



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **240 730 A1**4(51) **C 01 B 33/02****AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

---

(21)	WP C 01 B / 280 316 3	(22)	04.09.85	(44)	12.11.86
------	-----------------------	------	----------	------	----------

---

(71) Akademie der Wissenschaften der DDR, 1080 Berlin, Otto-Nuschke-Straße 22/23, DD

(72) Roß, Richard, Dr. Dipl.-Ing.; Teichmann, Rolf, Dr. Dipl.-Ing.; Meier, Günter, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Köhler, Bernd, Dipl.-Ing.; Reetz, Teja, Prof. Dr.-Chem.; Boden, Gottfried, Dr. Dipl.-Chem., DD

---

**(54) Verfahren zur Gewinnung von reinem Siliziumpulver**


---

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung von reinem Silizium aus metallurgischen Siliziumpulvern. Sie hat insbesondere Bedeutung für die Herstellung von Grundmaterial für Siliziumnitrid und -carbid bzw. als Zuschlagstoff für Aluminiumlegierungen. Ziel der Erfindung ist es, aus metallurgischem Silizium auf relativ einfachem Wege, insbesondere unter Verringerung der energieintensiven Prozessen, reines Silizium zu gewinnen. Aufgabe der Erfindung ist es, metallurgisches Si-Pulver durch einfach handhabbare Prozeßstufen in einen Reinheitsgrad zu überführen, der die Weiterverarbeitung zum reinen Grundmaterial für die Herstellung von Siliziumnitrid und -carbid sowie als Legierungsmaterial für Konstruktionswerkstoffe gestattet. Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß alle nach den üblichen Verfahren hergestellten metallurgischen Siliziumqualitäten sich in ihrer Reinheit erfindungsgemäß dadurch erhöhen lassen, daß das metallurgische Silizium chemisch oder mechanisch aktiviert, mit Wasser und Mineralsäure gewaschen und einer Fluoridionenbehandlung unterzogen wird. Nach sorgfältigem Waschen mit Wasser verbleibt nach dem Trocknen ein Siliziumpulver hoher Reinheit.

**Erfindungsanspruch:**

1. Verfahren zur Herstellung von reinem Siliziumpulver aus metallurgischem Silizium, **dadurch gekennzeichnet**, daß das metallurgische Silizium chemisch oder mechanisch aktiviert, mit Wasser und Mineralsäuren extrahiert und danach einer Fluoridionenbehandlung mit nachfolgender Wasserwäsche und Trocknung unterworfen wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die chemische Aktivierung durch partielle Umsetzung mit Halogenen, Halogenwasserstoffen oder Organohalogeniden im Rahmen einer entsprechenden Silansynthese erfolgt, aus der das aktivierte Pulver in Form von Flugstaub entnommen wird.
3. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die mechanische Aktivierung durch Feinmahlung des technischen Siliziums auf weniger als  $\frac{1}{10}$  der Ausgangskorngröße, mindestens auf Korngrößen  $< 40\mu\text{m}$  erfolgt.

**Anwendungsgebiet der Erfindung**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung von reinem Silizium aus metallurgischen Siliziumpulvern. Sie hat insbesondere Bedeutung für die Herstellung von Grundmaterial für Siliziumnitrid und -carbid bzw. als Zuschlagstoff für Aluminiumlegierungen.

**Charakteristik der bekannten technischen Lösungen**

Neben seiner Bedeutung für die Halbleiterindustrie hat sich reines metallisches Siliziumpulver auch als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Siliziumcarbid und -nitrid sowie als Legierungsmaterial für korrosionsbeständige feste Aluminiumwerkstoffe gegenüber anderen siliziumhaltigen Ausgangsmaterialien durchgesetzt. Technisches Silizium mit einem Siliziumgehalt kleiner 99 Ma.-% ist für diese Einsatzgebiete nicht geeignet. Reinere Siliziumprodukte werden auf verschiedenen u. a. aus [Aulich, H. A.; Schulze, F.-W.; Grabmeier, J. G.; Chem. Ing. Techn. 56 (1984) 9, S. 667-673] bekannten Wegen gewonnen.

Für die Produktion von halbleiterreinem Silizium hat sich das Trichlorsilan-Wasserstoff-Reduktionsverfahren durchgesetzt. Das so gewonnene Silizium ist sehr rein aber gleichzeitig auch sehr teuer infolge des technologisch aufwendigen Prozesses.

Daneben werden auch Verfahren zur Herstellung von Silizium durch Reduktion bzw. Zersetzung von Siliziumtetrachlorid ( $\text{SiCl}_4$ ), Dichlorsilan ( $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ), Monosilan ( $\text{SiH}_4$ ), aus Siliziumtetrafluorid ( $\text{SiF}_4$ ) bzw. Hexafluorid-Kieselsäure ( $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ) vorgeschlagen.

Im Zusammenhang mit der großtechnischen Nutzung von Si für Solarzellen erhöhten sich die Anstrengungen zur Billigherstellung des Si, wobei insbesondere versucht wird, die energieintensiven Stufen des Gesamtprozesses zu umgehen.

So wurde versucht, Reinstsilizium direkt aus technischem Si durch Einsatz ausgewählter reiner Rohstoffe (Quarkiesel mit Kohlenstoffträger) und nachfolgendem Zonenschmelzen der aus der Schmelze des erhaltenen technischen Si gezogenen Stäbe herzustellen.

Nach anderen Verfahren sollen die störenden Verunreinigungen aus der Schmelze durch Frischen mit Sauerstoff oder Chlorgas, durch Zuschlag von Erdalkalioxiden, Mischschmelzen mit Aluminium, zielgerichtetes Erstarren und selektive Weiterverarbeitung des Materials eliminiert werden.

Beim bekannten sogenannten „Silgrain-Verfahren“ (DE-OS 2 122 029) geht man von grobstückigem technischem Si aus, das durch eine wäßrige  $\text{FeCl}_3$ -Lösung bei ständiger Chlorzugabe gelaugt und zerkleinert wird. Der gesamte Prozeß wird durch Wärmezufuhr bei etwa  $110^\circ\text{C}$  gehalten. Bei diesem mehrstufigen Verfahren fallen neben dem gereinigten Silizium vor allem wasserstoffhaltige Abgase an, die bis zu 0,5% des hochtoxischen Phosphins enthalten. Die damit auftretenden sicherheitstechnischen und Umweltschutzprobleme sind nur mit hohem zusätzlichem Aufwand befriedigend zu lösen.

Allen genannten Verfahren ist gemeinsam, daß entweder die erreichbare Reinheit des Si für die Weiterverarbeitung zu gering oder daß das erzeugte Si zu teuer ist.

Nachteilig ist weiterhin, daß das so hergestellte Silizium für die Verarbeitung zu keramischen Werkstoffen (Nitrid, Carbid) zu grob ist und daher aufgemahlen werden muß, was zu einer zusätzlichen Verunreinigung bis zu 0,3% führt.

**Ziel der Erfindung**

Ziel der Erfindung ist es, aus metallurgischem Silizium auf relativ einfachem Wege, insbesondere unter Verringerung der energieintensiven Prozesse, reines Silizium zu gewinnen.

**Darstellung des Wesens der Erfindung**

Aufgabe der Erfindung ist es, metallurgisches Si-Pulver durch einfach handhabbare Prozeßstufen in einen Reinheitsgrad zu überführen, der die Weiterverarbeitung zum reinen Grundmaterial für die Herstellung von Siliziumnitrid und -carbid sowie als Legierungsmaterial für Konstruktionswerkstoffe gestattet.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß alle nach den üblichen Verfahren hergestellten metallurgischen Siliziumqualitäten sich in ihrer Reinheit erfindungsgemäß dadurch erhöhen lassen, daß das metallurgische Silizium chemisch oder mechanisch aktiviert, mit Wasser und Mineralsäure gewaschen und einer Fluoridionenbehandlung unterzogen wird.

Nach sorgfältigem Waschen mit Wasser verbleibt nach dem Trocknen ein Siliziumpulver hoher Reinheit.

In der Tabelle sind einige durchschnittliche Analysenwerte von Siliziumprodukten (Kornfraktion  $< 100 \mu\text{m}$ ) in Gew.-% zusammengestellt.

FE	Al	Ca
0,03	0,1	0,15

Eine vorteilhafte Ausgestaltung der Erfindung besteht darin, daß die Aktivierung des metallurgischen Siliziums auf chemischem Wege durch partielle Umsetzung mit Halogenen, Halogenwasserstoffen oder Organohalogeniden im Rahmen einer entsprechenden Silansynthese erfolgt, aus der das aktivierte Pulver in Form von Flugstaub entnommen wird.

Besonders vorteilhaft läßt sich das erfindungsgemäße Verfahren mit der bereits großtechnisch eingesetzten Chlorsilan- bzw. Alkylchlorsilansynthese koppeln, indem der dort als Abprodukt anfallende sehr feinkörnige aktivierte Flugstaub den weiteren Verfahrensschritten unterworfen wird. Damit kann das dort eingesetzte metallurgische Silizium praktisch fast vollständig und umweltfreundlich zu hochwertigen Produkten umgesetzt werden.

Eine weitere vorteilhafte Ausgestaltung der Erfindung besteht darin, daß die der eigentlichen Reinigung vorausgehende Aktivierung des metallurgischen Siliziums auf mechanischem Wege durch eine Feinmahlung auf weniger als  $\frac{1}{10}$  der Ausgangskorngröße, mindestens jedoch auf Korngrößen  $< 40 \mu\text{m}$  erfolgt.

Ebenso können Schneidschlämme und Schleifpulver aus dem Bereich der Fertigung von Halbleitersilizium, welche in ihrer anfallenden Form bereits mechanisch aktiviert sind, mit entsprechend geringem Aufwand mit gereinigt werden.

Insgesamt ergibt sich noch ein Zusatzvorteil beim Einsatz des nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Siliziumpulvers insbesondere für die Fertigung keramischer Werkstoffe. Bei der Verwendung von nach dem Stand der Technik gereinigtem metallurgischem Si mußte für die Herstellung der Keramiken von einem zwar sauberen, aber sehr harten und grobkörnigen Produkt ausgegangen werden, das erst nach erfolgtem Brechen einer Grobzerkleinerung und Feinmahlung unterworfen werden konnte. Dabei traten nachträgliche Verunreinigungen bis zu 0,3% auf. Demgegenüber kann das nach der Erfindung hergestellte reine Siliziumpulver ohne nachträgliche Zerkleinerung weiterverarbeitet und damit eine Verunreinigung ausgeschlossen werden.

#### Ausführungsbeispiel

Im folgenden soll die Erfindung an Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

##### Beispiel 1

1 kg metallurgisches Si (etwa 96% Si-Gehalt) in Pulverform werden in einem Wirbelbettreaktor mit Chlorwasserstoff zur Reaktion gebracht, wobei etwa 30% des eingesetzten Pulvers und die entstehenden Chloride der Verunreinigungselemente im Gasstrom mitgeführt und im nachgeschalteten Filtersystem abgeschieden werden.

Das aus den Filtern entnommene chemisch aktivierte Pulver wird mehrfach mit je 2–3 l destilliertem Wasser und anschließend mit halbkonzentrierter Salzsäure ausgelaugt. Zur Entfernung von oxidischen Bestandteilen wird eine Behandlung mit verdünnter Flußsäure angeschlossen und der Pulverschlamm mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Dabei werden 206 g reines Siliziumpulver folgender Reinheit erhalten:

Fe	Al	Ca
0,025	0,11	0,16

Für den Fall, daß die Korngröße des gewonnenen aktivierten Si-Pulvers für den späteren Verwendungszweck zu groß sein sollte, ist es ohne Verringerung der Reinheit des Endproduktes möglich, einen zusätzlichen Mahlschritt in den Verfahrensablauf vor der Fluoridionenbehandlung einzuschleiben.

Das erhaltene reine Siliziumpulver kann nun verschiedenen Verwendungen zugeführt werden, für die im folgenden einige Beispiele angeführt werden.

- 100 g Pulver werden mit 3 g MgO als Sinterhilfsmittel zugegeben und in einer Kugelmühle intensiv vermischt, wobei das MgO auf dem Si-Korn homogen verteilt wird. Aus dem Mahlpulver werden durch Kaltpressen Rohlinge geformt und bei 1400°C 6 h in Stickstoff behandelt. Dabei werden keramische Siliziumnitridkörper erhalten mit weniger als 2% freiem Silizium und etwa 30% Porosität.
- 84 g Pulver werden mit 36 g Kohlenstoff (Ruß) gemischt und in inerter Gasatmosphäre bei 1400°C innerhalb von 4 h zu Siliziumkarbid umgesetzt. Der Reaktionskuchen wird zerkleinert, auf Korngröße um 1  $\mu\text{m}$  aufgemahlen und zur Weiterverarbeitung dem keramischen Prozeß zugeführt.
- Das Pulver wird zu einer Schmelze von Reinaluminium in solchen Anteilen zugesetzt, daß eine Aluminium-Siliziumlegierung mit 5–6% Silizium gebildet wird. Der Eisengehalt dieser Legierung beträgt nicht mehr als 0,1%. Eine solche Legierung ist sehr korrosionsbeständig und kann für Nahrungsmittelverarbeitungsmaschinen eingesetzt werden.

##### Beispiel 2

1 kg metallurgisches Silizium der Korngröße 0,3 mm wird durch Feinmahlung auf Korngrößen von etwa 5  $\mu\text{m}$  mechanisch aktiviert und unter Erwärmen eingerührt. Nach 3 h Rühren bei 70–90°C wird abdekantiert und der Vorgang nochmals wiederholt. Der Bodensatz wird mit etwa 3 l halbkonzentrierter Salzsäure versetzt und 2 h bei erhöhter Temperatur gerührt, dann abdekantiert. Der Prozeß wird wiederholt und anschließend unter kräftigem Rühren in kleinen Portionen etwa 50 g Natriumfluorid zugesetzt. Nach Ende der Gasentwicklung wurde mit Wasser verdünnt, abdekantiert, mehrfach mit destilliertem Wasser gewaschen, filtriert und getrocknet. Die resultierenden 650 g Pulver wurden einer der im Beispiel 1 genannten Verwendungen zugeführt.