



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 287 468 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 01 B 33/02

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 01 B / 320 435 0	(22)	04. 10. 88	(44)	28.02.91
------	-----------------------	------	------------	------	----------

(71)	Akademie der Wissenschaften der DDR, Otto-Nuschke-Straße 22/23, O - 1080 Berlin, DE
(72)	Hoffmann, Brigitte, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Klinger, Siegfried, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Reimann, Beate; Schmidt, Arnd, DE
(73)	Akademie der Wissenschaften der DDR, Forschungsinstitut für Aufbereitung, Straße des Friedens 40, O - 9200 Freiberg, DE
(74)	siehe (73)

(54)	Verfahren zur Herstellung von feinstkörnigem, hochreinem, reaktionsfähigem Silicium
------	---

(55) Silicium, feinstkörnig, hochrein, reaktionsfähig; Trockenmahlung; Reinigung, naßchemisch; Modifizierungsmittel; Agglomerate; Schaum, grobstrukturiert und schnell zerfallend

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von feinstkörnigem, hochreinem, reaktionsfähigem Silicium, das vorwiegend als Grundmaterial zur Herstellung von Siliciumnitrid, zur pulvermetallurgischen Herstellung von hochwertigen Konstruktionskeramikbauteilen und als Grundmaterial für Solarzellen und Halbleiterbauelemente verwendet wird. Das Ausgangsprodukt wird gegebenenfalls durch an sich bekannte Verfahren trocken bei hoher Beanspruchungsintensität zerkleinert und nach an sich bekannten Verfahren naßchemisch gereinigt, wobei das metallurgische Silicium unter Zusatz von mindestens einem Modifizierungsmittel auf die gewünschte Feinheit ohne verfestigte Agglomerate aufgemahlen, das feinstkörnige Silicium in Anwesenheit von mindestens einem Modifizierungsmittel naßchemisch unter Ausbildung eines grobstrukturierten, schnell zerfallenden Schaumes gereinigt und anschließend einem Wasch- und Trocknungsprozeß unterzogen wird.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von feinstkörnigem, hochreinem, reaktionsfähigem Silicium aus metallurgischem Silicium, wobei das Ausgangsprodukt gegebenenfalls durch an sich bekannte Verfahren trocken bei hoher Beanspruchungsintensität zerkleinert und nach an sich bekannten Verfahren naßchemisch gereinigt wird, **gekennzeichnet dadurch**, daß das metallurgische Silicium gegebenenfalls unter Zusatz von mindestens einem Modifizierungsmittel auf die gewünschte Feinheit ohne verfestigte Agglomerate aufgemahlen und das feinstkörnige, metallurgische Silicium in Anwesenheit von mindestens einem Modifizierungsmittel naßchemisch unter Ausbildung eines grobstrukturierten, schnell zerfallenden Schaumes gereinigt und anschließend einem Wasch- und Trocknungsprozeß unterzogen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Modifizierungsmittel nichtionogene Tenside eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß als nichtionogene Tenside Alkylphenylpolyglykolether und/oder Alkylpolyglykolether eingesetzt werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß bei der Mahlung das Modifizierungsmittel oder das Gemisch von Modifizierungsmitteln in einer Konzentration von 0,2 bis 5 Masseanteilen in %, bezogen auf das Mahlgut, zugesetzt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, **gekennzeichnet dadurch**, daß bei der naßchemischen Reinigung mit Mineralsäuren in wäßrigen Medien das Modifizierungsmittel oder das Gemisch von Modifizierungsmitteln in einer Konzentration von 0,1 bis 5 Masseanteilen in %, bezogen auf den Feststoff, zugesetzt oder nachdosiert wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, **gekennzeichnet dadurch**, daß bei der naßchemischen Reinigung die Abtrennung der gelösten Verunreinigungen und der Laugungsmittel vom Feststoff durch Querstrommembran- oder Dialfiltration mit nachfolgendem Ionenaustauschprozeß erfolgt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von feinstkörnigem, hochreinem, reaktionsfähigem Silicium aus metallurgischem Silicium, das vorwiegend als Grundmaterial zur Herstellung von Siliciumnitrid, zur pulvermetallurgischen Herstellung von hochwertigen Konstruktionskeramikbauteilen und als Grundmaterial für Solarzellen und Halbleiterbauelemente verwendet wird.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Nach Angaben in der Literatur sind zur trockenen Feinstmahlung von Silicium in Kugel- und Schwingmühlen längere Mahldauern von über 15h erforderlich, wobei das Mahlprodukt einen großen Anteil gröberer Teilchen enthält. Berichtet wird in der Literatur auch über das Auftreten von Agglomeratbildungen im Mahlprodukt (R.P. Herbell, T.K. Glasgow, N.W. Orth: „Demonstration of a Silicon Nitride Attrition Mill for Production of Fine Pure Si and Si₃N₄ Powders“, Ceramic Bulletin 63 [1984] Nr. 9, S. 1176-1178; PCT WO 84/01373; GB 1452578). Diese Agglomeratbildung kann sogar zur Verhinderung des Mahlguttransportes bei kontinuierlich arbeitenden Mühlen führen.

Die trockene Feinstmahlung des vorzerkleinerten Materials erfolgt hierbei in Kugel-, Strahl- oder Schwingmühlen bei vergleichsweise geringer Beanspruchungsintensität. Bekannt ist, daß durch trockene Feinstmahlung von vorzerkleinertem Silicium bei hoher Beanspruchungsintensität z. B. in Schwingmühlen eine wesentliche Verkürzung der Mahldauer erreicht werden kann. Die Probleme durch Anwesenheit von Überkornanteilen und Agglomeraten sind jedoch auch dann noch vorhanden und stellen ein Hindernis für die effektive technische Durchführung der trockenen Feinstmahlung von Silicium dar. So ist beispielsweise ein zusätzlicher Klassierprozeß erforderlich, um ein gewünschtes Kornband ausreichender Feinheit zu erreichen.

Zur Vermeidung der störenden Agglomeratbildung bei der Mahlung von Metallen ist auch ein Verfahren vorgeschlagen worden, bei dem wasserlösliche Verbindungen wie z. B. NaCl dem Mahlgut zugesetzt und dann aus dem Mahlprodukt ausgelaugt werden. Durch die erforderlichen hohen Zusatzmengen steigt jedoch der Mahlenergieverbrauch, und der Durchsatz von Silicium sinkt. Außerdem tritt bereits hier ein Materialverlust durch Umsetzen des Laugungsmittels mit dem Silicium unter Bildung von Wasserstoff und Silanen ein, und es entstehen besondere Aufwendungen zur Behandlung der Lösungen mit den ausgelaugten Verbindungen (DD-59464).

Bekannt ist auch die Verwendung von Mahlhilfsmitteln wie z. B. Fettsäuren und ihrer Salze bei der Mahlung von Metallen zur Verhinderung der Agglomeration (W.E. Kuhn: „Ultrafine Particles“, published by Wiley in 1963). Der Nachteil ist aber, daß dabei Pulver mit niedriger spezifischer Oberfläche erzeugt werden (US-3476325).

Zur Herstellung von hochreinem Siliciumpulver aus metallurgischem Silicium als Grundmaterial für keramische Pulver oder kompakte Formkörper sowie für Solarzellen und Halbleiterbauelemente ist ein aufwendiger intensiver chemischer

Reinigungsprozeß erforderlich. Bei der naßchemischen Reinigung werden nach Angaben in der Literatur bevorzugt Mineralsäuren, vor allem Flußsäure sowie Flußsäure-Mineralsäure-Gemische eingesetzt (N. P. Tucker: „Alloys of Iron Research, Part VII: Preparation of high purity Silicon“ J. Iron and Steel Inst., London, 115 (1927), S. 412-416; US-2972521; J. M. Juveja, T. K. Mukherjee: „A Study of the Purification of Metallurgical Grade Silicon“, Hydrometallurgy 16 (1986) 1, S. 69-75; DE-2933164; US-4304763; US-4379777; DE-2722783; DD-240728; DD-240729; DD-240730; DE-3317286; US-4588571; US-4539194). Durch chemische Reaktion der Verunreinigungen im Silicium mit den Laugungsmitteln kommt es zur Entwicklung von Wasserstoff und Silanen. Bei der naßchemischen Reinigung von feinstkörnigem Silicium bildet sich dadurch im Reaktionsgefäß ein stabiler Schaum, der auch einen großen Anteil von Silicium-Teilchen an seinen Grenzflächen anlagert und der sich der Einwirkung des Laugungsmittels entzieht. Dieser Schaum bewirkt einen relativ langsamen Verlauf des Reinigungsprozesses, so daß Laugungszeiten von mehreren Tagen erforderlich sind. Im technischen Prozeß der naßchemischen Siliciumreinigung werden die Durchführung sowie der Durchsatz von Silicium durch die Schaumbildung stark begrenzt.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein effektives Verfahren zur Herstellung von feinstkörnigem, hochreinem, reaktionsfähigem Silicium aus metallurgischem Silicium, das sich durch eine kurzzeitige trockene Feinstmahlung sowie geringe Laugungszeiten auszeichnet.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von feinstkörnigem, hochreinem, reaktionsfähigem Silicium aus metallurgischem Silicium zu entwickeln, wobei das Ausgangsprodukt gegebenenfalls durch an sich bekannte Verfahren trocken bei hoher Beanspruchungsintensität zerkleinert und nach an sich bekannten Verfahren naßchemisch gereinigt wird, wobei im feinstkörnigen Silicium keine verfestigten Agglomerate auftreten, bei relativ geringem Mahlaufwand sehr hohe spezifische Oberflächen erreicht werden können, nur eine begrenzte Oberflächenoxydation stattfindet und die Laugungszeit bedeutend verkürzt wird.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß gegebenenfalls das metallurgische Silicium unter Zusatz von mindestens einem Modifizierungsmittel auf die gewünschte Feinheit ohne verfestigte Agglomerate aufgemahlen und das feinstkörnige Silicium in Anwesenheit von mindestens einem Modifizierungsmittel naßchemisch unter Ausbildung eines grobstrukturierten, schnell zerfallenden Schaumes gereinigt und anschließend einem Wasch- und Trocknungsprozeß unterzogen wird. Wenn das Ausgangsmaterial ausreichend fein vorliegt, kann das Modifizierungsmittel auch erst bei der naßchemischen Reinigung zugesetzt werden. Erfindungswesentlich ist, daß als Modifizierungsmittel nichtionogene Tenside eingesetzt werden, vorzugsweise Alkylphenylpolyglykolether und/oder Alkylpolyglykolether. Weiterhin ist erfindungswesentlich, daß bei der Mahlung das Modifizierungsmittel oder das Gemisch von Modifizierungsmitteln in einer Konzentration von 0,2 bis 5 Masseanteilen in %, bezogen auf das Mahlgut, zugesetzt wird und daß bei der naßchemischen Reinigung mit Mineralsäuren in wäßrigen Medien das Modifizierungsmittel oder das Gemisch von Modifizierungsmitteln in einer Konzentration von 0,1 bis 5 Masseanteilen in %, bezogen auf den Feststoff, zugesetzt oder nachdosiert wird. Kennzeichnend ist außerdem, daß bei der naßchemischen Reinigung die Abtrennung der gelösten Verunreinigungen und des Laugungsmittels durch Querstrommembran- oder Diafiltration mit nachfolgendem Ionenaustauschprozeß erfolgt.

Durch den Einsatz des Modifizierungsmittels wird ein Anbacken des Mahlgutes an den Mühlenwandungen verhindert und erst dadurch eine ungestörte Betriebsweise der Mühle ermöglicht. Es entsteht ein fließfähiges Mahlgut ohne verfestigte Agglomerate und Überkornanteile, so daß keine Klassieroperationen erforderlich sind. Das Modifizierungsmittel bewirkt, daß ein Mahlprodukt mit sehr hoher spezifischer Oberfläche bei relativ kurzer Mahldauer hergestellt werden kann. Dadurch können die im Silicium verteilten Verunreinigungen bei der anschließenden chemischen Reinigung weitgehender als bei nicht so fein aufgemahlenem Silicium entfernt werden. Auf diese Weise ist es möglich, Silicium von Solarqualität herzustellen. Bei der chemischen Reinigung mit Mineralsäuren in wäßrigen Medien bewirkt das Modifizierungsmittel eine Veränderung des bei der Laugung auftretenden Schaumes. Er wird großporig, entwässert schnell und zerfällt rasch. Damit ist der Ablauf der chemischen Reinigung in einer technologisch vernünftigen Zeit (ca. 4 bis 6 Stunden) zu realisieren. Demgegenüber ist ohne Modifizierungsmittelzusatz eine Laugungszeit von 3 bis 4 Tagen nötig, weil dann ein Schaum entsteht, der sehr stabil ist und nur langsam zerfällt. Des weiteren wird durch den Modifizierungsmittelzusatz sowohl bei der Mahlung als auch bei der Laugung die Oberflächenoxydation durch Bedeckung der Feststoffoberfläche begrenzt. Gegenüber dem Stand der Technik weist die Erfindung u. a. folgende Vorteile auf:

- Verkürzung der Mahldauer und der Laugungszeit
- Verhinderung der Bildung verfestigter Agglomerate des Mahlgutes
- Begrenzung der Oberflächenoxydation
- Herstellung von hochreinem Silicium von Solarqualität möglich
- ungestörte Betriebsweise des Mahlaggregates bei hoher Beanspruchungsqualität.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert.

Ausführungsbeispiel

Metallurgisches Silicium mit 2,8 Masseanteilen in % Fe wurde unter Zusatz von 1 Masseanteil in % Alkylphenylpolyglykolether mit 72,5 Masseanteilen in % Ethoxygruppen kontinuierlich in einer Rohrschwingmühle unter Inertgasatmosphäre (N₂) bei einem Durchsatz von 7,8 kg/h, einer Mahlkörperfüllung von 75 Volumenanteilen in % Stahlkugeln und einer Schwingungsamplitude von 5 mm trocken gemahlen und anschließend mit 6%iger Flußsäure unter weiterem Zusatz von 0,45 Masseanteilen in % des

o. g. Modifizierungsmittels bei einem Feststoffgehalt von 300 g/l einer Rührlaugung bei Raumtemperatur unterzogen. Im Gegensatz zur Mahlung und Laugung ohne Zusatzmittel bildete sich bei der Laugung ein grobstrukturierter, schnell zerfallender Schaum, der eine Senkung der Laugungszeit von 75 h auf 4 h bewirkte. Danach erfolgte die Abtrennung des Siliciums durch Filtration und Waschen mit Laugungsmittel und deionisiertem Wasser. Abschließend wurde der Feststoff getrocknet.

Ohne Zusatz des Modifizierungsmittels war eine Mahlung in der Rohrschwingmühle nicht möglich, da infolge starker Bildung verfestigter Agglomerate kein Materialtransport mehr erfolgte. Die Ausnutzung hoher Beanspruchungsintensität in einer ausschließlich diskontinuierlich betreibbaren Topfschwingmühle führte zwar zur gewünschten Feinheit, die Produktausbeute war dabei aber infolge von Anbackungen an der Mahlpfand und den Mahlkugeln bedeutend vermindert und ökonomisch nicht vertretbar.

Das gereinigte Siliciumpulver wies folgende Kennwerte auf:

S_{BET} :	5,1 m ² /g
x_{97} :	13,0 µm
x_{50} :	4,8 µm
Fe:	0,03 %
Ca:	0,04 %
Al:	0,02 %
O ₂ :	1,1 %