

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
3. Dezember 2009 (03.12.2009)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/143823 A2

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**
B01J 12/00 (2006.01) *H05H 1/24* (2006.01)
C01B 33/107 (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/DE2009/000726
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**
27. Mai 2009 (27.05.2009)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**
10 2008 025 261.1 27. Mai 2008 (27.05.2008) DE
- (71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US):** REV RENEWABLE ENERGY VENTURES, INC. [CH/CH]; Gartenstrasse 4, CH-6300 Zug (CH).
- (72) **Erfinder; und**
- (75) **Erfinder/Anmelder (nur für US):** BAUCH, Christian [DE/DE]; Am alten Schulhof 3, 06766 Bitterfeld-Wolfen (DE). DELTSCHEW, Rumen [BG/DE]; Baumeister-Günther-Strasse 7, 04319 Leipzig (DE). LIPPOLD, Gerd [DE/DE]; Mittelstrasse 12, 04416 Markkleeberg (DE). MOHSENI-ALA, Seyed-Javad [IR/DE]; Thälmannstrasse 13b, 06766 Bitterfeld-Wolfen (DE). AUNER, Norbert [DE/DE]; Auf der Platt 51, 61479 Glashütten (DE).
- (74) **Anwalt:** DÖRING, W.; Hauck Patent- und Rechtsanwälte, Mörikestrasse 18, 40474 Düsseldorf (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart):** AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart):** ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (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, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:**
— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe g)

(54) **Title:** HALOGENATED POLYSILANE AND PLASMA-CHEMICAL PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) **Bezeichnung:** HALOGENIERTES POLYSILAN UND PLASMACHEMISCHES VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG

(57) **Abstract:** The invention relates to a halogenated polysilane (referred to in the following as polysilane) as a pure compound or as a mixture of compounds and to a plasma-chemical process for producing the same. The polysilane is particularly soluble and fusible and is characterized by significant product signals in special chemical shifts in ²⁹Si NMR spectra. The process for producing the halogenated polysilane is characterized by using a low hydrogen portion and an especially low power density regarding the plasma discharge, thereby allowing the production of a halogenated polysilane which is particularly soluble.

(57) **Zusammenfassung:** Es werden ein halogeniertes Polysilan (im Folgenden Polysilan genannt) als reine Verbindung oder Gemisch von Verbindungen sowie ein plasmachemisches Verfahren zur Herstellung desselben beschrieben. Das Polysilan ist besonders gut löslich und schmelzbar und durch signifikante Produktsignale in speziellen chemischen Verschiebungsbereichen in ²⁹Si-NMR-Spektren charakterisiert. Bei dem Verfahren zur Herstellung des halogenierten Polysilans wird mit einem geringen Wasserstoffanteil und einer besonders niedrigen Energiedichte in Bezug auf die Plasmaentladung gearbeitet. Hierdurch lässt sich ein halogeniertes Polysilan herstellen, das besonders gut löslich ist.



WO 2009/143823 A2

5

10 **Halogeniertes Polysilan und plasmachemisches Verfahren zu
 dessen Herstellung**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein halogeniertes Polysilan als reine Verbindung oder Gemisch von Verbindungen
15 mit jeweils mindestens einer direkten Bindung Si-Si, deren Substituenten ausschließlich aus Halogen oder aus Halogen und Wasserstoff bestehen und in deren Zusammensetzung das Atomverhältnis Substituent:Silicium mindestens 1:1 beträgt.

20 Derartige chlorierte Polysilane sind im Stand der Technik bekannt [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 $[\text{SiCl}_2]_x$ “, Z. anorg. allg. Chem. (1964) 334, 50-56 (Schmeisser, 1964); US
25 2007/0078252 A1; DE 31 26 240 C2; UK 703,349]. Sie lassen sich einerseits über eine rein thermische Reaktion (Schmeisser, 1964) durch Erhitzen von dampfförmigen Chlor-
silanen mit oder ohne Reduktionsmittel auf relativ hohe Temperaturen (über 700 °C) herstellen. Die erhaltenen chlo-
30 rierten Polysilane weisen eine schwache Färbung von schmutziggelb bis gelblich-hell-braun (Schmeisser, 1964; „schwach

grüngelb, glasartig, hochpolymer“) auf. Spektroskopische Untersuchungen haben ergeben, dass derartige rein thermisch hergestellte Polysilane einen hohen Anteil an kurzkettigen, verzweigten und zyklischen Molekülen besitzen. Weiterhin
5 ist das erhaltene Gemisch herstellungsbedingt (sehr hohe Temperaturen) stark mit AlCl_3 verunreinigt.

In GB 702,349 wird offenbart, dass bei der Umsetzung von Siliciumlegierungen mit Chlorgas bei 190-250 °C ein Gemisch
10 von chlorierten Polysilanen aus dem Gasstrom kondensiert wird. Die mittlere Molmasse dieser Gemische ist relativ gering, da bei einer Destillation *nur* 2% der Silane mit *n größer als 6* anfallen.

15 DE 31 26 240 C2 beschreibt die nasschemische Herstellung von chlorierten Polysilanen aus Si_2Cl_6 durch Reaktion mit einem Katalysator. Die erhaltenen Mischungen enthalten noch den Katalysator und werden deshalb mit organischen Lösungsmitteln gewaschen, wodurch Spuren dieser Lösemittel und des
20 Katalysators zurückbleiben. Außerdem sind so erhaltene PCS stark verzweigt. Weitere nasschemische Verfahren werden in US 2007/0078252 A1 vorgestellt:

1. Halogenierte Aryloligosilane mit Natrium zu reduzieren und nachfolgend mit HCl/AlCl_3 Aromaten abzuspalten.
25
2. Übergangsmetallkatalysierte dehydrierende Polymerisation von arylierten H-Silanen und nachfolgende
30 Entarylierung mit HCl/AlCl_3 .

3. Anionisch katalysierte Ringöffnungspolymerisation (ROP) von $(\text{SiCl}_2)_5$ mit TBAF (Bu_4NF).
4. ROP von $(\text{SiAr}_2)_5$ mit TBAF oder Ph_3SiK und nachfolgende Entarylierung mit HCl/AlCl_3 .

Bei all diesen Methoden werden wiederum mit Lösungsmittel/Katalysator verunreinigte PCS erhalten.

- 10 In H. Stüger, P. Lassacher, E. Hengge, Zeitschrift für allgemeine und anorganische Chemie 621 (1995) 1517-1522 wird $\text{Si}_5\text{Cl}_9\text{H}$ durch Kochen mit $\text{Hg}(\text{tBu}_2)$ in Heptan zum entsprechenden Bis-cyclopentasilan $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{18}$ umgesetzt. Alternativ kann eine Ringverknüpfung von $\text{Si}_5\text{Ph}_9\text{Br}$ mit Naphtyllithium oder K
15 bzw. Na/K in verschiedenen Lösungsmitteln mit anschließender Halogenierung mit HCl/AlCl_3 erfolgen.

Ferner ist bekannt, derartige halogenierte Polysilane über ein plasmachemisches Verfahren herzustellen. Beispielsweise
20 betrifft die DE 10 2005 024 041 A1 ein Verfahren zur Herstellung von Silicium aus Halogensilanen, bei dem in einem ersten Schritt das Halogensilan unter Erzeugung einer Plasmaentladung zu einem halogenierten Polysilan umgesetzt wird, das nachfolgend in einem zweiten Schritt unter Erhitzen zu Silicium zersetzt wird. Bei diesem bekannten Verfahren wird in Bezug auf die Plasmaerzeugung mit hohen Energiedichten gearbeitet (*größer* 10 Wcm^{-3}), wobei das Endprodukt ein wenig kompakter wachstartig-weißer bis gelbbrauner oder brauner Feststoff ist. Spektroskopische Untersuchungen
25 haben gezeigt, dass das erhaltene Endprodukt einen relativ großen Vernetzungsgrad aufweist. Die hohen verwendeten
30

Energiedichten führen zu Produkten hoher Molmassen, woraus Unlöslichkeit und geringe Schmelzbarkeit resultieren.

Weiterhin wird in WO 81/03168 ein Hochdruckplasmaverfahren zur Synthese von HSiCl_3 beschrieben, bei welchem PCS als geringfügige Nebenprodukte anfallen. Da diese PCS bei extrem hohen Gastemperaturen erzeugt werden, sind sie relativ kurzkettig und stark verzweigt. Außerdem besitzt dieses PCS durch die hydrierenden Bedingungen (HSiCl_3 -Synthese!) einen hohen H-Gehalt. In US 2005/0142046 A1 wird eine PCS-Herstellung durch stille elektrische Entladung in SiCl_4 bei Normaldruck beschrieben. Hierbei entstehen nur kurzkettige Polysilane, wie der Autor anhand der selektiven Umsetzung von SiH_4 zu Si_2H_6 und Si_3H_8 durch Hintereinanderschaltung mehrerer Reaktoren zeigt. Analog verhält es sich gemäß DE 10 2006 034 061 A1, wo eine ähnliche Reaktion beschrieben wird, bei der gasförmige und flüssige PCS mit Si_2Cl_6 als Hauptbestandteil (S. 3, [00161]) erhalten werden. Zwar beschreiben die Autoren, dass die Molmassen der PCS durch Verwendung mehrerer hintereinandergeschalteter Reaktoren erhöht werden können, jedoch kann hierbei nur Material erhalten werden, das sich unzersetzt in die Gasphase bringen lässt. Diesen Sachverhalt bringen die Autoren auch in den Ansprüchen zum Ausdruck, in denen sie Destillationen für alle erhaltenen PCS-Gemische vorsehen.

Neben chlorierten Polysilanen sind auch weitere halogenierte Polysilane Si_xX_y ($X = \text{F}, \text{Br}, \text{I}$) im Stand der Technik bekannt.

E. Hengge, G. Olbrich, Monatshefte für Chemie 101 (1970) 1068-1073 beschreibt die Herstellung eines flächig aufgebauten Polymers $(\text{SiF})_x$. Aus CaSi_2 werden durch Reaktion mit ICl bzw. IBr die flächig aufgebauten Polymere $(\text{SiCl})_x$ bzw. $(\text{SiBr})_x$ erhalten. Mit SbF_3 wird dann ein Halogenaustausch vollzogen. Dabei tritt jedoch teilweiser Abbau der Si-Schichtstruktur ein. Das entstehende Produkt enthält die stöchiometrisch aus CaSi_2 vorgegebene Menge CaCl_2 , die nicht ausgewaschen werden kann.

10

Die Herstellung von Polyfluorsilan $(\text{SiF}_2)_x$ wird beispielsweise in M. Schmeisser, Angewandte Chemie 66 (1954) 713-714 beschrieben. SiBr_2F_2 reagiert bei Raumtemperatur in Ether mit Magnesium zu einem gelben, hochpolymeren $(\text{SiF}_2)_x$. Verbindungen wie $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{22}$, $(\text{SiBr})_x$ und $\text{Si}_{10}\text{Br}_{16}$ lassen sich mit ZnF_2 zu den entsprechenden Fluoriden umhalogenieren.

Die Standardmethode zur Erzeugung von $(\text{SiF}_2)_x$ wird beispielsweise in P.L. Timms, R.A. Kent, T.C. Ehlert, J.L. Margrave, Journal of the american chemical society 87 (1965) 2824-2828 erläutert. Dabei wird $(\text{SiF}_2)_x$ durch Überleiten von SiF_4 über Silicium bei 1150°C und 0,1-0,2 Torr und Ausfrieren des entstehenden SiF_2 bei -196°C mit Polymerisation beim anschließenden Auftauen erzeugt. Das farblose bis leicht gelbe plastische Polymer schmilzt beim Erwärmen auf $200 - 350^\circ\text{C}$ im Vakuum und setzt perfluorierte Silane von SiF_4 bis mindestens $\text{Si}_{14}\text{F}_{30}$ frei. Es verbleibt ein siliciumreiches Polymer $(\text{SiF})_x$, das sich bei $400 \pm 10^\circ\text{C}$ heftig zu SiF_4 und Si zersetzt. Die niederen Perfluorpolysilane sind farblose Flüssigkeiten oder kristalline Feststoffe, die durch fraktionierte Kondensation in Reinheiten $> 95\%$ isolierbar sind.

Spuren sekundärer oder tertiärer Amine katalysieren die Polymerisation der Perfluoroligosilane.

5 FI 82232 B offenbart eine Reaktion bei noch höherer Temperatur. SiF_4 reagiert mit Si in einer Ar-Plasmaflamme zu SiF_2 (0,8 : 1 mol, 70% SiF_2 -Gehalt)

10 Kurzkettige perbromierte Polysilane entstehen nach A. Besson, L. Fournier, Comptes rendus 151 (1911) 1055-1057. Eine elektrische Entladung in gasförmigem HSiBr_3 erzeugt SiBr_4 , Si_2Br_6 , Si_3Br_8 und $\text{Si}_4\text{Br}_{10}$.

15 K. Hassler, E. Hengge, D. Kovar, Journal of molecular structure 66 (1980) 25-30 stellen cyclo- Si_4Br_8 durch Reaktion von $(\text{SiPh}_2)_4$ mit HBr unter AlBr_3 -Katalyse her.

In H. Stüger, P. Lassacher, E. Hengge, Zeitschrift für allgemeine und anorganische Chemie 621 (1995) 1517-1522 wird $\text{Si}_5\text{Br}_9\text{H}$ durch Kochen mit $\text{Hg}(\text{tBu}_2)$ in Heptan zum entsprechenden Bis-cyclopentasilan $\text{Si}_{10}\text{Br}_{18}$ umgesetzt. Alternativ kann
20 eine Ringverknüpfung von $\text{Si}_5\text{Ph}_9\text{Br}$ mit Naphtyllithium oder K bzw. Na/K in verschiedenen Lösungsmitteln mit anschließender Halogenierung mit HBr/ AlBr_3 erfolgen.

Hochmolekulare Siliciumsubbromide lassen sich nach M. Schmeisser, Angewandte Chemie 66 (1954) 713-714 einerseits
25 durch Umsetzung von SiBr_4 mit Magnesium in Ether in Form des gelben, festen $(\text{SiBr})_x$ darstellen, andererseits durch Einwirken von SiBr_4 auf elementares Si bei 1150°C , was neben $(\text{SiBr})_x$ auch Si_2Br_6 und weitere Oligosilane wie $\text{Si}_{10}\text{Br}_{16}$
30 erzeugt.

DE 955414 B offenbart ebenfalls eine Reaktion bei hoher Temperatur. Wird SiBr_4 - oder Br_2 -Dampf im Vakuum bei 1000-1200°C durch Siliciumgrieß geleitet, so entsteht neben etwas Si_2Br_6 hauptsächlich $(\text{SiBr}_2)_x$.

5

In US 2007/0078252 A1 wird die Ringöffnungspolymerisation von cyclo- $\text{Si}_5\text{Br}_{10}$ und cyclo- Si_5I_{10} durch Einwirkung von Bu_4NF in THF oder DME beansprucht.

- 10 Beispielsweise E. Hengge, D. Kovar, Angewandte Chemie 93 (1981) 698-701 oder K. Hassler, U. Katzenbeisser, Journal of organometallic chemistry 480 (1994) 173-175 berichten über die Erzeugung kurzkettiger periodierter Polysilane. Durch Umsetzung der Phenylcyclosilane $(\text{SiPh}_2)_n$ ($n = 4 - 6$)
15 oder von Si_3Ph_8 mit HI unter AlI_3 -Katalyse entstehen die periodierten Cyclosilane $(\text{SiI}_2)_n$ ($n = 4 - 6$) oder Si_3I_8 . M. Schmeißer, K. Friederich, Angewandte Chemie 76 (1964) 782 beschreiben verschiedene Wege zur Herstellung von periodierten Polysilanen. $(\text{SiI}_2)_x$ entsteht in ca. 1% Ausbeute
20 beim Überleiten von SiI_4 -Dampf über elementares Silicium bei 800-900°C im Hochvakuum. Die Pyrolyse von SiI_4 unter den gleichen Bedingungen liefert das gleiche sehr hydrolyseempfindliche und in Benzol lösliche Produkt. Bei der Einwirkung einer Glimmentladung auf SiI_4 -Dämpfe im Hochvakuum
25 wird mit einer Ausbeute von 60 bis 70 % (bezogen auf SiI_4) ein festes, amorphes, gelbrötliches, in allen üblichen Lösungsmitteln unlösliches Siliciumsubiodid der Zusammensetzung $(\text{SiI}_{2,2})_x$ erhalten. Die Pyrolyse dieser Substanz bei 220 bis 230°C im Hochvakuum führt zu einem dunkelroten
30 $(\text{SiI}_2)_x$, wobei gleichzeitig SiI_4 und Si_2I_6 entstehen. Die chemischen Eigenschaften der so gewonnenen Verbindungen

(SiI₂)_x stimmen - bis auf die Löslichkeit in Benzol - überein. Die Pyrolyse von (SiI₂)_x bei 350°C im Hochvakuum ergibt SiI₄, Si₂I₆ und einen orangeroten, spröden Festkörper der Zusammensetzung (SiI)_x. (SiI₂)_x reagiert mit Chlor oder
5 Brom zwischen -30°C und +25°C zu benzollöslichen, gemischten Siliciumsubhalogeniden wie (SiClI)_x und (SiBrI)_x. Bei höheren Temperaturen werden die Si-Si-Ketten durch Chlor oder Brom bei gleichzeitiger völliger Substitution des Iods gespalten. Man erhält Verbindungen vom Typ Si_nX_{2n+2} (n = 2-6
10 für X = Cl, n = 2-5 für X = Br). (SiJ₂)_x reagiert mit Jod bei 90 bis 120°C im Bombenrohr vollständig zu SiI₄ und Si₂I₆.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein
15 halogeniertes Polysilan der angegebenen Art zu schaffen, das besonders gut löslich und schmelzbar ist. Weiterhin soll ein Verfahren zur Herstellung eines derartigen halogenierten Polysilans zur Verfügung gestellt werden.

20 Diese Aufgabe wird gemäß einer ersten Ausführungsform bei einem halogenierten Polysilan der angegebenen Art dadurch gelöst, dass

- a) das Halogen Chlor ist,
- 25 b) der Wasserstoff-Gehalt des Polysilans kleiner als 2 Atom-% ist,
- c) das Polysilan nahezu keine kurz-kettigen verzweigten
30 Ketten und Ringe enthält, wobei der Gehalt an Verzweigungsstellen des kurz-kettigen Anteiles bezogen

auf das gesamte Produktgemisch kleiner als 1 % beträgt,

5 d) es ein RAMAN-Molekülschwingungsspektrum von $I_{100}/I_{132} > 1$ aufweist, wobei I_{100} die Raman-Intensität bei 100 cm^{-1} und I_{132} die Raman-Intensität bei 132 cm^{-1} bedeuten, und

10 e) es in ^{29}Si -NMR-Spektren seine signifikanten Produktsignale im chemischen Verschiebungsbereich von +15 ppm bis -7 ppm besitzt.

Bei einer zweiten Ausführungsform der Erfindung wird die genannte Aufgabe bei einem halogenierten Polysilan der angegebenen Art dadurch gelöst, dass

a) das Halogen Brom ist, und

20 b) es in ^{29}Si -NMR-Spektren seine signifikanten Produktsignale im chemischen Verschiebungsbereich von -10 ppm bis -42 ppm, von -48 ppm bis -52 ppm und/oder von -65 ppm bis -96 ppm aufweist.

Das vorstehend beschriebene halogenierte Polysilan weist 25 vorzugsweise typische RAMAN-Intensitäten bei 110 cm^{-1} bis 130 cm^{-1} , bei 170 cm^{-1} bis 230 cm^{-1} , bei 450 cm^{-1} bis 550 cm^{-1} und bei 940 cm^{-1} bis 1.000 cm^{-1} auf.

Der Wasserstoff-Gehalt dieses Polysilans ist vorzugsweise 30 kleiner als 4 Atom-%.

Bei einer dritten Ausführungsform der Erfindung wird die vorstehend genannte Aufgabe erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass

- 5 a) das Halogen Fluor ist, und
- b) es in seinem ^{29}Si -NMR-Spektrum signifikante Produktsignale im chemischen Verschiebungsbereich von 8 ppm bis -30 ppm und/oder von -45 ppm bis -115 ppm
- 10 aufweist.

Dieses fluorierte Polysilan besitzt vorzugsweise typische Raman-Intensitäten bei ca. 180 cm^{-1} bis 225 cm^{-1} , bei ca. 490 cm^{-1} bis 550 cm^{-1} und bei ca. 900 cm^{-1} bis 980 cm^{-1} .

15

Der Wasserstoff-Gehalt dieses Polysilans ist vorzugsweise kleiner als 4 Atom-%.

Bei einer vierten Ausführungsform der Erfindung wird die

20 vorstehend genannte Aufgabe erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass

- a) das Halogen Iod ist, und
- 25 b) es in seinem ^{29}Si -NMR-Spektrum signifikante Produktsignale im chemischen Verschiebungsbereich von -20 ppm bis -55 ppm, von -65 ppm bis -105 ppm und/oder von -135 ppm bis -181 ppm aufweist.

30 Dieses iodierte Polysilan besitzt vorzugsweise typische Raman-Intensitäten bei ca. 95 cm^{-1} bis 120 cm^{-1} , bei 130 cm^{-1}

bis 140 cm^{-1} , bei 320 cm^{-1} bis 390 cm^{-1} und bei 480 cm^{-1} bis 520 cm^{-1} .

Der Wasserstoff-Gehalt dieses Polysilans ist vorzugsweise
5 kleiner als 4 Atom-%.

Die Erfindung betrifft ferner ein halogeniertes Polysilan,
das Halogensubstituenten mehrerer verschiedener Halogene
enthält.

10

Die ^{29}Si -NMR-Spektren wurden an einem 250 MHz-Gerät vom Typ
Bruker DPX 250 mit der Pulssequenz zg30 aufgenommen und ge-
gen Tetramethylsilan (TMS) als externen Standard
[$\delta(^{29}\text{Si})=0,0$] referenziert. Die Aquisitionsparameter sind
15 hierbei: TD=32k, AQ=1,652 s, D1=10 s, NS=2400, O1P=-40,
SW=400.

Die Raman-Molekülschwingungsspektren wurden mit einem
Spektrometer XY 800 der Firma Dilor mit abstimmbarer Laser-
20 anregung (T-Saphirlaser, durch Ar-Ionen-Laser gepumpt) so-
wie konfokalem Raman- und Lumineszenzmikroskop, mit flüssi-
gem Stickstoff gekühltem CCD-Detektor, Messtemperatur
gleich Raumtemperatur, Anregungswellenlängen im sichtbaren
Spektralbereich, u.a. 514,53 nm und 750 nm, ermittelt.

25

Der hier verwendete Begriff kurzketzig betrifft diejenigen
Verbindungen, bei denen $n = 2-6$ beträgt. Dabei ist n die
Anzahl der direkt aneinander gebundenen Si-Atome. Als lang-
kettig werden daher diejenigen Polymere angesehen, bei de-
30 nen n größer als 6 ist.

„Nahezu keine“ soll bedeuten, dass weniger als 2% im Gemisch enthalten sind. Unter „überwiegend“ wird verstanden, dass der betreffende Bestandteil zu mehr als 50% im Gemisch enthalten ist.

5

„Grundgerüst“ soll alle durch Si-Si-Bindung miteinander verbundenen Silicium-Atome einer Verbindung umfassen.

Das erfindungsgemäß ausgebildete halogenierte Polysilan
10 wird mit deutlich „weicheren“ (Energiedichte) Plasmabedingungen hergestellt. Hierdurch wird erreicht, dass das erzeugte Polysilan bei relativ hohen mittleren Kettenlängen (n= 9-25) leicht löslich und gut schmelzbar ist.

15 Der Verzweigungsgrad des chlorierten Polysilans wurde per ^{29}Si -NMR-Spektroskopie ermittelt. Dabei wurde festgestellt, dass die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten chlorierten Polysilane einen geringen Gehalt an verzweigten kurzkettigen Verbindungen aufweisen, wobei deren Verzweigungsstellen einen Anteil am Gesamtgemisch von weniger als
20 1 % besitzen. Die Verzweigungen im ^{29}Si -NMR-Spektrum zeigten sich dabei in einem Bereich von $\delta = -20$ bis -40 ppm und $\delta = -65$ bis -90 ppm. In Standard- ^{29}Si -NMR-Spektren der erfindungsgemäßen chlorierten Polysilane zeigen sich in die-
25 sen Bereichen nur sehr kleine oder gar keine Resonanzen, was ein deutliches Unterscheidungsmerkmal gegenüber z.B. thermisch hergestellten chlorierten Polysilanen ist, die einen hohen Anteil Verzweigungsstellen besitzen. Dies hängt damit zusammen, dass letztere chlorierten Polysilane ther-
30 modynamisch günstiger als chlorierte Polysilane mit unverzweigten Ketten sind und daher bei der thermischen Reaktion

bevorzugt entstehen, während im Plasmaprozess, der weit entfernt vom thermodynamischen Gleichgewicht abläuft, die thermodynamisch günstigeren Verzweigungen weniger bevorzugt werden.

5

Auch der Gehalt an Cyclosilanen wurde per ^{29}Si -NMR- und RAMAN-Spektroskopie ermittelt, wobei sich zeigte, dass der Gehalt an kleinen Ringen (Si_4 , Si_5 , Si_6) sehr gering ist.

10 Ferner weisen die erfindungsgemäß ausgebildeten chlorierten Polysilane ein Raman-Molekülschwingungsspektrum von $I_{100}/I_{132} > 1$ auf. Insbesondere treten im niederfrequenten Bereich starke Raman-Signale im Bereich von $95\text{-}110\text{ cm}^{-1}$ auf, während im Bereich $120\text{-}135\text{ cm}^{-1}$ wesentlich schwächere Raman-
15 Intensitäten gemessen wurden.

Rein thermisch hergestellte chlorierte Polysilane besitzen ein Verhältnis I_{100}/I_{132} von < 1 .

20 Zur Erklärung hierfür sei auf folgendes hingewiesen. Theoretische, quantenmechanische Berechnungen zeigen für zyklische chlorierte Polysilane u. a. intensive charakteristische Schwingungsmoden zwischen 120 cm^{-1} und 135 cm^{-1} . Derartige Berechnungen für lineare halogenierte Polysilane dagegen zeigen in diesem Bereich keine ausgeprägten Moden. Die
25 niederfrequentesten, intensiven Moden der linearen Verbindungen dagegen verschieben sich mit zunehmender Kettenlänge nach kleineren Wellenzahlen. Beim Gemisch aus halogenierten Polysilanen treten sie als Raman-Bande zwischen 95 und 110
30 cm^{-1} in Erscheinung. Insofern lässt sich aus dem I_{100}/I_{132} -

Kriterium eine Aussage über den Gehalt an zyklischen bzw. linearen Molekülen treffen.

Das erfindungsgemäß hergestellte halogenierte Polysilan
5 zeichnet sich ferner dadurch aus, dass es in vielen Lösungsmitteln löslich ist, so dass es leicht aus einem für die Herstellung verwendeten Reaktor entfernt werden kann. Das erfindungsgemäß ausgebildete halogenierte Polysilan lässt sich insbesondere in inerten Lösungsmitteln, wie
10 SiCl_4 , Benzol, Toluol, Paraffin etc., gut lösen, und zwar sowohl bei Raumtemperatur als auch in kalten und warmen oder siedenden Lösungsmitteln. Dies steht im Gegensatz zu dem gemäß der vorstehend genannten Veröffentlichung DE 10 2005 024 041 A1 hergestellten halogenierten Polysilan, das
15 in derartigen Lösungsmitteln überhaupt nicht löslich ist bzw. nur zu einem kleinen Teil gelöst werden kann.

Das erfindungsgemäße halogenierte Polysilan zeichnet sich vorzugsweise dadurch aus, dass dessen Substituenten ausschließlich aus Halogen oder aus Halogen und Wasserstoff
20 bestehen.

Das erfindungsgemäß ausgebildete halogenierte Polysilan weist vorzugsweise überwiegend lange Ketten auf (im Mittel:
25 $n=8$ bis 20).

Das erfindungsgemäß ausgebildete halogenierte Polysilan unterscheidet sich gegenüber dem plasmachemisch hergestellten Polysilan des genannten Standes der Technik ferner dadurch,
30 dass das hergestellte Polysilanrohgemisch eine geringere mittlere Kettenlänge aufweist. So beträgt die mittlere Ket-

tenlänge des hergestellten Rohgemisches aus halogeniertem Polysilan (mittlere Größe des Grundgerüsts) vorzugsweise $n = 8-20$. Nach dem Abdestillieren der kurzkettigen Polysilane beträgt n vorzugsweise 15-25.

5

Ein weiteres Unterscheidungskriterium gegenüber dem Stand der Technik besteht darin, dass das erfindungsgemäße halogenierte Polysilan einen geringen Wasserstoffgehalt besitzt (kleiner als 2 Atom-% bzw. kleiner als 4 Atom-%) und insbesondere weniger als 1 Atom-% Wasserstoff enthält.

10

Ferner ist das erfindungsgemäße Polysilan aufgrund seiner Herstellung in einem Plasmaprozess hochrein in Bezug auf Dotierstoff/Metall- und Lösungsmittelkontaminationen, was ein weiteres Unterscheidungsmerkmal zu den nasschemischen Verfahren zur Herstellung von Polysilanen ist, da bei letzteren Verfahren immer Spuren von Lösungsmitteln und metallsalzartigen Reagenzien im Produkt verbleiben. Insbesondere erfüllt das in einem Plasmaprozess erhaltene erfindungsgemäße, hochreine Polysilan die Anforderungen für Anwendungen in der Photovoltaik, weist also Photovoltaik-Grade auf.

15

20

Das halogenierte Polysilan ist zähviskos bis fest. Als chloriertes Polysilan besitzt es eine grünlichgelbe bis intensiv orange oder rotbraune Farbe und als bromiertes Polysilan ist es farblos bis gelb.

25

Die vorstehend genannte Aufgabe wird ferner durch ein Verfahren zum Herstellen von halogeniertem Polysilan der vorstehend beschriebenen Art durch Umsetzen von Halogensilan mit Wasserstoff unter Erzeugung einer Plasmaentladung ge-

30

löst, das dadurch gekennzeichnet ist, dass mit einem Mischungsverhältnis Halogensilan:Wasserstoff von 1:0-1:2 und in Bezug auf die Plasmaentladung mit einer Energiedichte von kleiner als 10 Wcm^{-3} gearbeitet wird.

5

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich dadurch aus, dass mit „weicheeren“ Plasmabedingungen als beim Stand der Technik gearbeitet wird, was in Bezug auf die Plasmaentladung durch eine Energiedichte von kleiner als 10 Wcm^{-3} ausgedrückt wird. So wird bei dem plasmachemischen Verfahren des Standes der Technik mit Energiedichten von größer als 10 Wcm^{-3} gearbeitet, während das erfindungsgemäße Verfahren vorzugsweise Energiedichten von $0,2-2 \text{ Wcm}^{-3}$ aufweist.

15 Unter Energiedichte wird hier die Leistung, welche im Augenblick der Gasentladung eingestrahlt wird, dividiert durch das angeregte Gasvolumen verstanden.

Ferner zeichnet sich das erfindungsgemäße Verfahren gegenüber dem Stand der Technik durch einen geringeren Wasserstoffanteil im Ausgangsgemisch aus. So wird erfindungsgemäß mit einem Mischungsverhältnis Halogensilan:Wasserstoff von 1:0-1:2 gearbeitet, wodurch die eingestrahelte Energie pro zu zersetzendem Äquivalent Halogensilan nochmals deutlich reduziert wird. Diese beträgt vorzugsweise etwa 850-1530 kJ/Mol Halogensilan.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird vorzugsweise in einem Druckbereich von $0,8-10 \text{ hPa}$ gearbeitet. Generell ist dieser Druckbereich höher als beim Stand der Technik für Niederdruckgasentladungen (z.B. DE 10 2005 024 041 A1), wo-

30

bei entscheidend ist, dass die höheren Drücke beim erfindungsgemäßen Verfahren ohne unterstützende Maßnahmen für die Plasmaentladung (beispielsweise Hochspannungsentladung) erreicht werden können, während dies beim Stand der Technik (DE 10 2005 024 041 A1) zwingend der Fall ist. Ohne die erwähnte Unterstützung konnte beim Stand der Technik nur bei Drücken von kleiner als 1 hPa gearbeitet werden.

Die Einkopplung der gewünschten geringeren Leistungen gelingt beim erfindungsgemäßen Verfahren ebenfalls ohne unterstützende Maßnahmen. So kann die Zündung beim erfindungsgemäßen Verfahren ohne Probleme bei 100 W erfolgen.

Während, wie erwähnt, bei dem erfindungsgemäßen Verfahren mit einem Mischungsverhältnis Halogensilan:Wasserstoff von 1:0-1:2 gearbeitet wird, beträgt dieses Mischungsverhältnis beim plasmachemischen Verfahren des Standes der Technik 1:2-1:20 (DE 10 2005 024 041 A1; WO 81/03168).

Was die Temperatur des Reaktors anbetrifft, in dem das erfindungsgemäße Verfahren durchgeführt wird, so werden die Reaktorteile, an denen das halogenierte Polysilan abgeschieden werden soll, vorzugsweise auf einer Temperatur von -70 °C bis 300 °C, insbesondere -20 °C bis 280 °C, gehalten. Generell wird die Temperatur des Reaktors relativ niedrig gehalten, um die Bildung von Si zu vermeiden.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich bevorzugt Produktgemische herstellen, deren Moleküle im Mittel 13-18 Si-Atome besitzen.

Für das erfindungsgemäße Verfahren können zur Erzeugung der Plasmaentladung z.B. elektrische Spannung oder elektromagnetische Wechselfelder verwendet werden. Bevorzugt werden Hochfrequenz-Glimmentladungen bei relativ niedrigen Drücken
5 (wenige hPa).

Für das erfindungsgemäße Verfahren findet als Ausgangsstoff ein Halogensilan Verwendung. Als Halogensilan im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens werden Verbindungen des Typs
10 H_nSiX_{4-n} ($X = F, Cl, Br, I; n = 0-3$) sowie deren Gemische bezeichnet. Es können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren aber auch Halogensilane mit gemischter Halogensubstitution eingesetzt werden.

15 Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Gas Mischung (Halogensilan und Wasserstoff) kann zusätzlich durch ein Inertgas verdünnt sein und/oder Zumischungen enthalten, welche die Plasmaerzeugung begünstigen. Die Zumischung von Inertgasen ist jedoch beim erfindungsgemäßen Verfahren
20 nicht zwingend.

Bei einer anderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird Halogensilan dem Wasserstoffstrom zuge-
mischt, nachdem dieser eine Plasmazone durchquert hat (Re-
25 mote-Plasma). Dabei kann sowohl das Wasserstoffgas als auch das Halogensilan durch ein Inertgas verdünnt sein und/oder Zumischungen enthalten, welche die Plasmaerzeugung begünstigen. Auch kann das Halogensilan mit Wasserstoff verdünnt eingesetzt werden.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden als Halogensilan bevorzugt Fluorsilane oder Chlorsilane eingesetzt. Eine besonders bevorzugte Ausgangsverbindung ist SiCl_4 .

- 5 Das Volumenverhältnis Halogensilan:Wasserstoff beträgt bei der Herstellung des halogenierten Polysilans vorzugsweise 1:0 bis 1:20, bevorzugter 1:0 bis 1:2.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen beschrieben.

15

Ausführungsbeispiel 1

Ein Gemisch aus 500 sccm H_2 und 500 sccm SiCl_4 (1:1) wird in einen Reaktor aus Quarzglas eingeleitet, wobei der Prozessdruck im Bereich von 1,6-1,8 hPa konstant gehalten wird. Das Gasgemisch wird daraufhin durch eine Hochfrequenzentladung in den plasmaförmigen Zustand überführt, wobei sich das gebildete chlorierte Polysilan auf den gekühlten (20°C) Quarzglaswänden des Reaktors niederschlägt. Die eingestrahlte Leistung beträgt 400 W. Nach 2 Stunden wird das gelbe bis orangegelbe Produkt durch Lösen in wenig SiCl_4 aus dem Reaktor entfernt. Nach Entfernen des SiCl_4 unter Vakuum bleiben 91,1 g Polysilan in Form einer orangegelben viskosen Masse zurück.

Die mittlere Molmasse wird per Kryoskopie zu ca. 1700 g/Mol ermittelt, was für das chlorierte Polysilan $(\text{SiCl}_2)_n$ bzw.

$\text{Si}_n\text{Cl}_{2n+2}$ einer mittleren Kettenlänge von ca. $n=17$ für $(\text{SiCl}_2)_n$ bzw. ca. $n=16$ für $\text{Si}_n\text{Cl}_{2n+2}$ entspricht.

Das Verhältnis von Si zu Cl im Produktgemisch wird nach Aufschluss durch Chlorid-Titration nach MOHR zu Si:Cl=1:2
5 (entspricht der empirischen (analytischen) Formel SiCl_2) ermittelt.

Der Wasserstoffgehalt liegt bei 0.0005 Massen-% und demnach deutlich unter 1 Massen-% (und auch unter 1 Atom-%), wie man folgendem ^1H -NMR-Spektrum (Figur 1) entnehmen kann.

10 Hierzu werden die Integrale des Lösungsmittels bei $\delta= 7.15$ ppm und des Produkts bei $\delta= 4.66$ ppm verglichen. Der Gehalt des Lösungsmittels C_6D_6 liegt hierbei bei ca. 25 Massen-% und dessen Deuterierungsgrad bei 99%.

Typische ^{29}Si -NMR-Verschiebungen bei ca. 3,7 ppm, -0,4 ppm,
15 -4,1 ppm und -6,5 ppm sind anhand von folgendem Spektrum (Figur 2) ersichtlich. Diese Signale kommen im Verschiebungsbereich bei (1) und (2), der typisch ist für Signale von SiCl_3 -Endgruppen (primäre Si-Atome), und (2), der typisch ist für Signale von SiCl_2 -Gruppen (sekundäre Si-
20 Atome), wie sie z.B. als Zwischenglieder im Bereich linearer Ketten auftreten.

Der niedrige Gehalt an kurz-kettigen verzweigten Verbindungen, z.B. Dekachlorisotetrasilan (u.a. $\delta= -32$ ppm), Dodekachlorneopentasilan (u.a. $\delta= -80$ ppm) ist ebenfalls aus
25 nachfolgendem ^{29}Si -NMR-Spektrum (Figur 2) ersichtlich.

Durch Integration der ^{29}Si -NMR-Spektren zeigt sich, dass der Gehalt an Siliciumatomen, die die Verzweigungsstellen des kurz-kettigen Anteiles bilden, bezogen auf das gesamte

Produktgemisch 0,6 Massen-% beträgt und damit kleiner als 1 Massen-% ist.

Niedermolekulare Cyclosilane können in den Gemischen nicht nachgewiesen werden. Diese sollten in den ^{29}Si -NMR Spektren
5 scharfe Signale bei $\delta = 5,8$ ppm (Si_4Cl_8), $\delta = -1,7$ ppm ($\text{Si}_5\text{Cl}_{10}$), $\delta = -2,5$ ppm ($\text{Si}_6\text{Cl}_{12}$) zeigen, die jedoch nicht gefunden werden.

Ein typisches RAMAN-Molekülschwingungsspektrum des chlorierten Polysilans ist im Folgenden (Figur 3) dargestellt.
10 Das Spektrum weist ein Verhältnis I_{100}/I_{132} größer 1 auf, d.h., dass die RAMAN-Intensität bei 100 cm^{-1} (I_{100}) deutlich höher ist als diejenige bei 132 cm^{-1} (I_{132}). Zum Vergleich sind das Spektrum eines thermisch erzeugten Perchlorpolysilangemisches und das berechnete Spektrum von Oktachlorcyclotetrasilan (Si_4Cl_8) angegeben, wobei sich jeweils das
15 Verhältnis umkehrt zu I_{100}/I_{132} kleiner als 1.

Diese Grafik zeigt auch beispielhaft den Ausschnitt einer theoretischen Kurve. Dabei sind die quantenchemisch gerechneten Moden [Hohenberg P, Kohn W. 1964. Phys. Rev. B
20 136:864-71; Kohn W, Sham LJ. 1965. Phys. Rev. A 140:1133-38, W. Koch and M. C. Holthausen, A Chemist's Guide to Density Functional Theory, Wiley, Weinheim, 2nd edn., 2000] mit einer Multi-Lorentz-Peak-Funktion angepasst, die etwa die experimentelle spektrale Auflösung simuliert. Hinsichtlich
25 der absoluten Intensität wurde die Theoriekurve so normiert, dass sie zur Anschauung gut in die Grafik passt. Die Relativintensitäten der Peaks in der Theorie stammen unmittelbar aus der first principle-Rechnung. Damit soll gezeigt werden, dass bestimmte Intensitäten typisch für

cyklische Polysilane sind. Die Daten des RAMAN-Spektrums deuten dabei auf einen niedrigeren Gehalt cyclischer Polysilane im plasmachemisch erzeugten Polysilangemisch hin, was konsistent mit den NMR-Daten ist (s.o.).

5

Ausführungsbeispiel 2

Ein Gemisch aus 300 sccm H₂ und 600 sccm SiCl₄ (1:2) wird in einen Reaktor aus Quarzglas eingeleitet, wobei der Prozessdruck im Bereich von 1,5-1,6 hPa konstant gehalten
10 wird. Das Gasgemisch wird daraufhin durch eine Hochfrequenzentladung in den plasmaförmigen Zustand überführt, wobei sich das gebildete chlorierte Polysilan auf den gekühlten (20°C) Quarzglaswänden des Reaktors niederschlägt. Die eingestrahlte Leistung beträgt 400W. Nach 4 Stunden wird
15 das orangegelbe Produkt durch Lösen in wenig SiCl₄ aus dem Reaktor entfernt. Nach Entfernen des SiCl₄ unter Vakuum bleiben 187,7g chloriertes Polysilan in Form einer orangegelben viskosen Masse zurück.

Die mittlere Molmasse wird per Kryoskopie ermittelt und beträgt ca. 1400 g/Mol, was für das chlorierte Polysilan
20 (SiCl₂)_n bzw. Si_nCl_{2n+2} einer mittleren Kettenlänge von ca. n=14 für (SiCl₂)_n bzw. ca. n=13 für Si_nCl_{2n+2} entspricht.

Das Verhältnis von Si zu Cl im Produktgemisch wird nach Aufschluss durch Chlorid-Titration nach MOHR zu Si:Cl=1:1,8
25 (entspricht der empirischen (analytischen) Formel SiCl_{1,8}) ermittelt.

Der Wasserstoffgehalt liegt deutlich unter 1 Massen-% (0.0008%) (auch unter 1 Atom-%), wie man folgendem ^1H -NMR-Spektrum (Figur 4) entnehmen kann. Hierzu werden die Integrale des Lösungsmittels bei $\delta = 7.15$ ppm und des Produkts bei $\delta = 3,75$ ppm verglichen.

Der Gehalt des Lösungsmittels C_6D_6 liegt hierbei bei ca. 27 Massen-% und dessen Deuterierungsgrad bei 99%.

Typische ^{29}Si -NMR-Verschiebungen bei ca. 10,9 ppm, 3,3 ppm, -1,3 ppm und -4,8 ppm sind anhand von folgendem Spektrum (Figur 5) ersichtlich. Diese Signale kommen im Verschiebungsbereich bei (1) und (2), der typisch ist für Signale von SiCl_3 -Endgruppen (primäre Si-Atome), und (2), der typisch ist für Signale von SiCl_2 -Gruppen (sekundäre Si-Atome), wie sie z.B. als Zwischenglieder im Bereich linearer Ketten auftreten.

Der niedrige Gehalt an kurzkettigen verzweigten Verbindungen, z.B. Dekachlorisotetrasilan (u.a. $\delta = -32$ ppm), Dodekachlorneopentasilan (u.a. $\delta = -80$ ppm) (diese Signale kommen im Verschiebungsbereich bei (3), der typisch ist für Signale von Si-Cl-Gruppen (tertiäre Si-Atome), und (4), der typisch ist für Signale von Si-Gruppen mit ausschließlich Si-Substituenten (quartäre Si-Atome)), sind anhand von folgendem Spektrum (Figur 5) ersichtlich. Durch Integration der ^{29}Si -NMR-Spektren zeigt sich, dass der Gehalt an Siliciumatomen, die genannte Verzweigungsstellen (Si-Cl-Gruppen (tertiäre Si-Atome) und Si-Gruppen mit ausschließlich Si-Substituenten (quartäre Si-Atome)) des kurzkettigen Anteiles bilden, bezogen auf das gesamte Produktgemisch 0,3 Massen-% beträgt und damit kleiner als 1 Massen-% ist.

Niedermolekulare Cyclosilane konnten in den Gemischen nicht nachgewiesen werden. Diese sollten in den ^{29}Si -NMR-Spektren scharfe Signale bei $\delta = 5,8$ ppm (Si_4Cl_8), $\delta = -1,7$ ppm ($\text{Si}_5\text{Cl}_{10}$), $\delta = -2,5$ ppm ($\text{Si}_6\text{Cl}_{12}$) zeigen, die jedoch im Spektrum nicht sicher identifiziert werden können, da das Spektrum in diesem Bereich eine Vielzahl von Signalen aufweist. Der Peak bei ca. -20 ppm stammt vom Lösungsmittel SiCl_4 .

Ausführungsbeispiel 3

Ein Gemisch aus 200 sccm H_2 und 600 sccm SiCl_4 -Dampf (1:3) wird in einen Reaktor aus Quarzglas eingeleitet, wobei der Prozessdruck im Bereich von 1,50-1,55 hPa konstant gehalten wird. Das Gasgemisch wird daraufhin durch eine Hochfrequenzentladung in den plasmaförmigen Zustand überführt, wobei sich das gebildete chlorierte Polysilan auf den gekühlten (20°C) Quarzglaswänden des Reaktors niederschlägt. Die eingestrahlte Leistung beträgt 400W. Nach 2h 9min wird das orangegelbe Produkt durch Lösen in wenig SiCl_4 aus dem Reaktor entfernt. Nach Entfernen des SiCl_4 unter Vakuum bleiben 86,5 g chloriertes Polysilan in Form einer orangegelben viskosen Masse zurück.

Die mittlere Molmasse wird per Kryoskopie ermittelt und beträgt ca. 1300 g/Mol, was für das chlorierte Polysilan $(\text{SiCl}_2)_n$ bzw. $\text{Si}_n\text{Cl}_{2n+2}$ einer mittleren Kettenlänge von ca. $n=13$ für $(\text{SiCl}_2)_n$ bzw. ca. $n=12$ für $\text{Si}_n\text{Cl}_{2n+2}$ entspricht.

Das Verhältnis von Si zu Cl im Produktgemisch wird nach Aufschluss durch Chlorid-Titration nach MOHR zu $\text{Si}:\text{Cl}=1:1,7$

(entspricht der empirischen (analytischen) Formel $\text{SiCl}_{1,7}$) ermittelt.

Der Wasserstoffgehalt liegt deutlich unter 1 Massen-% (0.0006%) (auch unter 1 Atom-%), wie man folgendem ^1H -NMR-Spektrum (Figur 6) entnehmen kann. Hierzu werden die Integrale des Lösungsmittels bei $\delta=7.15$ ppm und des Produkts bei $\delta=3,74$ ppm verglichen. Der Gehalt des Lösungsmittels C_6D_6 liegt hierbei bei ca. 30 Massen-% und dessen Deuterierungsgrad bei 99%.

Die typischen ^{29}Si -NMR-Verschiebungen bei ca. 10,3 ppm, 3,3 ppm, -1,3 ppm und -4,8 ppm und der niedrige Gehalt an kurz-kettigen verzweigten Verbindungen, z.B. Dekachlorisotetrasilan (u.a. $\delta= -32$ ppm), Dodekachlorneopentasilan (u.a. $\delta= -80$ ppm) (diese Signale kommen im Verschiebungsbereich bei (3) , der typisch ist für Signale von Si-Cl-Gruppen (tertiäre Si-Atome), und (4), der typisch ist für Signale von Si-Gruppen mit ausschließlich Si-Substituenten (quartäre Si-Atome)), sind anhand von folgendem Spektrum (Figur 7) ersichtlich.

Der niedrige Gehalt an kurz-kettigen verzweigten Verbindungen, z.B. Dekachlorisotetrasilan (u.a. $\delta= -32$ ppm), Dodekachlorneopentasilan (u.a. $\delta= -80$ ppm) (diese Signale kommen im Verschiebungsbereich bei (3) , der typisch ist für Signale von Si-Cl-Gruppen (tertiäre Si-Atome), und (4), der typisch ist für Signale von Si-Gruppen mit ausschließlich Si-Substituenten (quartäre Si-Atome)), sind anhand von folgendem Spektrum (Figur 7) ersichtlich. Durch Integration der ^{29}Si -NMR-Spektren zeigt sich, dass der Gehalt an Siliciumatomen, die genannte Verzweigungsstellen (Si-Cl-Gruppen

(tertiäre Si-Atome) und Si-Gruppen mit ausschließlich Si-Substituenten (quartäre Si-Atome) des kurzkettigen Anteiles bilden, bezogen auf das gesamte Produktgemisch 0,6 Massen-% beträgt und damit kleiner als 1 Massen-% ist.

5 Niedermolekulare Cyclosilane können in den Gemischen nicht nachgewiesen werden. Diese sollten in den ^{29}Si -NMR-Spektren scharfe Signale bei $\delta = 5,8$ ppm (Si_4Cl_8), $\delta = -1,7$ ppm ($\text{Si}_5\text{Cl}_{10}$), $\delta = -2,5$ ppm ($\text{Si}_6\text{Cl}_{12}$) zeigen, die jedoch im Spektrum nicht sicher identifiziert werden können, da das Spektrum in diesem Bereich eine Vielzahl von Signalen aufweist.

10 Der Peak bei ca. -20 ppm stammt vom Lösungsmittel SiCl_4 .

Ausführungsbeispiel 4

15 Ein Gemisch aus 300 sccm H_2 und 240 sccm SiBr_4 -Dampf wird in einen Reaktor aus Quarzglas eingeleitet, wobei der Prozessdruck im Bereich von 0,8 hPa konstant gehalten wird. Das Gasgemisch wird daraufhin durch eine Hochfrequenzentladung in den plasmaförmigen Zustand überführt, wobei sich
20 das gebildete bromierte Polysilan auf den gekühlten (20°C) Quarzglaswänden des Reaktors niederschlägt. Die eingestrahlte Leistung beträgt 140 W. Nach 2 Stunden wird das farblose Produkt durch Lösen in Benzol aus dem Reaktor entfernt. Nach Entfernen des Benzols unter Vakuum bleiben 55,2
25 g bromiertes Polysilan in Form eines weißen Kristallbreis zurück.

Die mittlere Molmasse wird per Kryoskopie ermittelt und beträgt ca. 1680 g/Mol, was für das bromierte Polysilan

(SiBr₂)_n bzw. Si_nBr_{2n+2} einer mittleren Kettenlänge von ca. n=9 für (SiBr₂)_n bzw. ca. n=8 für Si_nBr_{2n+2} entspricht.

Das Verhältnis von Si zu Br im Produktgemisch wird nach Aufschluss durch Bromid-Titration nach MOHR zu Si:Br=1:2,3
5 (entspricht der empirischen (analytischen) Formel SiBr_{2,3}) ermittelt.

Der Wasserstoffgehalt liegt deutlich unter 1 Massen-% (0.01%) (auch unter 1 Atom-%), wie man folgendem ¹H-NMR-Spektrum (Figur 8) entnehmen kann. Hierzu werden die In-
10 tegrale des Lösungsmittels bei δ=7.15 ppm und des Produkts bei δ=3,9 ppm verglichen. Der Gehalt des Lösungsmittels C₆D₆ liegt hierbei bei ca. 30 Massen-% und dessen Deuterierungsgrad bei 99%.

Die typischen ²⁹Si-NMR-Verschiebungen (Figur 9) zeigen sich
15 im Bereich von -15 ppm bis -40 ppm, von -49 ppm bis -51 ppm und von -72 ppm bis -91 ppm.

Der Peak bei ca. -90 ppm stammt vom Edukt SiBr₄.

Ein typisches RAMAN-Molekülschwingungsspektrum des bromierten Polysilans ist im Folgenden (Figur 10) dargestellt. Das
20 Spektrum weist typische RAMAN-Intensitäten bei ca. 110 cm⁻¹ bis 130 cm⁻¹, bei 170 cm⁻¹ bis 230 cm⁻¹, bei 450 cm⁻¹ bis 550 cm⁻¹ und bei 940 cm⁻¹ bis 1000 cm⁻¹ auf.

Ausführungsbeispiel 5

25 Ein Gemisch aus 100 sccm H₂ und 50 sccm SiF₄-Gas wird in einen Plasmareaktor eingeleitet, wobei der Prozessdruck im

Bereich von 1,2 hPa konstant gehalten wird. Das Gasgemisch wird daraufhin durch eine Hochfrequenzentladung in den plasmaförmigen Zustand überführt, wobei sich das gebildete fluorierte Polysilan auf den gekühlten (20°C) Wänden des Reaktors niederschlägt. Die eingestrahlte Leistung beträgt 100 W. Nach 2 h wird das farblose bis gelblich-beigeweiße Produkt durch Lösen in Cyclohexan aus dem Reaktor entfernt. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter Vakuum bleiben 0,8 g fluoriertes Polysilan in Form eines weißen bis gelblich-beigen Feststoffs zurück.

Die mittlere Molmasse wird per Kryoskopie ermittelt und beträgt ca. 2500 g/Mol, was für das fluorierte Polysilan $(\text{SiF}_2)_n$ ($M=66,08$) bzw. $\text{Si}_n\text{F}_{2n+2}$ einer mittleren Kettenlänge von ca. $n=38$ für $(\text{SiF}_2)_n$ bzw. ca. $n=37$ für $\text{Si}_n\text{F}_{2n+2}$ entspricht.

Der Wasserstoffgehalt liegt deutlich unter 1 Massen-% (auch unter ≤ 1 Atom-%), wie man folgendem ^1H -NMR-Spektrum (Figur 11) entnehmen kann.

Die typischen ^{29}Si -NMR-Verschiebungen des fluorierten Polysilans zeigen sich im Bereich von -4 ppm bis -25 ppm und/oder von -50 ppm bis -80 ppm.

Ein RAMAN-Molekülschwingungsspektrum des fluorierten Polysilans weist typische Raman-Intensitäten bei ca. 183 cm^{-1} bis 221 cm^{-1} , bei ca. 497 cm^{-1} bis 542 cm^{-1} und bei ca. 900 cm^{-1} bis 920 cm^{-1} .

Ausführungsbeispiel 6

Ein Gemisch aus 60 sccm H₂ und 60 sccm SiI₄-Dampf wird in einen Reaktor aus Quarzglas eingeleitet, wobei der Prozessdruck im Bereich von 0,6 hPa konstant gehalten wird. Das Gasgemisch wird daraufhin durch eine Hochfrequenzentladung in den plasmaförmigen Zustand überführt, wobei sich das gebildete iodierte Polysilan auf den gekühlten (20°C) Quarzglaswänden des Reaktors niederschlägt. Die eingestrahlte Leistung beträgt 100 W. Nach 2 h wird das gelbrötliche Produkt durch Lösen in Cyclohexan aus dem Reaktor entfernt. Nach Entfernen des Cyclohexans unter Vakuum bleiben 8 g iodiertes Polysilan in Form eines gelbrötlich bis bräunlichen Feststoffs zurück.

Die mittlere Molmasse wird per Kryoskopie ermittelt und beträgt ca. 2450 g/Mol, was für das iodierte Polysilan (SiI₂)_n bzw. Si_nI_{2n+2} einer mittleren Kettenlänge von ca. n=9 für (SiI₂)_n bzw. ca. n=8 für Si_nI_{2n+2} entspricht.

Das Verhältnis von Si zu I im Produktgemisch wird zu Si:I=1:2,3 (entspricht der empirischen (analytischen) Formel SiI_{2,3}) ermittelt.

Der Wasserstoffgehalt liegt deutlich unter 1 Massen-% (auch unter < 1 Atom-%).

Die typischen ²⁹Si-NMR-Verschiebungen des iodierten Polysilans zeigen sich im Bereich von -28 ppm bis -52 ppm, von -70 ppm bis -95 ppm und/oder von -138 ppm bis -170 ppm.

Ein typisches RAMAN-Molekülschwingungsspektrum des iodierten Polysilans weist typische Raman-Intensitäten bei ca. 98 cm^{-1} bis 116 cm^{-1} , bei 132 cm^{-1} bis 138 cm^{-1} , bei 325 cm^{-1} bis 5
350 cm^{-1} und bei 490 cm^{-1} bis 510 cm^{-1} auf.

5

10

Patentansprüche

1. Halogeniertes Polysilan als reine Verbindung oder Gemisch von Verbindungen mit jeweils mindestens einer direkten Bindung Si-Si, deren Substituenten aus Halogen oder aus Halogen und Wasserstoff bestehen und in deren Zusammensetzung das Atomverhältnis Substituent:Silicium mindestens 1:1 beträgt, dadurch gekennzeichnet, dass
- 15
- 20 a) das Halogen Chlor ist,
- b) der Wasserstoff-Gehalt des Polysilans kleiner als 2 Atom-% ist,
- 25 c) das Polysilan nahezu keine kurzkettigen verzweigten Ketten und Ringe enthält, wobei der Gehalt an Verzweigungsstellen des kurzkettigen Anteiles bezogen auf das gesamte Produktgemisch kleiner als 1 % beträgt,

30

d) es ein RAMAN-Molekülschwingungsspektrum von $I_{100}/I_{132} > 1$ aufweist, wobei I_{100} die Raman-Intensität bei 100 cm^{-1} und I_{132} die Raman-Intensität bei 132 cm^{-1} bedeuten,

5

e) es in ^{29}Si -NMR-Spektren seine signifikanten Produktsignale im chemischen Verschiebungsbereich von $+15\text{ ppm}$ bis -7 ppm aufweist.

10 2. Halogeniertes Polysilan als reine Verbindung oder Gemisch von Verbindungen mit jeweils mindestens einer direkten Bindung Si-Si, deren Substituenten aus Halogen oder aus Halogen und Wasserstoff bestehen und in deren Zusammensetzung das Atomverhältnis
15 Substituent:Silicium mindestens 1:1 beträgt, dadurch gekennzeichnet, dass

a) das Halogen Brom ist, und

20 b) es in ^{29}Si -NMR-Spektren seine signifikanten Produktsignale im chemischen Verschiebungsbereich von -10 ppm bis -42 ppm , von -48 ppm bis -52 ppm und/oder -65 ppm bis -96 ppm aufweist.

25 3. Halogeniertes Polysilan nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass es typische RAMAN-Intensitäten bei 110 cm^{-1} bis 130 cm^{-1} , 170 cm^{-1} bis 230 cm^{-1} , bei 450 cm^{-1} bis 550 cm^{-1} und bei 940 cm^{-1} bis 1.000 cm^{-1} aufweist.

30

4. Halogeniertes Polysilan nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Wasserstoff-Gehalt des Polysilans kleiner als 4 Atom-% ist.
5. Halogeniertes Polysilan als reine Verbindung oder Gemisch von Verbindungen mit jeweils mindestens einer direkten Bindung Si-Si, deren Substituenten aus Halogen oder aus Halogen und Wasserstoff bestehen und in deren Zusammensetzung das Atomverhältnis Substituent:Silicium mindestens 1:1 beträgt, dadurch gekennzeichnet, dass
- 10 a) das Halogen Fluor ist, und
- 15 b) es in ^{29}Si -NMR-Spektren seine signifikanten Produktsignale im chemischen Verschiebungsbereich von 8 ppm bis -30 ppm und/oder von -45 ppm bis -115 ppm aufweist.
- 20 6. Halogeniertes Polysilan nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass es typische RAMAN-Intensitäten bei ca. 180 cm^{-1} bis 225 cm^{-1} , bei ca. 490 cm^{-1} bis 550 cm^{-1} und bei ca. 900 cm^{-1} bis 980 cm^{-1} .
- 25 7. Halogeniertes Polysilan nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Wasserstoff-Gehalt des Polysilans kleiner als 4 Atom-% ist.
- 30 8. Halogeniertes Polysilan als reine Verbindung oder Gemisch von Verbindungen mit jeweils mindestens einer direkten Bindung Si-Si, deren Substituenten aus

Halogen oder aus Halogen und Wasserstoff bestehen und in deren Zusammensetzung das Atomverhältnis Substituent:Silicium mindestens 1:1 beträgt, dadurch gekennzeichnet, dass

5

a) das Halogen Iod ist, und

10

b) es in ^{29}Si -NMR-Spektren seine signifikanten Produktsignale im chemischen Verschiebungsbereich von -20 ppm bis -55 ppm, von -65 ppm bis -105 ppm und/oder von -135 ppm bis -181 ppm aufweist.

15

9. Halogeniertes Polysilan nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass es typische RAMAN-Intensitäten bei ca. 95 cm^{-1} bis 120 cm^{-1} , bei 130 cm^{-1} bis 140 cm^{-1} , bei 320 cm^{-1} bis 390 cm^{-1} und bei 480 cm^{-1} bis 520 cm^{-1} .

20

10. Halogeniertes Polysilan nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Wasserstoff-Gehalt des Polysilans kleiner als 4 Atom-% ist.

25

11. Halogeniertes Polysilan nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es Halogensubstituenten mehrerer verschiedener Halogene enthält.

30

12. Halogeniertes Polysilan nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass dessen Substituenten ausschließlich aus Halogen oder aus Halogen und Wasserstoff bestehen.

13. Halogeniertes Polysilan nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es überwiegend lineare lange Ketten enthält.
- 5
14. Halogeniertes Polysilan nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die mittlere Größe des Grundgerüsts des Rohgemisches des halogenierten Polysilans $n = 8-20$ beträgt.
- 10
15. Halogeniertes Polysilan nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die mittlere Größe des Grundgerüsts des Rohgemisches des halogenierten Polysilans nach Abdestillieren der kurzkettigen Polysilane $n = 15-25$ beträgt.
- 15
16. Halogeniertes Polysilan nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es zähviskos bis fest ist.
- 20
17. Halogeniertes Polysilan nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es als chloriertes Polysilan eine grünlichgelbe bis intensiv orange oder rotbraune Farbe besitzt und als bromiertes Polysilan farblos bis gelb ist.
- 25
18. Halogeniertes Polysilan nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es in inerten Lösungsmitteln leicht löslich ist.
- 30

19. Halogeniertes Polysilan nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es weniger als 1 Atom-% Wasserstoff enthält.
- 5 20. Verfahren zum Herstellen von halogeniertem Polysilan nach einem der vorangehenden Ansprüche durch Umsetzen von Halogensilan mit Wasserstoff unter Erzeugung einer Plasmaentladung, dadurch gekennzeichnet, dass mit einem Mischungsverhältnis Halogensilan:Wasserstoff von 1:0-1:2 und in Bezug auf die
10 Plasmaentladung mit einer Energiedichte von kleiner als 10 Wcm^{-3} gearbeitet wird.
21. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet,
15 dass in Bezug auf die Plasmaentladung mit einer Energiedichte von $0,2-2 \text{ Wcm}^{-3}$ gearbeitet wird.
22. Verfahren nach Anspruch 20 oder 21, dadurch gekennzeichnet, dass die eingestrahlte Energie pro eingesetztem Äquivalent Halogensilan $850-1530 \text{ kJ/Mol}$ Halogensilan beträgt.
20
23. Verfahren nach einem der Ansprüche 20 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass in einem Druckbereich
25 von $0,8-10 \text{ hPa}$ gearbeitet wird.
24. Verfahren nach einem der Ansprüche 20 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktorteile, an denen das halogenierte Polysilan abgeschieden wird,
30 auf einer Temperatur von -70 °C bis 300 °C , insbesondere -20 °C bis 280 °C , gehalten werden.

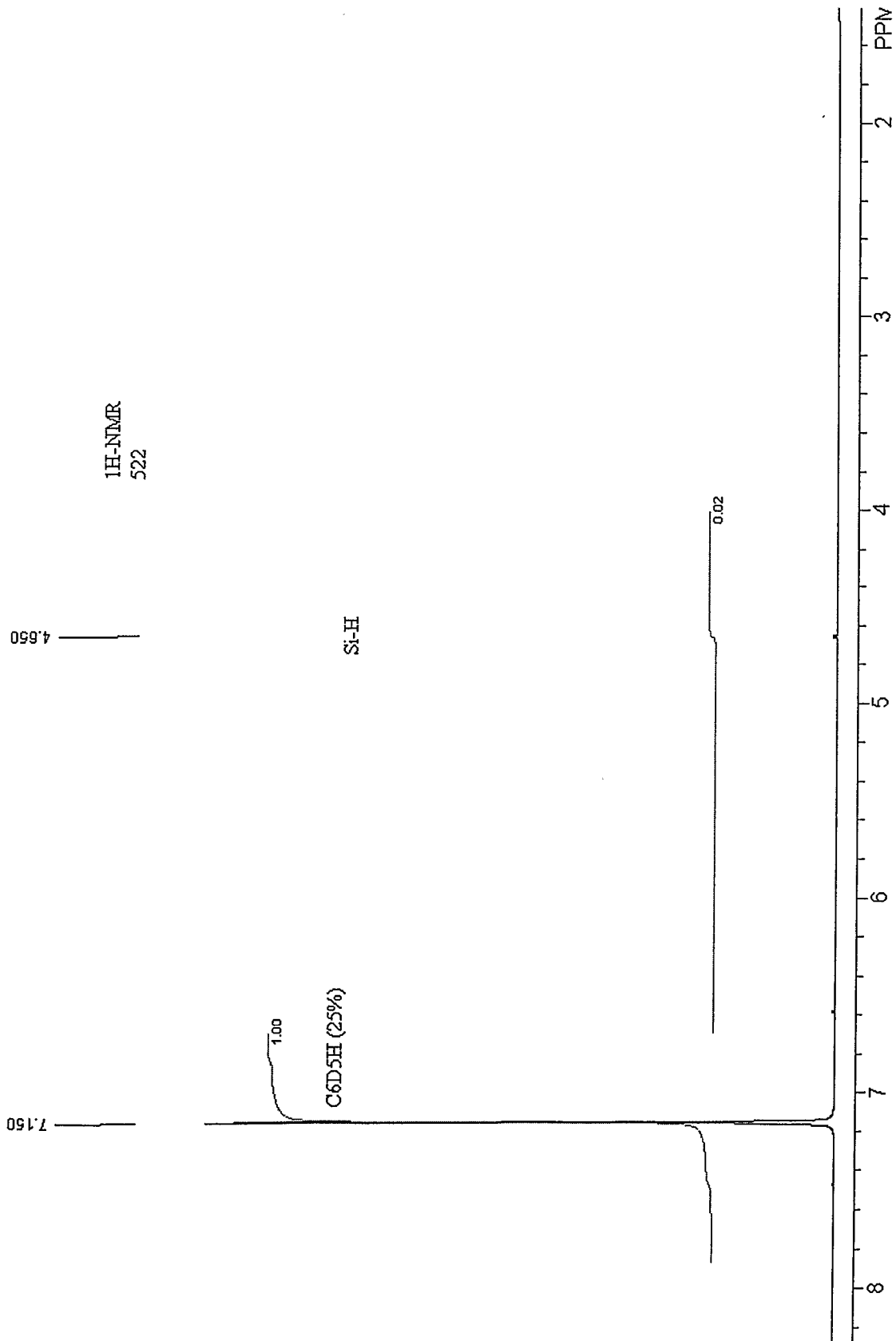


Fig. 1

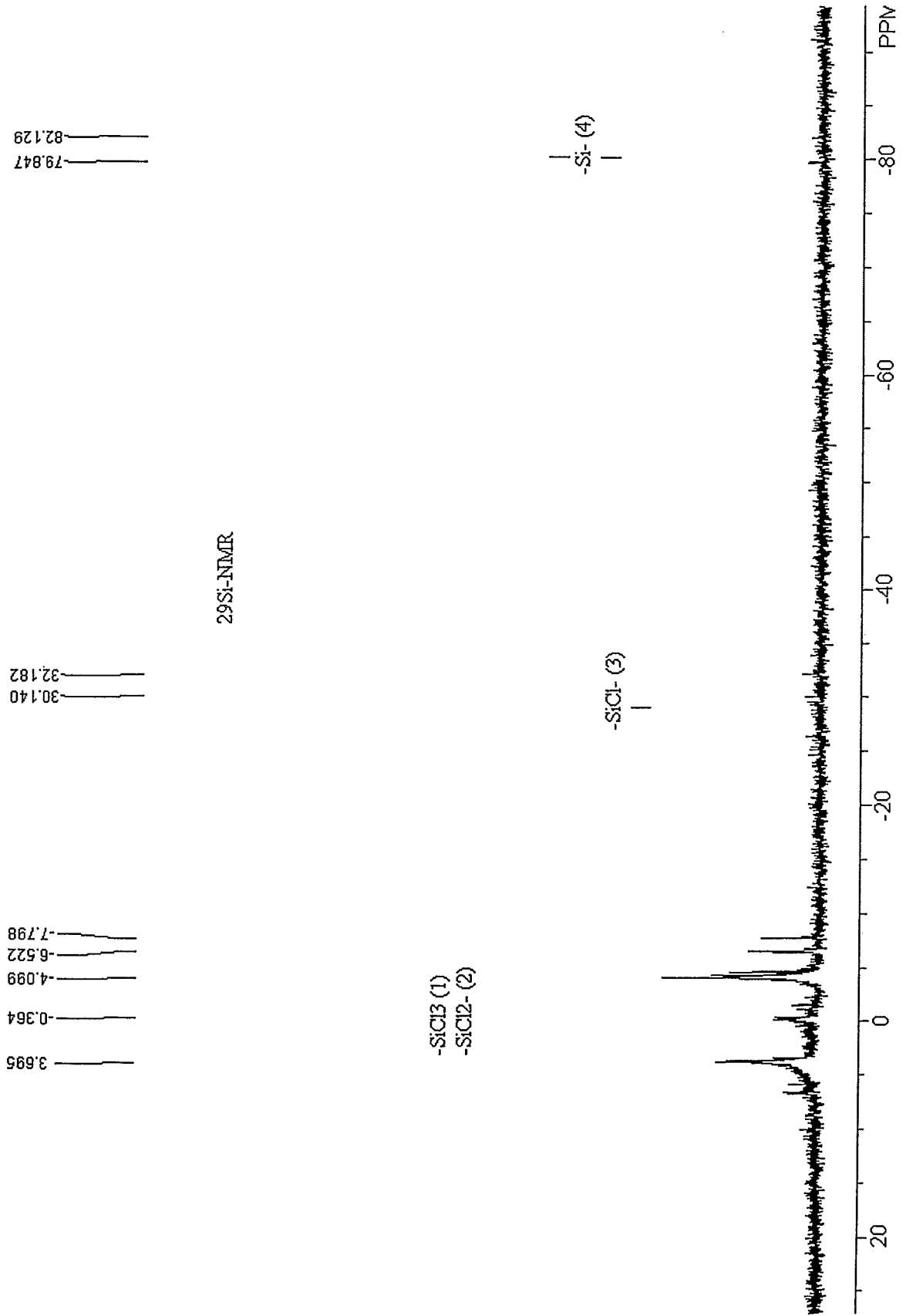


Fig. 2

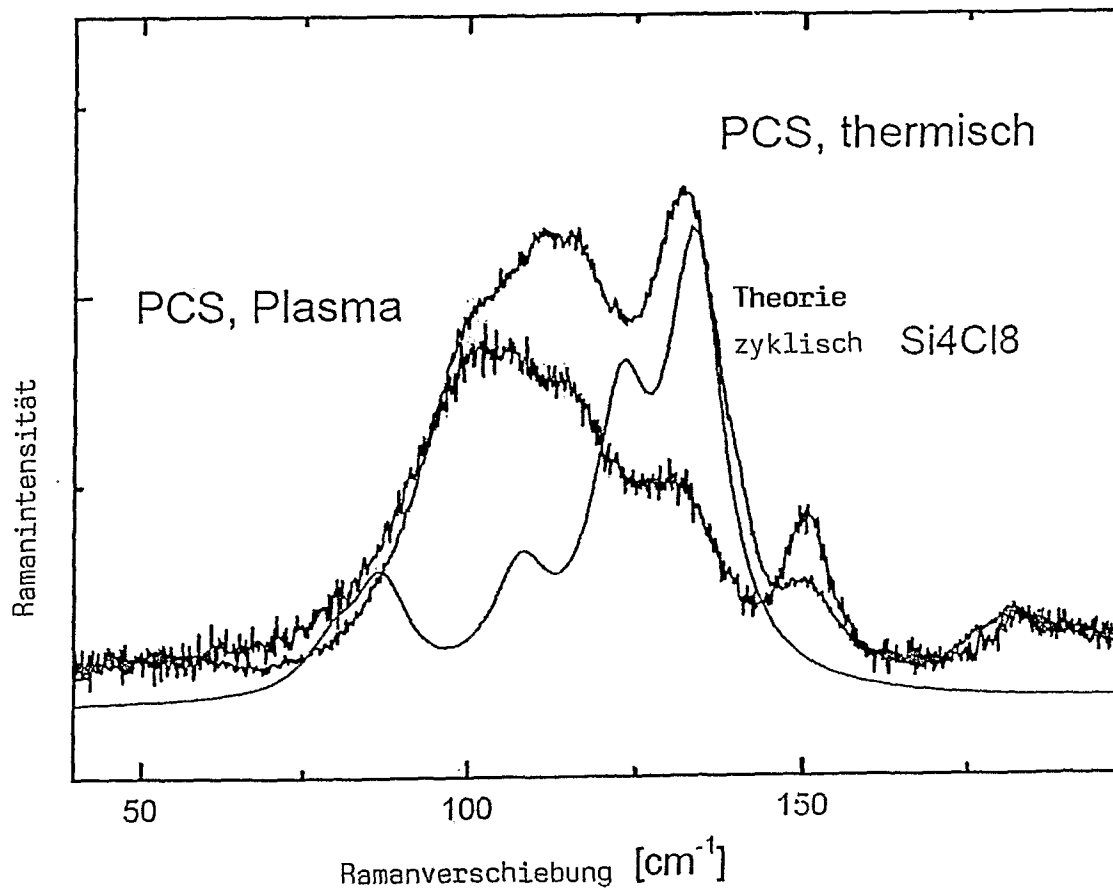


Fig.3

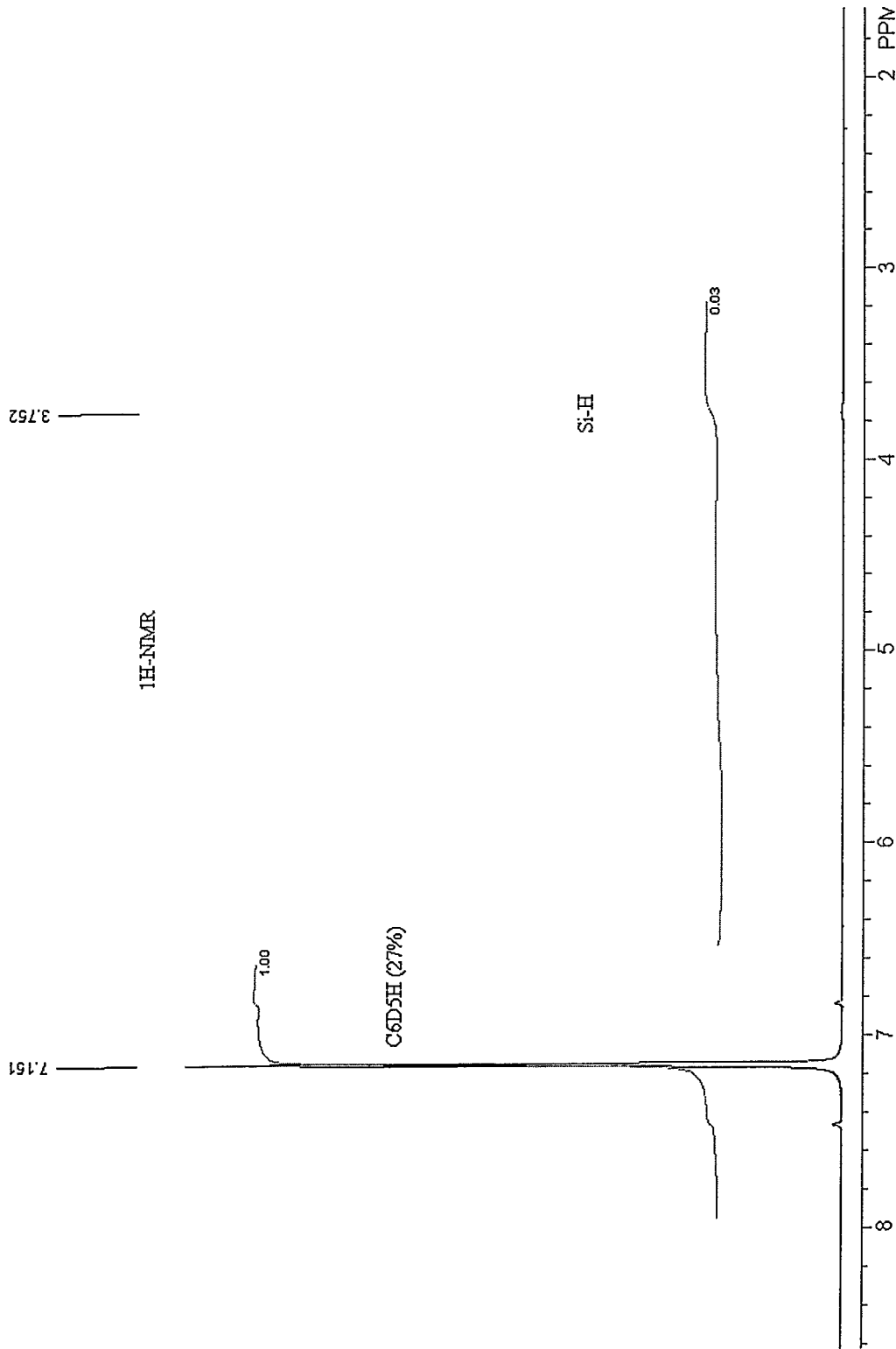


Fig. 4

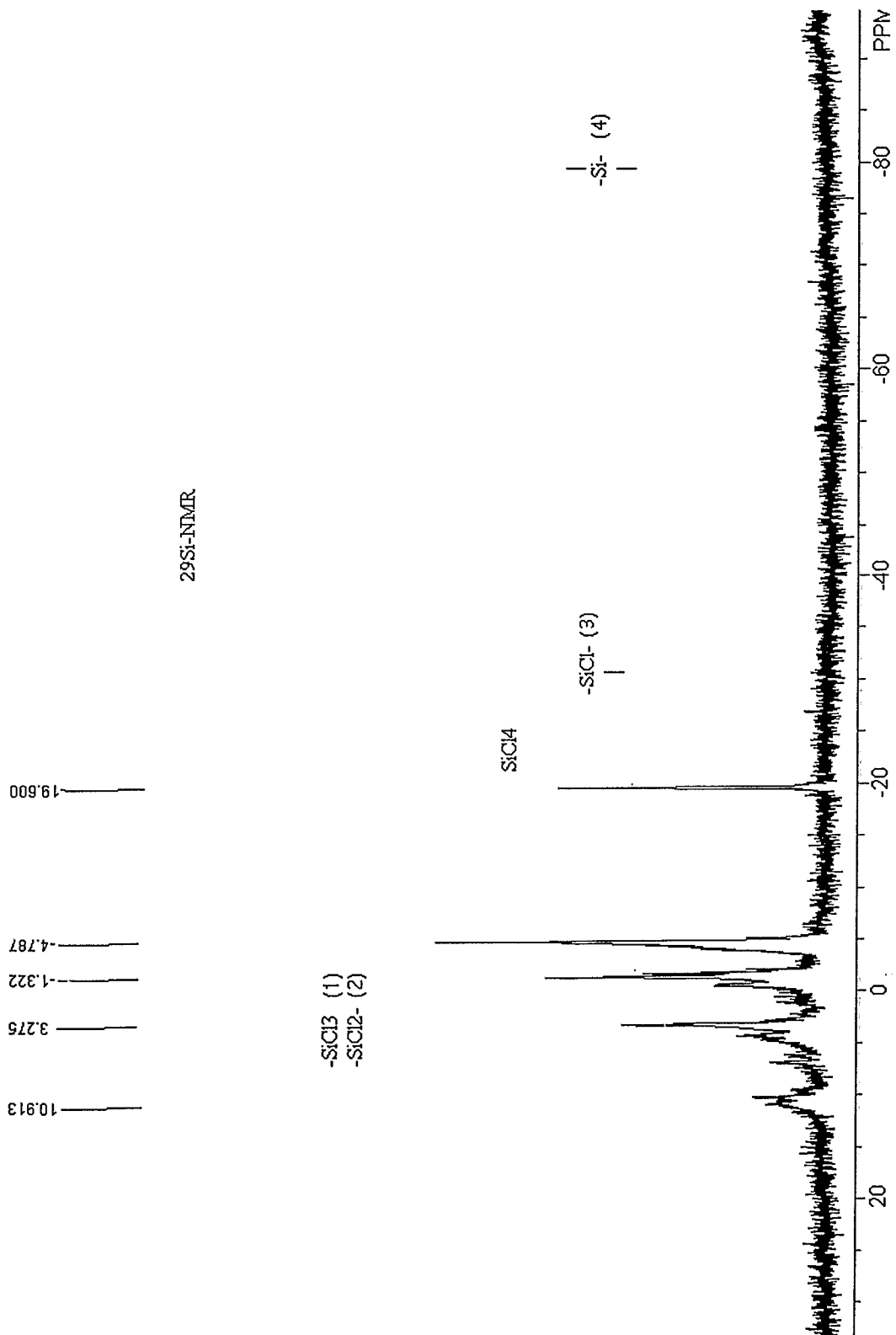


Fig. 5

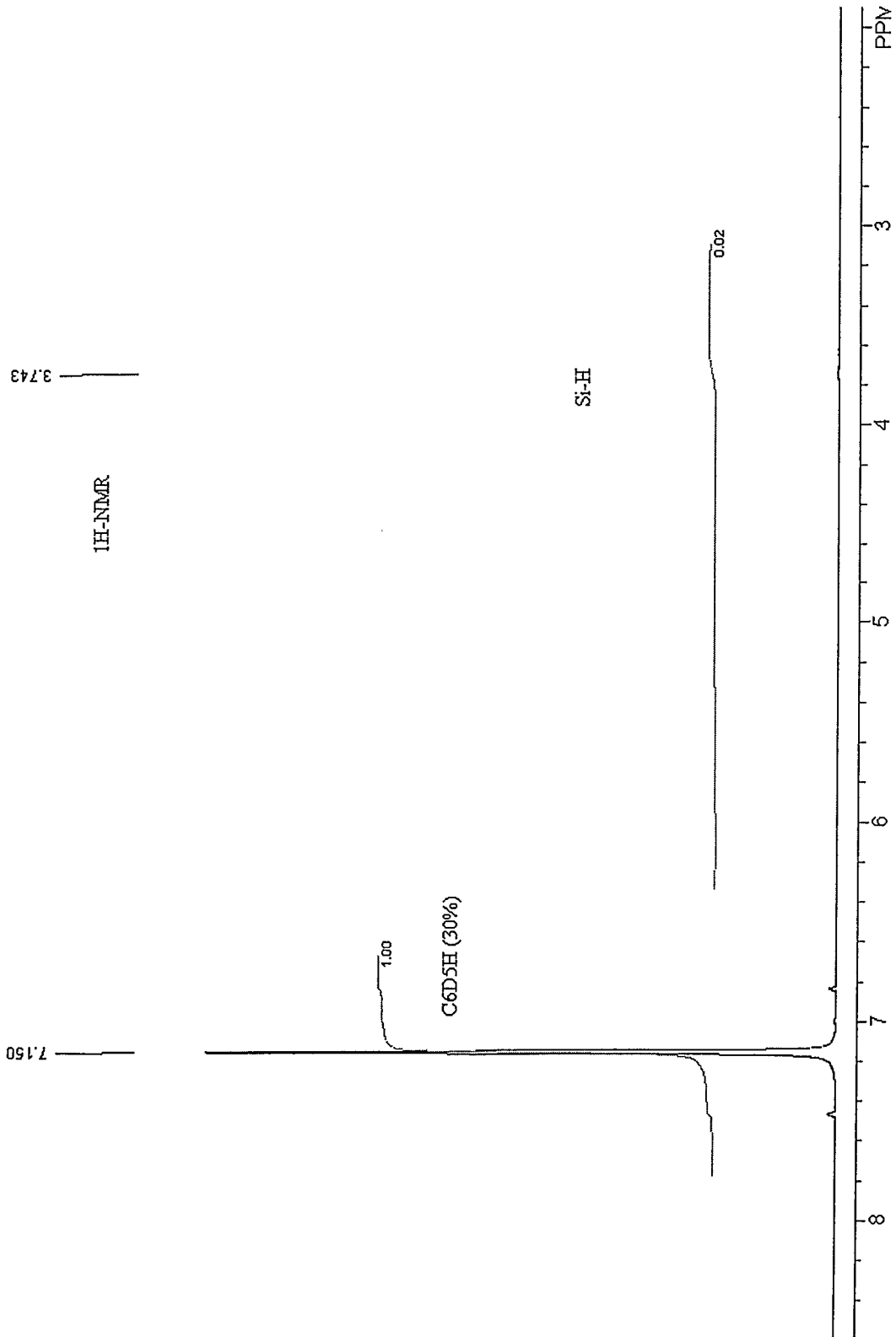


Fig. 6

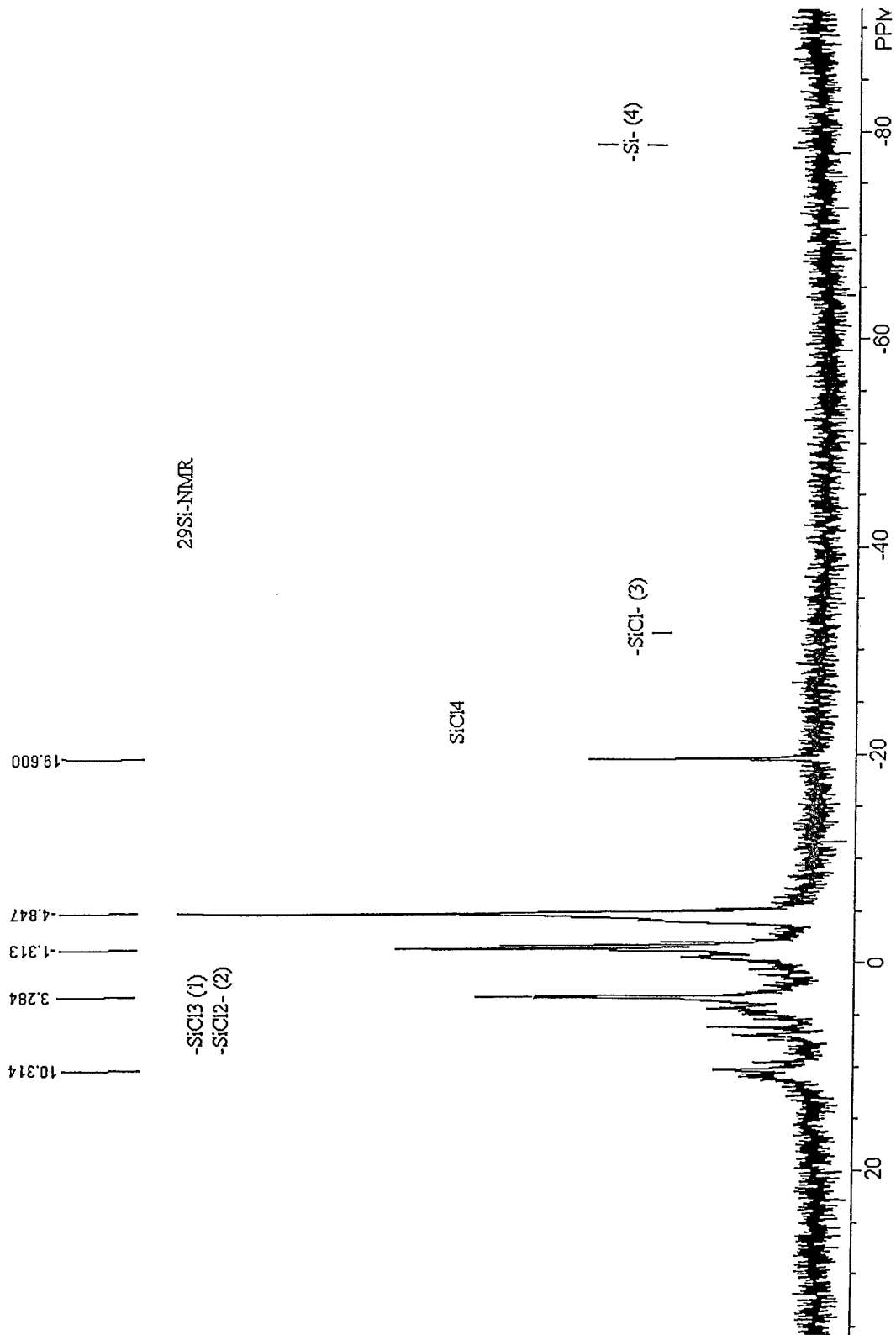


Fig. 7

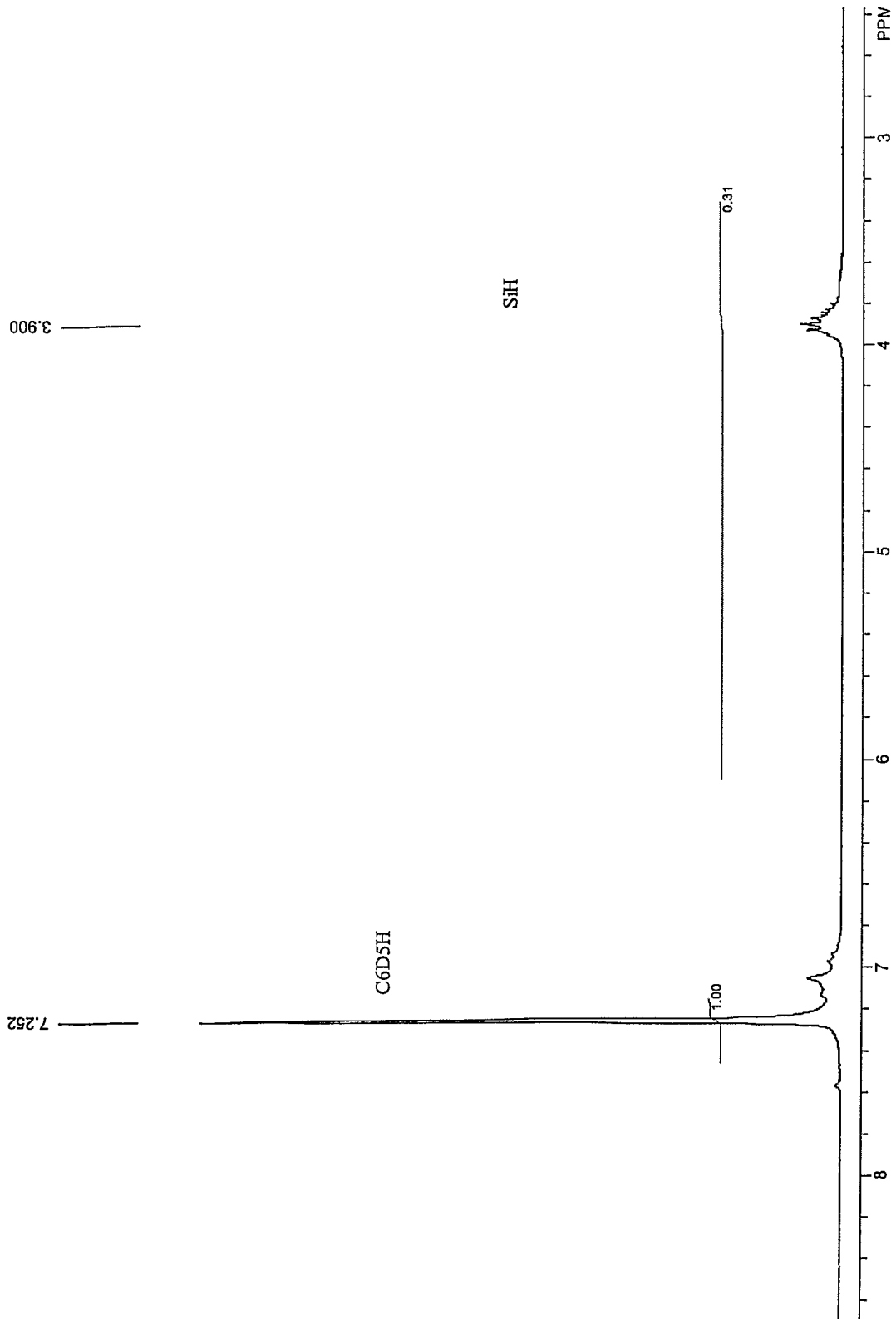


Fig. 8

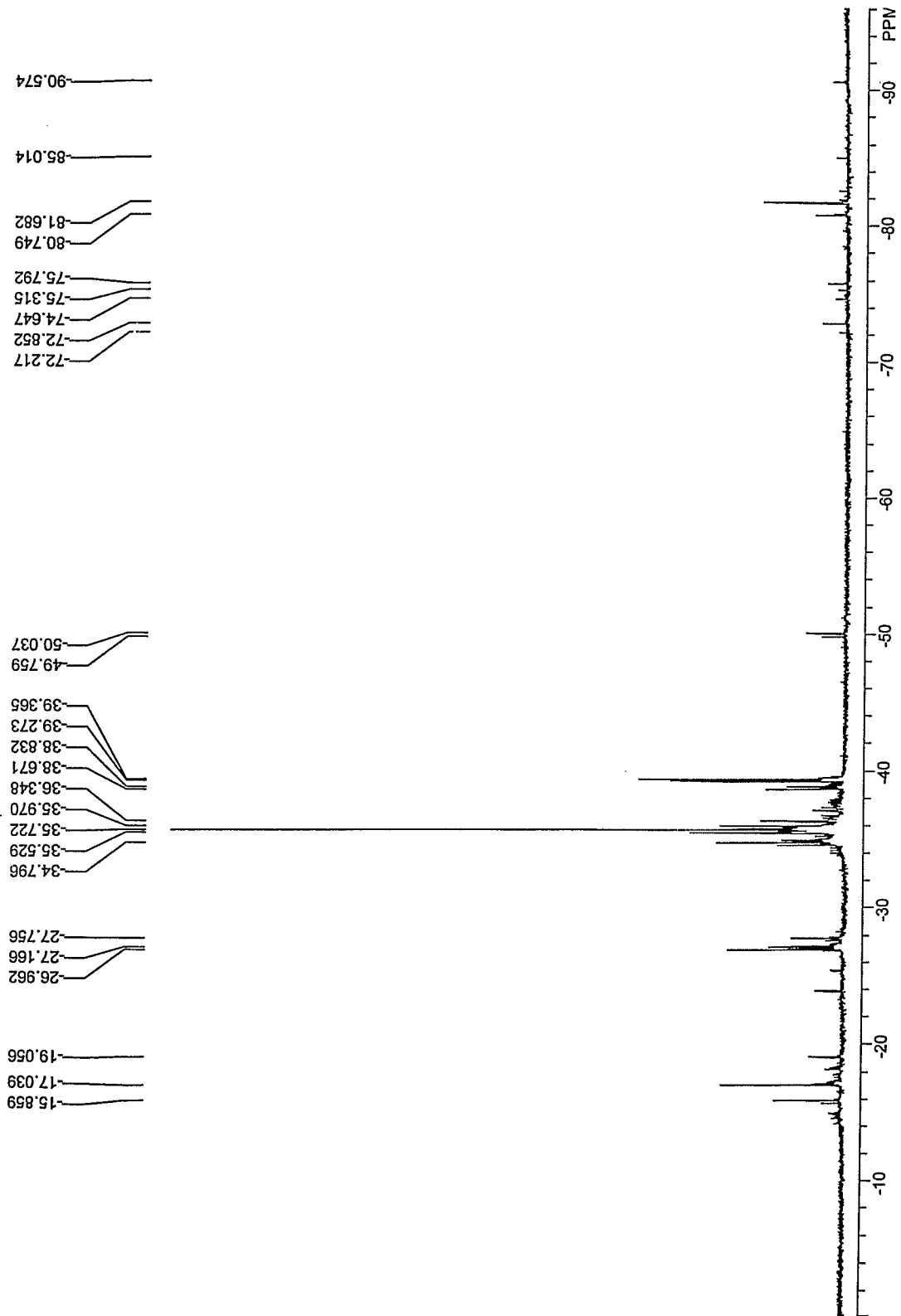


Fig. 9

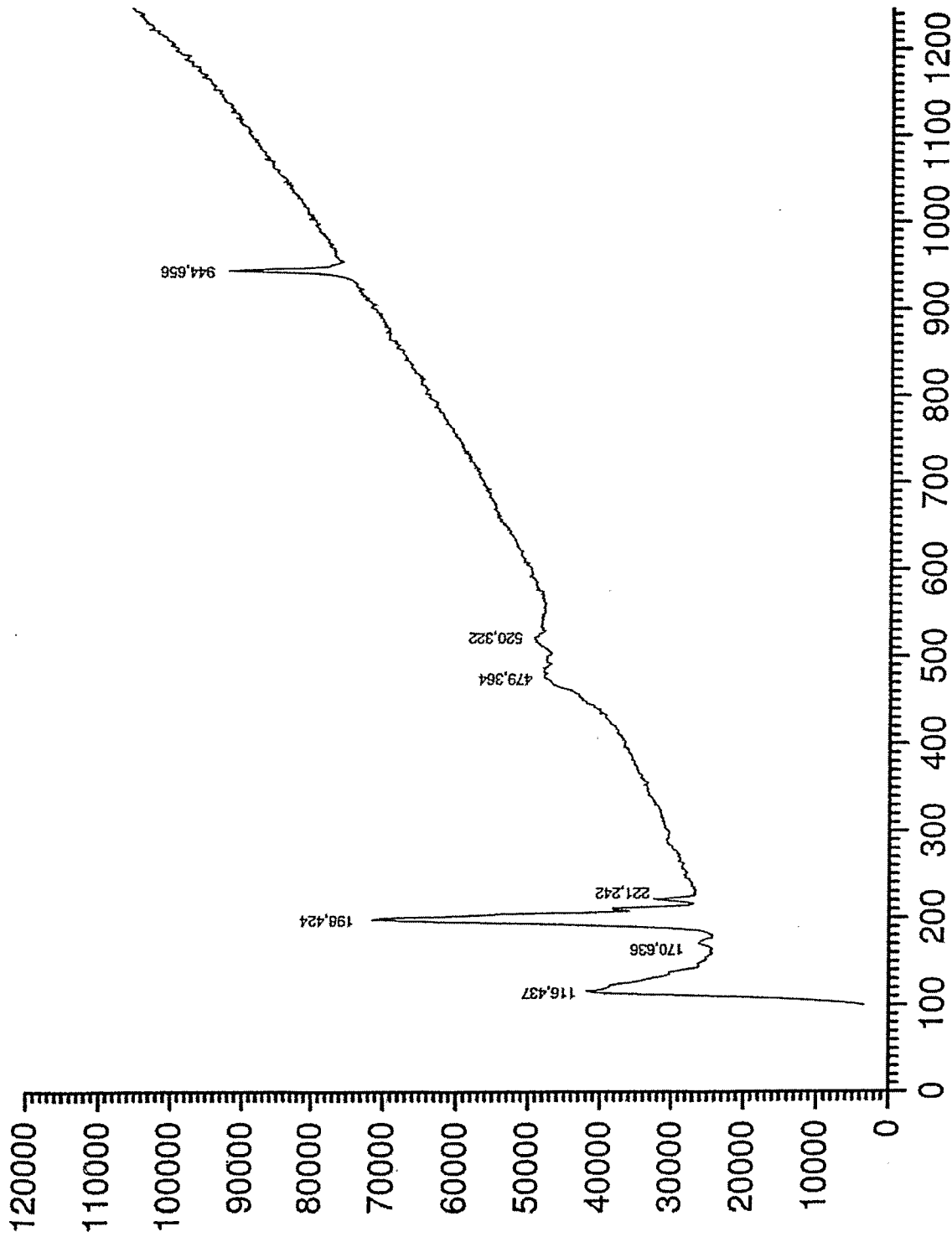


Fig. 10

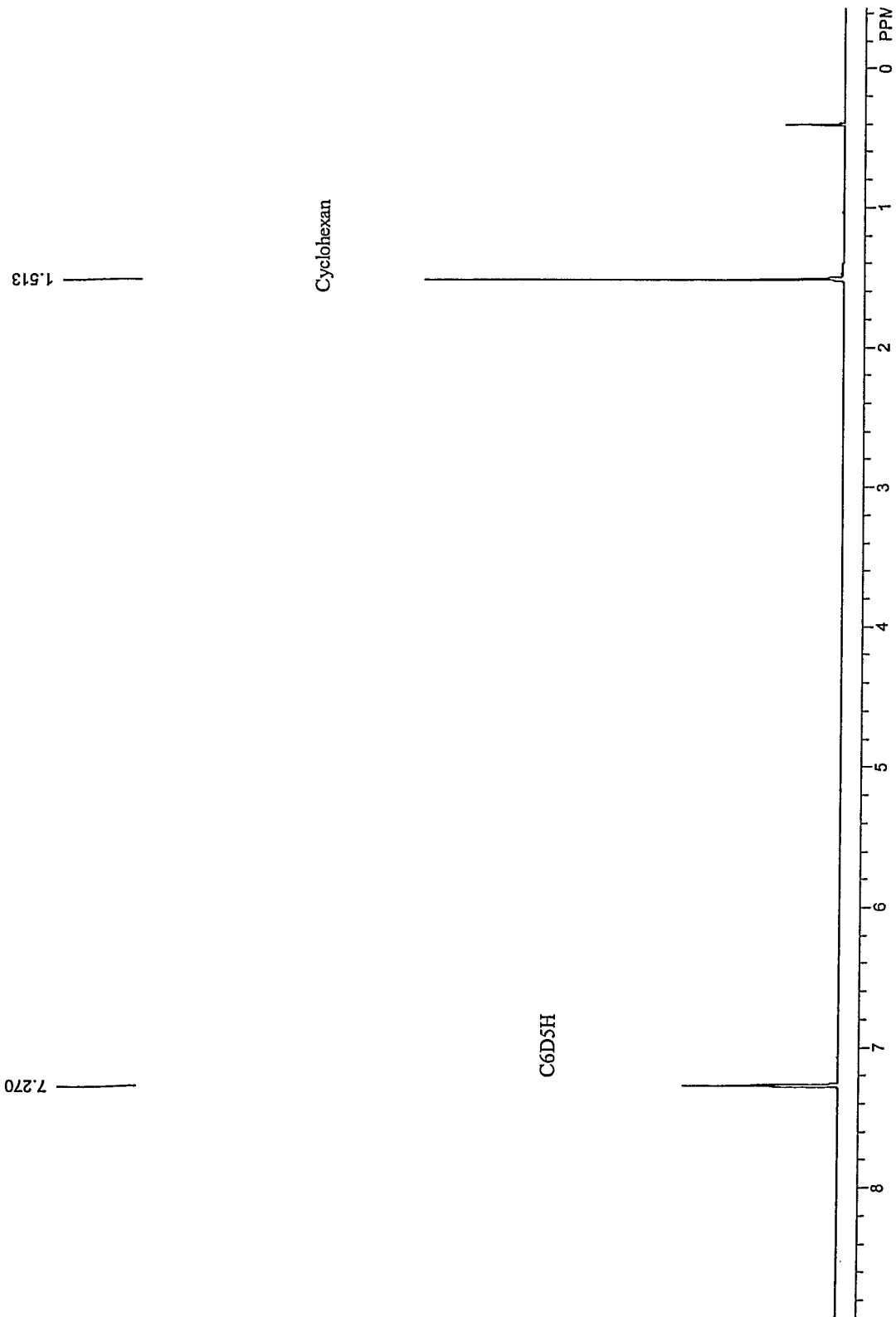


Fig. 11