

(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
26. November 2009 (26.11.2009)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/141062 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
C01B 33/027 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/003260

(22) Internationales Anmeldedatum:
7. Mai 2009 (07.05.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2008 024 411.2 20. Mai 2008 (20.05.2008) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **SUNICON AG** [DE/DE]; Berthelsdorfer Strasse 111A, 09599 Freiberg (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **MÜLLER, Armin** [DE/DE]; Walterstal 96 b, 09599 Freiberg (DE). **WO-DITSCH, Peter** [DE/DE]; Deswatinesstrasse 83, 47800 Krefeld (DE). **KUSTERER, Christian** [DE/DE]; Silberhofstrasse 18, 09599 Freiberg (DE).

(74) Anwälte: **RAU, Albrecht** et al.; Königstrasse 2, 90402 Nürnberg (DE).

(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, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, 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, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv)

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe g)

(54) Title: PRODUCTION AND USE OF FINE-PARTICLE SILICON

(54) Bezeichnung: HERSTELLUNG UND VERWENDUNG VON FEINTEILIGEM SILIZIUM

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing silanes in which a starting material comprising silicon is comminuted by means of shock waves.

(57) Zusammenfassung: Bei einem Verfahren zur Herstellung von Silanen wird ein Silizium aufweisender Ausgangsstoff mittels Stoßwellen zerkleinert.



WO 2009/141062 A2

Herstellung und Verwendung von feinteiligem Silizium

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Silanen. Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung der verfahrensgemäß hergestellten Silane zur Herstellung von Reinstsilizium für photovoltaische Zwecke.

Die Herstellung von hochreinem Silizium geschieht zum überwiegenden Teil durch Reinigung von Silanen und deren anschließende Zersetzung in hochreines Silizium. Hochreines Silizium wird sowohl in der Elektronik- als auch in der Photovoltaikindustrie als Rohstoff benötigt. Der weltweit steigende Bedarf an hochreinem Silizium hat zu einer deutlichen Preissteigerung geführt.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Silanen zu schaffen, welches besonders wirtschaftlich ist.

Diese Aufgabe wird durch die Merkmale der Ansprüche 1 und 11 gelöst. Der Kern der Erfindung besteht darin, zur Zerkleinerung eines Silizium aufweisenden Ausgangsstoffes gepulste Stoßwellen einzusetzen. Weitere vorteilhafte Ausführungsformen ergeben sich aus den Unteransprüchen.

Details und Merkmale der Erfindung ergeben sich aus der Beschreibung mehrerer Ausführungsbeispiele.

Gemäß einem ersten Ausführungsbeispiel wird metallurgisches Silizium mittels Stoßwellen so zerkleinert, dass der Durchmesser der zerkleinerten Partikel in einem Bereich von 0,1 μm bis 1 cm liegt. Die Korngrößenverteilung der Partikel weist ein Maximum im Bereich von 3 μm bis 8 μm ,

- 2 -

insbesondere bei etwa 5 μm auf. Die Zerkleinerung wird in einer Gasatmosphäre mit einem Restsauerstoffgehalt von höchstens 1%, insbesondere höchstens 1 ‰, insbesondere höchstens 0,25 ‰ durchgeführt. Der Wasser- bzw. Wasserdampfgehalt der Gasatmosphäre beträgt höchstens 1 ‰, insbesondere höchstens 0,5 ‰, insbesondere höchstens 0,25 ‰. Als Gasatmosphäre ist eine Inertgas-Atmosphäre vorgesehen, wobei als Inertgase Stickstoff (N_2), Argon (Ar), Wasserstoff (H_2) oder Mischungen dieser Gase vorgesehen sind. Hierzu kann die zur Erzeugung der Stoßwellen vorgesehene Einrichtung in einem nach außen abgeschlossenen Gehäuse, welches die
5
10 Bereitstellung und Aufrechterhaltung einer kontrollierten Atmosphäre erlaubt, eingebaut sein.

Für eine Apparatur zur Erzeugung der Stoßwellen wird auf die DE 10259456 B4 verwiesen.

15

Die zerkleinerten Silizium-Partikel werden in einem Zwischenbunker mit einer kontrollierten Atmosphäre aufbewahrt. Der Wasser- und/oder Sauerstoffgehalt der Atmosphäre im Zwischenbunker ist um mindestens 90 %, insbesondere mindestens 99 %, insbesondere mindestens 99,9 %, vorzugsweise mindestens 99,99 % gegenüber dem Umgebungsatmosphärenwert reduziert. Der Zwischenbunker weist insbesondere eine Inertgas-Atmosphäre auf. Als Inertgas dienen wiederum Stickstoff (N_2), Argon (Ar), Wasserstoff (H_2) oder Mischungen dieser Gase.

25 Vom Zwischenbunker werden die Silizium-Partikel in einen Fliesbettreaktor gegeben und dort mit Chlorwasserstoff-Gas (HCl -Gas) zu einem Silan und/oder Silan-Derivat, insbesondere zu Trichlorsilan (SiHCl_3), umgesetzt.

- 3 -

Allgemein kann das Silan-Derivat eine Restgruppe der Gruppe der Halogen-, Alkyl-, Aryl-, Alkoxy- oder Amin-Verbindungen aufweisen.

Zur Umsetzung der Partikel zu einer Silan-Verbindung in einem Reaktor
5 ist ein dem Fachmann vertrautes Verfahren vorgesehen. Stellvertretend für ein derartiges Verfahren seien die Beispiele 1a bis 4 der DE 100 61 680 A1 genannt, auf die hiermit verwiesen wird.

Im Folgenden wird ein weiteres Beispiel für ein Verfahren zur Herstellung
10 von Silanen und/oder deren Derivate beschrieben. Das Verfahren entspricht im Wesentlichen dem ersten Ausführungsbeispiel, auf dessen Beschreibung hiermit verwiesen wird. Der zentrale Unterschied zum ersten Beispiel besteht darin, dass die Korngrößenverteilung der zerkleinerten Partikel ein Maximum im Bereich von 100 μm bis 500 μm , insbesondere bei etwa 250
15 μm hat. Außerdem wird vor und/oder während des Zerkleinerns getrocknetes Kupferchlorid als Katalysator zugegeben. Beide Komponenten werden bei der Zerkleinerung innig miteinander vermischt.

Im Folgenden wird ein drittes Ausführungsbeispiel des Verfahrens be-
20 schrieben. Das dritte Ausführungsbeispiel entspricht im Wesentlichen dem ersten Ausführungsbeispiel, auf dessen Beschreibung hiermit verwiesen wird. Der zentrale Unterschied zum ersten Ausführungsbeispiel besteht darin, dass als Ausgangsstoff Siliziumlegierungen eingesetzt werden, welche katalytisch aktive Übergangsmetalle enthalten. Als Ausgangsstoff dient
25 insbesondere Ferrosilizium. Der Ausgangsstoff liegt vor seiner Zerkleinerung als Granulat mit einer Granulatgröße von bis zu einigen Zentimetern Durchmesser vor. Wie beim zweiten Ausführungsbeispiel kann während

- 4 -

des Zerkleinerns getrocknetes Kupferchlorid als Katalysator zugegeben werden.

Die nach einem der obigen Verfahren hergestellten Silane und/oder Silan-
5 Derivate werden zur Herstellung von Reinstsilizium für photovoltaische
Zwecke verwendet. Es ist ebenso möglich, die derart hergestellten Silane
zur Herstellung linearer und/oder verzweigter Polysiloxane zu verwenden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Silanen und/oder deren Derivaten mit einer Restgruppe aus der Gruppe der Halogen-, Alkyl-, Aryl-, Alkoxy- oder
5 Amin-Verbindungen, umfassend die folgenden Schritte:
 - Bereitstellen eines Silizium aufweisenden Ausgangsstoffes,
 - Zerkleinern des Ausgangsstoffes zu Partikeln mit einem Durchmesser im Bereich von 0.1 μm bis 1 cm,
 - - wobei die Zerkleinerung des Ausgangsstoffes mittels
10 gepulster Stoßwellen geschieht, und
 - Umsetzen der Partikel in einem Reaktor.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Korngrößenverteilung der Partikel ein Maximum im Bereich von 1 μm bis 500
15 μm aufweist.

3. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Korngrößenverteilung der Partikel ein Maximum im Bereich von 3 μm bis 8 μm aufweist.
20

4. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Korngrößenverteilung der Partikel ein Maximum im Bereich von 100 μm bis 300 μm aufweist.

- 25 5. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zerkleinerung in einer Gasatmosphäre mit einem Restsauerstoffgehalt von höchstens 1 %, insbesondere höchstens 1 ‰, insbesondere höchstens 0.25 ‰ geschieht.

- 6 -

6. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zerkleinerung in einer Gasatmosphäre mit einem Restwassergehalt von höchstens 1 ‰, insbesondere höchstens 0,1 ‰, insbesondere höchstens 0.01 ‰ geschieht.

5

7. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zerkleinerung in einer Inertgas-Atmosphäre geschieht.

10 8. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** vor dem Zerkleinern und/oder vor dem Umsetzen des Ausgangsstoffes ein Katalysator zugegeben wird.

15 9. Verfahren gemäß Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Katalysator Kupferchlorid, insbesondere getrocknetes Kupferchlorid, vorgesehen ist.

20 10. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Ausgangsstoff metallurgisches Silizium und/oder Ferrosilizium vorgesehen ist.

11. Verwendung der Silane hergestellt nach einem der vorhergehenden Ansprüche zur Herstellung von Reinstsilizium für photovoltaische Zwecke.