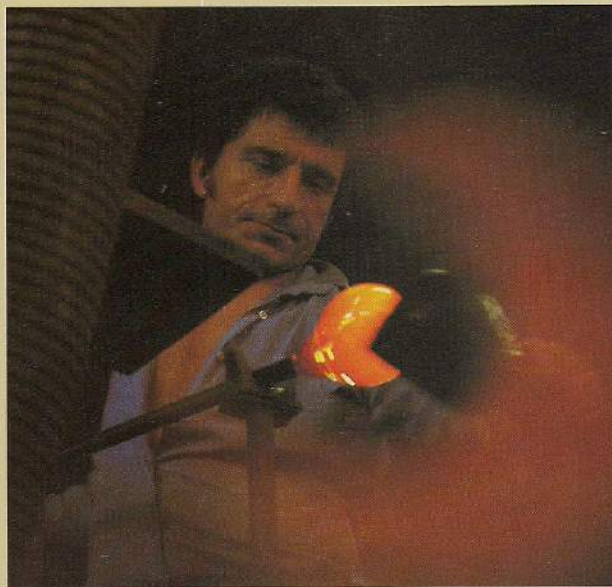


Silizium-Chemie bei Dynamit Nobel

Silizium – Element in Menschenhand

Silizium ist nach Sauerstoff das zweithäufigste Element. Etwa der vierte Teil der festen Erdkruste besteht aus Silizium. Aber die Natur hat dem Menschen den

Während Kohlenstoff Bestandteil aller organischen Verbindungen ist und – was für seine Erschließung und Nutzung wichtig ist – in reiner Form vorkommt, z.B. als Kohle, Diamant, Graphit, tritt Silizium nicht elementar auf, sondern nur an Sauerstoff gebunden in Form von Silikaten (gesteinsbildende Mineralien; silix, lat. = Stein, Fels) oder Siliziumdioxid, uns besser bekannt als Quarz oder Sand.



Kostbare Gebrauchs- und Ziergläser entstehen auch heute noch in sorgfälliger Handarbeit aus dem Rohstoff Quarzsand.

Zugriff auf dieses Silizium nicht leicht gemacht. Seine chemische Nutzung mutet sogar – z.B. gegenüber dem Kohlenstoff, dessen Häufigkeit mit weniger als 0,1 Gewichts-Prozent an der Erdkruste und Lufthülle vergleichsweise verschwindend gering ist – eher bescheiden an.



Siliziumdioxid kommt nicht nur als feinkörniger Sand vor, sondern bildet auch wunderschöne Kristalle aus.

Mit diesem Versteckspiel „schützte“ sich gewissermaßen das Silizium lange Zeit vor seiner naturwissenschaftlichen Erforschung und praktischen Nutzbarmachung. So ist auch die Silizium-Chemie noch recht jung. Zwar wurde schon im Altertum zur Herstellung von Gläsern Quarzsand eingesetzt, doch natürlich ohne exakte Kenntnisse über die chemische Verbindung und Wirkungsweise. Es war wohl eher ein Zufall, daß unsere Vorfahren die Beobachtung machten, daß sich bei Erhitzen von Sand glasige Körper bilden können.



Die Römer entwickelten die Glasbläserei zur hohen Kunst. Hier zwei Trinkbecher aus einem Grabfund in Köln (3.Jh. n. Chr.)

Gaius P. Secundus (Plinius d. Ältere, 24–79 n. Chr.) Mit seiner „Naturalis Hystoria“ schuf er die Grundlage des naturgeschichtlichen Wissens im Mittelalter.



Der römische Naturforscher und Geschichtsschreiber Plinius faßt diese Entdeckung in eine schöne Erzählung: Ein mit ägyptischer Soda beladenes Schiff legt an der phönizischen Küste an. Die Kaufleute, die am Strand ihr Essen kochen wollen, finden dort keine Steine, auf die sie ihre Kochtöpfe stellen können. Da holen sie sich Sodablöcke von ihrem Schiff. In der Hitze des Feuers verbindet sich der Sand mit der Soda: das Ergebnis ist Glas.

Erst viele Jahrhunderte später gelang es 1823 dem schwedischen Chemiker Jöns Jakob Berzelius, elementares Silizium



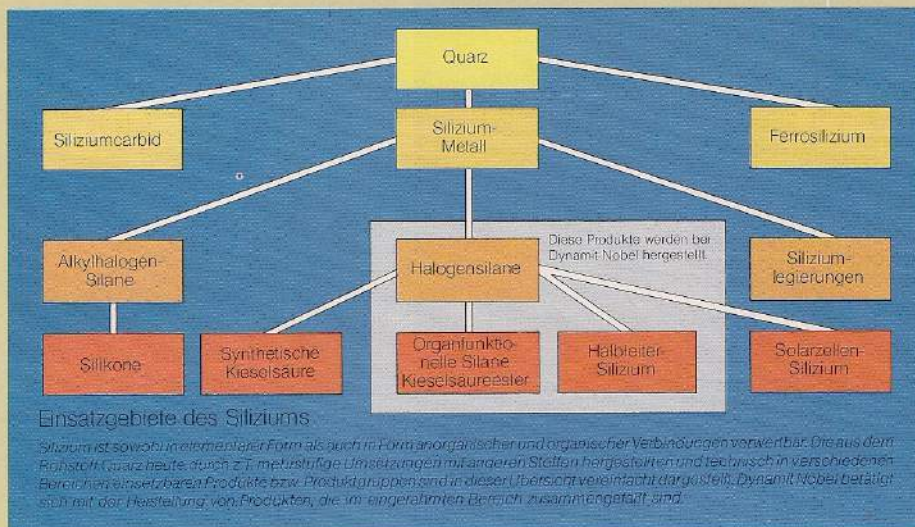
Silizium-Metall wird durch Reduktion von Quarz mit Kohle in offenen Elektro-Niederschichtöfen gewonnen.

als Pulver darzustellen. Weitere Jahrzehnte dauerte es, bis es gelang, Silizium in kristalliner Form zu gewinnen. Heute wird Silizium-Metall mit einer Reinheit von 96–98,5 % durch Reduktion von Quarz mit Kohle im Lichtbogen erzeugt. In gleicher Weise wird unter Zusatz von Eisen Ferrosilizium hergestellt, dessen Silizium-Gehalt bis zu 94 % beträgt.

Silizium bildet mit den meisten Metallen Legierungen und Silicide. Bei höheren Temperaturen reagiert es direkt mit Halogenen, Halogenwasserstoffen und Alkylhalogeniden; so ergibt sich die Möglichkeit, eine Fülle von organischen und anorganischen Siliziumverbindungen zu synthetisieren und damit für Silizium eine breite Palette von Anwendungsgebieten zu erschließen.



Jöns Jakob Berzelius (1779–1848), Entdecker des elementaren Siliziums



Silizium – Veredelung in der Chemie

Bis auf den heutigen Tag sind die Elektrolyse-Produkte Chlor, Natronlauge und Wasserstoff die Basis für die Produktion im Werk Rheinfelden der Dynamit Nobel AG. In dem Bemühen, für Chlor bzw. Chlorwasserstoff ein breites Einsatzge-

biet zu erschließen, wurde bereits vor fast 40 Jahren mit der Herstellung von Siliziumtetrachlorid ein erster Schritt in die Silizium-Chemie getan. Intensive Forschung und Entwicklung führten zu einem ständigen Ausbau dieses Arbeitsge-



Salzvorkommen und aus dem Rhein gewonnene elektrische Energie führten 1898 zum Bau einer Chloralkali-Elektrolyse als Keimzelle des heutigen Werkes Rheinfelden. Das Archivfoto zeigt Eingangstor und Hauptwerkstatt aus der Frühzeit des Werkes.

Luftbildaufnahme des Werkes Rheinfelden. Neben Schwerchemikalien und Elektrosmelzprodukten erzeugt Dynamit Nobel hier chemische Zwischenprodukte und Feinchemikalien, darunter eine breite Palette von Silizium-Chemikalien.

Stumpfen: Luftbild: Energiebereich: Foto: Prof. Stumpfen Nr. 9/87/87/2



Siliziumtetrachlorid ist Ausgangsstoff für die Herstellung von synthetischer Kieselsäure. Diese findet als hochaktiver Füllstoff Verwendung z.B. zur Verbesserung von Aussehen und Konsistenz von Zahnpasten, medizinischen Salben und kosmetischen Cremes ①, zur Beschleunigung des Tablettenzerfalls in Flüssigkeiten ②, zur Erhöhung des Kontrastes in Lichtpauspapier ③, zur Erzielung des Verdickungs- und Thixotropie-Effektes bei Farben ④ sowie Schmierfetten und Schmierölen ⑤ und zur Verbesserung der Rieselfähigkeit klumpender Substanzen.



bietet. Heute wird in modernen Anlagen, deren Kern eine der größten Produktionsanlagen für Siliziumtetrachlorid in der Welt ist, eine breite Palette von Produkten hergestellt. Siliziumtetrachlorid (SiCl_4) und Trichlorsilan (SiHCl_3) dienen als Basis für die Herstellung von siliziumorganischen Verbindungen und von Halbleitersilizium.

Siliziumtetrachlorid stellt Dynamit Nobel nach zwei eigenentwickelten Verfahren her: Zum einen wird Ferrosilizium chloriert, wobei in der eigenen Chloralkali-Elektrolyse erzeugtes Chlor eingesetzt wird. Alternativ hierzu wird der gleiche Rohstoff Ferrosilizium mit Chlorwasserstoff umgesetzt.

Wir verkaufen Siliziumtetrachlorid in großen Mengen zur Herstellung synthetischer Kieselsäure, die z.B. zur Verstärkung von Silikonkautschuk, zur Thixotropierung von Lacken und Kunstharzen, als Füllstoff in Zahnpasten und Tabletten u.a. eingesetzt wird.



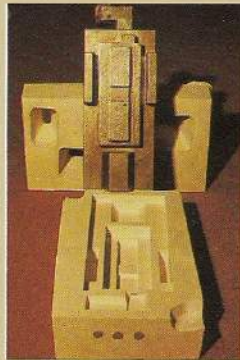
Anlieferung von Ferrosilizium an die Chlorsilan-Anlage, in der Siliziumtetrachlorid erzeugt wird

Aus der Verbindung von Siliziumtetrachlorid mit Alkoholen entstehen im Werk Rheinfelden die Ester der Kieselsäure, die Dynamit Nobel unter dem Markennamen DYNASIL® auf den Markt bringt. Die flüssigen Produkte werden für vernetzende Reaktionen bei der Verarbeitung von Silikonen, bei der Beschichtung von Glas und Mattierung von Glasflächen eingesetzt.

Durch partielle Hydrolyse der Dynasile werden kondensierte Kieselsäureester (Polysilikate) gewonnen, die als Bindemittel für Formsande beim Genau- und Präzisionsgießverfahren, für Zinkstaubfarben (chemikalienbeständiger Rostschutzanstrich) und als Binder für hochfeuerfeste Formstücke und Ofenauskleidungen Verwendung finden.



Destillationsanlage für Chlorsilane im Werk Rheinfelden



DYNASIL[®]-Kreselsäureester von Dynamit Nobel finden Anwendung u.a. in Bindemitteln für keramische Formen in der Gießertechnik und bei der Herstellung von Zinkstaubfarben für Rostschutzanstriche, z.B. im Industrieanlagen- und im Schiffsbau.

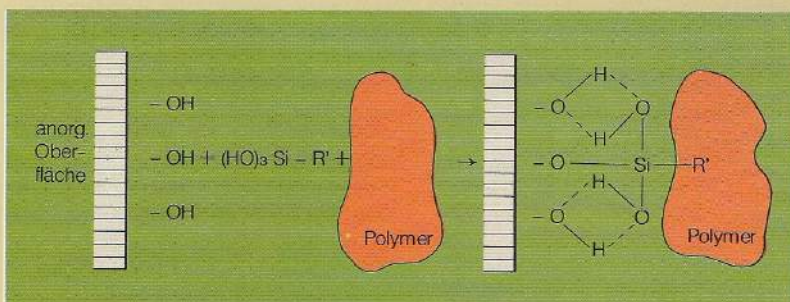
Ebenfalls durch Hydrochlorierung von technischem Silizium, und zwar nach einer modernen Wirbelschichttechnologie, entsteht im Werk Rheinfelden auch Trichlorsilan. Verwendungsgebiete für Trichlorsilan sind silizium-organische Zwischenprodukte sowie in großem Umfang die Halbleitersilizium-Fertigung.

Das wesentliche Merkmal der organofunktionellen Silane ist, daß das Siliziumatom direkt mit einem Kohlenstoffatom verbunden ist. Aufgrund dieses chemischen Aufbaues mit einer anorganischen (Si-) und einer organischen (C-) Gruppe im Molekül werden organofunktionelle Silane (Markennamen DYNASYLAN[®]) als Haftvermittler zwischen anorganischen Materialien und Kunststoffen eingesetzt.

Den typischen Ablauf einer solchen Reaktion, die Verbindung einer silanisierter anorganischen Oberfläche mit einem organischen Polymeren, zeigt das folgende Schema:



Blick in den Veresterungsbetrieb für organofunktionelle Silane



Ausgehend von Trichlorsilan wird eine ganze Reihe von DYNASYLAN[®]-Typen z.T. in mehrstufigen Reaktionen gewonnen. Sie unterscheiden sich untereinander durch ihre reaktionsfähigen Gruppen, welche für das jeweilige Verwendungsgebiet spezifische Eigenschaften besitzen.

Die funktionelle Gruppe R' – z.B. Vinyl – reagiert nach einer Aktivierung mit dem Polymeren unter Ausbildung einer chemischen Bindung.

Anwendungsgebiete von DYNASYLAN®:

Bei der Herstellung von glasfaserverstärkten Kunststoffen werden die Glasfasern mit Silanen behandelt, um eine optimale Haftung zum Polymeren zu erreichen.

In der Gießerei-Industrie wird durch den Einsatz von Haftvermittlern der Verbund Harz/Sand so verbessert, daß die geforderte hohe mechanische Festigkeit der Sandform erzielt wird.

In elastomeren Polymeren, die mit Füllstoffen verstärkt werden, steigern Silane den Verbund zum Füllstoff; dies verbessert die mechanischen Werte des Kunststoffes.

Dichtungsmassen erhalten durch reaktive Silane bessere Haftung zu Baumaterialien, Steingut und Glas.

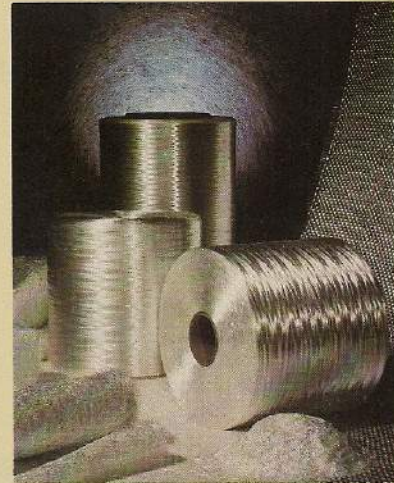
Der komplexe Molekülaufbau von organofunktionellen Silanen wird am Beispiel dieses Modells von β -Chloräthyltriäthoxysilan, das als Anti-plaid-out-Mittel in der Kunststoff-verarbeitenden Industrie eingesetzt wird, deutlich.



Das Bautenschutzmittel DYNASYLAN® BSM wird von Dynamit Nobel als anwendungsfertige Lösung oder als Konzentrat geliefert und ist einfach mit Spritzpistole, Quast oder Rolle aufzutragen.



Der schlimmste Feind von mineralischen Baustoffen ist Korrosion. Das Alkytriäthoxysilan DYNASYLAN® BSM trägt zur Erhaltung historischer Bauwerke bei, z.B. des Kölner Doms und des Badischen Bahnhofs in Basel, und schützt moderne Straßen und Autobahnbrücken, wie die Rheinbrücke bei Düsseldorf-Flöhe, gegen Tausalzschäden.



Als Haftvermittler für Glasfasern, die in Kunststoffe eingearbeitet werden, wurden spezielle DYNASYLAN®-Typen entwickelt.

Weitere Anwendungsgebiete der DYNASYLAN®-Typen ergeben sich bei Klebstoffen, mineralisch gefüllten Polyester- und Epoxidharzen, bei der Vorbehandlung von Füllstoffen und Pigmenten, sowie bei Haftvermittlern für Beschichtungen.

Baustoffe können wasserabweisend gemacht werden, wenn eine Behandlung mit bestimmten Silanen erfolgt. Das entwickelte Bautenschutzmittel DYNASYLAN® BSM verhindert das Eindringen von Wasser und darin gelösten aggressiven Substanzen in mineralische Baustoffe. Durch die hydrophobierende Imprägnierung von Mauerwerk, Beton oder Außenputz werden störende Erscheinungen wie Frostempfindlichkeit, chemische und physikalische Korrosion unterbunden.

Weitere spezielle Silan-Typen (Silylierungsmittel) wurden für Synthesen pharmazeutischer Wirkstoffe entwickelt.

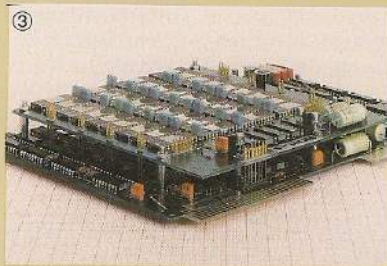
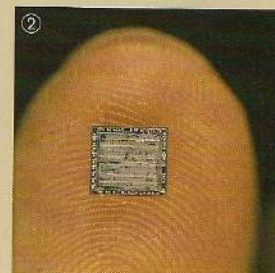
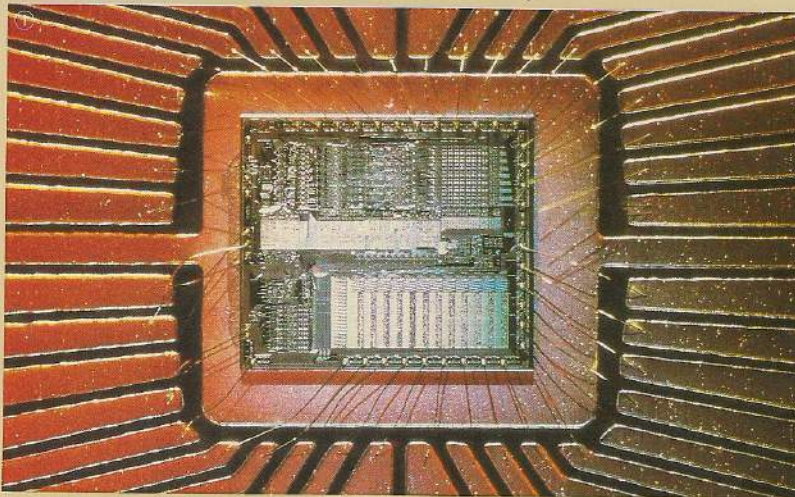


Halbleitersilizium – Ein Schritt in die Zukunft

Siliziumtetrachlorid und Trichlorsilan stehen nicht nur an der Eingangspforte zum Reich der silizium-organischen Verbindungen. Vor allem über das Trichlorsilan führt auch der Weg zu hochreinem elementarem Silizium, das in jüngster Zeit eine ungeahnte Bedeutung erlangte. Silizium, mit seinen Eigenschaften an der Grenze zu Metallen stehend, ist ein sogenannter Halbleiter. Das hängt mit der Kristallstruktur reinen Siliziums zusammen.

elektronik – kann man heute schon als eine der grundlegendsten Erfindungen, vergleichbar mit der Erfindung der Dampfmaschine, bezeichnen. Die heute vielfältig einsetzbaren Mikroprozessoren beruhen auf dieser Innovation.

Mehr als 100.000 Funktionen enthält ein einziger Silizium-Chip ①, der noch nicht einmal die Größe einer Fingerkuppe hat ②. Noch vor sieben Jahren wurde hierfür eine vergleichsweise gewaltige „Doppelspeicher“-Gruppe benötigt ③.



Die Produktion elektronischer Bauteile aus Silizium-Scheiben hat sich seit Beginn der 70er Jahre stürmisch entwickelt. Es wird geschätzt, daß 1980 weltweit ca. 2.800 t polykristallines Reinst-Silizium hergestellt wurden; daraus ergeben sich etwa 1.850 t monokristallines Silizium und nachfolgend ungefähr 6 Milliarden qcm Scheibenfläche. Für die 80er Jahre wird weltweit ein Wachstum von mehr als 15 % p.a. vorausgesagt.

Durch gezielten Einbau von Fremdatomen in das Kristallgitter („dotieren“) kann man heute die Leitfähigkeit exakt einstellen. Mehr noch: durch Kombination verschieden dotierter Siliziumkristalle lassen sich elektrische Ströme gezielt lenken.

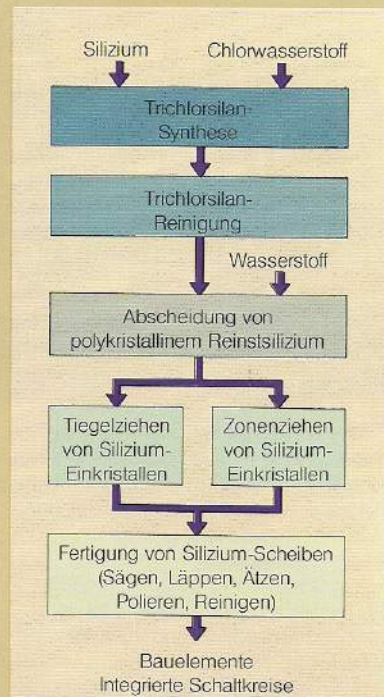
Zu Beginn der 60er Jahre gelang es der Elektronikindustrie, einzelne Bauelemente einer Schaltung – Widerstände, Kondensatoren, Transistoren – zusammen mit ihren Verbindungen durch spezielle Verfahrensschritte in einem wenige Quadratmillimeter großen Siliziumkristall einzubauen. Diese Technik – die Mikro-

Einsatzgebiete für diese Bausteine der Mikroelektronik finden sich in der Datenverarbeitung, in der Nachrichtentechnik, in der Meß-, Steuer- und Regeltechnik, in der Energietechnik, in der Unterhaltungstechnik und in der Kfz-Elektronik und in der Freizeitelektronik. Wer einen Taschenrechner benutzt und eine digitale Armbanduhr trägt, läßt Mikroelektronik arbeiten. Das ist jedoch nur ein winziger Ausschnitt des Anwendungsfeldes. Man schätzt, daß heute erst 5 % aller denkbaren Anwendungsmöglichkeiten genutzt werden.

Einen Überblick über den Verfahrensverlauf zur Gewinnung von Halbleitersilizium gibt das nebenstehende Schema.

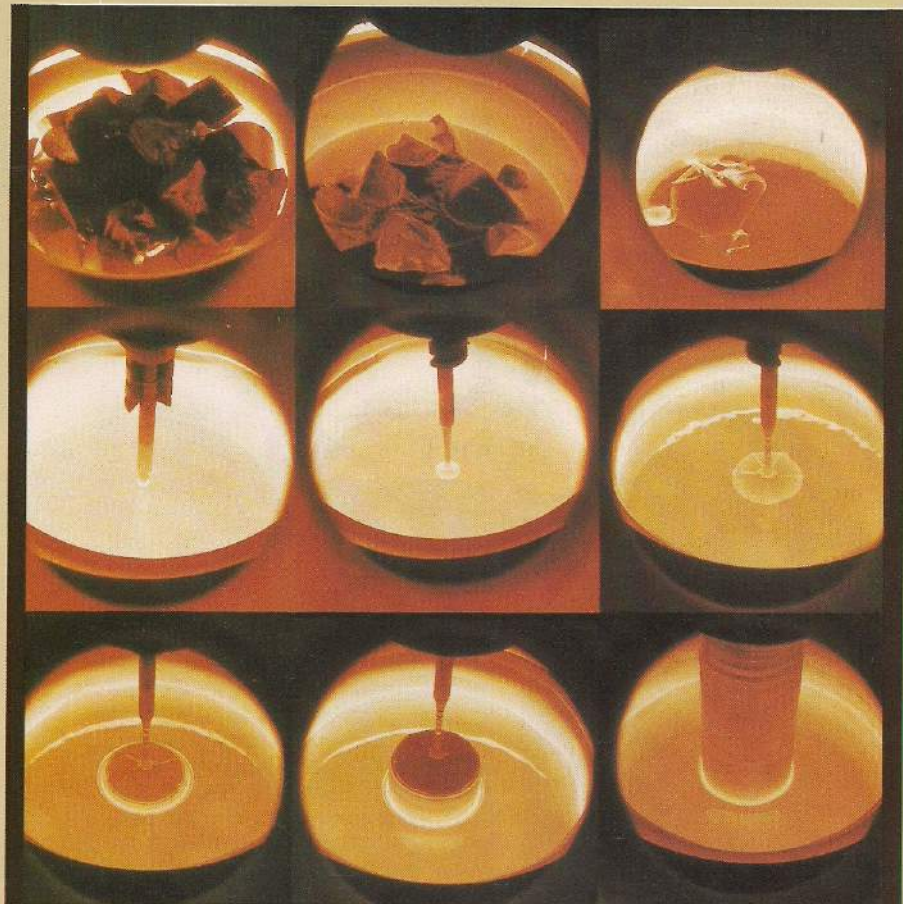
Die Herstellung von Roh-Silizium ist technisch recht einfach – durch Erhitzen von Quarzsand mit Koks. Entscheidend ist die extreme Reinigung des Elements – Reinst-Silizium enthält weniger als ein Fremdatom auf eine Milliarde Siliziumatome! Die Reinigung wird nicht direkt, sondern nur über einen Umweg, nämlich über das Trichlorsilan durchgeführt, da es ungleich schwieriger ist, störende Verunreinigungen aus elementarem Silizium zu entfernen. Dazu wird Roh-Silizium mit Chlorwasserstoff zu Trichlorsilan umgesetzt, dieses gereinigt und mittels Wasserstoff wieder in das – nunmehr hochreine – elementare Silizium zurückverwandelt.

Die der Trichlorsilan-Herstellung nachfolgenden Produktionsstufen erfolgen bei unserer Tochtergesellschaft SMIEL-Società Materiali Iperpuri per Elettronica S.p.A.



Monokristalliner Siliziumstab

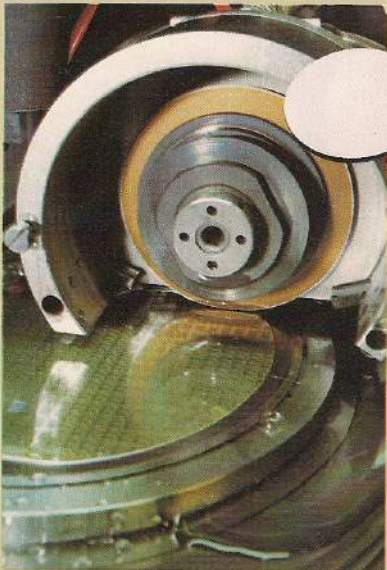
... der aus geschmolzenem polykristallinem Silizium im Tiegelziehverfahren nach Czochralski bei der SMIEL S.p.A. gezogen wurde.





Sie sind bei der SMIEL S.p.A. verantwortlich
 (von links nach rechts): Dr. P. Dragoni,
 Operation Director; Ing. S. Gatti,
 Managing Director; Mary
 Crippa, Public Relations;
 William H. Reed,
 Marketing Director;
 Dr. C. Amicarella,
 Personnel Manager;
 Dr. E. de Benedetti,
 Q.A. Manager.

Ein entscheidender Schritt für Dynamit Nobel zur Vorwärtsintegration in dem schnell wachsenden Markt der Mikroelektronik war 1980 der Erwerb der Firma SMIEL in Novara/Italien. SMIEL ist ein führender europäischer Hersteller von Reinst-Silizium mit einem Umsatzvolumen von über 47 Millionen DM. In den zwei Werken in Meran und Novara sind rd. 600 Mitarbeiter beschäftigt. Die von SMIEL betriebene Fabrikation von Reinst-Silizium aus dem im Werk Rheinfelden produzierten hochreinen Trichlorsilan und von Silizium-Scheiben (wafers) ergänzt das Produktionsprogramm von Dynamit Nobel um ein Arbeitsgebiet mit einem hohen Veredelungswert für die vorausgehende Grundstoffherzeugung. Auf der Marktseite stellt die Übernahme von SMIEL für Dynamit Nobel ein noch intensiveres Engagement als Zulieferer für die Elektronikindustrie dar. Hierzu gehört z.B. auch die Herstellung von Basismaterial für gedruckte Schaltungen (TROLITAX®).



Die Siliziumscheiben werden mit einer Diamantscheibe zersägt, um die einzelnen Chips zu trennen.

Mit der Silizium-Chemie hat sich Dynamit Nobel ein wachstumsstarkes Arbeitsgebiet erschlossen. Der Umsatz für die Silizium-Chemikalien des Werkes Rheinfelden ist zwischen 1970 und 1980 von DM 8 Mio. auf DM 59 Mio. angestiegen, ein Beweis für die Richtigkeit des eingeschlagenen Weges. Der Erwerb der SMIEL, deren Produkte in einen sehr aussichtsreichen Markt gehen, sichert die Weiterentwicklung auf diesem wichtigen Gebiet der Chemie ab.

Die aus Einkristallstäben geschnittenen Siliziumscheiben werden getäpft, poliert und einzeln kontrolliert.