



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **269 607 A1**

4(51) C 01 B 21/068

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 01 B / 311 559 1	(22)	29.12.87	(44)	05.07.89
(71)	VEB Agrochemie Piesteritz, Straße der Neuere: 126, Wittenberg-Piesteritz, 4602, DD				
(72)	Boden, Gottfried, Dr. Dipl.-Chem.; Klemm, Sigrid, Dipl.-Ing.; Reetz, Teja, Prof. Dr. Dipl.-Chem.; Schütze, Sigrid, DD				
(54)	Verfahren zur Herstellung von Siliciumnitridpulver hoher Reinheit				

(55) Verfahren, Herstellung, Siliciumnitridpulver, Reinheit, Silicium, technisch, Sauerstoffgehalt, Nitridierreaktion, Mahlprozeß, Fluoridionenkonzentration

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Siliciumnitridpulver hoher Reinheit. Sie hat insbesondere Bedeutung für die Herstellung von Siliciumnitridpulver, ausgehend von technischen Siliciumqualitäten (Siliciummetall). Ziel der Erfindung ist es, unter Verwendung von technischen Silicium ohne dessen Vorreinigung ein Siliciumnitridpulver herzustellen, das sich durch eine hohe Reinheit und einen niedrigen Sauerstoffgehalt auszeichnet. Es wurde gefunden, daß aus technischem Silicium ein Siliciumnitridpulver hoher Reinheit hergestellt werden kann, indem durch eine Nitridierreaktion das technische Silicium im Siliciumnitrid überführt, dieses einem Mahlprozeß unterzogen und anschließend das Siliciumnitridpulver durch Behandeln mit einer Lösung, deren pH-Wert unter 1 liegt und die eine Fluoridionenkonzentration von mindestens 1 Mol/l aufweist, nachbehandelt wird.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Siliciumnitridpulver hoher Reinheit durch Umsetzung von Silicium technischer Qualität (Siliciummetall) mit stickstoffhaltigem Gas in einer Nitridierreaktion und nachfolgendem Mahlprozeß, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Siliciumnitridpulver nach der Mahlung mit einer Lösung behandelt wird, deren pH-Wert unter 1 liegt und die eine Fluoridionenkonzentration von mindestens 1 Mol/l aufweist und die in einem abschließenden Waschprozeß wieder vollständig entfernt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als saure Lösung mit einem pH-Wert unter 1 verdünnte Mineralsäuren und Essigsäure verwendet werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die in der sauren Lösung enthaltenen Fluoridionen in Form von Flußsäure und/oder Fluoriden zugesetzt werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der abschließende Waschprozeß stufenweise mit verdünnter Mineralsäure und entionisiertem Wasser bis zur vollständigen Entfernung der Säureanionen erfolgt.
5. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Behandlung des Siliciumnitridpulvers mit der sauren, Fluoridionen enthaltenden Lösung einige Stunden bis einige Tage geführt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Siliciumnitridpulver hoher Reinheit. Sie wird insbesondere angewendet für die Herstellung von Siliciumnitridpulver aus technischem Silicium (Siliciummetall).

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Von den drei prinzipiellen Wegen zur Herstellung von Siliciumnitridpulver

1. Umsetzung von substituierten bzw. unsubstituierten Silanen mit Stickstoffträgern, insbesondere Ammoniak;
 2. Umsetzung von Siliciumdioxid mit Stickstoff oder stickstoffhaltigen Gasen in Gegenwart von Kohlenstoff (Reduktionsnitridierung)
 3. Umsetzung von metallischem Siliciumpulver mit Stickstoff oder stickstoffhaltigen Gasen,
- hat bisher vor allem der dritte Weg praktische Bedeutung erlangt und Produktionsreife erreicht. Die Herstellung von Siliciumnitridpulver durch Ammonolyse von Silanen ist aufgrund der relativ komplizierten Reaktionsführung, der starken Sauerstoff- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Zwischenprodukte sowie des in mehrfachem Überschuß auffallenden Nebenproduktes Ammoniumchlorid bisher nicht im technischen Maßstab realisiert worden. Das Verfahren der Reduktionsnitridierung hat den Nachteil, daß es zur Beendigung der Reaktion aufgrund der geringen Reaktionsgeschwindigkeit relativ lange Zeit bei hoher Temperatur benötigt. Außerdem enthält das Reaktionsprodukt neben den üblichen Verunreinigungen noch Kohlenstoff und Siliciumcarbid. Der Kohlenstoff muß in einem zusätzlichen Reaktionsschritt durch Oxidation entfernt werden, wodurch auch der Sauerstoffgehalt des Si_3N_4 -Pulvers ansteigt.

Über den Weg der direkten Nitridierung von Silicium ist es möglich, in gut beherrschbarer Reaktion und unter vertretbaren ökonomischen Aufwendungen Siliciumnitridpulver in technischem Maßstab herzustellen. Bei der Verwendung von reinem Silicium (Halbleitersiliciumschrott, gereinigtes technisches Silicium) kann ein relativ reines Siliciumnitridpulver hergestellt werden. Dabei lassen sich die durch den Mahlprozeß des gebildeten Siliciumnitridsinterkuchens in das Si_3N_4 -Pulver eingetragenen und auf den Si_3N_4 -Teilchen oberflächlich haften den metallischen Verunreinigungen durch Waschen mit Mineralsäuren entfernen. Wird das technische Silicium vor der Nitridierung gereinigt, so erreicht man zwar eine deutliche Erniedrigung an kationischen Verunreinigungen, muß aber aufgrund der bei der Behandlung der Silicide mit Mineralsäure gebildeten selbstentzündlichen Silane einen hohen geräte- und sicherheitstechnischen Aufwand treiben. Auch muß der durch den Mahlprozeß des Si_3N_4 -Sinterkuchens in das Si_3N_4 -Pulver eingetragene metallische Abrieb mit Mineralsäuren und ein gegebenenfalls zu hoher Sauerstoff-, d. h. SiO_2 -Anteil mit Flußsäure entfernt werden. Halbleitersiliciumschrott und gereinigtes technisches Silicium sind jedoch relativ teure Ausgangsprodukte und stehen auch oft nicht in ausreichendem Maße zur Verfügung.

Bei der Verwendung von technischem Silicium (Siliciummetall) ohne Vorbehandlung verbleiben die Verunreinigungen (vor allem Silicide des Eisens, Aluminiums, Titans und Calciums im Bereich von einigen Zehntel bis einigen Ma.-%) nach dem Nitridierprozeß im gebildeten Siliciumnitrid und lassen sich mit Mineralsäuren wie Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure selbst unter extremen Bedingungen nicht vollständig entfernen. Eine drastische Wäsche mit Mineralsäuren (weitgehend konzentrierte Säuren, hoher Überschuß, erhöhte Temperaturen) führt darüber hinaus durch eine beschleunigte Hydrolyse zur Erhöhung des Sauerstoffgehaltes im Siliciumnitridpulver über vertretbare Werte hinaus, also auf Werte zwischen 2 bis 4% Sauerstoff.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, unter Verwendung von technischem Silicium (Siliciummetall) ohne dessen Vorreinigung ein Siliciumnitridpulver herzustellen, das sich durch eine hohe Reinheit und einen niedrigen Sauerstoffgehalt (1 bis 2% Sauerstoff) auszeichnet.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein durch Nitridierung von technischem Silicium (Siliciummetall) und anschließendem Mahlprozeß erhaltenes Siliciumnitridpulver so nachzubehandeln, daß ein Siliciumnitridpulver hoher Reinheit gebildet wird.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß das durch Nitridierung von technischem Silicium und anschließendem Mahlprozeß erhaltene Siliciumnitridpulver mit einer Lösung behandelt wird, deren pH-Wert unter 1 liegt und die eine Fluoridionenkonzentration größer als 1 Mol/l aufweist und die in einem abschließenden Waschprozeß wieder vollständig entfernt wird. Dabei wird der abschließende Waschprozeß so geführt, daß zuerst eine Behandlung mit verdünnter Mineralsäure, vor allem zur Entfernung schwerlöslicher Fluoride wie CaF_2 und danach Waschungen mit Wasser solange erfolgen, bis keine Säurerestionen in der Waschlauge mehr nachweisbar sind. Der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erzielbare Reinigungseffekt ist insofern überraschend, als auch Verunreinigungen, die im Gitter des Ausgangssiliciums eingebaut waren, entfernt werden. Da Diffusionsprozesse im Siliciumnitrid wegen der außerordentlich großen Diffusionshemmung in diesem Material für die Auslaugung der Hauptmenge an Verunreinigungen nicht in Frage kommen, werden offensichtlich während des Nitridiervorganges die Fremdstoffe in oberflächennahe Bereiche der Siliciumnitridteilchen gedrängt. Von dort erfolgt eine Lösung der Fremdstoffe. Hierbei ist die vorgeschlagene saure Fluoridlösung besonders effektiv, weil einmal oxidische Deckschichten auf den Pulverteilchen gelöst und darin eingeschlossene Fremdstoffe freigelegt werden und zum anderen durch die komplexbildende Wirkung gegenüber Metallionen und unterstützt durch die Protonen der Mineral- oder Essigsäure die metallischen Verunreinigungen als Metallfluorokomplexe, z. B. als FeF_6^{3-} , AlF_6^{3-} und TiF_6^{2-} in Lösung gehen.

Auch der Siliciumanteil der Silicide wird komplex als SiF_6^{2-} gebunden und dadurch letztere beschleunigt in Lösung gebracht. Entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es möglich, ausgehend von technischem Silicium (Siliciummetall entsprechend TGL 6782/20) mit einem Eisengehalt von 1 bis 3% ein Siliciumnitridpulver mit einem Gehalt an 0,02 bis 0,05% Eisen und einem Sauerstoffgehalt von 1 bis 2% zu erzielen.

Die Zeitdauer der Behandlung des Roh-Siliciumnitridpulvers liegt zwischen einigen Stunden und einigen Tagen, je nach Verunreinigungsgehalt des technischen Siliciums und je nach gewünschtem Reinheitsgrad des gereinigten Siliciumnitridpulvers. Dabei ist der Reinigungseffekt in den ersten 3 bis 5 Stunden am intensivsten und erreicht dann mit zunehmender Zeitdauer einen Grenzwert, der bei einigen hundertstel Prozent der einzelnen Verunreinigung, insbesondere Fe, Al, Ti und Ca liegt. Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht vor allem darin, daß technisches Silicium (Siliciummetall) ohne Vorreinigung und damit unter Umgehung der zur Handhabung der bei der Reaktion zwischen Siliciden und Mineralsäuren gebildeten selbstentzündlichen Silane notwendigen Sicherheitsvorkehrungen in Siliciumnitrid umgewandelt, gemahlen und danach in einem sicherheitstechnisch unproblematischen Reinigungsschritt in Siliciumnitrid hoher Reinheit überführt werden kann. Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß beim Einsatz von technischem Silicium bei der Nitridierung ein Siliciumnitrid mit hohem α -Anteil entsteht, das gute Sinterseigenschaften aufweist. Schließlich wirkt sich vorteilhaft aus, daß durch die generelle Reinigung erst am Ende der Prozeßkette unbeschadet die relativ billigen Stahlmahlaggregate zur Zerkleinerung des Siliciumnitrids benutzt werden können. Eine Entfernung des Mahlbetriebes der Stahlaggregate erfolgt zwangsläufig mit der Gesamtreinigung.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung wird durch folgende Ausführungsbeispiele noch näher erläutert, wobei sie nicht auf diese Beispiele beschränkt ist.

Beispiel 1

1 kg technisches Silicium (Siliciummetall Si 98 entsprechend TGL 6782/20) mit einem Eisengehalt von 1,2% wird in einem Schachtofen mit Stickstoff nach einem Temperaturregime nitridiert, das neben einer Aufheizphase eine Nitridierphase von 4h bei 1400°C beinhaltet. Nach der Nitridierung wurden 1,650 kg eines Siliciumnitridsinterkörpers erhalten, das entspricht einer Ausbeute von etwa 98%. Der Sinterkörper wurde durch Brechen in einem Rackenbrecher und anschließendes Mahlen in einer Planetenkugelmühle zu einem Siliciumnitridpulver zerkleinert, dessen mittlerer Korndurchmesser (d_{50} -Wert) bei 1,6 μm lag. Anschließend erfolgte eine Behandlung des Pulvers mit einer Lösung, die 800 ml 9,5%ige Salzsäure und 800 ml Flußsäure enthält. Das Roh-Siliciumnitridpulver wurde in einem PVC-Gefäß 5 Stunden mit einem PVC-Rührer gerührt. Anschließend wurde das gereinigte Si_3N_4 -Pulver in PVC-Gefäßen von der Säurelösung abfiltriert, mit 250 ml 9,5%iger Salzsäure und danach mit entionisiertem Wasser solange gewaschen, bis in der Waschlösung keine Fluorid- und Chloridionen mehr nachgewiesen werden konnten. Das Pulver wurde anschließend im Trockenschrank getrocknet und durch ein Sieb der Maschenweite 210 μm granuliert. Es wies eine hohe Reinheit an kationischen Verunreinigungen (0,035% Fe) und einen Sauerstoffgehalt von 1,1% auf.

Beispiel 2

1 kg technisches Silicium (Siliciummetall Si 98 entsprechend der TGL 6782/20) mit einem Eisengehalt von 1,2% wird entsprechend Beispiel 1 in Siliciumnitridpulver überführt. Das Siliciumnitridpulver wurde mit einer Lösung behandelt, die 600 ml 30%ige Salpetersäure, 1000 ml 10%ige Flußsäure und 25 g Natriumfluorid enthält. Die Behandlung erfolgte in einem Plastikgefäß unter Rühren innerhalb von 24 Stunden. Anschließend erfolgte eine Abfiltration der Säurelösung, ein Waschen mit 250 ml

9,5%iger Salzsäure und anschließend ein Waschprozeß mit entionisiertem Wasser bis zur Fluorid- und Chloridionenfreiheit sowie die Trocknung in einer Gefriertrockenanlage. Das Siliciumnitridpulver wies eine hohe Reinheit (0,025% Eisen) und einen Sauerstoffgehalt von 1,2% auf.

Beispiel 3

1 kg technisches Silicium (Siliciummetall Si-96-0,50 entsprechend der TGL 6782/20) mit einem Eisengehalt von 2,6% wird entsprechend Beispiel 1 in Siliciumnitridpulver überführt, wobei 1,6 kg Si_3N_4 erhalten wurden. Das Siliciumnitridpulver wurde mit einer Lösung behandelt, die 800 ml 19%ige Salzsäure und 800 ml 10%ige Flußsäure enthielt. Die Behandlung erfolgte unter Rühren bei Raumtemperatur in Plastikgefäßen und dauerte 24 Stunden. Anschließend wurde das gereinigte Siliciumnitridpulver von der Säurelösung abfiltriert, mit 250 ml 9,5%iger Salzsäure und danach mit entionisiertem Wasser solange gewaschen, bis in der Waschlösung keine Fluorid- und Chloridionen mehr nachgewiesen werden konnten. Das Pulver wurde abschließend durch Sprühtrocknung getrocknet. Es wies eine hohe Reinheit (0,05% Eisen) und einen niedrigen Sauerstoffgehalt (1,3%) auf.