

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИСИЛАЗАНА ПУТЕМ АММОНОЛИЗА ДИХЛОРСИЛАНА В НУКЛЕОФИЛЬНОМ РАСТВОРИТЕЛЕ

© А. В. Барышева^{1,2}, Г. М. Мочалов^{1,2}, С. С. Суворов²

¹ Нижегородский государственный технический университет им. Р. Е. Алексеева,
603950, г. Нижний Новгород, ул. Минина, д. 24

² ООО «Фирма «ХОРСТ»,
117534, г. Москва, ул. Академика Янгеля, д.14, к. 2, кв. 257
E-mail: alex.barysheva@yandex.ru

Поступила в Редакцию 16 июня 2021 г.
После доработки 23 сентября 2021 г.
Принята к публикации 23 сентября 2021 г.

Исследован процесс получения неорганического полисилазана аммонолизом дихлорсилана в пиридине. При увеличении потока аммиака в реактор молярная масса полисилазана уменьшается, а структура полимерной молекулы становится более линейной. Уменьшение потока приводит не только к росту молярной массы продукта, но и к появлению разветвленных участков полимерной цепи. Минимальное необходимое количество пиридина, обеспечивающее высокий выход продукта, составило 2.6 моль на 1 моль дихлорсилана. Снижение температуры синтеза приводит к повышению выхода продукта.

Ключевые слова: неорганический полисилазан; пиридин; поликонденсация; ИК-спектры; аммонолиз
DOI: 10.31857/S004446182109005X

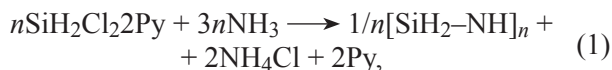
Неорганический полисилазан является перспективным материалом для получения пленок оксида и нитрида кремния [1, 2]. Полученные из полисилазана пленки обладают высокой твердостью (9Н), устойчивостью к высоким температурам и истиранию, кислотостойкостью и устойчивостью к влиянию атмосферного воздуха [1–4].

При использовании неорганического полисилазана для формирования пленок оксида и нитрида кремния становится возможным создание прозрачного покрытия толщиной от десятков до десятых долей микрометра. Полисилазан обладает хорошей адгезией ко многим материалам, таким как стекло, поликарбонат, полиметилметакрилат, полиэтилен, металлы и сплавы, мрамор, лаки и т. д. По адгезионным свойствам полисилазан превосходит многие другие прекурсоры пленок нитрида или оксида кремния, такие

как эфиры кремниевой кислоты, хлориды кремния, алкоксисиланы и др. Сочетание адгезионных свойств с возможностью нанесения очень тонких покрытий делает полисилазан перспективным материалом для микроэлектроники, автомобильной и авиационной промышленности.

Наиболее применяемым на практике методом синтеза неорганического полисилазана является реакция аммонолиза раствора дихлорсилана в пиридине. Также известны способы синтеза полисилазана в других растворителях — ксилоле, дихлорметане, бензоле, тетрагидрофуране [5–9]. Во всех публикациях образование полисилазана проводили по реакции поликонденсации аммиака с дихлорсиланом в соответствии с уравнением (1) в среде растворителя. Использование нуклеофильного растворителя существенно повышает выход полисилазана за счет

связывания хлорида водорода, выделяющегося при поликонденсации. Кроме того, реакция аммонолиза дихлорсилана в нуклеофильном растворителе проходит через промежуточную стадию образования аддукта дихлорсилана с растворителем по реакции (2) [10]. Использование аддукта позволяет существенно снизить реакционную способность дихлорсилана при взаимодействии с аммиаком. Это способствует контролируемому протеканию реакции с образованием полимерных молекул. Авторами публикаций было установлено, что наилучшим нуклеофильным растворителем является пиридин.



Использование пиридина в качестве растворителя для длительного хранения полисилазана нежелательно, так как пиридин обладает высокой гидрофильностью и активно поглощает воду из атмосферы, а хранение раствора полисилазана в загрязненном водой пиридине приводит к постепенному гидролизу полисилазана и его гелированию. Кроме того, пиридин катализирует реакцию конденсации полисилазана с выделением водорода и образованием разветвленных структур с более высокой молярной массой, что также приводит к гелированию раствора. В связи с этим при производстве товарного раствора полисилазана пиридин заменяют на инертный растворитель, чаще всего на дибутиловый эфир или ксилол. Это связано с тем, что ксилол и дибутиловый эфир ингибируют реакцию конденсации полисилазана [5].

Пленки, получаемые из неорганического полисилазана, характеризуются достаточно высоким значением усадки (20% при температуре пиролиза 400°C) [1, 6]. Такое высокое значение усадки приводит к напряжениям в полученной пленке и затем к образованию дефектов. Усадка зависит от структуры полимерной молекулы, а низкая усадка характерна для неорганического полисилазана с разветвленной структурой, которая формируется за счет замещения атома водорода в группе N—H атомом кремния. При этом отношение количества атомов кремния в молекуле полисилазана к атомам азота возрастает и приближается к 3:1. Поскольку при пиролизе идет реакция дегидрирования, уменьшение количества атомов водорода в молекуле исходного полисилазана приводит к формированию более плотной структуры при пиролизе и уменьшению значения усадки. Однако увеличение отношения кремния к азоту в

молекуле полисилазана приводит к образованию при пиролизе пленки смешанного состава, состоящей из кремния и нитрида кремния. На практике пространственно-разветвленный полисилазан используют для формирования оксидных или оксидно-нитридных пленок при полимеризации во влажной среде.

Возможно также изменение структуры полисилазана за счет реакции поликонденсации с образованием пространственно-сшитых цепей и увеличением молекулярной массы полимера. Влияние этой реакции на структуру и молярную массу полисилазана исследовано в [5]. Пиридин и особенно аммиак стимулируют реакцию поликонденсации, которую проводили отдельной стадией после синтеза олигомера линейного полисилазана в пиридине. Методика синтеза заключалась в длительном (4 ч) нагревании раствора полисилазана в пиридине в присутствии избытка аммиака. Реакция взаимодействия полисилазана с аммиаком приводила к пространственной сшивке молекул полисилазана за счет образования связей между двумя атомами кремния через имидную группу с выделением водорода, при этом отношение Si:N в молекуле неорганического полисилазана уменьшалось. Отмечено, что ксилол и другие инертные растворители ингибируют реакцию между полисилазаном и аммиаком. Уменьшение отношения Si:N благоприятствует получению нитридокремниевых пленок при пиролизе пространственно-сшитого полисилазана.

Цель работы — выяснение влияния условий протекания реакции аммонолиза дихлорсилана (температура проведения процесса, концентрация реагентов в реакционной смеси и скорость прибавления реагентов в реакционную зону) на структуру полученного полисилазана, а также на выход продукта и производительность этого процесса.

Экспериментальная часть

Для экспериментов использовали дихлорсилан с содержанием основного компонента не менее 99.9% (ООО «Фирма «ХОРСТ»), безводный аммиак 99.9999% (ООО «Фирма «ХОРСТ»), дибутиловый эфир (Acros Organics) с содержанием основного компонента 99+% и пиридин (АО «Вектон») с содержанием основного компонента 99.99%. Газообразный азот 5.0 (99.999%) производства АО «Линде Газ Рус» для продувки реактора, влажность контролировали анализатором влажности ИВГ-1, МК-С, содержание воды в азоте не превышало 0.5 ppm.

Синтез проводили в трехгорлой колбе емкостью 2 л, оснащенной верхнеприводной мешалкой, входом для газообразного азота, дихлорсилана и аммиака,

а также обратным теплообменником для улавливания паров растворителя. Из-за того что неорганический полисилазан и дихлорсилан чувствительны к воде, синтез проводили при непрерывной продувке реактора потоком газообразного азота с расходом $50 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$. Колбу помещали в ванну, заполненную теплоносителем (рис. 1). Для поддержания заданной температуры теплоносителя использовали термостат.

В реактор вводили пиридин и устанавливали требуемую температуру теплоносителя в ванне с реактором. При перемешивании в реактор вводили 110 г дихлорсилана, расход дихлорсилана составлял $2.2 \text{ г} \cdot \text{мин}^{-1}$. Значение расхода дихлорсилана было выбрано максимально возможным при условии отсутствия проскока из реактора. В результате реакции был получен твердый белый аддукт состава $\text{SiH}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{Py}$. Аммонолиз аддукта проводили путем введения в систему 73 г газообразного аммиака при расходе $0.5\text{--}4 \text{ г} \cdot \text{мин}^{-1}$.

В результате реакции аммиака с аддуктом получали растворенный в пиридине полисилазан и твердый нерастворимый в пиридине хлорид аммония. Нерастворимый осадок NH_4Cl отделяли от раствора фильтрованием в атмосфере азота.

ИК-спектрометрический анализ образцов неорганического полисилазана (в таблетках с KBr) проводили на ИК-Фурье-спектрометре Shimadzu FTIR-8400S. На осмометре Osmomat 070 (Gonotec GmbH) определяли молярную массу полисилазана, полученного с различным расходом аммиака. Для калибровки осмометра использовали четыре калибровочных раствора с концентрациями фенолфталеина 2, 4, 8, 12 $\text{ммоль} \cdot \text{кг}^{-1}$ в пиридине. Измерение проводили при температуре 80°C .

Количество синтезированного полисилазана вычисляли по его массовой доле в пиридине, которую определяли гравиметрическим методом после фильтрации синтез-продукта путем испарения растворителя в вакууме из навески раствора.

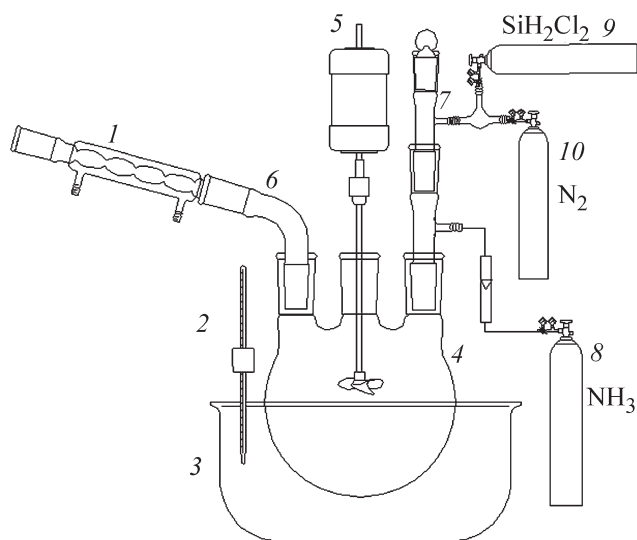


Рис. 1. Схема установки для синтеза полисилазана.

1 — обратный холодильник; 2 — термометр; 3 — охлаждаемый термостат; 4 — трехгорлая колба (реактор); 5 — верхнеприводная мешалка; 6, 7 — аллонж; 8 — баллон с аммиаком; 9 — баллон с дихлорсиланом; 10 — баллон с азотом.

Обсуждение результатов

Для экономии ресурсов целесообразно проводить синтез с использованием минимального количества растворителей. Пошаговое уменьшение массы пиридина с 982 до 228 г не приводило к изменению выхода продукта (табл. 1). При количестве пиридина 228 г отношение его количества к количеству дихлорсилана составляет 2.6 моль/моль, что на 23% превышает стехиометрически необходимое количество пиридина для образования аддукта с дихлорсиланом. При 147 г (1.7 моль/моль) пиридина выход полисилазана ожидаемо снизился, что связано с неполным связыванием дихлорсилана в аддукт.

Таблица 1

Влияние отношения мольного количества пиридина к дихлорсилану на выход полисилазана в реакции аммонолиза дихлорсилана

Масса пиридина, г	Масса дихлорсилана, г	Отношение мольного количества пиридина к дихлорсилану	Выход полисилазана, %
982	110	11.4	65 ± 6
621	110	7.2	69 ± 6
326	110	3.8	70 ± 6
228	110	2.6	72 ± 6
147	110	1.7	49 ± 4

Максимальный достигнутый в экспериментах выход полисилазана 69% не является количественным, что объясняется частичной потерей дихлорсилана из-за реакции его диспропорционирования до силана, монохлорсилана, трихлорсилана и тетрахлорида кремния, которая катализируется пиридином [11], а также его неполным связыванием в аддукт.

При проведении синтеза при температуре 20°C в реакторе образовывался высокомолекулярный полимер, который представляет собой желеобразный раствор полисилазана в пиридине со взвесью хлорида аммония. Отделить раствор полисилазана в пиридине от взвеси хлорида аммония не удалось ни отстаиванием, ни фильтрованием. Попытка селективного растворения полисилазана в дибутиловом эфире также не удалась, что может свидетельствовать о слишком высокой молекулярной массе полимера. Следовательно,

при температуре 20°C реакция поликонденсации приводит к получению продукта с высокой молярной массой. Снижение температуры синтеза до -30°C [6] позволило получить продукт, хорошо растворимый в пиридине и дибутиловом эфире.

В ИК-спектре образца, полученного при максимальном расходе аммиака в реакции аммонолиза дихлорсилана, регистрируется область, соответствующая поглощению связей N—H (3380 см⁻¹) (рис. 2). В ИК-спектре образца, полученного с минимальным расходом аммиака, эта область практически не фиксируется. Наблюдаемый эффект можно объяснить тем, что при малом расходе аммиака в реакционной зоне возникает избыток дихлорсилана, который приводит к протеканию аммонолиза по уравнению (3) с образованием разветвленных цепей путем замены связей N—H на N—Si:

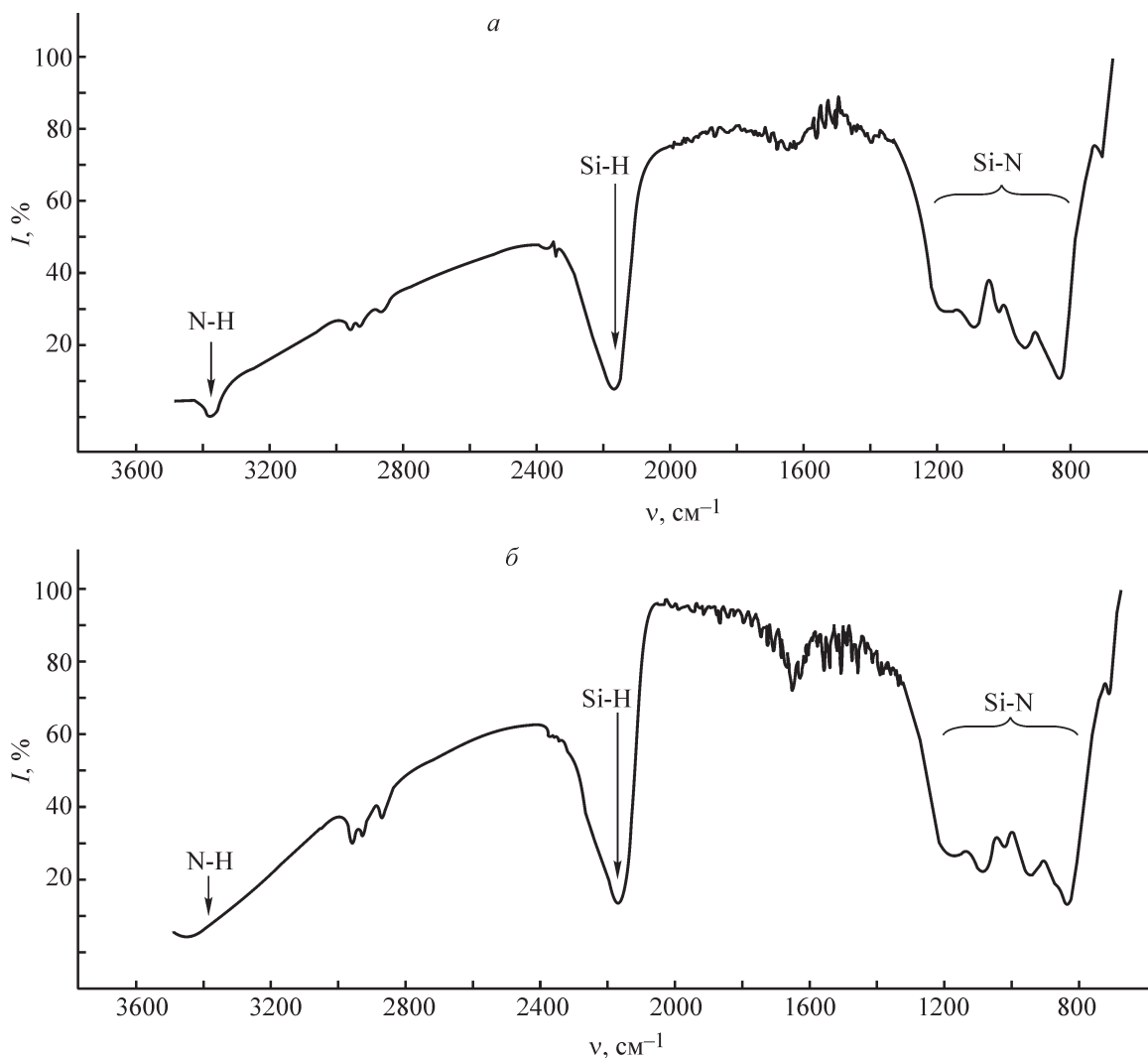
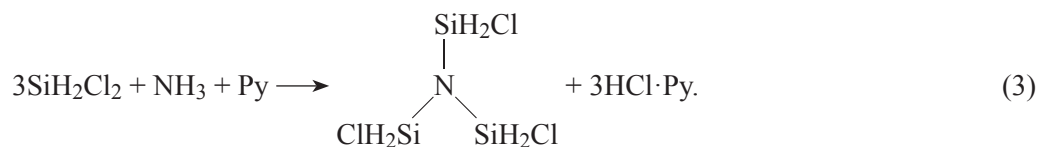
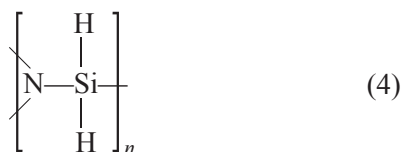


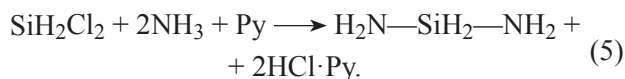
Рис. 2. ИК-спектры образцов неорганического полисилазана, полученного аммонолизом дихлорсилана при максимальном (а) и минимальном (б) расходе аммиака.



При протекании реакции по данному механизму структура получаемого полисилазана соответствует



Таким образом, при малом расходе аммиака образуются молекулы полисилазана с высокой степенью разветвления. При большом расходе аммиака в зоне ввода формируется локальная область его повышенной концентрации, что приводит к протеканию реакции в этой области по уравнению (5) с образованием силандиамина:



При протекании реакции по данному механизму предположительно образуется линейная цепь с полимерной структурой:



Эти предположения позволяют объяснить причину сохранения связей N—H в образце, полученном при максимальном расходе аммиака, и их практическое отсутствие в образце, полученном при минимальном расходе аммиака.

Таблица 2

Молярная масса полисилазана при различном массовом расходе аммиака в реакции аммонолиза дихлорсилана

Массовый расход NH ₃ , г·мин ⁻¹	Молярная масса полисилазана, г·моль ⁻¹
0.5	3000 ± 400
1.0	2000 ± 300
1.2	1500 ± 200
1.8	1000 ± 100
2.5	900 ± 100
4.0	610 ± 80

Силандиамин [SiH₂(NH₂)₂] постепенно реагирует с дихлорсиланом с образованием линейного полисилазана и с сохранением связей N—H. Можно предположить, что в случае высокого расхода аммиака образуется большое количество молекул силандиамина, которые являются точкой роста большого количества коротких цепей полисилазана. Для подтверждения этого предположения были определены молярные массы полисилазана при различных массовых расходах NH₃ (табл. 2).

При увеличении расхода аммиака молярная масса полисилазана уменьшается. Это подтверждает приведенное выше предположение о синтезе большого количества силандиамина в локальной зоне избыточной концентрации аммиака с дальнейшим образованием короткоцепочечного линейного полисилазана, в котором связи N—H сохранены. Уменьшение расхода аммиака приводит не только к росту молярной массы продукта, но и к появлению разветвленных участков полимерной цепи с уменьшением количества связей N—H в полимерной цепи.

Выводы

Руководствуясь принципами ресурсосбережения, целесообразно проводить синтез полисилазана при мольном соотношении растворителя пиридина и дихлорсилана 3:1. При реакции аммонолиза полученного аддукта высокий расход аммиака приводит к формированию большого количества линейных молекул полисилазана с относительно небольшой молярной массой — 610 ± 80 г·моль⁻¹ и предположительным соотношением кремния и азота 1:1. Малый расход аммиака приводит к формированию молекул полисилазана с высокой степенью разветвления и относительно высокой молярной массой — 3000 ± 400 г·моль⁻¹. В этом случае соотношение кремния и азота приближается к 3:1.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке грант-программы «УМНИК» 2019 Фонда Бортника в рамках реализации научного проекта «Разработка технологии получения товарного раствора полисилазана для формирования защитных покрытий».

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Благодарности

Авторы статьи благодарят Матвеева Александра Константиновича, директора ООО «Фирма «ХОРСТ», за предоставленные материалы и оборудование.

Информация об авторах

Барышева Александра Владимировна, инженер ООО «Фирма «ХОРСТ»,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4890-5194>

Мочалов Георгий Михайлович, д.т.н., доцент, профессор кафедры «Нанотехнологии и биотехнологии» НГТУ им. П. Е. Алексеева, начальник аналитического отдела ООО «Фирма «ХОРСТ»,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6391-5564>

Суворов Сергей Сергеевич, к.х.н., технический директор ООО «Фирма «ХОРСТ»,

ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-1913-0764>

Список литературы

- [1] Günthner M., Wang K., Bordia R. K., Motz G. Conversion behaviour and resulting mechanical properties of polysilazane-based coatings // J. Eur. Ceram. Soc. 2012. V. 32. N 9. P. 1883–1892. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.09.005>
- [2] Zhan Y., Grottenmüller R., Li W., Javaid F., Riedel R. Evaluation of mechanical properties and hydrophobicity of room-temperature, moisture-curable polysilazane coatings // J. Appl. Polym. Sci. 2021. V. 138. N 21. P. 1–10. <https://doi.org/10.1002/app.50469>
- [3] Morlier A., Cros S., Garandet J. P., Alberola N. Structural properties of ultraviolet cured polysilazane gas barrier layers on polymer substrates // Thin Solid Films. 2014. V. 550. P. 85–89. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.10.140>
- [4] Ohishi T., Yanagida K. Preparation and gas barrier characteristics of polysilazane derived multi-layered silica thin films formed on alicyclic poly imide film using ultraviolet irradiation // Mater. Sci. Appl. 2014. V. 5. N 3. P. 105–111. <https://doi.org/10.15761/FNN.1000131>
- [5] Isoda T., Kaya H., Nishii H., Funayama O., Suzuki T., Tashiro Y. Perhydropolysilazane precursors to silicon nitride ceramic // J. Inorg. Organomet. Polym. 1992. V. 2. P. 151–160. <https://doi.org/10.1007/BF00696542>
- [6] Pat. US 0004421 A1 (publ. 2015). Inorganic polysilazane resin.
- [7] Funayama O., Tashiro Y., Kamo A., Okumura M., Isoda T. Conversion mechanism of perhydropolysilazane into silicon nitride-basic ceramics // J. Mater. Sci. 1994. V. 29. P. 4883–4888. <https://doi.org/10.1007/BF00356538>
- [8] Seyferth D., Wiseman G. H., Prud'homme. A liquid silazane precursor to silicon nitride // J. Am. Ceram. Soc. 1983. V. 66. P. C-13–C-14. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1983.tb09979.x>
- [9] Pat. US 4950381 A (publ. 1990). Polysilazane and method for synthesis thereof.
- [10] Seyferth D., Wiseman G. H. High-yield synthesis of Si₃N₄/SiC ceramic materials by pyrolysis of a novel polyorganosilazane // J. Am. Ceram. Soc. 1984. V. 67. P. C-132–C-133. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1984.tb19620.x>
- [11] Campbell-Ferguson H. J., Ebsworth E. A. V. Adducts formed between some halogenosilanes and the organic bases pyridine, trimethylamine, and tetramethylethylenediamine. Part I. Stoichiometry // J. Chem. Soc. A. 1966. P. 1508–1514. <https://doi.org/10.1039/J19660001508>
- [12] Pat. US 0106576 A1 (publ. 2014). Inorganic polysilazane, silica film-forming coating liquid containing same, and method for forming silica film.
- [13] Гришнова Н. Д., Мочалов Г. М., Гусев А. В., Моисеев А. Н., Балановский Н. В., Харина Т. П. Каталитическая активность анионообменных смол в реакции диспропорционирования трихлорсилана // ЖПХ. 1999. Т. 72. № 10. С. 1667–1672 [Grishnova N. D., Gusev A. V., Moiseev A. N., Mochalov G. M., Balanovsky N. V., Harina T. P. Catalytic activity of anion-exchange resins in disproportionation of trichlorosilane // Russ. J. Appl. Chem. 1999. V. 72. N 10. P. 1761–1766].