

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. März 2012 (15.03.2012)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/032129 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C01B 33/025 (2006.01)

Gückigen (DE). MOHSENI, Javad [DE/DE]; Freiherr-vom-Stein Straße 5, 06766 Bitterfeld-Wolfen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2011/065577

(74) Anwalt: EPPING HERMANN FISCHER PATENT-ANWALTSGESELLSCHAFT MBH; Ridlerstraße 55, 80339 München (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
8. September 2011 (08.09.2011)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2010 044 755.2
8. September 2010 (08.09.2010) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): SPAWNT PRIVATE S.À.R.L. [LU/LU]; 16, rue Jean l'Aveugle, L-1148 Luxembourg (LU).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): AUNER, Norbert [DE/DE]; Auf der Platt 51, 61479 Glashütten (DE). BAUCH, Christian [DE/DE]; Am alten Schulhof 3, 06766 Bitterfeld-Wolfen (DE). DELTSCHEW, Rumen [BG/DE]; Baumeister-Günther-Strasse 7, 04319 Leipzig (DE). HOLL, Sven [DE/DE]; Langstrasse 1, 65558

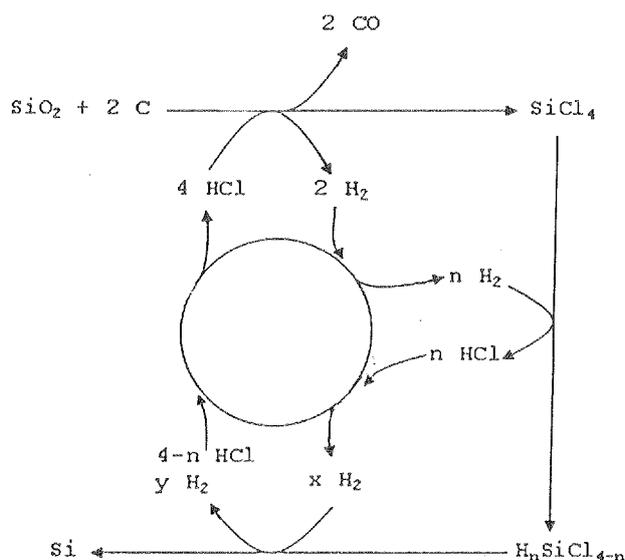
(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF HIGH-PURITY SILICON

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON SILICIUM HOHER REINHIT

Figur 1



(57) Abstract: A method for producing high-purity silicon is described. SiCl_4 is produced from SiO_2 -containing starting materials in a carbochlorination process, and the high-purity silicon is obtained from said SiCl_4 in further steps of the method. No elemental silicon is added in any of the steps, resulting a particularly efficient and inexpensive method.

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Verfahren zur Herstellung von Silicium hoher Reinheit beschrieben. Aus SiO_2 -haltigen Ausgangsstoffen wird durch Carbochlorierung SiCl_4 hergestellt, aus dem in weiteren Verfahrensschritten das Silicium hoher Reinheit gewonnen wird. In sämtlichen Verfahrensschritten wird kein elementares Silicium zugeführt. Auf diese Weise ergibt sich eine besonders effiziente und kostengünstige Verfahrensweise.

WO 2012/032129 A1



CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— *vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)*

Veröffentlicht:

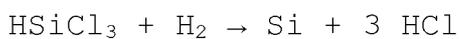
— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

Beschreibung

Verfahren zur Herstellung von Silicium hoher Reinheit

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Silicium hoher Reinheit.

Im Stand der Technik ist beispielsweise aus DE 1102117 B oder US 3,042,494 bekannt, Trichlorsilan HSiCl_3 in Anwesenheit von Wasserstoff H_2 bei hohen Temperaturen zu elementarem Silicium hoher Reinheit zu zersetzen. Dieses Verfahren ist als Siemens-Prozess bekannt. E. Wolf, R. Teichmann, Zeitschrift für Chemie 1962 (2) 343 berichten, dass diese Umsetzung bei $1000 - 1100^\circ\text{C}$ und großem Wasserstoffüberschuss nach der folgenden Reaktionsgleichung verläuft:



Abhängig von den Reaktionsbedingungen (beispielsweise E. Wolf, R. Teichmann, Zeitschrift für Chemie 1962 (2) 343: 800 - 900°C , ohne Wasserstoff läuft jedoch gleichzeitig in unterschiedlichem Maße eine zweite Zersetzungsreaktion ab, die zur Entstehung von Siliciumtetrachlorid SiCl_4 führt:



Auch ein zweites Verfahren zur Herstellung von Silicium, der Degussa-Prozess, beruht auf einer Umsetzung von Trichlorsilan und setzt SiCl_4 frei. Dabei wird zunächst aus HSiCl_3 durch Dismutation Monosilan SiH_4 erzeugt, um dieses in einem zweiten Schritt zu elementarem Silicium zu zersetzen:

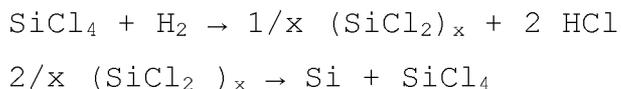


Entsprechend beispielsweise Winnacker/Küchler "Chemische Technologie" Bd. 3, 4. Aufl., Carl Hanser Verlag, München, Wien, 1983, S. 418 f oder DE 1 105 398 B wird HSiCl_3 in industriellen Verfahren zur Herstellung von Silicium hoher Reinheit in Umkehrung der Zersetzungsreaktion durch Umsetzung von HCl mit metallurgischem Silicium erhalten, entsprechend der vereinfachten Gleichung:

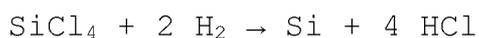


Abhängig von den Reaktionsbedingungen und der Anwesenheit von Katalysatoren oder Verunreinigungen im eingesetzten Silicium entsteht als Nebenprodukt der Reaktion auch Siliciumtetrachlorid SiCl_4 . Die Reaktionsprodukte werden dann durch Destillation und weitere Aufreinigungsverfahren getrennt und das HSiCl_3 in Reinheiten gewonnen, die zur Herstellung von Silicium hoher Reinheit geeignet sind.

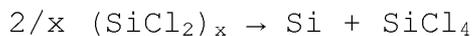
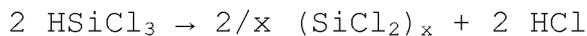
Aus beispielsweise DE 10 2005 024 041 A1 ist ein zweistufiges Verfahren zur Herstellung von Silicium bekannt, in welchem zunächst SiCl_4 mit H_2 in einem plasmachemischen Prozess zu einem chlorierten Polysilan umgesetzt und dieses danach zu Silicium und SiCl_4 pyrolysiert wird, entsprechend den beispielhaften Reaktionsgleichungen:



Rückführung des SiCl_4 in den ersten Reaktionsschritt führt letztlich zur vollständigen Umsetzung des SiCl_4 zu elementarem Silicium nach der Gesamtgleichung:

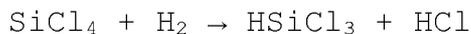


In dieser Patentschrift wird ebenfalls beschrieben, dass HSiCl_3 ohne Anwesenheit von Wasserstoff plasmachemisch zu einem chlorierten Polysilan umgesetzt werden kann, welches sich nachfolgend zu Silicium pyrolysieren lässt. Dieses Vorgehen lässt sich durch die folgenden vereinfachten Reaktionsgleichungen beschreiben:



Es wird ebenfalls beansprucht, andere chlorierte Monosilane $\text{H}_n\text{SiCl}_{4-n}$ ($n = 1 - 3$), deren Mischungen oder Mischungen von chlorierten Monosilanen und SiCl_4 in einem plasmachemischen Prozess zu chlorierten Polysilanen umzusetzen.

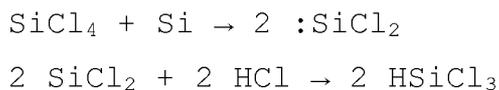
Aus dem Stand der Technik ist bekannt, dass sich SiCl_4 mit Wasserstoff zu HSiCl_3 umsetzen lässt:



Häufig wird dabei in der technischen Ausführung ein Überschuss an Wasserstoff eingesetzt. Beispielsweise DE 2 209 267 A1 offenbart die Reaktion von H_2/SiCl_4 -Mischungen bei 600 - 1200°C mit nachfolgendem Abschrecken des Produktgasgemisches und erreicht Umsatzraten von bis zu 37% zu HSiCl_3 . Durchführung dieser Reaktion unter Plasmabedingungen, wie beispielsweise in US 4,542,004 A oder EP 0 100 266 A1 beschrieben, erreicht Umsatzraten von bis zu 64,5% zu HSiCl_3 . Teilweise wird unter den beschriebenen Reaktionsbedingungen auch das höher hydrierte H_2SiCl_2 gebildet. Auch die Reaktion von SiCl_4 mit atomarem Wasserstoff, der durch Erhitzen des Gases mit einem Lichtbogen gewonnen wird, ist beispielsweise in DE 1 129 145

B beschrieben. Dabei werden bis zu etwa 90% des eingesetzten SiCl_4 zu hydrierten Monosilanen $\text{H}_n\text{SiCl}_{4-n}$ ($n = 1 - 3$) umgesetzt.

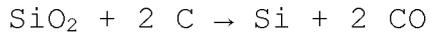
Beispielsweise DE 40 41 644 A1, DE 30 24 319 C2 oder EP 0 100 266 A1 beschreiben einen zweistufigen Prozess, der die Reaktion von SiCl_4 mit H_2 und die Gewinnung von HSiCl_3 aus dem freigesetzten HCl und Si kombiniert. Es ist auch bekannt, zunächst SiCl_4 bei $1100 - 1300^\circ\text{C}$ mit elementarem Silicium umzusetzen, um danach die entstehenden Reaktionsprodukte $:\text{SiCl}_2$ und $\cdot\text{SiCl}_3$ mit HCl reagieren zu lassen (beispielsweise aus JP 02172811 A) entsprechend den beispielhaften Reaktionsgleichungen:



Häufig werden beide Reaktionsschritte, die Umsetzung von SiCl_4 und die Reaktion von HCl , in einem einzigen Reaktor durchgeführt, wie beispielsweise in DE 10 2008 041 974 A1, JP 62-256713 A oder JP 57-156319 A beansprucht. Die Gesamtausbeute an HSiCl_3 wird dabei durch Zugabe von Katalysatoren und definierte Reaktionsbedingungen beeinflusst.

Aus dem bisher beschriebenen Stand der Technik wird deutlich, dass das einzige Verfahren zur Rückführung von HCl in den Produktionsprozess zur Herstellung von Silicium hoher Reinheit den Einsatz von elementarem Silicium, wenn auch mit geringer Reinheit, notwendig macht. Das industriell übliche Verfahren zur Herstellung metallurgischen Siliciums setzt SiO_2 in Form von Quarz in elektrischen Lichtbogenöfen bei Temperaturen von mehr als 2000°C mit einem Überschuss

Kohlenstoff zu Silicium um (beispielsweise A. Schei, J.K. Tuset, H. Tveit in "High Silicon Alloys", Tapir Forlag, Trondheim 1998, S. 13 ff, S. 47 ff):



Weiterhin ist aus beispielsweise DE 10 2005 024 104 A1, DE 10 2005 024 107 A1 oder DE 10 2007 009 709 A1 bekannt, dass sich SiCl_4 durch eine Carbochlorierungsreaktion bei 1200 - 1400°C unter Verwendung von HCl aus SiO_2 -haltigem Material gewinnen lässt:



Schnelles Abkühlen des Produktgasgemisches verhindert ein Entstehen von H_2O mit nachfolgender Hydrolyse des Chlorsilans. Dieses Verfahren hat gegenüber dem oben angeführten konventionellen Verfahren zur Herstellung von HSiCl_3 und/oder SiCl_4 aus Silicium und HCl den Vorteil, dass der natürliche Rohstoff SiO_2 nicht zunächst energieaufwendig in elementares Silicium umgewandelt werden muss, bevor das Endprodukt erzeugt werden kann. Allerdings ist das einzige Siliciumhaltige Produkt der Reaktion SiCl_4 . HSiCl_3 kann infolge der hohen Reaktionstemperaturen nicht direkt hergestellt werden, wie beispielsweise in N. Auner, S. Nordschild, Chemistry - A European Journal 2008 (14) 3694 angegeben. In DE 10 2005 024 104 A1 und DE 10 2005 024 107 A1 wird erwähnt, dass während der Herstellung von Elementhalogeniden mit Halogenwasserstoff entstehender Wasserstoff zur Abscheidung der Elementhalogenide verwendet werden kann. In N. Auner, S. Nordschild, Chemistry - A European Journal 2008 (14) 3694 wird mitgeteilt, dass dieser Wasserstoff neben einer energetischen Verwertung auch als

Reduktionsmittel zur Abscheidung von hochreinen Elementen eingesetzt werden kann. Eine weitere Präzisierung des Verfahrens fehlt jedoch in allen Fällen.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von Silicium hoher Reinheit zur Verfügung zu stellen, das sich durch eine besonders hohe Effizienz auszeichnet, insbesondere ohne die Einschleusung weiterer Rohstoffe und/oder die Ausschleusung zusätzlicher Abfallstoffe auskommt.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren gemäß Patentanspruch 1 gelöst.

Weiterbildungen des Verfahrens gehen aus den Unteransprüchen vor.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird Silicium hoher Reinheit aus SiO_2 -haltigen Ausgangsstoffen hergestellt, indem zuerst SiCl_4 durch Carbochlorierung erzeugt wird und dann aus dem erzeugten SiCl_4 in weiteren Schritten das Silicium hoher Reinheit gewonnen wird. Das erfindungsgemäße Verfahren wird dabei so durchgeführt, dass in sämtlichen Verfahrensschritten kein elementares Silicium zugeführt wird. Hierdurch wird eine besonders effiziente und besonders kostengünstige Verfahrensweise erreicht.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform des Verfahrens kann die Carbochlorierungsreaktion bei Temperaturen von 700°C bis 1500°C , bevorzugt Temperaturen von 800°C bis 1300°C , weiter bevorzugt Temperaturen von 900°C bis 1100°C durchgeführt werden.

In Weiterbildung des Verfahrens werden im Verfahren anfallende Nebenprodukte in das Verfahren zurückgeführt und wieder in diesem verwendet. Dies geschieht vorzugsweise mit sämtlichen im Verfahren anfallenden Nebenprodukten.

Insbesondere wird im Verfahren anfallender HCl zur Carbochlorierung verwendet.

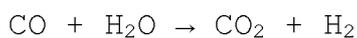
Gemäß einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist das im Verfahren erzeugte Silicium hoher Reinheit für Halbleiteranwendungen geeignet und weist weniger als 10 ppm, bevorzugt weniger als 1 ppm und weiter bevorzugt weniger als 1 ppb an Verunreinigungen auf, die die elektronischen Eigenschaften des Silizium für Halbleiteranwendungen negativ beeinflussen. Diese Verunreinigungen sind Elemente der 3. und 5. Hauptgruppe des Periodensystems, insbesondere B, Al, P, As, sowie Metalle wie Ca und Sn und Übergangsmetalle wie Fe. Derartige Verunreinigungen können über elektrische Messungen betreffend die Leitfähigkeit des Siliziums und Ladungsträgerlebensdauer im Silizium oder über massenspektrometrische Analysen, insbesondere über IC-PMS (Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma) bestimmt werden.

Grundsätzlich schlägt die Erfindung vier Hauptvarianten zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens vor, wobei jeweils das erhaltene SiCl_4 in weiteren Verfahrensschritten zum Silicium hoher Reinheit überführt wird. Diese Hauptvarianten des Verfahrens sind in den Ansprüchen 4, 8, 11 und 15 beschrieben. In den zugehörigen Unteransprüchen wird der Einsatz der anfallenden Nebenprodukte erläutert, insbesondere von HCl und von Wasserstoff.

Chlorierte Polysilane im Sinne der Erfindung sind solche Verbindungen oder Mischungen solcher Verbindungen, die jeweils mindestens eine direkte Bindung Si-Si enthalten, deren Substituenten aus Chlor oder aus Chlor und Wasserstoff bestehen und in deren Zusammensetzung das Atomverhältnis Substituent : Silicium mindestens 1 : 1 beträgt.

Während der Herstellung von SiCl_4 aus SiO_2 durch Carbochlorierung mit HCl entsteht ein Gasgemisch, aus dem das gewünschte Produkt SiCl_4 beispielsweise durch Kondensation abgetrennt wird. Als Nebenprodukt verbleibt eine Mischung aus Gasen, die neben H_2 und CO auch Reste von SiCl_4 und HCl enthalten kann. Falls dies für weitere Verarbeitungsschritte nötig ist, lassen sich SiCl_4 und HCl durch eine einfache Gaswäsche abtrennen, beispielsweise mit Wasser oder wässrigen Lösungen.

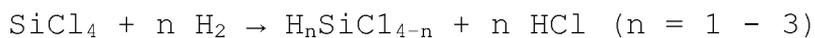
Die H_2 und CO enthaltende Gasmischung kann auf zwei Arten weiter verarbeitet werden. Einerseits kann durch geeignete Trennverfahren, beispielsweise Druckwechseladsorption oder Membrantrennverfahren, Wasserstoff abgetrennt werden. Andererseits kann das Gasgemisch einer Kohlenoxid-Konvertierung mit Wasserdampf unterzogen werden, in der nach



weiterer Wasserstoff erzeugt wird. Die Kohlenoxid-Konvertierung kann bei geringeren Temperaturen als die Carbochlorierung durchgeführt werden, da diese ein exothermer Prozess ist. Die Kohlenoxid-Konvertierung kann beispielsweise bei 200 °C bis 500°C, bevorzugt 300°C bis 450°C unter Verwendung von Katalysatoren, wie Co_3O_4 , Fe/Cr oder Cr/Mo-Katalysatoren oder Cu/Zn-Katalysatoren durchgeführt werden.

Die Abtrennung von Wasserstoff kann dann in einem zweiten Schritt erfolgen. Zusätzlich kann auch das im ersten Fall resultierende, an Wasserstoff abgereicherte Gasgemisch einer Kohlenoxid-Konvertierung unterzogen werden und eine zweite Abtrennung von Wasserstoff erfolgen.

Der auf diese Weise gewonnene Wasserstoff kann in der ersten Verfahrensvariante zur Weiterverarbeitung des im Carbochlorierungsschritt erzeugten SiCl_4 eingesetzt werden. In einer ersten Ausführungsform wird zumindest ein Teil dieses Wasserstoffes zur Hydrierung von SiCl_4 unter HCl Abspaltung zu chlorierten Monosilanen $\text{H}_n\text{SiCl}_{4-n}$ ($n = 1 - 3$) verwendet, welche nachfolgend, falls erforderlich mit weiterem H_2 , durch Zersetzung in Anlehnung an den Siemens-Prozess zu Silicium und HCl umgesetzt werden. Wird während der Zersetzungsreaktion zusätzliches H_2 frei, so wird dieses erneut zur Hydrierung von SiCl_4 verwendet. In beiden Prozessschritten wird das entstandene HCl aus dem Produktgasgemisch abgetrennt und erneut zur Herstellung von SiCl_4 aus SiO_2 eingesetzt. Die einzelnen Reaktionsschritte stellen sich in vereinfachter Weise wie folgt dar:



($x = 0$ für $n = 2, 3$; $x = 1$ für $n = 1$; $y = 0$ für $n = 1, 2$; $y = 1$ für $n = 3$)

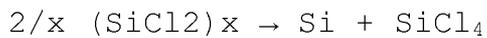
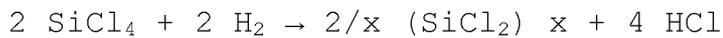
SiCl_4 , welches als Nebenprodukt der Reaktion von chlorierten Monosilanen zu Silicium auftreten kann, lässt sich ebenfalls in den Produktionsprozess zurückführen, indem es wieder mit H_2 zu chlorierten Monosilanen umgesetzt wird.

Bei der zweiten Ausführungsform des Verfahrens wird der Wasserstoff zur Hydrierung von SiCl_4 unter HCl -Abspaltung zu chlorierten Monosilanen $\text{H}_n\text{SiCl}_{4-n}$ ($n = 1 - 3$) verwendet, welche nachfolgend durch Dismutation zu SiH_4 und im Weiteren im Degussa-Prozess zu Silicium und H_2 umgesetzt werden. Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kann die Dismutation bei Temperaturen von 0°C bis 400°C , bevorzugt 0°C bis 150°C durchgeführt werden, wobei Katalysatoren anwesend sein können, beispielsweise die in der DE-Patentanmeldung DE 2162537 genannten sekundären und tertiären Amine oder quarternären Ammoniumsalze. Der entstandene Wasserstoff wird zusammen mit weiterem Wasserstoff aus der Carbochlorierung zur erneuten Gewinnung von chlorierten Monosilanen aus dem während der Dismutation und der Carbochlorierung erzeugten SiCl_4 eingesetzt. Das dabei entstehende HCl wird erneut zur Gewinnung von SiCl_4 durch Carbochlorierung von SiO_2 verwendet. Die einzelnen Reaktionsschritte entsprechen den vereinfachten Reaktionsgleichungen (für $n = 1 - 3$):

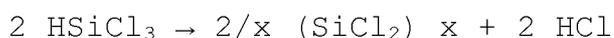
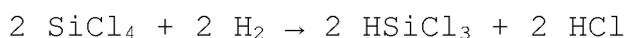
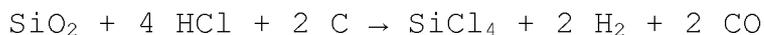


In der dritten Ausführungsform des Verfahrens wird der Wasserstoff zur Erzeugung von chloriertem Polysilan aus SiCl_4 in einem plasmachemischen Verfahren verwendet. Dabei wird ebenfalls HCl erzeugt. Das chlorierte Polysilan wird durch Pyrolyse zu Silicium und SiCl_4 umgesetzt, das SiCl_4 zurückgewonnen und erneut der plasmachemischen Reaktion unterworfen. Dabei kann so vorgegangen werden, wie in der PCT-Patentanmeldung WO 2006/125425 beschrieben. Das HCl wird

aus dem Produktgasgemisch des plasmachemischen Prozessschrittes abgetrennt und erneut zur Herstellung von SiCl_4 durch Carbochlorierung von SiO_2 verwendet. Die einzelnen Reaktionsschritte entsprechen den beispielhaften vereinfachten Reaktionsgleichungen:



In der vierten Ausführungsform des Verfahrens wird der Wasserstoff zur Hydrierung von SiCl_4 unter HCl -Abspaltung zu chlorierten Monosilanen $\text{H}_n\text{SiCl}_{4-n}$ ($n = 1 - 3$) verwendet, die nachfolgend in einem plasmachemischen Prozess zu chloriertem Polysilan umgesetzt und anschließend zu elementarem Silicium und SiCl_4 pyrolysiert werden. Wasserstoff, der während der Weiterverarbeitung von chlorierten Monosilanen freigesetzt wird, wird ebenfalls erneut zur Hydrierung von SiCl_4 eingesetzt. Das SiCl_4 aus der Pyrolyse wird erneut zur Herstellung von chlorierten Monosilanen verwendet. Das HCl , das während des Plasmaprozesses und während der Erzeugung von chlorierten Monosilanen freigesetzt wird, wird erneut zur Herstellung von SiCl_4 durch Carbochlorierung von SiO_2 eingesetzt. Die einzelnen Reaktionsschritte entsprechen für das Beispiel HSiCl_3 den vereinfachten Reaktionsgleichungen:



In der plasmachemischen Darstellung von chloriertem Polysilan können auch Wasserstoff-haltige chlorierte Polysilane

entstehen. Diese setzen während der Pyrolyse neben SiCl_4 auch HCl und/oder H_2 frei. So entstehendes HCl kann erneut zur Herstellung von SiCl_4 durch Carbochlorierung von SiO_2 eingesetzt werden. So entstehender Wasserstoff kann in den plasmachemischen Prozessschritt zurückgeführt oder, für die vierte Ausführungsform, auch in der Herstellung von chlorierten Monosilanen eingesetzt werden.

Die Pyrolyse von chloriertem Polysilan kann auch chlorierte Monosilane $\text{H}_n\text{SiCl}_{4-n}$ ($n = 1 - 3$) freisetzen. Diese können erneut in der plasmachemischen Herstellung von chloriertem Polysilan eingesetzt werden. Sie können durch geeignete Verfahren von SiCl_4 abgetrennt und im Verfahren nach der vierten Ausführungsform in der plasmachemische Reaktion eingesetzt oder aber im Gemisch mit SiCl_4 in den Hydrierungsschritt eingebracht werden.

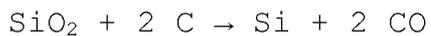
Während der Darstellung von chlorierten Monosilanen $\text{H}_n\text{SiCl}_{4-n}$ ($n = 1 - 3$) in den vorangehenden erfindungsgemäßen Ausführungsformen können auch Mischungen von Verbindungen mit unterschiedlichem Hydrierungsgrad entstehen. Diese können einerseits in geeigneter Weise, beispielsweise durch Destillation, aufgetrennt werden und die weitere Umsetzung in entsprechenden getrennten Verfahrensschritten erfolgen. Andererseits können die Mischungen chlorierter Monosilane ohne weitere Auftrennung in ihre Komponenten weiterverarbeitet werden.

Die beiden Ausführungsformen mit plasmachemischem Prozessschritt können miteinander kombiniert werden, indem Mischungen von SiCl_4 und chlorierten Monosilanen für die Erzeugung des chlorierten Polysilans verwendet und entsprechend geringere Mengen H_2 für die plasmachemische

Reaktion eingesetzt werden. Derartige Mischungen sind beispielsweise dadurch zugänglich, dass während der Hydrierung von SiCl_4 kein vollständiger Umsatz des Tetrachlorides angestrebt wird oder dass während der Pyrolyse von chloriertem Polysilan Mischungen aus SiCl_4 und chlorierten Monosilanen entstehen. Es kann ebenso beispielsweise nur das SiCl_4 , welches aus der Pyrolyse zurückgewonnen wird, oder aber nur das SiCl_4 , welches aus der Carbochlorierungsreaktion stammt, der Hydrierung zu chlorierten Monosilanen unterworfen werden.

Eine Kombination beider Verfahren kann auch dadurch erfolgen, dass zunächst die plasmachemische Erzeugung von chloriertem Polysilan aus chlorierten Monosilanen erfolgt, während das in der Pyrolyse entstehende SiCl_4 einer getrennten Umsetzung mit Wasserstoff zur plasmachemischen Herstellung von chloriertem Polysilan unterzogen wird.

Alle Ausführungsformen entsprechen der Bruttogleichung:



Alle zusätzlichen Hilfsstoffe (HCl , H_2) und Zwischenprodukte (SiCl_4 , $\text{H}_n\text{SiCl}_{4-n}$, SiH_4 , chloriertes Polysilan werden jeweils in einem Kreisprozess geführt, so dass kein grundsätzlicher Bedarf zur Einschleusung weiterer Rohstoffe und zur Ausschleusung zusätzlicher Abfallstoffe besteht. Die vier Ausführungsformen sind in den Figuren 1 bis 6 schematisch dargestellt. Es wird erfindungsgemäß kein elementares Silicium zur Umsetzung von Hilfsstoffen, Zwischenprodukten oder Reaktionsnebenprodukten eingesetzt.

In der technischen Realisierung der Verfahren müssen nur Verlustmengen an HCl und H₂ ausgeglichen werden, die durch Verunreinigungen der Rohstoffe SiO₂ und Kohlenstoff sowie während der Trennungs- und Reinigungsschritte zur Isolierung von Zwischenprodukten entstehen.

Das durch Carbochlorierung von SiO₂ mit HCl erhaltene SiCl₄ kann Verunreinigungen enthalten, die das Material für eine Verwendung zur Herstellung von Silicium hoher Reinheit unbrauchbar machen. Verunreinigtes SiCl₄ kann jedoch mit Methoden des Standes der Technik hinreichend aufgereinigt werden, um anschließend zu Silicium hoher Reinheit weiterverarbeitet zu werden.

Für Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens, welche chlorierte Monosilane H_nSiCl_{4-n} (n = 1 - 3) als Zwischenprodukte enthalten, kann auch SiCl₄ mit nicht hinreichender Reinheit zunächst zu chlorierten Monosilanen hydriert werden, um anschließend die chlorierten Monosilane oder deren Mischungen mit SiCl₄ durch geeignete Verfahren aufzureinigen.

In allen Fällen besteht für vollständige Rückführung von H₂ in die Produktionsprozesse neben der im Carbochlorierungsschritt direkt gewonnenen Gasmenge kein zusätzlicher Bedarf an Wasserstoff. Insbesondere die Trennung von CO und Wasserstoff kann jedoch in der technischen Realisierung mit Verlusten an H₂ verbunden sein, so dass eine zusätzliche Erzeugung von H₂ durch Kohlenoxid-Konvertierung diese Verluste ersetzen kann.

Zusätzlich werden die Reaktionen von Chlorsilanen SiCl₄ oder HSiCl₃ mit H₂ häufig in Anwesenheit eines Überschusses

an Wasserstoff durchgeführt. Nach Abtrennung von den entsprechenden Produkten und Nebenprodukten kann dieser überschüssige Wasserstoff in den Produktionsprozess zurückgeführt werden. Auch während dieses Rückgewinnungsschrittes können Verluste auftreten, die zumindest teilweise durch den aus der Kohlenoxid-Konvertierung stammenden Wasserstoff ausgeglichen werden können.

Beschreibung der Figuren:

Figur 1 zeigt eine vereinfachte schematische Darstellung der ersten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens in allgemeiner Form.

Figur 2 zeigt eine vereinfachte schematische Darstellung der ersten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens am Beispiel von HSiCl_3 als Zwischenprodukt.

Figur 3 zeigt eine vereinfachte schematische Darstellung der zweiten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens in allgemeiner Form.

Figur 4 zeigt eine vereinfachte schematische Darstellung der zweiten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens am Beispiel von HSiCl_3 als Zwischenprodukt.

Figur 5 zeigt eine vereinfachte schematische Darstellung der dritten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Figur 6 zeigt eine vereinfachte schematische Darstellung der vierten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens am Beispiel von HSiCl_3 als Zwischenprodukt.

Figur 7 zeigt ein ^1H -NMR-Spektrum eines halogenierten Polysilanes, das mittels einer plasmachemischen Reaktion aus SiCl_4 und H_2 erzeugt wurde.

Figur 8 zeigt ein ^{29}Si -NMR-Spektrum des halogenierten Polysilans der Fig. 7.

Figur 9 zeigt ein ^{29}Si -NMR-Spektrum des Reaktionsprodukt s der Umsetzung von SiCl_4 mit H_2 .

Ausführungsbeispiel:

1. Carbochlorierung:

4g Quarzmehl werden mit 4g Aktivkohlepulver, 2g Weizenmehl und wenig Wasser gemischt, angeteigt und gekörnt (ca. 1 - 3mm Korndurchmesser). Die Masse wird gründlich getrocknet (80°C), in ein Quarzglasrohr mit 2,5cm Durchmesser zwischen Quarzwollstopfen gefüllt und gründlich bei bis zu 1050°C (Rohröfen) ausgeglüht. Durch diese Schüttung werden bei 1050°C ca. 20mL/s HCl-Gas über einen Zeitraum von 1,5h geleitet. Die entstehenden Dämpfe werden in einer Kühlfalle bei -50°C kondensiert. Nach Auftauen werden ca. 1,2g=38% d.Th. (theoretische Ausbeute bezogen auf HCl) SiCl_4 als farblose Flüssigkeit isoliert und ^{29}Si -NMR-spektroskopisch charakterisiert.

2. Plasmareaktion zur Erzeugung von chlorierten Polysilanen:

Ein Gemisch aus 300 sccm H_2 und 600 sccm SiCl_4 (1:2) wird in einen Reaktor aus Quarzglas eingeleitet, wobei der Prozessdruck im Bereich von 1,5-1,6 hPa konstant gehalten wird. Das Gasgemisch wird daraufhin durch eine Hochfrequenzentladung in den plasmaförmigen Zustand

überführt, wobei sich das gebildete chlorierte Polysilan auf den gekühlten (20°C) Quarzglaswänden des Reaktors niederschlägt. Die eingestrahlte Leistung beträgt 400W. Nach 4 Stunden wird das orangegelbe Produkt durch Lösen in wenig SiCl_4 aus dem Reaktor entfernt. Nach Entfernen des SiCl_4 unter Vakuum bleiben 187,7g chloriertes Polysilan in Form einer orangegelben viskosen Masse zurück.

Die mittlere Molmasse wird per Kryoskopie ermittelt und beträgt ca. 1400 g/Mol, was für das chlorierte Polysilan $(\text{SiCl}_2)_n$ bzw. $\text{Si}_n\text{Cl}_{2n+2}$ einer mittleren Kettenlänge von ca. $n=14$ für $(\text{SiCl}_2)_n$ bzw. ca. $n=13$ für $\text{Si}_n\text{Cl}_{2n+2}$ entspricht.

Das Verhältnis von Si zu Cl im Produktgemisch wird nach Aufschluss durch Chlorid-Titration nach MOHR zu $\text{Si}:\text{Cl}=1:1,8$ (entspricht der empirischen (analytischen) Formel $\text{SiCl}_{1,8}$) ermittelt.

Der Wasserstoffgehalt liegt deutlich unter 1 Massen-% (0.0008%) (auch unter 1 Atom-%), wie man dem in Fig. 7 gezeigten ^1H -NMR-Spektrum entnehmen kann. Hierzu werden die Integrale des Lösungsmittels bei $\delta=7.15$ ppm und des Produkts bei $\delta=3,75$ ppm verglichen.

Der Gehalt des Lösungsmittels C_6D_6 liegt hierbei bei ca. 27 Massen-% und dessen Deuterierungsgrad bei 99%.

Typische ^{29}Si -NMR-Verschiebungen bei ca. 10,9 ppm, 3,3 ppm, -1,3 ppm und -4,8 ppm sind anhand des in Fig. 8 gezeigten Spektrums ersichtlich. Diese Signale kommen im Verschiebungsbereich bei (1) und (2), der typisch ist für Signale von SiCl_3 -Endgruppen (primäre Si-Atome), und (2), der typisch ist für Signale von SiCl_2 -Gruppen (sekundäre Si-Atome), wie sie z.B. als Zwischenglieder im Bereich linearer Ketten auftreten.

Der niedrige Gehalt an kurzkettigen verzweigten Verbindungen, z.B. Dekachlorisotetrasilan (u.a. $\delta = -32$ ppm), Dodekachlorneopentasilan (u.a. $\delta = -80$ ppm) (diese Signale kommen im Verschiebungsbereich bei (3), der typisch ist für Signale von Si-Cl-Gruppen (tertiäre Si-Atome), und (4), der typisch ist für Signale von Si-Gruppen mit ausschließlich Si-Substituenten (quartäre Si-Atome)), ist anhand von folgendem Spektrum ersichtlich. Durch Integration der ^{29}Si -NMR-Spektren zeigt sich, dass der Gehalt an Siliciumatomen, die die genannten Verzweigungsstellen (Si-Cl-Gruppen (tertiäre Si-Atome) und Si-Gruppen mit ausschließlich Si-Substituenten (quartäre Si-Atome)) des kurzkettigen Anteiles bilden, bezogen auf das gesamte Produktgemisch 0,3 Massen-% beträgt und damit kleiner als 1 Massen-% ist.

Niedermolekulare Cyclosilane konnten in den Gemischen nicht nachgewiesen werden. Diese sollten in den ^{29}Si -NMR-Spektren scharfe Signale bei $\delta = 5,8$ ppm (Si_4Cl_8), $\delta = -1,7$ ppm ($\text{Si}_5\text{Cl}_{10}$), $\delta = -2,5$ ppm ($\text{Si}_6\text{Cl}_{12}$) zeigen, die jedoch im Spektrum nicht sicher identifiziert werden können, da das Spektrum in diesem Bereich eine Vielzahl von Signalen aufweist.

Der Peak bei ca. -20 ppm stammt vom Lösungsmittel SiCl_4 .

3. Zersetzung des halogenierten Polysilans zu Si:

Das ölig-viskose Produkt wird in einem Röhrenofen unter Vakuum auf 800°C erhitzt. Es bildet sich ein grau-schwarzer Rückstand (2,2 g), der durch Röntgenpulverdiffraktometrie als kristallines Si bestätigt wurde.

4. Umsetzung des während des Verfahrens gebildeten SiCl_4 zu dem halogenierten Monosilan HSiCl_3 und Si:

0,5g Si (0,2 - 0,4mm Korndurchmesser) werden auf ein Quarzschiffchen geschichtet (ca. 4cm lange Schüttung) und in einem Quarzrohr mit 2,5cm Durchmesser unter Argon getrocknet. Über diese Schüttung werden für 16min 20L/h Wasserstoff geleitet, welcher bei 0°C mit SiCl_4 -Dampf gesättigt ist, während die Schüttung durch Einstrahlung von Mikrowellenleistung (300W; 2,54GHz) zur hellen Gelbglut erhitzt wird. Nach Beendigung des Versuches wird die Schüttung gewogen, wobei eine Massenzunahme von 37mg (5,5%) durch Abscheidung von Si beobachtet wird. Die Dämpfe werden in einer Kühlfalle bei -50°C kondensiert, wobei eine farblose Flüssigkeit isoliert wird, welche ^{29}Si -NMR-spektroskopisch charakterisiert wird (siehe Figur 9). Hierbei zeigt sich, dass während der Reaktion ca. 3% des SiCl_4 zu HSiCl_3 umgesetzt werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Silicium hoher Reinheit, bei dem aus SiO_2 -haltigen Ausgangsstoffen durch Carbochlorierung SiCl_4 hergestellt und aus dem SiCl_4 in weiteren Schritten das Silicium hoher Reinheit erzeugt wird, wobei in sämtlichen Verfahrensschritten kein elementares Silicium zugeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass im Verfahren anfallende Nebenprodukte in das Verfahren zurückgeführt und wieder in diesem verwendet werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass im Verfahren anfallender HCl zur Carbochlorierung verwendet wird.
4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass durch Hydrierung des erhaltenen SiCl_4 zu chlorierten Monosilanen ($\text{H}_n\text{SiCl}_{4-n}$ ($n = 1-3$)) und Zersetzung dieser Monosilane das Silicium hoher Reinheit hergestellt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der durch Zersetzung der chlorierten Monosilane anfallende HCl zur Carbochlorierung eingesetzt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass während der Carbochlorierungsreaktion und/oder der Zersetzung der chlorierten Monosilane anfallender Wasserstoff zur Hydrierung des SiCl_4 zu den chlorierten Monosilanen verwendet wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass SiCl_4 , das während der Zersetzung von chlorierten Monosilanen $\text{H}_n\text{SiCl}_{4-n}$ ($n = 1 - 3$) zu Silicium hoher Reinheit als Nebenprodukt entsteht, zur Herstellung von chlorierten Monosilanen $\text{H}_n\text{SiCl}_{4-n}$ ($n = 1 - 3$) durch Reaktion mit Wasserstoff eingesetzt wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das erhaltene SiCl_4 zu chlorierten Monosilanen ($\text{H}_n\text{SiCl}_{4-n}$ ($n = 1 - 3$)) hydriert wird, die chlorierten Monosilane durch Dismutation in SiH_4 und SiCl_4 überführt werden und das gewonnene SiH_4 zu elementarem Silicium hoher Reinheit und H_2 zersetzt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass Wasserstoff, der während der Carbochlorierungsreaktion anfällt, zusammen mit weiterem Wasserstoff aus der Zersetzung von SiH_4 zu elementarem Si hoher Reinheit zur Hydrierung von SiCl_4 zu chlorierten Monosilanen unter HCl-Abspaltung verwendet wird.

10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass das SiCl_4 , das in der Dismutationsreaktion von chlorierten Monosilanen entsteht, zur Gewinnung von chlorierten Monosilanen durch Reaktion mit Wasserstoff eingesetzt wird.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das erhaltene SiCl_4 in einem plasmachemischen Prozess zur Erzeugung von chlorierten Polysilanen unter HCl-Abspaltung verwendet wird und dass durch Pyrolyse des chlorierten Polysilans Silicium hoher Reinheit hergestellt wird.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass der anfallende HCl zur Carbochlorierung verwendet wird.

13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass der während der Carbochlorierungsreaktion anfallende Wasserstoff im plasmachemischen Prozess verwendet wird.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass während der Pyrolyse des chlorierten Polysilans anfallendes SiCl_4 in den plasmachemischen Prozessschritt zurückgeführt wird.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das erhaltene SiCl_4 zu chlorierten Monosilanen ($\text{H}_n\text{SiCl}_{4-n}$ ($n = 1 - 3$)) hydriert wird, die erzeugten chlorierten Monosilane zur Erzeugung von chlorierten Polysilanen in einem plasmachemischen Prozess unter Abspaltung von HCl verwendet werden und aus den chlorierten Polysilanen durch Pyrolyse Silicium hoher Reinheit hergestellt wird.

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass der während der Carbochlorierungsreaktion anfallende Wasserstoff zur Hydrierung des SiCl_4 unter Abspaltung von HCl verwendet wird.

17. Verfahren nach Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, dass während der Pyrolyse von chlorierten Polysilanen zu elementarem Si anfallendes SiCl_4 zur Gewinnung von chlorierten Monosilanen durch Reaktion mit Wasserstoff verwendet wird.

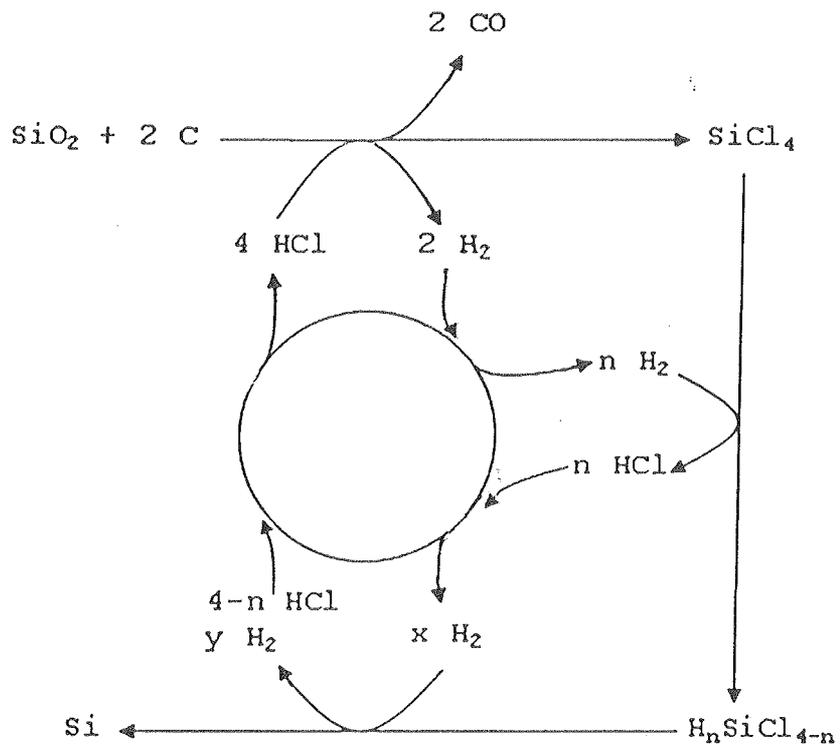
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass während der Pyrolyse von chloriertem Polysilan freigesetztes HCl und/oder H₂ und/oder chloriertes Monosilan in das Verfahren zur Herstellung von chloriertem Polysilan zurückgeführt wird.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass zur Erzeugung von chloriertem Polysilan in einem plasmachemischen Prozess unter Abspaltung von HCl Mischungen aus SiCl₄ und chlorierten Monosilanen H_nSiCl_{4-n} (n = 1 - 3) eingesetzt werden.

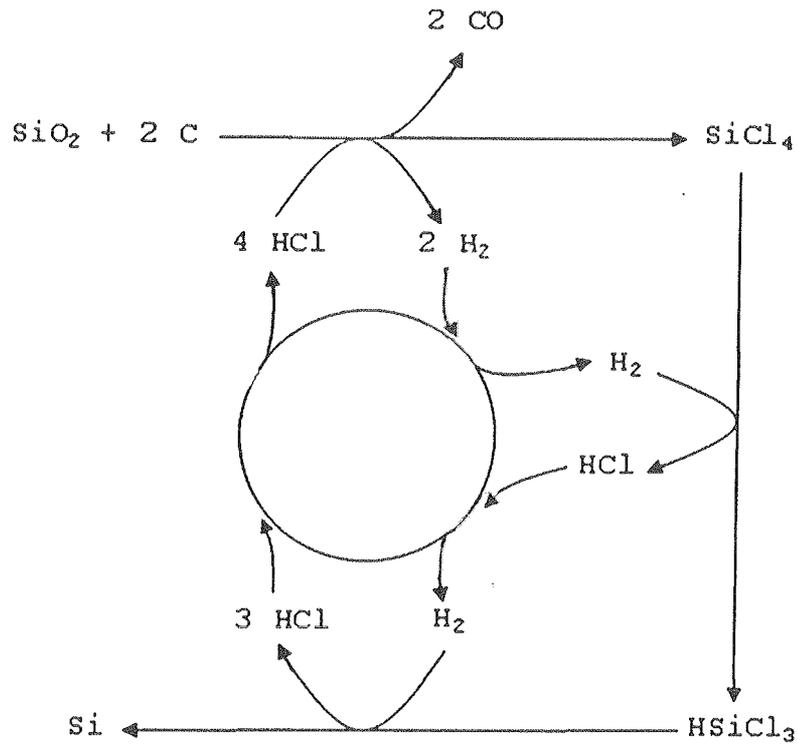
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass während der Gewinnung von SiCl₄ durch Carbochlorierung von SiO₂ mit HCl gewonnenes CO durch Kohlenoxid-Konvertierung mit Wasserdampf zu CO₂ und Wasserstoff umgesetzt wird.

21. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass durch Kohlenoxid-Konvertierung gewonnener Wasserstoff dazu verwendet wird, Verluste an H₂ während der Durchführung des Verfahrens auszugleichen.

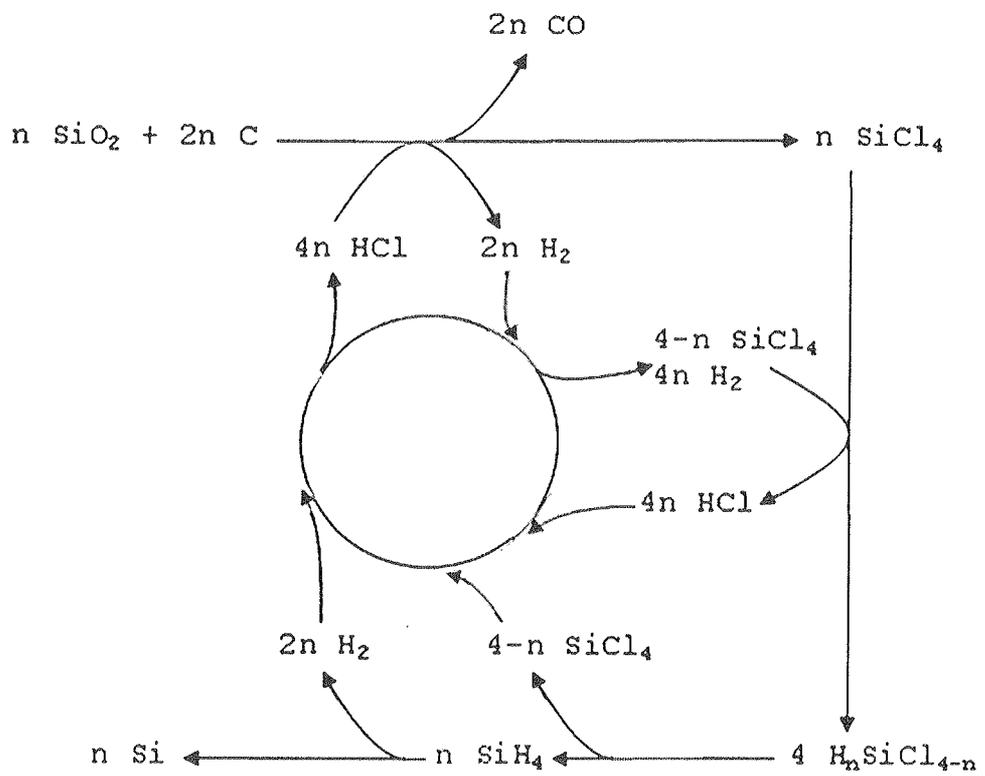
Figur 1



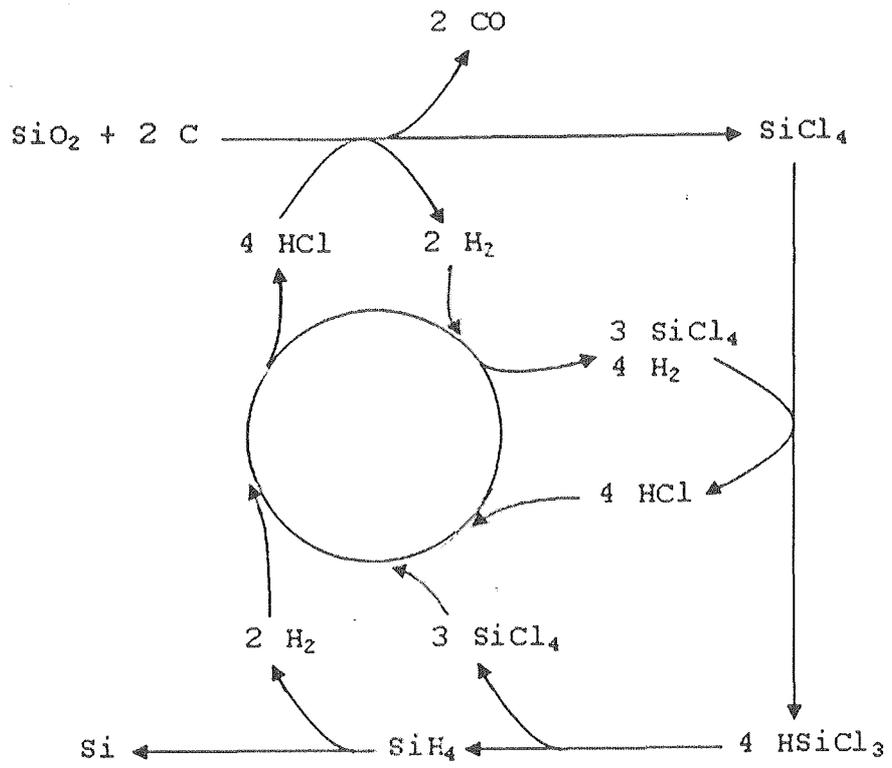
Figur 2



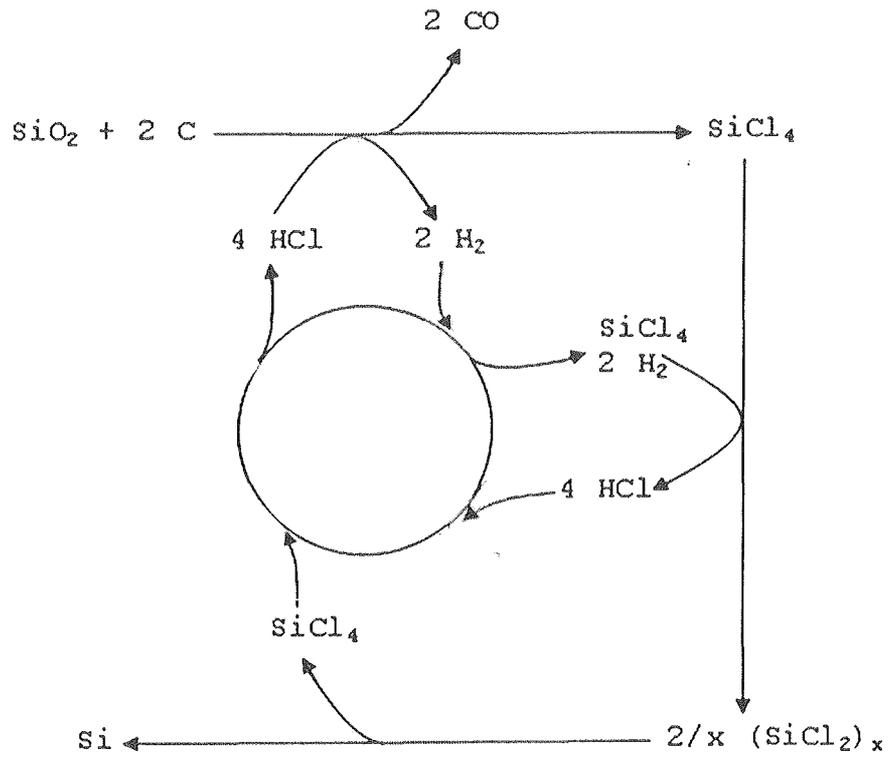
Figur 3



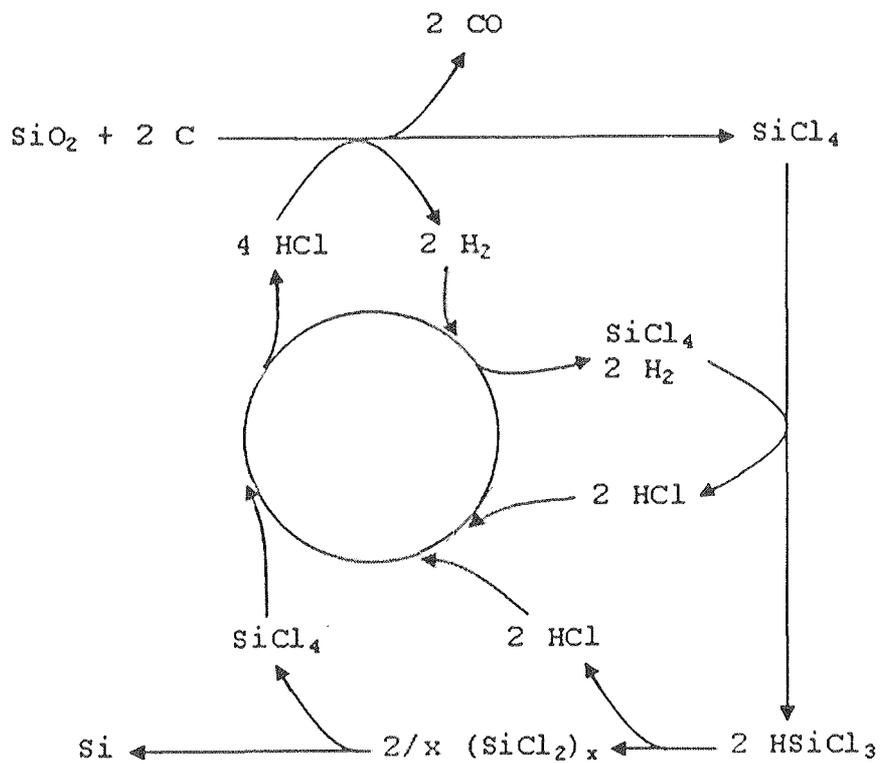
Figur 4



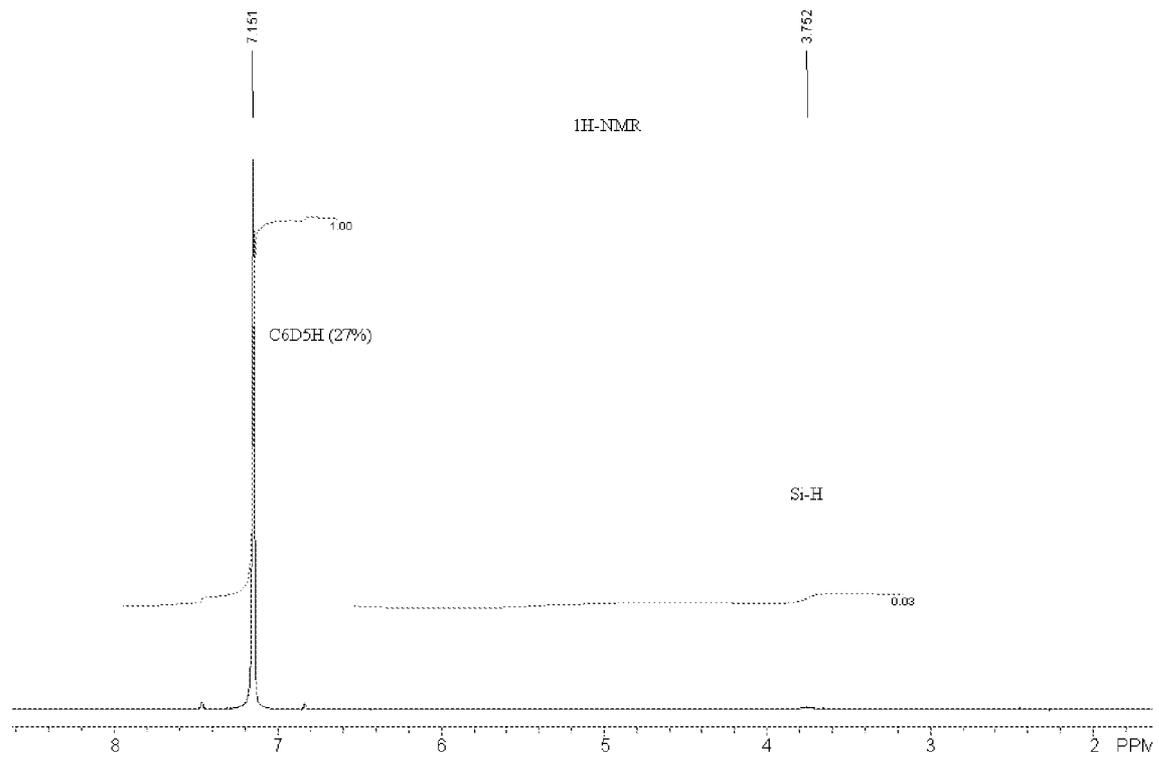
Figur 5



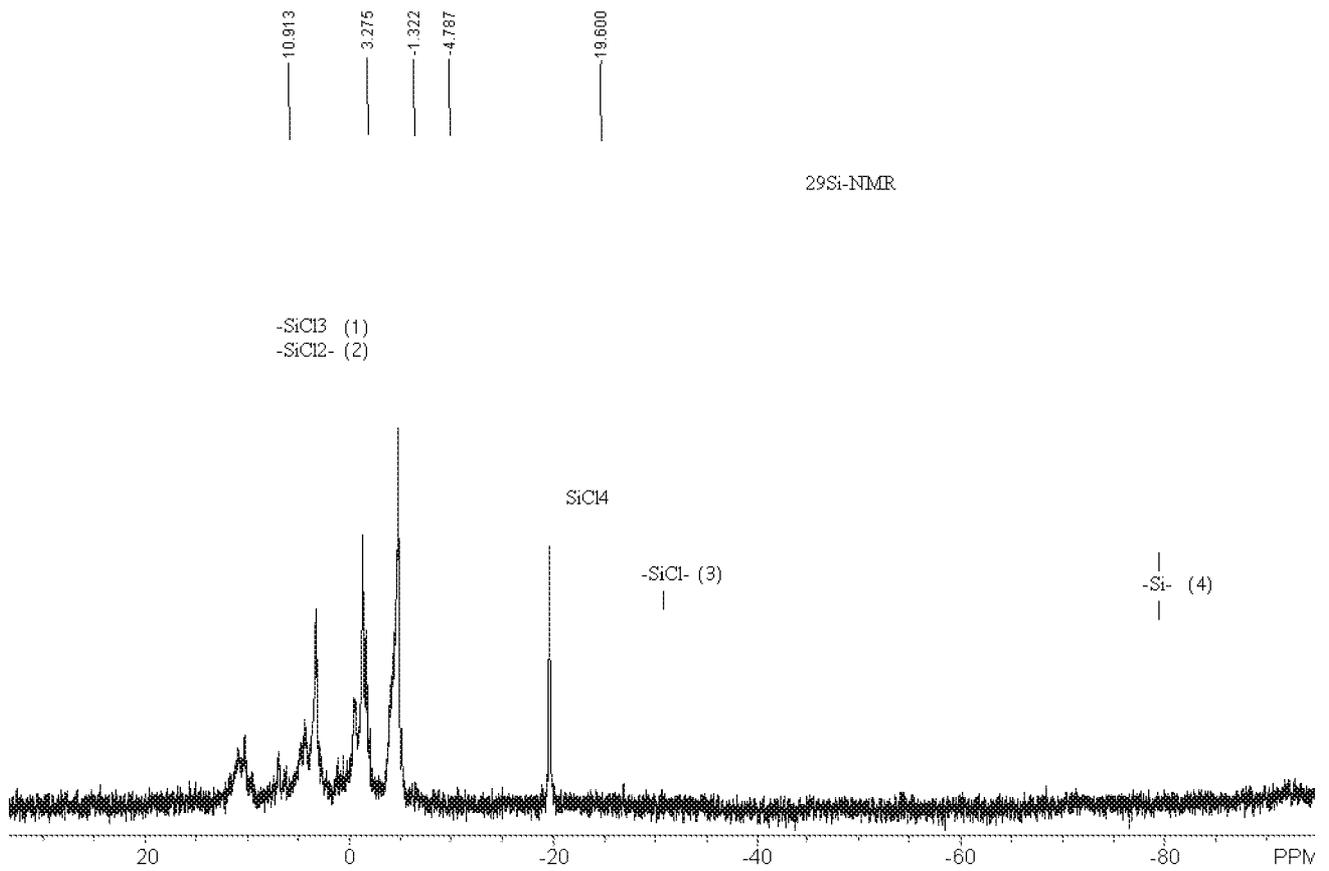
Figur 6



Figur 7:

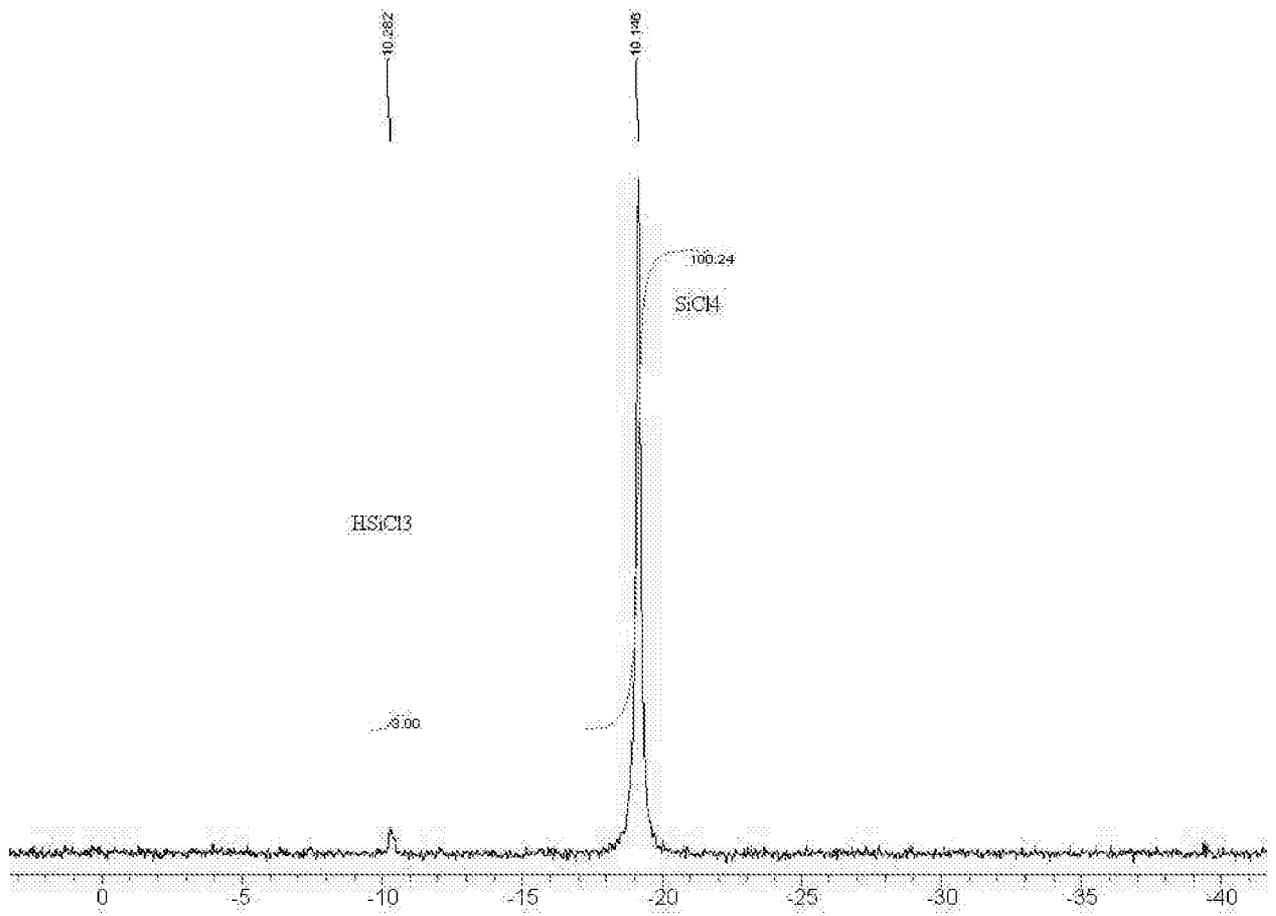


Figur 8:



7/7

Figur 9:



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/065577

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C01B33/025
 ADD.
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
 EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 10 2005 024041 A1 (CITY SOLAR AG [DE]) 30 November 2006 (2006-11-30) cited in the application	1,2,11, 13-15, 17-21
Y	paragraphs [0016], [0019] - [0045] examples 1,2 claims 1-5 ----- -/--	3-10,12, 16

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 26 January 2012	Date of mailing of the international search report 07/02/2012
--	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Hartlieb, Ariane
--	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/065577

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	N. Auner, G. Lippold: "Von Sand und Sonne zu Elektrizität und Wasserstoff", 29 August 2008 (2008-08-29), pages 1-10, XP002667130, ISSN: 1864-6972 Retrieved from the Internet: URL: http://www.leibniz-institut.de/archiv/auer_29_08_08.pdf [retrieved on 2012-01-16]	1-3, 11-21
Y	figures 2a,5 page 3 - page 5	4-10
X	----- EP 0 123 100 A1 (BAYER AG [DE]) 31 October 1984 (1984-10-31)	1-3
Y	page 6, line 6 - page 8, line 8 page 1, lines 1-5 page 4, lines 11-19	4-10
Y	----- DE 11 29 145 B (KNAPSACK AG) 10 May 1962 (1962-05-10) column 1, lines 1-3 column 1, line 36 - column 6, line 44 column 7, lines 1-8 examples	4-10
Y	----- DE 10 2008 017304 A1 (SCHMID SILICON TECHNOLOGY GMBH [DE]) 1 October 2009 (2009-10-01) paragraphs [0001], [0006], [0008], [0018], [0026] - [0035]	8-10
Y	----- DE 100 57 522 A1 (SOLARWORLD AG [DE]) EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]) 23 May 2002 (2002-05-23) paragraphs [0001], [0002], [0011] - [0018], [0033] - [0036]	8-10
Y	----- SIMON NORDSCHILD ET AL: "Direct Formation of Element Chlorides from the Corresponding Element Oxides through Microwave-Assisted Carbohydrochlorination Reactions", CHEMISTRY - A EUROPEAN JOURNAL, vol. 14, no. 12, 18 April 2008 (2008-04-18), pages 3694-3702, XP55015711, ISSN: 0947-6539, DOI: 10.1002/chem.200701670 Introduction; page 3694 - page 3695	3,5,12, 16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2011/065577

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 102005024041 A1	30-11-2006	AT 410396 T	15-10-2008
		CN 101193820 A	04-06-2008
		DE 102005024041 A1	30-11-2006
		EP 1896362 A1	12-03-2008
		JP 4832511 B2	07-12-2011
		JP 2008542162 A	27-11-2008
		US 2009127093 A1	21-05-2009
		WO 2006125425 A1	30-11-2006

EP 0123100 A1	31-10-1984	AU 559870 B2	19-03-1987
		AU 2591284 A	27-09-1984
		CA 1228220 A1	20-10-1987
		DE 3310828 A1	27-09-1984
		EP 0123100 A1	31-10-1984
		JP 59182221 A	17-10-1984
		NO 840890 A	25-09-1984
		US 4525334 A	25-06-1985
		ZA 8402163 A	31-10-1984

DE 1129145 B	10-05-1962	BE 605340 A1	16-10-1961
		DE 1129145 B	10-05-1962
		GB 924545 A	24-04-1963

DE 102008017304 A1	01-10-2009	CA 2719858 A1	08-10-2009
		CN 102046529 A	04-05-2011
		DE 102008017304 A1	01-10-2009
		EP 2265546 A2	29-12-2010
		JP 2011516376 A	26-05-2011
		KR 20110015527 A	16-02-2011
		US 2011262338 A1	27-10-2011
		WO 2009121558 A2	08-10-2009

DE 10057522 A1	23-05-2002	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/065577

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C01B33/025
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C01B

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 10 2005 024041 A1 (CITY SOLAR AG [DE]) 30. November 2006 (2006-11-30) in der Anmeldung erwähnt	1,2,11, 13-15, 17-21
Y	Absätze [0016], [0019] - [0045] Beispiele 1,2 Ansprüche 1-5	3-10,12, 16
	----- -/--	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
26. Januar 2012	07/02/2012

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Hartlieb, Ariane
--	---

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	N. Auner, G. Lippold: "Von Sand und Sonne zu Elektrizität und Wasserstoff", 29. August 2008 (2008-08-29), Seiten 1-10, XP002667130, ISSN: 1864-6972 Gefunden im Internet: URL: http://www.leibniz-institut.de/archiv/auner_29_08_08.pdf [gefunden am 2012-01-16]	1-3, 11-21
Y	Abbildungen 2a,5 Seite 3 - Seite 5	4-10
X	----- EP 0 123 100 A1 (BAYER AG [DE]) 31. Oktober 1984 (1984-10-31)	1-3
Y	Seite 6, Zeile 6 - Seite 8, Zeile 8 Seite 1, Zeilen 1-5 Seite 4, Zeilen 11-19	4-10
Y	----- DE 11 29 145 B (KNAPSACK AG) 10. Mai 1962 (1962-05-10) Spalte 1, Zeilen 1-3 Spalte 1, Zeile 36 - Spalte 6, Zeile 44 Spalte 7, Zeilen 1-8 Beispiele	4-10
Y	----- DE 10 2008 017304 A1 (SCHMID SILICON TECHNOLOGY GMBH [DE]) 1. Oktober 2009 (2009-10-01) Absätze [0001], [0006], [0008], [0018], [0026] - [0035]	8-10
Y	----- DE 100 57 522 A1 (SOLARWORLD AG [DE] EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]) 23. Mai 2002 (2002-05-23) Absätze [0001], [0002], [0011] - [0018], [0033] - [0036]	8-10
Y	----- SIMON NORDSCHILD ET AL: "Direct Formation of Element Chlorides from the Corresponding Element Oxides through Microwave-Assisted Carbohydrochlorination Reactions", CHEMISTRY - A EUROPEAN JOURNAL, Bd. 14, Nr. 12, 18. April 2008 (2008-04-18), Seiten 3694-3702, XP55015711, ISSN: 0947-6539, DOI: 10.1002/chem.200701670 Introduction; Seite 3694 - Seite 3695	3,5,12, 16

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/065577

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 102005024041 A1	30-11-2006	AT 410396 T	15-10-2008
		CN 101193820 A	04-06-2008
		DE 102005024041 A1	30-11-2006
		EP 1896362 A1	12-03-2008
		JP 4832511 B2	07-12-2011
		JP 2008542162 A	27-11-2008
		US 2009127093 A1	21-05-2009
		WO 2006125425 A1	30-11-2006

EP 0123100 A1	31-10-1984	AU 559870 B2	19-03-1987
		AU 2591284 A	27-09-1984
		CA 1228220 A1	20-10-1987
		DE 3310828 A1	27-09-1984
		EP 0123100 A1	31-10-1984
		JP 59182221 A	17-10-1984
		NO 840890 A	25-09-1984
		US 4525334 A	25-06-1985
		ZA 8402163 A	31-10-1984

DE 1129145 B	10-05-1962	BE 605340 A1	16-10-1961
		DE 1129145 B	10-05-1962
		GB 924545 A	24-04-1963

DE 102008017304 A1	01-10-2009	CA 2719858 A1	08-10-2009
		CN 102046529 A	04-05-2011
		DE 102008017304 A1	01-10-2009
		EP 2265546 A2	29-12-2010
		JP 2011516376 A	26-05-2011
		KR 20110015527 A	16-02-2011
		US 2011262338 A1	27-10-2011
		WO 2009121558 A2	08-10-2009

DE 10057522 A1	23-05-2002	KEINE	
