[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C09D 4/00
H01L 21/316 C08L 83/04
C09D183/04

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02814728.6

[43] 公开日 2004 年 10 月 6 日

[11] 公开号 CN 1535301A

[22] 申请日 2002.6.18 [21] 申请号 02814728.6
[30] 优先权
[32] 2001. 7.26 [33] US [31] 09/915,899
[32] 2002. 4.15 [33] US [31] 10/121,971
[86] 国际申请 PCT/US2002/019283 2002.6.18
[87] 国际公布 WO2003/011945 英 2003.2.13
[85] 进入国家阶段日期 2004.1.20
[71] 申请人 陶氏康宁公司
地址 美国密执安
共同申请人 陶氏康宁有限公司
陶氏康宁亚洲株式会社
[72] 发明人 J·阿尔鲍夫 R·博伊斯沃特
D·布加尔斯基 P·切瓦里尔
K·艾格奇 R·金 D-L·欧
K·苏

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 刘明海

权利要求书 4 页 说明书 32 页

[54] 发明名称 硅氧烷树脂

[57] 摘要

本发明涉及包含 $R^1SiO_{3/2}$ 硅氧烷单元，$R^2SiO_{3/2}$ 硅氧烷单元和 $(R^3O)_bSiO_{(4-b)/2}$ 硅氧烷单元的硅氧烷树脂组合物，其中，R^1 为具有 1-5 个碳原子的烷基，氢，及其混合；R^2 为具有 6-30 个碳原子的一价有机基团；R^3 为具有 3-30 个碳原子的支链烷基，b 为 1-3；并且所述硅氧烷树脂含有 2.5-85% 摩尔的 $R^1SiO_{3/2}$，2.5-50% 摩尔的 $R^2SiO_{3/2}$ 单元和 5-95% 摩尔的 $(R^3O)_bSiO_{(4-b)/2}$ 单元。所述硅氧烷树脂可用来制备不溶性多孔树脂和不溶性多孔涂层。在足以除去 R^2 和 R^3O 基团的温度下对涂有硅氧烷树脂的基材进行加热，从而形成孔隙率为 1-60% 体积且介电常数在 1.5-3.0 范围内的不溶性多孔涂层。

ISSN1008-4274

1.一种硅氧烷树脂组合物，包含:

(A)2.5-85 摩尔份 $R^1SiO_{3/2}$ 硅氧烷单元，其中，R^1 独立地选自具有 1-5 个碳原子的烷基，氢，及其混合;

(B)2.5-50 摩尔份 $R^2SiO_{3/2}$ 硅氧烷单元，其中，R^2 独立地选自具有 6-30 个碳原子的一价有机基团和具有 6-30 个碳原子的取代的一价有机基团；和

(C)5-95 摩尔份 $(R^3O)_bSiO_{(4-b)/2}$ 硅氧烷单元，其中，R3 独立地选自具有 3-30 个碳原子支链烷基和具有 3-30 个碳原子的取代的支链烷基，b 为 1-3；组分(A),(B)和(C)的总量为 100 摩尔份，并且组分(A),(B)和(C)之和为树脂组合物中硅氧烷单元总量的至少 50%。

2. 权利要求 1 所述的硅氧烷树脂组合物， 其中，硅氧烷树脂包含平均 30-60 摩尔份的组分(A)，10-25 摩尔份的组分(B)和 20-50 摩尔份(C)，其中，组分(A)，(B)和(C)的总量为 100 摩尔份，并且(A)，(B)和(C)的之和为树脂组合物中硅氧烷单元总量的至少 70%。

3. 权利要求 1 所述的硅氧烷树脂组合物， 其中，R^1 选自甲基，氢，及其混合，R^2 为具有 10-20 个碳原子的取代或未取代的烷基，和 R3 为具有 4-18 个碳原子的叔烷基。

4. 权利要求 1 所述的硅氧烷树脂组合物，其中，R3 是叔丁基。

5. 权利要求 1 所述的硅氧烷树脂组合物，其中，所述树脂另外还包含至少一种选自如下的硅氧烷单元：$R^1Si(X)_dO_{(3-d/2)}$，$R^2Si(X)_dO_{(3-d/2)}$，$Si(X)_d(OR^3)_fO_{(4-d-f/2)}$，$SiO_{4/2}$ 及其混合物，其中，R^1，R^2，和 R^3 如上面定义;每个 X 独立地为可水解基团或羟基，并且 d 和 f 为 1-2。

6. 一种包含 $R^1SiO_{3/2}$ 硅氧烷单元，$R^2SiO_{3/2}$ 硅氧烷单元和 $(R^3O)_bSiO_{(4-b)/2}$ 硅氧烷单元的硅氧烷树脂的制备方法，该方法包括:

以足以形成硅氧烷树脂的时间和温度，将如下组分(a)-(d)进行混合:

(a) 2.5-85 摩尔份式 R^1SiX_3 的硅烷或硅烷混合物，其中，每个 R^1 独立地选自具有 1-5 个碳原子的烷基，氢，及其混合，X 独立地为可水解基团或羟基;

(b)2.5-50 摩尔份式 R^2SiX_3 的硅烷或硅烷混合物，其中 R^2 独立地选自具有 6-30 个碳原子的一价有机基团和具有 6-30 个碳原子的取代的一价有机基团，X 独立地为可水解基团或羟基；(c)5-95 摩尔份式 $(R^3O)_cSiX_{(4-c)}$ 的硅烷或硅烷混合物，其中，R^3 独立地选自具有 3-30 个碳原子的支链烷基和具有 3-30 个碳原子的取代的支链烷基，c 为包括端值的 1-3，X 独立地为可水解基团或羟基，硅烷(a),(b)和(c)的总量为 100 摩尔份；和

(d)水。

7. 权利要求 6 所述的方法，另外还包括溶剂。

8. 权利要求 6 所述的方法，其中，R^1 选自甲基，氢，及其混合，R^2 为具有 10-20 个碳原子的取代或未取代的烷基，和 R^3 为具有 4-18 个碳原子的叔烷基。

9. 权利要求 6 所述的方法，其中，R^3 是叔丁基。

10. 权利要求 6 所述的方法，其中，基于硅烷(a),硅烷(b)和硅烷(c)中每摩尔 X,水含量为 0.5-2.0 摩尔。

11. 权利要求 6 的方法，其中，基于硅烷(a),硅烷(b)和硅烷(c)中每摩尔 X,水含量为 0.8-1.8 摩尔。

12. 权利要求 6 所述的方法，其中，X 是氯原子。

13. 通过权利要求 12 的方法制备的产物。

14. 一种不溶性多孔树脂的形成方法，包括:

(A) 以足以使权利要求 1 的硅氧烷树脂固化的温度和时间,加热所述硅氧烷树脂，

(B) 以足以从固化硅氧烷树脂中除去 R^2 和 R^3O 基团的温度和时间进一步加热所述硅氧烷树脂，由此形成不溶性多孔树脂。

15. 权利要求 12 的方法,其中，步骤(A)的加热从大于 20℃至 350℃，和在步骤(B)中的加热从大于 350℃至 600℃。

16. 权利要求 12 的方法,其中,硅氧烷树脂的固化和从固化硅氧烷树脂中除去 R^3O 基团在一步中完成。

17. 权利要求 12 的方法,其中,不溶性多孔树脂的孔隙率为 1-60% 体积,并且模量为 1.0-10 GPa。

18. 一种在基材上形成不溶性多孔涂层的方法,包括如下步骤:

(A) 用包含硅氧烷树脂组合物的涂料组合物涂布基材,所述硅氧烷树脂组合物包含:

(a)2.5-85 摩尔份 $R^1SiO_{3/2}$ 硅氧烷单元,其中,R^1 选自具有 1-5 个碳原子的烷基,氢,及其混合,

(b)2.5-50 摩尔份 $R^2SiO_{3/2}$ 硅氧烷单元,其中,R^2 选自具有 6-30 个碳原子的一价有机基团和具有 6-30 个碳原子的取代的一价有机基团,和

(c)5-95 摩尔份 $(R^3O)_bSiO_{(4-b)/2}$ 硅氧烷单元,其中,R^3 选自具有 3-30 个碳原子支链烷基和具有 3-30 个碳原子的取代的支链烷基,b 为 1-3,组分(a),(b)和(c)的总量为 100 摩尔份,并且组分(a),(b)和(c)之和为树脂组合物中硅氧烷单元总量的至少 50%;

(B) 加热涂布的基材至足以使涂料组合物固化的温度,和

(C) 进一步加热涂布的基材至足以从固化涂料组合物中除去 R^2 和 R^3O 基团的温度,由此在基材上形成不溶性多孔涂层。

19. 权利要求 18 的方法,其中,步骤(B)中的加热从大于 20℃ 至 350℃,和在步骤(C)中的进一步加热从大于 350℃ 至 600℃。

20. 权利要求 18 的方法,其中,所述固化和中除去 R^2 和 R^3O 基团在大于 20℃ 至 600℃ 的范围内在一步中完成。

21. 权利要求 18 的方法,其中,除去 R^2 和 R^3O 基团在大于 350℃ 至 600℃ 的温度范围内进行。

22. 权利要求 18 的方法,其中,不溶性多孔涂层的孔隙率为 1-60% 体积,介电常数在 1.5-3.0 范围内,并且模量为 1.0-10 GPa。

23. 一种具有由权利要求 18 的方法制备的不溶性多孔涂层的电子基材。

24. 一种在基材上形成不溶性多孔涂层的方法，包括如下步骤:

(A) 用权利要求 12 中制备的产物对基材进行涂布;

(B) 在足以使涂料组合物固化的温度下对涂布的基材进行加热，和

(C)进一步加热涂布的基材至从固化的涂料组合物中除去任何 R^2 基团的温度，由此在基材上形成不溶性多孔涂层。

25. 权利要求 24 的方法,其中，在大于 20℃至 600℃的温度范围内在一步中进行所述固化和除去步骤。

26. 一种具有由权利要求 24 的方法制备的不溶性多孔涂层的电子基材.

硅氧烷树脂

技术领域

本发明涉及一种包含 $R^1SiO_{3/2}$ 硅氧烷单元，$R^2SiO_{3/2}$ 硅氧烷单元和 $(R^3O)_bSiO_{(4-b)/2}$ 硅氧烷单元的硅氧烷树脂组合物，其中，R^1 独立地选自具有 1-5 个碳原子的烷基，氢，及其混合，R^2 独立地选自具有 6-30 个碳原子的一价有机基团和具有 6-30 个碳原子的取代的一价有机基团，R^3 独立地选自具有 3-30 个碳原子的支链烷基和具有 3-30 个碳原子的取代的支链烷基，并且 b 为 1-3。本发明还涉及由硅氧烷树脂组合物生产的不溶性的多孔树脂和不溶性的多孔涂层。

背景技术

半导体器件常常具有一排或多排构图互连触点(levels),其起电偶联各电路元件形成集成电路(IC)的作用。互连触点通常被绝缘涂层或介电涂层分开。以前，用于上述的介电涂层，最常用的材料是利用化学气相沉积(CVD)或等离子体增强技术（PECVD）形成的二氧化硅涂层。然而，当电路元件的尺寸和上述元件之间的间距减小时，上述二氧化硅涂层的相对高的介电常数 (即约 4)将不适于提供适当的电绝缘。

为了提供低于二氧化硅的介电常数，业已发现可使用由硅氧烷基树脂形成的介电涂层。上述涂层的例子为由例如描述于 Collins 等人的 US3,615, 272 和 Haluska 等人的 US4,756, 977 中的氢倍半硅氧烷树脂所形成的那些。尽管上述涂层提供了低于 CVD 或 PECVD 二氧化硅涂层的介电常数，并且还提供了其它的益处如增强的间隙填充性和表面平整性，但上述涂层的介电常数通常还局限于约 3 或更大。

众所周知，绝缘涂层的介电常数是其中要求具有低的电耗、串话、和信号延迟的 IC 的一个重要因素。由于 IC 的尺寸持续缩小，因此，该因素的重要性增加。因此，人们想要的是能够提供介电常数在 3 以

下的电绝缘涂层的硅氧烷基树脂材料以及所述材料的制备方法。另外，人们还想要提供具有高耐裂性涂层的硅氧烷基树脂以及所述树脂的制备方法。此外，人们所希望的是通过标准加工技术如旋涂加工上述硅氧烷基树脂来提供涂层。众所周知，实心（solid）涂层的介电常数随涂料密度的减小而减小。多孔涂层的密度通常低于相应的实心涂层。

Haluska 的 US5,446, 088 描述了结构式 $HSi(OR)_3$ 和 $Si(OR)_4$ 的共水解硅烷以形成对形成涂层有用的共水解产物的方法。R 基团是包含 1-20 个碳原子的有机基团，当通过氧原子连接至硅上时，所述基团形成可水解的取代基。尤其优选的可水解基团是甲氧基和乙氧基。用水的水解在包含酸化氧的极性溶剂中进行。将溶剂中的共水解产物施加至基材上，蒸发掉溶剂并将涂层加热至 50-1000℃，从而使涂层转变成二氧化硅。Haluska 没有披露带有支链烷氧基的硅烷。

Chung 等人的 US6,231,989 描述了一种由氢倍半硅氧烷树脂形成多孔涂层的方法。以沉积之后至少 5%体积的溶剂留在涂层内的方式，用包含氢倍半硅氧烷树脂和溶剂的溶液在基材上沉积涂层而形成多孔网络。然后，将涂层暴露至包含碱性催化剂和水的环境中；从涂层中蒸发掉溶剂，从而形成介电常数在 1.5-2.4 范围内的多孔网络。1

Smith 等人的 WO98/49721 描述了一种在基材上形成纳米多孔介电涂层的方法。该方法包括如下步骤：将烷氧基硅烷与溶剂成分和非必需的水混合；在蒸发至少部分溶剂的同时使该混合物沉积至基材上；将基材置于密封室中并对该室抽真空至压力低于大气压；在低于大气压的压力下使该基材暴露至水蒸汽中和然后暴露至碱性蒸汽中。

Mikoshiba 等人的 US6,022, 814 描述了一种由带有有机取代的氢或甲基硅氧烷基树脂在基材上形成二氧化硅薄膜的方法，其中所述取代基在 250℃至该树脂的玻璃化转变点的温度范围内将被除去。所报道的二氧化硅薄膜的性能包括：0.8-1.4g/cm^3 的密度,1-3 纳米的平均孔径，600-1500m^2/g 的表面积和 2.0-3.0 的介电常数。所披露的在 250℃或更高的温度能被氧化的有用的有机取代基包括：取代的和未被取

代的烷基或烷氧基，例如，3,3,3-三氟丙基，β-苯乙基，叔丁基，2-氰乙基，苯甲基，和乙烯基。

Mikoskiba 等人在 J.Mat.Chem., 1999,9, 591-598 中报道了一种在甲基倍半硅氧烷树脂涂层中建立埃级大小孔以降低涂层的密度和介电常数的方法。将带有甲基(三甲硅烷氧基甲硅烷基)单元和烷基(三甲硅烷氧基甲硅烷基)单元的共聚物旋涂至基材上并在 250℃进行加热，从而提供刚性的硅氧烷基体。 然后，在 450-500℃对涂层进行加热，以除去热不稳定基团，由此留下了相应于取代基尺寸的孔，其介电常数约为 2.3。 作为热不稳定基团，对三氟丙基，氰乙基，苯乙基，和丙基进行了研究。

Ito 等人的日本公开特许(HEI)5-333553 描述了在质子受体的存在下，通过二乙酰氧基二(叔丁氧基)硅烷的水解而制备包含烷氧基和硅烷醇官能度的硅氧烷树脂的方法。 在光酸存在下使所述树脂幅射固化，随后进行加热处理以形成类似 SiO_2 的涂层，并且其可用作 IC 制造的光刻胶材料。

业已发现，将具有 6-30 个碳原子的有机基团和具有 3-30 个碳原子的支链烷氧基引入硅氧烷树脂中将提供如下优点:如固化树脂改善的储存稳定性，增加的模量和增加的孔隙率，同时介电常数保持在 1.5-3.0 的范围内。 因此，本发明的目的在于提供一种具有改善储存稳定性的硅氧烷树脂组合物。本发明的另一个目的在于提供硅氧烷树脂的制备方法和固化这些树脂从而生产不溶性的多孔涂层的方法，其中，所述多孔涂层的介电常数为 1.5-3.0，孔隙率为 1-60%体积，和模量为 1.0-10 GPa。 这些涂层的优点在于它们可以用常规的薄膜加工来形成。

发明概述

本发明涉及硅氧烷树脂组合物，包含:

(A)2.5-85 摩尔份 $R^1SiO_{3/2}$ 硅氧烷单元，其中，R^1 独立地选自具有 1-5 个碳原子的烷基，氢，及其混合;

(B)2.5-50 摩尔份 $R^2SiO_{3/2}$ 硅氧烷单元，其中，R^2 独立地选自具有

6-30 个碳原子的一价有机基团和具有 6-30 个碳原子的取代的一价有机基团；和

(C)5-95 摩尔份$(R^3O)_bSiO_{(4-b)/2}$硅氧烷单元，其中，R^3独立地选自具有 3-30 个碳原子支链烷基和具有 3-30 个碳原子的取代的支链烷基，b 为 1-3。 组分(A)，(B)和(C)的总量为 100 摩尔份，并且组分(A),(B)和(C)之和为树脂组合物中硅氧烷单元总量的至少 50%。

本发明还涉及通过使结构式 R^1SiX_3 的硅烷或其混合物，结构式 R^2SiX_3 的硅烷或其混合物，以及结构式$(R^3O)_cSiX_{(4-c)}$的硅烷或其混合物进行反应而制备硅氧烷树脂的方法，其中，R^1 独立地选自具有 1-5 个碳原子的烷基，氢，及其混合，R^2 独立地选自具有 6-30 个碳原子的一价有机基团和具有 6-30 个碳原子的取代的一价有机基团，R^3 独立地选自具有 3-30 个碳原子的支链烷基和取代的支链烷基，并且 c 为 1-3 并且 X 为可水解的基团或羟基。

本发明还涉及形成不溶性多孔树脂的方法以及在基材上形成不溶性多孔涂层的方法。 不溶性多孔涂层的介电常数在 1.5-3.0 的范围内，孔隙率为 1-60%体积，和模量在 1.0-10 GPa。

发明详述

硅氧烷树脂组合物包含:

(A)2.5-85 摩尔份 $R^1SiO_{3/2}$ 硅氧烷单元，其中，R^1 独立地选自具有 1-5 个碳原子的烷基，氢，及其混合;

(B)2.5-50 摩尔份 $R^2SiO_{3/2}$ 硅氧烷单元，其中，R^2 独立地选自具有 6-30 个碳原子的一价有机基团和具有 6-30 个碳原子的取代的一价有机基团；和

(C)5-95 摩尔份$(R^3O)_bSiO_{(4-b)/2}$硅氧烷单元，其中，R^3独立地选自具有 3-30 个碳原子支链烷基和具有 3-30 个碳原子的取代的支链烷基，b 为 1-3。 组分(A)，(B)和(C)的总量为 100 摩尔份，并且组分(A),(B)和(C)之和为树脂组合物中硅氧烷单元总量的至少 50%。 优选的是，硅氧烷树脂包含平均 30-60 摩尔份的组分(A)，10-25 摩尔份的组分(B)和 20-50 摩尔份(C)，其中，组分(A)，(B)和(C)的总量为 100 摩尔份，

并且(A)，(B)和(C)之和为树脂组合物中硅氧烷单元总量的至少 70%。

对硅氧烷树脂的结构没有特别的限制。硅氧烷树脂可以基本上完全缩合的或可以仅仅部分反应的(即包含低于 10%摩尔 Si-OR 和/或低于 30%摩尔 Si-OH)。部分反应的硅氧烷树脂例如包括但不局限于硅氧烷单元，如 $R^1Si(X)_dO_{(3-d/2)}$；$R^2Si(X)_dO_{(3-d/2)}$；和 $Si(X)_d(OR^3)_fO_{(4-d-f/2)}$；式中 R^1，R^2,和 R^3 如上所述；每个 X 独立地为可水解基团或羟基，并且 d 和 f 为 1-2。可水解基团为通过氧原子连接至硅原子上从而形成硅连接的烷氧基或硅连接的酰氧基的有机基团(Si-OR)。可列举的 R(但不局限于)为：具有 1-6 个碳原子的线型烷基，如甲基，乙基，丙基，丁基，戊基，或己基，以及具有 1-6 个碳原子的酰基，如甲酰基，乙酰基，丙酰基，丁酰基，戊酰基，或己酰基。硅氧烷树脂另外还可以包含低于约 10%摩尔的 $SiO_{4/2}$ 单元。

硅氧烷树脂的重均分子量在 400-160,000、优选在 5,000-100,000 的范围内。

R^1 可为具有 1-5 个碳原子的线型烷基，氢，及其混合。可列举的烷基包括但不局限于：甲基，乙基，丙基，丁基，和戊基。优选的是，R^1 是甲基、氢或其混合物。

R^2 可是具有 6-30 个碳原子的取代或未取代的线型、支链或环状的一价有机基团。取代的有机基团可用取代基取代碳键合的氢原子(C-H)。可列举的取代的 R^2 基团包括但不局限于：卤素如氯或氟，醚，由结构式 $CH_3O(CH_2)_mO)_p(CH_2)_q$-表示的聚氧化烯基团(式中 m,p 和 q 为正整数并且优选为 1-9 的正整数)，烷氧基，酰氧基，酰基，烷氧羰基，和三烷基甲硅烷氧基。R^2 的例子包括但是不局限于己基，庚基，辛基，壬基，癸基，十二烷基，十六烷基，三异丁基，四异丁基，三甲基甲硅烷氧基十六烷基，十八烷基，$CH_3(CH_2)_{11}OCH_2CH_2$-，$CH_3O(CH_2CH_2O)_{7-9}(CH_2)_3$-，$(CH_3)_3CCH_2(CH_3)_2C(CH_3)_3CCH_2CHCH_2$-，$CF_3(CF_2)_5CH_2CH_2$-，苯乙基，对甲苯乙基，对-甲氧基苯乙基，和对-溴苯乙基。优选 R^2 为具有 10-20 个碳原子的取代或未取代的烷基。

R^3 为具有 3-30 个碳原子的取代或未取代的支链烷基。取代的支

链烷基可用取代基取代碳键合的氢原子(C-H)。可以列举的取代的R^2基团包括但不局限于：卤素如氯和氟，如由结构式$-(CH_2)_aC(O)O(CH_2)_bCH_3$所描述的烷氧羰基，如由结构式$-(CH_2)_aO(CH_2)_bCH_3$描述的烷氧基取代基，和如由结构式$-(CH_2)_aC(O)(CH_2)_bCH_3$描述的羰基取代基,其中，a 0并且b 0。可列举的未被取代的R^3基团包括但不局限于：异丙基，异丁基，仲丁基，叔丁基，异戊基，新戊基，叔戊基，2-甲基丁基，2-甲基戊基，2-甲基己基，2-乙基丁基，2-乙基戊基，2-乙基己基，等等。优选R^3是具有4-18个碳原子的叔烷基，更优选R^3为叔丁基。

硅氧烷树脂的制备方法包括:

以足以形成硅氧烷树脂的时间和温度，将如下组分(a)-(d)进行混合，

(a)式R^1SiX_3的硅烷或硅烷混合物，其中，每个R^1独立地选自具有1-5个碳原子的烷基，氢，及其混合，X独立地为可水解基团或羟基;

(b)式R^2SiX_3的硅烷或硅烷混合物，其中R^2独立地选自具有6-30个碳原子的一价有机基团和具有6-30个碳原子的取代的一价有机基团，X独立地为可水解基团或羟基;

(c)式$(R^3O)_cSiX_{(4-c)}$硅烷或硅烷混合物，其中，R^3独立地选自具有3-30个碳原子的支链烷基和具有3-30个碳原子的取代的支链烷基，c为1-3，X独立地为可水解基团或羟基；和

(d)水。

硅烷(a)为式R^1SiX_3的硅烷或硅烷混合物,其中每个R^1独立地选自如上所述具有1-5个碳原子的烷基，氢，及其混合。优选的是，R^1是甲基、氢或其混合物。X是可水解基团或羟基。“可水解基团”指的是大于80%摩尔的X在形成硅氧烷树脂的反应条件下与水反应(水解)。羟基为其中至少70%摩尔与连接至不同硅原子上的另一X基团反应从而缩合和形成硅氧烷键(Si-O-Si)的可缩合基团。可水解基团为卤化物基团，如氯化物，氨基，或通过氧原子连接至硅原子上从而形

成硅连接的烷氧基或硅连接的酰氧基的有机基团(Si-OR)。 当 X 是氨基时，通常局限于其中 R^1 为烷基或包含低于 10%摩尔氢的组分，这是因为氨基可能会损害含氢硅氧烷树脂的稳定性。 此外，当 X 为氨基时，通常以低于约 30%摩尔使用，这是因为得到的硅氧烷树脂可能包含大于 30%摩尔的 SiOH。 可列举的 R(但不局限于)为：具有 1-6 个碳原子的线型烷基，如甲基，乙基，丙基，丁基，戊基，或己基，以及具有 1-6 个碳原子的酰基，如甲酰基，乙酰基，丙酰基，丁酰基，戊酰基，或己酰基。 优选的是，硅烷(a)是三氯硅烷，甲基三氯硅烷，三甲氧基硅烷，三乙氧基硅烷，甲基三甲氧基硅烷或甲基三乙氧基硅烷，这是因为其易得性的缘故。 典型地，硅烷(a)的含量为每 100 摩尔份硅烷(a)、硅烷(b)和硅烷(c)结合总量 2.5-85 摩尔份，优选为 30-60 摩尔份。

硅烷(b)为式 R^2SiX_3 的硅烷或硅烷混合物，其中，如上所述，R^2 独立地选自具有 6-30 个碳原子的一价有机基团和具有 6-30 个碳原子的取代的一价有机基团。 如上所述，X 独立地是可水解基团或羟基。优选的是，硅烷(b)为 R^2SiC1_3, $R^2Si(OMe)_3$ 和 $R^2Si(OEt)_3$，其中 Me 表示甲基且 Et 表示乙基，这是因为其易得性的缘故。 典型地，硅烷(b)的含量为每 100 摩尔份硅烷(a)、硅烷(b)和硅烷(c)结合总量 2.5-50 摩尔份，优选为 10-25 摩尔份。

硅烷(c)为式$(R^3O)_cSiX_{(4-c)}$的硅烷或硅烷混合物，其中如上所述，R^3 独立地选自具有 3-30 个碳原子支链烷基和具有 3-30 个碳原子的取代的支链烷基，c 为 1-3,并且如上所述 X 独立地为可水解基团或羟基。优选的是，硅烷(c)是二叔丁氧基二氯硅烷，二叔丁氧基二羟基硅烷，二叔丁氧基二甲氧基硅烷，二叔丁氧基二乙氧基硅烷，和二叔丁氧基二乙酰氧基硅烷，这是因为其易得性的缘故。 典型地，硅烷(c)的含量为每 100 摩尔份硅烷(a)、硅烷(b)和硅烷(c)结合总量 5-95 摩尔份，优选从 20-50 摩尔份。

水以使可水解基团 X 进行水解的量存在。典型地，水的含量是在硅烷(a)、(b)和(c)中每摩尔 X 为 0.5-2.0 摩尔，更优选 0.8-1.2 摩尔。

形成硅氧烷树脂的反应可在有或者没有溶剂的液态中进行。如果使用溶剂的话，其可包括不含参与反应的官能团并且是用于硅烷(a)、(b)和(c)的溶剂的任何合适的有机溶剂。可列举的溶剂包括但不局限于：饱和脂族化合物如正戊烷，己烷，正庚烷，异辛烷和十二烷；脂环族化合物，如环戊烷和环己烷；芳族化合物，如苯，甲苯，二甲苯和均三甲苯；环醚，如四氢呋喃(THF)和二噁烷；酮，如甲基异丁基酮(MIBK))；卤素取代的烷烃，如三氯乙烷；卤化芳香族物质，如溴苯和氯苯；和醇，如甲醇，乙醇，丙醇，丁醇。另外，上述溶剂可以共溶剂的形式两种或多种结合使用。优选的溶剂是芳族化合物和环醚，其中最优选的是甲苯，均三甲苯，和四氢呋喃。当使用溶剂时，以溶剂和硅烷(a),(b)和(c)的总重量计，其用量通常在40-95%重量的范围内，优选的用量为70-90%重量。

可以任何顺序将组分(a),(b),(c),(d)和非必需的溶剂(如果使用的话)混合，只要可水解基团(X)和水发生接触，以便进行反应，从而形成硅氧烷树脂即可。通常，将硅烷溶解于溶剂中，然后将水添加至该溶液中。当将上述组分混合时，通常将发生某种反应。然而，为了增加反应速率和程度，采用了各种促进措施，如温度控制和/或搅拌。

进行反应的温度并不重要，只要它不使硅氧烷树脂产物发生明显的凝胶化或产生固化即可。所述温度通是在20-150℃，优选20-100℃。当X为酰氧基如乙酰氧基时，优选在50℃或以下的温度进行反应。形成硅氧烷树脂的时间取决于许多因素，例如但不局限于：所用的特定的硅烷，温度和R^1,R^2和R^3在反应的硅氧烷树脂产物中希望的摩尔比。典型地，反应时间从几分钟至几小时。为了增加所制备硅氧烷树脂的分子量并改善硅氧烷树脂的储存稳定性，优选的是，在上述反应之后或作为上述反应的一部分，进行加重步骤。“加重”指的是通过从40℃加热至溶剂的回流温度进行几小时的反应，从而增加重均分子量。优选的是，加热反应混合物使得加热后硅氧烷树脂的重均分子量在约5,000至100,000的范围内。

当X为酰氧基如乙酰氧基时，作为反应副产物，将产生相应的酸

如乙酸。由于乙酸的存在可能会对硅氧烷树脂产物的稳定性产生负面影响，因此理想的是中和任何乙酸。副产物乙酸的中和可以借助使反应混合物与中和剂接触而进行，或者通过蒸馏除去而进行。通常，通过添加溶剂如甲苯(如果不已经存在的话)来完成蒸馏，并在减压和加热（即至多 50℃）下以与溶剂共沸物的形式除去乙酸。如果使用中和剂的话，它必须具有中和任何残留乙酸足够的碱性，但它还必须具有不足的碱性使得不会使硅氧烷树脂产物催化重排。合适碱的例子包括：碳酸钙，碳酸钠，碳酸氢钠，碳酸铵，氨水，氧化钙或氢氧化钙。中和可通过任何合适的手段来完成，如在粉末中和剂中进行搅拌，然后使反应混合物和任何额外的溶剂过滤或通过其大小不妨碍流动的颗粒状中和剂床。上面所述的加重步骤通常在中和之后和/或在除去副产物乙酸之后进行。

当 X 为卤化物基团时，将形成作为反应副产物的 HX。由于 HX 的存在可能会对硅氧烷树脂产物的稳定性产生负面影响，因此，利用本领域已知的中和或除去方法对 HX 进行中和或将其除去是所希望的。例如，当产生作为副产物的 HCl 时，可以通过在反应容器中的气体吹洗而将其除去。或者，利用上面所述的方法对 HCl 进行中和。或者通过用水对硅氧烷树脂液进行洗涤而将其除去。

当形成足够的 HX 时(即当硅烷(a),(b)和(c)均包含 X，X 为卤化物基团)，可在形成硅氧烷树脂期间将硅烷(c)中所有的 OR^3 都除去，从而得到包含(A)和(B)硅氧烷单元以及另外的 $SiO_{4/2}$ 单元的硅氧烷树脂组合物。

如果使用溶剂的话，通过除去溶剂，可以固体形式回收硅氧烷树脂。溶剂的除去方法并不重要，许多方法均是本领域中熟知的。例如，可以采用在真空和加热(即 50-120℃)下，借助蒸馏除去溶剂的方法。或者，如果希望硅氧烷树脂处于特定的溶剂中，那么可通过添加第二溶剂并馏出第一溶剂而进行溶剂交换。包含大于 10%重量硅键合氢(Si-H)的硅氧烷树脂通常以溶液形式储存，而更小 Si-H 含量的硅氧烷树脂可以固态形式储存。

通过对硅氧烷树脂进行加热可获得不溶性多孔树脂，其加热时间和温度足以使硅氧烷树脂固化并除去 R^2 和 R^3O 基团，并由此形成不溶性多孔树脂。“除去”指的是大于约 80%摩尔键合至硅原子上的 R^2 和 R^3O 基团以挥发性烃和烃碎片的形式被除去，这将在涂层中形成空隙，从而形成不溶性多孔树脂。加热可以用一步法或两步法进行。在两步加热法中，首先对硅氧烷树脂进行加热，其加热时间和温度足以进行固化但不明显除去 R^2 和 R^3O 基团。通常，所述温度可在大于 20℃至 350℃的范围内保持几分钟至几小时。然后，在大于 350℃至低于硅氧烷树脂骨架或如上所述键合至硅原子上的 R^1 的分解温度的温度范围内对固化的树脂进行进一步加热(加热时间为几分钟至几小时)，从而从硅原子上除去 R^2 和 R^3O。通常，该除去步骤在大于 350℃至 600℃的温度范围内进行，优选的温度范围为 400-550℃。在固化和加热步骤期间，大于 90%摩尔的含烷基的 R^1 基团保留在硅氧烷树脂上，并且大于 70%摩尔的含氢 R^1 基团保留在硅氧烷树脂上。最终不溶性多孔树脂的孔隙率可通过硅氧烷树脂中 R^2 和 R^3O 基团的摩尔百分数和如何对硅氧烷树脂进行加热来控制。当与类似的条件下固化的仅包含引入到硅氧烷树脂中的 R^2 或 R^3O 基团的类似组成(即 R^2 或 R^3O 离去基团的总%摩尔数基本相同)的硅氧烷树脂相比时，包含引入硅氧烷树脂中的 R^2 和 R^3O 基团的硅氧烷树脂所形成的不溶性多孔树脂的孔隙率通常将增加约 10%体积。

在一步法中，通过在大于 20℃至低于硅氧烷树脂骨架或如上所述键合至硅原子上的 R^1 基团的分解温度的范围内进行加热，而同时进行硅氧烷树脂的固化以及 R^2 和 R^3O 基团的除去，从而从固化的硅氧烷树脂上除去 R^2 和 R^3O。通常优选的是，在大于 350-600℃的温度范围内进行固化/除去步骤，最优选的温度范围在 400-550℃。

优选的是，在惰性气氛中进行加热，但也可以使用其它气氛。在此有用的惰性气氛包括但不局限于氮，氦和氩气氛，其中氧含量低于 50ppm，优选低于 15ppm。另外，还可以在真空至大气压以上的任何有效压力下和在任何有效的氧化或非氧化气体环境如包含空气，氧气，

氧等离子体，臭氧，氨水，胺，水汽，N_2O，氢等等的气体环境下进行加热。

不溶性多孔树脂可用作具有可控孔隙率和高达 600℃的高温稳定性的多孔材料，如选择性气体或液体可渗透的成形膜，催化剂载体，储能体系例如电池以及分子分离和隔离。术语“多孔”指的是不溶性多孔树脂的孔隙率在 1-60%体积的范围内。优选的孔隙率在 10-60%体积的范围内。不溶性多孔树脂的模量在 1.0-10 GPa 的范围内。

可通过如下步骤用硅氧烷树脂在基材上制备多孔涂层:

(A)用包含硅氧烷树脂组合物的涂料组合物涂布基材，所述硅氧烷树脂组合物含有:

(a)2.5-85 摩尔份 $R^1SiO_{3/2}$ 硅氧烷单元，其中，R^1 独立地选自具有 1-5 个碳原子的烷基，氢，及其混合;

(b)2.5-50 摩尔份 $R^2SiO_{3/2}$ 硅氧烷单元，其中，R^2 独立地选自如上所述的具有 6-30 个碳原子的一价有机基团和具有 6-30 个碳原子的取代的一价有机基团；和

(c)5-95 摩尔份 $(R^3O)_bSiO_{(4-b)/2}$ 硅氧烷单元，其中，R^3 独立地选自如上所述的具有 3-30 个碳原子支链烷基和具有 3-30 个碳原子的取代的支链烷基，b 为 1-3；组分(a), (b)和(c)的总量为 100 摩尔份，并且组分(a),(b)和(c)之和为树脂组合物中硅氧烷单元总量的至少 50%。

(B)加热涂布的基材到足以使涂料组合物固化的温度，和

(C)进一步加热涂布的基材到足以从固化的涂料组合物中除去 R^2 和 R^3O 基团的温度，由此在基材上形成不溶性多孔涂层。优选的是，以每 100 摩尔份(a),(b)和(c)总量计，硅氧烷树脂包含平均 30-60 摩尔份(a)，10-25 摩尔份(b)和 20-50 摩尔份(c)，并且(a),(b)和(c)之和为树脂组合物中硅氧烷单元总量的至少 70%。

通常以溶剂分散体的形式将硅氧烷树脂施加至基材上。可以使用的溶剂包括不影响所得涂层或基材的能溶解或分散硅氧烷树脂以形成均匀的液体混合物的任何试剂或试剂的混合物。通常，所述溶剂可为不包含可参与与硅氧烷树脂反应（例如上面所讨论的硅烷混合物与水

的反应）的官能团如羟基的任何有机溶剂。

对于特定的应用，溶剂的含量为足以溶解硅氧烷树脂至希望浓度。通常，以硅氧烷树脂和溶剂的重量计，溶剂的含量为40-95%重量，优选从70-90%重量。 如果硅氧烷树脂已经保留在上面所述的溶剂中，那么该溶剂可以在涂布基材中使用，或者如果需要，可以通过添加第二溶剂并蒸馏掉第一溶剂而进行简单的溶剂交换。

硅氧烷树脂施加至基材上的具体方法包括但不局限于旋涂，浸涂，喷涂，流涂，丝网印刷等等。优选的施加方法为旋涂。 当使用溶剂时，使溶剂从涂布基材蒸发，从而使硅氧烷树脂涂层沉积至基材上。 就蒸发而言，可以采用任何合适的方法，如通过暴露至周围环境中而进行简单的风干，通过施加真空，或温和加热(至多 50℃)，或在固化的早期进行蒸发。 当采用旋涂时，由于旋转溶剂被驱走，因此，额外的干燥方法被最小化。

在施加至基材上之后，在足以使硅氧烷树脂固化并除去键合至硅原子上的 R^2 和 R^3O 基团的温度下对硅氧烷树脂涂层进行加热，由此形成不溶性的多孔涂层。“固化的涂料组合物”指的是涂层基本上不溶于借此硅氧烷树脂沉积至基材上的溶剂中或用于施加硅氧烷树脂的上述任何溶剂中。 “除去”指的是大于80%摩尔的键合至硅原子上的 R^2 和 R^3O 基团以挥发性烃和烃碎片的形式被除去，这将在涂层中产生空隙，从而形成多孔树脂。 加热可以用一步法或两步法进行。 在两步加热法中，首先在不明显除去 R^2 和 R^3O 基团的情况下在足以进行固化的温度下进行加热。 通常，所述温度可在大于20℃至350℃的范围内。 然后在大于350℃至低于硅氧烷树脂骨架或如上所述键合至硅原子上的 R^1 基团的分解的温度范围内，对固化的硅氧烷树脂涂层进一步加热，以便从硅原子上除去 R^2 和 R^3O 基团(离去基团)。 通常优选的是，在大于350℃至600℃的温度范围内进行除去步骤，最优选的温度范围在400-550℃。 在固化和加热步骤期间，大于90%摩尔的含烷基 R^1 基团保留在硅氧烷树脂上，并且大于70%摩尔的含氢 R^1 基团保留在硅氧烷树脂上。

在一步法中，通过在大于20℃至低于硅氧烷骨架或如上所述键合至硅原子上的 R^1 基团的分解温度下进行加热而同时进行硅氧烷树脂的固化和除去 R^2 及 R^3O 基团，从而从固化的涂料组合物中除去 R^2 和 R^3O 基团。 通常优选的是，固化/除去步骤在大于 350 ℃至 600℃的温度范围内进行，最优选的温度范围在 400-550℃。 通过控制 R^2 和 R^3O 基团在硅氧烷树脂中的摩尔百分数以及如何对硅氧烷树脂进行加热，可控制最终不溶性多孔树脂的孔隙率。

优选的是，在惰性气氛中进行加热，但也可以使用其它气氛。 在此使用的惰性气氛包括但不局限于氮，氦和氩气氛，其中氧含量低于 50ppm，优选低于 15ppm。 另外，还可以在真空至大气压以上任何的有效大气压力下并且在任何有效的氧化或非氧化气体环境如包含空气、氧气，氧等离子体，臭氧，氨水，胺，水汽，N_2O，氢等等的气体环境中进行加热。

通过上述方法，在基材上形成了薄的(小于 5 微米)不溶性多孔涂层。 优选的是，所述不溶性多孔涂层的厚度为 0.3-2.5 微米，更优选的厚度为 0.5-1.2 微米。 该涂层将使各种基材的不规则表面变平滑，并具有优异的粘结性能。

在本发明中，通常可采用任何加热方法，如利用石英管炉，对流加热炉或辐散或微波能的加热方法。同样地，加热速度通常并不重要，但是最实用且优选的是尽可能快地对涂布基材进行加热。

在本发明中生产的不溶性多孔涂层可以在任何基材上生产。然而，特别是将涂层用于电子基材上。“电子基材”指的是包括用于制造半导体元件的硅基器件和砷化镓基器件，包括焦平面阵列，光电子设备，光电池，光学装置，类似晶体管的装置，3-D 装置，在绝缘体上的硅装置，超点阵装置等等。

如果需要，可以将额外的涂层施加至不溶性多孔涂层上。 这些额外涂层可包括例如二氧化硅涂层，含硅涂层，含硅碳涂层，含硅氮涂层，含硅氧氮涂层，含硅氮碳涂层和/或通过沉积(即 CVD，PECVD 等等)无定形 SiC：H、金刚石、氮化硅而产生的金刚石似的涂层。 所

述涂层的施加方法在本领域中是已知的。额外涂层的施加方法并不重要，并且所述涂层通常通过化学气相沉积技术例如热化学气相沉积(TCVD),光化学气相沉积，等离子体增强的化学气相沉积(PECVD),电子回旋共振(ECR),和喷射气相沉积来施加。另外，额外的涂层还可通过物理气相淀积技术例如溅射或电子束蒸发来施加。这些方法包括以热或等离子体的形式将能量施加至挥发物上从而引起希望的反应，或者将能量聚集在固体试样上，从而进行沉积。

通过所述方法形成的不溶性多孔涂层尤其可用作电子器件如集成电路上的涂层。对于层间绝缘涂层，通过所述方法制得的不溶性多孔涂层的介电常数在 1.5-3 的范围内，更优选在 1.5-2.5 的范围内。术语“多孔”指的是不溶性多孔涂层的孔隙率为 1-60%体积。优选的孔隙率在 10-60%体积的范围内。不溶性多孔涂层的模量在 1.0-10 GPa 的范围内。

实施例

提供如下非限定性实施例，以便使本领域熟练技术人员可以更容易地理解本发明。在实施例中，重量以克(g)表示。分子量以借助凝胶渗透色谱法测量的重均分子量(Mw)和数均分子量(Mn)来表示。利用 ^{29}Si 核磁共振(NMR),对硅氧烷树脂组合物进行分析。利用 QuantaChrome Autosorb 1MP 系统进行氮吸附孔隙率测定。在置于试样池中之前，将固化的硅氧烷树脂研磨成细粉，进行几小时的脱气，并加载至分析装置中。通过 Brunauer-Emmett-Teller 法测量表面积。假定孔填满吸附物，在接近一致的相对压力(P/P_0=0.995)下，根据吸入孔中的蒸汽量测量总的孔体积。利用氦气比重瓶测量骨架密度。骨架密度表示硅氧烷树脂实体结构的真密度，在测量中没有包括任何内部空隙、裂缝或孔。根据骨架密度和总的孔体积计算百分孔隙率。利用 Woollam M-88 分光椭圆光度仪测量折射率(RI)和涂层厚度。

在下列实施例中，Me 表示甲基，tBu 表示叔丁基，AcO 表示乙酰氧基，而 Et 表示乙基。在下列表中，n.m.表示没有测量特定的性能。

实施例 1

本实施例阐明硅氧烷树脂组合物的形成，其中 R^1 为氢，R^2 为具有 8-22 碳原子的有机基团，并且 R^3 为叔丁基。在氩气氛下，以表 1 所述的用量，将 $HSi(OEt)_3$(A),$(AcO)_2Si(OtBu)_2$(B)和 $R^2Si(OMe)_3$(C)加入烧瓶中的 75 克四氢呋喃(THF)中。 然后将去离子水(D)添加至烧瓶中，并在室温对混合物搅拌 1 小时。 然后向混合物中添加 75 克甲苯。 利用旋转蒸发器除去溶剂，以得到粘性油状硅氧烷树脂，并立即将其溶解于 150 克甲苯中。 通过在减压下加热至 38℃，以与甲苯共沸物的形式除去副产物乙酸。 再次将树脂溶解于甲苯中，并在回流甲苯中共沸干燥并加热 1 小时。 $R^2Si(OMe)_3$(C)列于表 2 中。 树脂结构的分析和分子量列于表 3 中。

表 1.树脂合成概述

实施例号	(A) (g)	(B) (g)	(C) (g)	(D) (g)	回流步骤中的甲苯(g)	收率(g)	外观
1－1	25.3	40.0	19.3	14.4	250	43.6	油状
1－2	22.5	40.0	25.7	14.4	250	46.7	油状
1－3	36.5	20.0	25.6	16.4	250	44.4	油状
1－4	12.4	10.0	10.3	6.7	110	19.6	蜡状
1－5	29.0	40.8	10.3	14.0	120	37.0	蜡状
1－6	40.0	25.0	11.8	13.2	250	41.0	油状
1－7	40.0	25.0	25.5	15.1	250	47.4	油状
1－8	40.0	25.0	21.3	14.8	250	49.2	油状
1－9	40.0	25.0	16.0	13.1	250	42.9	油状

表 2

实施例号	（C）中的 R^2 基团
1－1	$CH_3(CH_2)_{17}$-
1－2	$CH_3(CH_2)_{17}$-
1－3	$CH_3(CH_2)_{17}$-
1－4	$CH_3(CH_2)_{17}$-
1－5	$CH_3(CH_2)_{17}$-
1－6	$CH_3O(CH_2\ CH_2O)_{7\text{-}9}\ (CH_2)_3$-
1－7	$CH_3(CH_2\ )_{11}\ OCH_2\ CH_2$-
1－8	$(CH_3)_3CCH_2(CH_3)_2C(CH_3)_3CCH_2CHCH_2$-
1－9	$CF_3(CF_2)_5CH_2CH_2$-

表 3. $(HSiO_{3/2})_f(R^2SiO_{3/2})_g((tBuO)_bSiO_{4\text{-}b/2})_h$ 树脂的分析

实施例	基于反应物的 f/g/h 摩尔比	f/g/h 摩尔比（^{29}Si NMR）	Mn	Mw
1－1	0.45/0.15/0.40	0.46/0.13/0.41	9360	72,100
1－2	0.40/0.20/0.40	0.41/0.19/0.40	5660	80,200
1－3	0.65/0.20/0.15	n.m.	n.m.	>100,00
1－4	0.55/0.20/0.25	0.54/0.18/0.24	8270	35,900
1－5	0.50/0.10/0.40	n.m.	n.m.	n.m.
1－6	0.48/0.09/0.43	0.42/0.04/0.54	n.m.	n.m.
1－7	0.43/0.18/0.39	0.43/0.14/0.43	2880	72,200
1－8	0.43/0.18/.0.39	0.55/0.23/0.22	1450	19,700
1－9	0.48/0.083/0.44	0.47/0.05/0.48	9040	158,100

实施例 2a.

本实施例阐明硅氧烷树脂组合物的形成，其中 R^1 为氢，R^2 为十八烷基并且 R^3 为叔丁基。在铝箔覆盖以保护反应免遭 UV/光的烧瓶中，在氮气氛下，通过混合 256.0g(1.51mol)$SiCl_4$, 228.0g(1.46 mol)$Si(OMe)_4$

和 13.5g(101.3mmol)$AlCl_3$ 而制备$(MeO)_2SiCl_2$。 在氮气氛下，于室温对混合物搅拌 17 天，同时持续 UV/光保护。 在真空下从反应混合物中蒸馏出未反应的氯硅烷，并收集在浸于液氮中的 Schlenk 管中。 留下的产物在 760mmHg 进行蒸馏从而给出具有 ^{29}SiNMR 特征并且包括富含 $Cl_2Si(OMe)_2$ 的如下馏分的若干馏分:

馏分 1(b. p.95℃, 70 mHg)87.0g, 包含 44.0 重量%$Cl_3Si(OMe)$, 43.2 重量% $Cl_2Si(OMe)_2$ 和 12.8 重量%$ClSi(OMe)_3$

馏分 2(b.p.102℃, 70mmHg)119.0g , 包含 8.5 重量%$Cl_3Si(OMe)$, 58.7 重量%$Cl_2Si(OMe)_2$ 和 32.8 重量%$ClSi(OMe)_3$

实施例 2b

在氮气下于 0℃通过将 119.0 克上述馏分 2 添加至 1.5 升(1.5 摩尔，过量)1M 的叔丁醇钾/THF 溶液中而制备$(MeO)_2Si(OtBu)_2$。 接着，将 500 毫升无水 THF 添加至该反应混合物中，同时回流搅拌 4 小时(65℃)。 在 100mmHg 的真空下，于 20℃蒸发溶剂。 用戊烷/二乙醚混合物对反应产物洗涤若干次，过滤并蒸馏(92℃，75mmHg)，从而给出 79.5 克通过 ^{29}SiNMR,^{13}CNMR，GC 和 GC-MS 表征的、包含 90.3 重量 %$(MeO)_2Si(OtBu)_2$,3.8 重量 %$(MeO)_3Si(OtBu)$ 和 5.9 重量 %$(MeO)Si(OtBu)_3$ 的无色液体。

实施例 2c

在氮气下，将得自实施例 2b 的 5.48g 反应产物、 8.70 克 $CH_3(CH_2)_{17}Si(OMe)_3$ 和 7.62 克 $HSi(OEt)_3$ 的混合物添加至 40ml 的 MIBK 中，然后滴加至包含 80ml MIBK, 40ml 甲苯和 60 ml 去离子水的混合物中。 于 120℃对反应混合物回流过夜。冷却之后，反应混合物分成两相，水/不溶物和有机相。 从水/不溶性物质相中分离有机相，并利用 Dean Stark 分水器进行干燥。 利用旋转蒸发器蒸发溶剂，得到 7.2 克蜡状固体，其借助 29SiNMR 确认为 $(CH_3SiO_{3/2})_{0.55}(CH_3(CH_2)_{17}SiO_{3/2})_{0.24}((tBuO)_bSiO_{4-b/2})_{0.21}$，Mn 为 3030 并且 Mw 为 4410。

实施例 3

本实施例阐明在类似于实施例 1 的条件下硅氧烷树脂组合物的形成，其中 R^1 为氢，R^2 为取代的苯乙基并且 R^3 为叔丁基。 以表 4 所述用量，在氩气氛下，将 $HSi(OEt)_3$(A)，$(AcO)_2Si(OtBu)_2$(B) 和对-$ZC_6H_4CH_2CH_2Si(OEt)_3$(C)添加至在烧瓶中的 37 克四氢呋喃(THF)中。 然后，将去离子水(D)添加至该溶液中，并在室温下对该混合物搅拌过夜。 将 50 克甲苯添加至该反应混合物中。 在 35-40℃，利用旋转蒸发器除去溶剂，从而得到粘性液体，然后立即将其溶解于 80 克甲苯中。作为与甲苯共沸物(共沸物沸点为 38℃)除去残余的乙酸。将粘性液体添加至 120 克甲苯中，使粘性液体的含量为 10%重量(以甲苯和粘性液体的总重量计)，然后回流加热 30 分钟并进行共沸干燥并回流 1 小时。 对溶液进行过滤并通过蒸发除去溶剂，从而得到最终的树脂产物。 树脂合成的概述示于表 4 中。 树脂分析示于表 5 中。

表 4.树脂合成概述

实施例号	(A) (g)	(B) (g)	(C) 对-$ZC_6H_4CH_2CH_2Si(OEt)_3$ (g)	(D) (g)	收率 (g)
3-1	5.6	5	9.6(Z=Me)	3.1	9.0
3-2	5.6	5	10.2(Z=MeO)	3.1	9.6
3-3	5.6	5	11.8(Z=Br)	3.1	10.8
3-4	5.6	5	9.2(Z=H)	6.7	8.8

表 5. $(HSiO_{3/2})_f(ZC_6H_4CH_2CH_2)SiO_{3/2})_g((tBuO)_bSiO_{4-b/2})_h$ 树脂的分析

实施例	基于反应物的 f/g/h 摩尔比	基于 ^{29}Si NMR 的 f/g/h 摩尔比	Mn	Mw
3-1	0.25/0.5/0.25	0.27/0.5/0.23	580	1,400
3-2	0.25/0.5/0.25	0.21/0.51/0.28	480	930
3-3	0.25/0.5/0.25	0.25/0.47/0.28	n.m.	460
3-4	0.25/0.5/0.25	0.24/0.53/0.23	n.m.	600

实施例 4

本实施例阐明不溶性多孔树脂的形成，其中 R^1 为氢，R^2 为具有 8-22 个碳原子的有机基团并且 R^3 为叔丁基。将实施例 1 和实施例 2 制备的树脂(2-3 克)计量加入氧化铝坩埚中并转移入石英管炉中。 将炉抽真空至＜20mmHg(＜2666Pa＝并用氮回填。 以 50-60℃/分钟的速率，将试样加热至示于表 6 的温度，并在在该温度下保持 2 小时，然后在用氮气吹洗的同时冷却至室温。 所获得的固化材料为透明或轻微不透明的厚膜。通过氮吸收测量的热解条件，炭化得率，TGA(热解重量分析)得率和孔隙率数据列于表 6 和 7 中。 炭化得率和热解重量分析得率以在规定温度下分析之后所保留的重量百分数表示。

表 6.固化树脂分析

实施例号	树脂样品号	炭化得率 450℃（重量%）	TGA 得率 450℃（重量%）	TGA 得率 500℃（重量%）	孔体积 cm^3/g	表面积，BET m^2/g
4-1	1-1	51.9	73.8	56.4	0.701	1213
4-2	1-2	53.0	75.2	53.2	0.678	1123
4-3	1-3	53.9	77.5	57.9	0.623	1007
4-4	1-4	61.8	80.2	58.2	0.349	534
4-5	1-5	60.8	70.8	62.6	0.515	882
4-6	1-6	48.5	49.8	48.3	0.297	528
4-7	1-7	52.1	52.5	46.4	0.430	723
4-8	1-8	40.1	38.8	36.2	0.452	770
4-9	1-9	60.6	54.3	52.7	0.246	417
4-10	2c	n.m.	n.m.	n.m.	0.457	752

表 7.固化树脂的分析

实施例号	树脂样品号	骨架密度 G/cm^3	孔体积 cm^3/g	孔隙率 重量%	表面积，BET m^2/g
4-1	1-1	1.669	0.701	53.9	1213
4-2	1-2	1.638	0.678	52.6	1123
4-3	1-3	1.337	0.623	45.4	1007
4-4	1-4	1.346	0.349	32.0	534
4-5	1-5	1.751	0.515	47.4	882

实施例 5

本实施例阐明在基材上形成不溶性多孔涂层，其中 R^1 为氢，R^2 为具有 8-22 个碳原子的有机基团并且 R^3 为叔丁基。 将实施例 1,2 和 3 制备的树脂(2-3 克)溶解于 MIBK 中，从而形成包含 25 重量%树脂的透明溶液。 使溶液过滤通过 1.0 微米的注射式膜滤器，然后通过 0.2 微米的注射式膜滤器，从而除去任何大颗粒。 通过在 2000rpm 下旋涂 20 秒钟，将溶液施加至硅片上。 将涂布的硅片放入石英管炉中，并用氮气对该炉进行吹洗。 迅速将所述炉加热至 450℃(50-60℃/分钟)，并在 450℃保温 2 小时，然后在保持用氮吹洗的同时冷却至室温。在进行性能测量之前，将涂布的硅片储存在氮气氛下。 薄膜的性能列于表 8 中。

表 8.在硅片上树脂的薄膜性能(450℃)

实施例号	树脂样品号	Dk	模量 GPa	硬度 GPa	厚度 埃	RI
5-1	1-1	2.30	3.4	0.53	9396	1.186
5-2	1-2	1.97	2.1	0.36	11795	1.173
5-3	1-3	1.70	1.8	0.31	15020	1.178
5-4	1-4	2.55	4.7	0.80	4921	1.288
5-5	1-5	2.25	4.4	0.36	14,532	1.165
5-6	1-6	2.67	6.9	0.63	7478	1.233
5-7	1-7	2.58	6.3	0.56	5737	1.231
5-8	1-8	2.72	8.0	0.66	4048	1.235
5-9	1-9	2.82	10.5	0.94	4244	1.266
5-10	2c	2.18	2.0	0.39	3295	1.249
5-11	3-1	2.56	3.7	0.52	7697	1.339
5-12	3-2	2.89	6.0	0.94	7355	1.400
5-13	3-3	n.m.	5.9	0.81	6674	1.433
5-14	3-4	2.47	5.1	0.80	7372	1.342

实施例 6

本实施例阐明在各种固化温度下在基材上形成不溶性的多孔涂层，其中 R^1 为氢，R^2 为具有 8-22 个碳原子的有机基团并且 R^3 为叔丁基。 将实施例 1 制备的树脂(2-3 克)溶解于 MIBK 中，从而形成包含 25 重量%树脂的透明溶液。使溶液过滤通过 1.0 微米的注射式膜滤器，然后通过 0.2 微米的注射式膜滤器，从而除去任何大颗粒。 通过在 2000rpm 下旋涂 20 秒钟，将溶液施加至硅片上。 将涂布的硅片放入石英管炉中，并用氮气对该炉进行吹洗。 分将炉加热到 250℃,390℃和 450℃的温度，并在各温度分别保持 1 小时，然后在保持氮吹洗的同时冷却至室温。 在进行性能测量之前，将涂布的硅片储存在氮气氛下。 薄膜的性能列于表 9 中。

表 9.在硅片上树脂的薄膜性能

实施例号	树脂样品号	Dk	模量 GPa	硬度 GPa	厚度 埃	RI Tyger
6-1	1-1	2.17	2.3	0.24	11,580	1.215
6-2	1-3	1.80	1.2	0.14	11,749	1.206

实施例 7

本实施例阐明硅氧烷树脂组合物的形成，其中 R1 为甲基，R2 为十八烷基并且 R3 为叔丁基。 以表 9 所述用量，在氩气氛下，将 $MeSi(OMe)_3$(A), $(AcO)_2Si(OtBu)_2$(B)和 $CH_3(CH_2)_{17}Si(OMe)_3$(C)添加至在烧瓶中的 75 克四氢呋喃(THF)中。 然后，将去离子水(D)添加至该溶液中，并在室温下对该混合物搅拌 1 小时。 将 75 克甲苯添加至该反应混合物中。 利用旋转蒸发器通过蒸发除去溶剂，从而得到粘性油的产物，然后立即将其溶解于 150 克甲苯中。 通过加热至 38℃，在减压下，以与甲苯共沸物的形式除去残余的乙酸。 再次将树脂溶解于 250 克甲苯中，并进行共沸干燥和回流 1 小时。 对溶液进行过滤并通过蒸发除去溶剂，从而得到最终的树脂产物。 树脂合成的概述示于表 10 中。 树脂的分子量信息示于表 11 中。

表 10.树脂合成的概述

实施例号	(A) (g)	(B) (g)	(C) (g)	(D) (g)	收率 (g)	外观
7-1	9.3	10.2	12.8	6.1	12.4	蜡状
7-2	14.9	40	10.28	11.2	34.4	油状
7-3	23.4	40.1	12.8	14.4	40.1	油状
7-4	21.0	40.0	19.3	14.4	45.4	蜡状
7-5	27.8	29.9	12.8	15.0	40.0	油状

表 11 $(MeSiO_{3/2})_f(CH_3(CH_2)_{17}SiO_{3/2})_g((tBuO)_bSiO_{4-b/2})_h$ 树脂分析

实施例	基于反应物的 f/g/h 摩尔比	Mn	Mw
7-1	0.55/0.20/0.25	6730	22,600
7-2	0.40/0.10/0.50	2790	18,300
7-3	0.50/0.10/0.40	1560	9800
7-4	0.45/0.15/0.40	1830	10,100
7-5	0.60/0.10/0.30	2470	8320

实施例 8

本实施例阐明不溶性多孔树脂的形成，其中 R^1 为甲基，R^2 为十八烷基并且 R^3 为叔丁基。 将实施例 7 制备的树脂(2-3 克)计量加入氧化铝坩埚中并转移入石英管炉中。 将炉抽真空至小于 < 20mmHg(< 2666Pa = 并用氩回填。 以 50-60℃/分钟的速率，将试样加热至示于表 12 的温度，并在该温度下保持 2 小时，然后在氩气吹洗的同时冷却至室温。所获得的固化材料为透明或轻微不透明的厚膜。 通过氮吸收测量的热解条件，炭化得率，TGA 得率和孔隙率数据列于表 12 和 13 中。

表 12.固化树脂的孔隙率和炭化得率

实施例号	树脂样品号	炭化得率 450℃（重量%）	TGA 得率 450℃（重量%）	TGA 得率 500℃ （重量%）	孔体积 cm^3/g	表面积，BET m^2/g
8-1	7-1	47.0	78.7	49.2	0.515	719
8-2	7-2	55.1	59.5	51.4	0.451	731
8-3	7-3	52.7	60.7	52.5	0.523	874
8-4	7-4	51.9	60.8	48.5	0.464	749
8-5	7-5	58.1	64.9	55.8	0.436	711

表 13.固化树脂的分析

实施例号	树脂样品号	骨架密度 G/cm^3	孔体积 cm^3/g	孔隙率 重量%	表面积，BET m^2/g
8-1	7-1	1.380	0.515	41.5	719
8-2	7-2	1.591	0.451	41.8	731
8-3	7-3	1.429	0.523	42.8	874
8-4	7-4	1.508	0.464	41.2	749
8-5	7-5	1.447	0.436	38.7	711

实施例 9

本实施例阐明在基材上形成不溶性多孔涂层，其中 R^1 为甲基，R^2 为十八烷基并且 R^3 为叔丁基。 将实施例 7 制备的树脂(2-3 克)溶解于 MIBK 中，从而形成包含 25 重量%树脂的透明溶液。使溶液过滤通过 1.0 微米的注射式膜滤器，然后通过 0.2 微米的注射式膜滤器，从而除去任何大颗粒。 通过在 2000rpm 下旋涂 20 秒钟，将溶液施加至硅片上。 将涂布的硅片放入石英管炉中，并用氮气对该炉进行吹洗。 迅速将所述炉加热至 450℃(50-60℃/分钟)，并在 450℃保温 2 小时，然后在保持用氮吹洗的同时冷却至室温。 在进行性能测量之前，将涂布的硅片储存在氮气氛下。 薄膜的模量和介电常数(Dk)列于表 14 中。

表 14.在硅片上树脂的薄膜性能(450℃)

实施例号	树脂样品号	Dk	模量 GPa	硬度 GPa	厚度 埃	RI
9-1	7-1	2.43	4.7	0.69	4921	1.295
9-2	7-2	2.19	3.2	0.47	7960	1.242
9-3	7-3	2.24	4.8	1.04	7030	1.266
9-4	7-4	2.02	3.3	0.80	7248	1.242
9-5	7-5	2.13	3.7	0.86	7622	1.274

实施例 10

在氩气保护下，将测量量的四氢呋喃/甲苯(3: 2 重量/重量)溶剂，$Cl_2Si(OtBu)_2$，$HSi(OEt)_3$和 $RSi(OMe)_3$添加至反应烧瓶中，形成一透明溶液。 然后，将去离子水缓慢地添加至该反应混合物中。 然后在没有加热的情况下对该物料搅拌 1 小时，并通过连续的氩吹洗而除去 HCl 副产物。 再在室温下真空(1 毫米汞柱)蒸发挥发性物质，并将剩余的油状产物溶解于甲苯中。在回流甲苯中对该产品溶液进行共沸干燥并加重 30 分钟。 使该溶液过滤通过 1.0 微米的注射器式滤器。 在 25℃和 1mmHg 下真空蒸发溶剂，得到了最终产物。 配方、合成条件和得率概述于表 15 中。 分子量信息和组成示于表 16 中。

表 15.树脂合成的概述

试样	理论组成	$HSi(OEt)_3$ g	$Cl_2Si(OtBu)_2$ g	$RSi(OMe)_3$ g	THF/甲苯/H_2O g	甲苯加重 g	得率，克 外观
10-1	$T^H_{0.36}Q_{0.46}T^R_{0.18}$	9.0	17.3	$(MeO)_3Si-(CH_2)_{17}CH_3$ 10.0	60/40/4.0	90.0	20.0,蜡状
10-2	$T^H_{0.50}Q_{0.33}T^R_{0.17}$	9.0	9.0	$(MeO)_3Si-$四异丁基 6.6	60/40/4.0	120.4	11.7, 固体

Q 包括 $Q^{(OtBu)b}$

表 16. 物质表征

试样	理论组成	Mw	Mn
10-1	$T^H_{0.36}Q_{0.46}T^R_{0.18}$	--	--
10-2	$T^H_{0.50}Q_{0.33}T^R_{0.17}$	4,790	188,800

实施例 11

在典型的方法中,将 $Cl_2Si(OtBu)_2$,$RSiCl_3$ 和 $HSiCl_3$ 的混合物溶解于 40ml MIBK 中并在 0℃氮气氛下滴加到在 500ml 烧瓶中的由 80ml MIBK 和 60ml 0.5M 的 HCl 水组成的混合物中。 在 25℃使反应混合

物混合过夜。 除去水和不溶性物质，并利用 Dean Stark 分水器使有机相干燥。 利用回转蒸发器蒸发溶剂，得到 4.0 克白色固体。 树脂合成的概述示于表 17 中。分子量信息和组成示于表 18 中。

表 17.树脂合成的概述

试样	理论组成	$HSiCl_3$ g	$Cl_2Si(OtBu)_2$ g	$RSiCl_3$ g	得率，克 外观
11-1	$T^{H}_{05}Q_{025}T^{R}_{025}$	7.8	7.0	$CH_3(CH_2)_{17}SiCl_3$ 11.2	4,固体
11-2	$T^{H}_{04}Q_{0375}T^{R}_{0225}$	6.2	10.6	$CH_3(CH_2)_{17}SiCl_3$ 10.0	9，固体
11-3	$T^{H}_{05}Q_{025}T^{R}_{025}$	7.8	7.0	Cl_3Si-三异亚丁基 8.7	7.9，蜡状

Q 包括 $Q^{(OtBu)b}$

表 18. 物质特征

试样	R 基团	理论树脂组成	通过 NMR 的树脂组成	Mw	Mn
11-2	$CH_3(CH_2)_{17}$	$T^{H}_{04}Q_{0375}T^{R}_{0225}$	$T^{C18}_{031}Q_{008}T^{R}_{061}$	14200	3790
11-3	三异亚丁基	$T^{H}_{05}Q_{025}T^{R}_{025}$	$T^{C12}_{042}Q_{006}T^{H}_{053}$	1870	1380

实施例 12

将实施例 11 制备的等分树脂试样计量加入氧化铝坩埚中并转移入石英管炉中。 将炉抽真空至＜20 托并用氩回填。 在氩吹洗下，以 10℃/分钟的速率，将试样加热至设计温度，并在此温度下保持 2 小时，然后冷却至室温。 最终所获得的固化材料为透明或轻微不透明的厚的自立薄膜。 通过氮吸收测量的热解条件、炭化得率和孔隙率信息列于表 19 中。

表 19. 树脂的孔隙率和炭化得率(在 450℃热解)

试样	R 基团	树脂组成, NMR	孔体积 cc/g	表面积, BET m^2/g
11-1	$CH_3(CH_2)_{17}$	$T^{R}_{0.18}Q_{0.22}T^{H}_{0.60}$	0.54	925
11-2	$CH_3(CH_2)_{17}$	$T^{C18}_{0.31}Q_{0.08}T^{H}_{0.61}$	0.48	724
11-3	三异亚丁基	$T^{C12}_{0.42}Q_{0.06}T^{H}_{0.53}$	0.44	746

Q 包括 $Q^{(OtBu)b}$

实施例 13

将实施例 11 制备的等分树脂溶解于甲基异丁基甲酮(MIBK)中，从而形成包含 25 重量%的透明溶液。 使溶液顺序过滤通过 1.0 微米和 0.2 微米的注射式膜滤器，从而除去任何大颗粒。 将该溶液施用到硅片上，并利用 Karl Suss RC8 或 Headway 旋涂机旋涂至硅片上，然后于 2000rpm 旋涂 20 秒钟。 通过溶液浓度和旋涂速度的结合可控制旋涂薄膜的厚度，其厚度从 2000 至 20,000 埃。

将树脂膜装入 QTF 炉中并在氮气氛下迅速加热至 450℃。 在 450℃对薄膜加热 2 小时，然后冷却至室温。 在进行性能测量之前，将所有涂布的硅片储存在氮气氛下。 由 $T^{H}_{a}T^{R}_{b}Q_{c}$ 树脂得到的薄膜的模量和介电常数列于表 20 中。

表 20. $T^{H}_{a}T^{R}_{b}Q_{c}$ 树脂的薄膜性能

试样	R 基团	树脂组成, NMR	后固化厚度, (埃)	RI	dk	模量 (GPa)
11-1	$CH_3(CH_2)_{17}Si$	$T^{R}_{0.18}Q_{0.22}T^{H}_{0.60}$	7773	1.201	1.82	2.3
11-2	$CH_3(CH_2)_{17}$	$T^{C18}_{0.31}Q_{0.08}T^{H}_{0.61}$	1679	--	1.82	--
11-3	三异亚丁基	$T^{C12}_{0.42}Q_{0.06}T^{H}_{0.53}$	4792	1.285	2.19	--
11-3	三异亚丁基	$T^{C12}_{0.42}Q_{0.06}T^{H}_{0.53}$	3844	1.358	1.72	3.3

Q 包括 $Q^{(OtBu)b}$

对比例 1

本实施例阐明硅氧烷树脂组合物的形成，其中 R^1 为氢，R^2 不存在并且 R^3 为叔丁基。 以表 13 所述用量，在氩气氛下，将 $HSi(OEt)_3$(A)和$(AcO)_2Si(OtBu)_2$(B)添加至在烧瓶中的 72 克四氢呋喃(THF)中。 然后，将去离子水(D)添加至烧瓶中，并在室温下对该混合物搅拌 1 小时。然后,将 75 克甲苯添加至该混合物中。 利用旋转蒸发器通过蒸发除去溶剂，从而得到粘性油状的硅氧烷树脂，然后立即将其溶解于 150 克甲苯中。 通过加热至 38℃，在减压下，以与甲苯共沸物的形式除去副产物乙酸。 再次将树脂溶解于 110 克甲苯中，并在回流甲苯中进行

共沸干燥和加热 1 小时。 对溶液进行过滤并通过蒸发除去溶剂，从而得到硅氧烷树脂产物。 树脂合成的概述示于表 21 中。 树脂的分子量信息示于表 22 中。

表 21.树脂合成的概述

对比例号	(A) (g)	(B) (g)	(D) (g)	收率 (g)	外观
C1-1	5.67	40.2	6.1	23.7	胶状
C1-2	11.23	30.0	6.65	18.7	胶状
C1-3	26.2	20.0	10.0	19.2	胶状

表 22. $(HSiO_{3/2})_f((tBuO)_bSiO_{4-b/2})_h$ 树脂的分析

对比例号	基于反应物的 f/h 摩尔比	基于 ^{29}Si NMR 的 f/g 摩尔比	Mn	Mw
C1-1	0.20/0.80	0.21/0.79	3,040	6,300
C1-2	0.40/0.60	0.43/0.57	6,750	25,800
C1-3	0.70/0.30	n.m.	n.m.	n.m.

将树脂试样(2-3 克)计量加入氧化铝坩埚中并转移入石英管炉中。将炉抽真空至小于 20mmHg(小于 2666Pa)并用氩回填。 以 50-60℃/分钟的速率，将试样加热至 450℃，并且在该温度下保温 1 小时，然后,在氩气冲洗下冷却至室温。 最终获得的固化材料为透明或轻微不透明的厚膜。 热解温度，炭化得率和孔隙率数据列于表 23 中。 炭化得率以在规定温度下分析之后所保留的重量百分数表示。

表 23. 固化树脂的孔隙率和炭化得率

树脂样品号	骨架密度 g/cm^3	炭化得率 重量%	孔体积 cm^3/g	孔隙率 %	表面积，BET m^2/g
C1-1	1.970	45.8	0.313	38.1	550
C1-2	1.982	51.4	0.317	38.6	559
C1-3	1.787	65.0	0.224	28.6	392

将树脂试样(2-3 克)溶解于 MIBK 中，从而形成包含 25 重量%树脂的透明溶液。 使溶液过滤通过 1.0 微米的注射式膜滤器，然后通过 0.2 微米的注射式膜滤器，从而除去任何大颗粒。通过在 2000rpm 下旋涂 20 秒钟，将溶液施加至硅片上。 将涂布的硅片放入石英管炉中，并用氮气对该炉进行吹洗。将炉子加热至 450℃的温度(50-60℃/分钟)并在该温度下保温 2 小时，然后在保持用氮吹洗的同时冷却至室温。在进行性能测量之前，将涂布的硅片储存在氮气氛下。薄膜的模量和介电常数(Dk)列于表 24 中。

表 24. 在硅片上树脂的薄膜性能

树脂样品号	Dk	模量 GPa	硬度 GPa	厚度 埃	RI
C1-1	24.3	18.6	0.88	4,180	1.321
C1-2	14.9	16.1	0.77	4,120	1.355
C1-3	6.34	10.8	1.06	6,590	1.290

本实施例阐明，与实施例 1 和 2 相比,其中 R^1 为氢，R^2 不存在并且 R^3 为叔丁基的硅氧烷树脂具有很好的模量，但 Dk 高得不能接受。另外，本实施例还表明：当与包含 R^2 和 R^3 基团的实施例 1 和 2 相比时，孔隙率更低。

对比例 2

本实施例阐明硅氧烷树脂组合物的形成，其中 R^1 为甲基，R^2 不存在并且 R^3 为叔丁基。 以表 17 所述用量，在氩气氛下，将 $MeSi(OMe)_3$(A)，$(AcO)_2Si(OtBu)_2$(B)和 THF 添加至烧瓶中。 AcO 表示乙酰氧基，Me 表示甲基，而 tBu 表示叔丁基。然后，将去离子水添加至烧瓶中，并在室温下对该混合物搅拌 1 小时。 将 75 克甲苯添加至该反应混合物中。 利用旋转蒸发器通过蒸发除去溶剂，从而得到粘性油状产物，然后立即将其溶解于 150 克甲苯中。 在减压下，以与甲苯共沸物(共沸物沸点为 38℃)的形式除去残余的乙酸。 再次将树脂溶解于 110 克甲苯中，并进行共沸干燥和回流 1 小时。 对溶液进行过滤并通过蒸发除去溶剂，从而得到最终的树脂产物。树脂合成的概述示

于表 25 中。 树脂的分子量信息示于表 26 中。

表 25. 树脂合成的概述

对比例号	(A) (g)	(B) (g)	THF (g)	H_2O (g)	收率 (g)	外观
C2-1	18.6	40.0	72.0	11.1	23.6	固体
C2-2	27.9	40.0	80.0	14.5	26.0	固体
C2-3	43.5	40.3	90.0	20.0	40.0	固体
C2-4	92.9	39.9	120.3	28.3	67.3	蜡状

表 26. $(MeSiO_{3/2})_f((tBuO)_bSiO_{4-b/2})_h$ 树脂分析

对比例号	基于反应物的 f/h 摩尔比	基于 ^{29}Si NMR 的 f/g 摩尔比	Mn	Mw
C2-1	0.50/0.50	0.44/0.56	2,990	17,700
C2-2	0.60/0.40	0.55/0.44	2,010	46,000
C2-3	0.70/0.30	0.69/0.31	n.m.	>100,000
C2-4	0.85/0.15	0.83/0.17	3,400	32,100

将树脂试样(2-3 克)计量加入氧化铝坩埚中并转移入石英管炉中。将炉抽真空至小于 20mmHg(小于 2666Pa)并用氩回填。 以 10℃/分钟的速率，将试样加热至 450℃，并且在该温度下保温 1 小时，然后在氩冲洗下，冷却至室温。最终获得的固化材料为透明或轻微不透明的厚膜。 热解温度，炭化得率和孔隙率数据列于表 27 中。 炭化得率以在规定温度下分析之后所保留的重量百分数表示。

表 27. 固化树脂的孔隙率和炭化得率

树脂样品号	骨架密度 g/cm^3	炭化得率 重量%	孔体积 cm^3/g	孔隙率 %	表面积，BET m^2/g
C2-1	1.693	60.5	0.271	31.4	461
C2-2	1.624	72.5	0.280	31.3	481
C2-3	1.505	78.0	0.249	27.2	425
C2-4	1.398	76.5	0.125	14.9	168

将树脂试样(2-3 克)溶解于 MIBK 中，从而形成包含 25 重量%树脂的透明溶液。使溶液过滤通过 1.0 微米的注射式膜滤器，然后通过 0.2 微米的注射式膜滤器，从而除去任何大颗粒。通过在 2000rpm 下旋涂 20 秒钟，将溶液施加至硅片上。将涂布的硅片放入石英管炉中，并用氮气对该炉进行吹洗。将炉子加热至表 21 所示的温度(50-60℃/分钟)，并在该温度下保温 2 小时，然后在保持氮吹洗的同时冷却至室温。在进行性能测量之前，将涂布的硅片储存在氮气氛下。薄膜的模量和介电常数(Dk)列于表 28 中。

表 28. 在硅片上树脂的薄膜性能

树脂样品号	温度 ℃	Dk	模量 GPa	硬度 GPa	厚度 埃	RI
C2-1	450	2.32	7.9	0.91	6,300	1.273
C2-1	425	2.36	9.0	1.11	6,728	1.276
C2-1	400	2.48	8.7	0.95	6,826	1.271
C2-2	450	2.16	3.5	0.51	6,199	1.252
C2-2	425	2.48	5.5	0.65	6,374	1.307
C2-2	400	2.55	4.8	0.53	6,333	1.338
C2-3	450	2.61	7.4	1.11	8,551	1.347
C2-3	425	2.52	6.9	1.08	9,025	1.350
C2-3	400	2.38	7.4	1.19	9,413	1.336
C2-4	450	2.88	7.8	1.4	10,500	1.368
C2-4	425	2.71	6.0	1.19	10,525	1.383
C2-4	400	2.63	7.1	1.25	10,892	1.375

本实施例阐明：当与包含 R2 和 R3 基团的实施例 7 相比，其中 R^1 为甲基，R^2 不存在并且 R^3 为叔丁基的硅氧烷树脂具有很好 Dk 且孔隙率更低。

对比例 3

本实施例阐明硅氧烷树脂组合物的形成，其中 R^1 为氢，R^2 为十八

烷基并且 R^3 不存在。 在 110℃,在 1.2×10^{-5} 重量份铂(呈与 1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷配合物的形式)的存在下，使溶解于甲苯中的氢硅半硅氧烷树脂(重均分子量 70,000, 通过 Collins 等人的 US3,615,272 中所述方法制备)的两种溶液与 1-十八烯反应 2 小时。将反应后的每种树脂溶液试样(2 克)置于瓷坩埚中，在氮气氛下于 350℃加热 0.5 小时，然后在氮气氛下于 500℃加热 1 小时。 用甲苯将每种树脂溶液试样稀释至 17%重量，通过旋涂施加至硅片上并如实施例 5 所述进行固化，然后测量介电常数。 表 29 示出了每 1 重量份氢倍半硅氧烷树脂所用溶剂和 1-十八烯的重量份数，每一试样的孔隙率和介电常数。 试样 C3-3 是氢倍半硅氧烷树脂的甲苯溶液，其不与 1-十八烯反应。

表 29.$(HSiO_{3/2})_f(CH_3(CH_2)_{17}SiO_{3/2})_g$ 树脂分析

对比例号	甲苯的重量份	十八烯的重量份	基于反应物的 f/g 摩尔比	孔隙率 %	Dk
C3-1	2.22	1.60	0.66/0.34	27.1	2.1
C3-2	2.72	1.10	0.77/0.23	27.9	2.2
C3-3	4.72	0	1.0/0	0	3.0

本实施例阐明：当与包含 R^2 和 R^3O 基团的实施例 1 和 2 相比，其中 R^1 为氢，R^2 为十八烷基而 R^3 不存在的硅氧烷树脂具有很好的 Dk，且孔隙率更低。