(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年3月17日(17.03.2022)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2022/054812 A1

(51) 国際特許分類:
C01B 33/04 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2021/032918

(22) 国際出願日： 2021年9月7日(07.09.2021)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2020-150656 2020年9月8日(08.09.2020) JP
特願 2020-150657 2020年9月8日(08.09.2020) JP
特願 2021-059690 2021年3月31日(31.03.2021) JP

(71) 出願人:株式会社日本触媒(**NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒5410043 大阪府大阪市中央区高麗橋４丁目１番１号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 西 村 章 (**NISHIMURA, Akira**); 〒5640034 大阪府吹田市西御旅町５番８号 株式会社日本触媒内 Osaka (JP). 山本 哲也(**YAMAMOTO, Tetsuya**); 〒5640034 大阪府吹田市西御旅町５番８号 株式会社日本触媒内 Osaka (JP). 阿部 剛 (**ABE, Takashi**); 〒5640034 大阪府吹田市西御旅町５番８号 株式会社日本触媒内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人アスフィ国際特許事務所 (**USFI PATENT ATTORNEYS INTERNATIONAL OFFICE**); 〒5300003 大阪府大阪市北区堂島２丁目１番１６号 フジタ東洋紡ビル９階 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

(54) **Title:** PRODUCTION METHOD FOR HYDROGENATED POLYSILANE COMPOUND

(54) 発明の名称： 水素化ポリシラン化合物の製造方法

(57) **Abstract:** The present invention aims to produce a high-quality hydrogenated polysilane compound that reduces issues in a step that uses a halosilane raw material and a reducing agent. This hydrogenated polysilane compound (CX) production method is characterized by including: a reduction reaction step (P1) in which at least one type of halosilane raw material (C0) and a reducing agent (R2) are brought into contact, said halosilane raw material (C0) being at least one type selected from the group consisting of a poly halosilane compound (C1) that includes an Si − Si bond and an Si-X bond (X indicating a halogen atom) in the molecules thereof, a salt of a poly halosilane compound (C2), and a poly halosilane compound complex (C3); and removal of the reducing agent (R2) and/or the reaction product of the reducing agent (R2) included in the reaction mixture from the reduction reaction step (P1), removing same using at least one process selected from (T1)–(T4). (T1): A solid-liquid separation step; (T2): A liquid separation step in which a reaction liquid, a concentrated liquid thereof, or a cleaning liquid for these is separated; (T3): An acidic aqueous solution contact step; and (T4): A hydrogenated polysilane compound (CX) distillation step.

(57) 要約：本発明は、ハロシラン原料及び還元剤を用いた工程トラブルを低減し、高品質な水素化ポリシラン化合物を製造することを目的とする。 本発明の水素化ポリシラン化合物（ＣＸ）の製造方法は、分子内にＳｉ－Ｓｉ結合とＳｉ－Ｘ結合（Ｘはハロゲン原子を表す）とを含むポリハロシラン化合物（Ｃ１）、ポリハロシラン化合物の塩（Ｃ２）、およびポリハロシラン化合物の錯体（Ｃ３）から選択される１種以上であるハロシラン原料（Ｃ０）と、還元剤（Ｒ２）とを接触させる還元反応工程（Ｐ１）と、還元反応工程（Ｐ１）の反応混合物に含まれる、前記還元剤（Ｒ２）および／または前記還元剤（Ｒ２）の反応物を以下の（Ｔ１）～（Ｔ４）から選ばれる１つ以上の処理によって除去することを特徴とする。 （Ｔ１）固液分離工程 （Ｔ２）反応液、その濃縮液又はそれらの洗浄液を分液する工程 （Ｔ３）酸性水溶液と接触する工程 （Ｔ４）水素化ポリシラン化合物（ＣＸ）を蒸留する工程

WO 2022/054812 A1

［続葉有］

ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： 水素化ポリシラン化合物の製造方法

技術分野

[0001]　本発明は、還元剤を用いた水素化ポリシラン化合物の製造方法に関するものである。より詳細には、本発明は、環状水素化シラン化合物の製造方法に関する。

背景技術

[0002]　太陽電池、半導体等には薄膜シリコンが用いられており、従来、該薄膜シリコンはモノシラン等を原料とする気相成長製膜法（ＣＶＤ法）によって製造されている。シリコン膜の他の製造方法としては、水素化ポリシラン化合物（環状水素化シラン）を原料とするＣＶＤ法、基板上に水素化ポリシラン化合物（環状水素化シラン）や光重合により作製したその重合物を溶質とする溶液を塗布し焼成して薄膜シリコンを作製する方法などが報告されている。

[0003]　環状水素化シランの製造方法として、例えば非特許文献１には、環状ハロシラン化合物の塩である［（$Et_2NCH_2CH_2)_2NEt \cdot H_2SiCl]_2$［$Si_6Cl_{14}$］のジエチルエーテル溶液に、$LiAlH_4$のジエチルエーテル溶液を添加して還元反応を行った後、反応物から固形物を濾過により除去し、ジエチルエーテルで洗浄後、濾液を真空下で濃縮し、粗生成物をペンタンで抽出し、該ペンタン抽出物を９Ｎの硫酸を添加することにより洗浄し、有機層をNa_2SO_4で乾燥し、濾過した後、減圧下で蒸留してシクロヘキサシランを製造したことが記載されている。

[0004]　他の環状水素化シラン化合物の製造方法として、例えば、環状ハロシラン化合物の塩とハロゲン化アルミニウム化合物（例えばルイス酸化合物）とを接触させて環状ハロシラン化合物を得、得られた環状ハロシラン化合物を金属水素化物と接触させて還元する方法等が公知となっている（特許文献１）。

[0005] 更に、水素化ポリシラン化合物（環状水素化シラン）は、例えばパーフェニルシクロシラン混合物とルイス酸化合物とを共存させ、得られる分散液に塩化水素ガスをバブリングした後、生成物である環状ハロシラン化合物を還元剤である水素化リチウムアルミニウムと反応させる方法等により調製されることが知られている（特許文献２）。

[0006] 当該特許文献２では、環状ハロシラン化合物を金属水素化物で還元した後、濃縮または蒸留により精製して得られる環状水素化シラン化合物が、アルミニウム錯体と共に形成されるが、多量のアルミニウム化合物を含んでおり、アルミニウムが多く存在すると薄膜の電気特性に影響を及ぼすことから、当該アルミニウム化合物の量を水洗浄により低減している。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開２０１７－９５３２４号公報

特許文献2：米国特許第７４９８０１５号明細書

非特許文献

[0008] 非特許文献1：Ｘｉａｏｔａｎｇ Ｌｕ ｅｔ ａｌ．，“Ｌｏｗ Ｔｅｍｐｅｒａｔｕｒｅ Ｃｏｌｌｏｉｄａｌ Ｓｙｎｔｈｅｓｉｓ ｏｆ Ｓｉｌｉｃｏｎ Ｎａｎｏｒｏｄｓ ｆｒｏｍ Ｉｓｏｔｅｔｒａｓｉｌａｎｅ，Ｎｅｏｐｅｎｔａｓｉｌａｎｅ，ａｎｄ Ｃｙｃｌｏｈｅｘａｓｉｌａｎｅ”，Ｃｈｅｍ．Ｍａｔｅｒ．，２７，ｐ６０５３（２０１５）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 上記から分かる様に、水素化ポリシラン化合物（好ましくは環状水素化シラン化合物）は、ハロシラン原料及び還元剤を使用して調製されるが、水素化ポリシラン化合物（好ましくは環状水素化シラン化合物）は還元剤に由来する成分（例えば、還元剤に由来するアルミニウム含有成分）、ハロシラン原料合成に使用され還元剤に由来しないアルミニウム含有成分（例えば、ル

イス酸化合物に由来するアルミニウム含有成分）や還元剤反応生成物から分離されることが望まれており、分離された還元剤に由来する成分（例えば、還元剤に由来するアルミニウム含有成分）、ハロシラン原料合成に使用され還元剤に由来しないアルミニウム含有成分（例えば、ルイス酸化合物に由来するアルミニウム含有成分）や還元剤反応生成物は、残渣を形成したり、配管に付着したりして、工程トラブルをもたらすという問題があった。

そこで、本発明は、ハロシラン原料及び還元剤を用いた工程トラブルを低減し、高品質な水素化ポリシラン化合物を製造することを目的とする。

[0010] 当該工程トラブルとしてより詳細な例は、以下の通りである。例えば非特許文献１に知られている方法のように、環状ハロシラン化合物の塩等を還元後、反応液から固形分を濾過した場合には、固形物を含む反応液等を移送する際に還元剤に由来する成分（例えば、還元剤に由来するアルミニウム含有成分）、ハロシラン原料合成に使用され還元剤に由来しないアルミニウム含有成分（例えば、ルイス酸化合物に由来するアルミニウム含有成分）、還元剤反応生成物が輸送経路に固着することが発明者らの検討により判明した。また、前記固着物が蓄積した場合、輸送経路の閉塞や発火する場合があることが発明者らの検討により判明した。さらに濾過した後の固形分を処理するためには、濾過器から発火の危険性を有する固体を取り出す必要があり、溶媒等で分散させて回収する必要があり、その際にも濾過器や輸送経路での固着の問題が発生することが判明した。

よって、本発明の一態様は、環状ハロシラン化合物を還元して環状水素化シランを製造する方法において、還元剤に由来する成分（例えば、還元剤に由来するアルミニウム含有成分）、ハロシラン原料合成に使用され還元剤に由来しないアルミニウム含有成分（例えば、ルイス酸化合物に由来するアルミニウム含有成分）、還元剤反応生成物が製造設備に固着することを抑制し、効率良く環状水素化シランを製造する方法を提供することを目的とする。

[0011] 他方、特許文献２では、パーフェニルシクロシランとハロゲン化アルミニウム化合物からなる混合物と塩素ガスの接触、次いで還元剤との反応を行っ

ているが、アルミニウム錯体が残渣として反応器内に析出して還元反応等の撹拌が円滑に進まなくなったり停止したりする虞があり、また、アルミニウム錯体は、空気中の水分と反応して塩化水素ガスを発生させる虞がある。

[0012] また、特許文献１においても、ハロゲン化アルミニウム化合物や還元剤由来のアルミニウム錯体を効率よく分離し、環状水素化シラン化合物の生産性を改良する余地があった。

[0013] 本発明の一態様の目的は、環状ハロシラン化合物の塩とハロゲン化アルミニウム化合物との反応や環状ハロシラン化合物と還元剤との反応により生成するアルミニウム錯体を安全かつ簡便に取り扱い、かつアルミニウム量が低減された環状水素化シラン化合物を高純度で得ることができる、環状水素化シラン化合物の製造方法を提供することにある。

[0014] 更に、当該特許文献２の技術では、ルイス酸化合物及び／又は水素化リチウムアルミニウムに由来するリチウム塩やアルミニウム塩及び／又はその錯体が固形残渣として形成される結果、反応系中の槽の壁面、配管等に固形残渣が付着する虞があり、固形残渣の洗浄が煩雑となっていた。また、目的生成物を取り出した後、当該固形残渣の取り扱いや処理も容易ではないという問題もあった。また、固体残渣による配管やろ過器の閉塞や撹拌機への付着による撹拌の停止など、危険を伴う可能性もあった。

[0015] さらに、還元反応により水素化ポリシラン化合物を製造する場合、固形残渣の処理が煩雑となり、水素化ポリシラン化合物をより一層安全かつ安定に供給する必要がある。本発明の一態様の目的は、還元反応に供しても固形残渣をほとんど生じることなく、水素化ポリシラン化合物を安定的にかつ効率的に製造することができる水素化ポリシラン化合物の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0016] 上記の課題を解決した本発明の要旨は、以下の通りである。

[１]分子内にＳｉ－Ｓｉ結合とＳｉ－Ｘ結合（Ｘはハロゲン原子を表す）とを含むポリハロシラン化合物（Ｃ１）、ポリハロシラン化合物の塩（Ｃ２）

、およびポリハロシラン化合物の錯体（Ｃ３）から選択される１種以上であるハロシラン原料（Ｃ０）と、還元剤（Ｒ２）とを接触させる還元反応工程（Ｐ１）と、

還元反応工程（Ｐ１）の反応混合物に含まれる、前記還元剤（Ｒ２）および／または前記還元剤（Ｒ２）の反応物を以下の（Ｔ１）～（Ｔ４）から選ばれる１つ以上の処理によって除去することを特徴とする水素化ポリシラン化合物（ＣＸ）の製造方法。

（Ｔ１）固液分離工程

（Ｔ２）反応液、その濃縮液又はそれらの洗浄液を分液する工程

（Ｔ３）酸性水溶液と接触する工程

（Ｔ４）水素化ポリシラン化合物（ＣＸ）を蒸留する工程

[２]前記還元反応工程（Ｐ１）をバッチ式リアクターで行う、[１]に記載の製造方法。

[３]前記還元反応工程（Ｐ１）を連続式反応装置で行う、[１]に記載の製造方法。

[４]前記還元剤（Ｒ２）が金属水素化物（Ｅ）である、[１]～[３]のいずれかに記載の製造方法。

[５]前記還元剤（Ｒ２）が、水素化アルミニウム化合物、水素化ホウ素化合物、水素化ケイ素化合物、水素化スズ化合物および水素化遷移金属化合物から選ばれる少なくとも１種である、[１]～[４]のいずれかに記載の製造方法。

[６]前記還元剤（Ｒ２）および／または前記還元剤（Ｒ２）の反応物が、温度３０℃で液体である、[１]～[５]のいずれかに記載の製造方法。

[７]前記還元剤（Ｒ２）が、水素化アルミニウム化合物、および水素化ホウ素化合物のいずれかである[６]に記載の製造方法。

[８]前記還元剤（Ｒ２）が、ＡＩ－R^1（R^1は分岐していてもよいアルキル基）もしくはＡＩ－ＯR^2（R^2は分岐していてもよいアルキル基）を有する水素化アルミニウム化合物である[６]又は[７]に記載の製造方法。

[９]前記還元反応工程（Ｐ１）の接触が溶媒（Ｓ１）の存在下で行われる、[１]～[８]のいずれかに記載の製造方法。

[１０]前記溶媒（Ｓ１）が、炭化水素系溶媒またはエーテル系溶媒から選ばれる少なくとも１つを含む[９]に記載の製造方法。

[１１]前記溶媒（Ｓ１）がエーテル系溶媒を含む[９]に記載の製造方法。

[１２]前記溶媒（Ｓ１）が炭化水素系溶媒を含む[９]に記載の製造方法。

[１３]前記還元反応工程（Ｐ１）において溶媒を、溶媒１Ｌに対する、前記ハロシラン原料（Ｃ０）の使用量が０．０１モル以上、５．０モル以下になるように使用する、[９]～[１２]のいずれかに記載の製造方法。

[１４]前記還元反応工程（Ｐ１）におけるハロシラン原料（Ｃ０）のモル濃度が０．１５０ｍｏｌ／Ｌ以上である[１]～[１３]のいずれかに記載の製造方法。

[１５]前記還元反応工程（Ｐ１）におけるハロシラン原料（Ｃ０）のモル濃度／前記ハロシラン原料（Ｃ０）に含まれるケイ素原子数の比が０．９０ｍｏｌ／Ｌ以上である[１]～[１４]のいずれかに記載の製造方法。

[１６]前記還元反応工程（Ｐ１）の反応混合物が、前記水素化ポリシラン（ＣＸ）と前記還元剤（Ｂ）および／または前記還元剤（Ｂ）の反応物とを含む[１]～[１５]のいずれかに記載の製造方法。

[１７]前記還元反応工程（Ｐ１）の反応物が還元剤（Ｂ）の反応物を含み、該反応物がアルミニウム錯体を含む[１６]に記載の製造方法。

[１８]前記アルミニウム錯体が、アルミニウムもしくはアルミニウムハロゲン化物と、エーテル系溶媒との錯体である、[１７]に記載の製造方法。

[１９]前記（Ｔ３）酸性水溶液と接触する工程が、還元反応工程（Ｐ１）の反応液を酸性水溶液と接触させる工程（Ｔ３Ｘ）である[１]～[１８]のいずれかに記載の製造方法。

[２０]前記反応液と酸性水溶液との接触工程（Ｔ３Ｘ）を、前記還元反応工程（Ｐ１）の後に固液分離工程を経ずに行う、[１９]に記載の環状水素化シラン化合物の製造方法。

[２１]前記（Ｔ３Ｘ）反応液と酸性水溶液との接触工程を、前記還元反応工程（Ｐ１）の後の反応液の分液及び濃縮の両方を経ずに行う、[２０]に記載の製造方法。

[２２]前記（Ｔ３Ｘ）反応液と酸性水溶液との接触工程と、前記（Ｔ４）水素化ポリシラン化合物（ＣＸ）を蒸留する工程とを行う、[１９]～[２１]のいずれかに記載の製造方法。

[２３]前記酸性水溶液と接触する工程（Ｔ３）の酸性水溶液における酸性物質の濃度が１質量％以上、６０質量％以下である、[１]～[２２]のいずれかに記載の製造方法。

[２４]前記酸性水溶液と接触する工程（Ｔ３）の酸性水溶液が、塩酸、硫酸、硝酸、およびリン酸から選択される少なくとも１つを含む、[１]～[２３]のいずれかに記載の製造方法。

[２５]前記固液分離工程（Ｔ１）が濾過工程である[１]～[２４]のいずれかに記載の製造方法。

[２６]前記還元剤（Ｒ２）および／または前記還元剤（Ｒ２）の反応物を除去する処理が、前記（Ｔ１）固液分離工程、前記（Ｔ２）反応液、その濃縮液又はそれらの洗浄液を分液する工程、及び前記（Ｔ３）酸性水溶液と接触する工程から選ばれる少なくとも２つ以上である、[１]～[２５]のいずれかに記載の製造方法。

[２７]前記還元剤（Ｒ２）および／または前記還元剤（Ｒ２）の反応物を除去する処理が、前記（Ｔ１）固液分離工程、及び前記（Ｔ２）反応液、その濃縮液又はそれらの洗浄液を分液する工程の２つを含む、或いは前記（Ｔ２）反応液、その濃縮液又はそれらの洗浄液を分液する工程、及び前記（Ｔ３）酸性水溶液と接触する工程の２つを含む、[２６]に記載の製造方法。

[２８]さらに前記（Ｔ４）水素化ポリシラン化合物（ＣＸ）を蒸留する工程を行う[２６]又は[２７]に記載の製造方法。

[２９]前記還元剤（Ｒ２）及び／又は前記還元剤（Ｒ２）の反応物を除去する処理が、前記（Ｔ３）還元剤（Ｒ２）及び／又は前記還元剤（Ｒ２）の反

応物を酸性水溶液と接触する工程、及び／又は前記（Ｔ４）水素化ポリシラン化合物（ＣＸ）を蒸留する工程の少なくとも１つである[１]～[２５]のいずれかに記載の製造方法。

[３０]蒸留工程の前に、前記（Ｔ３Ｘ）反応液と酸性水溶液との接触工程で得られた混合物または水素化ポリシラン化合物（ＣＸ）を含む層を、水と接触させる工程をさらに含む[１９]～[２９]のいずれかに記載の製造方法。

[３１]前記ハロシラン原料（Ｃ０）としてのポリハロシラン化合物（Ｃ１）が、ポリハロシラン化合物の塩（Ｃ２１）とルイス酸化合物（Ｒ３）とを接触させる工程（Ｐ３）によって生成される[１]～[３０]のいずれかに記載の製造方法。

[３２]前記ルイス酸化合物（Ｒ３）がハロゲン化アルミニウム化合物である、[３１]に記載の製造方法。

[３３]前記ポリハロシラン化合物の塩（Ｃ２１）とハロゲン化アルミニウム化合物の接触が、溶媒（Ｓ２）の存在下で行われる、[３２]に記載の製造方法。

[３４]前記溶媒（Ｓ２）が、炭化水素系溶媒、エーテル系溶媒及びハロゲン化炭化水素系溶媒からなる群から選択される１種以上である、[３３]に記載の製造方法。

[３５]前記ポリハロシラン化合物（Ｃ１）の生成工程（Ｐ３）の原料である前記ポリハロシラン化合物の塩（Ｃ２１）が、ハロゲン化モノシラン化合物（Ｃ４）と、ホスホニウム塩およびアンモニウム塩から選択される少なくとも１つ（Ｒ１）とを接触させる工程（Ｐ３１）により得られる、[３１]～[３４]のいずれかに記載の製造方法。

[３６]前記ハロシラン原料（Ｃ０）としてのポリハロシラン化合物の塩（Ｃ２）が、ハロゲン化モノシラン化合物（Ｃ４）と、ホスホニウム塩およびアンモニウム塩から選択される少なくとも１つ（Ｒ１）とを接触させる工程（Ｐ４）により得られる、[１]～[３０]のいずれかに記載の製造方法。

[３７]前記ハロシラン原料（Ｃ０）としてのポリハロシラン化合物の錯体（

Ｃ３）が、ハロゲン化モノシラン化合物（Ｃ４）と、配位化合物とを接触させる工程（Ｐ５）により得られる、[１]～[３０]のいずれかに記載の製造方法。

[３８]前記配位化合物は、下記（ｉ）及び（ｉｉ）からなる群より選択される少なくとも１種である、[３７]に記載の製造方法。

（ｉ）XR_h（ＸがＰ、Ｐ＝Ｏ、Ｎのときはｈ＝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ｈ＝２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す。但し、XR_h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

（ｉｉ）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

[３９]前記ハロシラン原料（Ｃ０）がポリハロシラン化合物（Ｃ１）である[１]～[３８]のいずれかに記載の製造方法。

[４０]前記ポリハロシラン化合物（Ｃ１）が環状ハロシラン化合物であり、前記水素化ポリシラン（ＣＸ）が環状水素化シラン化合物である[１]～[３９]のいずれかに記載の製造方法。

[４１]前記環状水素化シラン化合物が、シクロペンタシラン又はシクロヘキサシランを含む[４０]に記載の製造方法。

[４２]前記環状水素化シラン化合物が、シクロヘキサシランである[４０]に記載の製造方法。

[４３]前記ポリハロシラン化合物（Ｃ１）が環状ハロシラン化合物であり、前記水素化ポリシラン（ＣＸ）が環状水素化シラン化合物であり、

前記（Ｔ３）酸性水溶液と接触する工程として、還元反応工程（Ｐ１）の反応液を酸性水溶液と接触させる工程（Ｔ３Ｘ）を行う[１]～[４２]のいずれかに記載の製造方法。

[４４]前記ハロシラン原料（Ｃ０）が環状ハロシラン化合物であり、得られる前記水素化ポリシラン（ＣＸ）が環状水素化シラン化合物であり、

前記環状ハロシラン化合物が、ポリハロシラン化合物の塩（Ｃ２１）とハロゲン化アルミニウム化合物とを溶媒（Ｓ２）の存在下で接触させる工程（Ｐ３）によって生成され、

生成された環状ハロシラン化合物の前記還元反応工程（Ｐ１）の接触が溶媒（Ｓ１）の存在下で行われ、

前記還元剤（Ｒ２）が金属水素化物（Ｅ）であり、還元剤（Ｒ２）の反応物がアルミニウム錯体を含み、

該アルミニウム錯体が、前記（Ｔ１）固液分離工程としてのろ過工程、（Ｔ２）反応液、その濃縮液又はそれらの洗浄液を分液する工程、及び（Ｔ３）酸性水溶液と接触する工程から選ばれる少なくとも２つ以上の処理によって除去される[１]～[３０]、［３６］、［３９］～［４２］のいずれかに記載の製造方法。

[４５]前記ハロシラン原料（Ｃ０）がポリハロシラン化合物（Ｃ１）であり、

前記還元剤（Ｒ２）および／または前記還元剤（Ｒ２）の反応物が、温度３０℃で液体であり、

前記還元反応工程（Ｐ１）の接触が溶媒（Ｓ１）の存在下、バッチ式リアクターで行われ、

前記還元剤（Ｒ２）および／または前記還元剤（Ｒ２）の反応物を除去する処理が、（Ｔ３）還元剤（Ｒ２）および／または前記還元剤（Ｒ２）の反応物を酸性水溶液と接触する工程、及び（Ｔ４）水素化ポリシラン化合物（ＣＸ）を蒸留する工程の少なくとも１つである[１]～[３５]、［３９］～［４２］のいずれかに記載の製造方法。

[４６]環状ハロシラン化合物、環状ハロシラン化合物の塩、および環状ハロシラン化合物の錯体から選択される１種以上と、還元剤とを接触させる工程（Ａ）と、

前記工程（Ａ）で得られた還元反応液を酸性水溶液と接触させる工程（Ｂ）と、

を有する環状水素化シラン化合物の製造方法。

[４７]環状水素化シラン化合物を蒸留する工程（Ｃ）を含む、[４６]に記載の環状水素化シラン化合物の製造方法。

[４８]前記環状ハロシラン化合物の塩が、ハロゲン化モノシラン化合物と、ホスホニウム塩およびアンモニウム塩から選択される少なくとも１つとを接触させる工程（Ｄ）により得られる、[４６]または[４７]に記載の環状水素化シラン化合物の製造方法。

[４９]前記環状ハロシラン化合物が、環状ハロシラン化合物の塩と、ルイス酸化合物とを接触させる工程（Ｅ）により得られる、[４６]～[４８]のいずれかに記載の環状水素化シラン化合物の製造方法。

[５０]前記酸性水溶液における酸性物質の濃度が１質量％以上、６０質量％以下である、[４６]～[４９]のいずれかに記載の環状水素化シラン化合物の製造方法。

[５１]前記酸性水溶液が、塩酸、硫酸、硝酸、およびリン酸から選択される少なくとも１つを含む、[４６]～[５０]のいずれかに記載の環状水素化シラン化合物の製造方法。

[５２]前記工程（Ａ）において溶媒を、溶媒１Ｌに対する環状ハロシラン化合物等の合計の使用量が０．０１モル以上、５．０モル以下になるように使用する、[４６]～[５１]のいずれかに記載の環状水素化シラン化合物の製造方法。

[５３]前記工程（Ｂ）が、前記工程（Ａ）の後に固液分離工程を経ずに行う、[４６]～[５２]のいずれかに記載の環状水素化シラン化合物の製造方法。

[５４]前記還元反応液が、環状水素化シラン化合物とアルミニウム錯体とを含む、[１]～[５３]のいずれかに記載の環状水素化シラン化合物の製造方法。

[５５]前記アルミニウム錯体が、アルミニウムもしくはアルミニウムハロゲン化物と、エーテル系溶媒との錯体である、[５４]に記載の環状水素化シラン化合物の製造方法。

[５６]前記工程（Ａ）が、炭化水素系溶媒またはエーテル系溶媒から選ばれる少なくとも１つの存在下で行われる、[４６]～[５５]のいずれかに記載の環状水素化シラン化合物の製造方法。

[５７]前記還元剤が、水素化アルミニウム化合物、水素化ホウ素化合物、水素化ケイ素化合物、水素化スズ化合物および水素化遷移金属化合物から選ばれる少なくとも１種である、[４６]～[５６]のいずれかに記載の環状水素化シラン化合物の製造方法。

[５８]前記環状水素化シラン化合物が、シクロヘキサシランおよび／またはシクロペンタシランを含む、[４６]～[５７]のいずれかに記載の環状水素化シラン化合物の製造方法。

[５９]環状ハロシラン化合物の塩（Ａ）とハロゲン化アルミニウム化合物（Ｂ）を溶媒（Ｃ）中で接触させ、環状ハロシラン化合物（Ｄ）を生成する工程１、

前記環状ハロシラン化合物（Ｄ）と金属水素化物（Ｅ）を溶媒（Ｆ）中で接触させ、環状水素化シラン化合物（Ｇ）とアルミニウム錯体（Ｈ）を含む組成物を得る工程２、及び

前記アルミニウム錯体（Ｈ）を分離する工程３

を含み、

前記アルミニウム錯体（Ｈ）を分離する工程が、（ａ）濾過工程、（ｂ）反応液、その濃縮液又はそれらの洗浄液を分液する工程、及び（ｃ）酸性水溶液で洗浄する工程の少なくとも２つ以上であることを特徴とする環状水素化シラン化合物の製造方法。

[６０]前記環状水素化シラン化合物（Ｇ）を蒸留することをさらに含む[５９]に記載の製造方法。

[６１]前記工程２における環状ハロシラン化合物（Ｄ）のモル濃度が０．１５０ｍｏｌ／Ｌ以上である[５９]又は[６０]に記載の製造方法。

[６２]前記工程２における環状ハロシラン化合物（Ｄ）のモル濃度／前記環状ハロシラン化合物（Ｄ）に含まれるケイ素原子数の比が０．９０ｍｏｌ／

Ｌ以上である[５９]～[６１]のいずれかに記載の製造方法。

[６３]前記アルミニウム錯体（Ｈ）を分離する工程が、（ａ）反応液、その濃縮液又はそれらの洗浄液を分液する工程及び（ｂ）濾過工程、或いは（ａ）反応液、その濃縮液又はそれらの洗浄液を分液する工程及び（ｃ）酸性水溶液で洗浄する工程である[５９]～[６２]のいずれかに記載の製造方法。

[６４]前記溶媒（Ｃ）及び前記溶媒（Ｆ）の少なくとも１つ以上がエーテル系溶媒である[５９]～[６３]のいずれかに記載の製造方法。

[６５]前記環状水素化シラン化合物（Ｇ）が、シクロペンタシラン又はシクロヘキサシランを含む[５９]～[６４]のいずれかに記載の製造方法。

[６６]前記環状水素化シラン化合物（Ｇ）が、シクロヘキサシランである[６５]に記載の製造方法。

[６７]バッチ式リアクターにおいて、分子内にＳｉ－Ｓｉ結合とＳｉ－Ｘ結合（Ｘはハロゲン原子を表す）とを含むポリハロシラン化合物（Ａ）と、還元剤（Ｂ）と、溶媒（Ｃ）とを含む組成物から水素化ポリシラン化合物（Ｄ）を製造する方法であって、

前記還元剤（Ｂ）および／または前記還元剤（Ｂ）の反応物が、温度３０℃で液体であり、

（ｉ）前記ポリハロシラン化合物（Ａ）と前記還元剤（Ｂ）とを少なくとも接触させた後、前記還元剤（Ｂ）および／または前記還元剤（Ｂ）の反応物を酸性水溶液との混合により除く工程、および／または、

（ｉｉ）前記水素化ポリシラン化合物（Ｄ）を蒸留により取り出す工程、

を含むことを特徴とする水素化ポリシラン化合物の製造方法。

[６８]前記還元剤（Ｂ）が、水素化アルミニウム化合物、および水素化ホウ素化合物のいずれかである[６７]に記載の水素化ポリシラン化合物の製造方法。

[６９]前記還元剤（Ｂ）が、Ａｌ－R^1（R^1は分岐していてもよいアルキル基）もしくはＡｌ－ＯR^2（R^2は分岐していてもよいアルキル基）を有する水素化アルミニウム化合物である[６７]もしくは[６８]に記載の水素化ポリシラ

ン化合物の製造方法。

[７０]前記溶媒（Ｃ）が炭化水素系溶媒を含む[６７]～[６９]のいずれかに記載の水素化ポリシラン化合物の製造方法。

[７１]前記水素化ポリシラン化合物（Ｄ）がシクロペンタシラン又はシクロヘキサシランを含む[６７]～[７０]のいずれかに記載の水素化ポリシラン化合物の製造方法。

発明の効果

[0017] 本発明によれば、ハロシラン原料及び還元剤による工程トラブルを低減し、高品質な水素化ポリシラン化合物を製造することができる。

本発明の一態様によれば、還元剤に由来する成分（例えば、還元剤に由来するアルミニウム含有成分）、ハロシラン原料合成に使用され還元剤に由来しないアルミニウム含有成分（例えば、ルイス酸化合物に由来するアルミニウム含有成分）、還元剤反応生成物が製造設備に固着することを抑制できるため、安全もしくは効率的に水素化ポリシラン化合物（環状水素化シラン化合物など）を製造することが可能となる。

本発明の一態様によれば、ポリハロシラン化合物の塩（環状ハロシラン化合物の塩など）とルイス酸化合物（ハロゲン化アルミニウム化合物など）との反応やポリハロシラン化合物（環状ハロシラン化合物や環状ハロシラン化合物の塩など）と還元剤との反応により生成するルイス酸化合物や還元剤由来の錯体（アルミニウム錯体など）を安全かつ簡便に取り扱い、かつルイス酸化合物や還元剤由来の金属量（アルミニウム量など）が低減された水素化ポリシラン化合物（環状水素化シラン化合物など）を高純度で得ることができる。

本発明の一態様によれば、還元反応に供しても固体残渣をほとんど生じることがなく、水素化ポリシラン化合物を安定的にかつ効率的に製造することができる。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明を詳細に説明する。

なお、以下において記載する本発明の個々の好ましい形態を２つ以上組み合わせたものもまた、本発明の好ましい形態である。

[0019] 本発明の水素化ポリシラン化合物（ＣＸ）の製造方法は、分子内にＳｉ－Ｓｉ結合とＳｉ－Ｘ結合（Ｘはハロゲン原子を表す）とを含むポリハロシラン化合物（Ｃ１）、ポリハロシラン化合物の塩（Ｃ２）、およびポリハロシラン化合物の錯体（Ｃ３）から選択される１種以上であるハロシラン原料（Ｃ０）と、還元剤（Ｒ２）とを接触させる還元反応工程（Ｐ１）と、

還元反応工程（Ｐ１）の反応混合物に含まれる、前記還元剤（Ｒ２）および／または前記還元剤（Ｒ２）の反応物を以下の（Ｔ１）～（Ｔ４）から選ばれる１つ以上の処理によって除去することを特徴とする。

（Ｔ１）固液分離工程

（Ｔ２）反応液、その濃縮液又はそれらの洗浄液を分液する工程

（Ｔ３）酸性水溶液と接触する工程

（Ｔ４）水素化ポリシラン化合物（ＣＸ）を蒸留する工程

[0020] 上記製造方法は、ハロシラン原料及び還元剤を使用して水素化ポリシラン化合物を調製する場合、還元剤（例えば、還元剤に由来するアルミニウム含有成分）、ハロシラン原料合成に使用され還元剤に由来しないアルミニウム含有成分（例えば、ルイス酸化合物に由来するアルミニウム含有成分）、及び還元剤由来反応生成物に起因する問題（残渣生成、配管付着）を解決するものであり、ハロシラン原料及び還元剤による工程トラブルを低減することができる。

[0021] ＜ハロシラン原料（Ｃ０）＞

ハロシラン原料（Ｃ０）は、分子内にＳｉ－Ｓｉ結合とＳｉ－Ｘ結合（Ｘはハロゲン原子を表す）とを含むポリハロシラン化合物（Ｃ１）、ポリハロシラン化合物の塩（Ｃ２）、およびポリハロシラン化合物の錯体（Ｃ３）から選択される１種以上であり、好ましくはポリハロシラン化合物（Ｃ１）、ポリハロシラン化合物の塩（Ｃ２）、又はポリハロシラン化合物の錯体（Ｃ３）である。

ポリハロシラン化合物（Ｃ１）、ポリハロシラン化合物の塩（Ｃ２）、及びポリハロシラン化合物の錯体（Ｃ３）は、それぞれ１種であってもよく、２種以上で使用してもよい。

[0022] ＜ポリハロシラン化合物（Ｃ１）＞

本発明で使用されるポリハロシラン化合物（Ｃ１）（ポリハロシラン化合物（Ａ）ともいう）は、分子内にＳｉ－Ｓｉ結合とＳｉ－Ｘ結合（Ｘはハロゲン原子を表す）とを含む。

ポリハロシラン化合物（Ｃ１）は、分子内にハロゲン原子とケイ素原子を含む環状化合物であってもよく鎖状化合物であってもよい。

ポリハロシラン化合物（Ｃ１）に含まれるケイ素原子の数は、特に限定されないが、３以上が好ましく、４以上がより好ましく、５以上がさらに好ましく、また８以下が好ましく、７以下がより好ましく、６以下がさらに好ましい。

ポリハロシラン化合物（Ｃ１）が鎖状化合物である場合には、直鎖構造であっても良く、分岐構造であっても良い。

[0023] 中でも、ポリハロシラン化合物は、環状ハロシラン化合物（フリーの環状ハロシラン化合物）であることがより好ましい。環状ハロシラン化合物は、ケイ素原子が連なって単素環を形成し、当該単素環を構成する少なくとも１つのケイ素原子にハロゲン原子が結合した構造(環状ハロシラン構造)を有していることがさらに好ましい。

[0024] 単素環を構成するケイ素原子の数は、特に限定されないが、３以上が好ましく、４以上がより好ましく、５以上がさらに好ましく、また８以下が好ましく、７以下がより好ましく、６以下がさらに好ましい。環状ハロシラン化合物は、単素環を構成しないケイ素原子を含むものであってもよく、例えば、単素環を構成するケイ素原子に、ケイ素原子を含む置換基（例えばシリル基）が結合していてもよい。

[0025] ケイ素原子から形成された単素環には、少なくとも１つのハロゲン原子が結合していることが好ましく、より好ましくは、単素環を構成するケイ素原

子のそれぞれにハロゲン原子が１つまたは２つ（好ましくは２つ）結合している。ハロゲン原子は、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、フッ素原子であることが好ましく、塩素原子、臭素原子であることがより好ましく、塩素原子であることがさらに好ましい。

フリーの環状ハロシランとは、例えば、Si_5Cl_{10}やSi_6Cl_{12}あるいは一部が水素原子で置換された$Si_6Cl_{11}H$などの非錯体型の環状ハロシランを意味する。

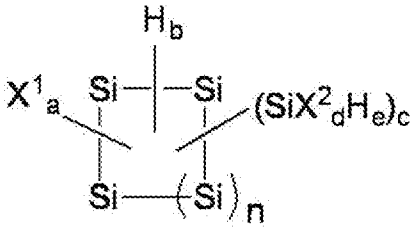
[0026] ポリハロシラン化合物（好ましくは環状ハロシラン化合物）は、単素環を構成しないケイ素原子を含むものであってもよく、例えば、単素環を構成するケイ素原子に、ケイ素原子を含む置換基（例えば、シリル基など）が結合していてもよい。但し、単素環を構成しないケイ素原子が含まれると、環状ハロシラン化合物の塩や環状ハロシラン化合物の保管時や、得られたポリハロシラン化合物（好ましくは環状ハロシラン化合物）を還元して水素化ポリシラン化合物（好ましくは環状水素化シラン化合物）を製造する工程において、シランガスの発生量が増加したり、環状水素化シラン化合物の収率が低下する傾向にあるので、単素環を構成しないケイ素原子は極力含まないことが好ましい。

[0027] ケイ素原子から形成された単素環には、少なくとも１つのハロゲン原子が結合していることが好ましく、単素環を構成するケイ素原子のそれぞれにハロゲン原子が１つまたは２つ結合していることがより好ましく、単素環を構成するケイ素原子のそれぞれにハロゲン原子が２つ結合していることが更に好ましい。

[0028] 本発明のポリハロシラン化合物（好ましくは環状ハロシラン化合物）は、例えば下記一般式（１）で表すことができる。

[0029]

[化1]



(1)

[0030] 上記一般式（１）において、X^1とX^2はそれぞれ独立してハロゲン原子を表し、ｎは０～５の数を表し、ａは、１～２ｎの数を表し、ｂとｃはそれぞれ０～２ｎ－１の数（ただし、ａ＋ｂ＋ｃ＝２ｎである）を表し、ｄとｅはそれぞれ０～３の数を表す（ただし、ｄ＋ｅは３である）。

[0031] なお、上記一般式（１）において、ａは、環構造に含まれるＳｉ原子に直接結合するハロゲン原子の数であり、ｂは、環構造に含まれるＳｉ原子に直接結合する水素原子の数であり、ｃは、環構造に含まれるＳｉ原子に直接結合する－ＳｉＸ^2_dＨ$_e$基の数である。

例えば、ｎが３の場合には、本発明の環状ハロシラン化合物に含まれる環構造はＳｉ原子を６つ含む６員環構造である。ｄは、それぞれの、－ＳｉＸ^2_dＨ$_e$基において、Ｓｉ原子に結合するハロゲン原子の数であり、ｅは、それぞれの、－ＳｉＸ^2_dＨ$_e$基において、Ｓｉ原子に結合する水素原子の数である。

[0032] 上記一般式（１）において、ｎは２以上であることが好ましく、４以下であることが好ましい。上記一般式（１）において、ａは１０以上であることが好ましく、１４以下であることが好ましい。上記一般式（１）において、ｃは１以下であることが好ましく、０であることがより好ましい。上記一般式（１）において、ｄは３であることがより好ましい。

[0033] 上記一般式（１）において、X^1とX^2のハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、フッ素原子が挙げられ、好ましくは塩素原子、臭素原子であり、より好ましくは塩素原子である。X^1および／またはX^2が複数ある場合は、それぞれが同一であっても異なっていてもよい。

[0034] 本発明のポリハロシラン化合物（好ましくは環状ハロシラン化合物）としては、デカクロロシクロペンタシラン、トリクロロシリル－ノナクロロシク

ロペンタシラン、ドデカクロロシクロヘキサシラン、トリクロロシリル－ウンデカクロロシクロヘキサシラン、テトラデカシクロヘプタシラン、トリクロロシリル－トリデカクロロシクロヘプタシラン、Si_5Cl_9－Si_5Cl_9、Si_6Cl_{11}－Si_6Cl_{11}、Si_7Cl_{13}－Si_7Cl_{13}、等が好ましく例示され、デカクロロシクロペンタシランまたはドデカクロロシクロヘキサシランがより好ましい。

[0035] 前記ハロシラン原料（Ｃ０）としてのポリハロシラン化合物（Ｃ１）は、ポリハロシラン化合物の塩（Ｃ２１）とルイス酸化合物（Ｒ３）とを接触させる工程（Ｐ３）によって生成されることが好ましい。

本発明の一態様において、前記環状ハロシラン化合物は、環状ハロシラン化合物の塩と、ルイス酸化合物とを接触させる工程（Ｅ）により得られる。

[0036] 前記ルイス酸化合物（Ｒ３）は、好ましくはハロゲン化金属化合物である。

ハロゲン化金属化合物を構成する金属元素としては、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウム等の１３族元素、銅、銀、金等の１１族元素、チタン、ジルコニウム等の４族元素、鉄、亜鉛、カルシウム等が挙げられる。

ルイス酸化合物としては、具体的に、三フッ化ホウ素、三塩化ホウ素、三臭化ホウ素等のハロゲン化ホウ素；塩化アルミニウム、臭化アルミニウム等のハロゲン化アルミニウム；塩化ガリウム、臭化ガリウム等のハロゲン化ガリウム；塩化インジウム、臭化インジウム等のハロゲン化インジウム；塩化タリウム、臭化タリウム等のハロゲン化タリウム；塩化銅、臭化銅等のハロゲン化銅；塩化銀、臭化銀等のハロゲン化銀；塩化金、臭化金等のハロゲン化金；塩化チタン、臭化チタン等のハロゲン化チタン；塩化ジルコニウム、臭化ジルコニウムなどのハロゲン化ジルコニウム；塩化鉄、臭化鉄等のハロゲン化鉄；塩化亜鉛、臭化亜鉛などのハロゲン化亜鉛；塩化カルシウム、臭化カルシウム等のハロゲン化カルシウム；等が挙げられる。

なかでも、ルイス酸化合物は（Ｒ３）は、ハロゲン化アルミニウム化合物

（ハロゲン化アルミニウム化合物（Ｂ）ともいう）であることがより好ましい。

[0037] ハロゲン化アルミニウム化合物としては、フッ化アルミニウム化合物、塩化アルミニウム化合物、臭化アルミニウム化合物、ヨウ化アルミニウム化合物等のルイス酸化合物等が挙げられる。

[0038] 上記ハロゲン化アルミニウム化合物は、塩化アルミニウム、臭化アルミニウムであることが好ましく、反応性や反応の制御の容易性の点から、塩化アルミニウム化合物であることがより好ましい。

[0039] 本発明の効果を奏する限り、ハロゲン化アルミニウム化合物と併用して、以下の化合物を使用してもよい。

具体的には、塩化チタン、臭化チタン等のハロゲン化チタン；塩化ジルコニウム、臭化ジルコニウムなどのハロゲン化ジルコニウム；塩化銅、臭化銅等のハロゲン化銅；塩化銀、臭化銀等のハロゲン化銀；塩化金、臭化金等のハロゲン化金；三フッ化ホウ素、三塩化ホウ素、三臭化ホウ素等のハロゲン化ホウ素；塩化ガリウム、臭化ガリウム等のハロゲン化ガリウム；塩化インジウム、臭化インジウム等のハロゲン化インジウム；塩化タリウム、臭化タリウム等のハロゲン化タリウム；塩化カルシウム、臭化カルシウム等のハロゲン化カルシウム；塩化鉄、臭化鉄等のハロゲン化鉄；塩化亜鉛、臭化亜鉛などのハロゲン化亜鉛；等が挙げられる。

[0040] 工程（Ｐ３）又は工程（Ｅ）で使用するルイス酸化合物の使用量は、ポリハロシラン化合物（好ましくは環状ハロシラン化合物）の塩とルイス酸化合物との反応性に応じて適宜調整すればよいが、例えば、ポリハロシラン化合物（好ましくは環状ハロシラン化合物）の塩１モルに対して０．５モル以上とすることが好ましく、１．５モル以上がより好ましく、また２０モル以下が好ましく、１０モル以下がより好ましい。

[0041] 前記ポリハロシラン化合物の塩（Ｃ２１）とハロゲン化アルミニウム化合物の接触は、溶媒（Ｓ２）または分散媒（これらを、以下、単に溶媒という）の存在下で行われてもよい。

[0042] 前記溶媒（Ｓ２）（以下、溶媒（Ｃ）、反応溶媒（Ｉ）ということがある）は、有機溶媒であることが好ましい。

前記溶媒（Ｓ２）は、炭化水素系溶媒、エーテル系溶媒及びハロゲン化炭化水素系溶媒からなる群から選択される１種以上であることが好ましい。前記溶媒（Ｓ２）としては、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカンなどの脂肪族炭化水素系溶媒；ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素系溶媒；等の炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、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；ジクロロメタン、ジクロロエタン等のハロゲン化炭素系溶媒等が挙げられる。これらの中でも炭化水素系溶媒が好ましく、特に反応後の金属塩との分離の点から、脂肪族炭化水素系溶媒が好ましく、ヘキサンやヘプタンがより好ましい。これらの有機溶媒は１種のみを用いてもよいし２種以上を併用してもよい。なお反応溶媒は、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施しておいても良い。

[0043] 溶媒（Ｓ２）の使用量は、ポリハロシラン化合物（好ましくは環状ハロシラン化合物）の塩とハロゲン化アルミニウム化合物の総量１００質量部に対し、好ましくは１～１０００質量部、より好ましくは１０～８００質量部、さらに好ましくは１００～６００質量部である。

[0044] 工程（Ｐ３）又は工程（Ｅ）において、溶媒の使用量は特に限定されないが、通常、ポリハロシラン化合物（好ましくは環状ハロシラン化合物）の塩の濃度が０．００５ｍｏｌ／Ｌ以上１０ｍｏｌ／Ｌ以下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０．０１ｍｏｌ／Ｌ以上５ｍｏｌ／Ｌ以下であり、さらに好ましい濃度は０．０５ｍｏｌ／Ｌ以上３ｍｏｌ／Ｌ以下、さらにより好ましい濃度は０．０５ｍｏｌ／Ｌ以上１ｍｏｌ／Ｌ以下である。

[0045] 工程（Ｐ３）又は工程（Ｅ）において、反応温度は、反応性に応じて適宜調整すればよいが、例えば、－８０℃以上が好ましく、－５０℃以上がより

好ましく、－３０℃以上がさらに好ましく、また２００℃以下が好ましく、１５０℃以下がより好ましく、１００℃以下がさらに好ましい。

[0046] 上記工程（Ｐ３）又は工程（Ｅ）の反応時間は、反応温度、反応の進行の程度に応じて適宜設定すればよいが、例えば、１時間以上が好ましく、２時間以上がより好ましく、３時間以上がさらに好ましい。上記時間は、例えば、２４時間以下とすることができる。上記時間は、２０時間以下がより好ましく、１５時間以下が更に好ましい。

[0047] 上記反応を促進させるために、加熱および／または撹拌を行ってもよい。

[0048] 工程（Ｐ３）又は工程（Ｅ）において、反応を行う際の雰囲気は特に限定されないが、ポリハロシラン化合物（好ましくは環状ハロシラン化合物）およびその塩の酸化反応を抑制する点から、当該雰囲気の酸素濃度は９体積％以下であることが好ましく、５体積％以下がより好ましく、３体積％以下がさらに好ましく、１体積％以下が特に好ましい。また、ポリハロシラン化合物（好ましくは環状ハロシラン化合物）およびその塩の加水分解を抑える点から、当該雰囲気の水分濃度は２０００ｐｐｍ（体積基準）以下が好ましく、１５００ｐｐｍ（体積基準）以下がより好ましく、１０００ｐｐｍ（体積基準）以下がさらに好ましく、５００ｐｐｍ（体積基準）以下がさらにより好ましく、１５０ｐｐｍ（体積基準）以下がさらにより一層好ましく、１０ｐｐｍ（体積基準）以下が特に好ましい。工程（Ｅ）は、不活性ガス（例えば、窒素ガスやアルゴンガス）雰囲気下で行ってもよく、また遮光下で行ってもよい。

[0049] 工程（Ｐ３）又は工程（Ｅ）において、ポリハロシラン化合物（好ましくは環状ハロシラン化合物）の塩とルイス酸化合物とを接触させる方法は特に限定されないが、例えば、（１）ポリハロシラン化合物（好ましくは環状ハロシラン化合物）の塩およびルイス酸化合物のそれぞれを予め溶媒中に溶解または分散させることにより、ポリハロシラン化合物（好ましくは環状ハロシラン化合物）の塩の溶液（または分散液）とルイス酸化合物の溶液（または分散液）を調製した後、これらの溶液（または分散液）を混合する方法、

（２）溶媒に、ポリハロシラン化合物（好ましくは環状ハロシラン化合物）の塩とルイス酸化合物を同時にまたは順次加える方法、（３）ポリハロシラン化合物（好ましくは環状ハロシラン化合物）の塩の溶液（または分散液）にルイス酸化合物を加える方法、（４）ポリハロシラン化合物（好ましくは環状ハロシラン化合物）の塩とルイス酸化合物とを仕込み、そこに溶媒を加える方法等が挙げられる。

[0050] 工程（Ｐ３）又は工程（Ｅ）において使用するポリハロシラン化合物（好ましくは環状ハロシラン化合物）の塩としては、例えば後述する工程（Ｐ４）又は工程（Ｄ）で製造することができる。その場合、上記ポリハロシラン化合物（好ましくは環状ハロシラン化合物）の塩の溶液（または分散液）として、工程（Ｐ４）又は工程（Ｄ）の反応液をそのまま使用しても良いが、工程（Ｐ４）又は工程（Ｄ）の後、固液分離や溶媒置換を行った溶液（または分散液）を使用しても良い。なお、工程（Ｐ３）又は工程（Ｅ）において使用するポリハロシラン化合物（好ましくは環状ハロシラン化合物）の塩としては、ハロシラン化合物とアンモニウム塩やホスホニウム塩と接触させる方法、あるいはハロシラン化合物と第三級ポリアミンとを接触させる方法など、任意の方法により得られたポリハロシラン化合物（好ましくは環状ハロシラン化合物）の塩を使用することができる。

[0051] 工程（Ｐ３）又は工程（Ｅ）において、ポリハロシラン化合物（好ましくは環状ハロシラン化合物）の塩、またはルイス酸化合物を添加する方法としては、一方または両方を一括で添加しても良いが、一方または両方を逐次添加することが好ましい。逐次添加としては、分割添加しても良いが、連続的に添加することが好ましい。

工程（Ｐ３）又は工程（Ｅ）は、バッチ式の反応でも良く、連続式の反応でも良い。工程（Ｐ３）又は工程（Ｅ）をバッチ式の反応で行う場合には、ポリハロシラン化合物（好ましくは環状ハロシラン化合物）の塩の溶液（または分散液）に、ルイス酸化合物を逐次添加することにより行うことが好ましい。

[0052] ポリハロシラン化合物の塩（Ｃ２１）としては、後述する化合物と同様なものが挙げられるが、前記ポリハロシラン化合物（Ｃ１）の生成工程（Ｐ３）の原料である前記ポリハロシラン化合物の塩（Ｃ２１）は、ハロゲン化モノシラン化合物（Ｃ４）と、ホスホニウム塩およびアンモニウム塩から選択される少なくとも１つ（Ｒ１）とを接触させる工程（Ｐ３１）により得られてもよい。

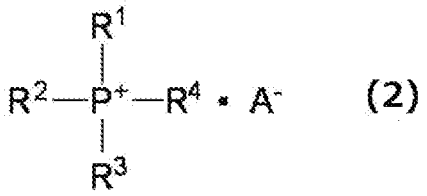
[0053] ハロゲン化モノシラン化合物（Ｃ４）は、トリクロロシラン、トリブロモシラン、トリヨードシラン、トリフルオロシラン等のトリハロゲン化シラン；ジクロロシラン、ジブロモシラン、ジヨードシラン、ジフルオロシラン等のジハロゲン化シラン；テトラクロロシラン、テトラブロモシラン、テトラヨードシラン、テトラフルオロシラン等のテトラハロゲン化シラン；等が挙げられる。これらの中でもトリハロゲン化シランが好ましく、トリクロロシランがより好ましい。

[0054] ハロゲン化モノシラン化合物と、ホスホニウム塩およびアンモニウム塩から選択される少なくとも１つとを接触させることにより、ハロゲン化モノシラン化合物の環化カップリング反応が起こり、ハロゲン化モノシラン化合物のケイ素原子が連なって形成された環を含むポリハロシラン化合物（好ましくは環状ハロシラン化合物）の塩を得ることができる。この場合、得られるポリハロシラン化合物（好ましくは環状ハロシラン化合物）の塩は、対カチオンとしてホスホニウムイオンまたはアンモニウムイオンを有するもの（すなわちホスホニウム塩またはアンモニウム塩）となり、対カチオンにケイ素原子を含まないため、後の工程で対カチオンに由来してシランガスが発生することを抑えることができるため有利である。

[0055] ホスホニウム塩は、第４級ホスホニウム塩であることが好ましく、下記式（２）で表される塩が好ましく挙げられる。また、アンモニウム塩は、第４級アンモニウム塩であることが好ましく、下記式（３）で表される塩が好ましく挙げられる。式（２）および式（３）中、R^1～R^4の態様や好ましい態様は、特に言及する場合を除き後述する式（４）および式（５）と同じ意味で

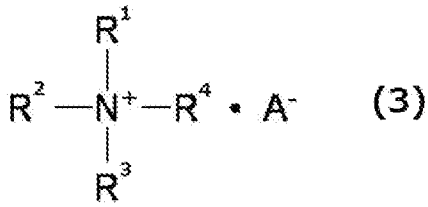
あり、A^-は１価のアニオンを示す。

[0056] [化2]



(2)

[0057] [化3]



(3)

[0058] 式（２）および式（３）において、A^-で示される１価のアニオンとしては、ハロゲン化物イオン（例えば、Cl^-、Br^-、I^-等）、ボレートイオン(例えば、BF_4^-)、リン系アニオン（例えば、PF_6^-）等が挙げられる。これらの中でも、入手の容易さの点から、Cl^-、Br^-、I^-が好ましく、Cl^-、Br^-が特に好ましい。

[0059] ホスホニウム塩とアンモニウム塩は、どちらか一方のみ使用してもよく、両方使用してもよい。ホスホニウム塩は、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。アンモニウム塩は、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。なお、当該工程においては、ホスホニウム塩、アンモニウム塩以外のカップリング剤を併用しても構わない。その他のカップリング剤としては、例えば、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））、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラエチルエチレンジアミン（テエダ（ｔｅｅｄａ））等の第三級ポリアミンや、ホスホニウム塩やアンモニウム塩以外のオニウム塩が挙げられる。この場合、得られるポリハロシラン化合物（好ましくは環状ハロシラン化合物）の塩の取り扱い性が向上する傾向にあることから、例えば、その他のカップリング剤の使用量を、ホスホニウム塩およびアンモニウム塩の合計の使用量に対して、０～１０モル％にすることが好ましい。

[0060] 式（２）で表されるホスホニウム塩や式（３）で表されるアンモニウム塩を用いることにより、ポリハロシラン化合物（好ましくは環状ハロシラン化合物）の塩を得ることができ、特に、６員のケイ素単素環を含み、この単素環を形成するケイ素原子以外にケイ素原子を含まないポリハロシラン化合物（好ましくは環状ハロシラン化合物）の塩を容易に得ることができる。例えば、ハロゲン化モノシラン化合物としてトリクロロシランを用い、ホスホニウム塩として式（２）中のR^1～R^4がフェニル基でA^-が塩素イオン（Cl^-）である化合物を用いた場合には、ドデカクロロジヒドロシクロヘキサシラン・ジアニオン塩（$[Ph_4P^+]_2[Si_6H_2Cl_{12}^{2-}]$）、トリデカクロロヒドロシクロヘキサシラン・ジアニオン塩（$[Ph_4P^+]_2[Si_6HCl_{13}^{2-}]$）、テトラデカクロロシクロヘキサシラン・ジアニオン塩（$[Ph_4P^+]_2[Si_6Cl_{14}^{2-}]$）等の、ポリハロシラン化合物（好ましくは環状ハロシラン化合物）のジアニオンとホスホニウムイオンとからなる塩が得られる。

[0061] 工程（Ｐ３１）におけるホスホニウム塩および／またはアンモニウム塩の使用量（２種以上を用いる場合はその合計使用量）は、ハロシラン化合物１モルに対して、０．０１モル以上が好ましく、０．０５モル以上がより好ましく、０．０８モル以上がさらに好ましく、また１．０モル以下が好ましく、０．７モル以下がより好ましく、０．５モル以下がさらに好ましい。ホスホニウム塩および／またはアンモニウム塩の量が少なすぎると、環状ハロシラン化合物の塩の収率が低下する傾向にある。

[0062] 工程（Ｐ３１）は塩基性化合物の存在下で行うことが好ましい。塩基性化合物としては、例えば（モノ－、ジ－、トリ－、ポリ－）アミン化合物が挙げられるが、中でもモノアミン化合物が好ましく用いられる。具体的には、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、トリイソブチルアミン、トリイソペンチルアミン、ジエチルメチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、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、トリブチルアミンやジイソ

プロピルエチルアミンが特に好ましい。塩基性化合物は、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。

[0063] 工程（Ｐ３１）における塩基性化合物の使用量（２種以上を用いる場合はその合計使用量）は、その種類等に応じて適宜設定すればよいが、例えば、ハロゲン化モノシラン化合物１モルに対して、０．１モル以上が好ましく、０．２モル以上がより好ましく、０．４モル以上がさらに好ましく、また２モル以下が好ましく、１．８モル以下がより好ましく、１．５モル以下がさらに好ましい。上記の範囲であると、ポリハロシラン化合物（好ましくは環状ハロシラン化合物）の塩の収率が向上する傾向にある。なお、塩基性化合物としてジアミン化合物、トリアミン化合物、ポリアミン化合物を用いる場合、それら塩基性化合物（ジー、トリー、ポリーアミン）の使用量（合計使用量）は、ハロゲン化モノシラン化合物１モルに対して０．５モル以下とすることが好ましく、より好ましくは０．４モル以下、さらに好ましくは０．３モル以下である。

[0064] 工程（Ｐ３１）は、１，１－ジメトキシエタン、１，２－ジフェノキシエタン等のポリエーテル化合物；ポリチオエーテル化合物；１，２－ビス（ジメチルホスフィノ）エタン、１，３－ビス（ジフェニルホスフィノ）プロパン等の多座ホスフィン化合物等のキレート型配位子の存在下で行っても良い。工程（Ｐ３１）をキレート型配位子の存在下で行うことにより、ポリハロシラン化合物（好ましくは環状ハロシラン化合物）の塩の収率が向上する傾向にある。また、使用するキレート型配位子の種類を適宜選択することにより、得られるポリハロシラン化合物（好ましくは環状ハロシラン化合物）中の水素数や組成比を調整することが可能である。キレート型配位子の使用量は適宜設定すればよいが、例えば、ハロゲン化モノシラン化合物１モルに対して０．０１モル以上、０．０５モル以上、もしくは０．１モル以上で使用してもよい。また、ハロゲン化モノシラン化合物１モルに対して５０モル以下、４０モル以下、もしくは３０モル以下で使用してもよい。

[0065] 工程（Ｐ３１）は、溶媒の存在下で行うことが好ましい。溶媒としては、

有機溶媒を用いることが好ましい。当該有機溶媒としては、環化カップリング反応を妨げない溶媒が好ましく、例えば、クロロホルム、ジクロロメタン、１，２－ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素系溶媒、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、アセトニトリル、酢酸エチル、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド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用いられ、ジクロロメタンや１，２－ジクロロエタンが特に好ましい。

[0066] 工程（Ｐ３１）に用いる溶媒の使用量は特に制限されないが、通常、ポリハロシラン化合物（好ましくは環状ハロシラン化合物）の濃度が０．５～１０ｍｏｌ／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０．８～８ｍｏｌ／Ｌであり、さらに好ましい濃度は１～５ｍｏｌ／Ｌである。

[0067] 工程（Ｐ３１）における反応温度は、反応性に応じて適宜調整すればよく、例えば０～１２０℃程度、好ましくは１５～７０℃程度である。ここで反応温度とは、反応器内の液温を意味する。反応温度を調整するには、例えば、反応器の周囲に設けたジャケット内に温度調整用の媒体を流通させればよいが、これに限定されるものではない。反応温度、反応の進行の程度に応じて適宜設定すればよく、例えば１時間以上が好ましく、２時間以上がより好ましく、３時間以上がさらに好ましく、また４８時間以下が好ましく、２４時間以下がより好ましい。さらに、反応中に、反応を促進させるために、加熱と同時に撹拌を行ってもよい。

[0068] 工程（Ｐ３１）における反応は、実質的に無水条件下で行うことが望ましく、例えば、乾燥ガス（特に窒素ガス、アルゴンガス等の不活性ガス）雰囲気下で行うことが好ましい。

[0069] 工程（Ｐ３１）において、ハロゲン化モノシラン化合物と、ホスホニウム塩およびアンモニウム塩から選択される少なくとも１つとを接触させる方法

としては、任意であるが、例えば、（１）ホスホニウム塩およびアンモニウム塩から選択される少なくとも１つをあらかじめ反応器に添加しておき、ハロゲン化モノシラン化合物を逐次添加する方法、（２）ハロゲン化モノシラン化合物をあらかじめ反応器に添加しておき、ホスホニウム塩およびアンモニウム塩から選択される少なくとも１つを逐次添加する方法、（３）ハロゲン化モノシラン化合物と、ホスホニウム塩およびアンモニウム塩から選択される少なくとも１つとをそれぞれ反応器に逐次添加する方法、等が例示される。工程（Ｐ３１）は、上記（１）の方法で行うことが好ましい。

[0070] 工程（Ｐ３１）が溶媒を使用する場合、特に限定されないが、ハロゲン化モノシラン化合物と、ホスホニウム塩およびアンモニウム塩から選択される少なくとも１つとを接触させる前に、いずれか一方もしくは両方を、予め溶媒中に溶解または分散させておいても良い。

好ましくは、ホスホニウム塩およびアンモニウム塩から選択される少なくとも１つを予め溶媒中に溶解または分散させておくことが好ましい。

[0071] 工程（Ｐ３１）で得られたポリハロシラン化合物（好ましくは環状ハロシラン化合物）の塩は、固液分離、蒸留、晶析、抽出等の精製手段を用いることにより反応液から単離できる。特にホスホニウム塩やアンモニウム塩の置換基R^1～R^4がアルキル基やアリール基であれば、ポリシラン化合物（好ましくは環状ハロシラン化合物）の塩が反応液中で沈殿生成しやすい傾向にあるため、環状ハロシラン化合物の塩を固液分離により簡単に精製することができる。この際の固液分離手段は特に限定されず、ろ過、沈殿分離、遠心分離、デカンテーション等の公知の固液分離手段を用いることができる。

[0072] ＜ポリハロシラン化合物（好ましくは環状ハロシラン化合物）の塩（Ｃ２）＞

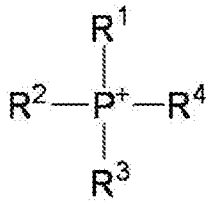
本発明において、ポリハロシラン化合物（好ましくは環状ハロシラン化合物）の塩は、１以上のＳｉ元素を含む環構造と、１以上のＳｉ－ハロゲン元素の結合とを含むアニオン部位と、対カチオン部位とを有するものであればよく、該環構造は置換基を有していても良い（以下、本発明の環状ハロシラ

ン化合物の塩）とも言う。本発明のポリハロシラン化合物（好ましくは環状ハロシラン化合物）の塩における、１分子中のＳｉ元素の数は、３以上であることが好ましく、４以上又は５以上であることがより好ましく、１４以下であることが好ましく、８以下又は７以下であることがより好ましく、６以下であることがさらに好ましい。本発明の環状ハロシラン化合物の塩は、ケイ素単素環を含み、該単素環を構成する少なくとも１つのケイ素原子にハロゲン原子が結合した構造を有しており、塩を形成している化合物であることが好ましい。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

[0073] ポリハロシラン化合物（好ましくは環状ハロシラン化合物）の塩は、対カチオン部位として任意の構造を含んで良い。上記対カチオン部位としては、例えば、オニウム類（例えば、ホスホニウムイオンやアンモニウムイオン）；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））・SiH_2Cl^+、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラエチルエチレンジアミン（テエダ（ｔｅｅｄａ）・SiH_2Cl^+などの、ポリアミン・SiH_2Cl^+等が挙げられる。

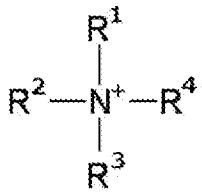
[0074] ポリハロシラン化合物（好ましくは環状ハロシラン化合物）の塩は、ホスホニウム塩またはアンモニウム塩であることが好ましい。ポリハロシラン化合物（好ましくは環状ハロシラン化合物）の塩は、対カチオン部位として、下記一般式（４）または（５）で表される構造を含むことが好ましい。

[0075] [化4]



(4)

[0076] [化5]



(5)

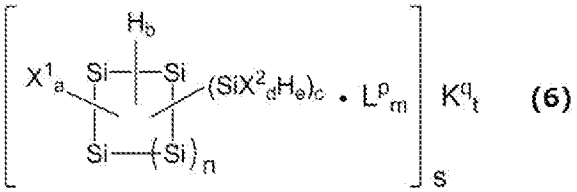
[0077] 式（４）または（５）において、R^1～R^4はそれぞれ独立に、水素原子、置換基を有していても良いアルキル基、置換基を有していても良いアリール基を表す。式（４）または（５）において、R^1～R^4は各々異なっていてもよいが、全て同じ基であることが好ましい。上記アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロヘキシル基等の炭素数１～１６のアルキル基が好ましく挙げられ、炭素数１～８のアルキル基であることがより好ましい。上記アリール基としては、フェニル基、ナフチル基等の炭素数６～１８のアリール基が好ましく挙げられ、炭素数６～１２のアリール基であることがより好ましい。上記置換基としては、特に制限は無く、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、水酸基などが例示される。

なおR^1～R^4は、高純度のポリハロシラン化合物（好ましくは環状ハロシラン化合物）の塩を製造しやすい傾向にあることから、アルキル基またはアリール基であることが好ましく、特に式（４）の場合はアリール基がより好ましく、式（５）の場合はアルキル基がより好ましい。また、対カチオンとしては、アンモニウムイオンの方がホスホニウムイオンよりも好ましい。

[0078] 例えば、ハロゲン化モノシラン化合物とホスホニウム塩およびアンモニウム塩の少なくとも一方とを接触させることにより、ハロゲン化モノシラン化合物の環化カップリング反応が起こり、ハロゲン化モノシラン化合物のケイ素原子が連なって形成された環を含むポリハロシラン化合物（好ましくは環状ハロシラン化合物）の塩を得ることができる。この場合、得られるポリハロシラン化合物（好ましくは環状ハロシラン化合物）の塩は、対カチオンとしてホスホニウムイオンまたはアンモニウムイオンを有するもの（すなわちホスホニウム塩またはアンモニウム塩）となり、対カチオンにケイ素原子を含まないため、後の工程で対カチオンに由来してシランガスが発生することを抑えることができるため有利である。

[0079] 本発明のポリハロシラン化合物（好ましくは環状ハロシラン化合物）の塩は、例えば下記一般式（６）で表されてもよい。

[化6]



(6)

[0080] 上記式（６）において、X^1とX^2はそれぞれ独立してハロゲン原子を表し、Ｌはアニオン性配位子を表し、ｐは配位子Ｌの価数として－２～－１の整数を表し、Ｋは対カチオンを表し、ｑは対カチオンＫの価数として＋１～＋２の整数を表し、ｎは０～５の整数を表し、ａとｂとｃはそれぞれ０～２ｎ＋６の整数（ただし、ａ＋ｂ＋ｃ＝２ｎ＋６であり、ａとｃは同時に０ではない）を表し、ｄは０～３の整数（ただし、ａとｄは同時に０ではない）、ｅは０～３の整数（ただし、ｄ＋ｅ＝３）を表し、ｍは１～２であり、ｓは１以上の整数を表し、ｔは１以上の整数を表す。

[0081] 上記式（６）中、ｎは単素環を構成するケイ素原子の数を表し、その値は０～５の整数であり、１以上が好ましく、２以上がより好ましく、また４以下が好ましく、３以下がより好ましい。ｎは特に３であることが好ましく、すなわち式（６）で表される化合物は６員のケイ素単素環であることが好ましい。

[0082] 上記式（６）中、X^1は環を構成するケイ素原子に結合するハロゲン原子を表し、X^2は環を構成するケイ素原子に結合したシリル基のハロゲン原子を表す。X^1とX^2のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられ、好ましくは塩素原子または臭素原子であり、より好ましくは塩素原子である。上記X^1が複数ある場合は、複数のX^1は同一であっても異なっていてもよい。上記X^2が複数ある場合は、複数のX^2は同一であっても異なっていてもよい。

[0083] 上記式（６）中、ａは環を構成するケイ素原子に結合するハロゲン原子の数を表し、ｂは環を構成するケイ素原子に結合する水素原子の数を表し、ｃは環を構成するケイ素原子に結合するシリル基の数を表す。また、ｄは環を構成するケイ素原子に結合したシリル基のハロゲン原子の数を表し、ｅは環

を構成するケイ素原子に結合したシリル基の水素原子の数を表す。ｃが２以上のとき、環を構成するケイ素原子に結合した複数のシリル基は同一であっても異なっていてもよい。ａとｂとｃは０～２ｎ＋６の整数（ただし、ａ＋ｂ＋ｃ＝２ｎ＋６であり、ａとｃは同時に０ではない）を表し、ａは１～２ｎ＋６の整数で、ｂとｃは０～ｎ＋５の整数であることが好ましく、ａはｎ＋６～２ｎ＋６の整数で、ｂとｃは０～ｎの整数であることがより好ましい。上記一般式（６）において、ａは１０以上であることが好ましく、１４以下であることがより好ましい。上記一般式（６）において、ｃは１以下であることが好ましく、０であることがより好ましい。上記一般式（６）において、ｄは３であることがより好ましい。

[0084] なお、上記式（６）中、ｃが０であれば、ハロゲン化アルミニウム化合物と反応させた際にカップリング反応等の副反応が起こることが抑えられたり、ポリハロシラン化合物（好ましくは環状ハロシラン化合物）の塩やそれから製造されるポリハロシラン化合物（好ましくは環状ハロシラン化合物）の保管安定性が向上したり、得られたポリハロシラン化合物（好ましくは環状ハロシラン化合物）を還元して水素化ポリシラン化合物（好ましくは環状水素化シラン化合物）を製造する工程においてシランガスの発生が抑制されたり、水素化ポリシラン化合物（好ましくは環状水素化シラン化合物）の収率を高めることができる点で、さらに好ましい。また、ａが２ｎ＋６であり、ｂとｃが０であることが特に好ましい。

[0085] 上記式（６）中、Ｌは環を構成するケイ素原子に配位したアニオン性の配位子を表し、ｐは配位子Ｌの価数（－２～－１の整数）を表し、ｍは配位子Ｌの数（＋１～＋２）を表す。アニオン性の配位子としては、ハロゲン化物イオン、硝酸イオン、シアン化物イオン等が挙げられる。

[0086] 上記式（６）中、Ｋは対カチオンを表し、ｑは対カチオンＫの価数（＋１～＋２の整数）を表し、配位子Ｌの価数と数および対カチオンＫの価数に応じて、ｓとｔの値がそれぞれ定められる。

[0087] 上記対カチオンＫとしては、オニウム類（例えば、ホスホニウムイオンや

アンモニウムイオンなど）、ポリアミン・SiH_2Cl^+（例えば、ペデタ・SiH_2Cl^+、テエダ・SiH_2Cl^+など）等が挙げられる。なお、上記対カチオンＫがオニウム類である場合、ポリハロシラン化合物（好ましくは環状ハロシラン化合物）の塩と接触させてポリハロシラン化合物（好ましくは環状ハロシラン化合物）を製造するときのポリハロシラン化合物（好ましくは環状ハロシラン化合物）の収率が向上する点から好ましい。

[0088] 上記対カチオンＫのオニウム類としては、上記式（４）で表されるホスホニウムイオンまたは上記式（５）で表されるアンモニウムイオンが好ましい。

[0089] 上記式（４）におけるR^1～R^4および上記式（５）におけるR^5～R^8は、各々独立して、水素原子、アルキル基、アリール基を表す。上記式（４）において、R^1～R^4は各々異なっていてもよいが、全て同じ基であることが好ましい。上記式（５）において、R^5～R^8は各々異なっていてもよいが、全て同じ基であることが好ましい。

[0090] 上記R^1～R^4および上記R^5～R^8のアルキル基としては、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、炭素数１～８のアルキル基がより好ましい。

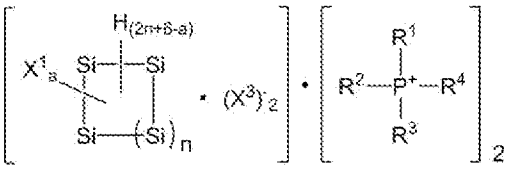
[0091] 上記R^1～R^4および上記R^5～R^8のアリール基としては、フェニル基、ナフチル基等の炭素数６～１８のアリール基が好ましく挙げられ、炭素数６～１２のアリール基がより好ましい。なお、上記R^1～R^4および上記R^5～R^8は、アルキル基またはアリール基であることが好ましく、特に式（４）の場合はアリール基がより好ましく、式（５）の場合はアルキル基がより好ましい。

[0092] 上記式（６）で表されるポリハロシラン化合物（好ましくは環状ハロシラン化合物）の塩としては、具体的には、テトラデカクロロシクロヘキサシラン・ジアニオン錯体（$[Si_6Cl_{14}^{2-}]$）の塩や、テトラデカブロモシクロヘキサシラン・ジアニオン錯体（$[Si_6Br_{14}^{2-}]$）の塩等が挙げられる。また、その対イオンとしては、ホスホニウムイオンまたはアンモニウムイオンが

好ましい。

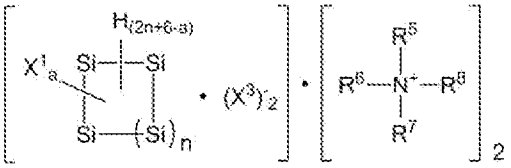
[0093] 上記式（６）で表されるポリハロシラン化合物（好ましくは環状ハロシラン化合物）の塩としては、下記式（７）または下記式（８）で表される化合物を用いることが好ましい。ポリハロシラン化合物（好ましくは環状ハロシラン化合物）の塩としてこのような化合物を用いれば、ポリハロシラン化合物（好ましくは環状ハロシラン化合物）の塩とハロゲン化アルミニウム化合物と反応させる際に、副生物の生成や自然発火性ガスであるシランガスの生成が抑えられるため、ポリハロシラン化合物（好ましくは環状ハロシラン化合物）を容易に製造できる。また、得られたポリハロシラン化合物（好ましくは環状ハロシラン化合物）を還元して水素化ポリシラン化合物（好ましくは環状水素化シラン化合物）を効率よく製造できる。

[0094] [化7]



(7)

[0095] [化8]



(8)

[0096] 上記式（７）および上記式（８）において、X^1、R^1～R^4、R^5～R^8、ｎおよびａは上記と同じ意味であり、X^3はハロゲン原子を表す。なお、X^3は、上記式（７）および上記式（８）ではイオンの形態で存在し、ハロゲン化物イオンとなっている。

[0097] 上記X^3のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられ、好ましくは塩素原子または臭素原子であり、より好ましくは塩素原子である。

[0098] 上記X^3が複数ある場合は、複数のX^3は同一であっても異なっていてもよい。

[0099] 上記X^1と上記X^3は同一であっても異なっていてもよい。上記式（７）および上記式（８）において、X^1とX^3が全て塩素原子であれば、水素化ポリシラン化合物（好ましくは環状水素化シラン化合物）を安価に製造できる。

[0100] 上記式（７）および上記式（８）において、ｎは０～５の整数を表し、ａは１～２ｎ＋６の整数を表すが、ｎは３であることが特に好ましく、この場合、ａは６以上が好ましく、９以上がより好ましく、１２以上が特に好ましい。

[0101] 上記ポリハロシラン化合物（好ましくは環状ハロシラン化合物）の塩は、ハロシラン化合物（好ましくはハロゲン化モノシラン、より好ましくはトリハロゲン化シラン、さらに好ましくはトリクロロシラン）と、第三級ポリアミンとを接触させたり、ハロシラン化合物と、ホスホニウム塩（好ましくは第四級ホスホニウム塩）およびアンモニウム塩（好ましくは第四級アンモニウム塩）の少なくとも一方とを接触させることによって製造してもよく、ハロシラン化合物と、ホスホニウム塩およびアンモニウム塩の少なくとも一方とを接触させること（以下、環化カップリング工程ともいう）によって製造することが好ましい。

[0102] 例えば、ハロシラン化合物としてトリクロロシランを用い、ホスホニウム塩を用いた場合には、ドデカクロロジヒドロシクロヘキサシラン・ジアニオン塩（例えば、$[Ph_4P^+]_2[Si_6H_2Cl_{12}]^{2-}$）、トリデカクロロヒドロシクロヘキサシラン・ジアニオン塩（例えば、$[Ph_4P^+]_2[Si_6HCl_{13}]^{2-}$）、テトラデカクロロシクロヘキサシラン・ジアニオン塩（例えば、$[Ph_4P^+]_2[Si_6Cl_{14}]^{2-}$）等の、ポリハロシラン化合物（好ましくは環状ハロシラン化合物）のジアニオンとホスホニウムイオンとからなる塩が得られる。

[0103] また、ハロシラン化合物としてトリクロロシランを用い、アンモニウム塩を用いた場合には、ドデカクロロジヒドロシクロヘキサシラン・ジアニオン塩（例えば、$[Et_4N^+]_2[Si_6H_2Cl_{12}]^{2-}$）、トリデカクロロヒドロシクロヘキサシラン・ジアニオン塩（例えば、$[Et_4N^+]_2[Si_6HCl_{13}]^{2-}$）

、テトラデカクロロシクロヘキサシラン・ジアニオン塩（例えば、［Et_4N^+］$_2$［Si_6Cl_{14}］$^{2-}$）等の、ポリハロシラン化合物（好ましくは環状ハロシラン化合物）のジアニオンとアンモニウムイオンとからなる塩が得られる。

[0104] 上記環化カップリング工程は、ポリエーテル化合物（好ましくは１，２－ジメトキシエタン）、ポリチオエーテル化合物、又は多座ホスフィン化合物（好ましくは１，２－ビス（ジフェニルホスフィノ）エタン）等のキレート型配位子の存在下で行ってもよい。

[0105] 上記環化カップリング工程は、塩基性化合物の存在下で行ってもよい。上記塩基性化合物としては、例えば、（モノ－、ジ－、トリ－、ポリ－）アミン化合物が挙げられるが、中でもモノアミン化合物が好ましく用いられる。具体的には、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、トリイソブチルアミン、トリイソペンチルアミン、ジエチルメチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、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、トリブチルアミンが特に好ましい。上記塩基性化合物は、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。

[0106] 上記ポリハロシラン化合物（好ましくは環状ハロシラン化合物）の塩は、ハロゲン化アルミニウム化合物との反応に先立って、必要に応じて精製を行ってもよい。上記ポリハロシラン化合物（好ましくは環状ハロシラン化合物）の塩を精製して純度を高めることにより、ハロゲン化アルミニウム化合物との反応で副生物の生成を抑えることができる。上記ポリハロシラン化合物（好ましくは環状ハロシラン化合物）の塩の精製は、固液分離、蒸留（溶媒留去）、晶析、抽出等の公知の精製方法を用いればよい。この際の固液分離手段は特に限定されず、ろ過、沈殿分離、遠心分離、デカンテーション等の公知の固液分離手段を用いることができる。

[0107] 前記ハロシラン原料（Ｃ０）としてのポリハロシラン化合物の塩（Ｃ２）は、ハロゲン化モノシラン化合物（Ｃ４）と、ホスホニウム塩およびアンモ

ニウム塩から選択される少なくとも１つ（Ｒ１）とを接触させる工程（Ｐ４）により得られてもよい。当該工程（Ｐ４）は、上述と同様に行ってもよい。

本発明の一態様において、前記環状ハロシラン化合物の塩は、ハロゲン化モノシラン化合物と、ホスホニウム塩およびアンモニウム塩から選択される少なくとも１つとを接触させる工程（Ｄ）により得られる。

[0108] ＜ポリハロシラン化合物（好ましくは環状ハロシラン化合物）の錯体（Ｃ３）＞

本発明において、環状ハロシラン化合物の錯体は、１以上のＳｉ元素を含む環構造と、１以上のＳｉ－ハロゲン元素の結合とを含み、少なくとも１つの配位化合物を含めばよく、該環構造は置換基を有していても良い。本発明のポリハロシラン化合物（好ましくは環状ハロシラン化合物）の錯体における、１分子中のＳｉ元素の数は、３以上であることが好ましく、５以上であることがより好ましく、１４以下であることが好ましく、７以下であることがより好ましい。本発明のポリハロシラン化合物（好ましくは環状ハロシラン化合物）の錯体は、ケイ素単素環を含むことが好ましい。

[0109] 本発明のポリハロシラン化合物（好ましくは環状ハロシラン化合物）の錯体として、好ましくは下記（ｉ）及び（ｉｉ）からなる群より選択される少なくとも１種の配位化合物を含むポリハロシラン化合物錯体（好ましくは環状ハロシラン中性錯体）であることが好ましい。

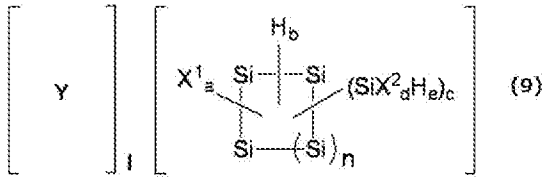
（ｉ）XR_h（ＸがＰ、Ｐ＝Ｏ、Ｎのときはｈ＝３であり、Ｒは同一または異なって置換または無置換のアルキル基またはアリール基を表し、ＸがＳ、Ｓ＝Ｏ、Ｏのときはｈ＝２であり、Ｒは同一又は異なって前記と同じ基を意味する。但し、XR_h中のアミノ基の数は０または１である。）として表される化合物、

（ｉｉ）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。

[0110] 本発明のポリハロシラン化合物（好ましくは環状ハロシラン化合物）の錯

体として、好ましくは下記一般式（９）で表されるポリハロシラン化合物錯体（好ましくは環状ハロシラン中性錯体）が例示される。

[0111] [化9]



(9)

[0112] 上記一般式（９）において、X^1、X^2、ａ、ｂ、ｃ、ｄ、ｅ、およびそれらの好ましい形態は、上記一般式（６）と同様であり、Ｙは（ｉ）XR_h（ＸがＰ、Ｐ＝Ｏ、Ｎのときはｈ＝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ｈ＝２であり、Ｒは同一又は異なって前記と同じ基を意味する。但し、XR_h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（ｉｉ）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種の配位化合物であり、ｌは１または２である。

（ｉ）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（$P(MeOPh)_3$）、トリフェニルアミン等のＸがＰ、Ｐ＝Ｏ、Ｎの化合物；ジメチルスルホキシド等のＸがＳ＝Ｏの化合物等が挙げられる。

（ｉｉ）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ポリハロシラン化合物錯体（環状ハロシラン中性錯体）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、上記したＸがＰ、Ｐ＝Ｏである場合のＲがアルキル基またはアリー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、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。

[0113] 本発明のポリハロシラン化合物（好ましくは環状ハロシラン化合物）の錯体としては、$[PPh_3]_2[Si_6Cl_{12}]$、$[Ph_3P=O]_2[Si_6Cl_{12}]$、$[P(CH_3OPh)_3]_2[Si_6Cl_{12}]$、［Ｎ，Ｎ－ジメチル－４－アミノピリジン］$_2$［$Si_6Cl_{12}$］等が好ましく例示される。

[0114] 前記ハロシラン原料（Ｃ０）としてのポリハロシラン化合物の錯体（Ｃ３）は、ハロゲン化モノシラン化合物（Ｃ４）と、配位化合物とを接触させる工程（Ｐ５）により得られてもよい。

この配位化合物は、上記（ｉ）及び（ｉｉ）からなる群より選択される少なくとも１種であることが好ましい。

[0115] 本発明の水素化ポリシラン化合物の製造方法は、ハロゲン化モノシラン化合物を、上記（ｉ）および（ｉｉ）から選択される少なくとも１種の配位化合物の存在下で環化反応する工程を含んでも良い。ハロゲン化モノシラン化合物としては、上述した化合物を用いることができる。

環化反応は、３級アミンの存在下で行うことが好ましい。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、トリイソブチルアミン、トリイソペンチルアミン、ジエチルメチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン（ＤＩＰＥＡ）、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。第３級アミンを使用する場合には、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。

[0116] 環化工程における、配位化合物、ハロゲン化モノシラン化合物、第３級アミンの使用量は、適宜決定すればよい。配位化合物は、ハロゲン化モノシラン化合物１モルに対して、１モル以上使用することが好ましく、２モル以上使用することがより好ましく、５０モル以下使用することが好ましく、１０

モル以下使用することがより好ましい。また、第３級アミンは、ハロゲン化モノシラン化合物１モルに対して０．５～４モル用いることが好ましく、同モルとすることが特に好ましい。

環化工程は、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、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、酢酸エチ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、特にジクロロメタンや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。有機溶媒の使用量は、特に制限されないが、通常、ハロゲン化モノシラン化合物の濃度が０．５～１０ｍｏｌ／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０．８～８ｍｏｌ／Ｌ、さらに好ましい濃度は１～５ｍｏｌ／Ｌである。

[0117] 環化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。

[0118] 前記ハロシラン原料（Ｃ０）は、ポリハロシラン化合物（Ｃ１）であることが好ましい。前記ポリハロシラン化合物（Ｃ１）は環状ハロシラン化合物であり、後述する前記水素化ポリシラン（ＣＸ）は環状水素化シラン化合物であることがより好ましい。

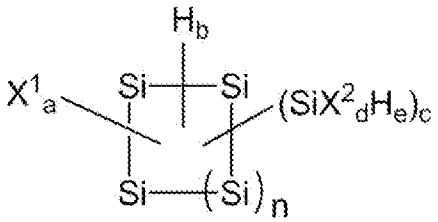
本発明の一態様において、環状ハロシラン化合物、環状ハロシラン化合物の塩、および環状ハロシラン化合物の錯体から選択される１種以上と、還元剤とを接触させる（工程（Ａ）ともいう）。

[0119] 本発明の一態様において、上記環状ハロシラン化合物（環状ハロシラン化合物（Ｄ）ともいう）の塩とハロゲン化アルミニウム化合物とを接触させて反応させることによって、フリーの環状ハロシラン化合物（非錯体型の環状

ハロシラン化合物）を残渣（アルミニウム錯体）と共に得ることができる。このような非錯体型の環状ハロシラン化合物は、錯体型の環状ハロシラン化合物と比べて高い溶媒溶解性を有するものとなる。そのため得られた非錯体型の環状ハロシラン化合物を金属水素化物と接触させて還元する際に、環状ハロシラン化合物の還元反応を高濃度下で行うことができ、環状水素化シラン化合物を効率的に製造できる。

[0120] 上記環状ハロシラン化合物の塩とハロゲン化アルミニウム化合物とを接触させる工程では、例えば、上記式（６）で表される環状ハロシラン化合物の塩から下記式（１０）で表される環状ハロシラン化合物を得ることができる。

[0121] [化10]



(10)

[0122] 上記式（１０）において、X^1、X^2、ａ～ｅ、ｎは上記と同じ意味を表す。

[0123] 式（１０）中、ｎは０～５であることが好ましく、１以上がより好ましく、２以上がさらに好ましく、また４以下が好ましく、３以下がより好ましい。ｎは特に３であることが好ましく、すなわち６員のケイ素単素環であることが好ましい。

[0124] 式（１０）中、X^1とX^2のハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、フッ素原子が挙げられ、好ましくは塩素原子、臭素原子であり、より好ましくは塩素原子である。X^1が複数ある場合は、複数のX^1は同一であっても異なっていてもよい。X^2が複数ある場合は、複数のX^2は同一であっても異なっていてもよい。

[0125] 式（１０）中、ａとｂとｃは０～２ｎ＋６の整数（ただし、ａ＋ｂ＋ｃ＝２ｎ＋６であり、ａとｃは同時に０ではない）を表すが、ａは１～２ｎ＋６の整数で、ｂとｃは０～ｎ＋５の整数であることが好ましく、ａはｎ＋６～

２ｎ＋６の整数で、ｂとｃは０～ｎの整数であることがより好ましい。ａが２ｎ＋６であり、ｂとｃが０であることが特に好ましい。

[0126] 他方、上記環状ハロシラン化合物の塩と上記ルイス酸化合物との反応により得られた環状ハロシラン化合物は、不純物を除去するために、必要に応じて精製を行ってもよい。上記環状ハロシラン化合物の精製は、固液分離、蒸留（溶媒留去）、晶析、抽出等の公知の手段を用いることができる。

[0127] ＜還元剤（Ｒ２）＞

還元反応工程（Ｐ１）（工程（Ａ）、工程２ともいう）において、ハロシラン原料（Ｃ０）との接触に使用される還元剤（Ｒ２）（還元剤（Ｂ）ともいう）としては、特に制限はないが、中性もしくはイオン性のヒドリド化合物等が例示され、金属水素化物（金属水素化物（Ｅ）ともいう）であることが好ましい。

還元剤（Ｒ２）は、水素化アルミニウム化合物、水素化ホウ素化合物、水素化ケイ素化合物、水素化スズ化合物および水素化遷移金属化合物から選ばれる少なくとも１種であることがより好ましく、水素化アルミニウム化合物、および水素化ホウ素化合物のいずれかであることがさらに好ましい。水素化アルミニウム化合物としては、具体的に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）］等が例示される。水素化ホウ素化合物としては、具体的に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、水素化ホウ素ニッケル、水素化ホウ素亜鉛等が例示される。水素化ケイ素化合物としては、具体的にはトリエチルシラン、トリイソプロピルシラン等が例示される。水素化スズ化合物としては、水素化トリブチルスズ等が例示される。還元剤（Ｒ２）は、１種であってもよく２種以上を併用してもよい。

[0128] 還元反応工程（Ｐ１）における還元剤（Ｒ２）の使用量としては、適宜設定すればよく、例えば、ハロシラン原料（Ｃ０）（好ましくは環状ハロシラ

ン化合物）等の有するケイ素－ハロゲン結合１個に対するヒドリド化合物のヒドリドの当量が０．５当量以上となることが好ましく、０．８当量以上がより好ましく、０．９当量以上がさらに好ましく、また１５当量以下が好ましく、５当量以下がより好ましく、２当量以下がさらに好ましい。一態様において、上記還元剤（Ｒ２）の使用量は、より好ましくは１．０～５０当量、さらに好ましくは１．０～３０当量、特に好ましくは１．０～１５当量、最も好ましくは１．０～２当量である。上記還元剤（Ｒ２）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る。一方、還元剤（Ｒ２）の使用量が少なすぎると、ハロゲンが還元されずに残り、収率が低下する傾向がある。

[0129] 本発明の一態様において、還元剤（Ｒ２）および／または還元剤（Ｒ２）の反応物は、温度３０℃で固体であることが好ましく、水素化アルミニウム化合物であることがより好ましく、水素化リチウムアルミニウムであることがさらに好ましい。

[0130] 本発明の一態様において、前記還元剤（Ｒ２）および／または前記還元剤（Ｒ２）の反応物は、温度３０℃で液体であることが好ましく、前記還元剤（Ｒ２）は、水素化アルミニウム化合物、および水素化ホウ素化合物のいずれかであることがより好ましく、ＡＩ－R^1（R^1は分岐していてもよいアルキル基）もしくはＡＩ－ＯR^2（R^2は分岐していてもよいアルキル基）を有する水素化アルミニウム化合物であることがさらに好ましい。

R^1及びR^2としては、メチル基、エチル基、ブチル基、プロピル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等の直鎖状アルキル基；イソプロピル基、イソブチル基、ｔ－ブチル基、s－ブチル基、ネオペンチル基、（２－エチル）ヘキシル基等の分岐鎖状アルキル基等が挙げられる。

R^1及びR^2の炭素数は、例えば１～１０、好ましくは１～８、より好ましくは１～６、さらに好ましくは１～４である。

水素化アルミニウム化合物は、R^1及びR^2をそれぞれ複数有していてもよく、その場合、R^1及びR^2はそれぞれ同一であってもよく異なっていてもよい。

[0131] 本発明の一態様において、反応系が長期間使用されても槽の壁面や配管に固形残渣の付着を防止し、配管の閉塞や洗浄を低減し、また、固液分離が不要となる観点から、還元剤（Ｒ２）および還元剤（Ｒ２）の反応物は、温度３０℃で液体であることが好ましく、Ａｌ－R^1を有する水素化アルミニウム化合物及びＡｌ－R^1を有する水素化アルミニウム化合物の反応物は、温度３０℃で液体であることがより好ましく、水素化ジイソブチルアルミニウム化合物及び水素化ジイソブチルアルミニウム化合物の反応物は、温度３０℃で液体であることがさらに好ましい。

[0132] 本発明の一態様において、還元剤（Ｒ２）の融点は、好ましくは３０℃以下、より好ましくは２５℃以下、さらに好ましくは２０℃以下、さらにより好ましくは１５℃以下、特に好ましくは１０℃以下であり、好ましくは－１５０℃以上又は－１００℃以上である。

還元剤（Ｒ２）の反応物の融点は、還元剤（Ｒ２）の融点と同様であってもよいが、好ましくは７０℃以下、より好ましくは６５℃以下、さらに好ましくは６０℃以下、さらにより好ましくは５５℃以下であり、好ましくは－１１０℃以上又は－６０℃以上である。

[0133] 還元反応工程（Ｐ１）の接触は、溶媒（Ｓ１）（以下、溶媒（Ｆ）、反応溶媒（ＩＩ）ということがある）の存在下で行われることが好ましい。

溶媒（Ｓ１）は、有機溶媒であることが好ましく、炭化水素系溶媒またはエーテル系溶媒から選ばれる少なくとも１つを含むことがより好ましい。

前記溶媒（Ｓ１）は、エーテル系溶媒を含んでいてもよいし、前記溶媒（Ｓ１）は炭化水素系溶媒を含んでいてもよい。これらの溶媒は、上述したものと同様であってもよい。

前記溶媒（Ｓ１）及び前記溶媒（Ｓ２）の少なくとも１つ以上は、エーテル系溶媒であってもよい。

前記溶媒（Ｓ１）は、還元剤（Ｒ２）の溶媒であることが好ましく、前記溶媒（Ｓ２）は、ポリハロシラン化合物（好ましくは環状ハロシラン化合物（Ｄ））の溶媒であることが好ましく、還元反応の際には、前記溶媒（Ｓ２

）と前記溶媒（Ｓ１）が共に存在してもよい。

還元反応工程（Ｐ１）は、１種または２種以上の溶媒の存在下で行っても良い。なお、本発明において、溶媒とは、反応原料のいずれか１種以上および／または反応生成物のいずれか１種以上を溶解するものであればよい。なお、還元工程で用いる反応溶媒（ＩＩ）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施しておくことが好ましい。

[0134] 溶媒（Ｓ１）の使用量は、上述する様に、還元剤の使用量となるような量であればよく、還元剤１００質量部に対し、好ましくは１～１００００質量部、より好ましくは１００～５０００質量部、さらに好ましくは４００～２０００質量部である。

[0135] 前記還元反応工程（Ｐ１）において溶媒を、溶媒１Ｌに対する、前記ハロシラン原料（Ｃ０）（好ましくは環状ハロシラン化合物）の使用量が０．０１モル以上、５．０モル以下になるように使用してもよい。

還元反応工程（Ｐ１）における溶媒の使用量としては、溶媒１Ｌに対し、前記ハロシラン原料（Ｃ０）（好ましくは環状ハロシラン化合物）等の合計の使用量が０．０１モル以上であることが好ましく、０．０５モル以上であることがより好ましく、０．１０モル以上であることがさらに好ましく、５．０モル以下であることが好ましく、３．０モル以下であることがより好ましく、１．０モル以下であることがさらに好ましい。溶媒を、上記範囲で使用して反応を行う場合、還元反応の効率が向上する傾向にある。

[0136] 還元反応工程（Ｐ１）における、反応液に対するハロシラン原料（Ｃ０）（好ましくは環状ハロシラン化合物）等と水素化ポリシラン化合物（好ましくは環状水素化シラン化合物）との合計の濃度が、０．０１モル／Ｌ以上であることが好ましく、０．０５モル／Ｌ以上であることがより好ましく、０．１０モル／Ｌ以上であることがさらに好ましく、５．０モル／Ｌ以下であることが好ましく、３．０モル／Ｌ以下であることがより好ましく、１．０モル／Ｌ以下であることがさらに好ましい。上記範囲で反応を行う場合、還

元反応の効率が向上する傾向にある。

[0137] 還元反応工程（Ｐ１）における反応温度としては、反応性に応じて適宜調整すればよいが、例えば、－６０℃以上が好ましく、－４０℃以上がより好ましく、－２０℃以上がさらに好ましく、また１５０℃以下が好ましく、１００℃以下がより好ましく、８０℃以下がさらに好ましく、７０℃以下が特に好ましい。反応時間は、反応の進行の程度に応じて適宜調整すればよく、例えば、１０分以上が好ましく、１時間以上がより好ましく、２時間以上がさらに好ましく、また７２時間以下が好ましく、４８時間以下がより好ましく、２４時間以下がさらに好ましい。

[0138] 還元反応工程（Ｐ１）は、窒素ガス、アルゴンガス等の不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。

[0139] 還元反応工程（Ｐ１）において、ハロシラン原料（Ｃ０）（好ましくは環状ハロシラン化合物）等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ハロシラン化合物等と還元剤とを接触させる方法としては、例えば、（１）ハロシラン原料（Ｃ０）（好ましくは環状ハロシラン化合物）等と還元剤の一方を溶媒に溶解または分散させて溶液または分散液としておき、他方と混合（他方を溶液または分散液に加えるか、他方に溶液または分散液を加えるか）する方法、（２）両方をそれぞれ溶媒に溶解または分散させて溶液または分散液としておいた後に、両者を混合する方法、（３）溶媒にハロシラン原料（Ｃ０）（好ましくは環状ハロシラン化合物）等と還元剤を同時にもしくは順次加える方法等が挙げられる。これらの中で特に好ましいのは上記（２）の態様である。

[0140] 還元反応工程（Ｐ１）において、反応系にハロシラン原料（Ｃ０）（好ましくは環状ハロシラン化合物）等、または還元剤を添加する方法としては、一方または両方を一括で添加しても良いが、一方または両方を逐次添加することが好ましい。逐次添加としては、分割添加しても良いが、連続的に添加することが好ましい。

還元反応工程（Ｐ１）は、バッチ式の反応でも良く、ＣＳＴＲのような連

続層型反応器やマイクロリアクターやフローリアクターのような管型反応器などを用いた連続式の反応でも良い。

[0141] 前記還元反応工程（Ｐ１）におけるハロシラン原料（Ｃ０）（好ましくは環状ハロシラン化合物、環状ハロシラン化合物（Ｄ）ともいう）のモル濃度（工程２における環状ハロシラン化合物（Ｄ）のモル濃度ともいう）は、水素化ポリシラン化合物（好ましくは環状水素化シラン化合物）の収率や純度を高める観点から、好ましくは０．１５０ｍｏｌ／Ｌ以上、より好ましくは０．１５５ｍｏｌ／Ｌ以上、さらに好ましくは０．１６０ｍｏｌ／Ｌ以上、さらにより好ましくは０．１６５ｍｏｌ／Ｌ以上であり、好ましくは１．０００ｍｏｌ／Ｌ以下、より好ましくは０．９００ｍｏｌ／Ｌ以下、さらに好ましくは０．８５０ｍｏｌ／Ｌ以下である。

ここで、ハロシラン原料（Ｃ０）（好ましくは環状ハロシラン化合物）（の溶液または分散液）や、還元剤（好ましくは金属水素化物）（の溶液または分散液）を一括で添加しても良く、連続的もしくは段階的に添加しても良い。その場合、工程２における環状ハロシラン化合物のモル濃度は、工程２で使用する溶剤の総量に対する、工程２で使用する環状ハロシラン化合物の総量のモル濃度であっても良い。

[0142] 前記還元反応工程（Ｐ１）におけるハロシラン原料（Ｃ０）（好ましくは環状ハロシラン化合物）のモル濃度／前記還元反応工程（Ｐ１）におけるハロシラン原料（Ｃ０）（好ましくは環状ハロシラン化合物）に含まれるケイ素原子数の比は、好ましくは０．９０ｍｏｌ／Ｌ以上、より好ましくは０．９５ｍｏｌ／Ｌ以上、さらに好ましくは１．００ｍｏｌ／Ｌ以上であり、好ましくは５．００ｍｏｌ／Ｌ以下、より好ましくは４．９０ｍｏｌ／Ｌ以下、さらに好ましくは４．８０ｍｏｌ／Ｌ以下である。

当該比は、ハロシラン原料（Ｃ０）（好ましくは環状ハロシラン化合物）の上記モル濃度を同時満足するような値であってもよく、一括添加もしくは連続添加または分割添加のいずれの場合にも適用できる。

[0143] 前記還元反応工程（Ｐ１）をバッチ式リアクターで行ってもよく、前記還

元反応工程（Ｐ１）を連続式反応装置で行ってもよい。

[0144] 前記還元反応工程（Ｐ１）の反応混合物（還元反応液ともいう）は、前記水素化ポリシラン（ＣＸ）と前記還元剤（Ｒ２）および／または前記還元剤（Ｒ２）の反応物とを含み、好ましくは環状水素化シラン化合物とアルミニウム錯体とを含む。

前記還元反応工程（Ｐ１）の反応物は、還元剤（Ｒ２）の反応物を含み、該反応物はアルミニウム錯体を含み得る。

前記アルミニウム錯体は、アルミニウムもしくはアルミニウムハロゲン化物と、エーテル系溶媒との錯体であることが好ましい。

[0145] 還元反応工程（Ｐ１）の反応混合物に含まれる、前記還元剤（Ｒ２）および／または前記還元剤（Ｒ２）の反応物を以下の（Ｔ１）～（Ｔ４）から選ばれる１つ以上の処理によって除去する。

（Ｔ１）固液分離工程

（Ｔ２）反応液、その濃縮液又はそれらの洗浄液を分液する工程

（Ｔ３）酸性水溶液と接触する工程

（Ｔ４）水素化ポリシラン化合物（ＣＸ）を蒸留する工程

[0146] ＜（Ｔ１）固液分離工程＞

前記固液分離工程（Ｔ１）は、濾過工程であることが好ましい。

濾過工程は、通常の圧力及び温度で行う濾過であってもよく、圧力又は温度を変化させて行う濾過であってもよい。

濾過としては、自然濾過、減圧濾過、加圧濾過、遠心濾過、熱時濾過等が挙げられる。

濾過では、濾紙、ガラス繊維フィルター、メンブレンフィルター、濾過板等を使用することができる。

本発明の一態様において、濾過工程は、反応液、その濃縮液又はそれらの洗浄液中の上層又は下層について行うことが好ましく、反応液、その濃縮液又はそれらの洗浄液中の下層について行うことがより好ましい。

本発明の一態様において、濾過工程のみでは、アルミニウム錯体を十分除

くことができない場合がある。

[0147] ＜（Ｔ２）反応液、その濃縮液又はそれらの洗浄液を分液する工程＞

分液は、生じた複数の層から所望の物質を含む層を抽出する又は取り出す操作であればよく、反応中に層分離した反応液を分液するもの、酸性水溶液、水、もしくは溶剤等で洗浄したときに層分離した層を分液するもの、濃縮や希釈、温度変化や圧力変化などで層分離した層を分液するもの、層分離を促進する添加剤の添加により層分離した層を分液するもの等のいずれであっても構わない。分液は、特に限定されず、例えば公知の方法で分液すればよく、例えばデカンテーション操作による分液、漏斗による分液等が挙げられる。

[0148] 反応液は、水素化ポリシラン化合物（好ましくは環状水素化シラン化合物、環状水素化シラン化合物（Ｇ）ともいう）及びアルミニウム錯体（アルミニウム錯体（Ｈ）ともいう）を含む組成物であり、濃縮液は、当該組成物を減圧又は加熱することにより組成物に含まれる溶媒を揮発させた液であり、洗浄液は、後述する様に、反応液又はその濃縮液と酸性水溶液を接触させた後の溶液である。

[0149] 本発明の一態様において、前記還元反応工程（Ｐ１）で生じた反応液を濃縮して回収してもよい。反応液を濃縮する場合は、好ましくは容量を元の８０％以上、より好ましくは９０％以上、さらに好ましくは９５％以上とする濃縮をした後で、分液により上層を回収してもよい。

反応液は濃縮により、複数の層に分離してもよい。

複数の層には、例えば、（ｉ）上層及び下層、（ｉｉ）上層、中間層及び下層等が含まれる。

濃縮は、温度や圧力等を変化させることにより、反応液に含まれる溶媒を揮発させる操作であればよく、例えば減圧処理、加熱処理等が挙げられる。

分液は、複数の層から所望の物質を含む層を抽出する又は取り出す操作であればよく、例えばデカンテーション操作による分液、漏斗による分液等が挙げられる。

[0150] 分液する場合、上層は、水素化ポリシラン（好ましくは環状水素化シラン化合物）を含むことが好ましく、下層は、アルミニウム錯体を含むことが好ましい。下層は、例えば減圧濃縮して濾過に供してアルミニウム錯体を除いてもよく、アルミニウム錯体を除いた下層は、上層と共に次の工程（好ましくは蒸留工程）に使用してもよい。

[0151] ＜（Ｔ３）酸性水溶液と接触する工程＞

前記（Ｔ３）酸性水溶液と接触する工程は、還元反応工程（Ｐ１）の反応液（工程（Ａ）で得られた還元反応液ともいう）を酸性水溶液と接触させる工程（Ｔ３Ｘ、（工程（Ｂ）ともいう））であることが好ましい。酸性水溶液で洗浄する工程は、反応液又はその濃縮液と酸性水溶液を接触させる操作であればよい。

酸性水溶液で洗浄する場合、水素化ポリシラン化合物（好ましくは環状水素化シラン化合物）を含む反応液又はその濃縮液と酸性水溶液との接触は、水素化ポリシラン化合物（好ましくは環状水素化シラン化合物）を含む反応液又はその濃縮液と、酸性水溶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。このように水素化ポリシラン化合物（好ましくは環状水素化シラン化合物）を含む反応液又はその濃縮液及び酸性水溶液の一方又は両方を滴下することにより、水洗浄に比べて還元剤（好ましくは金属水素化物）をより穏和に失活することができ、生じる発熱を滴下速度などで調節することができる。また、酸性水溶液の代わりに水（中性）を用いた場合、還元剤（金属水素化物）との反応により水溶液が塩基性になり水素化ポリシラン化合物を分解する虞があるため、酸性水溶液で洗浄することが好ましい。

[0152] 水素化ポリシラン化合物（好ましくは環状水素化シラン化合物）を含む反応液又はその濃縮液及び酸性水溶液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。即ち、Ａ）反応器内に水素化ポリシラン化合物（好ましくは環状水素化シラン化合物）を含む反応液又はその濃縮液を仕込んでおき、これに酸性水溶液を滴下する態様、Ｂ）反応器内に酸性水溶液を仕込んでおき、これに水素化ポリシラン化合物（好ましく

は環状水素化シラン化合物）を含む反応液又はその濃縮液を滴下する態様、Ｃ）反応器内に、水素化ポリシラン化合物（好ましくは環状水素化シラン化合物）を含む反応液又はその濃縮液と酸性水溶液とを同時または順次滴下する態様である。これらの中でも上記Ｂ）の態様が好ましく、すなわち、水素化ポリシラン化合物（好ましくは環状水素化シラン化合物）を含む反応液又はその濃縮液を酸性水溶液に滴下することが好ましい。

本発明の一態様において、酸性水溶液と接触させる前に、反応液又はその濃縮液は分液する工程により、反応液又はその濃縮液中の上層と下層を分離してもよい。

[0153] 前記酸性水溶液と接触する工程（Ｔ３）の酸性水溶液における酸性物質の濃度は、０．０１質量％以上であることが好ましく、０．１質量％以上であることがより好ましく、０．５質量％以上であることがさらに好ましく、１質量％以上であることがさらにより好ましく、６０質量％以下であることが好ましく、５０質量％以下であることがより好ましく、４０質量％以下であることがさらに好ましく、２０質量％以下であることがさらにより好ましく、１５質量％以下であることがさらにより一層好ましく、１０質量％以下であることが特に好ましい。上記の場合、還元剤に由来する成分の製造設備への固着がより抑制される傾向にある。

[0154] 酸性水溶液の使用量は、還元剤（Ｒ２）および／または還元剤（Ｒ２）の反応物１００質量部に対し、好ましくは１～１００００質量部、より好ましくは１０～５０００質量部、さらに好ましくは２０～３０００質量部である。または、酸性水溶液の使用量の下限は、１００質量部以上、２００質量部以上、又は３００質量部以上であってもよい。

[0155] 上記酸性物質としては、特に制限はなく、有機酸、無機酸等が例示されるが、前記酸性水溶液と接触する工程（Ｔ３）の酸性水溶液は、塩酸、硫酸、硝酸、およびリン酸から選択される少なくとも１つを含むことが好ましい。好ましい酸性水溶液は、硫酸の水溶液である。

[0156] 酸性水溶液と接触する工程において、還元反応液と酸性水溶液との接触に

際しては、還元反応液と、酸性水溶液との少なくともいずれか一方を反応器に逐次添加することが好ましい。このように還元反応液ならびに酸性水溶液の一方または両方を滴下することにより、固形残渣の形成を抑えつつ、還元反応液に含まれる還元剤の残渣を分解できる傾向にあり、生じる発熱や発生する酸性ガスや水素ガスをも添加速度により制御することができるので、生産性の向上に繋がる効果が得られる。

酸性水溶液と接触する工程において、還元反応液ならびに酸性水溶液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、上記Ａ）～Ｃ）と同様のものが挙げられる。

酸性水溶液と接触する工程で使用する酸性水溶液は、溶存酸素を除くために、予め脱気しておくことが好ましい。脱気は窒素やアルゴン等の不活性ガスを酸性水溶液中にバブリングする操作で行ってもよく、減圧と窒素やアルゴン等の不活性ガスによる置換を数回繰り返す操作で行ってもよく、常圧もしくは減圧下で煮沸する操作で行ってもよく、超音波を照射する操作で行ってもよく、またこれらを２つもしくはそれ以上組み合わせた操作で行ってもよい。

[0157] 酸性水溶液と接触する工程で使用する反応器は、攪拌手段を備えることが好ましい。攪拌手段としては、攪拌翼などの動的な攪拌手段でもよく、スタティックミキサーのような静的な攪拌手段でもよい。

[0158] 酸性水溶液と接触する工程において、反応温度は適宜調整すればよいが、例えば、－８０℃以上が好ましく、－５０℃以上がより好ましく、－３０℃以上がさらに好ましく、また２００℃以下が好ましく、１５０℃以下がより好ましく、１００℃以下がさらに好ましい。

[0159] 酸性水溶液と接触する工程において、還元反応液と酸性水溶液との混合物は、水相と有機相（油層ともいう）とに分離してもよく、有機相を分取することにより、水素化ポリシラン化合物（好ましくは環状水素化シラン化合物）を含む溶液を分液により取り出してもよい。固形分の完全な除去のために、分離した有機層をさらに酸水溶液や水と接触させ、再び水層と有機層に分

離してもよい。

また、分取した有機相にさらに脱水処理を行ってもよい。脱水処理は、硫酸ナトリウムや硫酸マグネシウム等の無機塩の化学的乾燥剤を用いてもよく、モレキュラーシーブスのようなアルミナケイ酸塩（ゼオライト）等の物理的乾燥剤を用いてもよい。

[0160] 一態様において、前記反応液と酸性水溶液との接触工程（Ｔ３Ｘ）を、前記還元反応工程（Ｐ１）の後に固液分離工程を経ずに行うことが好ましい。

上記の場合、還元剤に由来する成分の製造設備への固着がより抑制される傾向にある。なお、本発明において「還元反応工程（Ｐ１）で得られた還元反応液を酸性水溶液と接触させる」とは、還元反応工程（Ｐ１）で得られた還元反応液を実質的に固液分離工程を経ずに、酸性水溶液と接触させることを意味する。実質的に固液分離工程を経ないとは、例えば固形分の１０質量％以上、好ましくは５質量％以上を還元反応工程（Ｐ１）で得られた還元反応液から分離しないことである。酸性水溶液との接触工程は、還元反応工程（Ｐ１）に引き続き実施することがより好ましい。

[0161] また、酸性水溶液との接触工程において、濃縮工程を経ずに還元反応液を酸性水溶液と接触させることがさらに好ましい。酸水溶液と接触させる前に溶媒留去を行ってもよいが、過度に濃縮させると濃縮釜の上部や冷却器などに析出固体の固着等が発生する場合があるため、固形分濃度３０質量％以下となるよう濃縮することが好ましい。

還元反応工程（Ｐ１）と還元反応液と酸性水溶液との接触工程（Ｔ３）のいずれもバッチ式の反応で行う場合には、還元反応工程（Ｐ１）と還元反応液と酸性水溶液との接触工程（Ｔ３）とを同じ反応器（反応釜）で実施することが好ましい。また、還元反応工程（Ｐ１）と還元反応液と酸性水溶液との接触工程（Ｔ３）のどちらも、もしくはいずれか一方を連続式での反応で行う場合には、マイクロリアクターやフローリアクターで実施することが好ましい。

[0162] 前記（Ｔ３Ｘ）反応液と酸性水溶液との接触工程（Ｔ３）を、前記還元反

応工程（Ｐ１）の後の反応液の分液及び濃縮の両方を経ずに行うことが好ましい。

[0163] 還元反応工程（Ｐ１）で得られた還元反応液は、水素化ポリシラン化合物（好ましくは環状水素化シラン化合物）とアルミニウム錯体（アルミニウム錯体（Ｈ）ともいう）とを含むことが好ましく、前記アルミニウム錯体は、アルミニウムもしくはアルミニウムハロゲン化物と、エーテル系溶媒との錯体であることがより好ましい。前記の組み合わせの場合、固形物の固着がより抑えられる傾向にある。

[0164] アルミニウム錯体は、ハロゲン化アルミニウム化合物と溶媒（Ｓ１）（好ましくはエーテル系溶媒）と接触により形成されるハロゲン化アルミニウム化合物の塩であることが好ましく、ハロゲン化アルミニウム化合物の塩を主成分として５０質量％以上（好ましくは６０質量％以上、より好ましくは７０質量％以上、さらに好ましくは８０質量％以上、さらにより好ましくは９０質量％以上）含むことが好ましい。

[0165] ＜（Ｔ４）水素化ポリシラン化合物（ＣＸ）を蒸留する工程＞

本工程は、水素化ポリシラン化合物と、還元剤および／又は還元剤の反応物とを含む混合物を蒸留して、水素化ポリシラン化合物を取り出す。

本発明の一態様において、環状水素化シラン化合物（環状水素化シラン化合物（Ｇ）ともいう）を蒸留する工程（Ｃ）を含む。

[0166] 蒸留方法には特に限定されないが、単蒸留、精密蒸留、分子蒸留、薄膜蒸発、フラッシュ蒸留、およびこれらの組み合わせが例示される。

蒸留は、常圧蒸留及び減圧蒸留の一方又は両方であってもよく、常圧蒸留又は減圧蒸留であることが好ましく、減圧蒸留であることがより好ましい。

蒸留は減圧下で行なう場合、例えば、好ましくは５～４００Ｐａ、より好ましくは１０～３５０Ｐａ、さらに好ましくは１０～３００Ｐａで行うことができる。温度条件としては、好ましくは２０～８０℃、より好ましくは３０～６５℃である。

減圧蒸留する方法は特に限定されず、公知の蒸留塔で行えばよく、遮光条

件下で行ってもよい。蒸留工程は２回以上行っても良い。

蒸留工程はバッチ蒸留でも良く、連続蒸留でも良い。上記蒸留は、留分を複数に分けて行うことが好ましく、得られた留分のうち、適切な留分のみを選択してもよい。

任意であるが、晶析工程など、蒸留工程以外の精製工程を含んでも良い。

[0167] 中でも、（Ｔ１）～（Ｔ３）の１つ以上の工程（アルミニウム錯体を分離する工程ともいう）を行った後、前記環状水素化シラン化合物を蒸留することをさらに含むことが好ましい。

アルミニウム錯体を分離してから、水素化ポリシラン化合物（好ましくは環状水素化シラン化合物）を蒸留することにより、アルミニウム量が低減した水素化ポリシラン化合物（好ましくは環状水素化シラン化合物）を高純度で得ることができる。

[0168] 精製した水素化ポリシラン化合物（好ましくは環状水素化シラン化合物）を含む溶液を蒸留によりさらに精製するが、水素化ポリシラン化合物（好ましくは環状水素化シラン化合物）を含む溶液を必要によって濃縮した後、高濃度化した水素化ポリシラン化合物（好ましくは環状水素化シラン化合物、より好ましくはシクロヘキサシラン）を蒸留してもよい。この蒸留は、減圧蒸留であることが好ましい。減圧蒸留する方法は特に限定されず、公知の蒸留塔で行えばよく、遮光条件下で行ってもよい。上記蒸留は、留分を複数に分けて行うことが好ましく、得られた留分のうち、適切な留分のみを選択してもよい。

[0169] 特に、前記蒸留（特に減圧蒸留）を２回以上行ってもよく、例えば、水素化ポリシラン化合物（好ましくは環状水素化シラン化合物）を含む溶液を減圧蒸留し、水素化ポリシラン化合物（好ましくは環状水素化シラン化合物）（特にシクロヘキサシラン）含有量が適切な留分を回収した後（第１蒸留）、この回収留分を再度減圧蒸留して水素化ポリシラン化合物（好ましくは環状水素化シラン化合物）（特にシクロヘキサシラン）含有量が適切な留分を回収し（第２蒸留）、さらに必要に応じて第２蒸留を繰り返す操作を行って

もよい。

[0170] 本発明において、上記（Ｔ１）～（Ｔ４）のうち、いずれかを使用してもよく、上記（Ｔ１）～（Ｔ４）から選ばれる２種以上を使用してもよい。

中でも、前記（Ｔ３Ｘ）反応液と酸性水溶液との接触工程と、前記（Ｔ４）水素化ポリシラン化合物（ＣＸ）を蒸留する工程とを行ってもよい。

[0171] 前記還元剤（Ｒ２）および／または前記還元剤（Ｒ２）の反応物を除去する処理は、前記（Ｔ１）固液分離工程、（Ｔ２）反応液、その濃縮液又はそれらの洗浄液を分液する工程、及び（Ｔ３）酸性水溶液と接触する工程から選ばれる少なくとも２つ以上であることが好ましい。

前記還元剤（Ｒ２）および／または前記還元剤（Ｒ２）の反応物を除去する処理は、前記（Ｔ１）固液分離工程、及び（Ｔ２）反応液、その濃縮液又はそれらの洗浄液を分液する工程の２つを含む、或いは（Ｔ２）反応液、その濃縮液又はそれらの洗浄液を分液する工程、及び（Ｔ３）酸性水溶液と接触する工程の２つを含むことがより好ましい。

[0172] 本発明の一態様（環状水素化シラン化合物の製造方法）は、環状ハロシラン化合物の塩（Ａ）とハロゲン化アルミニウム化合物（Ｂ）を溶媒（Ｃ）中で接触させ、環状ハロシラン化合物（Ｄ）を生成する工程１、前記環状ハロシラン化合物（Ｄ）と金属水素化物（Ｅ）を溶媒（Ｆ）中で接触させ、環状水素化シラン化合物（Ｇ）とアルミニウム錯体（Ｈ）を含む組成物を得る工程２、及び前記アルミニウム錯体（Ｈ）を分離する工程３を含み、前記アルミニウム錯体（Ｈ）を分離する工程が、（ａ）濾過工程、（ｂ）反応液、その濃縮液又はそれらの洗浄液を分液する工程、及び（ｃ）酸性水溶液で洗浄する工程の少なくとも２つ以上であることを特徴とする。

[0173] 上記発明の特色は、アルミニウム錯体の分離として、濾過工程、反応液、その濃縮液又はそれらの洗浄液を分液する工程、酸性水溶液で洗浄する工程の少なくとも２つ以上を使用するところ（及び好ましくは蒸留するところ）にあり、これらの組み合わせにより、環状ハロシラン化合物の塩とハロゲン化アルミニウム化合物との反応により生成するアルミニウム錯体を安全かつ

簡便に取り扱うことができ、アルミニウム量が低減した環状水素化シラン化合物を高い純度で得ることが可能となる。

[0174] 本発明の一態様において、前記アルミニウム錯体（Ｈ）を分離する工程が、（ａ）反応液、その濃縮液又はそれらの洗浄液を分液する工程及び（ｂ）濾過工程、或いは（ａ）反応液、その濃縮液又はそれらの洗浄液を分液する工程及び（ｃ）酸性水溶液で洗浄する工程であることが好ましく、

（ａ）反応液、その濃縮液又はそれらの洗浄液が形成する上層及び下層を分液する工程並びに（ｂ）得られた下層を濾過する工程、或いは（ｃ）反応液又はその濃縮液を酸性水溶液で洗浄する工程並びに（ａ）洗浄した洗浄液が形成する上層及び下層を分液する工程がより好ましい。

分液で得られた下層は、濾過工程に供してもよく、濾過した下層は、上層と合わせてもよい。

これらの工程の後に、さらに前記（Ｔ４）水素化ポリシラン化合物（ＣＸ）を蒸留する工程を行うことがさらに好ましい。

[0175] 本発明の一態様において、前記還元剤（Ｒ２）及び／又は前記還元剤（Ｒ２）の反応物を除去する処理は、（Ｔ３）還元剤（Ｒ２）及び／又は前記還元剤（Ｒ２）の反応物を酸性水溶液と接触する工程、及び／又は（Ｔ４）水素化ポリシラン化合物（ＣＸ）を蒸留する工程の少なくとも１つであってもよい。

[0176] 蒸留工程の前に、前記（Ｔ３Ｘ）反応液と酸性水溶液との接触工程で得られた混合物または水素化ポリシラン化合物（ＣＸ）を含む層を、水と接触させる工程をさらに含んでいてもよく、さらに複数回繰り返してもよい。かかる工程により、混合物に含まれる酸性水溶液に由来する酸を除去することができ、保管容器の腐食、酸性ガスの発生を防止することができる。また、かかる工程により、混合物（特に水素化ポリシラン化合物）に微量に含まれる金属も除去できる場合がある。

水素化ポリシラン化合物（ＣＸ）を含む層としては、（Ｔ３Ｘ）反応液と酸性水溶液との接触工程で得られた混合物に含まれる水層及び有機層（油層

）のうち、有機層が挙げられる。

当該有機層は、当該混合物の分液、当該混合物の溶媒の揮発等により得ることができる。

[0177] 洗浄１回あたりの水の使用量は、前記（Ｔ３Ｘ）反応液と酸性水溶液との接触工程で得られた混合物または水素化ポリシラン化合物（ＣＸ）を含む層１００質量部に対し、好ましくは１～１００００質量部、より好ましくは１０～５０００質量部、さらに好ましくは２０～３０００質量部である。

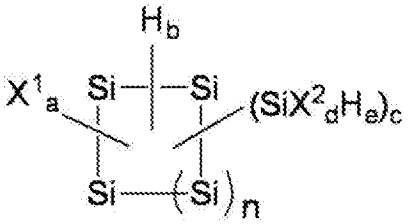
[0178] 以上により得られた水素化ポリシラン化合物では、還元剤および還元剤の反応物がより一層取り除かれる。

[0179] ＜水素化ポリシラン化合物（ＣＸ）（好ましくは環状水素化シラン化合物）＞

本発明において、水素化ポリシラン化合物（好ましくは環状水素化シラン化合物、環状水素化シラン化合物（Ｇ）ともいう）とは、１以上のＳｉ元素を含む環構造と、１以上のＳｉ－Ｈ結合とを有するものであればよく、該環構造は置換基を有していても良い。本発明の水素化ポリシラン化合物（好ましくは環状水素化シラン化合物）における、１分子中のＳｉ元素の数は、３以上であることが好ましく、５以上であることがより好ましく、１４以下であることが好ましく、７以下であることがより好ましい。本発明の水素化ポリシラン化合物（好ましくは環状水素化シラン化合物）は、ケイ素単素環を含むことが好ましい。

本発明の水素化ポリシラン化合物（好ましくは環状水素化シラン化合物）は、例えば下記一般式（１１）で表すことができる。

[0180] [化11]



(11)

[0181] 上記一般式（１１）において、X^1とX^2はそれぞれ独立してハロゲン原子を

表し、ｎは０～５の数を表し、ｂは、１～２ｎの数を表し、ａとｃはそれぞれ０～２ｎ－１の数（ただし、ａ＋ｂ＋ｃ＝２ｎである）を表し、ｄとｅはそれぞれ０～３の数を表す（ただし、ｄ＋ｅは３である）。

[0182] なお、上記一般式（１１）において、ａは、環構造に含まれるＳｉ原子に直接結合するハロゲン原子の数であり、ｂは、環構造に含まれるＳｉ原子に直接結合する水素原子の数であり、ｃは、環構造に含まれるＳｉ原子に直接結合する－ＳｉＸ$^{2}_{d}$Ｈ$_{e}$基の数である。

例えば、ｎが３の場合には、本発明の水素化ポリシラン化合物（好ましくは環状水素化シラン化合物）に含まれる環構造はＳｉ原子を６つ含む６員環構造である。ｄは、それぞれの、－ＳｉＸ$^{2}_{d}$Ｈ$_{e}$基において、Ｓｉ原子に結合するハロゲン原子の数であり、ｅは、それぞれの、－ＳｉＸ$^{2}_{d}$Ｈ$_{e}$基において、Ｓｉ原子に結合する水素原子の数である。

[0183] 上記一般式（１１）において、ｎは２以上であることが好ましく、４以下であることが好ましい。上記一般式（１１）において、ｂは１０以上であることが好ましく、１４以下であることが好ましい。上記一般式（１１）において、ｃは１以下であることが好ましく、０であることがより好ましい。上記一般式（１１）において、ｅは３であることがより好ましい。

[0184] 上記一般式（１１）において、Ｘ^{1}とＸ^{2}のハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、フッ素原子が挙げられ、好ましくは塩素原子、臭素原子であり、より好ましくは塩素原子である。Ｘ^{1}および／またはＸ^{2}が複数ある場合は、それぞれが同一であっても異なっていてもよい。

[0185] 上記水素化ポリシラン化合物（好ましくは環状水素化シラン化合物、環状水素化シラン化合物（Ｇ）ともいう）は、ケイ素原子が連なって構成される単素環を有し、ケイ素原子と水素原子から構成される化合物であってもよい。環状水素化シラン化合物は、単素環を構成するケイ素原子の全ての置換位置に水素原子が結合してもよく、単素環を構成するケイ素原子に無置換のシリル基が結合しているものであってもよい。ただし、保存安定性の観点から、単素環を構成するケイ素原子以外のケイ素原子を含まないことが好ましい

。環状ハロシラン化合物の塩ではなく環状ハロシラン化合物を還元することによって、当該塩の対カチオンに由来するシランガスの発生がなく、全体としてシランガスの発生を抑制できるため、環状水素化シラン化合物を高収率かつ簡便に得ることができる。

[0186] 還元工程で得られる環状水素化シラン化合物は、下記式（１２）で表される化合物が好ましい。

Si_zH_{2z} （１２）

[0187] 上記式（１２）中、ｚは単素環を構成するケイ素原子の数を表し、ｚは３以上が好ましく、４以上がより好ましく、５以上がさらに好ましく、また８以下が好ましく、７以下がより好ましく、６以下がさらに好ましい。

[0188] 上記環状水素化シラン化合物は、禁酸素性物質である。そのため上記還元工程は、窒素ガス、アルゴンガス等の不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。

[0189] 本発明の水素化ポリシラン化合物（好ましくは環状水素化シラン化合物）としては、シクロペンタシラン、シリルシクロペンタシラン、シクロヘキサシラン、シリルシクロヘキサシラン、シクロヘプタシラン、シリルシクロヘプタシラン、$Si_5H_9-Si_5H_9$、$Si_6H_{11}-Si_6H_{11}$、$Si_7H_{13}-Si_7H_{13}$、等が好ましく例示され、シクロペンタシランまたはシクロヘキサシランを含むことがより好ましく、シクロヘキサシランであることがさらに好ましい。水素化ポリシラン化合物は、自然発火性を有していてもよい。

[0190] シクロヘキサシランの含有量は、環状水素化シラン化合物１００質量％中、９７質量％以上であることが好ましく、より好ましくは９７．５質量％以上、さらに好ましくは９８．０質量％以上であり、限りなく１００質量％であることが望ましいが、９９．９質量％以下又は９９．７質量％以下であってもよい。

当該含有量は、ガスクロマトグラフィー分析から得られる面積％に基づくものであってもよい。

[0191] 本発明のより好ましい限定例としては、前記ポリハロシラン化合物（Ｃ１

）が環状ハロシラン化合物であり、前記水素化ポリシラン（ＣＸ）が環状水素化シラン化合物であり、

前記（Ｔ３）酸性水溶液と接触する工程として、還元反応工程（Ｐ１）の反応液を酸性水溶液と接触させる工程（Ｔ３Ｘ）を行うことが挙げられる。

かかる方法によれば、還元剤に由来する成分が製造設備に固着することを抑制できるため、安全もしくは効率的に水素化ポリシラン化合物（環状水素化シラン化合物など）を製造することが可能となる。

[0192] 本発明のさらに好ましい限定例として、前記ハロシラン原料（Ｃ０）が環状ハロシラン化合物であり、得られる前記水素化ポリシラン（ＣＸ）が環状水素化シラン化合物であり、

前記環状ハロシラン化合物が、ポリハロシラン化合物の塩（Ｃ２１）とハロゲン化アルミニウム化合物とを溶媒（Ｓ２）の存在下で接触させる工程（Ｐ３）によって生成され、

生成された環状ハロシラン化合物の前記還元反応工程（Ｐ１）の接触が溶媒（Ｓ１）の存在下で行われ、

前記還元剤（Ｒ２）が金属水素化物（Ｅ）であり、還元剤（Ｒ２）の反応物がアルミニウム錯体を含み、

該アルミニウム錯体が、前記（Ｔ１）固液分離工程としてのろ過工程、（Ｔ２）反応液、その濃縮液又はそれらの洗浄液を分液する工程、及び（Ｔ３）酸性水溶液と接触する工程から選ばれる少なくとも２つ以上の処理によって除去されることも挙げられる。

かかる方法によれば、ポリハロシラン化合物の塩（環状ハロシラン化合物の塩など）とルイス酸化合物（ハロゲン化アルミニウム化合物など）との反応やポリハロシラン化合物（環状ハロシラン化合物や環状ハロシラン化合物の塩など）と還元剤との反応により生成するルイス酸化合物や還元剤由来の錯体（アルミニウム錯体など）を安全かつ簡便に取り扱い、かつルイス酸化合物や還元剤由来の金属量（アルミニウム量など）が低減された水素化ポリシラン化合物（環状水素化シラン化合物など）を高純度で得ることができる

。

[0193] 本発明のさらにより好ましい限定例として、前記ハロシラン原料（Ｃ０）がポリハロシラン化合物（Ｃ１）であり、

前記還元剤（Ｒ２）および／または前記還元剤（Ｒ２）の反応物が、温度３０℃で液体であり、

前記還元反応工程（Ｐ１）の接触が溶媒（Ｓ１）の存在下、バッチ式リアクターで行われ、

前記還元剤（Ｒ２）および／または前記還元剤（Ｒ２）の反応物を除去する処理が、（Ｔ３）還元剤（Ｒ２）および／または前記還元剤（Ｒ２）の反応物を酸性水溶液と接触する工程、及び（Ｔ４）水素化ポリシラン化合物（ＣＸ）を蒸留する工程の少なくとも１つであることも挙げられる。

[0194] すなわち、本発明の一態様（本発明の水素化ポリシラン化合物の製造方法）は、バッチ式リアクターにおいて、分子内にＳｉ－Ｓｉ結合とＳｉ－Ｘ結合（Ｘはハロゲン原子を表す）とを含むポリハロシラン化合物（Ａ）と、還元剤（Ｂ）と、溶媒（Ｃ）とを含む組成物から水素化ポリシラン化合物（Ｄ）を製造する方法であって、前記還元剤（Ｂ）および／または前記還元剤（Ｂ）の反応物が、温度３０℃で液体であり、前記ポリハロシラン化合物（Ａ）と前記還元剤（Ｂ）とを少なくとも接触させた後、（ｉ）前記還元剤（Ｂ）および／または前記還元剤（Ｂ）の反応物を酸性水溶液との混合により除く工程、および／または（ｉｉ）前記水素化ポリシラン化合物（Ｄ）を蒸留により取り出す工程を含む。

[0195] 本発明において、還元剤（Ｂ）および／または還元剤（Ｂ）の反応物が液体であると、酸性水溶液と接触することにより、また、水素化ポリシラン化合物を蒸留により取り出すことにより、固形残渣をほとんど生じることがなく安全かつ安定に水素化ポリシラン化合物を調製することが可能となる。

本発明において、還元剤の反応物には、アルミニウム含有化合物（例えばアルミニウム塩、その錯体）等が含まれる。

[0196] 水素化ポリシラン化合物を製造するための反応場は、化合物の供給、反応

、及び取り出しが順番に行われる、バッチ式リアクターである。

[0197] 当該バッチ式リアクターは、水素化ポリシラン化合物を調製できる限り、特に限定されないが、例えば金属、ガラス、好ましくは、ガラス、ステンレス鋼、チタン、銅、ニッケル、アルミニウム、これら合金から構成される。

[0198] 当該バッチ式リアクターは、供給、反応、取り出し等が順番に実施できるよう、槽構造を有していてもよく、釜、フラスコ、ビーカー等であってもよい。槽構造の断面は、楕円、円、半円、三角形、四角形等の多角形、またはこれらを組み合わせたものであってもよい。

[0199] ポリハロシラン化合物及び還元剤の添加量は、例えば、これら化合物が化学量論的に反応するように適宜調整すればよく、ポリハロシラン化合物の使用量（濃度）、還元剤の使用量（濃度）、ポリハロシラン化合物に使用され得る溶媒及びその使用量、バッチ式リアクターの温度は、後述する通りであればよい。

[0200] ポリハロシラン化合物（Ａ）は、塩又は錯体を含まない環状ハロシラン化合物を含むことが好ましく、式（１０）で表される化合物を含むことがより好ましく、ドデカブロモシクロヘキサシラン、ドデカクロロシクロヘキサシランを含むことがさらに好ましく、ドデカクロロシクロヘキサシランを含むことがさらにより好ましい。

ポリハロシラン化合物（Ａ）は、上記環状ハロシラン化合物を１種または２種以上を含んでいてもよい。

ポリハロシラン化合物（Ａ）では、環状ハロシラン化合物の代わりに、環状ハロシラン化合物の塩又は環状ハロシラン化合物の錯体等が使用されてもよい。

ポリハロシラン化合物（Ａ）は、上記ポリハロシラン化合物（Ａ）を調製した反応液をそのまま使用してよく、ポリハロシラン化合物を一旦精製したもの、ポリハロシラン化合物を所定の溶媒に溶解させたものであってもよい。

[0201] ポリハロシラン化合物（Ａ）は、溶媒等と共に組成物であってもよい（第

一組成物ともいう）。ポリハロシラン化合物（Ａ）の含有量は、第一組成物１００質量％中、好ましくは１～８０質量％、より好ましくは２～６０質量％、さらに好ましくは３～５０質量％、特に好ましくは５～４０質量％である。第一組成物の残りは、後述する溶媒であってもよい。

[0202] 還元剤（Ｂ）は、溶媒等と共に組成物であってもよい（第二組成物ともいう）。

還元剤（Ｂ）の含有量は、第二組成物（２）１００質量％中、好ましくは５～８０質量％、より好ましくは１０～５０質量％、さらに好ましくは１５～４０質量％、特に好ましくは２０～３０質量％である。第二組成物の残りは、後述する溶媒であってもよい。

[0203] 上記ポリハロシラン化合物（好ましくは環状ハロシランの塩、フリーの環状ハロシラン、環状ハロシラン中性錯体、より好ましくはフリーの環状ハロシラン等）は、還元剤と接触させること（還元工程）により、水素化ポリシラン化合物が調製される。

[0204] 溶媒（Ｃ）は、有機溶媒であればよく、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種を用いてもよいし２種以上を併用してもよい。また、溶媒（Ｃ）は炭化水素系溶媒を含むことが好ましい。ポリハロシラン化合物（環状ハロシラン）を製造するときに得られた有機溶媒溶液を、そのまま第一組成物として用いてもよいし、環状ハロシラン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第一組成物としてもよい。なお、第一組成物及び第二組成物に用いる有機溶媒は、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。

第一組成物に用いる溶媒は、炭化水素系溶媒であることがより好ましく、第二組成物に用いる溶媒は、炭化水素系溶媒であることがより好ましい。

[0205] 有機溶媒の使用量としては、ポリハロシラン化合物（環状ハロシラン化合

物）の濃度が０．０１～１ｍｏｌ／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０．０２～０．７ｍｏｌ／Ｌ、さらに好ましくは０．０３～０．５ｍｏｌ／Ｌである。上記範囲で反応を行うことにより、水素化ポリシラン化合物を含む組成物に含まれるハロゲン元素等の不純物含有量が顕著に低減される傾向にある。

[0206] 溶媒を含む第一組成物におけるポリハロシラン化合物（好ましくは環状ハロシラン化合物）の濃度は、好ましくは０．０１ｍｏｌ／Ｌ以上、より好ましくは０．０２ｍｏｌ／Ｌ以上、さらに好ましくは０．０４ｍｏｌ／Ｌ以上、特に好ましくは０．０５ｍｏｌ／Ｌ以上である。ポリハロシラン化合物の濃度が低すぎると、溶媒量が増えるので、生産性が低下する傾向がある。一方、ポリハロシラン化合物の濃度の上限は、好ましくは１ｍｏｌ／Ｌ以下、より好ましくは０．８ｍｏｌ／Ｌ以下、さらに好ましくは０．５ｍｏｌ／Ｌ以下である。

[0207] バッチ式リアクターの温度の下限は、好ましくは－１００℃以上、より好ましくは－７０℃以上、さらに好ましくは－２０℃以上、さらにより好ましくは－０℃以上である。また、バッチ式リアクターの温度の上限は、好ましくは＋１５０℃以下、より好ましくは＋１００℃以下、さらに好ましくは＋５０℃以下、さらにより好ましくは＋３０℃以下、特に好ましくは＋２０℃以下である。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、第一組成物及び第二組成物の使用量及び反応の進行の程度に応じて適宜決定すればよく、必要最小限の水素化ポリシラン化合物量を得る時間として、通常、１０分以上３０時間以下、好ましくは２０分以上１５時間以下、より好ましくは３０分以上５時間以下である。

当該反応時間は、上記範囲でなくてもよく、その場合、さらに経時的に反応させて所望生成物をスケールアップして調製してもよい。

[0208] 前記リアクターは、攪拌装置を備えることが好ましい。ポリハロシラン化合物（Ａ）の還元工程と、酸性水溶液との混合工程とが別のリアクターで行

われる場合には、該リアクターも攪拌装置を備えることが好ましい。

[0209] 本発明において、水素化ポリシラン化合物（Ａ）は、以下の各態様から製造される。

[0210] ＜前記（ｉ）の態様＞

水素化ポリシラン化合物（Ｄ）は、ポリハロシラン化合物（Ａ）と還元剤（Ｂ）とを少なくとも接触させた後（好ましくはポリハロシラン化合物（Ａ）と、還元剤（Ｂ）と、溶媒（Ｃ）とを接触させた後）、還元剤（Ｂ）および／または還元剤（Ｂ）の反応物（好ましくは溶媒（Ｃ）の存在下での、ポリハロシラン化合物（Ａ）と、還元剤（Ｂ）との反応物）を酸性水溶液との混合により除いて得られる。

還元剤（Ｂ）および／または還元剤（Ｂ）の反応物と酸性水溶液との混合後、混合液を分液に供し、還元剤（Ｂ）および／または還元剤（Ｂ）の反応物を含む層を除き、水素化ポリシラン化合物（Ｄ）を含む層を得ることが好ましい。

分液は、生じた複数の層から所望の物質を含む層を抽出する又は取り出す操作であればよく、例えばデカンテーション操作による分液、漏斗による分液等が挙げられる。

[0211] ＜前記（ｉｉ）の態様＞

水素化ポリシラン化合物（Ｄ）は、ポリハロシラン化合物（Ａ）と還元剤（Ｂ）とを少なくとも接触させた後（好ましくはポリハロシラン化合物（Ａ）と、還元剤（Ｂ）と、溶媒（Ｃ）とを接触させた後）、接触後の混合物を蒸留に供して得られる。

接触後の混合物は、減圧または加熱に供して溶媒を留去し、溶媒を留去した組成物を後述する様に蒸留（好ましくは減圧蒸留）することが好ましい。

[0212] ＜前記（ｉ）および（ｉｉ）の態様＞

水素化ポリシラン化合物（Ｄ）は、ポリハロシラン化合物（Ａ）と還元剤（Ｂ）とを少なくとも接触させた後（好ましくはポリハロシラン化合物（Ａ）と、還元剤（Ｂ）と、溶媒（Ｃ）とを接触させた後）、還元剤（Ｂ）およ

び／または還元剤（Ｂ）の反応物を酸性水溶液との混合により除き、得られる溶液を蒸留に供して得られる。

還元剤（Ｂ）および／または還元剤（Ｂ）の反応物と酸性水溶液との混合後、混合液を分液に供し、還元剤（Ｂ）および／または還元剤（Ｂ）の反応物を含む層を除き、水素化ポリシラン化合物（Ｄ）を含む層を得、当該層を必要に応じて減圧または加熱に供して溶媒を留去し、蒸留することが好ましい。

上記（ｉｉ）を含む態様において、濾過工程は行わなくてもよい。

[0213] 上記（ｉ）を含む態様において、還元剤（Ｂ）および／または還元剤（Ｂ）の反応物と、酸性水溶液との接触に際しては、還元剤（Ｂ）および／または還元剤（Ｂ）の反応物と、酸性水溶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。このように還元剤（Ｂ）および／または還元剤（Ｂ）の反応物ならびに酸性水溶液の一方または両方を滴下することにより、固形残渣をほとんど形成することなく、還元剤（Ｂ）および／または還元剤（Ｂ）の反応物を分解でき、生じる発熱を滴下速度等で抑制することができるので、生産性の向上に繋がる効果が得られる。

[0214] 上記（ｉ）を含む態様において、還元剤（Ｂ）および／または還元剤（Ｂ）の反応物ならびに酸性水溶液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。即ち、Ａ）反応器内に還元剤および／または還元剤の反応物を仕込んでおき、これに酸性水溶液を滴下する態様、Ｂ）反応器内に酸性水溶液を仕込んでおき、これに還元剤および／または還元剤の反応物を滴下する態様、Ｃ）反応器内に、還元剤および／または還元剤の反応物と酸性水溶液とを同時または順次滴下する態様である。これらの中でも上記Ｂ）の態様が好ましく、すなわち、還元剤および／または還元剤の反応物を酸性水溶液に滴下することが好ましい。

[0215] 酸性水溶液、その濃度、その使用量、還元剤、その使用量、それらに使用される溶媒は、上述の通りであればよい。

[0216] 還元剤および／または還元剤の反応物と、酸性水溶液との混合により、還

元剤および／または還元剤の反応物を分解させる。また、混合物は、水相と有機相（油層ともいう）とに分離してもよく、有機相を分取することにより、水素化ポリシラン化合物を含む溶液を分液により取り出してもよい。

[0217] ＜その他の工程＞

本発明の水素化ポリシラン化合物の製造方法は、上記の工程の他、任意の工程を含んでいても良い（以下、「その他の工程」ともいう）。その他の工程としては、固液分離工程、液液分離工程、抽出工程、洗浄工程、精製工程、濃縮工程、希釈工程等である。

[0218] ［本発明の環状水素化シラン化合物の用途］

本発明の環状水素化シラン化合物の製造方法で得られた環状水素化シラン化合物は、化学気相成長法（ＣＶＤ）や、原子層堆積（ＡＬＤ）の原料として用い、シリコン含有膜を製造することができる。ＣＶＤとしては、特に制限は無く、熱ＣＶＤ、光ＣＶＤ、プラズマＣＶＤ、エピタキシャルＣＶＤ等に使用することができる。

[0219] 本発明の環状水素化シラン化合物の製造方法で得られた環状水素化シラン化合物は、光重合等が可能なため、液相プロセスによりシリコン含有膜を製造することができる。

[0220] 本発明の製造方法で得られた環状水素化シラン化合物の純度、すなわち、本発明の環状水素化シラン化合物含有組成物における、環状水素化シラン化合物の含有量は、環状水素化シラン化合物１００質量％中、９７．５質量％以上であることが好ましく、より好ましくは９８．０質量％以上、さらに好ましくは９８．５質量％以上であり、限りなく１００質量％であることが望ましいが、９９．９質量％以下又は９９．７質量％以下であってもよい。好ましくは、シクロヘキサシランが上記範囲であることが好ましい。

[0221] 本発明の環状水素化シラン化合物もしくは本発明の環状水素化シラン化合物含有組成物に含まれるアルミニウム濃度は、好ましくは３０００ｐｐｍ以下、より好ましくは２５００ｐｐｍ以下、さらに好ましくは２０００ｐｐｍ以下、さらにより好ましくは１５００ｐｐｍ以下であり、好ましくは０．０

１ｐｐｂ以上である。

[0222] 本願は、２０２０年９月８日に出願された日本国特許出願第２０２０－１５０６５６号、２０２０年９月８日に出願された日本国特許出願第２０２０－１５０６５７号、及び２０２１年３月３１日に出願された日本国特許出願第２０２１－０５９６９０号に基づく優先権の利益を主張するものである。２０２０年９月８日に出願された日本国特許出願第２０２０－１５０６５６号、２０２０年９月８日に出願された日本国特許出願第２０２０－１５０６５７号、及び２０２１年３月３１日に出願された日本国特許出願第２０２１－０５９６９０号の明細書の全内容が、本願に参考のため援用される。

実施例

[0223] 以下に実施例を掲げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」は「質量部」を、「％」は「質量％」を意味するものとする。

[0224] ＜実施例１－１＞

（１．環状ハロシラン化合物の塩の製造例）

温度計、コンデンサー、滴下ロートおよび撹拌装置を備えた２Ｌ四つ口フラスコ内を窒素ガスで置換した後、このフラスコ内に、テトラエチルアンモニウムブロマイド１２３．５ｇ（０．５９ｍｏｌ）と、トリブチルアミン４９０．０ｇ（２．６４ｍｏｌ）と、ジクロロメタン７０２．７ｇとを入れた。次いでフラスコ内の溶液を撹拌しながら、２５℃条件下において、滴下ロートよりトリクロロシラン２３８．１ｇ（１．７６ｍｏｌ）とジクロロメタン１１７．２ｇからなる溶液をゆっくりと滴下した。滴下終了後、そのまま２時間撹拌し、引き続き５０℃で６時間加熱しながら撹拌することにより、環化カップリング反応を行った。反応後、得られた固体をろ過および精製して、環状ハロシラン化合物の塩を１０２．７ｇ得た。

[0225] （２．環状ハロシラン化合物の製造例）

窒素雰囲気下、撹拌装置を備えた３００ｍＬ三つ口フラスコに、上記（１）で得られた白色固体１５．０ｇと粉末状の塩化アルミニウム（$AlCl_3$）

４．６ｇを入れ、さらに溶媒としてヘキサン９８．７ｇを加えた。遮光した状態で、室温条件下、３時間撹拌して反応させたのち、ろ過、濃縮を行い環状ハロシラン化合物のヘキサン溶液（濃度：約３７質量％）を得た。

[0226]（３．環状水素化シラン化合物の製造例）

滴下ロートおよび撹拌装置を備えた３００ｍＬ三つ口フラス内を窒素ガスで置換した後、上記実施例１－１（２）で得られた環状ハロシラン化合物のヘキサン溶液４９ｇを入れた。フラスコ内の溶液を撹拌しながら、０℃条件下において、滴下ロートより水素化リチウムアルミニウムのジエチルエーテル溶液（濃度：約１．０ｍｏｌ／Ｌ）１００ｍＬを徐々に滴下し、次いで２５℃で１時間撹拌することにより、還元反応を行った。反応後、得られた反応液を０℃に冷却した１０％硫酸水溶液へゆっくりと滴下した。室温で３０分撹拌すると有機層および水層共に固体を含まない無色透明溶液を得た。静置した後、分液により水層を除いて有機層を回収し、有機層を減圧下にて濃縮することで５．７ｇの粗生成物を得た。この時、濃縮器の上部や溶媒凝縮用の冷却器等には固体の付着は確認されなかった。

さらに、この粗生成物を１００ｍＬガラス製蒸留装置で減圧蒸留により精製することで、ガスクロマトグラフィー（ＧＣ）で面積純度９８％である無色透明のシクロヘキサシランを２．８ｇ得た。この時、蒸留後の蒸留装置の上部や凝縮用の冷却器等には固体の付着は無かった。

また、ガスクロマトグラフィー（ＧＣ）とＮＭＲによる分析の結果、得られた蒸留品中にはアルミニウム錯体（アルミニウム塩化物とジエチルエーテル溶媒との錯体）は検出されなかった。

さらに、イオンクロマトグラフ装置（ＤＩＯＮＥＸ製、「ＩＣＳ－２０００」）を用いて留出液中の塩素量を確認したところ４ｐｐｍであった。

[0227]＜比較例１－１＞

（環状水素化シラン化合物の比較製造例）

滴下ロートおよび撹拌装置を備えた５００ｍＬ三つ口フラスコ内を窒素ガスで置換した後、上記実施例１－１（２）と同じ条件で得られた環状ハロシ

ラン化合物のヘキサン溶液１３６．１ｇを入れた。フラスコ内の溶液を攪拌しながら、０℃条件下において、滴下ロートより水素化リチウムアルミニウムのジエチルエーテル溶液（濃度：約１．０ｍｏｌ／Ｌ）３１４ｍＬを徐々に滴下し、次いで２５℃で１時間撹拌することにより、還元反応を行った。

反応後、得られた固体残渣の塩を含む反応液を濾過器に移送し、窒素雰囲気下において濾過し、生成した固体残渣の塩を取り除いた。尚、移送用の配管内には固体残渣の付着が見られた。

次に得られた濾液から減圧下で溶媒を留去して、液量が半分になるまで濃縮し、シクロヘキサシランを含む上層と固体残渣を含む下層から成る濃縮液を得た。この時、濃縮器の上部や溶媒凝縮用の冷却器等には固体の付着が確認された。

次にこの濃縮液を濾過により固液分離し、得られた濾液をさらに減圧下で濃縮し、再び生じた固体残渣を含む下層を除くために濾過を行うことで１１．６ｇの粗生成物を得た。さらにこの粗生成物の内、８．４ｇを１００mLガラス製蒸留装置で減圧蒸留により精製することで、ガスクロマトグラフィー（ＧＣ）で面積純度９８％のシクロヘキサシランを６．９ｇ得た。

この時、蒸留後の蒸留装置の上部や凝縮用の冷却器等には、固体の付着が確認された。

[0228] また、蒸留時の留出液の一部（初留）には白濁が観察され、ガスクロマトグラフィー（ＧＣ）とＮＭＲによる分析の結果、アルミニウム錯体（アルミニウム塩化物とジエチルエーテル溶媒との錯体）の含有を確認した。

さらに、イオンクロマトグラフ装置（ＤＩＯＮＥＸ製、「ＩＣＳ－２０００」）を用いて、留出液中の塩素量を測定したところ２９００ｐｐｍ検出された。

[0229] 以上より、本発明の製造方法は、還元剤に由来する成分が製造設備に固着することを抑制し、還元剤等に由来する不純物を効率よく除去することが可能であり、効率良く環状水素化シランを製造することができることが明らかとなった。

[0230] アルミニウム量の測定

分析装置：マルチタイプＩＣＰ発光分光分析装置（島津製作所製ＩＣＰＥ－９０００）

前処理は次の手順で行った。まず、窒素雰囲気下のグローブボックス内で、容量１００ｍＬのＰＦＡ（ポリテトラフルオロエチレン）容器に環状水素化シラン化合物を５０μＬ入れ、次いで１２．５％ＴＭＡＨ（水素化テトラメチルアンモニウム水溶液）を２５００μＬ入れた。蓋を軽く閉めて１晩静置し、失活させた。１晩静置後、５％HNO_3 ４５ｍＬで希釈し、更に１晩静置して前処理を終了した。

前処理した環状水素化シラン化合物のＡｌ量を、島津製作所製ＩＣＰＥ－９０００で測定した。

[0231] 環状水素化シラン化合物の含有量の測定

窒素雰囲気下のグローブボックス内で、得られた環状水素化シラン化合物をシクロペンチルメチルエーテルで約１％に希釈し、その溶液をガスクロマトグラフィー（ＧＣ）により測定した。環状水素化シラン化合物の含有量は面積百分率法により算出した。

（ガスクロマトグラフィー（ＧＣ）分析方法）

測定方法：ＧＣ　ＦＩＤ法

分析装置：島津製作所社製　ＧＣ２０１４

カラム：ＤＢ－５ＭＳ　０．２５μｍ（Ｆｉｌｍ）×０．２５ｍｍ（Ｄｉａｍ）×３０ｍ（Ｌｅｎｇｔｈ）（Ａｇｉｌｅｎｔ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｉｅｓ）

気化室温度：２５０度

検出器温度：２８０度

昇温条件：５０度５分保持、２０度／分で２５０度まで昇温、１０度／分で２８０度に昇温１０分保持

[0232] ＜実施例２－１＞

（１）環状ハロシラン化合物の塩（Ａ）の製造例

温度計、コンデンサー、滴下ロートおよび撹拌装置を備えた３００ｍＬ四つ口フラスコ内を窒素ガスで置換した後、このフラスコ内に、テトラエチルアンモニウムブロマイド１２３．５ｇ（０．５９ｍｏｌ）と、トリブチルアミン４９０．０ｇ（２．６４ｍｏｌ）と、ジクロロメタン７０２．７ｇとを入れた。次いでフラスコ内の溶液を撹拌しながら、２５℃条件下において、滴下ロートよりトリクロロシラン２３８．１ｇ（１．７６ｍｏｌ）とジクロロメタン１１７．２ｇからなる溶液をゆっくりと滴下した。滴下終了後、そのまま２時間撹拌し、引き続き５０℃で６時間加熱しながら撹拌することにより、環化カップリング反応を行った。反応後、得られた固体をろ過および精製して、環状ハロシラン化合物の塩（Ａ）を１０２．７ｇ得た。

[0233] （２）環状ハロシラン化合物（Ｄ）の製造例

窒素雰囲気下、撹拌装置を備えた３００ｍＬ三つ口フラスコに、上記（１）で得られた白色固体１５．０ｇとハロゲン化アルミニウム化合物（Ｂ）である粉末状の塩化アルミニウム（$AlCl_3$）４．６ｇを入れ、さらに溶媒（Ｃ）であるヘキサン９８．７ｇを加えた。遮光した状態で、室温条件下、３時間撹拌して反応させたのち、ろ過、濃縮を行い環状ハロシラン化合物（Ｄ）のヘキサン溶液（濃度：約４０質量％）を得た。

[0234] （３）環状水素化シラン化合物（Ｇ）の製造例

滴下ロートおよび撹拌装置を備えた１００ｍＬ三つ口フラスコに、上記（２）で得られた環状ハロシラン化合物（Ｄ）のヘキサン溶液２５ｇを入れた。フラスコ内を窒素ガスで置換した後、フラスコ内の溶液を撹拌しながら、０℃条件下において、滴下ロートより金属水素化物（Ｅ）として水素化リチウムアルミニウムのジエチルエーテル溶液（濃度：約１．０ｍｏｌ／Ｌ）７６ｍＬを徐々に滴下し、次いで２５℃で１時間撹拌することにより、還元反応を行った。反応後、減圧により反応液は二層に分離しており、下層にはアルミニウム錯体（Ｈ）が含まれていた。この下層を分液により分離して、ヘキサン濃度が５％以下になるまで減圧濃縮してからろ過を行い、析出したアルミニウム錯体（Ｈ）を除去した。アルミニウム錯体（Ｈ）が除去された下

層は上層と混合して、蒸留精製して、環状水素化シラン化合物（Ｇ）としてガスクロマトグラフィーで面積純度９９％、アルミニウム濃度が１３００ｐｐｍであるシクロヘキサシラン１．６ｇを得た。

[0235] ＜実施例２－２＞

（３）環状水素化シラン化合物（Ｇ）の製造例

滴下ロートおよび撹拌装置を備えた１００ｍＬ三つ口フラスコに、上記実施例２－１（２）で得られた環状ハロシラン化合物（Ｄ）のヘキサン溶液２５ｇを入れた。フラスコ内を窒素ガスで置換した後、フラスコ内の溶液を撹拌しながら、０℃条件下において、滴下ロートより金属水素化物（Ｅ）として水素化リチウムアルミニウムのジエチルエーテル溶液（濃度：約１．０ｍｏｌ／Ｌ）７６ｍＬを徐々に滴下し、次いで２５℃で１時間撹拌することにより、還元反応を行った。反応後、得られた反応液は二層に分離しており、下層にはアルミニウム錯体（Ｈ）が含まれていた。この二層分離した液をゆっくりと５％硫酸水溶液へ滴下し、１０分間撹拌後に、二層分離した層の下層を抜き出し、上層を蒸留精製して、環状水素化シラン化合物（Ｇ）としてガスクロマトグラフィーで面積純度９９％、アルミニウム濃度が１６０ｐｐｍであるシクロヘキサシラン１．６ｇを得た。

[0236] ＜実施例３－１＞

滴下ロートおよび撹拌装置を備えた３００ｍＬ三つ口フラスコ内を窒素で置換したのち、７質量％のドデカクロロシクロヘキサシランのヘキサン溶液２４．５ｇを入れた。フラスコ内の溶液を撹拌しながら、０℃条件下において、滴下ロートより還元剤として１．０ｍｏｌ／Ｌ水素化ジイソブチルアルミニウム・ヘキサン溶液（ＷＡＫＯ社製）４０ｍＬを徐々に滴下し、次いで室温にて３時間撹拌した。反応後、反応液を脱気した１０質量％の硫酸水溶液１００ｍＬにゆっくり滴下し、反応を失活させた。分液により油層を取り出し、硫酸マグネシウムにより脱水した後ろ過し、ガスクロマトグラフィーで分析したところ、シクロヘキサシランの収率は７８％であった。反応中および失活の際に、固体の析出は見られなかった。この油層から溶媒を留去し

たのち、３５℃、２００Ｐａで減圧蒸留を行うことで、シクロヘキサシランを単離した。

[0237] ＜比較例３－１＞

滴下ロートおよび撹拌装置を備えた１００ｍＬ三つ口フラスコに、１０質量％のドデカクロロシクロヘキサシランのヘキサン溶液１００．０ｇを入れた。フラスコ内を窒素ガスで置換した後、フラスコ内の溶液を撹拌しながら、０℃条件下において、滴下ロートより還元剤として水素化リチウムアルミニウムのジエチルエーテル溶液（濃度：約１．０ｍｏｌ／Ｌ）３８ｍＬを徐々に滴下し、次いで２０℃で３時間撹拌することによって還元反応を行った。反応後、白色固体の析出が見られた。得られた反応液を窒素雰囲気下においてろ過することで生成した塩を取り除き、得られたろ液についてガスクロマトグラフィーを用いて分析したところ、シクロヘキサシランが生成していることを確認した（収率９０％）。

[0238] ＜実施例４＞

窒素雰囲気下、滴下ロートおよび撹拌装置を備えた５００ｍＬ三つ口フラスコ内に、水素化リチウムアルミニウム（１２．０ｇ）とジブチルエーテル（６８ｍＬ）を入れ、フラスコ内を撹拌しながら、０℃に冷却した。滴下ロートに３５質量％のドデカクロロシクロヘキサシランのヘプタン溶液（１６９．０ｇ）を加え、フラスコ内の温度が１０℃を超えないようにゆっくり滴下し、その後室温にて撹拌した。窒素置換した１Ｌナスフラスコに脱気した１０質量％の硫酸水溶液（２９０ｍＬ）を加え、０℃に冷却しながら還元反応液を１．５時間かけて滴下し、反応を失活させた。分液により水層を除去した後、得られた油層を５０ｍＬの水で２回洗浄した。この油層から溶媒を留去したのち、３５℃、２００Ｐａで減圧蒸留を行うことで、ガスクロマトグラフィーで面積純度９９％、アルミニウム濃度が１０ｐｐｍ（検出限界）以下であるシクロヘキサシラン１０．１ｇを得た。

産業上の利用可能性

[0239] 本発明によれば、環状ハロシラン化合物の塩とハロゲン化アルミニウム化

合物との反応や環状ハロシラン化合物や環状ハロシラン化合物の塩などと還元剤との反応より生成するアルミニウム錯体を安全かつ簡便に取り扱うことができる。アルミニウム量が低減し、高純度である環状水素化シラン化合物は、例えば、太陽電池や半導体等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化合物と混合また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。

請求の範囲

[請求項1] 分子内にＳｉ－Ｓｉ結合とＳｉ－Ｘ結合（Ｘはハロゲン原子を表す）とを含むポリハロシラン化合物（Ｃ１）、ポリハロシラン化合物の塩（Ｃ２）、およびポリハロシラン化合物の錯体（Ｃ３）から選択される１種以上であるハロシラン原料（Ｃ０）と、還元剤（Ｒ２）とを接触させる還元反応工程（Ｐ１）と、

還元反応工程（Ｐ１）の反応混合物に含まれる、前記還元剤（Ｒ２）および／または前記還元剤（Ｒ２）の反応物を以下の（Ｔ１）～（Ｔ４）から選ばれる１つ以上の処理によって除去することを特徴とする水素化ポリシラン化合物（ＣＸ）の製造方法。

（Ｔ１）固液分離工程

（Ｔ２）反応液、その濃縮液又はそれらの洗浄液を分液する工程

（Ｔ３）酸性水溶液と接触する工程

（Ｔ４）水素化ポリシラン化合物（ＣＸ）を蒸留する工程

[請求項2] 前記還元反応工程（Ｐ１）をバッチ式リアクターで行う、請求項１に記載の製造方法。

[請求項3] 前記還元反応工程（Ｐ１）を連続式反応装置で行う、請求項１に記載の製造方法。

[請求項4] 前記還元剤（Ｒ２）が金属水素化物（Ｅ）である、請求項１～３のいずれかに記載の製造方法。

[請求項5] 前記還元剤（Ｒ２）が、水素化アルミニウム化合物、水素化ホウ素化合物、水素化ケイ素化合物、水素化スズ化合物および水素化遷移金属化合物から選ばれる少なくとも１種である、請求項１～４のいずれかに記載の製造方法。

[請求項6] 前記還元剤（Ｒ２）および／または前記還元剤（Ｒ２）の反応物が、温度３０℃で液体である、請求項１～５のいずれかに記載の製造方法。

[請求項7] 前記還元剤（Ｒ２）が、水素化アルミニウム化合物、および水素化

ホウ素化合物のいずれかである請求項６に記載の製造方法。

[請求項8] 前記還元剤（Ｒ２）が、ＡＩ－Ｒ^{1}（Ｒ^{1}は分岐していてもよいアルキル基）もしくはＡＩ－ＯＲ^{2}（Ｒ^{2}は分岐していてもよいアルキル基）を有する水素化アルミニウム化合物である請求項６又は７に記載の製造方法。

[請求項9] 前記還元反応工程（Ｐ１）の接触が溶媒（Ｓ１）の存在下で行われる、請求項１～８のいずれかに記載の製造方法。

[請求項10] 前記溶媒（Ｓ１）が、炭化水素系溶媒またはエーテル系溶媒から選ばれる少なくとも１つを含む請求項９に記載の製造方法。

[請求項11] 前記溶媒（Ｓ１）がエーテル系溶媒を含む請求項９に記載の製造方法。

[請求項12] 前記溶媒（Ｓ１）が炭化水素系溶媒を含む請求項９に記載の製造方法。

[請求項13] 前記還元反応工程（Ｐ１）において溶媒を、溶媒１Ｌに対する、前記ハロシラン原料（Ｃ０）の使用量が０．０１モル以上、５．０モル以下になるように使用する、請求項９～１２のいずれかに記載の製造方法。

[請求項14] 前記還元反応工程（Ｐ１）におけるハロシラン原料（Ｃ０）のモル濃度が０．１５０ｍｏｌ／Ｌ以上である請求項１～１３のいずれかに記載の製造方法。

[請求項15] 前記還元反応工程（Ｐ１）におけるハロシラン原料（Ｃ０）のモル濃度／前記ハロシラン原料（Ｃ０）に含まれるケイ素原子数の比が０．９０ｍｏｌ／Ｌ以上である請求項１～１４のいずれかに記載の製造方法。

[請求項16] 前記還元反応工程（Ｐ１）の反応混合物が、前記水素化ポリシラン（ＣＸ）と前記還元剤（Ｂ）および／または前記還元剤（Ｂ）の反応物とを含む請求項１～１５のいずれかに記載の製造方法。

[請求項17] 前記還元反応工程（Ｐ１）の反応物が還元剤（Ｂ）の反応物を含み

、該反応物がアルミニウム錯体を含む請求項１６に記載の製造方法。

[請求項18] 前記アルミニウム錯体が、アルミニウムもしくはアルミニウムハロゲン化物と、エーテル系溶媒との錯体である、請求項１７に記載の製造方法。

[請求項19] 前記（Ｔ３）酸性水溶液と接触する工程が、還元反応工程（Ｐ１）の反応液を酸性水溶液と接触させる工程（Ｔ３Ｘ）である請求項１～１８のいずれかに記載の製造方法。

[請求項20] 前記反応液と酸性水溶液との接触工程（Ｔ３Ｘ）を、前記還元反応工程（Ｐ１）の後に固液分離工程を経ずに行う、請求項１９に記載の環状水素化シラン化合物の製造方法。

[請求項21] 前記（Ｔ３Ｘ）反応液と酸性水溶液との接触工程を、前記還元反応工程（Ｐ１）の後の反応液の分液及び濃縮の両方を経ずに行う、請求項２０に記載の製造方法。

[請求項22] 前記（Ｔ３Ｘ）反応液と酸性水溶液との接触工程と、前記（Ｔ４）水素化ポリシラン化合物（ＣＸ）を蒸留する工程とを行う、請求項１９～２１のいずれかに記載の製造方法。

[請求項23] 前記酸性水溶液と接触する工程（Ｔ３）の酸性水溶液における酸性物質の濃度が１質量％以上、６０質量％以下である、請求項１～２２のいずれかに記載の製造方法。

[請求項24] 前記酸性水溶液と接触する工程（Ｔ３）の酸性水溶液が、塩酸、硫酸、硝酸、およびリン酸から選択される少なくとも１つを含む、請求項１～２３のいずれかに記載の製造方法。

[請求項25] 前記固液分離工程（Ｔ１）が濾過工程である請求項１～２４のいずれかに記載の製造方法。

[請求項26] 前記還元剤（Ｒ２）および／または前記還元剤（Ｒ２）の反応物を除去する処理が、前記（Ｔ１）固液分離工程、前記（Ｔ２）反応液、その濃縮液又はそれらの洗浄液を分液する工程、及び前記（Ｔ３）酸性水溶液と接触する工程から選ばれる少なくとも２つ以上である、請

求項１～２５のいずれかに記載の製造方法。

[請求項27] 前記還元剤（Ｒ２）および／または前記還元剤（Ｒ２）の反応物を除去する処理が、前記（Ｔ１）固液分離工程、及び前記（Ｔ２）反応液、その濃縮液又はそれらの洗浄液を分液する工程の２つを含む、或いは前記（Ｔ２）反応液、その濃縮液又はそれらの洗浄液を分液する工程、及び前記（Ｔ３）酸性水溶液と接触する工程の２つを含む、請求項２６に記載の製造方法。

[請求項28] さらに前記（Ｔ４）水素化ポリシラン化合物（ＣＸ）を蒸留する工程を行う請求項２６又は２７に記載の製造方法。

[請求項29] 前記還元剤（Ｒ２）及び／又は前記還元剤（Ｒ２）の反応物を除去する処理が、前記（Ｔ３）還元剤（Ｒ２）及び／又は前記還元剤（Ｒ２）の反応物を酸性水溶液と接触する工程、及び／又は前記（Ｔ４）水素化ポリシラン化合物（ＣＸ）を蒸留する工程の少なくとも１つである請求項１～２５のいずれかに記載の製造方法。

[請求項30] 蒸留工程の前に、前記（Ｔ３Ｘ）反応液と酸性水溶液との接触工程で得られた混合物または水素化ポリシラン化合物（ＣＸ）を含む層を、水と接触させる工程をさらに含む請求項１９～２９のいずれかに記載の製造方法。

[請求項31] 前記ハロシラン原料（Ｃ０）としてのポリハロシラン化合物（Ｃ１）が、ポリハロシラン化合物の塩（Ｃ２１）とルイス酸化合物（Ｒ３）とを接触させる工程（Ｐ３）によって生成される請求項１～３０のいずれかに記載の製造方法。

[請求項32] 前記ルイス酸化合物（Ｒ３）がハロゲン化アルミニウム化合物である、請求項３１に記載の製造方法。

[請求項33] 前記ポリハロシラン化合物の塩（Ｃ２１）とハロゲン化アルミニウム化合物の接触が、溶媒（Ｓ２）の存在下で行われる、請求項３２に記載の製造方法。

[請求項34] 前記溶媒（Ｓ２）が、炭化水素系溶媒、エーテル系溶媒及びハロゲ

ン化炭化水素系溶媒からなる群から選択される１種以上である、請求項３３に記載の製造方法。

[請求項35] 前記ポリハロシラン化合物（Ｃ１）の生成工程（Ｐ３）の原料である前記ポリハロシラン化合物の塩（Ｃ２１）が、ハロゲン化モノシラン化合物（Ｃ４）と、ホスホニウム塩およびアンモニウム塩から選択される少なくとも１つ（Ｒ１）とを接触させる工程（Ｐ３１）により得られる、請求項３１～３４のいずれかに記載の製造方法。

[請求項36] 前記ハロシラン原料（Ｃ０）としてのポリハロシラン化合物の塩（Ｃ２）が、ハロゲン化モノシラン化合物（Ｃ４）と、ホスホニウム塩およびアンモニウム塩から選択される少なくとも１つ（Ｒ１）とを接触させる工程（Ｐ４）により得られる、請求項１～３０のいずれかに記載の製造方法。

[請求項37] 前記ハロシラン原料（Ｃ０）としてのポリハロシラン化合物の錯体（Ｃ３）が、ハロゲン化モノシラン化合物（Ｃ４）と、配位化合物とを接触させる工程（Ｐ５）により得られる、請求項１～３０のいずれかに記載の製造方法。

[請求項38] 前記配位化合物は、下記（ｉ）及び（ｉｉ）からなる群より選択される少なくとも１種である、請求項３７に記載の製造方法。

（ｉ）XR_h（ＸがＰ、Ｐ＝Ｏ、Ｎのときはｈ＝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ｈ＝２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す。但し、XR_h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

（ｉｉ）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

[請求項39] 前記ハロシラン原料（Ｃ０）がポリハロシラン化合物（Ｃ１）である請求項１～３８のいずれかに記載の製造方法。

[請求項40] 前記ポリハロシラン化合物（Ｃ１）が環状ハロシラン化合物であり、前記水素化ポリシラン（ＣＸ）が環状水素化シラン化合物である請求項１～３９のいずれかに記載の製造方法。

[請求項41] 前記環状水素化シラン化合物が、シクロペンタシラン又はシクロヘキサシランを含む請求項４０に記載の製造方法。

[請求項42] 前記環状水素化シラン化合物が、シクロヘキサシランである請求項４０に記載の製造方法。

[請求項43] 前記ポリハロシラン化合物（Ｃ１）が環状ハロシラン化合物であり、前記水素化ポリシラン（ＣＸ）が環状水素化シラン化合物であり、

前記（Ｔ３）酸性水溶液と接触する工程として、還元反応工程（Ｐ１）の反応液を酸性水溶液と接触させる工程（Ｔ３Ｘ）を行う請求項１～４２のいずれかに記載の製造方法。

[請求項44] 前記ハロシラン原料（Ｃ０）が環状ハロシラン化合物であり、得られる前記水素化ポリシラン（ＣＸ）が環状水素化シラン化合物であり、

前記環状ハロシラン化合物が、ポリハロシラン化合物の塩（Ｃ２１）とハロゲン化アルミニウム化合物とを溶媒（Ｓ２）の存在下で接触させる工程（Ｐ３）によって生成され、

生成された環状ハロシラン化合物の前記還元反応工程（Ｐ１）の接触が溶媒（Ｓ１）の存在下で行われ、

前記還元剤（Ｒ２）が金属水素化物（Ｅ）であり、還元剤（Ｒ２）の反応物がアルミニウム錯体を含み、

該アルミニウム錯体が、前記（Ｔ１）固液分離工程としての濾過工程、（Ｔ２）反応液、その濃縮液又はそれらの洗浄液を分液する工程、及び（Ｔ３）酸性水溶液と接触する工程から選ばれる少なくとも２つ以上の処理によって除去される請求項１～３０、３６、３９～４２のいずれかに記載の製造方法。

[請求項45] 前記ハロシラン原料（Ｃ０）がポリハロシラン化合物（Ｃ１）であ

り、

前記還元剤（Ｒ２）および／または前記還元剤（Ｒ２）の反応物が、温度３０℃で液体であり、

前記還元反応工程（Ｐ１）の接触が溶媒（Ｓ１）の存在下、バッチ式リアクターで行われ、

前記還元剤（Ｒ２）および／または前記還元剤（Ｒ２）の反応物を除去する処理が、（Ｔ３）還元剤（Ｒ２）および／または前記還元剤（Ｒ２）の反応物を酸性水溶液と接触する工程、及び（Ｔ４）水素化ポリシラン化合物（ＣＸ）を蒸留する工程の少なくとも１つである請求項１～３５、３９～４２のいずれかに記載の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/032918

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 33/04(2006.01)i
FI: C01B33/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B33/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021
Registered utility model specifications of Japan 1996-2021
Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2019-156689 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 19 September 2019 (2019-09-19) paragraphs [0036]-[0037], [0059]-[0060], [0086]-[0087], [0091]-[0092], [0110], [0116]-[0121]	1-2, 4-18, 25-29, 31-42, 44-45
Y	paragraphs [0036]-[0037], [0059]-[0060], [0086]-[0087], [0091]-[0092], [0110], [0116]-[0121]	3, 10-15, 17-18, 31-38, 40-42, 44-45
A	paragraphs [0036]-[0037], [0059]-[0060], [0086]-[0087], [0091]-[0092], [0110], [0116]-[0121]	19-24 ,30, 43
X	JP 2016-500361 A (EVONIKDEGUSSA GMBH) 12 January 2016 (2016-01-12) claim 1, examples, paragraph [0024]	1, 3-9, 16, 29, 39
Y	claim 1, examples, paragraph [0024]	3, 10-15, 17-18, 31-38, 40-42, 44-45
A	claim 1, examples, paragraph [0024]	2, 19-28, 30, 43
A	JP 2019-006623 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 17 January 2019 (2019-01-17) claims, examples	1-45

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☑ 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
"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
20 October 2021	**02 November 2021**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/032918

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2019-156689 A	19 September 2019	(Family: none)	
JP 2016-500361 A	12 January 2016	US 2015/0307363 A1 claim 1, examples, paragraph [0030] WO 2014/095278 A1 TW 201439104 A CN 104903231 A KR 10-2015-0096669 A	
JP 2019-006623 A	17 January 2019	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2021/032918

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C01B 33/04(2006.01)i
FI: C01B33/04

B.　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

C01B33/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２１年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2019-156689 A (株式会社日本触媒) 19.09.2019 (2019-09-19) 第［００３６］－［００３７］段落、第［００５９］－［００６０］段落、第［００８６］－［００８７］段落、第［００９１］－［００９２］段落、第［０１１０］段落、第［０１１６］－［０１２１］段落	1-2,4-18,25-29,31-42,44-45
Y	第［００３６］－［００３７］段落、第［００５９］－［００６０］段落、第［００８６］－［００８７］段落、第［００９１］－［００９２］段落、第［０１１０］段落、第［０１１６］－［０１２１］段落	3,10-15,17-18,31-38,40-42,44-45
A	第［００３６］－［００３７］段落、第［００５９］－［００６０］段落、第［００８６］－［００８７］段落、第［００９１］－［００９２］段落、第［０１１０］段落、第［０１１６］－［０１２１］段落	19-24,30,43
X	JP 2016-500361 A (エボニック デグサ ゲーエムベーハー) 12.01.2016 (2016-01-12) 請求項１、実施例、第［００２４］段落	1,3-9,16,29,39
Y	請求項１、実施例、第［００２４］段落	3,10-15,17-18,31-38,40-42,44-45
A	請求項１、実施例、第［００２４］段落	2,19-28,30,43

☑ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
"E" 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
"L" 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
"P" 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
"X" 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
"Y" 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
"&" 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
20.10.2021	02.11.2021

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）

印出　亮太 4G 6217

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2021/032918

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2019-006623 A (株式会社日本触媒) 17.01.2019 (2019-01-17) 特許請求の範囲、実施例	1-45

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2021/032918

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2019-156689 A	19.09.2019	（ファミリーなし）	
JP 2016-500361 A	12.01.2016	US 2015/0307363 A1 請求項１、実施例、第［００３０］段落 WO 2014/095278 A1 TW 201439104 A CN 104903231 A KR 10-2015-0096669 A	
JP 2019-006623 A	17.01.2019	（ファミリーなし）	