(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 120288772 A
(43)申请公布日 2025.07.11

(21)申请号 202510285063.4

(22)申请日 2025.03.11

(71)申请人 北京科技大学
地址 100083 北京市海淀区学院路30号

(72)发明人 李斌 邢韵 陈俊红 李广奇 林欢 刘元会 李阳 任博

(74)专利代理机构 北京市广友专利事务所有限责任公司 11237
专利代理师 于春晓 张仲波

(51)Int.Cl.
C01B 32/97(2017.01)

权利要求书1页 说明书3页

(54)发明名称

一种高纯亚微米级3C-SiC粉体的制备方法

(57)摘要

本发明属于粉体制备技术领域,涉及一种亚微米3C-SiC粉末的制备方法:包括以下步骤:(1)将硅粉、含碳原料和含氟原料按一定比例混合,粉末充分球磨混合均匀后干燥,(2)将干燥后的粉末放置于气氛炉中通氩气气氛进行加热至1400~1500℃保温1~3小时,(3)将反应后的粉体放置于马弗炉中进行除碳处理,得到高纯度的3C-SiC粉末。制备的粉体形貌粒度均匀,纯度较高。本方法简单且对仪器设备要求不高,适合批量生产。该方法合成制备的3C-SiC粉末粒径均匀(~130 nm),形貌特殊,形成了球形结构。该方法制备工艺相对简单,操作方便,为工业化生产奠定了一定的基础。

CN 120288772 A

1.一种高纯亚微米级3C-SiC粉体的制备方法,其特征在于,反应原料由硅粉、含碳原料和含氟原料混合而成,3C-SiC粉体制备步骤如下:

(1)称取50～80 wt%纯度为99.99wt%、粒径为40～200目的硅粉,20～40wt%纯度为99.95wt%、粒径为40～5000目的含碳原料,5～30wt%的40～1000目的含氟原料作为外加剂;

(2)将上述粉体放入SiC球磨罐中,加入酒精作为分散液,以SiC球作为球磨介质,确保所有成分球磨混合均匀后干燥;

(3)在气氛炉中通纯度为99.999vol%的氩气气氛将粉末加热至1400～1600℃,保温1～5小时;

(4)在600～700℃的空气气氛下于马弗炉中烧结1～3小时以去除多余的碳。

2.如权利要求1所述一种制备亚微米3C-SiC粉体的方法,其特征在于,所属步骤(1)中的石墨是指主要成分是碳的原料,可以是焦炭、石墨、炭黑,步骤(1)中的含氟原料是指含有氟,也可以同时含有硅、碳元素的有机物,包括聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯、聚氟乙烯氟橡胶或者氟树脂类。

3.如权利要求1所述一种制备亚微米3C-SiC粉体的方法,其特征在于,所述步骤(2)中所述的分散液酒精为丙酮、汽油、已烷、庚烷其中的一种或几种。

4.如权利要求1所述一种制备亚微米3C-SiC粉体的方法,其特征在于,所述步骤(2)中球磨时间为1～8小时。

5.如权利要求1所述一种制备亚微米3C-SiC粉体的方法,其特征在于,所述步骤(2)中球磨的球料比20～30∶1。

6.如权利要求1所述一种制备亚微米3C-SiC粉体的方法,其特征在于,所述步骤(2)中干燥温度为60～80℃,干燥时间为3～10小时。

7.如权利要求1所述一种制备亚微米3C-SiC粉体的方法,其特征在于,所述步骤(3)中升温速率为2～5℃/min。

一种高纯亚微米级3C-SiC粉体的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于无机非金属材料领域,涉及一种亚微米级的高纯3C-SiC粉体的制备方法。

技术背景

[0002] 碳化硅(SiC)是一种非常重要的工程结构材料,其机械强度高,化学稳定性和高温稳定性好、耐腐蚀性优秀,原料来源也十分广泛,在研磨材料、工程陶瓷、耐火材料等行业具有广泛的应用。SiC有很多种晶体结构,常见的有4H、6H、3C、15R等,其中4H、6H等晶型的SiC属于六方晶系,其禁带宽度约为3.2～3.6,3C晶型的SiC属于立方晶系,其禁带宽度约为1.6～2.8,15R晶型的SiC属于斜方晶系,其禁带宽度介于立方SiC和六方SiC之间。其中,3C-SiC除了具有SiC作为结构材料的优势之外,其禁带宽度较窄,是继Si、Ge的一代半导体和GaAs、InSb的二代半导体之后,三代半导体的典型代表,具有高击穿电场、高饱和电子速度、高热导率、高电子密度、高迁移率、可承受大功率等特点,在半导体照明、卫星导航、电力电子、数码通讯、航空航天、激光器和探测器等领域具有广泛的应用前景,是一种兼具结构性能和功能应用的一体化材料。

[0003] 3C-SiC粉体是制备3C-SiC陶瓷制品的主要原料,是3C-SiC陶瓷制备的基础和重中之重,3C-SiC粉体的质量在很大的程度上决定了SiC陶瓷的性能。尤其是在半导体、航空航天、数码通讯、热电材料等领域,其主要侧重的性能,例如禁带宽度、介电常数、击穿场强、电子飘逸饱和速度、热导率、电子迁移率等,与3C-SiC陶瓷的微观形貌、晶体结构、杂质含量、缺陷密度、晶粒尺寸等息息相关,因此必须要求作为原料的3C-SiC具有较高的纯度、较少的杂质含量、适合的粒度分布及禁带宽度等。对3C-SiC的制备提出了较高的要求。

[0004] 目前,已经开发出多种制备3C-SiC粉体的方法。主要的方法有机械合金法、溶胶凝胶,自蔓延高温合成、化学气相沉积、熔盐辅助合成法以及碳热还原法等。机械合金法制备的3C-SiC粉体中杂质相的含量会随着制备时间的延长而增加,因此反应速度和纯度不易控制;溶胶凝胶的制备过程较为复杂、成本比较高,目前仅仅在实验室条件可以少量制取,工业化生产的难度较大;自蔓延高温合成工艺在温度和反应速率方面难以精确控制,缺乏可控的气相传输过程,制备的粉体粒径较大,纯度也不高、形貌不均匀,限制了其在实际应用中的性能。化学气相沉积法语溶胶凝胶法类似,设备复杂、成本高、产量低,不易实现大批量生产。熔融盐法制备的3C-SiC粉体由于盐与产品之间的内在相互作用,少量的盐或其离子成分会残留在最终产品上。这将影响其物理和化学性质,从而难以生成高质量的产品;目前工业上生产3C-SiC粉体主要使用的还是碳热还原法,目前可以制备出颗粒较大的3C-SiC粉体,也有的厂家有小颗粒的产品,大部分是由大颗粒的产品研磨而来,其中会引入一部分的杂质,难以去除,给3C-SiC陶瓷制品的性能带来很多不利的影响。

发明内容

[0005] 本发明实现了一种制备亚微米3C-SiC粉体的新方法,制备的粉体形貌粒度均匀,

纯度较高。本方法简单且对仪器设备要求不高,适合批量生产。

[0006] 本发明的反应原料由硅粉、含碳原料和含氟原料混合而成,包括以下步骤:

[0007] (1)称取50～80 wt%纯度为99.99wt%、粒径为40～200目的硅粉,20～40wt%纯度为99.95wt%、粒径为40～5000目左右的含碳原料,5～30wt%的40～1000目左右的含氟原料作为外加剂;

[0008] (2)将上述粉体放入SiC球磨罐中,加入酒精作为分散液,以SiC球作为球磨介质,确保所有成分球磨混合均匀后干燥;

[0009] (3)在气氛炉中通氩气气氛(纯度为99.999vol%)将粉末加热至1400～1600℃,保温1～5小时;

[0010] (4)在600～700℃的空气气氛下于马弗炉中烧结1～3小时以去除多余的碳;

[0011] 进一步地,所属步骤(1)中的石墨是指主要成分是碳的原料,可以是焦炭、石墨、炭黑等,步骤(1)中的含氟原料是指含有氟,也可以同时含有硅、碳等元素的有机物,例如聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯、聚氟乙烯等氟橡胶或者氟树脂类;

[0012] 进一步地,所述步骤(2)中所述的分散液酒精可以是丙酮、汽油、已烷、庚烷等其中的一种或几种;

[0013] 进一步地,所述步骤(2)中球磨时间为1～8小时;

[0014] 进一步地,所述步骤(2)中球磨的球料比20～30∶1。

[0015] 进一步地,所述步骤(2)中干燥温度为60～80℃,干燥时间为3～10小时。

[0016] 进一步地,所述步骤(3)中升温速率为2～5℃/min。

[0017] 本发明提出了一种3C-SiC粉体的制备方案,在Si和C反应过程中,建立Si-C-F的还原系统,利用SiF4或者相关气相产生而控制合成过程,制备出了粒径可控的、纯度较高、粒度分布均匀、禁带宽度较小、载流子浓度较高且烧结性能较好3C-SiC粉体。

[0018] 本发明的优点和创新之处在于:发明了一种亚微米3C-SiC粉体的制备方法,通过控制含氟添加剂含量、温度、实践等工艺参数,实现了对3C-SiC晶粒尺寸和形貌的控制。制备的3C-SiC粉末,粒径均匀,最小的中位粒径达到130 nm左右,形貌为球形。该方法制备工艺相对简单,SiC颗粒的尺寸和形状可控,为工业化生产奠定了一定的基础。

具体实施方式

[0019] 下面以具体实施例对本发明的技术方案做进一步说明,应当指出,对于本技术领域的普通技术员来说,在不脱离本发明技术原理的前提下,还可以做出若干改进和变型,这些改进和变型也应该视为本发明的保护范围。

[0020] 实施例1:

[0021] 称取7g纯度为99.99%、40～200目的硅粉和3g纯度为99.95%、1000目的石墨以及1g的1000目的聚偏氟乙烯。上述粉体放入SiC球磨罐中,加入酒精作为分散液,以SiC球作为球磨介质,球料比为25:1,球磨2h后于60℃的恒温鼓风干燥箱中干燥6h。在氩气环境下将粉末以5℃/min的升温速率加热至1500℃,保温1小时后得到产物。将合成产物于700℃的空气气氛下于马弗炉中烧结1h以去除多余的碳。

[0022] 实施例2:

[0023] 称取7g纯度为99.99%、40～200目的硅粉,3g纯度为99.95%、1000目的石墨以及1g

的1000目的聚四氟乙烯。上述粉体放入SiC球磨罐中,加入酒精作为分散液,以SiC球作为球磨介质,球料比为25:1,球磨2h后于60℃的恒温鼓风干燥箱中干燥6h。在氩气环境下将粉末以5℃/min的升温速率加热至1500℃,保温1小时后得到产物。将合成产物于700℃的空气气氛下于马弗炉中烧结1h以去除多余的碳。

[0024] 实施例3:

[0025] 称取7g纯度为99.99%、40～200目的硅粉,3g纯度为99.95%、1000目的石墨以及2g的1000目的聚四氟乙烯。上述粉体放入SiC球磨罐中,加入酒精作为分散液,以SiC球作为球磨介质,球料比为25:1,球磨2h后于60℃的恒温鼓风干燥箱中干燥6h。在氩气环境下将粉末以5℃/min的升温速率加热至1500℃,保温1小时后得到产物。将合成产物于700℃的空气气氛下于马弗炉中烧结1h以去除多余的碳。

[0026] 实施例4:

[0027] 称取7g纯度为99.99%、40～200目的硅粉,3g纯度为99.95%、1000目的炭黑以及3g的1000目的聚四氟乙烯。上述粉体放入SiC球磨罐中,加入酒精作为分散液,以SiC球作为球磨介质,球料比为25:1,球磨2h后于60℃的恒温鼓风干燥箱中干燥6h。在氩气环境下将粉末以5℃/min的升温速率加热至1500℃,保温1小时后得到产物。将合成产物于700℃的空气气氛下于马弗炉中烧结1h以去除多余的碳。

[0028] 在本发明中,由于聚四氟乙烯提供了部分碳源,为3C-SiC的形成提供了富碳环境。在富碳条件下,碳化硅的形成主要受硅含量的限制,这意味着碳化硅的产量将在很大程度上取决于可用的硅量。

[0029] 使用聚四氟乙烯为含氟原料时,XRD检测结果显示为3C-SiC,并未检测出其他物相。添加0wt%的粉体中位粒径为2μm,添加 10wt%的粉体中位粒径为500nm,添加20wt%PTFE的粉体中位粒径为100nm左右,添加30wt%的粉体中位粒径在300nm左右。