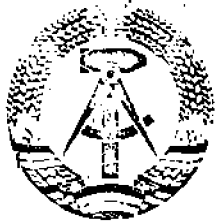


C01B 33/113

(19) DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

ISSN 0433-6481

(11)

0152 120

Int.Cl.<sup>3</sup>

3(51) C 01 B 33/113



AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 01 B/ 222 553

(22) 11.07.80

(44) 18.11.81

- (71) siehe (72)  
(72) TUEMMLER, RUDOLF, DR. RER. NAT. HABIL., DIPL.-CHEM.;  
SCHILLER, SIEGFRIED, DR. RER. NAT., DIPL.-PHYS.; OLSCHÖCK, GOETZ-VOLKER; SCHWARZ, WOLFGANG; DD;  
EFFENBERGER, DIETER, DR. RER. NAT., DIPL.-PHYS.; BEISTER, GUENTHER, DIPL.-PHYS.;  
RÖTH, HERBERT, DIPL.-PHYS.; BÜEDKE, EKKEHARD, DIPL.-PHYS.; DD;  
NEDON, WOLFGANG, DIPL.-PHYS.; LAMBRECHT, DIETER, DIPL.-ING.; ENGEMANN, WOLFGANG, DIPL.-PHYS.;  
BECKER, HANS, DR.-ING., DIPL.-ING.; DD;  
SCHICHT, HEINZ, DIPL.-CHEM.; DD;  
(73) siehe (72)  
(74) SCHMIDT, HORST, FORSCHUNGSINSTITUT M. V. ARDENNE, 8051 DRESDEN, ZEPPELINSTR. 7

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON SILIZIUMOXID ALS AUFDAMPFMATERIAL

(57) Das Ziel der Erfindung ist die Herstellung von SiO mit geringen Kosten und energiesparend. Die Aufgabe besteht darin, keinen zusätzlichen Vakuumprozess durchzuführen, sondern die Verarbeitung an Luft auszuführen. Geloöst wird dies erfindungsgemäß dadurch, dass Si und SiO<sub>2</sub> grosser Reinheit in äquimolaren Mengen oder mit Si-Ueberschuss trocken vermischt und mechanisch aktiviert wird. Unter Zusatz eines organischen Bindemittels in wässriger Lösung wird das Gemisch verformt und durch eine exotherme chemische Reaktion an Luft formiert, verfestigt und vorgetrocknet. Nach der anschliessenden Aushärtung bei erhöhter Temperatur wird das Material zerkleinert.

## Verfahren zur Herstellung von Siliziumoxid als Aufdampfmaterial

### Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Aufdampfmaterials zur Erzeugung von Siliziumoxidschichten in Vakuumverdampfungsprozessen. Schichten aus Siliziumoxid werden beispielsweise für elektronische Bauelemente oder in wärmebestrahlungsreflektierenden Thermoscheiben angewendet.

### Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Aufdampfschichten aus Siliziumoxid werden üblicherweise durch Verdampfung von stückigem Siliziummonoxid ( $\text{SiO}$ ) im Vakuum hergestellt. Dieses stückige Siliziummonoxid wird durch einen gesonderten Vakuumprozeß, bei dem ein Gemisch aus Silizium ( $\text{Si}$ ) und Siliziumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ) verdampft, auf einer Kondensationsfläche niedergeschlagen und anschließend das Kondensat in Stücke zerkleinert wird, hergestellt.

Weiterhin wurde versucht, Siliziummonoxid durch Sintern eines Gemisches aus stückigem Silizium und Siliziumdioxid ebenfalls in einem aufwendigen, gesonderten Vakuumprozeß herzustellen, wobei das gesinterte Material anschließend gebrochen oder gemahlen wird.

Die bekannten Verfahren haben den Nachteil, daß das benötigte Verdampfungsmaterial in einem externen, energieaufwendigen Vakuumprozeß hergestellt wird. Diese komplizierten Herstel-

lungsverfahren führten zu relativ hohen Kosten für das Verdampfungsmaterial.

#### Ziel der Erfindung

Es soll ein Verfahren geschaffen werden, mit welchem Siliziumoxid energiesparend und kostengünstig als Aufdampfmaterial hergestellt wird. Das Material darf keine Verschlechterung der Eigenschaften der damit erzeugten Schichten hervorrufen.

#### Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Siliziumoxid zur Verwendung als Aufdampfmaterial bei der Erzeugung von  $\text{SiO}_x$ -Schichten zu schaffen, welches relativ einfach ist und keinen separaten Vakuumprozeß erfordert, sondern an Luft durchführbar ist.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe unter Verwendung von Silizium (Si) und Siliziumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ) dadurch gelöst, daß ein Gemisch aus Silizium und Siliziumdioxid sehr feiner Körnung in äquimolaren Mengen oder mit einem Überschuß an Silizium mechanisch aktiviert wird. Anschließend wird bei Zimmertemperatur ein anorganisches Bindemittel zugefügt und die entstandene Masse vorgeformt. Das Bindemittel wird so gewählt, daß es beim späteren Vakuumprozeß und in der Aufdampfschicht nicht stört. Beim Lufttrocknen findet auf Grund der vorangegangenen mechanischen Aktivierung unter Wärmeentwicklung eine chemische Formierungsreaktion statt, bei der das Material verfestigt wird und auf Grund der besonderen Struktur günstige Verdampfungseigenschaften erhält. Anschließend wird die noch geringe Restfeuchte bei ca.  $120^\circ\text{C}$  ausgetrieben. Das trockene Material wird bis zur gewünschten Stückigkeit zerkleinert. Es ist vorteilhaft, wenn die Teilchen des Si und  $\text{SiO}_2$  kleiner als  $100\ \mu\text{m}$  sind und der Si-Überschuß im Si- $\text{SiO}_2$ -Gemisch 30 % nicht überschreitet.

Weiterhin ist es zweckmäßig, als Bindemittel Wasserglas mit einem Gewichtsanteil unter 1,5 %, bezogen auf das Si-SiO<sub>2</sub>-Gemisch, zu verwenden und daß das Gewichtsverhältnis Wasserglas zu Wasser 1 : 8 bis 1 : 10 beträgt.

#### Ausführungsbeispiel

520 g Siliziumpulver (Scheibenschrott) und 1000 g Siliziumdioxid (Quarzmehl W 12) der Teilchengrößen bis 100  $\mu\text{m}$  werden trocken gemischt und zur Aktivierung in einer Kugelmühle 1,5 h intensiv gemahlen. Anschließend wird das Gemisch mit 45 ml Natronwasserglas (30 %) in 300 ml Wasser angefeuchtet und in eine Form 16 mm hoch eingebracht und festgewalzt. Nach ca. 10 h ist eine Formierung des Materials abgeschlossen und das Material lufttrocken. Anschließend wird das Material 2 h im Trockenschrank bei 120 °C nachgetrocknet.

Das getrocknete Material wird in beliebiger Weise zerkleinert, wie es zum Einsatz in der Vakuumbeschichtungsanlage zur Herstellung von SiO<sub>x</sub>-Schichten erforderlich ist.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von Siliziumoxid als Aufdampfmaterial unter Verwendung von Silizium und Siliziumdioxid, dadurch gekennzeichnet, daß Silizium und Siliziumdioxid großer Reinheit mit kleinen Teilchengrößen in äquimolaren Mengen oder mit Silizium im Überschuß trocken vermischt und mechanisch aktiviert wird, das aktivierte Gemisch mit einem geringen Zusatz eines anorganischen Bindemittels in wäßriger Lösung angefeuchtet und verformt wird, das verformte, feuchte Gemisch durch eine exotherme chemische Reaktion in einer Formierung an Luft unter Normalbedingungen verfestigt und vorgetrocknet wird, das formierte Material anschließend bei erhöhter Temperatur vollständig getrocknet und ausgehärtet wird und daß das Material danach bis zur erforderlichen Stückigkeit zerkleinert wird.
2. Verfahren nach Pkt. 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Größe der Teilchen des Siliziums und Siliziumdioxids kleiner als  $100 \mu\text{m}$  gewählt wird.
3. Verfahren nach Pkt. 1, dadurch gekennzeichnet, daß dem Gemisch aus Silizium und Siliziumdioxid nur soviel Silizium zugefügt wird, daß der Überschuß an Silizium 30 % nicht überschreitet.
4. Verfahren nach Pkt. 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als anorganisches Bindemittel Wasserglas mit einem Gewichtsverhältnis Wasserglas zu Wasser von 1 : 8 bis 1 : 10, mit einem Gewichtsanteil Wasserglas, bezogen auf das Silizium-Siliziumdioxid-Gemisch, unter 1,5 % verwendet wird.