



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **252 597 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 / 294 252 6	(22)	09.09.86	(44)	23.12.87
------	-----------------------	------	----------	------	----------

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

(72) Boden, Gottfried, Dr. Dipl.-Chem.; Klemm, Sigrid, Dipl.-Ing.; Trog, Heinz, DD

(54) Verfahren zur Herstellung von Siliciumnitrid

(57) Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Siliciumnitrid aus elementarem Silicium unter Verwendung von Stickstoff als Nitridierungsmittel. Siliciumnitrid findet als hochtemperaturbeständiger, korrosionsfester und harter Werkstoff vielfältig Anwendung. Das Ziel der Erfindung besteht in der Bereitstellung von Siliciumnitrid, das einen hohen Umsetzungsgrad sowie einen optimalen Sauerstoffgehalt von 0,8 bis 1,8% aufweist. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Siliciumnitrid zu schaffen, bei dem aus metallischen Silicium durch geeigneten Zusatz im Nitridierprozeß ein Siliciumnitrid gewonnen werden kann, das sich durch einen hohen Umsetzungsgrad zwischen Silicium und Stickstoff sowie einem Sauerstoffgehalt von 0,8 bis 1,8% auszeichnet. Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß zusätzlich zu dem zu nitridierenden Silicium mindestens 10 Gew.-% Siliciumnitrid, welches noch nicht vollständig nitridiert oder sich noch im Nitridierprozeß befindet, in den Reaktionsraum eingebracht werden.

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von Siliciumnitrid in Pulverform oder als Formkörper durch Umsetzung von elementarem Silicium mit Stickstoff oder Ammoniak in einem Reaktionsraum, **dadurch gekennzeichnet**, daß zusätzlich zu dem zu nitridierenden Silicium mindestens 10 Gew. % Siliciumnitrid, welches noch nicht vollständig nitridiert oder sich noch im Nitridierprozeß befindet, in den Reaktionsraum eingebracht werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Siliciumnitrid aus elementarem Silicium unter Verwendung von Stickstoff als Nitridierungsmittel. Siliciumnitrid findet als hochtemperaturbeständiger, korrosionsfester und harter Werkstoff vielfältig Anwendung, so z. B. im Maschinenbau (Motoren- und Turbinenbau), in der Keramik, in der Metallurgie sowie als allgemeines Feuerfestmaterial, verschleißfeste Schneidstoffe und elektrisch isolierende Stoffe.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es sind prinzipiell drei Wege zur Herstellung von Siliciumnitrid bekannt:

1. Umsetzung von substituierten bzw. unsubstituierten Silanen mit Stickstoffträgern, insbesondere Ammoniak.
2. Umsetzung von Siliciumdioxid und Stickstoff und/oder Ammoniak in Gegenwart von Kohlenstoff.
3. Umsetzung von metallischem Siliciumpulver und Stickstoff und/oder Ammoniak.

Die Herstellung von Si_3N_4 über die Ammonolyse von Silanen hat bisher lediglich bei dünnen Schichten zu guten Ergebnissen geführt; bei Pulvern hingegen konnte sich diese Methode auf Grund der relativ komplizierten Reaktionsführung, der starken Sauerstoff- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit von Zwischenprodukten sowie einer erforderlichen Trennung von dem je nach Reaktionsführung im 2- bis 4fachen Überschuß anfallenden Ammoniumchlorid nur vereinzelt durchsetzen.

Das Verfahren der Umsetzung von Siliciumdioxid hat den Nachteil, daß es zur Beendigung der Reaktion aufgrund der geringen Reaktionsgeschwindigkeit relativ lange Zeit bei hoher Temperatur in Anspruch nimmt. Außerdem enthält das Reaktionsprodukt neben den üblichen Verunreinigungen noch Kohlenstoff und Siliciumcarbid. Der Kohlenstoff muß in einem zusätzlichen Reaktionsschritt entfernt werden. Über den Weg der direkten Nitridierung von Silicium ist es möglich, in relativ gut beherrschbarer Reaktion sowohl Siliciumnitridpulver als auch Siliciumnitridformkörper herzustellen beziehungsweise im technischen Maßstab zu produzieren.

Bei dem Verfahren wird eine möglichst vollständige Umsetzung des Siliciummetalls zu Siliciumnitrid und ein optimaler Sauerstoffanteil angestrebt, weil nur dann die gewünschten Hochtemperatureigenschaften erreicht werden.

Je nach verwendetem Ofentyp mit entsprechender Keramikauskleidung, je nach Sauerstoffgehalt des Ausgangssilicium und des Nitridergases enthält das gebildete Siliciumnitrid einen Sauerstoffanteil in Höhe von 1 bis 4%. Da zum Sintern von Siliciumnitrid ein Sauerstoffanteil von ca. 0,8 bis 1,8% für die Bildung einer glasigen Phase durch Reaktion mit dem zugesetzten oxidischen Sinterhilfsmittel nötig ist, ein zu großer Sauerstoffgehalt (> %) jedoch zu schlechten Hochtemperatureigenschaften führt, wird im Verfahren der Siliciumnitridherstellung ein Sauerstoffgehalt des Siliciumnitrids von 0,8 bis 1,8% angestrebt. Überschüssiger Sauerstoff im Nitridiergas neigt dazu, Schichten aus Siliciumoxynitrid und/oder Siliciumdioxid auf den Siliciumpartikeln zu bilden, die dann der Nitridierungsreaktion entgegenstehen würden. Die Wege zur Erzielung des gewünschten Sauerstoffgehalts bestehen vor allem in der Verwendung von reinem Nitridiergas, im Zusatz von Wasserstoff zum Nitridiergas und in der Zugabe von reduzierend wirkenden Metallen /FR-PS 7900268, DE-PS 4331772, GB-PS 71755/. Der in den keramischen Ofenauskleidungen stets vorhandene und bei Temperaturen um 1400°C in den Reaktionsraum austretende Sauerstoff führt aber zu zusätzlichen Sauerstoffangeboten, die schwierig zu kontrollieren und zu beherrschen sind.

Der Umsetzungs- oder Nitridiergrad des Siliciums zum Siliciumnitrid wird im allgemeinen durch die Parameter des Ausgangssiliciums und die Parameter der Reaktionsführung bestimmt.

Als Ausgangsmaterial wird Silicium hoher Reinheit angestrebt, da Verunreinigungen das Sinterverhalten und die Hochtemperatureigenschaften des Siliciums verschlechtern. Es zeigt sich aber, daß eine vollständige Umsetzung um so schwieriger ist, je reiner das Silicium und je dichter die Siliciumpreßlinge sind. Eine Verbesserung des Umsetzungsgrades ist in begrenztem Maße über eine Erhöhung der Temperatur zu erreichen. Eine Erhöhung der Temperatur hat aber den Nachteil, daß aufwendigere Ofenkonstruktionen eingesetzt werden müssen und durch Zersetzungserscheinungen des Siliciumnitrids Masseverluste einer weiteren Erhöhung des Nitridiergrades entgegenwirken. Es wurde bereits versucht, durch verschiedene Zusätze zum Siliciumpulver den Umsetzungsgrad zu erhöhen. So ist aus DE-PS 929656 und GB-PS 726812 der Zusatz von Fluoriden bekannt. Dieser Zusatz ist aber wegen der Korrosionsprobleme im Ofen und wegen der Umweltbelastung problematisch. Im GB-PS 717555 wird der Zusatz von Eisen vorgeschlagen. Es wird eine Zusatzmenge bis zu 5 Gew. % Eisen empfohlen.

Aus DE-OS 2 641 607 ist bekannt, dem elementaren Silicium, Phosphor, Antimon und/oder deren Verbindungen zuzusetzen. Alle diese Zusätze reagieren mit dem Sauerstoff teilweise unter Bildung von Metalloxiden statt von Siliciumoxid, die dann ihrerseits als kationischer Bestandteil in der glasigen Silikatphase und damit im Siliciumnitrid verbleiben. Außerdem erhöhen die metallischen Zusätze den Verunreinigungsgrad des Siliciumnitrids und verschlechtern damit dessen Sinterverhalten und die Hochtemperatureigenschaften.

Weiterhin ist für die Herstellung von Siliciumnitridpulver die Zugabe unterschiedlicher Mengen an Siliciumnitridpulver zum Ausgangssilicium bekannt (DE-AS 1 767 097, DE-PS 2 036 740, US-PS 3 937 792). Das zugemischte, bereits vollständig nitrierte Silicium soll das Sintern der Siliciumpartikel verhindern und damit eine Erhöhung des Umsetzungsgrades ermöglichen. Es wird eine Auflockerung des Reaktionsgemisches erreicht und die Zerkleinerung wird erleichtert. Dieses Verfahren ist jedoch für Siliciumnitridformkörper nicht einsetzbar.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht in der Bereitstellung von Siliciumnitrid, das einen hohen Umsetzungsgrad sowie einen optimalen Sauerstoffgehalt von 0,8 bis 1,8% aufweist.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Siliciumnitrid zu schaffen, bei dem aus metallischem Silicium durch geeigneten Zusatz im Nitridierprozeß ein Siliciumnitrid gewonnen werden kann, das sich durch einen hohen Umsetzungsgrad zwischen Silicium und Stickstoff sowie einem Sauerstoffgehalt von 0,8 bis 1,8% auszeichnet. Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß zusätzlich zu dem zu nitridierenden Silicium mindestens 10 Gew.-% Siliciumnitrid, welches noch nicht vollständig nitriert oder sich noch im Nitridierprozeß befindet, in den Reaktionsraum eingebracht werden. Es wurde überraschend gefunden, daß gerade dieses teilweise umgesetzte Siliciumnitrid bei den für eine Nitridierung von Silicium üblichen Bedingungen einen günstigen Einfluß auf die Bildung von Siliciumnitrid aus Silicium und Stickstoff ausübt. Es wird einmal der Umsetzungsgrad deutlich erhöht und erreicht bei Pulvern Werte um 99% (im Vergleich zu 96–98% ohne Einbringung von teilweise nitridiertem Silicium) und bei RBSN-Formkörpern Werte über 96% (im Vergleich zu 91–95% ohne Einbringung von teilweise nitridiertem Silicium). Gleichzeitig zeigt sich, daß der Sauerstoffgehalt des gebildeten Siliciumnitrids erniedrigt wird und geringer ist als ohne die beigegebenen teilweise nitridierten Si_3N_4 -Spezies. Die Anordnung des teilweise nitridierten Siliciums erfolgt vorzugsweise in der Nähe der Eintrittsöffnung des Nitriergases in den Ofen, in der Nähe und/oder im Kontakt mit dem zu nitridierenden Silicium, z. B. als Tiegel, Platten oder Stapelsteine. Dadurch wird erreicht, daß einmal die durch die Zersetzung des teilweise nitridierten Siliciums auftretenden reaktiven Stickstoff- und Siliciumspezies die Umsetzung des Siliciums zum Siliciumnitrid günstig beeinflussen und zum anderen aus der Keramik des Ofens austretende bzw. evtl. im Nitridiergas befindliche Verunreinigungen gebunden werden.

Ein weiterer Vorteil des Verfahrens besteht darin, daß als teilweise umgesetztes Silicium Bearbeitungsabfälle und Bruchstücke verwendet sowie Formkörper eingesetzt werden können, die nach Abschluß der Nitridierungsreaktion ebenfalls für bestimmte — oft allerdings nur geringeren Ansprüchen genügende — Einsatzzwecke benutzt werden können.

Ausführungsbeispiele

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

Beispiel 1

600 g gemahlene Halbleitersilicium einer Korngröße $< 40 \mu\text{m}$ werden in einen noch nicht vollständig nitridierten Siliciumnitridtiegel (Umsetzungsgrad 65%) gefüllt und dieser mit gepreßten Platten aus Silicium abgedeckt. Zusätzlich werden in den Ofenraum in der Nähe der Eintrittsöffnung für das Nitridiergas Pulverschüttungen von Silicium in Siliciumnitridschiffchen (jeweils 10 g) stationiert. Die Nitridierung des Siliciums erfolgt bei 1360°C innerhalb von 24 h in einem Schachtofen bei einer Gaszusammensetzung von 90% N_2 und 10% H_2 . Die Umsetzung erbrachte 992 g Si_3N_4 , was einem Umsetzungsgrad von 99% entspricht. Gleichzeitig hatte sich der Nitridiergrad des Siliciumnitridtiegels auf 92% erhöht, der der Abdeckplatten hatte 85% erreicht. Tiegel und Abdeckplatten können wieder verwendet werden. Der Sauerstoffgehalt des aufgemahlene Si_3N_4 -Pulvers betrug 1,3%.

Beispiel 2

In 3 Korundtiegel wurden 120 g, 141 g bzw. 160 g gemahlene Halbleitersilicium einer Korngröße $< 40 \mu\text{m}$ gefüllt und mit Platten aus gepreßtem Silicium abgedeckt. Oberhalb der gefüllten Tiegel, in unmittelbarer Nähe der Gaseintrittsöffnung wurde eine Anzahl noch nicht vollständig umgesetzter Siliciumnitridplatten plaziert. Die Nitridierung erfolgte mittels eines Temperaturregimes, das neben einer Aufheizphase eine Nitridierphase von 4 h bei 1400°C beinhaltete. Die Umsetzung erbrachte Siliciumnitridmengen von 200 g, 235 g bzw. 266 g, was einem durchschnittlichen Umsetzungsgrad von 99,3% entspricht. Die beigegebenen Silicium-Abdeckplatten hatten einen Umsetzungsgrad von 84% erreicht, der Nitridiergrad der Siliciumnitridplatten hatte sich auf 95% erhöht. Der Sauerstoffgehalt des aufgemahlene Siliciumnitridpulvers betrug 1,2%.

Beispiel 3

Eine Anzahl Biegebruchstäbe aus aufgemahlenem und anschließend gepreßtem Halbleitersilicium wurde eine Grundplatte aus Siliciumnitrid gelegt und diese Anordnung mit Platten aus noch nicht vollständig nitridiertem Si_3N_4 (Umsetzungsgrad 84%) umstellt. In der Nähe der Gaseintrittsöffnung wurden kleinere Teile aus gepreßtem Silicium angeordnet. Die Umsetzung erfolgte innerhalb 24 h bei 1360°C. Die Biegebruchstäbe erreichten dabei einen Umsetzungsgrad von 97%, bei den Platten erhöhte sich der Nitridiergrad auf 96%.

Beispiel 4

Aus gemahlenem Siliciumpulver gepreßte Formteile für Düsen wurden auf eine teilweise nitridierte Siliciumnitridplatte gestellt, mit einer Anzahl von Stapelsteinen aus ebenfalls teilweise nitridiertem Silicium umgeben und mit Siliciumplatten abgedeckt. Die Nitridierungsreaktion wurde bei 1400°C innerhalb von 12h durchgeführt. Nach der Reaktion wiesen die RBSN-Formteile einen Umsetzungsgrad von 96,5% auf.