



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 109689735 B

(45) 授权公告日 2021.11.26

(21) 申请号 201780055973.7

(22) 申请日 2017.09.29

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109689735 A

(43) 申请公布日 2019.04.26

(30) 优先权数据
62/402246 2016.09.30 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2019.03.12

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2017/054407 2017.09.29

(87) PCT国际申请的公布数据
W02018/064530 EN 2018.04.05

(73) 专利权人 美国陶氏有机硅公司
地址 美国密歇根州

(72) 发明人 傅鹏飞

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100

代理人 郭辉 陈哲锋

(51) Int.Cl.
C08G 77/52 (2006.01)
C08L 83/04 (2006.01)
C08G 77/50 (2006.01)

(56) 对比文件
US 6252030 B1, 2001.06.26
US 7557035 B1, 2009.07.07
CN 101563300 A, 2009.10.21
JP 2002284999 A, 2002.10.03
TW I254069 B, 2006.05.01
US 2001010840 A1, 2001.08.02
CN 101970540 A, 2011.02.09
CN 101098911 A, 2008.01.02
CN 103450248 A, 2013.12.18
CN 102146277 A, 2011.08.10
CN 101910947 A, 2010.12.08

审查员 王美晓

权利要求书2页 说明书18页

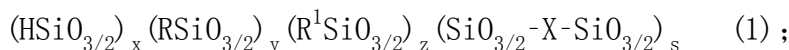
(54) 发明名称

桥联有机硅树脂、膜、电子器件以及相关方法

(57) 摘要

本发明公开了具有通式(1)的桥联有机硅树脂： $(\text{HSiO}_{3/2})_x(\text{RSiO}_{3/2})_y(\text{R}^1\text{SiO}_{3/2})_z(\text{SiO}_{3/2}-\text{X}-\text{SiO}_{3/2})_s$ ；其中x和s各自为>0至<1，并且 $0 < y+z < 1$ ，使得 $x+y+z+s=1$ ；R独立地为烷基基团； R^1 独立地为芳基基团；并且X为包含硅亚芳基基团或 $-(\text{CH}_2)_q\text{SiR}^2\text{R}^3[\text{O}(\text{SiR}^2\text{R}^3)_n]\text{SiR}^2\text{R}^3-(\text{CH}_2)_{q'}$ -基团的二价基团，其中n为1至10的整数，每个 R^2 和 R^3 均为独立选择的取代或未取代的烃基基团，并且q和q'各自独立地为选自0或选自1至6的整数。本发明还公开了与所述桥联有机硅树脂及其最终用途有关的各种方法。

1. 一种桥联有机硅树脂, 其具有通式 (1):



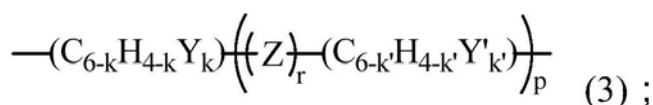
其中x和s各自为>0至<1, 并且 $0 < y+z < 1$, 使得 $x+y+z+s=1$; R独立地为烷基基团; R^1 独立地为芳基基团; 并且X为包含硅亚芳基基团; 并且其中所述有机硅树脂的每个 $(\text{HSiO}_{3/2})_x (\text{RSiO}_{3/2})_y (\text{R}^1\text{SiO}_{3/2})_z$ 基团具有3,000至200,000的重均分子量, 通过基于聚苯乙烯标准品校准的凝胶渗透色谱法测定。

2. 根据权利要求1所述的桥联有机硅树脂, 其中X具有通式 (2):



其中q和q'各自被独立地选自2至6; R^2 和 R^3 各自被独立地选择的取代或未取代的烃基基团; 并且X'为包含亚芳基基团的二价连接基团。

3. 根据权利要求2所述的桥联有机硅树脂, 其中X'具有通式 (3):



其中p为选自0或选自1至3的整数; r为0或1; k和每个k'独立地为选自0或选自1至4的整数; Y和每个Y'独立地选自N、O和S; 并且每个Z独立地选自O、S、 SiR_2^4 、CO、 CR_2^4 、 SO_2 、 PO_2 和 NR^4 , 其中每个 R^4 独立地为H或者取代或未取代的烃基基团。

4. 一种制备根据权利要求1所述的桥联有机硅树脂的方法, 所述方法包括:

使初始的有机硅树脂与桥联化合物反应, 以得到所述桥联有机硅树脂; 其中所述初始有机硅树脂具有1,500至100,000的重均分子量, 通过基于聚苯乙烯标准品校准的凝胶渗透色谱法测定, 并且具有式 $(\text{HSiO}_{3/2})_a (\text{RSiO}_{3/2})_b (\text{R}^1\text{SiO}_{3/2})_c$, 其中a为>0至<1, 并且 $0 < b+c < 1$, 使得 $a+b+c=1$; 并且其中所述桥联化合物具有通式 (4):



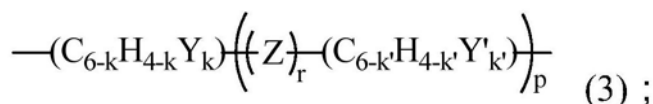
其中每个 R^5 独立地为与所述初始有机硅树脂的硅键合氢原子反应的官能团, 并且Z'包含亚芳基基团。

5. 根据权利要求4所述的方法, 其中Z'具有通式 (5):



其中 R^2 和 R^3 各自被独立地选择的烃基基团; 并且

X'为具有通式 (3) 的二价连接基团:



其中p为选自0或选自1至3的整数, r为0或1, k和每个k'独立地为选自0或选自1至4的整数, Y和每个Y'独立地选自N、O和S, 并且每个Z独立地选自O、S、 SiR_2^4 、CO、 CR_2^4 、 SO_2 、 PO_2 和 NR^4 , 其中每个 R^4 独立地为H或者取代或未取代的烃基基团。

6. 根据权利要求4或5所述的方法, 其中使所述初始有机硅树脂和所述桥联化合物反应包括(i) 硅氢加成反应; (ii) 缩合反应; 或(iii) (i) 和(ii) 的组合。

7. 一种用桥联有机硅树脂形成膜的方法, 所述方法包括:

将所述桥联有机硅树脂施加到基底上, 形成层; 以及

将所述基底上的层退火, 以形成膜;

其中所述桥联有机硅树脂是根据权利要求1至3中任一项所述的桥联有机硅树脂。

8. 一种膜,所述膜根据权利要求7所述的方法形成。

9. 根据权利要求8所述的膜,其具有大于0微米至10微米的厚度。

10. 一种电子器件,包括:

电子部件;以及

邻近所述电子部件设置的膜;

其中所述膜为根据权利要求8所述的膜。

桥联有机硅树脂、膜、电子器件以及相关方法

[0001] 相关专利申请的交叉引用

[0002] 本专利申请要求2016年9月30日提交的美国临时专利申请号62/402,246的优先权和所有优点,该临时专利申请的内容据此以引用方式并入。

技术领域

[0003] 本发明整体涉及有机硅树脂,并且更具体地涉及形成具有优异物理特性的膜的桥联有机硅树脂以及相关方法、膜和电子器件。

背景技术

[0004] 有机硅树脂是本领域中已知的并且用于各种最终用途应用中。有机硅树脂通常包括可归因于存在T甲硅烷氧基单元($\text{R}^0\text{SiO}_{3/2}$)和/或Q甲硅烷氧基单元($\text{SiO}_{4/2}$)的三维网络,其中 R^0 为取代基。有机硅树脂的特性因其交联密度和甲硅烷氧基单元的摩尔分数等而不同。增大交联密度通常导致有机硅树脂具有更大的硬度和/或刚度。二氧化硅或玻璃包含Q甲硅烷氧基单元。

[0005] T树脂或倍半硅氧烷通常用于旋涂式玻璃(SOG)应用,其中将T树脂施加在基底上,旋涂成层,并退火以获得旋涂式玻璃(SOG)膜。SOG膜是期望的,因为它们可以由液体形式(例如在溶剂中)的T树脂形成,然后退火以获得具有类似于玻璃的特性的SOG膜。SOG膜的介电特性允许许多最终用途应用,特别是在电子产业中的应用。

[0006] 然而,不同于玻璃,SOG膜通常易碎并且在升高的温度下会碎裂。在某些SOG膜厚度下,该问题可能特别突出。因此,热稳定性和抗裂性限制了SOG膜和适用于制备此类SOG膜的T树脂的潜在最终用途应用。

发明内容

[0007] 本发明提供了桥联的有机硅树脂。桥联的有机硅树脂具有通式(1):

[0008] $(\text{HSiO}_{3/2})_x (\text{RSiO}_{3/2})_y (\text{R}^1\text{SiO}_{3/2})_z (\text{SiO}_{3/2}-\text{X}-\text{SiO}_{3/2})_s$ (1);

[0009] 其中x和s各自为>0至<1,并且 $0 < y+z < 1$,使得 $x+y+z+s=1$;R独立地为烷基基团; R^1 独立地为芳基基团;并且X为包含硅亚芳基或 $(\text{CH}_2)_q \text{SiR}^2\text{R}^3 [\text{O}(\text{SiR}^2\text{R}^3\text{O})_n] \text{SiR}^2\text{R}^3 - (\text{CH}_2)_{q'}$ -基团的二价基团,其中n为1至10的整数,每个 R^2 和 R^3 均为独立选择的取代或未取代的烃基基团,并且q和q'各自独立地为选自0或选自1至6的整数。

[0010] 本发明还公开了制备桥联有机硅树脂的方法。该方法包括使初始的有机硅树脂与桥联化合物反应,以得到桥联的有机硅树脂。初始有机硅树脂具有式 $(\text{HSiO}_{3/2})_a (\text{RSiO}_{3/2})_b (\text{R}^1\text{SiO}_{3/2})_c$,其中a为>0至<1,并且 $0 < b+c < 1$,使得 $a+b+c=1$ 。桥联化合物具有通式(4):

[0011] $\text{R}^5-\text{Z}'-\text{R}^5$ (4);

[0012] 其中每个 R^5 独立地为与初始有机硅树脂的硅键合氢原子反应的官能团,并且Z'包含亚芳基基团或硅氧烷部分。

[0013] 本发明还提供了用桥联的有机硅树脂形成膜的方法。该方法包括将桥联有机硅树

脂施加到基底上。该方法还包括使桥联有机硅树脂在基底上形成膜。本发明还提供了根据该方法形成的膜。

[0014] 此外,本发明提供了一种电子器件。电子器件包括电子部件,以及由邻近电子部件设置的桥联有机硅树脂形成的膜。

[0015] 最后,本发明提供了一种隔离电子器件的方法。该方法包括:为电子器件供电,使得电子部件具有大于20℃至1000℃的升高的温度。该膜隔离电子部件并且在升高的温度下表现出明显的抗裂性。

具体实施方式

[0016] 本发明提供了桥联有机硅树脂以及制备桥联有机硅树脂的方法。桥联有机硅树脂具有优异的特性,并且适用于许多最终用途应用。例如,桥联有机硅树脂形成具有优异特性(包括介电特性、在升高温度下的显著抗裂性和热稳定性)的膜。因此,本发明还提供了用桥联有机硅树脂形成膜的方法以及从而形成的膜。根据膜的优异物理特性,还提供了电子器件和隔离电子器件的方法。然而,桥联的有机硅树脂的最终用途应用不限于膜或电子器件。例如,桥联的有机硅树脂可以用作组合物(例如,粘合剂、化妆品等)中的组分,可以用于形成除膜之外的制品,等等。

[0017] 桥联有机硅树脂具有通式(1):

[0018] $(\text{HSiO}_{3/2})_x (\text{RSiO}_{3/2})_y (\text{R}^1\text{SiO}_{3/2})_z (\text{SiO}_{3/2}-\text{X}-\text{SiO}_{3/2})_s$ (1);

[0019] 其中x和s各自为>0至<1,并且y+z>0至<1,使得x+y+z+s=1;R独立地为烷基基团;R¹独立地为芳基基团;并且X为包含硅亚芳基或 $-(\text{CH}_2)_q \text{SiR}^2\text{R}^3[\text{O}(\text{SiR}^2\text{R}^3\text{O})_n]\text{SiR}^2\text{R}^3-(\text{CH}_2)_{q'}$ -基团的二价基团,其中n为1至10的整数,每个R²和R³均为独立选择的取代或未取代的烃基基团,并且q和q'各自独立地为选自0或选自1至6的整数。

[0020] 下标x、y、z和s为摩尔分数,并且被独立地选择。下标x和s独立地为>0至<1。下标y和z被独立地选择,使得0<y+z<1。下标y或z可各自为0,但不同时为0。在某些实施方案中,y为0并且z为>0;或者,y为>0并且z为0;或者,y和z均独立地为>0。在某些实施方案中,x为>0至<1,或者0.1至0.7,或者0.2至0.6,或者0.3至0.5,或者0.35至0.45。在这些或其他实施方案中,y+z为>0至<1,或者>0.1至<1,或者>0.2至0.9,或者>0.3至0.8,或者>0.4至0.7,或者0.5至0.6。在这些或其他实施方案中,s为>0至0.5,或者>0至0.4,或者>0至0.3,或者>0至0.2,或者>0至0.15,或者>0至0.1。然而,下标x、y、z和s可在上述范围内变化,只要x+y+z+s=1。

[0021] R为烷基基团,并且每个R被独立地选择。R通常具有1至30个碳原子、或者1至24个碳原子、或者1至20个碳原子、或者1至12个碳原子、或者1至10个碳原子、或者1至6个碳原子、或者1至4个碳原子、或者1至3个碳原子、或者1或2个碳原子,或者为甲基。

[0022] R¹为芳基基团,并且每个R¹被独立地选择。芳基基团为环状的完全不饱和烃基基团。芳基基团可为单环的或多环的,但R¹通常为单环的。芳基的示例有但不限于环戊二烯基、苯基、蒎基以及萘基。单环芳基基团可具有5至9个碳原子、或者6至7个碳原子,或者5至6个碳原子。多环芳基基团可具有10至17个碳原子、或者10至14个碳原子、或者12至14个碳原子。

[0023] X为二价基团。在第一实施方案中,X包含硅亚芳基基团。硅亚芳基基团可以是包含

至少一个硅键合的亚芳基基团的任何二价基团。在某些实施方案中,亚芳基基团键合在X中的两个硅原子之间。X的具体示例(包括当X为硅亚芳基基团时)如下。

[0024] 在第二实施方案中,X为 $-(\text{CH}_2)_q\text{SiR}^2\text{R}^3[\text{O}(\text{SiR}^2\text{R}^3\text{O})_n]\text{SiR}^2\text{R}^3-(\text{CH}_2)_{q'}-$ 基团,其中n为1至10的整数,每个 R^2 和 R^3 均为独立选择的取代或未取代的烃基基团,并且q和q'各自独立地为选自0或选自1至6的整数。在该第二实施方案中,可以将X称为二价硅氧烷或硅氧烷部分。相比之下,在上文针对X介绍的第一实施方案中,作为硅亚芳基的X通常不包括硅氧烷(Si-O-Si)键。

[0025] 每个 R^2 和每个 R^3 被独立地选择,并且可能彼此相同或彼此不同。本文中 R^2 有关的任何描述也独立地适用于 R^3 ,反之亦然。每个 R^2 和每个 R^3 可以独立地为直链的、支链的和/或环状的。环状烃基基团包括芳基基团以及饱和或非共轭的环状基团。芳基基团可以是单环的或多环的。直链和支链烃基基团可以独立地为饱和的或不饱和的。例如,直链烃基基团包括烷基基团、烯基基团、炔基基团等。直链和环状烃基基团的组合的一个示例为芳烷基基团。所谓“取代的”,意指一个或多个氢原子可用除氢之外的原子(例如,卤素原子,诸如氯、氟、溴等)代替,或者 R^2 和/或 R^3 的链内的碳原子可以用除碳之外的原子代替,即, R^2 和/或 R^3 可以包含链内的一个或多个杂原子,诸如氧、硫、氮等。

[0026] 通常,每个 R^2 和 R^3 的烃基基团独立地包含烷基或芳基基团。在这些实施方案中,烷基基团通常具有1至30个碳原子、或者1至24个碳原子、或者1至20个碳原子、或者1至12个碳原子、或者1至10个碳原子、或者1至6个碳原子、或者1至4个碳原子、或者1至3个碳原子、或者1或2个碳原子,或者为甲基基团。芳基基团通常具有5至9个碳原子、或者6至7个碳原子,或者5至6个碳原子。

[0027] 在上述X的第二实施方案中,桥联有机硅树脂具有通式:

[0028] $(\text{HSiO}_{3/2})_x(\text{RSiO}_{3/2})_y(\text{R}^1\text{SiO}_{3/2})_z(\text{SiO}_{3/2}-(\text{CH}_2)_q-\text{SiR}^2\text{R}^3[\text{O}(\text{SiR}^2\text{R}^3\text{O})_n]\text{SiR}^2\text{R}^3-(\text{CH}_2)_{q'}-\text{SiO}_{3/2})_s$,其中x、y、z、q、n、q'、s、R、 R^1 、 R^2 和 R^3 如上文所定义。在某些实施方案中,q和q'各自为0。当通过缩合反应制备桥联有机硅树脂时,通常是这种情况。在其他实施方案中,q和q'各自为2。当通过硅氢加成反应制备桥联有机硅树脂时,通常是这种情况。在后一个实施方案中,q和q'中的每一者均可以独立地为大于2(例如,6)。当硅氢加成反应涉及硅键合的乙烯基时,q和q'通常为2,其中该硅键合的乙烯基成为分别由q和q'表示的任选的二价基团。硅氢加成反应可以涉及除乙烯基之外的硅键合的基团,例如硅键合的己烯基,在这种情况下,q和q'不为2。

[0029] 尽管上文介绍了X的两个实施方案,但是桥联有机硅树脂可以包括具有由X表示的不同且独立选择的二价基团的甲硅烷氧基单元。换言之,桥联有机硅树脂可以包括上文介绍的两个实施方案的组合。

[0030] 在上文介绍的X的第一实施方案中,X包含硅亚芳基基团。包含硅亚芳基基团的X的一个具体示例为下文通式(2)的物质:

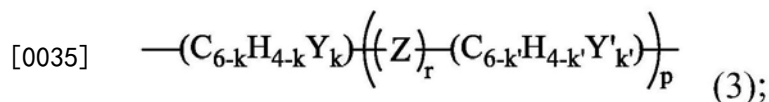
[0031] $-(\text{CH}_2)_q-\text{SiR}^2\text{R}^3-\text{X}'-\text{SiR}^2\text{R}^3-(\text{CH}_2)_{q'}-$ (2);

[0032] 其中q和q'各自被独立地选择并如上定义; R^2 和 R^3 被独立地选择并如上定义; X' 为包含亚芳基基团的二价连接基团。在通式(2)的实施方案中,亚芳基基团(由 X' 表示)直接键合在相应 SiR^2R^3 嵌段中的两个相邻硅原子之间。因此, X' 可以为亚芳基基团本身,使得通式(2)表示硅亚芳基基团,或 X' 可以为硅亚芳基基团,使得 X' 本身还包含除与X相对的 SiR^2R^3 嵌

段中的那些硅原子之外的硅原子。

[0033] 在上述通式(2)中,由X'表示的亚芳基基团可以为任何亚芳基基团。通常,X'为亚芳基基团,使得X为硅亚芳基基团,但X'本身不构成硅亚芳基基团。在这些实施方案中,X仍包含硅亚芳基基团,但X'仅包含亚芳基基团。另选地,X'和X可以各自包含硅亚芳基基团。

[0034] 当X'包含亚芳基基团(但不包含硅亚芳基基团)时,X'的一个具体示例列出在通式(3)中:



[0036] 其中p为选自0或选自1至3的整数,r为0或1,k和每个k'独立地为选自0或选自1至4的整数,Y和每个Y'独立地选自N、O和S,并且每个Z独立地选自O、S、SiR⁴₂、CO、CR⁴₂、SO₂、PO₂和NR⁴,其中每个R⁴独立地为H或者取代或未取代的羟基。上文相对于R和R¹列出了取代或未取代的烃基基团的示例。

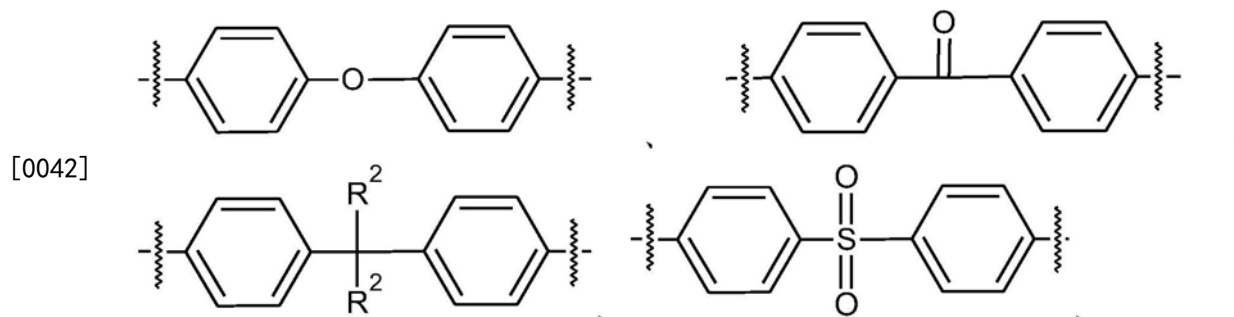
[0037] 在上文X'的实施方案中,分别由k和k'指示的Y和Y'为任选的杂原子,其可以为通式(3)中的相应芳族结构的一部分。通常,k和k'各自为0,使得不存在分别由Y和Y'表示的任选杂原子。

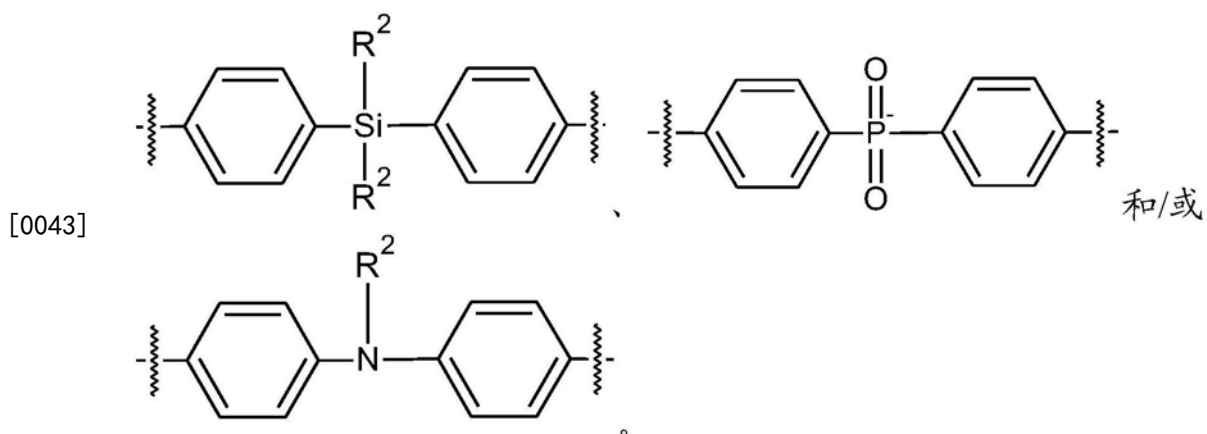
[0038] 由下标r指示的Z是存在于相邻芳族结构之间的任选杂原子或部分。独立地选择下标r,使得当下标p指示的嵌段大于0时,每个重复嵌段可以包括或不包括Z,并且在其存在的任何情况下独立地选择Z。

[0039] 当r为0,p为0,且k'为0时,X'具有通式-(C₆H₄)_q。在该具体实施方案中,X具有通式-(CH₂)_q-SiR²R³-(C₆H₄)_q-SiR²R³-(CH₂)_q-,其中q、R、R¹、q'如上文所定义。在某些实施方案中,q和q'各自为2。X'或-(C₆H₄)_q-键合在硅原子之间。这些键可以在-(C₆H₄)_q的任意位置处,即在邻位、间位和/或对位处。

[0040] 在其他实施方案中,r为0并且p为1。当k和k'各自为0时,在该实施方案中,X'具有通式:-(C₆H₄)_q-(C₆H₄)_{q'}-,并且X具有通式-(CH₂)_q-SiR²R³-(C₆H₄)_q-(C₆H₄)_{q'}-SiR²R³-(CH₂)_q-,其中q、R²、R³、q'如上文所定义。在某些实施方案中,q和q'各自为2。X'或-(C₆H₄)_q-(C₆H₄)_{q'}-键合在硅原子之间。这些键可以在每个-(C₆H₄)_q的任意位置处,即在邻位、间位和/或对位处。

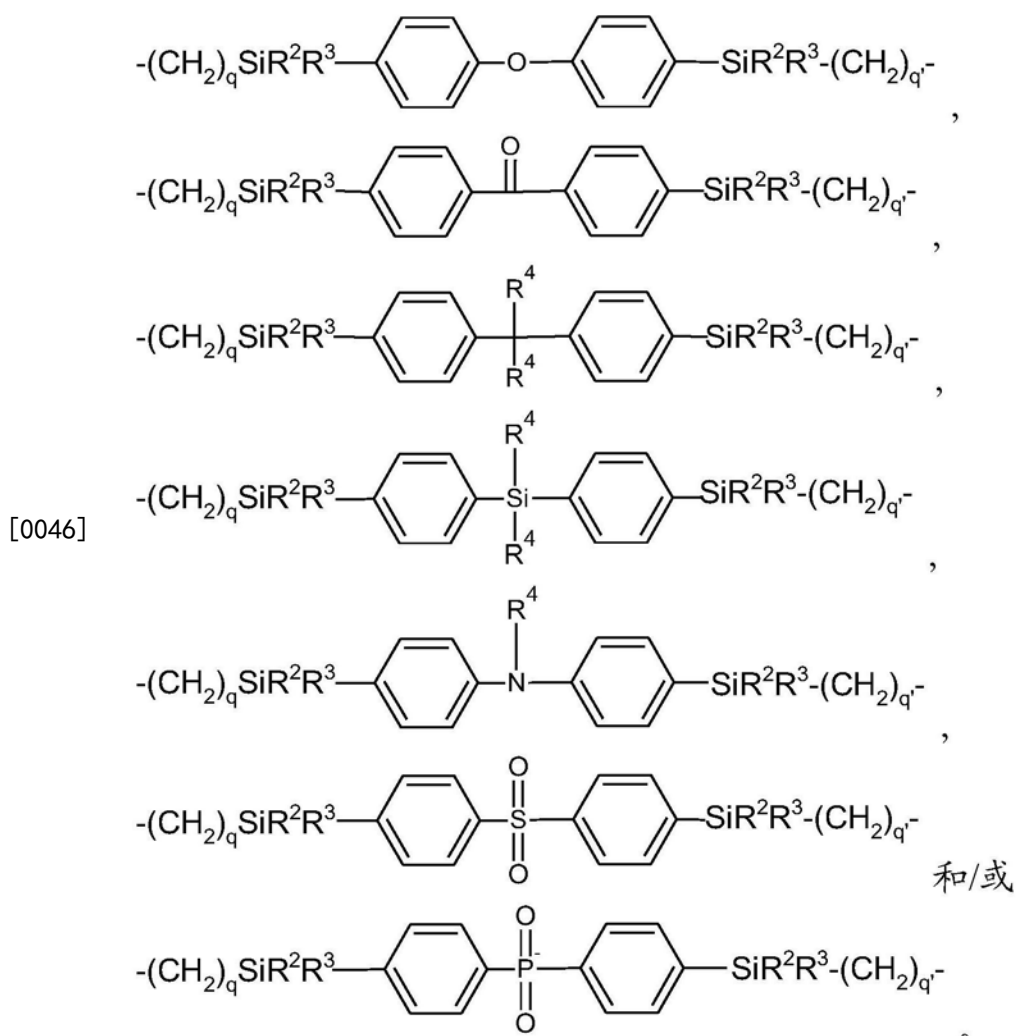
[0041] 在其他实施方案中,r为1并且p为1。当k和k'各自为0时,X'可以具有例如以下结构中的任一者,这取决于对Z的选择:





[0044] R^4 如上文所定义,并且独立地为H或者取代或未取代的烃基基团。这些仅仅为适用于 X' 的物质的示例性示例。

[0045] 对于上文针对 X' 提供的具体示例, X 具有以下对应的结构(以上文介绍 X' 的示例性示例的顺序呈现):



[0047] R^4 如上文所定义,并且独立地为H或者取代或未取代的烃基基团。这些仅仅是基于上面针对 X' 所确定的那些适合于 X 的物质的示例性示例。

[0048] 另选地,在其他实施方案中, r 为1且 p 为 >1 ,即 p 为2或3。在这些实施方案中, Z 可以

独立地存在于或不存在于由p指示的每个嵌段中,并且如果Z存在于由p指示的两个或更多个嵌段中,则可以独立地选择Z。

[0049] 在各种实施方案中,桥联的有机硅树脂具有100至5000或115至4000的重均分子量(M_w);或者130至1,000,如通过基于聚苯乙烯标准品校准的凝胶渗透色谱技术(GPC)来测量。

[0050] 如上文所述,本发明还公开了制备桥联有机硅树脂的方法(“制备方法”)。该制备方法包括使初始的有机硅树脂与桥联化合物反应,以得到桥联的有机硅树脂。

[0051] 初始有机硅树脂具有通式 $(\text{HSiO}_{3/2})_a(\text{RSiO}_{3/2})_b(\text{R}^1\text{SiO}_{3/2})_c$,其中a为 >0 至 <1 ,并且 $0 < b+c < 1$,使得 $a+b+c=1$,并且R和 R^1 如上文所定义。初始的有机硅树脂为倍半硅氧烷树脂,其为包含T甲硅烷氧基单元、或者基本上由T甲硅烷氧基单元组成、或者由T甲硅烷氧基单元组成的树脂。倍半硅氧烷树脂及其制备方法是本领域已知的。可与制备方法相关地获得并使用、制备或原位形成初始有机硅树脂。

[0052] 下标a、b和c为摩尔分数,并且被独立地选择。下标a为 >0 至 <1 。因为a表示的T甲硅烷氧基单元的一部分在制备方法中被消耗,因此下标a通常大于桥联有机硅树脂的下标x。在某些实施方案中,b与y相同。在这些或其他实施方案中,c与z相同。由下标b和c表示的甲硅烷氧基单元在制备方法中通常不是反应性的。下标b和c被独立地选择,使得 $0 < b+c < 1$ 。下标b或c可各自为0,但不同时为0。在某些实施方案中,b为0并且c为 >0 ;或者,b为 >0 并且c为0;或者,b和c均独立地为 >0 。

[0053] 在某些实施方案中,b+c为 >0 至 <1 ,或者 >0.1 至 <1 ,或者 >0.2 至 0.9 ,或者 >0.3 至 0.8 ,或者 >0.4 至 0.7 ,或者 0.5 至 0.6 。

[0054] 通常,初始的有机硅树脂通常具有1,500至100,000、或2,000至50,000、或3,000至30,000的重均分子量(M_w),该值通过基于聚苯乙烯标准品校准的凝胶渗透色谱技术(GPC)来测量。

[0055] 在制备桥联的有机硅树脂时,可以将初始的有机硅树脂置于载体中或者溶剂中。载体可以是用于携带初始的有机硅树脂、或至少部分地溶解初始的有机硅树脂、或溶解初始的有机硅树脂的任何载体。

[0056] 合适载体的示例包括但不限于:饱和脂肪烃,诸如正戊烷、己烷、正庚烷、异辛烷和十二烷;脂环烃,诸如环戊烷和环己烷;芳烃,诸如苯、甲苯、二甲苯和均三甲苯;环醚,诸如四氢呋喃(THF)和二噁烷;醇,诸如甲醇、乙醇、异丙醇、丁醇和正丙醇;酮,诸如甲基异丁基酮(MIBK);二醇醚,诸如丙二醇甲醚、二丙二醇甲醚、丙二醇正丁醚、丙二醇正丙醚、丙二醇甲醚乙酸酯(PGMEA)或乙二醇正丁醚;卤代烷烃,诸如三氯乙烷、二氯甲烷、1,1,1-三氯乙烷、亚甲基氯或氯仿;二甲基亚砷;二甲基甲酰胺;乙腈;石油溶剂;溶剂油;石脑油;以及卤代芳烃,诸如溴苯和氯苯。可以使用不同载体的组合。

[0057] 当初始的有机硅树脂置于载体中时,载体和初始有机硅树脂的相对量可以变化。通常,基于初始有机硅树脂和载体的混合物的期望粘度或流动性来选择该相对量。在某些实施方案中,混合物包含基于混合物的总重量大于0重量%至50重量%、或2.5重量%至47.5重量%、或5重量%至42.5重量%、或7.5重量%至40重量%、或10重量%至30重量%的量的初始有机硅树脂。在这些实施方案中,混合物中的其余部分通常为载体。

[0058] 在某些实施方案中,桥联化合物具有通式(4):

[0059] $R^5-Z'-R^5$ (4);

[0060] 其中每个 R^5 独立地为与初始有机硅树脂的硅键合氢原子反应的官能团,并且 Z' 包含亚芳基基团或硅氧烷部分。通常,每个 R^5 在桥联组分中均与硅键合,即, Z' 包含与每个 R^5 键合的硅原子。桥联化合物在与初始有机硅树脂反应之后在桥联的有机硅树脂中形成X。

[0061] 初始有机硅树脂和桥联化合物的相对量取决于对这些组分的选择,初始有机硅树脂中硅键合氢原子与桥联化合物中 R^5 官能团的期望比例,以及桥联有机硅树脂的期望结构。初始有机硅树脂中硅键合氢原子与桥联化合物中的 R^5 官能团的摩尔比的范围可以为例如40:1至1:1、或20:1至2:1、或10:1至5:1。

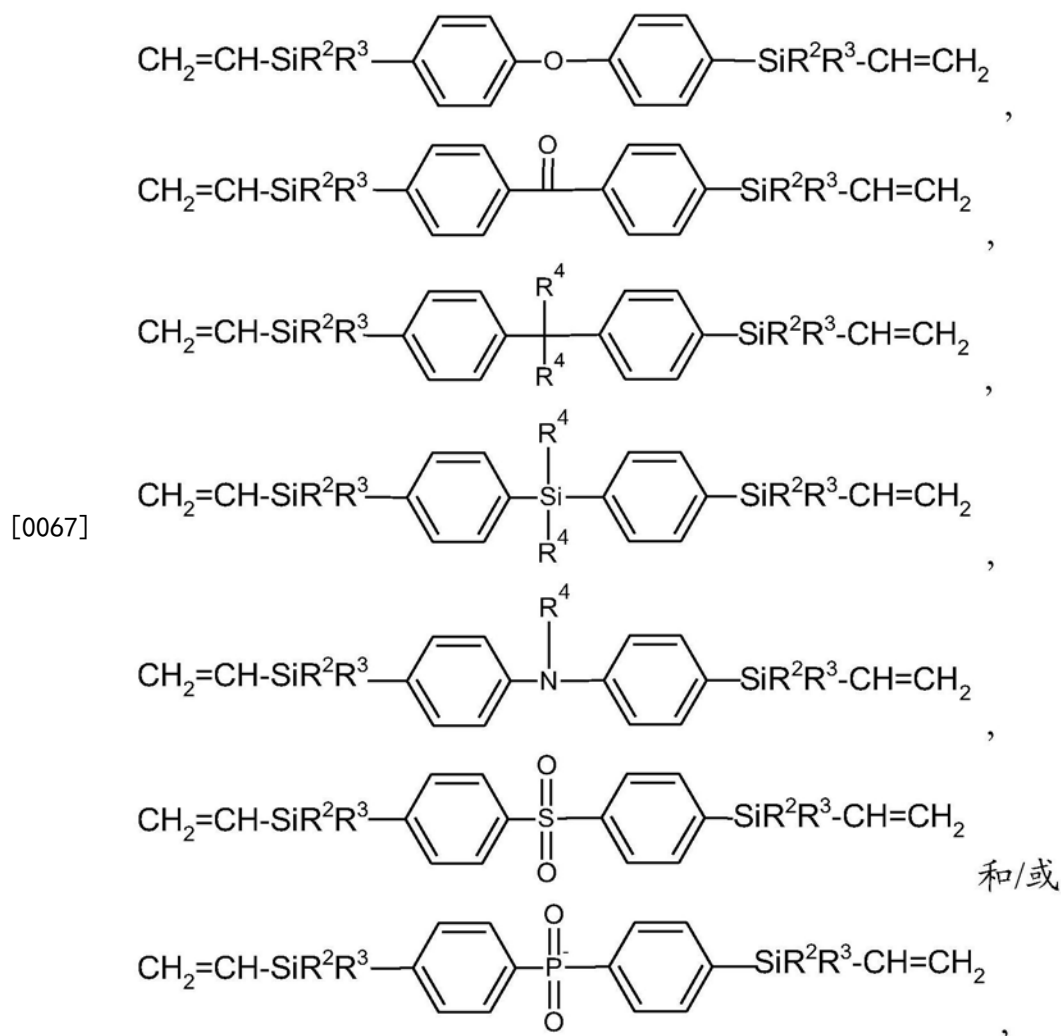
[0062] 在具体的实施方案中, Z' 具有通式(5):

[0063] $-SiR^2R^3-X'-SiR^2R^3-$ (5);

[0064] 其中 R^2 和 R^3 被独立地选择并如上定义,并且 X' 如上定义。

[0065] R^5 与初始有机硅树脂的硅键合氢原子反应。在某些实施方案中, R^5 包含烯属不饱和基团。不饱和基团通常为 R^5 中的末端。在此类实施方案中, R^5 可以独立地为烯基基团和/或炔基基团。当 R^5 包括烯属不饱和基团时,桥联化合物与初始有机硅树脂之间的反应为硅氢加成反应。

[0066] 当桥联化合物的每个 R^5 均为乙烯基时,并且当 Z' 包含亚芳基基团时,通常与桥联有机硅树脂的上述X的示例性示例对应的合适桥联化合物的示例性示例如下(与上文呈现的顺序相同):



[0068] 其中 R^2 、 R^3 和 R^4 如上所定义。

[0069] 在上述示例性示例中，每个 R^5 均为硅键合的乙烯基。在这些示例性示例中，桥联化合物的 Z' 包含亚芳基化合物，如上文通式(5)的硅亚芳基化合物。然而，可以用因每个 R^5 而不是因 Z' 出现的硅原子不同的形式表示通式，使得 Z' 为亚芳基化合物，并且在这些具体实施方案中，每个 R^5 为 $-\text{SiR}^2\text{R}^3-\text{CH}=\text{CH}_2$ 。此外，上述亚芳基基团可以用硅氧烷部分来替代，和/或上述乙烯基可以用羟基来替代。

[0070] 当桥联有机硅树脂的 X 为 $-(\text{CH}_2)_q\text{SiR}^2\text{R}^3[\text{O}(\text{SiR}^2\text{R}^3\text{O})_n]\text{SiR}^2\text{R}^3-(\text{CH}_2)_{q'}$ 时，当 q 和 q' 各自为2时，桥联化合物的一个具体示例为 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{SiR}^2\text{R}^3[\text{O}(\text{SiR}^2\text{R}^3\text{O})_n]\text{SiR}^2\text{R}^3-\text{CH}=\text{CH}_2$ ，其中 n 如上所定义。这对应于 q 和 q' 各自为2。在该实施方案中， R^5 同样为硅键合的乙烯基，并且 Z' 为硅氧烷部分，在这种情况下，为 $\text{SiR}^2\text{R}^3[\text{O}(\text{SiR}^2\text{R}^3\text{O})_n]\text{SiR}^2\text{R}^3$ 。

[0071] 桥联化合物与初始有机硅树脂之间的硅氢加成反应通常在存在硅氢加成催化剂的条件下进行，硅氢加成催化剂可以是包含铂族金属或含铂族金属的化合物的任何公知的硅氢加成催化剂。

[0072] 所谓“铂族金属”，其意指钌、铑、钯、钨、铱和铂以及它们的任何络合物。通常，铂族金属为铂，这基于其在硅氢加成反应中的高活性。可用于硅氢加成催化剂的含铂族金属的催化剂包括如以下专利文献所述制备的铂络合物：Willing，美国专利3,419,593，以及Brown等人，美国专利5,175,325，这两篇专利中的每一者据此以引用方式并入本文以显示出

这类络合物及它们的制备。可用的含铂族金属的催化剂的其他示例可见于Lee等人,美国专利3,989,668;Chang等人,美国专利5,036,117;Ashby,美国专利3,159,601;Larnoreaux,美国专利3,220,972;Chalk等人,美国专利3,296,291;Modic,美国专利3,516,946;Karstedt,美国专利3,814,730;以及Chandra等人,美国专利3,928,629,据此将所有这些专利以引用的方式并入本文以示出可用的含铂族金属的催化剂及它们的制备方法。含铂族金属的催化剂可为铂族金属、沉积在载体诸如硅胶或木炭粉上的铂族金属或者铂族金属的化合物或络合物。含铂催化剂的具体示例包括氯铂酸(六水合物形式或无水形式)和/或通过包括使氯铂酸与脂族不饱和有机硅化合物(诸如二乙烯基四甲基二硅氧烷)反应的方法获得的含铂催化剂,或者如Roy的美国专利6,605,734中所述的烯炔-铂-甲硅烷基络合物。这些烯炔-铂-甲硅烷基络合物可例如通过将0.015摩尔(COD)PtCl₂与0.045摩尔COD以及0.0612摩尔HMeSiCl₂混合来制备。

[0073] 硅氢加成催化剂也可以为负载的硅氢加成催化剂,其包括在其表面上具有铂族金属的固体载体。负载的催化剂的示例包括但不限于:碳载铂催化剂、碳载钯催化剂、碳载钌催化剂、碳载铑催化剂、二氧化硅载铂催化剂、二氧化硅载钯催化剂、氧化铝载铂催化剂、氧化铝载钯催化剂和氧化铝载钌催化剂。

[0074] 硅氢加成催化剂还可以或另选地为可光活化的硅氢加成催化剂,其可以通过辐射和/或加热来引发固化。可光活化的硅氢加成催化剂可以为特别是在暴露于波长为150纳米至800纳米(nm)的辐射下时能够催化硅氢加成反应的任何硅氢加成催化剂。可光活化的硅氢加成催化剂可以是任何包含铂族金属或者含铂族金属的化合物的公知硅氢加成催化剂。铂族金属包括铂、铑、钌、钯、铱和铱。通常,铂族金属为铂,这基于其在硅氢加成反应中的高活性。可通过常规实验容易地确定用于本发明的有机硅组合物中的特定可光活化硅氢加成催化剂的适用性。

[0075] 适用于本发明的目的的可光活化的硅氢加成催化剂的具体示例包括但不限于β-二酮铂(II)络合物,诸如二(2,4-戊二酸)铂(II)、二(2,4-己二酸)铂(II)、二(2,4-庚二酸)铂(II)、二(1-苯基-1,3-丁二酸)铂(II)、二(1,3-二苯基-1,3-丙二酸)铂(II)、二(1,1,1,5,5,5-六氟-2,4-戊二酸)铂(II);(η-环戊二烯基)三烷基铂络合物,诸如(Cp)三甲基铂、(Cp)乙基二甲基铂、(Cp)三乙基铂、(氯-Cp)三甲基铂和(三甲基甲硅烷基-Cp)三甲基铂,其中Cp表示环戊二烯基;三氮烯氧化物-过渡金属络合物,诸如Pt[C₆H₅NNNOCH₃]₄、Pt[p-CN-C₆H₄NNNOC₆H₁₁]₄、Pt[p-H₃COC₆H₄NNNOC₆H₁₁]₄、Pt[p-CH₃(CH₂)_x-C₆H₄NNNOCH₃]₄、1,5-环辛二烯·Pt[p-CN-C₆H₄NNNOC₆H₁₁]₂、1,5-环辛二烯·Pt[p-CH₃O-C₆H₄NNNOCH₃]₂、[(C₆H₅)₃P]₃Rh[p-CN-C₆H₄NNNOC₆H₁₁]和Pd[p-CH₃(CH₂)_x-C₆H₄NNNOCH₃]₂,其中x为1、3、5、11或17;(η-二烯)(σ-芳基)铂络合物,诸如(η⁴-1,5-环辛二烯基)二苯基铂、(η⁴-1,3,5,7-环辛四烯基)二苯基铂、(η⁴-2,5-降冰片二烯基)二苯基铂、(η⁴-1,5-环辛二烯基)双-(4-二甲基氨基苯基)铂、(η⁴-1,5-环辛二烯基)双-(4-乙酰基苯基)铂和(η⁴-1,5-环辛二烯基)双-(4-三氟甲基苯基)铂。通常,可光活化的硅氢加成催化剂为Pt(II)β-二酮络合物,并且更通常,该催化剂为双(2,4-戊二酸)铂(II)。硅氢加成催化剂可以为单种可光活化的硅氢加成催化剂或包含两种或更多种不同可光活化的硅氢加成催化剂的混合物。

[0076] 硅氢加成催化剂的浓度足以催化桥联化合物与初始有机硅树脂之间的硅氢加成反应。基于桥联化合物和初始有机硅树脂的合并重量,硅氢加成催化剂的浓度通常提供

0.1ppm至1000ppm的铂族金属,或者0.5ppm至100ppm的铂族金属,或者1ppm至25ppm的铂族金属。

[0077] 在这些或其他实施方案中, R^5 包括羟基,或者 R^5 为羟基。在这些实施方案中,桥联化合物与初始有机硅树脂之间的反应为缩合反应。

[0078] 在这些实施方案中, R^5 最初可以为任何可水解基团。可水解基团首先可以在存在水的条件下发生水解以得到羟基,该羟基随后与初始有机硅树脂的硅键合氢原子缩合,以得到桥联的有机硅树脂(其中水为副产物)。在这些实施方案中,桥联化合物可以发生水解,并随后与初始有机硅树脂缩合。

[0079] 与硅键合的可水解基团的示例包括H、卤化物基团、烷氧基基团、烷基氨基基团、羧基基团、烷基亚胺氧基基团、烯氧基、和N-烷基酰氨基。

[0080] 当桥联有机硅树脂的X为 $-(CH_2)_q SiR^2R^3 [O(SiR^2R^3O)_n] SiR^2R^3 -(CH_2)_{q'}$ -时,桥联化合物的一个具体示例为 $OH-SiR^2R^3 [O(SiR^2R^3O)_n] SiR^2R^3 -OH$,其中n如上所定义。这对应于q和q'各自为0。在该实施方案中, R^5 为硅键合的羟基,并且Z'为硅氧烷部分,在这种情况下,为 $SiR^2R^3 [O(SiR^2R^3O)_n] SiR^2R^3$,其中n如上所定义。

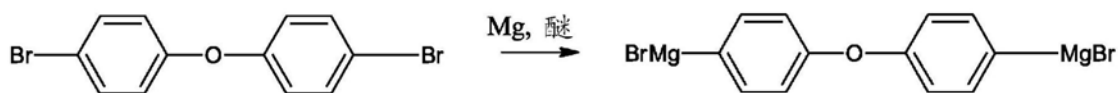
[0081] 桥联化合物与初始有机硅树脂之间的缩合反应通常在存在催化剂的条件下进行,其中催化剂可以为任何缩合催化剂。

[0082] 合适的缩合催化剂的示例包括酸,诸如羧酸,如甲酸、乙酸、丙酸、丁酸和/或戊酸;碱;有机酸的金属盐,诸如二辛酸二丁基锡、硬脂酸铁和/或辛酸铅;钛酸酯,诸如钛酸四异丙酯和/或钛酸四丁酯;螯合物化合物,诸如乙酰丙酮钛;过渡金属催化剂,诸如含铂催化剂,包括例如上文作为合适的硅氢加成催化剂介绍的那些催化剂中的任何一种;氨基丙基三乙氧基硅烷,等等。如果使用,则缩合催化剂通常以催化量来使用,基于桥联化合物和初始有机硅树脂的合并重量,基于100重量份,催化量例如大于0重量%至5重量%,或者0.0001重量%至1重量%,或者0.001重量%至0.1重量%。

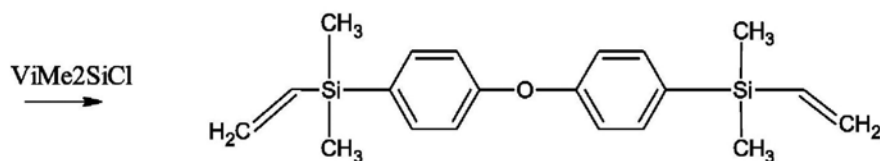
[0083] 当 R^5 包含烯属不饱和基团时,在桥联有机硅树脂的X中,下标q和q'各自通常为至少2。当 R^5 为羟基时,在桥联有机硅树脂的X中,下标q和q'各自通常为0。

[0084] 可以在环境条件下或者在改进的条件下进行生成桥联有机硅树脂的反应。例如,可以在升高的温度(例如,大于环境温度至100°C),在搅拌/剪切力下,在真空下,在惰性气氛下等进行反应。桥联的有机硅树脂通常在反应混合物中形成,并且制备方法还可以包括从反应混合物中分离出桥联的有机硅树脂(例如通过过滤)。

[0085] 本领域技术人员容易理解如何制备此类桥联化合物。仅作为一个示例,当X为 $-(CH_2)_2-Si(CH_3)_2-(C_6H_4)-O-(C_6H_4)-Si(CH_3)_2-(CH_2)_2-$ -时,可以根据以下反应机制形成桥联化合物:



[0086]



[0087] 其中,Vi表示乙烯基基团并且Me表示甲基基团。

[0088] 初始有机硅树脂和桥联化合物可以以各种量或比例反应,这取决于桥联有机硅树脂的期望最终特性。在某些实施方案中,基于桥联化合物和初始有机硅树脂的合并重量,桥联化合物的用量为大于0重量%至30重量%,或者大于0重量%至20重量%,或者大于0重量%至15重量%,或者大于0重量%至10重量%。

[0089] 本发明还提供了用桥联有机硅树脂形成膜的方法(“膜制备方法”)。该膜制备方法包括将桥联有机硅树脂施加到基底上。该膜制备方法还包括使桥联有机硅树脂在基底上形成膜。用桥联的有机硅树脂形成膜仅包括:在基底上施加桥联的有机硅树脂,干燥,退火,不管在桥联的有机硅树脂或膜内是否存在任何物理和/或化学变化。

[0090] 在某些实施方案中,将桥联的有机硅树脂施加到基底上包括将包含桥联有机硅树脂和载体的有机硅组合物施加到基底上。载体可以携带,或者部分溶解,或者完全溶解桥联的有机硅树脂。载体通常降低有机硅组合物的粘度,使得有机硅组合物可以以湿形式施加。

[0091] 载体可以为任何合适的载体。合适载体的示例包括但不限于:饱和脂肪烃,诸如正戊烷、己烷、正庚烷、异辛烷和十二烷;脂环烃,诸如环戊烷和环己烷;芳族烃,诸如苯、甲苯、二甲苯和均三甲苯;环醚,诸如四氢呋喃(THF)和二噁烷;醇,诸如甲醇、乙醇、异丙醇、丁醇和正丙醇;酮,诸如甲基异丁基酮(MIBK);二醇醚,诸如丙二醇甲醚、二丙二醇甲醚、丙二醇正丁醚、丙二醇正丙醚、丙二醇甲醚乙酸酯(PGMEA)或乙二醇正丁醚;卤代烷烃,诸如三氯乙烷、二氯甲烷、1,1,1-三氯乙烷、亚甲基氯或氯仿;二甲基亚砷;二甲基甲酰胺;乙腈;石油溶剂;溶剂油;石脑油;以及卤代芳烃,诸如溴苯和氯苯。可以使用载体的组合。

[0092] 有机硅组合物中桥联有机硅树脂的相对量可以变化。在各种实施方案中,有机硅组合物包含5重量%至75重量%、或者10重量%至60重量%、或者15重量%至55重量%、或者20重量%至50重量%、或者10重量%至30重量%、或者30重量%至50重量%、或者12±2重量%、或者14±2重量%、或者16±2重量%、或者18±2重量%、或者20±2重量%、或者25±2重量%、或者30±2重量%、或者35±2重量%、或者40±2重量%、或者45±2重量%、或者50±2重量%、或者55±2重量%、或者60±2重量%、或者65±2重量%的量的桥联有机硅树脂,所有量均基于有机硅组合物的总重量。

[0093] 施加桥联的有机硅树脂(其本身或在有机硅组合物中)可以包括任何合适的施加技术。通常,通过湿式涂布技术以湿形式施加有机硅组合物。在某些实施方案中,通过以下方式施加桥联有机硅树脂:i)旋涂;ii)刷涂;iii)滴涂;iv)喷涂;v)浸涂;vi)辊涂;vii)流涂;viii)槽式涂布;ix)凹面涂布;或x) i)至ix)中的任一项的组合。

[0094] 在具体的实施方案中,通过旋涂施加桥联的有机硅树脂。在这些实施方案中,将有机硅组合物分配在基底上,诸如器件晶圆(例如半导体器件晶圆,例如,砷化镓晶圆,硅(Si)晶圆,碳化硅(SiC)晶圆,其上设置有SiO_x层的Si晶圆,或其上设置有SiN层的Si晶圆),以产生湿的沉积物。下标x'为表示氧化硅层中每一个硅原子的平均氧原子数的有理数或无理数。通常,x'为1至4。

[0095] 然后,旋涂湿沉积物和基底一段时间以得到旋涂层。在将湿沉积物旋涂到基底上时,可以在足以获得期望厚度的旋涂层的最大旋转速度和旋转时间下进行旋涂。最大旋转速度可以为400每分钟转数(rpm)至5000每分钟转数、或者500每分钟转数至4000每分钟转数、或者800每分钟转数至3000每分钟转数。

[0096] 在将湿沉积物旋涂在晶圆上时,旋转时间可以为0.5秒至10分钟。可固定旋涂时间,例如恒定地保持在30秒至2分钟,并且然后本领域普通技术人员可以使用常规旋涂设备容易地调整旋涂速度,以获得特定厚度。

[0097] 在某些实施方案中,膜制备方法还包括对旋涂层进行退火以在基底上形成膜。当对旋涂层进行退火时,可以将膜称为旋涂玻璃(SOG)层或膜。旋涂层通常是湿的。因此,可以在退火之前加热旋涂层,例如,以在对旋涂层的桥联有机硅树脂进行退火以得到膜之前,从旋涂层中去除任何载体。

[0098] 通常,基底具有整合的热板或者整合或独立的加热炉,其可以带石英衬里。例如在以下温度下连续在三个热板上加热基底和旋涂层:125℃至175℃,例如150℃;然后175℃至225℃,例如200℃;然后325℃至375℃,例如350℃,各持续一段时间。该时间段可以大于0秒至10分钟,或者为约一分钟。加热步骤使得有机硅组合物中的任何载体与桥联的有机硅树脂分离,以得到干燥的膜。加热步骤还在最终退火之前开始引发桥联有机硅树脂内的结构变化。环境水分和水可以有助于桥联有机硅树脂内T单元的进一步水解和/或缩合,以得到Q单元。在某些实施方案中,在上述加热步骤之后,干燥的膜可以暴露在环境条件和相对湿度下。

[0099] 然后,通常在约300℃至900℃,或者在350℃至500℃,或者在375℃至425℃的温度下对干燥的膜进行退火。通常,在惰性环境中(例如,在氮气下)进行退火。由氧化引起的Si-H键离解通常在高于360℃的温度下发生。然而,即使在退火之后,至少一些Si-H键通常仍然存在。

[0100] 膜可以粘结到基底上(以物理和/或化学方式),或者膜可以是可剥离的或可以以其他方式从基底上移除。该膜可以物理粘结到基底上和/或化学粘结到基底上。

[0101] 在各种实施方案中,根据膜的最终用途应用,使膜经受进一步处理。例如,膜可经受氧化沉积(例如, SiO_2 沉积)、抗蚀剂沉积以及图案化、蚀刻、化学或等离子体剥离、金属化或金属沉积处理。此类进一步处理技术通常是已知的。此类沉积可以是化学气相沉积(包括低压化学气相沉积,等离子体增强化学气相沉积和等离子体辅助化学气相沉积)、物理气相沉积或其他真空沉积技术。许多此类进一步处理技术涉及升高的温度,特别是真空沉积,鉴于其优异的热稳定性,膜非常适用该技术。

[0102] 膜的厚度可以根据其最终用途应用而变化。通常,膜具有大于0微米至10微米(μm)或1.5微米至10微米(μm)的厚度。然而,可以设想其他厚度,例如,0.1 μm 至200 μm 。例如,膜的厚度可以为0.2 μm 至175 μm ;或者0.5 μm 至150 μm ;或者0.75 μm 至100 μm ;或者1 μm 至75 μm ;或者2 μm 至60 μm ;或者3 μm 至50 μm ;或者4 μm 至40 μm ;或者1 μm 、2 μm 、3 μm 、4 μm 、5 μm 、6 μm 、7 μm 、8 μm 、9 μm 、10 μm 、15 μm 、20 μm 、25 μm 、30 μm 、35 μm 、40 μm 、45 μm 、50 μm 、60 μm 、70 μm 、75 μm 、80 μm 、90 μm 、100 μm 、150 μm 、175 μm 和200 μm 中的任一者。

[0103] 该膜具有优异的物理特性,特别是与常规的旋涂玻璃(SOG)膜相比。例如,许多常规SOG膜易碎,热稳定性差。然而,本发明的膜在升高的温度下具有显著的抗裂性和优异的热稳定性。例如,在某些实施方案中,在将膜加热至以下升高的温度时,膜基本上抗裂:i) 100℃至1000℃;ii) 400℃至850℃;或iii) i)和ii)两者。

[0104] 如本文所用,显著的抗裂性意味着当在光学和/或扫描电子显微镜下目视检查时,在氮气下将膜在500℃下加热60分钟后,1.5微米(μm)厚的膜未出现开裂情况。

[0105] 该膜还具有优异的热稳定性以及用于图案化的蚀刻选择性(如果如上文所述进一步处理膜)。

[0106] 本发明还提供了一种电子器件。电子器件包括电子部件以及邻近电子部件设置的膜。所谓“相邻”，意指膜被设置为与电子部件相邻并接触，或者与电子部件相邻但与电子部件分开。其上形成有膜的基底可以为电子器件的电子部件。

[0107] 电子器件不受限制，并且可以称为“微电子器件”和/或“电子电路”。其示例性示例包括硅基器件、砷化镓器件、焦平面阵列、光电器件、光伏电池、光学器件、介电层、用于制造晶体管类器件的掺杂介电层、用于制造电容器和电容器类器件的含硅的颜料负载粘结剂体系、多层器件、3-D器件、绝缘体上硅(SOI)器件、超晶格器件等。

[0108] 电子器件的电子部件通常为半导体部件，或者为导电部件。该膜具有优异的介电特性，并且可以使此类半导体部件与热和/或电流隔离。然而，电子部件可以为电子器件的任何部件，这些部件是人们所熟知的。热量可能归因于使用电子器件的环境或环境条件。另选地，热量可能归因于电子器件的使用和供电，电子器件的使用和供电通常导致至少在电子器件的各种电子部件中产生热量，特别是在其导电部件中产生热量。

[0109] 本发明还提供了隔离电子器件的方法。该方法包括：为电子器件供电，使得电子部件具有大于20℃至1000℃的升高的温度。该膜隔离电子部件并且在如上所述的升高温度下表现出明显的抗裂性。由于膜具有优异的介电特性，隔离通常旨在升高温度下隔离热以及在为电子器件供电时隔离电流。

[0110] 实施方案1涉及具有通式(1)的桥联有机硅树脂：

[0111] $(\text{HSiO}_{3/2})_x (\text{RSiO}_{3/2})_y (\text{R}^1\text{SiO}_{3/2})_z (\text{SiO}_{3/2}-\text{X}-\text{SiO}_{3/2})_s$ (1)；

[0112] 其中x和s各自为>0至<1，并且 $0 < y+z < 1$ ，使得 $x+y+z+s=1$ ；R独立地为烷基基团； R^1 独立地为芳基基团；并且X为包含硅亚芳基基团或 $-(\text{CH}_2)_q \text{SiR}^2\text{R}^3 [\text{O}(\text{SiR}^2\text{R}^3\text{O})_n] \text{SiR}^2\text{R}^3 - (\text{CH}_2)_{q'}$ -基团的二价基团，其中n为1至10的整数，每个 R^2 和 R^3 均为独立选择的取代或未取代的烃基基团，并且q和q'各自独立地为选自0或选自1至6的整数。

[0113] 实施方案2涉及根据实施方案1所述的桥联有机硅树脂，其中X具有通式(2)：

[0114] $-(\text{CH}_2)_q - \text{SiR}^2\text{R}^3 - \text{X}' - \text{SiR}^2\text{R}^3 - (\text{CH}_2)_{q'} -$ (2)；

[0115] 其中q和q'各自被独立地选择并如上定义； R^2 和 R^3 被独立地选择并如上定义；X'为包含亚芳基基团的二价连接基团。

[0116] 实施方案3涉及根据实施方案2所述的桥联有机硅树脂，其中X'具有通式(3)：

[0117] $-(\text{C}_{6-k}\text{H}_{4-k}\text{Y}_k) \left(\left(\text{Z} \right)_r (\text{C}_{6-k}\text{H}_{4-k}\text{Y}'_k) \right)_p$ (3)；

[0118] 其中p为选自0或选自1至3的整数；r为0或1；k和每个k'独立地为选自0或选自1至4的整数；Y和每个Y'独立地选自N、O和S；并且每个Z独立地选自O、S、 SiR^4_2 、CO、 CR^4_2 、 SO_2 、 PO_2 和 NR^4 ，其中每个 R^4 独立地为H或者取代或未取代的烃基基团。

[0119] 实施方案4涉及制备根据实施方案1所述的桥联有机硅树脂的方法。根据实施方案4所述的方法包括使初始的有机硅树脂与桥联化合物反应，以得到桥联的有机硅树脂。

[0120] 其中初始有机硅树脂具有式 $(\text{HSiO}_{3/2})_a (\text{RSiO}_{3/2})_b (\text{R}^1\text{SiO}_{3/2})_c$ ，其中a为>0至<1，并且 $0 < b+c < 1$ ，使得 $a+b+c=1$ ；并且

[0121] 其中桥联化合物具有通式(4)：

[0122] $R^5-Z'-R^5$ (4)；

[0123] 其中每个 R^5 独立地为与初始有机硅树脂的硅键合氢原子反应的官能团，并且 Z' 包含亚芳基基团或硅氧烷部分。

[0124] 实施方案5涉及根据实施方案4所述的方法，其中 Z' 具有通式(5)：

[0125] $-SiR^2R^3-X'-SiR^2R^3-$ (5)；

[0126] 其中 R^2 和 R^3 被独立地选择并如上定义；并且

[0127] X' 为具有通式(3)的二价连接基团：

[0128]
$$-(C_{6-k}H_{4-k}Y_k)-\left(\left(Z\right)_r-(C_{6-k}H_{4-k}Y'_k)\right)_p$$
 (3)；

[0129] 其中 p 为选自0或选自1至3的整数， r 为0或1， k 和每个 k' 独立地为选自0或选自1至4的整数， Y 和每个 Y' 独立地选自N、O和S，并且每个 Z 独立地选自O、S、 SiR^4_2 、CO、 CR^4_2 、 SO_2 、 PO_2 和 NR^4 ，其中每个 R^4 独立地为H或者取代或未取代的羟基。

[0130] 实施方案6涉及根据实施方案4或5所述的方法，其中使初始有机硅树脂和桥联化合物反应包括(i)硅氢加成反应；(ii)缩合反应；或(iii) (i)和(ii)的组合。

[0131] 实施方案7涉及根据实施方案4至6中任一项所述的方法，其中初始有机硅树脂和桥联化合物在存在催化剂的情况下反应。

[0132] 实施方案8涉及用桥联的有机硅树脂形成膜的方法。根据实施方案8所述的方法，包括：

[0133] 将桥联有机硅树脂施加到基底上；以及

[0134] 使桥联有机硅树脂在基底上形成膜；

[0135] 其中桥联有机硅树脂是根据实施方案1至3中任一项所述的桥联有机硅树脂。

[0136] 实施方案9涉及根据实施方案8所述的方法，其中施加桥联有机硅树脂包括施加包含桥联有机硅树脂和载体的有机硅组合物。

[0137] 实施方案10涉及根据实施方案8或9所述的方法，其中通过以下方式施加桥联有机硅树脂：i)旋涂；ii)刷涂；iii)滴涂；iv)喷涂；v)浸涂；vi)辊涂；vii)流涂；viii)槽式涂布；ix)凹面涂布；或x) i)至ix)中的任一项的组合。

[0138] 实施方案11涉及根据实施方案9所述的方法，还包括：

[0139] 将有机硅组合物旋涂在基底上，以在基底上形成旋涂层；以及对旋涂层进行退火以在基底上形成膜。

[0140] 实施方案12涉及根据实施方案8至11中任一项所述的方法形成的膜。

[0141] 实施方案13涉及根据实施方案12所述的膜，其具有大于0微米至10微米的厚度。

[0142] 实施方案14涉及根据实施方案12或13所述的膜，其在加热至以下温度时基本上抗裂：i) 100℃至1000℃；ii) 400℃至850℃；或iii) i)和ii)两者。

[0143] 实施方案15涉及电子器件，包括：

[0144] 电子部件；以及

[0145] 邻近电子部件设置的膜；

[0146] 其中膜为根据实施方案12至14中任一项所述的膜。

[0147] 实施方案16涉及根据实施方案15所述的电子器件的用途。

[0148] 实施方案17涉及隔离包括电子部件和邻近电子部件设置的膜的电子器件的方法。根据实施方案17所述的方法,包括:

[0149] 为电子器件供电,使得电子部件具有大于20℃至1000℃的升高的温度;

[0150] 其中膜为根据实施方案12至14中任一项所述的膜;

[0151] 其中膜隔离电子部件并且在升高的温度下表现出明显的抗裂性。

[0152] 应当理解,所附权利要求不限于具体实施方式中描述的专门和特定的化合物、组合物或方法,其可以在落入所附权利要求的范围内的特定实施方案之间变化。就本文为描述各种实施方案的特定特征或方面而依赖的任何马库什组而言,可以从独立于所有其他马库什成员的相应的马库什组的每个成员获得不同、特殊和/或意料之外的结果。马库什组的每个成员可以被单独地和/或组合地依赖,并且为所附权利要求的范围内的具体实施方案提供足够的支持。

[0153] 此外,在描述本发明的各种实施方案中依赖的任何范围和子范围独立地且共同地落入所附权利要求的范围,并且应理解为描述和设想在其中包括全部和/或部分值的所有范围,即使本文未明确写出这样的值。本领域的技术人员容易认识到,列举的范围和子范围充分地描述了本发明的各种实施方案并使它们成为可能,并且这样的范围和子范围可以被进一步描绘成相关的二分之一、三分之一、四分之一、五分之一等。仅作为一个示例,“0.1至0.9”的范围可以被进一步描绘为下三分之一(即0.1至0.3)、中三分之一(即0.4至0.6)和上三分之一(即0.7至0.9),其单独地且共同地在所附权利要求的范围,并且可以被单独地和/或共同地依赖并为所附权利要求的范围内的具体实施方案提供足够的支持。此外,就诸如“至少”、“大于”、“小于”、“不超过”等限定或修饰范围的语言而言,应当理解,此类语言包括子范围和/或上限或下限。作为另一个示例,“至少10”的范围本质上包括至少10至35的子范围、至少10至25的子范围、25至35的子范围等,并且每个子范围可以被单独地和/或共同地依赖并为所附权利要求的范围内的具体实施方案提供足够的支持。最后,在所公开的范围内的独立数值可以被依赖并为所附权利要求的范围内的具体实施方案提供足够的支持。例如,“1至9”的范围包括各个单独的整数诸如3,以及包括小数点(或分数)的单独数诸如4.1,其可以被依赖并为所附权利要求的范围内的具体实施方案提供足够的支持。

[0154] 以下实施例旨在示出本发明,而不应以任何方式看作是对本发明的范围的限制。

[0155] 实施例

[0156] 如下制备根据本发明的桥联有机硅树脂。在制备桥联的有机硅树脂之前,首先制备某些桥联化合物。

[0157] 制备例1:桥联化合物1

[0158] 通过格氏反应制备桥联化合物(桥联化合物1)。具体地讲,将100克的对二溴苯、10克的镁和400克的二乙醚置于烧瓶中以形成混合物。加热混合物以回流,在回流下保持6小时,然后冷却至室温。将56.3克的乙烯基二甲基氯硅烷置于烧瓶中,并且将烧瓶内容物搅拌2小时。使用旋转蒸发器从烧瓶中去除任何挥发性物质,留下浓缩物。然后通过真空蒸馏纯化浓缩物以分离桥联化合物1,其为4-双(乙烯基二甲基甲硅烷基)苯。

[0159] 制备例2:桥联化合物2

[0160] 通过格氏反应制备第二桥联化合物(桥联化合物2)。具体地讲,将100克的二溴苯

氧基、10克的镁和400克的二乙醚在烧瓶中混合以形成混合物。加热混合物以回流，在回流下保持12小时，然后冷却至室温。将40.5克的乙烯基二甲基氯硅烷加入到烧瓶中，并且将烧瓶内容物搅拌2小时。使用旋转蒸发器从烧瓶中去掉任何挥发性物质，留下浓缩物。然后通过真空蒸馏纯化浓缩物以分离桥联化合物2，其为4-双(乙烯基二甲基甲硅烷基)苯氧基苯。

[0161] 实践例1:

[0162] 根据本发明制备桥联的有机硅树脂(桥联的有机硅树脂1)。

[0163] 具体地讲，将100克的初始有机硅树脂($(T_{0.85}^H T_{0.15}^{Ph})$)作为20重量%甲苯溶液(其中Ph表示苯基)、2.0克的桥联化合物1和0.01克的Karstedt的铂催化剂在烧瓶中混合以形成混合物。加热混合物以回流48小时，在回流期间保持搅拌，以形成有机硅树脂混合物。然后将有机硅树脂混合物冷却至60℃，并且将5克的活性炭置于烧瓶中以形成悬浮液。然后过滤悬浮液，并且使用旋转蒸发器将滤液与丙二醇单甲醚醋酸酯(PGMEA)进行溶剂交换，以形成20重量%的桥联有机硅树脂1的PGMEA溶液。桥联的有机硅树脂1具有通式 $(PhSiO_{3/2})_z (HSiO_{3/2})_x (SiO_{3/2} (CH_2)_2 - SiMe_2 - C_6H_4 - SiMe_2 - (CH_2)_2 SiO_{3/2})_s$ ，其中z为0.146，x为0.829，s为0.025，并且Me表示甲基基团。

[0164] 实践例2:

[0165] 根据本发明制备桥联的有机硅树脂(桥联的有机硅树脂2)。

[0166] 具体地讲，将100克的初始有机硅树脂($(T_{0.70}^H T_{0.10}^{Ph} T_{0.20}^{Me})$)作为20重量%甲苯溶液)、2.0克的桥联化合物1和0.01克的Karstedt的铂催化剂在烧瓶中混合以形成混合物。加热混合物以回流48小时，在回流期间保持搅拌，以形成有机硅树脂混合物。然后将有机硅树脂混合物冷却至60℃，并且将5克的活性炭置于烧瓶中以形成悬浮液。然后过滤悬浮液，并且使用旋转蒸发器将滤液与丙二醇单甲醚醋酸酯(PGMEA)进行溶剂交换，以形成20重量%的桥联有机硅树脂2的PGMEA溶液。桥联的有机硅树脂2具有通式 $(PhSiO_{3/2})_z (MeSiO_{3/2})_y (HSiO_{3/2})_x (SiO_{3/2} (CH_2)_2 - SiMe_2 - C_6H_4 - SiMe_2 - (CH_2)_2 SiO_{3/2})_s$ ，其中z为0.097，y为0.195，x为0.683，s为0.025，并且Phenyl表示苯基基团，Me表示甲基基团。

[0167] 实践例3:

[0168] 根据本发明制备桥联的有机硅树脂(桥联的有机硅树脂3)。

[0169] 具体地讲，将100克的初始有机硅树脂($(T_{0.85}^H T_{0.15}^{Ph})$)作为20重量%甲苯溶液)、2.0克的桥联化合物2和0.01克的Karstedt的铂催化剂在烧瓶中混合以形成混合物。加热混合物以回流过夜，在回流期间保持搅拌，以形成有机硅树脂混合物。然后将有机硅树脂混合物冷却至60℃，并且将活性炭置于烧瓶中以形成包含10重量%活性炭的悬浮液。然后过滤悬浮液，并且使用旋转蒸发器将滤液与丙二醇单甲醚醋酸酯(PGMEA)进行溶剂交换，以形成20重量%的桥联有机硅树脂3的PGMEA溶液。桥联的有机硅树脂3具有通式 $(PhSiO_{3/2})_z (HSiO_{3/2})_x (SiO_{3/2} (CH_2)_2 - SiMe_2 - C_6H_4 - O - C_6H_4 - SiMe_2 - (CH_2)_2 SiO_{3/2})_s$ ，其中z为0.147，x为0.834，s为0.019，并且Phenyl表示苯基基团，Me表示甲基基团。

[0170] 实践例4:

[0171] 根据本发明制备桥联的有机硅树脂(桥联的有机硅树脂4)。

[0172] 具体地讲，将100克的初始有机硅树脂($(T_{0.85}^H T_{0.15}^{Ph})$)作为20重量%甲苯溶液)、2克的桥联化合物3(羟基封端的苯甲基有机聚硅氧烷，平均聚合度(DP)为4)和0.2克的4-乙基吗啉在烧瓶中混合以形成混合物。将混合物加热至60℃，并搅拌12小时。将2.0克的乙酸置

于烧瓶中,以得到有机硅树脂混合物。然后用去离子水洗涤有机硅树脂混合物,并且使用旋转蒸发器将该混合物与丙二醇单甲醚醋酸酯(PGMEA)进行溶剂交换,以形成20重量%的桥联有机硅树脂4的PGMEA溶液。桥联的有机硅树脂4具有通式 $(\text{PhSiO}_{3/2})_z (\text{HSiO}_{3/2})_x (\text{SiO}_{3/2} - (\text{SiPhMeO})_n - \text{SiO}_{3/2})_s$, 其中z为0.149,x为0.842,s为0.009,Ph表示苯基基团,并且n为4。

[0173] 实践例5:

[0174] 根据本发明制备桥联的有机硅树脂(桥联的有机硅树脂5)。

[0175] 具体地讲,将100克的初始有机硅树脂($(\text{T}_{0.85}^{\text{H}} \text{T}_{0.15}^{\text{Ph}})$ 作为20重量%甲苯溶液)、2.0克的桥联化合物4(羟基封端的二甲基有机聚硅氧烷,平均聚合度(DP)为4)和0.2克的4-乙基吗啉在烧瓶中混合以形成混合物。将混合物加热至60℃,并搅拌12小时。将2.0克的乙酸置于烧瓶中,以得到有机硅树脂混合物。然后用去离子水洗涤有机硅树脂混合物,并使用旋转蒸发器将该混合物与丙二醇单甲醚醋酸酯(PGMEA)进行溶剂交换,以形成20%重量的桥联的有机硅树脂5的PGMEA溶液。桥联的有机硅树脂5具有通式 $(\text{PhSiO}_{3/2})_z (\text{HSiO}_{3/2})_x (\text{SiO}_{3/2} - (\text{SiMe}_2\text{O})_n - \text{SiO}_{3/2})_s$, 其中z为0.147,x为0.833,s为0.020,Ph表示苯基基团,并且n为4。

[0176] 实践例6:

[0177] 根据本发明制备桥联的有机硅树脂(桥联的有机硅树脂6)。

[0178] 具体地讲,将100克的初始有机硅树脂($(\text{T}_{0.70}^{\text{H}} \text{T}_{0.30}^{\text{Ph}})$ 作为20重量%甲苯溶液)、2.0克的桥联化合物3(羟基封端的甲基苯基有机聚硅氧烷,平均聚合度(DP)为4)和0.2克的4-乙基吗啉在烧瓶中混合以形成混合物。将混合物加热至60℃,并搅拌12小时。将2.0克的乙酸置于烧瓶中,以得到有机硅树脂混合物。然后用去离子水洗涤有机硅树脂混合物,并且使用旋转蒸发器将该混合物与丙二醇单甲醚醋酸酯(PGMEA)进行溶剂交换,以形成20重量%的桥联有机硅树脂4的PGMEA溶液。桥联的有机硅树脂6具有通式 $(\text{PhSiO}_{3/2})_z (\text{HSiO}_{3/2})_x (\text{SiO}_{3/2} - (\text{SiPhMeO})_n - \text{SiO}_{3/2})_s$, 其中z为0.297,x为0.692,s为0.011,Ph并且苯基基团,并且n为4。

[0179] 实践例7:

[0180] 根据本发明制备桥联的有机硅树脂(桥联的有机硅树脂7)。

[0181] 在实践例7中,原位形成初始有机硅树脂。具体地讲,在氮气下将120克的PGMEA、18.5克的苯基三氯硅烷和22.01克的三氯硅烷置于容器中以得到混合物。该容器具有三颈和水夹套。循环水浴用于通过循环水将容器中内容物的温度保持在20℃。用搅拌棒和搅拌板连续搅拌该混合物。1小时后,将200克的PGMEA和10克的水的溶液置于烧瓶中,之后将烧瓶的内容物搅拌一小时以成形。将2克的桥联化合物3(羟基封端的苯甲基有机聚硅氧烷,平均聚合度(DP)为4)置于烧瓶中,在搅拌下保持30分钟,以得到有机硅树脂溶液。将有机硅树脂溶液转移到烧瓶中,并且经由旋转蒸发器在40℃下浓缩至桥联有机硅树脂7的10重量%溶液。将桥联有机硅树脂7的10重量%溶液与40克的乙醇混合,并且再次经由旋转蒸发器汽提,以得到桥联有机硅树脂7的20重量%溶液。将桥联有机硅树脂7的20重量%溶液用另外的PGMEA稀释至桥联有机硅树脂7的10重量%溶液。桥联有机硅树脂7具有通式 $(\text{PhSiO}_{3/2})_z (\text{HSiO}_{3/2})_x (\text{SiO}_{3/2} - (\text{SiMe}_2\text{O})_n - \text{SiO}_{3/2})_s$, 其中z为0.346,x为0.643,s为0.011,Me表示甲基基团,并且n为4。

[0182] 膜涂层及表征

[0183] 实践例1至实践例7中形成的桥联有机硅树脂的PGMEA溶液可以用于在基底上,特别是在晶圆上形成膜。使特定的PGMEA溶液通过0.2毫米(mm) TEFLON™过滤器过滤,然后将其

旋涂到标准单面四英寸抛光低电阻率晶圆或双面抛光傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR) 晶圆上 (通过可从加利福尼亚州科洛纳市的SUSS MicroTec Inc. 商购获得的Karl Suss CT62旋涂机), 以得到旋涂膜。可以基于期望膜厚度来选择PGMEA溶液和其中桥联有机硅树脂的浓度, 以及旋涂机的选定每分钟转数。使用快速热处理 (RTP) 烤箱, 在氮气吹扫下, 在180℃下, 软烘烤旋涂膜60秒, 以得到烘烤的膜。然后在氮气下, 在350℃、450℃、550℃、650℃或800℃下, 对烘烤的膜进行退火60分钟, 以得到膜。退火之后, 将晶圆和膜冷却至室温, 然后使用光学显微镜来检查开裂情况。使用可从内布拉斯加州林肯市的J.A.Woollam Co. 商购获得的J.A.Woollam椭圆偏振仪或轮廓曲线仪来确定膜的厚度。

[0184] 已通过示例性方式对本发明进行了描述, 并且应当理解已经使用的术语旨在具有描述性而不是限制性词语的性质。显然, 按照上面的教导内容, 本发明的许多修改形式和变型形式是可能的。可以按具体地描述之外的方式实施本发明。