

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510016502.4

[51] Int. Cl.

C04B 35/622 (2006.01)

C04B 35/515 (2006.01)

[43] 公开日 2006年7月12日

[11] 公开号 CN 1800098A

[22] 申请日 2005.1.5

[21] 申请号 200510016502.4

[71] 申请人 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所

地址 130031 吉林省长春市东南湖大路16号

[72] 发明人 王岩松 范翊 罗劲松 张立功

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司
代理人 李恩庆

权利要求书4页 说明书6页

[54] 发明名称

用于高温传感器的 Si - B - C - N 非晶陶瓷材料的制备方法

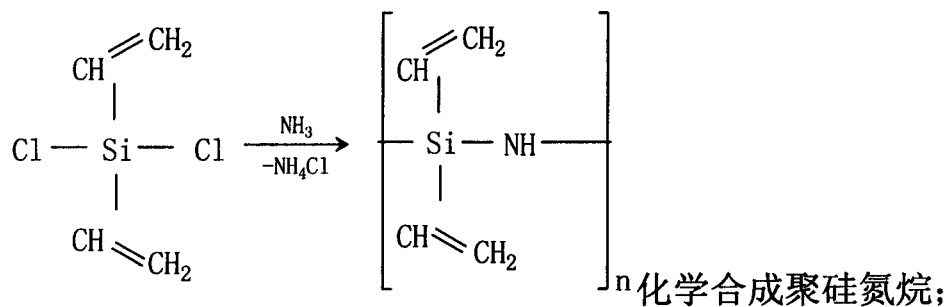
[57] 摘要

本发明属于电子材料技术领域，是一种用于高温传感器的 Si - B - C - N 非晶陶瓷材料的制备方法。采用高温热裂解聚合物前驱体法，具体步骤是：选取二乙基二氯硅烷和乙硼烷的乙醚溶液作为起始原料，化学合成聚合物前驱体；固化、交联，生成固态聚合物；通过球磨，将固态聚合物研磨成粉末；把固态聚合物粉末压成片状，在高温下烧结，使聚合物热解为 Si - B - C - N 非晶陶瓷。本发明选用的起始原料很普遍，价格比用其它原料低很多，生产成本较低；硼的掺杂效果很好，硼的含量也比较容易控制，制备出的产品性能良好；工艺简单，实验条件容易实现，适用于大规模生产。

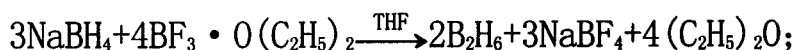
1、一种用于高温传感器的 Si-B-C-N 非晶陶瓷材料的制备方法，采用高温热裂解聚合物前驱体法，其特征是选取二乙烯基二氯硅烷和乙硼烷的乙醚溶液作为起始原料，化学合成聚合物前驱体；聚合物前驱体聚硼硅氮烷在 250℃~400℃ 进行固化、交联，生成固态聚合物；通过球磨，将固态聚合物研磨成粉末；把固态聚合物粉末压成片状，在高温 1000℃~1350℃ 下烧结使聚合物热解为 Si-B-C-N 非晶陶瓷。

2、根据权利要求 1 所述的用于高温传感器的 Si-B-C-N 非晶陶瓷材料的制备方法，其特征是：

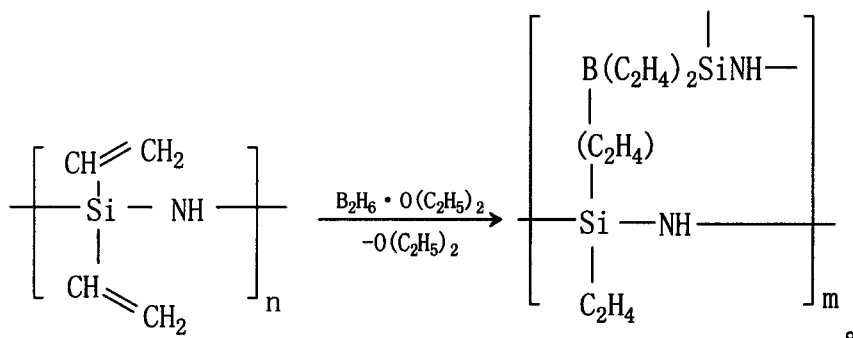
a) 在起始原料二乙烯基二氯硅烷中通氨气，发生反应



b) 用硼氢化钠和三氟化硼的乙醚溶液，化学合成起始原料乙硼烷的乙醚溶液，反应式为



c) 用聚硅氮烷和乙硼烷的乙醚溶液，化学合成聚合物前驱体聚硼硅氮烷，反应过程为



3、根据权利要求 2 所述的用于高温传感器的 Si-B-C-N 非晶陶瓷材料的制备方法，其特征是：

a) 将装有起始原料二乙烯基二氯硅烷液体的圆底烧瓶放置在水浴锅中固定在铁架台上，水浴锅中放入冰水混合物，使液体温度保持 0℃，并放在 JB-2 型恒温磁力搅拌器上以适当的速度搅拌；同时通入高纯 N₂ 及高纯 NH₃，N₂ 起保护作用，NH₃ 使氨基—NH—取代硅烷中的 Cl 原子，生成 NH₄Cl 白色沉淀；反应 8~12 小时后，将溶液静置滤去沉淀，得到淡黄色澄清液体即为聚硅氮烷；

b) 将硼氢化钠白色粉末溶于四氢呋喃 THF，放入圆底烧瓶固定在铁架台上，用磁力搅拌器进行搅拌，水浴温度控制在 -10℃~-5℃；使用分液漏斗，在高纯 N₂ 保护下缓慢滴入一定量的三氟化硼的乙醚溶液 BF₃·O(C₂H₅)₂；滴完后继续在上述温度范围磁力搅拌 2~6 小时，得到白色乳状物，过滤后得到的无色澄清液体即为乙硼烷的乙醚溶液 B₂H₆·O(C₂H₅)₂；

c) 将上述得到的聚硅氮烷和乙硼烷的乙醚溶液混合在一起，磁力搅拌 2~4 天后抽干溶剂可得前驱体聚硼硅氮烷。

4、根据权利要求 3 所述的用于高温传感器的 Si-B-C-N 非晶陶瓷材料的制备方法，其特征是：

用球磨机将固化、交联后得到淡黄色块状固体聚硼硅氮烷，研磨成粉状

物；球磨机采用的是 2MZS-3 振动磨，其频率为 23.2HZ, 功率为 0.55KW, 最大振幅是 3~4mm, 总计球磨时间 20~40 小时；

将球磨好的粉末聚硼硅氮烷，用压片机压成片状，放入三氧化二铝小磁舟中，在 SKK-8-17 高温管式通气电阻炉中进行烧结，温度由室温缓慢升至 1000℃~1350℃，并在此温度保温 2~3 小时；烧结过程中通入高纯 N₂ 作保护气体，N₂ 流量为 0.4~0.6L/min。

5、根据权利要求 4 所述的用于高温传感器的 Si-B-C-N 非晶陶瓷材料的制备方法，其特征是片状聚硼硅氮烷烧结后，再将其在 1000℃~1350℃ 温度下进行退火处理。

6、根据权利要求所述的用于高温传感器的 Si-B-C-N 非晶陶瓷材料的制备方法，其特征是：

1) 将 2mol/l 的硅烷的四氢呋喃溶液 200ml 放入烧瓶中，用水浴控制使溶液温度保持在 0℃，分别以 0.2L/min 和 0.4L/min 的流量向溶液中通入高纯氮气及高纯氨气，气体先经分子筛干燥；反应 8 小时后不再有白色沉淀生成，停止通气，过滤得淡黄色澄清液体聚硅氮烷；

2) 用精密托盘天平称取硼氢化钠白色粉末 7.2g，融解于 80ml 四氢呋喃溶液中，放入圆底烧瓶固定在铁架台上，用磁力搅拌器进行搅拌，水浴温度控制在 -10℃~-5℃；使用分液漏斗，在高纯 N₂ 保护下缓慢滴入 2mol/l 的三氟化硼的乙醚溶液 BF₃·O(C₂H₅)₂ 100ml；滴完后继续在上述温度范围磁力搅拌 4 小时，得到白色乳状物，过滤后得到的无色澄清液体乙硼烷的乙醚溶液 B₂H₆·O(C₂H₅)₂；

3) 将聚硅氮烷和乙硼烷的乙醚溶液混合在一起，磁力搅拌 2 天后抽干

溶剂可得淡黄色胶状物前驱体聚硼硅氮烷；

4) 将得到的淡黄色胶状物前驱体聚硼硅氮烷，在 400℃进行固化、交联后得到淡黄色块状固体；

5) 用 2MZS-3 振动磨将块状固体聚硼硅氮烷研磨成粉状物，2MZS-3 振动磨频率为 23.2HZ, 功率为 0.55KW, 最大振幅是 3~4mm, 总计球磨时间 20 小时；

6) 将球磨好的粉末聚硼硅氮烷，用压片机压成片状，放入三氧化二铝小磁舟中，在 SKK-8-17 高温管式通气电阻炉中进行烧结，使温度由室温缓慢升至 1000℃ 后保温 2 小时；烧结过程中通入高纯 N₂作保护气体，N₂流量为 0.4L/min。

用于高温传感器的 Si-B-C-N 非晶陶瓷材料的制备方法

技术领域

本发明属于电子材料技术领域，涉及非晶陶瓷材料，具体地说是一种用于高温传感器的 Si-B-C-N 非晶陶瓷材料的制备方法。

背景技术

Si-B-C-N 陶瓷材料是在 Si-C-N 陶瓷材料体系的基础上掺入硼得到。研究表明，由于硼的掺入使 Si-B-C-N 陶瓷材料具有更优于 Si-C-N 陶瓷材料的性能，该材料由于具有以下几方面的优良性能而引起了科研领域的极大兴趣。1) 卓越的高温稳定性。这种材料可以在很高的温度（1500℃—1800℃）都不发生分解，并保持非晶态。甚至有文献报道，在无 N₂ 环境中可以保持稳定至 2000℃ 高温。2) 硬度高、密度低、具有很好的抗腐蚀、抗蠕变力及抗氧化性能。3) 具有类似于非晶半导体的性能，材料的电导率在很大的温度范围内单调变化。4) 材料的组分可以在很大范围内进行调控，而且易于制成各种形状、规格的器件。

基于上述性能，该材料可应用于高温、抗辐射、大功率电子材料和高温热电材料，是很适合制作高温传感器的材料。

制备 Si-B-C-N 非晶陶瓷材料，通常采用高温热裂解聚合物前驱体法。高温热裂解聚合物前驱体法是一种较新的材料制备方法，这种制备方法的基本过程是：以硅烷和硼烷为起始原料进行化学合成，生成聚合物前驱体；通过固化、交联，得到固态聚合物；在高温条件下，使固态聚合物热解，就

获得非晶陶瓷材料。目前国内外制备 Si-B-C-N 非晶陶瓷，一般都是使用这种方法，所不同的是在起始原料的选取上有差异。如有些国家在合成前驱体时很多都采用硫甲基乙硼烷 $BH_3 \cdot SMe_2$ ，这种原料在一些国家没有，使用时需进口，将导致生产成本大大提高。另外，采用文献报道的几种制备路线进行合成，发现均存在一定弊端：如美国某大学选用的硼烷是大分子的 $B_{10}H_{12}$ ，对合成后的产物进行组分分析，发现这种大分子的硼烷并不利于硼元素的掺入；还有些制备过程需要加入某种添加剂，这往往会引入杂质造成污染；有些制备工艺得到的产物经测试虽然各方面性能都非常好，但实验操作的细节较多，实验条件苛刻，步骤相对繁琐，不利于大规模生产。

发明内容

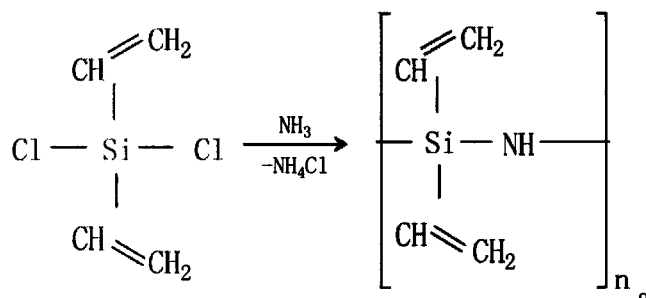
本发明的目的是提供一种工艺简单、操作方便、成本低、性能较好的起始原料容易得到的制备用于高温传感器的 Si-B-C-N 非晶陶瓷材料的方法。

本发明采用高温热裂解聚合物前驱体法，具体步骤是：选取起始原料，化学合成聚合物前驱体；固化、交联，生成固态聚合物；通过球磨，将固态聚合物研磨成粉末；把固态聚合物粉末压成片状，在高温下烧结，使聚合物热解为 Si-B-C-N 非晶陶瓷。

为了更清楚地理解本发明，详细叙述上述每一步骤的具体过程。

1、本发明起始原料硅烷为二乙基二氯硅烷，硼烷为乙硼烷的乙醚溶液。用起始原料二乙基二氯硅烷和乙硼烷的乙醚溶液，化学合成聚合物前驱体聚硼硅氮烷。为了获得聚硼硅氮烷，本发明通过三个化学合成反应。

a) 用起始原料二乙基二氯硅烷，化学合成聚硅氮烷。在甲基乙基二氯硅烷中通氨气，发生反应：



起始原料二乙烯基二氯硅烷，是无色透明的液体。将装有该液体的圆底烧瓶放置在水浴锅中固定在铁架台上，水浴锅中放入冰水混合物，使液体温度保持 0℃，并放在 JB-2 型恒温磁力搅拌器上以适当的速度搅拌。同时通入高纯 N₂ 及高纯 NH₃，N₂ 起保护作用，防止反应物与空气中的 O₂ 反应；通入 NH₃ 使氨基—NH—取代硅烷中的 Cl 原子，同时生成 NH₄Cl 白色沉淀。反应 8~12 小时后，将溶液静置滤去沉淀，得到淡黄色澄清液体即为聚硅氮烷。

b) 用硼氢化钠和三氟化硼的乙醚溶液，化学合成起始原料乙硼烷的乙醚溶液。

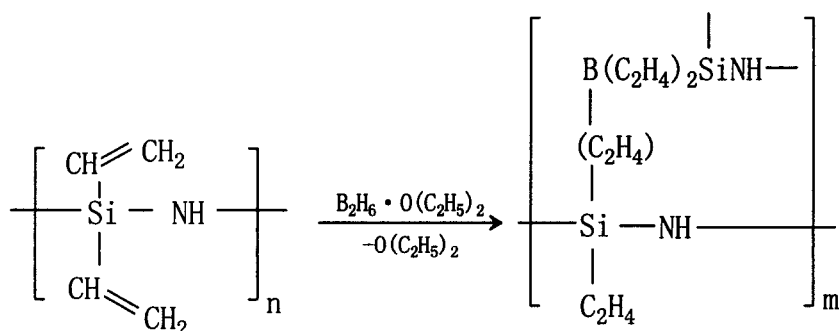
为了降低化学合成聚合物前驱体聚硼硅氮烷的成本，本发明采用下面的反应自制乙硼烷，反应式为：



在制备过程中，是将硼氢化钠白色粉末溶于四氢呋喃 THF，放入圆底烧瓶固定在铁架台上，用磁力搅拌器进行搅拌，水浴温度控制在 -10℃ ~ -5℃。使用分液漏斗，在高纯 N₂ 保护下缓慢滴入一定量的三氟化硼的乙醚溶液 BF₃ · O(C₂H₅)₂。滴完后继续在上述温度范围磁力搅拌 2~6 小时，得到白色乳状物，过滤后得到的无色澄清液体即为乙硼烷的乙醚溶液 B₂H₆ · O(C₂H₅)₂。

c) 用聚硅氮烷和乙硼烷的乙醚溶液，化学合成聚合物前驱体聚硼硅氮烷。将上述得到的聚硅氮烷和乙硼烷的乙醚溶液混合在一起，磁力搅拌 2~

4 天后抽干溶剂可得前驱体聚硼硅氮烷，是一种淡黄色胶状物。反应过程如下：



2、固化、交联聚硼硅氮烷。

将得到的淡黄色胶状物前驱体聚硼硅氮烷，在 250℃~400℃进行固化、交联后得到淡黄色块状固体。

3、球磨块状固体聚硼硅氮烷。

用球磨机将块状固体聚硼硅氮烷，研磨成粉状物。球磨机采用的是 2MZS-3 振动磨，其频率为 23.2HZ，功率为 0.55KW，最大振幅是 3~4mm，总计球磨时间 20~40 小时。

4、压片、烧结聚硼硅氮烷。

将球磨好的粉末聚硼硅氮烷，用压片机压成片状，放入三氧化二铝小磁舟中，在 SKK-8-17 高温管式通气电阻炉中进行烧结，使温度由室温缓慢升至 1000℃~1350℃之间某温度，并在此温度保温 2~3 小时。烧结过程中通入高纯 N₂ 作保护气体，N₂ 流量为 0.4~0.6L/min。之后再将其在 1000℃~1350℃温度下进行退火处理就可以得到非晶的 Si-B-C-N 陶瓷材料。

这种方法的特点在于：选用的起始原料很普遍，价格比用其它原料低很多，生产成本较低；硼的掺杂效果很好，硼的含量也比较容易控制；产品性能良好；工艺简单，实验条件容易实现，适用于大规模生产。

具体实施方式

实施例

1、将 2mol/l 的硅烷的四氢呋喃溶液 200ml 放入烧瓶中，用水浴控制使溶液温度保持在 0℃，分别以 0.2L/min 和 0.4L/min 的流量向溶液中通入高纯氮气及高纯氨气，气体都先经分子筛干燥。用磁力搅拌器进行搅拌，反应约 8 小时后不再有白色沉淀生成，停止通气，过滤得淡黄色澄清液体聚硅氮烷。

2、用精密托盘天平称取硼氢化钠白色粉末 7.2g，融解于 80ml 四氢呋喃溶液中。放入圆底烧瓶固定在铁架台上，用磁力搅拌器进行搅拌，水浴温度控制在 -10℃~-5℃。使用分液漏斗，在高纯 N₂ 保护下缓慢滴入 2mol/l 的三氟化硼的乙醚溶液 BF₃·O(C₂H₅)₂100ml。滴完后继续在上述温度范围磁力搅拌 4 小时，得到白色乳状物，过滤后得到的无色澄清液体即为乙硼烷的乙醚溶液 B₂H₆·O(C₂H₅)₂。

3、将聚硅氮烷和乙硼烷的乙醚溶液混合在一起，磁力搅拌 2 天后抽干溶剂可得淡黄色胶状物，即为前驱体聚硼硅氮烷，此时称重为 45.6g。

4、将得到的淡黄色胶状物前驱体聚硼硅氮烷，在 400℃进行固化、交联后得到淡黄色块状固体，此时称重为 42.5g。

5、用球磨机将块状固体聚硼硅氮烷，研磨成粉状物。球磨机采用的是 2MZS-3 振动磨，其频率为 23.2HZ，功率为 0.55KW，最大振幅是 3~4mm，总计球磨时间 20 小时。

6、将球磨好的粉末聚硼硅氮烷，用压片机压成片状，放入三氧化二铝小磁舟中，在 SKK-8-17 高温管式通气电阻炉中进行烧结，使温度由室温缓

慢升至 1000℃ 后保温 2 小时。烧结过程中通入高纯 N₂ 作保护气体, N₂ 流量为 0.4L/min。最后测定其组分为 Si₂BC_{1.2}N_{1.5}, 并含有少量的 H。