



(10) **DE 10 2013 016 986 A1** 2015.04.16

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2013 016 986.0**

(51) Int Cl.: **C01B 33/107 (2006.01)**

(22) Anmeldetag: **15.10.2013**

(43) Offenlegungstag: **16.04.2015**

(71) Anmelder:

**PSC Polysilane Chemicals GmbH, 04179 Leipzig,
DE**

(72) Erfinder:

Erfinder wird später genannt werden

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Elektronenstrahlverfahren zur Modifizierung von Halogensilangemischen**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von halogenierten Oligosilanen aus Halogensilan. Die Einwirkung von Elektronenstrahlen mit einer Elektronenenergie von größer als 50 keV auf Halogensilan führt zur Bildung von reaktiven, intermediären Verbindungen, gefolgt von deren Reaktion zu halogenierten Oligosilanen.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Modifizierung von Siliciumhalogenen und Siliciumhalogengemischen, nachfolgend als Halogensilan bezeichnet, das dadurch gekennzeichnet ist, dass eine Bildung von oligomeren Verbindungen mit Silicium-Silicium-Bindungen aus monomeren Verbindungen ohne Silicium-Silicium-Bindung unter Anregung durch mindestens ein Elektronenstrahlbündel mit einer Elektronenenergie von mindestens 50 keV (Kiloelektronenvolt) erfolgt. Die Vorgehensweise erlaubt die effiziente Herstellung von Verbindungen mit Silicium-Silicium-Bindung mit hoher Reinheit. Ferner ist das Verfahren auch zur Herstellung von hochreinen, oligomeren Verbindungen mit Germanium-Germanium- und Silicium-Germanium-Bindungen aus den entsprechenden monomeren Verbindungen geeignet. Die Erfindung betrifft weiter eine Reaktorvorrichtung zur Durchführung des beschriebenen Verfahrens sowie die Weiterverarbeitung der hergestellten oligomeren Verbindungen.

[0002] In der Mikroelektronik kommen Verbindungen mit Si-Si-Bindung beispielsweise zur Herstellung dünner Schichten aus hochreinem Silicium, aus Siliciumcarbid, aus Siliciumnitrid, aus Siliciumoxid oder aus Siliciumoxynitrid zum Einsatz. Dazu wird beispielsweise Hexachlordisilan als siliciumhaltiger Präkursor zusammen mit weiteren kohlenstoffhaltigen, stickstoffhaltigen oder sauerstoffhaltigen Präkursoren eingesetzt. Octachlortrisilan wird eingesetzt, um mit Niedertemperaturverfahren Silicium-Nanodrähte zu erzeugen. Octachlortrisilan ist ein aussichtsreicher Silicium-Präkursor auch für keramische Schichten mittels Gasphasenabscheidung bei besonders niedrigen Substrattemperaturen.

[0003] Als halogenierte Oligosilane werden nachfolgend Halogenverbindungen des Siliciums bezeichnet, die durch die allgemeinen Summenformeln $H_mX_{2n-m}Si_n$ mit $n > 1$ und $m = 0$ bis $2n$ und $H_mX_{2n+2-m}Si_n$ mit $n > 2$ und $m = 0$ bis $2n + 2$ gekennzeichnet sind, wobei X eine Auswahl aus den Halogenen Fluor (F), Chlor (Cl), Brom (Br), Iod (I) bezeichnet. Als kurzkettige, halogenierte Oligosilane werden nachfolgend halogenierte Oligosilane mit $n < 10$ bezeichnet. Halogenierte Oligosilane mit n größer oder gleich 10 werden nachfolgend als langkettige, halogenierte Oligosilane oder als halogenierte Polysilane bezeichnet. Halogenierte Oligosilane stellen äußerst vielseitige Ausgangsmaterialien für die chemische Weiterverarbeitung zu funktionalisierten Oligosilanen dar, die als Einquellenpräkursoren in thermischen Niedertemperatur-Herstellverfahren für Legierungen und technisch attraktive Siliciumverbindungen dienen können. Durch Hydrierung lassen sich aus halogenierten Oligosilanen oligomere Hydridosilane herstellen, die als vielversprechende Materialien für Anwendungen in der druckbaren Elektronik und

zur Herstellung von photovoltaischen Bauelementen anzusehen sind. Viele der Anwendungen für elektronische oder photovoltaische Bauelemente erfordern halogenierte Oligosilane mit sehr hoher Reinheit, wobei die Konzentration unerwünschter Restverunreinigungen den ppb- oder sogar den ppt-Bereich nicht übersteigen darf. Halogenierte Polysilane sind als Ausgangsmaterial für die Herstellung keramischer Präkursoren für Volumenanwendungen geeignet. Bei dieser Anwendung steht die Forderung nach niedrigen Herstellkosten ganz besonders im Vordergrund.

[0004] Die breite Anwendung halogenierter Oligosilane wird heute dadurch eingeschränkt, dass Herstellverfahren nach dem Stand der Technik aufwändig und die halogenierten Oligosilane demzufolge sehr kostspielig sind. Es ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, den Hersteaufwand für halogenierte Oligosilane deutlich zu senken.

[0005] Bekannte Verfahren des Standes der Technik nutzen zur Herstellung halogenierter Oligosilane thermische Verfahren, plasmachemische Verfahren oder naßchemische Verfahren.

[0006] Zur Gruppe der thermischen Verfahren gehört die Umsetzung von Siliciumtetrachlorid ($SiCl_4$) mit Silicium bei Temperaturen von $> 1000^\circ C$, die beispielsweise in M. Schmeisser, P. Voss, „Über das Siliciumdichlorid $[SiCl_2]_x$ “, Z. anorg. allg. Chem., 334 (1964), 50–56 (Schmeisser, 1964) beschrieben wird. Zu den thermischen Verfahren für die Erzeugung von halogenierten Oligosilanen zählt auch die Offenbarung aus der Patentschrift DE 1014971 aus dem Jahr 1953, die die Herstellung von Hexachlordisilan aus Siliciumtetrachlorid bei vorzugsweise über $1000^\circ C$ unter Nutzung eines porösen Formkörpers aus Silicium beschreibt. Ein weiteres thermisches Verfahren beschreibt die Patentschrift DE 1142848, bei dem ein hochoverhitztes, Siliciumtetrachlorid-haltiges Gasgemisch schnell abgekühlt und kondensiert wird. Die thermischen Verfahren haben den Nachteil, dass sie sehr hohe Temperaturen benötigen. Die hohen Temperaturen sind erforderlich, um eine hinreichende Gleichgewichtskonzentration der reaktiven, intermediären Verbindungen Dichlorsilylen $SiCl_2$ oder Chlorsilylen $SiHCl$ zu erzeugen, die die Ausgangsverbindungen für die Bildung oligomerer Siliciumhalogenverbindungen darstellen. Mit den hohen Temperaturen ist die Gefahr verbunden, Verunreinigungen aus Reaktionsgefäß und Ausgangsmaterialien in das Produkt einzutragen.

[0007] Zur Gruppe der plasmachemischen Verfahren gehört die Umsetzung von Siliciumtetrachlorid in Gegenwart von Wasserstoff unter Glimmentladungsbedingungen zu Hexachlordisilan und langkettigen chlorierten Polysilanen, beschrieben in D. N. Andrejew, „Synthese siliziumorganischer Verbindungen“.

gen durch elektrische Glimmentladungen", J. prakt. Chem, 23, Bd. 5–6 (1964), 288–297 (Andrejew 1964). Ein weiteres plasmachemisches Verfahren wird in DE 10 2005 024 041 A1 offenbart, wobei in einem ersten Schritt ein Halogensilan in Gegenwart von Wasserstoff unter Plasmabedingungen zu halogeniertem Polysilan umgesetzt und in einem zweiten Schritt unter Erhitzen zu Silicium zersetzt wird. WO 2008/098640 offenbart ein weiteres Verfahren dieser Gruppe, bei dem dimere oder trimere Siliciumverbindungen unter nichtthermischen Plasmabedingungen aus monomeren Siliciumverbindungen hergestellt werden. DE 10 2011 078 942 A1 offenbart ein nichtthermisches Plasmaverfahren zur Herstellung von dimeren und/oder trimeren Siliciumverbindungen, insbesondere von Siliciumhalogenverbindungen, bei dem durch Beaufschlagung des nichtthermischen Plasmas mit speziellen elektromagnetischen Pulsen eine verbesserte Ausbeute erreicht wird. Alle bekannten Plasmaverfahren des Standes der Technik nutzen nichtthermische Plasmabedingungen. Diese lassen sich dadurch herstellen, dass bei niedrigen Gasdrücken und somit großen freien Weglängen die Elektronen des Plasmas im elektrischen Feld viel höhere Energien erreichen als die Gasionen. Durch Elektronenstoßanregung können somit bei den nichtthermischen Plasmaverfahren hinreichende Konzentrationen der reaktiven, intermediären Verbindungen Dichlorsilylen SiCl_2 oder Chlorsilylen SiHCl erzeugt werden, ohne dass dazu hohe Gastemperaturen wie bei den thermischen Verfahren erforderlich wären. Die speziellen Bedingungen zur Erzeugung von nichtthermischen Plasmen stellen aber zugleich einen gemeinsamen Nachteil der nichtthermischen Plasmaverfahren dar. Die Bedingung einer ausreichend großen freien Weglänge lässt sich nur bei niedrigem Druck realisieren. Die Erzeugung und Aufrechterhaltung des Nichtgleichgewichtszustandes zwischen den Energieverteilungen der Elektronen und der Gasionen im nichtthermischen Plasma ist in der Regel auf den Druckbereich unter $100 \text{ mbar}_{\text{abs}}$ beschränkt und lässt sich nur sehr kurzzeitig auch bei höheren Drücken erreichen. Für die Prozessführung bei niedrigem Druck ist der Einsatz leistungsfähiger Vakuumpumpensysteme als Teil der verfahrenstechnischen Realisierung zwingend erforderlich. Diese Vakuumsysteme sind nicht nur aufwändig, sondern auch wartungsintensiv und können ihrerseits wieder Verschmutzungsquellen für die hochreinen Endprodukte darstellen.

[0008] Die nasschemische Herstellung von halogenierten Oligosilanen in Anwesenheit eines Katalysators wird beispielsweise in DE 31 26 240 C2 offenbart. Spuren von Katalysatoren und Lösungsmitteln verbleiben bei diesem Verfahren im Produkt. Dies gilt auch für weitere nasschemische Verfahren, die in US 2007/0078252 A1 beschrieben werden.

[0009] Den bekannten Verfahren des Standes der Technik ist gemeinsam, dass sie entweder einen sehr hohen Aufwand zur Entfernung von verfahrensbedingten Verunreinigungen erfordern oder einen sehr hohen verfahrenstechnischen Aufwand zur Erzeugung und Aufrechterhaltung von nichtthermischen Plasmabedingungen.

[0010] Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur besonders kostengünstigen Herstellung halogenierter Oligosilane für kommerzielle Produkte zu schaffen, das durch Verzicht auf Katalysatoren bzw. Lösungsmittel sowie ohne Hochtemperaturschritte sowohl eine sehr hohe Reinheit ermöglicht als auch durch Verzicht auf Vakuumprozesse verfahrenstechnisch deutlich vereinfacht ist.

[0011] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass hochenergetische Elektronen zur Erzeugung hinreichender Konzentrationen der reaktiven, intermediären Verbindungen Dichlorsilylen SiCl_2 oder Chlorsilylen SiHCl durch einen Elektronenstrahl eingebracht werden, dessen Elektronenenergie vor dem Eintritt in die Reaktionsanordnung mindestens 50 keV beträgt. Gegenstand der Erfindung ist also ein Verfahren zur Herstellung von halogenierten Oligosilanen, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass ein Gas oder/und eine Flüssigkeit, die Ausgangsmaterial Halogensilan enthalten, durch Beschuss mit einem Elektronenstrahl einer Elektronenenergie von mindestens 50 keV zu halogenierten Oligosilanen umgesetzt werden.

[0012] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Reaktionsanordnung, die die Bestrahlung der halogensilanhaltigen Ausgangsmaterialien in einem Reaktionsgefäß durch ein Elektronenstrahlfenster ermöglicht.

[0013] Das Elektronenstrahlfenster verschließt das Reaktionsgefäß dicht zur Umgebung, lässt aber den Elektronenstrahl unter möglichst geringem Energieverlust durchtreten. Das Elektronenstrahlfenster kommt in Form einer dünnen Folie aus Metall oder anderen dem Fachmann bekannten Elektronenstrahlfenstermaterialien zum Einsatz.

[0014] Das Elektronenstrahlfenster kann zur Erhöhung seiner Einsatzzeit auf der zu Ausgangsmaterialien und Reaktionsprodukten gewandten Seite mit einer geeigneten Beschichtung versehen sein, die beispielsweise aus Silicium, Siliciumverbindungen oder Fluorpolymeren besteht.

[0015] Die Elektronenenergie des eingesetzten Elektronenstrahls liegt beim erfindungsgemäßen Verfahren oberhalb von 50 keV . Eine so hohe Energie ist für die Bildung der reaktiven, intermediären Verbindungen SiCl_2 oder SiHCl eigentlich nicht erforder-

derlich. Die Auswahl dieser Mindestenergie hat verfahrenstechnische Gründe, da bei geringeren Elektronenenergien keine hinreichende Durchdringungsfähigkeit durch ein technisch dichtes und sicheres Elektronenstrahlenfenster gegeben ist. Die Elektronenenergie kann beim erfindungsgemäßen Verfahren im Bereich von 50 keV bis 5 MeV liegen. Bevorzugt wird der Energiebereich 50 keV bis 1 MeV gewählt, besonders bevorzugt der Energiebereich 100 keV bis 500 keV.

[0016] Für ein gegebenes Reaktionsgefäß, gekennzeichnet durch Geometrie, zu durchstrahlende Gas- und Flüssigkeitsschichtdicken sowie Material und Dicke des Elektronenstrahlenfensters, wird die Elektronenenergie innerhalb des angegebenen Bereiches nach Möglichkeit minimiert. Dadurch sinken die Kosten für die Elektronenstrahlquelle und deren Stromversorgung sowie der Aufwand für die erforderliche Abschirmung gegen entstehende Röntgenbremsstrahlung und charakteristische Röntgenstrahlung.

[0017] Die Elektronenbestrahlung kann in einem Dauerstrichverfahren erfolgen oder in Form von Bestrahlungspulsen. Die Bestrahlungspulse können durch zeitliche und/oder räumliche Variation der Bestrahlungsintensität erzeugt werden. Die räumliche Variation kann durch eine Abtastung der zu bestrahlenden Elektronenstrahlenfensterfläche mit einem schmalen Elektronenstrahlbündel durch dessen elektrostatische oder elektromagnetische Ablenkung erfolgen.

[0018] Die hochenergetischen Elektronen, die das Elektronenstrahlenfenster durchdringen, erzeugen eine Vielzahl von sekundären Elektronen mit geringeren, jedoch zur Erzeugung der reaktiven, intermediären Verbindungen SiCl_2 oder SiHCl ausreichenden Energien.

[0019] Ein erheblicher Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist, dass die notwendige Elektronenenergie zur Erzeugung der reaktiven, intermediären Verbindungen SiCl_2 oder SiHCl von außen in das Reaktionsgefäß mit den halogensilanhaltigen Ausgangsmaterialien eingebracht wird. Dadurch müssen nicht mehr innerhalb des Reaktionsgefäßes Umgebungsbedingungen wie starke elektrische Felder bei niedrigem Druck oder hohe Temperaturen erzeugt werden, die in bekannten Verfahren zur Erreichung ausreichend hoher Anregungsenergien erforderlich sind. Wesentliche Nachteile der bekannten Verfahren können damit vermieden werden.

[0020] Ein Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es, dass die Bedingungen innerhalb des Reaktionsgefäßes unter Gesichtspunkten der Kostenminimierung und der bequemen Verfahrensführung weitgehend frei gewählt werden können. Dies wird im

erfindungsgemäßen Verfahren möglich, weil im Unterschied zu bekannten Verfahren die Erzeugung von ausreichend energiereichen Elektronen nicht mehr im Reaktionsgefäß erfolgt. So können im erfindungsgemäßen Verfahren die Ausgangsmaterialien sowohl in gasförmiger als auch in flüssiger Form zu Einsatz kommen. Im Falle der Koexistenz von flüssiger Phase und Gasphase kann die Grenzfläche zwischen Gasphase und Flüssigphase idealerweise die in der Gasphase entstehenden, oligomeren Siliciumverbindungen aufnehmen. Die Flüssigphase kann eingesetzt werden, um die oligomeren Reaktionsprodukte zu lösen und abzutransportieren.

[0021] Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es, dass die einsetzbare Flüssigphase der Ausgangsmaterialien durch ihre größere Dichte eine wesentlich stärkere Absorptionswirkung für den Elektronenstrahl hat als die Gasphase, so dass der Elektronenstrahl nach Durchdringen der Gasphase vollständig in einer hinreichend dicken Flüssigkeitsschicht absorbiert werden kann. Die flüssigen Ausgangsmaterialien zusammen mit den darin gelösten oligomeren Reaktionsprodukten können dabei bequem zugleich als Kühlmittel eingesetzt werden.

[0022] In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das gasförmige und/oder flüssige, halogensilanhaltige Ausgangsstoffgemisch in einem Stoffstromkreislauf durch den Bestrahlungsbereich geführt. Die Strömungsgeschwindigkeit wird angepasst an die Erfordernisse des Abtransportes der Wärme, die durch die Energie der Elektronenbestrahlung eingetragen wird. Diese Kreisführung ermöglicht auch eine Aufkonzentrierung von oligomeren Reaktionsprodukten und damit deren anschließende wirtschaftliche Weiterverarbeitung. In einer Ausprägung dieser Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kann das Reaktionsgefäß in Form eines horizontalen Rohres mit geeignetem Querschnitt ausgeführt sein, in das ein aufgefächertes oder abtastendes Elektronenstrahlbündel durch ein schlitzförmiges Elektronenstrahlenfenster eindringt. Das Rohr kann durch flüssige, siliciumhaltige Ausgangsmaterialien mit einer darüber geschichteten Gasphase durchlaufen werden.

[0023] Der Druck im Reaktionsgefäß wird entweder durch Kontrolle der Temperatur der Flüssigphase oder durch aktive Druckbeaufschlagung der Gasphase oder durch eine Kombination beider Möglichkeiten eingestellt.

[0024] In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das gasförmige und/oder flüssige, halogensilanhaltige Ausgangsstoffgemisch in einem Reaktionsgefäß vorgelegt und durch ein Elektronenstrahlenfenster bestrahlt. Abhängig von der gewählten Strahlleistung kann es sinnvoll sein, im Ausgangsstoffgemisch im Reaktionsgefäß etwa

durch Rühren oder Pumpen eine Stoffzirkulation zu erzeugen. Nachdem sich oligomere Reaktionsprodukte in einer für die Weiterverarbeitung geeigneten Konzentration angesammelt haben, wird das vorgelegte Stoffgemisch mit den darin gelösten oligomeren Reaktionsprodukten ganz oder teilweise entnommen und durch neues Ausgangsstoffgemisch ersetzt.

nenstrahlquelle oder die Reaktionskammer als auch den Austritt von halogenierten Siliciumverbindungen in die Umgebung verhindert.

[0025] Die Kontrolle der Anreicherung von oligomeren Reaktionsprodukten in der Flüssigphase des Ausgangsstoffgemisches kann durch spektroskopischen Nachweis oder durch Viskositätsmessung erfolgen. Ein spektroskopischer Nachweis ist durch quantitative Erfassung charakteristischer Absorptionsbanden der entstehenden oligomeren Siliciumverbindungen mit einem Infrarotspektrometer und insbesondere für längerkettige halogenierte Oligosilane auch durch Absorptionsbanden im Bereich sichtbarer und UV-Strahlung möglich. Bequeme und kostengünstige optische Nachweismethoden sind auch die Nachweise charakteristischer Fluoreszenzsignale halogenerter Oligosilane im Bereich des sichtbaren Lichtes nach optischer Anregung sowie die quantitative Analyse von Ramansignalen dieser Produktverbindungen nach Anregung mit NIR-Laserstrahlung.

[0026] Das erfindungsgemäße Verfahren ist geeignet, halogenierte Oligosilane mit höchster Reinheit herzustellen, da es ohne Anwendung hoher Temperaturen, ohne Einwirkung von Katalysatoren und ohne Kontakt im Kreis geführter Stoffkomponenten mit Vakuumpumpen auskommt. Die Materialauswahl und der Aufbau der Reaktionskammer sowie der sonstigen, im Kontakt mit Ausgangsstoffen und Produkten befindlichen Systemkomponenten erfolgt unter Beachtung der hohen Reinheitsanforderungen aus dem Fachmann bekannten Materialsystemen und Konstruktionsprinzipien.

[0027] Für die Erzeugung des Elektronenstrahls kommt eine kommerziell erhältliche Elektronenstrahlquelle zur Anwendung. In der Quelle wird der Elektronenstrahl bis zum Austrittsfenster im Vakuum geführt. Das Austrittsfenster ist stabil gegenüber atmosphärischem Druck. Die Möglichkeit, den Elektronenstrahl gezielt zu defokussieren sowie elektrostatisch oder elektromagnetisch abzulenken, dient zur Reduzierung der thermischen Belastung der Elektronenstrahlfenster und zur Verteilung der Anregungsleistung in einem größeren Gas- und/oder Flüssigkeitsvolumen.

[0028] Zwischen Austrittsfenster der Elektronenstrahlquelle und Eintrittsfenster der Reaktionskammer befindet sich ein geschlossener Zwischenraum, der während der Prozessführung für die Kühlung der Elektronenstrahlfenster durch intensive Inertgaszirkulation genutzt wird und der im Fall des Bruchs eines der Fenster sowohl den Lufteintritt in die Elektro-

ZITATE ENHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- DE 1014971 [0006]
- DE 1142848 [0006]
- DE 102005024041 A1 [0007]
- WO 2008/098640 [0007]
- DE 102011078942 A1 [0007]
- DE 3126240 C2 [0008]
- US 2007/0078252 A1 [0008]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- M. Schmeisser, P. Voss, „Über das Siliciumdichlorid $[\text{SiCl}_2]_x$ “, Z. anorg. allg. Chem., 334 (1964), 50–56 (Schmeisser, 1964) [0006]
- D. N. Andrejew, „Synthese siliziumorganischer Verbindungen durch elektrische Glimmentladungen“, J. prakt. Chem, 23, Bd. 5–6 (1964), 288–297 (Andrejew 1964) [0007]

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von halogenierten Oligosilanen mit den allgemeinen Summenformeln $H_mX_{2n-m}Si_n$ mit $n > 1$ und $m = 0$ bis $2n$ und $H_mX_{2n+2-m}Si_n$ mit $n > 2$ und $m = 0$ bis $2n + 2$ und $X = F, Cl, Br, I$, aus Halogensilan, bestehend aus mindestens einer Verbindung des Typs H_nSiX_{4-n} ($X = F, Cl, Br, I, n = 0$ bis 3) **dadurch gekennzeichnet**, dass das Halogensilan durch Beschuss mit einem Elektronenstrahl einer Elektronenenergie von größer als 50 keV zu halogenierten Oligosilanen umgesetzt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Elektronenstrahl in ein aus Halogensilan bestehendes oder Halogensilan enthaltendes Gas eindringt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Elektronenstrahl in flüssiges Halogensilan eindringt.

4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Elektronenstrahl sowohl in gasförmiges, als auch in flüssiges Halogensilan eindringt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 oder 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Gas, in das der Elektronenstrahl eindringt, zusätzlich Wasserstoff und/oder ein inertes Gas und/oder die Oligosilansynthese begünstigende Zumischungen enthält.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 2, 4 oder 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Gas oder gasförmige Gemisch auch Halogen oder Halogenwasserstoff enthalten kann, wobei das Halogen ausgewählt ist aus Chlor und/oder Fluor und/oder Brom und/oder Jod.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 3, 4, 5, oder 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass im flüssigen Halogensilan auch Halogenwasserstoff oder Halogen gelöst sein können.

8. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Erzeugung des halogenierten Oligosilans bei einem Gasdruck in der Reaktionskammer von 200 bis 2000 hPa erfolgt.

9. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Temperatur des Gases und des flüssigen Halogensilans vor der Bestrahlung mit dem Elektronenstrahl zwischen minus 50°C und plus 100°C liegt und die Temperatur des Halogensilans nach der Bestrahlung mit dem Elektronenstrahl weniger als plus 150°C beträgt.

10. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Elek-

tronenstrahl in das Reaktionsgefäß, in dem die Erzeugung der halogenierten Oligosilane erfolgt, durch ein spezielles Elektronenstrahlfenster eintritt.

11. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Elektronenstrahlfenster auf der den Ausgangsmaterialien und Reaktionsprodukten zugewandten Seite des Reaktionsgefäßes eine Beschichtung trägt, die die chemische Stabilität des Elektronenstrahlfensters gegen Halogen, Halogenwasserstoff und Halogensilane erhöht.

12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Elektronenstrahlfenster auf der den Ausgangsmaterialien und Reaktionsprodukten zugewandten Seite des Reaktionsgefäßes durch eine Gasschicht bestehend aus einem Inertgas oder Wasserstoff vor dem unmittelbaren Kontakt mit Halogen, Halogensilan und Halogenwasserstoff geschützt wird.

13. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die entstehenden halogenierten Oligosilane ganz oder teilweise im Gemisch mit Halogensilan im Kreis geführt und dadurch wiederholt durch das Reaktionsgefäß und durch die Elektronenbestrahlungszone transportiert werden.

14. Halogenierte Oligosilane, **dadurch gekennzeichnet**, dass sie nach einem der Verfahren der vorangehenden Ansprüche hergestellt worden sind.

15. Verwendung von halogenierten Oligosilanen nach Anspruch 14 zur Abscheidung von Schichten und Schichtstrukturen aus Silicium und Siliciumverbindungen.

16. Verwendung von halogenierten Oligosilanen nach Anspruch 14 als Ausgangsverbindungen zur Herstellung von siliciumhaltigen Präkursorsubstanzen mittels chemischer oder physikalischer Weiterverarbeitungsschritte.

Es folgen keine Zeichnungen