(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. Dezember 2016 (29.12.2016)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2016/207434 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C01G 28/02 (2006.01) *C02F 1/28* (2006.01)
C01B 25/30 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2016/064841

(22) Internationales Anmeldedatum:
27. Juni 2016 (27.06.2016)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102015110367:2 26. Juni 2015 (26.06.2015) DE

(71) Anmelder: **KARLSRUHER INSTITUT FÜR TECHNOLOGIE** [DE/DE]; Kaiserstr. 12, 76131 Karlsruhe (DE).

(72) Erfinder: **THISSEN, Peter**; Bruchstr. 14, 76297 Stutensee (DE). **BERGDOLT, Samuel**; Gartenstr. 3, 76706 Dettenheim (DE). **WOHLGEMUTH, Jonas**; Ulmenweg 1, 67454 Haßloch (DE). **SCHUHMANN, Rainer**; Eisvogelweg 9, 76149 Karlsruhe (DE). **KÖNIGER, Franz**; Rue-de-Pres, 67470 Buhl (FR). **EHBRECHT, Anke**; Postweg 11a, 76187 Karlsruhe (DE).

(74) Anwalt: **FITZNER, Uwe**; Hauser Ring 10, 40878 Ratingen (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, 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, 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, ST, 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).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: PRODUCTION OF SILICON-BASED SUBSTRATE COMPRISING CALCIUM PHOSPHATE LAYERS AND/OR CALCIUM ARSENATE LAYERS ON C-S-H PHASE

(54) Bezeichnung : HERSTELLUNG VON KALZIUMPHOSPHATE- UND/ODER KALZIUMARSENAT-SCHICHTEN AUF CSH-PHASE AUFWEISENDES SILIZIUMBASIERTES SUBSTRAT

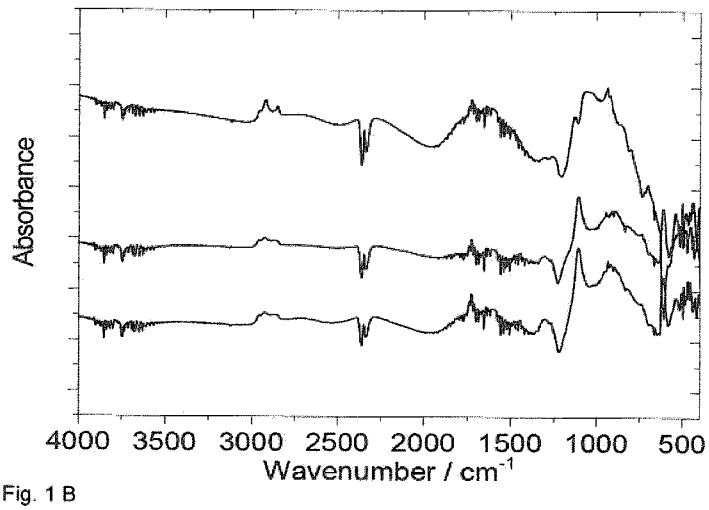

Fig. 1 B

(57) Abstract: The invention relates to a silicon-containing substrate coated with one or more layers, at least one of which contains or is made of calcium phosphate (Ca3(PO4)2), calcium arsenate (Ca3(AsO4)2), mixed calcium phosphate-calcium arsenate layer or the corresponding hydrates, as well as to the production and use of said substrate.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Silicium enthaltendes Substrat beschichtet mit einer oder mehreren Schichten, wobei mindestens eine Schicht Kalziumphosphat (Ca3(P04)2), Kalziumarsenat (Ca3(As04)2), Kalziumphosphat-Kalziumarsenat-Misch-Schicht oder die entsprechenden Hydrate enthält oder daraus besteht, dessen Herstellung und Verwendung.

WO 2016/207434 A1

Veröffentlicht:

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

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

HERSTELLUNG VON KALZIUMPHOSPHATE- UND/ODER KALZIUMARSENAT-SCHICHTEN AUF CSH-PHASE AUFWEISENDES SILIZIUMBASIERTES SUBSTRAT

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Silicium enthaltendes Substrat beschichtet mit einer oder mehreren Schichten, wobei mindestens eine Schicht Kalziumphosphat ($Ca_3(PO_4)_2$), Kalziumarsenat ($Ca_3(AsO_4)_2$), Kalziumphosphat-Kalziumarsenat-Misch-Schicht oder die entsprechenden Hydrate enthält oder daraus besteht, dessen Herstellung und Verwendung.

Beschichtete oder teilbeschichtete sowie mit unterschiedlichen Elementen dotierte Silicium enthaltende Substrate sind z.B. aus der Halbleiter-Technologie bekannt. Ferner ist aus der Forschung z.B. Wollastonit als Silicium enthaltendes Substrat bekannt, das eine Kalzium-Silikat-Hydrat-Phase aufweist (*Ebbert* et al., Applied Surface Science 290, S. 207, 2014). Konkrete, praktische Anwendungen werden in dieser Veröffentlichung jedoch nicht genannt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, neue Einheiten oder Vorrichtung auf Basis bekannter, kostengünstiger und leicht zugänglicher Silicium enthaltenden Substrate zur Verfügung zu stellen. Ferner sollen diese neuen Einheiten oder Vorrichtungen vielfach anwendbar sein, einfach und kostengünstig in der Herstellung sowie leicht zu handhaben sein.

Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Silicium enthaltendes Substrat beschichtet mit einer oder mehreren Schichten, wobei mindestens eine Schicht Kalziumphosphat ($Ca_3(PO_4)_2$), Kalziumarsenat ($Ca_3(AsO_4)_2$), Kalziumphosphat-Kalziumarsenat-Misch-Schicht oder die entsprechenden Hydrate enthält oder daraus besteht..

Dieses Silicium enthaltende Substrat wird im Folgenden als erfindungsgemäße Einheit oder Vorrichtung bezeichnet.
Erfindungsgemäß bezeichnet der Begriff „Schicht" einen molekularen Monolayer.

Ein einer Ausführung kann eine Schicht auch mehrere Monolayer enthalten.

In unterschiedlichen Varianten der vorliegenden Erfindung kann die erfindungsgemäße Einheit 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 oder mehrere Schichten Kalziumphosphat oder Kalziumarsenat aufweisen.
Möglich sind auch Mischschichten aus Kalziumphosphat und Kalziumarsenat oder auch Schichten enthaltend oder bestehend aus den o.g. Kalziumphosphat- bzw. Kalziumarsenat-Hydrate.

Das beschichtetes Substrat weist in situ gebildetes Kalziumphosphat oder Kalziumarsenat oder das entsprechende Hydrat, beziehungsweise eine in situ gebildete Kalziumphosphat ($Ca_3(PO_4)_2$), Kalziumarsenat ($Ca_3(AsO_4)_2$), Kalziumphosphat- Kalziumarsenat-Misch-Schicht oder die entsprechenden Hydrate auf.
Einzige Kalzium Quelle ist eine C-S-H-Phase (Kalzium-Silikat-Hydrat-Phase). Diese wurde vorher in situ auf dem Substrat, bevorzugt als C-S-H-Schicht gebildet.
Silizium- und/oder Siliziumdioxidquelle für die C-S-H-Phase ist das Silizium enthaltende Substrat.

Im Sinne der Erfindung bedeutet in situ „an Ort und Stelle", d.h. sowohl das gebildete Kalziumphosphat ($Ca_3(PO_4)_2$), Kalziumarsenat ($Ca_3(AsO_4)_2$) als auch die C-S-H-Phase wird durch chemische Reaktionen an der jeweiligen Oberfläche der Substrats gebildet oder unmittelbar nach Bildung dort angelagert beziehungsweise angehaftet.

In einer Ausführung der vorliegenden Erfindung liegt das Kalziumphosphat oder Kalziumarsenat in einer Hydroxylapatit-ähnlichen Struktur vor.

Erfindungsgemäß zeigt eine Hydroxylapatit-ähnliche Struktur dieselbe Kristallstruktur wie Hydroxylapatit. Das Kalziumphosphat oder Kalziumarsenat der erfindungsgemäßen Einheit kristallisiert im hexagonalen Kristallsystem, bevorzugt

Hexagonalbipyramidal (6/m nach *Hermann-Mauguin*), insbesondere in der Raumgruppe P 63/m (Raumgruppe Nr 176) mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. In einer Ausführung liegt das Kalziumphosphat oder Kalziumarsenat der erfindungsgemäßen Einheit in der o.g. Kristallstruktur vor. Da die Schicht aus Kalziumphosphat oder Kalziumarsenat erfindungsgemäß nicht ausreichend dick sein muss um vollständige Elementarzellen aufzuweisen, wird die Kristallstruktur im Sinne der Erfindung als Hydroxylapatit-ähnlich bezeichnet.

In einer weiteren Ausführung ist das Silizium enthaltende Substrat eine Silicium- und/oder Siliciumdioxid-Quelle. Erfindungsgemäß bedeutet dies, dass durch äußere Einwirkung, also durch physikalische Kraft oder aufgrund chemischer Reaktionen Silicium und/oder Siliciumdioxid aus dem Silizium enthaltenden Substrat herausgelöst und/oder freigesetzt wird. In einer Alternative wird dabei Silicium aus dem Substrat herausgeätzt, so dass das Substrat eine raue Oberfläche aufweist.

In einer weiteren Ausführung der vorliegenden Erfindung enthält die erfindungsgemäße Einheit eine Siliciumdioxid-Schicht, die bevorzugt zwischen dem Silicium enthaltenden Substrat und der Kalziumphosphat- und/oder Kalziumarsenat-Schicht angeordnet ist.

In einer Ausführung wird das Silicium enthaltende Substrat ausgewählt aus der Gruppe enthaltend oder bestehend aus Silicium-Wafer, Silicium-Pulver oder Siliciumdioxid enthaltende Materialien, bevorzugt Glas. Wesentlich für das Substrat ist, dass Silicium und/oder Siliciumdioxid daraus freigesetzt werden kann.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Einheit umfassend die Schritte oder bestehend aus den Schritten:

a) Aktivierung eines Silicium enthaltenden Substrats;

b) in Kontakt bringen des Silicium enthaltenden Substrats aus Schritt a) mit einer wässrigen Kalziumhydroxid-Lösung (Ca(OH)2);

c) in Kontakt bringen des Silicium enthaltenden Substrats aus Schritt b) mit einer wässrigen Phosphat- und/oder Arsenat-Lösung.

Die Aktivierung gemäß Schritt a) erfolgt mit einer sog. „Piranha-Lösung". Hierzu wird im Teilschritt a1) das Silicium enthaltende Substrat mit der Piranha-Lösung in Kontakt gebracht, z.B. gespült, bevorzugt eingetaucht.

Erfindungsgemäß handelt es sich bei der Piranha-Lösung um eine Mischung aus H2O2 in einer Konzentration von 30 Gew.% und H2SO4 in einer Konzentration von 96 %, im Verhältnis 1:3. Das Substrat wird für die Aktivierung bei erhöhter Temperatur, bevorzugt bei 50 – 100°C, besonders bevorzugt bei 60 – 90°C, insbesondere bei 80°C für 10 – 60 Minuten, bevorzugt 20 – 50 Minuten, insbesondere 30 Minuten in Kontakt gebracht.

Im zweiten Teilschritt der Aktivierung a2) wird das Substrat gründlich mit Wasser gereinigt, also darin eingetaucht, bevorzugt gespült. Das hierzu benutzte Wasser ist entsalzt, d.h. es handelt sich um bidestilliertes H2O oder Wasser, welches über einen Ionentauscher entsalzt wurde.

In dem zweiten Schritt b) wird das Produkt aus Schritt a), also das aktivierte Silicium enthaltende Substrat, mit einer wässrigen Ca(OH)2-Lösung in Kontakt gebracht, d.h. damit gespült oder darin eingetaucht.

Bei der Kalziumhydroxid-Lösung handelt es sich um eine konzentrierte Ca(OH)2-Lösung, bevorzugt eine gesättigte Lösung. Das aktivierte Substrat wird bei Raumtemperatur, also bei 20 – 30°C, bevorzugt bei 25°C, für 6 – 24 Stunden, bevorzugt 8 – 16 Stunden, besonders bevorzugt für 12 Stunden, mit der Kalziumhydroxid-Lösung in Kontakt gebracht.

Bei Kontakt mit der Ca(OH)2-Lösung werden Silicium-Atome oder Siliciumdioxid-Moleküle aus dem Substrat freigesetzt und gehen in Form von Si(OH)4, (Kieselsäure) in Lösung.

Demgemäß handelt es sich bei dem Silizium enthaltenden Substrat um eine Silicium und/oder Siliciumdioxid-Quelle.

Die Kieselsäure kondensiert in einer Folgereaktion mit Kalziumhydroxid zu Kalzium-Silikat $CaSi_3O_9$ oder dem entsprechenden Hydrat.

Im Verfahrensschritt b) sollte die Anwesenheit von Kohlenstoffdioxid CO_2 vermieden werden, um die Reaktion von Kalziumhydroxid mit Kohlenstoffdioxid zu Kalziumkarbonat zu unterdrücken.

Die Anwesenheit von CO_2 in Schritt b), insbesondere während der Reaktion von Kalziumhydroxid mit Kieselsäure kann z.B. durch kontinuierliches Spülen der Lösung bzw. des Gefäßes, in welchem sich das aktivierte Substrat und die Kalziumhydroxid-Lösung befindet, mit Argon, Stickstoff oder einem anderen Schutzgas unterbunden werden.

In einer Alternative wird das erfindungsgemäße Verfahren, insbesondere Schritt b), in einer Durchflusszelle durchgeführt. Das Silicium enthaltendes Substrat, zum Beispiel ein Silicium-Wafer, insbesondere ein aktivierter Silicium-Wafer wird in die Durchflusszelle eingesetzt. Bei der Durchflusszelle handelt es sich um ein formstabiles Gehäuse, bevorzugt aus Teflon, mit Teflon beschichtetes formstabiles Material, Metall, insbesondere Edelstahl, welches gegenüber den verwendeten und auftretenden Lösungen wie Kalziumhydroxid, Kieselsäure sowie weitere oben erwähnten Reagenzien inert ist. Wesentlich ist ferner, dass die verwendeten Materialien keine Silicium-Quellen darstellen.
Die Durchflusszelle ist ein geschlossenes Gebilde mit drei Öffnungen, wobei es sich um einen Zulauf und einen Ablauf für die die mit Schutzgas gespülte Kalziumhydroxid -Lösung handelt, durch die dritte Öffnung wird die Durchflusszelle mit dem Substrat bestückt. Diese Öffnung ist bevorzugt gasdicht verschließbar, zum Beispiel mit einem verschraubbaren Deckel, um Eindringen von CO_2 zu vermeiden und ggf. ein unkontrolliertes Austreten des Schutzgases. Durch Zu- und Ablauf wird die Durchflusszelle mit Schutzgas gespülter Kalziumhydroxid -Lösung

versorgt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch eine Durchflusszelle mit Zu- und Ablauf für ein Fluid, bevorzugt eine mit inertem Schutzgas gespülte Lösung, ggf. verschließbare, bevorzugt gasdicht verschließbare Öffnung für die Bestückung der Durchflusszelle, wobei die Durchflusszelle aus einem gegenüber den eingesetzten Reagenzien und sich in der Zelle bildenden Produkten inertem Material hergestellt ist oder eine Beschichtung im Inneren der Zelle mit einem inerten Material aufweist. Das System der Durchflusszelle einschließlich Leitungen und Pumpe sowie Schutzgas-Zufuhr kann gasdicht abgeschlossen sein. In einer Alternative kann es sich auch um ein offenes System, also eine Durchflusszelle einschl. Zu- und Ablauf sowie Gefäß mit Kalziumhydroxid-Lösung handeln, insbesondere ist das Gefäß mit der mit inertem Schutzgas gespülten Lösung nicht gasdicht von der Umgebung abgetrennt, sondern in unmittelbarem Kontakt zur Atmosphäre.

Die Reaktion in Schritt b) wird bei einem pH-Wert von 10 – 14, bevorzugt 11 – 13, besonders bevorzugt 11,5 – 12,5, insbesondere pH 12, durchgeführt. Im Wesentlichen wird der pH-Wert durch die Konzentration der Ca(OH2)-Lösung bestimmt, und liegt bei einer gesättigten Lösung bei ca. pH 12.

Das durch die Reaktion von Kieselsäure mit Kalziumhydroxid gebildete Kalzium-Silikat liegt bevorzugt als Hydrat vor. Es handelt sich dabei um eine sog. C-S-H-Phase (Kalzium-Silikat-Hydrat-Phase).
Diese ist an der Oberfläche des Silicium enthaltenden Substrats angeordnet und ist wie folgt charakterisiert: es liegt ein Kalzium:Silizium-Verhältnis von 1:1 vor und die C-S-H-Phase weist eine hohe Homogenität auf.
Bei einer Durchführung des Reaktionsschritts b) bei 60°C wird ein Verhältnis von Kalzium:Silicium von 2:1 erreicht, bei 120°C (und entsprechender Druckerhöhung in einem gasdichten System bzw. Apparatur) ein Verhältnis von 3:1.

Die sich zunächst bildende C-S-H-Phase (z.B. wenn das aktivierte Substrat bei

Raumtemperatur und Normaldruck für 12 Stunden in eine Kalzium-Hydroxid-Lösung eingetaucht wird) ist ein homogener Monolayer von ca. 3 nm.
Bei höherer Temperatur und/oder verlängerter Reaktionszeit können auch mehrere Schichten Kalzium-Silikat-Hydrat gebildet werden. Bei höheren Temperaturen werden mehrere Layer Kalzium-Silikat-Hydrat gebildet, so erhöht sich die Anzahl der Layer bei einer Temperatur von 60°C um Faktor ca. 10, und bei einer Temperatur um 120°C um Faktor ca. 100.

Erfindungsgemäß enthält die C-S-H-Phase mindestens eine Schicht, also einen Monolayer an Kalzium-Silikat.

In einer Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird somit in Schritt b) auf dem Silizium enthaltenden Substrat mindestens eine C-S-H-Schicht gebildet.

In einer weiteren Ausführung der vorliegenden Erfindung liegt in dem Produkt von Schritt b), in der C-S-H-Phase das Verhältnis von Kalzium zu Silizium zwischen 1:1 bis 3:1.

In einer Alternative des erfindungsgemäßen Verfahrens wird b) nicht unter Schutzatmosphäre durchgeführt. Dann erfolgt nach der Bildung der C-S-H-Phase ein zusätzlicher Schritt, in welchem das Produkt aus Schritt b) mit UV bestrahlt wird und/oder erhitzt wird, um so Kalziumkarbonat zu zerstören und eine homogene C-S-H-Phase zu erhalten.
In einer Alternative wird das Produkt aus Schritt b) auf 500 – 1.000°C, bevorzugt 600 – 900, besonders bevorzugt 700 – 800°C erhitzt.
In einer Alternative erfolgt das Erhitzen mittels einer direkten adaptiven Ohmschen Heizung. Bevorzugt wird ein Thermoelement (Typ K) direkt in die Heizung eingebunden, so dass die aktuelle Temperatur und die Heizrate verfolgt werden können und somit der Prozessablauf optimal geregelt wird. In einer weiteren Alternative wird unmittelbar, online mittels Infrarotspektroskopie der Gehalt an Karbonat verfolgt. Erfindungsgemäß erfolgt in dieser Alternative bei der online Infrarotspektroskopie die qualitative und/oder quantitative Bestimmung bzw.

Analyse des Substrats auf Carbonate unmittelbar und/oder gleichzeitig mit Temperaturänderung.

In einer weiteren Alternative wird Schritt b) unter Schutzatmosphäre durchgeführt und zusätzlich erfolgt der oben beschriebene Schritt zur Eliminierung von Karbonaten.

Erfindungswesentlich bei Schritt b) ist sicherzustellen, dass nur Kalzium-Silikate und keine Karbonate in der im Schritt b) gebildeten C-S-H-Phase vorhanden sind.

Bei dem Produkt aus Schritt b) handelt es sich um ein stabiles, insbesondere Luft-stabiles Substrat, welches eine einfache Handhabung gewährleistet.

In einer Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden im Schritt c) bei Kontakt des Produkts aus Schritt b) mit einer wässrigen Phosphat- und/oder Arsenat-Lösung bzw. Phosphat und/oder Arsenat enthaltenden Lösung in einem ersten Schritt c1) in der C-S-H-Phase Kalzium-Ionen gegen Protonen aus der wässrigen Lösung ausgetauscht.
Die aus der C-S-H-Phase freigesetzten Ca2+-Ionen reagieren in einem zweiten Teilschritt c2) mit den Phosphat- und/oder Arsenat-Ionen und haften an der Oberfläche des Substrats in Form von Kalziumphosphat und/oder Kalziumarsenat und bilden eine Kalziumphosphat- Kalziumarsenat- oder Kalziumphosphat-Kalziumarsenat-Misch-Schicht.

Durch Herauslösen der Ca2+-Ionen wird aus der C-S-H-Phase ein Silikat, bevorzugt Silikat-Hydrat-Schicht, die sich zwischen dem Substrat und der Kalziumphosphat- Kalziumarsenat- oder Kalziumphosphat- Kalziumarsenat-Misch-Schicht befindet. In einer Alternative werden nicht alle Ca2+-Ionen herausgelöst, so dass auch eine C-S-H-Phase noch vorliegt.

Als Produkt des erfindungsgemäßen Verfahrens und von Schritt c) wird die erfindungsgemäße Einheit gebildet.

Vorteil der vorliegenden Erfindung ist, dass die erfindungsgemäße Einheit in Schritt c) unabhängig vom pH gebildet wird.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Silicium enthaltendes Substrat beschichtet mit einer oder mehreren Schichten, wobei mindestens eine Schicht Kalziumphosphat ($Ca_3(PO_4)_2$), Kalziumarsenat ($Ca_3(AsO_4)_2$), Kalziumphosphat- Kalziumarsenat-Misch-Schicht oder die entsprechenden Hydrate enthält oder daraus besteht, welches das Produkt des oben beschriebenen Verfahrens ist.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit die oben beschriebene erfindungsgemäße Einheit.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Silicium enthaltendes Substrat beschichtet mit einer oder mehreren Schichten, wobei mindestens eine Schicht Kalziumphosphat ($Ca_3(PO_4)_2$), Kalziumarsenat ($Ca_3(AsO_4)_2$), Kalziumphosphat- Kalziumarsenat-Misch-Schicht oder die entsprechenden Hydrate enthält oder daraus besteht; hergestellt in einem Verfahren umfassend die Schritte oder bestehend aus den Schritten:

a) Aktivierung eines Silicium enthaltenden Substrats;

b) in Kontakt bringen des Silicium enthaltenden Substrats aus Schritt a) mit einer wässrigen Kalziumhydroxid-Lösung ($Ca(OH)_2$);

c) in Kontakt bringen des Silicium enthaltenden Substrats aus Schritt b) mit einer wässrigen Phosphat- und/oder Arsenat-Lösung;

bevorzugt enthaltend oder bestehend aus den oben beschriebenen Schritten mit den Teilschritten

a1) in Kontakt bringen des Substrats mit einer Lösung aus H_2O_2 und H_2SO_4

und

a2) Spülen des Produkt aus a1) mit H_2O,

sowie

c1) Ausgetauschen der Kalziumionen der C-S-H-Phase gegen

Protonen

und

c2) Reaktion der Kalziumionen mit den Phosphat- und/oder Arsenat-Ionen

und ggf. dem oben beschriebenen Schritt zur Eliminierung von Karbonat.

Weiterer Gegenstand ist ein Verfahren zur Herstellung eines beschichteten Substrats, einer erfindungsgemäßen Einheit, wie oben beschrieben, dadurch gekennzeichnet, dass die Kalziumphosphat-, Kalziumarsenat- oder Kalziumphosphat- Kalziumarsenat-Misch-Schicht *in situ auf dem Silizium* enthaltenden Substrat gebildet wird mit eine C-S-H-Phase als Kalzium Quelle und dem Substrat als Silizium-Quelle für die C-S-H-Phase.

Die besonders gute Haftung der gebildeten Kalziumphosphat-, Kalziumarsenat-, oder Mischschichten aufgrund der in situ Bildung kann z.B. durch einen sog. Peel-Test überprüft werden, bei welchem eine Probe mit der Kalziumphosphat- oder Kalziumarsenatschicht nach oben in eine Haltung eingespannt wird, ein Streifen eines Klebebandes (bevorzugt magic-tape) auf die Probe blasenfrei angedrückt und geklebt wird und das Klebeband in einem Winkel von 90° von der Probe abgezogen wird. Zur Überprüfung können einerseits das abgezogene Klebeband auf Rest der erfindungsgemäßen Einheit überprüft werden, andererseits kann die Phosphatschicht sprektroskopisch oder über die Bestimmung der dielektrischen Funktionen, z.B. über eine Widerstandsmessung, bestimmt werden.

Eine Ausführung betrifft die Regeneration der erfindungsgemäßen Einheit, d.h. dass mit einer Kalziumphosphat-, Kalziumarsenat- oder Mischschicht beschichtetem Substrat wird regeneriert, also wieder in ein Substrat ohne Phosphat- oder Arsenatschicht, also in ein Produkt gemäß erfindungsgemäßem Verfahren b) überführt, das eine C-S-(Kalzium-Silikat)-Phase bzw. -Schicht als äußerste Schicht aufweist. In einer Alternative der Erfindung erfolgt die

Regeneration durch Erhitzen des Substrats auf ca. 1.000°C. Bei Kontakt mit Wasser bildet sich aus der C-S-Phase eine C-S-H-Phase.

Gegenstand der Erfindung ist ferner eine erfindungsgemäße Einheit, ein mit mindestens einer, bevorzugt in situ gebildeten, Kalziumphosphat-, Kalziumarsenat- oder Kalziumphosphat- Kalziumarsenat-Misch-Schicht beschichtetes Substrat hergestellt in einem hier beschriebenen (erfindungsgemäßen) Verfahren.

Als einzige Kalziumquelle für die Kalziumphosphatschicht dient dabei die C-S-H-Phase, wobei einzige Siliziumquelle für diese C-S-H-Phase das Silizium enthaltende Substrat über die zuvor aufgetragene Silikatschicht dient. Sowohl die C-S-H-Phase bzw. Schicht als auch die sich darauf bildende Kalziumphosphat-, Kalziumarsenat- oder Kalziumphosphat-Mischschicht werden in sito aus den oben beschriebenen Quellen gebildet. Sofern nicht alle Kalziumionen aus der C-S-H-Phase zur Bildung der darauf liegenden Kalziumphosphat- oder Arsenatschicht benötigt werden, bleibt ein Rest der C-S-H-Phase bestehen. Aufgrund des Herauslösens bzw. Austauschs der Kalziumionen gegen Protonen (H+) bleibt eine Silikat-, bevorzugt Silikathydratphase auf dem Substrat unterhalb der Kalziumphosphat- und/oder Arsenat- bzw. Mischschicht.

In einer Ausführung enthält die C-S-Phase, C-S-H-Phase, die Silikat-Schicht, bevorzugt Silikat-Hydrat-Schicht und/oder die Kalziumphosphat- Kalziumarsenat- oder Kalziumphosphat- Kalziumarsenat-Misch-Schicht kein elementares Kalzium und/oder Phosphor.

Vorteilhaft ist die erfindungsgemäße Herstellung eines luftstabilen und gegen physikalische Einwirkungen stabilen erfindungsgemäßen beschichteten Substrats der erfindungsgemäßen Einheit.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Einheit zur qualitativen und/oder quantitativen Phosphat-

und/oder Arsenat-Bestimmung.

Bisher ist kein qualitatives und/oder quantitatives (Online-)Bestimmungsverfahren für Phosphat (Ortho-Phosphat) und/oder Arsenat (Ortho-Assenat) bekannt. Erfindungsgemäß wird bei der Online-Bestimmung ein Silicium enthaltendes Substrat mit einer C-S-H-Phase hergestellt in dem erfindungsgemäßen Verfahrensschritt b) in eine Phosphat- und/oder Arsenat-haltige wässrige Lösung getaucht und die Bildung von der Kalziumphosphat- und/oder Kalziumarsenat- und/oder -Misch-Schicht unmittelbar in dieser Lösung qualitativ und/oder quantitativ bestimmt bzw. analysiert, bevorzugt mittels IR- oder FTIR-Spektroskopie.
Vorteilhaft wird die erfindungsgemäße Einheit nach der Messung auf 1000 Grad Celsius erhitzt, regeneriert sich so und steht für die nächste Messung zur Verfügung.

Ferner besteht auch Bedarf einer qualitativen und/oder quantitativen Phosphat- und/oder Arsenat-Bestimmung, bevorzugt aus Abwässern, die ohne aufwendige Probeentnahme und/oder Probevorbereitung mit einfachen Mitteln möglich ist.
In einer Alternative werden hierzu die erfindungsgemäßen Einheiten eingesetzt, in dem ein Silicium enthaltendes Substrat mit einer C-S-H-Phase hergestellt in dem erfindungsgemäßen Verfahrensschritt b) mit einer Phosphat- und/oder Arsenat-haltige Lösung in Kontakt gebracht wird, die Bildung von Kalziumphosphat und/oder Kalziumarsenat abgewartet wird, bevorzugt bis zur Beendigung der Reaktion (Einstellung eines chemischen Gleichgewichts), also die Bildung der erfindungsgemäßen Einheit abgewartet wird.
Zur qualitativen und/oder quantitativen Bestimmung des Phosphat- und/oder Arsenat-Gehalts kann die erfindungsgemäße Einheit anschließend z.B. spektroskopisch, bevorzugt mittels IR-Spektroskopie, FTIR-Spektroskopie vermessen werden.
Vorteilhaft bei dieser Art der Bestimmung ist die Tatsache, dass das Silicium enthaltende Substrat als Silicium-Wafer, Glas und/oder Silicium-Pulver fixiert auf

einem bevorzugt durchsichtigen Träger, kein Hindernis für die IR-Spektroskopie darstellt.

Im Falle der Verwendung von Silicium-Pulver kann bei der Vermessung der erfindungsgemäßen Einheit das gestreute Licht, als die diffuse Reflektion, gemessen werden, um so eine qualitative und/oder quantitative Phosphat- und/oder Arsenat-Bestimmung durchzuführen.

Im Falle der Verwendung von Glas als Silicium enthaltendes Substrat kann der reflektierte Strahl vermessen werden.

Die erfindungsgemäße Verwendung ermöglicht ferner die Unterscheidung von Ortho-Phosphaten und/oder -Arsenaten und dem Gesamtgehalt an Phosphaten und/oder Arsenaten in der Lösung, insbesondere ohne eine vorherige Behandlung der Lösung mit Chemikalien oder anderen Aufarbeitungen.

Somit ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung auch ein Verfahren zur Bestimmung des Ortho-Phosphats und/oder -Arsenat-Gehalts einer Lösung und/oder des Gesamtgehalts an Phosphaten und/oder Arsenaten dieser Lösung. Erfindungsgemäß werden hierzu die Silicium enthaltenden Substrate hergestellt in Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens unterschiedlich lange mit einer Phosphat- und/oder Arsenat enthaltenden Lösung gespült oder darin eingetaucht. Aus dem Vergleich der so hergestellten erfindungsgemäßen Einheiten, die unterschiedlich lange in Kontakt mit einer Phosphat und/oder Arsenat-Lösung waren, lässt sich eine Aussage über die Menge der Phosphate und/oder Arsenate machen sowie über die Art der Phosphate und/oder Arsenat-Ionen, die als Kalzium-Salze ausgefallen sind.

In einer Alternative werden Silicium enthaltende Substrate in Schritt b) mit einer genau definierten Menge an Kalzium-Ionen beladen, also eine genau definierte Kalzium-Silikat-Schicht aus dem Substrat hergestellt.

Diese Substrate werden im Schritt c) mit einer Phosphat- oder Arsenat-Lösung mit genau definierter Konzentration an Phosphat und/oder Arsenat-Ionen in Kontakt gebracht.

Zur quantitativen Bestimmung von Phosphat und/oder Arsenat einer Lösung sind folgende Alternativen möglich:

- In Kontakt bringen der gleichen Substrate hergestellt in Schritt b) mit Arsenat und/oder Phosphat-Lösungen mit genau definierter, aber jeweils unterschiedlicher Konzentration an Phosphat und/oder Arsenat;
- In Kontakt bringen der gleichen Substrate aus Schritt b) mit einer Phosphat- und/oder Arsenat-Lösung genau definierter Konzentration an Phosphat und/oder Arsenat über unterschiedliche Zeiträume und
- Kombination dieser beiden Alternativen.

Durch Vergleich der IR und/oder FTIR-Spektren der in Schritt b) hergestellten Substrate vor und nach in Kontakt bringen mit der Phosphat- und/oder Arsenat-Lösung lassen sich zeitabhängige Kalibrierungsfunktionen erstellen, die der jeweils genau definierten und vorher eingestellten Phosphat- und/oder Arsenat-Konzentration der Lösung entsprechen. Mittels dieser Kalibrierungsfunktionen können anschließend durch in Kontakt bringen von gleichen Substraten hergestellt in Schritt b) (gleich bezüglich der Konzentration an Kalzium in der C-S-H-Phase) die Konzentration von Phosphat und/oder Arsenat in beliebigen Lösungen bestimmen, bevorzugt online.

Insbesondere erfindungsgemäße Einheiten auf Basis von Silizium-Wafer, also bei denen das Silicium-enthaltene Substrat ein Siliciumwafers ist, stellen kompakte, leicht transportierbare und unmittelbar zur verwendende Einheiten dar. Auch die Silicium-enthaltenen Substrate hergestellt im erfindungsgemäßen Verfahren als Produkt des Schritts b) zeigen diese vorteilhaften Eigenschaften.

Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Einheit zur Isolierung von Phosphat und/oder Arsenat aus wässrigen Lösungen.

Bisher sind im Wesentlichen zwei Möglichkeiten bekannt, um Phosphor und/oder Arsenat aus wässrigen Lösung zu entfernen:

Die biologische Isolierung von Phosphor, insbesondere in Form von Phosphaten und/oder Arsen, bevorzugt in Form von Arsenat bzw. deren Elimination aus wässrigen Lösung in einem biologischen Verfahren mittels Mikroorganismen; des Weiteren ist eine chemische Phosphat- bzw. Arsenat-Fällung mit z.B. Eisen und/oder Aluminium-Salze als Fällmittel bekannt.
Nachteil der Fällungsverfahren ist die Erhöhung der Salzkonzentration in der wässrigen Lösung, also insbesondere in den Abwässern. Außerdem ist in den letzten Jahren aufgrund der immer aufwendigeren Reinigung von Abwässern eine Erhöhung der Preise für Fällungsmittel deutlich geworden. Bei der Fällung von Phosphaten und/oder Arsenaten mit Eisen- oder Aluminiumsalzen, oder Kalkmilch entstehen schwer lösliche Metall-Phosphate und/oder Arsenate, die ausgefällt werden. Aus diesen schwerlöslichen Metall-Phosphaten- und/oder Arsenaten ist Phosphor oder Arsen nur durch aufwendige Methoden wie z.B. Leaching mit hohem Einsatz an Chemikalien in eine dem Recycling zugehende Form zu überführen. Durch die ausgefällten Phosphat- und/oder Arsenat-Salze wird außerdem das Schlammvolumen erhöht. In der Praxis wird deshalb meistens eine Kombination aus biologischer und chemischer Elimination eingesetzt, um so einerseits das Schlammvolumen zu verringern, und andererseits auch den Verbrauch an Fällmitteln zu minimieren.

In einer Ausführung wird bei der Verwendung der erfindungsgemäßen Einheit zur Isolierung von Phosphaten und/oder Arsenaten aus wässriger Lösung das Produkt von Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens in eine Lösung, z.B. und bevorzugt Abwasser, getaucht oder damit gespült. In dieser Lösung findet Schritt c) des erfindungsgemäßen Verfahrens statt, so dass als Endprodukt die erfindungsgemäße Einheit gebildet wird. Diese kann dann aus der Lösung (Abwasser) entfernt werden und ggf. weiterverwendet werden.
Insbesondere bei der Aufreinigung von Abwässern ist bevorzugt als Silizium enthaltendes Substrat Silizium-Pulver, ggf. fixiert auf einen Träger, zu verwenden.

Vorteilhaft bei den oben beschriebenen Verwendungen ist insbesondere die

Tatsache, dass die Bildung der mindestens einen Kalzium-Phosphat und/oder -Arsenat- und/oder -Misch-Schicht bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Einheit unabhängig vom pH der Phosphat- bzw. Arsenat-Lösung ist.

Durch die erfindungsgemäße Schichtabfolge muss Abwasser vor der Isolierung von Phosphat und/oder Arsenat keiner vorangehenden Aufreinigung bedarf, weder zur Analyse noch zur Isolierung der Stoffe. Dies vermeidet einen hohen Aufwand an Zeit und weiteren Stoffen. Insbesondere wird der Einsatz giftiger Stoffe, wie zum Beispiel Schwermetalle, vermieden, wie Molybdensäure die gemäß DIN bei der bisherigen Phosphat-Bestimmung verwendet wird. Des weiteren können Phosphat und/oder Arsenat auch aus organischen Lösungen oder Dispersionen isoliert werden.

Die erfindungsgemäßen Einheiten können wie beschrieben regeneriert werden, wodurch sie wieder einsetzbar sind.
Neben Phosphat und/oder Arsenat werden auf den erfindungsgemäßen Einheiten auch organische Stoffe isoliert und dadurch eine bessere Aufreinigung von Abwasser möglich ist. Bei der Regeneration werden diese Stoffe zu CO_2 verbrannt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Einheit als Modellverbindung für Zahnschmelz und/oder Implantate. Hydroxylapatit bildet die Grundlage der Kristallsubstanzen für Knochen und Zähne aller Wirbeltiere. Da in der Natur selten Hydroxylapatit-Kristalle in reiner Form vorkommen, sind sie für die Forschung wenig geeignet, da aufgrund der Verunreinigungen nicht reproduzierbare Ergebnisse entstehen. Hydroxylapatit in Pulverform ist einerseits leicht herzustellen, allerdings für Implantate ungeeignet und nur begrenzt als Modellverbindung zu verwenden.

Die erfindungsgemäßen Einheiten zeigen eine genau definierte Kalziumphosphat-Schicht (oder Kalziumarsenat- oder Kalziumphosphatarsenat-Schicht) auf, die somit für reproduzierbare Ergebnisse als Modellverbindung für Zähne oder

Implantate dient. So können mittels der erfindungsgemäßen Einheiten z.B. die Biegsamkeit, pH-Verträglichkeit oder Verträglichkeit mit verschiedenen Klebern sowie Biokompatibilität getestet werde.

Die auf dem erfindungsgemäßen Substrat in einer Ausführung in situ gebildete Hydroxylapatitschicht besitzt eine kristalline Struktur und ähnelt dem menschlichen Zahnschmelz. Unter dem Mikroskop zeigen sich eine raue Oberfläche und poröse Struktur, in die Biomaterialien einwachsen können. Für das Trägermaterial einer Prothese oder eines Implantats eignet sich zum Beispiel eine Titan-Silizium-Legierung, deren Siliziumanteil zur Oberfläche hin zunimmt. Auf diese Weise ist es möglich, an allen Grenzflächen stoffschlüssige Verbindungen zu schaffen: Hydroxylapatit wächst auf der Siliziumoberfläche auf, das Biomaterial wächst in das Hydroxylapatit ein. Kristalline Hydroxylapatitschichten könnten also in Zukunft zur Entwicklung langlebiger und kostengünstiger Prothesen- und Implantatmaterialien beitragen. Zudem bietet ein mit Hydroxylapatit beschichtetes dünnes Siliziumplättchen eine ideale Testoberfläche für die Entwicklung zukünftiger Medizinprodukte.

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Einheit zur Herstellung von dotierten Halbleitern, insbesondere für Siliciumwafer als Silicium-enthaltenes Substrat.

Die Herstellung von dotierten Halbleitern ist nach bisherigem Stand der Technik ein relativ aufwendiges Verfahren. Ho et al. (Nature Materials, Vol. 7, 2008) beschreiben ein Verfahren das einen Schritt enthält, in dem ein sogenanntes Capping auf ein Substrat aufgebracht wird, um ein Verflüchtigen der Doping-Elemente beim Erhitzen zu verhindern.

Allgemein wird bisher das sogenannte MLD-Verfahren (Mono-Layer-Doping, Longo et al., Adv. Funct. Mater. 23, 2013) eingesetzt. Nachteil dieses MLD-Verfahren ist, das an der Oberfläche der Silizium-Substrate nur ein Mono-Layer mit Doping-Elementen verfügbar ist.

Die erfindungsgemäßen Einheiten können jedoch mehrere Layer, also mehrere

Schichten von Kalziumphosphat (oder Kalziumarsenat- oder Kalzium-Phosphat-Arsenat) und somit mehrere Schichten von Doping-Elementen enthalten. Damit wird erfindungsgemäß ein Multi-Layer-Doping erzielt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung von mit Phosphor oder Arsen dotierten Halbleitern, bei welchem die erfindungsgemäße Einheit auf 600 bis 1200 Kelvin, bevorzugt 700 bis 1100, besonderes bevorzugt 800 oder 1050, insbesondere 800 Kelvin erhitzt wird.
In einer Alternative erfolgt das Erhitzen mittels einer direkten adaptiven Ohmschen Heizung. Bevorzugt wird ein Thermoelement (Typ K) direkt in die Heizung eingebunden, so dass die aktuelle Temperatur und die Heizrate verfolgt werden kann und somit der Prozessablauf optimal geregelt wird.

In einer weiteren Alternative wird unmittelbar, online mittels Bestimmung des Widerstandes des Siliziums der erfindungsgemäßen Einheit die Verteilung von Phosphor und/oder Arsen verfolgt. Erfindungsgemäß erfolgt in dieser Alternative bei der online Messung des Widerstandes die quantitative Bestimmung unmittelbar und/oder gleichzeitig mit Temperaturänderung.

In einer Alternative wird eine homogene Verteilung der Dotierung vermieden. Dies wird insbesondere durch ein kurzes Aufheizen gewährleistet, d.h. die o.g. Temperatur wird über einen Zeitraum von lediglich 0,001 – 30 Sekunden, bevorzugt 0,01 – 20 Sekunden, besonders bevorzugt 0,1 – 10 Sekunden, gehalten.

Das oben beschriebene Verfahren ermöglicht hohe Dotierungsdichten und damit den Bau noch kleinerer Halbleiterbauelemente. Es kommt ohne organische Materialien aus, somit besteht keine Gefahr der Verunreinigung des Halbleiters durch Kohlenstoffatome. Da man keine zusätzliche Schutzschicht auftragen muss, ergibt sich die Möglichkeit zur Kosteneinsparung durch ein vereinfachtes Herstellungsverfahren.

Die Erfindung wird ferner durch folgende Ausführungen beschrieben:

Ausführung 1: Silizium enthaltendes Substrat beschichtet mit einer oder mehreren Schichten, wobei mindestens eine Schicht Kalziumphosphat ($Ca_3(PO_4)_2$), Kalziumarsenat ($Ca_3(AsO_4)_2$), Kalziumphosphat- Kalziumarsenat-Misch-Schicht oder die entsprechenden Hydrate enthält oder daraus besteht.

Ausführung 2: Beschichtetes Substrat nach einer der vorangehenden Ausführungen dadurch gekennzeichnet, dass das Kalziumphosphat oder Kalziumarsenat in einer Hydroxylapatit-ähnlichen Struktur vorliegt.

Ausführung 3: Beschichtetes Substrat nach Ausführung 1 dadurch gekennzeichnet, dass das Silizium enthaltende Substrat eine Silizium- und/oder Siliziumdioxidquelle ist.

Ausführung 4: Beschichtetes Substrat nach einer der vorangehenden Ausführungen dadurch gekennzeichnet, dass es eine Siliziumdioxidschicht (SiO_2) enthält.

Ausführung 5: Beschichtetes Substrat nach einem der vorangehenden Ausführunen dadurch gekennzeichnet, dass das Silizium enthaltende Substrat ausgewählt ist aus der Gruppe enthaltend oder bestehend aus: Silizium-Wafer, Silizium-Pulver oder Siliziumdioxid enthaltenden Materialien, bevorzugt Glas.

Ausführung 6: Verfahren zur Herstellung eines Si-Wafers nach einer der Ausführungen 1 - 5 umfassend die Schritte:

a) Aktivierung eines Silizium enthaltenden Substrats;

b) in Kontakt bringen des Silizium enthaltenden Substrats aus Schritt a) mit einer wässrigen Kalziumhydroxid-Lösung ($Ca(OH)_2$);

c) in Kontakt bringen des Silizium enthaltenden Substrats aus Schritt b) mit einer wässrigen Phosphat- und/oder Arsenat-Lösung.

Ausführung 7: Verfahren nach Ausführung 6 dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt a) das Silizium enthaltende Substrat in Schritt

a1) in Kontakt mit einer Lösung aus H_2O_2 und H_2SO_4 gebracht wird und

a2) das Produkt aus a1) mit H_2O gespült wird.

Ausführung 8: Verfahren nach Ausführung 6 oder 7 dadurch gekennzeichnet, dass

Schritt b) unter Ausschluss von Kohlenstoffdioxid durchgeführt wird oder dass aus dem Produkt von Schritt b) Karbonate entfernt werden.

Ausführung 9: Verfahren nach einer der Ausführungen 6 – 8 dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt b) auf dem Silizium enthaltenden Substrat mindestens eine C-S-H-Schicht (Kalzium-Silikat-Hydrat-Phase) gebildet wird.

Ausführung 10: Verfahren nach einer der Ausführungen 6 – 9 dadurch gekennzeichnet, dass im Produkt von Schritt b), der C-S-H-Schicht das Verhältnis von Kalzium zu Silizium zwischen 1:1 bis 3:1 liegt.

Ausführung 11: Verfahren nach einer der Ausführungen 6 – 10 dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt c) bei Kontakt mit einer wässrigen Phosphat- und/oder Arsenat-Lösung in Schritt

c1) Kalziumionen der C-S-H-Phase gegen Protonen ausgetauscht wird und in Schritt

c2) durch Reaktion der Kalziumionen mit den Phosphat- und/oder Arsenat-Ionen mindesten eine Kalziumphosphat-, Kalziumarsenat- oder Kalziumphosphat- Kalziumarsenat-Misch-Schicht auf dem Silizium enthaltenden Substrat gebildet wird.

Ausführung 12: Verwendung eines beschichteten Substrats nach einer der Ausführungen 1 – 5 oder eines beschichteten Substrats, hergestellt nach einer der Ausführungen 6 – 11 oder des Produkts gemäß Ausführung 6, Schritt b) zur quantitativen Phosphat- und/oder Arsenatbestimmung.

Ausführung 1: Verwendung eines beschichteten Substrats nach einer der Ausführunen 1 – 5 oder eines beschichteten Substrats, hergestellt nach einer der Ausführunen 6 – 11 oder des Produkts gemäß Ausführung 6, Schritt b) zur Isolierung von Phosphat und/oder Arsenat aus wässrigen Lösungen.

Ausführung 14: Verwendung eines beschichteten Substrats nach einer der Ausführungen 1 – 5 oder eines beschichteten Substrats, hergestellt nach einer der Ausführungen 6 – 11 als Modellverbindung für Zahnschmelz und/oder Implantate.

Ausführung 15: Verwendung eines beschichteten Substrats nach einer der Ausführungen 1 – 5 oder eines beschichteten Substrats, hergestellt nach einer der Ausführungen 6 – 11 zur Herstellung von dotierten Halbleitern.

Beispiele:

1. Herstellung der erfindungsgemäßen Einheit

Ein Silizium-wafer wurde mit Piranha-Lösung bei 80 Grad Celsius für 30 Minuten in Kontakt gebracht, also zur Reinigung und Aktivierung darin eingetaucht. Anschließend wurde der aktivierte Silicium-Wafer gründlich mit entsalztem Wasser gespült.

In einem zweiten Schritt wurde der so aktivierte Silicium-Wafer für 12 Stunden bei 25 Grad Celsius mit einer wässrigen, gesättigten Kalziumhydroxid-Lösung in Kontakt gebracht. Dabei wurden der aktivierte Silicium-Wafer in einer Durchflusszelle fixiert, durch die eine mit Argon gespülte Ca(OH)2-Lösung gleitet wurde, so dass der aktivierte Wafer mit der Kalziumhydroxid-Lösung in dauerndem Kontakt war.

In einem weiteren Schritt wurde der Wafer in der Durchflusszelle mit 1%-iger Kalziumdihydrogenphosphat-Lösung (KH2PO4) mindestens eine Minute gespült.

Fig. 1A zeigt die Herstellung der CSH-Phase mittels IR-Spektroskopie. Die Siliciumoxid-Bindung ist bei ca. 1.000 1/cm, die Kalziumoxid-Bindung bei ca. 500 1/cm zu erkennen. Die Bande bei ca. 1.500 1/cm steht für Kalziumkarbonat. Die Spektren wurden – von unten nach oben – mit zunehmender Dauer von Schritt b), also des in Kontaktbringen eines Silicium enthaltenden Substrats mit einer Kalziumdihydroxid-Lösung aufgenommen.

Fig. 1B zeigt die Zunahme der Kalziumphosphat-Schicht im erfindungsgemäßen Gebilde (IR-Spektren von unten nach oben).
Die IR-Spektren wurden von einer erfindungsgemäßen Einheit erstellt, wobei ein Substrat hergestellt in Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens unterschiedliche Zeit mit einer 1%-igen Kaliumdihydrogenphosphat-Lösung in Kontakt gebracht wurde. Von unten nach oben ist in den Spektren zu erkennen,

dass die Bande der Siliciumoxid-Schwingung bei ca. 1.000 1/cm kleiner wird (in Verbindung mit dem Rückgang des negativen Peak bei ca. 1.200 1/cm der für verlorenes Silicium aus der C-S-H-Phase steht) und im Verhältnis dazu die Bande bei ca. 800 1/cm für die Phosphatbindung größer wird. Dies beweist die Zunahme der Kalziumphosphatschicht.

2. Erstellen einer Kalibrierungsfunktion zur Bestimmung von Phosphat

In einer Versuchsreihe wurden mit Kalziumhydroxid-behandelte Silizium-Wafer vorgelegt, die dieselbe Menge an Kalzium enthielten. Ein Teil dieser Wafer wurden mit einer 0,1 %-igen KH2PO4-Lösung in Kontakt gebracht, die zweite Hälfte mit einer 1%-igen KH2PO4-Lösung.
Das Ergebnis ist in Fig. 2 A zu sehen; die Kreise zeigen den Verlauf der Kalziumphosphatbildung, also der erfindungsgemäßen Einheit in der 0,1 %-igen Lösung, die Quadrate in der 1 %-igen Lösung.

In einer zweiten Versuchsreihe wurden zwei Chargen an Silizium-Wafern wie oben beschrieben, mit unterschiedlicher Menge an Kalzium vorgelegt. Die erste Charge war mit einer 1 millimolaren Ca(OH)2-Lösung in Kontakt gebracht worden, die zweite mit einer 10 millimolaren Ca(OH)2-Lösung. Anschließend wurden beide Chargen mit einer 1%-igen KH2PO4-Lösung in Kontakt gebracht. Das Ergebnis ist Fig. 2 B zu entnehmen. Die Kreise stehen für die erste Charge (1 mmol Ca(OH)2), Quadrate für die zweite Charge (10 mmol Ca(OH)2).

3. Verwendung der erfindungsgemäßen Einheit zur Bestimmung des Phosphatgehalts einer Lösung

Die erfindungsgemäße Einheit wurde wie in Beispiel 1 beschrieben, hergestellt. Allerdings wurden drei gleiche, mit Kalziumdihydroxid behandelte Wafer eingesetzt.

Vor dem in Kontaktbringen mit der Phosphatlösung wurden die mit Ca(OH)2 behandelten Silicium-Wafer mittels FTIR vermessen. Anschließend wurden die Wafer, die einen identischen Kalzium-Gehalt aufwiesen, für eine Minute, 10 Minuten und 100 Minuten mit der KH2PO4-Lösung in Kontakt gebracht wurden. Im Anschluss wurden die erfindungsgemäßen Einheiten erneut mittels FTIR vermessen.

Aus den Differenzspektren vor und nach dem Kontakt mit der Phosphatlösung und mittels einer (zeitabhängigen) Kalibrierungsfunktion konnte die Phosphatmenge und die Art der Phosphat-Ionen bestimmt werden.

4. Verwendung zur Herstellung von dotierten Halbleitern

Ein Substrat hergestellt in Schritt b) und eine erfindungsgemäße Einheit hergestellt jeweils nach Beispiel 1 wurden mittels einer direkten adaptiven Ohmschen Heizung auf 800 Kelvin erhitzt.

Fig. 3 zeigt die Dotierung der erfindungsgemäßen Einheit mit Phosphor:

für Fig. 3 A wurde die dielektrische Funktion vor (Rechtecke) und nach (Ovale) dem Heizen eines Substrats hergestellt in Schritt b) dargestellt;

für Fig. 3 A wurde die dielektrische Funktion der erfindungsgemäßen Einheit dargestellt, also ein Substrat, hergestellt im Teilschritt c), das eine Kalzium-Phosphatschicht vor dem Heizen aufweist. Dargestellt ist die dielektrische Funktion vor (Rechtecke) und nach (Ovale) dem Heizen der erfindungsgemäßen Einheit.

Nach dem Heizen ist ein deutlicher Unterschied zu erkennen, der Widerstand, dargestellt über die dielektrische Funktion ist deutlich kleiner geworden in Fig. 3 B, während in Fig. 3 A nur ein relativ geringer Unterschied durch das Heizen hervorgerufen wird. Dadurch konnte die Dotierung bewiesen werden.

5. Regeneration

Ein Silikon-Wafer (CZ-Silikon) von einer Größe 3 cm x 1 cm und einer Dicke von

500 µm wurde in einem ersten erfindungsgemäßen Schritt mittels Piranha-Lösung aktiviert. Anschließend wurde das so aktivierte Substrat in 10 ml einer 10 millimolaren Kalziumdihydroxid-Lösung bei 65°C für sechs Stunden getaucht. Dabei wurde die C-S-H-Schicht gebildet. Auf dieses Substrat wurde eine 1 millimolare KH_2PO_4 (4 µl) aufgetragen. Es erfolgten FTIR-Bestimmungen, sowie ToF-SIMS-Analysen. Eine ToF-SIMS (time of flight secondary ion mass spectrosmetry) wurde durchgeführt (mit einem gitterlosen reflektronbasierten ToF-SIMS V der Firma ION-TOF GmbH, Münster, DE), ausgerüstet mit einer Bismut-Cluster-Ionenquellen. Die Ergebnisse sind in Fig. 4 A und 4 B zusammengefasst.

Fig. 4 A stellt die Vermesssung der erfindungsgemäßen Einheit dar. Si steht für den Silizium-Wafer, SiO_2 symbolisiert die Silikatschicht, die nach dem Herauslösen der Kalziumionen auf dem Substrat verbleibt. Der Schnittpunkt dieser beiden Linien symbolisiert die Grenzfläche des Wafers, der sich rechts vom Schnittpunkt befindet, die Silikatschicht links. Darauf ist die Phosphatschicht zu sehen (PO_2), die die Phosphoratome (P) enthält. Die erfindungsgemäße Einheit wurde auf 1.000°C für ca. 8 Sekunden erhitzt. Das Ergebnis ist in Fig. 4 B dargestellt. Der Schnittpunkt der SiO_2- und Si-Linie symbolisiert wieder die Grenzfläche des Wafers. Deutlich erkennbar ist, dass die Konzentration an Silikat sowie an Phosphat in den Schichten überhalb des Wafers deutlich abgenommen hat, während die Phosphoratome sich fast alle nun in dem Wafer befinden. Damit erfolgte die Regeneration der erfindungsgemäßen Einheit.

6. Isolierung von Phosphat aus Abwasser – zur Phosphat-Bestimmung oder zur Aufreinigung:

Eine erfindungsgemäß hergestellte Einheit mit einem Wafer als Substart wurde eingesetzt und mittels IR vermessen. Anschließend wurden darauf 4 µl Abwasser aufgetragen. Es erfolgte eine weitere IR-Messung. Dargestellt in Fig. 5 als Messung 1 ist der Vergleich (Differenz) der beiden IR-Bestimmungen mit und ohne Abwasser.

Anschließend wurde die Einheit wie oben beschrieben bei 1000°C für 8 Sekunden regeneriert.

Der oben beschriebene Vorgang wurde zwei mal wiederholt und als zweite und dritte Messung (Differenz-) Messung in Fig. 5 dargestellt.

Deutlich erkennbar ist der Peak für das isolierte Phosphat bei ca. 1100 cm-1; der Carbonat Peak bei 1400 – 1600 cm-1 sowie organische Stoffe bei 2800 – 3000 cm-1.
Die Messungen belegen, dass immer wieder Phophat aus Abwasser isoliert wurde.

Ansprüche:

1. Silizium enthaltendes Substrat beschichtet mit einer oder mehreren Schichten, wobei mindestens eine Schicht Kalziumphosphat (Ca3(PO4)2), Kalziumarsenat (Ca3(AsO4)2), Kalziumphosphat- Kalziumarsenat-Misch-Schicht oder die entsprechenden Hydrate enthält oder daraus besteht.

2. Beschichtetes Substrat nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass das Kalziumphosphat oder Kalziumarsenat oder das entsprechende Hydrat in situ gebildet ist mit einerC-S-H-Phase (Kalzium-Silikat-Hydrat-Phase) als Kalzium Quelle .

3. Beschichtetes Substrat nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass das Silizium enthaltende Substrat eine Silizium- und/oder Siliziumdioxidquelle ist, insbesondere eine Silizium- und/oder Siliziumdioxidquelle für die C-S-H-Phase.

4. Verfahren zur Herstellung einesbeschichteten Substrats nach einem der Ansprüche 1 - 3 umfassend die Schritte:

   a) Aktivierung eines Silizium enthaltenden Substrats;

   b) in Kontakt bringen des Silizium enthaltenden Substrats aus Schritt a) mit einer wässrigen Kalziumhydroxid-Lösung (Ca(OH)2);

   c) in Kontakt bringen des Silizium enthaltenden Substrats aus Schritt b) mit einer wässrigen Phosphat- und/oder Arsenat-Lösung.

5. Verfahren nach Anspruch 4 dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt a) das Silizium enthaltende Substrat in Schritt
   a1) in Kontakt mit einer Lösung aus H2O2 und H2SO4 gebracht wird
   und

a2) das Produkt aus a1) mit H2O gespült wird.

6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5 dadurch gekennzeichnet, dass Schritt b) unter Ausschluss von Kohlenstoffdioxid durchgeführt wird oder dass aus dem Produkt von Schritt b) Karbonate entfernt werden.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 – 6 dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt b) auf dem Silizium enthaltenden Substrat mindestens eine C-S-H-Schicht (Kalzium-Silikat-Hydrat-Phase) gebildet wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 – 7 dadurch gekennzeichnet, dass im Produkt von Schritt b), der C-S-H-Schicht das Verhältnis von Kalzium zu Silizium zwischen 1:1 bis 3:1 liegt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 – 8 dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt c) bei Kontakt mit einer wässrigen Phosphat- und/oder Arsenat-Lösung in Schritt
c1) Kalziumionen der C-S-H-Phase gegen Protonen ausgetauscht wird
und in Schritt
c2) durch Reaktion der Kalziumionen mit den Phosphat- und/oder Arsenat-Ionen mindesten eine Kalziumphosphat-, Kalziumarsenat- oder Kalziumphosphat- Kalziumarsenat-Misch-Schicht auf dem Silizium enthaltenden Substrat gebildet wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 – 9 dadurch gekennzeichnet, dass die Kalziumphosphat-, Kalziumarsenat- oder Kalziumphosphat-Kalziumarsenat-Misch-Schicht in situ auf dem Silizium enthaltenden Substrat gebildet wird mit eine C-S-H-Phase als Kalzium Quelle und dem Substrat als Silizium-Quelle für die C-S-H-Phase.

11. Verwendung eines beschichteten Substrats nach einem der Ansprüche 1 – 3 oder eines beschichteten Substrats, hergestellt nach einem der

Ansprüche 4 – 10 oder des Produkts gemäß Anspruch 4, Schritt b) zur quantitativen Phosphat- und/oder Arsenatbestimmung.

12. Verwendung nach Anspruch 12 oder 13 dadurch gekennzeichnet, dass die Bestimmung mittels IR-, FTIR-Spektroskopie und/oder über die Bestimmung der dielektrischen Funktion mittels Widerstandsbestimmung des Substrats erfolgt.

13. Verwendung eines beschichteten Substrats nach einem der Ansprüche 1 – 3 oder eines beschichteten Substrats, hergestellt nach einem der Ansprüche 4 – 11 oder des Produkts gemäß Anspruch 4, Schritt b) zur Isolierung von Phosphat und/oder Arsenat aus wässrigen Lösungen.

14. Verwendung eines beschichteten Substrats nach einem der Ansprüche 1 – 3 oder eines beschichteten Substrats, hergestellt nach einem der Ansprüche 4 – 11 als Modellverbindung für Zahnschmelz und/oder Implantate.

15. Verwendung eines beschichteten Substrats nach einem der Ansprüche 1 – 3 oder eines beschichteten Substrats, hergestellt nach einem der Ansprüche 4 – 11 zur Herstellung von dotierten Halbleitern.

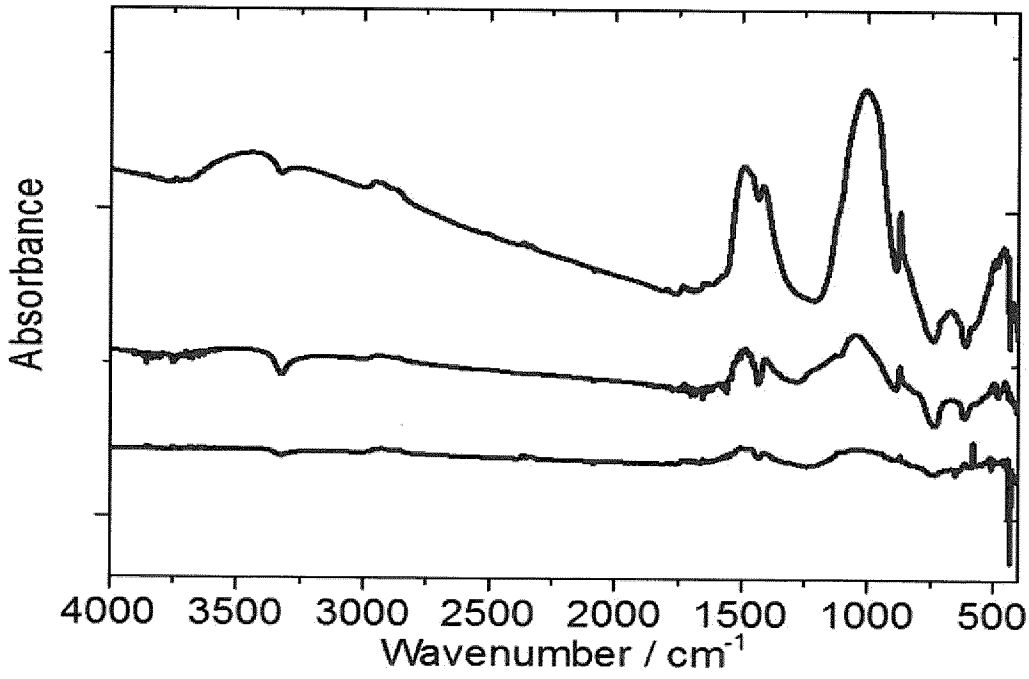
Absorbance
4000 3500 3000 2500 2000 1500 1000 500
Wavenumber / cm-1

Fig. 1 A

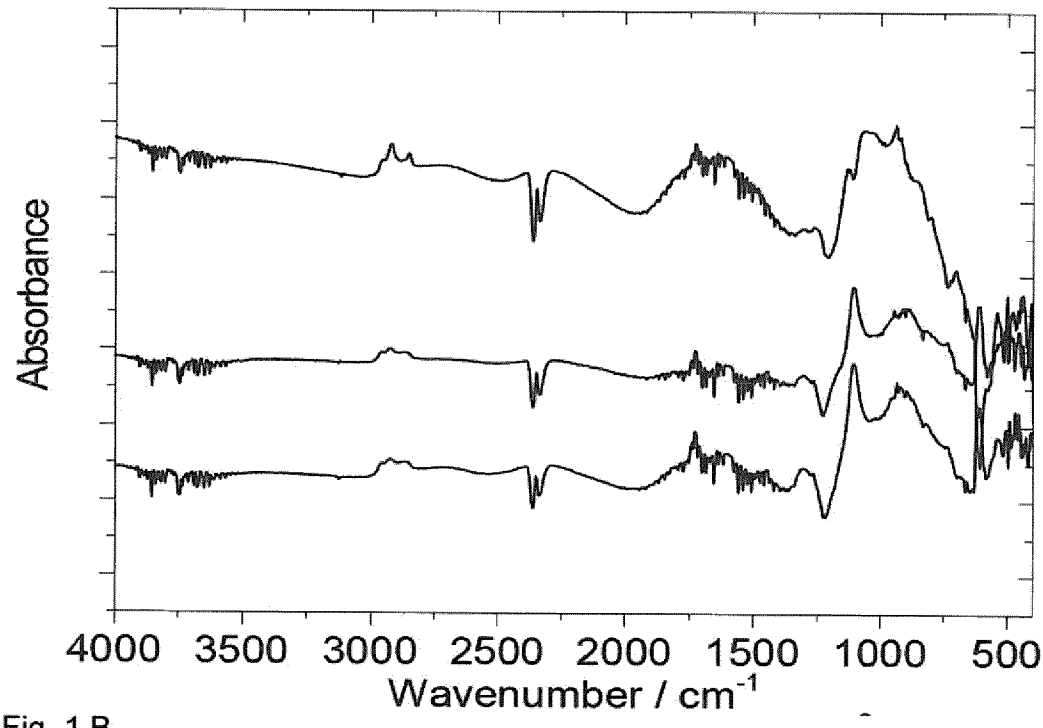
Absorbance
4000 3500 3000 2500 2000 1500 1000 500
Wavenumber / cm-1

Fig. 1 B

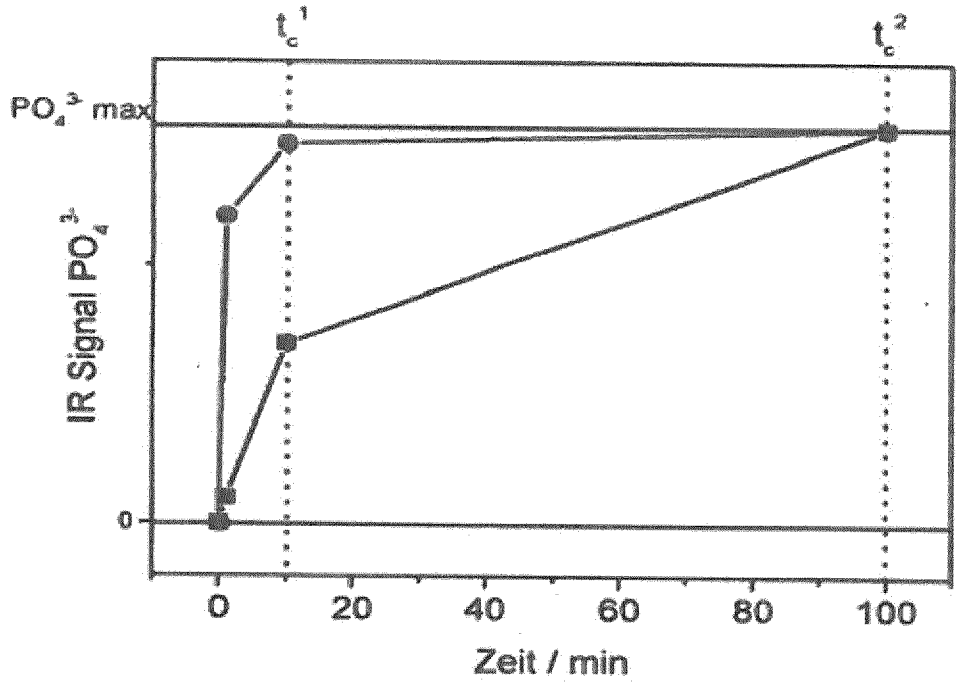
t_c^1
t_c^2
PO_4^{3-} max
IR Signal PO_4^{3-}
0
0
20
40
60
80
100
Zeit / min

Fig. 2 A

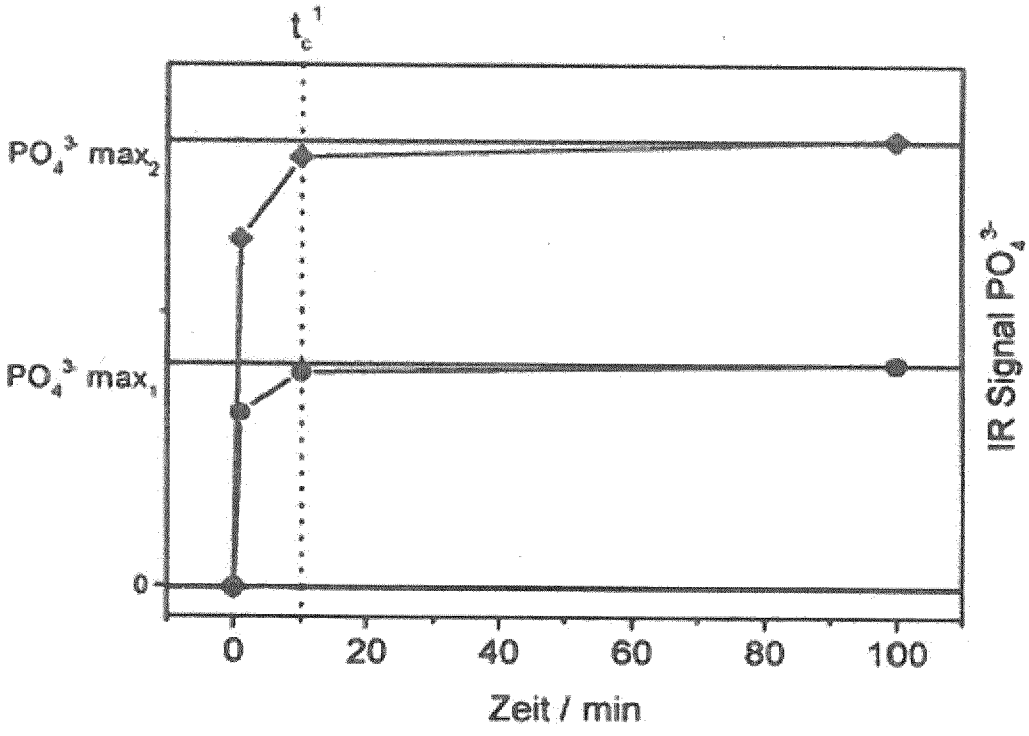
t_c^1
PO_4^{3-} max$_2$
PO_4^{3-} max$_1$
IR Signal PO_4^{3-}
0
0
20
40
60
80
100
Zeit / min

Fig. 2 B

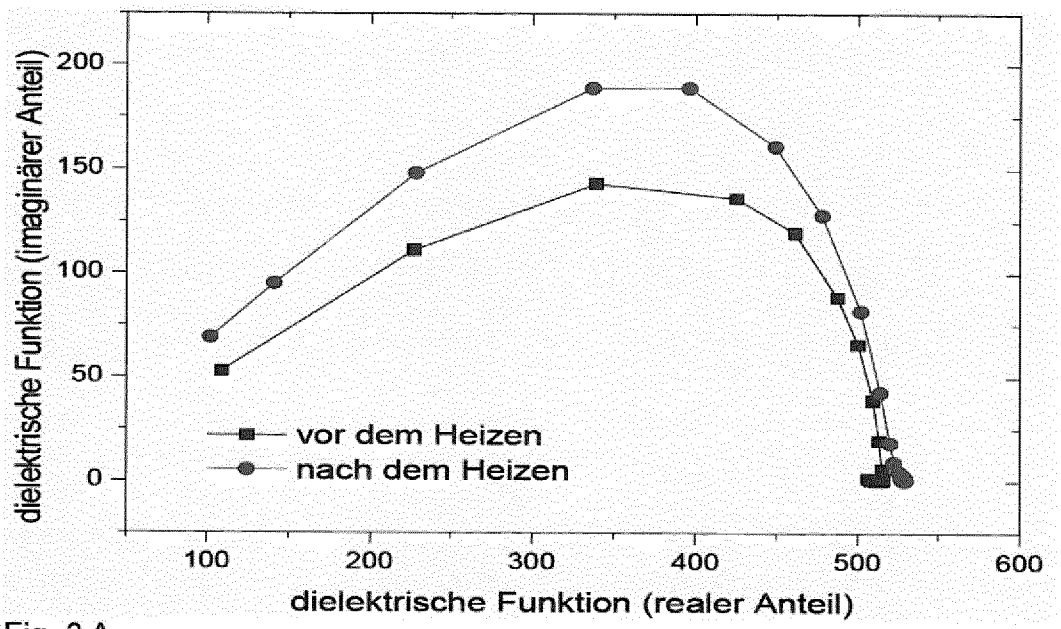
dielektrische Funktion (imaginärer Anteil)
200
150
100
50
0
vor dem Heizen
nach dem Heizen
100
200
300
400
500
600
dielektrische Funktion (realer Anteil)

Fig. 3 A

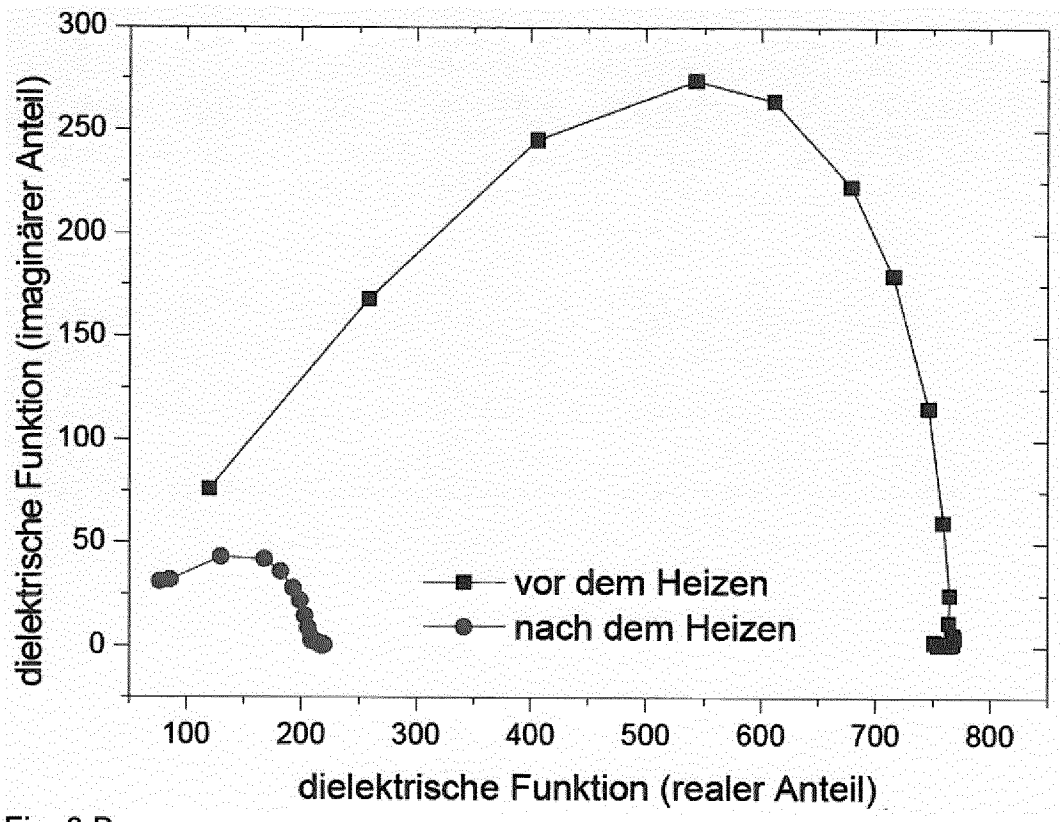
dielektrische Funktion (imaginärer Anteil)
300
250
200
150
100
50
0
vor dem Heizen
nach dem Heizen
100
200
300
400
500
600
700
800
dielektrische Funktion (realer Anteil)

Fig. 3 B

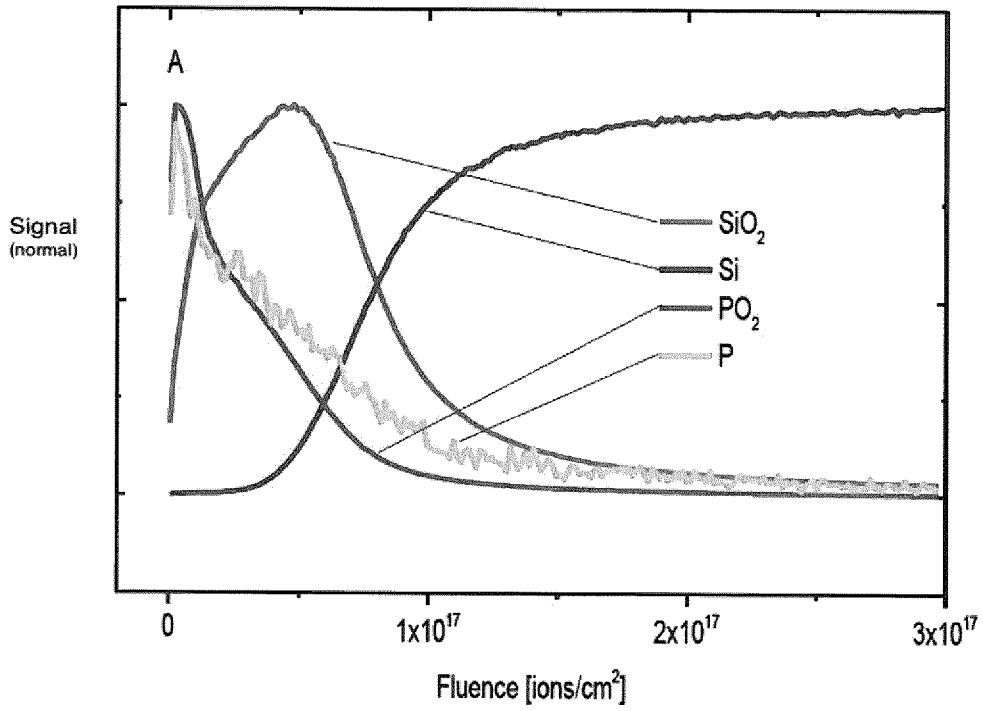
A
Signal
(normal)
SiO2
Si
PO2
P
0
1x10^17
2x10^17
3x10^17
Fluence [ions/cm^2]

Fig. 4A

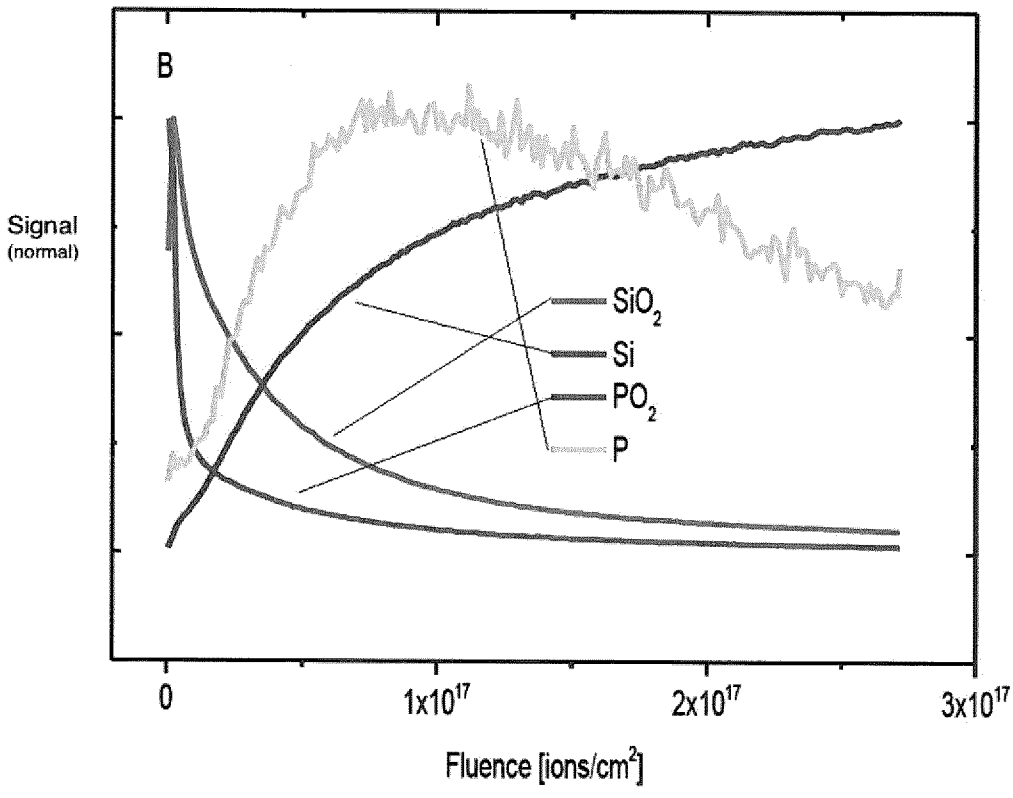
B
Signal
(normal)
SiO2
Si
PO2
P
0
1x10^17
2x10^17
3x10^17
Fluence [ions/cm^2]

Fig. 4B

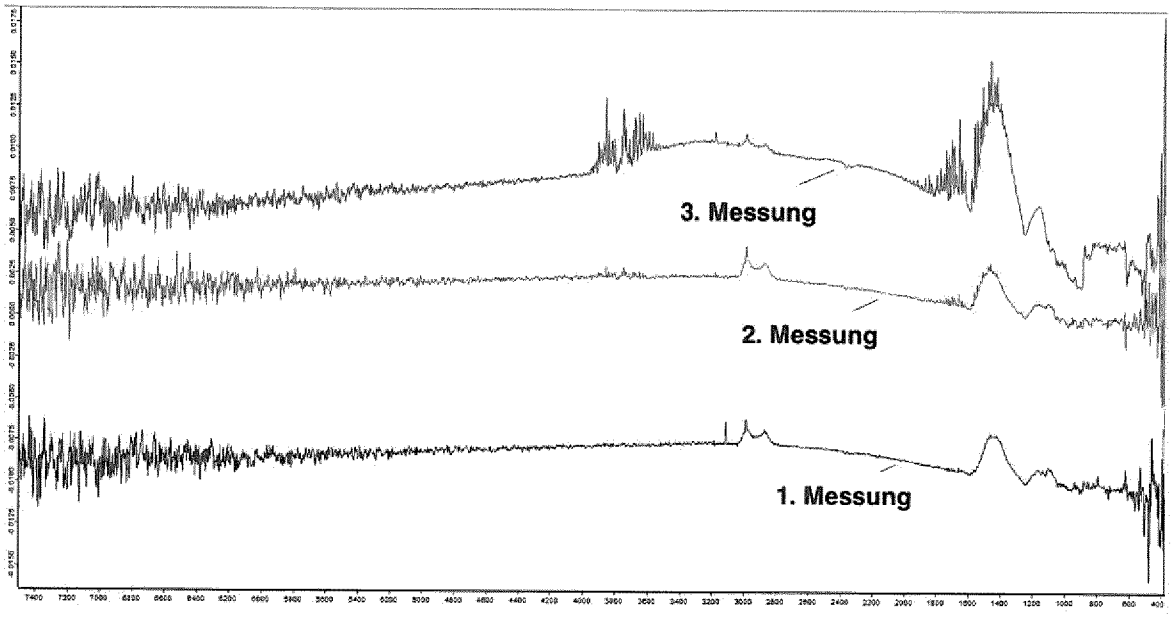

Fig. 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/064841

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C01G28/02 C01B25/30 C02F1/28
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)
C01G C01B C02F

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	EP 2 511 243 A1 (KARLSRUHER INST TECHNOLOGIE [DE]) 17 October 2012 (2012-10-17)	1-3, 11-13
A	claims 1, 7-11 paragraphs [0018] - [0020], [0041]	4-10
X	WO 97/09286 A1 (MILLENIUM BIOLOGIX INC [CA]; PUGH SYDNEY M [CA]; SMITH TIMOTHY J N [CA) 13 March 1997 (1997-03-13)	1,14,15
A	claims 1-4,8	3-10

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] 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	Date of mailing of the international search report
27 September 2016	14/10/2016

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

3

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/064841

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	UTE BERG ET AL: "Calcium silicate hydrate triggered phosphorus recovery-an efficient way to tap the potential of waste- and process waters as key resource", INTERNET CITATION, 1 January 2006 (2006-01-01), pages 1747-1765, XP002680540, Retrieved from the Internet: URL:http://www.environmental-expert.com/Files%5C5306%5Carticles%5C8896%5C137.pdf [retrieved on 2012-07-20] the whole document -----	4-10
Y	EBBERT CHRISTOPH ET AL: "Toward a microscopic understanding of the calcium-silicate-hydrates/water interface", APPLIED SURFACE SCIENCE, vol. 290, 19 November 2013 (2013-11-19), pages 207-214, XP028806645, ISSN: 0169-4332, DOI: 10.1016/J.APSUSC.2013.11.045 paragraphs [0001], [02.1] -----	4-10

3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2016/064841

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 2511243 A1	17-10-2012	DE 102011016826 A1	18-10-2012
		EP 2511243 A1	17-10-2012
WO 9709286 A1	13-03-1997	AT 289572 T	15-03-2005
		AU 714311 B2	23-12-1999
		BR 9610357 A	21-12-1999
		CA 2230057 A1	13-03-1997
		CN 1195336 A	07-10-1998
		DE 69634384 D1	31-03-2005
		DE 69634384 T2	12-01-2006
		EP 0847376 A1	17-06-1998
		ES 2236746 T3	16-07-2005
		JP 4465046 B2	19-05-2010
		JP 5172795 B2	27-03-2013
		JP H11512069 A	19-10-1999
		JP 2010000367 A	07-01-2010
		KR 100446642 B1	14-10-2004
		NZ 315995 A	29-09-1999
		US RE41251 E1	20-04-2010
		US 6323146 B1	27-11-2001
		US 2002042657 A1	11-04-2002
		US 2007184035 A1	09-08-2007
		WO 9709286 A1	13-03-1997

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2016/064841

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C01G28/02 C01B25/30 C02F1/28
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C01G C01B C02F

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	EP 2 511 243 A1 (KARLSRUHER INST TECHNOLOGIE [DE]) 17. Oktober 2012 (2012-10-17)	1-3, 11-13
A	Ansprüche 1, 7-11 Absätze [0018] - [0020], [0041]	4-10
X	WO 97/09286 A1 (MILLENIUM BIOLOGIX INC [CA]; PUGH SYDNEY M [CA]; SMITH TIMOTHY J N [CA]) 13. März 1997 (1997-03-13)	1,14,15
A	Ansprüche 1-4,8	3-10

-/--

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen [X] 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	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
27. September 2016	14/10/2016

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

3

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (April 2005)

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	UTE BERG ET AL: "Calcium silicate hydrate triggered phosphorus recovery-an efficient way to tap the potential of waste- and process waters as key resource", INTERNET CITATION, 1. Januar 2006 (2006-01-01), Seiten 1747-1765, XP002680540, Gefunden im Internet: URL:http://www.environmental-expert.com/Files%5C5306%5Carticles%5C8896%5C137.pdf [gefunden am 2012-07-20] das ganze Dokument ----	4-10
Y	EBBERT CHRISTOPH ET AL: "Toward a microscopic understanding of the calcium-silicate-hydrates/water interface", APPLIED SURFACE SCIENCE, Bd. 290, 19. November 2013 (2013-11-19), Seiten 207-214, XP028806645, ISSN: 0169-4332, DOI: 10.1016/J.APSUSC.2013.11.045 Absätze [0001], [02.1] ----	4-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2016/064841

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 2511243 A1	17-10-2012	DE 102011016826 A1	18-10-2012
		EP 2511243 A1	17-10-2012
WO 9709286 A1	13-03-1997	AT 289572 T	15-03-2005
		AU 714311 B2	23-12-1999
		BR 9610357 A	21-12-1999
		CA 2230057 A1	13-03-1997
		CN 1195336 A	07-10-1998
		DE 69634384 D1	31-03-2005
		DE 69634384 T2	12-01-2006
		EP 0847376 A1	17-06-1998
		ES 2236746 T3	16-07-2005
		JP 4465046 B2	19-05-2010
		JP 5172795 B2	27-03-2013
		JP H11512069 A	19-10-1999
		JP 2010000367 A	07-01-2010
		KR 100446642 B1	14-10-2004
		NZ 315995 A	29-09-1999
		US RE41251 E1	20-04-2010
		US 6323146 B1	27-11-2001
		US 2002042657 A1	11-04-2002
		US 2007184035 A1	09-08-2007
		WO 9709286 A1	13-03-1997