

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 720 743**

51 Int. Cl.:

C08G 77/60 (2006.01)

C07F 7/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.10.2013 PCT/EP2013/072755**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.06.2014 WO14082815**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.10.2013 E 13785850 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.02.2019 EP 2925805**

54 Título: **Procedimiento para preparar hidridosilanos con contenido en carbono**

30 Prioridad:

27.11.2012 DE 102012221669

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

24.07.2019

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**TRAUT, STEPHAN;
WIEBER, STEPHAN;
PATZ, MATTHIAS;
CÖLLE, MICHAEL;
STÜGER, HARALD y
WALKNER, CHRISTOPH**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 720 743 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para preparar hidridosilanos con contenido en carbono

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar hidridosilanos con contenido en carbono, a su los propios hidridosilanos con contenido en carbono y a su uso.

5 Hidridosilanos o bien sus mezclas se describen en la bibliografía como posibles eductos para la producción de capas de silicio que, entre otros, encuentran aplicación en la industria de los semiconductores. En este caso, por hidridosilanos se han de entender compuestos que en esencia contienen únicamente átomos de silicio e hidrógeno. Los hidridosilanos pueden ser gaseosos, líquidos o sólidos y – en el caso de sólidos – son esencialmente solubles en disolventes, tales como tolueno o ciclohexano o en silanos líquidos, tal como ciclopentasilano. Como ejemplos se
10 pueden mencionar monosilano, disilano, trisilano, ciclopentasilano y neopentasilano. Los hidridosilanos con al menos tres o bien cuatro átomos de silicio pueden presentar una estructura lineal, ramificada o (eventualmente bi-/ (poli)-cíclica con enlaces Si-H y se pueden describir por las fórmulas genéricas respectivas Si_nH_{2n+2} (lineal o bien ramificada, con $n \geq 2$), Si_nH_{2n} (cíclica; con $n \geq 3$) o $Si_nH_{2(n-i)}$ (di- o bien poli-cíclica; $n \geq 4$; $i = \{\text{número de los ciclos}\}-1$).

15 En este caso, las capas de silicio pueden producirse, en principio, a través de diferentes procedimientos. De estos, sin embargo las técnicas de pulverización catódica tienen el inconveniente de que deben llevarse a cabo en alto vacío. Procesos de deposición en fase gaseosa, tales como, p. ej., CVD o PVD, tienen, además, el inconveniente de que i) en el caso de una realización térmica de la reacción requieren el empleo de temperaturas muy elevadas, o ii) en el caso de la incorporación de la energía necesaria para la descomposición del precursor en forma de radiación electromagnética requieren elevadas densidades de energía. En ambos casos, solo con una máxima complejidad de
20 aparatos es posible incorporar de manera preestablecida y unitaria la energía requerida para la descomposición del precursor. Dado que también los otros procedimientos para la producción de capas de silicio son desventajosos, por consiguiente las capas de silicio se forman preferiblemente a través de deposiciones a partir de la fase líquida.

25 En el caso de procedimientos en fase líquida de este tipo para la producción de capas de silicio, se aplican sobre el sustrato a revestir eductos líquidos (eventualmente que actúan como disolventes para otros aditivos y/o dopantes) o soluciones líquidas que contienen los eductos (por sí mismos líquidos o sólidos) (y eventualmente otros aditivos y/o dopantes) y a continuación se convierte térmicamente y/o con radiación electromagnética en una capa de silicio. Así, p. ej., el documento US 2008/0022897 A1 da a conocer composiciones de revestimiento con contenido en hidridosilano que presentan dopantes para la producción de películas semiconductoras finas.

30 Aun cuando, en principio, puedan emplearse muchos hidridosilanos para la producción de la capa de silicio, se ha demostrado que solo hidridosilanos superiores, es decir, hidridosilanos con al menos 10 átomos de silicio, o sus soluciones en el caso de revestimiento de sustratos habituales cubren bien su superficie, pueden conducir a capas homogéneas con pocos defectos. Por este motivo, son de interés procedimientos para la preparación de hidridosilanos superiores. Muchos hidridosilanos superiores se pueden preparar mediante la oligomerización de hidridosilanos inferiores. En el caso de una oligomerización de este tipo de hidridosilanos inferiores se constituye,
35 considerada de forma formal, una molécula de hidridosilano de elevado peso molecular a base de dos o más moléculas de hidridosilano inferiores después de la abstracción de hidrógeno y/o pequeños restos de hidridosilano.

40 Capas de silicio producidas a partir de hidridosilanos puros presentan, sin embargo, para aplicaciones de semiconductores, en particular para aplicaciones optoelectrónicas, a menudo todavía propiedades no satisfactorias. Así, sería deseable poder producir capas basadas en silicio con brechas energéticas ópticas grandes (que, en principio, son adecuadas para absorber radiación en células solares a lo largo de un amplio intervalo de longitudes de onda, es decir, un material de “brecha energética ancha”). También sería deseable producir capas basadas en silicio con un índice de refracción particularmente pequeño que permitan un acoplamiento óptico mejor de la radiación. Además, sería deseable poder producir capas basadas en silicio con una transmisión óptica particularmente buena.

45 El documento US 5.866.471 A da a conocer un procedimiento para producir capas finas de semiconductores, en las que, junto a soluciones de hidridosilanos también se empleen soluciones que presentan hidridosilanos alquilados. No se describen procedimientos generales para la preparación de los hidridosilanos alquilados. En los Ejemplos se da a conocer un procedimiento para la preparación de hidridosilanos alquilados, en el que se emplea sodio metálico. Sin embargo, esto tiene el inconveniente de que las sales resultantes tienen que ser separadas de manera compleja y como producto secundario pueden formarse compuestos de silano metalizados desventajosos.
50

El documento US 6.020.447 A da a conocer un procedimiento para la preparación de hidridosilanos alquilados, en el que un precursor de polisilano se hace reaccionar con un agente reductor, preferiblemente sodio, potasio, litio y sus

aleaciones. También en este caso resultan productos secundarios iónicos desventajosos y el agente reductor debe ser separado de manera compleja.

El documento US 5.700.400 A da a conocer, en el marco de un procedimiento para la preparación de un material semiconductor, un producto intermedio de una condensación deshidrogenante de mono-, di- o tri-silano eventualmente alquilado. La condensación tiene lugar, sin embargo, bajo la adición de un catalizador elegido de un metal o de un compuesto metálico de determinados grupos del Sistema Periódico. Sin embargo, estos catalizadores tienen inconvenientes. En particular, es desventajoso que su separación de la mezcla de reacción sea muy compleja, cuando particularmente tengan que generarse capas de silicio puras.

Con respecto al estado de la técnica expuesto, se plantea, por consiguiente, el problema de proporcionar un procedimiento para la preparación de hidridosilanos con contenido en carbono que evite los inconvenientes del estado de la técnica. En particular, es misión de la presente invención proporcionar un procedimiento para la preparación de hidridosilanos con contenido en carbono, en el que no tengan que separarse de manera compleja agentes reductores o catalizadores y en el que no se formen productos secundarios desventajosos.

Con ello, el problema planteado se resuelve de acuerdo con la invención mediante un procedimiento para la preparación de hidridosilanos con contenido en carbono, en el que

- un hidridosilano eventualmente impurificado con boro o fósforo,
 - exento de catalizador y agente reductor,
 - se hace reaccionar con al menos una fuente de carbono elegida de
 - carbosilanos, lineales o ramificados, de la fórmula genérica $\text{Si}_b\text{H}_{2b+2-y}\text{R}_y$ con $b \geq 2$, $1 \leq y \leq 2b+2$ y $\text{R} =$ -alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, -arilo $\text{C}_6\text{-C}_{10}$, -aralquilo $\text{C}_7\text{-C}_{14}$,
 - carbosilanos cíclicos de la fórmula genérica $\text{Si}_c\text{H}_{2c-y}\text{R}_y$ con $c \geq 3$, $1 \leq y \leq 2c$ y $\text{R} =$ -alquilo $\text{C}_2\text{-C}_{10}$, -arilo $\text{C}_6\text{-C}_{10}$, -aralquilo $\text{C}_7\text{-C}_{14}$,
 - hidrocarburos halogenados de la fórmula genérica $\text{C}_n\text{H}_{2n+2-y}\text{X}_y$ con $1 \leq n \leq 5$, $1 \leq y \leq 12$ y $\text{X} = \text{F}$, Cl , Br , I
 - carbenos de la fórmula genérica CRR' con R , R'
 - $=$ -H, -F, -Br, -I, -(ciclo)alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, -(ciclo)alqueno $\text{C}_2\text{-C}_{10}$, -arilo $\text{C}_6\text{-C}_{10}$, -(ciclo)heteroalquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, -heteroalqueno $\text{C}_2\text{-C}_{10}$, -heteroarilo $\text{C}_5\text{-C}_{10}$, -aralquilo $\text{C}_7\text{-C}_{14}$,
 - ORⁱⁱ con $\text{R}^{\text{ii}} =$ -alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, -(ciclo)alqueno $\text{C}_2\text{-C}_{10}$, -arilo $\text{C}_6\text{-C}_{10}$,
 - NRⁱⁱⁱ₂ con $\text{R}^{\text{iii}} =$ -alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, -(ciclo)alqueno $\text{C}_2\text{-C}_{10}$, -arilo $\text{C}_6\text{-C}_{10}$,
 - Si_nR^{iv}_{n+1} con $\text{R}^{\text{iv}} =$ -H, -(ciclo)alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, -(ciclo)alqueno $\text{C}_2\text{-C}_{10}$, -arilo $\text{C}_6\text{-C}_{10}$,
 - (CO)-R^v con $\text{R}^{\text{v}} =$ -H, -(ciclo)alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, -(ciclo)alqueno $\text{C}_2\text{-C}_{10}$, -arilo $\text{C}_6\text{-C}_{10}$,
 - (CO)-OR^{vi} con $\text{R}^{\text{vi}} =$ -H, -(ciclo)alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, -(ciclo)alqueno $\text{C}_2\text{-C}_{10}$, -arilo $\text{C}_6\text{-C}_{10}$, -CN, -NC,
 - SR^{vii} con $\text{R}^{\text{vii}} =$ -H, -(ciclo)alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, -(ciclo)alqueno $\text{C}_2\text{-C}_{10}$, -arilo $\text{C}_6\text{-C}_{10}$,
 - S(O)₂R^{viii} con $\text{R}^{\text{viii}} =$ -H, -(ciclo)alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, -(ciclo)alqueno $\text{C}_2\text{-C}_{10}$, -arilo $\text{C}_6\text{-C}_{10}$,
 - P(R^x)₂ con $\text{R}^{\text{x}} =$ -H, -(ciclo)alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, -(ciclo)alqueno $\text{C}_2\text{-C}_{10}$, -arilo $\text{C}_6\text{-C}_{10}$
- o
- en donde R y R' juntos representan un radical puenteante bidentado elegido de
- $=$ (ciclo)alquilo $\text{C}_3\text{-C}_{20}$, $=$ (ciclo)alqueno $\text{C}_3\text{-C}_{20}$, $=$ (ciclo)heteroalquilo $\text{C}_3\text{-C}_{20}$,
 - $=$ heteroalqueno $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ y $=$ (hetero)aralquilo $\text{C}_6\text{-C}_{14}$,
 - análogos de carbene, en particular, CO y CN,
 - alquilazidas de la fórmula genérica $\text{N}_3\text{R}^{\text{x}}$ con $\text{R}^{\text{x}} =$ -(ciclo)alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, -(ciclo)alqueno $\text{C}_2\text{-C}_{10}$, -arilo $\text{C}_6\text{-C}_{10}$, -(ciclo)heteroalquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, -heteroalqueno $\text{C}_2\text{-C}_{10}$, -heteroarilo $\text{C}_5\text{-C}_{10}$, -aralquilo $\text{C}_7\text{-C}_{14}$,
 - diazometano H_2CN_2
 - sulfato de dimetilo $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_4\text{S}$
 - o alcoholes de la fórmula genérica HOR^{xi} con $\text{R}^{\text{xi}} =$ -(ciclo)alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, -(ciclo)alqueno $\text{C}_2\text{-C}_{10}$, -arilo $\text{C}_6\text{-C}_{10}$, -(ciclo)heteroalquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, -heteroalqueno $\text{C}_2\text{-C}_{10}$, -heteroarilo $\text{C}_5\text{-C}_{10}$, -aralquilo $\text{C}_7\text{-C}_{14}$.

En el caso de los hidridosilanos a emplear como educto se trata de compuestos que contienen esencialmente solo átomos de silicio e hidrógeno. En una pequeña proporción pueden presentar átomos de dopantes, en particular boro o fósforo. Hidridosilanos empleables de manera preferida cumplen la fórmula genérica $\text{Si}_n(\text{BH})_x(\text{PH})_y\text{H}_{2n+2}$ con $n = 3 - 10$, $x = 0$ o 1 e $y = 0$ o 1 , con la condición de que al menos uno de los parámetros x o $y = 0$. En el caso de estos compuestos se trata de hidridosilanos eventualmente impurificados con boro o fósforo que pueden ser lineales o ramificados. Particularmente bien adecuados son hidridosilanos de la fórmula genérica $\text{Si}_n(\text{BH})_x\text{H}_{2n+2}$ con $n = 3 - 10$, $x = 0$ o 1 . De manera muy particularmente buena, el procedimiento de acuerdo con la invención se puede llevar a cabo con hidridosilanos de la fórmula genérica $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ con $n = 3 - 10$. Compuestos correspondientes son

hidridosilanos lineales o ramificados. Muy particularmente preferidos son los hidridosilanos $\text{SiH}(\text{SiH}_3)_3$, $\text{Si}(\text{SiH}_3)_4$ y $\text{Si}(\text{SiH}_3)_3(\text{SiH}_2\text{SiH}_3)$.

5 En el caso de la oligomerización de los hidridosilanos en presencia de la fuente de carbono tiene lugar una formación de oligómeros de hidridosilano con contenido en carbono de mayor peso molecular en comparación con los hidridosilanos empleados. Estos oligómeros presentan una estructura ramificada, en virtud de la ruptura efectuada del enlace y de la subsiguiente recombinación de los hidridosilanos empleados y, eventualmente, también de las fuentes de carbono en la síntesis.

10 El procedimiento de acuerdo con la invención tiene, además, la ventaja de que se pueden preparar oligómeros con una distribución particularmente homogénea de los átomos de carbono y silicio y, como consecuencia de ello, también con estas capas con contenido en silicio con una distribución particularmente homogénea de estos átomos. Además, el procedimiento de acuerdo con la invención tiene la ventaja de que también se pueden ajustar bien pequeñas concentraciones de carbono en el oligómero.

15 El procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo de forma exenta de catalizador y de agente reductor, es decir, sin la presencia de agentes reductores (en particular, sin la presencia de metales alcalinos o alcalinotérreos elementales) y sin la presencia de compuestos que catalizarían la oligomerización para dar el hidridosilano con contenido en carbono (en particular, sin la presencia de metales de transición, lantánidos, compuestos de metales de transición o compuestos de lantánidos).

20 El procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo con al menos una fuente de carbono. Por consiguiente, el hidridosilano eventualmente impurificado con boro o fósforo puede hacerse reaccionar con una o varias fuentes de carbono. Preferiblemente, dado que esto conduce a hidridosilanos con contenido en carbono particularmente bueno, el procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo de manera que el hidridosilano, eventualmente impurificado con boro o fósforo, se hace reaccionar con una fuente de carbono. Las fuentes de carbono se eligen de determinados carbosilanos lineales, ramificados y cíclicos explicados con mayor detalle en lo que sigue, hidrocarburos halogenados, carbenos, alquilazidas, alcoholes, así como los compuestos diazometano y sulfato de dimetilo. La forma en que se pueden preparar estos compuestos es en este caso conocida por el experto en la materia.

30 Como fuentes de carbono pueden emplearse carbosilanos lineales o ramificados de la fórmula genérica $\text{Si}_b\text{H}_{2b+2-y}\text{R}_y$ con $b \geq 2$, $1 \leq y \leq 2b+2$ y $\text{R} =$ alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, arilo $\text{C}_6\text{-C}_{10}$, aralquilo $\text{C}_7\text{-C}_{14}$. Por radicales "alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ " se han de entender en este caso aquí y en lo que sigue radicales con 1 a 10 átomos de carbono. De manera correspondiente, radicales "arilo $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ " presentan 6 a 10 átomos de carbono y radicales "aralquilo $\text{C}_7\text{-C}_{14}$ " presentan 7 a 14 átomos de carbono. Un prefijo " $\text{C}_x\text{-C}_y$ " designa, por consiguiente, siempre aquí y en lo que sigue el valor mínimo x y el valor máximo y de los carbonos para el radical preferido designado con mayor precisión en lo que sigue. Todos los radicales alquilo pueden presentarse de forma lineal o también ramificada. Además, todos los radicales alquilo, arilo y aralquilo pueden portar sustituyentes. En particular, todos los radicales alquilo, arilo y aralquilo pueden estar halogenados. Los carbosilanos lineales o ramificados, empleables como fuente de carbono, pueden presentar exclusivamente radicales con contenido en carbono (y , por consiguiente, pueden ser carbosilanos "puros") o presentar junto a estos, además también átomos de hidrógeno unidos directamente al silicio (y , por consiguiente, pueden ser hidrido-carbosilanos). Se prefieren hidrido-carbosilanos lineales o ramificados de la fórmula genérica $\text{Si}_b\text{H}_{2b+2-y}\text{R}_y$ con $b = 2 - 20$, $y = 1$ a $2b+1$ y $\text{R} =$ alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, arilo $\text{C}_6\text{-C}_{10}$, aralquilo $\text{C}_7\text{-C}_{14}$, con los cuales resulta una mayor reactividad en comparación con carbosilanos lineales o ramificados "puros", y con los cuales se puede alcanzar también junto a ello una distribución más homogénea del carbono en el oligómero.

45 Como fuentes de carbono pueden emplearse también carbosilanos cíclicos de la fórmula genérica $\text{Si}_c\text{H}_{2c-y}\text{R}_y$ con $c \geq 3$, $1 \leq y \leq 2c$ y $\text{R} =$ alquilo $\text{C}_2\text{-C}_{10}$, arilo $\text{C}_6\text{-C}_{10}$, aralquilo $\text{C}_7\text{-C}_{14}$. Todos los radicales alquilo pueden presentarse de forma lineal o también ramificada. Además, todos los radicales alquilo, arilo y aralquilo pueden portar sustituyentes. En particular, todos los radicales alquilo, arilo y aralquilo pueden estar halogenados. Los carbosilanos cíclicos empleables como fuente de carbono pueden presentar exclusivamente radicales con contenido en carbono (y , por consiguiente, pueden ser carbosilanos "puros") o junto a estos pueden presentar también, además, átomos de hidrógeno directamente unidos a silicio (y , por consiguiente, pueden ser hidrido-carbosilanos). Se prefieren carbosilanos cíclicos con contenido en hidrógeno de la fórmula genérica $\text{Si}_c\text{H}_{2c-y}\text{R}_y$ con $c = 3 - 20$, $y = 1 - (2c-1)$ y $\text{R} =$ alquilo $\text{C}_2\text{-C}_{10}$, arilo $\text{C}_6\text{-C}_{10}$, aralquilo $\text{C}_7\text{-C}_{14}$, con los cuales resulta una mayor reactividad en comparación con carbosilanos cíclicos "puros" y con los cuales se puede alcanzar una distribución más homogénea del carbono en el oligómero.

50 Como fuente de carbono pueden emplearse también hidrocarburos halogenados de la fórmula genérica $\text{C}_n\text{H}_{2n+2-y}\text{X}_y$, con $1 \leq n \leq 5$, $1 \leq y \leq 12$ y $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$. Más preferiblemente, se emplean compuestos halogenados de la fórmula

genérica $\text{CH}_{4-y}\text{X}_y$ con $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ e $y = 1 - 3$. De manera particularmente preferida se emplean bromoformo, dibromoetano, bromometano, cloroformo y diclorometano.

5 Como fuentes de carbono pueden emplearse también carbenos de la fórmula genérica CRR' con $\text{R}, \text{R}' = -\text{H}, -\text{F}, -\text{Br}, -\text{I}, -(\text{ciclo})\text{alquilo } \text{C}_1-\text{C}_{10}, -(\text{ciclo})\text{alqueno } \text{C}_2-\text{C}_{10}, -\text{arilo } \text{C}_6-\text{C}_{10}, -(\text{ciclo})\text{heteroalquilo } \text{C}_1-\text{C}_{10}, -(\text{ciclo})\text{heteroalqueno } \text{C}_2-\text{C}_{10}, -\text{heteroarilo } \text{C}_5-\text{C}_{10}, -\text{aralquilo } \text{C}_7-\text{C}_{14}, -\text{OR}''$ (con $\text{R}'' = -(\text{ciclo})\text{alquilo } \text{C}_1-\text{C}_{10}, -(\text{ciclo})\text{alqueno } \text{C}_2-\text{C}_{10}, -\text{arilo } \text{C}_6-\text{C}_{10}$), $-\text{NR}'''_2$ (con $\text{R}''' = -(\text{ciclo})\text{alquilo } \text{C}_1-\text{C}_{10}, -(\text{ciclo})\text{alqueno } \text{C}_2-\text{C}_{10}, -\text{arilo } \text{C}_6-\text{C}_{10}$), $-\text{Si}_n\text{R}^{\text{IV}}_{n+1}$ (con $\text{R}^{\text{IV}} = -\text{H}, -(\text{ciclo})\text{alquilo } \text{C}_1-\text{C}_{10}, -(\text{ciclo})\text{alqueno } \text{C}_2-\text{C}_{10}, -\text{arilo } \text{C}_6-\text{C}_{10}$), $-(\text{CO})-\text{R}^{\text{V}}$ (con $\text{R}^{\text{V}} = -\text{H}, -(\text{ciclo})\text{alquilo } \text{C}_1-\text{C}_{10}, -(\text{ciclo})\text{alqueno } \text{C}_2-\text{C}_{10}, -\text{arilo } \text{C}_6-\text{C}_{10}$), $-(\text{CO})-\text{OR}^{\text{VI}}$ (con $\text{R}^{\text{VI}} = -\text{H}, -(\text{ciclo})\text{alquilo } \text{C}_1-\text{C}_{10}, -(\text{ciclo})\text{alqueno } \text{C}_2-\text{C}_{10}, -\text{arilo } \text{C}_6-\text{C}_{10}$), $-\text{CN}, -\text{NC}, -\text{SR}^{\text{VII}}$ (con $\text{R}^{\text{VII}} = -\text{H}, -(\text{ciclo})\text{alquilo } \text{C}_1-\text{C}_{10}, -(\text{ciclo})\text{alqueno } \text{C}_2-\text{C}_{10}, -\text{arilo } \text{C}_6-\text{C}_{10}$), $-\text{S}(\text{O})_2\text{R}^{\text{VIII}}$ (con $\text{R}^{\text{VIII}} = -\text{H}, -(\text{ciclo})\text{alquilo } \text{C}_1-\text{C}_{10}, -(\text{ciclo})\text{alqueno } \text{C}_2-\text{C}_{10}, -\text{arilo } \text{C}_6-\text{C}_{10}$), $-\text{P}(\text{R}^{\text{IX}})_2$ (con $\text{R}^{\text{IX}} = -\text{H}, -(\text{ciclo})\text{alquilo } \text{C}_1-\text{C}_{10}, -(\text{ciclo})\text{alqueno } \text{C}_2-\text{C}_{10}, -\text{arilo } \text{C}_6-\text{C}_{10}$). También pueden emplearse carbenos de la fórmula genérica CRR' , en los que R y R' juntos representan un radical puenteante bidentado, elegido de $=(\text{ciclo})\text{alquilo } \text{C}_3-\text{C}_{20}, =(\text{ciclo})\text{alqueno } \text{C}_3-\text{C}_{20}, =(\text{ciclo})\text{heteroalquilo } \text{C}_3-\text{C}_{20}, =(\text{ciclo})\text{heteroalqueno } \text{C}_3-\text{C}_{20}$ o $=(\text{hetero})\text{aralquilo } \text{C}_6-\text{C}_{14}$. Todos los radicales alquilo, alqueno, heteroalquilo y heteroalqueno pueden presentarse en forma lineal o también ramificada. Además, todos los radicales alquilo, alqueno, arilo, heteroalquilo, heteroalqueno, heteroarilo y aralquilo pueden portar sustituyentes en posiciones individuales, en varias o en todas (en particular: en átomos de carbono y átomos de nitrógeno). En particular, posiciones individuales, varias o todas de estas posiciones pueden estar halogenadas o sustituidas con radicales alquilo C_3-C_6 . Resultados particularmente buenos pueden alcanzarse con carbenos de la fórmula genérica CRR' , en los que R y $\text{R}' = -(\text{ciclo})\text{alquilo } \text{C}_4-\text{C}_{10}, -(\text{ciclo})\text{alqueno } \text{C}_4-\text{C}_{10}, -\text{arilo } \text{C}_4-\text{C}_{10}, -(\text{ciclo})\text{heteroalquilo } \text{C}_4-\text{C}_{10}, -\text{heteroalqueno } \text{C}_4-\text{C}_{10}, -\text{heteroarilo } \text{C}_5-\text{C}_{10}, -\text{aralquilo } \text{C}_7-\text{C}_{14}$ o los que R y R' juntos representan un radical puenteante bidentado elegido de $=(\text{ciclo})\text{alquilo } \text{C}_4-\text{C}_{10}, =(\text{ciclo})\text{alqueno } \text{C}_4-\text{C}_{10}, =(\text{ciclo})\text{heteroalquilo } \text{C}_4-\text{C}_{10}, =(\text{ciclo})\text{heteroalqueno } \text{C}_4-\text{C}_{10}$ o $=(\text{hetero})\text{aralquilo } \text{C}_6-\text{C}_{10}$.

25 Como fuentes de carbono pueden emplearse asimismo alquilazidas de la fórmula genérica $\text{N}_3\text{R}^{\text{X}}$ con $\text{R}^{\text{X}} = -(\text{ciclo})\text{alquilo } \text{C}_1-\text{C}_{10}, -(\text{ciclo})\text{alqueno } \text{C}_2-\text{C}_{10}, -\text{arilo } \text{C}_6-\text{C}_{10}, -(\text{ciclo})\text{heteroalquilo } \text{C}_1-\text{C}_{10}, -(\text{ciclo})\text{heteroalqueno } \text{C}_2-\text{C}_{10}, -\text{heteroarilo } \text{C}_5-\text{C}_{10}, -\text{aralquilo } \text{C}_7-\text{C}_{14}$, los compuestos diazometano H_2CN_2 , sulfato de dimetilo $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_4\text{S}$, así como alcoholes de la fórmula genérica HOR^{XI} con $\text{R}^{\text{XI}} = -(\text{ciclo})\text{alquilo } \text{C}_1-\text{C}_{10}, -(\text{ciclo})\text{alqueno } \text{C}_2-\text{C}_{10}, -\text{arilo } \text{C}_6-\text{C}_{10}, -(\text{ciclo})\text{heteroalquilo } \text{C}_1-\text{C}_{10}, -(\text{ciclo})\text{heteroalqueno } \text{C}_2-\text{C}_{10}, -\text{heteroarilo } \text{C}_5-\text{C}_{10}, -\text{aralquilo } \text{C}_7-\text{C}_{14}$.

30 Ventajas que pueden resultar para las mencionadas fuentes de carbono con respecto a otras fuentes de carbono mencionadas son que conducen particularmente bien (es decir, en particular de manera particularmente rápida, en un rendimiento particularmente elevado a productos particularmente homogéneos). También algunas fuentes de carbono pueden ser particularmente bien adecuadas en comparación con otras fuentes de carbono de la misma clase de compuestos para la reacción a catalizar.

35 Además, el procedimiento de acuerdo con la invención se puede llevar a cabo de manera particularmente bien cuando el hidridosilano presente la fórmula genérica $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ con $n = 3 - 10$. De manera más preferida, la reacción exenta de catalizador y agente reductor tiene lugar con la al menos una fuente de carbono en presencia de al menos un compuesto de hidridosilano adicional con un peso molecular medio ponderal de al menos 500 g/mol.

40 Hidridosilanos impurificados con boro o fósforo particularmente buenos se pueden preparar a partir de hidridosilanos de la fórmula $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ con $n = 3 - 10$, una fuente de carbono y al menos un dopante elegido de $\text{AlMe}_3, \text{AlCl}_3, \text{BCl}_3, \text{BF}_3, \text{diborano } (\text{B}_2\text{H}_6), \text{BH}_3:\text{THF}, \text{BEt}_3, \text{BMe}_3, \text{PH}_3$ y P_4 . Dopantes empleables de manera particularmente preferida son $\text{B}_2\text{H}_6, \text{BH}_3:\text{THF}$ y P_4 que conducen a un dopaje particularmente bueno y que, además, tienen la ventaja de aumentar la conductividad eléctrica oscura. Estos oligómeros son, en función de su formación a partir de tres eductos, particularmente homogéneos en relación con la distribución de sus átomos de silicio, carbono y dopante y, como consecuencia de ello, conducen a capas particularmente homogéneas con propiedades eléctricas particularmente buenas.

45 La fuente de carbono presenta preferiblemente un peso molecular medio ponderal de 300 a 4.000 g/mol (medido en ciclooctano frente a polibutadieno). Estos pesos moleculares medios ponderales de la fuente de carbono evitan de manera particularmente bien una pérdida unilateral de silicio o carbono en el caso de la oligomerización y conversión.

50 El procedimiento de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo asimismo en presencia de un ácido de Lewis. Sin embargo, preferiblemente no está presente ácido de Lewis alguno.

Preferiblemente, la reacción para dar el oligómero de hidridosilano con contenido en carbono se lleva a cabo térmicamente y/o con irradiación electromagnética (en particular, con radiación IR, VIS o UV). En el caso de un tratamiento térmico, la mezcla de reacción se calienta en este caso preferiblemente a una temperatura de 30 a 235 °C. Estas temperaturas pueden ajustarse con medios que son conocidos por el experto en la materia. Por irradiación

5 UV se entiende, además, la irradiación con radiación electromagnética con longitudes de onda de 120 a 380 nm. Por radiación VIS se ha de entender la irradiación con radiación electromagnética con longitudes de onda de 380 a 750 nm. Finalmente, por irradiación IR se ha de entender la irradiación con radiación electromagnética con longitudes de onda de 750 nm a 1 mm. Una radiación correspondiente puede generarse con medios que son conocidos por el experto en la materia. Preferiblemente, la reacción para dar el oligómero se lleva a cabo térmicamente o con radiación UV. Tiempos de reacción preferidos oscilan, además, entre 0,1 y 12 h.

10 La reacción puede tener lugar en presencia o ausencia de un disolvente. Preferiblemente, el procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo sin disolventes. Sin embargo, sí se lleva a cabo en presencia de un disolvente, pueden emplearse como disolventes preferidos disolventes elegidos del grupo consistente en hidrocarburos con uno a 12 átomos de carbono lineales, ramificados o cíclicos, saturados, insaturados o aromáticos (eventualmente total o parcialmente halogenados), éteres, cetonas y ésteres. Particularmente preferidos son n-pentano, n-hexano, n-heptano, n-octano, n-decano, dodecano, ciclohexano, ciclooctano, ciclodecano, dicitlopentano, benceno, tolueno, m-xileno, p-xileno, mesitileno, tetrahidronaftaleno, decahidronaftaleno, dietiléter, dipropiléter, etilenglicoldimetiléter, etilenglicoldietiléter, etilenglicolmetiléter, dietilenglicoldimetiléter, dietilenglicoldietiléter, dietilenglicolmetiléter, tetrahidrofurano, acetona, p-dioxano, acetonitrilo, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, diclorometano y cloroformo. Disolventes empleables de manera particularmente buena son los hidrocarburos n-pentano, n-hexano, n-heptano, n-octano, n-decano, dodecano, ciclohexano, ciclooctano, ciclodecano, benceno, tolueno, m-xileno, p-xileno, mesitileno. El disolvente puede suponer el 0,01 a 99% en peso de la masa total.

20 Objeto de la presente invención es, además, el oligómero de hidridosilano con contenido en carbono preparable según el procedimiento de acuerdo con la invención.

Además, es objeto de la invención el uso de los oligómeros de hidridosilano preparables según el procedimiento de acuerdo con la invención para la producción de capas de piezas componentes electrónicas u optoelectrónicas, en particular para aplicaciones fotovoltaicas o en transistores.

25 Asimismo, objeto de la invención es el uso de los hidridosilanos preparables según el procedimiento de acuerdo con la invención para la producción de capas con contenido en silicio, preferiblemente capas de silicio elemental.

Los siguientes Ejemplos han de explicar de manera adicionalmente complementaria el objeto de la invención, sin actuar de forma limitante por sí mismos.

Ejemplos:

30 Síntesis de los poli-H-silanos con contenido en carbono superiores

- a) neopentasilano (1,32 g) se mezcla con metilisotetrasilano (1,18 g) y complejo de borano-THF (1,9 g; 1 M). La solución de reacción se agita durante 4 h a 50 °C. Un análisis por GPC muestra un peso molecular medio ponderal de 500 g/mol.
- 35 b) neopentasilano (3 g) se mezcla con bromoformo (3,48 mL) y AlCl₃ (0,145 g) y se calienta lentamente hasta 100 °C. En este caso, puede observarse una reacción que se inicia repentinamente bajo desprendimiento de gas. Después de que remite la reacción, la solución se somete a reflujo durante otras 3 h a 140 °C.
- 40 c) neopentasilano (1 g) se mezcla con 1-3-diisopropil-imidazolío-2-ilideno (0,059 g) y complejo de borano-THF (1,46 g; 1 M) a temperatura ambiente. En este caso, puede observarse una reacción que se inicia repentinamente bajo desprendimiento de gas. Una vez que remite la reacción, la solución se reviste según el Ejemplo 3.
- d) neopentasilano (1 g) se mezcla con butanol (0,051 g) y complejo de borano-THF (1,46 g; 1 M). La mezcla de reacción se calienta lentamente hasta 140 °C y se agita durante 3 h a 140 °C hasta que se puede observar un enturbiamiento de la solución.
- 45 e) Síntesis comparativa) Neopentasilano (1 g) se mezcla con complejo de borano-THF (1,46 g; 1 M) y se agita 30 °C durante 3 h. Un análisis por GPC muestra un peso molecular medio ponderal de 580 g/mol.

Producción de capas

Ejemplo 1:

Un sustrato de vidrio se reviste con una formulación consistente en un oligómero de la síntesis a (0,15 g), ciclooctano (0,06 g) y tolueno (0,54 g) a 6000 rpm. La película se endurece a 500 °C durante 60 s. El grosor de la capa asciende a 35 nm. La brecha energética óptica asciende a 1,72 eV y la conductividad a $1,52 \times 10^{-7}$ S/cm.

5 **Ejemplo 2:**

Un sustrato de vidrio se reviste con una formulación consistente en un oligómero de la síntesis b (0,2 g), ciclooctano (0,06 g) y tolueno (1,14 g) a 3000 rpm. La película se endurece a 500 °C durante 60 s. El grosor de la capa asciende a 205 nm. La brecha energética óptica asciende a 2,42 eV y la conductividad eléctrica a $2,1 \times 10^{-11}$ S/cm.

Ejemplo 3:

10 Un sustrato de vidrio se reviste con una formulación consistente en un oligómero de la síntesis c (0,156 g), ciclooctano (0,016 g) y tolueno (0,188 g) a 1000 rpm. La película se endurece a 500 °C durante 60 s. El grosor de la capa asciende a 101 nm. La brecha energética óptica asciende a 1,74 eV y la conductividad eléctrica a $2,1 \times 10^{-8}$ S/cm.

Ejemplo 4:

15 Un sustrato de vidrio se reviste con una formulación consistente en un oligómero de la síntesis d (0,2 g), ciclooctano (0,039 g) y tolueno (0,364 g) a 1000 rpm. La película se endurece a 500 °C durante 60 s. El grosor de la capa asciende a 144 nm. La brecha energética óptica asciende a 1,64 eV y la conductividad eléctrica a $3,2 \times 10^{-5}$ S/cm.

Ejemplo Comparativo:

20 Un sustrato de vidrio se reviste con una formulación consistente en un oligómero de la síntesis comparativa (0,1 g), ciclooctano (0,1 g) y tolueno (0,9 g) a 6000 rpm. La película se endurece a 500 °C durante 60 s. El grosor de la capa asciende a 98 nm. La brecha energética óptica asciende a 1,54 eV.

25 Los espectros UV-VIS-NIR se midieron en el aparato Varian Cary 5000. Las capas de silicio con contenido en carbono sobre vidrio (Corning Eagle XG) se midieron en transmisión a una longitud de onda entre 200 nm y 1000 nm y se representaron como gráfica Tauc. La extrapolación del intervalo lineal sobre el eje X proporciona la brecha energética óptica Eg.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de hidridosilanos con contenido en carbono, en el que
- un hidridosilano eventualmente impurificado con boro o fósforo,
 - exento de catalizador y agente reductor,
 - se hace reaccionar con al menos una fuente de carbono elegida de
 - carbosilanos, lineales o ramificados, de la fórmula genérica $\text{Si}_b\text{H}_{2b+2-y}\text{R}_y$ con $b \geq 2$, $1 \leq y \leq 2b+2$ y $\text{R} =$ -alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, -arilo $\text{C}_6\text{-C}_{10}$, -aralquilo $\text{C}_7\text{-C}_{14}$,
 - carbosilanos cíclicos de la fórmula genérica $\text{Si}_c\text{H}_{2c-y}\text{R}_y$ con $c \geq 3$, $1 \leq y \leq 2c$ y $\text{R} =$ -alquilo $\text{C}_2\text{-C}_{10}$, -arilo $\text{C}_6\text{-C}_{10}$, -aralquilo $\text{C}_7\text{-C}_{14}$,
 - hidrocarburos halogenados de la fórmula genérica $\text{C}_n\text{H}_{2n+2-y}\text{X}_y$ con $1 \leq n \leq 5$, $1 \leq y \leq 12$ y $\text{X} = \text{F}$, Cl , Br , I
 - carbonos de la fórmula genérica CRR' con R , $\text{R}' =$
 - H, -F, -Br, -I, -(ciclo)alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, -(ciclo)alqueno $\text{C}_2\text{-C}_{10}$, -arilo $\text{C}_6\text{-C}_{10}$, -(ciclo)heteroalquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, -heteroalqueno $\text{C}_2\text{-C}_{10}$, -heteroarilo $\text{C}_5\text{-C}_{10}$, -aralquilo $\text{C}_7\text{-C}_{14}$,
 - ORⁿ con $\text{R}^n =$ -alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, -(ciclo)alqueno $\text{C}_2\text{-C}_{10}$, -arilo $\text{C}_6\text{-C}_{10}$,
 - NR^m con $\text{R}^m =$ -alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, -(ciclo)alqueno $\text{C}_2\text{-C}_{10}$, -arilo $\text{C}_6\text{-C}_{10}$,
 - Si_nR^{iv} con $\text{R}^{\text{iv}} =$ -H, -(ciclo)alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, -(ciclo)alqueno $\text{C}_2\text{-C}_{10}$, -arilo $\text{C}_6\text{-C}_{10}$,
 - (CO)-R^v con $\text{R}^v =$ -H, -(ciclo)alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, -(ciclo)alqueno $\text{C}_2\text{-C}_{10}$, -arilo $\text{C}_6\text{-C}_{10}$,
 - (CO)-OR^{vi} con $\text{R}^{\text{vi}} =$ -H, -(ciclo)alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, -(ciclo)alqueno $\text{C}_2\text{-C}_{10}$, -arilo $\text{C}_6\text{-C}_{10}$, -CN, -NC,
 - SR^{vii} con $\text{R}^{\text{vii}} =$ -H, -(ciclo)alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, -(ciclo)alqueno $\text{C}_2\text{-C}_{10}$, -arilo $\text{C}_6\text{-C}_{10}$,
 - S(O)₂R^{viii} con $\text{R}^{\text{viii}} =$ -H, -(ciclo)alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, -(ciclo)alqueno $\text{C}_2\text{-C}_{10}$, -arilo $\text{C}_6\text{-C}_{10}$,
 - P(R^{ix})₂ con $\text{R}^{\text{ix}} =$ -H, -(ciclo)alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, -(ciclo)alqueno $\text{C}_2\text{-C}_{10}$, -arilo $\text{C}_6\text{-C}_{10}$

o en donde R y R' juntos representan un radical puenteante bidentado elegido de =(ciclo)alquilo $\text{C}_3\text{-C}_{20}$, =(ciclo)alqueno $\text{C}_3\text{-C}_{20}$, =(ciclo)heteroalquilo $\text{C}_3\text{-C}_{20}$, =heteroalqueno $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ y =(hetero)aralquilo $\text{C}_6\text{-C}_{14}$,

 - análogos de carbeno, en particular, CO y CN,
 - alquilazidas de la fórmula genérica N_3R^x con $\text{R}^x =$ -(ciclo)alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, -(ciclo)alqueno $\text{C}_2\text{-C}_{10}$, -arilo $\text{C}_6\text{-C}_{10}$, -(ciclo)heteroalquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, -heteroalqueno $\text{C}_2\text{-C}_{10}$, -heteroarilo $\text{C}_5\text{-C}_{10}$, -aralquilo $\text{C}_7\text{-C}_{14}$,
 - diazometano H_2CN_2
 - sulfato de dimetilo $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_4\text{S}$
 - o alcoholes de la fórmula genérica HOR^{xi} con $\text{R}^{\text{xi}} =$ -(ciclo)alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, -(ciclo)alqueno $\text{C}_2\text{-C}_{10}$, -arilo $\text{C}_6\text{-C}_{10}$, -(ciclo)heteroalquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, -heteroalqueno $\text{C}_2\text{-C}_{10}$, -heteroarilo $\text{C}_5\text{-C}_{10}$, -aralquilo $\text{C}_7\text{-C}_{14}$.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el hidridosilano empleado como educto tiene la fórmula genérica $\text{Si}_n(\text{BH})_x(\text{PH})_y\text{H}_{2n+2}$ con $n = 3 - 10$, $x = 0$ o 1 e $y = 0$ o 1 , con la condición de que al menos uno de los parámetros x o $y = 0$.

3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por que el hidridosilano empleado como educto tiene la fórmula genérica $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ con $n = 3 - 10$.

4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por que la reacción con la al menos una fuente de carbono tiene lugar en presencia de al menos un compuesto de hidridosilano adicional con un peso molecular medio ponderal de al menos 500 g/mol.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 3 o 4, caracterizado por que la reacción del hidrido silano con la fuente de carbono tiene lugar en presencia de al menos un dopante elegido de AlMe_3 , AlCl_3 , BCl_3 , BF_3 , B_2H_6 , $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$, BEt_3 , BMe_3 , PH_3 y P_4 .

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la fuente de carbono presenta un peso molecular medio ponderal de 300 a 4.000 g/mol.

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la reacción tiene lugar térmicamente y/o con irradiación electromagnética.

8. Oligómero de hidridosilano con contenido en carbono, preparable según un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7 precedentes.

9. Uso de un oligómero de hidrosilano con contenido en carbono preparable según una de las reivindicaciones 1 a 7, para la producción de capas de piezas componentes electrónicas u optoelectrónicas, en particular para aplicaciones fotovoltaicas o en transistores.

5 10. Uso de un oligómero de hidrosilano con contenido en carbono preparable según una de las reivindicaciones 1 a 7, para la producción de capas con contenido en silicio, preferiblemente capas de silicio elemental.