

(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
7. April 2011 (07.04.2011)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2011/038977 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
B01J 23/755 (2006.01) *C01B 33/04* (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/061825
- (22) Internationales Anmeldedatum:
13. August 2010 (13.08.2010)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
102009048087.0 2. Oktober 2009 (02.10.2009) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **EVONIK DEGUSSA GMBH** [DE/DE]; Relinghauser Straße 1-11, 45128 Essen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BRAUSCH, Nicole** [DE/DE]; Tellstraße 58, 45657 Recklinghausen (DE). **STOCHNIOL, Guido** [DE/DE]; St.-Ingbert-Str. 1a, 45721 Haltern am See (DE). **QUANDT, Thomas** [DE/DE]; Hochfeldstr. 38, 45772 Marl (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, 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, RO, RS, RU, 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.

- (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, 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, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING HIGHER HYDRIDOSILANE

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG HÖHERER HYDRIDOSILANE

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing higher hydridosilane wherein at least one lower hydridosilane and at least one heterogeneous catalyst are brought to reaction, wherein the at least one catalyst comprises Cu, Ni, Cr and/or Co applied to a carrier and/or oxide of Cu, Ni, Cr and/or Co applied to a carrier, the hydridosilane that can be produced according to said method and use thereof.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung höherer Hydridosilane bei dem mindestens ein niederes Hydridosilan und mindestens ein heterogener Katalysator zur Reaktion gebracht werden, wobei der mindestens eine Katalysator auf einem Träger aufgebracht Cu, Ni, Cr und/oder Co und/oder auf einem Träger aufgebracht Oxid von Cu, Ni, Cr und/oder Co umfasst, die nach dem Verfahren herstellbaren Hydridosilane und ihre Verwendung.



WO 2011/038977 A1

Verfahren zur Herstellung höherer Hydridosilane

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung höherer Hydridosilane mittels einer Dehydropolymerisationsreaktion niederer Hydridosilane, die nach dem Verfahren hergestellten höheren Hydridosilane, sowie die Verwendung der höheren Hydridosilane zur Herstellung elektronischer oder optoelektronischer Bauteilschichten und zur Herstellung siliciumhaltiger Schichten.

Hydridosilane bzw. ihre Gemische, insbesondere höhere Hydridosilane bzw. ihre Gemische, sind in der Literatur als mögliche Edukte für die Erzeugung von Siliciumschichten beschrieben. Dabei sind unter Hydridosilanen Verbindungen zu verstehen, die im Wesentlichen lediglich Silicium- und Wasserstoffatome enthalten. Hydridosilane im Sinne der vorliegenden Erfindung sind gasförmig, flüssig oder fest und – im Falle von Feststoffen – im Wesentlichen löslich in Lösemitteln wie Toluol oder Cyclohexan oder in flüssigen Silanen wie Cyclopentasilan. Als Beispiele seien Monosilan, Disilan, Trisilan und Cyclopentasilan genannt. Höherer Hydridosilane, d.h. solche mit mindestens 2 Si-Atomen, können eine lineare, verzweigte oder (ggf. bi-/poly-)cyclische Struktur mit Si-H-Bindungen aufweisen und lassen sich durch die jeweiligen generischen Formeln $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ (linear bzw. verzweigt; mit $n \geq 2$), Si_nH_{2n} (cyclisch; mit $n \geq 3$) oder $\text{Si}_n\text{H}_{2(n-i)}$ (bi- bzw. polycyclisch; $n \geq 4$; $i = \{\text{Zahl der Cyclen}\} - 1$) beschreiben.

So beschreibt z.B. EP 1 087 428 A1 Verfahren zur Herstellung von Siliciumfilmen, bei denen Hydridosilane mit mindestens drei Siliciumatomen eingesetzt werden. EP 1 284 306 A2 beschreibt u.a. Gemische enthaltend eine Hydridosilan-Verbindung mit mindestens drei Silicium-Atomen und mindestens eine Hydridosilan-Verbindung ausgewählt aus Cyclopentasilan, Cyclohexasilan und Silylcyclopentasilan, die ebenfalls zur Herstellung von Siliciumfilmen eingesetzt werden können.

Höhere Hydridosilane können z.B. durch Dehalogenierung und Polykondensation von Halosilanen mit Alkalimetallen hergestellt werden (GB 2 077 710 A). Nachteilig bei diesem Verfahren ist jedoch, dass partiell halogenierte Silane als Verunreinigungen

anfallen, die insbesondere für die Weiterverarbeitung des Produktes zu für die Halbleiterindustrie bestimmtem Silicium nachteilig sind, da sie zu Siliciumschichten mit nachteiligen Eigenschaften führen.

Andere Verfahren zur Herstellung von Hydridosilanen beruhen auf einer Dehydropolymerisationsreaktion von Hydridosilanen, bei der 1) thermisch (US 6,027,705 A für den Fall, dass kein Katalysator eingesetzt wird) und/oder 2) durch Einsatz von Katalysatoren wie a) elementaren Übergangsmetallen (heterogene Katalyse; US 6,027,705 A für den Fall, dass Platingruppen-Metalle, d.h. Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, eingesetzt werden; US 5,700,400 A für Metalle der Gruppe 3B – 7B und 8 – d.h. die Übergangsmetalle/Lanthanide ohne Cu- und Zn-Gruppe), b) Nichtmetalloxiden (heterogene Katalyse; US 6,027,705 A für den Fall, dass Al_2O_3 oder SiO_2 eingesetzt werden), c) hydridischen Cyclopentadienyl-Komplexen von Scandium, Yttrium oder seltenen Erden (homogene Katalyse; US 4,965,386 A, US 5,252,766 A), d) Übergangsmetall-Komplexen (homogene Katalyse; US 5,700,400 A für Komplexe der Metalle der Gruppe 3B – 7B und 8 – d.h. die Übergangsmetalle/Lanthanide ohne Cu- und Zn-Gruppe; JP 02-184513 A) oder e) bestimmten auf einem Träger immobilisierten Übergangsmetallen (heterogene Katalyse; US 6,027,705 A für den Fall, dass Platingruppen-Metalle auf einem Träger wie z.B. SiO_2 eingesetzt werden, US 5,700,400 A für auf Kohlenstoff, SiO_2 oder Al_2O_3 immobilisiertes Ruthenium, Rhodium, Palladium oder Platin) oder Übergangsmetallkomplexen (heterogene Katalyse, US 6,027,705 A für den Fall, dass Platingruppen-Metallkomplexe auf einem Träger wie z.B. SiO_2 eingesetzt werden) aus den niederen Hydridosilanen, insbesondere SiH_4 , unter formaler H_2 -Abspaltung höhere Hydridosilane gebildet werden.

Die bislang bekannten Verfahren zur Herstellung höherer Hydridosilane weisen jedoch Nachteile auf: Rein thermisch, d.h. ohne Katalysatoreinsatz durchgeführte Dehydropolymerisationsreaktionen haben den Nachteil einer hohen thermischen Belastung, die Neben- und Zersetzungsreaktionen begünstigt. Durch den Einsatz homogener Katalysatoren kann zwar das Erfordernis hoher Reaktionstemperaturen und somit die angesprochene hohe thermische Belastung vermieden werden, diese Katalysatoren

haben jedoch den Nachteil, dass sie aufwändig entfernt werden müssen und darüber hinaus die Entstehung polysilinartiger Feststoffe, insbesondere in Lösemitteln und Cyclopentasilan unlöslicher $(\text{SiH})_n$ -haltiger, polymerer Feststoffe mit großen Werten für n , fördern, was zu Nachteilen bei der Aufarbeitung der Reaktionsprodukte und zu Ausbeutenverminderungen führt. Die bislang bekannten heterogenen Verfahren unter Verwendung elementarer Übergangsmetalle, reiner Nichtmetalloxide oder bestimmter auf einem Träger aufgebracht Übergangsmetalle oder Übergangsmetallkomplexen haben weiterhin den Nachteil, dass mit ihnen keine ausreichend hohen Umsatzraten erzielt werden können.

Es ist somit die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, die beschriebenen Nachteile des Standes der Technik zu vermeiden.

Diese Aufgaben werden erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung höherer Hydridosilane bei dem

- mindestens ein niederes Hydridosilan und
- mindestens ein heterogener Katalysator zur Reaktion gebracht werden, wobei der mindestens eine Katalysator
- auf einem Träger aufgebracht Cu, Ni, Cr und/oder Co
- und/oder auf einem Träger aufgebracht Oxid von Cu, Ni, Cr und/oder Co umfasst.

Wie bereits zuvor ausgeführt, sind unter höheren Hydridosilanen Verbindungen enthaltend im Wesentlichen lediglich Silicium und Wasserstoff zu verstehen, die eine lineare, verzweigte oder (ggf. bi-/poly-)cyclische Struktur mit Si-H-Bindungen aufweisen und die sich durch die jeweiligen allgemeinen Formeln $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ (linear bzw. verzweigt; mit $n \geq 2$), Si_nH_{2n} (cyclisch; mit $n \geq 3$) oder $\text{Si}_n\text{H}_{2(n-i)}$ (bi- bzw. polycyclisch; $n \geq 4$; $i = \{\text{Zahl der Cyclen}\} - 1$) beschreiben lassen.

Unter niederen Hydridosilanen sind Verbindungen enthaltend lediglich Silicium und Wasserstoff zu verstehen, die eine lineare, verzweigte oder (ggf. bi-/poly-)cyclische Struktur mit Si-H-Bindungen aufweisen und die sich durch die jeweiligen allgemeinen

Formeln $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ (linear bzw. verzweigt; mit $n \geq 1$), Si_nH_{2n} (cyclisch; mit $n \geq 3$) oder $\text{Si}_n\text{H}_{2(n-i)}$ (bi- bzw. polycyclisch; $n \geq 4$; $i = \{\text{Zahl der Cyclen}\} - 1$) beschreiben lassen, mit der Maßgabe, dass das zahlenmittlere Molekulargewicht der eingesetzten niederen Hydridosilane kleiner ist als das der entstehenden höheren Hydridosilane.

Besonders gut geeignet ist das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung höherer Hydridosilane bzw. ihrer Gemische bestehend aus bzw. im wesentlichen umfassend höhere Hydridosilane mit $2 \leq n \leq 20$. Es können aber in Abhängigkeit von der Reaktionsführung auch höhere Hydridosilane mit $n > 20$ erhalten werden. Ganz besonders geeignet ist das Verfahren zur Herstellung von Gemischen höherer Hydridosilane, die im Wesentlichen den o.g. Formeln mit $2 \leq n \leq 10$ genügen. Ein solches Gemisch enthält in der Regel Si_2H_6 , Si_3H_8 , $n\text{-Si}_4\text{H}_{10}$, $n\text{-Si}_5\text{H}_{12}$, $n\text{-Si}_6\text{H}_{14}$ als Hauptkomponenten, neben gegebenenfalls $n\text{-Si}_7\text{H}_{16}$, $n\text{-Si}_8\text{H}_{18}$, $n\text{-Si}_9\text{H}_{20}$ und $n\text{-Si}_{10}\text{H}_{22}$ als Nebenkomponten. Mittel und Wege, wie das zahlenmittlere Molekulargewicht des Produkts ermittelt und das erfindungsgemäße Verfahren bei dem Erreichen eines entsprechenden zahlenmittleren Molekulargewichts gestoppt werden kann, sind dem Fachmann bekannt.

Dabei ist das erfindungsgemäße Verfahren besonders gut zur Herstellung linearer Hydridosilane geeignet. Andere, typischerweise in schlechterer Ausbeute herstellbare, Produkte / Nebenkomponten können verzweigte Hydridosilane, wie beispielsweise $i\text{-Si}_6\text{H}_{14}$, und cyclische Hydridosilane, wie beispielsweise Cyclopentahydridosilan (cyclo- Si_5H_{10}), sein. In geringen Anteilen können auch bi- oder polycyclische Hydridosilane entstehen. Der Anteil dieser Nebenkomponten beträgt in Summe typischerweise maximal 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Summe der Hydridosilane und der Nebenkomponten.

Unter einem heterogenen Katalysator ist vorliegend ein Katalysator zu verstehen, der in einer anderen Phase vorliegt als die Reaktanden. Unter dem bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Katalysator, der auf einem Träger aufgebracht Metall oder Metall-Oxid umfasst, ist ein Katalysator zu verstehen, der auf oder vermengt

mit einem für diese chemische Reaktion für sich genommen inerten bzw. (verglichen mit dem Katalysatormaterial) weniger aktiven Stoff (dem „Träger“) im Wesentlichen auf der Oberfläche des Trägermaterials durch Beschichten, Füllen, Imprägnieren oder Mischen aufgebracht heterogenes Katalysatormaterial aufweist. Das Katalysatormaterial kann dabei elementar bzw. in Verbindung auf dem Träger und/oder unter atomarer Einbindung in die Kristall- oder Schichtstruktur des Trägermaterials vorliegen. Das bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte heterogene Katalysatormaterial umfasst Kupfer, Nickel, Chrom und/oder Kobalt, das 1) aufgebracht auf dem jeweiligen Träger, d.h. als elementares Metall auf dem Träger und/oder unter atomarer Einbindung in die Kristall- oder Schichtstruktur des Trägermaterials, und/oder 2) auf dem Träger aufgebracht Oxid, d.h. a) als Metalloxid einer definierten Oxidationsstufe, b) als gemischtvalente Verbindung verschieden valenter Oxide oder c) mindestens eines Oxids in Kombination mit dem elementaren Metall, das bzw. die jeweils als chemische Verbindung(en) auf dem Träger und/oder unter Einbindung in die Kristall- oder Schichtstruktur des Trägermaterials vorliegen kann bzw. können.

Bevorzugt einsetzbare niedrigere Hydridosilane, die den Vorteil bieten, leicht zugänglich zu sein, sind die Verbindungen Monosilan, Disilan und Trisilan. Aufgrund ihrer Gasförmigkeit bei Raumtemperatur und der daraus resultierenden Möglichkeit, sie als Gase zu handhaben, werden Monosilan und Disilan besonders bevorzugt. Ganz besonders bevorzugt ist ein Gemisch von Monosilan und Disilan, das zu besonders guten Ausbeuten führt.

Als Träger bevorzugt werden großoberflächige Stoffe, insbesondere Aktivkohle, Aluminiumoxid (insbesondere Tonerde), Siliciumdioxid, Kieselgel, Silicate, Kieselgur, Talk, Kaolin, Ton, Titandioxid, Zirkonoxid und Zeolithe, da diese zugleich als Promotoren für die "aufgezogenen" Katalysatoren wirken und somit die Reaktionsraten weiter erhöhen können. Besonders gute Reaktionsraten können mit Aluminiumoxid als Träger erzielt werden.

Der mindestens eine heterogene Katalysator, insbesondere das heterogene Katalysatormaterial, das auf den Träger aufgebracht ist, umfasst bevorzugt zur Erzielung besonders guter Ausbeuten neben den genannten Metallen Kupfer, Nickel, Chrom oder Kobalt keine weiteren Übergangsmetalle, Lanthanoide oder Actinoide in elementarer Form oder als Verbindungen.

Ein bevorzugt einsetzbarer Katalysator ist herstellbar durch 1) Imprägnieren des Trägers mit einer wässrigen Lösung eines Salzes von Kupfer, Nickel, Chrom und/oder Kobalt, 2) Trocknung, und 3) Calcinierung, wobei sowohl Imprägnierung, Trocknung als auch Calcinierung ggf. auch unter reduzierenden oder oxidierenden Bedingungen durchgeführt werden können. Dabei können Katalysatoren umfassend auf einem Träger aufgebracht Cu, Ni, Cr oder Co besonders gut unter Wahl reduzierender Bedingungen hergestellt werden, wohingegen Katalysatoren umfassend auf einem Träger aufgebracht Oxid von Cu, Ni, Cr oder Co besonders gut unter Wahl oxidierender Bedingungen herstellbar sind. Vor einer Reduktion können die Metallsalzverbindungen, insbesondere Nitrate, weiterhin zunächst in die oxidische Form umgewandelt werden. Bevorzugt erfolgt dabei die Trocknung bei Temperaturen von 80 – 150 °C. Die Calcinierung erfolgt bevorzugt bei Temperaturen von 300 – 600 °C. Die Reduktion erfolgt bevorzugt bei Temperaturen von 150 °C - 500 °C.

Der Gewichtsprozent-Anteil des auf dem Träger aufgetragenen Cu, Ni, Cr oder Co bzw. des Oxids von Cu, Ni, Cr oder Co beträgt vorzugsweise zwischen 0,5 und 65 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmasse des Katalysators (Träger + Katalysatormaterial). Dieser Gewichtsprozentanteil kann dabei durch Aufbringen bekannt konzentrierter Lösungen auf einen calcinierten Träger und Wiegen nach erfolgter Trocknung und zweiter Calcinierung (gegebenenfalls unter reduzierenden bzw. oxidierenden Bedingungen und unter der Annahme, dass dabei kein Metall verloren geht) bestimmt werden.

Wird die Reaktion in der flüssigen Phase im Batchbetrieb durchgeführt, beträgt der Anteil des Katalysators bevorzugt 0,001 - 0,5, besonders bevorzugt 0,01 – 0,1, ganz besonders bevorzugt 0,02 – 0,06 Gew.-% bezogen auf die Masse der flüssigen Phase.

Wird die Reaktion kontinuierlich in der Gasphase durchgeführt, beträgt die GHSV (gas hourly space velocity), die definiert ist als $GHSV = \text{durchströmtes Gasvolumen bei STP-Bedingungen pro h} / \text{Katalysatorvolumen}$, bevorzugt $0,1 - 4000 \text{ h}^{-1}$, besonders bevorzugt $1 - 3000 \text{ h}^{-1}$, ganz besonders bevorzugt $10 - 1000 \text{ h}^{-1}$.

Die Temperatur, bei der das erfindungsgemäße Verfahren durchgeführt wird, ist nicht kritisch. Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung höherer Hydridosilane wird jedoch vorzugsweise bei Temperaturen von $0 - 400 \text{ °C}$ durchgeführt. Bevorzugt wird es bei Temperaturen von $35 - 170 \text{ °C}$, ganz besonders bevorzugt bei Temperaturen von $140 - 160 \text{ °C}$ durchgeführt.

Bevorzugt werden dabei weiterhin absolute Drücke von $1 - 200 \text{ bar}$, besonders bevorzugt $10 - 160 \text{ bar}$, ganz besonders bevorzugt $50 - 150 \text{ bar}$, eingesetzt. Unterhalb von 1 bar sind die Umsätze oft nicht zufriedenstellend, und oberhalb von 200 bar absolut rechtfertigen die materialtechnischen Anforderungen den Aufwand nicht.

Die Reaktionszeit kann wenige Stunden bis mehrere Tagen betragen. Der Anteil höherer Silane nimmt dabei mit der Reaktionszeit zu.

Dabei kann es Vorteile haben, die im Reaktionsgemisch zwischenzeitlich entstehenden gewünschten höheren Silane abzutrennen und die eingesetzten oder ggf. im Reaktionsverlauf entstehenden niederen Silane, insbesondere eingesetztes oder entstehendes Disilan in dem Fall, dass Silane mit mindestens 3 Siliciumatomen als Produkte gewünscht werden, der Reaktion wieder zuzuführen.

Das erfindungsgemäße Verfahren weiterhin kann in An- oder Abwesenheit eines Lösemittels durchgeführt werden. Vorzugsweise wird es jedoch in Gegenwart eines Lösemittels durchgeführt. Geeignet sind prinzipiell alle Lösungsmittel, die weder mit den Einsatzstoffen noch mit den Produkten reagieren. Bevorzugt einsetzbar sind lineare, verzweigte und cyclische aliphatische und substituierte oder unsubstituierte aromatische Kohlenwasserstoffe (insbesondere cyclische Alkane, Benzol und Toluol),

Ether (insbesondere Dialkylether, Furane oder Dioxane), sowie Dimethylformamid, Ethylacetat oder Butylacetat.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in An- oder Abwesenheit von den Reaktionsverlauf unterstützenden Gasen durchgeführt werden. So können z.B. selbst nicht reaktive Gase, insbesondere Stickstoff, Argon oder Helium, zum Verdünnen des Reaktionsgemisches eingesetzt werden. Weiterhin kann zur Unterstützung des Reaktionsverlaufs, insbesondere zur Vermeidung von Rückreaktionen, entstehender Wasserstoff abgeführt werden.

Es kann jedoch auch Vorteile haben, nicht nur den entstehenden Wasserstoff nicht zu entfernen, sondern bei der Reaktion sogar mit Wasserstoff zu beaufschlagen: Dies kann zwar zu Verminderungen der Reaktionsgeschwindigkeit führen, vermindert aber die Bildung höhermolekularer Feststoffe. Dabei ist der Anteil an Wasserstoff zunächst nicht limitiert. Er richtet sich nach den Einsatzstoffen (niedere Hydridosilane und Katalysator) sowie den Reaktionsbedingungen (Druck und Temperatur). Der Partialdruck des Wasserstoffes beträgt vorzugsweise 1-200% des Druckes der eingesetzten Hydridosilane, wenn gasförmige Silane eingesetzt werden. In der Regel wird der Anteil an Wasserstoff so gewählt, dass der Partialdruck des Wasserstoffes wenigstens 5% des Gesamtdruckes entspricht. Bevorzugt ist ein Bereich von 5% bis 80%, besonders bevorzugt ein Bereich von 5% bis 50%.

Sollten bei der Reaktion für die weiteren Einsatzzwecke nachteilige höhermolekulare Nebenkomponten (insbesondere höhere Hydridosilane mit mehr als 20 Si-Atomen) angefallen sein, können diese über dem Fachmann bekannte Verfahren, insbesondere über Destillation oder über den Einsatz adsorptiver Verfahren, entfernt werden. Möglich ist auch eine Aufreinigung unter Einsatz eines Querstrom-Membranverfahrens mit mindestens einem Membrantrennschritt unter Verwendung einer Permeationsmembran.

Gegenstand der Erfindung sind auch die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten höheren Hydridopolysilane bzw. ihre Gemische.

Diese erfindungsgemäß hergestellten höheren Hydridopolysilane bzw. ihre Gemische eignen sich für eine Vielzahl von Verwendungen. Besonders gut eignen sie sich zur Herstellung elektronischer oder optoelektronischer Bauteilschichten. Gegenstand der Erfindung ist somit auch die Verwendung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen höheren Hydridosilane zur Erzeugung optoelektronischer oder elektronischer Bauteilschichten. Bevorzugt eignen sich die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen höheren Hydridosilane zur Herstellung ladungstransportierender Komponenten in optoelektronischen oder elektronischen Bauteilen. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen höheren Hydridosilane eignen sich weiterhin zur Herstellung siliciumhaltiger Schichten, vorzugsweise elementarer Siliciumschichten.

Im folgenden wird nun exemplarisch ein typischer Reaktionsverlauf beschrieben: Zum Einsatz kommen vorzugsweise Edelstahlreaktoren, die mit einem Glasliner, einem Thermoelement, einem Druckaufnehmer, einer Flüssigprobennahme, einer Zu- und einer Abführung für die Edukte als Gase oder Flüssigkeiten sowie einem Katalysatorkorb ausgestattet sind. Nach Befüllung des Reaktorkorbes mit dem Katalysator werden die Katalysatoren mehrfach inertisiert und anschließend mit Lösemittel befüllt. Über die Gaszuleitungen wird der Reaktor mit den Edukten beaufschlagt. Im Anschluss wird der Reaktor auf die gewünschte Temperatur geheizt und die Reaktion durch Starten des Rührers gestartet.

Die Reaktionszeiten hängen naturgemäß von den gewählten Edukten und Reaktionsparametern ab. Typischerweise betragen die Reaktionsdauern bei Reaktionstemperaturen von 40 °C und Drücken von 60 bar ca. 1 – 24 Stunden.

Das entstehende Produktgemisch bestehend aus den gebildeten höheren Hydridosilanen, ggf. Lösungsmittel und ggf. nicht umgesetzten Edukten kann nach Entfernung des Katalysatorkorbes zur Anwendung im Halbleiter- bzw. Photovoltaikbereich zum Einsatz kommen, da bei gegebener Reinheit der Einsatzstoffe keine Verunreinigung von störenden Nebenkomponten zu erwarten sind.

Sollten bei der Reaktion für die weiteren Einsatzzwecke störende höhermolekulare NebenkompONENTEN (insbesondere höhere Hydridosilane mit mehr als 20 Si-Atomen) angefallen sein, können diese vor dem Einsatz des Reaktionsprodukts über dem Fachmann bekannte Verfahren, insbesondere über Destillation oder über den Einsatz adsorptiver Verfahren, abgetrennt werden. Möglich ist auch eine Aufreinigung unter Einsatz eines Querstrom-Membranverfahrens mit mindestens einem Membrantrennschritt unter Verwendung einer Permeationsmembran.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern den Gegenstand der vorliegenden Erfindung, ohne ihn zu beschränken.

Beispiele

Ein mit einem Glasliner, einem Thermoelement, einem Druckaufnahme, einer Flüssigprobennahme, einer Gaszu- und Gasabführung und einem Katalysatorkorb ausgestatteter Edelstahl-Reaktor (MRS 500 ParrInstruments) wird mit dem jeweiligen heterogenen Katalysator in der Menge gemäß unten aufgeführter Tabelle 1 befüllt (Katalysatorkorb). Danach wird der Reaktor dreimal inertisiert (Argon und Vakuum im Wechsel) und mit 30 ml getrocknetem Toluol befüllt.

Über die Gaszuleitung wird der Reaktor (Innenvolumen 70 ml) bei Raumtemperatur mit 60 bar SiH_4 beaufschlagt und auf die jeweils angegebene Temperatur geheizt. Durch Starten des Rührers (700 U/min) wird die Reaktion gestartet. Nach einer Reaktionszeit von 20 h erfolgt eine Flüssigprobennahme. Die entnommene Flüssigkeit wird gaschromatographisch untersucht.

Die Auswertung der Proben erfolgte nach der Methode des internen Standards (in diesem Fall Heptan) Die angegebene Produktmenge entspricht der Summe an detektierten Silanen.

k wurde bestimmt zwischen Cyclopentasilan und Heptan.

$$m(x) = \frac{F(x) \times m(St)}{F(St)} \times k$$

$$Summe = \sum_{x=2}^{x=\max} Si_x$$

Tabelle 1

Nr.	Katalysator	Einwaage (g)	(SiH ₄)- Druck (bar)	Lösemittel	t (h)	T (°C)	Produkt menge	T (°C)	Produkt menge
1	14,3 % ¹ Co / Al ₂ O ₃	0,5	60	Toluol	20	40	0,015	150	0,02
2	20 % NiO, 73 % Alumosilikat, 7 % Al ₂ O ₃	0,4	60	Toluol	20	40	0,004	150	0,013
3	9,4 % Cu, 4,2 % Ni, 0,84 % Cr / Al ₂ O ₃	0,4	60	Toluol	20	40	0,041	150	0,043
4	9,1 % Cu, 6,1 % Ni / Al ₂ O ₃	0,5	60	Toluol	20	40	0,038	150	0,052
5	7,3 % Cu, 3,3 % Ni, 6,6 % Cr / Al ₂ O ₃	0,6	60	Toluol	20	40	0,014	150	0,032
9	18,2 % Ni, 0,23 % Ba / Al ₂ O ₃	0,5	60	Toluol	20	40	0,045	150	0,053
10	5,3 % oxidisches Ni (über ammoniakalische Ni-Salzlösung) auf Al ₂ O ₃ -Träger, calciniert 10 h bei 600 °C	0,4	60	Toluol	20	40	0,042	150	0,046
11	5,3 % oxidisches Ni (über Ni- Nitratlösung) auf Al ₂ O ₃ -Träger, calciniert 10 h bei 450 °C	0,4	60	Toluol	20	40	0,026	150	0,062
12	5,3 % oxidisches Ni (über ammoniakalische Ni-Salzlösung) auf	0,4	60	Toluol	20	40	0,021	150	0,04

¹ Hier und im folgenden bestimmt als Gewichtsprozent Metall bzw. Metalloxyd bezogen auf die Gesamtmasse des Trägers durch Aufbringen bekannt konzentrierter Lösungen auf einen calcinierten Träger und Wiegen nach erfolgter Trocknung und zweiter Calcinierung (gegebenenfalls unter reduzierenden bzw. oxidierenden Bedingungen und unter der Annahme, dass dabei kein Metall verloren geht)

[illegible]

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung höherer Hydridosilane bei dem
 - mindestens ein niederes Hydridosilan und
 - mindestens ein heterogener Katalysator zur Reaktion gebracht werden,
dadurch gekennzeichnet, dass
der mindestens eine Katalysator
 - auf einem Träger aufgebracht Cu, Ni, Cr und/oder Co
 - und/oder auf einem Träger aufgebracht Oxid von Cu, Ni, Cr und/oder Co umfasst.
2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass
das mindestens eine niedere Hydridosilan ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Monosilan, Disilan und Trisilan.
3. Verfahren nach Anspruch 2,
dadurch gekennzeichnet, dass
als mindestens ein niederes Hydridosilan ein Gemisch von Monosilan und Disilan eingesetzt wird.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
der Träger aus mindestens einem Stoff ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Aktivkohle, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Kieselgel, Silicate, Kieselgur, Talk, Kaolin, Ton, Titandioxid, Zirkonoxid und Zeolithen besteht.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass

der mindestens eine Katalysator neben den genannten Metallen Kupfer, Nickel, Chrom oder Kobalt keine weiteren Übergangsmetalle, Lanthanoide oder Actinoide in elementarer Form oder als Verbindungen umfasst.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
der heterogene Katalysator herstellbar ist durch 1) Imprägnieren des Trägers mit einer wässrigen Lösung eines Salzes von Kupfer, Nickel, Chrom und/oder Kobalt, 2) Trocknung, und 3) Calcinierung.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
der Gewichtsprozent-Anteil des auf dem Träger aufgebracht Cu, Ni, Cr oder Co bzw. dessen Oxids zwischen 0,5 und 65 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Trägers, beträgt.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
das mindestens eine niedere Hydridosilan und der mindestens eine heterogene Katalysator in Gegenwart eines Lösemittels zur Reaktion gebracht werden.
9. Hydridosilan bzw. Gemisch von Hydridosilanen, herstellbar nach einem der Ansprüche 1 bis 8.
10. Verwendung mindestens eines nach einem der Ansprüche 1 bis 8 herstellbaren Hydridosilans zur Herstellung elektronischer oder optoelektronischer Bauteilschichten.

11. Verwendung mindestens eines nach einem der Ansprüche 1 bis 8 herstellbaren Hydridosilans zur Herstellung siliciumhaltiger Schichten, vorzugsweise elementarer Siliciumschichten.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2010/061825

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. B01J23/755 C01B33/04

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 B01J

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.
A	JP 3 183613 A (SHOWA DENKO KK) 9 August 1991 (1991-08-09) * abstract & DATABASE WPI Week 199138 Thomson Scientific, London, GB; AN 1991-277655 & JP 3 183613 A (SHOWA DENKO KK) 9 August 1991 (1991-08-09) * abstract	1-11
A	US 5 700 400 A (IKAI KEIZO [JP] ET AL) 23 December 1997 (1997-12-23) column 1, line 41 - column 2, line 22; claims 1-7 ----- -/--	1-11



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

22 November 2010

Date of mailing of the international search report

26/11/2010

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

Gerwann, Jochen

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2010/061825

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6 027 705 A (KITSUNO YU [JP] ET AL) 22 February 2000 (2000-02-22) column 5, lines 49-52; claim 1 -----	1-11
A,P	EP 2 135 844 A1 (EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]) 23 December 2009 (2009-12-23) page 2, line 34 - page 3, line 24; claims 1-9 page 4, lines 18-20 -----	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2010/061825

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 3183613	A	09-08-1991	NONE	
US 5700400	A	23-12-1997	NONE	
US 6027705	A	22-02-2000	NONE	
EP 2135844	A1	23-12-2009	WO 2010003729 A1	14-01-2010

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. B01J23/755 C01B33/04
 ADD.

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

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C01B B01J

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.
A	JP 3 183613 A (SHOWA DENKO KK) 9. August 1991 (1991-08-09) * Zusammenfassung & DATABASE WPI Week 199138 Thomson Scientific, London, GB; AN 1991-277655 & JP 3 183613 A (SHOWA DENKO KK) 9. August 1991 (1991-08-09) * Zusammenfassung	1-11
A	US 5 700 400 A (IKAI KEIZO [JP] ET AL) 23. Dezember 1997 (1997-12-23) Spalte 1, Zeile 41 - Spalte 2, Zeile 22; Ansprüche 1-7	1-11
	----- -/-	



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

22. November 2010

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

26/11/2010

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

Gerwann, Jochen

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 6 027 705 A (KITSUNO YU [JP] ET AL) 22. Februar 2000 (2000-02-22) Spalte 5, Zeilen 49-52; Anspruch 1 -----	1-11
A,P	EP 2 135 844 A1 (EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]) 23. Dezember 2009 (2009-12-23) Seite 2, Zeile 34 - Seite 3, Zeile 24; Ansprüche 1-9 Seite 4, Zeilen 18-20 -----	1-11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/061825

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
JP 3183613	A	09-08-1991	KEINE		
US 5700400	A	23-12-1997	KEINE		
US 6027705	A	22-02-2000	KEINE		
EP 2135844	A1	23-12-2009	WO 2010003729 A1		14-01-2010