



(12) **Offenlegungsschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2014 007 767.5**

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

(22) Anmeldetag: **21.05.2014**

(43) Offenlegungstag: **26.11.2015**

(71) Anmelder:
**PSC Polysilane Chemicals GmbH, 06766
Bitterfeld-Wolfen, DE**

(56) Ermittelter Stand der Technik:

DE 103 08 381 A1
DE 10 2005 024 041 A1
US 2012 / 0 189 501 A1
WO 2011/ 067 415 A1

(72) Erfinder:
gleich Anmelder

JP 2010 111 544 A; AN_WPI: 2010F40684
**Abstract und englischsprachige
Maschinenübersetzung**

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

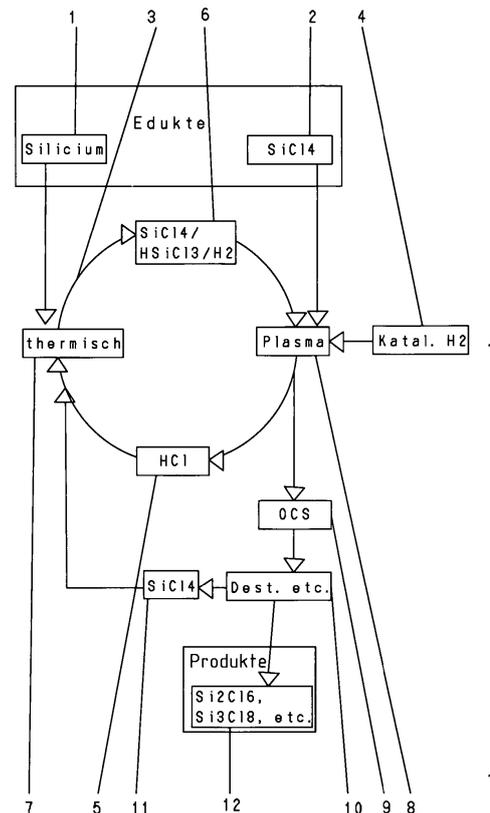
(54) Bezeichnung: **Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung halogenierter Oligosilane aus Silicium und Tetrachlorsilan**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Herstellung halogenierter Oligosilane aus Silicium und Tetrachlorsilan.

Im Stand der Technik werden halogenierte Oligosilane wie Si_2Cl_6 durch Chlorierung von Silicium oder Calciumsilicid mit Chlorgas oder als Nebenprodukt bei der Umsetzung von HSiCl_3 zu Halbleitersilicium („Siemens-Prozess“) erhalten. Diese Reaktionen liefern in erster Linie SiCl_4 als Produkt und die gewünschten halogenierten Oligosilane nur als Nebenprodukte. Weiterhin sind anfallende Kontaminationen von den Endprodukten aufgrund ähnlicher Siedepunkte nur mit großem Aufwand abtrennbar. Das neue Verfahren soll die gewünschten Produkte in hoher Ausbeute und Reinheit liefern.

Die Synthese erfolgt in einem katalytischen Kreisprozess mit HCl als Katalysator. Die Umsetzung erfolgt im ersten Schritt mit Silicium bei ca. 270°C und im zweiten Schritt im kalten Plasma. Eine partielle Chlorierung schließt die Synthese ab. Die Ausbeute dieses Verfahrens liegt über der der bekannten Verfahren.

Das Verfahren eignet sich zur Herstellung halogenierter Oligosilane wie Si_2Cl_6 , Si_3Cl_8 , $\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$ und höherer Homologen. Diese finden z. B. bei der Abscheidung von Siliciumtridschichten in CVD-Prozessen Verwendung.



Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung halogenerter Oligosilane als reine Verbindung oder Gemisch von Verbindungen mit jeweils mindestens einer direkten Bindung Si-Si, deren Substituenten ausschließlich aus Halogen oder aus Halogen und Wasserstoff bestehen und in deren Zusammensetzung das Atomverhältnis Substituent:Silicium mindestens 1:1 beträgt.

Stand der Technik

[0002] Andere Verfahren zur Herstellung halogenerter Oligosilane sind im Stand der Technik bekannt: [Lit.: M. Schmeisser, P. Voss „Über das Siliciumchlorid $[\text{SiCl}_2]_x$ “, Z. anorg. allg. Chem. (1964) 334, 50–56 (Schmeisser, 1964)]. Sie lassen sich einerseits über rein thermische Reaktionen (Schmeisser, 1964) durch Erhitzen von dampfförmigen Chlorsilanen mit oder ohne Reduktionsmittel auf hohe Temperaturen (über 1000°C) herstellen. Dabei werden in diesem Fall chlorierte Polysilane (PCS) erhalten, die eine Färbung von schwach grüngelb bis gelblich-hell-braun (Schmeisser, 1964; „glasartig, hochpolymer“) aufweisen. In GB702,349 wird ein Verfahren offenbart, dass bei der Umsetzung von Siliciumlegierungen mit Chlorgas bei $190\text{--}250^\circ\text{C}$ ein Gemisch chlorierter Polysilane aus dem Gasstrom kondensiert wird. DE3126240C2 beschreibt die nasschemische Herstellung chlorierter Polysilane aus Si_2Cl_6 durch Reaktion mit einem Katalysator. Die erhaltenen Mischungen enthalten noch den Katalysator und werden deshalb mit organischen Lösungsmitteln gewaschen. In DE 10 2005 024 041 A1 wird die Erzeugung von Silicium in einem Zweischrittverfahren beschrieben. Hierzu wird zunächst plasmachemisch ein Polysilan erzeugt, welches anschließend durch Thermolyse zu hochreinem Silicium zersetzt wird. Die WO2008009473 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Silicium oder hydrierter oder organisch substituierter Oligosilane, wobei die gewünschten Vorprodukte selektiv in einem plasmachemischen Schritt erzeugt und unmittelbar der weiteren Verarbeitung durch Destillation, Hydrierung oder Methylierung unterworfen werden. In der DE 10 2008 025 261 B4 werden halogenierte Polysilane und ein plasmachemisches Verfahren zu deren Herstellung beschrieben. Die beschriebenen Polysilane haben eine mittlere Kettenlänge von $n = 9$ bis 20 und werden hinsichtlich ihrer spektroskopischen und weiterer physikalischer Eigenschaften beschrieben.

[0003] Ferner beschreibt die DE 10 2008 025 260 B4 halogenierte Polysilane und ein thermisches Verfahren zu deren Herstellung. Die beschriebenen Polysilane haben eine mittlere Kettenlänge von $n = 3$ bis 9 und werden hinsichtlich ihrer spektroskopischen und weiterer physikalischer Eigenschaften beschrieben. Die erhaltenen halogenierten Polysilangemische sind flüssig und besitzen eine mittlere Kettenlänge von $n = 3$ bis 9. Aufgrund der Herstellung aus Si und SiX_4 sind sie intrinsisch frei von Wasserstoff. Weiterhin beschreibt die US2010080746A1 die Herstellung von Si_2Cl_6 und Si_3Cl_8 durch plasmachemische Reaktion von SiCl_4 mit einem Monosilan, welches Wasserstoff in gebundener Form, z. B. als Si-H Gruppe oder als Methylgruppe, enthält. Elementarer Wasserstoff wird explizit als Reduktionsmittel ausgeschlossen.

Nachteile des Standes der Technik

[0004] Für die in [Schmeisser 1964] hergestellten OCS haben spektroskopische Untersuchungen ergeben, dass derartige rein thermisch hergestellte Polysilane einen hohen Anteil an kurzkettingen, verzweigten und zyklischen Molekülen besitzen. Weiterhin ist das erhaltene Gemisch herstellungsbedingt (sehr hohe Temperaturen) stark mit AlCl_3 verunreinigt. Weiterhin sind die Ausbeuten pro Zeit sehr gering, da unter Hochvakuum gearbeitet wird. Durch das Arbeiten bei sehr hohen Temperaturen sind die erhaltenen Polysilane außerdem stark mit Disiloxanen verunreinigt, die durch Wandreaktionen des Siliciums mit den keramischen Rohren entstehen. Aufgrund der polymeren Struktur der PCS kann auf dieser Stufe keine Reinigung durch Destillation erfolgen, weshalb alle Verunreinigungen in etwaige Folgereaktionen und Produkte verschleppt werden. Auch wenn als Endprodukt Si_2Cl_6 erzeugt wird, lassen sich aus diesem durch dessen relativ hohen Siedepunkt (144°C) flüchtige Kontaminationen wie Hexachlordisiloxan $\text{Si}_2\text{Cl}_6\text{O}$ und AlCl_3 aufgrund der ähnlichen Siedepunkte nur sehr schlecht entfernen. Der Al-Gehalt muss z. B. für Halbleiteranwendungen bis in den ppbw-Bereich reduziert werden. Das Verfahren aus der GB 702,349 hat den Nachteil, dass die mittlere Molmasse dieser Gemische relativ gering ist, da bei einer Destillation nur 2% der Silane mit n größer als 6 anfallen. Daher ist als Nachteil dieses Verfahrens vor allem die geringe Ausbeute an erwünschten Produkten zu nennen. Die erhaltenen Mischungen aus der DE3126240C2 enthalten noch den Katalysator und werden deshalb mit organischen Lösungsmitteln gewaschen, wodurch Spuren dieser Lösungsmittel und des Katalysators zurückbleiben. Außerdem sind so erhaltene PCS stark verzweigt. Diese Publikation wird nur der Vollständigkeit halber erwähnt, da die erfindungsgemäßen Produkte hier nur als Edukte auftreten, d. h., die Zielsetzung ist der Aufbau langkettiger PCS und damit unterschiedlich. Es würde (ökonomisch) wenig Sinn machen, die so erhaltenen PCS wieder zu kurzkettingen OCS zu zersetzen, da Si_2Cl_6 als Prekursor viel zu teuer wäre.

[0005] Das Verfahren aus der DE 10 2005 024 041 A1 dient ebenfalls nur dem Überblick, da die Zielsetzung hier die Herstellung hochreinen Siliciums für Halbleiteranwendungen ist. Zwar könnte man das Zwischenprodukt PCS zur Herstellung der erfindungsgemäßen OCS nutzen, dies wäre jedoch erheblich teurer, da erstens als Edukte stöchiometrische Mengen SiCl_4 und Wasserstoff eingesetzt werden und zweitens das SiCl_4 aus den oben genannten Gründen bereits hochrein zugekauft werden muss, da eine Aufreinigung produktseitig sehr aufwendig wäre, während diese auf der PCS-Stufe praktisch gar nicht möglich ist. Das Verfahren der WO2008009473 benötigt ebenfalls in stöchiometrischer Menge hochreinen Wasserstoff und SiCl_4 als Startverbindungen. Weiterhin ist dieses Verfahren ungünstig in Bezug auf die Herstellung chlorierter Oligosilane, da zwar erwähnt wird, dass diese aus dem Gemisch abgetrennt werden können, aber nicht vorgesehen ist, das Gemisch gezielt zu diesen umzusetzen. Die WO2008009473 sieht vielmehr Destillationen und Derivatisierungen vor, aber keine Umsetzung der mittel- oder hochmolekularen Fraktionen und Sumpfe zu chlorierten Oligosilanen. Der Schwerpunkt dieser Anmeldung liegt daher auf der Erzeugung von Silicium, hydrierten Polysilanen und organisch funktionalisierten Polysilanen. Auch das Verfahren der DE 10 2008 025 261 B4 benötigt wiederum in stöchiometrischer Menge hochreinen Wasserstoff und SiCl_4 als Startverbindungen. Die Herstellung chlorierter Oligosilane wird nicht erwähnt. Falls bei dem beschriebenen Verfahren solche erhalten werden, sind es nur Nebenprodukte, da die mittlere Kettenlänge des Gemisches größer ist ($n = 9$ bis 20), als es für Oligosilane zu erwarten wäre ($n = 2$ bis 8). Das Verfahren der DE 10 2008 025 260 B4 nutzt die direkte Synproportionierungsreaktion zwischen Silicium und SiX_4 zur Herstellung der halogenierten Polysilane. Aufgrund des Arbeitens bei hohen Temperaturen ($> 700^\circ\text{C}$) sind Wandreaktionen unvermeidbar, was zu Kontaminationen in den erhaltenen Polysilangemischen führt. Hier sind z. B. Metallverbindungen zu nennen oder Sauerstoffverbindungen des Siliciums (Siloxane), die von der stets vorhandenen Oxidschicht auf dem eingesetzten Silicium herrühren oder, falls oxidische Reaktormaterialien (z. B. Quarzglas) verwendet werden, sich durch Reaktion mit letzteren bilden. Ein weiterer Nachteil dieses Verfahrens ist, dass sich das intermediär gebildete Dihalogensilylen SiX_2 leicht wieder in Umkehrung der Bildungsreaktion zu Silicium und SiX_4 zersetzt, so dass der Produktdampf nach Austritt aus der Siliciumschüttung möglichst rasch unter die Zersetzungstemperatur (ca. 280°C) abgekühlt (gequencht) werden muss, um größere Ausbeuteverluste zu vermeiden, was erhebliche technische Probleme mit sich bringt, da man die Temperaturzone, in der die Rückreaktion stattfindet, zwar verkleinern kann, diese aber nie ganz los wird. Das Verfahren der US2010080746A1 hat den Nachteil, dass mindestens zwei Chlorsilane in hoher Reinheit stöchiometrisch verbraucht werden, was zu hohen Kosten auf der Eduktseite führt. Dies ist insbesondere dadurch bedingt, dass elementarer Wasserstoff als Reduktionsmittel im plasmachemischen Schritt

Tabelle 1: Abkürzungen und Synonyme

Abkürzungen	
Edukte	Startverbindungen für eine chemische Reaktion
Ausgangsstoffe	Startverbindungen für eine chemische Reaktion
Prekursoren	Ausgangsstoff für den jeweils betrachteten Prozess
OCS	chlorierte Oligosilane
PCS	chlorierte Polysilane
Si_2Cl_6	Hexachlordisilan (HCDS)
$\text{Si}_2\text{Cl}_6\text{O}$	Hexachlordisiloxan (HCDSO)
ppbw	Gewichtsteile pro Milliarde (parts per billion by weight (10^{-9}))
Sputtereffekt	Materialabtrag durch (geladene) Teilchen hoher Energie
HCl	Salzsäuregas
hPa	Hektopascal \equiv 1mbar
sccm	Standardkubikcentimeter
MHz	Megahertz

vermieden werden soll. Weiterhin führt die Verwendung der bevorzugten methylierten Chlorsilane wie CH_3SiCl_3 als Reduktionsmittel zu einer Kontamination der Produkte mit Spuren organischer Substanzen, was insbesondere für die mögliche Anwendung im Halbleiterbereich kritisch ist.

Aufgabenstellung

[0006] Ziel des Verfahrens ist es, ein Verfahren zur Herstellung halogenerter Oligosilane zur Verfügung zu stellen, welches bei geringem Material- und Kostenaufwand sehr hohe Ausbeuten an OCS bei hoher Energieeffizienz erreicht. Gleichzeitig soll das Verfahren ermöglichen, halogenierte Oligosilane sehr hoher Reinheit, besonders im Hinblick auf Kontaminationen durch Metallverbindungen und andere für die Anwendung im Halbleiterbereich schädliche Elemente, zu erzeugen.

Lösung der Probleme des Standes der Technik

[0007] Diese Aufgabe wird durch die in Anspruch 1 aufgeführten Merkmale Verfahren zur Herstellung halogenierter Oligosilane $\text{Si}_n\text{X}_{2n+2}$ mit $n = 2$ bis $n = 6$ als reine Verbindung oder Gemisch von Verbindungen, deren Substituenten Chlor oder Chlor und Wasserstoff umfassen, dadurch gekennzeichnet, dass

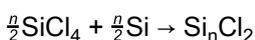
1. die Ausgangsstoffe für das Verfahren elementares Silicium, SiCl_4 und in mindestens katalytischer Menge elementaren Wasserstoff umfassen,
2. das im Verfahren entstehende HCl-Gas zu mehr als 5%, bevorzugt zu mehr als 20%, besonders bevorzugt zu mehr als 50%, insbesondere zu mehr als 80% wieder in den Prozess zurückgeführt wird,
3. das Verfahren eine Umsetzung von elementarem Silicium mit HCl umfasst,
4. das Verfahren einen plasmachemischen Syntheseschritt umfasst, welcher in einem Druckbereich von 0,1 hPa bis 100 hPa, bevorzugt 0,5 hPa bis 30 hPa, besonders bevorzugt 1 hPa bis 10 hPa, insbesondere 1,5 hPa bis 5 hPa betrieben wird,
5. als Ausgangsstoff und/oder Zwischenprodukt mindestens ein weiteres Silan Verwendung findet, ausgewählt aus der Gruppe der hydrierten Silane, welche HSiCl_3 , HSi_2Cl_5 und H_2SiCl_2 umfasst,
6. die Edukte oder das Eduktgemisch des plasmachemischen Syntheseschritts weniger als 1 Atom% C als solchen oder in Form seiner Verbindungen enthalten,
7. das Verfahren mindestens einen weiteren Schritt aufweist, ausgewählt aus einer Gruppe, welche Destillation, Chlorierung und Thermolyse umfasst.

gelöst.

[0008] Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erzielten Vorteile zur Synthese chlorierter Oligosilane bestehen insbesondere darin, dass zu deren Herstellung die Synproportionierungsreaktion aus Silicium und SiCl_4 nutzbar gemacht wird. Im Stand der Technik sind hierzu Temperaturen von ca. 1200°C nötig, während im vorliegenden Verfahren durch Entwicklung eines geeigneten HCl-katalysierten Reaktionszyklus diese Reaktion bereits bei ca. 300°C durchgeführt werden kann, während gleichzeitig eine hinreichend schnelle Umsetzung zu den erfindungsgemäßen Produkten ermöglicht wird. Durch diesen neuen katalytischen Reaktionszyklus werden vergleichsweise sehr hohe Ausbeuten an OCS bei insgesamt hoher Energieeffizienz ermöglicht. Dies wird u. a. dadurch ermöglicht, da durch Nutzung des katalytischen Kreisprozesses die direkte thermische Reduktion von SiCl_4 mit Silicium, welche aufgrund der notwendigen sehr hohen Reaktionstemperaturen eine Gleichgewichtsreaktion darstellt, vermieden wird, wodurch auch die Rückreaktion zu den Edukten weitgehend ausgeschlossen ist, was sich u. a. in einer signifikanten Ausbeutesteigerung bemerkbar macht. Weiterhin wird durch die im gesamten Prozess eingehaltenen milden Reaktionsbedingungen eine Kontaminationen des Produktes vermieden. Unter milden Bedingungen werden hier vor allem vergleichsweise niedrige Temperaturen ($< 400^\circ\text{C}$) und niedrige Elektronenenergien verstanden, wodurch eine Mobilisierung und/oder Verschleppung von Kontaminationen aus den Reaktormaterialien und/oder Edukten weitgehend ausgeschlossen werden können. Insbesondere können Sputtereffekte durch Verwendung niedriger Elektronenenergien in den erfindungsgemäßen Verfahrensschritten weitgehend ausgeschlossen werden. Das erfindungsgemäße Verfahren wird durch folgende idealisierte Gesamtreaktionsgleichung beschrieben:



[0009] Das angegebene Chlorgas ist für das Verfahren nicht unbedingt erforderlich, erhöht jedoch je nach gewünschtem Produkt $\text{Si}_n\text{Cl}_{2n+2}$ die Ausbeute der Gesamtreaktion. Daher wird es als Idealfall des erfindungsgemäßen Verfahrens angegeben, soll es aber nicht hierauf einschränken. Überdies ist es auch möglich statt Chlor andere chlorierende Verbindungen für den angegebenen Zweck einzusetzen, ohne das offenbarte Verfahrensprinzip des erfindungsgemäßen Verfahrens zu verlassen. Das Arbeiten bei niedrigen Temperaturen unterhalb von 400°C hat weiterhin den Vorteil, dass preiswerte und kontaminationsarme Reaktormaterialien wie z. B. Quarzglas oder sogar Laborglas genutzt werden können, wobei dennoch hohe Standzeiten der Reaktoren erreicht werden. Dies wird im erfindungsgemäßen Verfahren dadurch erreicht, dass der eigentliche Redoxprozess, bei welchem nach der vereinfachten Reaktionsgleichung

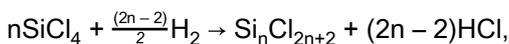


chlorierte Oligosilane der Formel $\text{Si}_n\text{Cl}_{2n}$ gebildet werden, durch einen zweistufigen katalytischen Reaktionsschritt ersetzt wird. Während also bei der direkten Umsetzung von Si mit SiCl_4 sehr hohe Temperaturen von über 1000°C nötig sind, um eine technisch sinnvolle Reaktionsgeschwindigkeit zu erreichen, läuft das Verfahren durch den katalytischen Schritt unter Verwendung von HCl als Katalysator bereits bei unter 400°C , bevorzugt bei unter 300°C zügig und mit hoher Ausbeute ab, da die Aktivierungsenergie für die Reaktion von SiCl_4

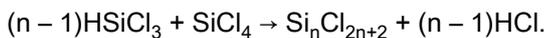
mit Si formal stark herabgesetzt wird. Technisch wird dies erreicht, indem das Silicium nicht direkt mit SiCl_4 zur Reaktion gebracht wird, sondern zunächst mit dem Katalysator HCl-Gas, welches das Silicium bereits bei typischerweise 250 bis 300°C nach der folgenden idealisierten Reaktionsgleichung zur Reaktion bringt.



[0010] Wie aus obiger Gleichung hervorgeht, entsteht bei diesem Teilschritt auch Wasserstoff, welcher im nächsten Teilschritt wieder verbraucht wird (s. u.). Obiger erster Teilschritt kann auch bei hiervon abweichenden Temperaturen gefahren werden, ohne das Wesen der katalytischen Wirkung zu verlassen. Eine Temperaturerhöhung über 400°C ist allerdings in der Regel nicht erwünscht, da dann die Reaktionseffizienz sinkt und zunehmend Kontaminationen im Produkt zu befürchten sind, da z. B. Wandreaktionen mit dem Reaktormaterial oder Mobilisierungen von Kontaminationen aus dem eingesetzten Silicium mit Erhöhung der Temperatur zunehmen, wobei diese bis in das Endprodukt verschleppt werden können. Es ist daher anzustreben, diesen katalytischen Schritt bei möglichst niedriger Temperatur durchzuführen, so dass gerade noch eine zügige Umsetzung gewährleistet ist. Der Katalysator HCl wird anschließend aus dem intermediär entstehenden Gemisch aus HSiCl_3 , SiCl_4 und H_2 in einem plasmachemischen Schritt unter Freisetzung der gewünschten chlorierten Oligosilane wieder regeneriert. Die vereinfachten Reaktionsgleichungen hierzu lauten für SiCl_4 :



und für HSiCl_3 :



[0011] Um eine möglichst hohe Effizienz des Gesamtprozesses zu gewährleisten, wird angestrebt, das HCl so weit wie möglich im katalytischen Kreislauf zu belassen, um es im ersten Teilschritt wieder nutzen zu können. Gewisse technisch bedingte Verluste müssen jedoch ggfs. in Kauf genommen werden, wenn z. B. die Abtrennung von den erfindungsgemäßen chlorierten Oligosilanen nicht vollständig ist, da dies technisch zu aufwendig wäre. In diesem plasmachemischen Schritt wird der weiter oben entstehende Wasserstoff aus Teilschritt eins wieder verbraucht. D. h., auch der Wasserstoff fungiert im vorliegenden Verfahren als Katalysator und kann praktisch vollständig im katalytischen Reaktionszyklus wiederverwendet werden. Bei der technischen Realisierung werden jedoch besonders im Falle des Wasserstoffs ggfs. gewisse Verluste in Kauf genommen, da ein hundertprozentiges Recycling aufgrund seiner sehr hohen Flüchtigkeit einen gewissen Aufwand erfordert. In den Ausführungsbeispielen wird eine Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens vorgestellt, bei der ein nahezu vollständiges Recycling des Wasserstoffs (und des HCl's) möglich ist. Der Fachmann erkennt leicht, dass auch bei nur teilweiser Nutzung der Katalysatoren HCl und H_2 im katalytischen Zyklus, z. B. durch eine nicht optimierte Reaktionsvorrichtung, das Wesen des erfindungsgemäßen Verfahrens dennoch erhalten bleibt. Das erfindungsgemäße Verfahren sieht einen weiteren Teilschritt vor, um aus dem Gemisch halogenierter Oligosilane die für die kommerzielle Nutzung gewünschten herauszuholen. Dieser dritte Schritt des Verfahrens umfasst mindestens eine Destillation oder bevorzugt eine Thermolyse und Destillation oder besonders bevorzugt eine Chlorierung und Destillation. Durch richtige Wahl des dritten Verfahrensschrittes kann die Ausbeute am gewünschten halogenierten Oligosilan nochmals deutlich gesteigert werden. Weiterhin wird hierbei bestimmt, welches halogenierte Oligosilan bzw. Oligosilangemisch erhalten werden soll. Die bei diesem letzten Verfahrensschritt als geringfügige Nebenprodukte anfallenden Silane SiCl_4 und HSiCl_3 werden zweckmäßigerweise direkt wieder in den Kreisprozess eingeschleust, so dass eine nahezu vollständige Umsetzung der Edukte SiCl_4 und Silicium erreicht werden kann. Technisch bedingte Verluste an den Katalysatoren H_2 und HCl müssen durch Zudosierung katalytischer Mengen H_2 ausgeglichen werden. Dies geschieht zweckmäßig im Teilschritt zwei (plasmachemischer Schritt), kann aber auch an anderer Stelle erfolgen, da ein Kreisprozess vorliegt. Der zweite Katalysator HCl wird dann automatisch in der für den Prozess geeigneten Menge nachgebildet. Eine Steuerung oder Dosierung der HCl-Gesamtmenge im Kreisprozess kann daher entfallen. Überdies sollen die verwendeten Ausgangsstoffe keine Verbindungen, wie z. B. Methylsilane (z. B. MeSiCl_3 etc.), von für die Anwendung in der Elektronikindustrie schädlichen Elementen wie Kohlenstoff darstellen oder in signifikanter Menge enthalten. Signifikant bezeichnet hier Mengen, die den einstelligen Prozentbereich übersteigen. Die Etablierung des katalytischen Zyklus im erfindungsgemäßen Verfahren ist weiterhin besonders wichtig im Hinblick auf die Effizienz des Gesamtprozesses, da hierdurch die Bildung des Zwischenproduktes HSiCl_3 , welches im Teilschritt eins des Kreisprozesses entsteht, gefördert wird. Dieses wirkt als H-Silan seinerseits unterstützend auf die Bildung von SiCl_2 im plasmachemischen Teilschritt zwei des Verfahrens ein. Das SiCl_2 ist, wie oben beschrieben wurde, das eigentliche (hochreaktive) Primärprodukt bei der Synproportionierung von SiCl_4 und Silicium, wodurch mit dessen Bildung formal der katalytische Kreisprozess ($\text{SiCl}_4 + \text{Si} \xrightarrow{\text{Kat.}} 2[\text{SiCl}_2]$)

geschlossen wird. Das SiCl_2 führt dann durch Oligomerisierung und Insertionsreaktionen, wie im Folgenden anhand der Bildung des Hexachlordisilans dargestellt ist,



zu den gewünschten Endprodukten bzw. Produktgemischen. Der Fachmann erkennt leicht, dass HSiCl_3 und andere H-Silane wie H_2SiCl_2 auch von außen dem Kreisprozess als Edukte zusammen mit SiCl_4 zugeführt werden können, wobei sie dieses auch teilweise ersetzen können, ohne das Wesen des erfindungsgemäßen Verfahrens zu ändern. Ein solcher teilweiser Ersatz des SiCl_4 durch andere Silane ist in der Regel nicht erwünscht, da SiCl_4 üblicherweise das preiswerteste Chlorsilan darstellt, wodurch ein (teilweiser) Ersatz nur dann ökonomisch sinnvoll wäre, wenn das alternative Chlorsilan so kostengünstig verfügbar wäre, dass hierdurch bezogen auf den Gesamtprozess ein Kostenvorteil erreicht werden könnte. Eine vorteilhafte Ausgestaltung ist durch Anspruch 2 gegeben:

Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass X in $\text{Si}_n\text{X}_{2n+2}$ zu mehr als 95 Atom% Chlor ist, bevorzugt zu mehr als 98 Atom% und/oder der Wasserstoffgehalt in $\text{Si}_n\text{X}_{2n+2}$ kleiner als 5 Atom%, bevorzugt kleiner als 2 Atom%, besonders bevorzugt kleiner als 1 Atom% ist. Durch die Beschränkung auf Chloratome als Substituenten werden Produkte erhalten, die heute bereits teilweise kommerziell verfügbar sind und verwertet werden (z. B. Si_2Cl_6 , Si_3Cl_8). Eine weitere vorteilhafte Ausgestaltung ist durch Anspruch 3 gegeben:

Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung von elementarem Silicium mit HCl bei 200 bis 800°C, bevorzugt bei 230 bis 500°C, besonders bevorzugt bei 250 bis 350°C, insbesondere bei 270 bis 300°C erfolgt. Ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ergibt sich daraus, dass im gesamten Prozess keine hohen Temperaturen (> 1000°C) auftreten. Dies führt zu einer erheblich reduzierten Korrosion der Reaktormaterialien und damit zu höheren Standzeiten und geringeren Kontaminationen in den Produkten. Wie der Fachmann leicht erkennt, kann metallurgisches Silicium in diesem Reaktionsschritt auch durch andere Siliciumarten, wie z. B. Ferrosilicium oder Halbleitersilicium, oder durch andere Verbindungen, die unter den erfindungsgemäßen Reaktionsbedingungen als Siliciumquellen fungieren können, wie z. B. Silicide, ersetzt werden, ohne das Wesen der Erfindung zu verlassen. Weiterhin können der verwendeten Siliciumquelle andere Katalysatoren beigemischt sein wie z. B. Kupfer oder Nickel. Eine weitere vorteilhafte Ausgestaltung ist durch Anspruch 4 gegeben:

Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren einen Chlorierungsschritt mit elementarem Chlor umfasst. Der dritte Teilschritt des erfindungsgemäßen Verfahrens kann vorteilhafterweise als Chlorierung mit abschließender Destillation ausgelegt werden. Hierdurch wird je nach gewünschtem Produkt die Ausbeute ggfs. nochmals deutlich gesteigert, wenn z. B. längerkettige OCS zu erwünschten kürzerkettigen gespalten werden. Falls längerkettige OCS (z. B. $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$) erwünscht sind, kann es sinnvoll sein, eher eine Thermolyse mit Destillation oder ggfs. nur eine Destillation als dritten Teilschritt und bei Bedarf weitere Aufreinigungsschritte folgen zu lassen. Eine weitere vorteilhafte Ausgestaltung ist durch Anspruch 5 gegeben:

Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass der plasmachemische Schritt elementaren Wasserstoff als Reduktionsmittel umfasst und dass das im Verfahren entstehende Wasserstoffgas zu mehr als 5% wieder in den Prozess zurückgeführt wird, bevorzugt zu mehr als 20%, besonders bevorzugt zu mehr als 50%, insbesondere zu mehr als 80%. Besonders wichtig in Bezug auf die Reinheit der Produkte ist, dass im plasmachemischen dritten Teilschritt ein Reduktionsmittel verwendet wird, welches in hoher Reinheit preiswert verfügbar ist und auch aus seiner Molekülstruktur keine für Halbleiter kritischen Elemente freisetzen kann. Überdies muss es geeignet sein, den Katalysator HCl wieder aus den Zwischenprodukten freizusetzen. Daher ist elementarer Wasserstoff die beste Wahl für diese Aufgabe, zumal dieser im ersten Teilschritt ohnehin gebildet wird und daher keine zusätzlichen Verbindungen in den Kreisprozess eingebracht werden. Gebundener Wasserstoff in Form organischer Substanzen oder Molekülgruppen, ist wenig geeignet da hierbei Kontaminationen durch Kohlenstoff- oder organische Reste im Produkt zu erwarten sind. Weiterhin eröffnet das erfindungsgemäße Verfahren erstmals die Möglichkeit, einen geschlossenen Kreisprozess zu etablieren, in dem Sinne, dass im Prinzip neben der Einschleusung der Edukte ausschließlich Produkte aus dem Kreisprozess ausgeschleust werden müssen, während die Edukte bei konsequenter Umsetzung der Grundidee vollständig zu Produkten umgesetzt werden können. Dies ist dadurch möglich, dass das Prinzip des vorliegenden Verfahrens ohne jegliche Neben- oder Beiprodukte funktioniert, sondern, dass die im Stand der Technik üblichen Nebenprodukte wie SiCl_4 , Metallchloride oder HCl hier nicht als solche auftreten. HCl tritt, wie oben beschrieben, als Katalysator auf und wird im Idealfall immer wieder im Kreis geführt, so dass dessen Entsorgung praktisch vollständig entfallen kann. In der technischen Realisierung wird man sich u. U. nicht für ein vollständiges Recycling des HCl oder des H_2 entscheiden, so dass ein gewisser Teil dennoch entsorgt werden muss, was dann jedoch immer noch einen Kostenvorteil auf der Entsorgungsseite bewirkt, da nicht wie im Stand der Technik die gesamte Menge entsorgt werden muss, sondern nur ein entsprechender Bruchteil. Auf der Eduktseite bringt dies einen weiteren Kostenvorteil, da H_2 nicht in stöchiometrischer Menge nachdosiert werden muss, sondern nur

in dem Maße, dass die HCl-Verluste ausgeglichen werden. Eine weitere vorteilhafte Ausgestaltung ist durch Anspruch 6 gegeben:

Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass die mittlere Kettenlänge der im plasmachemischen Teilschritt erhaltenen Oligosilane größer als $n = 3$ ist. Im Unterschied zu einigen Konkurrenzverfahren, bei denen OCS durch Chlorierung von Silicium oder Siliciden aufgebaut wird und in erster Linie SiCl_4 und Si_2Cl_6 entstehen, liefert das erfindungsgemäße Verfahren direkt Produktgemische aus OCS, welche längere Ketten besitzen, wobei das Rohgemisch im Mittel eine Kettenlänge größer $n = 3$ besitzt. Dies ist vorteilhaft, da aus diesem Gemisch durch gezielten Kettenabbau die gewünschten Verbindungen erhalten werden können, während ein Kettenaufbau technisch nicht lohnenswert wäre, da hierzu Kupplungsreaktionen (Wurtz-Kupplung etc.) nötig wären, welche teuer sind und wiederum Kontaminationen in das Produkt brächten. Eine weitere vorteilhafte Ausgestaltung ist durch Anspruch 7 gegeben:

Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der plasmachemische Schritt unter Verwendung kontinuierlicher elektromagnetischer Strahlung durchgeführt wird. Unter ökonomischen Gesichtspunkten ist es wichtig, dass die verwendete Anregungsart im plasmachemischen Schritt einerseits durch kommerziell verfügbare Standardgeräte kostengünstig gewährleistet werden kann und andererseits auf der Emmissionsseite keine Genehmigungs- oder Abschirmungsprobleme erzeugt. Generatoren kontinuierlicher elektromagnetischer Strahlung erzeugen mit hohem Wirkungsgrad und hoher Leistung Strahlung definierter Frequenz, auf welche die nötige Abschirmung problemlos angepasst werden kann, so dass die Emmissionsgrenzwerte problemlos eingehalten werden können. Gepulste Strahlung wäre schwieriger abzuschirmen, besonders bei den dann sehr hohen Momentanleistungen (mindestens einige kW) da besonders bei kurzen Pulsen ein breites Band sehr vieler Frequenzen abgestrahlt wird. Besonders nicht-sinusförmige Pulse wie Dreiecks- oder Rechteckpulse besitzen einen hohen Anteil höherfrequenter Schwingungen, die zunehmend schwieriger abzuschirmen sind. Weiterhin leidet die Effizienz des Verfahrens, da durch die Vielzahl der beteiligten Frequenzen auch solche eingestrahlt werden, die für die optimale Anregung des Gasgemisches im Hinblick auf die Bildung der gewünschten Produkte wenig geeignet sind. Eine weitere vorteilhafte Ausgestaltung ist durch Anspruch 8 gegeben:

Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Frequenz der elektromagnetischen Strahlung im Bereich von 1 MHz bis 100 MHz liegt, bevorzugt wird diese ausgewählt aus einer Gruppe umfassend die Frequenzbänder im Bereich von 13,56 MHz, 27,12 MHz und 40,68 MHz, besonders bevorzugt 27,12 MHz und 40,68 MHz, insbesondere 27,12 MHz.

[0012] Die hier angeführten Frequenzen gehören zu Frequenzbändern, für die in der Hochfrequenztechnik Geräte standardmäßig verfügbar sind. Dies spart auf der Investitionsseite Kosten im Vergleich zu Sonderanfertigungen. Eine weitere vorteilhafte Ausgestaltung ist durch Anspruch 9 gegeben:

Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass im ersten Teilschritt metallurgisches Silicium als Edukt eingesetzt wird. Dies ist wiederum für die Kosteneffizienz des Verfahrens eine vorteilhafte Ausgestaltung. Vom Standpunkt möglicher Kontaminationen wäre hochreines Silicium, wie es z. B. für Halbleiteranwendungen erzeugt wird, als Edukt geeigneter, jedoch erlaubt die spezielle Verfahrensführung des katalytischen Kreisprozesses die Verwendung metallurgischen Siliciums, da dieses nicht wie im Stand der Technik bei hohen Temperaturen direkt mit SiCl_4 zu OCS umgesetzt wird, wobei schwerflüchtige Produkte anfallen, die nicht destilliert werden können, sondern durch die erfindungsgemäß niedrigen Reaktionstemperaturen und die Umsetzung mit dem Katalysator HCl entstehen zunächst Zwischenprodukte, die unter den Herstellungsbedingungen dampfförmig sind, so dass Verunreinigungen wie Metallsalze aufgrund ihrer geringeren Flüchtigkeit automatisch zurückbleiben und somit leicht abzutrennen sind. Eine weitere vorteilhafte Ausgestaltung ist durch Anspruch 10 gegeben:

Vorrichtung zur Herstellung halogenierter Oligosilane nach Anspruch 1, umfassend

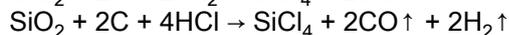
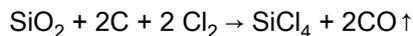
1. eine Dosiervorrichtung zur Zugabe festen Siliciums,
2. einen Reaktorofen für Silicium, der auf mindestens 270°C heizbar ist,
3. eine Abscheide- und Entnahmevorrichtung für verbrauchtes Silicium,
4. eine Druckmessung für korrosive Atmosphären,
5. einen Verdampfer für Chlorsilane,
6. eine Dosiervorrichtung für Chlorsilandämpfe,
7. eine Dosiervorrichtung für elementaren Wasserstoff,
8. einen vakuumtauglichen Plasmareaktor geeignet für Reaktionen bei einem Druck von unter 5 hPa,
9. einen Hochfrequenzgenerator für kontinuierliche Einstrahlung mindestens einer elektromagnetischen Frequenz im Frequenzbereich von 1 MHz bis 100 MHz,
10. eine Vorrichtung zur Evakuierung zumindest des Plasmareaktors auf unter 100 hPa,
11. eine Entnahmeöffnung für OCS Produktgemische,
12. eine Vorrichtung zur Destillation von mindestens Si_2Cl_6 ,
13. eine Vorrichtung, um Reaktionsgase zwischen Reaktorofen und Plasmareaktor im Kreislauf zu führen.

[0013] Dieser Anspruch beschreibt eine Vorrichtung mit den Baugruppen, die zur Durchführung des offenbarten Verfahrens mindestens benötigt werden. Der Kreisprozess kann hierbei je nach Verfahrensvariante (s. Ausführungsbeispiele) entweder mittels einer Vakuumpumpe, wie einer Roots-Pumpe, die die Reaktionsgase im Kreis führt, geschlossen werden, oder die Stoffflüsse werden durch Temperaturpendelung der Kühlfallen und entsprechende Ventilstellungen im Kreis geführt, so dass mindestens ein Teil der Reaktionsgase abwechselnd den Plasmareaktor und den Reaktorofen passiert.

Gewerbliche Anwendbarkeit

[0014] Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung halogener Oligosilane bietet einen signifikanten ökonomischen Vorteil, da sowohl die Ausbeute an Produkten als auch die Energieeffizienz durch Etablierung des erfindungsgemäßen katalytischen Kreisprozesses gegenüber dem Stand der Technik erheblich gesteigert werden können. Weiterhin kann ein ökonomischer Vorteil innerhalb eines Verfahrens zur Herstellung chlorierter Oligosilane (OCS) erreicht werden durch

- Verwendung preiswerter Prekursoren. Daher bietet sich als kommerzieller Prekursor das SiCl_4 an, da es bei zahlreichen Verfahren der Siliciumindustrie und Silanchemie als Beiprodukt anfällt und daher relativ kostengünstig zugekauft werden kann. Weiterhin kann SiCl_4 alternativ preiswert durch Carbochlorierung aus SiO_2 -haltigen Edukten, wie z. B. Sand, Kohlenstoff und Chlor oder HCl nach den folgenden idealisierten Reaktionsgleichungen erhalten werden.



- eine Reduzierung der verwendeten SiCl_4 Mengen. Dies wird im erfindungsgemäßen Verfahren dadurch erreicht, dass im Optimalfall der vollständigen HCl-Recyclierung die Hälfte der Siliciummenge in den Endprodukten aus dem eingesetzten (billigen) metallurgischen Silicium stammt, und somit in erheblichem Umfang teureres SiCl_4 eingespart werden kann.

[0015] Für die technische Realisierung des Verfahrens kommen verschiedene Lösungen in Frage, aus denen in den unten aufgeführten Ausführungsbeispielen nicht-ausschließliche Varianten für das vorliegende Problem aufgeführt sind.

Ausführungsbeispiel 1

[0016] Der Reaktor des Kreisprozesses **3** aus Zeichnung 1 wird evakuiert und anschließend mit H_2 bis zu einem Druck von 2 hPa gefüllt. Anschließend werden in den plasmachemischen Teilschritt **(8)** 130 sccm SiCl_4 Dampf **(2)** eingeleitet. Durch Einstrahlung von 1 kW HF-Leistung der Frequenz 13,56 MHz wird ein Plasma aufrecht erhalten, wodurch unter Freisetzung des Katalysators HCl **(5)** chloriertes Polysilangemisch **(9)** gebildet wird. Das HCl-Gas **(5)** wird im thermischen Teilschritt **(7)** bei 300°C durch eine Schüttung aus 500 g metallurgischem Silicium geleitet. Das entstehende Gemisch aus den Zwischenprodukten **(6)** SiCl_4 , HSiCl_3 und dem Katalysator H_2 wird anschließend dem plasmachemischen Teilschritt **8** zugeführt, wobei es mit 130 sccm SiCl_4 Dampf **(2)** aufgefrischt wird. Etwaige Druckverluste werden durch Zudosierung des Katalysators H_2 **(4)** ausgeglichen. Im plasmachemischen Teilschritt **8** wird erneut der Katalysator HCl freigesetzt, wodurch der Zyklus von Neuem beginnt. Nach 50 h werden 3,06 kg des chlorierten Oligosilangemisches **9** isoliert. Aus diesem werden durch Chlorierung und anschließende Destillation **(10)** 2,6 kg Produkt (Si_2Cl_6) **(12)** isoliert. Das hierbei erhaltene Nebenprodukt SiCl_4 **(11)** wird wieder in den katalytischen Zyklus **(3)** eingeschleust.

Ausführungsbeispiel 2

[0017] Der Reaktor des Kreisprozesses **3** aus Zeichnung 2 wird evakuiert **(14)** und anschließend mit H_2 bis zu einem Druck von 2 hPa gefüllt. Die Kühlfalle **15** wird zunächst mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Anschließend werden in den plasmachemischen Teilschritt **(8)** 1000 sccm SiCl_4 Dampf **(2)** und 500 sccm H_2 eingeleitet. Durch Einstrahlung von 1 kW HF-Leistung der Frequenz 13,56 MHz wird ein Plasma aufrecht erhalten, wodurch unter Freisetzung des Katalysators HCl **(5)** chloriertes Polysilangemisch **(9)** gebildet wird. Das HCl-Gas **(5)** und unumgesetzte Silane werden in der Kühlfalle **15** ausgefroren, während der nicht-kondensierbare Wasserstoff über die Vakuumpumpe **14** abgepumpt wird, so dass ein Druck von 2,5 hPa nicht überschritten wird. Nach 8 h wird die Gaszufuhr gestoppt und das System geschlossen. Dann wird die Kühlfalle **15** aufgetaut und das ausgasende HCl-Gas im thermischen Teilschritt **(7)** bei 300°C durch eine Schüttung aus 500 g metallurgischem Silicium **(7)** geleitet. Das entstehende Gemisch aus den Zwischenprodukten **(6)** (SiCl_4 , HSiCl_3) wird im Kühler **13** kondensiert, wobei vorhandener Überdruck (H_2) durch das Überdruckventil **16** abgeleitet wird. Anschließend wird das Kondensat gemeinsam mit den flüssigen Anteilen aus der Kühlfalle **15** nach erneutem

Einfrieren der Kühlfalle **15** und Evakuieren des Kreisprozesses mittels der Vakuumpumpe **14** in Dampfform wieder dem plasmachemischen Teilschritt **8** zugeführt, wobei es derart mit SiCl_4 Dampf (**2**) aufgefrischt wird, dass 1000 sccm Chlorsilan über einen Zeitraum von 8 h fließen. Der H_2 Fluss wird erneut auf 500 sccm eingestellt. Mit Wiederaufstart des plasmachemischen Teilschrittes **8** beginnt der Zyklus wieder von Neuem und wird insgesamt dreimal durchlaufen. Anschließend werden 1,4 kg des chlorierten Oligosilangemisches **9** isoliert. Aus diesem werden durch Chlorierung und anschließende Destillation (**10**) 1,1 kg Produkt (Si_2Cl_6) (**12**) isoliert. Das hierbei erhaltene Nebenprodukt SiCl_4 (**11**) wird im Bereich des Kühlers **13** wieder in den katalytischen Zyklus (**3**) eingeschleust.

Bezugszeichenliste

- 1** Ausgangsstoff metallurgisches Silicium
- 2** Ausgangsstoff SiCl_4
- 3** Katalytischer Kreisprozess
- 4** Katalysator H_2
- 5** Katalysator HCl
- 6** Zwischenprodukte des Kreisprozesses
- 7** Thermischer Teilschritt 1 des Kreisprozesses
- 8** Plasmachemischer Teilschritt 2 des Kreisprozesses
- 9** Chloriertes Oligosilanrohgemisch
- 10** Teilschritt **3** des Verfahrens
- 11** Recycliertes SiCl_4
- 12** Chlorierte Oligosilanendprodukte
- 13** Kühler für Chlorsilane
- 14** Vakuumpumpe
- 15** Kühlfalle für Chlorsilane und HCl
- 16** Überdruckventil

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

- GB 702349 [0002, 0004]
- DE 3126240 C2 [0002, 0004]
- DE 102005024041 A1 [0002, 0005]
- WO 2008009473 [0002, 0005, 0005]
- DE 102008025261 B4 [0002, 0005]
- DE 102008025260 B4 [0003, 0005]
- US 2010080746 A1 [0003, 0005]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- M. Schmeisser, P. Voss „Über das Siliciumchlorid $[\text{SiCl}_2]_x$ “, Z. anorg. allg. Chem. (1964) 334, 50–56 (Schmeisser, 1964) [0002]

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung halogenerter Oligosilane $\text{Si}_n\text{X}_{2n+2}$ mit $n = 2$ bis $n = 6$ als reine Verbindung oder Gemisch von Verbindungen, deren Substituenten Chlor oder Chlor und Wasserstoff umfassen, **dadurch gekennzeichnet**, dass
 - (a) die Ausgangsstoffe für das Verfahren elementares Silicium, SiCl_4 und in mindestens katalytischer Menge elementaren Wasserstoff umfassen,
 - (b) das im Verfahren entstehende HCl-Gas zu mehr als 5%, bevorzugt zu mehr als 20%, besonders bevorzugt zu mehr als 50%, insbesondere zu mehr als 80% wieder in den Prozess zurückgeführt wird,
 - (c) das Verfahren eine Umsetzung von elementarem Silicium mit HCl umfasst,
 - (d) das Verfahren einen plasmachemischen Syntheseschritt umfasst, welcher in einem Druckbereich von 0,1 hPa bis 100 hPa, bevorzugt 0,5 hPa bis 30 hPa, besonders bevorzugt 1 hPa bis 10 hPa, insbesondere 1,5 hPa bis 5 hPa betrieben wird,
 - (e) als Ausgangsstoff und/oder Zwischenprodukt mindestens ein weiteres Silan Verwendung findet, ausgewählt aus der Gruppe der hydrierten Silane, welche HSiCl_3 , HSi_2Cl_5 und H_2SiCl_2 umfasst,
 - (f) die Edukte oder das Eduktgemisch des plasmachemischen Syntheseschritts weniger als 1 Atom% C als solchen oder in Form seiner Verbindungen enthalten,
 - (g) das Verfahren mindestens einen weiteren Schritt aufweist, ausgewählt aus einer Gruppe, welche Destillation, Chlorierung und Thermolyse umfasst.
2. Verfahren nach Anspruch 1 **dadurch gekennzeichnet**, dass X in $\text{Si}_n\text{X}_{2n+2}$ zu mehr als 95 Atom% Chlor ist, bevorzugt zu mehr als 98 Atom% und/oder der Wasserstoffgehalt in $\text{Si}_n\text{X}_{2n+2}$ kleiner als 5 Atom%, bevorzugt kleiner als 2 Atom%, besonders bevorzugt kleiner als 1 Atom% ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 **dadurch gekennzeichnet**, dass die Umsetzung von elementarem Silicium mit HCl bei 200 bis 800°C, bevorzugt bei 230 bis 500°C, besonders bevorzugt bei 250 bis 350°C, insbesondere bei 270 bis 300°C erfolgt.
4. Verfahren nach Anspruch 1 **dadurch gekennzeichnet**, dass das Verfahren einen Chlorierungsschritt mit elementarem Chlor umfasst.
5. Verfahren nach Anspruch 1 **dadurch gekennzeichnet**, dass der plasmachemische Schritt elementaren Wasserstoff als Reduktionsmittel umfasst und dass das im Verfahren entstehende Wasserstoffgas zu mehr als 5% wieder in den Prozess zurückgeführt wird, bevorzugt zu mehr als 20%, besonders bevorzugt zu mehr als 50%, insbesondere zu mehr als 80%.
6. Verfahren nach Anspruch 1 **dadurch gekennzeichnet**, dass die mittlere Kettenlänge der im plasmachemischen Teilschritt erhaltenen Oligosilane größer als $n = 3$ ist.
7. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass der plasmachemische Schritt unter Verwendung kontinuierlicher elektromagnetischer Strahlung durchgeführt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Frequenz der elektromagnetischen Strahlung im Bereich von 1 MHz bis 100 MHz liegt, bevorzugt wird diese ausgewählt aus einer Gruppe umfassend die Frequenzbänder im Bereich von 13,56 MHz, 27,12 MHz und 40,68 MHz, besonders bevorzugt 27,12 MHz und 40,68 MHz, insbesondere 27,12 MHz.
9. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass im ersten Teilschritt metallurgisches Silicium als Edukt eingesetzt wird.
10. Vorrichtung zur Herstellung halogenerter Oligosilane nach Anspruch 1, umfassend
 - (a) eine Dosiervorrichtung zur Zugabe festen Siliciums,
 - (b) einen Reaktorofen für Silicium, der auf mindestens 270°C heizbar ist,
 - (c) eine Abscheide- und Entnahmeverrichtung für verbrauchtes Silicium,
 - (d) eine Druckmessung für korrosive Atmosphären,
 - (e) einen Verdampfer für Chlorsilane,
 - (f) eine Dosiervorrichtung für Chlorsilandämpfe,
 - (g) eine Dosiervorrichtung für elementaren Wasserstoff,
 - (h) einen vakuumtauglichen Plasmareaktor geeignet für Reaktionen bei einem Druck von unter 5 hPa,

- (i) einen Hochfrequenzgenerator für kontinuierliche Einstrahlung mindestens einer elektromagnetischen Frequenz im Frequenzbereich von 1 MHz bis 100 MHz,
- (j) eine Vorrichtung zur Evakuierung zumindest des Plasmareaktors auf unter 100 hPa,
- (k) eine Entnahmeöffnung für OCS Produktgemische,
- (l) eine Vorrichtung zur Destillation von mindestens Si_2Cl_6 ,
- (m) eine Vorrichtung, um Reaktionsgase zwischen Reaktorofen und Plasmareaktor im Kreislauf zu führen.

Es folgen 2 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

Zeichnung 1

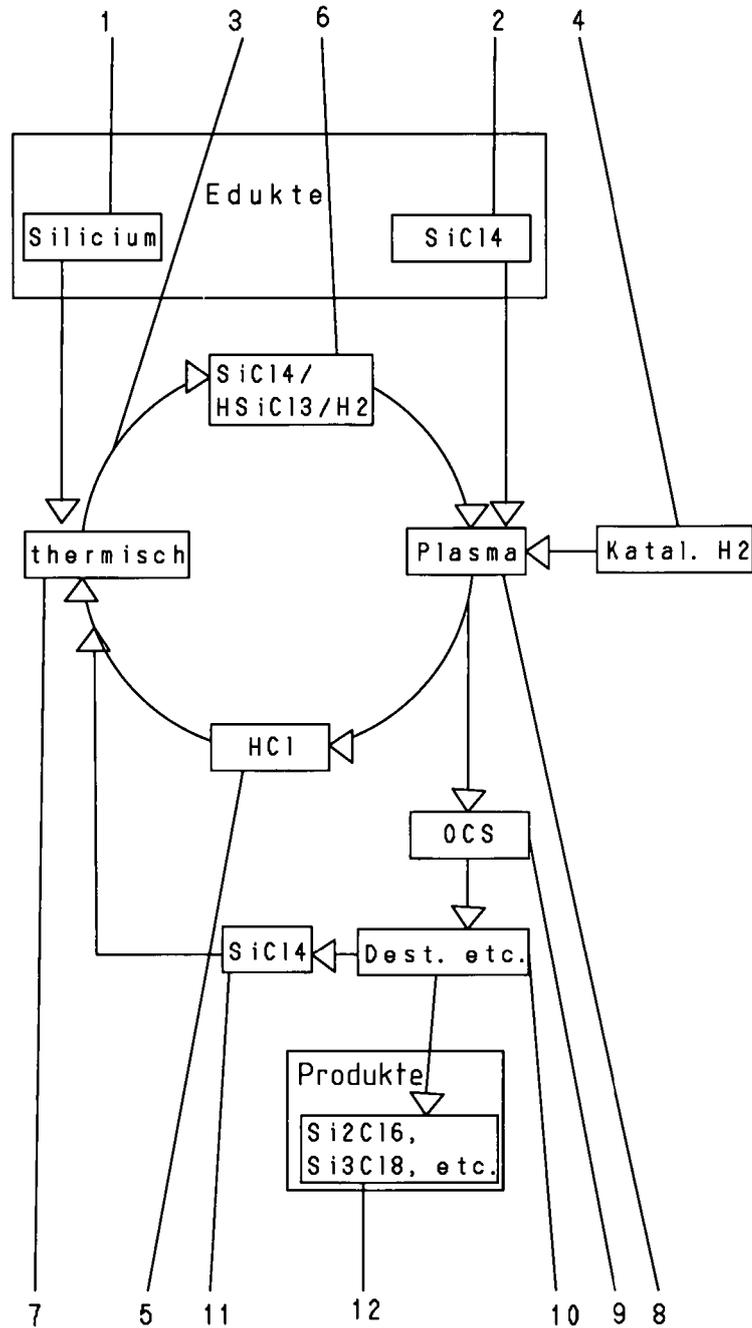


Abbildung 1: Verfahrensvariante 1 mit vollständiger Recyclierung der Katalysatoren und kontinuierlicher Fahrweise.

