

(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

29. August 2013 (29.08.2013)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2013/124155 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C01B 33/025 (2006.01) **C22B 1/245** (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/052368

(22) Internationales Anmeldedatum:

7. Februar 2013 (07.02.2013)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2012 202 590.1

21. Februar 2012 (21.02.2012)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **EVONIK DEGUSSA GMBH** [DE/DE]; Rellinghauser Straße 1-11, 45128 Essen (DE).

(72) Erfinder; und

(71) Anmelder (nur für US): **LANG, Jürgen Erwin** [DE/DE]; Niddastr.28b, 76229 Karlsruhe (DE). **RAULEDER, Hartwig** [DE/DE]; Uhlandweg 51A, 79618 Rheinfelden (DE). **FRINGS, Bodo** [DE/DE]; Grauthoffweg 106 b, 33758 Schloss Holte Stukenbrock (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, 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, PA, 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.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, RS, 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 HIGHLY PURIFIED METALLOIDS

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON HOCHREINEN HALBMETALLEN

(57) Abstract: The present invention relates to a method for producing highly purified metalloid by means of a carbothermal reduction in a reactor, wherein at least one metalloid compound and at least one carbon source are initially fed into the reactor, which together form a charge, wherein the charge is loosened by stroke-like mechanical effects during the carbothermal reduction. The invention further relates to a device for performing such a method.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hochreinem Halbmetall mittels einer carbothermischen Reduktion in einem Reaktor, wobei der Reaktor zu Beginn zumindest mit einer halbmethallhaltigen Verbindung und zumindest mit einer Kohlenstoffquelle beschickt wird, die zusammen einen Möller bilden, wobei der Möller während der carbothermischen Reduktion durch hubartige mechanische Einwirkungen aufgelockert wird. Ferner betrifft die Erfindung eine Vorrichtung zur Durchführung eines solchen Verfahrens.



WO 2013/124155 A1

Verfahren zur Herstellung von hochreinen Halbmetallen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hochreinem Halbmetall mittels einer carbothermischen Reduktion in einem Reaktor, wobei der Reaktor zu Beginn zumindest mit einer halbmetallhaltigen Verbindung und zumindest mit einer Kohlenstoffquelle beschickt wird, die zusammen einen Möller bilden.

Halbmetalle, insbesondere Silizium, spielen eine wichtige Rolle bei der Herstellung von elektronischen Bauteilen, insbesondere von photovoltaischen Zellen, Halbleitern oder Solarzellen, wobei ein wesentlicher Kostenfaktor bei der Herstellung die Ausgaben für das hierzu notwendige hochreine Halbmetall, insbesondere Silizium, darstellen. Demgemäß wurden bereits große Anstrengungen unternommen, um Halbmetalle, insbesondere Silizium, mit dem erforderlichen Reinheitsgrad kostengünstig zu erhalten.

Ein Verfahren zur Herstellung von hochreinem Silizium aus Siliziumdioxid (SiO_2) ist die carbothermische Reduktion, wobei der Grad der vorhandenen Verunreinigungen, die entweder im Ausgangsmaterial in Form des Siliziumdioxids enthalten sein können (vor allem Aluminium, Eisen und Kalzium), oder sich während der carbothermischen Reduktion des Siliziums in einer so erzeugten Siliziumschmelze bilden (vor allem gasförmiges Kohlenmonoxyd (CO), Siliziumkarbid (SiC) und metastabiles Siliziummonoxid (SiO)), möglichst minimal gehalten werden sollte.

Ein relativ kostengünstiges Verfahren wird unter anderem in WO 2010/037694 dargelegt. Bei diesem Verfahren wird SiO_2 durch Kohlenstoff in einem Lichtbogenofen zu metallischem Silizium reduziert. Als Ausgangsstoff wird ein SiO_2 -Formkörper in Kombination mit einer Kohlenstoffquelle eingesetzt.

Zur carbothermischen Reduktion von Siliziumdioxid werden üblich reine Kohlenstoffquellen eingesetzt. Hierzu gehören unter anderem Industrieruße. Weiterhin können diese Kohlenstoffquellen auch durch eine Pyrolyse von Kohlenhydraten gewonnen werden.

- 2 -

- Bei einer solchen carbothermischen Reduktion zur Herstellung eines hochreinen Halbmetalls, insbesondere von Silizium, ist es von besonderer Bedeutung, dass innerhalb des Reaktors, insbesondere in einem Lichtbogenofen, ein sogenannter Möller durch die Beladung des Reaktors mit den notwendigen Ausgangsrohstoffen gebildet wird. Bei einer zu hohen Füllhöhe wird die Druckbelastung auf die unteren Bereiche so groß, dass eine Kompaktierung erfolgt, die einen Betrieb des Reaktors unterbindet. Bei einer zu geringen Füllhöhe ist die Ausbeute an Halbmetall, vorzugsweise Silicium sehr gering, insbesondere bezogen auf die zur Reduktion eingesetzte Energie. Um einen längeren, vorzugsweise einen dauerhaften Betrieb zu erreichen, wird die Füllhöhe im Reaktor durch nachchargieren von Ausgangsrohstoffen, beispielsweise in Form von Pellets, in gewissen Bereichen konstant gehalten. Ohne dieses Nachchargieren würde die Füllhöhe wegen des Verbrauchs der Ausgangsrohstoffe, im Falle der Siliziumherstellung der Siliziumdioxid- und Kohlenstoffquellenpellets abnehmen.
- 15 Nachteilig daran kann es jedoch sein, dass dieses konstante Absinken der Ausgangsrohstoffe, beispielsweise in Form von Pellets, allmählich über den Verfahrensverlauf abnimmt. Hierdurch kommt es zu Einbußen sowohl beim Reaktionsumsatz als auch bei der Reinheit des hergestellten Halbmetalls, insbesondere des Siliziums.
- 20 Die aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren zur Herstellung von hochreinen Halbmetallen, insbesondere von Silizium, zeigen bereits ein gutes Eigenschaftsprofil. Allerdings besteht das dauerhafte Bedürfnis, diese Verfahren zu verbessern. Insbesondere eine Steigerung des Reaktionsumsatzes als auch der Reinheit des hergestellten Halbmetalls, insbesondere des Siliziums, stellt gemäß den obigen
- 25 Schilderungen eine Herausforderung dar. Weiterhin ist die Betriebsdauer der Reaktionsöfen relativ begrenzt, so dass eine Steigerung der Betriebszeit eine wichtige Verbesserung darstellt.

In Anbetracht des Standes der Technik ist es nun Aufgabe der vorliegenden Erfindung ein technisch verbessertes Verfahren zur Herstellung von hochreinem

- 3 -

Halbmetall bereitzustellen, das nicht mit den Nachteilen herkömmlicher Verfahren behaftet ist.

Insbesondere soll ein möglichst kontinuierlicher Betrieb des Reduktionsofens angestrebt werden, so dass die Betriebszeit verlängert werden kann. Hierbei sollten
5 keine nachteiligen Effekte auftreten, so dass durch die auf eine vorgegebene Betriebszeit bezogene Ausbeute an Silicium nicht beeinträchtigt, vorzugsweise verbessert werden sollte.

Ferner soll das erfindungsgemäße Verfahren einen höheren Reaktionsumsatz als herkömmliche Verfahren aufweisen.

- 10 Ferner soll die Ausbeute an hochreinem Halbmetall, insbesondere von Silizium, verbessert werden, ohne dass hierfür besonders viel Energie eingesetzt werden sollte.

Das erfindungsgemäße Verfahren soll außerdem in der Lage sein eine erhöhte Reinheit der hergestellten Halbmetalle, insbesondere von Silizium, zu erreichen.

- 15 Außerdem soll ein kontinuierlicher Betrieb angestrebt werden, was zu einer Maximierung der Betriebszeit führen würde.

Weiterhin sollte das Verfahren möglichst einfach und kostengünstig durchgeführt werden können.

- 20 Darüber hinaus sollte das Verfahren mit möglichst wenigen Verfahrensschritten durchgeführt werden können, wobei dieselben einfach und reproduzierbar sein sollten.

- Weiterhin sollte die Durchführung des Verfahrens nicht mit einer Gefährdung der Umwelt oder der Gesundheit von Menschen verbunden sein, so dass auf den Einsatz von gesundheitlich bedenklichen Stoffen oder Verbindungen, die mit
25 Nachteilen für die Umwelt verbunden sein könnten, im Wesentlichen verzichtet werden können sollte.

- 4 -

Weitere nicht explizit genannte Aufgaben ergeben sich aus dem Gesamtzusammenhang der nachfolgenden Beschreibung, Beispiele und Ansprüche.

Gelöst werden diese sowie weitere nicht explizit genannte Aufgaben, die jedoch aus den hierin einleitend diskutierten Zusammenhängen ohne weiteres ableitbar oder erschließbar sind, durch ein Verfahren mit allen Merkmalen des Patentanspruchs 1. Zweckmäßige Abwandlungen des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von hochreinem Halbmetall werden in den Unteransprüchen 2 bis 14 unter Schutz gestellt. Ferner hat Patentanspruch 15 eine Vorrichtung zur Durchführung eines solchen erfindungsgemäßen Verfahrens zum Gegenstand, während eine zweckmäßige Abwandlung dieser erfindungsgemäßen Vorrichtung in dem Unteranspruch 15 unter Schutz gestellt ist.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist dementsprechend ein Verfahren zur Herstellung von hochreinem Halbmetall mittels einer carbothermischen Reduktion in einem Reaktor, wobei der Reaktor zu Beginn zumindest mit einer halbmethallhaltigen Verbindung und zumindest mit einer Kohlenstoffquelle beschickt wird, die zusammen einen Möller bilden, wobei der Möller während der carbothermischen Reduktion durch hubartige mechanische Einwirkungen aufgelockert wird.

Hierdurch gelingt es auf nicht vorhersehbare Weise ein Verfahren zur Herstellung von hochreinem Halbmetall, insbesondere von Silizium, bereitzustellen, welches ein besonders gutes Eigenschaftsprofil aufweist, insbesondere, das nicht mit den Nachteilen herkömmlicher Verfahren behaftet ist.

So wurde insbesondere in überraschender Weise gefunden, dass das erfindungsgemäße Verfahren zu einer Verbesserung der Ausbeute an Silicium und zu einer längeren Betriebszeit des Reduktionsofens führt.

Überraschend gelingt es durch das Verfahren den Folgen von Verkrustungen, Verklebungen oder ähnlicher Effekte, insbesondere am Reaktorrand, die ein Absinken der Ausgangsrohstoffe verhindern oder erschweren können, zu vermindern oder im Idealfall sogar gänzlich zu vermeiden.

- 5 -

Ferner weist das erfindungsgemäße Verfahren einen höheren Reaktionsumsatz auf als herkömmliche Verfahren.

Außerdem kann die Ausbeute an hochreinem Halbmetall, insbesondere von Silizium, verbessert werden, ohne dass hierfür besonders viel Energie eingesetzt werden muss.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist außerdem dazu in der Lage eine erhöhte Reinheit der hergestellten Halbmetalle, insbesondere von Silizium, zu erreichen.

Des Weiteren wird ein kontinuierlicher Betrieb ermöglicht, was zu einer Maximierung der Betriebszeit führt.

10 Darüber hinaus kann das erfindungsgemäße Verfahren sehr einfach und kostengünstig durchgeführt werden.

Darüber hinaus kann das Verfahren mit relativ wenigen Verfahrensschritten durchgeführt werden, wobei dieselben einfach und reproduzierbar sind.

Weiterhin ist die Durchführung des Verfahrens nicht mit einer Gefährdung der
15 Umwelt oder der Gesundheit von Menschen verbunden, so dass auf den Einsatz von gesundheitlich bedenklichen Stoffen oder Verbindungen, die mit Nachteilen für die Umwelt verbunden sein könnten, im Wesentlichen verzichtet werden kann.

Der Möller wird gemäß der vorliegenden Erfindung während der carbothermischen Reduktion durch hubartige mechanische Einwirkungen aufgelockert. Unter einer
20 Auflockerung des Möllers mittels einer hubartigen mechanischen Einwirkung versteht man gemäß der vorliegenden Erfindung einen Verfahrensschritt, bei dem ein Gegenstand in den Möller gestoßen wird, um eine Verkleinerung der Rohstoffe zu bewirken, die insbesondere durch austretende Reaktionsgase, beispielsweise SiO zu Verklumpungen neigen. Dies kann auch als Stochern oder Stoßen mit einem
25 vorzugsweise länglichen, spitzen Gegenstand angesehen werden. Durch diese mechanische Einwirkung können die Reaktionsgase überraschend über einen besonders langen Zeitraum in praktikabler Verweilzeit durch die Möllerschüttung

- 6 -

gelangen, so dass reaktionsfähige Gase, beispielsweise SiO im Falle der Herstellung von reinem Silizium überwiegend auskondensieren können, ohne dass die Kanäle vollständig verstopfen. Diese Auflockerung des Möllers kann manuell oder maschinell ausgeführt sein.

- 5 Hierdurch kann ein erhöhter Reaktionsumsatz, insbesondere von metastabilen gasförmigen Zwischenprodukte, z.B. im Falle der Siliziumherstellung von Siliziummonoxid (SiO) und Siliziumkarbid (SiC), erreicht werden, wodurch vor allem das SiO mittels einer stattfindenden Disproportionierungsreaktion die Ausbeute an hochreinem Silizium durch das erfindungsgemäße Verfahren erhöht.
- 10 Es kann ferner erfindungsgemäß vorgesehen sein, dass die hubartige mechanische Einwirkung über eine Fläche von höchstens 10^4cm^2 bevorzugt von höchstens 10^3cm^2 , besonders bevorzugt von höchstens 10^2cm^2 erfolgt.

Hierbei kann die Fläche eine einzelne Fläche oder eine Vielzahl einzelner kleinerer Flächen umfassen. Ferner kann diese Fläche eine Vielzahl an geometrischen

- 15 Grundformen einnehmen, bevorzugterweise eine quadratische, rechteckige oder runde Grundform, besonders bevorzugterweise eine runde beziehungsweise ovale Grundform die bspw. als Bündel ausgeführt sein kann.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann es weiterhin vorgesehen, dass die mechanische Einwirkung mit einer Eindringtiefe im Bereich von

20 0,01m bis 3m, vorzugsweise 5 bis 200cm, bevorzugt von 10 bis 100 cm, besonders bevorzugt von 10 bis 71 cm erfolgen. Diese Eindringtiefen hängen natürlich von der technischen Größe des Ofengfäßes ab, wobei sich natürlich die Vorzugsbereiche verschieben.

- Überraschende Vorteile können insbesondere erzielt werden, falls die Eindringtiefe
- 25 bis zu einem Abstand von minimal 184 cm, bevorzugt von minimal 75 cm, besonders bevorzugt von minimal 26 cm über dem unteren Ende des im Reaktor befindlichen Möllers beträgt. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass sich der Deckenbereich des im

- 7 -

Bereich der Elektroden vorhandenen Hohlraums bzw. Kaverne dynamisch ändern kann bzw. ändert.

Ferner verbleibt hierbei zu berücksichtigen, dass sich der untere Bereich des Möllers (Bodenbereich) im Verlaufe des Verfahrens naturgemäß in einem flüssigen Zustand, nämlich einer Siliziumschmelze, befinden wird. Folglich wird als das untere Ende des Möllers erfindungsgemäß die Grenze innerhalb des Möllers verstanden, die die bereits geschmolzenen unteren Bereiche von den oberen Bereichen des Möllers abgrenzt, die sich noch in einem nicht geschmolzenen Zustand befinden. Durch Abstechen des Silizium-Bades kann diese Grenze entsprechend schwanken.

- 10 Von Vorteil ist es hierbei, wenn die Höhe des Möllers im Lichtbogenofen im Bereich von 1 bis 430 cm, besonders bevorzugt im Bereich von 10 bis 83 cm liegt – wobei auch hier darauf hingewiesen wird, dass sich die Vorzugsbereiche in Abhängigkeit von der Größe des Ofengefäßes ändern. Eine Möllerhöhe zwischen 10 und 83 cm ist bspw. für ein Ofengefäß mit ca. 150 cm Durchmesser und einer 500 kW
- 15 Elektrodenkonfiguration besonders geeignet. Die Höhe des Möllers bezieht sich auf den Abstand zwischen Bodenelektrode und dem von derselben am weitesten entfernten Rohstoff in vertikaler Richtung.

- Eine erfindungsgemäße hubartige mechanische Einwirkung wird in einer bevorzugten Ausführungsform mit mindestens einem länglichen, stiftförmigen
- 20 Stoßwerkzeug und/oder Pickwerkzeug bewirkt.

- Überraschende Vorteile können erzielt werden, falls die hubartige mechanische Einwirkung mit einer Kraft von bis zu 10^6 Newton erfolgt. Ferner kann vorgesehen sein, dass die mechanische Einwirkung vorzugsweise mit einer Kraft im Bereich von 10 Newton bis 10^5 Newton erfolgt. Diese Angabe trägt dem Umstand Rechnung,
- 25 dass aufgrund der hohen Möllertemperatur sowie der hohen Temperaturgradienten darin, dem Möller zur Schmelzzone hin eine immer geringer werdende Viskosität eigen ist. Dadurch kann vereinfacht beobachtet werden, dass der mechanische Eindringvorgang in den Möller relativ unabhängig von der Stempelfläche erfolgen

- 8 -

kann. Hierbei bleibt zu berücksichtigen, dass es natürlich zu einem Versintern des Möllers kommen kann (bspw. zu fette Fahrweise, die mit SiC-Bildung einher geht oder durch lokales Abkühlen bspw. am kalten Randbereich des Möllers, aber insbesondere im Deckenbereich des Möllers). Hier lässt sich wegen der hohen

5 Viskosität des Möllers dann eine Druckabhängigkeit beobachten.

Vorteilhaft ist dann eine mechanische Einwirkung mit hohem punktuellen Druck einem Druck im Bereich von 10 bis 10^6 Newton/cm^2 (1 bar bis 10^5 bar), bevorzugt im Bereich von 10^2 bis 10^5 Newton/cm^2 (10 bar bis 10^4 bar) und besonders bevorzugt im Bereich von 10^2 bis 10^3 Newton/cm^2 (10 bar bis 100 bar) erfolgt.

10 In einer bevorzugten Ausführungsform des vorliegenden Verfahrens erfolgt die mechanische Einwirkung mit einer Frequenz zwischen 100 kHz und 10^{-8} Hz , bevorzugt mit einer mittleren Frequenz von 1 Hz bis $0,01 \text{ Hz}$, besonders bevorzugt von $0,1 \text{ Hz}$ bis $5 \cdot 10^{-2} \text{ Hz}$. Die Abweichungen hierbei richten sich jedoch immer nach den betrieblichen Gegenbenheiten am Ofengefäß selbst. Es kann durchaus
15 vorkommen, dass bei temporärer Änderung der Rezeptur häufiger oder weniger häufig mechanisch auf und/oder in den Möller eingewirkt werden muss oder sollte.

Ein erfindungsgemäßes Werkzeug für eine im Verfahren vorgesehene hubartige mechanische Einwirkung weist hierbei eine Gesamtlänge von $0,1 \text{ m}$ bis 10 m , bevorzugt von $0,5 \text{ m}$ bis 5 m , besonders bevorzugt von $0,6 \text{ m}$ bis 2 m , und eine
20 Gesamtbreite von $0,1 \text{ m}$ bis 10 m , bevorzugt von $0,5$ bis 5 , besonders bevorzugt von 1 bis 3 ; bei einer Gesamthöhe des Ofengefäßes (Reaktors) von ca. 10 m , bevorzugt von 5 m , besonders bevorzugt von 2 m , sowie bei einer Gesamtausdehnung des Möllers von dessen unteren Ende bis zu dem am weitesten entfernten oberen Punkt des Möllers in vertikaler Richtung von $0,5 \text{ m}$ bis 8 m , bevorzugt von $0,6 \text{ m}$ bis 6 m ,
25 besonders bevorzugt von $0,7 \text{ m}$ bis 3 m auf.

Es kann ferner bevorzugt sein, dass die mechanische Einwirkung mit einer hydraulischen Kraftübertragung bewirkt wird, vorzugsweise mittels einer Art

Meiselbaggers oder dem Fachmann bekannte Nickwippe wie sie dem Prinzip nach aus der Ölförderung bekannt ist.

Es kann erfindungsgemäß vorgesehen sein, dass die hubartige mechanische Einwirkung sich am Grafitationsfeld ausrichtet; hierbei sind Abweichungen in einem Winkel von 0° bis 80°, bevorzugt in einem Winkel von 0° bis 70°, besonders bevorzugt in einem Winkel von 0° bis 40°. Die Winkelbeziehung zwischen mechanischer Einwirkung durch Kraft- oder Impulsvektor in den Möller innerhalb des Ofengefäßes bzw. Reaktors kann auch in Bezug auf die Bewegungsrichtung des Möllers gemessen werden.

- 10 Ein solches mechanisches Einwirk-Werkzeug sollte hierbei auf Grund der hohen thermischen und mechanischen Belastung sowie der geforderten Reinheit des Zielproduktes, insbesondere von Silizium, mechanisch-statisch geeignet konstruiert und ausgeführt sein.

- 15 Hierunter ist zu verstehen, dass die Fläche, über die die mechanische Einwirkung erfolgt aus Materialien gefertigt werden muss, die keine Verunreinigung des Halbmetails auf einen unzulässigen Wert bewirkt und den Bedingungen widersteht, die in dem Bereich vorliegen, in den die mechanische Einwirkung erfolgt. Demgemäß sind viele Metalle, wie z. B. Eisen oder Stähle, wegen der daraus resultierenden Metallkontaminationen im Zielprodukt, insbesondere im Silizium, als Werkstoff
20 vielfach wenig geeignet, um die Oberfläche des Werkzeugs zu bilden, mit dem die mechanische Einwirkung erfolgt.

- Demgemäß sollten die Materialien, die für diese Werkzeuge in Betracht kommen, gegenüber den jeweiligen Reaktanden bei den gegebenen Temperaturbedingungen möglichst inert sein sollten. Zu diesen Materialien zählen insbesondere
25 kohlenstoffhaltige Materialien wie z.B. Grafite von der Firma SGL, bevorzugt Elektrodengrafite oder Nukleargrafite, die nachgereinigt sein können, besonders bevorzugt isostatisch verpresster Graphit, Oxide, Nitride und Carbide. Ferner müssen die Materialien, die für diese Werkzeuge in Betracht kommen sollen, eine

- 10 -

Erweichungstemperatur, gemessen in dem Fachmann bekannter Art und Weise in Anlehnung an DIN 51730 (Erweichungstemperaturmessung für Kohlerückstände) von mindestens 800°C, bevorzugt von mindestens 1400°C, besonders bevorzugt von mindestens 1800°C aufweisen. Graphit weist deutlich höhere Temperaturfestigkeiten auf.

Weiterhin sollten die Materialien, die für diese Werkzeuge in Betracht kommen, einer hohen Druckbelastung, insbesondere bei den gegebenen dynamischen Temperaturbedingungen zeigen, wobei diese bevorzugt mindestens 1 Newton/cm², besonders bevorzugt mindestens 10 Newton/cm², gemessen in Anlehnung an die bekannten Normen bspw. DIN 51730 beträgt. Weiterhin sollte das Material eine ausreichende Elastizität bzw. hohe Viskositäten aufweisen, um den Impulsförmigen und/oder den Stoßbelastungen zu widerstehen, die bei der Einwirkung in den (inhomogenen) Möllern auftreten.

Es kann deswegen erfindungsgemäß bevorzugt sein, dass das zumindest eine Stoßwerkzeug und/oder Pickwerkzeug aus zumindest einem nahezu inerten, vorzugsweise hochreinen Material besteht.

Besonders bevorzugt kann es hierbei sein, dass das zumindest eine Stoßwerkzeug und/oder Pickwerkzeug aus Graphit, Siliziumkarbid, Siliziumnitrid und/oder einer Mischung aus zumindest zwei dieser Materialien besteht.

Als hochreines Siliziumkarbid (SiC) wird hierbei ein Siliziumkarbid aufgefasst, dass neben Siliziumkarbid gegebenenfalls auch Kohlenstoff insbesondere als C-Matrix und/oder Siliziumoxid, wie Si_yO_z mit y = 1,0 bis 20 und z = 0,1 bis 2,0, insbesondere als Si_yO_z-Matrix mit y = 1,0 bis 20 und z = 0,1 bis 2,0, besonders bevorzugt als SiO₂-Matrix, sowie gegebenenfalls gewisse Mengen an Silizium aufweisen kann. Als hochreines Siliziumkarbid wird bevorzugt ein entsprechendes Siliziumkarbid mit einer Passivierungsschicht umfassend Siliziumdioxid aufgefasst. Gleichfalls wird als hochreines Siliziumkarbid eine hochreine Zusammensetzung angesehen, die

- 11 -

Siliziumkarbid, Kohlenstoff, Siliziumoxid sowie gegebenenfalls geringe Mengen an Silizium enthält bzw. daraus besteht.

Das beim erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Materialien vorzugsweise hochreine Graphite, Siliziumkarbide, und Siliziumnitride weisen vorteilhaft eine hohe
5 (99 %) bis höchste (99,9999 %) Reinheit auf, wobei der Gehalt an Verunreinigungen, wie B-, P-, As- sowie Al-Verbindungen, in Summe vorteilhaft ≤ 1000 Gew.-ppm, insbesondere ≤ 100 Gew.-ppm, sein sollte. Speziell bevorzugt weist das verwendete Graphit, Siliziumkarbid und/oder Siliziumnitrid für Al, B, Ca, Fe, Ni, P, Ti und Zn ein Verunreinigungsprofil aus, das dem nachfolgend für das Siliziumoxid definierten
10 Profil entspricht.

Für die Ausführung der Erfindung ist darauf hinzuweisen, dass beim Stochern mit einem geeigneten Werkzeug weniger der Druck sondern eher der Kraft und dem Impuls des Werkzeugs beim Stochervorgang funktionelle Bedeutung zukommt. Eine alternative Ausführungsform der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass
15 zumindest das eine Stoßwerkzeug und/oder Pickwerkzeug ein Verbundsystem darstellt.

Hierbei kann es ferner besonders bevorzugt sein, dass das Verbundsystem mindestens drei Bereiche umfasst, wobei ein Bereich als Kern angesehen werden kann, um den die weiteren Bereiche coaxial angeordnet sind. Hierbei sind auch
20 Hohlräume als Bereich anzusehen, über die eine Kühlung des Verbundsystems erfolgen kann.

Der Kern des Verbundsystems kann bevorzugt aus einem Metall mit einem hohen Schmelzpunkt und einer hohen Dichte, vorzugsweise Eisen oder Stahl gebildet werden.

25 Es kann ferner vorgesehen sein, dass das Verbundsystem einen Kern umfasst, der durch einen Kühlbereich mit einem inerten Gas, vorzugsweise einem Edelgas, beispielsweise Argon, kühlbar ausgestaltet ist, und die Spitze und die Ummantelung

- 12 -

des Verbundsystems aus einem inerten Material, vorzugsweise Graphit, Siliziumkarbid und/oder Siliziumnitrid, gebildet ist.

Hierbei kann es vorgesehen sein, dass der Kühlbereich mit einem Gas derart kühlbar ausgestaltet ist, dass ein Gaseinlass und ein Gasauslass am oberen Ende des Verbundsystems vorgesehen werden, so dass eine stete und ausreichende Kühlung des verwendeten zumindest einen Stoßwerkzeugs und/oder Pickwerkzeugs während des gesamten Verfahrens sichergestellt werden kann. Dies kann über eine Steuerung, die die Gaszufuhr in den Kühlbereich und die Gasableitung aus dem Kühlbereich heraus steuert und/oder regelt.

10 Besonders bevorzugt kann es hierbei vorgesehen sein, dass die Spitze und die Ummantelung des Verbundsystems aus bspw. einem Metall- und/oder Halbmethallhaltigen Gitterkern sowie gestampften Graphit besteht. Der Verbund kann ferner mit isostatisch verpresstem und/oder mit nachgereinigtem Graphit, und/oder mit Silizium infiltriertem und/oder hochreinem Siliziumkarbid gebildet und verarbeitet werden.

Das vorliegende Verfahren dient insbesondere zur Herstellung von Halbmethallen. Unter einem Halbmethall versteht man gemäß der vorliegenden Erfindung Silizium, Germanium, Arsen, Selen, Antimon, Tellur, Polonium, Astat, Mischungen davon wie z.B. SiGe aber auch die tertiären oder quadiären Verbindungshalbleiter wie bspw. Galliumarsenidantimonid, bevorzugt Silizium und Germanium und/oder Mischungen davon (Silizium-German), besonders bevorzugt Silicium. Eine halbmethallhaltige Verbindung ist demgemäß eine Substanz, die ein Halbmethall umfasst, wobei insbesondere Oxide oder andere sauerstoffhaltigen Verbindungen bevorzugt sind. Besonders bevorzugt stellt die halbmethallhaltige Verbindung Siliciumoxid, speziell bevorzugt Siliciumdioxid dar.

Ferner lassen sich durch das erfindungsgemäße Verfahren mittels der Auflockerung des Möllers die Betriebsdauer des Reduktionsofens zu erhöhen, wobei derselbe vorzugsweise über mindestens 24 Stunden, besonders bevorzugt über 72 Stunden in

- 13 -

Betrieb gehalten werden kann, ohne dass eine Unterbrechung notwendig wird, die beispielsweise wegen eventueller Verkrustungen im Reaktor vorzunehmen ist.

Erfindungsgemäß kann es hierbei vorgesehen sein, dass der Reaktor ein Lichtbogenofen und/oder Plasmaofen und/oder ein Induktionsofen ist.

- 5 Ein Lichtbogenofen beispielsweise basiert in der Regel auf einem Reaktionsraum aus Feuerfestmaterial, in dessen unteren Bereich flüssiges Silizium abgestochen oder abgelassen werden kann. Die Rohstoffe werden im oberen Bereich zugegeben in dem auch die Grafitelektroden zur Erzeugung des Lichtbogens angeordnet sind. Betrieben werden diese Öfen beispielsweise bei Temperaturen im Bereich von
- 10 1500°C bis 4000°C, vorzugsweise 1600°C bis 2600°C, besonders bevorzugt im Bereich von 1700°C bis 2100°C. Es ist dem Fachmann zudem bekannt, dass die Ofenaufbauten selbst nicht auf Dauer zu einer Kontamination des hergestellten Siliziums beitragen dürfen

- Ferner kann es vorgesehen sein, dass der Reaktionsraum als Tiegel gestaltet und
- 15 ausgeführt ist, wobei der Tiegel aus Graphit, vorzugsweise aus nachgereinigtem Graphit, gefertigt wird. Der nachgereinigte Graphit weist vorzugsweise eine hohe Reinheit auf. Die Reaktorinnenseite kann erfindungsgemäß sowohl als Modul aus Teil- bzw. Einzelelementen aufgebaut sein, als auch aus einem Stück gefertigt sein.

- Der Energieeintrag in den Reaktor erfolgt auf elektromagnetischem Wege. Bevorzugt
- 20 werden hierzu Elektroden, z. B. Plasmaelektroden aus Graphit, vorzugsweise Plasmaelektroden aus besonders reinem Graphit, eingesetzt.

- Unter einer carbothermischen Reduktion versteht man gemäß der vorliegenden Erfindung eine chemische Reduktionsreaktion, die im Falle der Herstellung von Silizium gemäß der Gleichung $\text{SiO}_2 + 2 \text{C} \rightarrow \text{Si} + 2 \text{CO}$ das Halbmetall Silizium
- 25 und/oder gemäß der Gleichung $\text{GeO}_2 + 2 \text{C} \rightarrow \text{Ge} + 2 \text{CO}$ das Halbmetall Germanium und/oder gemäß der Gleichung $\text{SiO}_2 + 3 \text{C} \rightarrow \text{SiC} + 2 \text{CO}$ das Halbmetall Siliziumcarbid erzeugt. Hierbei werden dem Reaktor üblicherweise

- 14 -

gemäß obiger Gleichung ein Siliziumoxid und eine Kohlenstoffquelle und/oder ein Germaniumoxid und eine Kohlenstoffquelle zugegeben.

Hierbei kann es erfindungsgemäß vorgesehen sein, dass das Halbmetalloxid, bevorzugt Siliziumoxid und die Kohlenstoffquelle in stückiger Form, z. B. in Form von Pellets oder Formkörpern der Größe 0,5 mm bis 25 cm, getrennt oder gemischt dem Reaktor manuell oder maschinell mit Förder- und/oder Dosiereinrichtungen, bevorzugt automatisiert, dem Reaktor zuführt.

Die Größe dieser Formkörper sowie die Form derselben sind an sich nicht kritisch, jedoch sollte gewährleistet sein, dass die bei der Umsetzung entstehenden Gase die Reaktionszone verlassen können. Demgemäß sollten die Formkörper nicht zu klein sein, so dass Gase entweichen können. Vorzugweise weisen die Formkörper eine Größe von mindestens 1 mm^3 , bevorzugt mindestens $0,1 \text{ cm}^3$, insbesondere bevorzugt mindestens 1 cm^3 , besonders bevorzugt mindestens 10 cm^3 auf.

Vorzugsweise weisen diese Pellets keine Ecken und Kanten auf, um den Abrieb zu minimieren.

Geeignete Formkörper können unter anderem eine Zylinderform mit abgerundeten Ecken aufweisen, die besonders bevorzugt einen Durchmesser im Bereich von 25 bis 80 mm, besonders bevorzugt 35 bis 60 mm aufweisen, bei einem Längen zu Durchmesser Verhältnis (L/D) von vorzugsweise 0,01 bis 100, insbesondere 0,1 bis 2 und besonders bevorzugt 0,5 bis 1,2. Weiterhin können bevorzugte Pellets in Form von Kegelstümpfen mit abgerundeten Ecken oder Halbkugeln vorliegen.

Weiterhin kann der optionale Zusatz von weiteren Komponenten in den Formkörpern, insbesondere hochreiner Verarbeitungshilfsstoffe, wie Press-, Tablettier- oder Extrusionshilfsstoffe, wie Graphit vorgesehen sein.

Es kann in einer besonders bevorzugten Ausführungsform vorgesehen sein, dass das Halbmetall Silizium ist und die halbmetallhaltige Verbindung Siliziumdioxid umfasst. Siliziumoxid bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt

- 15 -

SiO_x mit $x = 0,5$ bis $2,5$, bevorzugt SiO , SiO_2 , Siliziumoxid(hydrat), wässriges bzw. wasserhaltiges SiO_2 , in Form von pyrogener oder gefällter Kieselsäure, feucht, trocken oder kalziniert, beispielsweise Aerosil® oder Sipernat®, oder ein Kieselsäure-Sol bzw. -Gel, poröses oder dichtes Kieselsäureglas, Quarzsand, Quarzglasfasern, 5 beispielsweise Lichtleitfasern, Quarzglasperlen, oder Mischungen aus mindestens zwei der zuvor genannten Komponenten.

Die Größe der Formkörper, bevorzugt der Siliziumoxid-Formkörper, besonders bevorzugt der SiO_2 -Formkörper ist bevorzugt im Bereich von $0,001$ bis $100\,000\text{ cm}^3$, insbesondere $0,01$ bis $10\,000\text{ cm}^3$, besonders bevorzugt $0,1$ bis $1\,000\text{ cm}^3$, speziell 10 bevorzugt 1 bis 100 cm^3 . Die Größe hängt direkt von der Prozessführung ab. Die Formen können je nach Verfahren und technischen Gesichtspunkten angepasst sein, beispielsweise als in Art eines Schotters oder Kies, wobei ein kiesförmiges Brikett bei Zuführung durch ein Rohr bevorzugt ist. Ein Schotter kann bei direkter Zugabe von Vorteil sein.

15 Ferner ist der Einsatz eines porösen Formkörpers, der mindestens eine halbmethallhaltige Verbindung umfasst, in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens vorgesehen.

Vorzugsweise haben diese porösen Formkörper, die bevorzugt SiO_2 aufweisen, eine Porengröße zwischen $10\text{ }\mu\text{m}$ und 20 mm , bevorzugt zwischen $0,1\text{ mm}$ und 5 mm .

20 Die Porosität des porösen Formkörpers, der vorzugsweise SiO_2 umfasst, kann auf den Einsatzzweck abgestimmt werden, wobei eine geringere Porosität zu einem stabileren Formkörper führt, der jedoch eine relativ geringe Oberfläche aufweist, die mit einer Kohlenstoffquelle, beispielsweise einem Industrieruß, in Kontakt gebracht werden kann. Im Allgemeinen kann der poröse Formkörper eine Porosität im Bereich 25 von $0,01$ bis $0,99$, insbesondere im Bereich von $0,1$ bis $0,9$, bevorzugt $0,2$ bis $0,85$, vorzugsweise $0,3$ bis $0,8\text{ g/cm}^3$ aufweisen.

Weiterhin kann die spezifische Oberfläche von bevorzugten Formkörpern im Bereich von 10 bis $1000\text{ m}^2/\text{g}$, insbesondere im Bereich von 10 bis $800\text{ m}^2/\text{g}$, vorzugsweise

im Bereich von 30 bis 500 m²/g und besonders bevorzugt im Bereich von 40 bis 100 m²/g liegen, gemessen gemäß dem BET-Verfahren. Die spezifische Stickstoff-Oberfläche (im Folgenden BET-Oberfläche genannt) des Formkörpers wird gemäß ISO 9277 als Multipoint-Oberfläche bestimmt. Als Messgerät dient das

- 5 Oberflächenmessgerät TriStar 3000 der Firma Micromeritics. Die BET-Oberfläche wird üblicherweise in einem Partialdruckbereich von 0,05 – 0,20 des Sättigungsdampfdruckes des flüssigen Stickstoffs bestimmt. Die Probenvorbereitung erfolgt bspw. durch Temperierung der Probe für eine Stunde bei 160 °C unter Vakuum in der Ausheizstation VacPrep 061 der Firma Micromeritics.
- 10 Bevorzugte SiO₂-Formkörper, insbesondere poröse SiO₂-Formkörper können mit Vorteil aus SiO₂-Massen erhalten werden, die im Zusammenhang mit der Herstellung und Weiterverarbeitung von metallischem Silizium Verwendung finden.

- In einer bevorzugten Ausführungsform können hierbei die Formen aus textilähnlichen Geweben oder Netzen, die aus hochtemperaturfesten, reinen Kunststoffen (Silikon,
- 15 PTFE, POM, PEEK), Keramik (SiC, Si₃N₄), Kohlenstofffasern, Graphit in all seinen Darstellungsformen, Metallfasern mit geeigneter hochreiner Beschichtung und/oder Quarzglas und/oder im Verbund mit Glasfasern und/oder Kohlenstofffasern bestehen und/oder hergestellt werden. Die Formen sind in einer besonders bevorzugten Ausführungsform segmentiert, was eine besonders einfache Entformung erlaubt.

- 20 Die hohe Permeabilität von Wasserdampf und/oder flüssigem Wasser durch das Gewebe verbessert das Trockungsverhalten des Formkörpers erheblich. Das textile Verhalten der Form hat ferner überraschend die Eigenschaften, dass ein spannungsfreies Schrumpfen des gegossenen Formkörpers während des Trocknungsprozesses möglich wird, was eine besonders einfache Entformung ohne
- 25 Bruch erlaubt.

Bevorzugt setzt man Siliziumdioxide mit einer mittleren Teilchengröße von 10 nm bis 1 mm, insbesondere von 1 bis 500 µm, ein. Auch hier kann die Bestimmung der Teilchengröße u. a. mittels TEM (Transelektronenmikroskopie), REM (Rasterelek-

- 17 -

tronenmikroskopie) oder Lichtmikroskopie erfolgen. Die zuvor dargelegten Siliziumoxid-Formkörper können aus diesen Teilchen durch Extrusion, Pelletierung oder Kompaktierung, gegebenenfalls unter Verwendung von Hilfsstoffen hergestellt werden. Hierzu sind neben dem zuvor genannten Gießprozess in Fromen alle dem
5 Fachmann bekannten weiteren Formgebungsprozesse anwendbar. Geeignete Verfahren wie z. B. Brikettierung, Extrusion, Pressen, Tablettieren, Pelletieren, Granulierung sowie weitere an sich bekannte Verfahren sind dem Fachmann ebenfalls hinlänglich bekannt. Um stabile Formkörper zu erhalten kann z. B. Kohlenhydratlösung oder Melasse oder Ligninsulfonat oder Pentalaug (Abfalllaug
10 aus der Pentaerythrit-Herstellung) oder Polymerdispersionen wie z. B. Polyvinylalkohol, Polyethylenoxid, Polyacrylat, Polyurethan, Polyvinylacetat, Styrolbutadien, Styrolacrylat, Naturlatex, oder Gemische davon als Binder zugesetzt werden.

Ein reines Halbmetall, bevorzugt reines Siliziumoxid, besonders bevorzugt reines
15 Siliziumdioxid, kennzeichnet sich dadurch, dass es einen Gehalt, gemessen mittels IPC-MS und dem Fachmann bekannter Probenaufbereitung an:

- a. Aluminium kleiner gleich 1000 ppm oder bevorzugt zwischen 50 ppm und 0,0001 ppm;
- b. Bor kleiner 10 ppm bis 0,0001 ppm;
- 20 c. Calcium kleiner 9 ppm, bevorzugt zwischen 2 ppm und 0,0001 ppm;
- d. Eisen kleiner gleich 45 ppm, bevorzugt zwischen 10 ppm und 0,0001 ppm;
- e. Nickel kleiner gleich 10 ppm, bevorzugt zwischen 5 ppm und 0,0001 ppm;
- f. Phosphor kleiner 10 ppm bis 0,0001 ppm;
- g. Titan kleiner gleich 20 ppm, bevorzugt kleiner gleich 3 ppm bis 0,0001 ppm;
- 25 h. Zink kleiner gleich 3 ppm, bevorzugt kleiner gleich 1 ppm bis 0,0001 ppm;
- i. Zinn kleiner gleich 10 ppm, bevorzugt kleiner gleich 3 ppm bis 0,0001 ppm aufweist.

- 18 -

Ein hochreines Halbmetall, bevorzugterweise ein hochreines Siliziumoxid, besonders bevorzugt hochreines Siliziumdioxid, kennzeichnet sich dadurch, dass die Summe der o. g. Verunreinigungen (a-i) kleiner 1000 ppm, bevorzugt kleiner 100 ppm, besonders bevorzugt kleiner 10 ppm, ganz besonders bevorzugt kleiner 5 ppm, speziell bevorzugt zwischen 0,5 bis 3 ppm und ganz speziell bevorzugt zwischen 1 bis 3 ppm, beträgt. Wobei für jedes Metall-Element eine Reinheit im Bereich der Nachweisgrenze angestrebt werden kann. Die Angaben in ppm, beziehen sich auf das Gewicht.

Die Bestimmung von Verunreinigungen wird mittels ICP-MS/OES

(Induktionskopplungsspektrometrie – Massenspektrometrie/optische Elektronenspektrometrie) sowie AAS (Atomabsorptionsspektroskopie) durchgeführt.

Bevorzugt verwendet man beim erfindungsgemäßen Verfahren Siliziumdioxide mit einer inneren Oberfläche von 0,1 bis 1000 m²/g, besonders bevorzugt von 10 bis 500 m²/g, insbesondere von 50 bis 400 m²/g. Die Bestimmung der inneren bzw. speziellen Oberfläche kann beispielsweise nach dem BET-Verfahren erfolgen (DIN ISO 9277).

Neben dem Halbmetall, bevorzugterweise dem Siliziumoxid, wird dem Reduktionsofen eine Kohlenstoffquelle, wie zum Beispiel Graphit (aktivierter Kohlenstoff), Koks, Kohle, Ruß, Carbon-Black, Thermalruß, pyrolysiertes Kohlenhydrat, insbesondere pyrolysiertes Zucker, zugeführt werden.

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Kohlenstoffquelle weist vorteilhaft eine hohe (99 %) bis höchste (99,9999 %) Reinheit auf, wobei der Gehalt an Verunreinigungen, wie B-, P-, As- und/oder Al-Verbindungen, in Summe vorteilhaft ≤ 10 Gew.-ppm, insbesondere ≤ 1 Gew.-ppm, sein sollte. Speziell bevorzugt weist die verwendete Kohlenstoffquelle für Al, B, Ca, Fe, Ni, P, Ti und Zn ein Verunreinigungsprofil aus, das dem beispielhaft genannten für das Siliziumoxid definiertem Profil entspricht.

- 19 -

Besonders bevorzugt werden Ruße verwendet, welche nach dem Furnaceruß Verfahren, dem Gasruß Verfahren, dem Flammruß- Acetylenruß- oder dem Thermalrußverfahren hergestellt wurden. Diese Verfahren zur Herstellung von Ruß (Carbon Black) sind dem Fachmann hinlänglich bekannt. Als Verfahren zur

5 Herstellung von Rußen ist z. B. das Gasruß-Verfahren (DRP 29261, DE-PS 2931907, DE-PS 671739, Carbon Black, Prof. Donnet, 1993 by MARCEL DECCER, INC, New York, Seite 57 ff.) bekannt, bei dem ein mit Öldämpfen beladenes wasserstoffhaltiges Traggas an zahlreichen Austrittsöffnungen in Luftüberschuss verbrannt wird. Die Flammen schlagen gegen wassergekühlte Walzen, was die

10 Verbrennungsreaktion abbricht. Ein Teil des im Flammeninneren gebildeten Rußes schlägt sich auf den Walzen nieder und wird von diesen abgeschabt. Der im Abgasstrom verbleibende Ruß wird in Filtern abgetrennt. Ferner ist das Channelruß-Verfahren (Carbon Black, Prof. Donnet, 1993 by MARCEL DECCER, INC, New York, Seite 57 ff.) bekannt, bei dem eine Vielzahl von Erdgas gespeisten kleinen Flammen

15 gegen wassergekühlte Eisenrinnen (Channels) brennen. Der an den Eisenrinnen abgeschiedene Ruß wird abgeschabt und in einem Trichter aufgefangen. Übliche Reaktoren zur Herstellung von Ruß werden bei Prozesstemperaturen von 1200 bis über 2200 °C in der Brennkammer betrieben. Das erfindungsgemäße Verfahren umfasst generell alle Ruß Herstellungsverfahren und Öfen, die zur Ruß Herstellung

20 geeignet sind. Ferner geeignet sind auch alle Verfahren und Öfen zur Kohlenstoffgewinnung. Die Öfen können wiederum mit verschiedenen Brennertechnologien ausgestattet sein. Ein Beispiel dafür ist die Klasse der Plasmabrenner wie Z.B. der Hüls' er Lichtbogenofen (Lichtbogen). Für die Auswahl des Brenners ist es entscheidend, ob eine hohe Temperatur in der Flamme oder eine

25 fette Flamme erzeugt werden soll. Als Aggregate können die Reaktoren die folgenden Brenner umfassen: Gasbrenner mit integriertem Verbrennungsluftgebläse, Gasbrenner für verdrahten Luftstrom, Kombinationsgasbrenner mit Gaseindüsung über periphere Lanzen, Hochgeschwindigkeitsbrenner, Schoppe-Impulsbrenner, Paralleldiffusionsbrenner, kombinierte Öl-Gas-Brenner, Stoßofenbrenner,

30 Verdampfungsölbrenner, Brenner mit Luft- oder Dampfzerstäubung,

- 20 -

Flachflammenbrenner, gasbeheizte Mantelstrahlrohre, sowie alle Brenner und Reaktoren, die sich zur Herstellung von Ruß oder zur Pyrolyse von organischen Rohstoffen wie z.B. und in einer Ausführungsvariante bevorzugt von Kohlenhydraten eignen.

- 5 Bevorzugt verwendet man beim erfindungsgemäßen Verfahren Kohlenstoff, Koks und/oder Ruß (Carbon Black) bspw. einen Flammruß oder einen Gasruß oder einen Furnaceruß. Ganz besonders bevorzugt wird Kohlenstoff, der aus der Gasphase abgeschieden wird (z.B. Gasruße) verwendet. Ebenfalls ganz besonders bevorzugt wird Kohlenstoff mit niedriger Partikelstruktur bspw. Furnaceruße oder oxidierte
10 Furnaceruße, , d.h. einer DBP von kleiner gleich 75 ml/(100g) verwendet.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise verwendete Kohlenstoffquelle kann bevorzugt eine innere Oberfläche von 1 bis 1000 m²/g, besonders bevorzugt von 5 bis 800 m²/g, insbesondere von 10 bis 700 m²/g aufweisen. Die Bestimmung der inneren bzw. speziellen Oberfläche erfolgt nach dem BET-Verfahren (ASTM D
15 6556).

Weiterhin bevorzugt kann die im erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Kohlenstoffquelle eine STSA-Oberfläche von 1 bis 600 m²/g, besonders bevorzugt von 5 bis 500 m²/g, insbesondere von 10 bis 450 m²/g aufweisen. Die Bestimmung der STSA-Oberfläche erfolgt nach der ASTM D 6556.

- 20 Ebenfalls bevorzugt weist die im erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Kohlenstoffquelle eine DBP-Aufnahme von 10 bis 300 ml/(100g), besonders bevorzugt von 20 bis 250 ml/(100g), insbesondere von 30 bis 200 ml/(100g) auf. Die Bestimmung der DBP-Aufnahme erfolgt nach der ASTM D 2414. Insbesondere im Fall von Furnacerußen oder oxidierten Furnacerußen hat es sich als besonders
25 vorteilhaft erwiesen, wenn diese eine eher niedrige Struktur, d.h. eine DBP-Aufnahme von weniger als 75 ml/(100g), bevorzugt 10 bis 75 ml/(100 g), besonders bevorzugt 20 bis 60 ml/(100 g) aufweisen.

- 21 -

Weiterhin hat es sich gezeigt, dass der pH-Wert der erfindungsgemäß verwendeten Kohlenstoffquelle, gemessen nach der ASTM D 1512 bevorzugt kleiner gleich 11 besonders bevorzugt 1 bis 10 sein sollte.

In einer speziellen Ausführungsform weist die erfindungsgemäß verwendete Kohlenstoffquelle eine Kombination der zuvor genannten physikalisch-chemischen Eigenschaften auf.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform kann als Kohlenstoffquelle eine Hydroxygruppen-haltige Kohlenstoffverbindung eingesetzt werden. Hydroxygruppen-haltige Kohlenstoffverbindungen umfassen hierbei Kohlenhydrate, insbesondere Zucker, oder Derivate derselben, beispielsweise Zuckeralkohole, vor allem reduzierte Zuckeralkohole, wie z.B. Sorbit, oder hochsiedende Alkohole mit zumindest zwei Hydroxygruppen und Mischungen dieser Verbindungen.

Als Kohlenhydrat bzw. Komponente des Kohlenhydratgemischs kann man beim erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt Monosaccharide, d. h. Aldosen oder Ketosen, wie Triosen, Tetrosen, Pentosen, Hexosen, Heptosen, besonders Glucose sowie Fruktose, aber auch entsprechende auf besagten Monomeren basierende Oligo- und Polysaccharide, wie Lactose, Maltose, Saccharose, Raffinose, - um nur einige oder deren Derivate zu nennen - bis hin zur Stärke, einschließlich Amylose und Amylopektin, den Glykogenen, den Glycosanen und Fructosanen, - um nur einige Polysaccharide zu nennen -, einsetzen.

Zur Durchführung des vorliegenden Verfahrens kann bevorzugt eine Vorrichtung eingesetzt werden, die einen Reaktor umfasst, der mindestens einen Bereich umfasst, der mit einem Möller beschickbar ist, und ein längliches, stiftförmiges, hubartig bewegliches Werkzeug umfasst, welches in den Bereich, der mit einem Möller beschickbar ist, ein- und ausfahrbar ausgestaltet ist.

Weitere Einzelheiten zu den Werkzeugen, die ein- und ausfahrbar ausgestaltet sind, und somit hubartige mechanische Einwirkungen zur Auflockerung eines Möllers vornehmen können, wurden zuvor bei der Beschreibung des erfindungsgemäßen

- 22 -

Verfahrens vorgenommen, so dass hierauf Bezug genommen wird, um Wiederholungen zu vermeiden.

Für das aus dem Reaktor zu entnehmende bzw. entnommene Silizium sind ebenfalls Vorrichtungen zu verwenden, die sich inert gegenüber dem erzeugten Silizium verhalten, so dass diese die Siliziumschmelze nicht kontaminieren.

Es kann in einer bevorzugten Ausführungsform vorgesehen sein, dass das Werkzeug in einem Winkel von 0° bis 80°, bevorzugt in einem Winkel von 0° bis 70°, besonders bevorzugt in einem Winkel von 0° bis 40°, gemessen in Bezug auf die Bewegungsrichtung des Möllers in den Bereich, der mit einem Möller beschickbar ist, ein- und ausfahrbar ausgestaltet ist und/oder eine elektrische Leitfähigkeit aufweist. Dadurch wird es überraschen möglich bspw. durch verschalten mit einem Netzgerät an der Spitze ein Plasma zu zünden und damit auch mit geringem Kraftaufwand oder Druck die Verkrustung aufzuschmelzen und/oder mechanisch in den Möller mit dem Werkzeug einzudringen

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von hochreinem Halbmetall mittels einer carbothermischen Reduktion in einem Reaktor, wobei der Reaktor zu Beginn zumindest mit einer halbmetallhaltigen Verbindung und zumindest mit einer Kohlenstoffquelle beschickt wird, die zusammen einen Möller bilden, dadurch gekennzeichnet, dass der Möller während der carbothermischen Reduktion durch hubartige mechanische Einwirkungen aufgelockert wird.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die hubartige mechanische Einwirkung in einem Winkel zwischen 0 und 70° bezogen auf den Graphitationsvektor erfolgt.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die mechanische Einwirkung mit einer Eindringtiefe im Bereich von 0,01m bis 3m erfolgt.
4. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die mechanische Einwirkung mit einer Kraft im Bereich von 10 Newton bis 10⁵ Newton erfolgt.
5. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die mechanische Einwirkung mit mindestens einem länglichen, stiftförmigen Stoßwerkzeug und/oder Pickwerkzeug bewirkt wird.
6. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das zumindest eine Stoßwerkzeug und/oder Pickwerkzeug aus zumindest einem inerten Material besteht.
7. Verfahren gemäß Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass das zumindest eine Stoßwerkzeug und/oder Pickwerkzeug aus Graphit, Siliziumkarbid, Siliziumnitrid und/oder einer Mischung aus zumindest zwei dieser Materialien besteht.

- 24 -

8. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das zumindest eine Stoßwerkzeug und/oder Pickwerkzeug ein Verbundsystem darstellt.
- 5 9. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Verbundsystem mindestens drei Bereiche umfasst, wobei ein Bereich als Kern angesehen werden kann, um den die weiteren Bereiche coaxial angeordnet sind.
- 10 10. Verfahren gemäß Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Verbundsystem einen Kern, umfassend mindestens ein Metall, aufweist, der durch einen Kühlbereich mit einem Gas, vorzugsweise Argon, kühlbar ausgestaltet ist, und die Spitze und die Ummantelung des Verbundsystems aus einem inerten Material gebildet ist.
- 15 11. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die mechanische Einwirkung mit einer hydraulischen Kraftübertragung bewirkt wird, vorzugsweise mittels eines Meiselbaggers.
12. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Halbmetail Silizium ist und die halbmetailhaltige Verbindung Siliziumdioxid umfasst.
- 20 13. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Reaktor ein Lichtbogenofen oder ein Induktionsofen ist.
14. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die mechanische Einwirkung mit einer Frequenz zwischen 100 kHz und 10^{-8} Hz erfolgt.
- 25 15. Vorrichtung zur Durchführung eines Verfahrens gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Vorrichtung einen Reaktor umfasst, der mindestens einen Bereich umfasst, der mit einem

- 25 -

Möller beschickbar ist, und ein längliches, stiftförmiges, hubartig bewegliches Werkzeug umfasst, welches in den Bereich, der mit einem Möller beschickbar ist, ein- und ausfahrbar ausgestaltet ist.

- 5 16. Vorrichtung gemäß Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Werkzeug in einem Winkel von 0 bis 80°, gemessen in Bezug auf die Bewegungsrichtung des Möllers in den Bereich, der mit einem Möller beschickbar ist, ein- und ausfahrbar ausgestaltet ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/052368

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C01B33/025 C22B1/245
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 C22B

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 practicable, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, 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	DE 34 39 550 A1 (SIEMENS AG [DE]) 30 April 1986 (1986-04-30) page 3, line 11 - page 4, line 10 -----	1-16
A	DE 30 13 319 A1 (DOW CORNING) 16 October 1980 (1980-10-16) claims 1,4,5 -----	1-16
A	CN 2 283 189 Y (ZHANG WEIZHONG [CN]) 3 June 1998 (1998-06-03) abstract -----	1-16



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 application or patent 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

15 April 2013

Date of mailing of the international search report

06/06/2013

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

Werner, Håkan

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/052368

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 3439550	A1	30-04-1986	NONE
DE 3013319	A1	16-10-1980	AU 523622 B2 05-08-1982
		AU 5095879 A	16-10-1980
		BE 879715 A1	15-04-2013
		CA 1136382 A1	30-11-1982
		DE 3013319 A1	16-10-1980
		FR 2453827 A1	07-11-1980
		GB 2046232 A	12-11-1980
		JP S55136116 A	23-10-1980
		NL 7907282 A	14-10-1980
		NO 793270 A	14-10-1980
		SE 438667 B	29-04-1985
		SE 7907715 A	12-10-1980
		US 4247528 A	27-01-1981
CN 2283189	Y	03-06-1998	NONE

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C01B33/025 C22B1/245
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C01B C22B

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, CHEM ABS Data, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 34 39 550 A1 (SIEMENS AG [DE]) 30. April 1986 (1986-04-30) Seite 3, Zeile 11 - Seite 4, Zeile 10 -----	1-16
A	DE 30 13 319 A1 (DOW CORNING) 16. Oktober 1980 (1980-10-16) Ansprüche 1,4,5 -----	1-16
A	CN 2 283 189 Y (ZHANG WEIZHONG [CN]) 3. Juni 1998 (1998-06-03) Zusammenfassung -----	1-16



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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 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

15. April 2013

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

06/06/2013

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

Werner, Håkan

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/052368

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 3439550	A1	30-04-1986	KEINE
DE 3013319	A1	16-10-1980	AU 523622 B2 05-08-1982
		AU 5095879 A	16-10-1980
		BE 879715 A1	15-04-2013
		CA 1136382 A1	30-11-1982
		DE 3013319 A1	16-10-1980
		FR 2453827 A1	07-11-1980
		GB 2046232 A	12-11-1980
		JP S55136116 A	23-10-1980
		NL 7907282 A	14-10-1980
		NO 793270 A	14-10-1980
		SE 438667 B	29-04-1985
		SE 7907715 A	12-10-1980
		US 4247528 A	27-01-1981
CN 2283189	Y	03-06-1998	KEINE