



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년05월12일
(11) 등록번호 10-1620122
(24) 등록일자 2016년05월03일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 33/107 (2006.01) B01J 12/00 (2006.01)
B01J 19/08 (2015.01) H05H 1/24 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2010-7029329
(22) 출원일자(국제) 2009년05월27일
심사청구일자 2014년05월27일
- (85) 번역문제출일자 2010년12월27일
(65) 공개번호 10-2011-0043545
(43) 공개일자 2011년04월27일
(86) 국제출원번호 PCT/DE2009/000726
(87) 국제공개번호 WO 2009/143823
국제공개일자 2009년12월03일
- (30) 우선권주장
10 2008 025 261.1 2008년05월27일 독일(DE)
- (56) 선행기술조사문헌
WO2006125425 A1*
WO2008009473 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌
- (73) 특허권자
스판트 프라이빗 에스.에이.알.엘
룩셈부르크, 1148 룩셈부르크, 16, 루 진 아이 '에브글
- (72) 발명자
아우너, 노버트
독일, 61479 글라슈텐, 아우프 더 플라트 51
바우치, 크리스찬
독일, 06766 비터펠드-볼펜, 암 알텐 술호프 3
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
허용록

전체 청구항 수 : 총 15 항

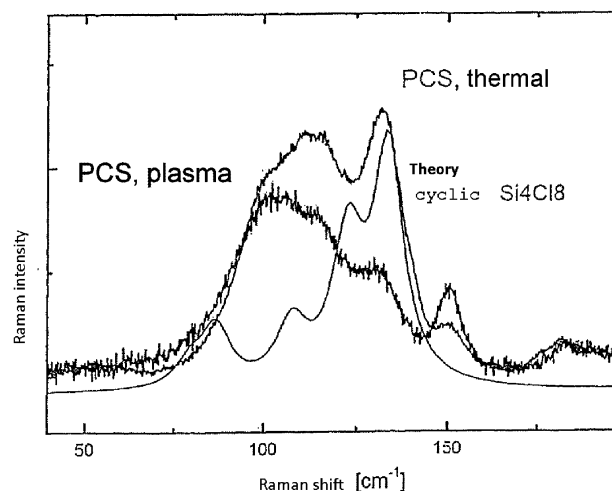
심사관 : 정현아

(54) 발명의 명칭 할로젠화 폴리실란 및 그 플라즈마-화학적 제조방법

(57) 요약

본 발명은 순수 화합물 또는 화합물의 혼합물로서의 할로젠화 폴리실란(이하에서 폴리실란이라 함) 및 이를 제조하기 위한 열적 방법에 관한 것이다. 상기 폴리실란은 특히 가용성이고, 또한 ^{29}Si NMR 스펙트럼에서 특정 화학적 이동(chemical shifts)에서 상당한 생성물 신호들에 의해 특징지워진다. 상기 할로젠화 폴리실란을 제조하는 방법은 낮은 수소 함량을 사용하고, 특히 플라즈마 방전에 관한 낮은 전력 밀도를 사용하는 것에 의해 특징지워지는데, 이에 의해 특히 가용성의 할로젠화 폴리실란을 생산을 가능하게 한다.

대표도 - 도3



(72) 발명자

리폴드, 겔드

독일, 04179 레이프지그, 오토-슈미드트-슈트라쎄
45

델트슈, 루멘

독일, 04319 레이프지그, 바우메이스터-퀸터-슈트
라쎄 7

모세니-알라, 세예드-자바드

독일, 06766 비터펠드-볼펜, 프레이허-봄-스테인
슈트라쎄 5

명세서

청구범위

청구항 1

치환체들이 할로젠으로 구성되어 있거나 할로젠과 수소로 구성된, 각각이 적어도 하나의 직접적인 Si-Si 결합을 가지며 그 조성에 있어서, 치환체 대 실리콘의 원자비가 적어도 1:1인 순 화합물 또는 화합물들로 이루어진 혼합물인 할로젠화 폴리실란에 있어서,

- 상기 할로젠은 염소이며,
- 상기 폴리실란의 수소 함유율은 2 원자-% 미만이며,
- 전체 생성 혼합물에 대한 n이 2-6인 실리콘 원자를 갖는 단쇄 분획의 분지점들(branching points)의 함유율은 1% 미만이며,
- I_{100} 이 100 cm^{-1} 에서의 라만 세기(Raman intensity)를 나타내고, I_{132} 가 132 cm^{-1} 에서의 라만 세기를 나타내는, I_{100}/I_{132} 가 1 초과인 라만 분자 진동 스펙트럼을 가지며,
- ^{29}Si -NMR 스펙트럼에서, +15 ppm 내지 -7 ppm의 범위에서 현저한 생성물 신호들을 갖는 것을 특징으로 하는 할로젠화 폴리실란.

청구항 2

치환체들이 할로젠으로 구성되어 있거나 할로젠과 수소로 구성된, 각각이 적어도 하나의 직접적인 Si-Si 결합을 가지며 그 조성에 있어서, 치환체 대 실리콘의 원자비가 적어도 1:1인 순 화합물 또는 화합물들로 이루어진 혼합물인 할로젠화 폴리실란에 있어서,

- 상기 할로젠은 브롬이며,
- ^{29}Si -NMR 스펙트럼에서, -10 ppm 내지 -42 ppm, -48 ppm 내지 -52 ppm 또는 -65 ppm 내지 -96 ppm에 이르는 화학적 이동 범위에서 현저한 생성물 신호를 갖는 것을 특징으로 하는 할로젠화 폴리실란.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 할로젠화 폴리실란은 110 cm^{-1} 내지 130 cm^{-1} , 170 cm^{-1} 내지 230 cm^{-1} , 450 cm^{-1} 내지 550 cm^{-1} 및 940 cm^{-1} 내지 1000 cm^{-1} 에서 통상적인 라만 세기들을 갖는 것을 특징으로 하는 할로젠화 폴리실란.

청구항 4

치환체들이 할로젠으로 구성되어 있거나 할로젠과 수소로 구성된, 각각이 적어도 하나의 직접적인 Si-Si 결합을 가지며 그 조성에 있어서, 치환체 대 실리콘의 원자비가 적어도 1:1인 순 화합물 또는 화합물들로 이루어진 혼합물인 할로젠화 폴리실란에 있어서,

- 상기 할로젠은 불소이며,
- ^{29}Si -NMR 스펙트럼에서, 8 ppm 내지 -30 ppm 또는 -45 ppm 내지 -115 ppm의 화학적 이동 범위에서 현저한 생성물 신호들을 가지고,

상기 할로젠화 폴리실란은 n이 6 이상인 실리콘 원자를 갖는 장쇄를 함유하는 것을 특징으로 하는 할로젠화 폴리실란.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 할로젠화 폴리실란은 180 cm^{-1} 내지 225 cm^{-1} , 490 cm^{-1} 내지 550 cm^{-1} 및 900 cm^{-1} 내지 980 cm^{-1} 에서 통상적인 라만 세기들을 갖는 것을 특징으로 하는 할로젠화 폴리실란.

청구항 6

치환체들이 할로젠으로 구성되어 있거나 할로젠과 수소로 구성된, 각각이 적어도 하나의 직접적인 Si-Si 결합을 가지며 그 조성에 있어서, 치환체 대 실리콘의 원자비가 적어도 1:1인 순 화합물 또는 화합물들로 이루어진 혼합물인 할로젠화 폴리실란에 있어서,

a) 상기 할로젠은 요오드이며,

b) 이의 ^{29}Si -NMR 스펙트럼에서, -20 ppm 내지 -55 ppm , -65 ppm 내지 -105 ppm 또는 -135 ppm 내지 -181 ppm 의 화학적 이동 범위에서 현저한 생성물 신호들을 갖는 것을 특징으로 하는 할로젠화 폴리실란.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 할로젠화 폴리실란은 95 cm^{-1} 내지 120 cm^{-1} , 130 cm^{-1} 내지 140 cm^{-1} , 320 cm^{-1} 내지 390 cm^{-1} 및 480 cm^{-1} 내지 520 cm^{-1} 에서 통상적인 라만 세기들을 갖는 것을 특징으로 하는 할로젠화 폴리실란.

청구항 8

제 2 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리실란의 수소 함유율은 1 원자-% 미만인 것을 특징으로 하는 할로젠화 폴리실란.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 폴리실란은 몇 개의 다른 할로젠들로 구성된 할로젠 치환체들을 함유하는 것을 특징으로 하는 할로젠화 폴리실란.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 할로젠화 폴리실란은 긴 선형 사슬들을 함유하는 것을 특징으로 하는 할로젠화 폴리실란.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 할로젠화 폴리실란의 원료 혼합물의 골격 사슬의 평균 크기는 $n = 8$ 내지 20인 것을 특징으로 하는 할로젠화 폴리실란.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

상기 할로젠화 폴리실란은 고체인 것을 특징으로 하는 할로젠화 폴리실란.

청구항 13

플라즈마 방전의 발생 하에서 할로실란을 수소와 반응시켜 제 1 항에 따른 할로젠화 폴리실란을 제조하는 방법에 있어서,

상기 방법은 1:0 내지 1:2의 할로실란 대 수소의 혼합물 비율과 상기 플라즈마 방전에 대하여, 10 Wcm^{-3} 미만의

에너지 밀도로 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

사용된 할로실란 1 당량당 에너지 입력은 할로실란 1 몰당 850 내지 1530 kJ인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 15

제 13 항 또는 제 14 항에 있어서,

상기 할로겐화 폴리실란이 증착되는 반응기 부분들은 -70℃ 내지 300℃의 온도에서 유지되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 치환체들이 할로젠만으로 구성되어 있거나 할로젠과 수소로 구성된, 각각이 적어도 하나의 직접적인 Si-Si 결합을 가지며 그 조성에 있어서, 치환체:실리콘의 원자비가 적어도 1:1인 순 화합물 또는 화합물들로 이루어진 혼합물인 할로겐화 폴리실란에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 이러한 종류의 염화 폴리실란류는 종래 기술에 공지되어 있다[참고문헌: DE 10 2005 024 041 A1; DE 10 2006 034 061 A1; WO 2008/031427 A2; WO 81/03168; US 2005/0142046 A1; M. Schmeisser, P. Voss "Ueber das

Siliciumdichlorid $[\text{SiCl}_2]_x$, Z. anorg. allg. Chem. (1964) 334, 50-56 (Schmeisser, 1964); US 2007/0078252 A1; DE 31 26 240 C2; UK 703,349]. 한편, 상기 염화 폴리실란류는 상대적으로 고온(700℃ 초과)에서 환원제를 사용하거나 사용하지 않고 증기 형태의 클로로실란류를 가열하여 순수한 가열 반응에서 제조될 수 있다(Schmeisser, 1964). 수득된 염화 폴리실란류는 흐린 황색 내지 황색이 도는 밝은 갈색의 희미한 색채를 갖는다(Schmeisser, 1964; "약간 녹황색, 유리질-유사의 고중합체"). 분광 조사에 따르면 순전히 열적으로 생성된 이러한 폴리실란류는 단쇄, 분지 및 사이클릭 분자들의 비율이 높다는 것을 보여주고 있다. 또한, 수득된 혼합물은 생성 조건(아주 고온)으로 인해 AlCl_3 로 심하게 오염되어 있다.

[0003] GB 702,349는 실리콘 합금이 염소 기체와 190 내지 250℃에서 반응하는 경우, 염화 폴리실란류의 혼합물이 기체 스트림(stream)으로부터 응축된다는 것을 개시하고 있다. 이러한 혼합물들의 평균 분자량은 상대적으로는 낮은데, 이는 증류시에 상기 실란류의 2% 정도만이 6을 초과하는 n을 갖기 때문이다.

[0004] DE 31 26 240 C2는 촉매와의 반응에 의하여 Si_2Cl_6 로 부터 염화 폴리실란류를 습식의 화학적으로 제조하는 제조를 기술하고 있다. 수득된 혼합물들은 여전히 촉매를 함유하고 있으며, 따라서 유기 용매들로 세척하여 미량의 이 용매와 촉매가 잔류한다. 또한, 이와 같은 방식으로 수득된 PCS는 강하게 분지되어 있다. 다른 습식-화학적 방법들은 US 2007/0078252 A1에 제시되어 있다:

[0005] 1. 할로젠화 아릴로리고실란(aryloligosilane)류는 나트륨으로 환원되고 이어서 HCl/AlCl_3 방향족류를 사용하여 분해된다.

[0006] 2. 아릴화된 H-실란류를 전이 금속-촉매화 탈수소 중합하고 이어서 HCl/AlCl_3 로 탈아릴화(dearylation)한다.

[0007] 3. $(\text{SiCl}_2)_5$ 를 TBAF(Bu_4NF)로 음이온 촉매 개환 중합(ROP)한다.

[0008] 4. $(\text{SiAr}_2)_5$ 를 TBAF 또는 Ph_3SiK 로 개환 중합하고 이어서 HCl/AlCl_3 로 탈아릴화한다.

[0009] 이 모든 방법들을 이용하여, 용매/촉매로 오염된 PCS가 다시 한번 더 수득된다.

[0010] H. Stueger, P. Lassacher, E. Hengge, Zeitschrift fuer allgemeine und anorganische Chemie 621 (1995) 1517-1522에서, $\text{Si}_5\text{Br}_9\text{H}$ 가 헵탄에서 $\text{Hg}(\text{tBu}_2)$ 와 함께 끓여 반응시켜 해당 비스-시클로펜타-실란(bis-cyclopenta-silane) $\text{Si}_{10}\text{Br}_{18}$ 으로 전환된다. 또한, 다양한 용매에서 $\text{Si}_5\text{Ph}_9\text{Br}$ 의 나프틸리튬(naphthyllithium) 또는 K 또는 Na/K와의 고리 결합은 HBr/AlBr_3 과 이후 할로젠화하여 수행될 수 있다.

[0011] 또한, 플라즈마-화학적 공정에 의한 이런 종류의 할로젠화 폴리실란류의 생성은 공지되어 있다. 예를 들면, DE 10 2005 024 041 A1은 할로실란류로부터 실리콘의 제조 공정으로서, 상기 할로실란은 제 1 단계에서 플라즈마 방전 발생으로 할로젠화 폴리실란으로 전환되고, 이후 제 2 단계에서 가열로 인해 분해되어 실리콘을 생성하는 생성방법에 관한 것이다. 이 공지된 방법에 있어서, 플라즈마 발생과 연계하여 높은 에너지 밀도(10 Wcm^{-3} 초과)가 이용되고, 최종 생성물이 그다지 치밀하지 않은 밀랍 백색 내지 황갈색 또는 갈색 고체이다. 분광 조사에 따르면 수득된 최종 생성물은 상대적으로 높은 교차결합도를 갖는 것으로 나타났다. 사용된 고 에너지 밀도로 인해 높은 몰 중량의 생성물이 생성되며, 이로부터 불용성과 낮은 용융성이 나타난다.

[0012] 또한, WO 81/03168은 PCS가 미량 부산물로 형성되는 HSiCl_3 의 고압 플라즈마 합성 공정을 기술하고 있다. 이러한 PCS는 극히 높은 기체 온도에서 생성되기 때문에, 상대적으로 단쇄이며 강하게 분지되어 있다. 또한, 이러한 PCS는 수소화 조건(HSiCl_3 합성!)으로 인하여, 수소 함유율이 높다. US 2005/0142046 A1은 상압의 SiCl_4 에서 무음 전기 방전(silent electric discharge)에 의한 PCS 생성을 기술하고 있다. 저자가 몇 개의 반응기들을 직렬로 연결하여 SiH_4 내지 Si_2H_6 및 Si_3H_8 의 선택적 반응을 보여주는 바와 같이 단쇄 폴리실란류만 형성된다. 이 상황은 주 구성물로서 SiCl_4 와 함께 기체 및 액체 PCS가 수득되는 유사한 반응이 기술되어 있는 DE 10 2006 034 061 A1에 따른 것과 유사하다(페이지 3, [00161]). 저자들은 직렬로 연결된 몇 가지 반응기들을 사용하여 상기 PCS의 분자량이 얼마나 증가될 수 있는지를 기술한다고 하지만, 분해되지 않고 기상으로 전환될 수 있는 물질을 수득하는 것만 가능하다. 또한, 이 상황은 수득된 모든 PCS 혼합물들에 대한 증류를 고찰하고 있는 저자들에 의하여 청구의 범위에 표현되어 있다.

- [0013] 염화 폴리실란류 이외에, 다른 할로겐화 폴리실란류 Si_xX_y ($\text{X} = \text{F}, \text{Br}, \text{I}$)도 종래 기술에 공지되어 있다.
- [0014] H. Hengge, G. Olbrich, Monatshefte fuer Chemie 101 (1970) 1068-1073은 판상 구조(sheet structure)의 $(\text{SiF})_x$ 를 갖는 중합체의 생성을 기술하고 있다. 판상 구조 중합체 $(\text{SiCl})_x$ 또는 $(\text{SiBr})_x$ 는 ICl 또는 IBr 과 반응시켜 CaSi_2 로부터 수득된다. 이후 할로겐 교환은 SbF_3 을 이용하여 수행된다. 그러나, Si 층 구조의 부분적인 분해(degradation)가 발생한다. 이로 인한 생성물은 CaSi_2 의 화학양론을 기준으로 CaCl_2 의 양을 함유하고 있으며, 이는 세척되어 없어지지 않는다.
- [0015] 폴리플루오로실란 $(\text{SiF}_2)_x$ 의 생성은 예를 들면, M. Schmeisser, Angewandte Chemie 66 (1954) 713-714에 기술되어 있다. SiBr_2F_2 는 에테르에서 마그네슘과 반응하여 황색의 고 중합체 $(\text{SiF}_2)_x$ 를 생성한다. $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{22}$, $(\text{SiBr})_x$ 및 $\text{Si}_{10}\text{Br}_{16}$ 과 같은 화합물들은 ZnF_2 로 재할로겐화되어 해당 불소물을 생성할 수 있다. $(\text{SiF}_2)_x$ 의 표준 생성방법은 예를 들면, P.L. Timms, R.A. Kent, T.C. Ehlert, J.L. Margrave, Journal of the American Chemical Society 87 (1965) 2824-2828에 제시되어 있다. 이 문헌에서, $(\text{SiF}_2)_x$ 는 1150°C 및 0.1 내지 0.2 torr의 실리콘 상에 SiF_4 를 가하여 생성되고 이로 인해 생성된 SiF_2 를 -196°C 에서 냉동시켜 이후 해동하는 동안에 중합한다. 무색 내지 옅은 황색의 플라스틱 중합체는 진공중의 200 내지 350°C 로 가열하면 해동되고 SiF_4 로부터 적어도 $\text{Si}_{14}\text{F}_{30}$ 의 퍼플루오르화된 실란류를 방출한다. 실리콘이 풍부한 중합체 $(\text{SiF})_x$ 는 잔류하게 되며, $400 \pm 10^\circ\text{C}$ 에서 격렬하게 분해되어 SiF_4 및 Si를 생성하게 된다. 상기 저급 퍼플루오로폴리실란류는 분획 응축에 의해 95%를 초과하는 순도로 분리될 수 있는 갖는 무색의 액체 또는 결정질 고체이다.
- [0016] 미량의 2차 또는 3차 아민류는 퍼플루오로실란류의 중합을 촉매한다. FI 82232 B는 더 고온에서의 반응을 개시하고 있다. SiF_4 는 Ar-플라즈마 화염에서 Si와 반응하여 SiF_2 를 생성한다(0.8 : 1 mol, 70% SiF_2 함유율).
- [0017] A. Besson, L. Fournier, Comptes rendus 151 (1911) 1055-1057에 따라 단쇄 퍼브롬화 폴리실란류가 형성된다. 기체 상태 HSiBr_3 에서 전기 방전하면 SiBr_4 , Si_2Br_6 , Si_3Br_8 및 $\text{Si}_4\text{Br}_{10}$ 을 생성한다.
- [0018] K. Hassler, E. Hengge, D. Kovar, Journal of molecular structure 66 (1980) 25-30은 $(\text{SiPh}_2)_4$ 를 AlBr_3 촉매 하에서 HBr 과 반응시켜 사이클로- Si_4Br_8 를 제조한다. H. Stueger, P. Lassacher, E. Hengge, Zeitschrift fuer allgemeine und anorganische Chemie 621 (1995) 1517-1522에서는, $\text{Si}_5\text{Br}_9\text{H}$ 가 헵탄에서 $\text{Hg}(\text{tBu}_2)$ 와 함께 끓여 반응되어 해당 비스-시클로펜타-실란(bis-cyclopenta-silane) $\text{Si}_{10}\text{Br}_{18}$ 으로 전환된다. 또한, 다양한 용매에서 $\text{Si}_5\text{Ph}_9\text{Br}$ 의 나프틸리튬(naphthyllithium) 또는 K 또는 Na/K와의 고리화는 HBr/AlBr_3 과 이후 할로겐화하여 수행될 수 있다.
- [0019] 한편, 고분자 실리콘 서브-브롬화물은 M. Schmeisser, Angewandte Chemie 66 (1954) 713-714에 따라 에테르에서 SiBr_4 를 마그네슘과 반응시켜 황색 고체 $(\text{SiBr})_x$ 의 형태로 제조될 수 있는 반면에, 다른 한편으로는 $(\text{SiBr})_x$ 에 더하여 1150°C 에서 SiBr_4 를 원소 Si상에서 반응시키면 Si_2Br_6 뿐만 아니라 $\text{Si}_{10}\text{Br}_{16}$ 과 같은 다른 올리고실란류를 생성한다.
- [0020] 또한, DE 955414 B는 고온에서의 반응을 개시하고 있다. 증기 형태의 SiBr_4 또는 Br_2 를 1000 내지 1200°C 의 진공에서 실리콘 그릿(silicon grit)을 관통하면, 약간의 Si_2Br_6 가 생성되는 것 이외에 주로 $(\text{SiBr}_2)_x$ 가 형성된다.
- [0021] THF 또는 DME에서의 Bu_4NF 의 작용에 의한 사이클로- $\text{Si}_5\text{Br}_{10}$ 및 사이클로- Si_5I_{10} 의 개환 중합이 US 2007/0078252 A1에 청구되어 있다.
- [0022] 예를 들면, E. Hengge, D. Kovar, Angewandte Chemie 93 (1981) 698-701 또는 K. Hassler, U. Katzenbeisser, Journal of organometallic chemistry 480 (1994) 173-175는 단쇄 페리오디네이트(periodinated) 폴리실란류의 생성에 관하여 보고하고 있다. AlI_3 촉매하에서 페닐시클로실란류 $(\text{SiPh}_2)_n$ ($n = 4$ 내지 6) 또는 Si_3Ph_8 을 HI와 반응시키면, 페리오디네이트 시클로실란류 $(\text{SiI}_2)_n$ ($n = 4$ 내지 6) 또는 Si_3I_8 이 형성된다. M. Schmeisser, K. Friederich, Angewandte Chemie 76 (1964) 782는 페리오디네이트 폴리실란류의 제조에 대한 다양한 경로를 기술하고 있다. SiI_4 증기를 고진공의 800 내지 900°C 에서 원소 실리콘 상에 통과시키면 $(\text{SiI}_2)_x$ 가 약 1%의

수율로 생성된다. 동일한 조건하에서 SiI_4 를 열분해시키면 열분해-민감하고 벤젠에 용해성인 동일한 생성물을 생성한다. 고진공에서 SiI_4 증기에 대해 글로우 방전을 일으키는 작용으로, 모든 종래 용매들에 불용성인 $(\text{SiI}_{2.2})_x$ 조성의 무정형 황-적색이 도는 실리콘 서브-요오드화물 고체가 60 내지 70%의 수율로 수득된다(SiI_4 기준). 이 물질을 고진공의 220 내지 230℃에서 열분해시키면 짙은 적색의 $(\text{SiI}_2)_x$ 를 생성하고, 동시에 SiI_4 및 Si_2I_6 를 형성하게 된다. 이렇게 수득된 화합물 $(\text{SiI}_2)_x$ 의 화학적 특성은 벤젠에서의 용해도를 제외하고는 일치한다. 고진공의 350℃에서 $(\text{SiI}_2)_x$ 를 열분해하면 SiI_4 , Si_2I_6 및 오렌지-적색의 $(\text{SiI})_x$ 조성의 부서지기 쉬운 고체를 생성하게 된다. $(\text{SiI}_2)_x$ 는 -30℃에서 +25℃ 사이에서 염소 또는 브롬과 반응하여 $(\text{SiClI})_x$ 및 $(\text{SiBrI})_x$ 와 같은 벤젠-용해성 혼합된 실리콘 서브할로젠화물을 생성한다. 더 높은 온도에서는 Si-Si 사슬들이 염소 또는 브롬을 요오드로 동시에 완전히 치환하여 쪼개진다. $\text{Si}_n\text{X}_{2n+2}$ 유형의 화합물들($\text{X} = \text{Cl}$ 에 대하여 $n = 2$ 내지 6, $\text{X} = \text{Br}$ 에 대하여 $n = 2$ 내지 5)이 수득된다. $(\text{SiI}_2)_x$ 는 90 내지 120℃의 폭약튜브(bomb tube)에서 요오드와 완전히 반응하여 SiI_4 및 Si_2I_6 를 생성한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0023] 본 발명은 특히 용해성이고 부서지기 쉬운 상기 언급된 유형의 할로젠화 폴리실란을 생성하는 과제를 기초로 한다. 또한, 상기 할로젠화 폴리실란의 생성방법이 제공된다.

과제의 해결 수단

[0024] 제 1 실시예에 따라, 상기 언급된 유형의 할로젠화 폴리실란에 대하여, 본 과제는 하기와 같이 해결된다:

[0025] a) 할로젠은 염소이다,

[0026] b) 폴리실란의 수소 함유율은 2 원자-% 미만이다,

[0027] c) 폴리실란은 임의의 단쇄 분지 사슬들 및 고리들을 거의 함유하지 않으며, 전체 생성 혼합물에 대한 단쇄 분지의 분지점들(branching points)의 함유율은 1% 미만이다,

[0028] d) I_{100} 이 100 cm^{-1} 에서의 라만 세기(Raman intensity)를 나타내고, I_{132} 가 132 cm^{-1} 에서의 라만 세기를 나타내는, I_{100}/I_{132} 가 1 초과인 라만 분자 진동 스펙트럼을 가지며, 그리고

[0029] e) ^{29}Si -NMR 스펙트럼에서, 이의 현저한 생성물 신호는 +15 ppm 내지 -7 ppm의 화학적 이동 범위에 있다.

[0030] 본 발명의 제 2 실시예에서, 상기 언급된 유형의 할로젠화 폴리실란에 대하여, 상기 언급된 과제는 하기와 같이 해결된다:

[0031] a) 할로젠은 브롬이다, 그리고

[0032] b) ^{29}Si -NMR 스펙트럼에서, 이의 현저한 생성물 신호는 -10 ppm 내지 -42 ppm, -48 ppm 내지 -52 ppm 및/또는 -65 ppm 내지 -96 ppm의 화학적 이동 범위에 있다.

[0033] 바람직하게는, 상술한 할로젠화 폴리실란은 110 cm^{-1} 내지 130 cm^{-1} , 170 cm^{-1} 내지 230 cm^{-1} , 450 cm^{-1} 내지 550 cm^{-1} 및 940 cm^{-1} 내지 1000 cm^{-1} 에서 통상적인 라만 세기들을 갖는다.

[0034] 바람직하게는, 이 폴리실란의 수소 함유율은 4 원자-% 미만이다.

[0035] 본 발명의 제 3 실시예에서, 상기 언급된 과제는 본 발명에 따라 하기와 같이 해결된다:

[0036] a) 할로젠은 불소이다, 그리고

[0037] b) 이의 ^{29}Si -NMR 스펙트럼에서, 8 ppm 내지 -30 ppm 및/또는 -45 ppm 내지 -115 ppm의 화학적 이동 범위에서 현저한 생성물 신호들을 갖는다.

- [0038] 바람직하게는, 이 불소화된 폴리실란은 약 180 cm^{-1} 내지 225 cm^{-1} , 약 490 cm^{-1} 내지 550 cm^{-1} 및 약 900 cm^{-1} 내지 980 cm^{-1} 에서 통상적인 라만 세기들을 갖는다.
- [0039] 바람직하게는, 이 폴리실란의 수소 함유율은 4 원자-% 미만이다.
- [0040] 본 발명의 제 4 실시예에서, 상기 언급된 과제는 본 발명에 따라 하기와 같이 해결된다:
- [0041] a) 할로젠은 요오드이다, 그리고
- [0042] b) 이의 ^{29}Si -NMR 스펙트럼에서, -20 ppm 내지 -55 ppm , -65 ppm 내지 -105 ppm 및/또는 -135 ppm 내지 -181 ppm 의 화학적 이동 범위에서 현저한 생성물 신호들을 갖는다.
- [0043] 바람직하게는, 이 요오드화된 폴리실란은 약 95 cm^{-1} 내지 120 cm^{-1} , 130 cm^{-1} 내지 140 cm^{-1} , 320 cm^{-1} 내지 390 cm^{-1} 및 480 cm^{-1} 내지 520 cm^{-1} 에서 통상적인 라만 세기들을 갖는다.
- [0044] 바람직하게는, 이 폴리실란의 수소 함유율은 4 원자-% 미만이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0045] 또한, 본 발명은 몇 개의 다른 할로젠들로 구성된 할로젠 치환체들을 함유하는 할로젠화 폴리실란에 관한 것이다.
- [0046] ^{29}Si NMR 스펙트럼은 펄스 시퀀스 zg30를 가지고 외부 표준으로서 테트라메틸실란(tetramethylsilane: TMS)에 대하여 기준된 Bruker DPX 250 유형의 250 MHz 기기상에서 기록되었다[$\delta(^{29}\text{Si}) = 0.0$]. 여기서 취득 매개변수들(acquisition parameters)은 다음과 같다: TD = 32k, AQ = 1.652 s, D1 = 10 s, NS = 2400, O1p = -40, SW = 400.
- [0047] 상기 라만 분자 진동 스펙트럼은 조절가능한 레이저 여기(T-사파이어 레이저, 아르곤 이온 레이저에 의해 펌핑됨) 및 공초점 라만 및 발광 현미경, 액체 질소-냉각 CCD 검출기, 실온과 동일한 측정 온도, 특히 514.53 nm 및 750 nm의 가시 스펙트럼 범위의 여기 파장에서 Dilor 사의 XY 800 분광계를 사용하여 측정되었다.
- [0048] 본 명세서에 사용된 단쇄라는 용어는 n이 Si 원자들이 서로 직접 결합되어 있는 숫자인, n = 2 내지 6인 화합물들에 관한 것이다. 그러므로, n이 6을 초과하는 중합체는 장쇄로 간주된다.
- [0049] "거의 없는(almost no)"은 혼합물이 2% 미만을 함유하는 것을 의미한다. "주로(mainly)"는 혼합물에서 적당한 구성물의 함유율이 50%를 초과하는 것을 의미한다.
- [0050] "골격 사슬"은 Si-Si 결합에 의하여 함께 연결된 화합물의 모든 실리콘 원자들을 포함한다.
- [0051] 본 발명에 따라 형성된 할로젠화 폴리실란은 상당히 "더 관대한" (에너지 밀도) 플라즈마 조건을 이용하여 생성된다. 그 결과, 상대적으로 높은 평균 사슬 길이(n = 9 내지 25)를 갖는, 생성된 폴리실란은 용이하게 용해가능하며 부서지기 쉽다.
- [0052] 상기 염화 폴리실란의 분지도는 분지도(degree of branching)는 ^{29}Si -NMR에 의하여 측정된다. 본 발명에 따른 공정을 이용하여 생성된 염화 폴리실란류는 분지된 단쇄 화합물들의 함유율이 낮으며, 이의 분지점들(branching points)은 1% 미만의 전체 혼합물의 비율을 나타내고 있다. 상기 분지들은 $\delta = -20$ 내지 -40 ppm 및 $\delta = -65$ 내지 -90 ppm 의 영역에 있는 ^{29}Si -NMR 스펙트럼에서 나타났다. 본 발명에 따른 염화 폴리실란류의 표준 ^{29}Si -NMR 스펙트럼에서, 이 영역들에서는 공명이 아주 조금만 또는 심지어 공명이 발생하지 않는데, 이는 예컨대, 높은 비율의 분지점들을 갖는 열적으로 생성된 염화 폴리실란류와 비교해보건대 분명히 구별되는 특징이다.
- [0053] 이는 후자의 염화 폴리실란류가 미분지 사슬들을 갖는 염화 폴리실란류보다 열역학적으로 더 바람직하며, 따라서 열적 반응으로 편향되게 형성되는 반면에, 열역학적 평형과는 떨어져서 발생하는 플라즈마 공정에 있어서, 열역학적으로 더 안정한 분지들은 덜 바람직하다는 사실과 연계되어 있다.
- [0054] 또한, 사이클로실란류의 함유율은 ^{29}NMR 및 라만 분광법에 의하여 측정되었으며, 작은 고리들(Si_4 , Si_5 , Si_6)의 함유율은 매우 낮다는 것을 알게 되었다.

- [0055] 또한, 본 발명에 따라 형성된 염화 폴리실란류는 1을 초과하는 I_{100}/I_{132} 의 라만 분자 진동 스펙트럼을 갖는다. 특히, 낮은 주파수 영역에 있어서, 95 내지 110 cm^{-1} 의 범위에서 강한 라만 신호들이 있는 반면에, 120 내지 135 cm^{-1} 의 범위에서 훨씬 약한 라만 세기들이 측정되었다.
- [0056] 순전히 열적으로 생성된 염화 폴리실란류는 1 미만의 I_{100}/I_{132} 비율을 갖는다.
- [0057] 이는 아래와 같이 설명될 수 있다. 사이클릭 염화 폴리실란류에 대해, 이론적인 양자-기계학적 계산은 120 cm^{-1} 및 135 cm^{-1} 사이에서 특히 집중적인 특징 모드들을 보인다. 이와 반대로, 선형 할로젠화 폴리실란류에 대한 그러한 계산은 이 영역에서 뚜렷한 모드들을 전혀 보이고 있지 않다. 이와 반대로, 선형 화합물들의 최저-주파수, 집중적인 모드들은 사슬 길이가 증가하여 더 작은 파수들(wavenumber)로 변위된다(displaced). 할로젠화 폴리실란류의 혼합물에서, 이들은 95 및 110 cm^{-1} 사이의 라만 밴드들로 나타난다. 그와 같은 정도로, I_{100}/I_{132} 기준은 사이클릭 또는 선형 분자들의 함유율에 대한 정보로 제공한다.
- [0058] 본 발명에 따라 생성된 할로젠화 폴리실란은 많은 용매들에 용해될 수 있어서, 생산용으로 사용된 반응기로부터 용이하게 제거된다는 점에서 더 특징된다. 특히, 본 발명에 따라 형성된 할로젠화 폴리실란은 SiCl_4 , 벤젠, 톨루엔, 파라핀 등과 같은 불활성 용매들에서, 그리고 실온 및 냉각되고 뜨겁거나 끓는 용매들에서 양호한 용해도를 갖는다. 이는 그러한 용매들에 전혀 용해되지 않거나 약한 정도로만 용해될 수 있는 상기 언급된 발간물 DE 10 2005 024 041 A1에 따라 생성된 할로젠화 폴리실란과는 대비되는 것이다.
- [0059] 본 발명에 따른 할로젠화 폴리실란은 그 치환체들이 할로젠 또는 할로젠 및 수소만으로 구성된다는 점에서 바람직하게 특징된다.
- [0060] 바람직하게는, 본 발명에 따라 형성된 할로젠화 폴리실란은 주로 장쇄를 갖는다(평균: $n = 8$ 내지 20).
- [0061] 또한, 본 발명에 따라 형성된 할로젠화 폴리실란은 생성된 폴리실란 원료 혼합물이 더 작은 평균 사슬 길이를 갖는다는 점에서 상기 언급된 종래 기술의 플라즈마-화학적으로 생성된 폴리실란과는 상이하다. 따라서, 할로젠화 폴리실란의 결과 원료 혼합물의 평균 사슬 길이(골격 사슬의 평균 크기)는 바람직하게는 $n = 8$ 내지 20이다. 상기 단쇄 폴리실란류를 증류한 이후에, n 은 바람직하게는 15 내지 25이다.
- [0062] 종래 기술에 대한 다른 구별되는 기준은 본 발명에 따른 할로젠화 폴리실란은 낮은 수소 함유율(2 원자-% 미만 또는 4 원자-% 미만)을 가지며, 특히 1 원자-% 미만의 수소를 함유한다는 것이다.
- [0063] 또한, 본 발명에 따른 폴리실란은 플라즈마 공정에서 생성되기 때문에, 도핑제/금속 및 용매를 사용한 오염에 대하여 고순도로서, 이는 폴리실란류의 습식-화학적 생성방법과 비교하여 다른 구별되는 특징으로서, 앞서 언급된 방법들에서는, 미량의 용매들과 금속-염 유형의 시약들이 생성물에 항상 잔류하기 때문이다. 특히, 본 발명에 따른 플라즈마 공정에서 수득된 고순도 폴리실란은 광전지에의 이용을 위한 요건을 충족한다, 즉, 광전지 등급이다.
- [0064] 상기 할로젠화 폴리실란은 고도로 점성 내지 고체이다. 염화 폴리실란으로서, 녹색 내지 밝은 오렌지 또는 적갈색을 가지며, 브롬화 폴리실란으로서 무색 내지 황색이다.
- [0065] 또한, 상기 언급된 과정은 플라즈마 방전이 1:0 내지 1:2의 할로실란 대 수소의 혼합물 비율을 사용하고, 플라즈마 방전에 대하여 10 Wcm^{-3} 미만의 에너지 밀도를 가진다는 점에서 특징되는 플라즈마 방전의 발생과 함께 할로실란을 수소와 반응시켜 상기 언급된 유형의 할로젠화 폴리실란의 제조방법에 의하여 해결된다.
- [0066] 본 발명에 따른 방법은 플라즈마 방전에 대하여 10 Wcm^{-3} 미만의 에너지 밀도에서 반사된다는 점에서, 종래 기술에서보다 "더 관대한" 플라즈마 조건을 채용한다는 점에서 특징된다. 따라서, 종래 기술의 플라즈마-화학적 공정은 10 Wcm^{-3} 을 초과하는 에너지 밀도들을 채용하는 반면에, 본 발명에 따른 공정은 바람직하게는 0.2 내지 2 Wcm^{-3} 의 에너지 밀도를 갖는다.
- [0067] 에너지 밀도는 기체 방전시의 전원 입력을 여기서 기체 부피로 나눈 값을 의미한다.
- [0068] 또한, 본 발명에 따른 공정은 종래 기술에 비하여 시작 혼합물에 수소를 함유하는 비율이 더 적다는 점에서 특징된다. 따라서, 1:0 내지 1:2의 할로실란 대 수소의 혼합 비율이 본 발명에 따라 채용되어, 분해되는 할로실란

1 당량당 에너지 입력에 있어서 더 주목할 만한 감소가 있다. 이는 바람직하게는 할로실란 1 몰당 약 850 내지 1530 kJ이다.

- [0069] 본 발명에 따른 공정은 바람직하게는 0.8 내지 10 hPa의 압력 범위에서 수행된다. 일반적으로, 이 압력 범위는 저압 기체 방전에 대한 종래 기술(예컨대, DE 10 2005 024 041 A1)보다 더 높으며, 본 발명에 따른 공정에 있어서 플라즈마 방전(예를 들면, 고-전압 방전)에 대한 지원하는 조치들 없이 더 높은 압력들이 달성될 수 있는 반면에, 이는 종래 기술(DE 10 2005 024 041 A1)에서 명백히 필요하다는 점에서 결정적이다. 상기 언급된 지원 없이, 종래 기술에서는 1 hPa 미만의 압력에서 작업이 가능할 뿐이었다.
- [0070] 또한, 소기의 더 낮은 전원의 커플링-인(coupling-in)이 지원하는 조치 없이 본 발명에 따른 공정에서 달성된다. 따라서, 본 발명에 따른 공정에서, 점화는 100 W에서 문제없이 일어날 수 있다.
- [0071] 상기 언급한 바와 같이, 1:0 내지 1:2의 할로실란 대 수소의 혼합물 비율이 본 발명에 따른 공정에서 채용되는 반면에, 종래 기술의 플라즈마-화학적 공정에서는 이 혼합물 비율이 1:2 내지 1:20(DE 10 2005 024 041 A1; WO 81/03168)이다.
- [0072] 본 발명에 따른 공정이 수행되는 반응기의 온도에 관하여, 할로젠화 폴리실란이 증착되는 반응기 부분들은 바람직하게는 -70℃ 내지 300℃, 특히 -20℃ 내지 280℃의 온도에서 유지된다. 일반적으로, 반응기의 온도는 Si의 형성을 회피하기 위하여 상대적으로 낮게 유지된다.
- [0073] 본 발명에 따른 공정을 이용하여, 평균 13 내지 18 개의 Si 원자들을 갖는 분자들로 이루어진 생성 혼합물들이 바람직하게 생성될 수 있다.
- [0074] 본 발명에 따른 공정에 대하여, 예를 들면, 플라즈마 방전 생성을 위하여 전압 또는 교류 전자기장이 사용될 수 있다. 상대적으로 낮은 압력(수 hPa)에서 고-주파수 글로우 방전이 바람직하다.
- [0075] 본 발명에 따른 공정에 대해, 할로실란이 시작 물질로 사용된다. 본 발명에 따른 공정의 의미에서, 할로실란은 H_nSiX_{4-n} 유형($X = F, Cl, Br, I; n = 0$ 내지 3)의 화합물들 및 그 혼합물들을 의미한다. 그러나, 혼합된 할로젠 치환이 있는 할로실란류도 본 발명에 따른 공정에서 사용될 수 있다.
- [0076] 또한, 본 발명에 따른 공정에 사용된 기체 혼합물(할로실란 및 수소)은 불활성 기체로 희석될 수 있고/있거나 플라즈마 발생을 촉진하는 부가혼합물들을 함유할 수 있다. 그러나, 불활성 기체들의 부가혼합물은 본 발명에 따른 공정에서 절대적으로 필요한 것은 아니다.
- [0077] 본 발명에 따른 공정의 다른 실시예에서, 할로실란은 수소 스트림(stream)에 첨가되고, 이후 후자가 플라즈마 존을 통과하게 된다(원격 플라즈마). 이 경우에, 수소 기체와 할로실란 양쪽 모두는 불활성 기체로 희석될 수 있고/있거나 플라즈마 발생을 촉진하는 부가혼합물들을 함유할 수 있다. 또한, 상기 할로실란은 수소로 희석될 수 있다.
- [0078] 본 발명에 따른 공정에 있어서, 바람직하게는 플루오로실란류 또는 클로로실란류가 할로실란으로 사용된다. 특히 바람직한 시작 화합물은 $SiCl_4$ 이다.
- [0079] 상기 할로젠화 폴리실란의 생성에 있어서 할로실란 : 수소 부피 비율은 바람직하게는 1:0 내지 1:20, 더 바람직하게는 1:0 내지 1:2이다.
- [0080] 본 발명은 실시예들을 기초로 아래에 기술된다.

실시예 1

- [0081] 500 sccm H_2 및 500 sccm $SiCl_4$ 의 혼합물(1:1)이 석영 유리로 제작된 반응기로 공급되며, 공정 압력은 1.6 내지 1.8 hPa의 범위에서 일정하게 유지된다. 이후, 상기 기체 혼합물의 플라즈마 상태로의 전환은 고-주파수 방전에 의하여 이루어지며, 형성된 염화 폴리실란은 반응기의 냉각된(20℃) 석영 유리벽 상에 증착된다. 전원 입력은 400 W이다. 2 시간 후, 황색 내지 오렌지-황색의 생성물이 약간의 $SiCl_4$ 에서 용해되어 반응기로부터 제거된다. 진공하에서 상기 $SiCl_4$ 를 제거한 이후에, 91.9 g의 폴리실란이 오렌지-황색의 점성 덩어리의 형태로 잔류하게 된다.
- [0082] 평균 분자량은 빙점 강하법(cryoscopy)에 의하여 약 1700 g/mol로 측정되는데, 이는 염화 폴리실란 $(SiCl_2)_n$ 또

는 $\text{Si}_n\text{Cl}_{2n+2}$ 에 대한 값으로서, $(\text{SiCl}_2)_n$ 에 대한 약 $n=17$ 또는 $\text{Si}_n\text{Cl}_{2n+2}$ 에 대한 약 $n=16$ 의 평균 사슬 길이에 해당한다.

[0083] 생성 혼합물에서의 Si 대 Cl의 비율은 Mohr에 따른 염화물 적정에 의한 분해 이후에 $\text{Si}:\text{Cl}=1:2$ 로 측정된다(이는 실험(분석) 식 SiCl_2 에 해당한다).

[0084] 수소 함유율은 하기 ^1H -NMR 스펙트럼(도 1)에서 관찰될 수 있는 바와 같이, 0.0005 질량-%로서 1 질량-% 훨씬 미만이다(뿐만 아니라 1 원자-% 미만이다). 이에 대하여, 상기 용매의 적분은 $\delta=7.15$ ppm에서 상기 생성물의 적분은 $\delta=4.66$ ppm에서 비교된다. 용매 C_6D_6 의 함유율은 약 25 질량-%이며, 이의 중수소화도(degree of deuteration)는 99%이다.

[0085] 약 3.7 ppm, -0.4 ppm, -4.1 ppm 및 -6.5 ppm에서의 통상적인 ^{29}Si -NMR 이동은 하기 스펙트럼(도 2)으로부터 관찰될 수 있다. 이러한 신호들은 SiCl_3 말단기들(1차 Si 원자들)의 신호들에 통상적인, (1) 및 (2)에서의 이동 범위 및 SiCl_2 기들(2차 Si 원자들)의 신호들에 통상적인 (2)에서의 이동 범위 내에 있으며, 이들은 예를 들면, 선형 사슬들의 영역에서 링크들을 연결하는 것으로 존재한다.

[0086] 또한, 예컨대, 데카클로로이소테트라실란(decachloroisotetrasilane: 다른 것들 중에 $\delta = -32$ ppm), 도데카클로로네오펀타실란(dodecachloroneopentasilane: 다른 것들 중에 $\delta = -80$ ppm)과 같은 단쇄 분지 화합물들의 낮은 함유율은 다음 ^{29}Si -NMR 스펙트럼(도 2)로부터 볼 수 있다. 상기 ^{29}Si -NMR 스펙트럼을 통합하여, 단쇄 분지의 분지점들을 형성하는 실리콘 원자들의 전체 생성 혼합물에 대한 함유율은 0.6 질량-%이고 따라서 1 질량-% 미만이다.

[0087] 저-분자 사이클로실란류는 혼합물에서 검출될 수 없다. ^{29}Si -NMR 스펙트럼에서는, 이들은 $\delta = 5.8$ ppm(Si_4Cl_8), $\delta = -1.7$ ppm($\text{Si}_5\text{Cl}_{10}$), $\delta = -2.5$ ppm($\text{Si}_6\text{Cl}_{12}$)에서 뚜렷한 신호들을 보여야 하지만, 이들은 발견되지 않는다.

[0088] 염화 폴리실란의 통상적인 라만 분자 진동 스펙트럼은 아래에 나타나 있다(도 3). 상기 스펙트럼은 1을 초과하는 I_{100}/I_{132} 비율을 가진다, 즉 100 cm^{-1} 에서의 라만 세기(I_{100})는 132 cm^{-1} 에서의 것보다 눈에 띄게 더 높다. 열적으로 생성된 퍼클로로폴리실란 혼합물의 스펙트럼과 옥타클로로시클로테트라실란(octachlorocyclotetrasilane: Si_4Cl_8)의 계산된 스펙트럼은 비교를 위해 제공되며, 각각의 경우, 그 비율은 1 미만의 I_{100}/I_{132} 로 반전된다.

[0089] 또한, 이 다이어그램은 이론적 곡선의 부분을 예로서 보이고 있다. 이를 위해, 양자-화학적으로 계산된 모드들 [Hohenberg P, Kohn W. 1964. Phys. Rev. B 136:864-71; Kohn W, Sham LJ. 1965. Phys. Rev. A 140:1133-38, W. Koch and M.C. Holthausen, A Chemist's Guide to Density Functional Theory, Wiley, Weinheim, 2nd edn., 2000]은 실험적인 스펙트럼 분해능을 모사하는 대략적으로 모사하는 다중-로렌츠 피크 함수로 조절된다. 절대 세기에 대하여, 이론적인 곡선이 정규화되어 관찰을 위한 다이어그램에 잘 맞는다. 이론에서 피크들의 상대적인 크기들은 제 1 원리 계산으로부터 직접 유래한다. 이는 특정 세기들이 사이클릭 폴리실란류에 통상적이라는 것을 보여주는 것이다. 라만 스펙트럼의 데이터는 플라즈마-화학적으로 생성된 폴리실란 혼합물에서 사이클릭 폴리실란류의 더 낮은 함유율을 지적하게 되는데, 이는 NMR 데이터와 일치하는 것이다(상기 참조).

실시예 2

[0090] 300 sccm H_2 및 600 sccm SiCl_4 의 혼합물(1:2)이 석영 유리로 제작된 반응기로 공급되며, 공정 압력은 1.5 내지 1.6 hPa의 범위에서 일정하게 유지된다. 이후, 상기 기체 혼합물의 플라즈마 상태로의 전환은 고-주파수 방전에 의하여 이루어지며, 형성된 염화 폴리실란은 반응기의 냉각된(20°C) 석영 유리벽 상에 증착된다. 전원 입력은 400 W이다. 4 시간 후, 오렌지-황색의 생성물이 약간의 SiCl_4 에서 용해되어 반응기로부터 제거된다. 진공하에서 상기 SiCl_4 를 제거한 이후에, 187.7 g의 염화 폴리실란이 오렌지-황색의 점성 덩어리의 형태로 잔류하게 된다.

[0091] 평균 분자량은 빙점 강하법에 의하여 약 1400 g/mol로 측정되는데, 이는 염화 폴리실란 $(\text{SiCl}_2)_n$ 또는 $\text{Si}_n\text{Cl}_{2n+2}$ 에 대한 값으로서, $(\text{SiCl}_2)_n$ 에 대한 약 $n=14$ 또는 $\text{Si}_n\text{Cl}_{2n+2}$ 에 대한 약 $n=13$ 의 평균 사슬 길이에 해당한다.

- [0092] 생성 혼합물에서의 Si 대 Cl의 비율은 Mohr에 따른 염화물 적정에 의한 분해 이후에 Si:Cl=1:1.8로 측정된다(이는 실험(분석) 식 $\text{SiCl}_{1.8}$ 에 해당한다).
- [0093] 수소 함유율은 하기 ^1H -NMR 스펙트럼(도 4)에서 관찰될 수 있는 바와 같이, 1 질량-% 훨씬 미만이다(또한 1 원자-% 미만이다). 이에 대하여, 상기 용매의 적분은 $\delta=7.15$ ppm에서 상기 생성물의 적분은 $\delta=3.75$ ppm에서 비교된다.
- [0094] 용매 C_6D_6 의 함유율은 약 27 질량-%이며, 이의 중수소화도는 99%이다.
- [0095] 약 10.9 ppm, 3.3 ppm, -1.3 ppm 및 -4.8 ppm에서의 통상적인 ^{29}Si -NMR 이동은 하기 스펙트럼(도 5)으로부터 관찰될 수 있다. 이러한 신호들은 SiCl_3 말단기들(1차 Si 원자들)의 신호들에 통상적인, (1) 및 (2)에서의 이동 범위 및 SiCl_2 기들(2차 Si 원자들)의 신호들에 통상적인 (2)에서의 이동 범위 내에 있으며, 이들은 예를 들면, 선형 사슬들의 영역에서 링크들을 연결하는 것으로 존재한다.
- [0096] 예컨대, 데카클로로이소테트라실란(다른 것들 중에 $\delta = -32$ ppm), 도데카클로로네오펜타실란(다른 것들 중에 $\delta = -80$ ppm)과 같은 단쇄 분지 화합물들(이러한 신호들은 Si-Cl3 기들(3차 Si 원자들)의 신호에 통상적인 (3) 및 Si 치환체들(4차 Si 원자들)로만 이루어진 Si 기들의 신호에 통상적인 (4)에서의 이동 범위 내에 있다)의 낮은 함유율은 다음 ^{29}Si -NMR 스펙트럼(도 5)로부터 볼 수 있다. 상기 ^{29}Si -NMR 스펙트럼을 통합하여, 단쇄 분지의 상기 분지점들(Si-Cl 기들(4차 Si 원자들) 및 Si 치환체들(4차 Si 원자들)로만 된 Si 기들)을 형성하는 실리콘 원자들의 전체 생성 혼합물에 대한 함유율은 0.3 질량-%이고 따라서 1 질량-% 미만이다.
- [0097] 저-분자 사이클로실란류는 혼합물에서 검출될 수 없다. ^{29}Si -NMR 스펙트럼에서는, 이들은 $\delta = 5.8$ ppm(Si_4Cl_8), $\delta = -1.7$ ppm($\text{Si}_5\text{Cl}_{10}$), $\delta = -2.5$ ppm($\text{Si}_6\text{Cl}_{12}$)에서 스펙트럼이 이 영역에서 수많은 신호들을 갖는 것처럼 뚜렷한 신호들을 보여야 하지만, 스펙트럼에서는 확실히 확인될 수 없다.
- [0098] 약 -20 ppm에서의 피크는 용매 SiCl_4 로부터 유래한다.

실시예 3

- [0099] 200 sccm H_2 및 600 sccm SiCl_4 증기의 혼합물(1:3)이 석영 유리로 제작된 반응기로 공급되며, 공정 압력은 1.50 내지 1.55 hPa의 범위에서 일정하게 유지된다. 이후, 상기 기체 혼합물의 플라즈마 상태로의 전환은 고-주파수 방전에 의하여 이루어지며, 형성된 염화 폴리실란은 반응기의 냉각된(20℃) 석영 유리벽 상에 증착된다. 전원 입력은 400 W이다. 2 시간 9 분 후, 오렌지-황색의 생성물이 약간의 SiCl_4 에서 용해되어 반응기로부터 제거된다. 진공하에서 상기 SiCl_4 를 제거한 이후에, 86.5 g의 염화 폴리실란이 오렌지-황색의 점성 덩어리의 형태로 잔류하게 된다.
- [0100] 평균 분자량은 빙점 강하법에 의하여 약 1300 g/mol로 측정되는데, 이는 염화 폴리실란 $(\text{SiCl}_2)_n$ 또는 $\text{Si}_n\text{Cl}_{2n+2}$ 에 대한 값으로서, $(\text{SiCl}_2)_n$ 에 대한 약 $n=13$ 또는 $\text{Si}_n\text{Cl}_{2n+2}$ 에 대한 약 $n=12$ 의 평균 사슬 길이에 해당한다.
- [0101] 생성 혼합물에서의 Si 대 Cl의 비율은 Mohr에 따른 염화물 적정에 의한 분해 이후에 Si:Cl=1:1.7로 측정된다(이는 실험(분석) 식 $\text{SiCl}_{1.7}$ 에 해당한다).
- [0102] 수소 함유율은 하기 ^1H -NMR 스펙트럼(도 6)에서 관찰될 수 있는 바와 같이, 1 질량-% 훨씬 미만(0.0006%)이다(또한 1 원자-% 미만이다). 이에 대하여, 상기 용매의 적분은 $\delta=7.15$ ppm에서 상기 생성물의 적분은 $\delta=3.74$ ppm에서 비교된다. 용매 C_6D_6 의 함유율은 약 30 질량-%이며, 이의 중수소화도는 99%이다.
- [0103] 약 10.9 ppm, 3.3 ppm, -1.3 ppm 및 -4.8 ppm에서의 통상적인 ^{29}Si -NMR 이동 및 예컨대, 데카클로로이소테트라실란(다른 것들 중에 $\delta = -32$ ppm), 도데카클로로네오펜타실란(다른 것들 중에 $\delta = -80$ ppm)과 같은 단쇄 분지 화합물들(이러한 신호들은 Si-Cl3 기들(3차 Si 원자들)의 신호에 통상적인 (3) 및 Si 치환체들(4차 Si 원자들)로만 이루어진 Si 기들의 신호들에 통상적인 (4)에서의 이동 범위 내에 있다)의 낮은 함유율은 다음 ^{29}Si -NMR 스펙트럼(도 7)로부터 볼 수 있다.

[0104] 예컨대, 데카클로로이소테트라실란(다른 것들 중에 $\delta = -32$ ppm), 도데카클로로네오펜타실란(다른 것들 중에 $\delta = -80$ ppm)과 같은 단쇄 분자 화합물들(이러한 신호들은 Si-Cl3 기들(3차 Si 원자들)의 신호에 통상적인 (3) 및 Si 치환체들(4차 Si 원자들)로만 이루어진 Si 기들의 신호에 통상적인 (4)에서의 이동 범위 내에 있다)의 낮은 함유율은 다음 ^{29}Si -NMR 스펙트럼(도 7)로부터 볼 수 있다. 상기 ^{29}Si -NMR 스펙트럼을 통합하여, 단쇄 분획의 상기 분지점들(Si-Cl 기들(3차 Si 원자들) 및 Si 치환체들(4차 Si 원자들)로만 된 Si 기들)을 형성하는 실리콘 원자들의 전체 생성 혼합물에 대한 함유율은 전체 생성 혼합물에 대하여 0.6 질량-%이고 따라서 1 질량-% 미만이다.

[0105] 저-분자 사이클로실란류는 혼합물에서 검출될 수 없다. ^{29}Si -NMR 스펙트럼에서는, 이들은 $\delta = 5.8$ ppm(Si_4Cl_8), $\delta = -1.7$ ppm($\text{Si}_5\text{Cl}_{10}$), $\delta = -2.5$ ppm($\text{Si}_6\text{Cl}_{12}$)에서 스펙트럼이 이 영역에서 수많은 신호들을 갖는 것처럼 뚜렷한 신호들을 보여야 하지만, 스펙트럼에서는 확실히 확인될 수 없다.

[0106] 약 -20 ppm에서의 피크는 용매 SiCl_4 로부터 유래한다.

실시예 4

[0107] 300 sccm H_2 및 240 sccm SiBr_4 증기의 혼합물이 석영 유리로 제작된 반응기로 공급되며, 공정 압력은 0.8 hPa의 영역에서 일정하게 유지된다. 이후, 상기 기체 혼합물의 플라즈마 상태로의 전환은 고-주파수 방전에 의하여 이루어지며, 형성된 브롬화 폴리실란은 반응기의 냉각된(20°C) 석영 유리벽 상에 증착된다. 전원 입력은 400 W이다. 2 시간 후, 무색의 생성물이 약간의 SiCl_4 에서 용해되어 반응기로부터 제거된다. 진공하에서 벤젠을 제거한 이후에, 55.2 g의 브롬화 폴리실란이 결정들의 백색 걸쭉한 죽(mush) 형태로 잔류하게 된다.

[0108] 평균 분자량은 빙점 강하법에 의하여 약 1680 g/mol로 측정되는데, 이는 브롬화 폴리실란 $(\text{SiBr}_2)_n$ 또는 $\text{Si}_n\text{Br}_{2n+2}$ 에 대한 값으로서, $(\text{SiBr}_2)_n$ 에 대한 약 $n=9$ 또는 $\text{Si}_n\text{Br}_{2n+2}$ 에 대한 약 $n=8$ 의 평균 사슬 길이에 해당한다.

[0109] 생성 혼합물에서의 Si 대 Br의 비율은 Mohr에 따른 브롬화물 적정에 의한 분해 이후에 $\text{Si}:\text{Br}=1:2.3$ 으로 측정된다(이는 실험(분석) 식 $\text{SiBr}_{2.3}$ 에 해당한다).

[0110] 수소 함유율은 하기 ^1H -NMR 스펙트럼(도 8)에서 관찰될 수 있는 바와 같이, 1 질량-% 훨씬 미만(0.01%)이다(또한 1 원자-% 미만이다). 이에 대하여, 상기 용매의 적분은 $\delta=7.15$ ppm에서 상기 생성물의 적분은 $\delta=3.9$ ppm에서 비교된다. 용매 C_6D_6 의 함유율은 약 30 질량-%이며, 이의 중수소화도는 99%이다.

[0111] 통상적인 ^{29}Si -NMR 이동들(도 9)는 -15 ppm 내지 -40 ppm, -49 ppm 내지 -51 ppm 및 -72 ppm 내지 -91 ppm에 이르는 범위에서 나타난다.

[0112] 약 -90 ppm에서의 피크는 유리체(educt) SiBr_4 로부터 유래한다.

[0113] 상기 브롬화된 폴리실란의 통상적인 라만 분자 진동 스펙트럼은 아래에 도시되어 있다(도 10). 상기 스펙트럼은 약 110 cm^{-1} 내지 130 cm^{-1} , 170 cm^{-1} 내지 230 cm^{-1} , 450 cm^{-1} 내지 550 cm^{-1} 및 940 cm^{-1} 내지 1000 cm^{-1} 에서 통상적인 라만 세기들을 갖는다.

실시예 5

[0114] 100 sccm H_2 및 50 sccm SiF_4 기체의 혼합물이 반응기로 공급되며, 공정 압력은 1.2 hPa의 영역에서 일정하게 유지된다. 이후, 상기 기체 혼합물의 플라즈마 상태로의 전환은 고-주파수 방전에 의하여 이루어지며, 형성된 불소화 폴리실란은 반응기의 냉각된(20°C) 벽 상에 증착된다. 전원 입력은 100 W이다. 2 시간 후, 무색 내지 황색이 도는-베이지-백색 생성물이 시클로헥산에서 용해되어 반응기로부터 제거된다. 진공하에서 용매를 제거한 이후에, 0.8 g의 불소화 폴리실란이 백색 내지 황색이 도는-베이지 고체 형태로 잔류하게 된다.

[0115] 평균 분자량은 빙점 강하법에 의하여 약 2500 g/mol로 측정되는데, 이는 불소화 폴리실란 $(\text{SiF}_2)_n$ ($M=66.08$) 또는 $\text{Si}_n\text{F}_{2n+2}$ 에 대한 값으로서, $(\text{SiF}_2)_n$ 에 대한 약 $n=38$ 또는 $\text{Si}_n\text{F}_{2n+2}$ 에 대한 약 $n=37$ 의 평균 사슬 길이에 해당한다.

[0116] 수소 함유율은 하기 ^1H -NMR 스펙트럼(도 11)에서 관찰될 수 있는 바와 같이, 1 질량-% 훨씬 미만(0.01%)이다(또한 1 원자-% 미만이다).

[0117] 상기 불소화 폴리실란의 통상적인 ^{29}Si -NMR 이동들은 -4 ppm 내지 -25 ppm 및/또는 -50 ppm 내지 -80 ppm에 이르는 범위에서 나타난다.

[0118] 상기 불소화 폴리실란의 통상적인 라만 분자 진동 스펙트럼은 아래에 도시되어 있다(도 10). 상기 스펙트럼은 약 183 cm^{-1} 내지 221 cm^{-1} , 약 497 cm^{-1} 내지 542 cm^{-1} 및 약 900 cm^{-1} 내지 920 cm^{-1} 에서 통상적인 라만 세기들을 갖는다.

실시예 6

[0119] 60 sccm H_2 및 60 sccm SiI_4 증기의 혼합물이 석영 유리로 제작된 반응기로 공급되며, 공정 압력은 0.6 hPa의 영역에서 일정하게 유지된다. 이후, 상기 기체 혼합물의 플라즈마 상태로의 전환은 고-주파수 방전에 의하여 이루어지며, 형성된 요오드화 폴리실란은 반응기의 냉각된(20°C) 석영 유리벽 상에 증착된다. 전원 입력은 100 W이다. 2 시간 후, 붉은색이 황색 생성물이 시클로헥산에서 용해되어 반응기로부터 제거된다. 진공하에서 상기 시클로헥산을 제거한 이후에, 8 g의 요오드화 폴리실란이 붉은색이 도는-황색 내지 갈색이 도는 고체 형태로 잔류하게 된다.

[0120] 평균 분자량은 빙점 강하법에 의하여 약 2450 g/mol 로 측정되는데, 이는 요오드화 폴리실란 $(\text{SiI}_2)_n$ 또는 $\text{Si}_{n/2}\text{I}_{n+2}$ 에 대한 값으로서, $(\text{SiI}_2)_n$ 에 대한 약 $n=9$ 또는 $\text{Si}_{n/2}\text{I}_{n+2}$ 에 대한 약 $n=8$ 의 평균 사슬 길이에 해당한다.

[0121] 생성 혼합물에서의 Si 대 I의 비율은 $\text{Si:I}=1:2.3$ 으로 측정된다(이는 실험(분석) 식 $\text{SiI}_{2.3}$ 에 해당한다).

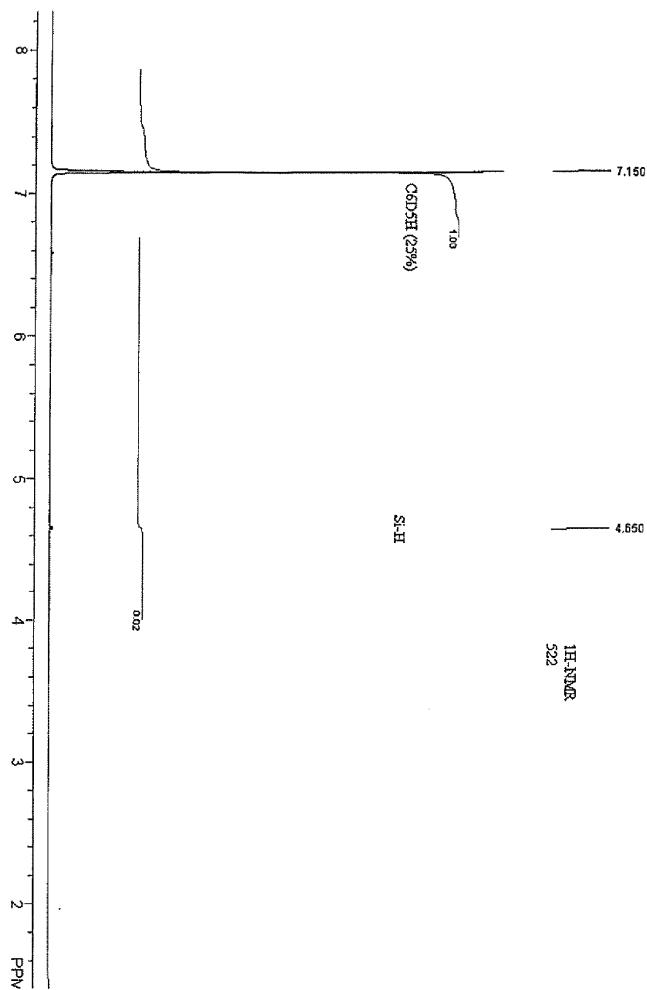
[0122] 수소 함유율은 1 질량-% 훨씬 미만이다(또한 1 원자-% 미만이다).

[0123] 상기 요오드화 폴리실란의 통상적인 ^{29}Si -NMR 이동들은 -28 ppm 내지 -52 ppm, -70 ppm 내지 -95 ppm 및/또는 -138 ppm 내지 -170 ppm에 이르는 범위에서 나타난다.

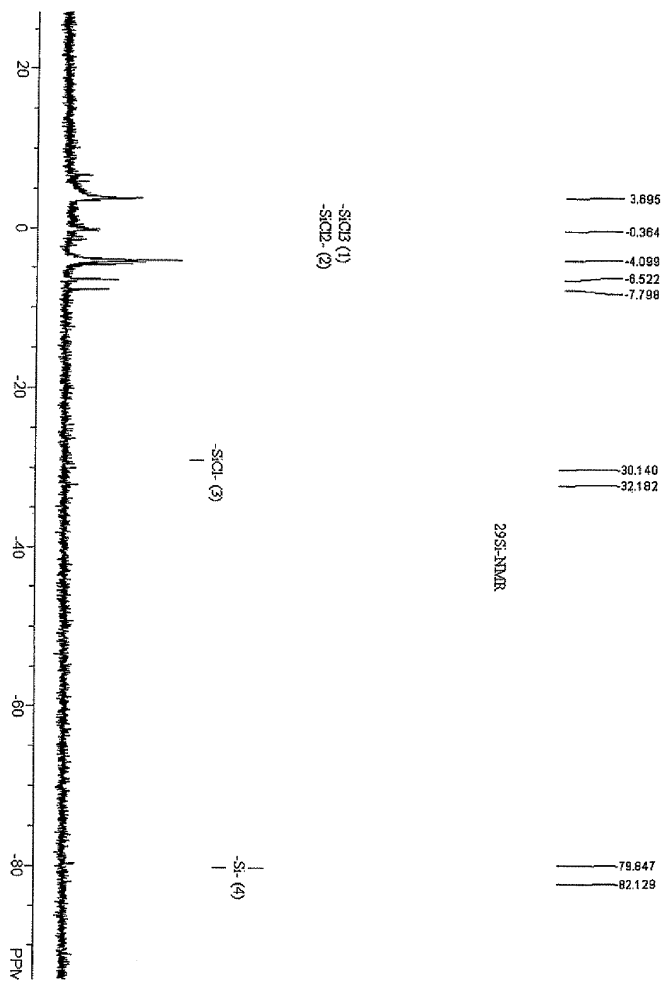
[0124] 상기 요오드화 폴리실란의 통상적인 라만 분자 진동 스펙트럼은 약 98 cm^{-1} 내지 116 cm^{-1} , 132 cm^{-1} 내지 138 cm^{-1} , 325 cm^{-1} 내지 350 cm^{-1} 및 490 cm^{-1} 내지 510 cm^{-1} 에서 통상적인 라만 세기들을 갖는다.

도면

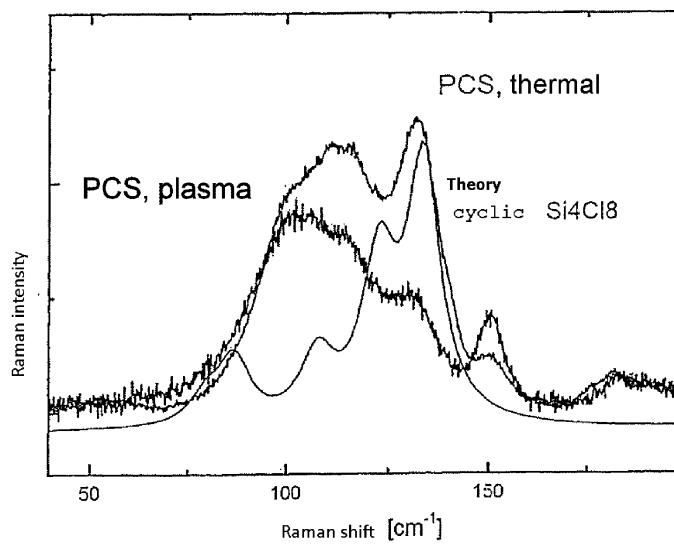
도면1



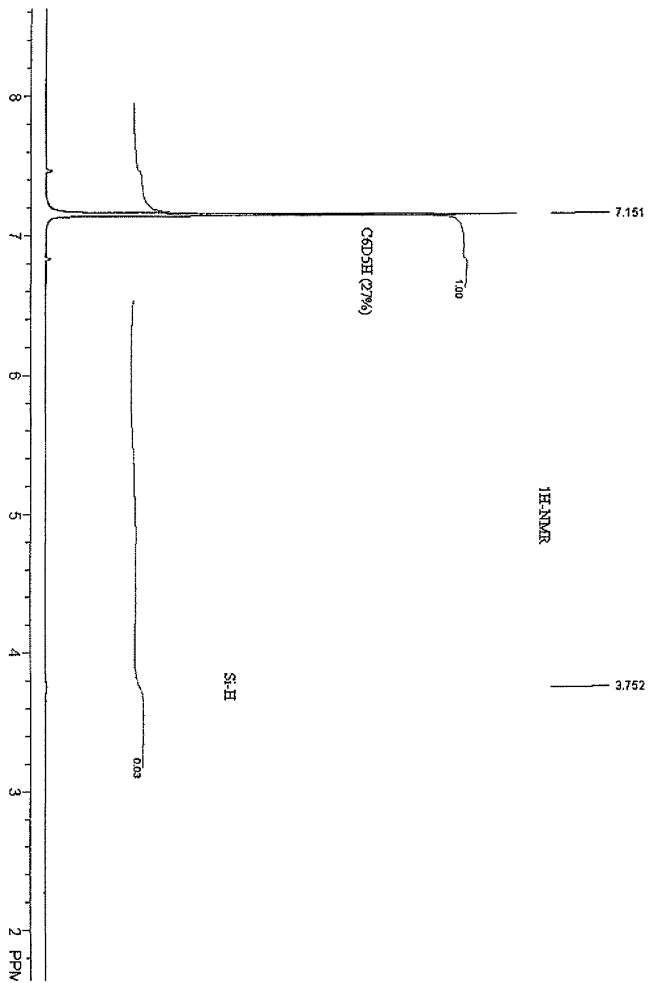
도면2



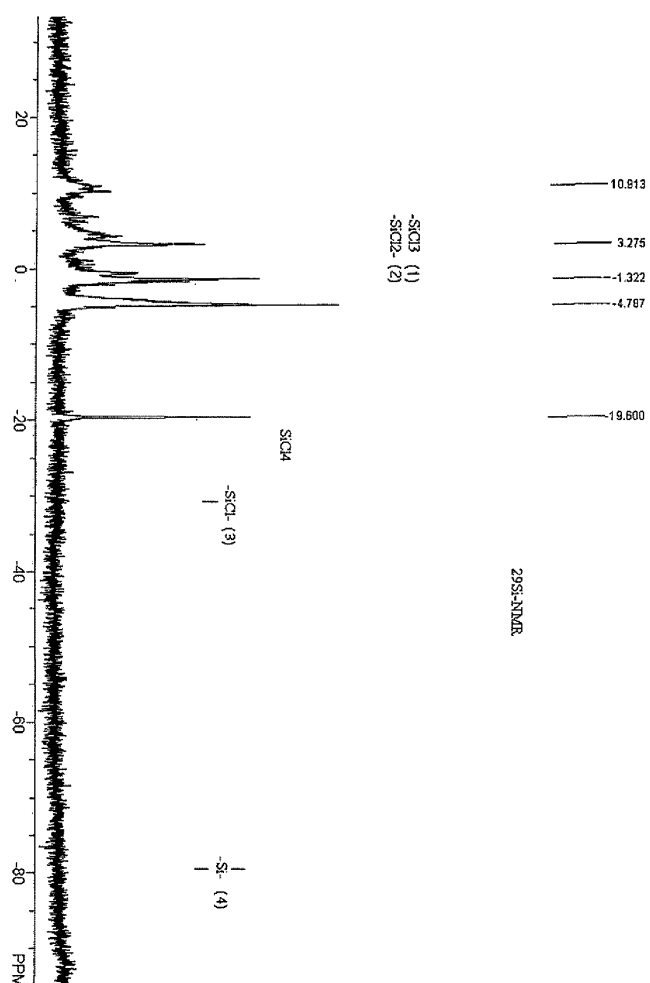
도면3



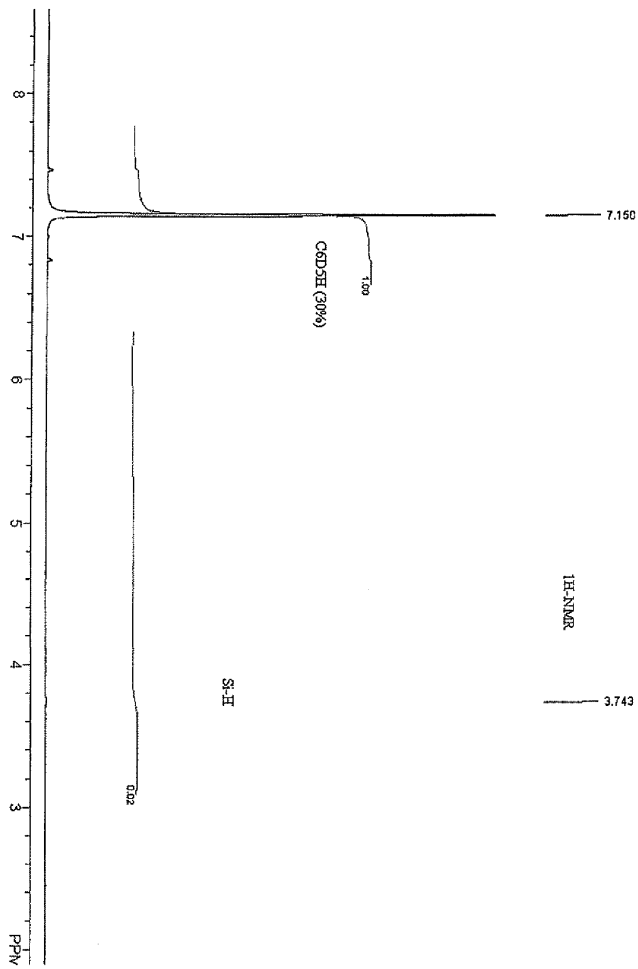
도면4



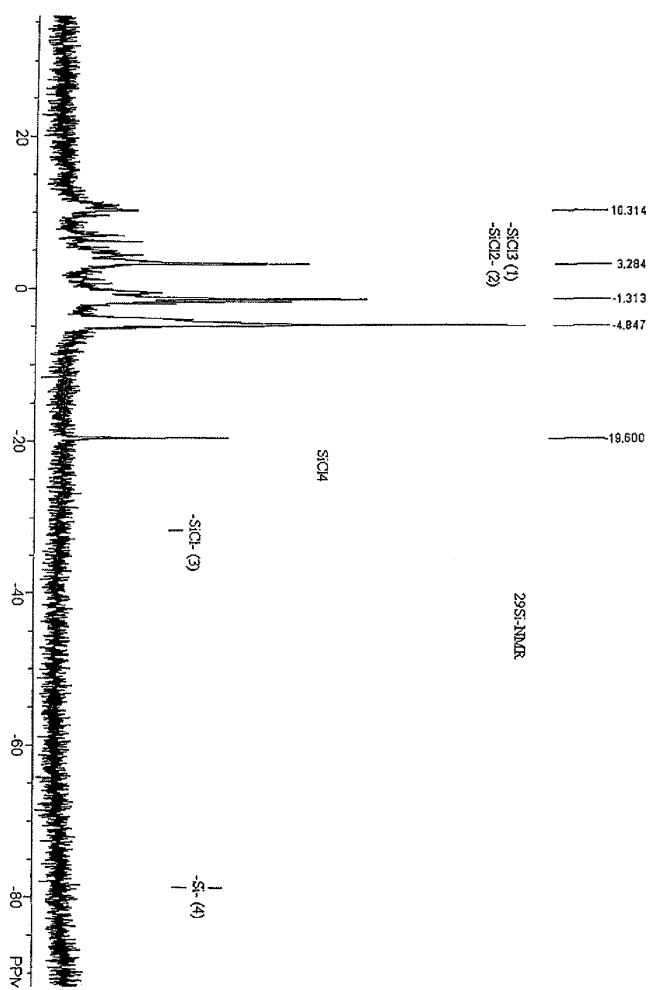
도면5



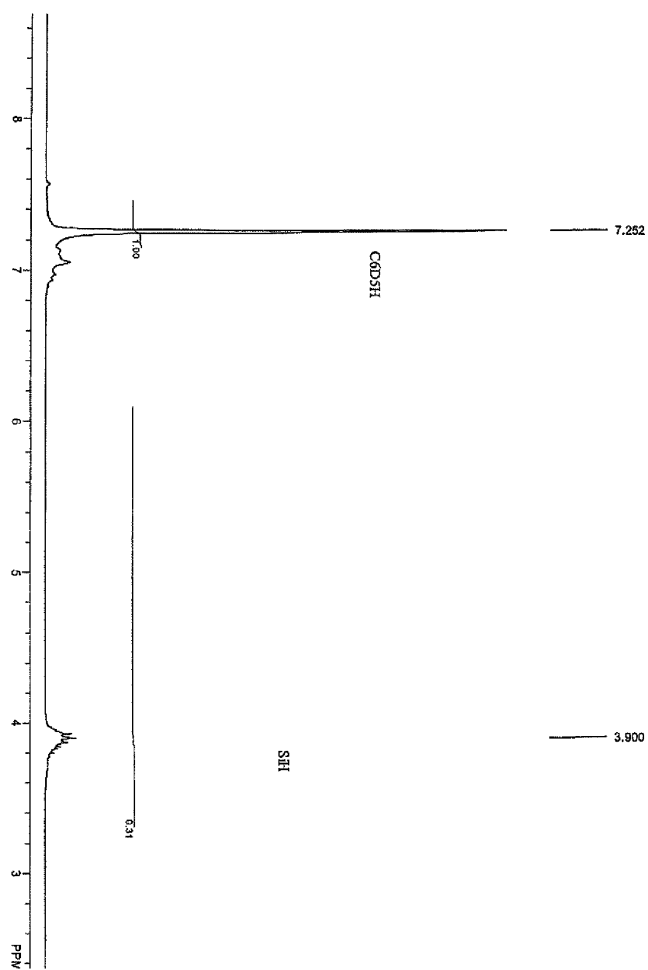
도면6



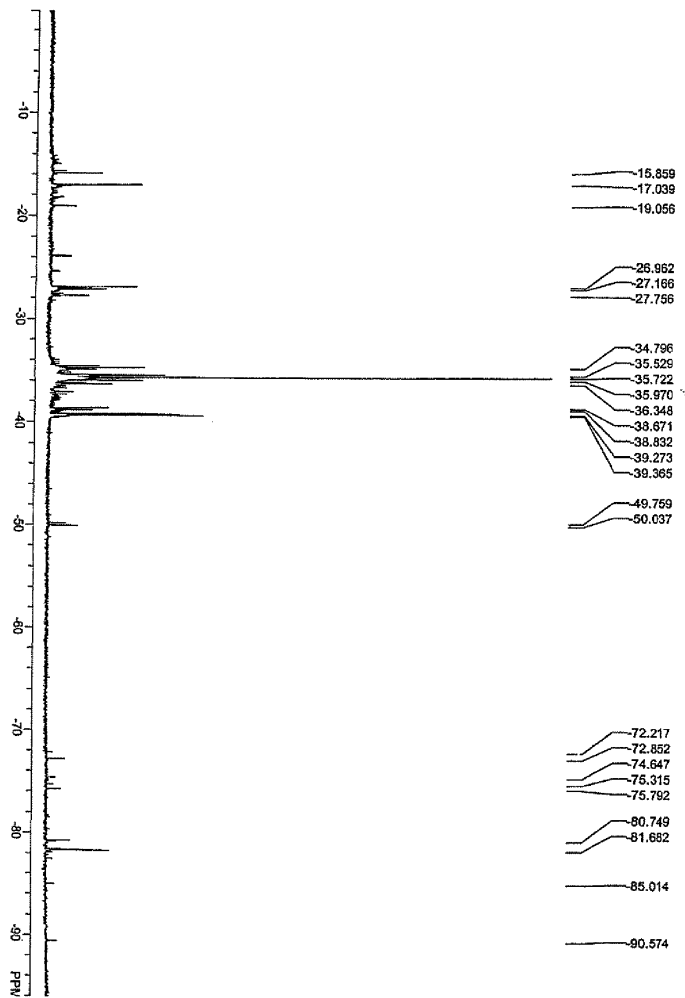
도면7



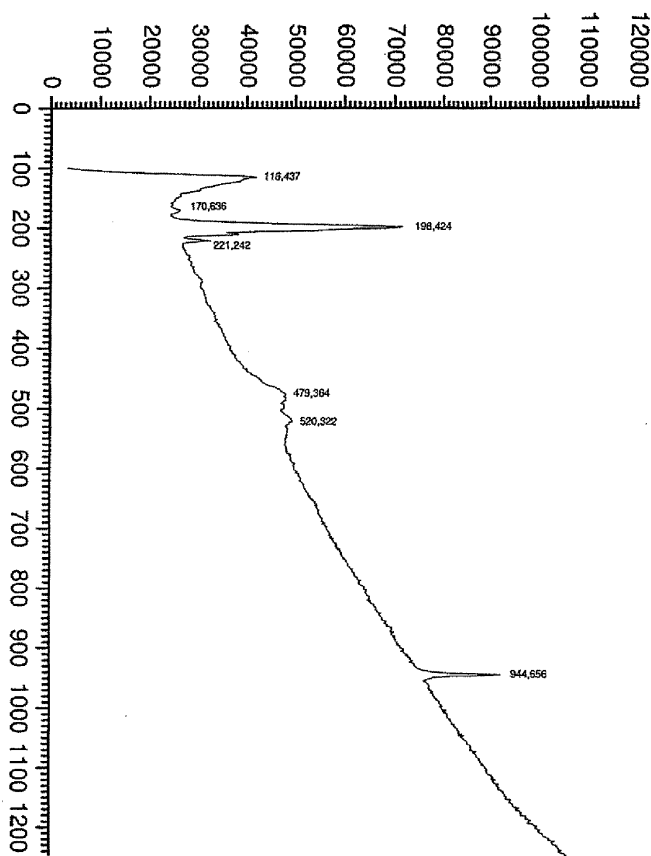
도면8



도면9



도면10



도면11

