(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 698 366**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **92 14096**

(51) Int Cl[5] : C 07 F 7/21//C 08 G 77/62, C 04 B 35/58

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt** : 24.11.92.

(30) **Priorité** :

(43) **Date de la mise à disposition du public de la demande :** 27.05.94 Bulletin 94/21.

(56) **Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire :** *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :** Division demandée le 15.7.93 bénéficiant de la date de dépôt du 24.11.92 de la demande initiale n° 92 14096 (art. 14 de la loi du 2.1.68 modifiée)

(71) **Demandeur(s) :** *ELF ATOCHEM (SA)* — FR.

(72) **Inventeur(s) :** Biensan Michel, Brodie Nancy et Majoral Jean-Pierre.

(73) **Titulaire(s) :**

(74) **Mandataire :** Cabinet Hirsch.

(54) Précurseurs cycliques de nitrure de silicium.

(57) La présente invention a pour objet de nouveaux précurseurs de céramique Si_3N_4. Ces nouveaux précurseurs sont des composés mono- ou polycycliques, dont le cycle de base est un hétérocycle contenant 4 atomes d'azote et 2 atomes de silicium en position diamétralement opposée. Ces précurseurs polymérisent en des polymères dont la pyrolyse conduit aux céramiques recherchées.

FR 2 698 366 - A1

PRECURSEURS CYCLIQUES DE NITRURE DE SILICIUM

La présente a pour objet des précurseurs cycliques de nitrure de silicium, et leur utilisation dans un procédé de synthèse de nitrure de silicium Si_3N_4.

Le Si_3N_4 appartient à la famille des céramiques techniques. Les propriétés particulières du nitrure de silicium en font un matériau particulièrement approprié pour la fabrication d'objets destinés à être utilisés à des températures élevées, typiquement de 1000 à 1200°C. Les objets fabriqués à partir de nitrure de silicium sont obtenus par frittage à haute température, sous atmosphère d'azote, d'une poudre de nitrure de silicium, sous forme α, à laquelle est classiquement ajouté un additif favorisant la densification. Les propriétés mécaniques des objets réalisés à partir de nitrure de silicium sont résistance mécanique, résistance aux chocs thermiques, dureté, résistance à l'usure élevée et donc ces objets sont largement utilisés dans tout type d'industrie. A titre d'exemples, le nitrure de silicium est utilisé pour la réalisation de patins de culbuteurs, de rotors de turbo-compresseurs, de préchambres de combustion de moteurs diesel dans l'industrie automobile, de roulements à billes, d'ajutages, de filières d'extrusion et d'outils de coupe.

Les procédés connus de synthèse à l'échelle industrielle de nitrure de silicium sont les suivants :

Le premier procédé consiste en nitruration directe de silicium :

$$3\ Si + 2\ N_2 \longrightarrow Si_3N_4$$

Cette réaction est très exothermique, difficile à contrôler et conduit à des poudres grossières qu'il est donc nécessaire de broyer avant de procéder au frittage.

Le second procédé consiste en décomposition thermique d'un imide de silicium par exemple selon les schémas :

$$3\ Si(NH)_2 \longrightarrow Si_3N_4 + 2\ NH_3$$

$$3\ Si(NH_2)_4 \longrightarrow Si_3N_4 + 8\ NH_3$$

Cette réaction conduit à une poudre très fine mais néanmoins amorphe, qu'il est nécessaire de cristalliser à une température de 1300 à 1500°C.

Le troisième procédé consiste en carbonitruration de silice :

$$3\ SiO_2 + 6\ C + 2\ N_2 \longrightarrow Si_3N_4 + 6\ CO$$

Ce procédé présente l'avantage majeur d'utiliser des produits de départ de faible coût et de ne conduire à aucun effluent autre que CO, facilement brûlé.

Néanmoins, la carbonitruration présente des inconvénients. La température de réaction doit être parfaitement contrôlée. Au delà de 1470°C, il existe des risques de formation de SiC. En-dessous de 1400°C, il existe des risques de formation d'un produit mal cristallisé contenant beaucoup d'oxygène. Au cours du procédé, il y a compétition entre la formation de deux formes cristallines de Si_3N_4, les formes α et β. La forme α est la forme recherchée, car c'est elle qui conduit aux corps frittés possédant les propriétés précitées. De plus, la granulométrie de la poudre est critique pour la mise en oeuvre du frittage; une granulométrie parfaitement contrôlée est donc nécessaire. Comme le procédé est mis en oeuvre sous un courant d'azote, il se produit souvent des entraînements de matières. Ces entraînements sont dus à la formation d'un intermédiaire SiO gaz, en abrégé $SiO_{(g)}$ qui peut, soit se dismuter à une température de 1000 à 1200°C en SiO_2 et Si d'où un encrassement de l'installation, soit conduire à la formation de cristaux en bâtonnets de $Si_3N_{4(w)}$, dits " whiskers" inaptes au frittage.

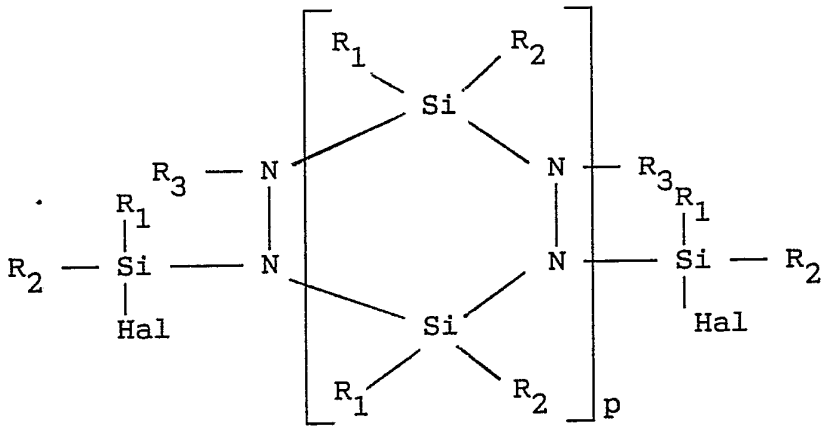
D'autres procédés de fabrication de Si_3N_4 ont été proposés. Ceux-ci font appel à des précurseurs, en particulier les polysilazanes et plus précisément les polysilazanes dérivés d'hydrazine ou polysilylhydrazine. Ces derniers sont obtenus par réaction d'halogénosilane ou disilane avec de l'hydrazine, éventuellement substituée. Une amine tertiaire

peut être ajoutée au milieu réactionnel EP-A-0351262 et la demande FR-90-15670 décrivent un tel procédé.

Aucun des documents ci-dessus n'enseigne ni ne suggère la présente invention.

Ainsi, la présente invention a pour objet de nouveaux composés chimiques destinés à être utilisés dans la synthèse de Si_3N_4. Ces composés chimiques sont des intermédiaires primaires cycliques d'une part, puis des intermédiaires polymérisés d'autre part. La présente invention a aussi pour objet l'utilisation de ces nouveaux composés dans la synthèse de Si_3N_4.

Ainsi, la présente invention fournit de nouveaux composés cycliques de formule I:



(I)

où:

R_1 est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1 à C_6, alkényle en C_1 à C_6, aryle en C_6 à C_{10}, alkylaryle ou arylalkyle en C_7 à C_{18};

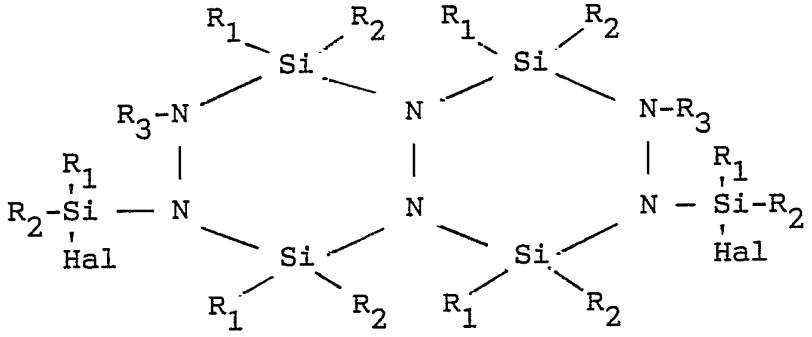
R_2 identique ou différent de R_1, est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1 à C_6, alkényle en C_1 à C_6, aryle en C_6 à C_{10}, alkylaryle ou arylalkyle en C_7 à C_{18};

R_3 est un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1 à C_6, aryle, alkylaryle, arylalkyle;

Hal est Cl, F, Br ou I;

p est compris entre 1 et 3, bornes incluses.

De préférence, p vaut environ 2. L'expression "environ" est employée ici à titre statistique. Un composé préféré a alors pour formule:



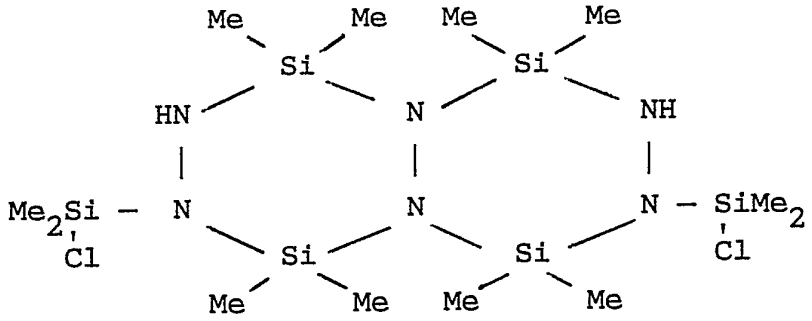
De préférence, Hal est le chlore.

De préférence, R_3 est l'hydrogène, bien que toute hydrazine substituée puisse être utilisée lors de la synthèse de ce précurseur.

R_1 et R_2 sont de préférence des groupes alkyles ou alkényles en C_1 à C_4.

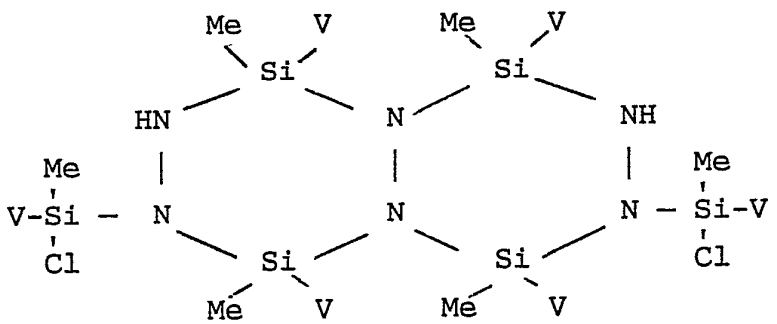
Selon un mode de réalisation, R_1 et R_2 sont tout deux un groupe méthyle tandis que selon un autre mode de réalisation particulièrement préféré, R_1 est un groupe méthyle et R_2 est un groupe vinyle.

Deux composés sont particulièrement préférés. Leurs formules peuvent être représentées globalement par (Ia) et (Ib)



(Ia)

dénommé en abrégé BC

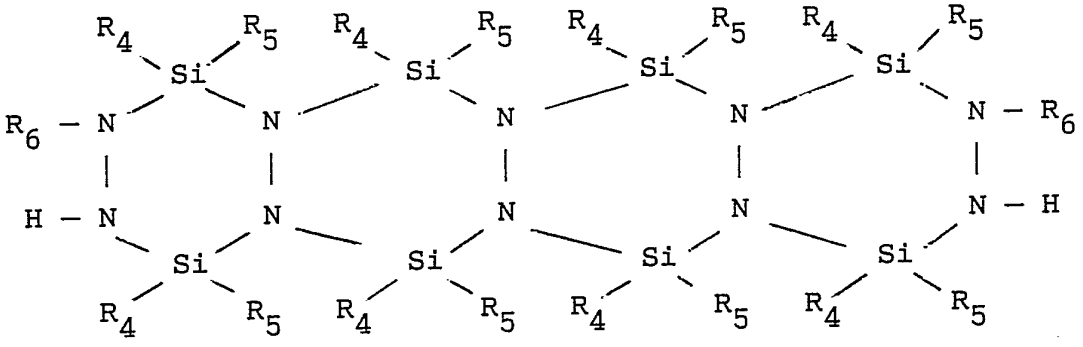


(Ib)

(V = vinyle)

dénommé en abrégé BCV

La présente invention fournit aussi de nouveaux composés cycliques de formule II:



(II)

où:

R_4 est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1 à C_6, alkényle en C_1 à C_6, aryle en C_6 à C_{10}, alkylaryle ou arylalkyle en C_7 à C_{18};

R_5 est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1 à C_6, alkényle en C_1 à C_6, aryle en C_6 à C_{10}, alkylaryle ou arylalkyle en C_7 à C_{18};

R_6 est un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1 à C_6, aryle, alkylaryle, arylalkyle.

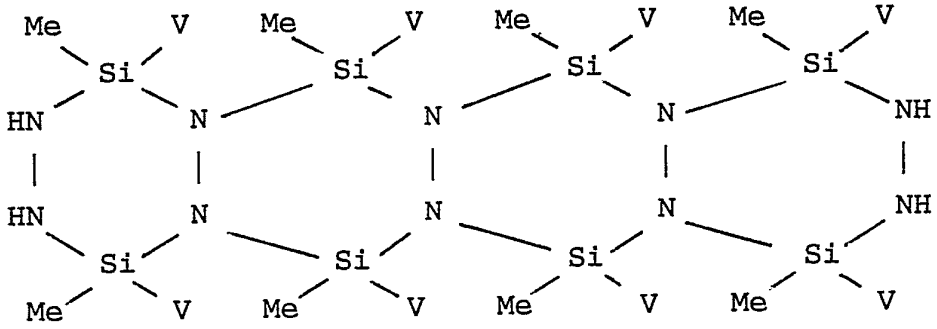
Ce dernier composé est dérivé du composé de formule I, dans lequel p serait virtuellement égal à environ 4, et où les groupes Si extrêmes seraient absents, en particulier dans le cas où $R_4 = R_5 = Me$.

De préférence, R_6 est l'hydrogène.

De préférence, R_4 et R_5 sont des groupes alkyles et alkényles en C_1 à C_4.

Selon un mode de réalisation préféré, R_1 est un groupe méthyle, R_2 est un groupe vinyle.

Un composé particulièrement préféré est le composé de formule (IIa) suivant:



(IIa)

où V signifie vinyle dénommé en abrégé CCV

Ces composés de formule (I) ou (II) sont obtenus par réaction d'un halogénosilane de formule:

$$R_1R_2Si(Hal)_2$$

avec une hydrazine $HR_3N_2H_2$, en présence d'une amine tertiaire, de préférence NEt_3. C'est par ailleurs la quantité d'amine présente qui oriente la réaction préférentiellement vers le composé de formule (I) ou (II). Un solvant est habituellement utilisé, de préférence il s'agit de chloroforme. La température est comprise entre 0° et 25°, de préférence entre -10°C et +30°C.

Le schéma réactionnel est le suivant:

$$R_1R_2Si(Hal)_2 + aHR_3N_2H_2 \xrightarrow{bNEt_3} (I), (II)$$

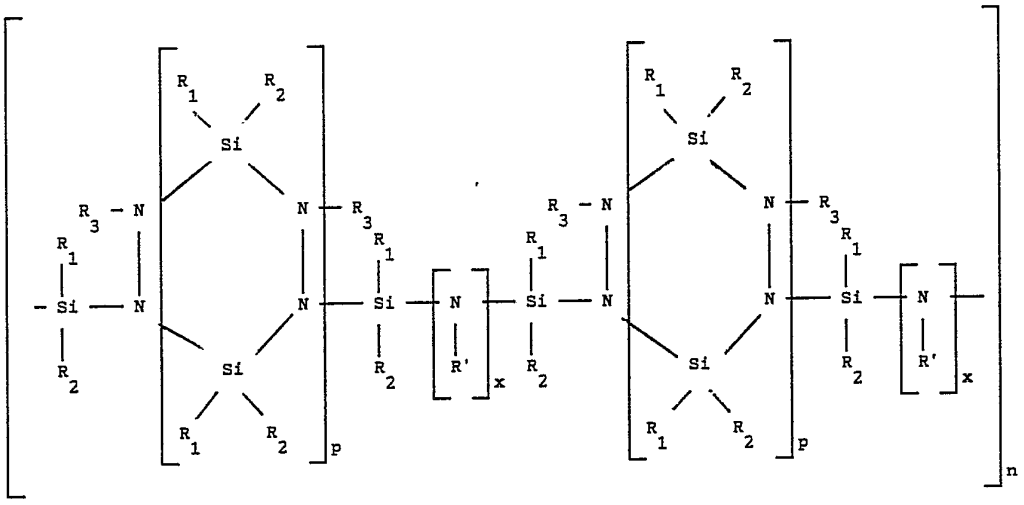
Afin d'obtenir le composé de formule (I), b est avantageusement inférieur à 2, de préférence environ 1. Le nombre de mole d'hydrazine a varie dans une large mesure, et est compris entre 0,5 et 1. Le nombre de mole d'halogénosilane est pris égal à 1.

Afin d'obtenir le composé de formule (II), b est environ égal à 2. Le nombre de mole d'hydrazine est compris entre 0,8 et 1. Le nombre de mole d'halogénosilane est pris égal à 1.

Les composés de formule (I) et (II) ci-dessus sont utiles en tant que précurseurs de Si_3N_4. En effet, une pyrolyse du produit, CCV par exemple, conduit à un taux de céramisation d'environ 70%. Parallèlement, les composés de formule (I), dans la mesure où ils contiennent encore des liaisons réactives Si-Hal, sont avantageusement convertis en des polymères. Ces polymères sont obtenus par réaction des produits (I) avec des réactifs appropriés; ils sont ensuite à leur tour pyrolysés avec des taux de céramisation de l'ordre de 70%.

Les composés de formule (II) peuvent être pyrolysés en Si_3N_4, par traitement à une température comprise entre 200°C et 1000°C, pendant un temps de 8 à 14 heures. Ce procédé est un autre objet de la présente invention.

Ainsi, la présente invention a aussi pour objet ces polymères intermédiaires de formule (III):



(III)

où:

R_1, R_2 et R_3 et p ont les significations ci-dessus;

x vaut 1 ou 2;

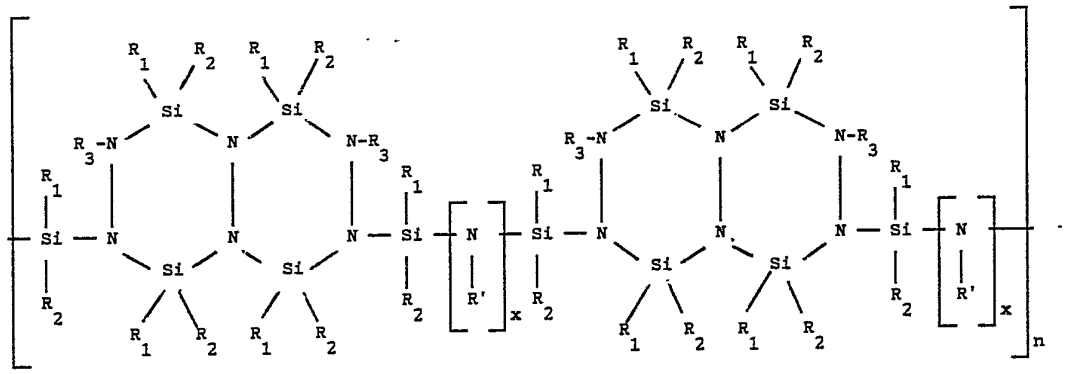
R' est un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1 à C_6, aryle, alkylaryle, arylalkyle.

n est le degré de polymérisation.

De préférence, R_1, R_2, R_3 et p ont les significations préférées telles que définies ci-dessus.

De préférence, R' est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1 à C_4.

Ainsi, un polymère préféré a pour formule (IIIa):

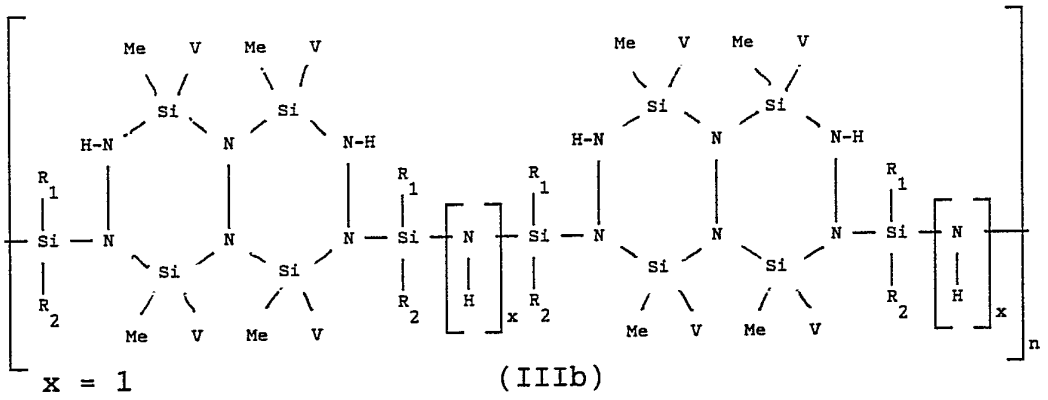


où:

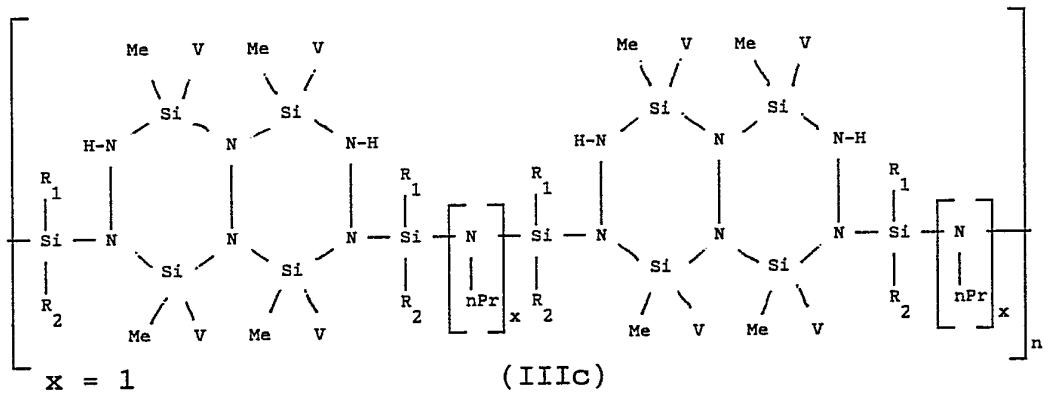
R' est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1 à C_4;

R_1 et R_2, identiques ou différents, sont un groupe alkyle ou alkényle en C_1 à C_4.

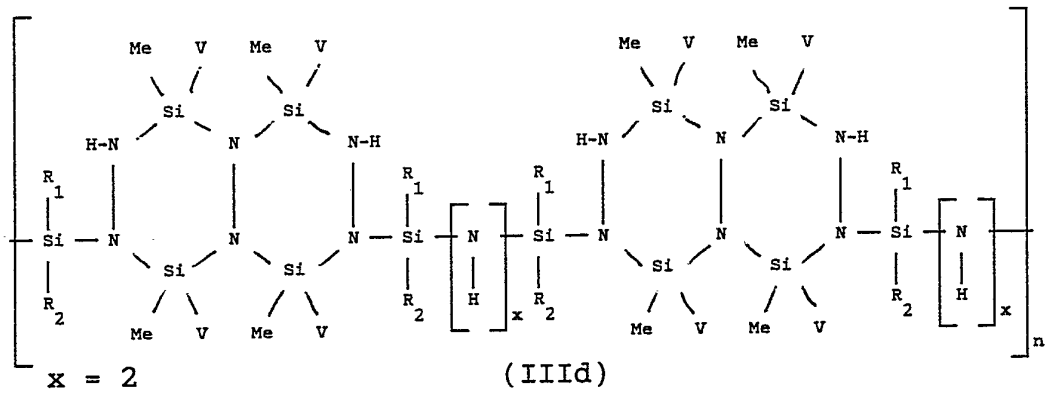
Des composés particulièrement préférés sont les polymères de formules (IIIb), (IIIc) et (IIId):



x = 1 (IIIb)



x = 1 (IIIc)



x = 2 (IIId)

Les polymères ci-dessus sont obtenus par réaction des composés de formule (I) avec l'hydrazine éventuellement mono ou di-substituée, ou une amine éventuellement monosubstituée. Cette réaction a lieu, par exemple, à température ambiante, pendant quelques heures. La réaction est mise en oeuvre à nouveau en présence d'une amine tertiaire, de préférence NEt_3, et dans un solvant avantageusement le chloroforme. La réaction peut aussi être mise en oeuvre avec un dihalogéno-

silane contenant des groupes R_1 et R_2 différents, par exemple plus réactifs.

Les composés de formule (III) peuvent être pyrolysés en Si_3N_4 par traitement à une température comprise entre 200 et 1000 °C, pendant un temps de 8 à 14 h. Le procédé de pyrolyse utilisant de nouveaux produits de départ est encore un autre objet de l'invention.

La présente invention est maintenant décrite plus en détail à l'aide des exemples ci-après donnés à titre illustratif et non limitatif.

EXEMPLES

Exemple 1 - Synthèse de BC

Dans 200 ml de chloroforme, on introduit 10,6 g (0,0815 mol) de Me_2SiCl_2 et 8,3 g (0,0815 mol) de NEt_3. La solution équimolaire est refroidie à 0°C. Un équivalent d'hydrazine (2,61 g, 0,0815 mol) est rapidement ajoutée sur une courte période (environ 2 minutes). La solution résultante est agitée pendant 30 minutes à 0°C puis ramenée à température ambiante et laissée une nuit sous agitation. Le rendement en produit BC est de 88%, par rapport au silane de départ. Le produit se présente sous forme d'une huile épaisse.

Exemple 2

On opère dans les mêmes conditions que dans l'exemple 1, mais avec 0,85 équivalent (7,1 g, 0,0693 mol) de NEt_3 et 0,5 équivalent (1,3 g, 0,04075 mol) de N_2H_4. Le rendement en produit BC est de 70% par rapport au silane.

Exemple 3 - Synthèse de BCV

On opère dans les mêmes conditions que dans l'exemple 1, mais avec $Me(H_2C{=}CH)SiCl_2$ (11,57 g) à la place de Me_2SiCl_2. Le rendement est de 90% par rapport au silane. Le produit se présente sous forme d'une huile visqueuse.

Exemple 4

On opère dans les mêmes conditions que dans l'exemple 3, mais avec 0,85 équivalent (7,1 g, 0,0693 mol) de NEt_3 et 0,5 équivalent (1,3 g, 0,04075 mol) d'hydrazine. Le rendement en produit BCV est de 77% par rapport au silane.

Exemple 5 - Synthèse de CCV

On opère dans les mêmes conditions que dans l'exemple 1,

mais avec $Me(H_2C=CH)SiCl_2$ (11,57 g) et deux équivalents 16,6 g, 0,163 mol) de NEt_3. Le produit obtenu, avec un rendement de 90% par rapport au silane, se présente sous forme d'une glue.

Exemple 6

On opère dans les mêmes conditions que dans l'exemple 5, mais avec 0,8 équivalent (2,09 g, 0,0652 mol) d'hydrazine. Le rendement en produit CCV est de 93% par rapport au silane.

Exemple 7

Le produit CCV est pyrolysé à environ 950°C sous atmosphère inerte d'argon. La quantité de résidu, ou taux de céramisation est d'environ 70%.

Exemple 8

On fait réagir, dans du chloroforme, à température ambiante et pendant 10 heures, un mélange de: un équivalent de BC, un équivalent d'hydrazine, un équivalent de $Me(H_2C=CH)SiCl_2$, et quatre équivalents de NEt_3. On obtient un solide blanc qui conduit à Si_3N_4 par pyrolyse.

Exemple 9

On fait réagir dans du chloroforme, à température ambiante et pendant 14 heures, un mélange de: un équivalent de BCV, un équivalent de N_2H_4 en présence de deux équivalents de NEt_3. On obtient une glue blanche (rendement 90%) qui se transforme en un solide vitreux soluble par chauffage à 200°C pendant 1 heure sous vide. On observe une faible perte de poids (environ 5%).

La pyrolyse du solide obtenu conduit à un pourcentage de céramisation de 71,4%.

Exemple 10

On fait réagir, dans du chloroforme, à température ambiante et pendant 2 heures, un mélange de: un équivalent de BCV, un équivalent de $n\text{-}PrNH_2$, deux équivalents de NEt_3. On obtient une huile épaisse qui, après chauffage à 200°C sous vide pendant 2 heures, se transforme en un solide blanc.

Exemple 11

On fait réagir, dans du chloroforme, à 0°C et pendant 25 mn, un équivalent de BCV avec un excès de NH_3. On fait barboter NH_3 dans la solution chloroformique de BCV. On agite pendant 25 mn supplémentaires à 0°C, puis on laisse revenir à

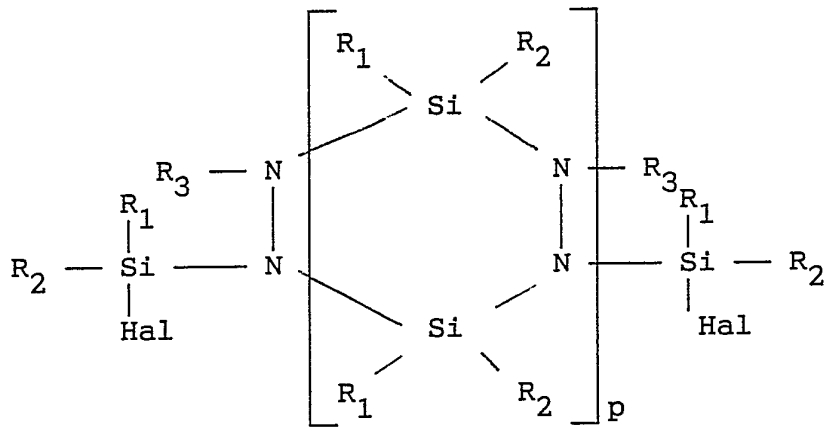
température ambiante sur une durée de 30 mn. On filtre pour éliminer le chlorhydrate NH_4Cl. On extrait le solvant sous vide. On obtient une glue qui, après chauffage à 220°C sous vide pendant 2 heures, se transforme en un solide blanc vitreux insoluble.

La pyrolyse de ce solide conduit à un taux de céramisation de 70,6%.

On obtient donc de bons rendements de céramisation sans avoir à utiliser $MeSiCl_3$.

REVENDICATIONS

1.- Composé de formule:



(I)

dans laquelle:

R_1 est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1 à C_6, alkényle en C_1 à C_6, aryle en C_6 à C_{10}, alkylaryle ou arylalkyle en C_7 à C_{18};

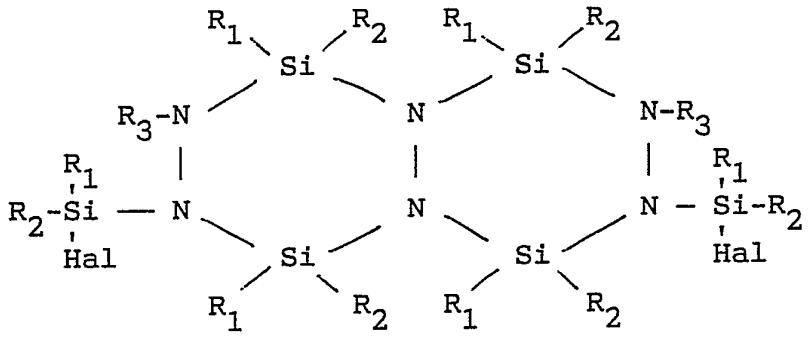
R_2 identique ou différent de R_1, est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1 à C_6, alkényle en C_1 à C_6, aryle en C_6 à C_{10}, alkylaryle ou arylalkyle en C_7 à C_{18};

R_3 est un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1 à C_6, aryle en C_6 à C_{10}, alkylaryle ou arylalkyle en C_7 à C_{18};

Hal est F, Cl, Br;

p est compris entre 1 et 3, bornes incluses.

2.- Composé selon la revendication 1, dans lequel p est égal à environ 2, ledit composé ayant alors la formule:

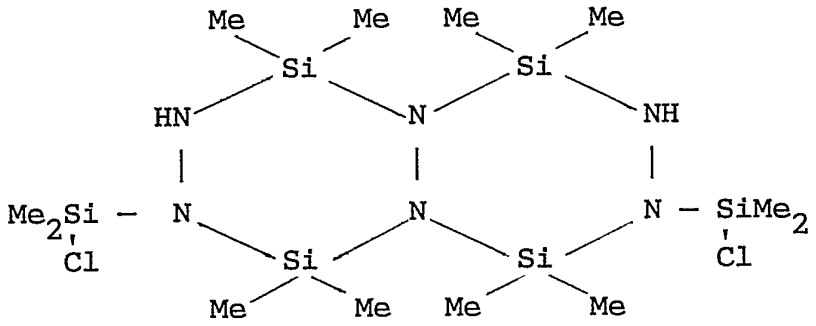


3.- Composé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel R_1 et R_2, identiques ou différentes, sont un groupe alkyle ou alkényle en C_1 à C_4.

4.- Composé selon les revendications 1 à 3, dans lequel R_3 est un atome d'hydrogène.

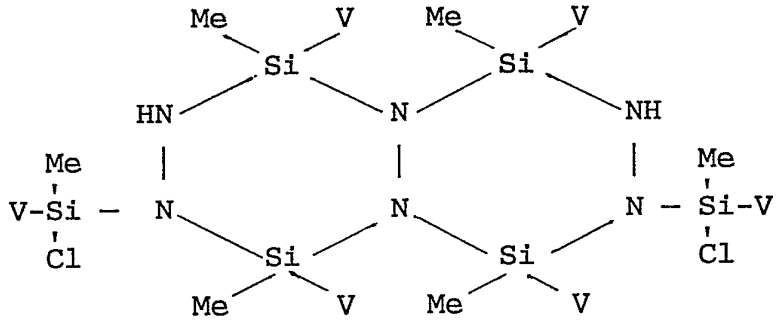
5.- Composé selon les revendications 1 à 4, dans lequel Hal est le chlore.

6.- Composé selon les revendications 1 à 5, de formule:



(Ia)

7.- Composé selon les revendications 1 à 5, de formule:



(Ib)

où V signifie vinyle.

REPUBLIQUE FRANÇAISE

2698366

N° d'enregistrement national

FR 9214096
FA 486408

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendications concernées de la demande examinée
A	EP-A-0 228 148 (TOA NENRYO KOGYO KABUSHIKI KAISHA) * page 4 - page 5 * ---	1
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 68, 1968, Columbus, Ohio, US; abstract no. 13050v, * abrégé * & J. ORGANOMETAL. CHEM. vol. 10, no. 2, 1967, pages 219 - 227 S.S. DUA ET AL ---	1
A	CHEMISCHE BERICHTE vol. 116, 1983, pages 290 - 298 W. CLEGG ET AL * page 293 * -----	1,2

DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)

C07F

Date d'achèvement de la recherche
19 AOUT 1993

Examinateur
KAPTEYN H.

CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons
.....
& : membre de la même famille, document correspondant

EPO FORM 1503 03.82 (P0413)

1