

(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  
24. Dezember 2014 (24.12.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2014/202459 A1**

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**  
C01B 33/04 (2006.01) C23C 18/12 (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2014/062244
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**  
12. Juni 2014 (12.06.2014)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**  
102013010102.6 18. Juni 2013 (18.06.2013) DE
- (71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US):** EVONIK INDUSTRIES AG [DE/DE]; Rellinghauser Straße 1-11, 45128 Essen (DE).
- (72) **Erfinder; und**
- (71) **Anmelder (nur für US):** WÖBKENBERG, Paul Heinrich [DE/DE]; Dorfstr. 18, 27243 Hölingen (DE). PATZ, Matthias [DE/DE]; Lindhorststr. 34, 46240 Bottrop (DE). TRAUT, Stephan [DE/DE]; Gottfried-Keller-Straße 2, 45721 Haltern am See (DE). HESSING, Jutta [DE/DE]; Clemens-August-Str. 17, 46282 Dorsten (DE). MALSCH, Miriam Deborah [DE/DE]; Am Elsenbusch 8, 45356 Essen (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, IR, IS, JP, KE, KG, 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, SA, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:**  
— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)



WO 2014/202459 A1

(54) **Title:** FORMULATIONS CONTAINING HYDRIDOSILANES AND HYDRIDOSILANE OLIGOMERS, METHOD FOR PREPARING SAME AND USE THEREOF

(54) **Bezeichnung :** FORMULIERUNGEN UMFASSEND HYDRIDOSILANE UND HYDRIDOSILAN-OLIGOMERE, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRER VERWENDUNG

(57) **Abstract:** The present invention relates to formulations containing at least one hydridosilane of the generic formula  $Si_nH_{2n+2}$  where  $n = 3 - 6$  and at least one hydridosilane oligomer, a method for preparing same, and the use thereof.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft Formulierungen umfassend mindestens ein Hydridosilan der generischen Formel  $Si_nH_{2n+2}$  mit  $n = 3 - 6$  und mindestens ein Hydridosilan-Oligomer, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

## Formulierungen umfassend Hydridosilane und Hydridosilan-Oligomere, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihrer Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft Formulierungen umfassend mindestens ein niedermolekulares Hydridosilan und mindestens ein Hydridosilan-Oligomer, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihrer Verwendung, insbesondere zur Herstellung Silicium-haltiger Schichten.

Hydridosilane bzw. ihre Oligomerisate sind in der Literatur als mögliche Edukte für die Erzeugung Silicium-haltiger Schichten beschrieben.

Dabei sind unter Hydridosilanen Verbindungen zu verstehen, die im Wesentlichen lediglich Silicium- und Wasserstoffatome enthalten und die weniger als 20 Siliciumatome aufweisen. Hydridosilane können prinzipiell gasförmig, flüssig oder fest sein und sind – insbesondere 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, Cyclopentasilan und Neopentasilan genannt. Hydridosilane mit mindestens drei bzw. vier Siliciumatomen können eine lineare, verzweigte oder (ggf. bi-/poly-)cyclische Struktur mit Si-H-Bindungen aufweisen und lassen sich bevorzugt durch die jeweiligen generischen Formeln  $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$  (linear bzw. verzweigt; mit  $n = 2 - 20$ ),  $\text{Si}_n\text{H}_{2n}$  (cyclisch; mit  $n = 3 - 20$ ) oder  $\text{Si}_n\text{H}_{2(n-i)}$  (bi- bzw. polycyclisch;  $n = 4 - 20$ ;  $i = \{\text{Zahl der Cyclen}\} - 1$ ) beschreiben.

Verfahren zur Herstellung von Hydridosilanen mit mindestens 3 Siliciumatomen werden z.B. in US 6,027,705 A offenbart. Ein thermisches Verfahren zur Herstellung von Oligomerisaten von Hydridosilanen offenbart WO 2011/104147 A1. Weiterhin offenbart WO 2012/041837 A2 ein Verfahren zur Herstellung höherer Hydridosilan-Verbindungen, bei dem eine niedere Hydridosilan-Verbindung in Gegenwart eines Hydridosilan-Polymers mit mindestens 500 g/mol thermisch umgesetzt wird.

Silicium-haltige Schichten können aus der Gasphase in Vakuumkammern abgeschieden werden, z. B. über PECVD. Gasphasenverfahren sind jedoch technisch aufwendig und führen oft nicht zu Schichten gewünschter Qualität. Aus diesem Grund werden Flüssigphasenverfahren zur Herstellung Silicium-haltiger Schichten oft bevorzugt.

Der Stand der Technik beschreibt verschiedene Hydridosilan-haltige Formulierungen. So offenbart z. B. US 5,866,471 A Formulierungen enthaltend Halbleiter-Precursoren, mit denen Halbleiterschichten hergestellt werden können. Die einsetzbaren Halbleiter-Precursoren umfassen auch Hydridosilane. Auch WO 2008/137811 A2 offenbart Zusammensetzungen

5 enthaltend einen oder mehrere Halbleiter-Precursoren, die aus einer Gruppe ausgewählt werden und (Poly-)Silane umfassen. Auch US 2009/0215219 A1 offenbart ein Verfahren zur Herstellung einer Halbleiter-Schicht, bei dem eine Siliciumatom-haltige flüssige Beschichtungszusammensetzung auf ein Substrat aufgebracht wird. Die Beschichtungszusammensetzung kann ein Silan-Polymer enthalten, bei dem es sich um ein

10 Poly-Hydridosilan handeln kann. US 2010/0197102 A1 offenbart Lösungen enthaltend eine Verbindung, bei der es sich bevorzugt um ein Silan mit vier bis neun Siliciumatomen handelt. Beschichtungszusammensetzungen enthaltend ein Polysilan werden auch in EP 1 357 154 A1 beschrieben. EP 1 640 342 A1 offenbart weiterhin Silan-Polymere mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von 800 bis 5000 g/mol, die zur Herstellung Silicium-haltiger Filme eingesetzt

15 werden können. Auch JP 2008-270603 A und JP 09-45922 A offenbaren Beschichtungszusammensetzungen zur Herstellung Silicium-haltiger Filme, bei denen verschiedene Silicium-Verbindungen als Precursoren eingesetzt werden können. Gemische verschiedener Hydridosilan-Precursoren werden in den genannten Literaturstellen nicht offenbart.

20

JP 2004-134440 A offenbart Beschichtungszusammensetzungen zur Herstellung Silicium-haltiger Filme, die verschiedene Silan-Verbindungen und cyclische Silane enthalten. Auch EP 1 085 579 A1 und EP 1 087 428 A1 offenbaren Beschichtungszusammensetzungen zur Herstellung Silicium-haltiger Schichten, bei denen zwei Silicium-Precursoren eingesetzt werden.

25 Bei diesen handelt es sich um eine cyclische Silicium-Verbindung und eine dotierte Silicium-Verbindung. JP 2000-031066 A offenbart flüssige Beschichtungszusammensetzungen enthaltend ein Hydrido-Silan der generischen Formel  $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$  oder  $\text{Si}_n\text{H}_{2n}$  oder Gemische der beiden. DE 10 2010 030 696 A1 offenbart ebenfalls flüssige Beschichtungszusammensetzungen, die Hydridosilane als Silicium-Precursoren aufweisen können.

30

Beschichtungszusammensetzungen enthaltend als Silicium-Precursor ausschließlich niedermolekulare Hydridosilane haben Nachteile bei der Herstellung Silicium-haltiger Schichten. Insbesondere eignen sie sich nicht für die Herstellung sehr dünner Silicium-haltiger Schichten

(Schichten mit einer Dicke von max. 25 nm), da bei typischen Konvertierungstemperaturen das niedermolekulare Material verdampft, bevor es vernetzen kann. Aus diesem Grunde werden als Alternative oft Beschichtungszusammensetzungen enthaltend Hydridosilan-Oligomere mit hohen Molekulargewichten eingesetzt. Diese hochmolekularen Hydridosilan-Oligomere eignen sich zwar prinzipiell zur Herstellung Silicium-haltiger Schichten, sie haben jedoch den Nachteil, sich in organischen Lösemitteln nur schlecht zu lösen, was zu Nachteilen der mit ihnen hergestellten Schichten führt. Aus diesem Grund existieren im Stand der Technik Beschichtungszusammensetzungen, die neben hochmolekularen Hydridosilan-Oligomeren auch niedermolekulare Hydridosilane aufweisen, wobei letztere als Lösungsvermittler fungieren.

Im Stand der Technik sind Beschichtungszusammensetzungen zur Herstellung Silicium-haltiger Schichten beschrieben, die ein Hydridosilan-Oligomer im Gemisch mit einem cyclischen Hydridosilan enthalten (Masuda *et al.*, Thin Solid Films 520 (2012) 5091-5096). Entsprechende Beschichtungszusammensetzungen enthaltend ein cyclisches Hydridosilan haben jedoch den Nachteil, dass sie nur bei hohen Konzentrationen cyclischer Hydridosilane stabil sind. Bei niedrigen Konzentrationen cyclischer Hydridosilane werden die Formulierungen schnell trüb und eignen sich dann nicht zur Herstellung qualitativ hochwertiger Silicium-haltiger Schichten.

Es wurde weiterhin festgestellt, dass niedere Hydridosilane mit mehr als 6, insbesondere 7 bis 10 Siliciumatomen, ganz besonders solche der Formel  $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ , in Formulierungen mit Hydridosilan-Oligomeren bei der Konvertierung mit in den Schichtverbund eingebaut werden. Aufgrund dessen eignen sich diese Verbindungen in Beschichtungszusammensetzungen enthaltend Hydridosilan-Oligomere nicht zur Herstellung dünner (entsprechend Dicken kleiner gleich 25 nm) und qualitativ hochwertiger Silicium-haltiger Schichten.

Es ist somit die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, für die Herstellung dünner Silicium-haltiger Schichten geeignete Beschichtungszusammensetzungen bereitzustellen, die die vorliegenden Aufgaben lösen und insbesondere stabil sind und neben dem Hydridosilan-Oligomer eine weitere Komponente in nur geringen Anteilen erfordern.

Die vorliegende Aufgabe wird vorliegend gelöst durch die erfindungsgemäße Formulierung umfassend mindestens ein Hydridosilan und mindestens ein Hydridosilan-Oligomer, bei dem das Hydridosilan die generische Formel  $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$  mit  $n = 3$  bis 6 aufweist. Entsprechende

Formulierungen eignen sich insbesondere zur Herstellung hochqualitativer, dünner Schichten mit weniger als 25 nm Dicke, insbesondere mit Dicken von 1 - 15 nm, aus der flüssigen Phase und benetzen im Beschichtungsprozess gängige Substrate gut.

- 5 Bei der beanspruchten Formulierung handelt es sich vorliegend um eine Zusammensetzung, die mindestens ein Hydridosilan und mindestens ein Hydridosilan-Oligomer umfasst oder aus einem Gemisch der beiden besteht. Bevorzugt ist die Formulierung flüssig, da sie so besonders gut handhabbar ist. Bevorzugt handelt es sich weiterhin bei der erfindungsgemäßen Formulierung um eine Beschichtungszusammensetzung, insbesondere für Flüssigphasen- oder
- 10 CVD-Abscheidungsprozesse. Entsprechende Beschichtungszusammensetzungen haben den Vorteil, sich für die Abscheidung Silicium-haltiger Schichten, insbesondere für die genannten Prozesse, zu eignen. Ganz besonders bevorzugt ist die erfindungsgemäße Zusammensetzung eine für Flüssigphasen-Abscheidungsprozesse geeignete Beschichtungszusammensetzung.
- 15 Hydridosilane der Formel  $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$  mit  $n = 3$  bis 6 sind nicht-cyclische Hydridosilane. Die Isomere dieser Verbindungen können linear oder verzweigt sein. Bevorzugte nicht-cyclische Hydridosilane sind Trisilan, iso-Tetrasilan, n-Pentasilan, 2-Silyl-Tetrasilan und Neopentasilan, deren Formulierungen zu besonders dünnen Schichten führen. Ebenfalls bevorzugt handelt es sich bei dem Hydridosilan der genannten generischen Formel um ein verzweigtes Hydridosilan,
- 20 das zu stabileren Lösungen und besseren Schichten führt als ein lineares Hydridosilan. Weiter bevorzugte Verbindungen sind die verzweigten Verbindungen iso-Tetrasilan, 2-Silyl-Tetrasilan und Neopentasilan, die den Vorteil haben, dass sie die Lösungen besonders gut stabilisieren und nur in besonders geringen Mengen eingesetzt werden müssen und zu ganz besonders dünnen und guten Schichten führen. Ganz besonders bevorzugt ist das Hydridosilan
- 25 Neopentasilan, mit dem die besten Ergebnisse erzielt werden können.

Bei dem Hydridosilan-Oligomer handelt es sich um das Oligomerisat einer Hydridosilan-Verbindung und bevorzugt um das Oligomerisat eines Hydridosilans. Besonders gut eignet sich die erfindungsgemäße Formulierung für die Herstellung dünner Schichten, wenn das

30 Hydridosilan-Oligomer ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von 200 bis 10.000 g/ml aufweist. Verfahren zur ihrer Herstellung sind dem Fachmann bekannt. Entsprechende Molekulargewichte können über Gelpermeations-Chromatographie unter Verwendung einer

linearen Polystyrolsäule mit Cyclooctan als Eluent gegen Polybutadien als Referenz bestimmt werden.

Das Hydridosilan-Oligomer wird bevorzugt durch Oligomerisation nicht-cyclischer Hydridosilane erhalten. Anders als Hydridosilan-Oligomere aus cyclischen Hydridosilanen weisen diese Oligomere aufgrund des unterschiedlich ablaufenden, dissoziativen Polymerisationsmechanismus einen hohen Quervernetzungsanteil auf. Oligomere aus cyclischen Hydridosilanen haben stattdessen aufgrund des ringöffnenden Reaktionsmechanismus, dem cyclische Hydridosilane unterworfen sind, wenn überhaupt, nur einen sehr geringen Quervernetzungsanteil. Entsprechende aus nicht-cyclischen Hydridosilanen hergestellte Oligomere benetzen anders als Oligomere aus cyclischen Hydridosilanen in Lösung die Substratoberfläche gut, können für die Herstellung dünner Schichten besonders gut eingesetzt werden und führen zu homogenen und glatten Oberflächen. Noch bessere Ergebnisse zeigen Oligomere aus nicht-cyclischen, verzweigten Hydridosilanen.

Ein besonders bevorzugtes Hydridosilan-Oligomer ist ein durch thermische Umsetzung einer Zusammensetzung umfassend mindestens ein nicht-cyclisches Hydridosilan mit maximal 20 Siliciumatomen in Abwesenheit eines Katalysators bei Temperaturen von  $< 235\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhältliches Oligomer. Entsprechende Hydridosilan-Oligomere und ihre Herstellung werden in WO 2011/104147 A1 beschrieben, worauf in Bezug auf die Verbindungen und ihre Herstellung Bezug genommen wird. Dieses Oligomer weist noch bessere Eigenschaften auf als die weiteren Hydridosilan-Oligomere aus nicht-cyclischen, verzweigten Hydridosilanen.

Das Hydridosilan-Oligomer kann neben Wasserstoff und Silicium noch andere Reste aufweisen. So können Vorteile der mit den Formulierungen hergestellten Schichten resultieren, wenn das Oligomer kohlenstoffhaltig ist. Entsprechende kohlenstoffhaltige Hydridosilan-Oligomere können durch Co-Oligomerisation von Hydridosilanen mit Kohlenwasserstoffen hergestellt werden. Bevorzugt handelt es sich jedoch bei dem Hydridosilan-Oligomer um eine ausschließlich Wasserstoff- und Silicium-aufweisende Verbindung, die also keine Halogen- oder Alkylreste aufweist.

Bevorzugt zur Herstellung dotierter Silicium-haltiger Schichten sind weiterhin Hydridosilan-Oligomere, die dotiert sind. Bevorzugt sind die Hydridosilan-Oligomere bor- oder

phosphordotiert und entsprechende Formulierungen eignen sich zur Herstellung p- bzw. n-dotierter Siliciumschichten. Entsprechende Hydridosilan-Oligomere können durch Zugabe der entsprechenden Dotierstoffe bereits bei ihrer Herstellung erzeugt werden. Alternativ können auch bereits hergestellte, nicht dotierte Hydridosilan-Oligomere mit Stoffen ausgewählt aus der Gruppe der p-Dotanden, bevorzugt der Hydroborierungsreagenzien (insbesondere  $B_2H_6$ ,  $BH_3 \cdot THF$ ,  $BEt_3$ ,  $BMe_3$ ) p-dotiert oder mit n-Dotanten (insbesondere  $PH_3$ ,  $P_4$ ) mittels eines energetischen Prozesses (z.B. UV-Bestrahlung oder thermische Behandlung) n-dotiert werden.

Der Anteil des bzw. der Hydridosilane beträgt bevorzugt 0,1 bis 99 Gew.-%, weiter bevorzugt 1 bis 50 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 1 bis 30 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmasse der Formulierung.

Der Anteil des bzw. der Hydridosilan-Oligomere beträgt bevorzugt 0,1 bis 99 Gew.-%, weiter bevorzugt 1 bis 50 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 1 bis 20 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmasse der Formulierung.

Der Anteil des Hydridosilan-Oligomers an der Formulierung, beträgt weiterhin zur Erzielung besonders guter Ergebnisse bevorzugt 40 - 99,9 Gew.-%, besonders bevorzugt 60 – 99, ganz besonders bevorzugt 70 – 90 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmasse an anwesendem Hydridosilan und Hydridosilan-Oligomer.

Unterhalb von 70 Gew.-% können inhomogene, blasige oder nicht geschlossene Schichten resultieren. Nachteilig kann weiterhin sein, dass die Formulierungen zu dünn sind und das Substrat im Beschichtungsprozess nicht ausreichend benetzen. Diesem Problem kann zwar durch Optimierung der Lösemittel-Formulierung und der Lösemittel-Anteile entgegengetreten werden; dies ist jedoch aufwändig.

Oberhalb von 90 Gew.-% können inhomogene bzw. nicht geschlossene Schichten resultieren und Fehlbilder in den Schichten auftreten (z.B. Bläschen). Weiterhin ist es z.T. schwierig, dünne Schichten, d.h. Schichten mit weniger als 25 nm Dicke, mit entsprechenden Beschichtungszusammensetzungen zu realisieren.

Optimal ist somit der Bereich von 70 – 90 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse an anwesendem Hydridosilan und Hydridosilan-Oligomer.

Die erfindungsgemäße Formulierung muss kein Lösemittel enthalten. Bevorzugt weist sie jedoch mindestens ein Lösemittel auf. Enthält sie ein Lösemittel, beträgt dessen Anteil bevorzugt 0,1 bis 99 Gew.-%, weiter bevorzugt 25 bis 95 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 60 bis 95 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmasse der Formulierung.

Ganz besonders bevorzugt ist eine Formulierung aufweisend 1 - 30 Gew.-% Hydridosilan, 1 - 20 Gew.-% Hydridosilan-Oligomer und 60 - 95 Gew.-% Lösemittel, bezogen auf die Gesamtmasse der Formulierung.

Bevorzugt einsetzbare Lösemittel sind die ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus linearen, verzweigten oder cyclischen gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Kohlenwasserstoffen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen (ggf. partiell oder vollständig halogeniert), Alkoholen, Ethern, Carbonsäuren, Estern, Nitrilen, Aminen, Amidinen, Sulfoxiden und Wasser. Besonders bevorzugt sind n-Pentan, n-Hexan, n-Heptan, n-Oktan, n-Dekan, Dodekan, Cyclohexan, Cyclooctan, Cyclodekan, Dicyclopentan, Benzol, Toluol, m-Xylol, p-Xylol, Mesitylen, Indan, Inden, Tetrahydronaphthalin, Decahydronaphthalin, Diethylether, Dipropylether, Ethylenglycoldimethylether, Ethylenglycoldiethylether, Ethylenglycol-methylethylether, Diethylenglycoldimethylether, Diethylenglycol-diethylether, Diethylenglycolmethylethylether, Tetrahydrofuran, p-Dioxan, Acetonitril, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Dichlormethan und Chloroform.

Die erfindungsgemäße Formulierung kann weiterhin neben dem mindestens einen Hydridosilan und dem mindestens einen Hydridosilan-Oligomer und dem oder den ggf. anwesenden Lösemitteln noch weitere Stoffe, insbesondere Dotierstoffe (bevorzugt  $B_2H_6$ ,  $BH_3^*THF$ ,  $BEt_3$ ,  $BMe_3$ ,  $PH_3$ ,  $P_4$ ), Nanopartikel oder Additive zur Einstellung der rheologischen Eigenschaften aufweisen. Entsprechende Stoffe sind dem Fachmann bekannt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Formulierung, bei dem ein Hydridosilan der generischen Formel  $Si_nH_{2n+2}$  mit  $n = 3 - 6$  mit einem Hydridosilan-Oligomer und ggf. einem Lösemittel vermischt wird.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung Silicium-haltiger Schichten, bei dem die erfindungsgemäße Formulierung, insbesondere die Beschichtungszusammensetzung, aus der Gasphase oder der flüssigen Phase auf ein unbeschichtetes oder vorbeschichtetes Substrat aufgebracht und thermisch und/oder mit  
5 elektromagnetischer Strahlung in eine Silicium-haltige Schicht konvertiert wird.

Für das erfindungsgemäße Verfahren können eine Vielzahl von Substraten eingesetzt werden. Bevorzugt sind Substrate bestehend aus Glas, Quarzglas, Graphit, Metall, Silicium oder bestehend aus einer auf einem hitzeverträglichen Träger befindlichen Silicium-, Indiumzinnoxid-,  
10 ZnO:F-, ZnO:Al- oder SnO<sub>2</sub>:F-Schicht. Bevorzugte Metalle sind Aluminium, Edelstahl, Cr-Stahl, Titan, Chrom bzw. Molybdän. Ferner können bei Wahl geeigneter Konvertierungsbedingungen auch Kunststofffolien (z. B. aus PEEK, PEN, PET oder Polyimiden) eingesetzt werden.

Das Aufbringen der Formulierung erfolgt bevorzugt über ein Gas- oder Flüssigphasen-  
15 Beschichtungsverfahren ausgewählt aus Druckverfahren (insbesondere Flexo/Gravur-Druck, Nano- bzw. Mikroimprint, Inkjet-Druck, Offset-Druck, reverse Offset-Druck, digitalem Offset-Druck und Siebdruck), Sprühverfahren, aerosol assisted chemical vapour deposition, direct liquid injection chemical vapour deposition, Rotationsbeschichtungsverfahren („Spin-coating“), Tauchverfahren („Dip-coating“) und Verfahren ausgewählt aus Meniscus Coating, Slit Coating,  
20 Slot-Die Coating, und Curtain Coating. Von den zuvor genannten Verfahren sind dabei aerosol assisted chemical vapour deposition und direct liquid injection chemical vapour deposition den Gasphasenverfahren zuzuordnen. Bevorzugt erfolgt die Aufbringung über ein Flüssigphasen-Beschichtungsverfahren.

25 Nach der Aufbringung der Formulierung kann bevorzugt eine Vorvernetzung über eine UV-Bestrahlung des flüssigen Filmes auf dem Substrat durchgeführt werden, nach der der noch flüssige Film quervernetzte Precursoranteile aufweist.

Nach Aufbringen und ggf. Vorvernetzen der Formulierung kann das beschichtete Substrat  
30 weiterhin bevorzugt vor der Konvertierung getrocknet werden, um ggf. anwesendes Lösemittel zu entfernen. Entsprechende Maßnahmen und Bedingungen hierfür sind dem Fachmann bekannt. Um ausschließlich leicht flüchtige Formulierungsbestandteile zu entfernen, sollte im Falle einer thermischen Trocknung die Heiztemperatur weniger als 200 °C betragen.

Die thermische Konvertierung des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt bevorzugt bei Temperaturen von 200 – 1000 °C, vorzugsweise 250 - 750 °C, insbesondere bevorzugt 300 – 700 °C. Thermische Konvertierungszeiten betragen bevorzugt zwischen 0,1 ms und 360 min.

- 5 Die Konvertierungszeit beträgt weiter bevorzugt zwischen 0,1 ms und 10 min, besonders bevorzugt zwischen 1 s und 120 s.

Entsprechende schnelle energetische Prozessführungen können zum Beispiel durch den Einsatz einer IR-Lampe, einer Heizplatte, einem Ofen, einer Blitzlampe, eines Plasmas mit  
10 geeigneter Gaszusammensetzung, einer RTP-Anlage, einer Mikrowellenanlage oder einer Elektronenstrahlbehandlung (wenn erforderlich, im jeweils vorgeheizten bzw. warmgelaufenen Zustand) erfolgen.

Alternativ bzw. ergänzend kann eine Konvertierung durch Bestrahlung mit elektromagnetischer  
15 Strahlung, insbesondere mit UV-Licht, erfolgen. Die Konvertierungszeit kann dabei bevorzugt zwischen 1 s und 360 min betragen.

Während der oder im Anschluss an die Konvertierung kann weiterhin bevorzugt eine Anreicherung der Silicium-haltigen Schichten mit Wasserstoff durchgeführt werden. Dabei  
20 handelt es sich um eine sogenannte „Wasserstoffpassivierung“, die Defekte im Material ausgleicht, und z. B. mit reaktivem Wasserstoff nach dem Hotwire Verfahren, mit einem wasserstoffhaltigen Plasma (remote oder direkt; im Vakuum oder unter Atmosphärendruck) oder mittels Coronabehandlung oder einer Elektronenstrahlbehandlung unter Zufuhr von Wasserstoff erfolgen kann. Weiterhin kann auch der bereits erwähnte Trocknungs- und/oder der  
25 Konvertierungsschritt in mit Wasserstoff angereicherter Atmosphäre durchgeführt werden, so dass das Material von vornherein wasserstoffreich ist.

Zur Herstellung Siliciumoxid-haltiger Schichten kann weiterhin Aufbringen, Vorvernetzen, Trocknen und/oder Konvertieren unter oxidierenden Bedingungen durchgeführt werden. Wie  
30 oxidierende Bedingungen eingestellt werden können ist dem Fachmann bekannt.

Zur Herstellung voll- oder teilkristalliner Silicium-haltiger Schichten kann die Schicht nach dem Konvertieren mittels Eintrag von thermischer Energie, elektromagnetischer Strahlung und/oder Partikelbeschuss kristallisiert werden. Methoden hierzu sind dem Fachmann bekannt.

Das beschriebene Verfahren zur Herstellung Silicium-haltiger Schichten kann weiterhin bezogen auf ein Substrat gleichzeitig oder zeitlich hintereinander mehrfach durchgeführt werden (gleichzeitiges oder aufeinander folgendes Abscheiden, wobei die resultierenden Filme teilweise oder komplett übereinanderliegen). Ein solches Verfahren zur Herstellung von Mehrschichtsystemen eignet sich bevorzugt zur Herstellung von Systemen aufgebaut aus intrinsischen (d. h. nicht dotierten) und dotierten Schichten, die z. B. essentiell für den Aufbau von Solarzellen sind. Besonders bevorzugt eignet sich das Verfahren zur Herstellung von Mehrschichtsystemen zur optimalen Passivierung oder Vermeidung von Defekten an der Grenzfläche zum Substrat, wenn auf das Substrat eine dünne intrinsische (d. h. nicht dotierte) Silicium-haltige Schicht und dann eine zum Substrat gegensätzlich dotierte Schicht aufgebracht wird. In diesem Fall wird somit auf ein dotiertes Substrat zunächst eine im Wesentlichen Dotierstoff-freie Formulierung und anschließend auf diese eine einen in Bezug auf das Substrat entgegengesetzten Dotierstoff aufweisende Formulierung aufgebracht. Außerdem kann das Substrat beidseitig beschichtet werden.

Die erfindungsgemäß herstellbaren Hydridosilan-Formulierungen eignen sich für eine Vielzahl von Verwendungen. Besonders gut eignen sie sich - für sich genommen oder zusammen mit anderen Formulierungen - zur Herstellung elektronischer oder optoelektronischer Bauteilschichten. Gegenstand der Erfindung ist somit auch die Verwendung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Hydridosilan-Formulierungen zur Erzeugung optoelektronischer oder elektronischer Bauteilschichten. Weiterhin ist ein Gegenstand der Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäßen Hydridosilan-Formulierungen zur Erzeugung elektronischer und optoelektronischer Bauteile. Bevorzugt eignen sich die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Hydridosilan-Formulierungen zur Herstellung ladungstransportierender Komponenten in optoelektronischen oder elektronischen Bauteilen. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Hydridosilan-Formulierungen eignen sich weiterhin zur Herstellung Silicium-haltiger Schichten.

Insbesondere eignen sich die erfindungsgemäßen Formulierungen und das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der folgenden Schichten bzw. Bauteile:

- Heteroemitter Solarzellen
- HIT (heterojunction with intrinsic thin layer) Solarzellen

- Selective Emitter Solarzellen
- Back contact Solarzellen
- Feldeffekt Transistoren, Dünnschichttransistoren
- Dielektrische Schichten in mikroelektronischen Bauteilen
- 5 - Oberflächenpassivierung von Halbleitermaterialien
- Herstellung von Quantum Dots enthaltenden Schichten und Bauteilen
- Barrieren gegen Diffusion von Bestandteilen der Umgebung durch Schichten,
- Barrierschichten zur thermischen Entkopplung von Ober- und Unterseite von Schichten

## 10 **Beispiele:**

### **Beispiel 1:**

15 Auf einem EagleXG Glas wird eine Mischung aus 0,2 g undotiertem Hydridosilan-Oligomer (28,6 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse an anwesendem Hydridosilan und Hydridosilan-Oligomer) aus Neopentasilan ( $M_w \sim 2200$  g/mol) und 0,5 g Neopentasilan in 1 g Cyclooctan und 6 g Toluol bei 9999 U/min beschichtet und anschließend bei 500 °C / 60 s konvertiert. Die resultierende Schichtdicke beträgt 6,5 nm.

20 Die Schichten sind prinzipiell für Halbleiteranwendungen geeignet, weisen jedoch Nachteile auf.

### **Beispiel 2:**

25 Auf einem Si Wafer mit 300 nm thermisch gewachsenem  $\text{SiO}_2$  wird eine Mischung aus 0,2 g undotiertem Hydridosilan-Oligomer (28,6 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse an anwesendem Hydridosilan und Hydridosilan-Oligomer) aus Neopentasilan ( $M_w \sim 2200$  g/mol) und 0,5 g Neopentasilan in 1 g Cyclooctan und 6 g Toluol bei 9999 U/min beschichtet und anschließend bei 500 °C / 60 s konvertiert. Die resultierende Schichtdicke beträgt 6,5 nm.

Die Schichten sind prinzipiell für Halbleiteranwendungen geeignet, weisen jedoch Nachteile auf.

30

### **Beispiel 3:**

Auf einem EagleXG Glas wird eine Mischung aus 0,26 g undotiertem Hydridosilan-Oligomer (66,7 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse an anwesendem Hydridosilan und Hydridosilan-

Oligomer) aus Neopentasilan ( $M_w \sim 1200$  g/mol) und 0,13 g Neopentasilan in 1,60 g Cyclooctan und 0,7 g Toluol bei 9999 U/min beschichtet und anschließend bei 500 °C / 60 s konvertiert. Die resultierende Schichtdicke beträgt 23 nm.

- 5 Die prinzipielle Eignung der Schichten für Halbleiteranwendungen geht auch aus den in Abbildung 1 enthaltenen Fotos bzw. Mikroskop-Aufnahmen hervor. Jedoch sind die Formulierungen sehr dünn und neigen zur Entnetzung auf dem Substrat. Nachteilig sind weiterhin die resultierenden blasigen Schichten.

10 **Beispiel 4:**

Auf einem EagleXG Glas wird eine Mischung aus 0,38 g undotiertem Hydridosilan-Oligomer (66,7 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse an anwesendem Hydridosilan und Hydridosilan-Oligomer) aus Neopentasilan ( $M_w \sim 2000$  g/mol) und 0,19 g Neopentasilan in 1,00 g Cyclooctan und 2,10 g Toluol bei 9999 U/min beschichtet und anschließend bei 500 °C / 60 s konvertiert.

- 15 Die resultierende Schichtdicke beträgt 14 nm.

Die prinzipielle Eignung der Schichten für Halbleiteranwendungen geht auch aus den in Abbildung 2 enthaltenen Fotos bzw. Mikroskop-Aufnahmen hervor. Jedoch sind die Formulierungen sehr dünn und neigen zur Entnetzung auf dem Substrat. Nachteilig sind  
20 weiterhin die resultierenden blasigen Schichten.

**Beispiel 5:**

Auf einem EagleXG Glas wird eine Mischung aus 0,1 g p-dotiertem Hydridosilan-Oligomer (71,4 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse an anwesendem Hydridosilan und Hydridosilan-  
25 Oligomer) aus Neopentasilan ( $M_w \sim 760$  g/mol) und 0,04 g Neopentasilan in 0,176 g Cyclooctan und 1,584 g Toluol bei 9999 U/min beschichtet und anschließend bei 500 °C / 60 s konvertiert. Die resultierende Schichtdicke beträgt 15 nm. Es lassen sich reproduzierbar sehr gute Schichten herstellen.

30 **Beispiel 6:**

Auf einem EagleXG Glas wird eine Mischung aus 0,20 g undotiertem Hydridosilan-Oligomer (76,9 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse an anwesendem Hydridosilan und Hydridosilan-Oligomer) aus Neopentasilan ( $M_w \sim 1200$  g/mol) und 0,06 g Neopentasilan in 0,06 g

Cyclooctan und 0,54 g Toluol bei 9999 U/min beschichtet und anschließend bei 500 °C / 60 s konvertiert. Die resultierende Schichtdicke beträgt 25 nm.

Wie auch aus den als Abbildung 3 beigefügten Fotos und Mikroskop-Aufnahmen hervorgeht, lassen sich reproduzierbar sehr gute Schichten herstellen.

**Beispiel 7:**

Auf einem EagleXG Glas wird eine Mischung aus 0,08 g n-dotiertem Hydridosilan-Oligomer (80 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse an anwesendem Hydridosilan und Hydridosilan-Oligomer) aus Neopentasilan ( $M_w \sim 1120$  g/mol) und 0,02 g Neopentasilan in 0,18 g Cyclooctan und 0,42 g Toluol bei 9999 U/min beschichtet und anschließend bei 500 °C / 60 s konvertiert. Die resultierende Schichtdicke beträgt 12 nm. Es lassen sich reproduzierbar sehr gute Schichten herstellen.

**Beispiel 8:**

Auf einem EagleXG Glas wird eine Mischung aus 0,24 g undotiertem Hydridosilan-Oligomer (96 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse an anwesendem Hydridosilan und Hydridosilan-Oligomer) aus Neopentasilan ( $M_w \sim 1200$  g/mol) und 0,01 g Neopentasilan in 0,37 g Cyclooctan und 0,87 g Toluol bei 9999 U/min beschichtet und anschließend bei 500 °C / 60 s konvertiert. Die resultierende Schichtdicke beträgt 15 nm.

Die prinzipielle Eignung der Schichten für Halbleiteranwendungen geht auch aus den in Abbildung 4 enthaltenen Fotos bzw. Mikroskop-Aufnahmen hervor. Die Schichten weisen jedoch z.T. Defekte auf.

25

**Beispiel 9:**

Auf einem EagleXG Glas wird eine Mischung aus 0,24 g undotiertem Hydridosilan-Oligomer (96 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse an anwesendem Hydridosilan und Hydridosilan-Oligomer) aus Neopentasilan ( $M_w \sim 1200$  g/mol) und 0,01 g Neopentasilan in 0,37 g Cyclooctan und 0,87 g Toluol bei 9999 U/min beschichtet und anschließend bei 500 °C / 60 s konvertiert. Die resultierende Schichtdicke beträgt 15 nm.

30

Die prinzipielle Eignung der Schichten für Halbleiteranwendungen geht auch aus den in Abbildung 5 enthaltenen Fotos bzw. Mikroskop-Aufnahmen hervor. Die Schichten sind jedoch z.T. nicht geschlossen bzw. inhomogen und es sind Fehlerbilder in der Schicht zu erkennen (Bläschen).

5

Vergleichsbeispiel 1:

Eine Vergleichsformulierung aus 0,1 g p-dotiertem Hydridosilan aus Neopentasilan-Oligomer ( $M_w \sim 760$  g/mol), 0,176 g Cyclooctan und 1,624 g Toluol ohne Neopentasilan-Zugabe zeigte eine starke Trübung und konnte nicht beschichtet werden.

10

Vergleichsbeispiel 2:

Auf einem EagleXG Glas wird eine Mischung aus 0,001 g undotiertem Hydridosilan-Oligomer aus Neopentasilan ( $M_w \sim 2000$  g/mol) und 1,0 g Neopentasilan in 3,0 g Cyclooctan und 7,0 g Toluol bei 1000 U/min, 3000 U/min und 9999 U/min beschichtet und anschließend bei 500 °C / 60 s konvertiert. Auf den resultierenden Proben können keine Schichten detektiert werden.

Vergleichsbeispiel 3:

Auf einem EagleXG Glas wird eine Mischung aus 0,01 g undotiertem Hydridosilan-Oligomer (1,0 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse an anwesendem Hydridosilan und Hydridosilan-Oligomer) aus Neopentasilan ( $M_w \sim 2000$  g/mol) und 1,0 g Neopentasilan in 3,0 g Cyclooctan und 7,0 g Toluol bei 1000 U/min, 3000 U/min und 9999 U/min beschichtet und anschließend bei 500 °C / 60 s konvertiert. Auf den resultierenden Proben können keine Schichten detektiert werden.

Vergleichsbeispiel 4:

Auf einem EagleXG Glas wird eine Mischung aus 0,1 g undotiertem Hydridosilan-Oligomer (9,9 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse an anwesendem Hydridosilan und Hydridosilan-Oligomer) aus Neopentasilan ( $M_w \sim 2000$  g/mol) und 1,0 g Neopentasilan in 3,0 g Cyclooctan und 7,0 g Toluol bei 1000 U/min, 3000 U/min und 9999 U/min beschichtet und anschließend bei 500 °C / 60 s konvertiert. Auf den resultierenden Proben können keine Schichten detektiert werden.

**Patentansprüche**

1. Formulierung umfassend mindestens ein Hydridosilan und mindestens ein Hydridosilan-  
5 Oligomer,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass das Hydridosilan die generische Formel  $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$  mit  $n = 3-6$  aufweist.
2. Formulierung nach Anspruch 1,  
10 **dadurch gekennzeichnet,**  
dass das Hydridosilan Trisilan, iso-Tetrasilan, n-Pentasilan, 2-Silyl-Tetrasilan oder Neopentasilan ist.
3. Formulierung nach Anspruch 1 oder 2,  
15 **dadurch gekennzeichnet,**  
dass das Hydridosilan ein verzweigtes Hydridosilan ist.
4. Formulierung nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
20 dass das Hydridosilan-Oligomer ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von 200 bis 10.000 g/mol aufweist.
5. Formulierung nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
25 dass das Hydridosilan-Oligomer durch Oligomerisation nicht-cyclischer Hydridosilane erhalten wurde.
6. Formulierung nach Anspruch 5,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
30 dass das Hydridosilan-Oligomer durch thermische Umsetzung einer Zusammensetzung umfassend mindestens ein nicht-cyclisches Hydridosilan mit maximal 20 Siliciumatomen in Abwesenheit eines Katalysators bei Temperaturen von kleiner 235 °C erhältlich ist.

7. Formulierung nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass das Hydridosilan-Oligomer kohlenstoffhaltig ist.
- 5 8. Formulierung nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass das Hydridosilan-Oligomer dotiert ist.
- 10 9. Formulierung nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass der Anteil des mindestens einen Hydridosilans 1 bis 50 Gew.-% bezogen auf die  
Gesamtmasse der Formulierung beträgt.
- 15 10. Formulierung nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass der Anteil des mindestens einen Hydridosilan-Oligomers 1 bis 50 Gew.-% bezogen  
auf die Gesamtmasse der Formulierung beträgt.
- 20 11. Formulierung nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass der Anteil des Hydridosilan-Oligomers, bezogen auf die Gesamtmasse an  
anwesendem Hydridosilan und Hydridosilan-Oligomer, 40 – 99,9 Gew.-%, bevorzugt 60 –  
99 Gew.-%, besonders bevorzugt 70 – 90 Gew.-% beträgt.
- 25 12. Formulierung nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass sie mindestens ein Lösemittel aufweist.
- 30 13. Formulierung nach Anspruch 12,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass der Anteil des Lösemittels 25 bis 95 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmasse der  
Formulierung beträgt.

14. Formulierung nach Anspruch 12 oder 13,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass sie 1 - 30 Gew.-% Hydridosilan, 1 - 20 Gew.-% Hydridosilan-Oligomer und 60 - 95 Gew.-% Lösemittel, bezogen auf die Gesamtmasse der Formulierung, aufweist.
- 5
15. Verfahren zur Herstellung einer Formulierung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem ein Hydridosilan die generischen Formel  $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$  mit  $n = 3 - 6$  mit einem Hydridosilan-Oligomer und ggf. einem Lösemittel vermischt wird.
- 10
16. Verwendung einer Formulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 14 für die Herstellung Silicium-haltiger Schichten.
17. Verwendung einer Formulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 14 für die Herstellung elektronischer oder optoelektronischer Schichten.
- 15
18. Verwendung einer Formulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 14 für die Herstellung elektronischer oder optoelektronischer Bauteile.

Abbildung 1:

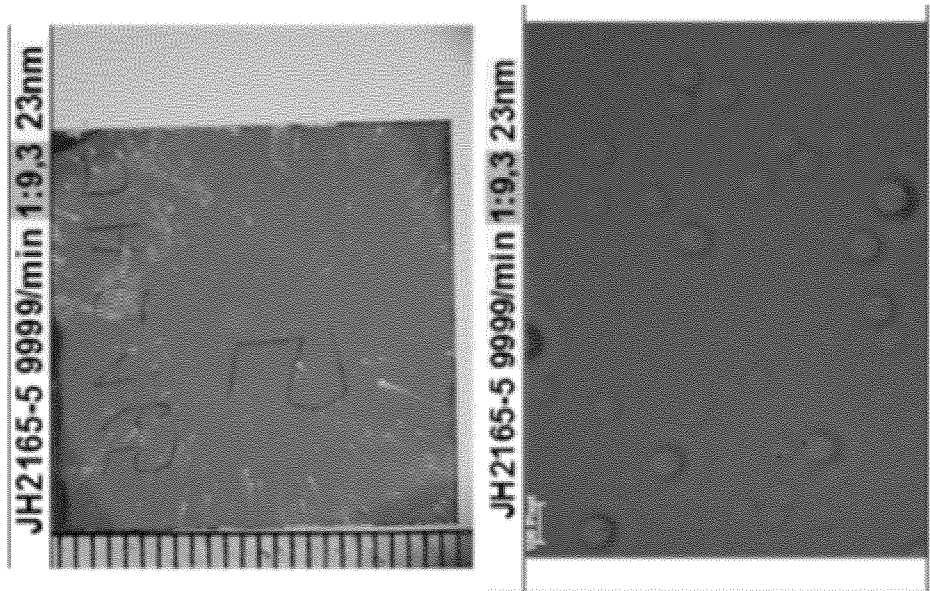


Abbildung 2:

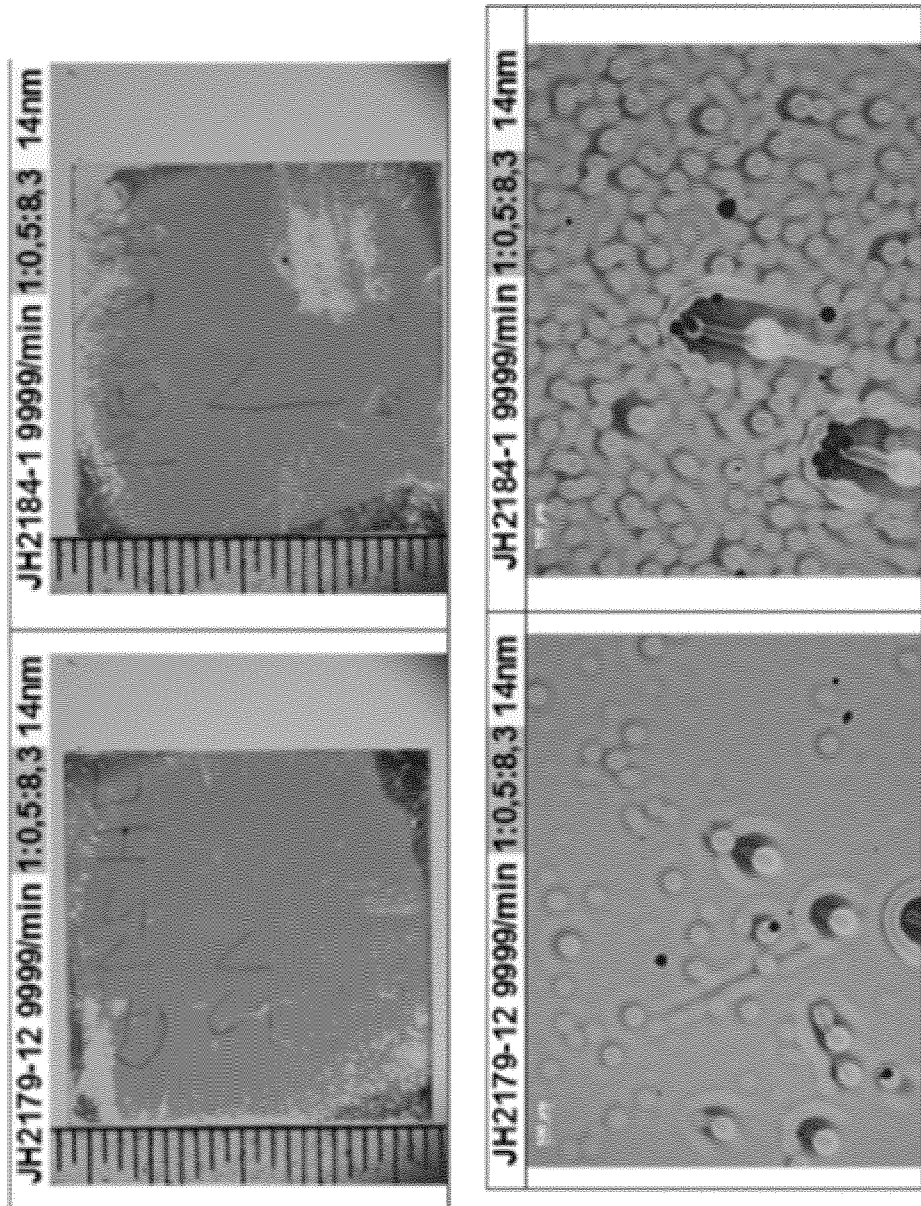
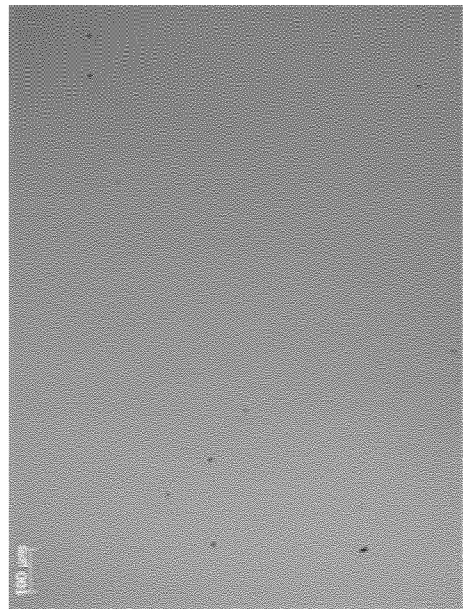
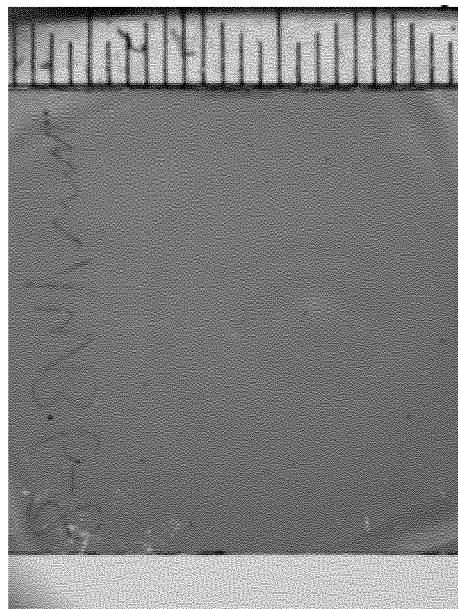


Abbildung 3:



4/5

Abbildung 4:

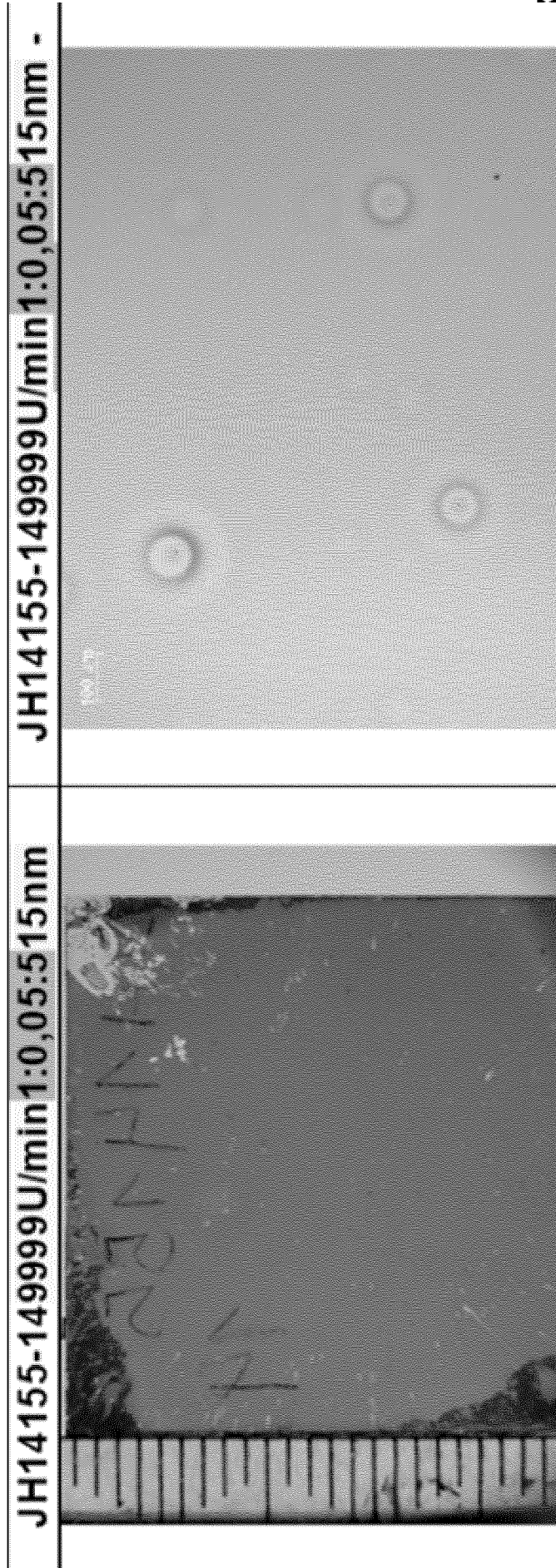
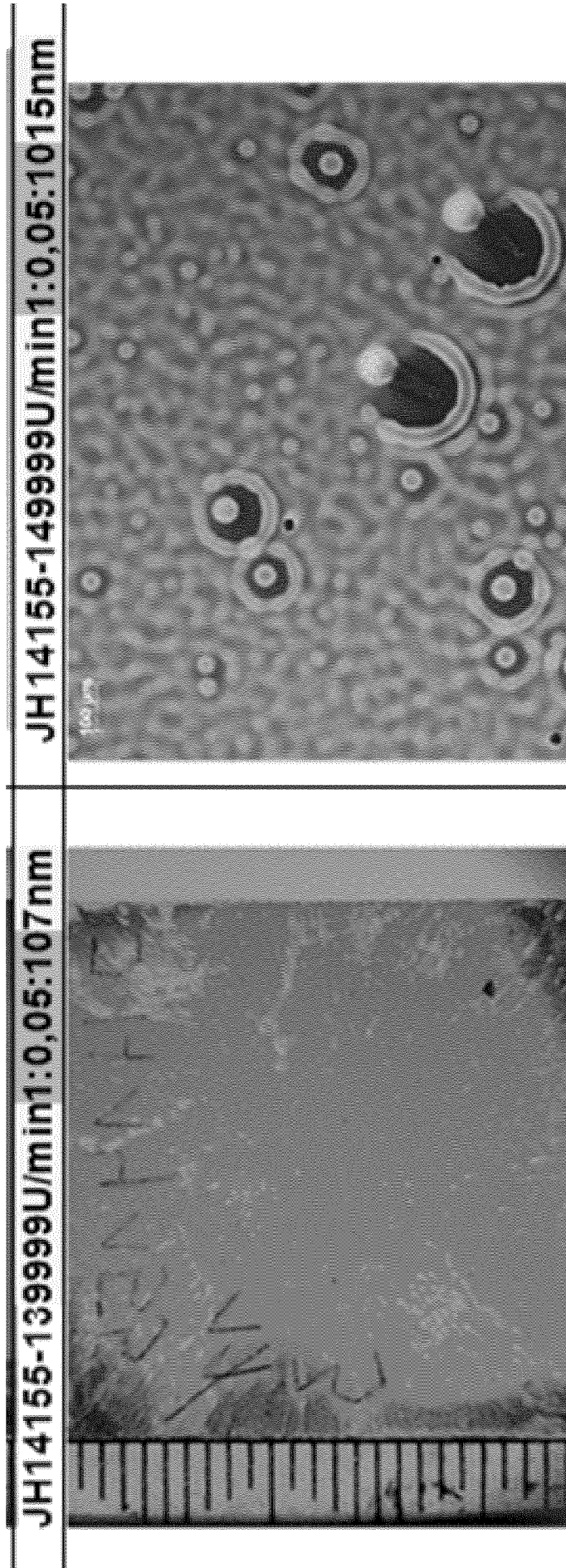


Abbildung 5:



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2014/062244

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. C01B33/04 C23C18/12  
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 C23C

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, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2012/041837 A2 (EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]; WIEBER STEPHAN [DE]; PATZ MATTHIAS [DE]; HES) 5 April 2012 (2012-04-05) cited in the application page 10 page 5, paragraph 5 - page 9, paragraph 4 claims 1-15	1
X	DE 10 2010 002405 A1 (EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]) 1 September 2011 (2011-09-01) cited in the application example 4 paragraph [0023] - paragraph [0039]	1-18
X	US 6 027 705 A (KITSUNO YU [JP] ET AL) 22 February 2000 (2000-02-22) examples 1-4 page 1, paragraph 2	1-3,5,6, 15-18
	----- -/--	

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  2 July 2014	Date of mailing of the international search report  08/07/2014
--	--

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  Eberhard, Michael
--	---

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2014/062244

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2006/222583 A1 (HAZELTINE BRUCE [US]) 5 October 2006 (2006-10-05) examples 1-4 paragraph [0002] -----	1-3,5,6, 15-18
X	DE 21 39 155 A1 (PLICHTA PETER DIPL CHEM DR RER) 15 February 1973 (1973-02-15) tables 1-3 -----	1-3,5,6, 15

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2014/062244
---

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2012041837	A2	05-04-2012	
		AU 2011310638 A1	11-04-2013
		CN 103118977 A	22-05-2013
		DE 102010041842 A1	05-04-2012
		EP 2621856 A2	07-08-2013
		JP 2013542162 A	21-11-2013
		KR 20130138228 A	18-12-2013
		TW 201231393 A	01-08-2012
		US 2013183223 A1	18-07-2013
		WO 2012041837 A2	05-04-2012
-----			
DE 102010002405	A1	01-09-2011	
		AU 2011219919 A1	09-08-2012
		CN 102762639 A	31-10-2012
		DE 102010002405 A1	01-09-2011
		EP 2539390 A1	02-01-2013
		JP 2013520389 A	06-06-2013
		KR 20130043608 A	30-04-2013
		TW 201202310 A	16-01-2012
		US 2012291665 A1	22-11-2012
		WO 2011104147 A1	01-09-2011
-----			
US 6027705	A	22-02-2000	NONE
-----			
US 2006222583	A1	05-10-2006	
		JP 4855462 B2	18-01-2012
		JP 2008536784 A	11-09-2008
		US 2006222583 A1	05-10-2006
		WO 2006107880 A2	12-10-2006
-----			
DE 2139155	A1	15-02-1973	NONE
-----			

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 INV. C01B33/04 C23C18/12  
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 C01B C23C

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2012/041837 A2 (EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]; WIEBER STEPHAN [DE]; PATZ MATTHIAS [DE]; HES) 5. April 2012 (2012-04-05) in der Anmeldung erwähnt Seite 10 Seite 5, Absatz 5 - Seite 9, Absatz 4 Ansprüche 1-15	1
X	DE 10 2010 002405 A1 (EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]) 1. September 2011 (2011-09-01) in der Anmeldung erwähnt Beispiel 4 Absatz [0023] - Absatz [0039]	1-18
X	US 6 027 705 A (KITSUNO YU [JP] ET AL) 22. Februar 2000 (2000-02-22) Beispiele 1-4 Seite 1, Absatz 2	1-3,5,6, 15-18
	----- -/--	



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

2. Juli 2014

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

08/07/2014

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

Eberhard, Michael

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2006/222583 A1 (HAZELTINE BRUCE [US]) 5. Oktober 2006 (2006-10-05) Beispiele 1-4 Absatz [0002] -----	1-3,5,6, 15-18
X	DE 21 39 155 A1 (PLICHTA PETER DIPL CHEM DR RER) 15. Februar 1973 (1973-02-15) Tabellen 1-3 -----	1-3,5,6, 15

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/062244

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2012041837 A2	05-04-2012	AU 2011310638 A1 CN 103118977 A DE 102010041842 A1 EP 2621856 A2 JP 2013542162 A KR 20130138228 A TW 201231393 A US 2013183223 A1 WO 2012041837 A2	11-04-2013 22-05-2013 05-04-2012 07-08-2013 21-11-2013 18-12-2013 01-08-2012 18-07-2013 05-04-2012
DE 102010002405 A1	01-09-2011	AU 2011219919 A1 CN 102762639 A DE 102010002405 A1 EP 2539390 A1 JP 2013520389 A KR 20130043608 A TW 201202310 A US 2012291665 A1 WO 2011104147 A1	09-08-2012 31-10-2012 01-09-2011 02-01-2013 06-06-2013 30-04-2013 16-01-2012 22-11-2012 01-09-2011
US 6027705 A	22-02-2000	KEINE	
US 2006222583 A1	05-10-2006	JP 4855462 B2 JP 2008536784 A US 2006222583 A1 WO 2006107880 A2	18-01-2012 11-09-2008 05-10-2006 12-10-2006
DE 2139155 A1	15-02-1973	KEINE	