



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **103479** (13) **C2**
(51) МПК (2013.01)
B01J 12/00
C01B 33/107 (2006.01)
H05H 1/24 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(21) Номер заявки: а 2010 14141	(72) Винахідник(и): Баух Крістіан (DE), Дельчев Румен (BG/DE), Ліппольд Герд (DE), Моссені-Ала Сеєд-Жавад (IR/DE), Аунер Норберт (DE)
(22) Дата подання заявки: 27.05.2009	(73) Власник(и): СПОУНТ ПРАЙВЕТ С.А.Р.Л., 16, Rue Jean l'Aveugle, 1148 Luxembourg (LU)
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: 25.10.2013	(74) Представник: Пахаренко Антоніна Павлівна, реєстр. №4
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 10 2008 025 261.1	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: Schmeisser M., Friederich K. Siliciumdijodid [SiJ ₂] _x // Angewandte Chemie, vol. 76, 1964, P.782, WO 2008009473 A, 24.01.2008 DE 102005024041 A1, 30.11.2006 Timms P.L. et al. Silicon-Fluorine Chemistry. I. Silicon Difluoride and Polyfluorosilanes // JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 87, 1965, P. 2824-2828 Herzog U., West R. Heterosubstituted polysilanes // Macromolecules, vol. 32, 1 January 1999, P. 2210-2214
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 27.05.2008	
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку: DE	
(41) Публікація відомостей про заявку: 25.02.2011, Бюл.№ 4	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 25.10.2013, Бюл.№ 20	
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ: PCT/DE2009/000726, 27.05.2009	

(54) ГАЛОГЕНОВАНИЙ ПОЛІСИЛАН І ПЛАЗМОХІМІЧНИЙ СПОСІБ ЙОГО ОДЕРЖАННЯ**(57) Реферат:**

Описаний галогенований полісилан (далі полісилан) в формі чистої сполуки або суміші сполук, а також плазмохімічний спосіб його одержання. Полісилан є особливо легкорозчинним і плавким та характеризується особливими хімічними зсувами релевантних сигналів продукту в областях ЯМР-спектрів ²⁹Si. У способі виготовлення галогенованого полісилану застосовують невелику кількість водню і особливо низьку густину енергії плазмового розряду. Завдяки цьому може бути виготовлений галогенований полісилан, який є особливо добре розчинним.

UA 103479 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 становить щонайменше 1:1.

5 Подібні хлоровані полісилани відомі з рівня техніки: [публікації: DE 10 2005 024 041 A1; DE 10 2006 034 061 A1; WO 2008/031427 A2; WO 81/03168; US 2005/0142046 A1; M. 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); US2007/0078252A1; DE 31 26 240 C2; UK 703,349]. З однієї сторони, вони можуть бути одержані за допомогою чисто термічної реакції (Schmeisser 1964) шляхом нагрівання пароподібних хлорсиланів із застосуванням чи без застосування відновлювальних засобів до відносно високої температури (понад 700 °C). Одержані хлоровані полісилани мають слабе забарвлення від брудно-жовтого до жовтуватого-світлокоричневого (Schmeisser, 1964: "слабе зелено-синє забарвлення, склоподібні, високополімерні"). Спектроскопічні дослідження свідчать про те, що подібні полісилани, виготовлені чисто термічним способом, відрізняються великим вмістом коротколанцюгових, розгалужених і циклічних молекул. Крім цього, одержувана суміш у зв'язку з технологією виготовлення (дуже висока температура) сильно забруднена AlCl_3 .

У публікації GB 702,349 описано, що при перетворенні сплавів кремнію із застосуванням газоподібного хлору при температурі 190-250 °C відбувається конденсація суміші хлорованих полісиланів із газового потоку. Середня молярна маса цих сумішей є відносно невеликою, оскільки при дистиляції одержують лише 2 % силанів, в яких n перевищує 6.

У публікації DE 31 26 240 C2 описаний мокрий спосіб одержання хлорованих полісиланів із Si_2Cl_6 шляхом реакції із застосуванням каталізатора. Одержані суміші ще містять каталізатор, і тому їх промивають органічними розчинниками, внаслідок чого залишаються сліди цих розчинників і каталізатора. Крім цього, одержані в такий спосіб хлоровані полісилани сильно розгалужені. Інші мокрі хімічні способи описані в публікації US 2007/0078252 A1:

1 Відновлення галогенованих арилолігосиланів із застосуванням натрію і наступне відщеплення ароматичних сполук із застосуванням HCl/AlCl_3 .

2 Каталізована перехідними металами депдрополімеризація арильованих H-силанів і наступне дезарилування із застосуванням HCl/AlCl_3 .

3 Каталізована аніонними каталізаторами полімеризація з розкриттям циклу (ПРЦ) $(\text{SiCl}_2)_5$ із застосуванням фториду тетрабутиламонію (ФТБА) (Bu_4NF) .

4 Полімеризація з розкриттям циклу $(\text{SiAr}_2)_5$ із застосуванням ФТБА або Ph_3SiK і наступне дезарилування із застосуванням HCl/AlCl_3 .

35 У всіх цих методах одержують забруднені розчинниками/каталізаторами хлоровані полісилани (ХПС).

У публікації H Stüger, P Lassacher, E Hengge, Zeitschnft für allgemeine und anorgamsche Chemie 621 (1995) 1517-1522 описаний спосіб перетворення $\text{Si}_5\text{Cl}_9\text{H}$ шляхом кип'ятіння з Нд(трет-Бу₂) у гептані на відповідний біс-циклопентасилан $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{18}$ В іншому варіанті може бути здійснене з'єднання циклів $\text{Si}_5\text{Ph}_9\text{Br}$ за допомогою нафтиллітію або К чи Na/K у різних розчинниках з наступним галогенуванням із застосуванням HCl/AlCl_3 .

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 (вище 10 Вт см⁻³), причому одержаний кінцевий продукт є менш компактною твердою речовиною 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.

У публікації WO 81/03168 описаний також спосіб плазмового синтезу HSiCl_3 під високим тиском із утворенням хлорованих полісиланів як несуттєвих побічних продуктів. Оскільки ці хлоровані полісилани одержують при екстремально високих температурах газу, вони є відносно коротколанцюговими і сильно розгалуженими. Крім цього, внаслідок способу їх виготовлення в умовах гідрування (синтез HSiCl_3 !) вони містять значну кількість водню.

У публікації US 2005/0142046 A1 описаний спосіб виготовлення хлорованих полісиланів під дією тихого електричного розряду в SiCl_4 під нормальним тиском. Цей спосіб дозволяє

одержувати лише коротколанцюгові полісилани, як описано автором на прикладі селективного перетворення SiH_4 на Si_2H_6 та Si_3H_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 Si_2Cl_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 без розкладення переведений у газоподібну фазу. Автори виклали ці обставини також у пунктах формули винаходу, в яких вони передбачають дистиляцію для всіх одержаних сумішей ХПС.

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

У публікації E. Hengge, G. Olbrich, Monatshefte für Chemie 101 (1970) 1068-1073 описаний спосіб виготовлення полімеру з плоскою структурою $(\text{SiF})_x$. Із CaSi_2 шляхом введення його в реакцію з ICl або IBr одержують полімери $(\text{SiCl})_x$ або $(\text{SiBr})_x$ з плоскою структурою. Потім здійснюють реакцію обміну галогенами з SbF_3 . Проте, при цьому відбувається часткове розкладення шаруватої структури Si . Утворений продукт містить обумовлену наявністю CaSi_2 стехіометричну кількість 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 SiBr_2F_2 вступає в етер в реакцію з магнієм із 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 ZnF_2 з одержанням відповідних фторидів.

Стандартний спосіб виготовлення $(\text{SiF}_2)_x$ 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 SiF_4 над кремнієм при температурі 1150°C під тиском 0,1-0,2 мм рт.ст. і виморожування утворюваного SiF_2 при температурі -196°C з 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 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 SiF_4 та 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 FI 82232 B описана реакція при ще вищій температурі. SiF_4 реагує з Si у плазмовому факелі Ar з утворенням SiF_2 (0,8:1 моль, вміст 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 HSiBr_3 одержують SiBr_4 , Si_2BrO , Si_3BrS 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- Si_4Br_8 шляхом здійснення реакції $(\text{SiPh}_2)_4$ з HBr із застосуванням AlBr_3 як каталізатора. У публікації H. Stuger, 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 $\text{Si}_{10}\text{Br}_{16}$. В альтернативному варіанті може бути здійснене з'єднання циклів $\text{Si}_5\text{Ph}_9\text{Br}$ за допомогою нафтиллітію або K чи Na/K у різних розчинниках з наступним галогенуванням із застосуванням HBr/AlBr_3 .

Високомолекулярні субброміди кремнію можуть бути одержані, як описано в публікації M. Schmeisser, Angewandte Chemie 66 (1954) 713-714, по-перше, шляхом перетворення SiBr_4 із застосуванням магнію в етері в формі жовтої, твердої речовини $(\text{SiBr})_x$, по-друге, шляхом дії SiBr_4 на елементарний Si при температурі 1150°C , причому, крім $(\text{SiBr})_x$, одержують також Si_2Br_6 та інші олігосилани, такі як $\text{Si}_{10}\text{Br}_{16}$.

У публікації DE 955414 B також описана реакція при високій температурі. Якщо пароподібний SiBr_4 або Br_2 пропускають у вакуумі при температурі $1000-1200^\circ\text{C}$ крізь порошкоподібний кремній, крім невеликої кількості Si_2Br_6 в основному утворюється $(\text{SiBr}_2)_x$.

У публікації US 2007/0078252 A1 описано полімеризацію цикло- $\text{Si}_5\text{Br}_{10}$ та цикло- Si_5I_{10} з розщепленням циклу під дією Bu_4NF 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 повідомляють про спосіб одержання коротколанцюгових періодованих полісиланів. Шляхом

перетворення фенілциклосиланів $(\text{SiPh}_2)_n$ ($n=4-6$) або Si_3Ph_8 із застосуванням HI та AlI_3 як каталізатора утворюються періодовані циклосилани $(\text{SiI}_2)_n$ ($n=4-6$) або Si_3I_8 .

У публікації М. Schmeisser, К. Friederich, *Angewandte Chemie* 76 (1964) 782 описані різні способи одержання періодованих полісиланів. $(\text{SiI}_2)_x$ утворюється в кількості близько 1 % виходу при пропусканні пароподібного SiI_4 над елементарним кремнієм при температурі 800-900 °C у високому вакуумі. Шляхом піролізу SiI_4 в аналогічних умовах одержують такий самий дуже чутливий до гідролізу і розчинний у бензолі продукт. Під дією жевріючого розряду у високому вакуумі з пароподібного 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 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 SiI_4 та 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 SiI_4 , 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 тугоплавкій трубці та повністю розкладається на SiI_4 та 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.

Ця задача згідно з першою формою виконання винаходу щодо галогенованого полісилану зазначеного виду вирішена в такий спосіб, що

- а) гаолген є хлором,
- б) вміст водню в полісилані становить менше 2 ат. %,
- с) полісилан майже не містить коротких розгалужених ланцюгів та кілець, причому вміст точок розгалуження коротколанцюгового компонента відносно загальної кількості суміші продуктів становить менше 1 %,
- д) полісилан має молекулярний коливальний спектр Рамана $I_{100}/I_{132} > 1$, причому I_{100} означає інтенсивність ліній Рамана при 100 cm^{-1} , а I_{132} - інтенсивність ліній Рамана при 132 cm^{-1} , та
- е) хімічні зсуви релевантних сигналів продукту в ЯМР-спектрах ^{29}Si проявляються в області від +15 м.ч. до -7 м.ч.

У другій формі виконання задача винаходу щодо галогенованого полісилану зазначеного виду вирішена в такий спосіб, що

- а) галоген є бромом, і
- б) хімічні зсуви релевантних сигналів продукту в ЯМР-спектрах ^{29}Si проявляються в областях від -10 м.ч. до -42 м.ч., від -48 м.ч. до -52 м.ч. та/або від -65 м.ч. до -96 м.ч.

Типові значення інтенсивностей ліній спектра Рамана описаного вище галогенованого полісилану переважно проявляються в областях від 110 cm^{-1} до 130 cm^{-1} , від 170 cm^{-1} до 230 cm^{-1} , від 450 cm^{-1} до 550 cm^{-1} та від 940 cm^{-1} до 1 000 cm^{-1} .

Вміст водню в цьому полісилані переважно є меншим ніж 4 ат. %.

У третій формі виконання вищезазначена задача винаходу вирішена в такий спосіб, що

- а) галоген є фтором, і
- б) хімічні зсуви релевантних сигналів продукту в ЯМР-спектрах ^{29}Si проявляються в областях від 8 м.ч. до -30 м.ч. та/або від -45 м.ч. до -115 м.ч.

Типові значення інтенсивностей ліній спектра Рамана цього фторованого полісилану переважно проявляються в областях від близько 180 cm^{-1} до 225 cm^{-1} , від близько 490 cm^{-1} до 550 cm^{-1} і від близько 900 cm^{-1} до 980 cm^{-1} .

Вміст водню в цьому полісилані переважно є меншим ніж 4 ат. %.

У четвертій формі виконання вищезазначена задача винаходу вирішена в такий спосіб, що

- а) галогеном є йод, та
- б) хімічні зсуви релевантних сигналів продукту в ЯМР-спектрах ^{29}Si проявляються в областях від -20 м.ч. до -55 м.ч., від -65 м.ч. до -105 м.ч. та/або від -135 м.ч. до -181 м.ч.

Типові значення інтенсивностей ліній спектра Рамана цього йодованого полісилану переважно проявляються в областях від близько 95 cm^{-1} до 120 cm^{-1} , від 130 cm^{-1} до 140 cm^{-1} , від 320 cm^{-1} до 390 cm^{-1} та від 480 cm^{-1} до 520 cm^{-1} .

Вміст водню в цьому полісилані переважно є меншим ніж 4 ат. %.

Винахід стосується також галогенованого силану, який містить галоген-замісники кількох різних галогенів.

ЯМР-спектри ^{29}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 збуджуванням 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, охолодженого рідким азотом; температура вимірювання дорівнювала кімнатній температурі, довжина хвиль збудження у видимій області спектра становила зокрема 514,53 нм та 750 нм.

Застосовуване в цьому описі поняття "коротколанцюговий" стосується тих сполук, у яких $n = 2-6$. При цьому n означає кількість безпосередньо зв'язаних між собою атомів Si. Отже, довголанцюговими слід вважати такі полімери, у яких n перевищує 6. "Майже не містить" означає, що вміст відповідного компонента в суміші становить менше 2 %. "Переважно містить" означає, що вміст відповідного компонента в суміші становить понад 50 %.

Поняття "скелет" охоплює всі атоми кремнію сполуки, які сполучені один із одним зв'язком Si-Si.

Виготовлений згідно з винаходом галогенований полісилан одержують у значно "м'якіших" умовах створення плазмового розряду (густина енергії). Завдяки цьому виготовлений полісилан при відносно великій середній довжині ланцюга ($n = 9-25$) є легкорозчинним і плавким.

Ступінь розгалуження хлорованого полісилану визначали шляхом ЯМР-спектроскопії ^{29}Si . При цьому було встановлено, що хлоровані полісилани, одержані відповідним винаходом способом, містять невелику кількість розгалужених коротколанцюгових сполук, причому вміст точок розгалуження відносно загальної кількості суміші становить менше 1 %. Розгалуження у ЯМР-спектрі ^{29}Si при цьому проявляються в діапазоні від δ від -20 до -40 м.ч. до δ від -65 до -90 м.ч. В стандартних ЯМР-спектрах ^{29}Si відповідних винаходів хлорованих полісиланів у цих діапазонах або проявляються лише дуже малі, або взагалі не проявляються резонанси, що є чіткою відрізняльною ознакою порівняно з, наприклад, хлорованими полісиланами, виготовлені термічним способом, які містять велику кількість точок розгалуження. Це пов'язано з тим, що виготовлені останнім способом хлоровані полісилани з точки зору термодинаміки є сприятливішими, ніж хлоровані полісилани з нерозгалуженими ланцюгами, і тому вони утворюються переважно при термічній реакції, в той час як у плазмовому процесі, умови протікання якого далекі від термодинамічної рівноваги, утворення розгалужень, які є сприятливішими з точки зору термодинаміки, є менш переважним.

Вміст циклосиланів також визначали шляхом ЯМР- та Раман-спектроскопії ^{29}Si , причому було виявлено, що вміст невеликих кілець (Si_4 , Si_5 , Si_6) є дуже низьким.

Окрім цього, виготовлені відповідно винаходів хлоровані полісилани мають молекулярний коливальний спектр Рамана $I_{100}/I_{132} > 1$. Зокрема, в низькочастотному діапазоні інтенсивні сигнали Рамана проявляються в області $95-110 \text{ cm}^{-1}$, у той час як в області $120-135 \text{ cm}^{-1}$ виміряні інтенсивності ліній Рамана виявилися набагато слабкішими.

У хлорованих полісиланів, виготовлених чисто термічним способом, відношення I_{100}/I_{132} становить менше одиниці.

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 cm^{-1} до 135 cm^{-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 cm^{-1} . Отже, критерій I_{100}/I_{132} дозволяє робити висновки щодо вмісту циклічних та лінійних молекул.

Крім цього, виготовлений згідно з винаходом 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 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.

Відповідний винаходу галогенований полісилан відрізняється переважно тим, що як замісники містить виключно галоген або галоген та водень.

Виготовлений згідно з винаходом галогенований полісилан містить переважно доВгі ланцюги (в середньому: $n=8-20$).

Виготовлений згідно з винаходом галогенований полісилан відрізняється від полісилану, виготовленого плазмохімічним способом згідно з рівнем техніки, також тим, що виготовлена необроблена суміш полісиланів має меншу середню довжину ланцюга. Наприклад, середня довжина ланцюга виготовленої необробленої суміші галогенованого полісилану (середній розмір скелету) становить переважно $n=8-20$. Після відгонки коротколанцюгових полісиланів n переважно становить 15-25.

Іншим відрізняльним критерієм порівняно з рівнем техніки є те, що відповідний винаходів галогенований полісилан містить невелику кількість водню (менше ніж 2 ат. % або менше ніж 4 ат. %) і зокрема менше ніж 1 ат. % водню.

Крім цього, відповідний винаходів полісилан унаслідок виготовлення за допомогою плазмового процесу є високочистим, тобто не забрудненим залишками легувальних домішок/металів і розчинників, що є додатковою відрізняльною ознакою відповідного винаходів способу порівняно з мокрим хімічним способом виготовлення полісиланів, оскільки в разі застосування останнього способу в продукті завжди залишаються сліди розчинників та реактивів, подібних до солей металів. Зокрема, одержаний із застосуванням плазмового процесу відповідний винаходів високочистий полісилан відповідає вимогам для застосування у галузі фотогальваніки, тобто має відповідний ступінь чистоти для фотогальванічної промисловості.

Галогенований полісилан одержують в формі від в'язкоплинної рідини до твердої речовини. Хлорований полісилан має забарвлення від зеленувато-жовтого до інтенсивно оранжевого або червоно-коричневого, бромований полісилан є безбарвним або жовтим.

Вищенаведена задача винаходу вирішена також у способі виготовлення галогенованого полісилану описаного вище виду шляхом перетворення галогенсилану із застосуванням водню в умовах плазмового розряду, який відрізняється тим, що співвідношення компонентів суміші галогенсилан: водень становить 1:0-1:2 і густина енергії при плазмовому розряді становить менше $10 \text{ Вт}\cdot\text{см}^{-3}$.

Відповідний винаходів спосіб відрізняється застосуванням "м'якіших" умов для створення плазми, ніж згідно з рівнем техніки, а саме тим, що густина енергії при плазмовому розряді становить менше $10 \text{ Вт}\cdot\text{см}^{-3}$. Наприклад, у разі застосування плазмохімічного способу згідно з рівнем техніки густина енергії перевищує $10 \text{ Вт}\cdot\text{см}^{-3}$, в той час як у разі застосування відповідного винаходу способу густина енергії становить переважно $0,2-2 \text{ Вт}\cdot\text{см}^{-3}$.

Густина енергії при цьому відповідає частці від ділення енергії, випромінюваної в момент газового розряду, на об'єм збудженого газу.

Окрім цього, відповідний винаходів спосіб відрізняється від рівня техніки меншим вмістом водню у вихідній суміші. Наприклад, згідно з винаходом співвідношення компонентів суміші галогенсилан: водень становить 1:0-1:2, завдяки чому кількість випромінюваної енергії на кожен еквівалент галогенсилану, який підлягає розкладенню, додатково значно зменшується. Це відповідає переважно близько $850-1530 \text{ кДж/моль}$ галогенсилану.

У відповідному винаходів способі діапазон застосовуваного тиску становить переважно $0,8-10 \text{ ГПа}$. Взагалі цей діапазон тиску є вищим, ніж згідно з рівнем техніки для газових розрядів низького тиску (наприклад, DE 10 2005 024 041 A1), причому вирішальним є те, що вищий тиск у відповідному винаходів способі може бути досягнутий без вживання заходів для підтримання плазмового розряду (наприклад високовольний розряд), у той час як згідно з рівнем техніки (DE 10 2005 024 041 A1) такі заходи є обов'язковими. Без вищенаведених підтримуючих заходів згідно з рівнем техніки спосіб може бути здійснений лише під тиском менше 1 ГПа .

Уведення в процес бажано меншої кількості енергії у відповідному винаходів способі також може бути здійснене без підтримуючих заходів. Наприклад, створення розряду у відповідному винаходів способі без проблем може бути здійснене при 100 Вт .

У той час як згідно з вищевикладеним у відповідному винаходів способі співвідношення компонентів суміші галогенсилан: водень становить 1:0-1:2, у плазмохімічному способі згідно з рівнем техніки це співвідношення становить 1:2-1:20 (DE 10 2005 024 041 A1; WO 81/03168).

Температуру частин реактора, застосовуваного для здійснення відповідного винаходів способу, в яких має бути осаджений галогенований полісилан, підтримують в діапазоні від -70°C до 300°C , зокрема від -20°C до 280°C . У загальному випадку підтримують відносно низьку температуру реактора, щоб уникнути утворення Si.

Відповідним винаходом способом можуть бути виготовлені переважно суміші продуктів, молекули яких містять у середньому 13-18 атомів Si. У відповідному винаході способі для плазмового розряду можуть бути застосовані, наприклад, електрична напруга або змінні електромагнітні поля. Переважно застосовують високочастотні жевріючі розряди під відносно

5 низьким тиском (одиниці гПа).

У відповідному винаході способі як вихідний матеріал використовують галогенсилан. Галогенсиланами у розумінні відповідного винаходу способу є сполуки типу H_nSiX_{4-n} ($X=F, Cl, Br, I$; $n=0-3$), а також їх суміші. Проте, у відповідному винаході способі можуть бути також використані галогенсилани зі змішаними галоген-замісниками.

10 Газова суміш, використовувана у відповідному винаході способі (галогенсилан і водень), додатково може бути розріджена інертним газом та/або містити домішки, які сприяють утворенню плазми. Проте, у відповідному винаході способі додавання інертного газу не є обов'язковим.

В іншій формі виконання відповідного винаходу способу галогенсилан уводять у потік водню, після того як останній пройшов крізь зону плазми (дистанційна (англ. Remote) плазма). При цьому як газоподібний водень, так і галогенсилан можуть бути розріджені інертним газом та/або містити домішки, які сприяють утворенню плазми. Може бути використаний також галогенсилан, розбавлений воднем. У відповідному винаході способі як галогенсилани використовують переважно фторсилани або хлорсилани. Особливо переважною вихідною

20 сполукою є $SiCl_4$.

Об'ємне співвідношення галогенсилан: водень при виготовленні галогенованого полісилану становить переважно від 1:0 до 1:20, переважно від 1:0 до 1:2.

Далі винахід пояснюється на прикладах виконання.

Приклад виконання 1

25 Суміш із 500 станд. cm^3 /хв. H_2 та 500 станд. cm^3 /хв. $SiCl_4$ (1:1) напрямляли в реактор із кварцового скла, причому підтримували постійний технологічний тиск в діапазоні 1,6-1,8 гПа. Після цього газову суміш під дією високочастотного розряду переводили у плазмоподібний стан, причому відбувалася конденсація утворюваного хлорованого полісилану на охолоджених (20 °C) стінках реактора з кварцового скла. Випромінювана енергія становила 400 Вт. Через 2

30 години продукт від жовтого до оранжево-жовтого кольору видаляли з реактора шляхом розчинення у невеликій кількості $SiCl_4$. Після видалення $SiCl_4$ у вакуумі залишилося 91,1 г полісилану в формі оранжево-жовтої в'язкої маси.

Середня молярна маса, визначена шляхом криоскопії, становила близько 1700г/моль, що для хлорованого полісилану $(SiCl_2)_n$ чи Si_nCl_{2n+2} відповідає середній довжині ланцюга близько n

35 $= 17$ для $(SiCl_2)_n$ чи близько $n = 16$ для Si_nCl_{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 $Si:Cl = 1:2$ (відповідає емпіричній (аналітичній) формулі $SiCl_2$).

Вміст водню становив 0,0005 мас. %, тобто значно менше 1 мас. % (а також менше 1 ат. %), як зображено на наведеному далі ЯМР-спектрі 1H (фіг. 1). Для цього порівнювали інтеграли спектрів розчинника при $\delta=7,15$ м.ч. та продукту при $\delta=4,66$ м.ч. Вміст розчинника C_6D_6 при цьому становив близько 25 мас. %, а ступінь його дейтеризації дорівнював 99 %.

Типові хімічні зсуви в ЯМР-спектрах ^{29}Si при близько 3,7 м.ч., -0,4 м.ч., -4,1 м.ч. та -6,5 м.ч. відображені у наведеному далі спектрі (фіг. 2). Ці сигнали проявляються в області зсуву для компонентів (1) та (2), що є типовим для сигналів кінцевих груп $SiCl_3$ (первинні атоми Si), та (2), що є типовим для сигналів груп $SiCl_2$ (вторинні атоми Si), які, наприклад, присутні в формі проміжних ланок в області лінійних ланцюгів.

Низький вміст коротколанцюгових розгалужених сполук, наприклад декахлорізотетрасилану (зокрема $\delta=-32$ м.ч.), додекахлорнеопентасилану (зокрема $\delta=-80$ м.ч.), також відображені у наведеному далі спектрі (фіг. 2). Шляхом інтегрування ЯМР-спектрів ^{29}Si було виявлено, що вміст атомів кремнію, що утворюють місця розгалуження коротколанцюгового компонента, становить 0,6 мас. % відносно загальної маси суміші продуктів, тобто є меншим, ніж 1 мас. %.

Наявність низькомолекулярних циклосиланів у сумішах підтвердити не вдалося. Їх виявляють по чітким пікам сигналів у ЯМР-спектрах ^{29}Si при $\delta=5,8$ м.ч. (Si_4Cl_8), $\delta=-1,7$ м.ч. (Si_5Cl_{10}), $\delta=-2,5$ ppm (Si_6Cl_{12}), які, проте, виявлені не були.

Типовий молекулярний коливальний спектр Рамана хлорованого полісилану наведений далі (фіг. 3). Відношення інтенсивностей ліній спектра I_{100}/I_{132} перевищує 1, тобто інтенсивність ліній Рамана при 100 см^{-1} (I_{100}) явно перевищує інтенсивність ліній Рамана при 132 см^{-1} (I_{132}). Для порівняння наведені спектр суміші перхлорполісиланів, одержаної термічним методом, та

розрахунковий спектр октахлорциклотетрасилану (Si_4Cl_8), причому відношення змінюється на $I_{100}/I_{132} < 1$.

На цьому графіку наведений також як приклад відрізок теоретичної кривої. 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 приблизно моделює експериментальне спектральне розділення. Теоретичну криву нормували відносно абсолютної інтенсивності таким чином, щоб її для наочності зручно можна було б відобразити 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. Спектр Рамана при цьому вказує на низький вміст циклічних полісиланів у суміші полісиланів, виготовленої плазмохімічним способом, що збігається з результатами ЯМР-спектроскопії (див. вище).

Приклад виконання 2

Суміш із 300 станд. $\text{см}^3/\text{хв.}$ H_2 та 600 станд. $\text{см}^3/\text{хв.}$ SiCl_4 (1: 2) напрямляли в реактор із кварцового скла, причому підтримували постійний технологічний тиск в діапазоні 1,5-1,6 гПа. Після цього газову суміш під дією височастотного розряду переводили у плазмоподібний стан, причому відбувалася конденсація утворюваного хлорованого полісилану на охолоджених (20°C) стінках реактора з кварцового скла. Випромінювана енергія становила 400 Вт. Через 4 години продукт оранжево-жовтого кольору видаляли з реактора шляхом розчинення у невеликій кількості SiCl_4 . Після видалення SiCl_4 у вакуумі залишилося 187,7 г полісилану в формі оранжево-жовтої в'язкої маси.

Середня молярна маса, визначена шляхом криоскопії, становила близько 1400 г/моль, що для хлорованого полісилану $(\text{SiCl}_2)_n$ чи $\text{Si}_n\text{Cl}_{2n+2}$ відповідає середній довжині ланцюга близько $n=14$ для $(\text{SiCl}_2)_n$ чи близько $n = 13$ 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 $\text{Si}:\text{Cl} = 1:1,8$ (відповідає емпіричній (аналітичній) формулі $\text{SiCl}_{1,8}$).

Вміст водню становив значно менше 1 мас. % (0,0008 мас. %) (а також менше 1 ат. %), як зображено на наведеному далі ЯМР-спектрі ^1H (фіг. 4). Для цього порівнювали інтеграли спектрів розчинника при $\delta=7,15$ м.ч. та продукту при $\delta=3,75$ м.ч. Вміст розчинника C_6D_6 при цьому становив близько 27 мас. %, а ступінь його дейтеризації дорівнював 99 %.

Типові хімічні зсуви в ЯМР-спектрах ^{29}Si при близько 10,9 м.ч., 3,3 м.ч., -1,3 м.ч. та -4,8 м.ч. відображені у наведеному далі спектрі (фіг. 5). Ці сигнали проявляються в області зсуву для компонентів (1) та (2), що є типовим для сигналів кінцевих груп SiCl_3 (первинні атоми Si), та (2), що є типовим для сигналів груп SiCl_2 (вторинні атоми Si), які, наприклад, присутні в формі проміжних ланок в області лінійних ланцюгів.

Низький вміст коротколанцюгових розгалужених сполук, наприклад декахлорізо-тетрасилану (зокрема $\delta = -32$ м.ч.), додекахлорнеопентасилану (зокрема $\delta = -80$ м.ч.), (ці сигнали проявляються в області зсуву для компонента (3), що є типовим для сигналів груп Si-Cl (третинні атоми Si), та (4), що є типовим для сигналів груп Si, що містять виключно Si-замісники (четвертинні атоми Si), відображені у наведеному далі спектрі (фіг. 5). Шляхом інтегрування ЯМР-спектрі в ^{29}Si було виявлено, що вміст атомів кремнію, що утворюють наведені точки розгалуження (групи Si-Cl (третинні атоми Si) та групи Si, що містять виключно Si-замісники (четвертинні атоми Si)) коротколанцюгового компонента, становить 0,3 мас. % відносно загальної маси суміші продуктів, тобто є меншим, ніж 1 мас. %.

Наявність низькомолекулярних циклосиланів у сумішах підтвердити не вдалося, їх виявляють по чітким пікам сигналів у ЯМР-спектрах ^{29}Si при $\delta=5,8$ м.ч. (Si_4Cl_8), $\delta=-1,7$ м.ч. ($\text{Si}_5\text{Cl}_{10}$), $\delta=-2,5$ ppm ($\text{Si}_6\text{Cl}_{12}$), які, проте, однозначно в спектрі ідентифікувати не вдалося, оскільки спектр у цій області містить численні сигнали.

Пік при зсуві близько -20 м.ч. відповідає розчиннику SiCl_4 .

Приклад виконання 3

Суміш із 200 станд. $\text{см}^3/\text{хв.}$ H_2 та 600 станд. $\text{см}^3/\text{хв.}$ SiCl_4 (1: 3) напрямляли в реактор із кварцового скла, причому підтримували постійний технологічний тиск в діапазоні 1,50-1,55 гПа. Після цього газову суміш під дією височастотного розряду переводили у плазмоподібний стан, причому відбувалася конденсація утворюваного хлорованого полісилану на охолоджених (20°C) стінках реактора з кварцового скла. Випромінювана енергія становила 400 Вт. Через 2 години 9 хвилин продукт оранжево-жовтого кольору видаляли з реактора шляхом розчинення у

невеликій кількості SiCl_4 . Після видалення SiCl_4 у вакуумі залишилося 86,5 г полісилану в формі оранжево-жовтої в'язкої маси.

Середня молярна маса, визначена шляхом криоскопії, становила близько 1300 г/моль, що для хлорованого полісилану $(\text{SiCl}_2)_n$ чи $\text{Si}_n\text{Cl}_{2n+2}$ відповідає середній довжині ланцюга близько $n = 13$ для $(\text{SiCl}_2)_n$ чи близько $n = 12$ 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 $\text{Si}:\text{Cl} = 1:1,7$ (відповідає емпіричній (аналітичній) формулі $\text{SiCl}_{1,7}$).

Вміст водню становив значно менше 1 мас. % (0,0006 мас. %) (а також менше 1 ат. %), як зображено на наведеному далі ЯМР-спектрі ^1H (фіг. 6). Для цього порівнювали інтеграли спектрів розчинника при $\delta = 7,15$ м.ч. та продукту при $\delta = 3,74$ м.ч. Вміст розчинника C_6D_6 при цьому становив близько 30 мас. %, а ступінь його дейтеризації дорівнював 99 %.

Типові хімічні зсуви в ЯМР-спектрах ^{29}Si при близько 10,3 м.ч., 3,3 м.ч., -1,3 м.ч. та -4,8 м.ч., а також низький вміст коротколанцюгових розгалужених сполук, наприклад декахлорізо-тетрасилану (зокрема $\delta = -32$ м.ч.), додекахлорнеопентасилану (зокрема $\delta = -80$ м.ч.), (ці сигнали проявляються в області зсуву компонентів (3), що є типовим для сигналів груп Si-Cl (третинні атоми Si), та (4), що є типовим для сигналів груп Si, що містять виключно Si-замісники (четвертинні атоми Si), відображені у наведеному далі спектрі (фіг. 7). Шляхом інтегрування ЯМР-спектрів ^{29}Si було виявлено, що вміст атомів кремнію, що утворюють наведені місця розгалуження (групи Si-Cl (третинні атоми Si) та групи Si, що містять виключно Si-замісники (четвертинні атоми Si)) коротколанцюгового компонента, становить 0,6 мас. % відносно загальної маси суміші продуктів, тобто є меншим, ніж 1 мас. %.

Наявність низькомолекулярних циклосиланів у сумішах підтвердити не вдалося, їх виявляють по чітким пікам сигналів у ЯМР-спектрах ^{29}Si при $\delta = 5,8$ м.ч. (Si_4Cl_8), $\delta = -1,7$ м.ч. ($\text{Si}_5\text{Cl}_{10}$), $\delta = -2,5$ ppm ($\text{Si}_6\text{Cl}_{12}$), які, проте, однозначно в спектрі ідентифікувати не вдалося, оскільки спектр у цій області містить численні сигнали.

Пік при зсуві близько -20 м.ч. відповідає розчиннику SiCl_4 .

Приклад виконання 4

Суміш із 300 станд. $\text{cm}^3/\text{хв.}$ H_2 та 240 станд. $\text{cm}^3/\text{хв.}$ пароподібного SiBr_4 напрямляли в реактор із кварцового скла, причому підтримували постійний технологічний тиск в діапазоні 0,8 гПа. Після цього газову суміш під дією височастотного розряду переводили у плазموподібний стан, причому відбувалася конденсація утворюваного бромованого полісилану на охолоджених (20°C) стінках реактора з кварцового скла. Випромінювана енергія становила 140 Вт. Через 2 години безбарвний продукт видаляли з реактора шляхом розчинення у бензолі. Після видалення бензолу у вакуумі залишилося 55,2 г бромованого полісилану в формі білої маси з кристалів та маточного розчину.

Середня молярна маса, визначена шляхом криоскопії, становила близько 1680 г/моль, що для бромованого полісилану $(\text{SiBr}_2)_n$ чи $\text{Si}_n\text{Br}_{2n+2}$ відповідає середній довжині ланцюга близько $n = 9$ для $(\text{SiBr}_2)_n$ чи близько $n = 8$ для $\text{Si}_n\text{Br}_{2n+2}$.

Співвідношення між кількістю Si та Br в суміші продуктів після переведення в зручну для обробки форму, встановлене методом титрування для визначення бромідів за Мором (Mohr), становило $\text{Si}:\text{Br} = 1:2,3$ (відповідає емпіричній (аналітичній) формулі $\text{SiBr}_{2,3}$).

Вміст водню становив значно менше 1 мас. % (0,01 мас. %) (а також менше 1 ат. %), як зображено на наведеному далі ЯМР-спектрі ^1H (фіг. 6). Для цього порівнювали інтеграли спектрів розчинника при $\delta = 7,15$ м.ч. та продукту при $\delta = 3,9$ м.ч. Вміст розчинника C_6D_6 при цьому становив близько 30 мас. %, а ступінь його дейтеризації дорівнював 99 %.

Типові хімічні зсуви в ЯМР-спектрі ^{29}Si (фіг. 9) проявлялися в області від -15 м.ч. до -40 м.ч., від -49 м.ч. до -51 м.ч. та від -72 м.ч. до -91 м.ч.

Пік при зсуві близько -90 м.ч. відповідає реагенту SiBr_4 .

Типовий молекулярний коливальний спектр Рамана бромованого полісилану наведений далі (фіг. 10). Типові інтенсивності ліній спектра Рамана проявляються при значеннях зсуву близько від 110 cm^{-1} до 130 cm^{-1} , від 170 cm^{-1} до 230 cm^{-1} , від 450 cm^{-1} до 550 cm^{-1} та від 940 cm^{-1} до 1000 cm^{-1} .

Приклад виконання 5

Суміш зі 100 станд. $\text{cm}^3/\text{хв.}$ H_2 та 50 станд. $\text{cm}^3/\text{хв.}$ газоподібного SiF_4 напрямляли у плазмовий реактор, причому підтримували постійний технологічний тиск в діапазоні 1,2 гПа. Після цього газову суміш під дією височастотного розряду переводили у плазموподібний стан, причому відбувалася конденсація утворюваного фторованого полісилану на охолоджених (20°C) стінках реактора. Випромінювана енергія становила 100 Вт. Через 2 години продукт від безбарвного до жовтувато-біло-бежевого кольору видаляли з реактора шляхом розчинення у

циклогексані. Після видалення розчинника у вакуумі залишилося 0,8 г фторованого полісилану в формі твердої речовини від безбарвної до жовтувато-біло-бежевого кольору.

Середня молярна маса, визначена шляхом кріоскопії, становила близько 2500 г/моль, що для фторованого полісилану $(\text{SiF}_2)_n$ ($M=66,08$) чи $\text{Si}_n\text{F}_{2n+2}$ відповідає середній довжині ланцюга

близько $n = 38$ для $(\text{SiF}_2)_n$ чи близько $n = 37$ для $\text{Si}_n\text{F}_{2n+2}$.

Вміст водню становив значно менше 1 мас. % (0,01 мас. %) (а також менше 1 ат. %), як зображено на наведеному далі ЯМР-спектрі ^1H (фіг. 11).

Типові хімічні зсуви в ЯМР-спектрі ^{29}Si фторованого полісилану проявлялися в області від -4 м.ч. до -25 м.ч. та/або від -50 м.ч. до -80 м.ч.

Типові інтенсивності ліній молекулярного коливального спектра Рамана проявляються при значеннях зсуву від близько 183 см^{-1} до 221 см^{-1} , від близько 497 см^{-1} до 542 см^{-1} та від близько 900 см^{-1} до 920 см^{-1} .

Приклад виконання 6

Суміш із 60 станд. $\text{см}^3/\text{хв.}$ H_2 та 60 станд. $\text{см}^3/\text{хв.}$ пароподібного SiH_4 направляли в реактор із кварцового скла, причому підтримували постійний технологічний тиск в діапазоні 0,6 гПа. Після цього газову суміш під дією височастотного розряду переводили у плазмподібний стан, причому відбувалася конденсація утворюваного йодованого полісилану на охолоджених ($20\text{ }^\circ\text{C}$) стінках реактора з кварцового скла. Випромінювана енергія становила 100 Вт. Через 2 години безбарвний продукт видаляли з реактора шляхом розчинення в циклогексані. Після видалення циклогексану у вакуумі залишилося 8 г йодованого полісилану в формі твердої речовини від жовтувато-червоного до коричневого кольору.

Середня молярна маса, визначена шляхом кріоскопії, становила близько 2450 г/моль, що для йодованого полісилану $(\text{SiI}_2)_n$ чи $\text{Si}_n\text{I}_{2n+2}$ відповідає середній довжині ланцюга близько $n = 9$ для $(\text{SiI}_2)_n$ чи близько $n = 8$ для $\text{Si}_n\text{I}_{2n+2}$.

Співвідношення між кількістю Si та I в суміші продуктів становило $\text{Si:I} = 1:2,3$ (відповідає емпіричній (аналітичній) формулі $\text{SiI}_{2,3}$).

Вміст водню становив значно менше 1 мас. % (0,01 мас. %) (а також менше 1 ат. %).

Типові хімічні зсуви в ЯМР-спектрі ^{29}Si йодованого полісилану проявлялися в області від -28 м.ч. до -52 м.ч., від -70 м.ч. до -95 м.ч. та/або від -138 м.ч. до -170 м.ч. Типові інтенсивності ліній молекулярного коливального спектра Рамана йодованого полісилану проявляються при значеннях зсуву від близько 98 см^{-1} до 116 см^{-1} , від близько 132 см^{-1} до 138 см^{-1} , від близько 325 см^{-1} до 350 см^{-1} та від близько 490 см^{-1} до 510 см^{-1} .

На фігурах зображено:

Фіг. 1 ЯМР-спектр ^1H для Прикладу виконання 1;

Фіг. 2 ЯМР-спектр ^{29}Si для Прикладу виконання 1;

Фіг. 3 Молекулярний коливальний спектр Рамана для Прикладу виконання 1;

Фіг. 4 ЯМР-спектр ^1H для Прикладу виконання 2;

Фіг. 5 ЯМР-спектр ^{29}Si для Прикладу виконання 2;

Фіг. 6 ЯМР-спектр ^1H для Прикладу виконання 3;

Фіг. 7 ЯМР-спектр ^{29}Si для Прикладу виконання 3;

Фіг. 8 ЯМР-спектр ^1H для Прикладу виконання 4;

Фіг. 9 ЯМР-спектр ^{29}Si для Прикладу виконання 4;

Фіг. 10 Молекулярний коливальний спектр Рамана для Прикладу виконання 4;

Фіг. 11 ЯМР-спектр ^1H для Прикладу виконання 5;

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Галогенований полісилан у формі чистої сполуки або суміші сполук, кожна з яких містить принаймні один простий зв'язок Si-Si, що як замісники містять галоген або галоген та водень і в складі яких атомне співвідношення замісник: кремній становить щонайменше 1:1, який відрізняється тим, що

а) галоген є хлором,

б) вміст водню в полісилані становить менше ніж 2 ат. %,

с) полісилан майже не містить коротких розгалужених ланцюгів і кілець, причому вміст точок розгалуження коротколанцюгового компонента відносно до загальної суміші продуктів становить менше 1 %, як вказано ЯМР-спектром ^{29}Si ,

д) полісилан має молекулярний коливальний спектр Рамана $I_{100}/I_{132} > 1$, причому I_{100} означає інтенсивність ліній Рамана при 100 см^{-1} , а I_{132} - інтенсивність ліній Рамана при 132 см^{-1} ,

е) хімічні зсуви релевантних сигналів продукту в ЯМР-спектрах ^{29}Si проявляються в області від +15 м.ч. до -7 м.ч.

2. Галогенований полісилан у формі чистої сполуки або суміші сполук, кожна з яких містить принаймні один простий зв'язок Si-Si, що як замісники містять галоген або галоген та водень і в складі яких атомне співвідношення замісник:кремній становить щонайменше 1:1, який **відрізняється** тим, що
- 5 а) галоген є бромом, і
- b) хімічні зсуви релевантних сигналів продукту в ЯМР-спектрах ^{29}Si проявляються в області від -10 м. ч. до -42 м. ч., від -48 м. ч. до -52 м. ч. та/або від -65 м. ч. до -96 м. ч.
3. Галогенований полісилан за п. 2, який **відрізняється** тим, що типові значення інтенсивності ліній спектра Рамана проявляються в областях від 110 см^{-1} до 130 см^{-1} , від 170 см^{-1} до 230 см^{-1} , від 450 см^{-1} до 550 см^{-1} та від 940 см^{-1} до 1000 см^{-1} .
- 10 4. Галогенований полісилан за п. 2 або 3, який **відрізняється** тим, що вміст водню в полісилані становить менше ніж 4 ат. %.
5. Галогенований полісилан у формі чистої сполуки або суміші сполук, кожна з яких містить принаймні один простий зв'язок Si-Si, що як замісники містять галоген або галоген та водень і в складі яких атомне співвідношення замісник:кремній становить щонайменше 1:1, який **відрізняється** тим, що
- 15 а) галоген є фтором, і
- b) хімічні зсуви релевантних сигналів продукту в ЯМР-спектрах ^{29}Si проявляються в області від 8 м. ч. до -30 м. ч. та/або від -45 м. ч. до -115 м. ч.
- 20 6. Галогенований полісилан за п. 5, який **відрізняється** тим, що типові значення інтенсивності ліній спектра Рамана проявляються в областях від близько 180 см^{-1} до 225 см^{-1} , від близько 490 см^{-1} до 550 см^{-1} та від близько 900 см^{-1} до 980 см^{-1} .
7. Галогенований полісилан за п. 5 або 6, який **відрізняється** тим, що вміст водню в полісилані становить менше ніж 4 ат. %.
- 25 8. Галогенований полісилан у формі чистої сполуки або суміші сполук, кожна з яких містить принаймні один простий зв'язок Si-Si, що як замісники містять галоген або галоген та водень і в складі яких атомне співвідношення замісник:кремній становить щонайменше 1:1, який **відрізняється** тим, що
- a) галоген є йодом, і
- 30 b) хімічні зсуви релевантних сигналів продукту в ЯМР-спектрах ^{29}Si проявляються в області від -20 м. ч. до -55 м. ч., від -65 м. ч. до -105 м. ч. та/або від -135 м. ч. до -181 м. ч.
9. Галогенований полісилан за п. 8, який **відрізняється** тим, що типові значення інтенсивності ліній спектра Рамана проявляються в областях від близько 95 см^{-1} до 120 см^{-1} , від 130 см^{-1} до 140 см^{-1} , від 320 см^{-1} до 390 см^{-1} та від 480 см^{-1} до 520 см^{-1} .
- 35 10. Галогенований полісилан за п. 8 або 9, який **відрізняється** тим, що вміст водню в полісилані становить менше ніж 4 ат. %.
11. Галогенований полісилан за будь-яким із попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що він містить галогензамісники кількох різних галогенів.
12. Галогенований полісилан за будь-яким із попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що він містить як замісники виключно галоген або галоген та водень.
- 40 13. Галогенований полісилан за будь-яким із попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що він містить переважно лінійні довгі ланцюги.
14. Галогенований полісилан за будь-яким із попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що середній розмір скелету суміші галогенованого полісилану становить $n=8-20$.
- 45 15. Галогенований полісилан за будь-яким із попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що середній розмір скелету суміші галогенованого полісилану після видалення коротколанцюгових полісиланів шляхом відгонки становить $n=15-25$.
16. Галогенований полісилан за будь-яким із попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що він має високу в'язкість - є твердим.
- 50 17. Галогенований полісилан за п. 1, який **відрізняється** тим, що він як хлорований полісилан є на колір від зеленувато-жовтого до інтенсивно оранжевого або червоно-коричневого.
18. Галогенований полісилан за п. 2, який **відрізняється** тим, що він як бромований полісилан є на колір від безбарвного до жовтого.
19. Галогенований полісилан за будь-яким із попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що він легко розчиняється в інертних розчинниках.
- 55 20. Галогенований полісилан за будь-яким із попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що він містить менше ніж 1 ат. % водню.
21. Спосіб виготовлення галогенованого полісилану за будь-яким із попередніх пунктів шляхом перетворення галогенсилану із застосуванням водню з утворенням плазмового розряду, який

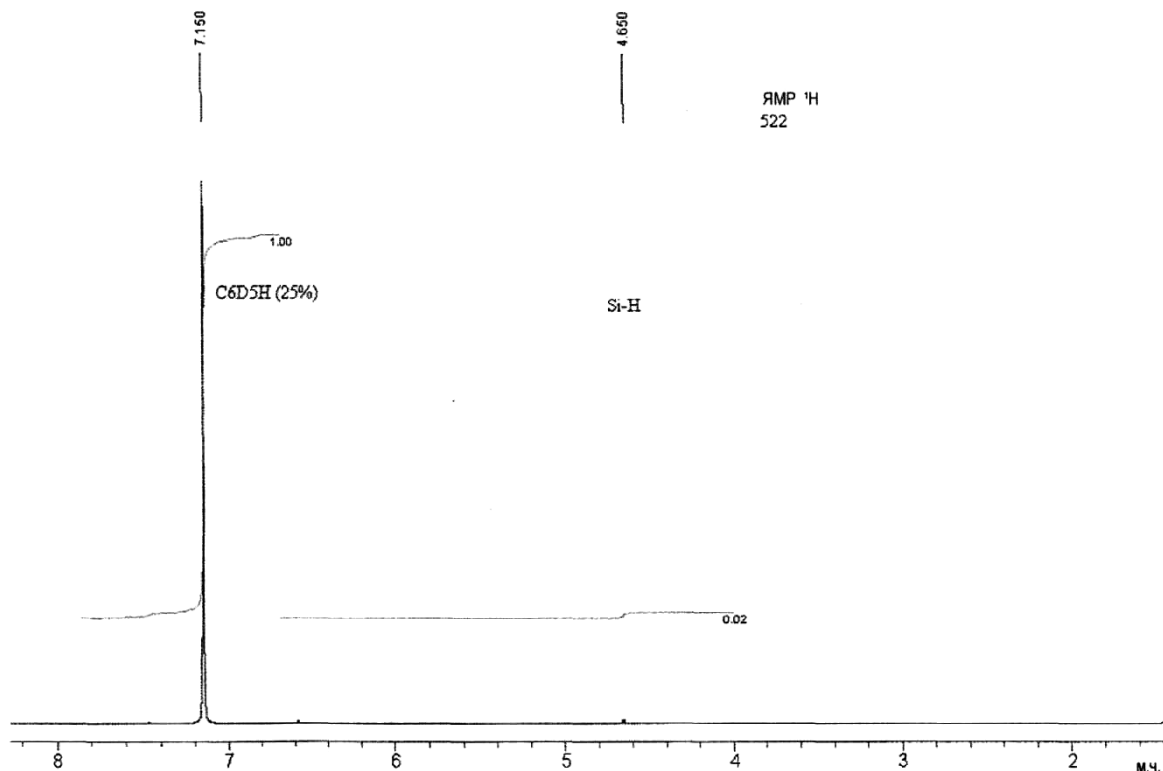
відрізняється тим, що співвідношення компонентів суміші галогенсилан:водень становить 1:0-1:2, а густина енергії застосовуваного плазмового розряду становить менше ніж $10 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-3}$.

22. Спосіб за п. 21, який **відрізняється** тим, що густина енергії застосовуваного плазмового розряду становить $0,2\text{-}2 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-3}$.

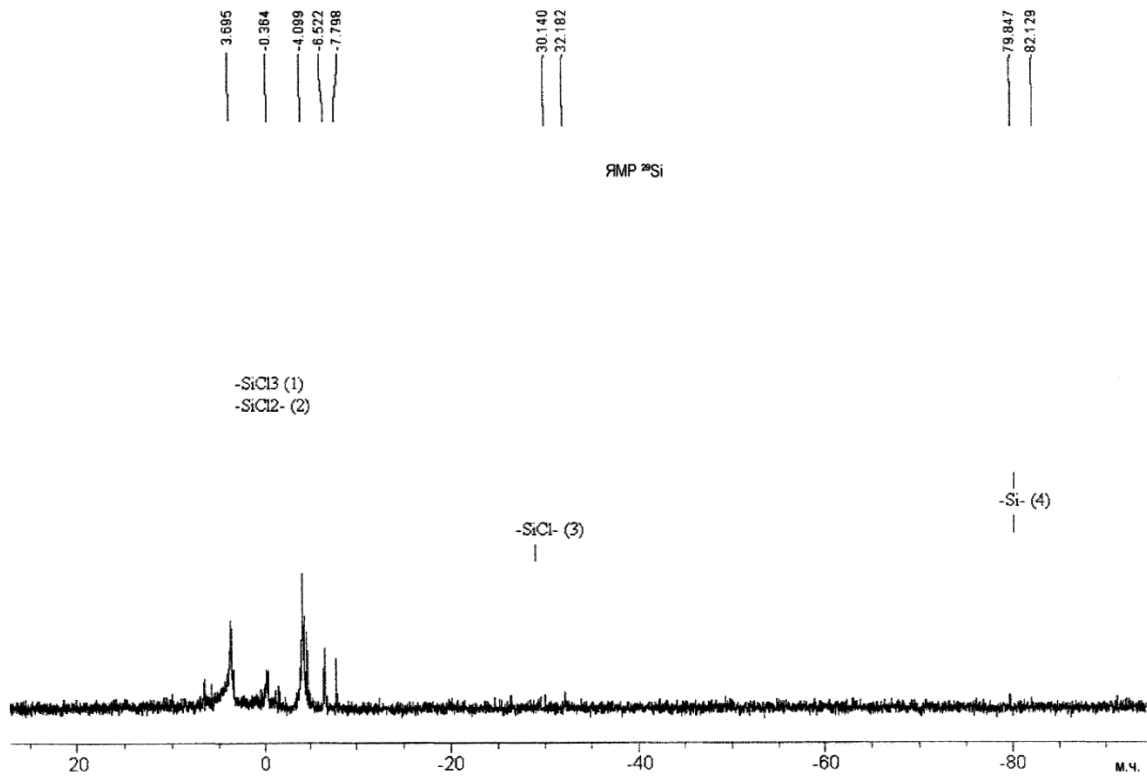
5 23. Спосіб за п. 22 або 21, який **відрізняється** тим, що випромінювана енергія на кожен еквівалент використовуваного галогенсилану становить $850\text{-}1530 \text{ кДж/моль}$ галогенсилану.

24. Спосіб за будь-яким із пп. 21-23, який **відрізняється** тим, що його здійснюють під тиском у діапазоні $0,8\text{-}10 \text{ ГПа}$.

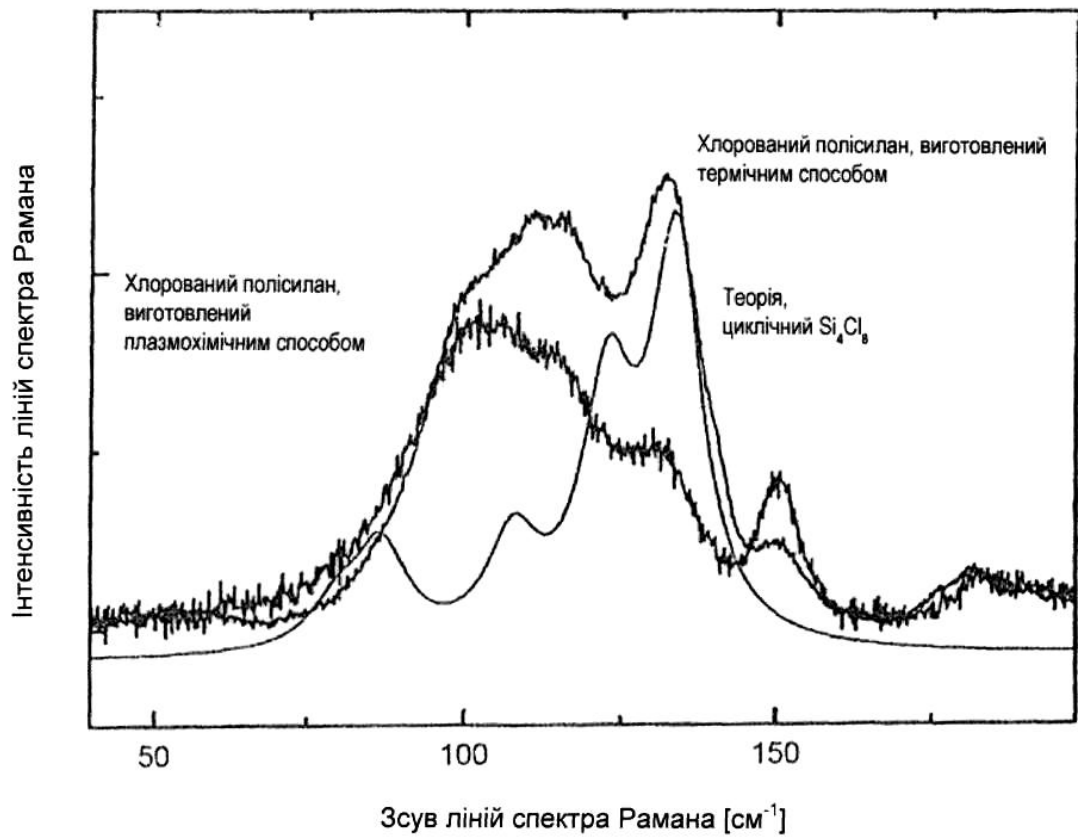
10 25. Спосіб за будь-яким із пп. 21-24, який **відрізняється** тим, що температуру частин реактора, в яких має бути осаджений галогенований полісилан, підтримують у діапазоні від -70°C до 300°C , зокрема від -20°C до 280°C .



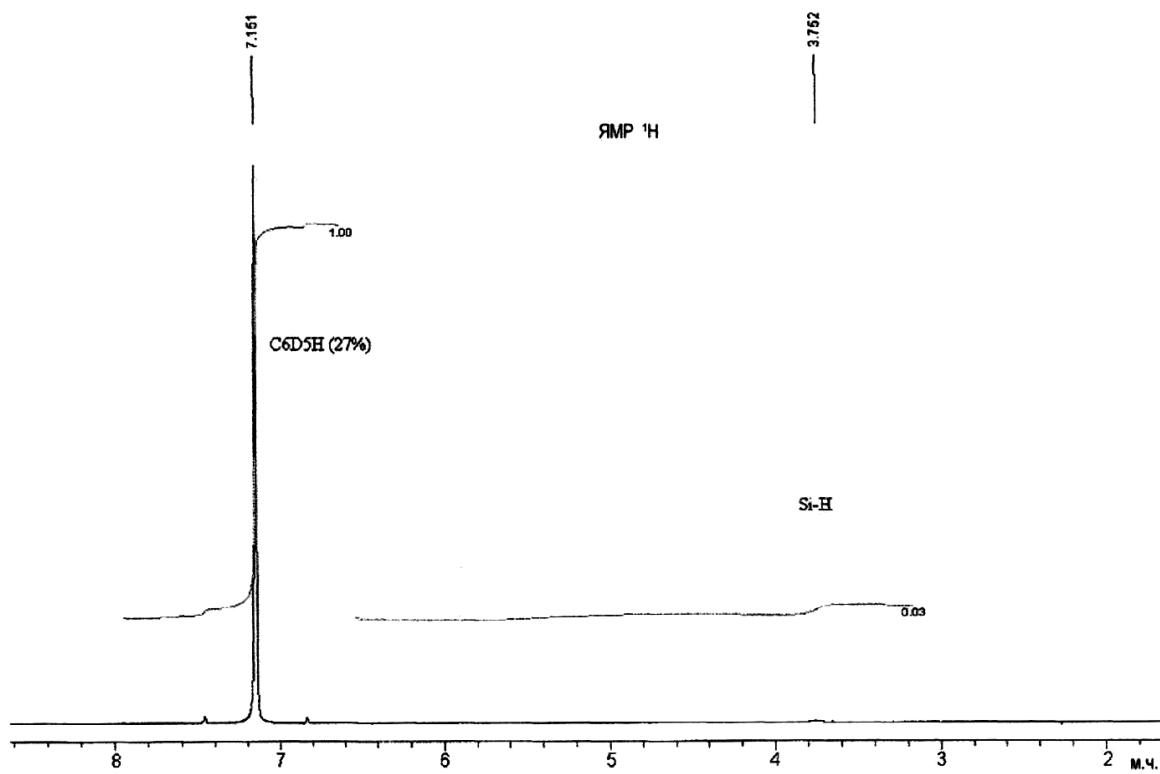
ФІГ. 1



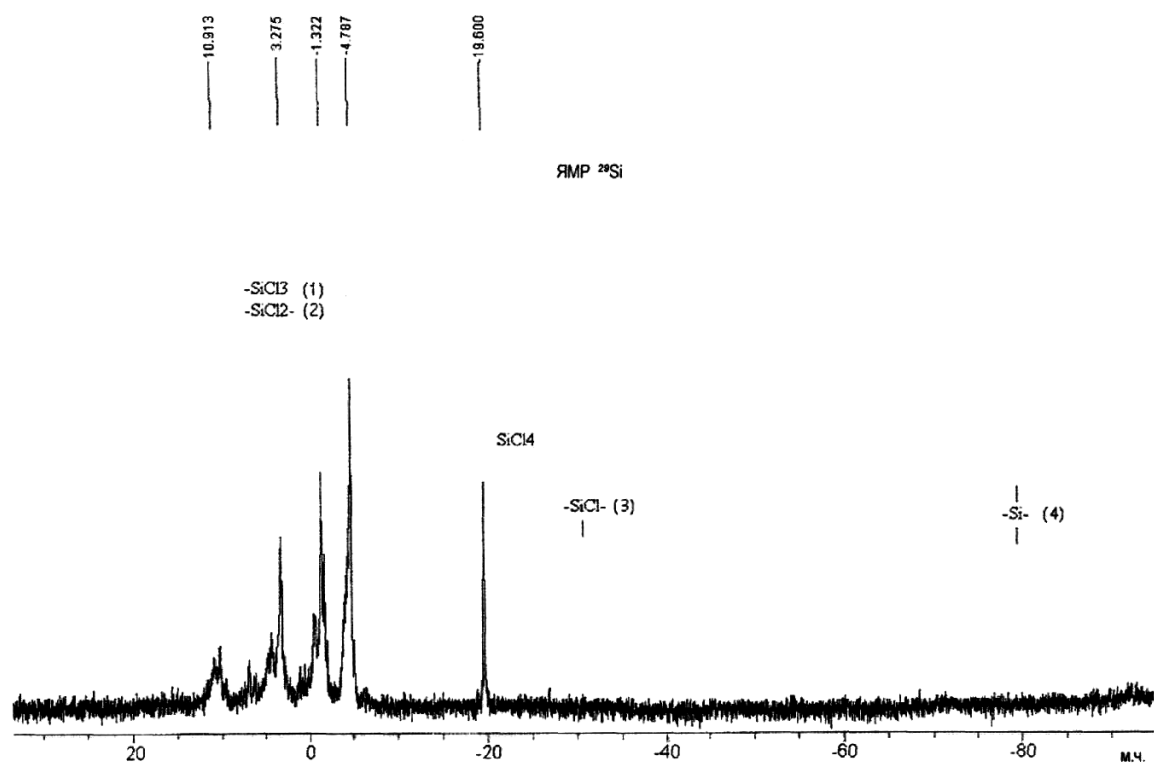
ФІГ. 2



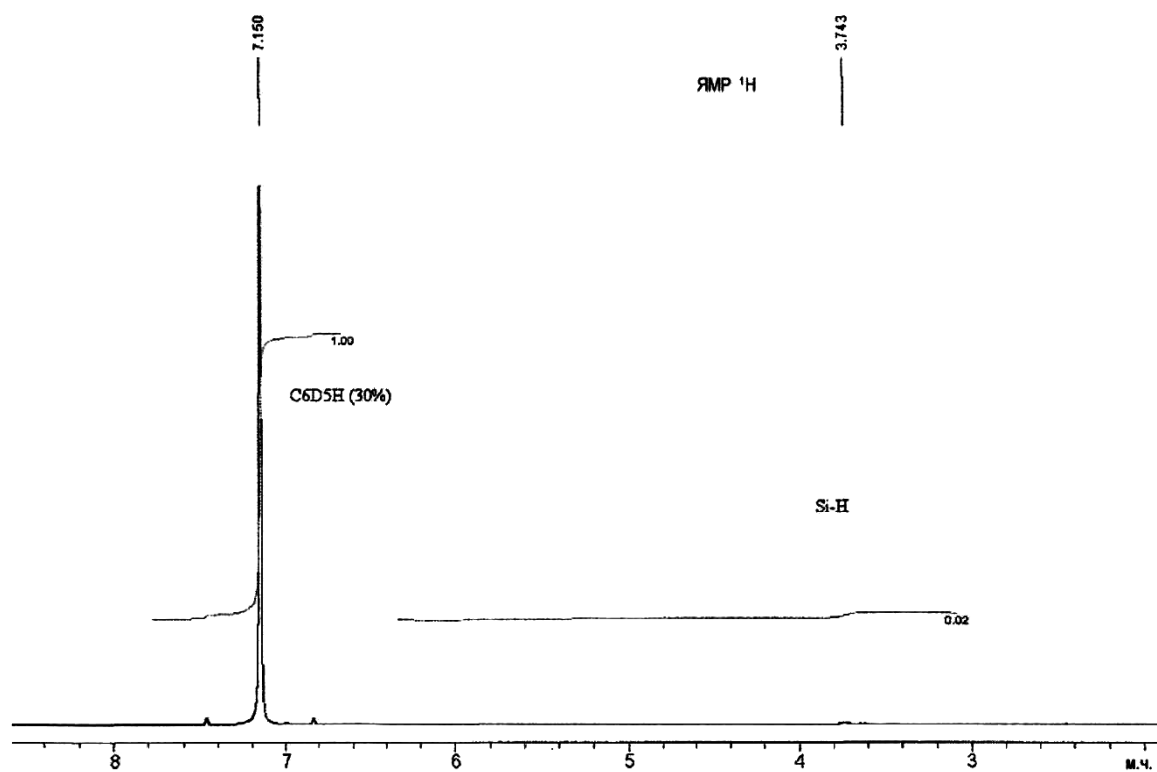
ФІГ. 3



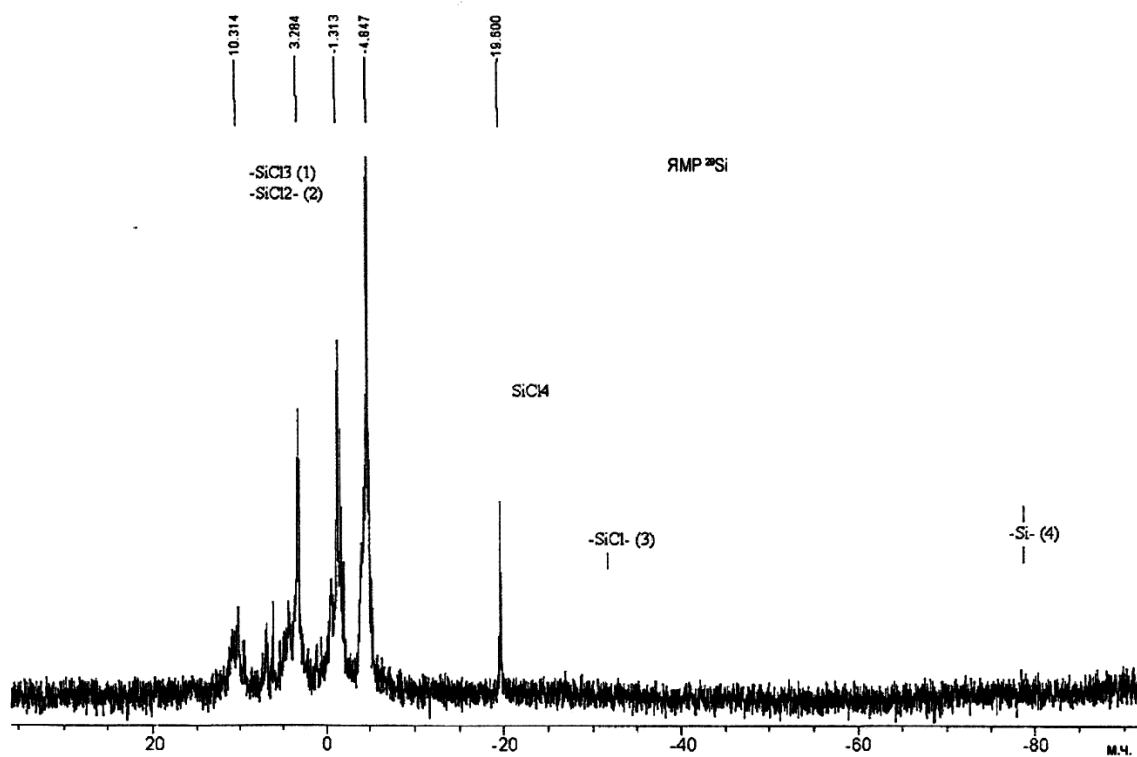
Фиг. 4



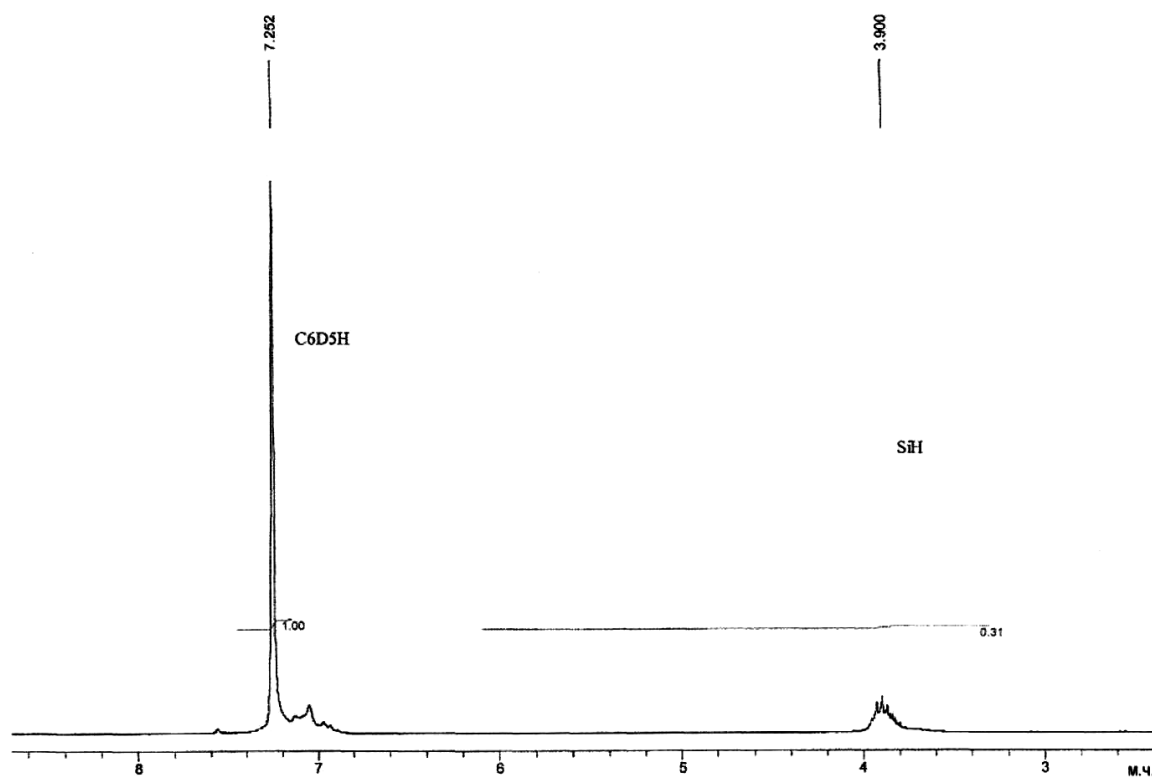
Фиг. 5



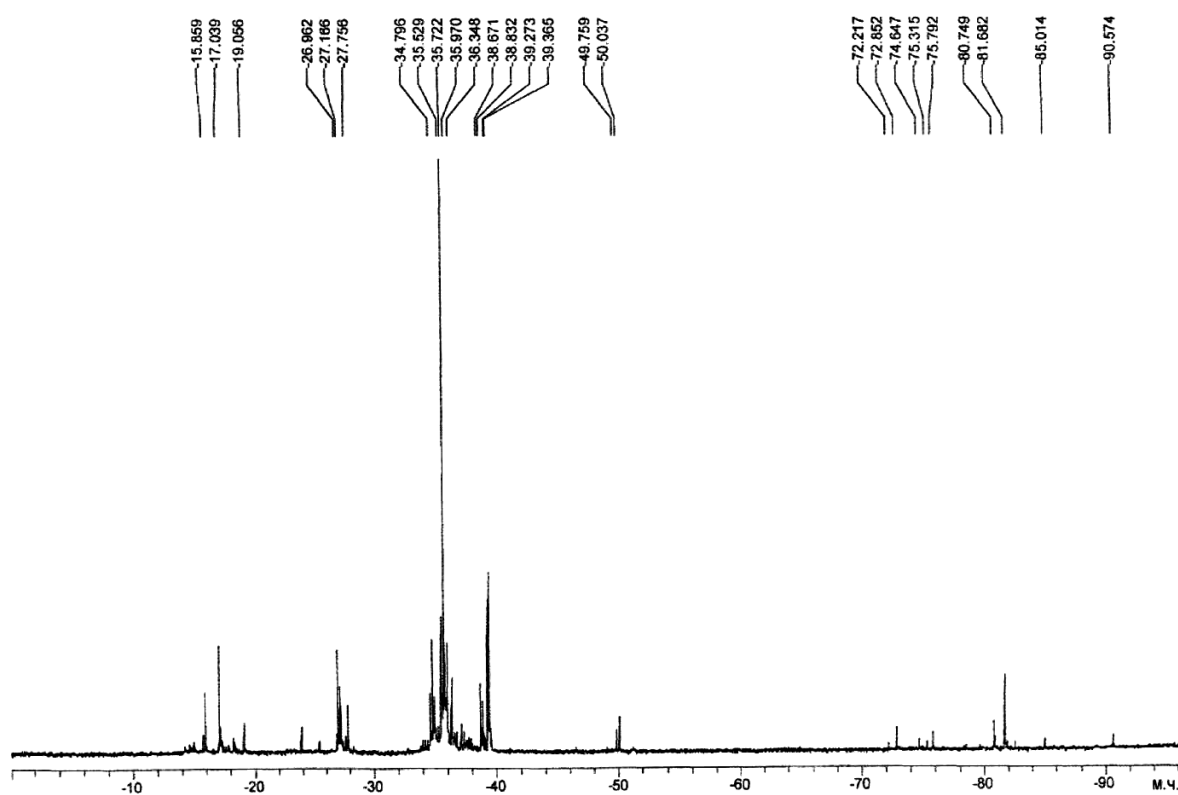
ФІГ. 6



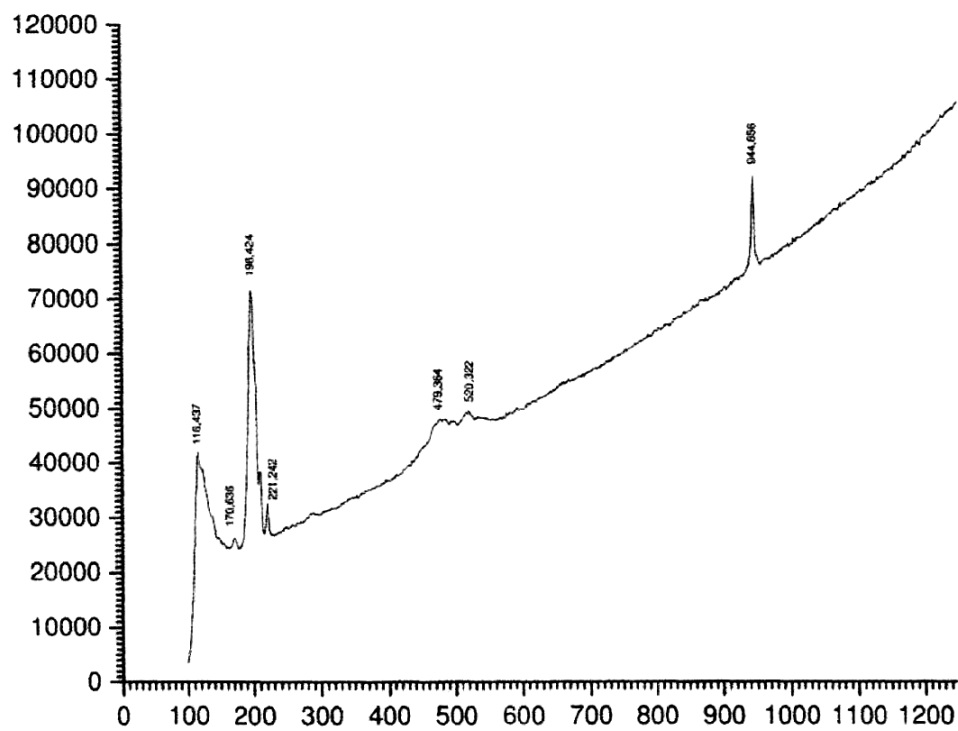
ФІГ. 7



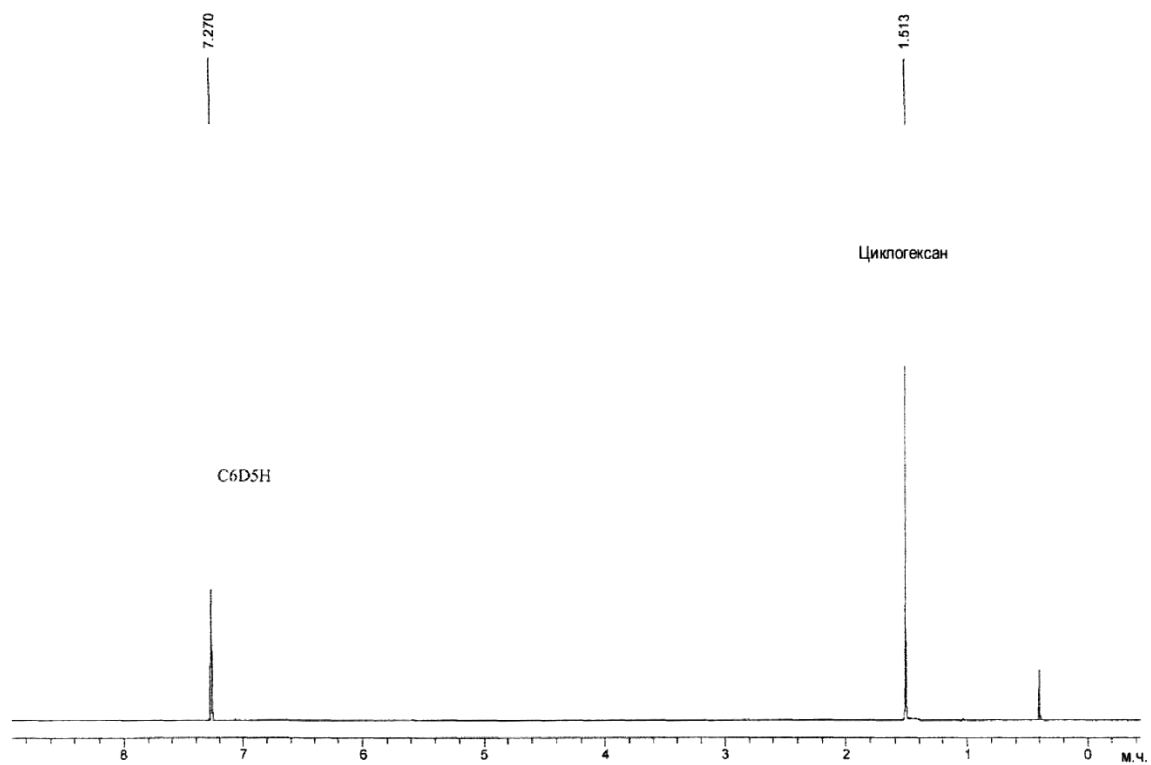
ФИГ. 8



ФИГ. 9



ФІГ. 10



ФІГ. 11

Комп'ютерна верстка І. Мироненко

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