

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6349246号
(P6349246)

(45) 発行日 平成30年6月27日 (2018. 6. 27)

(24) 登録日 平成30年6月8日 (2018. 6. 8)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 F 7/21 (2006. 01)

C O 7 F 7/21

C O 7 F 9/50 (2006. 01)

C O 7 F 9/50

C O 7 F 9/53 (2006. 01)

C O 7 F 9/53

C O 7 C 255/50 (2006. 01)

C O 7 C 255/50

C O 7 D 213/74 (2006. 01)

C O 7 D 213/74

請求項の数 8 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-256888 (P2014-256888)
 (22) 出願日 平成26年12月19日 (2014. 12. 19)
 (65) 公開番号 特開2015-134755 (P2015-134755A)
 (43) 公開日 平成27年7月27日 (2015. 7. 27)
 審査請求日 平成29年9月6日 (2017. 9. 6)
 (31) 優先権主張番号 特願2013-264515 (P2013-264515)
 (32) 優先日 平成25年12月20日 (2013. 12. 20)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000004628
 株式会社日本触媒
 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
 (74) 代理人 100075409
 弁理士 植木 久一
 (74) 代理人 100129757
 弁理士 植木 久彦
 (74) 代理人 100115082
 弁理士 菅河 忠志
 (74) 代理人 100125243
 弁理士 伊藤 浩彰
 (74) 代理人 100149021
 弁理士 柴田 有佳理

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 環状シラン中性錯体の製造方法および環状水素化シランもしくは環状有機シランの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記 (1) および (2) からなる群より選択される少なくとも 1 種の配位化合物の存在下、ハロシラン化合物の環化反応を行う工程を含むことを特徴とする環状シラン中性錯体の製造方法。

(1) $X R_n$ (X が P または $P = O$ のときは $n = 3$ であり、 R は同一または異なって置換または無置換のアルキル基またはアリール基を表し、 X が S、 $S = O$ 、 O のときは $n = 2$ であり、 R は同一又は異なって置換または無置換のアルキル基またはアリール基を表し、 X が C N のときは $n = 1$ であり、 R は置換または無置換のアルキル基またはアリール基を表す。但し、 $X R_n$ 中のアミノ基の数は 0 または 1 である。) として表される化合物、および

10

(2) 環中に非共有電子対を有する N、O、S または P を含む置換または無置換の複素環化合物からなる群より選択される少なくとも 1 種の複素環化合物 (但し、複素環化合物が有する第 3 級アミノ基の数は 0 または 1 である。)。

【請求項 2】

前記環化反応を、第 3 級アミン (第 3 級ポリアミンを除く) の存在下で行う請求項 1 に記載の環状シラン中性錯体の製造方法。

【請求項 3】

前記環状シラン中性錯体は、ドデカクロロシクロヘキサシランに前記配位化合物が配位したドデカクロロシクロヘキサシラン中性錯体を含む請求項 1 または 2 に記載の環状シラ

20

ン中性錯体の製造方法。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の製造方法で得られた環状シラン中性錯体を還元する工程を含むことを特徴とする環状水素化シランの製造方法。

【請求項 5】

前記還元工程においては、アルミニウム系還元剤、ホウ素系還元剤からなる群より選ばれる 1 種以上を還元剤として用いる請求項 4 に記載の環状水素化シランの製造方法。

【請求項 6】

前記還元工程においては、環状シラン中性錯体中のケイ素 - ハロゲン結合 1 個に対する還元剤中のヒドリドの当量を 0.9 ~ 2.0 当量とする請求項 4 または 5 に記載の環状水素化シランの製造方法。

【請求項 7】

- 198 ~ - 10 で前記還元工程を行う請求項 4 ~ 6 のいずれかに記載の環状水素化シランの製造方法。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の製造方法で得られた環状シラン中性錯体を、グリニャール試薬、有機リチウム試薬からなる群より選ばれる 1 種以上でアルキル化もしくはアリール化する工程を含むことを特徴とする環状有機シランの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、環状シラン中性錯体の製造方法に関し、この環状シラン中性錯体から、シランガスや有機モノシランの副生を伴わないか、あるいは副生してもその量が僅かとなる条件下、シクロヘキサシラン等の環状水素化シランもしくは環状有機シランを効率よく製造することのできる環状水素化シランもしくは環状有機シランの製造方法にも関する。

【背景技術】

【0002】

太陽電池、半導体等の用途に薄膜シリコンが用いられており、この薄膜シリコンは、従来、モノシランを原料とする気相成長製膜法（CVD法）によって作製されている。近年、該CVD法に代わって、環状水素化シランを用いた新たな製法が注目されている。この製法は、水素化ポリシラン溶液を基材に塗布、焼成する塗布製膜法（液体プロセス）であり、前記水素化ポリシラン溶液の調製原料としてシクロペンタシランが使用されている。シクロペンタシランは市販されており、UV照射によって水素化ポリシランとなることが報告されている（非特許文献1）。しかしながら、シクロペンタシランは、その製造に高価な禁水試薬を用いる多段階合成や精製工程が必要であるため、非常に高価である。

【0003】

そこで本発明者らは、シクロペンタシランの代替材料としてシクロヘキサシランに着目した。シクロヘキサシランの合成方法としては、トリクロロシランとN, N, N', N'', N'' - ペンタエチルジエチレントリアミン（ペデタ（pedeta））等の第三級ポリアミンとからテトラデカクロロシクロヘキサシランジアニオンの塩を調製し、該テトラデカクロロシクロヘキサシランジアニオンの塩に金属水素化物還元剤を接触させて還元する方法で製造できることが知られている（特許文献1）。また、Henggeらは、ジフェニルジクロロシランを出発原料として、シクロヘキサシランが合成できることを報告している（非特許文献1）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特許第4519955号公報

【非特許文献】

【0005】

10

20

30

40

50

【非特許文献 1】Edwin Hengge and Dieter Kovar, "Preparation of Cyclohexasilane", Angew. Chem. Int. Ed. Engl.16(1977) No.6, p.403

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、上記特許文献 1 に記載された合成法によれば、テトラデカクロロシクロヘキサシランジアニオン錯体がまず生成するのであるが、この錯体は溶媒に対する溶解性または親和性が低く、環化反応および続く還元工程が分散性の低い不均一なスラリーでの反応となるため、工業的には不向きである。また、ジアニオン錯体のカチオンがケイ素を含む場合、還元工程で自然発火性のある危険なシランガスが副生するため、装置が複雑かつ大型化したり、工程が煩雑になり製造コストが増大してしまうという問題を招くことになる。

10

【0007】

また、特許文献 1 や非特許文献 1 に記載の方法では、還元剤の使用量が錯体に比して非常に多く（特許文献 1 では 5 当量、非特許文献 1 では 13 当量）、原料コストが増大する上に、還元剤由来の副生成物が多く発生し、反応後の副生成物の無害化処理にも多大なコストがかかる。さらに、非特許文献 1 に記載の方法では、シクロヘキサシランの収率が高いとは言えない。

【0008】

本発明は上記の様な事情に着目してなされたものであって、その目的は、還元工程でシランガスや有機モノシランの副生を抑えつつ、そしてまた、溶液状態での均一な反応または分散性の高い懸濁液での反応により環状水素化シランもしくは環状有機シランを得ることができる中間体となり得る環状シラン中性錯体の製造方法と、この環状シラン中性錯体を用いた環状水素化シランもしくは環状有機シランの製造方法とを提供することと、還元剤の量を少なくしても環状水素化シランの収量を損なうことなく、製造コストに占める原料費や、反応後の副生成物を除去するためのコストを低減することにある。

20

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、特殊な配位化合物の存在下でハロシラン化合物の環化を行うことで、溶液状態での均一な反応または分散性の高い懸濁液として反応させ、環状シラン中性錯体を製造することに成功した。この環状シラン中性錯体は、還元に供した際に、シランガスを発生しないか、またはシランガスが発生してもその量を低く抑えつつ、環状水素化シランに変換でき、アルキル化もしくはアリール化に供した際にも同様に、有機モノシランの副生を抑えつつ環状有機シランに変換できる。

30

【0010】

すなわち、本発明は、下記（1）および（2）からなる群より選択される少なくとも 1 種の配位化合物の存在下、ハロシラン化合物の環化反応を行う工程を含むことを特徴とする環状シラン中性錯体の製造方法であり、

（1） XR_n （ X が P または $P=O$ のときは $n=3$ であり、 R は同一または異なって置換または無置換のアルキル基またはアリール基を表し、 X が S 、 $S=O$ 、 O のときは $n=2$ であり、 R は同一又は異なって置換または無置換のアルキル基またはアリール基を表し、 X が CN のときは $n=1$ であり、 R は置換または無置換のアルキル基またはアリール基を表す。但し、 XR_n 中のアミノ基の数は 0 または 1 である。）および

40

（2）環中に非共有電子対を有する N 、 O 、 S または P を含む置換または無置換の複素環化合物からなる群より選択される少なくとも 1 種の複素環化合物（但し、複素環化合物が有する第 3 級アミノ基の数は 0 または 1 である。）。

【0011】

前記環化反応を、第 3 級アミン（第 3 級ポリアミンを除く）の存在下で行うことが好ましく、また、前記環状シラン中性錯体は、ドデカクロロシクロヘキサシランに前記配位化

50

合物が配位したドデカクロロシクロヘキサシラン中性錯体を含むことが好ましい。

【0012】

本発明には、上記の製造方法で得られた環状シラン中性錯体を還元する工程を含む環状水素化シランの製造方法も含まれ、前記還元工程においては、アルミニウム系還元剤、ホウ素系還元剤からなる群より選ばれる1種以上を還元剤として用いることが好ましい。このとき、前記還元工程においては、環状シラン中性錯体中のケイ素-ハロゲン結合1個に対する還元剤中のヒドリドの当量を0.9~2.0当量とすること、-198~-10で還元工程を行うことは、いずれも環状水素化シランの製造方法の好ましい実施態様である。

【0013】

また、本発明には、上記の製造方法で得られた環状シラン中性錯体を、グリニャール試薬、有機リチウム試薬からなる群より選ばれる1種以上でアルキル化もしくはアリール化する工程を含む環状有機シランの製造方法も含まれる。

【発明の効果】

【0014】

本発明の環状シラン中性錯体の製造方法によれば、従来の第3級ポリアミンを用いた環状シランジアニオン錯体を中間体とする場合に比べ、溶媒への溶解性または親和性に優れた環状シラン中性錯体得られるため、得られる環状シラン中性錯体を還元やアルキル化もしくはアリール化に供した際に、均一な溶液系または分散性の高い懸濁液での反応が可能となり、工業的に有用な方法である。さらに、シランガスや有機モノシランが発生しないか、発生してもその量を低く抑制することが可能となるため、従来、環状水素化シランや環状有機シランの製造で行われていたシランガス対策や有機モノシラン対策を目的とした燃焼設備や吸着設備が省略可能となり、発生するガスを不活性ガスで希釈するかスクラバー等の簡便な装置で対策するだけで充分である。このため、簡便な装置で効率よく環状水素化シランや環状有機シランを製造することができるようになった。また、環状シラン中性錯体を還元する際の還元剤の量を低減することができたので、原料コストや副生成物の無害化処理コストを大幅に低下させることができた。さらに、環状水素化シランを低温で製造することで、中間生成物や目的物の分解や重合を抑制できるので、収率の向上も図ることができた。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】実施例1で得られた環状シラン中性錯体の質量分析結果である。

【図2】実施例1で得られた環状シラン中性錯体の質量分析におけるカチオン測定モードの結果である。

【図3】実施例1で得られた環状シラン中性錯体の ^{31}P -NMRの測定結果である。

【図4】実施例1で得られた環状シラン中性錯体の ^{29}Si -NMRの測定結果である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

(環状シラン中性錯体の製造方法)

本発明の環状シラン中性錯体の製造方法(以下「中性錯体の製造方法」と称する)は、ハロシラン化合物を配位化合物の存在下で環化する工程を含む。得られるのは、環状ハロゲン化シラン中性錯体であり、ジアニオン錯体ではない。この環状ハロゲン化シラン中性錯体を含む生成物は、還元により環状水素化シランに変換されうる中間体といえ、またグリニャール試薬や有機リチウム試薬により環状有機シランに変換されうる中間体といえる。

【0017】

ハロシラン化合物としては、例えば、トリクロロシラン、トリブロモシラン、トリヨードシラン、トリフルオロシラン等のトリハロゲン化シラン；ジクロロシラン、ジブロモシラン、ジヨードシラン、ジフルオロシラン等のジハロゲン化シラン；テトラクロロシラン、テトラブロモシラン、テトラヨードシラン、テトラフルオロシラン等のテトラハロゲン

10

20

30

40

50

化シラン；等を用いることができ、これらの中でもトリハロゲン化シランが好ましく、特に好ましくはトリクロロシランである。

【0018】

配位化合物とは、(1) $X R_n$ (X が P または $P = O$ のときは $n = 3$ であり、 R は同一または異なって置換または無置換のアルキル基またはアリール基を表し、 X が S 、 $S = O$ 、 O のときは $n = 2$ であり、 R は同一又は異なって置換または無置換のアルキル基またはアリール基を表し、 X が CN のときは $n = 1$ であり、 R は置換または無置換のアルキル基またはアリール基を表す。但し、 $X R_n$ 中のアミノ基の数は0または1である。)、および

(2) 環中に非共有電子対を有する N 、 O 、 S または P を含む置換または無置換の複素環化合物からなる群より選択される少なくとも1種の複素環化合物(但し、複素環化合物が有する置換基としての第3級アミノ基の数は0または1である。)からなる群より選択される少なくとも1種の化合物である。

【0019】

(1) の $X R_n$ では、 X が環状シランに配位して中性錯体を形成する。 X が P または $P = O$ である場合、 X は3価であり、 R の数を示す n は3である。 R は同一または異なって置換または無置換のアルキル基またはアリール基を表す。 R は置換または無置換のアリール基であることがより好ましい。 R がアルキル基の場合は、直鎖、分岐状または環状のアルキル基が挙げられ、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロヘキシル基等の炭素数1～16のアルキル基が好ましく挙げられる。また、 R がアリール基の場合は、フェニル基、ナフチル基等の炭素数6～18程度のアリール基が好ましく挙げられる。

【0020】

(1) の $X R_n$ において、 X が N のとき(ただし、 $X R_n$ 中のアミノ基の数は1である。)
)も、 X が環状シランに配位して中性錯体を形成し得る。 X が N である場合、 X は3価であり、 R の数を示す n は3である。 R は同一または異なって置換または無置換のアルキル基またはアリール基を表す。 R は置換または無置換のアルキル基がより好ましい。 R がアルキル基の場合は、直鎖、分岐状または環状のアルキル基が挙げられ、炭素数1～16のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素数1～4のアルキル基がより好ましく、炭素数1～3のアルキル基がさらに好ましいものとして挙げられる。また、 R がアリール基の場合は、フェニル基、ナフチル基等の炭素数6～18程度のアリール基が好ましく挙げられる。

【0021】

上記の X が P 、 $P = O$ のときや、 X が N のときの $X R_n$ において、上記アルキル基が有していてもよい置換基としては、アルコキシ基、アミノ基、シアノ基、カルボニル基、スルホニル基等が挙げられ、アリール基が有していてもよい置換基としては、アルコキシ基、アミノ基、シアノ基、カルボニル基、スルホニル基等が挙げられる。アミノ基としては、ジメチルアミノ基やジエチルアミノ基が挙げられるが、アミノ基の数は $X R_3$ 中、1つ以下である。第3級ポリアミンを除く趣旨である。なお、3個の R は、同一であっても、異なってもよい。

【0022】

X が S 、 $S = O$ 、 O のとき、 X は2価であり、 R の数を示す n は2である。 R は、 X が P 、 $P = O$ である場合の R と同じ意味であり、置換または無置換のアルキル基またはアリール基である。 R は置換または無置換のアリール基であることがより好ましい。また、 X が CN のとき、 X は1価であり、 R の数を示す n は1である。この場合も、 R は、 X が P 、 $P = O$ である場合の R と同じ意味であり、置換または無置換のアルキル基またはアリール基である。 R は置換または無置換のアリール基であることがより好ましい。

【0023】

(1) の化合物の具体例としては、トリフェニルホスフィン (PPh_3)、トリフェニルホスフィンオキシド ($Ph_3P=O$)、トリス(4-メトキシフェニル)ホスフィン(

$P(PhO)_3$ 等の X が P または $P=O$ の化合物；ジメチルスルホキシド等の X が $S=O$ の化合物；p-トルニトリル（p-メチルベンゾニトリルともいう）等の X が $C\equiv N$ の化合物等が挙げられる。

【0024】

(2) の複素環化合物においては、環中に非共有電子対を有していることが必要であり、この非共有電子対が環状シランに配位して環状シラン中性錯体を形成する。このような複素環化合物としては、環中にローンペアを有する N, O, S または P を含む置換または無置換の複素環化合物 1 種以上が挙げられる。複素環化合物が有していてもよい置換基は、上記 R がアリアル基の場合に有していてもよい置換基と同じである。複素環化合物としては、ピリジン類、イミダゾール類、ピラゾール類、オキサゾール類、チアゾール類、イミダゾリン類、ピラジン類、チオフェン類、フラン類等が挙げられる。具体例としては、N, N - ジメチル - 4 - アミノピリジン、テトラヒドロチオフェン、テトラヒドロフラン等が挙げられる。

10

【0025】

これらの配位化合物のうち、反応温度において液体である化合物は溶媒の役目もかねることができる。

【0026】

ハロシラン化合物の環化反応には、第 3 級アミンを添加して行うことが好ましい。生成する塩酸を中和することができる。ハロシラン化合物としてトリクロロシランを、トリフェニルホスフィン (PPh_3) を配位化合物として、N, N - ジイソプロピルエチルアミン (DIEA) を第 3 級アミンとして用いたスキーム例を下記に示す。

20

【0027】

【化 1】



【0028】

上記環化反応において用いられる第 3 級アミンとしては、例えば、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリオクチルアミン、トリスブチルアミン、トリスペンチルアミン、ジエチルメチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン (DIEA)、ジメチルブチルアミン、ジメチル - 2 - エチルヘキシルアミン、ジイソプロピル - 2 - エチルヘキシルアミン、メチルジオクチルアミン等が好ましく挙げられる。なお、本発明では、炭素原子を 2 個以上有し、アミノ基を 3 個以上有する第 3 級ポリアミンは用いないことが好ましい。炭素原子を 2 個以上有し、アミノ基を 3 個以上有する第 3 級ポリアミンを用いると、環状シランのジアニオン性錯体が生成し、これは溶媒に対する溶解性または親和性が低いため、後の還元工程が分散性の低い不均一なスラリーでの反応となるからである。第 3 級アミンは、1 種のみを使用してもよいし、2 種以上を併用してもよい。また、第 3 級アミンには、環状シランに配位するものも含まれ、例えば、ジエチルメチルアミン、トリエチルアミン等の、比較的嵩高くない、対称性の高いアミン等は比較的効率的に配位すると考えられる。しかし、前記 (1) の XR_n で表される第 3 級アミンだけでは、環状シラン中性錯体の収率が低くなる傾向にあるため、前記した配位化合物であって、前記 (1) の XR_n で表される第 3 級アミン以外の配位化合物を併用することが好ましい。

30

40

【0029】

環化反応に用いる配位化合物、ハロシラン化合物、第 3 級アミンの使用量は、適宜決定すればよく、例えば、上記スキームのようにドデカクロロシクロヘキサシランを合成する際は、トリクロロシラン 6 モルに対し、典型的には、配位化合物を 2 モル用いる。配位化合物は、1 モル以上であればより好ましく、50 モル程度までの範囲で使うことができる。第 3 級アミンは、トリクロロシラン 1 モルに対して、0.5 ~ 4 モル用いることが

50

好ましく、同モルとすることが特に好ましい。他のハロシラン化合物を用いる場合も同様である。

【 0 0 3 0 】

環化反応は、必要に応じて有機溶媒中で実施できる。この有機溶媒としては、環化反応を妨げない溶媒が好ましく、例えば、ハロゲン化炭化水素系溶媒（例えばクロロホルム、ジクロロメタン、1, 2 - ジクロロエタン等）、エーテル系溶媒（例えばジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、シクロペンチルメチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、メチルターシャリーブチルエーテル等）、アセトニトリル等の非プロトン性極性溶媒が好ましく挙げられる。これらの中でも、クロロホルム、ジクロロメタン、1, 2 - ジクロロエタン等の塩素化炭化水素系溶媒が好ましく、特に1, 2 - ジクロロエタンが好ましい。なおこれら有機溶媒は、1種のみを使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

10

【 0 0 3 1 】

有機溶媒の使用量は、特に制限されないが、通常、ハロシラン化合物の濃度が0.5 ~ 10 mol / L となるように調整することが好ましく、より好ましい濃度は0.8 ~ 8 mol / L、さらに好ましい濃度は1 ~ 5 mol / L である。

【 0 0 3 2 】

環化反応工程における反応温度は、反応性に応じて適宜設定でき、例えば0 ~ 120 程度、好ましくは15 ~ 70 程度である。また環化反応は、窒素等の不活性ガス雰囲気で行うことが推奨される。

【 0 0 3 3 】

20

環化反応が終われば、環状シラン中性錯体溶液が生成しているので、これを濃縮し、例えば、クロロホルム、ジクロロメタン、1, 2 - ジクロロエタンやアセトニトリル等で洗浄することで、精製するとよい。この環状シラン中性錯体は、原料とするハロシラン化合物のケイ素原子が3 ~ 8 個（好ましくは5 個または6 個、特に6 個）から形成され、ケイ素原子が連なった環を含む錯体であり、一般式 $[Y]_l [Si_m Z_{2m-a} H_a]$ で表すことができる。上記一般式で、Y は配位化合物であり、Z は、同一または異なって、Cl、Br、I、F のいずれかのハロゲン原子を表し、l は1 または2、m は3 ~ 8、好ましくは5 または6、特に好ましくは6、a は0 ~ 2m - 1、好ましくは0 ~ m である。

【 0 0 3 4 】

例えばトリクロロシランを出発原料とし、配位化合物をトリフェニルホスフィン (PPh₃) とすると、通常、上記スキームのように6員環のドデカクロロシクロヘキサシランを含む錯体（ドデカクロロシクロヘキサシランにトリフェニルホスフィンが配位した中性錯体 $[PPh_3]_2 [Si_6 Cl_{12}]$ ）となる。この環状シラン中性錯体は環構造を形成するケイ素原子以外にケイ素原子を含まないため、還元やアルキル化もしくはアリール化した際にシランガスや有機モノシランが発生しないか、発生してもその量を低く抑えることができる。

30

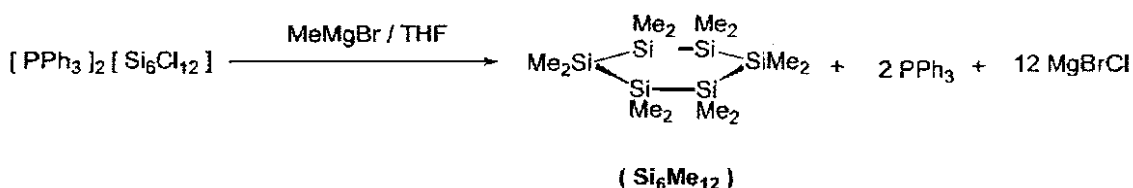
【 0 0 3 5 】

この環化反応で生じた環状シラン中性錯体の収量・収率は、錯体が定量的に反応する下記スキームで表されるメチル化反応を利用して算出することができる。

【 0 0 3 6 】

40

【 化 2 】



【 0 0 3 7 】

本発明の環状シラン中性錯体は、上記の通り、精製により、高純度な固体として得ることが可能である。しかし、所望により、不純物を含む環状シラン中性錯体組成物として得

50

ることも可能である。環状シラン中性錯体組成物は、環状シラン中性錯体を90質量%以上含むことが好ましく、95質量%以上がより好ましい。上限は例えば99.99質量%であるが、100質量%でもよい。上記不純物としては、溶剤や配位化合物の残渣、環状シラン中性錯体の分解物等である。環状シラン中性錯体組成物における上記不純物の含有量は、10質量%以下であることが好ましく、5質量%以下であることがより好ましく、下限は例えば0.01質量%であるが、0質量%でもよい。

【0038】

(環状水素化シランまたは環状有機シランの製造方法)

本発明の環状水素化シランの製造方法は、本発明の製造方法で得られた環状シラン中性錯体を還元する還元工程を含む。この還元工程において環状ハロゲン化シラン中性錯体を還元すると、シランガスの副生を抑制しつつ環状水素化シランを得ることができる。

10

【0039】

前記還元工程において用いることのできる還元剤としては、特に制限されないが、アルミニウム系還元剤、ホウ素系還元剤からなる群より選ばれる1種以上を用いることが好ましい。アルミニウム系還元剤としては、水素化リチウムアルミニウム(LiAlH_4 ; LAH)、水素化ジイソブチルアルミニウム(DIBAL)、水素化ビス(2-メトキシエトキシ)アルミニウムナトリウム(「Red-Al」(シグマアルドリッチ社の登録商標である))等の金属水素化物等が挙げられる。ホウ素系還元剤としては、水素化ホウ素ナトリウム、水素化トリエチルホウ素リチウム等の金属水素化物や、ジボラン等が挙げられる。例えばシクロヘキサシランのような水素化シラン化合物を得ようとする場合には、還元剤として金属水素化物を用いればよい。なお還元剤は1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

20

【0040】

また、還元助剤としてルイス酸触媒を上記還元剤と併用してもよい。ルイス酸触媒としては、塩化アルミニウム、塩化チタン、塩化亜鉛、塩化スズ、塩化鉄等の塩化物；臭化アルミニウム、臭化チタン、臭化亜鉛、臭化スズ、臭化鉄等の臭化物；ヨウ化アルミニウム、ヨウ化チタン、ヨウ化亜鉛、ヨウ化スズ、ヨウ化鉄等のヨウ化物；フッ化アルミニウム、フッ化チタン、フッ化亜鉛、フッ化スズ、フッ化鉄等のフッ化物；等のハロゲン化金属化合物が挙げられる。これらは1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0041】

本発明の環状有機シランの製造方法は、本発明の製造方法で得られた環状シラン中性錯体をアルキル化またはアリール化する工程を含む。このようなケイ素上への有機基導入工程において、例えば環状ハロゲン化シラン中性錯体をアルキル化またはアリール化すると、有機モノシランの発生を抑制しつつ、ドデカメチルシクロヘキサシランのような環状有機シランを得ることができる。ドデカメチルシクロヘキサシランは、環状シラン中性錯体の収量・収率を測定するときの上記メチル化反応と同じ反応により生成する。

30

【0042】

アルキル化またはアリール化する工程において用いることのできるアルキル化剤もしくはアリール化剤としては、特に制限されないが、グリニャール試薬、有機リチウム試薬からなる群より選ばれる1種以上を用いることが好ましい。グリニャール試薬としては、臭化メチルマグネシウムといったハロゲン化アルキルマグネシウムや臭化フェニルマグネシウムといったハロゲン化アリールマグネシウム等が挙げられる。有機リチウム試薬としては、メチルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム等のアルキルリチウム化合物やフェニルリチウム等のアリールリチウム化合物が挙げられる。なおアルキル化剤もしくはアリール化剤は1種のみを用いてもよいし2種以上を併用してもよい。

40

【0043】

以下、本発明の環状水素化シランの製造方法について主に説明するが、本発明の環状有機シランの製造方法においては「還元剤」を「アルキル化剤もしくはアリール化剤」と読み替え、「環状水素化シラン」を「環状有機シラン」と読み替えて、適宜適用すればよい

50

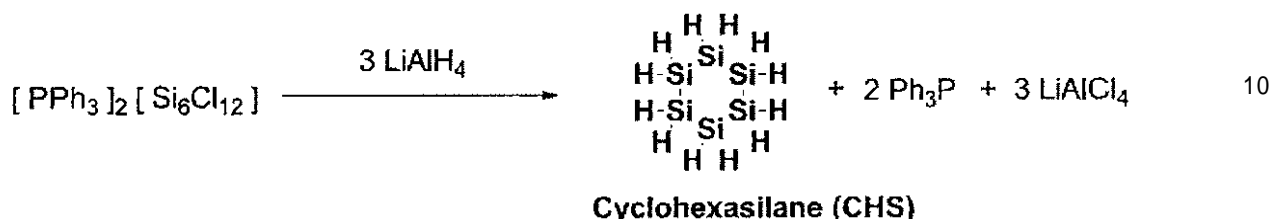
。

【 0 0 4 4 】

環状シラン中性錯体（例えば、 $[\text{PPh}_3]_2[\text{Si}_6\text{Cl}_{12}]$ ）を還元して環状水素化シラン（例えば、シクロヘキサシラン）を得る方法は、例えば還元剤として LiAlH_4 を用いた場合は、以下のスキームで表される。

【 0 0 4 5 】

【 化 3 】



【 0 0 4 6 】

還元工程における還元剤の使用量は、適宜設定すればよく、例えば環状シラン中性錯体のケイ素 - ハロゲン結合 1 個に対する還元剤中のヒドリドの当量を、少なくとも 0.9 当量以上とすることが好ましい。より好ましくは 0.9 ~ 50 当量、さらに好ましくは 0.9 ~ 30 当量、特に好ましくは 0.9 ~ 15 当量であり、最も好ましくは 0.9 ~ 2 当量である。還元剤の使用量が多すぎると、後処理に時間を要し生産性が低下する傾向があり、一方、少なすぎると、収率が低下する傾向がある。

【 0 0 4 7 】

還元工程における反応は、必要に応じて、有機溶媒の存在下で行うことができる。ここで用いることのできる有機溶媒としては、例えば、ヘキサン、トルエン等の炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、シクロペンチルメチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、メチルターシャリーブチルエーテル等のエーテル系溶媒；等が挙げられる。これら有機溶媒は 1 種のみを用いてもよいし 2 種以上を併用してもよい。また、環状シラン中性錯体を製造するときに得られた有機溶媒溶液を、そのまま還元工程における有機溶媒溶液として用いてもよいし、環状シラン中性錯体を含む有機溶媒溶液から、有機溶媒を留去して、新たな有機溶媒を添加して還元工程を行ってもよい。なお、還元工程における反応に使用する有機溶媒は、その中に含まれる水や溶存酸素を取り除くため、反応前に蒸留や脱水等の精製を行っておくことが好ましい。

【 0 0 4 8 】

還元反応に用いる有機溶媒の使用量としては、環状シラン中性錯体の濃度が 0.01 ~ 1 mol/L となるように調整することが好ましく、より好ましくは 0.02 ~ 0.7 mol/L、さらに好ましくは 0.03 ~ 0.5 mol/L である。環状シラン中性錯体の濃度が 1 mol/L より高い場合、すなわち有機溶媒の使用量が少なすぎると、還元反応により生じた熱が十分に除熱されず、また反応物が溶解しにくいために反応速度が低下する等の問題が生じるおそれがある。一方、環状シラン中性錯体の濃度が 0.01 mol/L より低い場合、すなわち有機溶媒の使用量が多すぎると、還元反応後に有機溶媒と目的生成物とを分離する際に留去すべき溶媒量が多くなるため生産性が低下する傾向がある。

【 0 0 4 9 】

還元は、環状シラン中性錯体と還元剤とを接触させることにより行うことができる。環状シラン中性錯体と還元剤との接触に際しては、溶媒の存在下で接触させることが好ましい。溶媒の存在下で環状シラン中性錯体と還元剤とを接触させるには、例えば、(1) 環状シラン中性錯体の溶液または分散液に、還元剤をそのまま加える、(2) 環状シラン中性錯体の溶液または分散液に、還元剤を溶媒に溶解または分散させた溶液または分散液を加える、(3) 溶媒中に環状シラン中性錯体と還元剤を同時にもしくは順次加える、などの混合手順を採用すればよい。これらの中で特に好ましいのは上記 (2) の態様である。

【 0 0 5 0 】

10

20

30

40

50

また環状シラン中性錯体と還元剤との接触に際しては、還元を行う反応系内に、環状シラン中性錯体の溶液または分散液と、還元剤の溶液または分散液との少なくともいずれか一方を滴下することが好ましい。このように環状シラン中性錯体および還元剤の一方または両方を滴下することにより、還元反応で生じる発熱を滴下速度等でコントロールすることができるので、例えばコンデンサ等の小型化が可能になるなど、生産性の向上に繋がる効果が得られる。

【0051】

環状シラン中性錯体と還元剤の一方または両方を滴下する場合の好ましい態様としては、以下の3つの態様がある。すなわち、A) 反応器内に環状シラン中性錯体の溶液または分散液を仕込んでおき、これに還元剤の溶液または分散液を滴下する態様、B) 反応器内に還元剤の溶液または分散液を仕込んでおき、これに環状シラン中性錯体の溶液または分散液を滴下する態様、C) 反応器内に、環状シラン中性錯体の溶液または分散液と還元剤の溶液または分散液とを同時または順次滴下する態様である。これらの中でもA)の態様が好ましい。

10

【0052】

環状シラン中性錯体と還元剤の一方または両方を前記A)～C)の態様で滴下する場合、環状シラン中性錯体の溶液または分散液の濃度は、 0.01 mol/L 以上が好ましく、より好ましくは 0.02 mol/L 以上、さらに好ましくは 0.04 mol/L 以上、特に好ましくは 0.05 mol/L 以上である。中性錯体の濃度が低すぎると、目的生成物を単離する際に留去しなければいけない溶媒量が増えるので、生産性が低下する傾向がある。一方、環状シラン中性錯体の溶液または分散液の濃度の上限は 1 mol/L 以下が好ましく、より好ましくは 0.8 mol/L 以下、さらに好ましくは 0.5 mol/L 以下である。

20

【0053】

滴下時の温度（詳しくは、滴下用の溶液または分散液の温度）の下限は、 -198 とすることが好ましく、 -160 がより好ましく、 -100 がさらに好ましい。また、滴下時の温度の上限は、 $+150$ であるのが好ましく、より好ましくは $+80$ 、さらに好ましくは -10 、特に好ましくは -60 である。なお、反応容器の温度（反応温度）は、環状シラン中性錯体や還元剤の種類に応じて適宜設定すればよく、通常、下限を -198 とすることが好ましく、 -160 がより好ましく、 -100 がさらに好ましい。反応容器（反応溶液）の温度の上限は、 $+150$ であるのが好ましく、より好ましくは $+80$ 、さらに好ましくは -10 、特に好ましくは -60 である。反応温度が低いと、中間生成物や目的物の分解や重合を抑制できるので、収量が向上する。反応時間は、反応の進行の程度に応じて適宜決定すればよいが、通常10分以上72時間以下、好ましくは1時間以上48時間以下、より好ましくは2時間以上24時間以下である。

30

【0054】

還元反応は、通常、例えば窒素ガス、アルゴンガス等の不活性ガスの雰囲気下で行うことが好ましい。この還元工程における反応ではシランガスの発生は抑制されているので、かかる工程においてシランガス対策を目的とした燃焼設備や吸着設備が不要になるか、または簡素化が可能となる。さらに、発生するガスを不活性ガスで希釈するかスクラバー等の簡単な設備で対策でき、簡便な装置で効率よく環状水素化シランを生成させることができる。

40

【0055】

前記還元反応で生成した環状水素化シランは、例えば、還元後に得られた反応液から固体（副生した塩等の不純物）を固液分離した後、溶媒を減圧留去させるなどして、単離できる。固液分離の手法としては、ろ過が簡便である点で好ましく採用されるが、これに限定されるものではなく、例えば遠心分離やデカンテーションなど公知の固液分離の手法を適宜採用することができる。

【実施例】

【0056】

50

以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はもとより下記実施例によって制限を受けるものではなく、前・後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも勿論可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に包含される。

【0057】

なお、実施例における全ての反応は、不活性ガス（窒素またはアルゴン）雰囲気下において実施した。また実施例における反応で用いた溶媒は、水および酸素を取り除いてから使用した。

【0058】

（実施例1）

温度計、コンデンサー、滴下ロートおよび攪拌装置を備えた300mL四つ口フラスコ内を窒素ガスで置換した後、配位化合物としてトリフェニルホスフィン5.81g（0.022mol）と、第3級アミンとしてジイソプロピルエチルアミン（DIEA）17.2g（0.133mol）と、溶媒として1,2-ジクロロエタン100mLとを入れた。続いて、フラスコ内の溶液を攪拌しながら、25℃条件下において、滴下ロートから、ハロシラン化合物としてトリクロロシラン18.0g（0.133mol）をゆっくりと滴下した。滴下終了後、そのまま2時間攪拌し、続いて60℃で8時間加熱攪拌することにより反応を行い、均一な反応溶液を得た。得られた反応液を濃縮・洗浄して、中性のトリフェニルホスフィンが配位したドデカクロロシクロヘキサシラン（ $[PPh_3]_2[Si_6Cl_{12}]$ ）を含有する反応生成物を白色固体として得た。収率は36%であった。環化反応で得られた錯体は、溶媒に対して高い溶解度を示すことが明らかとなった。

【0059】

下記スキームで環化反応が行われ、トリフェニルホスフィンが配位した、ドデカクロロシクロヘキサシラン中性錯体が生成した。

【0060】

【化4】



【0061】

精製品の質量分析（MS）をEIイオン化法で行った結果を図1に示す。図1には0.55分のところに1つのピークしか現れなかった。このピークをカチオン測定モードで測定した結果を図2に示す。262.09m/zのピークがトリフェニルホスフィンのピークであり、ジイソプロピルエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン塩酸塩、4級ホスホニウム塩のピークは観察されなかった。なお、質量分析は、ガスクロマトグラフ質量分析計（Polaris Q；サーモエクスト社製）を用いて行った。

【0062】

^{31}P -NMRの測定結果を図3に示す。得られたピークはトリフェニルホスフィン配位子のものであり、他にピークがないことから、トリフェニルホスフィン以外のリン化合物が存在しないことが確認できた。なお、 ^{31}P -NMRは、Varian社製のNMRを用い、600MHzで、重ジメチルホルムアミド（DMF-d7）中で測定した。

【0063】

^{29}Si -NMRの測定結果を図4に示す。-22.733ppmのシグナルが、 Si_6Cl_{12} のシグナルであり、残りの4本のシグナルの存在によって、 Si_6HCl_{11} も混在していることが確認できた。 Si_6HCl_{11} も次工程の還元工程で Si_6H_{12} となるので、特に分離は必要ない。

^{29}Si -NMR（600MHz、DMF-d7）の測定結果；

Si_6Cl_{12} ： -22.73ppm

Si_6HCl_{11} ： -18.89, -22.94, -24.05, -38.56ppm

【0064】

^1H -NMR (600 MHz、DMF- d_7)でも測定を行った。測定結果； 7.56, 7.46 ppm。

【0065】

これらの結果を総合すると、実施例1で得られた化合物は、ドデカクロロシクロヘキサシランにトリフェニルホスフィンが配位した中性錯体 ($[\text{PPh}_3]_2[\text{Si}_6\text{Cl}_{12}]$) と、 $[\text{PPh}_3]_2[\text{Si}_6\text{HCl}_{11}]$ を含む混合物であった。

【0066】

ドデカクロロシクロヘキサシランの構造上、環構造を形成するシラン原子以外にシラン原子が含まれないため、還元の際にシランガス等の発生が抑制されることが明らかとなった。

【0067】

(実施例2)

滴下ロートおよび攪拌装置を備えた100 mL二口フラスコに、実施例1で得られた白色固体2.44 g (ドデカクロロシクロヘキサシラン含有反応生成物、2.18 mmol)を入れ減圧乾燥させた。次いでフラスコ内をアルゴンガスで置換した後、溶媒としてシクロペンチルメチルエーテル (CPME) 30 mLを加えた。続いて、フラスコ内の懸濁液を攪拌しながら、-20 条件下において滴下ロートから、還元剤として、水素化リチウムアルミニウム (LiAlH_4) のジエチルエーテル溶液 (濃度：約1.0 mol/L) 10 mLを徐々に滴下し、次いで-20 で5時間攪拌することにより反応させた。

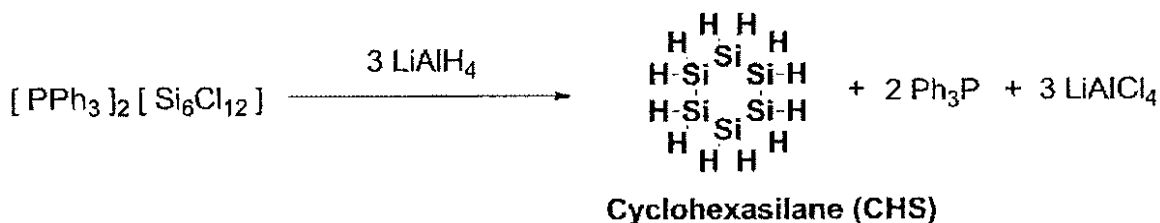
【0068】

反応後、反応液を、窒素雰囲気下で濾過し、生成した塩を取り除いた。得られた濾液から減圧下で溶媒を留去して、無色透明液体の粗シクロヘキサシラン収率62%で得た。下記スキームで還元反応が進行したと考えられる。この粗シクロヘキサシランを蒸留精製して得られた精製シクロヘキサシランは、ガスクロマトグラフィー分析から、シクロヘキサシランが99面積%であった。また、この精製シクロヘキサシランは、 ^1H -NMR (400 MHz; C_6D_6)、 ^{29}Si -NMR (400 MHz; C_6D_6) から判断して、純度99%であった。

^1H -NMR (400 MHz; C_6D_6) 3.35 ppm、 ^{29}Si -NMR (400 MHz; C_6D_6) -106.9 ppm

【0069】

【化5】



【0070】

(実施例3)

実施例1で得られた環状シラン中性錯体の精製品を用いて、還元工程を行った。まず、窒素雰囲気下でフラスコに、 LiAlH_4 を204 mgとシクロペンチルメチルエーテル (CPME) 10 gを入れ、室温で1時間攪拌して LiAlH_4 のスラリーを調製した。アルゴン雰囲気下、別の100 mLのフラスコに、実施例1で得られた精製品2.0 gとCPME 70 gを入れ、-60 で攪拌した。この中に、 LiAlH_4 のスラリーを滴下ロートから10分かけて滴下した。滴下終了後、-60 で6時間攪拌を行った。

【0071】

反応後、反応液を、窒素雰囲気下で細孔径20~30 μm のガラスフィルターを用いて濾過し、得られた濾液から減圧下で溶媒を留去して、粗シクロヘキサシランの無色透明液

体を得た（収率 80 %）。この粗シクロヘキサシランを蒸留精製して得られた精製シクロヘキサンは、ガスクロマトグラフィー分析からシクロヘキサシラン 99 面積 % であった。また、この精製シクロヘキサシランは、 ^1H -NMR（400 MHz； C_6D_6 ）、 ^{29}Si -NMR（400 MHz； C_6D_6 ）から判断して、純度 99 % であった。本反応では、錯体中の $\text{Si}-\text{Cl}$ （ $1.8\text{ mmol} \times 12 = 21.6\text{ mmol}$ ）に対するヒドリド（ $5.4\text{ mmol} \times 4 = 21.6\text{ mmol}$ ）は 1.0 当量であった。

^1H -NMR（400 MHz； C_6D_6 ） 3.35 ppm、 ^{29}Si -NMR（400 MHz； C_6D_6 ） -106.9 ppm

【0072】

（実施例 4）

配位化合物を下記のように変更した以外は、実施例 1 と同様にして、環状シラン中性錯体の合成を行った。トリフェニルホスフィンオキシド（ $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$ ）では収率が 20 %、トリス（4-メトキシフェニル）ホスフィン（ $\text{P}(\text{MeOPh})_3$ ）では収率が 42 %、p-トルニトリルでは収率が 15 %、ジイソプロピルエチルアミンでは収率が 8 %、N,N-ジメチル-4-アミノピリジン（DMAPI）では収率が 29 % であった。

【0073】

（実施例 5）

滴下ロートおよび攪拌装置を備えた 500 mL セパラブルフラスコに、実施例 1 で得られた白色固体 32.9 g（ドデカクロロシクロヘキサシラン含有反応生成物、 29.8 mmol ）を入れ減圧乾燥させた。次いでフラスコ内をアルゴンガスで置換した後、溶媒としてジエチルエーテル 235 mL を加えた。続いて、フラスコ内の懸濁液を攪拌しながら、-60 条件下において滴下ロートから、還元剤として、水素化リチウムアルミニウム（ LiAlH_4 ）のジエチルエーテル溶液（濃度：約 1.0 mol/L ）90 mL を徐々に滴下し、次いで -60 で 3 時間攪拌することにより反応させた。反応中に副生したモノシランガスを、ドレーゲルセイフティー社製のシランガスセンサーイグザム 7000 でモニタリングした。反応中のモノシランの総排出量は、 0.09 mmol であった。反応後、反応液を窒素雰囲気下で加圧濾過し、生成した塩を取り除いた。濾液をガスクロマトグラフィーにより分析した結果、粗シクロヘキサシランの収率は 70 % であった。本反応では、錯体中の $\text{Si}-\text{Cl}$ （ $29.8\text{ mmol} \times 12 = 357.6\text{ mmol}$ ）に対するヒドリド（ $90\text{ mmol} \times 4 = 360\text{ mmol}$ ）は 1.0 当量であった。

【0074】

（実施例 6）

滴下ロートおよび攪拌装置を備えた 100 mL 二口フラスコに、実施例 1 で得られた白色固体 2.0 g（ドデカクロロシクロヘキサシラン含有反応生成物、 1.8 mmol ）を入れ減圧乾燥させた。次いでフラスコ内をアルゴンガスで置換した後、溶媒としてシクロペンチルメチルエーテル（CPME）94 mL を加えた。続いて、フラスコ内の懸濁液を攪拌しながら、-60 条件下において滴下ロートから、還元剤として、水素化リチウムアルミニウム（ LiAlH_4 ）のジエチルエーテル溶液（濃度：約 1.0 mol/L ）11 mL を徐々に滴下し、次いで -60 で 3 時間攪拌することにより反応させた。

【0075】

反応後、反応液を窒素雰囲気下で細孔径 20 ~ 30 μm のガラスフィルターを用いて濾過し、得られた濾液から減圧下で溶媒を留去して、粗シクロヘキサシランの無色透明液体を得た（収率 65 %）。本反応では、錯体中の $\text{Si}-\text{Cl}$ （ $1.8\text{ mmol} \times 12 = 21.6\text{ mmol}$ ）に対するヒドリド（ $11\text{ mmol} \times 4 = 44\text{ mmol}$ ）は 2.0 当量であった。

【産業上の利用可能性】

【0076】

本発明の製造方法で得られる環状シラン中性錯体は、シクロヘキサシランのような環状水素化シランや、ドデカメチルシクロヘキサシランのような環状有機シランを合成するための中間体として有用である。そして、環状水素化シランは、例えば太陽電池や半導体等

10

20

30

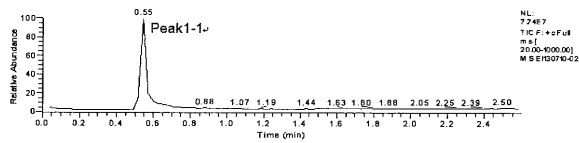
40

50

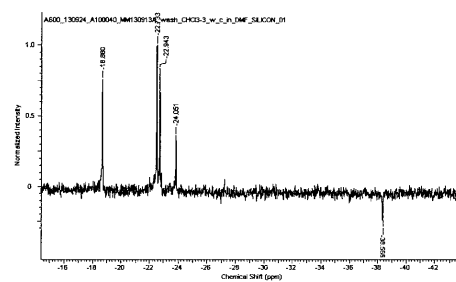
に用いられるシリコン原料として有用である。また半導体分野では、Ge化合物と混合もしくは反応させることにより、SiGe化合物の製造や、SiGe膜の製造にも利用できる。

【図1】

測定条件① EI Mode M/z 20-1000.
RT: 0.00 - 2.59

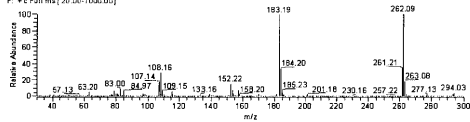


【図4】

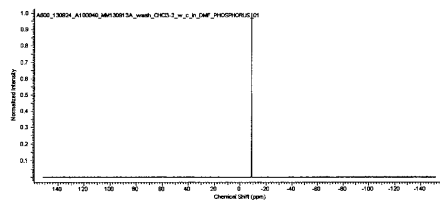


【図2】

EI Mode
Positive Mode
Peak1-1
[1.5011642 #36-43 RT: 0.52-0.57 AV: 3 SB: 31 0.21-0.52 0.57-1.07 NL: 5.62E6
F: +c Full ms [20.00-1000.00]



【図3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 7 C 211/03	(2006.01)	C 0 7 C 211/03	
C 0 1 B 33/107	(2006.01)	C 0 1 B 33/107	Z
C 0 1 B 33/04	(2006.01)	C 0 1 B 33/04	

(72)発明者 北村 守啓
大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社日本触媒内

(72)発明者 井本 慎也
兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会社日本触媒内

(72)発明者 篠倉 智則
大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社日本触媒内

(72)発明者 阿部 剛
大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社日本触媒内

審査官 斉藤 貴子

(56)参考文献 特開 2 0 1 5 - 1 3 4 7 1 0 (J P , A)
特表 2 0 1 3 - 5 1 8 1 0 9 (J P , A)
特開平 1 1 - 1 7 1 5 2 8 (J P , A)
特開 2 0 1 3 - 2 0 3 6 0 1 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 7 F 7 / 2 1
C 0 7 F 9 / 5 0
C 0 1 B 3 3 / 0 4
C 0 1 B 3 3 / 1 0 7
J S T P l u s (J D r e a m I I I)
J M E D P l u s (J D r e a m I I I)
J S T 7 5 8 0 (J D r e a m I I I)