



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **102545** (13) **C2**  
(51) МПК (2013.01)  
**B01J 12/00**  
**C01B 33/107** (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД**

<b>(21)</b> Номер заявки: <b>а 2010 14142</b>	<b>(72)</b> Винахідник(и): <b>Баух Крістіан (DE),</b> <b>Холль Свен (DE),</b> <b>Моссені-Ала Сеєд-Жавад (IR/DE),</b> <b>Дельчев Румен (BG/DE),</b> <b>Ліппольд Герд (DE),</b> <b>Аунер Норберт (DE)</b>
<b>(22)</b> Дата подання заявки: <b>27.05.2009</b>	<b>(73)</b> Власник(и): <b>СПОУНТ ПРАЙВЕТ С.А.Р.Л.,</b> 16, Rue Jean l'Aveugle, 1148 Luxembourg, Luxembourg (LU)
<b>(24)</b> Дата, з якої є чинними права на винахід: <b>25.07.2013</b>	<b>(74)</b> Представник: <b>Пахаренко Антоніна Павлівна, реєстр. №4</b>
<b>(31)</b> Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: <b>10 2008 025 260.3</b>	<b>(56)</b> Перелік документів, взятих до уваги експертизою: GB 702349 A, 13.01.1954 FRITZ G ET AL: "Gewinnung ringförmiger chlorierter Siliciummethylen-Verbindungen (Cyclocarbosilane) aus CH <sub>3</sub> SiCl <sub>3</sub> , (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub> und (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiCl" ZEITSCHRIFT FÜR ANORGANISCHE UND ALLGEMEINE CHEMIE, VERLAG JOHANN AMBROSIOUS BARTH. LEIPZIG, DD, Bd. 302, 1. Januar 1959 (1959-01-01), Seiten 60-80
<b>(32)</b> Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: <b>27.05.2008</b>	
<b>(33)</b> Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку: <b>DE</b>	
<b>(41)</b> Публікація відомостей про заявку: <b>10.06.2011, Бюл.№ 11</b>	
<b>(46)</b> Публікація відомостей про видачу патенту: <b>25.07.2013, Бюл.№ 14</b>	
<b>(86)</b> Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ: <b>PCT/DE2009/000727, 27.05.2009</b>	

**(54) ГАЛОГЕНОВАНИЙ ПОЛІСИЛАН І ТЕРМІЧНИЙ СПОСІБ ЙОГО ОДЕРЖАННЯ**

**(57) Реферат:**

Винахід належить до галогенованого полісилану в формі чистої сполуки або суміші сполук, а також термічного способу його одержання, де полісилан відрізняється характерними хімічними зсувами в ЯМР-спектрах <sup>29</sup>Si і типовими відношеннями інтенсивностей ліній спектрів Рамана та великим вмістом розгалужених ланцюгів і кілець, а спосіб одержання галогенованого полісилану спеціально оптимізований для забезпечення високої продуктивності та одержання добре розчинного полісилану, що включає взаємодію галогеносилану та кремнію при високій температурі.

UA 102545 C2



Винахід стосується галогенованого полісилану в формі чистої сполуки або суміші сполук, кожна з яких містить принаймні один простий зв'язок Si-Si, що як замісники містять виключно галоген або галоген і водень та в складі яких атомне співвідношення замісник : кремній перевищує 1:1.

5 Подібні хлоровані полісилани (ХПС) відомі, наприклад, із публікацій: DE 10 2005 024 041 A1; DE 10 2006 034 061 A1; WO 2008/031427 A2; WO 81/03168; US 2005/0142046 A1; М. Шмайссер, П. Фосс " Про хлорид кремнію  $[\text{SiCl}_2]_x$ " (M. Schmeisser, P. Voss "Über das Siliciumdichlorid  $[\text{SiCl}_2]_x$ ", Z. anorg. allg. Chem. (1964) 334, 50-56; US2007/0078252A1; DE 31 26 240 C2; GB 702,349; Р. Шварц та Х. Мекбах "Про хлорид кремнію формули  $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{22}$ " (R. Schwarz und H. Meckbach "Über ein Siliciumchlorid der Formel  $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{22}$ ", Z. anorg. allg. Chem. (1937) 232, 241-248. З однієї сторони, вони можуть бути одержані за допомогою чисто термічної реакції, як описано, наприклад, у публікації М. Шмайссер, П. Фосс "Про хлорид кремнію  $[\text{SiCl}_2]_x$ " (M. Schmeisser, P. Voss "Über das Siliciumdichlorid  $[\text{SiCl}_2]_x$ ", Z. anorg. allg. Chem. (1964) 334, 50-56 (Schmeisser 1964), шляхом нагрівання пароподібних галогенсиланів із застосуванням відновлювального засобу ( $\text{Si}$ ,  $\text{H}_2$ ) до відносно високої температури ( $> 700^\circ\text{C}$ ). Одержані склоподібні високополімерні галогеновані полісилани мають слабе зелено-синє забарвлення. Крім цього, описана в літературі суміш у зв'язку з технологією виготовлення значно забруднена  $\text{AlCl}_3$ .

Окрім цього, в публікації Р. Шварц та Х. Мекбах "Про хлорид кремнію формули  $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{22}$ " (R. Schwarz und H. Meckbach "Über ein Siliciumchlorid der Formel  $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{22}$ ", Z. anorg. allg. Chem. (1937) 232, 241-248 описаний хлорид кремнію  $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{22}$ , одержаний шляхом перетворення  $\text{SiCl}_4$  із застосуванням силіту при температурі  $1050^\circ\text{C}$ . Автори описують цю речовину як високов'язке масло з молярною масою 1060 г/моль.

Аналогічні результати описані П. В. Шенком і Гельмутом Блохінгом в публікації "Одержання і властивості дихлориду кремнію  $(\text{SiCl}_2)_x$ " (W. Schenk und Helmuth Bloching "Darstellung und Eigenschaften des Siliciumdichlorids  $(\text{SiCl}_2)_x$ ", Z. anorg. allg. Chem. (1964) 334, 57-65, які одержали продукти у формі циклічних, від безбарвних до жовтих, від в'язких до смолоподібних речовин молярною масою від 1250 ( $\text{Si}_{12}\text{Cl}_{24}$ ) до 1580 ( $\text{Si}_{16}\text{Cl}_{32}$ ) г/моль.

У публікації Р. Шварца та У. Грегора "Про хлорид кремнію формули  $\text{SiCl}$ " (R. Schwarz und U. Gregor "Über ein Siliciumchlorid der Formel  $\text{SiCl}$ ", Z. anorg. allg. Chem. (1939)) 241, 395-415 описаний хлорований полісилан складу  $\text{SiCl}$ . Це абсолютно нерозчинна речовина.

У публікації J. R. Кое, D. R. Powell, J. J. Buffy, S. Hayase, R. West, Angew. Chem. 1998, 110, 1514-1515 описаний хлорований полісилан (кремово-біла тверда речовина), одержуваний шляхом полімеризації  $\text{Si}_4\text{Cl}_8$  з розщепленням циклу, який не розчиняється в жодному з традиційних розчинників.

35 У публікаціях Харальда Шефера та Юліуса Нікля "Про рівновагу реакції  $\text{Si} + \text{SiCl}_4 = 2\text{SiCl}_2$  і термохімічні властивості газоподібного хлориду кальцію(II)" (Harald Schäfer und Julius Nickl "Über das Reaktionsgleichgewicht  $\text{Si} + \text{SiCl}_4 = 2\text{SiCl}_2$  und die thermochemischen Eigenschaften des gasförmigen Silicium(II)-Chlorids", Z. anorg. allg. Chem. (1953) 274, 250-264 та Р. Тайхманна і Е. Вольфа "Експериментальне дослідження рівноваги реакції  $\text{SiCl}_4$  (газ) +  $\text{Si}$  (тверд.) =  $2\text{SiCl}_2$  (газ) проточним методом" (R. Teichmann und E. Wolf "Experimentelle Untersuchung des Reaktionsgleichgewichtes  $\text{SiCl}_4$  (g) +  $\text{Si}$  (f) =  $2\text{SiCl}_2$  (g) nach der Strömungsmethode", Z. anorg. allg. Chem. (1966) 347, 145-155 описані термодинамічні дослідження реакції  $\text{SiCl}_4$  із  $\text{Si}$ . При цьому не були виділені чи описані хлоровані полісилани.

45 У публікації GB 702,349 описане перетворення газоподібного хлору із застосуванням силіциду кальцію у псевдозрідженому шарі при температурі макс.  $250^\circ\text{C}$  з одержанням нижчих перхлоролігосиланів. Утворювані при цьому суміші не розгалужені внаслідок низької температури, не містять циклічних хлористих полісиланів і складаються з приблизно 80 %  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  та  $\text{Si}_3\text{Cl}_8$ , окрім 11 %  $\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$  і невеликої кількості  $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$  та  $\text{Si}_6\text{Cl}_{14}$ . Суміші цих сполук є безбарвними рідинами, не містять циклів і в зв'язку з технологією виготовлення забруднені  $\text{CaCl}_2$ .

50 У публікації DE 31 26 240 C2 описаний мокрий спосіб одержання хлорованих полісиланів із  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  шляхом реакції із застосуванням каталізатора. Одержані суміші ще містять каталізатор, і тому їх промивають органічними розчинниками, внаслідок чого в них залишаються сліди реагентів, розчинників та каталізатора. Крім цього, ці хлоровані полісилани не містять циклічних сполук.

Інші мокрі хімічні способи описані в публікації US2007/0078252A1:

1. Відновлення галогенованих арилолігосиланів із застосуванням натрію і наступне відщеплення ароматичних сполук із застосуванням  $\text{HCl}/\text{AlCl}_3$ .

60 2. Каталізована перехідними металами дегідрополімеризація арильованих Н-силанів і наступне дезарилування із застосуванням  $\text{HCl}/\text{AlCl}_3$ .

3. Каталізована аніонними каталізаторами полімеризація з розкриттям циклу (ПРЦ) ( $\text{SiCl}_2$ )<sub>5</sub> із застосуванням фториду тетрабутиламонію (ФТБА) ( $\text{Bu}_4\text{NF}$ ).

4. Полімеризація з розкриттям циклу ( $\text{SiAr}_2$ )<sub>5</sub> із застосуванням ФТБА або  $\text{Ph}_3\text{SiK}$  і наступне дезарилування із застосуванням  $\text{HCl}/\text{AlCl}_3$ .

5 У всіх цих методах одержують хлоровані полісилани, забруднені розчинниками/каталізаторами, причому ефективно можуть бути очищені лише ті компоненти, які піддаються дистиляції. Тому за допомогою описаної вище реакції не можна одержати високочисту суміш продуктів.

Окрім цього, відомий плазмохімічний спосіб виготовлення подібних галогенованих полісиланів. Наприклад, у публікації DE 10 2005 024 041 A1 описаний спосіб виготовлення кремнію з галогенсиланів, на першій стадії якого здійснюють перетворення галогенсилану з утворенням плазмового розряду на галогенований полісилан, який потім на другій стадії розкладають шляхом нагрівання, одержуючи кремній. У цьому відомому способі для утворення плазмового розряду використовують енергію високої густини ( $> 10 \text{ Вт}\cdot\text{см}^{-3}$ ), причому одержаний кінцевий продукт є твердою речовиною невеликої густини від воскоподібно-білого до жовто-коричневого або коричневого кольору. Спектроскопічні дослідження свідчать про те, що одержаний кінцевий продукт відрізняється відносно більшим ступенем зшивання. Внаслідок високої густини використовуваної енергії одержують продукти з великою молярною масою, результатом чого є нерозчинність і низька плавкість. До того ж цей хлорований полісилан також містить значну кількість водню.

У публікації WO 81/03168 описаний спосіб плазмового синтезу  $\text{HSiCl}_3$  під високим тиском із утворенням хлорованих полісиланів як несуттєвих побічних продуктів. Оскільки ці хлоровані полісилани одержують в умовах гідрування (синтез  $\text{HSiCl}_3$ !), вони містять значну кількість водню.

25 У публікації US 2005/0142046 A1 описаний спосіб виготовлення хлорованих полісиланів під дією повільного електричного розряду в  $\text{SiCl}_4$  під нормальним тиском. Цей спосіб дозволяє одержувати лише коротколанцюгові олігосилани, як описано автором на прикладі селективного перетворення  $\text{SiH}_4$  на  $\text{Si}_2\text{H}_6$  та  $\text{Si}_3\text{H}_8$  із застосуванням кількох послідовно підключених реакторів.

Аналогічний спосіб здійснюють згідно з публікацією DE 10 2006 034 061 A1, в якій описана подібна реакція для одержання газоподібних та рідких ХПС, головним компонентом яких є  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  (с. 3, [0016]). Попри описану авторами можливість збільшення молярної маси ХПС завдяки застосуванню кількох послідовно підключених реакторів, при цьому можна одержувати лише такий матеріал, що може бути переведений у газоподібну фазу без розкладення. Автори виклали ці обставини також у пунктах формули винаходу, в яких вони передбачають дистиляцію для всіх одержаних сумішей ХПС. Окрім цього ХПС, описані в публікації DE 10 2006 034 061 A1, містять водень.

Окрім хлорованих полісиланів, із рівня техніки відомі також інші галогеновані полісилани  $\text{Si}_x\text{X}_y$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Br}, \text{I}$ ).

Згідно з публікацією F. Höfler, R. Jannach, Monatshefte für Chemie 107 (1976) 731-735  $\text{Si}_3\text{F}_8$  може бути одержаний із  $\text{Si}_3(\text{OMe})_8$  із застосуванням  $\text{BF}_3$  в замкнутій трубці при температурі від -50 до -60 °C (8 годин), причому вихід продукту становить 55-60 %. У таких умовах відбувається повне розкладення метоксі-ізотетрасилану на перфторсилани з коротшими ланцюгами.

У публікації E. Hengge, G. Olbrich, Monatshefte für Chemie 101 (1970) 1068-1073 описаний спосіб виготовлення полімеру з плоскою структурою  $(\text{SiF})_x$ . Із  $\text{CaSi}_2$  шляхом введення його в реакцію з  $\text{ICl}$  або  $\text{IBr}$  одержують полімери  $(\text{SiCl})_x$  або  $(\text{SiBr})_x$  з плоскою структурою. Потім здійснюють реакцію обміну галогенами з  $\text{SbF}_3$ . Проте, при цьому відбувається часткове руйнування шаруватої структури  $\text{Si}$ . Утворений продукт містить обумовлену наявністю  $\text{CaSi}_2$  стехіометричну кількість  $\text{CaCl}_2$ , який не піддається вимиванню.

Спосіб виготовлення поліфторсилану  $(\text{SiF}_2)_x$  описаний, наприклад, у публікації M. Schmeisser, Angewandte Chemie 66 (1954) 713-714. При кімнатній температурі  $\text{SiBr}_2\text{F}_2$  вступає в етері в реакцію з магнієм з утворенням жовтої високополімерної сполуки  $(\text{SiF}_2)_x$ . Такі сполуки як  $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{22}$ ,  $(\text{SiBr})_x$  та  $\text{Si}_{10}\text{Br}_{16}$  піддаються перегалогенуванню із застосуванням  $\text{ZnF}_2$  з одержанням відповідних фторидів. У публікації R. L. Jenkins, A. J. Vanderwielen, S. P. Ruis, S. R. Gird, M. A. Ring, Inorganic Chemistry 12 (1973) 2968-2972 описаний процес розкладення  $\text{Si}_2\text{F}_6$  при температурі 405 °C на  $\text{SiF}_4$  та  $\text{SiF}_2$ . Шляхом конденсації цього проміжного продукту може бути одержана сполука  $(\text{SiF}_2)_x$ .

Стандартний спосіб виготовлення сполук  $(\text{SiF}_2)_x$  описаний, наприклад, у публікації P. L. Timms, R. A. Kent, T. C. Ehlert, J. L. Margrave, Journal of the american chemical society 87 (1965) 2824-2828. При цьому  $(\text{SiF}_2)_x$  виготовляють шляхом пропускання  $\text{SiF}_4$  над кремнієм при температурі 1150 °C під тиском 0,1-0,2 мм рт.ст. і виморожування утворюваного  $\text{SiF}_2$  при

температурі  $-196^{\circ}\text{C}$  із полімеризацією в процесі наступного розморожування. Пластичний полімер, від безбарвного до жовтуватого, плавиться при нагріванні до температури  $200 - 350^{\circ}\text{C}$  у вакуумі, причому відбувається вивільнення перфторованих силанів від  $\text{SiF}_4$  до принаймні  $\text{Si}_{14}\text{F}_{30}$ . Залишається збагачений кремнієм полімер  $(\text{SiF})_x$ , який при температурі  $400 \pm 10^{\circ}\text{C}$  інтенсивно розкладається на  $\text{SiF}_4$  та  $\text{Si}$ . Нижчі перфторсилани є безбарвними рідинами або кристалічними твердими речовинами, які можуть бути виділені шляхом фракціонованої конденсації з чистотою понад 95 %. Сліди вторинних або третинних амінів каталізують полімеризацію перфторолігосиланів. У публікації US 2,840,588 описаний спосіб одержання  $\text{SiF}_2$  під тиском нижче 50 мм рт.ст. при температурі вище  $1100^{\circ}\text{C}$  із  $\text{SiF}_4$  та  $\text{Si}$ ,  $\text{SiC}$ , сплавів кремнію або силіцидів металів. Для відокремлення  $(\text{SiF}_2)_x$  проміжний продукт необхідно швидко охолодити до температури нижче  $0^{\circ}\text{C}$ . У публікації G. P. Adams, K. G. Sharp, P.W. Wilson, J. L. Margrave, Journal of chemical thermodynamics 2 (1970) 439-443 описаний спосіб виготовлення  $(\text{SiF}_2)_x$  із  $\text{SiF}_4$  та  $\text{Si}$  при температурі  $1250^{\circ}\text{C}$ . Аналогічним способом, описаним у публікації US 4070444 A,  $(\text{SiF}_2)_x$  виготовляють шляхом введення перфторсилану в реакцію з металургійним кремнієм і наступного осадження  $\text{SiF}_2$ . У процесі термолізу полімеру відбувається вивільнення елементарного кремнію високої чистоти з вихідного матеріалу. Описаний у публікації US 4138509 A спосіб використовують також для очищення. Кремній, що містить алюміній як сторонню домішку, піддають перетворенню в присутності  $\text{SiO}_2$  із застосуванням  $\text{SiF}_4$  при температурі вище  $1100^{\circ}\text{C}$  для одержання  $\text{SiF}_2$ . Конденсація газоподібного продукту, здійснювана двома стадіями, веде до селективного осадження газоподібних сторонніх домішок у першій фракції, в той час як друга фракція складається з високочистого  $(\text{SiF}_2)_x$ .

Шляхом термічного розкладення полімеру при температурі  $100 - 300^{\circ}\text{C}$  виготовляють газоподібні та рідкі перфторовані силани, які потім піддають розкладенню при температурі  $400 - 950^{\circ}\text{C}$ , одержуючи кремній.

У публікації FI 82232 B описана реакція при ще вищій температурі.  $\text{SiF}_4$  реагує з  $\text{Si}$  у плазмовому факелі  $\text{Ar}$  з утворенням  $\text{SiF}_2$  ( $0,8 : 1$  моль, вміст  $\text{SiF}_2 - 70\%$ ).

Коротколанцюгові пербромовані полісилани одержують способом, описаним у публікації A. Besson, L. Fournier, Comptes rendus 151 (1911) 1055-1057. Шляхом створення електричного розряду в газоподібному  $\text{HSiBr}_3$  одержують  $\text{SiBr}_4$ ,  $\text{Si}_2\text{Br}_6$ ,  $\text{Si}_3\text{Br}_8$  und  $\text{Si}_4\text{Br}_{10}$ .

У публікації K. Hassler, E. Hengge, D. Kovar, Journal of molecular structure 66 (1980) 25-30 описаний спосіб одержання цикло- $\text{Si}_4\text{Br}_8$  шляхом здійснення реакції  $(\text{SiPh}_2)_4$  з  $\text{HBr}$  із застосуванням  $\text{AlBr}_3$  як каталізатора. У публікації H. Stüger, P. Lassacher, E. Hengge, Zeitschrift für allgemeine und anorganische Chemie 621 (1995) 1517-1522 описаний спосіб перетворення  $\text{Si}_5\text{Br}_9\text{H}$  шляхом кип'ятіння з  $\text{Hg}(\text{трет-Bu}_2)$  в гептані з одержанням відповідного біс-циклопентасилану  $\text{Si}_{10}\text{Br}_{18}$ . В альтернативному варіанті може бути здійснене з'єднання циклів  $\text{Si}_5\text{Ph}_9\text{Br}$  за допомогою нафтиллітію або  $\text{K}$  чи  $\text{Na/K}$  у різних розчинниках з наступним галогенуванням із застосуванням  $\text{HBr/AlBr}_3$ .

Пербромовані полісилани описані, наприклад, у публікації M. Schmeisser, M. Schwarzmann, Zeitschrift für Naturforschung 11b (1956) 278-282. В процесі реакції стружок  $\text{Mg}$  із  $\text{SiBr}_4$  в киплячому етері утворюються дві фази, з яких нижня складається з етерату броміду магнію та  $(\text{SiBr})_x$ , в той час як верхня – з розчиненого в етері  $\text{MgBr}_2$  і невеликої кількості нижчих суббромідів кремнію.  $(\text{SiBr})_x$  може бути очищений шляхом промивання етером. У результаті реакції пароподібного  $\text{SiBr}_4$  із  $\text{Si}$  при температурі  $1200^{\circ}\text{C}$  у вакуумі утворюється коричневий крихкий  $(\text{SiBr}_2)_x$ . Чутлива до гідролізу речовина добре розчиняється у бензолі та більшості неполярних розчинників. У вакуумі полімер розкладається при температурі, починаючи з  $200^{\circ}\text{C}$ , з відщепленням  $\text{Si}_2\text{Br}_6$ . При температурі  $350^{\circ}\text{C}$  залишається  $(\text{SiBr})_x$ , подальше нагрівання до температури  $550-600^{\circ}\text{C}$  веде до розкладення до елементарного кремнію. Оскільки ця речовина є добре розчинною, припускають, що  $(\text{SiBr}_2)_x$  складається з кілець  $\text{Si}$  обмеженого розміру. Визначена молекулярна маса, яка дорівнює 3000, видається недостовірною.  $(\text{SiBr}_2)_x$  реагує з  $\text{Mg}$  в етері з утворенням  $(\text{SiBr}_{1,46})_x$ . У публікації DE 955414 B також описана реакція при високій температурі. Якщо пароподібний  $\text{SiBr}_4$  або  $\text{Br}_2$  напрямляють у вакуумі при температурі  $1000 - 1200^{\circ}\text{C}$  крізь порошкоподібний кремній, крім невеликої кількості  $\text{Si}_2\text{Br}_6$  в основному утворюється  $(\text{SiBr}_2)_x$ .

Згідно з публікацією M. Schmeisser, Angewandte Chemie 66 (1954) 713-714 внаслідок дії  $\text{SiBr}_4$  на елементарний  $\text{Si}$  при температурі  $1150^{\circ}\text{C}$  окрім  $(\text{SiBr})_x$  утворюється також  $\text{Si}_2\text{Br}_6$  та інші олігосилани, такі як  $\text{Si}_{10}\text{Br}_{16}$ .

У публікації US 2007/0078252 A1 описано полімеризацію цикло- $\text{Si}_5\text{Br}_{10}$  та цикло- $\text{Si}_5\text{I}_{10}$  з розщепленням циклу під дією  $\text{Bu}_4\text{NF}$  у тетрагідрофурані (ТГФ) або диметоксетані (ДМЕ).

Наприклад, автори публікацій E. Hengge, D. Kovar, *Angewandte Chemie* 93 (1981) 698-701 або K. Hassler, U. Katzenbeisser, *Journal of organometallic chemistry* 480 (1994) 173-175 описують спосіб одержання коротколанцюгових періодованих полісиланів. Шляхом перетворення фенілциклосиланів  $(\text{SiPh}_2)_n$  ( $n = 4 - 6$ ) або  $\text{Si}_3\text{Ph}_8$  із застосуванням  $\text{HI}$  та  $\text{AlI}_3$  як каталізатора утворюються періодовані циклосилани  $(\text{SiI}_2)_n$  ( $n = 4 - 6$ ) або  $\text{Si}_3\text{I}_8$ .

У публікації M. Schmeisser, K. Friederich, *Angewandte Chemie* 76 (1964) 782 описані різні способи виготовлення періодованих полісиланів.  $(\text{SiI}_2)_x$  утворюється в кількості близько 1 % виходу при пропусканні пароподібного  $\text{SiI}_4$  над елементарним кремнієм при температурі 800-900 °C у високому вакуумі. Шляхом піролізу  $\text{SiI}_4$  в аналогічних умовах одержують такий самий дуже чутливий до гідролізу і розчинний у бензолі продукт. Під дією жевріючого розряду у високому вакуумі із пароподібного  $\text{SiI}_4$  одержують твердий, аморфний, жовто-червонуватий, нерозчинний в усіх традиційних розчинниках субйодид кремнію  $(\text{SiI}_{2,2})_x$  із виходом від 60 до 70 % (відносно  $\text{SiI}_4$ ). В результаті піролізу цієї речовини при температурі від 220 до 230 °C у високому вакуумі одержують темно-червоний  $(\text{SiI}_2)_x$  із одночасним утворенням  $\text{SiI}_4$  та  $\text{SiI}_6$ . Хімічні властивості одержаних у такий спосіб сполук  $(\text{SiI}_2)_x$  збігаються, за винятком розчинності в бензолі. Шляхом піролізу  $(\text{SiI}_2)_x$  при температурі 350 °C у високому вакуумі одержують  $\text{SiI}_4$ ,  $\text{SiI}_6$  та оранжево-червону тверду крихку речовину  $(\text{SiI})_x$ .  $(\text{SiI}_2)_x$  реагує з хлором або бромом при температурі від -30 °C та +25 °C, утворюючи розчинну в бензолі суміш субгалогенідів кремнію, таких як  $(\text{SiCl})_x$  і  $(\text{SiBr})_x$ . При вищій температурі відбувається розщеплення ланцюгів Si-Si під дією хлору або броду з одночасним повним заміщенням йоду. Одержують сполуки типу  $\text{Si}_n\text{X}_{2n+2}$  ( $n = 2-6$  для  $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $n = 2-5$  для  $\text{X} = \text{Br}$ ).  $(\text{SiI}_2)_x$  реагує з йодом при температурі від 90 до 120 °C у тигоплавкій трубці та повністю розкладається на  $\text{SiI}_4$  та  $\text{SiI}_6$ .

В основу винаходу було покладено задачу одержання галогенованого полісилану зазначеного виду, який був би особливо добре розчинним і плавким. Крім цього, необхідно було розробити спосіб виготовлення такого галогенованого полісилану.

Згідно з винаходом ця задача щодо галогенованого полісилану зазначеного виду вирішена таким чином, що полісилан складається з кілець і ланцюгів із великим вмістом точок розгалуження, який перевищує 1 % загальної кількості суміші продуктів, має молекулярний коливальний спектр Рамана (Raman)  $I_{100}/I_{132} < 1$ , причому  $I_{100}$  означає інтенсивність ліній Рамана при 100  $\text{cm}^{-1}$ , а  $I_{132}$  – інтенсивність ліній Рамана при 132  $\text{cm}^{-1}$ , і в ЯМР-спектрах  $^{29}\text{Si}$  хімічні зсуви релевантних сигналів продукту проявляються в областях від +23 м.ч. до -13 м.ч., від -18 м.ч. до -33 м.ч. та від -73 м.ч. до -93 м.ч.

ЯМР-спектри  $^{29}\text{Si}$  знімали на спектрометрі типу Bruker DPX 250 з робочою частотою 250 МГц із послідовністю імпульсів zg30 відносно тетраметилсилану (TMC) як зовнішнього стандарту [ $\delta(^{29}\text{Si}) = 0.0$ ]. Параметри накопичення при цьому були такими: TD = 32k, AQ = 1,652 s, D1 = 10 s, NS = 2400, O1P = -40, SW = 400.

Молекулярні коливальні спектри Рамана знімали на спектрометрі XY 800 виробництва компанії Dilor з перестроюваним збуджуваним лазером (Т-сапфіровий лазер із лазером накачки на іонах Ar), а також за допомогою конфокального люмінесцентного мікроскопа зі спектрометром Рамана та детектора на основі пристрою із зарядовим зв'язком, охолоджуваного рідким азотом; температура вимірювання дорівнювала кімнатній температурі, довжина хвиль збудження у видимій області спектра становила зокрема 514,53 нм та 750 нм.

Виготовлений згідно з винаходом галогенований полісилан одержують у значно "м'якіших" умовах, аніж, наприклад, описані в публікації [Schmeisser 1964]. Це означає, що застосовують нижчу температуру та підвищений тиск, внаслідок чого в газовій фазі присутній надлишок  $\text{SiX}_4$  ( $\text{X} = \text{галоген}$ ), з яким може вступати в реакцію утворюваний  $\text{SiX}_2$  із проникненням у зв'язки Si-X. Внаслідок цього зменшується ступінь полімеризації  $\text{SiX}_2$ , в результаті чого одержують рідкий продукт з кращою розчинністю. Крім цього, збільшується швидкість перетворення, що дозволяє одержати технічний спосіб виробництва.

Полісилан має слабоінтенсивне забарвлення від брудно-жовтого до жовтувато-коричневого і є не склоподібним та високомолекулярним, а маслянистим до в'язкоплинного; це свідчить про значно менший ступінь полімеризації. Полісилан є складною сумішшю речовин, середня молекулярна маса яких становить близько 900 г/моль.

Ступінь розгалуження визначали шляхом ЯМР-спектроскопії  $^{29}\text{Si}$ . При цьому було встановлено, що галогеновані полісилани, виготовлені відповідним винаходом способом, відрізняються великим вмістом розгалужених коротколанцюгових і циклічних сполук, причому вміст точок розгалуження відносно загальної кількості суміші перевищує 1 %. Розгалуження у ЯМР-спектрі  $^{29}\text{Si}$  при цьому проявляються в області від  $\delta$  від -18 до -33 м.ч. до  $\delta$  від -73 до -93 м.ч. В стандартних ЯМР-спектрах  $^{29}\text{Si}$  відповідних винаходові полісиланів у цих областях проявляються чітко виражені резонанси.

Великий вміст розгалужених полісиланів пов'язаний із тим, що термодинамічні властивості останніх є сприятливішими, ніж термодинамічні властивості галогенованих полісиланів із нерозгалуженими ланцюгами, і при термічній реакції, що протікає в умовах, близьких до термодинамічної рівноваги, переважно утворюються розгалужені полісилани. Вміст циклосиланів також визначали шляхом ЯМР-спектроскопії  $^{29}\text{Si}$  та додатково шляхом Раман-спектроскопії (див. далі), причому було виявлено відносно великий вміст циклічних молекул.

Окрім цього, виготовлені згідно з винаходом галогеновані полісилани мають молекулярний коливальний спектр Рамана  $I_{100}/I_{132} < 1$ . Зокрема, в низькочастотному діапазоні слабкі сигнали Рамана проявляються в області  $95\text{--}110\text{ см}^{-1}$ , в той час як в області  $120\text{--}135\text{ см}^{-1}$  виміряні значення інтенсивності ліній Рамана виявляються суттєво більшими.

Це можна пояснити такими обставинами. За результатами теоретичних квантово-механічних розрахунків для циклічних галогенованих полісиланів інтенсивні характеристичні моди коливань проявляються, зокрема, в області від  $120\text{ см}^{-1}$  до  $135\text{ см}^{-1}$ . На відміну від цього, аналогічні розрахунки для лінійних галогенованих полісиланів не виявляють чітко виражених мод у цій області. Навпаки, інтенсивні моди коливань найнижчої частоти лінійних сполук із подовженням довжини ланцюга зміщуються в сторону менших хвильових чисел. Для суміші галогенованих полісиланів вони проявляються як лінії спектра Рамана в області від  $95$  до  $110\text{ см}^{-1}$ . Отже, критерій  $I_{100}/I_{132}$  дозволяє робити висновки щодо вмісту циклічних та лінійних молекул.

Крім цього, відповідний винаходові галогенований полісилан відрізняється тим, що повністю розчиняється у багатьох інертних розчинниках, тому легко може бути видалений з реактора, застосовуваного для його виготовлення.

Виготовлений згідно з винаходом галогенований полісилан добре розчиняється, зокрема, в інертних розчинниках, таких як  $\text{SiCl}_4$ , бензол, толуол, парафін тощо, а саме як при кімнатній температурі, так і в холодних і теплих або киплячих розчинниках. Цим він відрізняється від галогенованого полісилану, виготовленого згідно з вищезазначеною публікацією (DE 10 2005 024 041 A1), який узагалі не розчиняється або лише незначною мірою може розчинятися у подібних розчинниках.

Галогенований полісилан переважно відрізняється тим, що як замісники містить виключно галоген. Галогенований полісилан із відповідною винаходові структурою переважно містить велику кількість розгалужених ланцюгів і кілець. У звичайному випадку він має форму від маслянистої до в'язкоплинної рідини.

Відповідний винаходові галогенований полісилан у разі використання відповідно чистих реагентів є чистою речовиною і складається лише з  $\text{Si}$  та  $\text{X}$  ( $\text{X}$  означає галоген).

Окрім цього, значна частина відповідних винаходові галогенованих полісиланів не є леткою навіть у вакуумі; вони розкладаються в разі спроби піддати їх дистиляції.

Виготовлений згідно з винаходом галогенований полісилан відрізняється від полісилану, виготовленого плазмохімічним способом згідно з описаним рівнем техніки (DE 10 2005 024 041 A1), також тим, що виготовлена неочищена суміш полісиланів має меншу середню довжину ланцюга  $n = 3\text{--}9$ .

Насамкінець, виготовлений плазмохімічним способом галогенований полісилан згідно з рівнем техніки має вищу температуру плавлення, ніж відповідний винаходові галогенований полісилан.

Іншим відрізняльним критерієм порівняно з рівнем техніки (DE 10 2005 024 041 A1; DE 10 2006 034 061 A1; WO 2008/031427 A2; WO 81/03168) є те, що галогенований згідно з винаходом полісилан не містить замісників водню.

Крім цього, відповідний винаходові полісилан унаслідок виготовлення за допомогою високотемпературного процесу сімпропорціювання є високочистим, тобто не забрудненим залишками каталізатора та розчинників, що є додатковою відрізняльною ознакою відповідного винаходові способу від мокрого хімічного способу виготовлення полісиланів, оскільки в разі застосування останнього способу в продукті завжди залишаються сліди розчинників та реактивів, подібних до солей металів.

Винахід стосується, зокрема, хлорованого полісилану.

Вищенаведена задача винаходу вирішена у способі виготовлення галогенованого полісилану описаного вище виду шляхом перетворення галогенсилану із застосуванням кремнію при високій температурі, який відрізняється тим, що галогенсилан використовують у надлишку відносно утворюваного в реакторі дигалоген-силілену ( $\text{SiX}_2$ ). Це може бути здійснене, наприклад, шляхом узгодження тривалості перебування галогенсилану у використовуваному насипному шарі кремнію із розміром частинок використовуваного кремнію.

Окрім цього, робочий тиск порівняно з рівнем техніки (меншим, ніж  $10^{-3}$  гПа, Schmeisser 1964) переважно значно збільшують (0,1-1000 гПа) з метою збільшення ймовірності ефективних співударень утворених  $\text{SiX}_2$  із  $\text{SiX}_4$  у газовій фазі, в результаті чого полімеризація утвореного  $\text{SiX}_2$  пригнічується внаслідок реакцій, що відбуваються на стінках реактора. Завдяки цьому

5 заходу, по-перше, пригнічується утворення описаної в літературі (Schmeisser 1964) високополімерної склоподібної, блідо-зеленувато-жовтої твердої речовини, а по-друге – значно збільшується швидкість перетворення на відповідні винаходів полісилани порівняно з рівнем техніки (більше ніж у 4 рази). Іншою відрізняльною ознакою є менша середня молярна маса полісиланів, яка становить 300-900 г/моль порівняно з 1600-1700 г/моль згідно з публікацією

10 Schmeisser 1964.

Стосовно температури реактора, в якому здійснюють відповідний винаходові спосіб, температуру ділянок реактора, в яких відбувається осадження галогенованого полісилану, підтримують в діапазоні від  $-70^\circ\text{C}$  до  $300^\circ\text{C}$ , зокрема від  $-20^\circ\text{C}$  до  $280^\circ\text{C}$ . У загальному випадку підтримують відносно низьку температуру зони осадження, щоб запобігти утворенню

15 Si.

Відповідним винаходові способом можуть бути виготовлені молекулярні суміші, середня молярна маса яких становить 300-900 г/моль.

Особливо переважними відповідними винаходові галогенованими полісиланами є перхлорполісилани (ПХС).

20 Для здійснення реакції у відповідному винаходові способі можуть бути застосовані всі джерела енергії, які спроможні забезпечити нагрівання реактора до необхідної для реакції температури, наприклад резистивні електронагрівачі, газові пальники або сонячні печі (увігнуте дзеркало). Переважно застосовують резистивні електронагрівачі, оскільки вони забезпечують можливість дуже точного контролю температури.

25 У відповідному винаходові способі як вихідний матеріал використовують галогенсилан. Галогенсиланами для відповідного винаходові способу є сполуки типу  $\text{SiX}_4$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), а також їх суміші, причому можуть бути використані також галогенсилани зі змішаними галоген-замісниками.

Газова суміш, застосовувана у відповідному винаходові способі (галогенсилан (e)), додатково може бути розбавлена інертним газом та/або містити домішки, що позитивно впливають на процес утворення продукту. Проте, додавання інертних газів у відповідному винаходові способі не є обов'язковим.

У відповідному винаходові способі як галогенсилани використовують переважно фторсилани або хлорсилани. Особливо переважною вихідною сполукою є  $\text{SiCl}_4$ .

35 Відповідний винаходові галогенований полісилан може також містити галоген-замісники кількох різних галогенів.

У відповідному винаходові способі можуть бути використані також галогенсилани зі змішаними галоген-замісниками.

#### Приклад виконання 1

40  $210\text{ г SiCl}_4$  у формі пари направляли у вакуумовану трубку з кварцового скла, прокладену під нахилом близько  $30^\circ$  через піч, і пропускали пароподібний  $\text{SiCl}_4$  над насипним шаром завдовжки 20 см із нагрітого до температури  $1200^\circ\text{C}$  кремнію, причому технологічний тиск підтримували на рівні близько 1 гПа. Внаслідок осадження суміші продуктів після виходу із нагрітої зони на охолоджених до  $20^\circ\text{C}$  стінках із кварцового скла відбувалося утворення

45 конденсату, більша частина якого стікала в охолоджену до  $-196^\circ\text{C}$  приймальну колбу. Через 6 годин в'язкий червоно-бурий продукт видаляли з реактора шляхом розчинення у невеликій кількості  $\text{SiCl}_4$  і фільтрували. Після видалення  $\text{SiCl}_4$  у вакуумі залишилося близько 80 г хлорованого полісилану в формі червоно-бурої в'язкої рідини.

Типові хімічні зсуви в ЯМР-спектрах  $^{29}\text{Si}$  та високий вміст різних коротколанцюгових розгалужених сполук, наприклад декахлорізотетрасилану (зокрема  $\delta = -32$  м.ч.), додекахлорнеопентасилану (зокрема  $\delta = -80$  м.ч.) (ці сигнали проявляються в області хімічних зсувів ліній компонента (3), що є типовим для сигналів груп  $\text{SiCl}$  (третинні атоми Si), та (4), що є типовим для сигналів груп Si, які містять виключно Si-замісники (четвертинні атоми Si)), відображені у наведеному далі спектрі (фіг. 1). Шляхом інтегрування ЯМР-спектрів  $^{29}\text{Si}$  було виявлено, що вміст атомів кремнію, які утворюють наведені точки розгалуження (третинні та четвертинні атоми Si) коротколанцюгової складової, становить 1,8 мас. % відносно загальної маси суміші продуктів, тобто перевищує 1 мас. %. В ЯМР-спектрі  $^{29}\text{Si}$  в областях хімічного зсуву від  $+23$  м.ч. до  $-13$  м.ч. ((1) та (2)) проявляються сигнали груп  $\text{SiCl}_3$  (кінцевих груп) та  $\text{SiCl}_2$  (нерозгалужені ділянки ланцюгів або циклів), в області хімічного зсуву від  $-18$  м.ч. до  $-33$  м.ч. ((3)) проявляються сигнали груп  $\text{SiCl}$  та розчинників  $\text{SiCl}_4$  (близько  $-19,6$  м.ч.), наприклад таких,

60



що містить декахлорізотетрасилан, а сигнали в області від -73 м.ч. до -93 м.ч. слід віднести на рахунок четвертинних атомів Si хлорованих полісиланів, наприклад таких, що містить додекахлорнеопентасилан. Середня молярна маса, яку визначали шляхом кріоскопії, становила близько 973 г/моль, що для одержаного хлорованого полісилану  $(\text{SiCl}_2)_n$  чи  $\text{Si}_n\text{Cl}_{2n+2}$  відповідає середній довжині ланцюга приблизно  $n = 10$  для  $(\text{SiCl}_2)_n$  чи приблизно  $n = 9$  для  $\text{Si}_n\text{Cl}_{2n+2}$ . Співвідношення між кількістю Si та Cl в суміші продуктів після переведення в зручну для обробки форму, встановлене методом титрування для визначення хлоридів за Мором (Mohr), становило  $\text{Si} : \text{Cl} = 1 : 2,1$  (відповідає емпіричній (аналітичній) формулі  $\text{SiCl}_{2,1}$ ). Сигнал в області зсуву близько -19,6 м.ч. відповідає розчиннику тетрахлорсилан. Наявність низькомолекулярних циклосиланів в сумішах підтвердили методом Раман-спектроскопії на підставі інтенсивних ліній спектра в області зсуву  $132 \text{ cm}^{-1}$ . Присутність циклосиланів підтверджується також у ЯМР-спектрах  $^{29}\text{Si}$  сигналами при  $\delta = -1,6 \text{ м.ч.}$  ( $\text{Si}_5\text{Cl}_{10}$ ) та  $\delta = -2,7 \text{ м.ч.}$  ( $\text{Si}_6\text{Cl}_{12}$ ).

Типовий молекулярний коливальний спектр Рамана хлорованого полісилану наведений далі (фіг. 2). Відношення інтенсивностей ліній спектра складає  $I_{100}/I_{132} < 1$ , тобто інтенсивність ліній Рамана при  $132 \text{ cm}^{-1}$  ( $I_{132}$ ) явно перевищує інтенсивність ліній Рамана при  $100 \text{ cm}^{-1}$  ( $I_{100}$ ). Для порівняння наведені спектр суміші полісиланів, одержаної плазмохімічним методом, та розрахунковий спектр циклічного тетрасилану (октахлорциклотетрасилан,  $\text{Si}_4\text{Cl}_8$ ), причому для суміші полісиланів, виготовленої плазмохімічним способом, відношення змінюється на  $I_{100}/I_{132} > 1$ .

На цьому графіку наведений також як приклад відрізок теоретичної кривої (червоного кольору). При цьому моди, обчислені методами квантової хімії [Hohenberg P, Kohn W. 1964. Phys. Rev. B 136:864-71; Kohn W, Sham L.J. 1965. Phys. Rev. A 140:1133- 38, W. Koch and M. C. Holthausen, A Chemist's Guide to Density Functional Theory, Wiley, Вайнхайм, 2-е ред. видання, 2000 р.], узгоджують за допомогою багатопікової функції Лоренца (Multi-Lorentz-Peak-Funktion), яка дозволяє приблизно моделювати експериментальне спектральне розділення. Теоретичну криву нормували відносно абсолютної інтенсивності таким чином, щоб її для наочності зручно було б відображати на графіку. Значення відносної інтенсивності піків у теорії були визначені безпосередньо шляхом розрахунку згідно з основними принципами (first principle). Це підтверджує, що певні значення інтенсивності є типовими для циклічних олігосиланів.

#### Приклад виконання 2

158 г  $\text{SiCl}_4$  у формі пари напрямляли у вакуумовану трубку з кварцового скла, прокладену під нахилом близько  $30^\circ$  через піч, і пропускали пароподібний  $\text{SiCl}_4$  над насипним шаром завдовжки 10 см із нагрітого до температури  $1200^\circ\text{C}$  кремнію, причому технологічний тиск підтримували на рівні близько 5 ГПа. Внаслідок осадження суміші продуктів після виходу із нагрітої зони на охолоджених до  $20^\circ\text{C}$  стінках із кварцового скла відбувалося утворення конденсату, більша частина якого стікала в охолоджену приймальну колбу. Через 3 години в'язкий жовто-коричневий продукт видаляли з реактора шляхом розчинення у невеликій кількості  $\text{SiCl}_4$  і фільтрували. Після видалення  $\text{SiCl}_4$  у вакуумі залишилося 27 г хлорованого полісилану в формі блідо-жовтої в'язкої рідини. Типові хімічні зсуви в ЯМР-спектрах  $^{29}\text{Si}$  та високий вміст різних коротколанцюгових розгалужених сполук, наприклад декахлорізотетрасилану (зокрема  $\delta = -32 \text{ м.ч.}$ ), додекахлорнеопента-силану (зокрема  $\delta = -80 \text{ м.ч.}$ ) (ці сигнали проявляються в області зсуву ліній компонента (3), що є типовим для сигналів груп SiCl (третинні атоми Si), та (4), що є типовим для сигналів груп Si, які містять виключно Si-замісники (четвертинні атоми Si)), відображені у наведеному далі спектрі (фіг. 3). Шляхом інтегрування ЯМР-спектрів  $^{29}\text{Si}$  було виявлено, що вміст атомів кремнію, що утворюють наведені точки розгалуження (третинні та четвертинні атоми Si) коротколанцюгової складової, становить 2,1 мас. % відносно загальної маси суміші продуктів, тобто перевищує 1 мас. %. В ЯМР-спектрі  $^{29}\text{Si}$  в області хімічних зсувів від  $+23 \text{ м.ч.}$  до  $-13 \text{ м.ч.}$  ((1) та (2)) проявляються сигнали груп  $\text{SiCl}_3$  (кінцевих груп) та  $\text{SiCl}_2$  (нерозгалужені ділянки ланцюгів або циклів), в області від  $-18 \text{ м.ч.}$  до  $-33 \text{ м.ч.}$  ((3)) проявляються сигнали груп SiCl та розчинників  $\text{SiCl}_4$  (близько  $-19,6 \text{ м.ч.}$ ), наприклад таких, що містить декахлорізотетрасилан, а сигнали в області від  $-73 \text{ м.ч.}$  до  $-93 \text{ м.ч.}$  слід віднести на рахунок четвертинних атомів Si хлорованих полісиланів, наприклад таких, що містить додекахлорнеопентасилан. Середня молярна маса, яку визначали після видалення легколетких олігосиланів у вакуумі шляхом кріоскопії, становила близько 795 г/моль, що для одержаного хлорованого полісилану  $(\text{SiCl}_2)_n$  чи  $\text{Si}_n\text{Cl}_{2n+2}$  відповідає середній довжині ланцюга приблизно  $n = 8$  для  $(\text{SiCl}_2)_n$  чи приблизно  $n = 7$  для  $\text{Si}_n\text{Cl}_{2n+2}$ . Співвідношення між кількістю Si та Cl в суміші продуктів після переведення в зручну для обробки форму, встановлене методом титрування для визначення хлоридів за Мором (Mohr), становило  $\text{Si} : \text{Cl} = 1 : 2$  (відповідає емпіричній (аналітичній) формулі  $\text{SiCl}_2$ ). Сигнал при зсуві приблизно  $-19,6 \text{ м.ч.}$  відповідає розчиннику тетрахлорсилан. Наявність низькомолекулярних циклосиланів в

сумішах підтвердили методом Раман-спектроскопії на підставі інтенсивних ліній спектра при  $132\text{ см}^{-1}$ . Присутність циклосиланів підтверджують в ЯМР-спектрах  $^{29}\text{Si}$  сигнали при  $\delta = -1,6\text{ м.ч.}$  ( $\text{Si}_5\text{Cl}_{10}$ ) та  $\delta = -2,7\text{ м.ч.}$  ( $\text{Si}_6\text{Cl}_{12}$ ).

Приклад виконання 3

5 125 г  $\text{SiCl}_4$  по краплях вводили в трубку з кварцового скла, прокладену під нахилом близько  $30^\circ$  через піч, випаровували і пропускали пароподібний  $\text{SiCl}_4$  крізь насипний шар завдовжки 10 см із нагрітого до температури  $1200^\circ\text{C}$  кремнію, причому технологічний тиск підтримували на рівні близько 1013 гПа. Внаслідок осадження суміші продуктів після виходу із нагрітої зони на охолоджених до  $20^\circ\text{C}$  стінках із кварцового скла відбувалося утворення конденсату, більша  
10 частина якого стікала в охолоджену до  $0^\circ\text{C}$  приймальну колбу. Через 4 години 30 хвилин коричневий продукт видаляли з реактора шляхом розчинення у невеликій кількості  $\text{SiCl}_4$  і фільтрували. Після видалення  $\text{SiCl}_4$  у вакуумі залишилося 10 г хлорованого полісилану в формі блідо-жовтої маслянистої рідини.

Типові хімічні зсуви в ЯМР-спектрах  $^{29}\text{Si}$  та вміст різних коротколанцюгових розгалужених  
15 сполук, наприклад декахлорізотетрасилану (зокрема  $\delta = -32\text{ м.ч.}$ ), додекахлорнеопентасилану (зокрема  $\delta = -80\text{ м.ч.}$ ) (ці сигнали проявляються в області зсуву ліній компонента (3), що є типовим для сигналів груп  $\text{SiCl}$  (третинні атоми Si), та (4), що є типовим для сигналів груп Si, які містять виключно Si-замісники (четвертинні атоми Si)), відображені у наведеному далі спектрі (фіг. 4). В результаті інтегрування ЯМР-спектрів  $^{29}\text{Si}$  було виявлено, що вміст атомів кремнію,  
20 що утворюють наведені точки розгалуження (третинні та четвертинні атоми Si) коротколанцюгової складової, становить 1,1 мас. % відносно загальної маси суміші продуктів, тобто перевищує 1 мас. %. В ЯМР-спектрі  $^{29}\text{Si}$  в області хімічних зсувів від  $+23\text{ м.ч.}$  до  $-13\text{ м.ч.}$  ((1) та (2)) проявляються сигнали груп  $\text{SiCl}_3$  (кінцевих груп) та  $\text{SiCl}_2$  (нерозгалужені ділянки ланцюгів або циклів), в області зсувів від  $-18\text{ м.ч.}$  до  $-33\text{ м.ч.}$  ((3)) проявляються сигнали груп  
25  $\text{SiCl}$  та розчинників  $\text{SiCl}_4$  (близько  $-19,6\text{ м.ч.}$ ), наприклад таких, що містить декахлорізотетрасилан, а сигнали в області від  $-73\text{ м.ч.}$  до  $-93\text{ м.ч.}$  слід віднести на рахунок четвертинних атомів Si хлорованих полісиланів, наприклад таких, що містить додекахлорнеопентасилан.

Середня молярна маса, яку визначали шляхом криоскопії, становила близько 315 г/моль, що  
30 для хлорованого полісилану  $(\text{SiCl}_2)_n$  чи  $\text{Si}_n\text{Cl}_{2n+2}$  відповідає середній довжині ланцюга приблизно  $n = 3,2$  для  $(\text{SiCl}_2)_n$  чи приблизно  $n = 2,4$  для  $\text{Si}_n\text{Cl}_{2n+2}$ . Співвідношення між кількістю Si та Cl в суміші продуктів після переведення в зручну для обробки форму, встановлене методом титрування для визначення хлоридів за Мором (Mohr), становило  $\text{Si} : \text{Cl} = 1 : 2,8$  (відповідає емпіричній (аналітичній) формулі  $\text{SiCl}_{2,8}$ ). Сигнал в ЯМР-спектрі  $^{29}\text{Si}$  при зсуві приблизно  $-46\text{ м.ч.}$   
35 походить від розчинника гексахлордисулфоксан.

На фігурах зображено:

Фіг. 1 ЯМР-спектр  $^{29}\text{Si}$  для Прикладу виконання 1;  
Фіг. 2 Молекулярний коливальний спектр Рамана для Прикладу виконання 1;  
Фіг. 3 ЯМР-спектр  $^{29}\text{Si}$  для Прикладу виконання 2;  
40 Фіг. 4 ЯМР-спектр  $^{29}\text{Si}$  для Прикладу виконання 3.

#### ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Галогенований полісилан у формі чистої сполуки або суміші сполук, кожна з яких містить  
45 принаймні один простий зв'язок Si-Si, що як замісники містять галоген і в складі яких атомне співвідношення замісник:кремній становить принаймні 1:1, який **відрізняється** тим, що полісилан складається з кілець та ланцюгів із великим вмістом точок розгалуження, який перевищує 1 % мас. відносно загальної суміші продуктів, має молекулярний коливальний спектр Рамана  $I_{100}/I_{132} < 1$ , причому  $I_{100}$  означає інтенсивність ліній Рамана при  $100\text{ см}^{-1}$ , а  $I_{132}$  означає  
50 інтенсивність ліній Рамана при  $132\text{ см}^{-1}$ , і в ЯМР-спектрах  $^{29}\text{Si}$  хімічні зсуви релевантних сигналів продукту проявляються в областях від  $+23\text{ м.ч.}$  до  $-13\text{ м.ч.}$ , від  $-18\text{ м.ч.}$  до  $-33\text{ м.ч.}$  та від  $-73\text{ м.ч.}$  до  $-93\text{ м.ч.}$

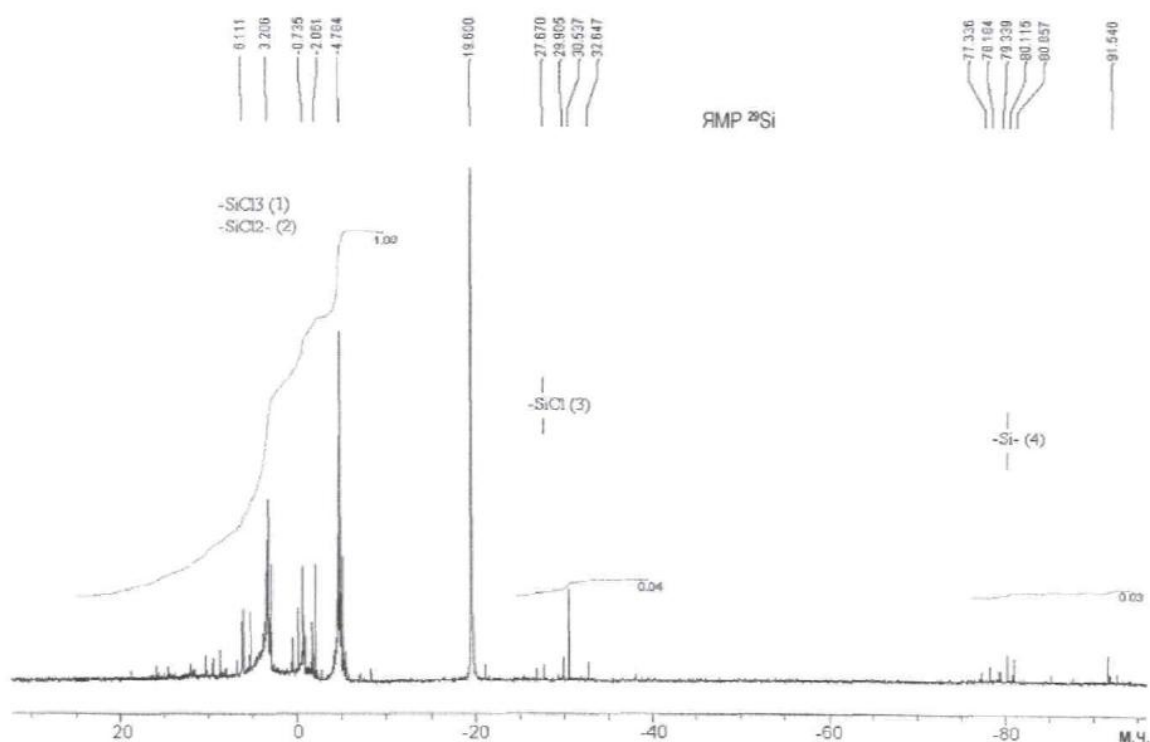
2. Галогенований полісилан за п. 1, який **відрізняється** тим, що як замісники містить виключно галогени.

3. Галогенований полісилан за будь-яким із попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що середня довжина ланцюга необробленої суміші галогенованого полісилану відповідає  $n=3-9$ .

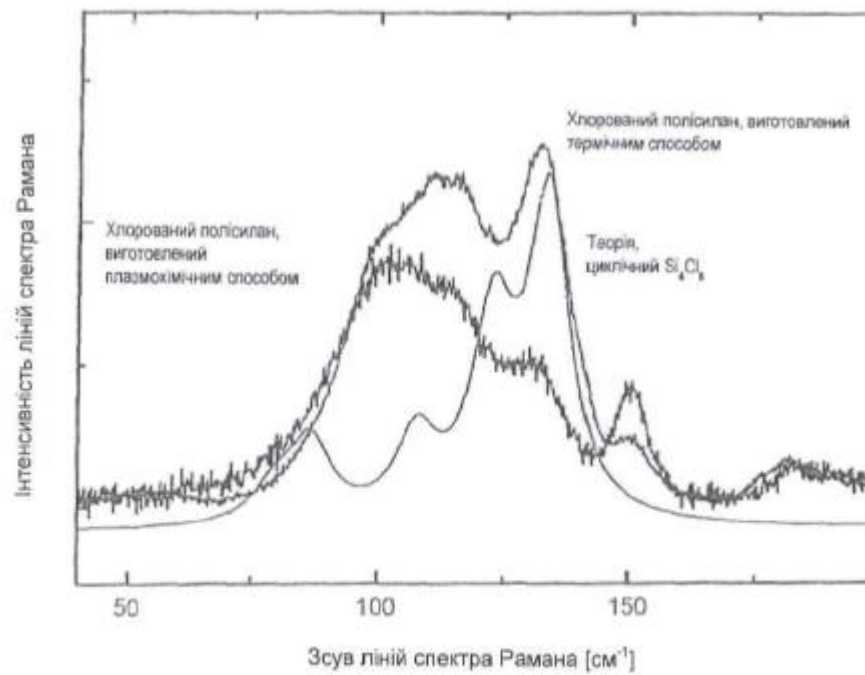
4. Галогенований полісилан за будь-яким із попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що він має форму від маслянистої до в'язкоплинної рідини.

5. Галогенований полісилан за будь-яким із попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що він має забарвлення від блідо-жовтого до інтенсивно оранжевого або буро-жовтого.  
60

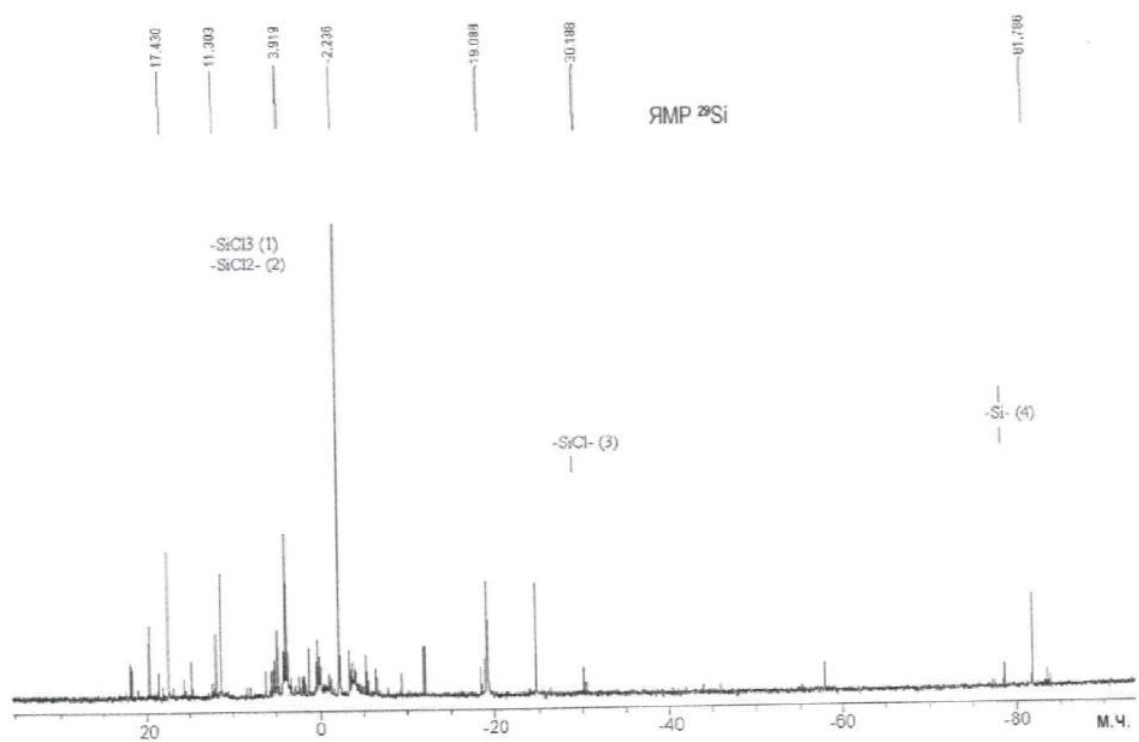
6. Галогенований полісилан за будь-яким із попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що він є легкорозчинним в інертних розчинниках.
7. Галогенований полісилан за будь-яким із пунктів 1, 2 або 4-6, який **відрізняється** тим, що він не містить замісників водню.
- 5 8. Спосіб одержання галогенованого полісилану за будь-яким із попередніх пунктів, в якому галогенсилан перетворюють із застосуванням кремнію при високій температурі, який **відрізняється** тим, що галогенсилан використовують у надлишку відносно утворюваного дигалогенсилілену  $\text{SiX}_2$ .
9. Спосіб за п. 8, який **відрізняється** тим, що його здійснюють при температурі вище  $700^\circ\text{C}$ .
- 10 10. Спосіб за п. 8 або 9, який **відрізняється** тим, що тривалість перебування галогенсилану в насипному шарі застосовуваного кремнію узгоджена з розміром частинок кремнію.
11. Спосіб за будь-яким із пунктів 8-10, який **відрізняється** тим, що його здійснюють під тиском у діапазоні 0,1-1000 гПа.
12. Спосіб за будь-яким із пунктів 8-11, який **відрізняється** тим, що температуру частин реактора, в яких має бути осаджений галогенований полісилан, підтримують у діапазоні від  $-70^\circ\text{C}$  до  $300^\circ\text{C}$ , зокрема від  $-20^\circ\text{C}$  до  $280^\circ\text{C}$ .
- 15



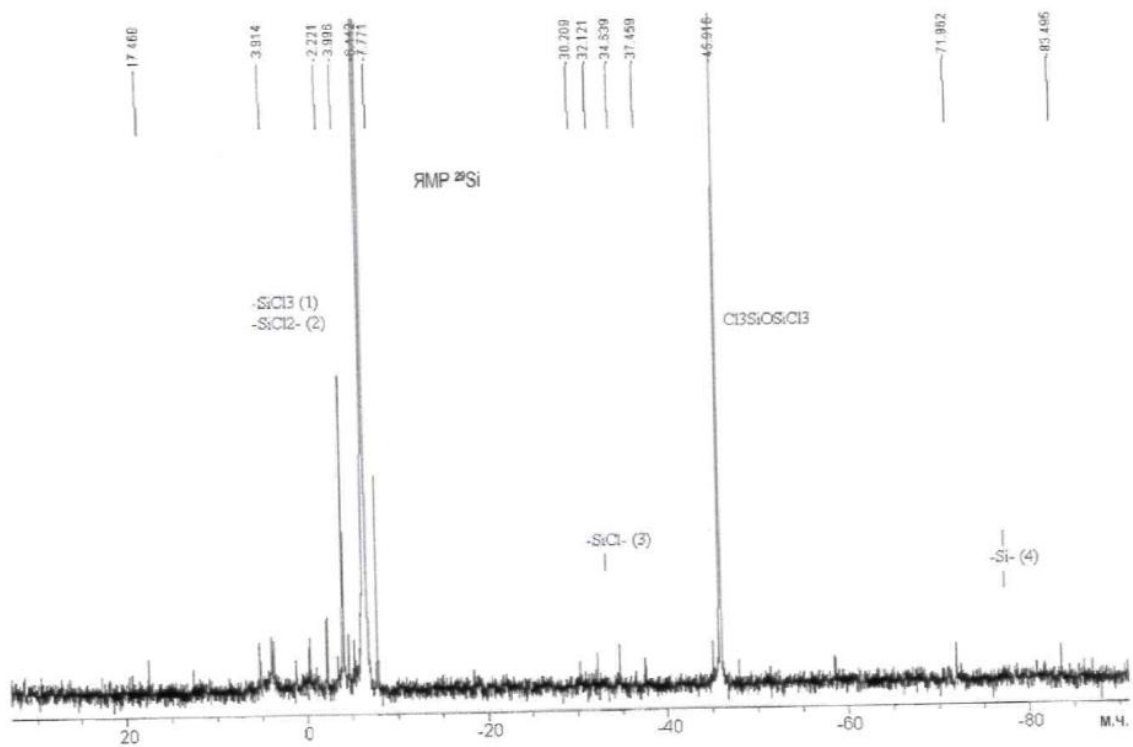
ФІГ. 1



ФІГ. 2



ФІГ. 3



ФІГ. 4

Комп'ютерна верстка Д. Шеверун

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601