



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 106065278 B

(45) 授权公告日 2021.08.10

(21) 申请号 201610344848.5

(51) Int.CI.

(22) 申请日 2016.03.04

C09D 183/04 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106065278 A

(56) 对比文件

(43) 申请公布日 2016.11.02

CN 102834465 A, 2012.12.19

(30) 优先权数据

CN 102834465 A, 2012.12.19

62/146593 2015.04.13 US

WO 2008124711 A1, 2008.10.16

(73) 专利权人 霍尼韦尔国际公司

审查员 徐艾清

地址 美国新泽西州

(72) 发明人 D·瓦拉普拉萨德 S·穆霍帕亚伊

谢松元 A·H·格布雷尔罕

H·扁

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 马蔚钧 徐厚才

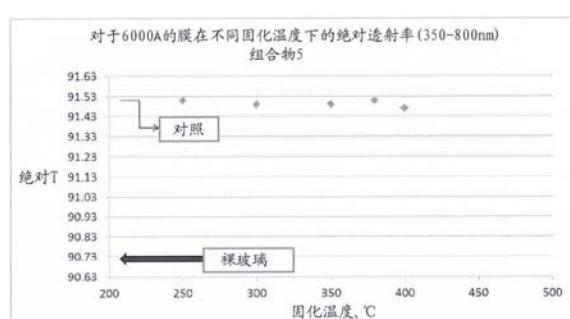
权利要求书1页 说明书27页 附图7页

(54) 发明名称

聚硅氧烷组合物和用于光电子应用的涂层

(57) 摘要

本发明涉及一种聚硅氧烷组合物和用于光电子应用的涂层。可交联的组合物，其包含第一含硅树脂和第二含硅树脂，所述第一含硅树脂包含烷基和芳基，且所述第二含硅树脂包含芳基。第一含硅树脂具有1000AMU至10,000AMU的重均分子量。第二含硅树脂具有900AMU至5000AMU的重均分子量。所述组合物还包含至少一种溶剂和至少一种热活化的催化剂。



1. 可交联的组合物,其包含:

第一含硅树脂,其包含烷基和芳基,其中第一含硅树脂具有1000AMU至10,000AMU的重均分子量;

包含芳基的第二含硅树脂,其中该第二含硅树脂通过在催化剂的存在下在溶剂中使具有至少1000AMU分子量的基于苯基三乙氧基硅烷的聚合物反应形成,其中第二含硅树脂具有900AMU至5000AMU的重均分子量;

至少一种溶剂;和

至少一种热活化的催化剂。

2. 权利要求1的可交联的组合物,其还包含至少一种表面活性剂。

3. 权利要求1的可交联的组合物,其中第一含硅树脂包含甲基硅氧烷和苯基硅氧烷且第二含硅树脂是聚硅氧烷树脂GR-950F。

4. 权利要求1的可交联的组合物,其中第一含硅树脂还包含二甲基硅氧烷。

5. 权利要求1的可交联的组合物,其中基于第一和第二含硅树脂中碳原子的总数,在烷基中含有的碳原子的百分比为大于10%至99%。

6. 由权利要求1的可交联的组合物形成的交联的膜,其中交联的膜具有1.5μm或更高的厚度。

7. 包括根据权利要求6的交联的膜的器件,其中所述器件选自晶体管、发光二极管、滤色器、光伏电池、平板显示器、曲面显示器、触屏显示器、X射线检测器、有源或无源矩阵OLED显示器、有源矩阵薄膜液晶显示器、电泳显示器、CMOS图像传感器以及它们的组合,和其中交联的膜形成了钝化层、平面化层、阻隔层或它们的组合。

8. 形成组合物的方法,所述方法包括:

将包含烷基和芳基的第一硅氧烷树脂、包含芳基的第二硅氧烷树脂、溶剂和热活化的催化剂合并以形成可交联的组合物,其中第一含硅树脂具有1000AMU至10,000AMU的重均分子量,第二含硅树脂具有900AMU至5000AMU的重均分子量,并且该第二含硅树脂通过在催化剂的存在下在溶剂中使具有至少1000AMU分子量的基于苯基三乙氧基硅烷的聚合物反应形成;

将组合物沉积在基材上;和

在350°C或更高的温度下固化可交联的组合物以形成交联的膜,其中交联的膜具有1.5μm或更高的厚度。

9. 权利要求8的方法,其中交联的膜具有3.0μm或更高的厚度。

10. 权利要求8的方法,其中第一含硅树脂包含甲基硅氧烷和苯基硅氧烷且第二含硅树脂是聚硅氧烷树脂GR-950F。

聚硅氧烷组合物和用于光电子应用的涂层

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请根据Title 35, U.S.C. §119(e) 要求2015年4月13日提交的标题为“POLYSILOXANE FORMULATIONS AND COATINGS FOR OPTOELECTRONIC APPLICATIONS”的美国临时申请序列号62,146,593的权益,通过引用将其整个公开内容明确并入本文。

技术领域

[0003] 本公开内容总体涉及聚硅氧烷组合物和由这些组合物制得的涂层,并且更具体地涉及聚硅氧烷组合物和用于光电子器件和应用的涂层。

背景技术

[0004] 例如在标题为“COMPOSITIONS, LAYERS AND FILMS FOR OPTOELECTRONIC DEVICES, METHODS OF PRODUCTION AND USES THEREOF”的美国专利第8,901,268号中公开了用于电子、光电子和显示器件的聚硅氧烷涂层,通过引用将其公开内容以其整体并入本文。

[0005] 在典型的聚硅氧烷涂层中,所述涂层通常在使用缩合催化剂的情况下由基于硅的化合物例如硅氧烷单体或低聚物的水解和缩合反应形成。这样的涂层组合物可与某些限制相关,例如有限的贮存期、较低的pH、在组合物中存在水和有限的膜厚度中的一个或多个。

[0006] 在一些典型的涂层中,由于组合物固含量方面的限制使膜厚度受限。在过高的固含量下,聚合反应具有反应直至组合物变得胶凝的趋势,使得其不适用于形成电子或光电子涂层。在一些典型的器件中,将聚硅氧烷涂层施加到对水分敏感的基材或涂层上。将含有水的组合物施加到基材或涂层上可能破坏水分敏感的材料,例如包含Si-H本体(entity)的硅氧烷材料,其对水分敏感。在一些典型的器件中,将聚硅氧烷涂层施加到对pH敏感的基材或涂层上。将该组合物施加到基材或涂层上可能破坏pH敏感的材料,所述材料例如为可能对酸性或碱性介质敏感的互连(interconnect)的金属图案。

[0007] 此外,具有增加的电池寿命和较高的视觉愉悦的可触控高像素密度(每英寸像素或ppi)显示器需要通过最小化在薄膜晶体管(TFT)层级的功耗来增加个体像素操作。对于具有较高分辨率的可触控的先进的显示器,个体像素连接至多个薄膜晶体管(TFT)以实现最大分辨率和对消费者而言的最大的视觉愉悦。通过在固体基材(优选玻璃)上施加热稳定平面化层(planarization layer)来在光滑基材上构建热稳定氧化物TFT降低了在TFT操作期间的漏电(leakage)并且降低了在开启和关闭器件期间的功耗。氧化物TFT,例如氧化铟镓锌(IGZO)具有低截止电流,与无定型和低温多晶硅TFT相比为显示器件提供了长电池寿命。铜、铝或钼互连要求热稳定(350°C-400°C,优选380°C)的平面化介电材料以用于具有低释气(out gassing)的氧化物TFT。另外,铜、铝或钼的互连要求相对较厚的阻隔材料,例如氮化硅以防止扩散,这通常增加了制造成本。然而,典型的平面化材料不满足成为有效的扩散阻隔层(diffusion barrier)或补充扩散阻隔层的要求。

[0008] 需要对上述内容的改进。

发明内容

[0009] 本公开内容提供了包含一种或多种溶剂和一种或多种基于硅的化合物的聚硅氧烷组合物。本公开内容还提供了由这样的组合物形成的涂层。

[0010] 在一个示例性的实施方案中，提供了组合物。所述组合物包含至少一种基于硅的材料和至少一种溶剂，其中基于基于硅的材料中的碳原子的总数，所述至少一种基于硅的材料包含大于20%至100%百分比的在烷基中含有的碳原子。在任何上述实施方案中的一个更具体的实施方案中，所述至少一种基于硅的材料包含第一含硅树脂和第二含硅树脂，所述第一含硅树脂包含烷基和芳基，所述第二含硅树脂包含芳基。在任何上述实施方案中的一个更具体的实施方案中，第一含硅树脂包含甲基硅氧烷和苯基硅氧烷且第二含硅树脂包含苯基硅氧烷。

[0011] 在一个示例性的实施方案中，提供了组合物。所述组合物包含至少一种基于硅的材料和至少一种溶剂，其中所述至少一种基于硅的材料包含第一硅氧烷树脂和第二硅氧烷树脂，所述第一硅氧烷树脂包含烷基和芳基中的至少一种，所述第二硅氧烷树脂包含芳基。在一个更具体的实施方案中，第一含硅树脂具有1000AMU至10,000AMU的重均分子量和第二含硅树脂具有900AMU至5000AMU的重均分子量。在任何上述实施方案中的一个更具体的实施方案中，第一硅氧烷树脂的烷基包括甲基。在任何上述实施方案中的一个更具体的实施方案中，第一硅氧烷树脂包含二甲基硅氧烷。在任何上述实施方案中的一个更具体的实施方案中，第一硅氧烷树脂的芳基包括苯基。在任何上述实施方案中的一个更具体的实施方案中，第二硅氧烷树脂的芳基包括苯基。在任何上述实施方案中的一个更具体的实施方案中，第一含硅树脂包含甲基硅氧烷和苯基硅氧烷且第二含硅树脂包含苯基硅氧烷。

[0012] 在一个示例性的实施方案中，提供了组合物。所述组合物包含至少一种基于硅的材料和至少一种溶剂，其中所述至少一种基于硅的材料包含二官能的硅氧烷。在一个更具体的实施方案中，所述二官能的硅氧烷是二甲基硅氧烷。在任何上述实施方案中的一个更具体的实施方案中，作为基于硅的材料中的硅氧烷总摩尔数的百分比，所述基于硅的材料包含至少0.1mol.%的二官能的硅氧烷。在任何上述实施方案中的一个更具体的实施方案中，所述至少一种基于硅的材料包含第一含硅树脂和第二含硅树脂，所述第一含硅树脂包含烷基和芳基，所述第二含硅树脂包含芳基，且其中第一含硅树脂包含二官能的硅氧烷。在任何上述实施方案中的一个更具体的实施方案中，第一含硅树脂包含甲基硅氧烷、二甲基硅氧烷和苯基硅氧烷且第二含硅树脂包含苯基硅氧烷。

[0013] 在一个示例性的实施方案中，提供了组合物。所述组合物是可交联的组合物，其包含第一含硅树脂和第二含硅树脂，至少一种溶剂和至少一种热活化的催化剂，所述第一含硅树脂包含烷基和芳基，所述第二含硅树脂包含芳基。在一个更具体的实施方案中，所述组合物还包含至少一种表面活性剂。在任何以上实施方案中的一个更具体的实施方案中，所述组合物还包含至少一种粘合促进剂。在任何上述实施方案中的一个更具体的实施方案中，第一含硅树脂包含甲基硅氧烷和苯基硅氧烷且第二含硅树脂包含苯基硅氧烷。在任何上述实施方案中的一个更具体的实施方案中，第一含硅树脂还包含二官能的硅氧烷，例如二甲基硅氧烷。在一个甚至更具体的实施方案中，二官能硅氧烷占作为第一含硅树脂中硅氧烷的总摩尔数的百分比的至少0.1mol%。在任何上述实施方案中的一个更具体的实施方案中，基于第一和第二含硅树脂中碳原子的总数，在烷基中含有的碳原子的百分比大于

10%至100%，或甚至更具体地大于20%至100%。

[0014] 在一个示例性的实施方案中,提供了组合物。所述组合物是可交联的组合物,其包含至少一种具有1000AMU至10,000AMU重均分子量的基于硅的材料;至少一种溶剂和至少一种热活化的催化剂,其中基于基于硅的材料中碳原子的总数,所述至少一种基于硅的材料包含大于20%至100%百分比的在烷基中含有的碳原子。在一个更具体的实施方案中,组合物还包含一种或多种表面活性剂。在一个更具体的实施方案中,组合物还包含一种或多种粘合促进剂。

[0015] 在任何上述实施方案中的一个更具体的实施方案中,所述组合物还包含至少一种热活化的催化剂,例如选自四甲基乙酸铵(TMAA)、四甲基氢氧化铵(TMAH)、四丁基氢氧化铵(TBAH)、四丁基乙酸铵(TBAA)、十六烷基三甲基乙酸铵(CTAA)、四甲基硝酸铵(TMAN)的季铵盐。在任何上述实施方案中的一个更具体的实施方案中,所述组合物还包含至少一种表面活性剂。在任何上述实施方案中的一个更具体的实施方案中,所述组合物还包含至少一种粘合促进剂。在任何上述实施方案中的一个更具体的实施方案中,所述组合物还包含至少一种增塑剂。在任何上述实施方案中的一个更具体的实施方案中,所述组合物还包含至少一种有机酸。在任何上述实施方案中的一个更具体的实施方案中,所述组合物还包含至少一种单官能的硅烷。

[0016] 在任何上述实施方案中的一个更具体的实施方案中,所述组合物是无水的。

[0017] 在一个示例性的实施方案中,提供了组合物。所述组合物包含至少一种基于硅的材料(其中所述至少一种基于硅的材料包含烷基和芳基中的至少一种);至少一种溶剂;至少一种热活化的催化剂;和至少一种表面活性剂,其中所述组合物是无水的。在一个更具体的实施方案中,所述至少一种溶剂由不含水的无水溶剂组成。在另一个更具体的实施方案中,所述组合物具有小于0.2wt.%的水。在另一个更具体的实施方案中,所述组合物具有0wt.%的水。在另一个更具体的实施方案中,所述组合物不包含外部的水。在任何上述实施方案中的一个更具体的实施方案中,所述组合物还包含一种或多种选自粘合促进剂、封端剂和有机酸的添加剂。

[0018] 在任何上述实施方案中的一个更具体的实施方案中,所述组合物是可交联的组合物。

[0019] 在一个示例性的实施方案中,提供了交联的膜。所述交联的膜由根据任何上述实施方案的组合物形成。在一个更具体的实施方案中,交联的膜具有1.5μm或更高的厚度。在另一个更具体的实施方案中,交联的膜具有3.0μm或更高的厚度。在任何上述实施方案中的一个更具体的实施方案中,交联的膜在350℃或更高的温度下固化。在任何上述实施方案中的一个更具体的实施方案中,交联的膜在390℃或更高的温度下固化。在任何上述实施方案中的一个更具体的实施方案中,交联的膜具有95%或更高的400-1000nm可见光波长范围内的光透射率。

[0020] 在一个示例性的实施方案中,提供了具有表面的器件。所述表面包括根据任何以上实施方案的交联的膜或包括由任何以上实施方案形成的交联的膜。在任何上述实施方案中的一个更具体的实施方案中,所述器件选自晶体管、发光二极管、滤色器(color filter)、光伏电池(photovoltaic cell)、平板显示器、曲面显示器(curved display)、触屏显示器、X射线检测器、有源或无源矩阵OLED显示器,有源矩阵薄膜液晶显示器、电泳显示

器、CMOS图像传感器以及它们的组合。在任何上述实施方案中的一个更具体的实施方案中，交联的膜形成了钝化层、平面化层、阻隔层或它们的组合。

[0021] 在一个实施方案中，提供了形成组合物的方法。所述方法包括将第一硅氧烷树脂、第二硅氧烷树脂和至少一种溶剂合并以形成可交联的组合物，其中第一硅氧烷树脂包含烷基和芳基中的至少一种且第二硅氧烷树脂包含芳基。在一个更具体的实施方案中，第一硅氧烷树脂的烷基包括甲基。在任何上述实施方案中的一个更具体的实施方案中，第一硅氧烷树脂包含二甲基硅氧烷。在任何上述实施方案中的一个更具体的实施方案中，第一硅氧烷树脂的芳基包括苯基。在任何上述实施方案中的一个更具体的实施方案中，第二硅氧烷树脂的芳基包括苯基。在任何上述实施方案中的一个更具体的实施方案中，基于烷基和芳基中碳原子的总数，所述组合物进一步包含大于20%至100%的总百分比的在烷基中含有的碳原子。

[0022] 在一个示例性的实施方案中，提供了形成组合物的方法。所述方法包括在催化剂的存在下在第一溶剂中使第一有机烷氧基硅烷反应以制备第一基于硅的材料，其中第一基于硅的材料包含烷基和芳基中的至少一种；在催化剂的存在下在第二溶剂中使第二有机烷氧基硅烷反应以制备第二基于硅的材料，其中第二基于硅的材料包含芳基；和将第一和第二基于硅的材料合并以形成组合物，其中所述组合物基于第一和第二基于硅的材料中碳原子的总数包含大于20%至100%的百分比的在烷基中含有的碳原子。在一个更具体的实施方案中，第一和第二有机烷氧基硅烷独立地选自甲基三甲氧基硅烷(MTMOS)、甲基三乙氧基硅烷(MTEOS)、二甲基二乙氧基硅烷(DMDEOS)、苯基三乙氧基硅烷(PTEOS)、二甲基二甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷及其组合。

[0023] 在一个示例性的实施方案中，提供了形成组合物的方法。所述方法包括将包含烷基和芳基的第一硅氧烷树脂、包含芳基的第二硅氧烷树脂、溶剂和热活化的催化剂合并以形成可交联的组合物；将组合物沉积在基材上；并在350°C或更高的温度下固化可交联的组合物以形成交联的膜，其中交联的膜具有1.5μm或更高的厚度。在一个更具体的实施方案中，第一硅氧烷树脂包含甲基硅氧烷和苯基硅氧烷且第二含硅树脂包含苯基硅氧烷。在另一个更具体的实施方案中，第一硅氧烷树脂还包含二甲基硅氧烷。

[0024] 在一个更具体的实施方案中，根据任何上述实施方案的方法，组合物还包含至少一种热活化的催化剂和至少一种表面活性剂。在任何上述实施方案中的一个更具体的实施方案中，可交联的组合物不包含水。在任何上述实施方案中的一个更具体的实施方案中，至少一种溶剂由PGMEA和PGPE组成。在任何上述实施方案中的一个更具体的实施方案中，所述组合物是可交联的组合物。

[0025] 在一个更具体的实施方案中，根据任何上述实施方案的方法进一步包括将组合物沉积在表面上；并固化该组合物以形成膜。在一个更具体的实施方案中，所述膜具有1.5μm或更高的厚度。在任何上述实施方案中的一个更具体的实施方案中，交联的膜具有3.0μm或更高的厚度。在任何上述实施方案中的一个更具体的实施方案中，固化可交联的组合物包括在350°C或更高的温度下固化。在任何上述实施方案中的一个更具体的实施方案中，固化可交联的组合物包括在390°C或更高的温度下固化。

[0026] 在一个更具体的实施方案中，根据任何上述实施方案，第一含硅树脂包含甲基硅氧烷和苯基硅氧烷且第二含硅树脂包含苯基硅氧烷，且所述方法还包括在催化剂的存在下

在溶剂中使具有至少1000AMU分子量的基于苯基TEOS的聚合物反应以形成第二含硅树脂。在一个甚至更具体的实施方案中,催化剂是碱性催化剂,例如四有机铵化合物。

[0027] 虽然公开了多个实施方案,但是对本领域技术人员而言由以下详细说明(其显示并且描述了本发明的说明性实施方案)本发明的其它实施方案将变得明确。因此,附图和详细的说明将被认为本质上是说明性的而不是限制性的。

[0028] 附图简要说明

[0029] 图1涉及实施例4并且显示了涂层的绝对透射率(350-800nm)。

[0030] 图2A涉及实施例4并且显示了在400nm至1050nm处对照涂层的反射率。

[0031] 图2B涉及实施例4并且显示了在400nm至1050nm处示例性涂层的反射率。

[0032] 图3A涉及实施例6并且显示了在加热和冷却循环期间对照涂层的以MPa计的残余应力。

[0033] 图3B涉及实施例6并且显示了在加热和冷却循环期间示例性的涂层的以MPa计的残余应力。

[0034] 图4A涉及实施例6并且显示了作为温度函数的涂层的热膨胀系数。

[0035] 图4B涉及实施例6并且显示了作为温度函数的涂层的热膨胀系数的差异。

[0036] 图5涉及实施例7并且显示了涂层的热重分析结果。

[0037] 图6A涉及实施例9并且显示了涂层以MPa计的纳米硬度。

[0038] 图6B涉及实施例9并且显示了涂层以GPa计的折减弹性模量。

[0039] 图7A涉及实施例9并且显示了对照涂层的深度-载荷曲线(depth vs. load profile)。

[0040] 图7B涉及实施例9并且显示了对照涂层压痕的扫描探针显微镜图像。

[0041] 图8A涉及实施例9并且显示了示例性涂层的深度-载荷曲线。

[0042] 图8B涉及实施例9并且显示了示例性涂层压痕的扫描探针显微镜图像。

[0043] 贯穿这几个视图,对应的附图标记表示对应的部分。提供本文所陈述的范例以举例说明某些示例性的实施方案并且这样的范例不被解释为以任何方式限制范围。

具体实施方式

[0044] I. 聚硅氧烷组合物

[0045] 在一个示例性的实施方案中,所述聚硅氧烷组合物包含一种或多种溶剂和一种或多种基于硅的化合物。在一些示例性的实施方案中,所述组合物还包含一种或多种催化剂。在一些示例性的实施方案中,所述组合物还包含一种或多种表面活性剂。在一些示例性的实施方案中,所述组合物还包含一种或多种额外的添加剂,例如粘合促进剂、增塑剂、有机酸和单官能硅烷。

[0046] a. 溶剂

[0047] 所述组合物包含一种或多种溶剂。示例性的溶剂包括在所需的温度下挥发和/或容易使本文所讨论的组分成为溶剂化物的合适的纯的有机分子或其混合物。所述溶剂还可以包括合适的纯的极性和非极性化合物或其混合物。如本文所使用的,术语“纯的”是指具有恒定组成的组分。例如,纯水仅由H₂O组成。如本文所使用的,术语“混合物”是指不是纯的组分,包括盐水。如本文所使用的,术语“极性”是指在分子或化合物的一个点或沿着分子或

化合物产生了不相等的电荷、部分电荷或自发电荷分布的分子或化合物的特征。如本文所使用的,术语“非极性”是指在分子或化合物的一个点或沿着分子或化合物产生了相等的电荷、部分电荷或自发电荷分布的分子或化合物的特征。

[0048] 示例性的溶剂包括可以单独或组合形式改进溶液的粘度、分子间力和表面能以在一些情况下改善组合物的间隙填充(gap-filling)和平面化特性的溶剂。然而,应当理解,合适的溶剂还可以包括以其他方式影响组合物特征的溶剂,例如通过影响交联效率、影响热稳定性、影响粘度和/或影响所得层或膜与其它层、基材或表面的粘合。

[0049] 示例性的溶剂还包括非烃溶剂家族化合物部分的溶剂,例如酮(包括丙酮、二乙基酮、甲基乙基酮等)、醇、酯、醚和胺。另外的示例性的溶剂包括乳酸乙酯、丙二醇丙醚(PGPE)、丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA)或其组合。在一个示例性的实施方案中,所述溶剂包括丙二醇单甲醚乙酸酯。

[0050] 在一个示例性的实施方案中,组合物包含少至50wt.%、55wt.%、60wt.% ,高至80wt.%、85wt.%、90wt.%的一种或多种溶剂,或在前述值中的任何两个之间所限定的任何范围内,例如50wt.%至90wt.%、55wt.%至85wt.%或65wt.%至85wt.%。添加至组合物的溶剂的合适量的确定取决于多种因素,包括:a) 所需层或膜的厚度;b) 组合物中固体的所需浓度和分子量;c) 组合物的施加技术和/d) 当使用旋涂技术时的旋转速度。此外,在组合物中固体浓度(或树脂或聚合物)越高,粘度就越大。因此,根据需要对于特定的涂布施加技术,可以增加固含量(或减少溶剂量)以增加粘度。此外,粘性组合物或具有较高固含量的组合物将通常提供较厚的膜厚度,例如大于2 μ m。

[0051] 本文所使用的溶剂可以包含任何合适的杂质水平。在一些实施方案中,使用的溶剂具有相对低水平的杂质,例如小于约1ppm,小于约100ppb,小于约10ppb,小于约1ppb,小于约100ppt,小于约10ppt和在一些情况下,小于约1ppt。可以购买具有适用于这些预期的应用的杂质水平的这些溶剂或可能需要进一步将这些溶剂纯化以去除额外的杂质并且达到小于约10ppb,小于约1ppb,小于约100ppt或合适和/或所需的更低水平。

[0052] 在一个示例性的实施方案中,所述组合物不包含水。在一个更具体的实施方案中,溶剂是无水溶剂,并且在不含水的无水溶剂中提供基于硅的化合物和任何催化剂、表面活性剂、粘合促进剂、交联剂、引发剂或其它添加剂。在一些示例性的实施方案中,“不含水”是指组合物具有小于0.2wt.%、0.1wt.%、0.05wt.%、0.01wt.%的水或0wt.%的水。在一些示例性的实施方案中,“不含水”是指组合物不具有水。在一些示例性的实施方案中,“不含水”是指其中无外部水添加的组合物,然而一些水可能由基于硅的化合物的水解-缩合反应形成。

[0053] b. 基于硅的化合物

[0054] 所述组合物包含一种或多种可以交联以形成聚硅氧烷的基于硅的化合物。示例性的基于硅的化合物包括硅氧烷、倍半硅氧烷、聚硅氧烷或聚倍半硅氧烷,例如甲基硅氧烷、甲基倍半硅氧烷、苯基硅氧烷、苯基倍半硅氧烷、甲基苯基硅氧烷、甲基苯基倍半硅氧烷、二甲基硅氧烷、二苯基硅氧烷、甲基苯基硅氧烷、聚苯基倍半硅氧烷、聚苯基硅氧烷、聚甲基苯基硅氧烷、聚甲基苯基倍半硅氧烷、聚甲基硅氧烷、聚甲基倍半硅氧烷和其组合。在一些实施方案中,所述至少一种基于硅的化合物包括聚苯基倍半硅氧烷、聚苯基硅氧烷、苯基硅氧烷、苯基倍半硅氧烷、甲基苯基硅氧烷、甲基苯基倍半硅氧烷、聚甲基苯基硅氧烷、聚甲基苯

基倍半硅氧烷、聚甲基硅氧烷、聚甲基倍半硅氧烷或其组合。

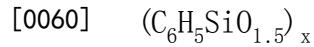
[0055] 在一些实施方案中,所述基于硅的化合物包含在烷基(例如甲基和乙基)中的碳原子和芳基(例如苯基)中的碳原子之间分配的碳原子总量。在一些实施方案中,基于在烷基和芳基中含有的碳原子的总数,在烷基中含有的碳原子的数量大于10%、12%、15%、20%、21%、25%,或大于30%、31%、40%、50%、60%、70%、75%、80%、85%、90%、95%、99%和小于100%或为100%,或可以是任何两个前述值之间限定的任何范围,例如大于10%至小于100%,12%至小于100%,大于20%至100%或大于30%至小于100%。

[0056] 不希望受制于任何特定理论,据信增加芳基碳原子的百分比增加了聚硅氧烷化合物的空间位阻,产生具有较少交联和更柔性的聚硅氧烷涂层。此外,通过使用二官能的硅烷例如二烷基二烷氧基硅烷或二芳基二烷氧基硅烷增加烷基或芳基碳的百分比降低了聚硅氧烷化合物的反应性官能团的数量,产生了具有较少交联和更柔性的聚硅氧烷涂层。然而,增加聚硅氧烷化合物的柔性也倾向于产生较不耐化学品的膜或涂层。在一些示例性的实施方案中,所述基于硅的化合物包含增塑剂或其它合适的材料以增加所形成的聚硅氧烷的柔性。

[0057] 一些涉及的基于硅的化合物包括由至少一种反应物的水解缩合反应形成的组合物,所述反应物具有下式:



[0059] 其中R¹是烷基、烯基、芳基或芳烷基,且x是0至2的整数,且其中R²是烷基或酰基且y是1至4的整数。还涉及的材料包括以下通式的倍半硅氧烷聚合物:



[0061] 其中x是大于约4的整数。

[0062] 在一些示例性的实施方案中,所述基于硅的材料包括一种或多种聚硅氧烷树脂,例如可获自Techneglas Technical Products, Perrysburg, Ohio的玻璃树脂(Glass Resin)聚硅氧烷树脂。在一个示例性的实施方案中,聚硅氧烷树脂为由一种或多种基于硅的单体的有限水解和缩合反应形成的基于硅的低聚物。示例性的合适的基于硅的单体包括具有Si-C键的有机烷氧基硅烷,例如甲基三甲氧基硅烷(MTMOS)、甲基三乙氧基硅烷(MTEOS)、二甲基二乙氧基硅烷(DMDEOS)、苯基三乙氧基硅烷(PTEOS)、二甲基二甲氧基硅烷和苯基三甲氧基硅烷。其它合适的基于硅的单体缺少Si-C键,例如原硅酸四乙酯(TEOS)。示例性的树脂材料包括衍生自有机烷氧基硅烷,例如甲基硅氧烷、二甲基硅氧烷、苯基硅氧烷、甲基苯基硅氧烷、四乙氧基硅烷和其混合物的玻璃树脂。

[0063] 在一个示例性的实施方案中,所述聚硅氧烷树脂具有选自线性结构、环状结构、笼式结构、梯式结构和部分-梯式/部分笼式结构的结构。在一个更具体的实施方案中,聚硅氧烷树脂具有部分-梯式/部分笼式结构。

[0064] 在一些示例性的实施方案中,所述聚硅氧烷树脂包含一个或多个烷基和/或一个或多个芳基。含有烷基的示例性的聚硅氧烷树脂包括甲基硅氧烷和二甲基硅氧烷。含有芳基的示例性的聚硅氧烷树脂包括苯基硅氧烷。含有烷基和芳基二者的示例性的聚硅氧烷树脂包括甲基苯基硅氧烷。

[0065] 在一个示例性的实施方案中,各个聚硅氧烷树脂具有低至900原子质量单位(AMU)、950AMU、1000AMU、1100AMU、1150AMU,高至2000AMU、3000AMU、4000AMU、5000AMU、10,

000AMU的重均分子量,或在前述值中的任何两个之间所限定的任何范围内,例如900AMU至10,000AMU,1000AMU至10,000AMU,或900AMU至5000AMU。在一个更具体的实施方案中,所述聚硅氧烷树脂包含含有烷基的第一聚硅氧烷树脂,例如甲基硅氧烷和/或二甲基硅氧烷,和含有芳基的第二聚硅氧烷树脂,例如苯基硅氧烷。在一个实施方案中,所述第一聚硅氧烷树脂还含有芳基,例如为苯基硅氧烷。在一个甚至更具体的实施方案中,第一聚硅氧烷树脂具有低至1000原子质量单位(AMU)、2000AMU、2200AMU、3000AMU、3800AMU、4000AMU,高至4500AMU、4800AMU、5000AMU、7500AMU、10,000AMU的重均分子量,或在前述值中的任何两个之间所限定的任何范围内,例如1000AMU至10,000AMU、2000AMU至5000AMU或3800AMU至4800AMU,和第二聚硅氧烷树脂具有低至900原子质量单位(AMU)、950AMU、1000AMU,高至1150AMU、2000AMU、2500AMU、5000AMU的重均分子量,或在前述值中的任何两个之间所限定的任何范围内,例如900AMU至5000AMU、900AMU至2000AMU或950AMU至1150AMU。

[0066] 在一些示例性的实施方案中,所述基于硅的材料包括一种或多种有机烷氧基硅烷或由一种或多种有机烷氧基硅烷形成。示例性的有机烷氧基硅烷包括甲基三甲氧基硅烷(MTMOS)、甲基三乙氧基硅烷(MTEOS)、二甲基二乙氧基硅烷(DMDEOS)、苯基三乙氧基硅烷(PTEOS)、二甲基二甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷和前述的组合。

[0067] 在一些示例性的实施方案中,所述基于硅的材料包括两种或更多种预形成的聚硅氧烷树脂的共混物。在一个更具体的实施方案中,可以将两种或多种聚硅氧烷树脂合并以提供基于在烷基和芳基中含有的碳原子的总数大于10%、12%,大于20%、21%、25%,大于30%、31%、40%、50%、60%、70%、75%、80%、85%、90%、95%、99%,小于100%,100%,或在前述值中的任何两个之间所限定的任何范围之间,例如大于10%至100%,12%至100%,大于20%至100%或大于30%至小于100%的在烷基中含有碳原子的总数。

[0068] 在另一个更具体的实施方案中,所述基于硅的材料可以包括一种或多种聚硅氧烷树脂,其各自包含二官能的硅烷。示例性的二官能的硅烷是二甲基硅氧烷。在一个更具体的实施方案中,以硅氧烷总摩尔数的摩尔百分比的形式,所述基于硅的材料可以包含低至0%、0.1%、0.5%、1%、2%,高至5%、10%、15%、20%的二官能的硅氧烷,或在任何两个前述值之间限定的任何范围之间,例如0%至20%或0.1%至2%。

[0069] c. 催化剂

[0070] 在一些示例性的实施方案中,所述组合物包含一种或多种催化剂。在一些实施方案中,所述催化剂是热活化的催化剂。如本文所使用的,热活化的催化剂是指在特定的温度或在高于特定的温度,例如在升高的温度下活化的催化剂。例如,在一个温度下(例如室温),所述组合物保持低分子量,从而实现在表面上良好的平面化能力。当升高温度时(例如至大于50°C),热活化的催化剂催化两个Si-OH官能团之间的缩合反应,这产生了更致密的结构,且在一些情况下产生改进的整体性能。合适的缩合催化剂包括可以帮助保持稳定的硅酸盐溶液的那些催化剂。示例性的不含金属离子的催化剂可以包括鎓类化合物和亲核物质,如铵化合物(如季铵盐)、胺、磷鎓化合物或膦化合物。

[0071] 在一个示例性的实施方案中,所述催化剂不是光酸、光酸产生剂或基于金属的催化剂。

[0072] 在一些实施方案中,所述催化剂在分子上相对“小”或为产生相对小阳离子的的催化剂,例如季铵盐。在一些实施方案中,一种或多种催化剂选自四甲基乙酸铵(TMAA)、四甲

基氢氧化铵 (TMAH)、四丁基氢氧化铵 (TBAH)、四丁基乙酸铵 (TBAA)、十六烷基三甲基乙酸铵 (CTAA)、四甲基硝酸铵 (TMAN)、其它基于铵的催化剂、基于胺和/或生成胺的催化剂和其组合。其它示例性的催化剂包括 (2-羟乙基) 三甲基氯化铵、(2-羟乙基) 三甲基氢氧化铵、(2-羟乙基) 三甲基乙酸铵、(2-羟乙基) 三甲基甲酸铵、(2-羟乙基) 三甲基硝酸铵、(2-羟乙基) 三甲基苯甲酸铵、四甲基甲酸铵和其组合。其它示例性的催化剂包括 (羧甲基) 三甲基氯化铵、(羧甲基) 三甲基氢氧化铵、(羧甲基) 三甲基甲酸铵和 (羧甲基) 三甲基乙酸铵。

[0073] 在一个示例性的实施方案中,所述组合物包含低至0.001wt.%、0.004wt.%、0.01wt.%、0.1wt.%、0.3wt.%，高至0.5wt.%、1wt.%、2wt.%、5wt.%或10wt.%的一种或多种催化剂,或在前述值中的任何两个之间所限定的任何范围内,例如0.1wt.%至10wt.%或1wt.%至2wt.%。

[0074] 在一些示例性的实施方案中,一种或多种催化剂包括TMAN。TMAN可以通过将TMAN溶解在水中或溶解在有机溶剂例如乙醇、丙二醇丙醚 (PGPE) 或通过使用硝酸将TMAA或TMAH转化成TMAN提供。

[0075] d. 表面活性剂

[0076] 在一些示例性的实施方案中,所述组合物包含一种或多种表面活性剂。可以添加表面活性剂以降低表面张力。如本文所使用的,术语“表面活性剂”是指当溶解在H₂O或其它液体中时降低表面张力或降低两种液体之间或液体和固体之间的界面张力的任何化合物。涉及的表面活性剂可以包括至少一种阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、非离子表面活性剂、两性离子表面活性剂或其组合。所述表面活性剂可以直接溶解到组合物中或可在形成最终组合物之前与组合物组分(所述至少一种基于硅的化合物、至少一种催化剂、至少一种溶剂)之一一起添加。涉及的表面活性剂可以包括:聚醚改性的聚二甲基硅氧烷,例如BYK 307 (聚醚改性的聚二甲基硅氧烷, BYK-Chemie), 磺酸盐, 例如十二烷基苯磺酸盐, 四聚丙烯基苯磺酸盐 (tetrapropylenebenzene sulfonate), 十二烷基苯磺酸盐, 氟化阴离子表面活性剂例如Fluorad FC-93, 和L-18691 (3M), 氟化非离子表面活性剂例如FC-4430 (3M)、FC-4432 (3M) 和L-18242 (3M), 季胺, 例如十二烷基三甲基溴化铵或十六烷基三甲基溴化铵, 烷基苯氧基聚环氧乙烷醇 (alkyl phenoxy polyethylene oxide alcohol), 烷基苯氧基聚缩水甘油, 烷醇 (acetylinic alcohol), 聚乙二醇醚例如Tergitol TMN-6 (Dow) 和Tergitol minifoam 2x (Dow), 聚氧乙烯脂肪醚, 例如Brij-30 (Aldrich)、Brij-35 (Aldrich)、Brij-58 (Aldrich)、Brij-72 (Aldrich)、Brij-76 (Aldrich)、Brij-78 (Aldrich)、Brij-98 (Aldrich) 和Brij-700 (Aldrich), 甜菜碱类, 磺基甜菜碱类, 例如椰油酰胺基丙基甜菜碱和合成磷脂, 例如二辛酰基磷脂酰胆碱 (dioctanoylphosphatidylcholine) 和卵磷脂, 及其组合。

[0077] 在一个示例性的实施方案中,所述组合物包含低至0.001wt.%、0.005wt.%、0.01wt.%、0.05wt.%，高至0.1wt.%、0.25wt.%、0.5wt.%、1wt.%的一种或多种表面活性剂,或在前述值中的任何两个之间所限定的任何范围内,例如0.001wt.%至1wt.%或0.001wt.%至0.25wt.%。添加至组合物的组合物改性成分的合适的量的确定取决于多种因素,包括:a) 最小化膜中的缺陷,和/或b) 在良好的粘合和所需的膜特性之间对膜进行平衡。

[0078] e. 其它添加剂

[0079] 在一些示例性的实施方案中,所述组合物可以包含一种或多种额外的添加剂,例

如粘合促进剂、封端剂和有机酸。

[0080] 在一个示例性的实施方案中,所述组合物包含一种或多种粘合促进剂以影响层、涂层或膜粘附至周围的基材、层、涂层、膜和/或表面的能力。所述粘合促进剂可为以下中至少之一:a)在通常用于光电子组件制造的温度下热处理,例如烘烤之后是热稳定的和/或b)促进材料层之间的静电和库仑相互作用以及在一些实施方案中促进所知的Van der Waals相互作用。示例性的粘合促进剂包括氨基丙基三乙氧基硅烷(APTEOS)和APTEOS的盐,乙烯基三乙氧基硅烷(VTEOS),环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷(GLYMO)和甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷(MPTEOS)。其它示例性的粘合促进剂包括3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基琥珀酸酐,二甲基二羟基硅烷,甲基苯基二羟基硅烷或其组合。在一个示例性的实施方案中,所述组合物包含低至0.001wt.%、0.01wt.%、0.1wt.%、0.26wt.%,高至1wt.%、2.6wt.%、5wt.%、10wt.%、20wt.%的一种或多种粘合促进剂,或在前述值中的任何两个之间所限定的任何范围内,例如0.001wt.%至20wt.%或0.26wt.%至2.6wt.%。

[0081] 在一个示例性的实施方案中,所述组合物包含一种或多种封端剂,例如包含能够与聚硅氧烷分子上的硅醇基团反应的单个反应性官能度(functionality)的单官能的硅烷。示例性的封端剂包括三烷基硅烷,例如三甲基乙氧基硅烷、三乙基甲氧基硅烷、三甲基乙酰氧基硅烷、三甲基硅烷。在一个示例性的实施方案中,以聚硅氧烷的总摩尔数的百分比的形式,所述组合物包含低至0.1%、0.5%、1%、2%,高至5%、10%、15%、20%或25%的一种或多种封端剂,或在前述值中的任何两个之间所限定的任何范围内,例如2%至20%或5%至10%。

[0082] 在一个示例性的实施方案中,所述组合物包含一种或多种有机酸。在一些实施方案中,有机酸添加剂在高温下挥发或分解并且帮助稳定组合物。示例性的有机酸包括对-甲苯磺酸、柠檬酸、甲酸、乙酸和三氟乙酸。在一个示例性的实施方案中,所述组合物包含低至0.1wt.%、0.5wt.%、1wt.%、2wt.%,高至5wt.%、10wt.%、15wt.%、20wt.%或25wt.%的一种或多种有机酸,或在前述值中的任何两个之间所限定的任何范围内,例如2wt.%至20wt.%或5wt.%至10wt.%。

[0083] II.聚硅氧烷涂层

[0084] 在一些示例性的实施方案中,所述聚硅氧烷组合物在位于电子、光电子或显示器件之中或之上的表面上形成了聚硅氧烷涂层。

[0085] 在一些示例性的实施方案中,所述聚硅氧烷组合物形成了透光涂层。在一个更具体的实施方案中,所述透光涂层对在400至1000nm可见光波长的光具有透射率。在一些实施方案中,光透射率为高至80%、85%、90%、95%、97%、98%、99%或更高,或在前述值中的任何两个之间所限定的任何范围内。

[0086] 在一些示例性的实施方案中,选择一种或多种聚合物树脂以提供所需的折射率。在一个示例性的实施方案中,具有相对低折射率的树脂,例如100%甲基三乙氧基硅烷树脂的相对摩尔百分比相对高以制备具有相对低折射率的聚硅氧烷涂层。在另一个示例性的实施方案中,具有相对高折射率的树脂,例如100%苯基三乙氧基硅烷的相对摩尔百分比相对高以制备具有相对高折射率的聚硅氧烷涂层。在另一个示例性的实施方案中,选择具有相对高折射率的第一树脂和具有相对低折射率的第二树脂的相对摩尔比例以制备具有在第一和第二树脂的折射率之间的所需折射率的聚硅氧烷涂层。

[0087] 在一些示例性的实施方案中,所述聚硅氧烷组合物形成了具有低至小于1.4、1.4、1.45,高至1.5、1.55、1.56、1.6或在前述值中的任何两个之间所限定的任何范围内,例如小于1.4至1.6或1.4至1.56的折射率的涂层。

[0088] 本公开内容的涂层可以提供至的示例性器件包括CMOS图像传感器、晶体管、发光二极管、滤色器、光伏电池、平板显示器、曲面显示器、触屏显示器、X射线检测器、有源或无源矩阵OLED显示器,有源矩阵薄膜液晶显示器、电泳显示器、以及它们的组合。

[0089] 在一些示例性的实施方案中,所述聚硅氧烷涂层形成了钝化层、阻隔层、平面化层或它们的组合。

[0090] 在一些示例性的实施方案中,所述聚硅氧烷涂层具有低至0.1 μm 、0.3 μm 、0.5 μm 、1 μm 、1.5 μm ,高至2 μm 、2.5 μm 、3 μm 、3.5 μm 、4 μm 或更高,或在前述值中的任何两个之间所限定的任何范围内的厚度。

[0091] 在一些示例性的实施方案中,所述聚硅氧烷涂层通过将组合物施加至基材然后固化该组合物形成。施加该组合物的示例性方法包括旋涂、喷涂、狭缝式模具涂布(slot-die coating)技术。固化是指其中基于硅的材料例如基于硅的低聚物在催化剂的存在下反应以水解并且与其它低聚物缩合以形成更高分子量的聚合物或基体的聚合过程。在一个示例性的实施方案中,提供烘烤步骤以去除至少部分或全部溶剂。在一些实施方案中,烘烤步骤短至1分钟、5分钟、10分钟、15分钟,长至20分钟、30分钟、45分钟、60分钟或更长,其在低至100°C、200°C、220°C,高至250°C、275°C、300°C、320°C、350°C或更高的温度下进行。在一个示例性的实施方案中,提供固化步骤以例如通过活化热活化的催化剂聚合至少一种基于硅的材料。在一些实施方案中,固化步骤短至10分钟、15分钟、20分钟,长至30分钟、45分钟、60分钟或更长,其在低至250°C、275°C、300°C,高至320°C、350°C、375°C、380°C、400°C或更高的温度下进行。

[0092] 在一些示例性的实施方案中,随后施加多个组合物层并且固化以形成多层涂层。在一些示例性的实施方案中,多层涂层包括两个、三个或更多个聚硅氧烷涂布层。

[0093] 在一些示例性的实施方案中,所述聚硅氧烷涂层耐多个加热步骤,例如额外的涂层或层在已形成的聚硅氧烷涂层上的固化或沉积。

[0094] III. 基于硅的化合物的预处理

[0095] 在一些示例性的实施方案中,所述基于硅的化合物可以由两个或更多个聚合步骤形成。

[0096] 在一个示例性的实施方案中,第一基于硅的树脂,例如低聚物树脂,由一种或多种有机烷氧基硅烷的第一聚合步骤形成。示例性的有机烷氧基硅烷包括甲基三甲氧基硅烷(MTMOS)、甲基三乙氧基硅烷(MTEOS)、二甲基二乙氧基硅烷(DMDEOS)、苯基三乙氧基硅烷(PTEOS)、二甲基二甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷和前述的组合。示例性的第一聚合步骤包括酸催化的聚合,例如使用无机酸或有机酸催化的聚合或碱催化的聚合,例如使用铵化合物、胺、磷鎓化合物或膦化合物催化的聚合。示例性的无机酸包括硝酸、盐酸、硫酸和氢氟酸。示例性的有机酸包括磺酸、三氟磺酸和羧酸以及热生酸剂(TAG),其在暴露于升高的温度时能够产生磺酸。示例性的碱性催化剂包括四有机铵(tetraorganoammonium)化合物和四有机磷鎓(tetraorganophosphonium)化合物,例如四甲基乙酸铵(TMAA)、四甲基氢氧化铵(TMAH)、四丁基氢氧化铵(TBAH)、四丁基乙酸铵(TBAA)、十六烷基三甲基乙酸铵(CTAA)、

四甲基硝酸铵 (TMAN)、三苯基胺、三辛基胺、三-十二烷基胺、三乙醇胺、四甲基乙酸磷鎓 (tetramethylphosphonium acetate)、四甲基氢氧化磷鎓 (tetramethylphosphonium hydroxide)、三苯基膦、三甲基膦、三辛基膦及其组合。在一个示例性的实施方案中，所述催化剂是无机酸，例如硝酸。

[0097] 在一个示例性的实施方案中，所述第一基于硅的树脂具有低至900原子质量单位 (AMU)、950AMU、1000AMU、1100AMU、1150AMU，高至2000AMU、3000AMU、4000AMU、5000AMU、10,000AMU，或在前述值中的任何两个之间所限定的任何范围内，例如900AMU至10,000AMU、1000AMU至10,000AMU或900AMU至5000AMU的重均分子量。

[0098] 在一个示例性的实施方案中，第二基于硅的树脂由第一聚合物树脂的第二聚合形成。示例性的第二聚合步骤包括如对于第一聚合步骤所描述的酸催化的聚合和碱催化的聚合，例如使用铵化合物、胺、磷鎓化合物或膦化合物催化的聚合。示例性的无机酸包括硝酸、盐酸、硫酸和氢氟酸。示例性的有机酸包括磺酸、三氟磺酸和羧酸以及热生酸剂 (TAG)，其在暴露于升高的温度时能够产生磺酸。示例性的碱性催化剂包括四有机铵化合物和四有机磷鎓化合物，例如四甲基乙酸铵 (TMAA)、四甲基氢氧化铵 (TMAH)、四丁基氢氧化铵 (TBAH)、四丁基乙酸铵 (TBAA)、十六烷基三甲基乙酸铵 (CTAA)、四甲基硝酸铵 (TMAN)、三苯基胺、三辛基胺、三-十二烷基胺、三乙醇胺、四甲基乙酸磷鎓、四甲基氢氧化磷鎓、三苯基膦、三甲基膦、三辛基膦和其组合。在一个示例性的实施方案中，所述催化剂是四有机铵化合物，例如 TMAH 或 TMAN。

[0099] 第二基于硅的树脂具有大于第一基于硅的树脂的重均分子量。在一个示例性的实施方案中，所述第二硅基树脂具有低至1000AMU、1100AMU、1150AMU，高至2000AMU、3000AMU、4000AMU、5000AMU、10,000AMU或在前述值中的任何两个之间所限定的任何范围内，例如1000AMU至5000AMU、2000AMU至5000AMU或2000AMU至4000AMU的重均分子量。

[0100] 在一个示例性的实施方案中，第二聚合在溶剂例如乳酸乙酯、丙二醇丙醚 (PGPE)、丙二醇单甲基醚乙酸酯 (PGMEA) 或其组合中进行。以低至10wt.%、20wt.%、30wt.%、40wt.%，高至45wt.%、50wt.%、60wt.%或在前述值中的任何两个之间所限定的任何范围内，例如10wt.%至60wt.%或30wt.%至45wt.%的浓度添加第一基于硅的树脂。以低至100ppm、200ppm、250ppm，高至300ppm、400ppm、500ppm或更高，或在前述值中的任何两个之间所限定的任何范围内，例如100ppm至500ppm或200ppm至300ppm的浓度添加碱性催化剂。

[0101] 在一个示例性的实施方案中，第二聚合在低至60°C、65°C、70°C、75°C，高至80°C、90°C、100°C，或在前述值中的任何两个之间所限定的任何范围内，例如60°C至100°C或70°C至100°C的温度下进行。在一个更具体的实施方案中，将第二聚合混合物保持在该温度下低至1小时、2小时、3小时，高至5小时、8小时、10小时或在前述值中的任何两个之间所限定的任何范围内，例如1小时至10小时、2小时至10小时、2小时至8小时或2至3小时。

[0102] 在一个示例性的实施方案中，如上所述的聚硅氧烷组合物包含第二基于硅的树脂和一种或多种溶剂。在一些示例性的实施方案中，所述组合物还包含如上所述的一种或多种额外的基于硅的材料。在一些示例性的实施方案中，所述组合物还包含一种或多种催化剂。在一些示例性的实施方案中，所述组合物还包含一种或多种表面活性剂。在一些示例性的实施方案中，所述组合物还包含一种或多种额外的添加剂，例如粘合促进剂、增塑剂、有机酸和单官能的硅烷。

[0103] 在一个示例性的实施方案中,由包含第二基于硅的树脂的聚硅氧烷组合物形成的涂层通过施加该聚硅氧烷组合物形成。在一个示例性的实施方案中,所述涂层通过在低至350°C、360°C、370°C,高至375°C、380°C、385°C、390°C或更高的温度下固化该聚硅氧烷组合物形成。

[0104] 在一些示例性的实施方案中,所述聚硅氧烷涂层通过将该组合物施加到基材(例如玻璃或 Si_3N_4 涂布或加盖(capped)的基材)并且固化该组合物形成。在一个示例性的实施方案中,所述涂层通过将该聚硅氧烷组合物在低至350°C、360°C、370°C,高至375°C、380°C、385°C、390°C或更高的温度下固化形成。

[0105] 在一些示例性的实施方案中,所述聚硅氧烷涂层具有低至0.1 μm 、0.2 μm 、0.5 μm 、0.8 μm 、1 μm 、1.2 μm 、1.5 μm 、2 μm ,高至3 μm 、4 μm 、5 μm 、10 μm 或更高,或在前述值中的任何两个之间所限定的任何范围内,例如0.1 μm -10 μm ,1 μm -5 μm ,1.2 μm -5 μm ,或4 μm 或更高的厚度。

[0106] 在一些示例性的实施方案中,在空气中在350°C下1小时的释气低至0.5wt.%,低至0.2wt.%,低至0.1wt.%,低至0.09wt.%,低至0.05wt.%或低至0.02wt.%,或在前述值中的任何两个之间所限定的任何范围内,例如0.5wt.%至0.02wt.%或0.1wt.%至0.05wt.%。在一些示例性的实施方案中,在空气中在390°C下1小时的释气低至0.5wt.%,低至0.2wt.%,低至0.1wt.%,低至0.09wt.%,低至0.05wt.%或低至0.02wt.%,或在前述值中的任何两个之间所限定的任何范围内,例如0.5wt.%至0.02wt.%或0.1wt.%至0.05wt.%。

[0107] 在一些示例性的实施方案中,所述聚硅氧烷涂层具有低至约2.8、2.9、3.0,高至约3.1、3.2或在前述值中的任何两个之间所限定的任何范围内,例如2.8至3.2或3.0至3.2的介电常数。

[0108] 实施例

[0109] 实施例1-具有不同烷基碳含量的组合物

[0110] 聚合物A:使苯基TEOS在酸催化剂和水的存在下在100°C下在异丙醇溶剂中反应24h。在反应之后,将溶剂蒸馏出以获得固体聚合物。随后将聚合物溶解并且从合适的溶剂体系中再次沉淀并且在50°C下真空干燥过夜并且研磨成粉末。

[0111] 聚合物B:将预先确定量的苯基TEOS和甲基TEOS在酸催化剂和水以及0.5%的DMDEOS的存在下在100°C下在异丙醇溶剂中反应24小时。反应之后,将溶剂蒸馏出以获得固体聚合物。随后将聚合物溶解并且从合适的溶剂体系中再次沉淀并且在50°C下真空干燥过夜并且研磨成粉末。

[0112] 组合物1:在最终溶液重量的1-5wt%的表面活性剂和1-5wt%的催化剂的存在下在PGMEA中的90wt%的聚合物B和10wt%的聚合物A。使用PGMEA稀释获得的组合物以获得待通过狭缝涂布(slit coating)、辊涂、喷涂或旋涂方法沉积的所需的厚度。

[0113] 组合物2:如在组合物1中那样制备该组合物,除了使用95%的聚合物B和5%的聚合物A。

[0114] 组合物3:如在组合物1中那样制备该组合物,除了使用85%的聚合物B和15%的聚合物A。

[0115] 组合物4:如在组合物1中那样制备该组合物,除了使用50%的聚合物B和50%的聚合物A。发现该组合物具有粘合问题并且不耐化学品。

[0116] 对比组合物C:将包含等摩尔比例的MTEOS和PTEOS和约0.3mol%的DMDEOS的聚硅氧烷树脂(GR-150F,可获自Techneglas Technical Products,Perrysburg,Ohio)以所需的%树脂固体负载溶解在PGMEA溶剂中。通过添加PGMEA溶剂,少量的TMAN稀水溶液和BYK表面活性剂形成涂层组合物。使每个涂层在基材上以1000-2500rpm旋转以沉积所需厚度的膜并且在相似的条件下固化。在完全固化之后立即在光学显微镜下检查涂层的任何微小的裂纹并且在几天之后检查任何潜在的破裂。

[0117] 示例性的组合物5-7:将聚硅氧烷树脂GR-950F(源自PTEOS)与包含等摩尔比例的MTEOS和PTEOS和约0.3mol%的DMDEOS的聚硅氧烷树脂GR-150F合并。将两种树脂(可获自Techneglas Technical Products,Perrysburg,Ohio)以所需的重量比和所需的%固体负载溶解在PGMEA溶剂中。对于组合物5,GR-950:GR-150F的比率为1:9,对于组合物6,该比率为1:4,且对于组合物7,该比率为1:1。通过添加PGMEA溶剂,少量的TMAN稀水溶液和BYK表面活性剂形成涂层组合物。使每个涂层在基材上以1000-2500rpm旋转以沉积所需厚度的膜并且在相似的条件下固化。在完全固化之后立即在光学显微镜下检查图层的任何微小的裂纹并且在几天之后检查任何潜在的破裂。

[0118] 示例性的组合物8-10:将包含等摩尔比例的MTEOS和PTEOS和约5mol% (组合物8)、10mol% (组合物9)或15mol% (组合物10)的DMDEOS的聚硅氧烷树脂(获自Techneglas Technical Products,Perrysburg,Ohio)以所需的%树脂固体负载溶解在PGMEA溶剂中。通过添加PGMEA溶剂,少量的TMAN稀水溶液和BYK表面活性剂形成每种树脂的涂层组合物。使每个涂层在基材上以1000-2500rpm旋转以沉积所需厚度的膜并且在相似的条件下固化。在完全固化之后立即在光学显微镜下检查涂层的任何微小的裂纹并且在几天之后检查任何潜在的破裂。

[0119] 示例性的组合物11和12:将聚硅氧烷树脂GR-150F与第二聚硅氧烷树脂GR-950F以及包含等摩尔比例的MTEOS和PTEOS和约10mol%的DMDEOS的第三聚硅氧烷树脂以95/2.5/2.5(组合物11)和90/5/5(组合物12)合并并且以所需的%树脂固体负载溶解在PGMEA溶剂中。通过添加PGMEA溶剂,少量的TMAN稀水溶液和BYK表面活性剂形成每种树脂组合的涂层组合物。使每个涂层在基材上以1000-2500rpm旋转以沉积所需厚度的膜并且在相似的条件下固化。在完全固化之后立即在光学显微镜下检查涂层的任何微小的裂纹并且在几天之后检查任何潜在的破裂。在400°C下固化30分钟之后,由组合物11形成的涂层在高至2.4μm时保持不含裂纹,而由组合物12形成的那些在高至2.8μm时保持不含裂纹。

[0120] 在下表1中提供了组合物中芳基碳和烷基碳的百分比。组合物13和14是指以下实施例12和13。

[0121] 表1:烷基和芳基碳的百分比

[0122]

树脂/组合物	MTMOS mol.%	MTEOS mol.%	DMDEOS mol.%	PTEOS mol.%	烷 基 C%	芳 基 C%
GR-950F	0%	0%	0%	100%	0%	100%
GR-150F	0.00%	49.85%	0.30%	49.85%	14%	86%
GR-100F	0%	70%	0%	30%	28%	72%
GR-630	0%	30%	40%	30%	38%	62%
GR-650F	0%	100%	0%	0%	100%	0%
GR-654L	100%	0%	0%	0%	100%	0%
GR-908F	0%	25%	0%	75%	5%	95%
GR-950F+GR-150F 10/90 共混物	0%	45%	0%	55%	12%	88%
GR-950F+GR-150F 50/50 共混物	0%	25%	0%	75%	5%	95%

[0123]	GR-950F+GR-650F 10/90 共混物	0%	90%	0%	10%	60%	40%
	GR-950F+GR-650F 50/50 共混物	0%	50%	0%	50%	14%	86%
	GR-150F+GR-650F 10/90 共混物	0%	95%	0%	5%	76%	24%
	GR-150F+GR-650F 50/50 共混物	0%	75%	0%	25%	33%	67%
	聚合物 A	0%	0%	0%	100%	0%	100%
	聚合物 B	0.00%	49.75%	0.50%	49.75%	15%	85%
	对比组合物 C	0.00%	49.85%	0.30%	49.85%	14%	86%
	组合物 1	0.00%	44.78%	0.45%	54.78%	12%	88%
	组合物 2	0.00%	47.26%	0.48%	52.26%	13%	87%
	组合物 3	0.00%	42.29%	0.43%	57.29%	11%	89%
	组合物 4	0.00%	24.88%	0.25%	74.88%	5%	95%
	组合物 5	0%	45%	0%	55%	12%	88%
	组合物 6	0%	40%	0%	60%	10%	90%
	组合物 7	0%	25%	0%	75%	5%	95%
	组合物 8	0%	47.5%	5%	47.5%	17%	83%
	组合物 9	0%	45%	10%	45%	19%	81%
	组合物 10	0%	42.5%	15%	42.5%	22%	78%
	组合物 11	0%	48.5%	0.5%	51.0%	14%	86%
	组合物 12	0%	47.1%	0.8%	52.1%	13%	87%
	组合物 13	0%	100%	0%	0%	100%	0%
	组合物 14	0%	100%	0%	0%	100%	0%

[0124] 如在表1中所示,制备了具有大于20%的烷基碳的组合物。还如在表1中所示,制备了具有不同水平的二官能的硅氧烷含量的组合物。

[0125] 实施例2-聚硅氧烷树脂共混物对于不含裂纹膜的厚度的影响

[0126] 将如在实施例1中所制备对比组合物C(“对比组合物C”)和组合物5(“组合物5”)的样品以多种厚度沉积在硅基材上,如在以下表2中所示。然后,将一式两份的样品在氮气气氛中在380℃下固化30分钟,随后在空气中380℃下进行第二次固化10分钟。每次固化之后,检查膜以确定膜是否已经破裂。在下表2中提供了结果。

[0127] 表2:裂纹结果-硅基材

[0128]

材料	厚度 (μm)	在N ₂ 中在380°C下 固化30分钟	在空气中在 380°C 下固化10分钟
对比组合物C	2.3	无裂纹	无裂纹
对比组合物C			
对比组合物C	2.7	破裂	破裂
对比组合物C			
对比组合物C	3.1	破裂	破裂
对比组合物C			
对比组合物C	3.5	破裂	破裂
对比组合物C			
组合物5	2.3	无裂纹	无裂纹
组合物5			
组合物5	2.7	无裂纹	无裂纹
组合物5			
组合物5	3.1	无裂纹	无裂纹
组合物5			
组合物5	3.5	微小	破裂
组合物5			

[0129] 如表2中所示,对比组合物C样品在硅上具有约2.3μm的裂纹阈值 (crack threshold)。相比之下,组合物5样品具有约3.1μm的裂纹阈值。

[0130] 接下来,以不同的厚度将如实施例1中制备的对比组合物C和组合物5的样品沉积在铜/氮化硅基材上,如下表3中所示。然后,将一式两份的样品在氮气气氛中在380°C下固化30分钟,随后在空气中380°C下进行第二次固化10分钟。每次固化之后,检查膜以确定膜是否已经破裂。在下表3中提供了结果。

[0131] 表3:裂纹结果-铜/氮化硅基材

材料	厚度 (μm)	在 N_2 中在 380°C 下固 化 30 分钟	在空气中在 380°C 下 固化 10 分钟
对比组合物 C	2.3	无裂纹	
对比组合物 C			在颗粒上破裂
对比组合物 C	2.7	破裂	破裂
对比组合物 C			
对比组合物 C	3.1	破裂	破裂
对比组合物 C			
对比组合物 C	3.5	破裂	破裂
对比组合物 C			
组合物 5	2.3	无裂纹	无裂纹
组合物 5			
组合物 5	2.7	无裂纹	尚可-在玻璃缺陷 上较小的裂纹
组合物 5			
组合物 5	3.1	破裂	破裂
组合物 5			
组合物 5	3.5	破裂	破裂
组合物 5			

[0132] [0133] 如在表3中所示,对比组合物C样品在Cu/SiN上具有约 $2.3\mu\text{m}$ 的裂纹阈值。相比之下,组合物5样品具有小于 $3.1\mu\text{m}$ 的裂纹阈值。

[0134] 接下来,研究 350°C 的较低固化温度。接下来以不同的厚度将如实施例1中制备的对比组合物C和组合物5的样品沉积在二氧化硅或玻璃基材上,如在下表4中所示。将在表4中所示的厚度下的样品在氮气中在 350°C 下固化1小时以形成膜。固化之后,视觉上检查膜以确定膜是否已经破裂。在下表4中提供了结果。

[0135] 表4:裂纹结果- 350°C 固化温度

样品	基材	厚度	结果
组合物5	Si	3.1	无裂纹
组合物5	Si	3.6	破裂
组合物5	玻璃	2.6	无裂纹
组合物5	玻璃	3	无裂纹
对比组合物C	Si	1.3	破裂

[0136] [0137] 如在表4中所示,对于组合物5将固化温度降低至 350°C 导致在硅上高达 $3.1\mu\text{m}$ 和在玻璃上高达 $3\mu\text{m}$ 无裂纹。相比之下,对比组合物C样品仅在 $1.3\mu\text{m}$ 下就破裂。

[0138] 如上将 $3.1\mu\text{m}$ 和 $3.4\mu\text{m}$ 厚度的组合物5的膜在硅或玻璃上固化并且在固化之后2、7、

11和21天视觉上检查任何潜在的破裂。在表5中提供了结果。

[0139] 表5:裂纹结果-随时间

样品	基材	厚度 (μm)	固化之后 2 天	固化之后 7 天	固化之后 11 天	固化之后 21 天
组合物 5	Si	3.1	无裂纹	无裂纹	无裂纹	无裂纹
组合物 5	Si	3.1	无裂纹	无裂纹	无裂纹	无裂纹
组合物 5	Si	3.4	无裂纹	无裂纹	无裂纹	无裂纹
组合物 5	Si	3.4	无裂纹	无裂纹	无裂纹	无裂纹
组合物 5	玻璃	3.1	无裂纹	无裂纹	无裂纹	无裂纹
组合物 5	玻璃	3.1	无裂纹	无裂纹	无裂纹	无裂纹
组合物 5	玻璃	3.4	无裂纹	无裂纹	无裂纹	无裂纹
组合物 5	玻璃	3.4	无裂纹	无裂纹	无裂纹	无裂纹

[0140] [0141] 如在表5中所示,组合物5在硅或玻璃上在固化之后21天在高达3.4μm的厚度下不破裂。

[0142] 然后将在约3.6μm下的组合物5的相似的实施例在空气中在不同温度下固化。在表6中提供了结果。

[0143] 表6:裂纹结果-在空气中不同温度

样品	固化温度	厚度 (μm)	结果
组合物5	250°C	3.62	无裂纹
组合物5	275°C	3.61	无裂纹
组合物5	300°C	3.6	破裂
组合物5	350°C	3.6	破裂
组合物5	380°C	3.6	破裂

[0144] [0145] 如在表6中所示,降低温度导致在低于300°C的温度下即使在高至约3.6μm的厚度下无裂纹。

[0146] 将如在实施例1中所制备的对比组合物C和组合物5的样品以不同的厚度沉积在硅或玻璃基材上,如在下表7中所示。然后将样品在380°C下氮气气氛中固化30分钟,随后进行第二次相同的固化。每次固化之后,检查膜以确定该膜是否已经破裂。在下表7中提供了结果。

[0147] 表7:裂纹结果

材料	RPM	厚度 (Å)	硅-第一次固化	硅-第二次固化	玻璃-第二次固化
[0148]	组合物 5	1100	35389	裂纹	-
	组合物 5	1300	32374	裂纹	-
	组合物 5	1500	30081	裂纹	-
	组合物 5	1500	29715	无裂纹	无裂纹
	组合物 5	1200	33478	无裂纹	无裂纹
[0149]	组合物 5	1000	37156	无裂纹	无裂纹
	组合物 5	800	42216	无裂纹	无裂纹

[0150] 将如在实施例1中所制备的对比组合物C和组合物5、6和7的样品以不同的厚度沉积在硅或玻璃基材上,如在下表8中所示。然后将样品在350°C下固化60分钟。固化之后,视觉上检查膜以确定该膜是否已经破裂。结果在下表8中提供。

[0151] 表8:裂纹结果

材料	基材	RPM	厚度 (μm)	结果
组合物7	硅	1500	3.08	无裂纹
组合物6	硅	1500	3.10	无裂纹
组合物5	硅	1500	3.09	无裂纹
对比组合物C	硅	1500	3.16	严重破裂
组合物7	硅	1100	3.56	无裂纹
组合物6	硅	1100	3.55	无裂纹
组合物5	硅	1100	3.63	破裂
对比组合物C	硅	1100	3.59	严重破裂
组合物7	玻璃	1500	2.6	无裂纹
组合物6	玻璃	1500	2.6	无裂纹
组合物5	玻璃	1500	2.6	无裂纹
对比组合物C	玻璃	1500	2.6	严重破裂
组合物7	玻璃	1100	3	无裂纹
组合物6	玻璃	1100	3	无裂纹
组合物5	玻璃	1100	3	无裂纹
对比组合物C	玻璃	1100	3	严重破裂

[0153] 如在表7和8中所示,组合物5、6和7比对比组合物C的膜具有更高的裂纹阈值。

[0154] 如在实施例2中所示,在不同的基材上和在不同条件下固化而不破裂的情况下,组合物5、6和7能够形成比对比组合物C显著更高厚度的膜。组合物5的膜在380°C的固化温度下在高达3μm或更高的厚度下稳定,并且在较低的固化温度下高达3.6μm或更高的厚度下稳定。

[0155] 实施例3-二官能的硅氧烷含量对无裂纹膜厚度的影响

[0156] 将如在实施例1中制备的对照组合物C和组合物8、9和10的样品以不同的厚度沉积在基材上并且在空气中固化,如在下表9中所示。在表9中提供了每个样品的裂纹阈值极限。

[0157] 表9:裂纹阈值极限

[0158]

样品	固化温度	固化时间	裂纹阈值极限 (μm)
对比组合物C	350°C	60min	1.3
组合物8	350°C	60min	2.4
组合物8	400°C	30min	2.4
组合物8	400°C	60min	2.06
组合物9	350°C	60min	2.5
组合物9	400°C	30min	2.5
组合物9	400°C	60min	2.24
组合物10	350°C	60min	3.15
组合物10	400°C	30min	3.15
组合物10	400°C	60min	2.6

[0159] 如在表9中可见,组合物8、9和10的每个的裂纹阈值极限超过对比组合物C的膜的1.3μm的厚度。

[0160] 如在实施例3中所示,当在不同条件下固化时,在不破裂的情况下组合物8、9和10能够形成比对比组合物C显著更高厚度的膜。

[0161] 实施例4-膜光学特性的研究

[0162] 将6000 Å的如在实施例1中制备的对照组合物C和组合物5的样品各自沉积在玻璃基材上并且在350°C下固化1小时。在图1和下表10中提供了结果。

[0163] 表10:透射率结果-在氮气中350°C

[0164]

样品	厚度 (μm)	固化气氛	% 绝对透射率
裸玻璃 (bare glass)	裸玻璃	无	90.73
组合物5	3.1	N ₂	91.31
组合物5	3.1	空气	91.26
组合物5	3.4	N ₂	91.01
组合物5	3.4	空气	91.36
组合物5	3.1	N ₂	91.36
组合物5	3.1	空气	91.34
对比组合物C	1.1	N ₂	91.33
对比组合物C	1.1	空气	91.27

[0165] 如在表10中所示,对比组合物C和组合物5均比未经涂布的玻璃具有更高的透射率。此外,显著更厚的3.1-3.4μm的组合物5的样品与相对薄的1.1μm的对比组合物C的样品具有相似的透射率。对照对比组合物C和组合物5的膜具有相似的透射率结果。

[0166] 基于在空气中在230°C下30分钟,将对比组合物C和组合物5的样品沉积在基材上,之后在氮气中在390°C下固化30分钟。确定400nm-1050nm的反射度。在图2A中提供了对比组合物C的结果,在图2B中提供了组合物5的结果。如在图中可见,涂层具有几乎相同的反射度曲线。

[0167] 如在实施例4中所示,对比组合物C和组合物5膜具有相似的光学特性,这意味着通过使用树脂共混物和/或使用较高含量的二烷基硅氧烷进行改性不影响光学设计考量。

[0168] 实施例5-组合物粘度的研究

[0169] 在25°C下确定如在实施例1中制备的对比组合物C和组合物5组合物的粘度,结果在下表11中提供。

[0170] 表11:粘度

样品	厚度 (Å)	在 25°C 下的粘度(cP)
对比组合物 C	6005	2.7
组合物 5	6176	2.73
组合物 8	6235	2.83

[0172] 如在表11中所示,三种组合物的每一个具有相似的粘度,这意味着通过使用树脂共混物和/或使用较高含量的二烷基硅氧烷进行改性不影响通过旋涂、喷涂、狭缝式模具涂布技术来涂布组合物的可加工性。

[0173] 实施例6-机械特性的研究

[0174] 将如在实施例1中所制备的对比组合物C和组合物5组合物的样品以1.9μm沉积在基材上并且在氮气中在390°C下固化30分钟。在室温和400°C之间使涂层经受加热和冷却循环。在图3A中提供了对比组合物C涂层作为温度的函数的残余应力,在图3B中提供了组合物5作为温度的函数的残余应力。还提供了各个涂层冷却线的线性回归。如在图3中所示,组合物5涂层的冷却线斜率 (-0.0947Mpa/°C) 小于对比组合物C涂层的斜率 (-0.0989Mpa/°C)。不希望被任何特定理论约束,据信这有助于组合物5更高的裂纹阈值。

[0175] 在表12和图4A和4B中提供了在不同温度下对比组合物C和组合物5涂层的热膨胀系数 (CTE)。

[0176] 表12:热膨胀系数

温度(°C)	对比组合物 C 的 CTE (ppm/°C)	组合物 5 的 CTE (ppm/°C)	差 异 (ppm/°C)
室温(泊松 0)	52.46	48.27	4.20
100	58.00	53.43	4.66
200	64.93	59.68	5.25
300	73.83	67.84	6.00
350	85.71	78.71	7.00
400 (泊松 0.5)	102.33	93.93	8.39

[0178] 如在表12和图4B中所示,不仅组合物5涂层的热膨胀系数低于对比组合物C涂层的热膨胀系数,而且两个值之间的差异随着温度的升高而增加。不希望受到任何特定的理论束缚,据信这有助于组合物5较高的裂纹阈值。

[0179] 实施例7-膜热稳定性的研究

[0180] 将如在实施例1中制备的对比组合物C和组合物5组合物的样品沉积在基材上并且在380°C下固化30分钟。将涂层由室温加热至约380°C,进行热重分析(TGA)。在图5中呈现了结果。如在图5中所示,该涂层具有几乎相同的TGA曲线。

[0181] 实施例8-膜收缩的研究

[0182] 将如在实施例1中制备的对比组合物C和组合物5组合物的样品沉积在基材上,在230°C下在空气中烘烤30分钟,之后在380°C下在空气中固化1小时。在烘烤步骤和固化步骤之后测量各个涂层的厚度,并且确定在固化期间的收缩百分比。在下表13中提供了结果。

[0183] 表13:涂层收缩

	样品	在烘烤后的厚度 (Å)	在固化后的厚度 (Å)	%收缩
[0184]	对比组合物 C	6005	5921	1.399
	组合物 5	6554	6451	1.572

[0185] 如在表13中所示,两个涂层在固化期间表现出了相似的收缩,这意味着通过使用树脂共混物和/或使用较高含量的二烷基硅氧烷进行改性将不影响平面化性能。

[0186] 如在实施例6-8中所示,对比组合物C和组合物5组合物具有相似的特性,这意味着通过使用树脂共混物和/或使用较高含量的二烷基硅氧烷进行改性将不影响在下游热暴露期间的释气性能。

[0187] 实施例9-膜机械回弹性的研究

[0188] 将如在实施例1中制备的对比组合物C和组合物5组合物的样品以1.9μm沉积在基材上并且在390°C下在氮气中固化30分钟。通过椭圆光度法(ellipsometry)使用N&K工具或Nanometrics工具来测量涂层厚度。

[0189] 涂层的硬度示于图6A中,并且涂层的模量示于图6B中。如在图6A和6B中见到的,硬度和模量值对于两个涂层而言几乎相同。

[0190] 在图7A中提供了对比组合物C涂层以nm计的深度相对以μN计的载荷(load)的曲线,在图8A中提供了组合物5涂层的该曲线。在图7B中提供了对比组合物C涂层压痕的扫描探针显微镜图像,在图8B中显示了组合物5的该图像。如在图7和8中见到的,对于对比组合物C和组合物5涂层而言的曲线和缺口几乎相同。

[0191] 将组合物5沉积在硅基材上并且在氮气或空气中350°C下固化1小时。根据ASTM D3359-09E2,通过胶带测试(tape test)测量粘合性的标准测试方法进行胶带测试以评价涂层对于基底(base)的粘合性。然后将基材加热至85°C并且在15分钟内冷却至-20°C三次。在各个循环之后,检查涂层的裂纹。在最终循环之后,再次进行胶带测试。在下表14中提供结果。

[0192] 表14:粘合性结果

样品	厚度 (um)	固 化 气 氛	胶 带 测 试	在第一次循环之后	在第二次循环之后	在第三次循环之后	胶 带 测 试
[0193]	组合物5 3.1	N ₂	0% 剥离	无裂纹	无裂纹	无裂纹	0%剥离
	组合物5 3.1	空气	0% 剥离	无裂纹	无裂纹	无裂纹	0%剥离
	组合物5 3.4	N ₂	0% 剥离	无裂纹	无裂纹	无裂纹	0%剥离
	组合物5 3.4	空气	0% 剥离	无裂纹	无裂纹	无裂纹	0%剥离

[0194] 如在表14中所示,组合物5涂层没有由于热循环的裂纹,并且在热循环之前和之后显示了优异的粘合性,这意味着通过使用树脂共混物和/或使用较高含量的二烷基硅氧烷进行改性将不影响粘合性。

[0195] 如在实施例9中所示,对比组合物C和组合物5组合物具有类似的机械回弹性,这意味着通过使用树脂共混物和/或使用较高含量的二烷基硅氧烷进行改性将不影响机械回弹性。

[0196] 实施例10-膜化学回弹性的研究

[0197] 将如在实施例1中制备的对比组合物C、组合物5和组合物8组合物的样品沉积在基材上并且在230°C下固化。将各个样品或在70°C下暴露于TOK-10610分钟或在室温下暴露于2.38%TMAH 10分钟。在下表15中提供了结果。负的蚀刻速率 (etch rate) 是膜膨胀的结果。

[0198] 表15:耐化学品种性

样品	溶液	之前的厚度 (Å)	之后的厚度 (Å)	蚀 刻 速 率 (Å/min)
[0199]	对比组合物C TOK-106	6005	6007	-0.2
	组合物5 TOK-106	6572	6581	-0.9
	组合物8 TOK-106	7765	7773	-0.8
	对比组合物C TMAH	6005	6007	-0.2
	组合物5 TMAH	6554	6548	0.6
	组合物8 TMAH	7751	7740	1.1

[0200] 如在表15中所示,三种组合物在TOK-106和TMAH中具有相似的蚀刻速率。

[0201] 将如在实施例1中制备的组合物5组合物的样品沉积在硅上并且如所指明的固化1小时。测量初始厚度,之后在70°C下将涂层暴露于NMP溶液10分钟。再次测量涂层,并且确定蚀刻速率 (Å/min)。接下来将涂层在70°C下暴露于Piranha溶液 (浓硫酸和过氧化氢的3:1的混合物) 10分钟。再次测量涂层并且确定蚀刻速率 (Å/min)。随后将涂层在室温下暴露于

2.38%的TMAH溶液10分钟。再次测量该涂层，并且确定蚀刻速率(Å/min)。在下表16中提供了湿蚀刻测试的结果。负的蚀刻值是由于膜膨胀。

[0202] 表16:湿蚀刻结果

[0203]	样品	固化气氛	初始厚度(Å)	NMP 蚀刻速率(Å/min)	Piranha蚀刻速率(Å/min)	TMAH 蚀刻速率(Å/min)
[0204]	组合物5	N ₂	30870	-89	23	-8
	组合物5	空气	31490	0	30	57
	组合物5	N ₂	33719	-90	3	-6
	组合物5	空气	33858	-93	-21	0

[0205] 接下来,将如在实施例1中制备的组合物5组合物的样品沉积在基材上并且在空气中固化。使用光学显微镜视觉上检查涂层,测量初始厚度,以及初始%透射率并且进行胶带测试以测量粘合性。然后将涂层在70°C下暴露于TOK-106光致抗蚀剂剥离液(photoresist stripper)10分钟。TOK-106溶液是包含单乙醇胺和DMSO溶剂的基于胺的光致抗蚀剂剥离液(可获自Tokyo Ohka Kogyo America, Inc., Hillsboro, Oregon)。在光学显微镜下再次视觉上检查涂层,再次测量厚度,并且确定蚀刻速率(Å/min)。进行之后的透射率、胶带粘合性和OM检查。在下表17中提供了结果。

[0206] 表17:TOK-106蚀刻结果

[0207]	样品	固化气氛	初始厚度(Å)	TOK-106 蚀刻速率(Å/min)	无 TOK-106 的区域 / 有 TOK-106 的区域的胶带测试	无 TOK-106 的区域/有 TOK-106 的区域的视觉检查
	组合物5	空气	31175	3.7	0% 剥离 / 0% 剥离	通过 / 通过

[0208] 如在表16和17中所示,组合物5涂层在70°C下对于NMP、Piranha和TOK-106,且在室温下对于TMAH耐受10分钟,这意味着通过使用树脂共混物和/或使用较高含量的二烷基硅氧烷进行改性将不影响化学回弹性(chemical resilience)。

[0209] 如在实施例10中所示,对比组合物C、组合物5和组合物8组合物具有类似的化学回弹性。

[0210] 实施例11-膜等离子蚀刻速率的研究

[0211] 接下来,将如在实施例1中所制备的对比组合物C和组合物5组合物的样品沉积在基材上,在表18中列举的RPM下旋转,在230°C下烘烤,之后如在下表18中所示固化。随后将涂层在200瓦的功率、200mTorr压力和15sccm SF₆、20sccm O₂和20sccm Ar下等离子蚀刻。结果在下表18中提供。

[0212] 表18:蚀刻结果

[0213]

样品	RPM	固化	平均蚀刻速率 (nm/min)
对比组合物C	2000	在N ₂ 中380 °C	248.9
组合物5	2000	在N ₂ 中380 °C	257.6
对比组合物C	1500	未固化	283.2

[0214] 如在表18中所示,组合物5具有与对比组合物C类似的等离子蚀刻速率,这意味着通过使用树脂共混物和/或使用较高含量的二烷基硅氧烷进行改性将不影响等离子蚀刻速率。

[0215] 实施例12-不含外部水的组合物

[0216] 将组合物13(聚硅氧烷树脂GR-650F,源自MTEOS,可获自Techneglas Technical Products, Perrysburg, Ohio)以所需的%固体负载溶解在PGMEA溶剂中并且分成两个样品。将少量的TMAN稀水溶液添加到第一样品中。将等量的溶解在PGPE溶剂中的TMAN添加至第二样品中。通过添加PGMEA溶剂和BYK表面活性剂由各个样品形成涂层组合物。使各个涂层以1000-1500rpm在基材上旋转以沉积所需厚度的膜并且在类似的条件下固化。对于两个涂层而言折射率(1.4)和通过胶带测试的粘合性能(100%通过)是相同的,这意味着可在不使用任何外部水的情况下配制涂层组合物,而不影响涂层的光学或物理特性。

[0217] 实施例13-包含粘合促进剂的组合物

[0218] 将组合物14(聚硅氧烷树脂GR-650F,源自MTEOS,可获自Techneglas Technical Products, Perrysburg, Ohio)以所需的%固体负载溶解在PGMEA溶剂中。加入少量的TMAN稀水溶液、PGMEA溶剂、BYK表面活性剂和VTEOS。使涂层在基材上以1000-1500rpm旋转以沉积所需厚度的膜并且在类似条件下固化。

[0219] 实施例14-存在的聚硅氧烷树脂的分子量的增加

[0220] 组合物15-将在PGMEA中的具有1100AMU的分子量的基于苯基TEOS的聚合物的45wt%溶液在250ppm的碱性催化剂TBAH的存在下在100 °C下反应2小时。反应之后,得到的树脂具有5000AMU的分子量。使组合物15在硅基材上旋转并且在380 °C下固化1小时。得到的涂层具有大于4μm的裂纹阈值。

[0221] 组合物16-将组合物15和具有4200AMU的分子量并且由约50%的苯基TEOS和约50%的甲基TEOS形成的第二聚合物的混合物通过狭缝式模具涂布施加并且在图案化的薄膜晶体管(TFT)和互连介电基材上固化。测试得到的涂层的平面化和耐化学性。涂层完美地被平面化,并且对NMP(70 °C下10分钟)、2.38wt%TMAH(室温下10分钟)、TOK-106(70 °C下10分钟)、DHF(室温下5分钟)和Piranha(70 °C下10分钟)溶剂具有完全耐受性。在350 °C下4小时(等温)的热重分析确定了涂层具有0.09wt%或以下的释气。

[0222] 组合物17-将在PGMEA中的具有1100AMU分子量的基于苯基TEOS的聚合物的45wt%溶液在250ppm的碱性催化剂TBAH的存在下在70 °C下反应2-3小时。反应之后,得到的树脂具有2500AMU的分子量。使组合物15在硅基材上旋转并且在380 °C下固化1小时。得到的涂层具有大于4μm的裂纹阈值。

[0223] 组合物18-将组合物17和具有4200AMU的分子量并且由约50%的苯基TEOS和约50%的甲基TEOS形成的第二聚合物的混合物通过狭缝式模具涂布施加并且在图案化的薄膜晶体管(TFT)和互连介电基材上固化。测试得到涂层的平面化和耐化学性。涂层完美地

被平面化，并且对NMP (70℃下10分钟)、2.38wt%TMAH (室温下10分钟)、TOK-106 (70℃下10分钟)、DHF (室温下5分钟) 和Piranha (70℃下10分钟) 溶剂具有完全耐受性。

[0224] 组合物19-将在PGMEA中的具有1100AMU分子量的基于苯基TEOS的聚合物的30wt%溶液在200ppm的碱性催化剂TBAH的存在下在100℃下反应8小时。反应之后，得到的树脂具有6000AMU的分子量。

[0225] 组合物20-将在PGMEA中的具有1100AMU分子量的基于苯基TEOS的聚合物的30wt%溶液在300ppm的碱性催化剂TBAH的存在下在100℃下反应8小时。反应之后，得到的树脂具有8000AMU的分子量。

[0226] 组合物21-将在PGMEA中的具有1100AMU分子量的基于苯基TEOS的聚合物的30wt%溶液在400ppm的碱性催化剂TBAH的存在下在100℃下反应8小时。反应之后，得到的树脂胶凝并且从溶液中沉淀出。

[0227] 组合物22-在PGMEA中将具有1100AMU分子量的基于苯基TEOS的聚合物的30wt%溶液和具有4200AMU分子量并且由约50%的苯基TEOS和约50%的甲基TEOS形成的第二聚合物在200ppm的碱性催化剂TBAH的存在下在100℃下反应8小时。反应之后，得到的树脂胶凝并且在室温下从溶液中沉淀出。

[0228] 在不脱离本发明的范围的情况下，可以向所讨论的示例性的实施方案做出多种修改和添加。例如，虽然上述实施方案涉及特定的特征，本发明的范围还包括具有特征的不同组合的实施方案和不包含全部上述特征的实施方案。

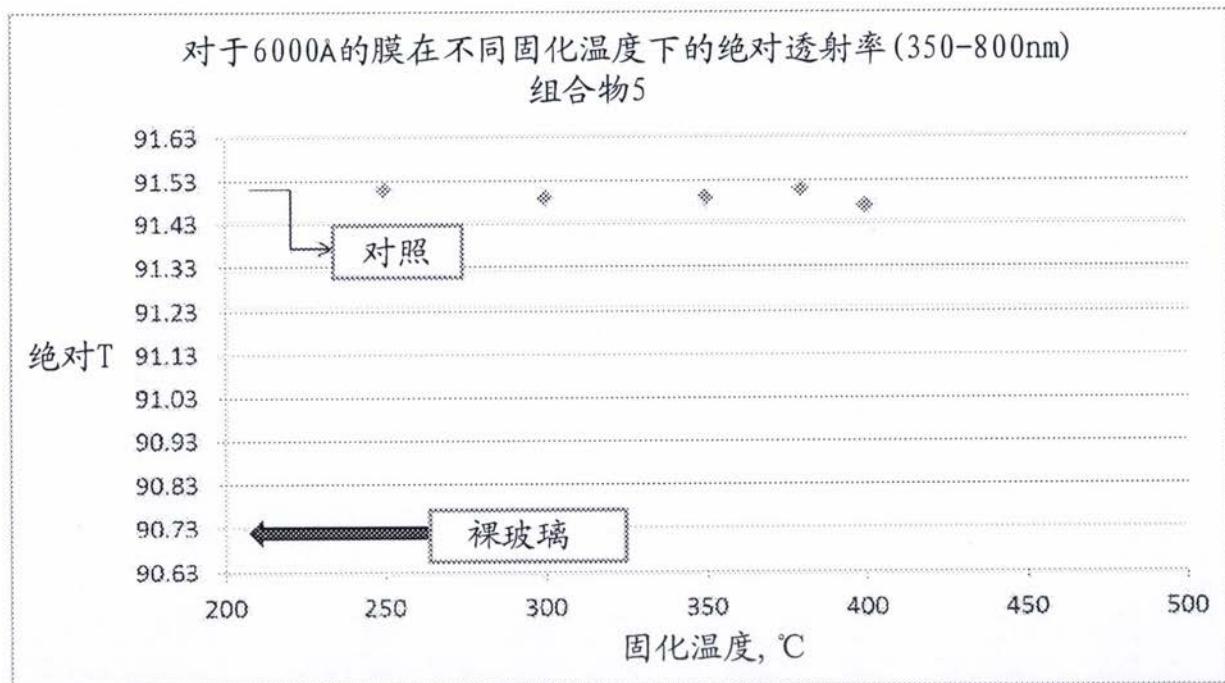


图1

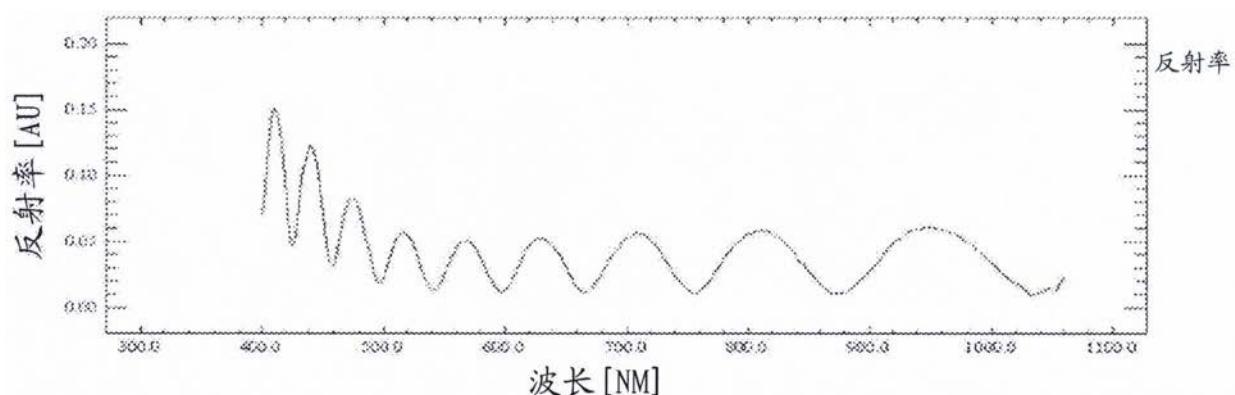


图2A

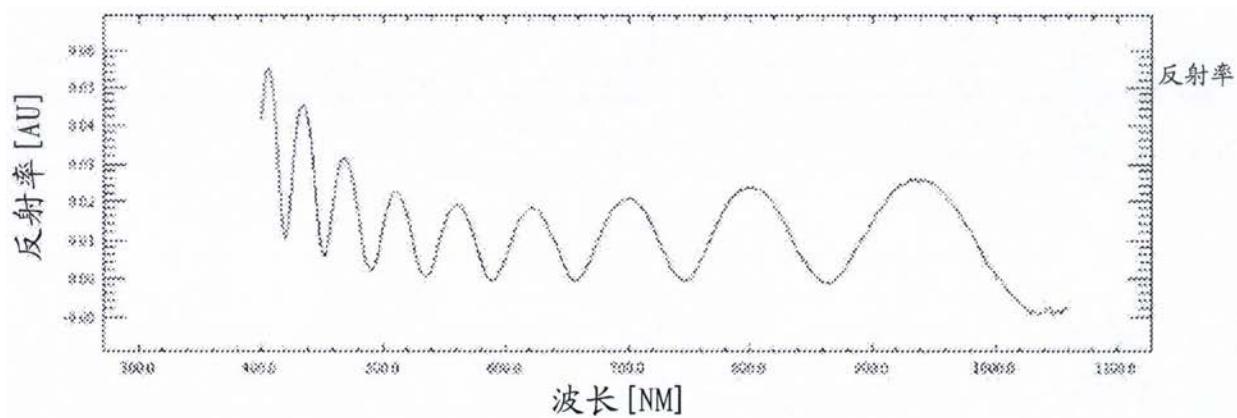


图2B

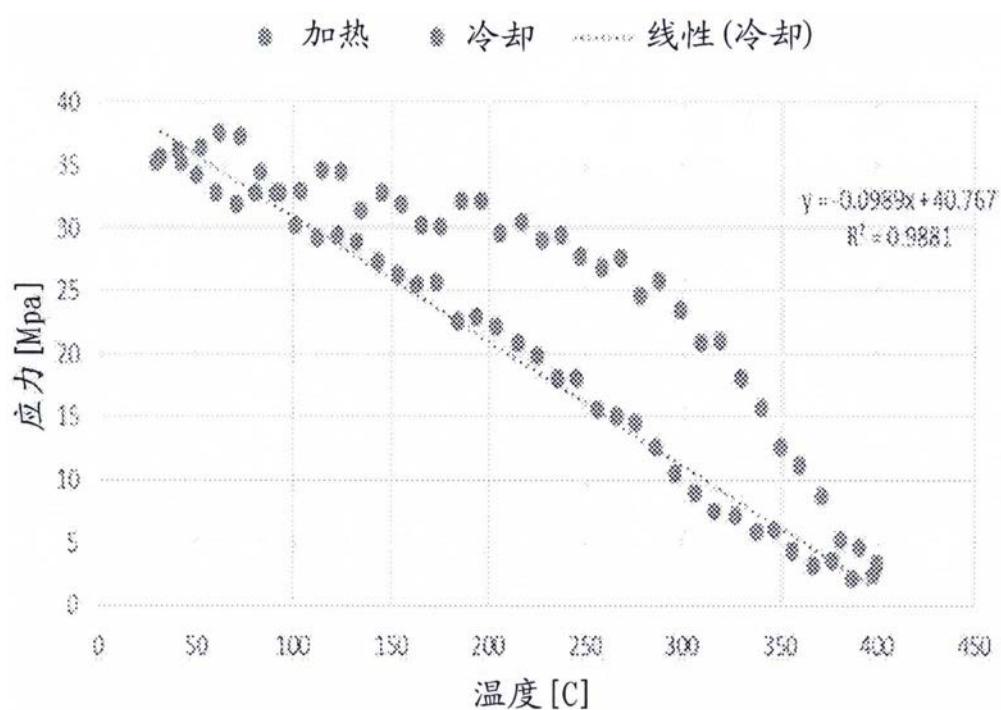


图3A

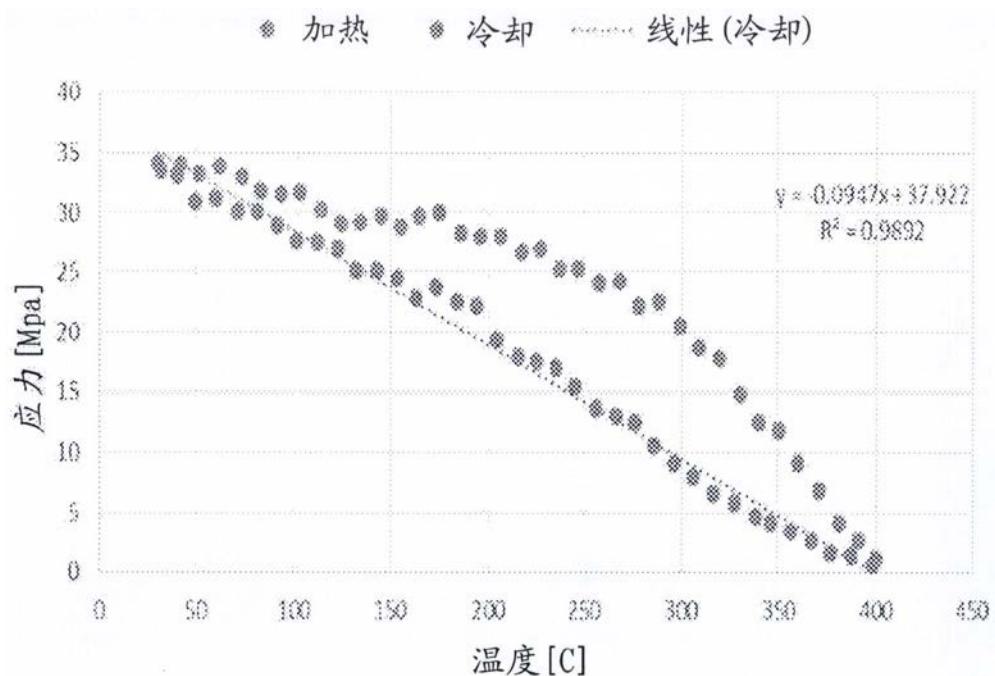


图3B

CTE对比

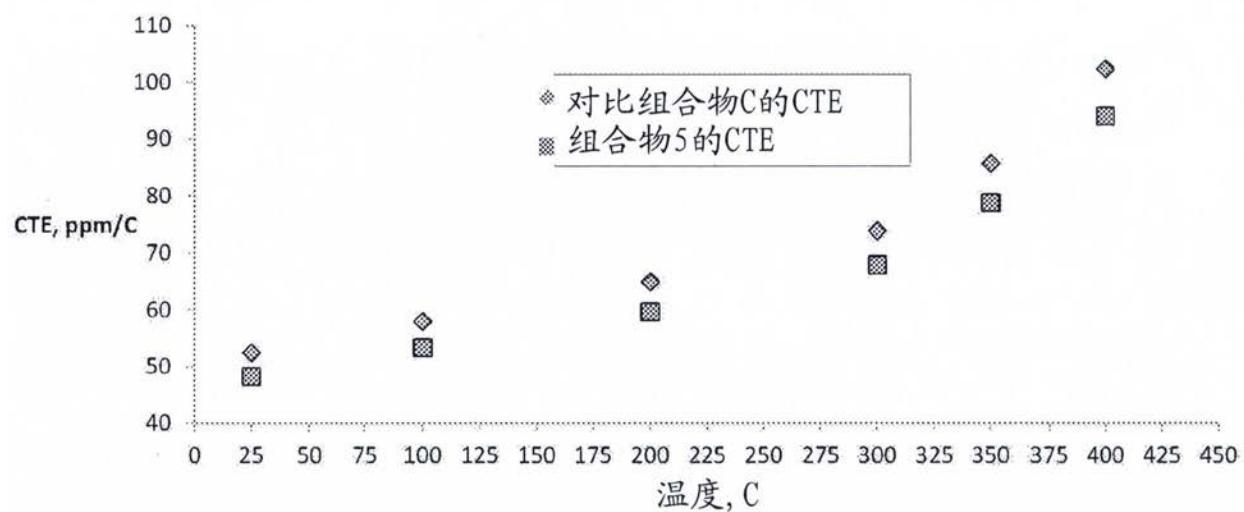


图4A

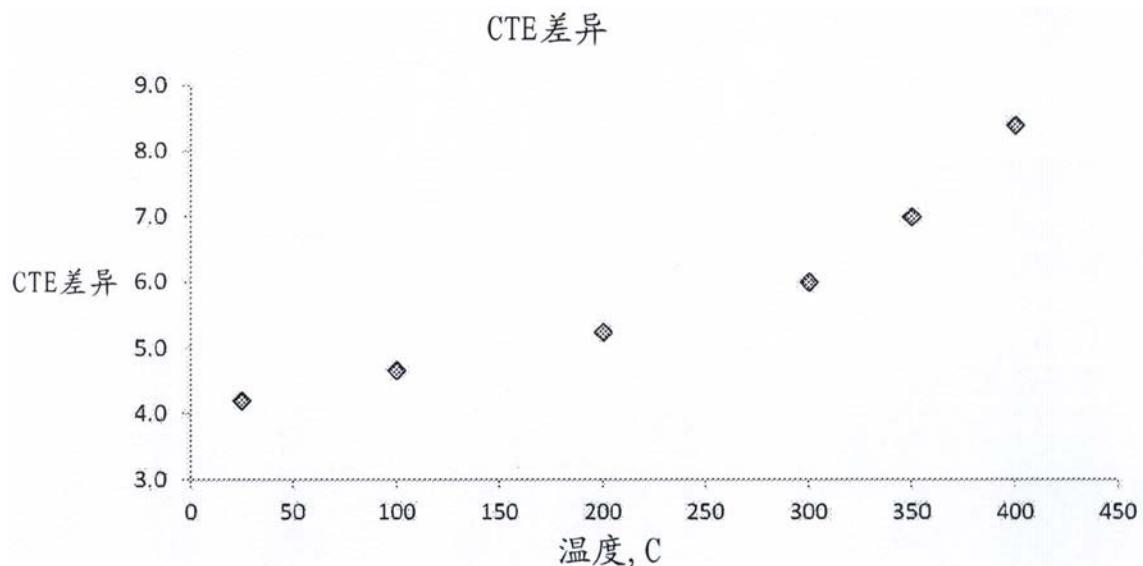


图4B

对比组合物C(绿色)和组合物5(蓝色)在
380°C/30min下的TGA(叠加)

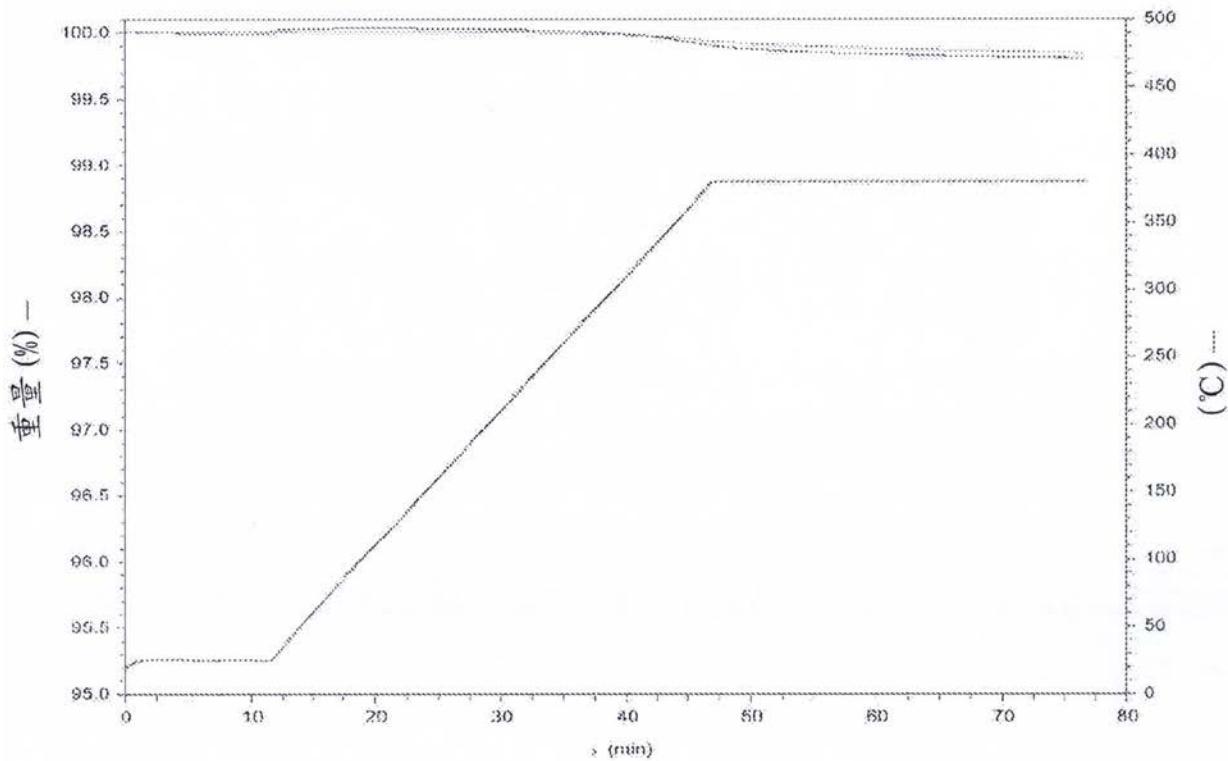


图5

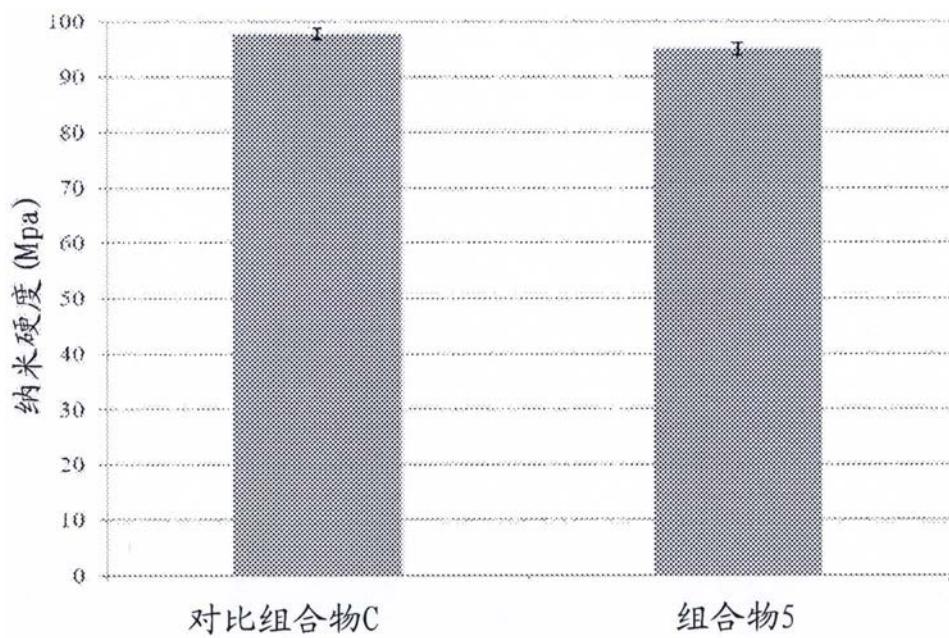


图6A

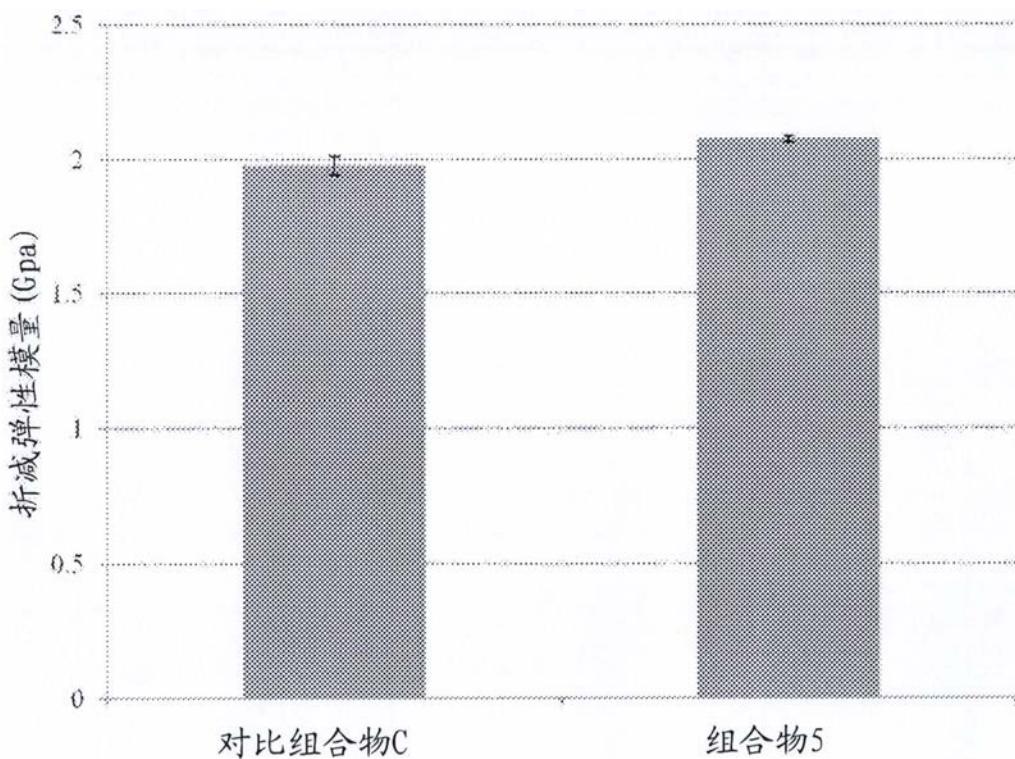


图6B

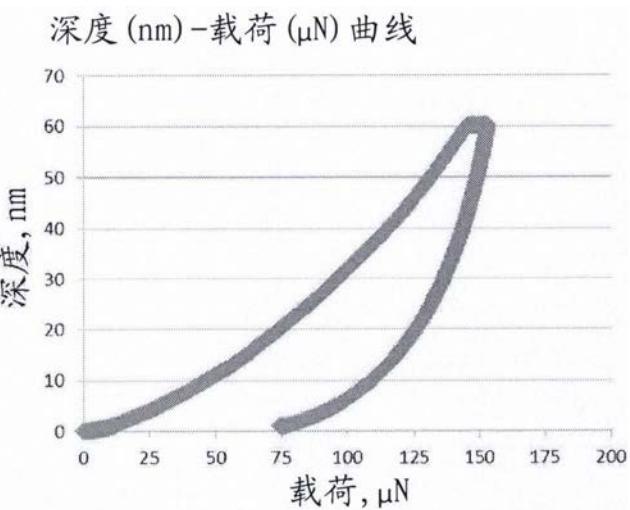


图7A

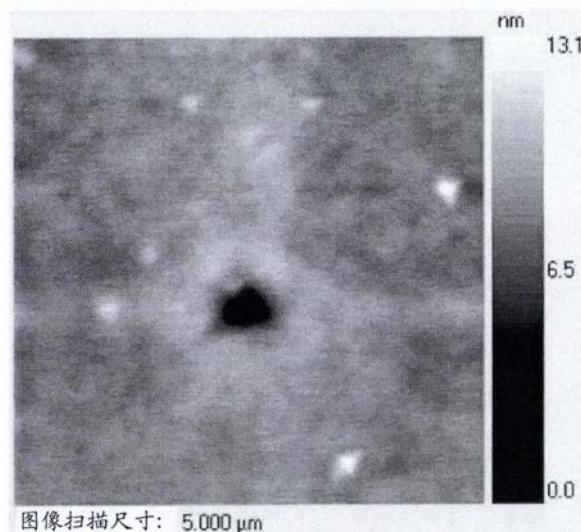


图7B

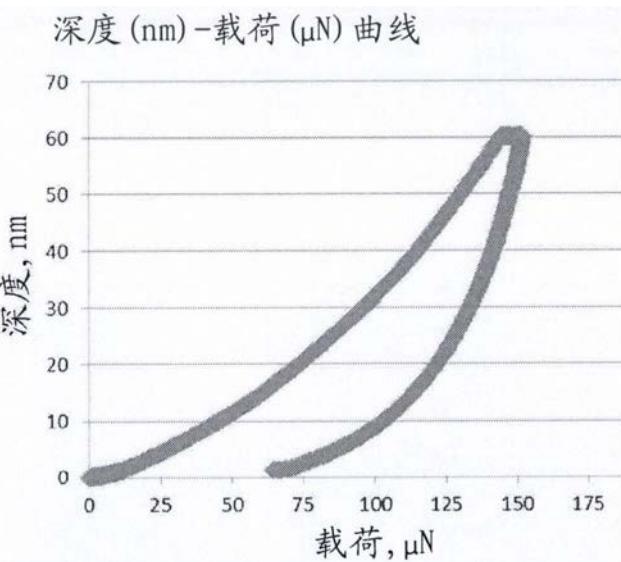


图8A

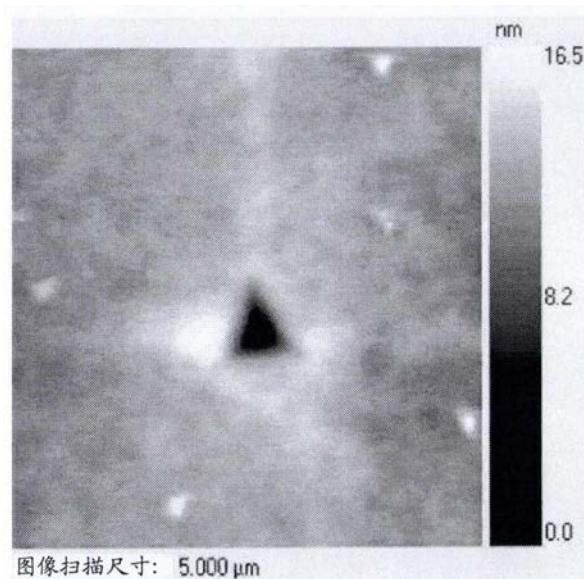


图8B