



## 提高芳香基氯硅烷还原制备芳香基硅烷转化率的制备方法

本发明要求 2023 年 11 月 28 日向中国专利局提交的、申请号为 202311599850.3、发明名称为“提高芳香基氯硅烷还原制备芳香基硅烷转化率的制备方法”的中国专利申请的优先权，该申请的全部内容通过引用结合在本文中。

### 技术领域

本发明涉及有机化合物制备技术领域，尤其涉及一种提高芳香基氯硅烷还原制备芳香基硅烷转化率的制备方法。

### 背景技术

芳香基硅烷，尤其是其中的苯硅烷是一种重要的有机硅中间体，可以用作还原剂，合成聚硅烷的原料，以及制备二碘硅烷的原料。二碘硅烷是一种新型硅基前驱体材料，适合于在较低的温度下通过原子层沉积 ALD 的方式形成含硅薄膜，能用来生产高端半导体芯片。二碘硅烷可以通过单质碘和苯基硅烷的碘化反应制备。

制备二碘硅烷需要用到高纯度的苯硅烷，尤其要求苯硅烷不含氯化物杂质，因为这些氯化物有可能玷污二碘硅烷导致二碘硅烷的氯杂质含量超标。氯杂质在半导体芯片制造中能引起诸多问题，包括腐蚀设备、造成芯片使用寿命变短等。

苯硅烷传统上通过使用金属氢化物还原苯基三氯硅烷制备，在还原过程中会形成苯基二氯硅烷和苯基一氯硅烷中间物。在常用的生产条件下，由于苯环的空间位阻效应，即使使用过量的金属氢化物，仍然不能完全还原这些中间物，导致工业生产的苯硅烷产品均含有一定量的苯基氯硅烷杂质。

使用 LiH 还原苯基三氯硅烷达不到完全还原效果已经为业界知晓，针对这种问题，美国发明专利 US4629801 报道了一种改进方法，使用三级胺来改进 LiH 对苯基三氯硅烷的还原效力，可以达到提高还原反应程度的效果，但是这种实施方案中的三级胺制备困难，且对设备和人员的伤害较强，并且实施方法复杂，引入的三级胺作为杂质影响苯硅烷产品的纯度，工业可操作性较低，急需开发替代方案。

### 发明内容

针对现有技术的不足，本发明的目的在于提供一种提高芳香基氯硅烷还原制备芳

香基硅烷转化率的制备方法。

为实现前述发明目的，本发明采用的技术方案包括：

第一方面，本发明提供一种提高芳香基氯硅烷还原制备芳香基硅烷转化率的制备方法，其包括：

使芳香基氯硅烷、还原剂以及相转移催化剂在醚类溶剂中形成还原反应体系；

使所述还原反应体系升温反应后，通过减压蒸馏获得芳香基硅烷；

其中，所述还原剂包括碱金属氢化物，所述相转移催化剂包括碱金属硼氢化物。

基于上述技术方案，与现有技术相比，本发明的有益效果至少包括：

本发明所提供的制备方法通过碱金属硼氢化物作为相转移催化剂来提高碱金属氢化物还原剂的还原能力，进而提高芳香基氯硅烷还原制备芳香基硅烷的化学反应进程，从而使反应向完全反应的方向进行，显著降低了最终产品中的中间产物，尤其是芳香基一氯硅烷的含量，能够获得氯含量极低的高纯芳香基硅烷。

上述说明仅是本发明技术方案的概述，为了能够使本领域技术人员更清楚地了解本申请的技术手段，并可依照说明书的内容予以实施，以下以本发明的较佳实施例说明如后。

## 具体实施方式

鉴于现有技术中的不足，本案发明人经长期研究和大量实践，得以提出本发明的技术方案。如下将对该技术方案、其实施过程及原理等作进一步的解释说明。

在下面的描述中阐述了很多具体细节以便于充分理解本发明，但是，本发明还可以采用其他不同于在此描述的方式来实施，因此，本发明的保护范围并不受下面公开的具体实施例的限制。

而且，诸如“第一”和“第二”等之类的关系术语仅仅用来将一个与另一个具有相同名称的部件或方法步骤区分开来，而不一定要求或者暗示这些部件或方法步骤之间存在任何这种实际的关系或者顺序。

本发明实施例提供一种提高芳香基氯硅烷还原制备芳香基硅烷转化率的制备方法，其包括如下的步骤：

使芳香基氯硅烷、还原剂以及相转移催化剂在醚类溶剂中形成还原反应体系；

使所述还原反应体系升温反应后，通过减压蒸馏获得芳香基硅烷；

其中，所述还原剂包括碱金属氢化物，所述相转移催化剂包括碱金属硼氢化物。

还原法中用到的常用金属氢化物，包括氢化锂，因和溶剂的兼容性较低而普遍具有较低的溶解度，即使在过量条件下，也达不到应有的还原效力，是目前形成苯基氯硅烷杂质的主要原因。本发明所提供的解决方案是使用一种与溶剂和氢化锂均有良好兼容性的金属氢化物，比如硼氢化钠等碱金属硼氢化物，起到相转移催化剂的作用，改进主要还原剂LiH的溶解度和反应活性，从而达到改进还原效力，提高反应进行的程度的目的，使得在使用同样量金属氢化物时，达到大幅度降低苯基氯硅烷杂质的效果。

基于上述方案，本发明创造性地添加一定氢化锂质量比的硼氢化钠，在反应的过程中可以提高芳香基三氯硅烷的转化率，获得更高纯度的苯基硅烷，在实验室以相同实验条件，相同实验设备制备并纯化获得的芳香基硅烷的纯度可以达到99.994%，苯基一氯硅烷的占比约为0.006%，苯硅烷纯品中的氯含量约为15 ppm，氯含量在合成反应添加硼氢化物之后大幅度降低。

而目前的现有技术中，相关的技术方案例如背景技术提到的通过三级胺来提高苯基三氯硅烷还原程度的技术方法，其指出了常规的氢化锂等还原剂是达不到彻底还原的技术效果的，这主要是由于反应物中的芳香基的空间位阻效应过大导致的，而本发明通过寻找替换三级胺的催化剂，在提高了反应彻底程度，降低了氯元素含量的前提下，还起到了提高工业可操作性的技术目标，取得了显著进步。

而相关的一些现有技术，例如公开号为CN 108530477 A的中国发明专利中，也提到了通过氢化锂和硼氢化钠等催化剂的配合来还原氯烷基氯硅烷的技术方案，虽然均涉及到了Si-Cl键的还原，但具体的技术目的和作用却与本发明存在显著差异。

这项现有技术所解决的技术问题是如何提高反应选择性，其中加入的硼氢化物催化剂的作用是降低氢化锂的含量来避免还原与烷基相连的氯原子，而芳香基氯硅烷和烷基氯硅烷的不同点在于苯基比烷基有更高的空间位阻效应，因此还原苯基氯硅烷比还原烷基氯硅烷的难度更大，这也造成了上述现有技术中，只要控制好选择性，则烷基氯硅烷中的氯很容易地几乎完全被还原，但本发明中则由于空间位阻的作用而难以实现完全还原，即上述现有技术的目的和作用是有选择性地获得氯硅烷还原而烷基氯不还原的特定产物，本发明中不涉及到烷基氯和硅基氯的选择性问题，主要问题则在于硅基氯无法被完全还原的问题。

简而言之，上述相关现有技术中所解决的是还原反应速率以及还原反应选择性的问题，属于反应动力学速率问题，而本发明中，则是解决的还原反应的程度问题，属于反应热力学平衡问题，二者并非一致的技术问题。并且值得注意的是，所谓的提高还原能力包含了多种情形，促进了还原反应的速率是其中的一种动力学情形，提高了还原剂的还原性以改

变化学平衡所进行的程度，则是其中的热力学情形，二者不能混淆，提高了反应速率并不意味着一定改变了化学平衡，其仅仅意味着能够迅速达到平衡而已。

更加具体而言，这些现有技术中也提到本发明背景技术中在提高 LiH 对苯基三氯硅烷的还原效力的发明，因此，这些现有技术认可了苯基三氯硅烷还原的需要解决的问题，但并没有指出其发明可以用来更好地解决这个问题。

其次，本发明的目标是减少苯基硅烷产品中的部分还原副产物，即苯基一氯硅烷的含量，而非选择性地还原烷基氯还是硅基氯。并且在其涉及到的在多个实施例里提到烷基硅烷的产率为 100%，这足以说明由于其烷基的空间位阻效应较低，控制好选择性以后，其反应进度天然地能够达到完全彻底，因此上述现有技术实质上压根就没有面临硅原子相连的三个氯原子的还原不彻底的技术问题；而对于本发明的被还原物芳香基氯硅烷而言，采用常规还原法是不可能达到 100% 的还原效果的（即产品有 0 ppm 的氯含量），这是业界的共识。上述现有技术做出 100% 产率的声明恰恰说明其目标不是解决产品中的还原反应平衡后反应进程不足，而导致的氯含量的问题。

在一些实施方案中，所述芳香基氯硅烷包括苯基三氯硅烷、苯基二氯硅烷、苯基一氯硅烷、邻甲苯基三氯硅烷、间甲苯基三氯硅烷、对甲苯基三氯硅烷、邻甲苯基二氯硅烷、间甲苯基二氯硅烷、对甲苯基二氯硅烷、邻甲苯基一氯硅烷、间甲苯基一氯硅烷、对甲苯基一氯硅烷中的任意一种或两种以上的组合，但不仅限于此。

在一些实施方案中，所述碱金属氢化物包括 LiH、NaH、KH、LiAlH<sub>4</sub>、NaAlH<sub>4</sub> 和 KAlH<sub>4</sub> 中的任意一种或两种以上的组合，但不仅限于此。

在一些实施方案中，所述碱金属硼氢化物包括 NaBH<sub>4</sub>、LiBH<sub>4</sub> 和 KBH<sub>4</sub> 中的任意一种或两种以上的组合，但不仅限于此。

在一些实施方案中，所述醚类溶剂选自沸点高于所述芳香基硅烷 100℃ 以上的高沸点醚类溶剂，优选在一些实施方案中，为高于 150℃ 以上的高沸点醚类溶剂；

在一些实施方案中，所述醚类溶剂的沸点至少为 270℃。

在一些实施方案中，所述高沸点醚类溶剂包括四乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚和二乙二醇二丁醚中的任意一种或两种以上的组合。

基于此，本发明创造性地使用高沸点溶剂，例如四乙二醇二甲醚作为还原反应的溶剂，利用溶剂和芳香基硅烷之间 155 度的沸点差，在还原反应完成后通过减压蒸馏即可快速分离出高纯度的苯基硅烷产品。

在一些实施方案中，所述还原反应体系中，芳香基氯硅烷中的氯原子与还原剂的氢原

子的摩尔比为 (0.5 - 1) : 1;

在一些实施方案中, 所述还原反应体系中, 相转移催化剂的含量为所述还原剂总质量的 1 - 10%;

在一些实施方案中, 所述还原反应体系中, 所述还原剂与醚类溶剂的质量比为 1: (5 - 100)。

在一些实施方案中, 所述制备方法具体包括如下的步骤:

使所述还原剂、相转移催化剂以及醚类溶剂充分混合后升温至反应温度, 形成反应体系;

向所述反应体系中缓慢添加所述芳香基氯硅烷, 并控制温度稳定, 添加完毕后维持所述反应温度完成还原反应;

在一些实施方案中, 所述反应温度为 80 - 120°C, 还原反应的时间为 1 - 24 h。

在一些实施方案中, 还包括如下的步骤:

维持所述反应温度进行所述减压蒸馏。

基于上述实施方案, 本发明典型实施例所获得的芳香基硅烷的纯度在 99.99%以上, 中间产物芳香基一氯硅烷的质量比在 0.01%以下, 氯含量在 25ppm 以下。

本发明对金属氢化物还原苯基三氯硅烷的方法进行了改进, 针对常用金属氢化物的低溶解性, 使用少量高溶解性金属氢化物达到类似于相转移催化剂的效果, 提高了主体金属氢化物的还原效果, 从而大幅度降低苯硅烷产品中苯基氯硅烷杂质的含量。同时本发明使用一个高沸点醚类溶剂, 沸点高于苯基硅烷沸点至少 100 度, 这样可以在还原反应完成后通过减压蒸馏快速分离出高纯度的苯基硅烷产品。

以下通过若干实施例进一步详细说明本发明的技术方案。然而, 所选的实施例仅用于说明本发明, 而不限制本发明的范围。

如下实施例以及对比例中, 若无特殊说明, 则其采用的化合物、试剂等均为常规试剂, 可商购获得; 若无指明, 所处的压力均为常压常温; 并且所涉及到的分析测试方法包括:

纯化前, 取 1 毫升苯硅烷合成粗品, 向粗品中加入 10 毫升除水正己烷, 过滤并取 1 毫升滤液样品至色谱玻璃瓶中, 用进样针吸取 0.5 微升样品, 进样测试并获得粗品色谱组成。

纯化后, 取 1 毫升蒸馏后获得的苯硅烷纯品, 用进样针吸取 0.5 微升样品, 进样测试并获得苯硅烷纯品色谱组成。

实施例 1

称取 38.0 克 (4.77 摩尔) 氢化锂以及 2.0 克 (0.053 摩尔) 硼氢化钠并加入到 638 毫升四乙二醇二甲醚溶剂中, 置换反应装置的气氛使其具有保护性气氛, 例如氩气, 将混合物加热到 80 °C 后, 开始将 255 克 (1.21 摩尔) 的苯基三氯硅烷滴加到氢化锂和四乙二醇二甲醚混合物中, 并用冷油冷却控制反应温度在  $100 \pm 2$  °C 范围内, 苯基三氯硅烷滴加完毕后继续反应 12 小时。混合物取样 1 毫升并用 10 毫升正己烷稀释, 过滤并取样测试色谱组成, 以监测反应进度。

反应至最大限度后, 维持加热温度为  $100 \pm 2$  °C, 减压蒸馏分离苯硅烷, 可以获得纯度达到 99.994% 的苯基硅烷纯品, 其中含苯基一氯硅烷 0.006%, 氯含量为 15 ppm。

#### 对比例 1

称取 39.7 克 (4.99 摩尔) 氢化锂并加入到 630 毫升四乙二醇二甲醚溶剂中, 置换反应装置的气氛, 将混合物加热到 80 °C, 将 252 克 (1.19 摩尔) 的苯基三氯硅烷滴加到氢化锂和四乙二醇二甲醚混合物中, 并用冷油冷却控制反应温度在  $100 \pm 2$  °C 范围内, 苯基三氯硅烷滴加完毕继续反应 12 小时。混合物取样 1 毫升并用 10 毫升正己烷稀释, 过滤并取样测试色谱组成, 以监测反应进度。

反应至最大限度后, 维持加热温度为  $100 \pm 2$  °C, 减压蒸馏分离苯硅烷, 可以获得纯度达到 99.649% 的苯基硅烷纯品, 其中含 0.351% 的苯基一氯硅烷, 氯含量为 865 ppm。

通过上述实施例与对比例的对比可以发现, 在用氢化锂还原苯基三氯硅烷制备苯硅烷的过程中添加 5% 左右氢化锂重量比的硼氢化钠可以提高苯硅烷的转化率, 大幅度降低苯基氯硅烷副产物的含量, 从而使得纯化后获得的苯硅烷纯品中的氯含量大幅度降低。同时在还原反应中使用高沸点四乙二醇二甲醚作溶剂, 在反应完成后可以通过减压蒸馏简单、快速地分离出高纯度苯基硅烷产品。

#### 实施例 2

本实施例与实施例 1 大体相同, 区别主要在于调节硼氢化钠的含量, 分别调整至氢化锂重量比的 1% 和 10%, 均可获得氯含量满足要求的苯硅烷。

#### 实施例 3

本实施例与实施例 1 大体相同, 区别主要在于替换还原剂和催化剂, 还原剂替换为氢化钠, 相转移催化剂替换为硼氢化钾, 仍旧可以获得氯含量满足要求的苯硅烷。

#### 实施例 4

本实施例与实施例 1 大体相同, 区别主要在于用对甲苯基三氯硅烷替代苯基三氯硅烷, 获得的对甲苯硅烷只含有 0.01% 的对甲苯氯硅烷, 氯含量为 22 ppm。

此外，本发明实施例还基于上文记载，对各种可行的芳香基氯硅烷、还原剂以及相转移催化剂进行了替换，均可以达到等同的技术效果，实现转化率的显著提升以及氯含量的显著降低。

基于上述实施例以及对比例，可以明确，本发明所提供的制备方法通过碱金属硼氢化物作为相转移催化剂来提高碱金属氢化物还原剂的还原能力，进而提高芳香基氯硅烷还原制备芳香基硅烷的化学反应进程，从而使反应向完全反应的方向进行，显著降低了最终产品中的中间产物，尤其是芳香基一氯硅烷的含量，能够获得氯含量极低的高纯芳香基硅烷。

应当理解，上述实施例仅为说明本发明的技术构思及特点，其目的在于让熟悉此项技术的人士能够了解本发明的内容并据以实施，并不能以此限制本发明的保护范围。凡根据本发明精神实质所作的等效变化或修饰，都应涵盖在本发明的保护范围之内。

## 权利要求书

1.一种提高芳香基氯硅烷还原制备芳香基硅烷转化率的制备方法，其特征在于，包括：

使芳香基氯硅烷、还原剂以及相转移催化剂在醚类溶剂中形成还原反应体系；

使所述还原反应体系升温反应后，通过减压蒸馏获得芳香基硅烷；

其中，所述还原剂包括碱金属氢化物，所述相转移催化剂包括碱金属硼氢化物。

2.根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于，所述芳香基氯硅烷包括苯基三氯硅烷、苯基二氯硅烷、苯基一氯硅烷、邻甲苯基三氯硅烷、间甲苯基三氯硅烷、对甲苯基三氯硅烷、邻甲苯基二氯硅烷、间甲苯基二氯硅烷、对甲苯基二氯硅烷、邻甲苯基一氯硅烷、间甲苯基一氯硅烷、对甲苯基一氯硅烷中的任意一种或两种以上的组合。

3.根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于，所述碱金属氢化物包括LiH、NaH、KH、LiAlH<sub>4</sub>、NaAlH<sub>4</sub>和KAlH<sub>4</sub>中的任意一种或两种以上的组合；

和/或，所述碱金属硼氢化物包括NaBH<sub>4</sub>、LiBH<sub>4</sub>和KBH<sub>4</sub>中的任意一种或两种以上的组合。

4.根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于，所述醚类溶剂选自沸点高于所述芳香基硅烷100℃，优选为高于150℃以上的高沸点醚类溶剂；

优选的，所述醚类溶剂的沸点至少为270℃。

5.根据权利要求4所述的制备方法，其特征在于，所述高沸点醚类溶剂包括四乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚和二乙二醇二丁醚中的任意一种或两种以上的组合。

6.根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于，所述还原反应体系中，芳香基氯硅烷中的氯原子与还原剂的氢原子的摩尔比为(0.5 - 1) : 1；

和/或，所述还原反应体系中，相转移催化剂的含量为所述还原剂总质量的1 - 10%；

和/或,所述还原反应体系中,所述还原剂与醚类溶剂的质量比为1:(5 - 100)。

7.根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,具体包括:

使所述还原剂、相转移催化剂以及醚类溶剂充分混合后升温至反应温度;

向所述前体体系中缓慢添加所述芳香基氯硅烷,并控制反应温度稳定,添加完毕后维持所述反应温度完成还原反应。

8.根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于,所述反应温度为80 - 120 °C,还原反应的时间为1 - 24 h。

9.根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于,还包括:

维持所述反应温度进行所述减压蒸馏。

10.根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所获得的芳香基硅烷的纯度在99.99%以上,中间产物芳香基一氯硅烷的质量比在0.01%以下,氯含量在25 ppm以下。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/137499

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
C07F7/08(2006.01)i; C07F7/12(2006.01)i; C01B33/04(2006.01)i; C01B33/107(2006.01)i; C01B6/04(2006.01)i; C01B6/15(2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
IPC: C07F, C01B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
CNTXT, ENTXTC, WPABS, WPABSC, STN(REGISTRY, CAPLUS, CASREACT): 南大光电, NATA OPTO ELECTRONIC, NATA SEMICONDUCTOR, 苯基氯硅烷, 芳香基氯硅烷, 氢硅烷, hydrogenosilanes, phenylsilane, 氯化锂, 氯化钠, 氯化钾, 氯化钙, 氯化铝锂, 四氢铝锂, 氯化铝钠, 四氢铝钠, 氯化铝钾, 四氢铝钾, 硼氢化钠, 硼氢化钾, 硼氢化锂, KAlH <sub>4</sub> , borohydride, KBH <sub>4</sub> , KH, LiAlH <sub>4</sub> LiBH <sub>4</sub> , LiH, NaAlH <sub>4</sub> , NaBH <sub>4</sub> , NaH, CaH <sub>2</sub>		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003313190 A (JSR CORP.) 06 November 2003 (2003-11-06) description, paragraphs 0014-0021, 0023-0025, 0028-0029, 0032-0035, and 0037	1-10
Y	CN 108285467 A (INSTITUTE OF CHEMISTRY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 17 July 2018 (2018-07-17) claim 1, and description, paragraphs 0054-0056	1-10
Y	US 4629801 A (RHONE-POULENC SPECIALITES CHIMIQUES) 16 December 1986 (1986-12-16) claim 1, and description, column 7, line 25 to column 8, line 17	1-10
A	CN 105801611 A (SHANGHAI CHUQING NEW MATERIALS TECHNOLOGY CO., LTD.) 27 July 2016 (2016-07-27) entire document	1-10
A	CN 108129510 A (INSTITUTE OF CHEMISTRY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 08 June 2018 (2018-06-08) entire document	1-10
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
07 June 2024		05 August 2024
Name and mailing address of the ISA/CN		Authorized officer
China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088		Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/137499

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 108530477 A (INSTITUTE OF CHEMISTRY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 14 September 2018 (2018-09-14) entire document	1-10
A	CN 114409690 A (SUZHOU SISO NEW MATERIAL CO., LTD.) 29 April 2022 (2022-04-29) entire document	1-10
A	CN 114656497 A (PANJIN INFINITY SCIENTIFIC CO., LTD.) 24 June 2022 (2022-06-24) description, paragraph 0042	1-10
A	US 4295986 A (Roy G. Gordon) 20 October 1981 (1981-10-20) entire document	1-10

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/CN2023/137499**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2003313190	A	06 November 2003	None			
-----							
CN	108285467	A	17 July 2018	None			
-----							
US	4629801	A	16 December 1986	FR	2576902	A1	08 August 1986
				FR	2576902	B1	13 February 1987
				JPS	61233692	A	17 October 1986
				JPH	0246597	B2	16 October 1990
				EP	0192528	A1	27 August 1986
				EP	0192528	B1	24 May 1989
				CA	1258359	A	15 August 1989
				DE	3663521	D1	29 June 1989
-----							
CN	105801611	A	27 July 2016	None			
-----							
CN	108129510	A	08 June 2018	None			
-----							
CN	108530477	A	14 September 2018	None			
-----							
CN	114409690	A	29 April 2022	None			
-----							
CN	114656497	A	24 June 2022	None			
-----							
US	4295986	A	20 October 1981	EP	0086191	A1	24 August 1983
				BE	890356	A	04 January 1982
				FR	2512798	A1	18 March 1983
				WO	8300686	A1	03 March 1983
-----							

A. 主题的分类 C07F7/08(2006.01)i; C07F7/12(2006.01)i; C01B33/04(2006.01)i; C01B33/107(2006.01)i; C01B6/04(2006.01)i; C01B6/15(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类		
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) IPC: C07F, C01B 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNTXT, ENTXTC, WPABS, WPABSC, STN(REGISTRY, CAPLUS, CASREACT): 南大光电, NATA OPTO ELECTRONIC, NATA SEMICONDUCTOR, 苯基氯硅烷, 芳香基氯硅烷, 氢硅烷, hydrogenosilanes, phenylsilane, 氯化锂, 氯化钠, 氯化钾, 氯化钙, 氯化铝锂, 四氢铝锂, 氯化铝钠, 四氢铝钠, 氯化铝钾, 四氢铝钾, 硼氢化钠, 硼氢化钾, 硼氢化锂, KAlH <sub>4</sub> , borohydride, KBH <sub>4</sub> , KH, LiAlH <sub>4</sub> LiBH <sub>4</sub> , LiH, NaAlH <sub>4</sub> , NaBH <sub>4</sub> , NaH, CaH <sub>2</sub>		
C. 相关文件		
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
Y	JP 2003313190 A (JSR株式会社) 2003年11月6日 (2003 - 11 - 06) 说明书第0014-0021、0023-0025、0028-0029、0032-0035、0037段	1-10
Y	CN 108285467 A (中国科学院化学研究所) 2018年7月17日 (2018 - 07 - 17) 权利要求1、说明书第0054-0056段	1-10
Y	US 4629801 A (Rhone-Poulenc Specialites Chimiques) 1986年12月16日 (1986 - 12 - 16) 权利要求1、说明书第7栏第25行-第8栏第17行	1-10
A	CN 105801611 A (上海楚青新材料科技有限公司) 2016年7月27日 (2016 - 07 - 27) 全文	1-10
A	CN 108129510 A (中国科学院化学研究所) 2018年6月8日 (2018 - 06 - 08) 全文	1-10
A	CN 108530477 A (中国科学院化学研究所) 2018年9月14日 (2018 - 09 - 14) 全文	1-10
<input checked="" type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “D” 申请人在国际申请中引证的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期 2024年6月7日		国际检索报告邮寄日期 2024年8月5日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088		授权官员 韩卫祥 电话号码 (+86) 010-53962671

C. 相关文件		
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 114409690 A (苏州矽索新材料有限公司) 2022年4月29日 (2022 - 04 - 29) 全文	1-10
A	CN 114656497 A (盘锦研峰科技有限公司) 2022年6月24日 (2022 - 06 - 24) 说明书第0042段	1-10
A	US 4295986 A (Roy G. Gordon) 1981年10月20日 (1981 - 10 - 20) 全文	1-10

国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2023/137499

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
JP	2003313190	A	2003年11月6日	无			
CN	108285467	A	2018年7月17日	无			
US	4629801	A	1986年12月16日	FR	2576902	A1	1986年8月8日
				FR	2576902	B1	1987年2月13日
				JPS	61233692	A	1986年10月17日
				JPH	0246597	B2	1990年10月16日
				EP	0192528	A1	1986年8月27日
				EP	0192528	B1	1989年5月24日
				CA	1258359	A	1989年8月15日
				DE	3663521	D1	1989年6月29日
CN	105801611	A	2016年7月27日	无			
CN	108129510	A	2018年6月8日	无			
CN	108530477	A	2018年9月14日	无			
CN	114409690	A	2022年4月29日	无			
CN	114656497	A	2022年6月24日	无			
US	4295986	A	1981年10月20日	EP	0086191	A1	1983年8月24日
				BE	890356	A	1982年1月4日
				FR	2512798	A1	1983年3月18日
				WO	8300686	A1	1983年3月3日