

# 全氢聚硅氮烷的应用及产业化

张宗波 · 肖凤艳 · 罗永明 · 徐彩虹  
(中国科学院化学研究所, 北京 100190)

摘要: 全氢聚硅氮烷 (PHPS) 是一类重要的化工原材料, 在微电子、液晶显示、汽车美容、塑料包装等领域具有广阔的市场。本文分析了该材料的应用前景, 并总结了目前主要原料提供商的生产情况, 指出了国内在此方面的差距。

关键词: 全氢聚硅氮烷; 涂层; 应用; 产业化

## Application and industrialization of perhydropolysilazane

ZHANG Zong-bo · XIAO Feng-yan · LUO Yong-ming · XU Cai-hong

(Institute of Chemistry · Chinese Academy of Sciences · Beijing 100190 · China)

**Abstract:** Perhydropolysilazane (PHPS) is a kind of important chemical raw material, which has wide applications in microelectronic, liquid crystal display, motor car, and plastic package markets. In this paper, the application cases of this material are provided and the manufacturers are listed. Finally, the development of PHPS in China was discussed.

**Key words:** perhydropolysilazane; coatings; applications; industrialization

氮硅烷上游单体的产量过剩, 以及国内多晶硅行业的不景气, 促使氮硅烷单体生产厂家积极拓展下游产品, 开发高附加值的含硅新材料是科研单位以及有机硅厂家的发展重点。与水解或醇解氮硅烷得到硅氧化物相似, 氨解或者胺解氮硅烷则可得到含有 Si-N 键的硅氮化合物。对于硅氮化合物的研究可以追溯到 20 世纪 20 年代, 1921 年, Stock 和 Somieski 的研究小组<sup>[1]</sup>第一次报道采用氨气氨解氮硅烷制备聚硅氮烷。尽管如此, 硅氮化合物的应用之路并不畅通, 主要原因有两个: 一是大部分聚硅氮烷相对活泼, 与水、极性化合物、氧气等具有较高的反应活性, 因此保存和运输较为困难; 二是聚硅氮烷的制备方法尚不完善, 不能有效地对反应产物进行控制, 反应产物复杂, 分子量偏低。1965 年, 硅氮化合物的研究先辈之一——E. G. Rochow 断言<sup>[2]</sup>: “硅氮化合物尤其是聚硅氮烷是毫无用途的”。但随着化工科技的发展, 这一断言也被无情的推翻。如今, Si-N 小分子及聚合物越来越得到重视, 在催化剂、化学气相沉积 (CVD) 小分子前驱体、聚合物陶瓷前驱体等方面发挥着不可或缺的作用。

小分子 Si-N 化合物, 如六甲基二硅氮烷, 可用于粉体表面处理、药物合成、聚硅氮烷合成等, 目前可提供厂商较多。用于半导体沉积的小分子前驱体 Si-N 化合物也有众多厂商供应。对比之下, 可提供 Si-N 聚合物的厂商较少, 之前有 Clariant, KION 等公司, 后来 KION 公司被 Clariant 公司收购。2012 年, Clariant 又将聚硅氮烷涂层方面的业务卖给了 AZ 电子材料公司, 保留其复合材料及纤维方面的业务。韩国一家公司 UP Chemicals 也在积极介入 Si-N 聚合物的研发和生产, 并由于专利问题, 与 AZ 公司对簿公堂。聚硅氮烷可简单分为有机聚硅氮烷和无机聚硅氮烷, 有机聚硅氮烷就是侧链含有有机基团的 Si-N 聚合物; 无机聚硅氮烷是侧基全为氢的 Si-N 聚合物, 通称为全氢聚硅氮烷 (Perhydropolysilazane, PHPS)。可提供商品化有机聚硅氮烷的厂家目前只有 AZ 电子材料公司, 可提供全氢聚硅氮烷的公司有 AZ 和 UP Chemicals。

其中 PHPS 市场价值最大, 每年的销售额在 10 亿美元以上。笔者之前已撰文对 PHPS 的特性和应用进行了综述<sup>[3]</sup>, 但是并未对各个领域相应的市场规模做分析, 本文将针对该产品在各领域的市场

收稿日期: 2013-05-31

作者简介: 张宗波 (1984-), 男, 博士, 主要从事有机硅材料的研究工作, 已经公开发表文章 20 余篇。

前景进行分析，并结合国内的相关报道对国内该产品的开发和应用进行总结。

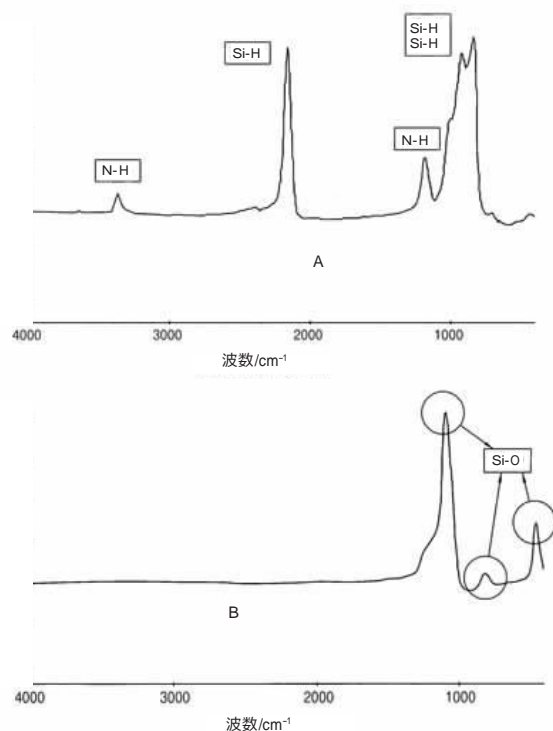
### 1 PHPS 的市场前景

#### 1.1 半导体行业

PHPS 现已成为一类重要的旋涂玻璃 (spin on glass · SOG) 材料，用于填充间隙和层间介电质 (inter layer dielectric · ILD)。最早被用于 SOG 的材料包括有机的聚硅氧烷和正硅酸乙酯。聚硅氧烷 SOG 吸水性强，耐热性差，不能进行等离子体处理。正硅酸乙酯 SOG 水解形成 SiO<sub>2</sub>，不吸收多余水汽，并且耐热性佳；但其在处理过程中，体积变化较大，膜层较厚时就会出现开裂。相比这两类材料，PHPS 可在较温和条件下转化为无机的 SiO<sub>2</sub>，转化过程中体积变化小，不易产生裂纹，膜层平整度高。图 1 为 PHPS 转化前后的红外谱图，可以看到经过 400℃ 以上高温处理后，PHPS 全部转化为 SiO<sub>2</sub>。由 PHPS 转化得到的 SiO<sub>2</sub> 性质和其处理工艺有直接关系，当处理温度在 400℃ 以上时，该材料介电常数为 4.2，硬度为 8GPa，弹性模量为 70GPa，且膜层致密，无裂纹。

随着浅沟道隔离 (shallow trench isolation · STI) 技术的发展，SiO<sub>2</sub> 被公认为是最为重要和理想的界面材料。以 Si (OH)<sub>4</sub> 为前驱体分子，采用 CVD 方法制备的 SiO<sub>2</sub>，可满足 STI 技术在 60nm 工艺中的使用。但目前 Si 基电路最小尺寸达到 30 ~ 50nm，迫切需要新的工艺技术来完成沟道的填充 (filling gap)。韩国的研究人员已成功的将 PHPS 用

于 30nm 工艺 Si 基电路的 ILD<sup>[4]</sup> (见图 2)。由此可以看出，PHPS 用作 STI、SOG 以及 ILD 材料有着巨大的优势，也正因此，PHPS 在半导体电子领域的市场最为广阔。AZ 公司 2012 年年报显示，其在半导体行业最为发达的中国台湾、韩国、日本的销售额分别达到 2.1 亿、1.8 亿、1.2 亿美元，而在中国内地 AZ 公司的销售额为 5000 万美元左右<sup>[5]</sup>。



A: 转化前; B: 转化后

图 1 PHPS 转化为 SiO<sub>2</sub> 前后的红外谱图

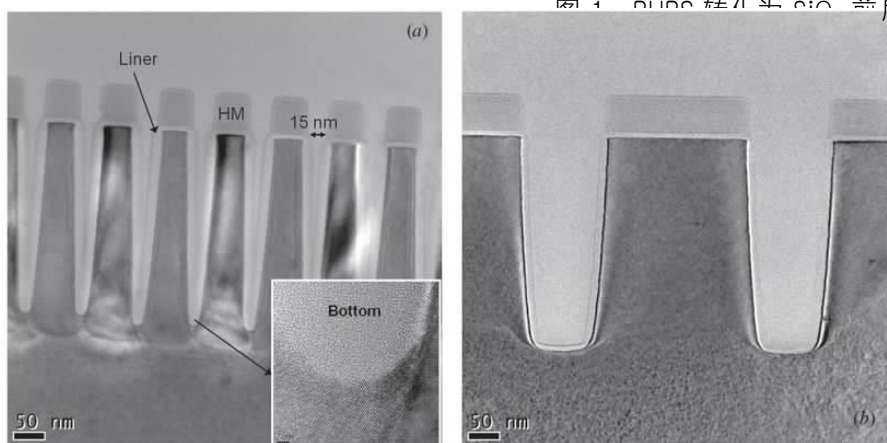


图 2 PHPS 用于 30nm 工艺 Si 基电路的实例

#### 1.2 汽车美容

随着国内汽车保有量的不断提高，汽车养护越

来越成为一个重要的市场。其中，汽车镀晶已取代打蜡、封釉等处理手段，成为汽车漆面处理的热点

技术。首推镀晶概念的是现代汽车，其推出的“SONAX 镀晶”以在车漆表面形成纳米无机涂层为特色，可长久维护汽车。

PHPS 也是镀晶技术的良好原材料，在添加催化剂、疏水剂之后，PHPS 可在室温形成拨水性良好的无机  $\text{SiO}_2$  涂层。由阿米卡推出的基于 PHPS 的镀晶材料，已得到市场的认可。在日本，其更是与汽车生产厂商直接合作。图 3 是韩国一家公司采用 PHPS 对汽车表面进行处理后所达到的效果。除此之外，中国台湾的 Three Bond 公司也推出类似产品，国内的车仆汽车用品公司正在主推此类产品。但现在国内汽车镀晶市场鱼龙混杂，很多汽车养护商以廉价的硅溶胶或有机聚硅氧烷为镀晶的原材料，这实际很难达到长久养护的目的。

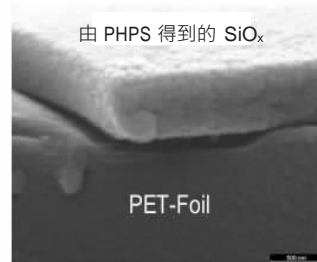


图 3 PHPS 镀晶效果

另外值得一提的是，在德国，Si-N 聚合物已被用来作为高速列车的表面处理材料，达到了易清洗、防刻划的效果。

### 1.3 塑料包装

PHPS 转化得到的  $\text{SiO}_2$  涂层具有优异的阻气和阻水功能，当采用适当工艺将其施加于聚酯 (PET) 薄膜上时，PET 薄膜的氧气透过率和水汽透过率分别降低到了 250 倍和 20 倍之多 (图 4)，可有效提高包装材料的保鲜能力。



PET 上的  $\text{SiO}_2$  涂层 (30nm)

23 $\mu\text{m}$ PET(未涂的)	OTR/ $\text{cm}^3\text{m}^{-2}\text{Tag}^{-1}\text{bar}^{-1}$	(WVTR)90% r.F./ $\text{gm}^{-2}\text{Tag}^{-1}\text{bar}^{-1}$
23 $\mu\text{m}$ PET (未涂的)	75	20
23 $\mu\text{m}$ PET(用 PHPS 涂过的)	0.1-0.3	0.9-1.0

注: WVTR——水蒸汽渗透性; DTR——氧气渗透性

图 4 PHPS 形成的  $\text{SiO}_2$  涂层对 PET 薄膜阻气阻水性能的改善效果

目前，对于塑料包装材料的无机涂层处理以化学气相沉积 (CVD) 为主，设备要求苛刻，且施工温度高，对基材有一定的破坏。采用 PHPS 为原料则可大大简化处理工艺，通过施加催化剂，辅助红外加热以及紫外照射等手段，使 PHPS 低温情况下即可转化为  $\text{SiO}_2$ 。基于此，国外已有公司建立连续化处理装置，用于塑料包装材料的 PHPS 涂层处理。随着人们对食品保鲜的要求越来越高，这一市场的容量将会越来越大。

### 1.4 其他领域

由于 PHPS 转化为  $\text{SiO}_2$  这一方法具有独特的优势，PHPS 在其他领域也有着重要的应用潜力。如利用所转化  $\text{SiO}_2$  的可见光透明性，可将其应用于光伏玻璃作为减反射膜，并有利于光伏玻璃的清洁。通过适当改性，PHPS 所转化的  $\text{SiO}_2$  涂层可具备疏水疏油的双疏性质，有望用于电子屏幕的防指纹处理。另外，PHPS 与聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)、聚苯乙烯 (PS)、环氧等聚合物反应，所形成的聚合物/ $\text{SiO}_2$  杂化材料可大幅提高单一聚合物的硬度和耐热性能。

## 2 国内现状

国内对 PHPS 的开发和研究主要基于军工领域的需要，民用领域鲜有报道，从事该材料研究的主要为高校和研究所，没有公司参与。PHPS 的合成以  $\text{H}_2\text{SiCl}_2$  为主要原料，在低温下进行氨解反应，经除去固体氯化铵、置换溶剂等步骤得到初产品，

再经添加适当助剂，得到 PHPS 产品。反应所采用  $H_2SiCl_2$  易燃易爆，腐蚀性强，对设备要求较高。同时，国内生产  $H_2SiCl_2$  的厂家较少。因此，一直以来，国内没有商品化的 PHPS，国内市场上可获得的 PHPS 主要为日本 AZ 公司的产品。

报道有关 PHPS 研究的机构主要有华东理工大学、国防科技大学和中科院化学所。其中，前两所高校以 PHPS 应用于透波复合材料为研究重点。中科院化学所在 20 世纪 90 年代就开展了 PHPS 的研究工作，但仅限于为军工单位提供小批量的原材料供应。近些年来，针对 PHPS 作为涂层材料，该单位研究人员也做了大量基础工作，取得了一定进展。目前已建立了中试装置，为其进一步推广打下了基础。

### 3 结束语

PHPS 作为一种新型化工原材料，在众多领域均有着重要的应用，具有巨大的市场潜力。但其生产工艺较为复杂，反应原材料较难获得，成本较高。目前，全球范围内只有两家 PHPS 生产厂家，而国内没有成规模的研制和生产单位。为实现该产

品的国产化，需要迫切解决的问题是：①科研单位加大研发力度，克服 PHPS 的合成难点，进一步降低生产成本；②上游厂商积极配合，增强原料的易得性；③与市场需求相结合，细化产品的特性，完善产品的使用方法，开发适用于不同场合的产品类型；④在以上基础上，注意知识产权的保护，实现拥有自主知识产权的 PHPS 产品的深化发展。

### 参考文献

[1] Srock A · Somieski K. Siliciumwasserstoffe · X. : Stickstoffhaltige verbindungen [J]. Ber Dtsch Chem Ges :1921( 54):740-758.

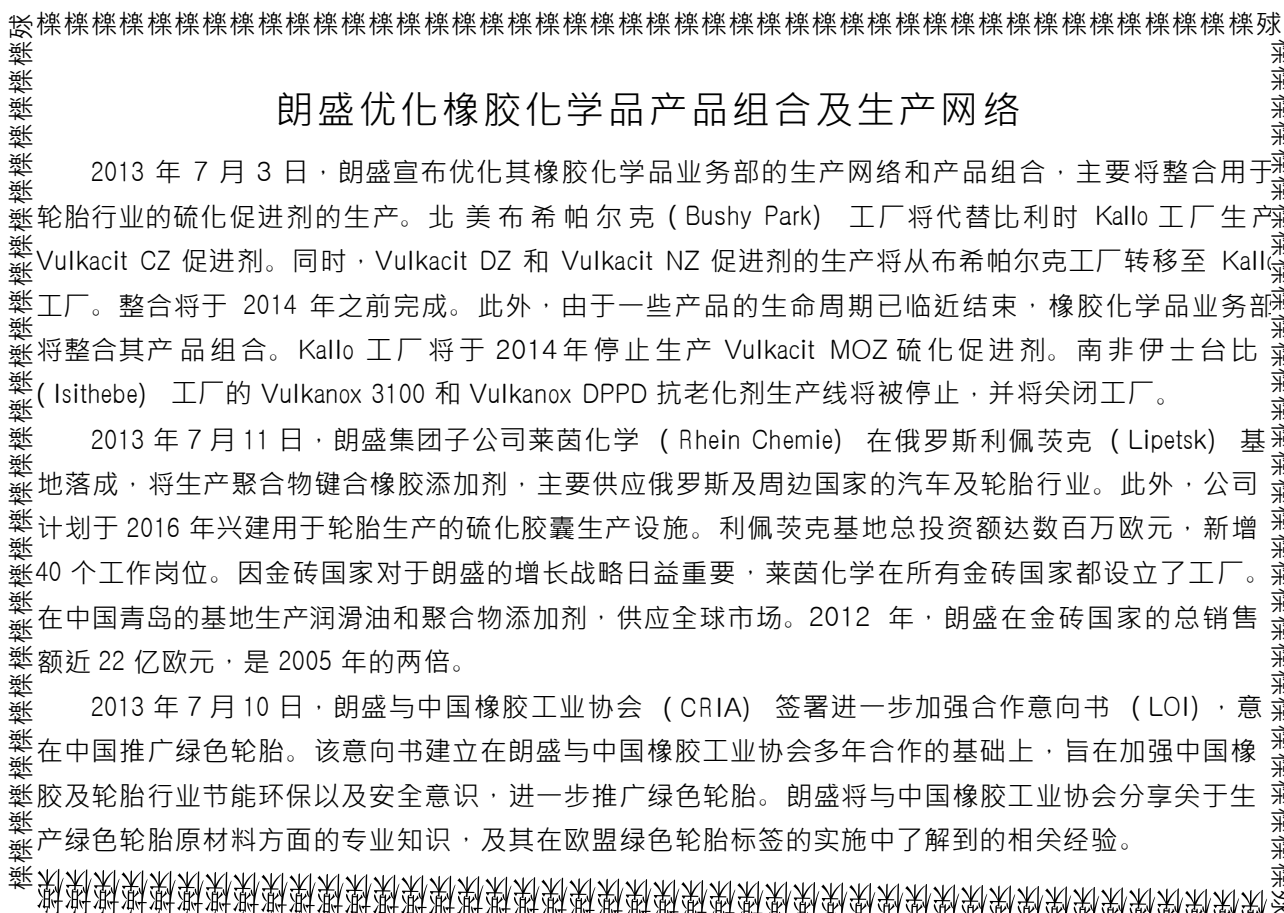
[2] ROCHOW E G. Polymeric methylsilazanes [J]. Pure Appl Chem · 1966 ( 13):247-262.

[3] 张宗波 · 肖风艳 · 罗永明 · 等 . 全氢聚硅氮烷 ( PHPS) 涂层材料研究进展 [J]. 涂料工业 2013 ( 4): 74-79.

[4] Kim S D · Ko P S · Park K S. Perhydropolysilazane spin-on dielectrics for inter-layer-dielectric applications of sub-30 nm silicon technology [J]. Semicond Sci Technol 2013 ( 28):1-6.

[5] AZ 电子材料公司 . 2012 Annual report & accounts [EB/OL]. <http://www.azem.com/~media/AZ%20Electronic%20Materials/Investors/2011%20ARA/2011%20Annual%20Report%20and%20Accounts.ashx>.

## 朗盛优化橡胶化学品产品组合及生产网络



2013 年 7 月 3 日，朗盛宣布优化其橡胶化学品业务部的生产网络和产品组合，主要将整合用于轮胎行业的硫化促进剂的生产。北美布希帕尔克 (Bushy Park) 工厂将代替比利时 Kallø 工厂生产 Vulkacit CZ 促进剂。同时，Vulkacit DZ 和 Vulkacit NZ 促进剂的生产将从布希帕尔克工厂转移至 Kallø 工厂。整合将于 2014 年之前完成。此外，由于一些产品的生命周期已临近结束，橡胶化学品业务部将整合其产品组合。Kallø 工厂将于 2014 年停止生产 Vulkacit MOZ 硫化促进剂。南非伊士台比 (Isithebe) 工厂的 Vulkanox 3100 和 Vulkanox DPPD 抗老化剂生产线将被停止，并将关闭工厂。

2013 年 7 月 11 日，朗盛集团子公司莱茵化学 (Rhein Chemie) 在俄罗斯利佩茨克 (Lipetsk) 基地落成，将生产聚合物键合橡胶添加剂，主要供应俄罗斯及周边国家的汽车及轮胎行业。此外，公司计划于 2016 年兴建用于轮胎生产的硫化胶囊生产设施。利佩茨克基地总投资额达数百万欧元，新增 40 个工作岗位。因金砖国家对于朗盛的增长战略日益重要，莱茵化学在所有金砖国家都设立了工厂。在中国青岛的基地生产润滑油和聚合物添加剂，供应全球市场。2012 年，朗盛在金砖国家的总销售额近 22 亿欧元，是 2005 年的两倍。

2013 年 7 月 10 日，朗盛与中国橡胶工业协会 (CRIA) 签署进一步加强合作意向书 (LOI)，意在推广绿色轮胎。该意向书建立在朗盛与中国橡胶工业协会多年合作的基础上，旨在加强中国橡胶及轮胎行业节能环保以及安全意识，进一步推广绿色轮胎。朗盛将与中国橡胶工业协会分享关于生产绿色轮胎原材料方面的专业知识，及其在欧盟绿色轮胎标签的实施中了解到的相关经验。