



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201012750 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：098117639

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 05 月 27 日

(51)Int. Cl.：

C01B33/107 (2006.01)

B01J12/00 (2006.01)

(30)優先權：2008/05/27 德國

10 2008 025 261.1

(71)申請人：再生能源投資公司 (瑞士) REV RENEWABLE ENERGY VENTURES, INC. (CH)
瑞士

(72)發明人：鮑赫 克里斯堤安 BAUCH, CHRISTIAN (DE)；狄特蕭 魯曼 DELTSCHIEW,
RUMEN (BG)；里波德 吉德 LIPPOLD, GERD (DE)；莫賽尼 阿拉 賽耶 傑
瓦 MOHSSENI-ALA, SEYED-JAVAD (IR)；奧那 諾伯特 AUNER, NORBERT (DE)

(74)代理人：桂齊恆；閻啟泰

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：24 項 圖式數：0 共 39 頁

(54)名稱

鹵化之聚矽烷及其製造所用的電漿化學方法

HALOGENIERTES POLYSILAN UND PLASMACHEMISCHES VERFAHREN ZU DESSEN
HERSTELLUNG

(57)摘要

本發明係關於一種純化合物或化合物混合物形式的鹵化之聚矽烷（下稱“聚矽烷”）及其製造所用的電漿化學方法。該聚矽烷具有特佳之可溶性及可熔性，且在 ^{29}Si -NMR 譜中之特殊化學位移範圍內具有重要的產物信號。製造該鹵化之聚矽烷的方法所用的氫含量較低，電漿放電所用之能量密度特別小。藉此可製造特別易溶的鹵化之聚矽烷。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201012750 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：098117639

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 05 月 27 日

(51)Int. Cl.：

C01B33/107 (2006.01)

B01J12/00 (2006.01)

(30)優先權：2008/05/27 德國

10 2008 025 261.1

(71)申請人：再生能源投資公司 (瑞士) REV RENEWABLE ENERGY VENTURES, INC. (CH)
瑞士

(72)發明人：鮑赫 克里斯堤安 BAUCH, CHRISTIAN (DE)；狄特蕭 魯曼 DELTSCHIEW,
RUMEN (BG)；里波德 吉德 LIPPOLD, GERD (DE)；莫賽尼 阿拉 賽耶 傑
瓦 MOHSSENI-ALA, SEYED-JAVAD (IR)；奧那 諾伯特 AUNER, NORBERT (DE)

(74)代理人：桂齊恆；閻啟泰

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：24 項 圖式數：0 共 39 頁

(54)名稱

鹵化之聚矽烷及其製造所用的電漿化學方法

HALOGENIERTES POLYSILAN UND PLASMACHEMISCHES VERFAHREN ZU DESSEN
HERSTELLUNG

(57)摘要

本發明係關於一種純化合物或化合物混合物形式的鹵化之聚矽烷（下稱“聚矽烷”）及其製造所用的電漿化學方法。該聚矽烷具有特佳之可溶性及可熔性，且在 ^{29}Si -NMR 譜中之特殊化學位移範圍內具有重要的產物信號。製造該鹵化之聚矽烷的方法所用的氫含量較低，電漿放電所用之能量密度特別小。藉此可製造特別易溶的鹵化之聚矽烷。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種鹵化之聚矽烷，該鹵化之聚矽烷為純化合物或各具有至少一 Si-Si 直接鍵結之化合物的混合物，該純化合物或該等化合物之取代基僅由鹵素構成或由鹵素及氫構成，在該純化合物或該等化合物之組成中，取代基與矽之原子比至少為 1:1。

【先前技術】

先前技術中已存在此類氯化之聚矽烷[Lit.: 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 „Über das Siliciumchlorid $[\text{SiCl}_2]_x$ (關於氯化矽 $[\text{SiCl}_2]_x$) “, Z. anorg. allg. Chem. (1964) 334, 50-56 (Schmeisser, 1964); US 2007/0078252 A1; DE 31 26 240 C2; UK 703,349]。此類氯化之聚矽烷一方面可在純熱反應 (Schmeisser, 1964) 中藉由將蒸汽狀氯矽烷加熱至相對較高之溫度 (700°C 以上) 而製成，該過程用不用還原劑均可。所獲得的氯化之聚矽烷呈輕微之暗黃色至淺黃色-淺棕色 (Schmeisser, 1964; „schwach grüngelb, glasartig, hochpolymer (呈輕微之黃綠色，玻璃狀，高分子) “)。光譜研究之結果表明，此類以純熱方式製成之聚矽烷具有較高的短鏈分子、含支鏈分子及環狀分子含量。此外，所獲得之混合物受製造條件 (溫度極高) 影響含有極高的雜質 AlCl_3 。

GB 702,349 揭示，當矽合金與氯氣在 $190^{\circ}\text{C} - 250^{\circ}\text{C}$ 下反應時，自該氣流中會冷凝產生氯化之聚矽烷的混合物。該混合物之平均莫耳質量相對較小，因為蒸餾過程僅產生 2% 的矽烷，其中， n 大於 6。

DE 31 26 240 C2 揭示一種藉由 Si_2Cl_6 與催化劑之反應用 Si_2Cl_6 製造氯化之聚矽烷的濕化學方法。所獲得之混合物仍含有該催化劑，因而須用有機溶劑進行清洗，此舉使該混合物內留有該溶劑及該催化劑的痕跡。此外，藉由此種方式獲得之 PCS 多支鏈。US 2007/0078252 A1 則介紹了其他濕化學方法：

1. 用鈉還原鹵化之芳基寡聚矽烷 (Aryloligosilan)，隨後用 HCl/AlCl_3 分裂出芳族化合物。
2. 使芳基化之 H 矽烷發生過渡金屬催化脫氫聚合反應，隨後用 HCl/AlCl_3 進行脫芳基反應。
3. 使 $(\text{SiCl}_2)_5$ 與 TBAF (Bu_4NF) 發生陰離子催化開環聚合反應 (ROP)。
4. 使 $(\text{SiAr}_2)_5$ 與 TBAF 或 Ph_3SiK 發生 ROP，隨後用 HCl/AlCl_3 進行脫芳基反應。

藉由所有該等方法所獲得之 PCS 仍含有溶劑/催化劑形式之雜質。

H. Stüger, P. Lassacher, E. Hengge, Zeitschrift für allgemeine und anorganische Chemie 621 (1995) 1517-1522 揭示一種藉由在庚烷中煮沸 $\text{Hg}(\text{tBu}_2)$ 使 $\text{Si}_5\text{Cl}_9\text{H}$ 轉化成相應之雙-環戊矽烷 $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{18}$ 的方法。作為替代方案，可使

$\text{Si}_5\text{Ph}_9\text{Br}$ 在各種溶劑內與苯基鋰或 K 或 Na/K 發生環結合 (Ringverknüpfung)，隨後用 HCl/AlCl_3 進行鹵化處理。

此外亦存在藉由電漿化學方法製造此類鹵化之聚矽烷的習知技術。舉例而言，DE 10 2005 024 041 A1 即關於一種用鹵矽烷製造矽的方法，該方法之第一步係利用電漿放電使鹵矽烷轉化成鹵化之聚矽烷，隨後之第二步係對該鹵化之聚矽烷加熱，使其分解成矽。該習知方法用高能量密度 (10 Wcm^{-3} 以上) 產生電漿，其中，最終產物為一緊致度極低之呈蠟質白色至黃褐色或褐色的固體。光譜研究之結果表明，該所獲得之最終產物具有相對較高的交聯度。所用之高能量密度使產物具有高莫耳質量，其結果是該等產物具有不溶性及輕微的可溶性。

WO 81/03168 揭示一種合成 HSiCl_3 的高壓電漿方法，實施該方法時會產生少量副產物 PCS。由於該等 PCS 在極高之氣體溫度下產生，故該等 PCS 相對較短鏈，多支鏈。此外，氫化條件 (HSiCl_3 合成!) 亦使該等 PCS 具有高 H 含量。US 2005/0142046 A1 揭示一種藉由常壓下 SiCl_4 內之無聲放電製造 PCS 的方法。該案作者將多個反應器依次相接，將 SiH_4 選擇性地轉化為 Si_2H_6 及 Si_3H_8 ，其結果僅產生短鏈聚矽烷。DE 10 2006 034 061 A1 與之相似，該案揭示一種類似反應，藉由該反應可獲得以 Si_2Cl_6 為主組分的 PCS (第 3 頁, [00161])。該案之作者揭示，使用多個依次相接的反應器雖會增大該等 PCS 之莫耳質量，然該過程所產生之物質均可在不發生任何分解之情況下轉化為氣相。其亦

在申請專利範圍內對此事實進行了說明，並為所有所獲得之 PCS 混合物設置了蒸餾步驟。

除氯化之聚矽烷外，先前技術中亦存在其他習知的鹵化之聚矽烷 Si_xX_y ($\text{X} = \text{F}, \text{Br}, \text{I}$)。

E. Hengge, G. Olbrich, Monatshefte für Chemie 101 (1970) 1068-1073 揭示一種製造層狀結構之聚合物 $(\text{SiF})_x$ 的方法。藉由 CaSi_2 與 ICl 或 IBr 之反應自 CaSi_2 中獲得該層狀結構之聚合物 $(\text{SiCl})_x$ 或 $(\text{SiBr})_x$ 。隨後用 SbF_3 進行鹵素交換。然該矽層狀結構會在此過程中發生部分分解。所獲得之產物含有在化學計量上由 CaSi_2 規定之量的 CaCl_2 ，此部分 CaCl_2 無法溶離。

M. Schmeisser, Angewandte Chemie 66 (1954) 713-714 揭示一種製造聚氟矽烷 $(\text{SiF}_2)_x$ 的方法。 SiBr_2F_2 在室溫下與鎂在乙醚中反應生成黃色的高分子 $(\text{SiF}_2)_x$ 。 $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{22}$ 、 $(\text{SiBr})_x$ 及 $\text{Si}_{10}\text{Br}_{16}$ 等化合物可與 ZnF_2 反應生成相應的氟化物。P.L. Timms, R.A. Kent, T.C. Ehlert, J.L. Margrave, Journal of the american chemical society 87 (1965) 2824-2828 說明產生 $(\text{SiF}_2)_x$ 的標準方法。該方法係使 SiF_4 在 1150°C 及 0.1 托至 0.2 托之條件下自矽上方流過，使所產生之 SiF_2 在 -196°C 之溫度下凍凝，在隨後之解凍過程中藉由聚合反應產生 $(\text{SiF}_2)_x$ 。該呈無色至淺黃色的塑性聚合物在真空中被加熱至 $200^\circ\text{C} - 350^\circ\text{C}$ 時熔化，釋放出 SiF_4 至至少 $\text{Si}_{14}\text{F}_{30}$ 的全氟矽烷。所殘留之聚合物 $(\text{SiF})_x$ 富含矽，該聚合物在 $400 \pm 10^\circ\text{C}$ 之溫度下劇烈分解成 SiF_4 及 Si 。該等低全氟聚矽烷係為無

色液體或晶質固體，可藉由分凝作用以 $> 95\%$ 之純度進行離析。

二級胺或三級胺之痕跡為全氟寡聚矽烷的聚合反應起催化作用。FI 82232 B 揭示一種在更高溫度下進行的反應。 SiF_4 與 Si 在 Ar 電漿炬中反應生成 SiF_2 ($0.8:1 \text{ mol}$ ， SiF_2 含量為 70%)。

A. Besson, L. Fournier, Comptes rendus 151 (1911) 1055-1057 揭示一種製造短鏈過溴化聚矽烷的方法。氣態 HSiBr_3 內之放電產生 SiBr_4 、 Si_2Br_6 、 Si_3Br_8 及 $\text{Si}_4\text{Br}_{10}$ 。

K. Hassler, E. Hengge, D. Kovar, Journal of molecular structure 66 (1980) 25-30 揭示一種藉由 $(\text{SiPh}_2)_4$ 與 HBr 以 AlBr_3 為催化劑之反應製造環 Si_4Br_8 的方法。H. Stüger, P. Lassacher, E. Hengge, Zeitschrift für allgemeine und anorganische Chemie 621 (1995) 1517-1522 揭示一種藉由在庚烷中煮沸 $\text{Hg}(\text{tBu}_2)$ 使 $\text{Si}_5\text{Br}_9\text{H}$ 轉化成相應之雙-環戊矽烷 $\text{Si}_{10}\text{Br}_{18}$ 的方法。作為替代方案，可使 $\text{Si}_5\text{Ph}_9\text{Br}$ 在各種溶劑內與萘基鋰或 K 或 Na/K 發生環結合 (Ringverknüpfung)，隨後用 HBr/AlBr_3 進行鹵化處理。

根據 M. Schmeisser, Angewandte Chemie 66 (1954) 713-714，高分子次溴化矽 (Siliciumsubbromid) 一方面可藉由 SiBr_4 與鎂在乙醚中的反應以黃色固態 $(\text{SiBr})_x$ 之形式產生，另一方面可藉由 SiBr_4 在 1150°C 之溫度下對元素 Si 發生作用而產生，該過程除 $(\text{SiBr})_x$ 外亦產生 Si_2Br_6 及其他寡聚矽烷 (如 $\text{Si}_{10}\text{Br}_{16}$)。

DE 955414 B 亦揭示一種在高溫下進行的反應。若在 $1000^{\circ}\text{C} - 1200^{\circ}\text{C}$ 之溫度下於真空中在矽顆粒中導入 SiBr_4 蒸汽或 Br_2 蒸汽，則除少許 Si_2Br_6 外主要生成 $(\text{SiBr}_2)_x$ 。

US 2007/0078252 A1 揭示一種環 $\text{Si}_5\text{Br}_{10}$ 與環 Si_5I_{10} 在 Bu_4NF 之作用下於 THF 或 DME 中進行的開環聚合反應。

E. Hengge, D. Kovar, *Angewandte Chemie* 93 (1981) 698-701 或 K. Hassler, U. Katzenbeisser, *Journal of organometallic chemistry* 480 (1994) 173-175 揭示製造短鏈循環性聚矽烷 (periodiertes Polysilan) 的方法。藉由苯基環矽烷 $(\text{SiPh}_2)_n$ ($n=4-6$) 或 Si_3Ph_8 與 HI 以 AlI_3 為催化劑之反應產生循環性環矽烷 $(\text{SiI}_2)_n$ ($n=4-6$) 或 Si_3I_8 。M. Schmeißer, K. Friederich, *Angewandte Chemie* 76 (1964) 782 揭示各種製造循環性聚矽烷的途徑。若使 SiI_4 蒸汽在 $800^{\circ}\text{C} - 900^{\circ}\text{C}$ 之溫度下於高真空中自元素矽上方流過，則可以約 1% 之產率生成 $(\text{SiI}_2)_x$ 。 SiI_4 在相同條件下的熱解可產生同樣極易受水解影響且可溶於苯的產物。若 SiI_4 蒸汽在高真空中受到輝光放電之作用，則可以 60% 至 70% 之產率 (相對於 SiI_4) 獲得組成為 $(\text{SiI}_{2.2})_x$ 的次碘化矽 (Siliciumsubiodid)，該次碘化矽呈固態，非晶，黃中泛紅，不溶於任何常用溶劑。該物質在 $220^{\circ}\text{C} - 230^{\circ}\text{C}$ 之溫度下於高真空中熱解生成暗紅色的 $(\text{SiI}_2)_x$ ，同時亦產生 SiI_4 及 Si_2I_6 。藉由該等方式所獲得之化合物 $(\text{SiI}_2)_x$ 的化學特性彼此一致，溶於苯這一特性除外。 $(\text{SiI}_2)_x$ 在 350°C 之溫度下於高真空中熱解生成 SiI_4 、 Si_2I_6 及組成為 $(\text{SiI})_x$ 的橘紅色易碎固體。 $(\text{SiI}_2)_x$ 與氯或溴在 -30°C 及

+25°C 之間反應生成可溶於苯的混合次鹵化矽 (Siliciumsubhalogenid)，如 $(\text{SiClI})_x$ 及 $(\text{SiBrI})_x$ 。在更高溫度下，Si-Si 鏈被氯或溴分裂，與此同時，碘被完全取代。由此產生 $\text{Si}_n\text{X}_{2n+2}$ (若 $\text{X} = \text{Cl}$ ，則 $n = 2-6$ ，若 $\text{X} = \text{Br}$ ，則 $n = 2-5$) 型化合物。 $(\text{SiI}_2)_x$ 在 90°C – 120°C 之溫度下與碘在鋼管內徹底反應生成 SiI_4 及 Si_2I_6 。

【發明內容】

本發明之目的在於提供一種上述類型之鹵化之聚矽烷，該鹵化之聚矽烷具有特佳之可溶性及可熔性。本發明之另一目的在於提供一種製造該鹵化之聚矽烷的方法。

根據針對上述類型之鹵化之聚矽烷的第一實施方式，達成該目的之解決方案為：

- a) 該鹵素係為氯，
- b) 該聚矽烷之氫含量低於 2% (原子百分比)，
- c) 該聚矽烷幾乎不含短鏈支鏈，其中，短鏈成分之分枝點含量以整個產物混合物為基準低於 1%，
- d) 該聚矽烷具有 $I_{100}/I_{132} > 1$ 的拉曼分子振動光譜，其中， I_{100} 表示 100 cm^{-1} 時之拉曼強度， I_{132} 表示 132 cm^{-1} 時之拉曼強度，以及
- e) 該聚矽烷在 ^{29}Si -NMR 譜中在 +15 ppm 至 -7 ppm 之化學位移範圍內具有重要的產物信號。

根據本發明針對上述類型之鹵化之聚矽烷的第二實施方式，達成上述目的之解決方案為：

a)該鹵素係為溴，以及

b)該聚矽烷在 ^{29}Si -NMR 譜中在 -10 ppm 至 -42 ppm、-48 ppm 至 -52 ppm 及/或 -65 ppm 至 -96 ppm 之化學位移範圍內具有重要的產物信號。

上述鹵化之聚矽烷較佳在 110 cm^{-1} 至 130 cm^{-1} 、 170 cm^{-1} 至 230 cm^{-1} 、 450 cm^{-1} 至 550 cm^{-1} 及 940 cm^{-1} 至 1000 cm^{-1} 時具有典型的拉曼強度。

該聚矽烷之氫含量較佳低於 4% (原子百分比)。

根據本發明之第三實施方式，達成上述目的之解決方案為：

a)該鹵素係為氟，以及

b)該聚矽烷在其 ^{29}Si -NMR 譜中在 8 ppm 至 -30 ppm 及/或 -45 ppm 至 -115 ppm 之化學位移範圍內具有重要的產物信號。

該氟化之聚矽烷較佳在約 180 cm^{-1} 至 225 cm^{-1} 、約 490 cm^{-1} 至 550 cm^{-1} 及約 900 cm^{-1} 至 980 cm^{-1} 時具有典型的拉曼強度。

該聚矽烷之氫含量較佳低於 4% (原子百分比)。

根據本發明之第四實施方式，達成上述目的之解決方案為：

a)該鹵素係為碘，以及

b)該聚矽烷在其 ^{29}Si -NMR 譜中在 -20 ppm 至 -55 ppm、-65 ppm 至 -105 ppm 及/或 -135 ppm 至 -181 ppm 之化學位移範圍內具有重要的產物信號。

該碘化之聚矽烷較佳在約 95 cm^{-1} 至 120 cm^{-1} 、 130 cm^{-1} 至 140 cm^{-1} 、 320 cm^{-1} 至 390 cm^{-1} 及 480 cm^{-1} 至 520 cm^{-1} 時具有典型的拉曼強度。

該聚矽烷之氫含量較佳低於 4%（原子百分比）。

本發明此外亦關於一種鹵化之聚矽烷，該鹵化之聚矽烷含有多種不同鹵素之鹵素取代基。

該等 ^{29}Si -NMR 譜係在 Bruker DPX 250 型之 250 MHz 設備上以脈衝序列 zg30 攝製而成，且以四甲基矽烷（TMS）為可參考之外標準 [$\delta(^{29}\text{Si})=0,0$]。採集參數如下：TD=32k，AQ=1.652 s，D1=10 s，NS=2400，O1P=-40，SW=400。

該等拉曼分子振動光譜係用 Dilor 公司帶可調雷射激發裝置（氬離子雷射泵浦的 T-藍寶石雷射器）的光譜儀 XY 800、共焦拉曼顯微鏡及螢光顯微鏡及液氮冷卻 CCD 偵測器測定，測量溫度等於室溫，採用可見光譜範圍內之激發波長，主要為 514.53 nm 及 750 nm。

此處所用之“短鏈”一概念係指 $n = 2-6$ 的化合物。其中， n 為直接鍵結之 Si 原子的數量。“長鏈”則相應指 n 大於 6 的聚合物而言。

“幾乎不”係指該混合物內低於 2% 之含量。“主要”係指相關組分在該混合物內之含量超過 50%。

“基本結構”包括一化合物內所有藉由 Si-Si 鍵彼此相連的矽原子。

本發明的鹵化之聚矽烷係以明顯“更軟”（能量密度）的電漿條件製成。藉此可使所產生之聚矽烷在平均鏈長相

對較大 ($n = 9-25$) 的情況下具有易溶及熔化效果良好之特性。

該氯化之聚矽烷的分枝度係藉由 ^{29}Si -NMR 譜分析而測定。在此過程中發現，藉由本發明之方法製成的氯化之聚矽烷支鏈短鏈化合物含量低，其中，該等化合物之分枝點在整個混合物中所佔的份額低於 1%。在 ^{29}Si -NMR 譜中，該等分枝出現在 $\delta = -20$ 至 -40 ppm 及 $\delta = -65$ 至 -90 ppm 之範圍內。在本發明之氯化之聚矽烷的標準 ^{29}Si -NMR 譜中，該等範圍內僅產生極輕微之共振或無任何共振，此點係為一相對於用熱法製成之氯化之聚矽烷的區別性特徵，此類氯化之聚矽烷具有較高分枝點含量。其原因在於第二種氯化之聚矽烷的熱力學特性優於含直鏈的氯化之聚矽烷，故較佳產生於熱反應中，然在遠離熱力學平衡之條件下進行的電漿過程中，該等熱力學特性更佳之分枝則相對處於劣勢。

環矽烷含量亦藉由 ^{29}Si -NMR 譜分析及拉曼光譜分析測定，測定結果表明，小環 (Si_4 、 Si_5 、 Si_6) 含量極低。

本發明之氯化之聚矽烷此外亦具有 $I_{100}/I_{132} > 1$ 的拉曼分子振動光譜。較強之拉曼信號主要出現在低頻範圍之 $95-110\text{ cm}^{-1}$ 範圍內，在 $120-135\text{ cm}^{-1}$ 範圍內所測得的拉曼強度則明顯弱於前一範圍。

以純熱方式製成之氯化之聚矽烷的 I_{100}/I_{132} 比 < 1 。

其原因可作如下解釋。理論性量子力學計算結果表明，環狀氯化之聚矽烷的較強特徵性振動模態出現在 120

cm^{-1} 及 135 cm^{-1} 之間。線型鹵化之聚矽烷在此範圍內則無明顯模態。線型化合物之頻率最低的較強模態隨鏈長之增大向更小之波數推移。在由鹵化之聚矽烷構成的混合物中，該等模態以拉曼譜帶之形式出現在 95 及 110 cm^{-1} 之間。在此情況下，根據 I_{100}/I_{132} 標準亦可判斷環狀分子或線型分子的含量。

按本發明之方法製成的鹵化之聚矽烷的另一特點在於，該鹵化之聚矽烷可溶於多種溶劑，故可極方便地自製造過程所用的反應器中移除之。本發明的鹵化之聚矽烷特定言之易溶於如 SiCl_4 、苯、甲苯、石蠟等惰性溶劑，且既可在室溫下溶於該等溶劑，亦可溶於冷、熱溶劑或沸騰溶劑。根據上述公開案 DE 10 2005 024 041 A1 製成的鹵化之聚矽烷則與之相反，該鹵化之聚矽烷完全不溶於此類溶劑，或僅能在此類溶劑中溶解一小部分。

本發明之鹵化之聚矽烷的特點在於，其取代基僅由鹵素構成或由鹵素及氫構成。

本發明之鹵化之聚矽烷主要以長鏈為主（平均： $n=8$ 至 20 ）。

本發明的鹵化之聚矽烷與上述先前技術藉由電漿化學方法製成之聚矽烷的另一區別在於，所製成之聚矽烷初始混合物的平均鏈長相對較短。所製成的由鹵化之聚矽烷構成的初始混合物的平均鏈長（該基本結構之平均大小）較佳為 $n = 8-20$ 。餾出短鏈聚矽烷後， n 較佳為 $15-25$ 。

本發明相對於先前技術之另一區別性特徵係在於本發

明之鹵化之聚矽烷的氫含量較低（低於 2%（原子百分比）或低於 4%（原子百分比）），特定言之低於 1%（原子百分比）。

此外，本發明之聚矽烷係用電漿過程製成，故在摻雜劑/金屬污染及溶劑污染方面具有高純度，此點相對於用於製造聚矽烷的濕化學方法而言亦構成另一區別性特徵，因為此類方法無一例外地會使產物內殘留溶劑及金屬鹽類試劑的痕跡。本發明藉由電漿過程所獲得的高純度聚矽烷特定言之可滿足光伏打應用之要求，即已達到光伏打等級。

該鹵化之聚矽烷高度黏滯至堅硬。氯化之聚矽烷呈黃綠色至較深之橘紅色或紅褐色，溴化之聚矽烷呈無色至黃色。

上述目的此外亦藉由一種方法而達成，該方法係利用電漿放電使鹵矽烷與氫發生反應以製造上述類型的鹵化之聚矽烷，其特徵在於，該方法所用之鹵矽烷/氫氣混合比係為 1:0-1:2，電漿放電所用之能量密度小於 10 Wcm^{-3} 。

本發明之方法的特點在於，其所用的電漿條件“軟”於先前技術，此點在電漿放電方面表現在小於 10 Wcm^{-3} 之能量密度上。先前技術之電漿化學方法所用的能量密度大於 10 Wcm^{-3} ，本發明之方法則較佳採用 $0.2-2 \text{ Wcm}^{-3}$ 的能量密度。

“能量密度”在此係指在氣體放電之瞬間所射入的功率與被激發氣體容積之商。

本發明之方法相對於先前技術之另一特點在於初始混

合物中的氫含量相對較低。本發明所用之鹵矽烷/氫氣混合比係為 1:0-1:2，藉此可進一步大幅減小每當量待分解鹵矽烷的射入能量。該值較佳約為 850-1530 kJ/Mol 鹵矽烷。

本發明之方法較佳在 0.8-10 hPa 的壓力範圍內進行。此壓力範圍通常高於先前技術中之低壓氣體放電（例如 DE 10 2005 024 041 A1）所用的壓力範圍，其中之關鍵在於，本發明之方法無需採取電漿放電輔助措施（例如高電壓放電）即可達到上述較高壓力，先前技術（DE 10 2005 024 041 A1）則必須採取輔助措施。若不採取輔助措施，則先前技術僅能在低於 1 hPa 的壓力下實施。

實施本發明之方法時，亦無需採取輔助措施即可實現對預期之較小功率的輸入耦合。故本發明之方法可毫無問題地在 100 W 之條件下進行點火。

如上所述，本發明之方法所用的鹵矽烷/氫氣混合比係為 1:0-1:2，而先前技術之電漿化學方法所用的此混合比則為 1:2-1:20（DE 10 2005 024 041 A1；WO 81/03168）。

就用於實施本發明之方法之反應器的溫度而言，較佳將有該鹵化之聚矽烷沈積的反應器區段保持在 -70°C 至 300°C 之溫度上，特定言之保持在 -20°C 至 280°C 之溫度上。該反應器一般情況下保持相對較低的溫度，以免形成 Si。

藉由本發明之方法較佳可製造其分子平均具有 13-18 個 Si 原子的產物混合物。

本發明之方法可使用電壓或交變電磁場來實現電漿放電。較佳者係為在相對較低之壓力（幾個 hPa）下進行的高

頻輝光放電。

本發明之方法以鹵矽烷為原料。本發明之方法範圍內的鹵矽烷係指 H_nSiX_{4-n} ($X = F, Cl, Br, I; n = 0-3$) 型化合物及其混合物。本發明之方法亦可使用含混合鹵素取代基的鹵矽烷。

本發明之方法所用的氣體混合物（鹵矽烷及氫氣）可用惰性氣體加以稀釋及/或可含有有利於電漿產生的混雜物。然實施本發明之方法時，並非必須添加惰性氣體。

本發明之方法的另一實施方式係在氫氣流穿越電漿區後（遠端電漿）在該氫氣流內添加鹵矽烷。其中，該氫氣及該鹵矽烷均可用惰性氣體加以稀釋及/或均可含有有利於電漿產生的混雜物。亦可使用藉由氫氣加以稀釋的鹵矽烷。

本發明之方法所用的鹵矽烷較佳為氟矽烷或氯矽烷。尤佳之主導化合物係為 $SiCl_4$ 。

製造該鹵化之聚矽烷所用的鹵矽烷/氫氣容積比較佳為 1:0 至 1:20，更佳為 1:0 至 1:2。

【實施方式】

下文藉由實施例對本發明進行說明。

實施例 1

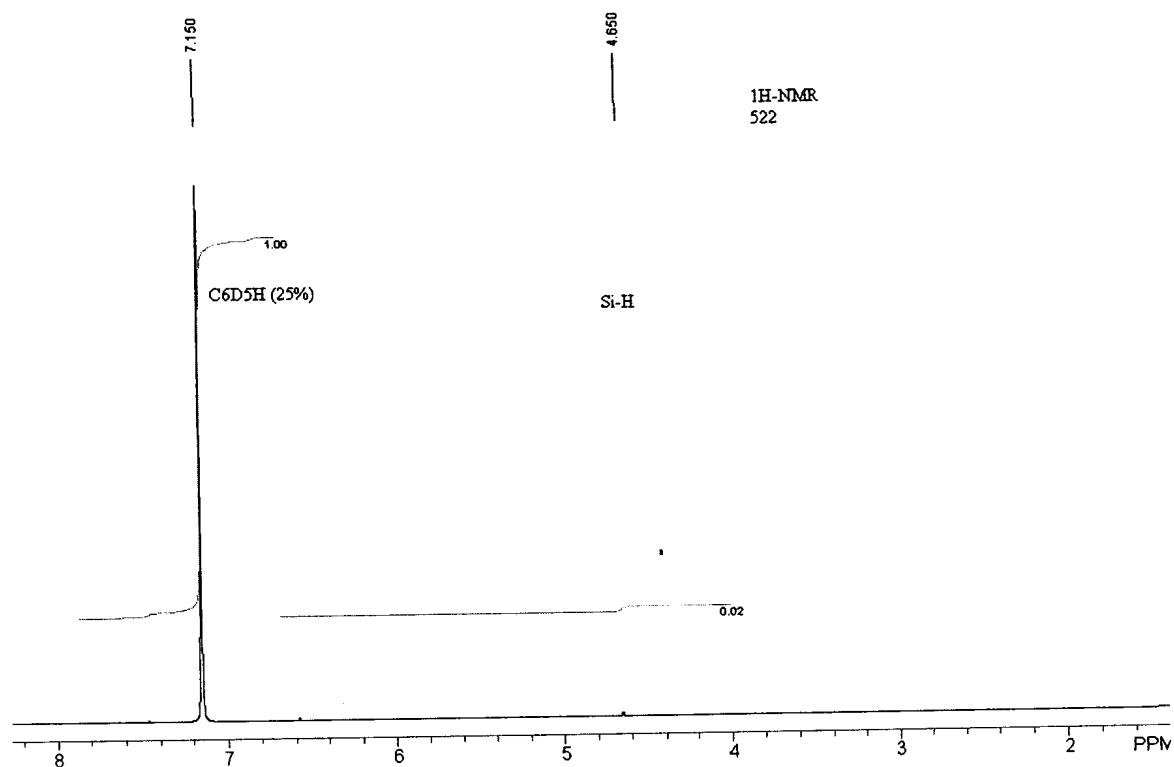
將由 500 sccm H_2 及 500 sccm $SiCl_4$ (1:1)構成的混合物導入石英玻璃製反應器，其中，使過程壓力穩定保持在 1.6-1.8 hPa 範圍內。隨後藉由高頻放電將該氣體混合物轉變至電漿態，在此過程中所形成的氯化之聚矽烷沈積在反

應器之冷卻（20℃）石英玻璃壁上。射入功率為 400 W。2 小時後將呈黃色至橙黃色的產物溶於少量 SiCl_4 內，藉此將其自反應器中移除。在真空中移除該 SiCl_4 後，留下 91.1 g 橙黃色黏滯塊狀物形式之聚矽烷。

藉由冰點測定法測定之平均莫耳質量約為 1700 g/Mol，對於氯化之聚矽烷 $(\text{SiCl}_2)_n$ 而言，該平均莫耳質量相當於約 $n=17$ 之平均鏈長，對於氯化之聚矽烷 $\text{Si}_n\text{Cl}_{2n+2}$ 而言，該平均莫耳質量相當於約 $n=16$ 之平均鏈長。

分解後藉由莫耳氯化物滴定法測定之產物混合物內的 Si/Cl 比係為 $\text{Si}:\text{Cl}=1:2$ （與實驗（分析）式 SiCl_2 相符）。

自下方的 ^1H -NMR 譜中可看出，氫含量為 0.0005%（質量百分比），故遠低於 1%（質量百分比）（亦低於 1%（原子百分比））。為此須將 $\delta = 7.15$ ppm 時之溶劑的積分與 $\delta = 4.66$ ppm 時之產物的積分相比較。溶劑 C_6D_6 的含量約為 25%（質量百分比），其氫化度為 99%。

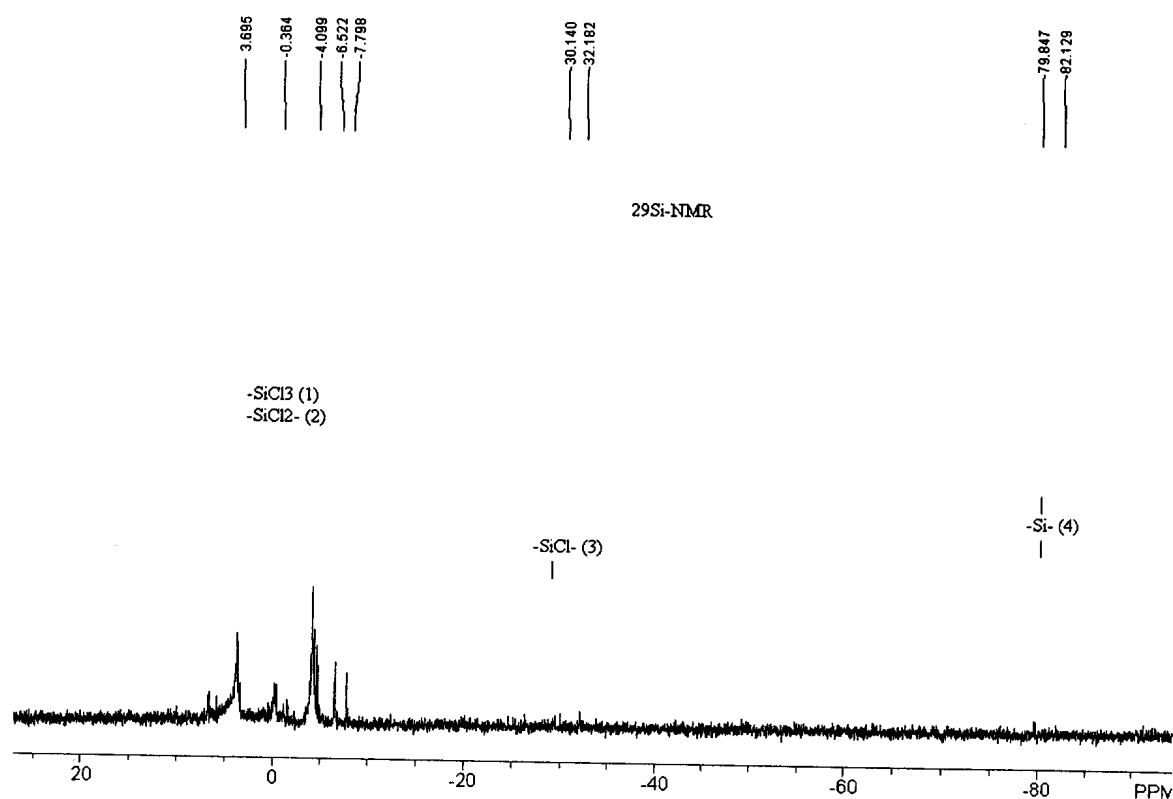


自下方的光譜中可看出在約 3.7 ppm、-0.4 ppm、-4.1 ppm 及 -6.5 ppm 處有典型的 ^{29}Si -NMR 位移。該等信號出現在(1)及(2)之位移範圍內，該位移範圍代表 SiCl_3 端基（初級 Si 原子）的信號，(2)代表 SiCl_2 基（二級 Si 原子）的信號， SiCl_2 基作為連接環節出現在直鏈區域內。

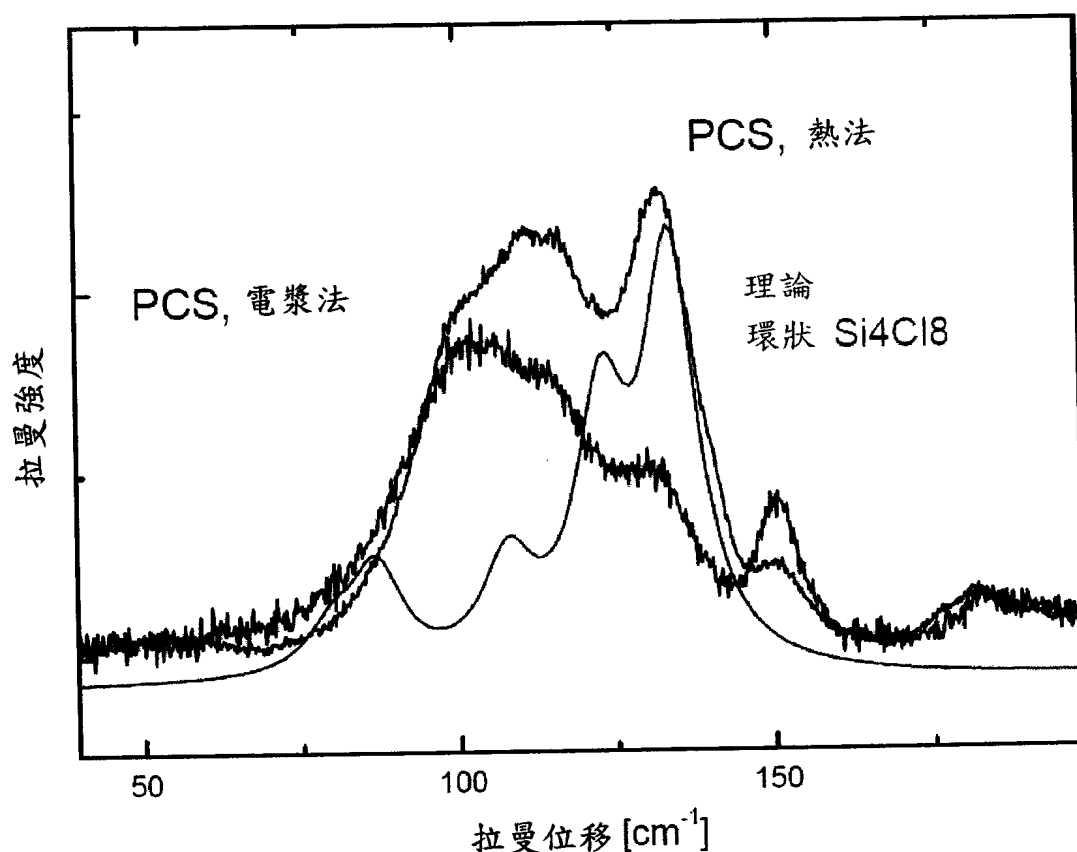
自下方的 ^{29}Si -NMR 譜中亦可看出短鏈支鏈化合物（例如十氯異四矽烷（Dekachlorisotetrasilan）（ $\delta = -32$ ppm），十二氯新戊矽烷（Dodekachlorneopentasilan）（ $\delta = -80$ ppm））含量較低。該等 ^{29}Si -NMR 譜之整合結果表明，若以整個產物混合物為基準，則構成短鏈成分之分枝點的矽原子的含量係為 0.6%（質量百分比），即低於 1%（質量百分比）。

無法驗證該等混合物中存在低分子環矽烷。在

^{29}Si -NMR 譜中，低分子環矽烷應在 $\delta = 5.8 \text{ ppm}$ (Si_4Cl_8)、 $\delta = -1.7 \text{ ppm}$ ($\text{Si}_5\text{Cl}_{10}$)、 $\delta = -2.5 \text{ ppm}$ ($\text{Si}_6\text{Cl}_{12}$)時顯示清晰信號，然未發現該等信號。



下方所示者係為該氯化之聚矽烷的典型拉曼分子振動光譜。該光譜具有大於 1 之 I_{100}/I_{132} 比，亦即， 100 cm^{-1} (I_{100}) 時之拉曼強度明顯大於 132 cm^{-1} (I_{132}) 時之拉曼強度。可將該光譜與用熱法製成之過氯聚矽烷混合物的光譜及八氯環四矽烷 (Oktachlorcyclotetrasilan) 的計算光譜進行比較，其中，此兩種光譜的 I_{100}/I_{132} 比與該氯化之聚矽烷的光譜相反，即小於 1。



該圖亦示範性地展示一理論曲線的片段。其中，用量子化學法算得的模態 [Hohenberg P, Kohn W. 1964. Phys. Rev. B 136:864–71; Kohn W, Sham LJ. 1965. Phys. Rev. A 140:1133–38, W. Koch 及 M. C. Holthausen, A Chemist's Guide to Density Functional Theory, Wiley, Weinheim, 2nd edn., 2000] 與勞倫茲多峰函數 (Multi-Lorentz-Peak-Funktion) 匹配，該函數大致可模擬實驗光譜分辨率。在絕對強度方面對該理論曲線進行了標準化處理，使其與該圖直觀相配。理論峰值之相對強度直接來源於第一原理計算。結果表明，某些強度對於環狀聚矽烷而言具代表性。其中，拉曼光譜之資料指向用電漿化學方法製成之聚矽烷混合物內環狀聚矽烷含量相對較低之事實，此點與 NMR 資料相符 (見

上)。

實施例 2

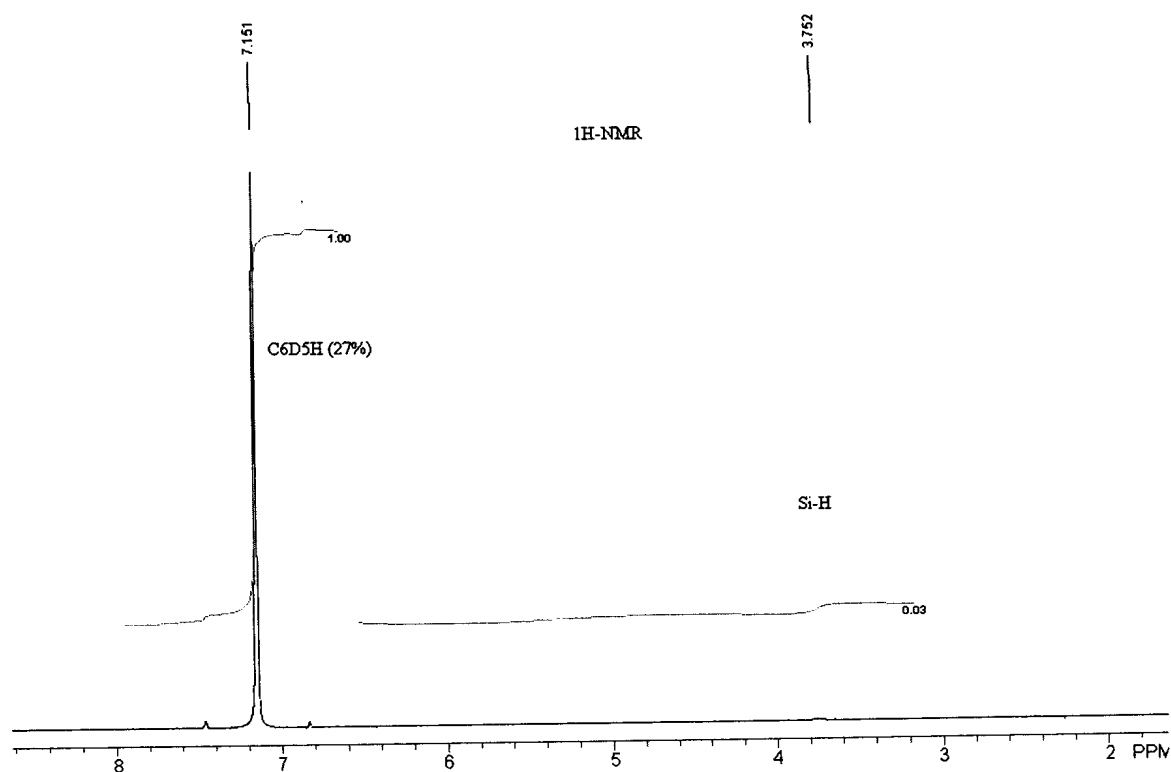
將由 300 sccm H_2 及 600 sccm $SiCl_4$ (1:2)構成的混合物導入石英玻璃製反應器，其中，使過程壓力穩定保持在 1.5-1.6 hPa 範圍內。隨後藉由高頻放電將該氣體混合物轉變至電漿態，在此過程中所形成的氯化之聚矽烷沈積在反應器之冷卻 ($20^\circ C$) 石英玻璃壁上。射入功率為 400 W。4 小時後將橙黃色產物溶於少量 $SiCl_4$ 內，藉此將其自反應器中移除。在真空中移除該 $SiCl_4$ 後，留下 187.7 g 橙黃色黏滯塊狀物形式的氯化之聚矽烷。

藉由冰點測定法測定之平均莫耳質量約為 1400 g/Mol，對於氯化之聚矽烷 $(SiCl_2)_n$ 而言，該平均莫耳質量相當於約 $n=14$ 之平均鏈長，對於氯化之聚矽烷 Si_nCl_{2n+2} 而言，該平均莫耳質量相當於約 $n=13$ 之平均鏈長。

分解後藉由莫耳氯化物滴定法測定之產物混合物內的 Si/Cl 比係為 Si:Cl=1:1.8 (與實驗 (分析) 式 $SiCl_{1.8}$ 相符)。

自下方的 1H -NMR 譜中可看出，氫含量為 0.0008% (質量百分比)，故遠低於 1% (質量百分比) (亦低於 1% (原子百分比))。為此須將 $\delta = 7.15$ ppm 時之溶劑的積分與 $\delta = 3.75$ ppm 時之產物的積分相比較。

溶劑 C_6D_6 的含量約為 27% (質量百分比)，其氟化度為 99%。



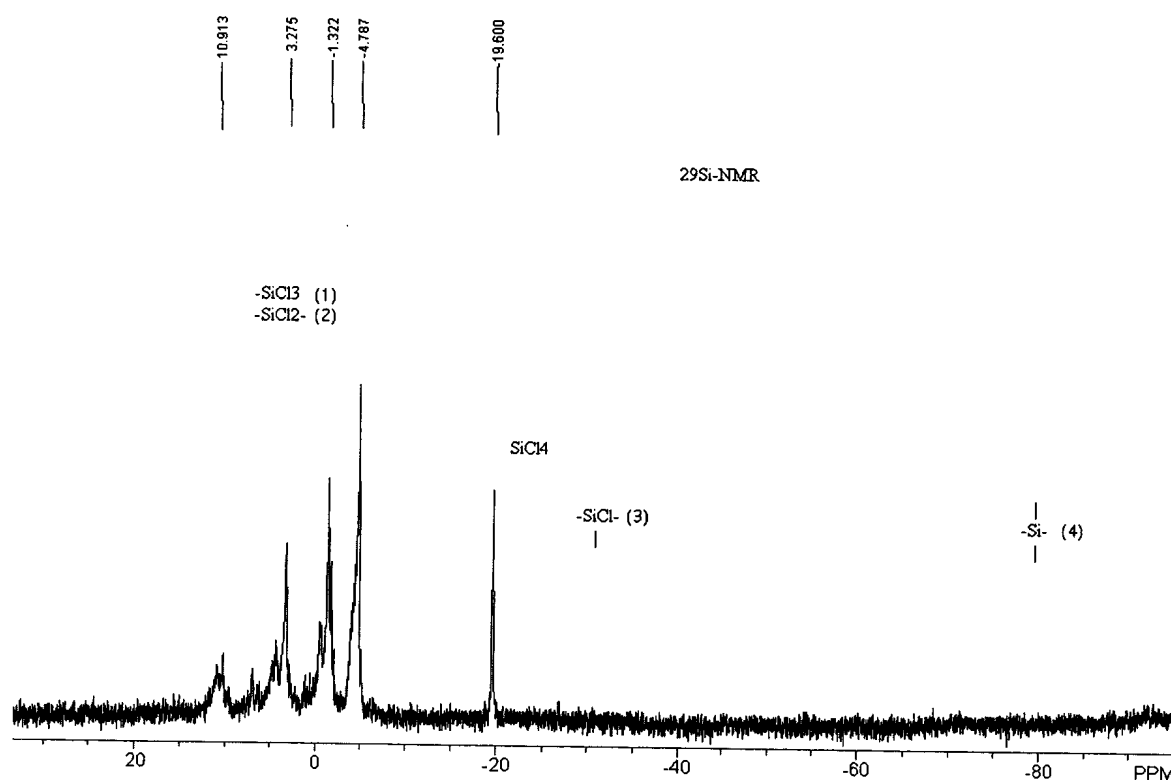
自下方的光譜中可看出在約 10,9 ppm、3,3 ppm、-1,3 ppm 及 -4,8 ppm 處有典型的 ^{29}Si -NMR 位移。該等信號出現在(1)及(2)之位移範圍內，該位移範圍代表 SiCl_3 端基（初級 Si 原子）的信號，(2)代表 SiCl_2 基（二級 Si 原子）的信號， SiCl_2 基作為連接環節出現在直鏈區域內。

自下方的光譜中亦可看出短鏈支鏈化合物（例如十氯異四矽烷（ $\delta = -32$ ppm），十二氯新戊矽烷（ $\delta = -80$ ppm））（該等信號出現在(3)及(4)之位移範圍內，(3)代表 Si-Cl 基（三級 Si 原子）的信號，(4)代表僅帶 Si 取代基之 Si 基（四級 Si 原子）的信號）含量較低。該等 ^{29}Si -NMR 譜之整合結果表明，若以整個產物混合物為基準，則構成短鏈成分之分枝點（ Si-Cl 基（三級 Si 原子）及僅帶 Si 取代基之 Si 基（四級 Si 原子））的矽原子的含量係為 0.3%（質量百分比），

即低於 1% (質量百分比)。

無法驗證該等混合物中存在低分子環矽烷。在 ^{29}Si -NMR 譜中，低分子環矽烷應在 $\delta = 5.8 \text{ ppm}$ (Si_4Cl_8)、 $\delta = -1.7 \text{ ppm}$ ($\text{Si}_5\text{Cl}_{10}$)、 $\delta = -2.5 \text{ ppm}$ ($\text{Si}_6\text{Cl}_{12}$) 時顯示清晰信號，然在該光譜中未能可靠識別出該等信號，因為該光譜在此範圍內具有大量信號。

約 -20 ppm 時之峰值來自於溶劑 SiCl_4 。



實施例 3

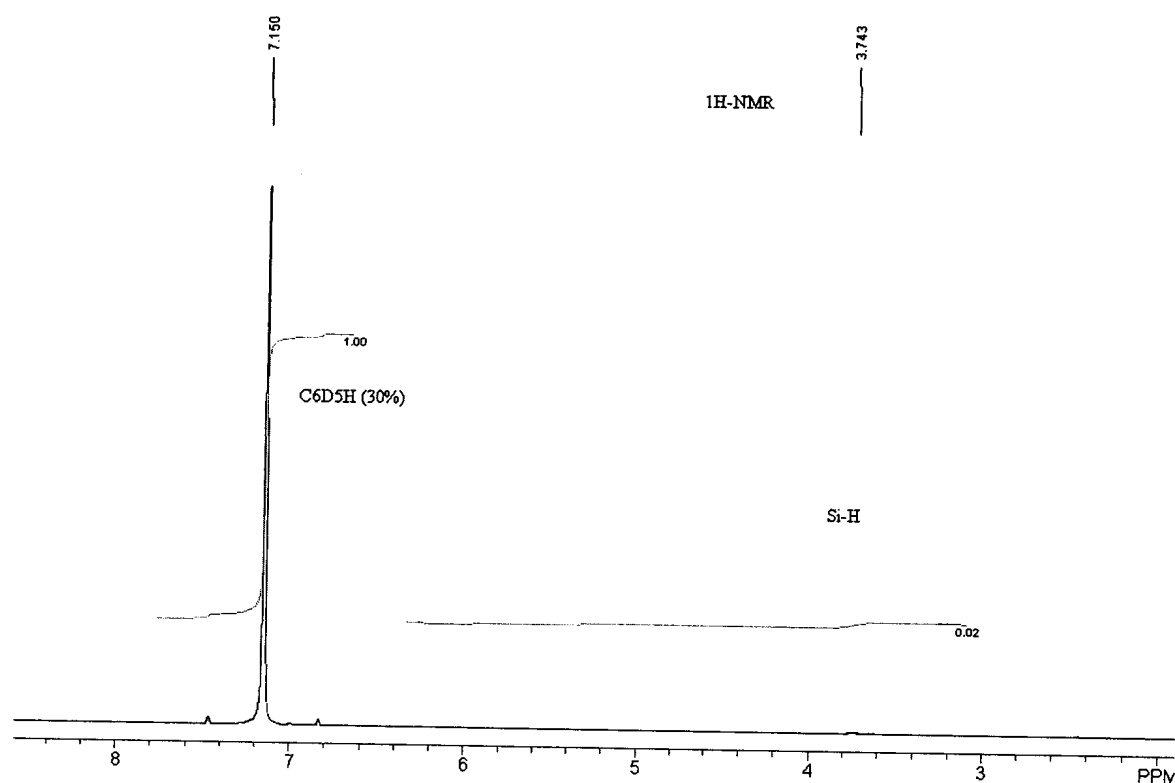
將由 200 sccm H_2 及 600 sccm SiCl_4 蒸汽 (1:3) 構成的混合物導入石英玻璃製反應器，其中，使過程壓力穩定保持在 1.50-1.55 hPa 範圍內。隨後藉由高頻放電將該氣體混合物轉變至電漿態，在此過程中所形成的氯化之聚矽烷沈積

在反應器之冷卻(20℃)石英玻璃壁上。射入功率為 400 W。2 小時 9 分鐘後將橙黃色產物溶於少量 SiCl_4 內，藉此將其自反應器中移除。在真空中移除該 SiCl_4 後，留下 86.5 g 橙黃色黏滯塊狀物形式的氯化之聚矽烷。

藉由冰點測定法測定之平均莫耳質量約為 1300 g/Mol，對於氯化之聚矽烷 $(\text{SiCl}_2)_n$ 而言，該平均莫耳質量相當於約 $n=13$ 之平均鏈長，對於氯化之聚矽烷 $\text{Si}_n\text{Cl}_{2n+2}$ 而言，該平均莫耳質量相當於約 $n=12$ 之平均鏈長。

分解後藉由莫耳氯化物滴定法測定之產物混合物內的 Si/Cl 比係為 $\text{Si}:\text{Cl}=1:1.7$ (與實驗(分析)式 $\text{SiCl}_{1.7}$ 相符)。

自下方的 ^1H -NMR 譜中可看出，氫含量為 0.0006% (質量百分比)，故遠低於 1% (質量百分比) (亦低於 1% (原子百分比))。為此須將 $\delta = 7.15$ ppm 時之溶劑的積分與 $\delta = 3.74$ ppm 時之產物的積分相比較。溶劑 C_6D_6 的含量約為 30% (質量百分比)，其氙化度為 99%。



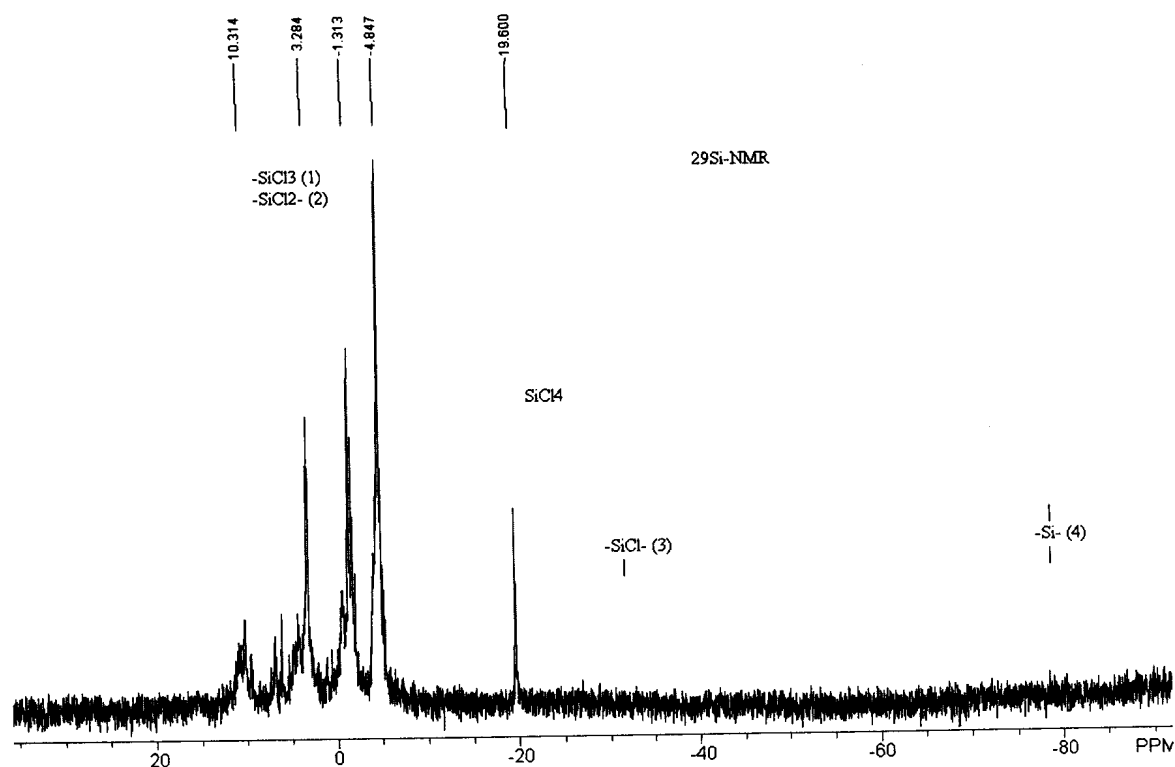
自下方的光譜中可看出，在約 10,3 ppm、3,3 ppm、-1,3 ppm 及 -4,8 ppm 處有典型的 ^{29}Si -NMR 位移，短鏈支鏈化合物（例如十氯異四矽烷（ $\delta = -32$ ppm），十二氯新戊矽烷（ $\delta = -80$ ppm））（該等信號出現在(3)及(4)之位移範圍內，(3)代表 Si-Cl 基（三級 Si 原子）的信號，(4)代表僅帶 Si 取代基之 Si 基（四級 Si 原子）的信號）含量較低。

自下方的光譜中亦可看出短鏈支鏈化合物（例如十氯異四矽烷（ $\delta = -32$ ppm），十二氯新戊矽烷（ $\delta = -80$ ppm））（該等信號出現在(3)及(4)之位移範圍內，(3)代表 Si-Cl 基（三級 Si 原子）的信號，(4)代表僅帶 Si 取代基之 Si 基（四級 Si 原子）的信號）含量較低。該等 ^{29}Si -NMR 譜之整合結果表明，若以整個產物混合物為基準，則構成短鏈成分之分枝點（Si-Cl 基（三級 Si 原子）及僅帶 Si 取代基之 Si 基

(四級 Si 原子))的矽原子的含量係為 0.6%(質量百分比)，即低於 1%(質量百分比)。

無法驗證該等混合物中存在低分子環矽烷。在 ^{29}Si -NMR 譜中，低分子環矽烷應在 $\delta = 5.8 \text{ ppm}$ (Si_4Cl_8)、 $\delta = -1.7 \text{ ppm}$ ($\text{Si}_5\text{Cl}_{10}$)、 $\delta = -2.5 \text{ ppm}$ ($\text{Si}_6\text{Cl}_{12}$)時顯示清晰信號，然在該光譜中未能可靠識別出該等信號，因為該光譜在此範圍內具有大量信號。

約 -20 ppm 時之峰值來自於溶劑 SiCl_4 。



實施例 4

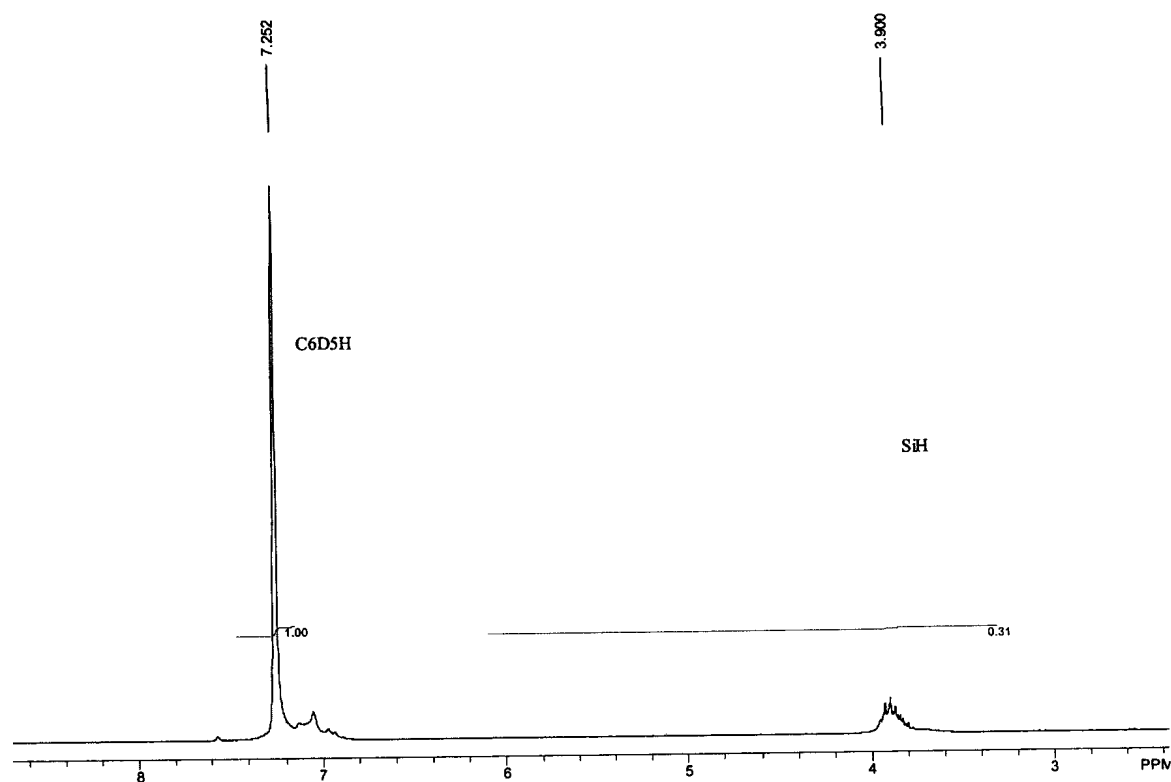
將由 300 sccm H_2 及 240 sccm SiBr_4 蒸汽構成的混合物導入石英玻璃製反應器，其中，使過程壓力穩定保持在 0.8 hPa 範圍內。隨後藉由高頻放電將該氣體混合物轉變至電漿

態，在此過程中所形成的溴化之聚矽烷沈積在反應器之冷卻（20℃）石英玻璃壁上。射入功率為 140 W。2 小時後將無色產物溶於少量苯內，藉此將其自反應器中移除。在真空中移除該苯後，留下 55.2 g 白色晶漿形式的溴化之聚矽烷。

藉由冰點測定法測定之平均莫耳質量約為 1680 g/Mol，對於溴化之聚矽烷(SiBr_2)_n而言，該平均莫耳質量相當於約 n=9 之平均鏈長，對於溴化之聚矽烷 $\text{Si}_n\text{Br}_{2n+2}$ 而言，該平均莫耳質量相當於約 n=8 之平均鏈長。

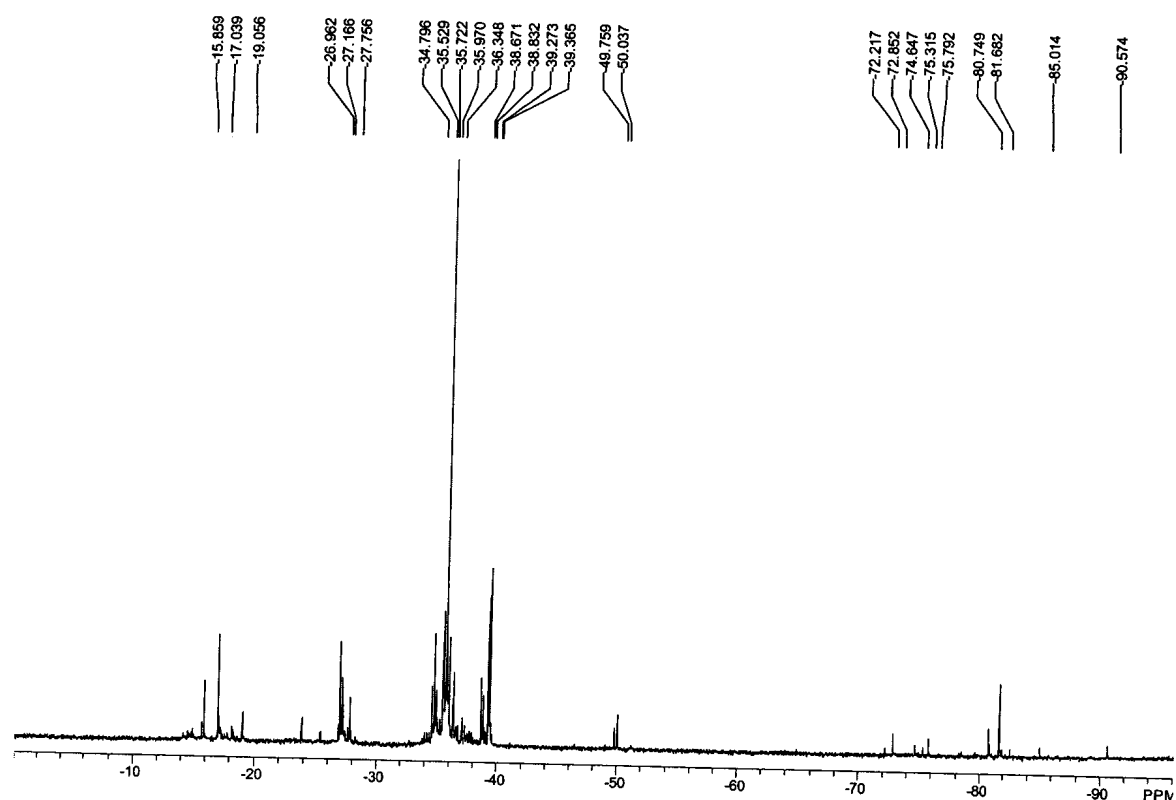
分解後藉由莫耳溴化物滴定法測定之產物混合物內的 Si/Br 比係為 Si:Br=1:2.3（與實驗（分析）式 $\text{SiBr}_{2.3}$ 相符）。

自下方的 ^1H -NMR 譜中可看出，氫含量為 0.01%（質量百分比），故遠低於 1%（質量百分比）（亦低於 1%（原子百分比））。為此須將 $\delta = 7.15$ ppm 時之溶劑的積分與 $\delta = 3.9$ ppm 時之產物的積分相比較。溶劑 C_6D_6 的含量約為 30%（質量百分比），其氘化度為 99%。

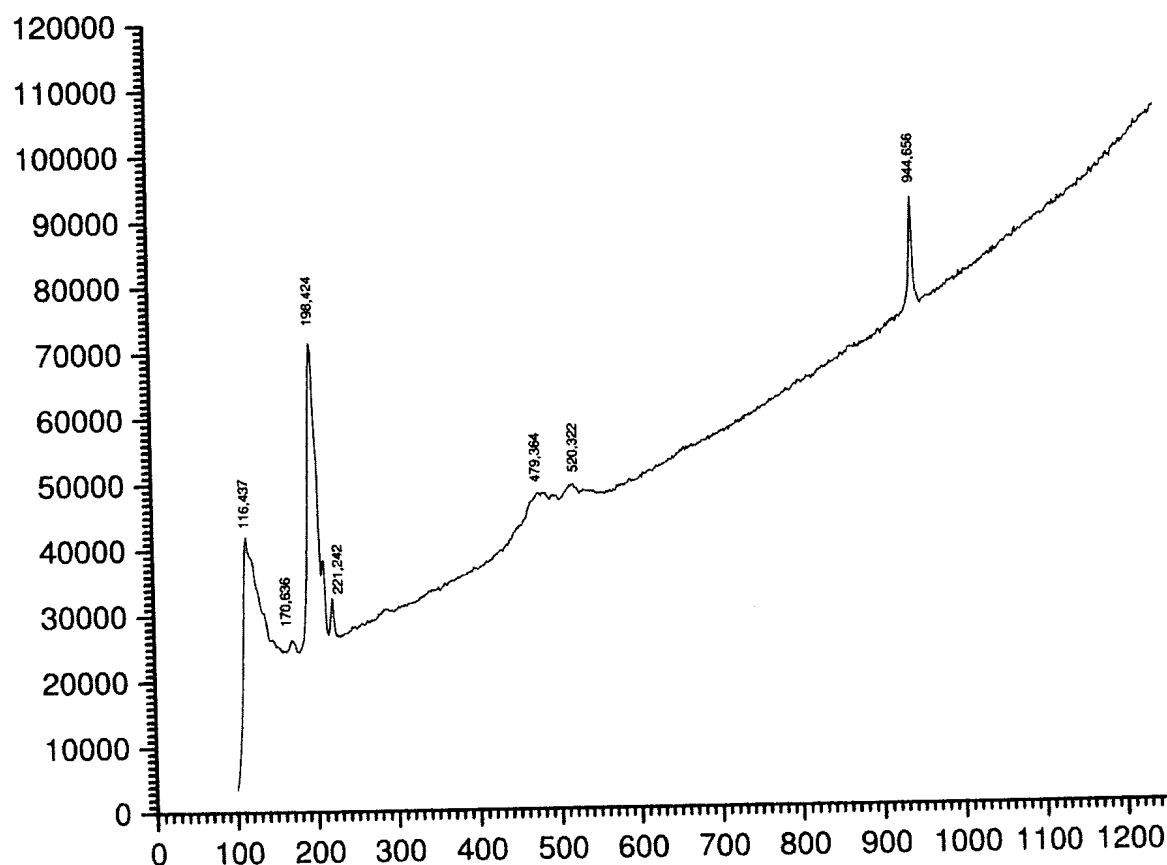


典型的 ^{29}Si -NMR 位移出現在 -15 ppm 至 -40 ppm、-49 ppm 至 -51 ppm 及 -72 ppm 至 -91 ppm 之範圍內。

約 -90 ppm 時之峰值來自於離析劑 SiBr_4 。



下方所示者係為該溴化之聚矽烷的典型拉曼分子振動光譜。該光譜在約 110 cm^{-1} 至 130 cm^{-1} 、 170 cm^{-1} 至 230 cm^{-1} 、 450 cm^{-1} 至 550 cm^{-1} 及 940 cm^{-1} 至 1000 cm^{-1} 時具有典型的拉曼強度。



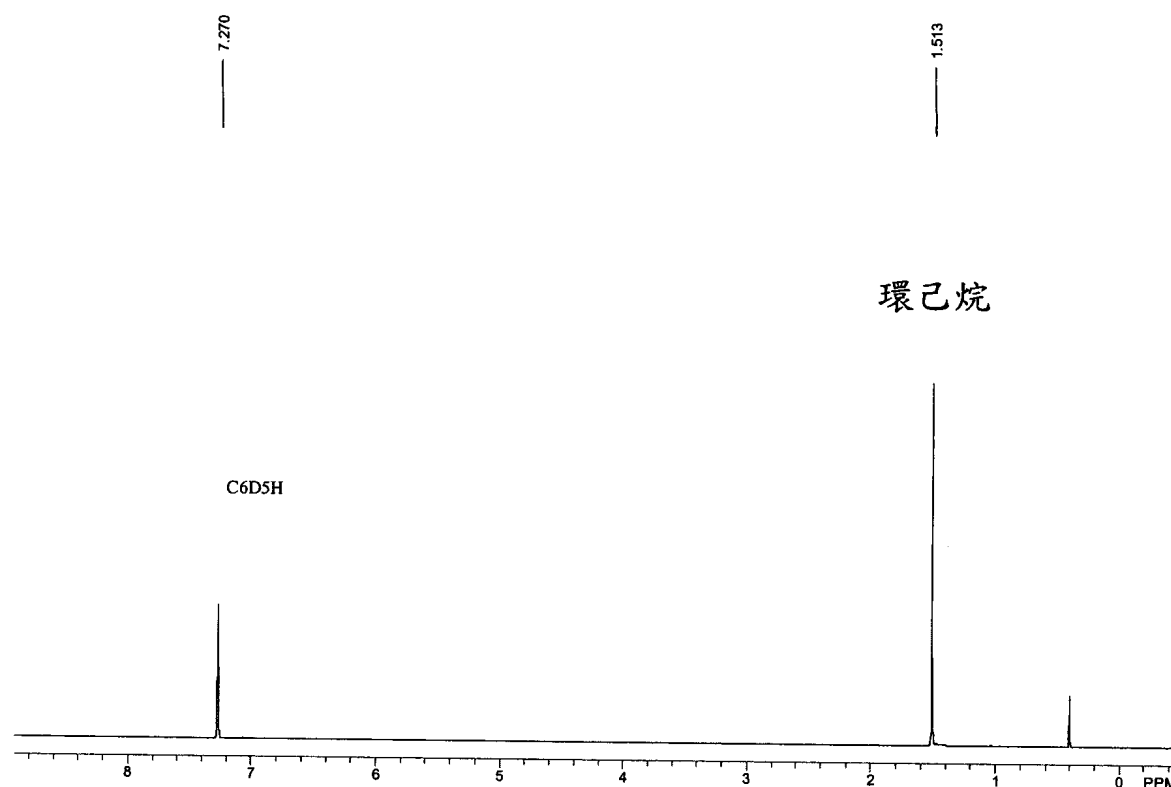
實施例 5

將由 100 sccm H_2 及 50 sccm SiF_4 氣體構成的混合物導入電漿反應器，其中，使過程壓力穩定保持在 1.2 hPa 範圍內。隨後藉由高頻放電將該氣體混合物轉變至電漿態，在此過程中所形成的氟化之聚矽烷沈積在反應器之冷卻 ($20^\circ C$) 壁上。射入功率為 100 W。2 小時後將呈無色至米色的產物溶於環己烷內，藉此將其自反應器中移除。在真空中移除該溶劑後，留下 0.8 g 白色至米黃色固體形式的氟化之聚矽烷。

藉由冰點測定法測定之平均莫耳質量約為 2500 g/Mol，對於氟化之聚矽烷 $(SiF_2)_n$ ($M=66.08$) 而言，該平均莫耳質量相當於約 $n=38$ 之平均鏈長，對於氟化之聚矽烷

$\text{Si}_n\text{F}_{2n+2}$ 而言，該平均莫耳質量相當於約 $n=37$ 之平均鏈長。

自下方的 ^1H -NMR 譜中可看出，氫含量遠低於 1%（質量百分比）（亦低於 1%（原子百分比））。



該氟化之聚矽烷的典型 ^{29}Si -NMR 位移出現在 -4 ppm 至 -25 ppm 及 / 或 -50 ppm 至 -80 ppm 之範圍內。

該氟化之聚矽烷的拉曼分子振動光譜在約 183 cm^{-1} 至 221 cm^{-1} 、約 497 cm^{-1} 至 542 cm^{-1} 及約 900 cm^{-1} 至 920 cm^{-1} 時具有典型的拉曼強度。

實施例 6

將由 60 sccm H_2 及 60 sccm SiI_4 蒸汽構成的混合物導入石英玻璃製反應器，其中，使過程壓力穩定保持在 0.6 hPa 範圍內。隨後藉由高頻放電將該氣體混合物轉變至電漿

態，在此過程中所形成的碘化之聚矽烷沈積在反應器之冷卻（20℃）石英玻璃壁上。射入功率為 100 W。2 小時後將黃中泛紅的產物溶於環己烷內，藉此將其自反應器中移除。在真空中移除該環己烷後，留下 8 g 黃中泛紅至帶褐色之固體形式的碘化之聚矽烷。

藉由冰點測定法測定之平均莫耳質量約為 2450 g/Mol，對於碘化之聚矽烷 $(\text{SiI}_2)_n$ 而言，該平均莫耳質量相當於約 $n=9$ 之平均鏈長，對於碘化之聚矽烷 $\text{Si}_n\text{I}_{2n+2}$ 而言，該平均莫耳質量相當於約 $n=8$ 之平均鏈長。

產物混合物內的 Si/I 比測定為 Si:I=1:2.3（與實驗（分析）式 $\text{SiI}_{2.3}$ 相符）。

氫含量遠低於 1%（質量百分比）（亦低於 1%（原子百分比））。

該碘化之聚矽烷的典型 ^{29}Si -NMR 位移出現在 -28 ppm 至 -52 ppm、-70 ppm 至 -95 ppm 及 / 或 -138 ppm 至 -170 ppm 之範圍內。

該碘化之聚矽烷的典型拉曼分子振動光譜在約 98 cm^{-1} 至 116 cm^{-1} 、 132 cm^{-1} 至 138 cm^{-1} 、 325 cm^{-1} 至 350 cm^{-1} 及 490 cm^{-1} 至 510 cm^{-1} 時具有典型的拉曼強度。

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：98117639

※申請日：98.5.27

※IPC 分類：C01B 33/07 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

Bolt 1% (2006.01)

鹵化之聚矽烷及其製造所用的電漿化學方法

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種純化合物或化合物混合物形式的鹵化之聚矽烷（下稱“聚矽烷”）及其製造所用的電漿化學方法。該聚矽烷具有特佳之可溶性及可熔性，且在 ^{29}Si -NMR 譜中之特殊化學位移範圍內具有重要的產物信號。製造該鹵化之聚矽烷的方法所用的氫含量較低，電漿放電所用之能量密度特別小。藉此可製造特別易溶的鹵化之聚矽烷。

三、英文發明摘要：

無

七、申請專利範圍：

1.一種鹵化之聚矽烷，該鹵化之聚矽烷為純化合物或各具有至少一 Si-Si 直接鍵結之化合物的混合物，該純化合物或該等化合物之取代基由鹵素構成或由鹵素及氫構成，在該純化合物或該等化合物之組成中，取代基與矽之原子比至少為 1:1，其特徵在於，

a)該鹵素係為氯，

b)該聚矽烷之氫含量低於 2%（原子百分比），

c)該聚矽烷幾乎不含短鏈支鏈，其中，短鏈成分之分枝點含量以整個產物混合物為基準低於 1%，

d)該聚矽烷具有 $I_{100}/I_{132} > 1$ 的拉曼分子振動光譜，其中， I_{100} 表示 100 cm^{-1} 時之拉曼強度， I_{132} 表示 132 cm^{-1} 時之拉曼強度，

e)該聚矽烷在 ^{29}Si -NMR 譜中在 +15 ppm 至 -7 ppm 之化學位移範圍內具有重要的產物信號。

2.一種鹵化之聚矽烷，該鹵化之聚矽烷為純化合物或各具有至少一 Si-Si 直接鍵結之化合物的混合物，該純化合物或該等化合物之取代基由鹵素構成或由鹵素及氫構成，在該純化合物或該等化合物之組成中，取代基與矽之原子比至少為 1:1，其特徵在於，

a)該鹵素係為溴，以及

b)該聚矽烷在 ^{29}Si -NMR 譜中在 -10 ppm 至 -42 ppm、-48 ppm 至 -52 ppm 及/或 -65 ppm 至 -96 ppm 之化學位移範圍內具有重要的產物信號。

3.如申請專利範圍第 2 項之鹵化之聚矽烷，其特徵在於，

該鹵化之聚矽烷在 110 cm^{-1} 至 130 cm^{-1} 、 170 cm^{-1} 至 230 cm^{-1} 、 450 cm^{-1} 至 550 cm^{-1} 及 940 cm^{-1} 至 1000 cm^{-1} 時具有典型的拉曼強度。

4.如申請專利範圍第 2 或第 3 項之鹵化之聚矽烷，其特徵在於，

該聚矽烷之氫含量低於 4%（原子百分比）。

5.一種鹵化之聚矽烷，該鹵化之聚矽烷為純化合物或各具有至少一 Si-Si 直接鍵結之化合物的混合物，該純化合物或該等化合物之取代基由鹵素構成或由鹵素及氫構成，在該純化合物或該等化合物之組成中，取代基與矽之原子比至少為 1:1，其特徵在於，

a)該鹵素係為氟，以及

b)該聚矽烷在 ^{29}Si -NMR 譜中在 8 ppm 至 -30 ppm 及/或 -45 ppm 至 -115 ppm 之化學位移範圍內具有重要的產物信號。

6.如申請專利範圍第 5 項之鹵化之聚矽烷，其特徵在於，

該鹵化之聚矽烷在約 180 cm^{-1} 至 225 cm^{-1} 、約 490 cm^{-1} 至 550 cm^{-1} 及約 900 cm^{-1} 至 980 cm^{-1} 時具有典型的拉曼強度。

7.如申請專利範圍第 5 或 6 項之鹵化之聚矽烷，其特徵在於，

該聚矽烷之氫含量低於 4% (原子百分比)。

8.一種鹵化之聚矽烷，該鹵化之聚矽烷為純化合物或各具有至少一 Si-Si 直接鍵結之化合物的混合物，該純化合物或該等化合物之取代基由鹵素構成或由鹵素及氫構成，在該純化合物或該等化合物之組成中，取代基與矽之原子比至少為 1:1，其特徵在於，

a)該鹵素係為碘，以及

b)該聚矽烷在其 ^{29}Si -NMR 譜中在 -20 ppm 至 -55 ppm、-65 ppm 至 -105 ppm 及/或 -135 ppm 至 -181 ppm 之化學位移範圍內具有重要的產物信號。

9.如申請專利範圍第 8 項之鹵化之聚矽烷，其特徵在於，

該鹵化之聚矽烷在約 95 cm^{-1} 至 120 cm^{-1} 、 130 cm^{-1} 至 140 cm^{-1} 、 320 cm^{-1} 至 390 cm^{-1} 及 480 cm^{-1} 至 520 cm^{-1} 時具有典型的拉曼強度。

10.如申請專利範圍第 8 或 9 項之鹵化之聚矽烷，其特徵在於，

該聚矽烷之氫含量低於 4% (原子百分比)。

11.如前述申請專利範圍任一項之鹵化之聚矽烷，其特徵在於，

該鹵化之聚矽烷含有多種不同鹵素之鹵素取代基。

12.如前述申請專利範圍任一項之鹵化之聚矽烷，其特徵在於，

該鹵化之聚矽烷的取代基僅由鹵素構成或由鹵素及氫

構成。

13.如前述申請專利範圍任一項之鹵化之聚矽烷，其特徵在於，

該鹵化之聚矽烷主要以長直鏈為主。

14.如前述申請專利範圍任一項之鹵化之聚矽烷，其特徵在於，

該鹵化之聚矽烷之初始混合物的基本結構的平均大小為 $n = 8-20$ 。

15.如前述申請專利範圍任一項之鹵化之聚矽烷，其特徵在於，

餾出短鏈聚矽烷後，該鹵化之聚矽烷之初始混合物的基本結構的平均大小為 $n = 15-25$ 。

16.如前述申請專利範圍任一項之鹵化之聚矽烷，其特徵在於，

該鹵化之聚矽烷高度黏滯至堅硬。

17.如前述申請專利範圍任一項之鹵化之聚矽烷，其特徵在於，

該鹵化之聚矽烷作為氯化之聚矽烷呈黃綠色至較深之橘紅色或紅褐色，作為溴化之聚矽烷呈無色至黃色。

18.如前述申請專利範圍任一項之鹵化之聚矽烷，其特徵在於，

該鹵化之聚矽烷易溶於惰性溶劑。

19.如前述申請專利範圍任一項之鹵化之聚矽烷，其特徵在於，

該鹵化之聚矽烷的氫含量低於 1% (原子百分比)。

20.一種利用電漿放電使鹵矽烷與氫發生反應以製造如申請專利範圍任一項之鹵化之聚矽烷的方法，其特徵在於，

該方法所用之鹵矽烷/氫氣混合比係為 1:0-1:2，該電漿放電所用之能量密度小於 10 Wcm^{-3} 。

21.如申請專利範圍第 20 項之方法，其特徵在於，

該電漿放電所用之能量密度係為 $0.2-2 \text{ Wcm}^{-3}$ 。

22.如申請專利範圍第 20 或 21 項之方法，其特徵在於，

每當量所用鹵矽烷的射入能量為 850-1530 kJ/Mol 鹵矽烷。

23.如申請專利範圍第 20 至第 22 項任一項之方法，其特徵在於，

該方法在 0.8-10 hPa 的壓力範圍內進行。

24.如申請專利範圍第 20 至 23 項任一項之方法，其特徵在於，

將有該鹵化之聚矽烷沈積的反應器區段保持在 -70°C 至 300°C 之溫度上，特定言之保持在 -20°C 至 280°C 之溫度上。

八、圖式：

無

該鹵化之聚矽烷的氫含量低於 1% (原子百分比)。

20.一種利用電漿放電使鹵矽烷與氫發生反應以製造如申請專利範圍任一項之鹵化之聚矽烷的方法，其特徵在於，

該方法所用之鹵矽烷/氫氣混合比係為 1:0-1:2，該電漿放電所用之能量密度小於 10 Wcm^{-3} 。

21.如申請專利範圍第 20 項之方法，其特徵在於，

該電漿放電所用之能量密度係為 $0.2-2 \text{ Wcm}^{-3}$ 。

22.如申請專利範圍第 20 或 21 項之方法，其特徵在於，

每當量所用鹵矽烷的射入能量為 850-1530 kJ/Mol 鹵矽烷。

23.如申請專利範圍第 20 至第 22 項任一項之方法，其特徵在於，

該方法在 0.8-10 hPa 的壓力範圍內進行。

24.如申請專利範圍第 20 至 23 項任一項之方法，其特徵在於，

將有該鹵化之聚矽烷沈積的反應器區段保持在 -70°C 至 300°C 之溫度上，特定言之保持在 -20°C 至 280°C 之溫度上。

八、圖式：

無

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 無 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

七、申請專利範圍：

1.一種鹵化之聚矽烷，該鹵化之聚矽烷為純化合物或各具有至少一 Si-Si 直接鍵結之化合物的混合物，該純化合物或該等化合物之取代基由鹵素構成或由鹵素及氫構成，在該純化合物或該等化合物之組成中，取代基與矽之原子比至少為 1:1，其特徵在於，

a)該鹵素係為氯，

b)該聚矽烷之氫含量低於 2% (原子百分比)，

c)該聚矽烷幾乎不含短鏈支鏈，其中，短鏈成分之分枝點含量以整個產物混合物為基準低於 1%，

d)該聚矽烷具有 $I_{100}/I_{132} > 1$ 的拉曼分子振動光譜，其中， I_{100} 表示 100 cm^{-1} 時之拉曼強度， I_{132} 表示 132 cm^{-1} 時之拉曼強度，

e)該聚矽烷在 $^{29}\text{Si-NMR}$ 譜中在 +15 ppm 至 -7 ppm 之化學位移範圍內具有重要的產物信號。

2.一種鹵化之聚矽烷，該鹵化之聚矽烷為純化合物或各具有至少一 Si-Si 直接鍵結之化合物的混合物，該純化合物或該等化合物之取代基由鹵素構成或由鹵素及氫構成，在該純化合物或該等化合物之組成中，取代基與矽之原子比至少為 1:1，其特徵在於，

a)該鹵素係為溴，以及

b)該聚矽烷在 $^{29}\text{Si-NMR}$ 譜中在 -10 ppm 至 -42 ppm、-48 ppm 至 -52 ppm 及/或 -65 ppm 至 -96 ppm 之化學位移範圍內具有重要的產物信號。

3.如申請專利範圍第 2 項之鹵化之聚矽烷，其特徵在於，

該鹵化之聚矽烷在 110 cm^{-1} 至 130 cm^{-1} 、 170 cm^{-1} 至 230 cm^{-1} 、 450 cm^{-1} 至 550 cm^{-1} 及 940 cm^{-1} 至 1000 cm^{-1} 時具有典型的拉曼強度。

4.如申請專利範圍第 2 或第 3 項之鹵化之聚矽烷，其特徵在於，

該聚矽烷之氫含量低於 4%（原子百分比）。

5.一種鹵化之聚矽烷，該鹵化之聚矽烷為純化合物或各具有至少一 Si-Si 直接鍵結之化合物的混合物，該純化合物或該等化合物之取代基由鹵素構成或由鹵素及氫構成，在該純化合物或該等化合物之組成中，取代基與矽之原子比至少為 1:1，其特徵在於，

a)該鹵素係為氟，以及

b)該聚矽烷在 ^{29}Si -NMR 譜中在 8 ppm 至 -30 ppm 及 / 或 -45 ppm 至 -115 ppm 之化學位移範圍內具有重要的產物信號。

6.如申請專利範圍第 5 項之鹵化之聚矽烷，其特徵在於，

該鹵化之聚矽烷在約 180 cm^{-1} 至 225 cm^{-1} 、約 490 cm^{-1} 至 550 cm^{-1} 及約 900 cm^{-1} 至 980 cm^{-1} 時具有典型的拉曼強度。

7.如申請專利範圍第 5 或 6 項之鹵化之聚矽烷，其特徵在於，

該聚矽烷之氫含量低於 4% (原子百分比)。

8. 一種鹵化之聚矽烷，該鹵化之聚矽烷為純化合物或各具有至少一 Si-Si 直接鍵結之化合物的混合物，該純化合物或該等化合物之取代基由鹵素構成或由鹵素及氫構成，在該純化合物或該等化合物之組成中，取代基與矽之原子比至少為 1:1，其特徵在於，

a) 該鹵素係為碘，以及

b) 該聚矽烷在其 ^{29}Si -NMR 譜中在 -20 ppm 至 -55 ppm、-65 ppm 至 -105 ppm 及 / 或 -135 ppm 至 -181 ppm 之化學位移範圍內具有重要的產物信號。

9. 如申請專利範圍第 8 項之鹵化之聚矽烷，其特徵在於，

該鹵化之聚矽烷在約 95 cm^{-1} 至 120 cm^{-1} 、 130 cm^{-1} 至 140 cm^{-1} 、 320 cm^{-1} 至 390 cm^{-1} 及 480 cm^{-1} 至 520 cm^{-1} 時具有典型的拉曼強度。

10. 如申請專利範圍第 8 或 9 項之鹵化之聚矽烷，其特徵在於，

該聚矽烷之氫含量低於 4% (原子百分比)。

11. 如申請專利範圍第 1、2、5 或 8 項之鹵化之聚矽烷，其特徵在於，

該鹵化之聚矽烷含有多種不同鹵素之鹵素取代基。

12. 如申請專利範圍第 1、2、5 或 8 項之鹵化之聚矽烷，其特徵在於，

該鹵化之聚矽烷的取代基僅由鹵素構成或由鹵素及氫

構成。

13.如申請專利範圍第 1、2、5 或 8 項之鹵化之聚矽烷，其特徵在於，

該鹵化之聚矽烷主要以長直鏈為主。

14.如申請專利範圍第 1、2、5 或 8 項之鹵化之聚矽烷，其特徵在於，

該鹵化之聚矽烷之初始混合物的基本結構的平均大小為 $n = 8-20$ 。

15.如申請專利範圍第 1、2、5 或 8 項之鹵化之聚矽烷，其特徵在於，

餾出短鏈聚矽烷後，該鹵化之聚矽烷之初始混合物的基本結構的平均大小為 $n = 15-25$ 。

16.如申請專利範圍第 1、2、5 或 8 項之鹵化之聚矽烷，其特徵在於，

該鹵化之聚矽烷高度黏滯至堅硬。

17.如申請專利範圍第 1、2、5 或 8 項之鹵化之聚矽烷，其特徵在於，

該鹵化之聚矽烷作為氯化之聚矽烷呈黃綠色至較深之橘紅色或紅褐色，作為溴化之聚矽烷呈無色至黃色。

18.如申請專利範圍第 1、2、5 或 8 項之鹵化之聚矽烷，其特徵在於，

該鹵化之聚矽烷易溶於惰性溶劑。

19.如申請專利範圍第 1、2、5 或 8 項之鹵化之聚矽烷，其特徵在於，

該鹵化之聚矽烷的氫含量低於 1% (原子百分比)。

20. 一種利用電漿放電使鹵矽烷與氫發生反應以製造如申請專利範圍任一項之鹵化之聚矽烷的方法，其特徵在於，

該方法所用之鹵矽烷/氫氣混合比係為 1:0-1:2，該電漿放電所用之能量密度小於 10 Wcm^{-3} 。

21. 如申請專利範圍第 20 項之方法，其特徵在於，

該電漿放電所用之能量密度係為 $0.2-2 \text{ Wcm}^{-3}$ 。

22. 如申請專利範圍第 20 或 21 項之方法，其特徵在於，

每當量所用鹵矽烷的射入能量為 850-1530 kJ/Mol 鹵矽烷。

23. 如申請專利範圍第 20 項之方法，其特徵在於，

該方法在 0.8-10 hPa 的壓力範圍內進行。

24. 如申請專利範圍第 20 項之方法，其特徵在於，

將有該鹵化之聚矽烷沈積的反應器區段保持在 -70°C 至 300°C 之溫度上，特定言之保持在 -20°C 至 280°C 之溫度上。

八、圖式：

無

該鹵化之聚矽烷的氫含量低於 1% (原子百分比)。

20. 一種利用電漿放電使鹵矽烷與氫發生反應以製造如申請專利範圍任一項之鹵化之聚矽烷的方法，其特徵在於，

該方法所用之鹵矽烷/氫氣混合比係為 1:0-1:2，該電漿放電所用之能量密度小於 10 Wcm^{-3} 。

21. 如申請專利範圍第 20 項之方法，其特徵在於，

該電漿放電所用之能量密度係為 $0.2-2 \text{ Wcm}^{-3}$ 。

22. 如申請專利範圍第 20 或 21 項之方法，其特徵在於，

每當量所用鹵矽烷的射入能量為 850-1530 kJ/Mol 鹵矽烷。

23. 如申請專利範圍第 20 項之方法，其特徵在於，

該方法在 0.8-10 hPa 的壓力範圍內進行。

24. 如申請專利範圍第 20 項之方法，其特徵在於，

將有該鹵化之聚矽烷沈積的反應器區段保持在 -70°C 至 300°C 之溫度上，特定言之保持在 -20°C 至 280°C 之溫度上。

八、圖式：

無