormente) tienen como máximo una distribución de tamaño de partícula ± 10 nm.

Un segundo lote a modo de ejemplo en la tabla 6 se proporciona a continuación para preparar partículas de 210 nm en 378,5 litros (100 galones).

Tabla 6

	lb	kg
Agua de calidad electrónica	442	200,49
KOH de calidad electrónica 45,0%	6,86	3,11
Hidróxido de tetrametilamonio 25% ac.	0,851	0,386
Etanol	66,2	30,03
TEOS	252,7	114,62
Monoetanolamina	0,22	0,010
Ácido cítrico 10% (Ácido cítrico)	21,16	9,60
KOH de calidad electrónica 10% (45,0% de KOH EG)	18,08	8,20
Peróxido de hidrógeno 30%	1,75	0,79

El procedimiento de hidrólisis para el ejemplo en la tabla 6 incluye las siguientes etapas más específicas:

- 5 Procedimiento de hidrólisis
 1. Preparar el reactor y encender la unidad de refrigeración hasta un punto fijo de aproximadamente 1,5°C (35°F).
 2. Cargar 200,5 kg (442 lb) de agua de calidad electrónica en el reactor.
 3. Cargar 30,03 kg (66,2 lb) de etanol en el reactor.
 4. Cargar 0,851 lb (0,386 kg) de hidróxido de tetrametilamonio 25% ac. en el reactor.
 5. Cargar 6,86 lb (3,11 kg) de EG KOH al 45% en el reactor.
 6. Cerrar el reactor.
 7. Monitorizar la temperatura y registrar la temperatura máxima cada hora 20°C.
 8. Cerrar las ventilaciones del reactor; poner en marcha el agitador del reactor; poner en marcha la bomba de circulación del reactor.
 9. Mezclar el reactor durante 10 minutos.
 10. Tomar y registrar una lectura de pH.
 11. Cargar 114,62 kg de TEOS en un tanque de retención independiente.
 12. Cerrar la ventilación del tanque de retención y presurizar el tanque de retención con N₂.
 13. Calentar el reactor hasta 78-80°C. El punto fijo para el calentador de aceite caliente es de 110°C inicialmente. Cuando la temperatura del reactor alcanza los 73°C, bajar el punto fijo del calentador de aceite caliente hasta 80°C.
 14. Calentar el tanque de retención hasta 22-26°C. Cuando la temperatura en el tanque de retención es de 24°C, detener. Cerrar la válvula del tanque de retención. El TEOS tiene que calentarse hasta temperatura ambiente o 22-26°C y debe estar a 22-26°C durante la adición al reactor.
 15. Ajustar el punto fijo del calentador de aceite caliente para mantener una temperatura de 78-82°C en el reactor. No permitir que la temperatura ascienda por encima de los 83°C.
 16. Continuar calentando el reactor para mantener una temperatura que debe estar a 78°C para iniciar la adición de TEOS desde el tanque de retención.
 17. Iniciar la adición de TEOS a través del medido de flujo del reactor al punto fijo de 0,85, que es 0,635 kg por minuto. Dosificar el TEOS al reactor usando un tubo de inmersión.
 18. Medir la temperatura de ventilación para garantizar que esté por debajo de 20°C.

ES 2 712 802 T3

19. Continuar con la adición de TEOS a un punto fijo de 0,85 hasta que todo el TEOS se ha añadido al reactor, que para los comentarios enumerados es de aproximadamente 180 minutos.

20. Mezclar 0,22 lb (99,8 g) de monoetanolamina (MEA) con 200 ml (200 g) de agua de calidad electrónica.

21. Tras completar la adición de TEOS, cargar una mezcla de MEA y agua en el reactor usando N₂.

22. Hacer circular el reactor durante 10 minutos. Obtener una lectura de pH del reactor.

23. Permitir que el reactor se enfría y se agite durante la noche.

El procedimiento de separación (atmosférica y a vacío) incluye las siguientes etapas más específicas:

Procedimiento de separación (atmosférica y a vacío)

1. Aumentar gradualmente el punto fijo del calentador de aceite caliente para establecer un estado de reflujo.

2. En el estado de reflujo, poner en marcha el divisor y fijar para toma total al receptor y la fracción de componentes ligeros a un tanque independiente.

3. Aumentar el punto fijo del calentador de aceite caliente según sea necesario para mantener el reflujo.

4. Separar hasta una temperatura de cabeza de al menos el punto de ebullición del disolvente más 10-20°C (para etanol hasta una temperatura de 95°C).

5. Se estima que la cantidad de componentes ligeros atmosféricos es de aproximadamente 165,1 kg (364 lb). Los componentes ligeros totales que deben separarse son 170,1-176,9 kg (375-390 lb).

6. Antes de la separación a vacío, enfriar el reactor hasta 50°C.

7. A 50°C, vaciar el tanque independiente y pesar los componentes ligeros atmosféricos y registrar la cantidad.

8. Poner en marcha la bomba de vacío y aplicar gradualmente vacío y tener precaución para minimizar una ebullición excesiva en la columna. El vacío inicial debe ser de 610 - 660 mm Hg (24-26 pulgadas Hg).

9. Cuando el vacío sea estable, iniciar el calentamiento del aceite. Fijar el punto fijo de aceite caliente a 80°C. Monitorizar el reactor para determinar cuándo se produce el estado de reflujo.

10. En el estado de reflujo, poner en marcha el divisor y fijar para toma total al receptor y la fracción de componentes ligeros a un tanque independiente.

11. A medida que los componentes ligeros se eliminan del reactor, el vacío aumentará hasta 660 - 686 mm Hg (26 o 27 pulgadas Hg) y puede requerirse un aporte de calor adicional.

12. La temperatura de cabeza alcanzará aproximadamente 45°C a un vacío de aproximadamente 686 mm Hg (27 pulgadas Hg), y aliviará el vacío con N₂.

13. Vaciar el tanque independiente y pesar los componentes ligeros y registrar la cantidad final de componentes ligeros que debe estar entre aproximadamente 30 - 35 lb o 13,5 y 16 kg. Continuar separando si la cantidad separada a vacío es de menos de 13,6 kg (30 lb) o los componentes ligeros totales no están entre 170,1-176,9 kg (375-390 lb).

14. Cuando se ha separado la cantidad correcta de componentes ligeros, aliviar el vacío con N₂ y enfriar el reactor hasta 30°C.

15. Opcionalmente, obtener una muestra de 1 pinta tras la separación a vacío y enviar a un laboratorio de comprobación de calidad para determinar el punto de inflamación y porcentaje de etanol del peso total.

16. Insertar una sonda de pH del reactor en el reactor o un conducto de recirculación.

17. Preparar 9600 g de disolución de ácido cítrico al 10% y dosificar disolución de ácido cítrico al 10% al reactor a 140 g/min. Detener la adición a 6,60 pH. Esto durará aproximadamente 1 hora.

18. Hacer circular el reactor y registrar el pH y la cantidad de ácido cítrico al 10% usados.

19. Preparar 8200 g de una disolución de KOH al 10%.

20. Dosificar una disolución de KOH al 10% al reactor a 140 g/min. Detener a 10,0 pH. La adición durará aproximadamente 1 hora.
- 5 21. Hacer circular el reactor y registrar el pH y la cantidad de KOH al 10% usados.
22. Verificar el pH con un pH metro de laboratorio calibrado.
23. Cargar 793,8 g (1,75 lb) de peróxido de hidrógeno al 30% en el reactor.
- 10 24. Hacer circular el reactor durante 20 minutos.
25. Opcionalmente, enviar la muestra al laboratorio de control de calidad para determinar el tamaño de partícula, el porcentaje de disolvente (etanol), y sólidos rápidos.
- 15 26. Fijar el filtro de reactor para recirculación e instalar un elemento de filtro de 5 micras y un elemento de filtro de 3 micras en secuencia.
27. Hacer circular el reactor a través de los filtros de reactor durante 20 minutos al tiempo que se monitoriza la presión de filtro.
- 20 28. Fijar para el envasado a recipientes de producto. El uso de un filtro de 3 micras y un de 1 micra en una secuencia de filtros de reactor y un filtro en línea de llenado de 0,5 micras especial durante el envasado. Sustituir los filtros según sea necesario.
- 25 29. Durante el envasado obtener una muestra de 1 cuarto de galón de producto filtrado para el laboratorio de control de calidad para una muestra compuesta - % de sólidos, punto de inflamación, % de KOH, pH, gravedad específica, viscosidad, tamaño de partícula, potencial Zeta y % de EtOH del sol de sílice.
- 30 30. Envasar a 45 lb netas en recipientes de plástico de 5 galones.

Tabla 7

MATERIALES DE PARTIDA	lb	kg
Agua de calidad electrónica	442	200,49
KOH de calidad electrónica 45,0%	7,28	3,30
Hidróxido de tetrametilamonio 25% ac.	0,851	0,386
Etanol	99,3	45,0
TEOS	252,7	114,62
Monoetanolamina	0,22	0,10
Ácido cítrico 10% (Ácido cítrico)	21,16	9,60
KOH de calidad electrónica 10% (KOH EG al 45,0%)	18,08	8,20
Peróxido de hidrógeno 30%	1,75	0,79

35 La tabla 7 es los componentes que se encuentra que forman partículas de 310 nm aceptables usando un proceso similar al de la tabla 6.

La presente invención tal como se proporciona anteriormente permite un tamaño de partícula consistente de menos de o igual a ± 3 nm con respecto al punto central del pico de distribución de tamaño de lote a lote que no se ha alcanzado mediante ningún otro sol de sílice. Además, el pico de distribución de partícula está habitualmente más concentrado en la presente invención tal como se muestra mediante la intensidad aumentada en el punto central en la Fig. 2, lo que significa que existe un intervalo más estrecho en el tamaño de partículas en relación con el punto central del pico de la distribución de tamaño. Por tanto, la presente invención permite que los clientes reciban de manera repetida diferentes lotes de sol de sílice de alta calidad con características de rendimiento muy precisas y exactas en relación con un objetivo de rendimiento deseado.

40

45

REIVINDICACIONES

- 1.- Un método de producción de un material de sol de sílice, comprendiendo dicho método las etapas de:
- 5 hidrolizar una fuente de sílice para crear un sol de sílice en una disolución de KOH, siendo dicha fuente de sílice un ortosilicato de tetraalquilo seleccionado del grupo que consiste en ortosilicato de tetrapropilo (TPOS), ortosilicato de tetraisopropilo (TiPOS), ortosilicato de tetrabutilo (TBOS), ortosilicato de tetraetilo (TEOS) y ortosilicato de tetrametilo (TMOS), y a un pH de al menos 9,0;
- 10 destilar el sol de sílice; y
- ajustar el tamaño de partícula para crear un único pico de distribución de tamaño a través del ajuste del pH del sol de sílice de básico a ácido y de vuelta a básico, produciéndose dicha etapa de hidrólisis a un pH de 9,0 a 11,0 y reduciendo dicha etapa de ajuste el pH hasta de 6,0 a 7,0 y aumentando entonces el pH hasta de 9,0 a 11,0.
- 15 2.- El método según la reivindicación 1, produciéndose dicha etapa de hidrólisis a un pH de 9,5 a 10,5 y reduciendo dicha etapa de ajuste el pH hasta 6,6 y entonces aumentando el pH hasta de 9,5 a 10,5.
- 3.- El método según la reivindicación 1, incluyendo dicha etapa de ajustar el tamaño de partícula a través del ajuste del pH del sol de sílice añadir un ácido orgánico al sol de sílice.
- 20 4.- El método según la reivindicación 3, seleccionándose dicho ácido orgánico del grupo que consiste en ácido succínico, ácido tartárico, ácido ftálico, ácido acético, ácido cítrico y ácido maleico.
- 25 5.- El método según la reivindicación 1, incluyendo dicha etapa de hidrolizar una fuente de sílice para crear un sol de sílice en una disolución de KOH además las etapas de:
- añadir agua a un reactor;
- 30 añadir un disolvente al reactor;
- añadir hidróxido de tetrametilamonio al reactor;
- añadir KOH al reactor;
- 35 mezclar el agua, dicho disolvente, hidróxido de tetrametilamonio y KOH; y
- añadir dicha fuente de sílice al reactor a lo largo de 60-300 minutos tras dicha etapa de añadir hidróxido de tetrametilamonio al reactor y mantener el reactor en un estado de reflujo para dicho disolvente.
- 40 6.- El método según las reivindicaciones 1, 3 y 4, que incluye la etapa de añadir un disolvente de alcohol durante dicha etapa de hidrolizar una fuente de sílice para crear un sol de sílice en una disolución de KOH, y seleccionándose dicho disolvente de alcohol del grupo que consiste en metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol y pentanol.
- 45 7.- El método según la reivindicación 5, en el que dicha etapa de:
- añadir al menos uno de TEOS y TMOS al reactor se produce a lo largo de 170-190 minutos y mantener el reactor en un estado de reflujo a una temperatura de desde el punto de ebullición de dicho disolvente hasta 10 grados C por encima de dicho punto de ebullición de dicho disolvente.
- 50 8.- El método según la reivindicación 5, en el que dicha etapa de destilar el sol de sílice para eliminar al menos uno de un disolvente y agua se realiza hasta que queda menos del 1% en peso de dicho disolvente de dicho peso total de sol de sílice.
- 55 9.- El método según la reivindicación 8, en el que dicha etapa de destilar el sol de sílice para eliminar al menos uno de un disolvente y agua se realiza hasta que queda menos del 0,5% en peso de dicho disolvente de dicho peso total de sol de sílice.
- 60 10.- El método según la reivindicación 9, en el que dicha etapa de destilar el sol de sílice para eliminar al menos uno de un disolvente y agua se realiza hasta que queda menos del 0,1% en peso de dicho disolvente de dicho peso total de sol de sílice.
- 65 11.- El método según la reivindicación 1, en el que dicha etapa de destilar incluye las etapas de:
- aumentar la temperatura para crear un estado de reflujo en un reactor;

someter a separación atmosférica a una temperatura de cabeza de columna de 15-20 grados C por encima del punto de ebullición del disolvente y siendo el disolvente un disolvente de alcohol;

5 enfriar el reactor;

establecer un vacío de 81.326 - 87.993 kPa (610-660 mm de Hg);

calentar el reactor tras establecer un vacío hasta que se crea un estado de reflujo; y

10

separar a vacío.

12.- El método según la reivindicación 1, que incluye además la etapa de:

15

añadir peróxido de hidrógeno tras dicha etapa de ajustar el tamaño de partícula para crear un único pico de distribución de tamaño a través del ajuste del pH del sol de sílice de básico a ácido y de vuelta a básico.

13.- El método según la reivindicación 12, que incluye la etapa de descargar el sol de sílice desde un reactor a recipientes a través de al menos uno de filtros de 5 micras, 3 micras, 1 micras y 0,5 micras.

20

14.- El método según las reivindicaciones 1-13, que incluye además la etapa de añadir al menos uno de monoetanolamina, dietanolamina y trietanolamina durante dicha etapa de hidrolizar una fuente de sílice.

25

15.- El método según la reivindicación 14, en el que dicha etapa de hidrolizar una fuente de sílice incluye la etapa de añadir monoetanolamina durante dicha etapa de hidrolizar una fuente de sílice.

ES 2 712 802 T3

	Diám. (nm)	% de intensidad	Anchura (nm)
Promedio Z (d.nm): 38,75	Pico 1: 131,9	70,1	59,83
Pdl: 0,635	Pico 2: 13,84	29,9	4,732
Intersección: 0,933	Pico 3: 0,000	0,0	0,000

Resultado de calidad: Consulte el informe de calidad

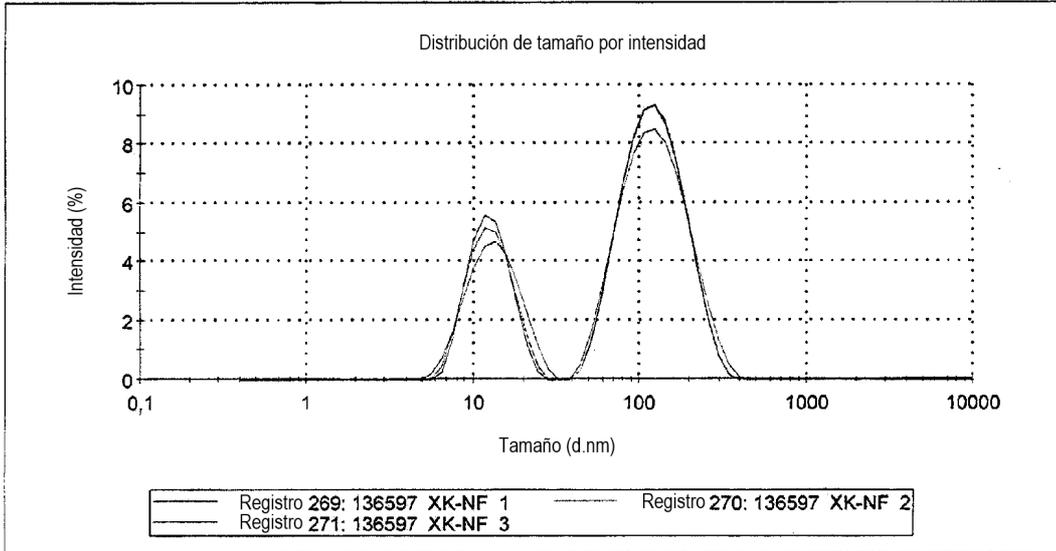


FIG 1

	Diám. (nm)	% de intensidad	Anchura (nm)
Promedio Z (d.nm): 49,07	Pico 1: 58,75	100,0	24,59
Pdl: 0,157	Pico 2: 0,000	0,0	0,000
Intersección: 0,960	Pico 3: 0,000	0,0	0,000

Resultado de calidad: Bueno

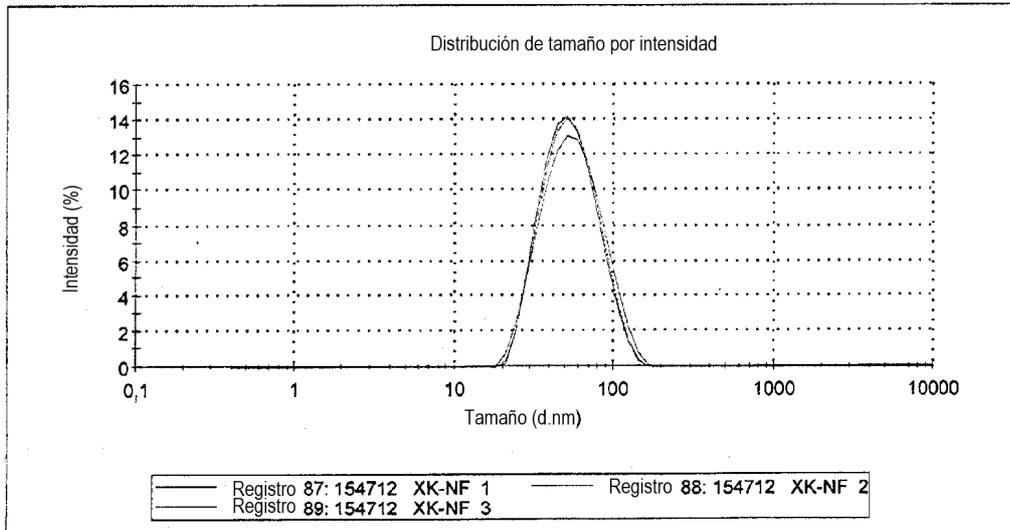


FIG 2

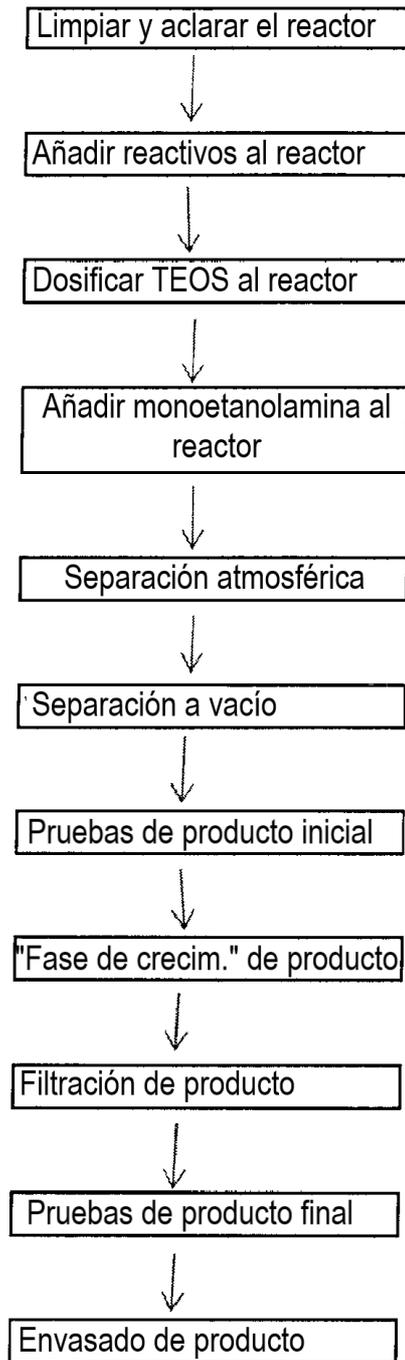


FIG. 3