

孟帅, 逢贝莉. 聚硅氮烷制备专利技术分析 [J]. 江西师范大学学报(自然科学版) 2022 46(4): 411-416.

MENG Shuai, PANG Beili. The analysis on patents for the preparation of polysilazanes [J]. Journal of Jiangxi Normal University( Natural Science) 2022 46(4): 411-416.

文章编号: 1000-5862(2022)04-0411-06

# 聚硅氮烷制备专利技术分析

孟 帅<sup>1</sup> 逢贝莉<sup>2</sup>

(1. 国家知识产权局专利局化学发明审查部, 北京 100088; 2. 青岛科技大学材料科学与工程学院, 山东 青岛 266042)

摘要: 从申请量、申请人方面对 2022 年 1 月 1 日之前公开的聚硅氮烷制备专利技术进行统计分析, 并在聚硅氮烷中具有较高商业价值的全氢聚硅氮烷作为分析对象, 根据专利公开时间梳理了全氢聚硅氮烷制备相关的专利技术, 以期为中国聚硅氮烷产业的发展提供借鉴。

关键词: 聚硅氮烷; 全氢聚硅氮烷; 专利; 制备

中图分类号: O 62; TP 2 文献标志码: A DOI: 10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2022.04.13

## 0 引言

聚硅氮烷(即主链由 Si—N 键构成的聚合物)性质比较活泼, 与水、极性化合物、氧气等具有较高的反应活性, 在陶瓷、涂料等领域中得到了广泛的应用。近年来中国有机硅产业发展非常迅速, 但在聚硅氮烷领域中的研究仍非常滞后。

聚硅氮烷的制备是其应用的起点, 目前聚硅氮烷的制备仍存在产物分子量偏低、结构复杂等问题。张金东等<sup>[1]</sup>和黄健等<sup>[2]</sup>分别报道了硅氮烷和聚硅氮烷的制备方法及应用进展, 但上述报道仅整理了期刊文献, 未涉及专利文献, 缺乏对聚硅氮烷制备专利技术的分析研究。

本文在国家知识产权局专利局智能检索系统 CNTXT、VEN 数据库中使用分类号 C08G77/62 及关键词“硅氮、氮硅、全氢聚硅氮烷、+ silazan +、perhydropolysilazane、PHPS”等作为检索入口进行检索并手动筛选专利文献, 以 2022 年 1 月 1 日之前公开的专利为统计分析的数据基础, 对聚硅氮烷制备专利数量、申请人进行分析, 并重点分析了 PHPS 制备技术。但由于专利从申请到公开有 18 个月的滞后期, 因此 2020—2021 年的数据仅供参考。

## 1 聚硅氮烷制备专利技术申请态势整体分析

### 1.1 申请量分析

A. Stock 等<sup>[3]</sup>在 1921 年利用氯硅烷的氨解反应制备了聚硅氮烷, 开启了聚硅氮烷研究的先河, 但此后并未继续深入探讨该种氨解物质的制备方法与用途。1940 年在全球范围内首次公开涉及线性硅氮烷制备的专利申请, 直到 1963 年才公开了第 2 件涉及聚硅氮烷制备技术的专利申请。

图 1 显示了聚硅氮烷制备专利数量的年度变化。从图 1 可以看出: 全球聚硅氮烷制备专利数量呈“双峰”趋势。1964—1980 年年均专利量不足 1 件, 此时聚硅氮烷制备技术的研究仍处于萌芽期。1982—1997 年涉及聚硅氮烷制备的专利明显增多, 在此期间聚硅氮烷制备方法更加多样化, 但产物的应用领域较窄, 主要应用于陶瓷领域中。在此后的 10 年间, 专利数量有所降低, 年均专利量为 5.7 件。2008—2021 年, 随着聚硅氮烷应用领域的扩展, 专利数量再次提高, 出现了聚硅氮烷研究的第 2 次热潮。特别是中国已成为聚硅氮烷制备专利技术申请的集中地。发明专利的保护期为 20 年, 在 2002—2021 年的 20 年间, 在中国公开的聚硅氮烷制备专利数量为 242 件, 而同期在全球其他国家公开聚硅氮

收稿日期: 2022-04-02

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金(21905153)资助项目。

作者简介: 孟 帅(1985—)男, 山东枣庄人, 三级调研员, 博士, 主要从事化学领域专利审查工作。E-mail: mengshuai@cnipa.gov.cn

烷制备的专利总计为 128 件. 以年均专利量计 2002—2011 年 在中国与国外公开的年均专利数量分别为 4.4 件和 4.5 件 2 者基本相当. 2001—2021 年在中国与国外公开的年均专利数量分别为 19.7 件和 8.4 件.

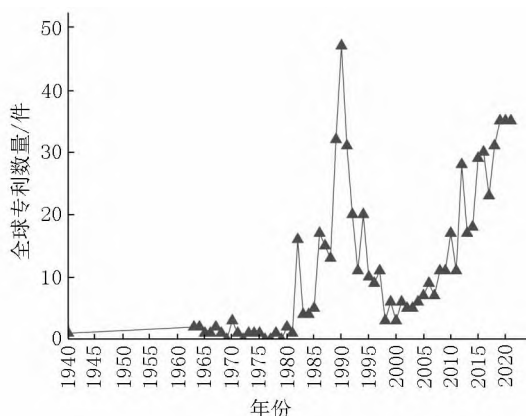
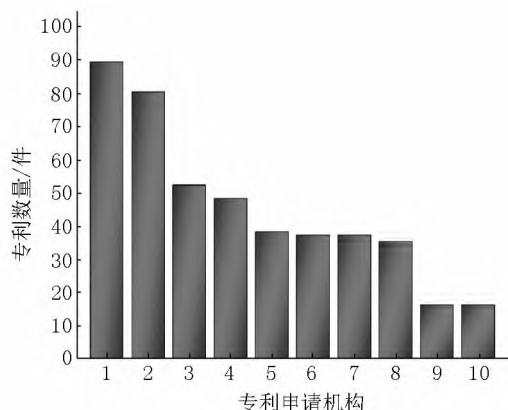


图 1 聚硅氮烷制备专利技术数量的年度变化

## 1.2 申请人分析

超过 80% 的聚硅氮烷制备专利技术的专利申请来自欧盟、美国和日本. 除开展研究的时间较早外, 国外聚硅氮烷制备专利申请集中度也较高. 图 2 是申请量全球排名前 10 的聚硅氮烷制备专利技术申请机构. 从图 2 可见: 道康宁有限公司作为综合实力排名前 3 的有机硅公司, 其聚硅氮烷制备专利数量高居全球首位. 中国科学院化学研究所是中国唯一入围前 10 且排名第 10 的申请机构. 中国其他申请机构主要为大学, 如西北工业大学、国防科技大学、沈阳化工大学, 仅有三四件专利的申请机构为企业, 而且这些企业的综合实力低于道康宁有限公司、信越化学工业株式会社等有机硅行业巨头的综合实力, 这显示出中国在聚硅氮烷领域中的综合竞争力与欧盟、美国、日本等存在较大差距.



注: 1 为道康宁有限公司, 2 为罗纳普朗克有限公司, 3 为 AZ 电子材料有限公司, 4 为科莱恩化工有限公司, 5 为默克专利有限公司, 6 为信越化学工业株式会社, 7 为赫希斯特有限公司, 8 为东燃株式会社, 9 为道达尔能源公司, 10 为中国科学院化学研究所.

图 2 聚硅氮烷制备专利申请量排名前 10 的申请机构

## 2 全氢聚硅氮烷制备的技术演进

聚硅氮烷可分为有机聚硅氮烷和无机聚硅氮烷, 有机聚硅氮烷是侧链含有机基团的硅氮聚合物, 有机基团可以是烷基、烯基、芳基, 也可以是含杂原子的其他基团. 有机聚硅氮烷呈现制备方法多样、产品性能特异性强的特点. 无机聚硅氮烷是侧基全为氢的硅氮聚合物, 又称为全氢聚硅氮烷 (perhydro polysilazane, PHPS), 在其主链中仅含硅、氮、氢 3 种元素. 相比有机聚硅氮烷, PHPS 结构较单一、市场价值更大<sup>[4]</sup>. 因此, 本文仅对 PHPS 制备专利技术进行分析. 以说明书记载的技术方案为基准对专利申请进行整理分析, 从 PHPS 制备、PHPS 改性 2 个方面按公开日期顺序对各技术分支进行分析.

### 2.1 PHPS 制备

2.1.1 PHPS 原料影响 早期的专利主要是研究不同的原料如何影响 PHPS 的制备. 麻省理工学院提交的专利申请 US4397828A 是最早公开的研究 PHPS 制备的专利文献, 该专利使用二氢二卤代硅烷与氨反应形成可溶性液体聚合物和不溶性沉淀卤化铵. 通过分离可溶性聚合物和不溶性卤化铵得到 PHPS<sup>[5]</sup>. 其随后提交的 US4482669A 使用有机二卤代硅烷与氨反应以形成氨解产物, 并用碱性催化剂 (如碘化钾) 处理氨解产物使其中与硅相邻的 NH 基团去质子化形成 PHPS. PHPS 可用作  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  陶瓷的前驱体<sup>[6]</sup>.

东亚染料工业株式会社采用与上述专利类似的方法, 其专利 JPS59207812A 和 JPS60145903A 使用二卤代硅烷 ( $\text{SiH}_2\text{X}_2$ ) 与氨在非反应性溶液中反应并聚合, 得到骨架结构为  $(-\text{SiH}_2\text{NH}-)_n$  ( $n \geq 15$ )、呈直链结构且分子量不小于 690 amu 的 PHPS. 申请人进一步将 PHPS 在氮气气氛中在 1 000 ~ 1 100 °C 的温度范围内热处理得到极高强度的烧结氮化硅材料<sup>[7-8]</sup>. 而专利 US5294425A 采用 1 种二氯硅烷和至少 1 种三氯硅烷的混合物与铵化合物在大气压和 -80 ~ 20 °C 的温度下反应, 并从反应介质中分离得到 PHPS. 该制备方法无需催化剂、氧气和水分<sup>[9]</sup>.

2011 年国防科技大学提交的专利申请 CN102173398A 采用卤代硅烷与过量的氮氢化合物反应制备低分子量的 PHPS, 该专利申请是由中国申请人提交的较早涉及 PHPS 制备的专利申请, 该专利申请由于与现有技术相近而最终未获授权<sup>[10]</sup>.

此后, WO2014023470A 和 WO2014191058A 公

开了在液相中制备三甲硅烷基胺和聚硅氮烷的方法,不同于传统的二卤硅烷与碱反应的方法,该方法使用单氯硅烷与氨反应,并通过产物分离、动态调整原料加入量同时制备得到三甲基硅烷基胺和PHPS<sup>[11-12]</sup>。

2.1.2 PHPS 分子量、结构控制 面对 PHPS 分子量低、工业化制备困难的问题,大量的专利研究了如何控制 PHPS 分子量、降低制备成本、延长产物保存期等。

JPH06200036A 公开了具有受控分子量的 PHPS 的制备方法,它采用 PHPS 与伯胺在反应溶剂中发生胺交换反应得到低分子量的 PHPS<sup>[13]</sup>。而 WO0-1036427A1 公开了一种硅氮烷和/或聚硅氮烷化合物及其制备方法,通过改变原料的物理状态、加料方式提高了高分子量 PHPS 的产率,减少了操作步骤,降低了生产成本<sup>[14]</sup>。

WO2011079020A 关注产物的稳定性,公开了一种制备架藏稳定的可固化聚硅氮烷的方法,通过使至少1种二卤硅烷与至少1种碱反应形成至少1种二卤硅烷-碱加合物;进行至少1种所述二卤硅烷-碱加合物的氨解制备得到 PHPS,申请人通过控制碱的加入量降低制备成本,而且提高了产物的稳定性<sup>[15]</sup>。

随着 PHPS 应用领域的拓展,2013 年以后的专利主要是从涂层应用角度研究不同分子量或不同结构 PHPS 的制备。WO2013118642A1 通过加热含有 Si—NH 和 Si—Cl 的无机聚硅氮烷化合物以使 NH 与 Cl 反应制备了  $n(\text{Si}):n(\text{N}) \geq 1.3$  的 PHPS,包含该 PHPS 的涂料组合物制备所得到的硅质膜的收缩率和残余应力均较小<sup>[16]</sup>。

此外,大量专利报道了不同基团比例 PHPS 的制备。中国科学院化学研究所的专利 CN104072781A 基于 PHPS 的制备原理以  $\text{H}_2\text{SiCl}_2$  和过量的  $\text{NH}_3$  为原料,以溶剂为反应介质,在惰性气氛和低温条件下反应得到分子结构中  $\text{SiH}_2$  和  $\text{SiH}$  比例可控的 PHPS,并将此 PHPS 制备疏水、透明、高硬度的涂层<sup>[17]</sup>。KR20140087903A 公开了一种基本上不含氯的聚硅氮烷聚合物的制备方法,通过使亲核化合物(如叔胺或氨)与具有式  $\text{NHR}_5$  (其中  $\text{R}_5$  代表氢、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{30}$  烷基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$  烷氧基、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{20}$  芳氧基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$  烷基或芳氧基羰基、 $-\text{NH}_2$ 、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$  酰基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$  酰氧基、羟基或胺基)的胺基硅烷反应制备 PHPS,在使用包含所述 PHPS 的组合物制备二氧化

硅基绝缘膜时可明显减少绝缘膜的缺陷数量<sup>[18]</sup>。

WO2015163360A1 使用二卤代硅烷化合物与伯胺类化合物  $\text{R}_3\text{NH}_2$  ( $\text{R}_3$  代表烷基、烯基、烷氧基、环烷基、芳基或烷基甲硅烷)进行反应,然后进一步与氨反应得到 PHPS,其中  $n(\text{NR}_3):n(\text{SiH}_{1.2})$  为  $0.005 \sim 0.300$  ( $n(\text{SiH}_{1.2})$  表示  $n(\text{SiH})$  与  $n(\text{SiH}_2)$  的合计量),包含所述 PHPS 的组合物在  $300^\circ\text{C}$  以下的低温中焙烧可形成具有耐受电压特性和耐受溶剂的二氧化硅质膜<sup>[19]</sup>。

WO2018107155A1 公开了一种不含 N—H、不含 C 且富含 Si 的固体或液体 PHPS 组合物,在该组合物中包含  $[\text{N}(\text{SiH}_3)_x(\text{SiH}_2)_y]$  结构单元,其中当  $x+y=2$  时  $x=0,1$  或  $2$  且  $y=0,1$  或  $2$ ; 当  $x+y=3$  时  $x=0,1$  或  $2$  且  $y=1,2$  或  $3$ 。其通过三甲硅烷基胺( $\text{N}(\text{SiH}_3)_3$ )或“TSA”的催化脱甲硅烷基偶合合成,或由类似的经无机( $\text{SiH}_3$ )<sub>2</sub>N—封端的不含 N—H 的低重均分子量硅氮烷( $M_w < 450$  amu,被称为“挥发性 PHPS”)诸如双(二甲硅烷基氨基)硅烷( $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{—N—SiH}_2\text{—N—}(\text{SiH}_3)_2$ )的合成<sup>[20]</sup>。在专利 WO2019165093A1 和 WO2019165102A1 中,申请人进一步研究了组合物的稳定性,并将 PHPS 与不同催化剂配合制得氧化物膜,所得氧化物膜具有较低的收缩率,特别适用于半导体间隙的填充<sup>[21-22]</sup>。

三星 SDI 株式会社同时研究了分子量与结构对涂层性能的影响,其专利 CN113528014A 制备重均分子量( $M_w$ )为  $8\,000 \sim 15\,000$  amu、氮含量占总质量的  $25\% \sim 30\%$  的 PHPS,该 PHPS 制备得到的二氧化硅层具有极佳的抗蚀刻性<sup>[23]</sup>。

## 2.2 PHPS 改性

除研究如何直接制备 PHPS 外,大量的专利文献以合成或商用 PHPS 为原料,对 PHPS 进一步改性。根据改性后的 PHPS 链段是否含除硅、氮、氢以外的原子可将改性方法分为 2 种。

2.2.1 链段结构发生改变 专利 US5032551A 首先制备了 PHPS,然后 PHPS 与金属醇盐反应得到可用作前体的聚金属硅氮烷,并将其用于含金属的氮化硅陶瓷纤维的生产中<sup>[24]</sup>。专利 CN102108125A 公开了一种陶瓷先驱体——无碳聚硼硅氮烷及其合成方法。该方法首先制备 PHPS,然后 PHPS 进一步与硼吡啶反应制备得到结构式如图 3 所示的聚硼硅氮烷。该聚硼硅氮烷粘度低、流动性好,作为陶瓷先驱体可制得纯净的硅氮硼陶瓷且陶瓷产率可高达  $83\%$ <sup>[25]</sup>。

专利 CN107418430A 公开了一种改性聚硅氮烷涂料及其制备和使用方法,它将异氰酸酯与 PHPS 反应以制备改性聚硅氮烷层,所得涂料具有良好的疏水和自清洁效果<sup>[26]</sup>. 专利 WO2018095887A1 使用 PHPS 在胺存在的条件下与水反应从而制得氧原子相对于氧、氮原子总数的比例为 5% ~ 25% 的环氧硅氮烷化合物,包含该化合物的组合物在制备二氧化硅质膜时可缩短成型时间<sup>[27]</sup>.

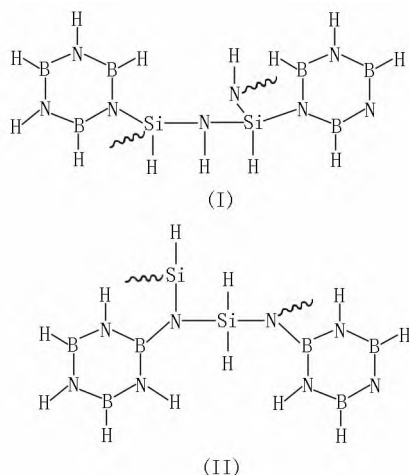
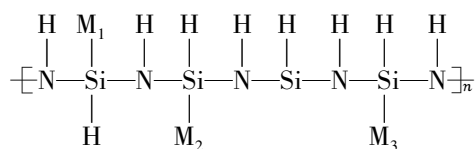
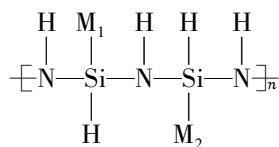


图3 PHPS 与硼吡嗪反应制备得到的聚硼硅氮烷结构式

除使用小分子作为改性剂外,大量专利使用聚合物作为改性剂. 如专利 KR101900000B1 公开了结构单元为



的聚合物,该聚合物通过 PHPS 与 POSS 等化合物反应得到,其中  $M_1$  是被氟类丙烯酸树脂取代的基团,  $M_2$  是被丙烯酸类硅烷取代的基团,  $M_3$  是包括多面体低聚倍半硅氧烷(POSS)基团的取代基,  $n$  为 1 ~ 10 000 的整数,该聚合物可用于制备具有高硬度和高透明度的薄膜材料<sup>[28]</sup>. 申请人在专利 KR20190060576A 中进一步公开了结构单元为



的氟聚硅氮烷材料. 其中  $M_1$  是被氟类丙烯酸树脂取代的基团,  $M_2$  是被丙烯酸类硅烷取代的基团,当其用于制备氟聚硅氮烷薄膜时,所得薄膜材料具有改善的防水、防油性和印刷性<sup>[29]</sup>. 专利 CN-109485853A 公开了一种聚硅氧烷/全氢聚硅氮烷杂化聚合物及其合成方法,它采用 PHPS 作为骨架材

料,以羟基封端的聚硅氧烷为改性剂,在不存在催化剂的条件下制备侧链或末端改性的聚硅氧烷/PHPS 杂化共聚物<sup>[30]</sup>.

2.2.2 分子量、结构调节 采用缩聚的方法可实现在不改变 PHPS 链段的情况下调节 PHPS 的分子量和组成. 专利 JPS6445817A 将碱性化合物(如叔胺)加入 PHPS 中,并在氨或胂的存在(或不存在)下进行缩聚反应以制备改性的 PHPS,并用其制备改性 PHPS 纱线<sup>[31]</sup>. 此后,专利 WO2014032817A 通过使用商用的液态 PHPS 作为原料,通过特定的反应介质、一定量的催化剂、时间上精确受控的终止试剂、反应温度的组合使用,可以将 PHPS 转化成高分子量、固态、可熔融、热塑性的陶瓷前驱体<sup>[32]</sup>. 进一步地,专利 WO2015087847A 通过低分子量 PHPS 缩聚制备重均分子量为 5 000 ~ 17 000 的 PHPS,该 PHPS 可用于半导体原件的涂布,且所得二氧化硅质膜具有较低的缺陷<sup>[33]</sup>. 专利 WO2015119260A 通过使商用 PHPS 缩聚,调节 PHPS 中  $n(\text{SiH}_3) : n(\text{SiH} + \text{SiH}_2)$  为 1/30 ~ 1/10,使用所述 PHPS 制备得到的气体阻隔性膜在高温高湿条件下也有优异的稳定性<sup>[34]</sup>. WO2016016260A 通过采用氟化物催化交联低分子量 PHPS 制备得到高分子量 PHPS,并将其与纳米级无机氧化物混合得到杂化材料,该杂化材料作为涂料物质可用于制备光电组件中厚度小于 500  $\mu\text{m}$  的透明层<sup>[35]</sup>.

此外,许多专利申请还采用共聚的方式调节 PHPS 的分子量和结构,如专利 JPH0586200A 通过使热塑性甲硅烷基化聚合物与热固性 PHPS 共聚,获得可用作碳化硅/氮化硅复合陶瓷前体的热固性共聚物<sup>[36]</sup>. 类似地,专利 CN102874813A 使用 PHPS 与三甲硅烷基胺反应得到  $n(\text{N}) : n(\text{Si}) = 0.70 \sim 0.95$  的聚硅氮烷,该硅氮烷在制备半导体电容器的填充间隙材料时可减少收缩率<sup>[37]</sup>. 不同于上述共聚方法,专利 WO2019233838A1 在交联剂存在时通过光照交联反应制备一种 PHPS 嵌段共聚物,该 PHPS 嵌段共聚物包含具有 5 个以上硅的聚硅烷骨架的直链或环状的嵌段 A 和具有 20 个以上硅的聚硅氮烷骨架的嵌段 B<sup>[38]</sup>,且其专利 WO202010928A1、WO2020109301A1 和 WO2020127431A1 使用该特殊结构的 PHPS 所制备的膜具有厚度大、密度高以及基板亲和力强<sup>[39-41]</sup>等特点.

### 3 结论

聚硅氮烷特别是全氢聚硅氮烷在军工、半导体

制备、航空航天等领域中越来越显示出其不可取代的特殊优势. 国外公司(如 AZ 电子材料有限公司、UP chemicals 等)已推出商用的 PHPS 商品,而中国尚不具有聚硅氮烷制备的商用产业链. 中国在聚硅氮烷的制备领域中的技术积累较为薄弱,中国企业应加强与相关科研院所的合作,积极消化国外专利技术,把握聚硅氮烷市场广阔的巨大优势,重点加强 PHPS 的制备与应用研究,以提高聚硅氮烷行业的竞争力和话语权.

## 4 参考文献

- [1] 张金东,滕雅娣,李旭日,等. 硅氮烷的合成与应用研究进展 [J]. 有机化学, 2017, 27(11): 1358-1365.
- [2] 黄健,高利珍,付俊杰,等. 聚硅氮烷合成方法与应用研究进展 [J]. 化工新型材料, 2015, 44(8): 9-10.
- [3] STOCK A, SOMIESKI K. Silicon hydrides. X. Nitrogen containing compounds [J]. Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 1921, 54(4): 740-758.
- [4] 张宗波,肖凤艳,罗永明,等. 全氢聚硅氮烷的应用及产业化 [J]. 精细与专用化学品, 2013, 21(7): 25-28.
- [5] Massachusetts Institute Technology. Stable liquid polymeric precursor to silicon nitride and process: US4397828A [P]. 1983-08-09.
- [6] Massachusetts Institute Technology. Preceramic organosilazane polymers: US4482669A [P]. 1984-11-13.
- [7] 东亚染料工业株式会社. 氮化硅的生产: JPS59207812A [P]. 1984-11-26.
- [8] 东亚燃料工业株式会社. 无机聚硅氮烷及其制备方法: JPS60145903A [P]. 1985-08-01.
- [9] Southwest Research Institute. Polysilazane precursors for silicon nitride and resultant products: US5294425A [P]. 1994-05-15.
- [10] 中国人民解放军国防科学技术大学. 一种低分子无碳聚硅氮烷及其液相合成方法: CN102173398A [P]. 2011-09-07.
- [11] EVONIK INDUSTRIES A G. Process for coupled preparation of polysilazanes and trisilylamine: WO2014023470A [P]. 2014-02-13.
- [12] EVONIK INDUSTRIES A G. Method for the coupled preparation of polysilazanes and trisilylamine having a molar mass of up to 500 g · mol<sup>-1</sup>: WO2014191058A [P]. 2014-12-03.
- [13] 东燃株式会社. 具有受控分子量的聚硅氮烷的生产: JPH06200036A [P]. 1994-07-19.
- [14] KionCorp. Novel silazane and/or polysilazane compound and methods of making: WO01036427A1 [P]. 2001-05-25.
- [15] 3M Innovative Properties Company. Process for preparing shelf-stable curable polysilazanes and polysilazanes prepared thereby: WO2011079020A [P]. 2011-06-30.
- [16] AZ Electronic Materials (luxembourg) SARL. Inorganic polysilazane resin: WO2013118642A1 [P]. 2013-08-15.
- [17] 中国科学院化学研究所. 一种分子结构中 SiH<sub>2</sub> 和 SiH<sub>3</sub> 比例可控的全氢聚硅氮烷和由其制备的疏水透明高硬度涂层及其合成方法: CN104072781A [P]. 2014-10-01.
- [18] 第一毛织株式会社. 制备用于形成二氧化硅绝缘膜的聚合物和组合物; KR20140087903A [P]. 2014-01-27.
- [19] AZ Electronic Materials (luxembourg) SARL. The copolymerized polysilazane, manufacturing method therefore, composition comprising same and method for forming siliceous film using same: WO2015163360A1 [P]. 2015-10-29.
- [20] Air Liquid Advanced Materials LLC. N-H free and Si-rich perhydropolysilazane compositions, their synthesis and application: WO2018107155A1 [P]. 2018-06-14.
- [21] L'AIR Liquide, Societe Anonyme Pour L'Etude Et L'Exploitation Des Procédés Georges Claude. Perhydropolysilazane compositions and methods for forming oxide films using same: WO2019165093A1 [P]. 2019-08-29.
- [22] L'AIR Liquide, Societe Anonyme Pour L'Etude Et L'Exploitation Des Procédés Georges Claude. Perhydropolysilazane compositions and methods for forming nitride films using same: WO2019165102A1 [P]. 2019-08-29.
- [23] 三星 SDI 株式会社. 用于形成二氧化硅层的组成物、二氧化硅层以及电子装置: CN113528014A [P]. 2021-10-22.
- [24] Toa Nenryo Kogyo Kabushiki Kaisha. Silicon nitride based ceramic fibers, process of preparing same and composite material containing same: US5032551A [P]. 1991-07-16.
- [25] 中国人民解放军国防科技大学. 一种陶瓷先驱体无碳聚硼硅氮烷及其合成方法: CN102108125A [P]. 2011-06-29.
- [26] 广州弘海化工科技有限公司. 一种改性聚硅氮烷涂料及其制备方法和使用方法: CN107418430A [P]. 2017-12-01.
- [27] AZ Electronic Materials (luxembourg) SARL. Siloxazane compound and composition comprising the same, and method for producing siliceous film using the same: WO2018095887A1 [P]. 2018-05-31.
- [28] Korean Institute of Industrial Technology. 具有高硬度和高透明度的薄膜及其制造方法: KR101900000B1 [P].

- 2018-09-18.
- [29] Korean Institute of Industrial Technology. 引入氟基团的氟-聚硅氮烷材料及其制备方法: KR20190060576A [P]. 2019-06-03.
- [30] 中国科学院化学研究所. 一种聚硅氧烷/全氢聚硅氮烷杂化聚合物及其合成方法: CN109485853A [P]. 2019-03-19.
- [31] 东燃株式会社. 氮化硅纱线的生产: JPS6445817A [P]. 1989-03-06.
- [32] Clariant International Ltd. Method for producing thermoplastic pre-ceramic polymers: WO2014032817A [P]. 2014-03-06.
- [33] AZ Electronic Materials( luxembourg) SARL. Perhydropolysilazane ,composition containing same and method for forming silica film using same: WO2015087847A [P]. 2015-06-18.
- [34] Konica Minolta Inc. Modified polysilazane coating solution containing said modified polysilazane and gas barrier film produced using said coating solution: WO2015119260A [P]. 2015-08-13.
- [35] AZ Electronic Materials( luxembourg) SARL. Hybrid material for use as coating means in optoelectronic components: WO2016016260A [P]. 2016-02-04.
- [36] 东燃株式会社. 热固性共聚物及其制备方法: JPH0586200A [P]. 1993-04-06.
- [37] 第一毛织株式会社. 填充间隙的填料、其制备方法及制备半导体电容器的方法: CN102874813A [P]. 2013-01-16.
- [38] Merck Patent Gmbh. Block copolymer comprising block having polysilane skeleton and block having polysilazane skeleton: WO2019233838A1 [P]. 2019-12-12.
- [39] Merck Patent Gmbh. Amorphous silicon forming composition comprising block copolymer and method for producing amorphous silicon film using same: WO202010928A1 [P]. 2020-04-06.
- [40] Merck Patent Gmbh. Method for producing amorphous silicon sacrifice film and amorphous silicon forming composition: WO2020109301A1 [P]. 2020-04-06.
- [41] Merck Patent Gmbh. Siliceous film forming composition comprising block copolymer and method for producing siliceous film using same: WO2020127413A1 [P]. 2020-06-25.

## The Analysis on Patents for the Preparation of Polysilazanes

MENG Shuai<sup>1</sup>, PANG Beili<sup>2</sup>

(1. Chemistry Examination Department, State Intellectual Property Office, Beijing 100088, China;

2. College of Materials Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao Shandong 266042, China)

**Abstract:** The patents for the preparation of polysilazane disclosed before January 1st 2022 are analyzed in terms of patent quantity and applicants. Taking perhydropolysilazanes (PHPS) with high commercial value as the analysis object, the technical branches for the preparation of PHPS is reviewed and studied by patent publication time, hoping to provide useful reference for the development of our country's polysilazane industry.

**Key words:** polysilazane; PHPS; patent; preparation

(责任编辑: 刘显亮)