

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01815814.5

[51] Int. Cl.

C08G 77/02 (2006.01)

C08G 77/06 (2006.01)

C08L 83/00 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 3 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 1246362C

[22] 申请日 2001.9.18 [21] 申请号 01815814.5

[30] 优先权

[32] 2000. 9. 18 [33] KR [31] 54591/00

[86] 国际申请 PCT/KR2001/001563 2001.9.18

[87] 国际公布 WO2002/022710 英 2002.3.21

[85] 进入国家阶段日期 2003.3.18

[71] 专利权人 LG 化学株式会社

地址 韩国首尔

[72] 发明人 高敏镇 文明善 申东析 姜晶元

南惠映

审查员 俞可嘉

[74] 专利代理机构 北京金信立方知识产权代理有限公司

代理人 吴磊

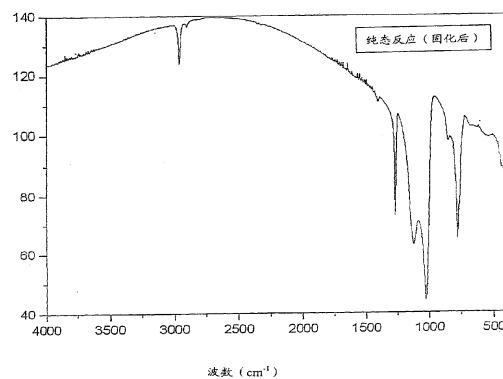
权利要求书 3 页 说明书 13 页 附图 2 页

[54] 发明名称

一种制备有机硅酸盐聚合物的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种具有高密度、高性能的低电介质材料，这种材料是新一代发电装置所必不可少的，如半导体装置。具体地说，本发明提供了一种制备有机硅酸盐聚合物的方法，它包括在没有均化有机溶剂情况下的聚合步骤，在催化剂存在下搅拌有机硅烷化合物和水并使其相互作用，使有机硅烷化合物水解并缩合，这种聚合物具有热稳定性、优良的机械性能和抗龟裂性；一种用于制备低电介质绝缘膜的涂层组合物；一种利用上述的方法制备的有机硅酸盐聚合物制备低电介质绝缘膜的方法，及一种具有利用本发明的方法制备的低电介质绝缘膜的电装置。



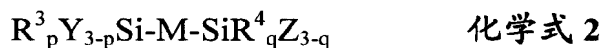
1、一种制备有机硅酸盐聚合物的方法，包括：

a) 聚合步骤，在没有均化有机溶剂的情况下，在催化剂存在下搅拌有机硅烷化合物和水并使其相互作用，使有机硅烷化合物水解并缩合，其中有机硅烷化合物是选自包含由化学式 1 表示的化合物、由化学式 2 表示的化合物、其有机硅烷低聚物，及其混合物的组的一种或多种化合物：



其中可以相同或不同的各个 R^1 和 R^2 均属于非水解性基团，氢，烷基，含氟的烷基，链烯基，或芳基，

X 为一个可水解性基团，卤素，烷氧基或酸基，和 m 与 n 是 0-3 的整数，满足 $0 \leq m+n \leq 3$ ，和



其中可以相同或不同的各个 R^3 和 R^4 ，均属于非水解性基团，氢，烷基，含氟的烷基，链烯基，或芳基，

Y 和 Z 可以相同或不同，均属于水解性基团，卤素，烷氧基，或酸基，

M 是有机桥连接单元，亚烷基或亚苯基，和

p 和 q 是 0-2 的整数。

2、根据权利要求 1 所述的制备有机硅酸盐聚合物的方法，还包括：b) 熟化步骤，加入有机溶剂到 a) 生成的聚合产物中，加热使之熟化。

3、根据权利要求 2 所述的制备有机硅酸盐聚合物的方法，其特征是步骤 b) 的加热温度控制在 15-100℃ 间。

4、根据权利要求 1 所述的制备有机硅酸盐聚合物的方法，其特征是步骤 a) 的温度控制在 0-100℃ 间。

5、根据权利要求1所述的制备有机硅酸盐聚合物的方法，其特征是步骤a)中催化剂的用量是每1mol有机硅烷化合物加入0.001-1mol的催化剂。

6、根据权利要求1所述的制备有机硅酸盐聚合物的方法，其特征是步骤a)中采用的催化剂是酸性催化剂。

5 7、根据权利要求1所述的制备有机硅酸盐聚合物的方法，其特征是步骤a)中制备得到的有机硅酸盐聚合物具有网络式结构。

8、一种用于制备低电介质绝缘膜的涂层组合物，包括：

a) 通过上述权利要求1或权利要求2制备的有机硅酸盐聚合物，和

b) 有机溶剂。

10 9、根据权利要求8所述的涂层组合物，还包括：

c) 添加剂，包含有提高基体粘合性的介质、便于长期保存的稳定剂和表面活性剂中的一种或多种。

10、根据权利要求8所述的涂层组合物，其特征是a)中制备得到的有机硅酸盐聚合物的分子量在500-1,000,000。

15 11、根据权利要求8所述的涂层组合物，其特征是a)中制备得到的有机硅酸盐聚合物具有网络式结构。

12、根据权利要求8所述的涂层组合物，其特征是有机溶剂是脂肪类碳水化合物溶剂、芳香类碳水化合物溶剂、醇类溶剂、醚类溶剂、酯类溶剂和氨基化合物类溶剂中的一种或几种。

20 13、一种制备低电介质绝缘膜的方法，包括：

a) 将按照权利要求1或权利要求2的方法制备的有机硅酸盐聚合物溶解在有机溶剂中，然后将生成的溶液涂敷在基材上制成薄膜；和

b) 烘干薄膜，然后在300-500℃间固化。

14、一种电装置，其特征是具有根据权利要求13中的方法制备的低电
5 介质绝缘膜。

一种制备有机硅酸盐聚合物的方法

技术领域

5 本发明涉及一种具有高密度、高性能的、对于诸如半导体装置等下一代电子装置至关重要的低电介质材料。更具体地说，该发明涉及：一种有机硅酸盐聚合物的制备方法，这种聚合物具有热稳定性、很好的机械性能和抗龟裂性能、和制备低电介质绝缘膜的涂层组合物；以及一种利用上述方法制得的有机硅酸盐聚合物制备低电介质绝缘膜的方法，及包括利用上述方法制备的低电介质绝缘膜的电子设备。

10 背景技术

半导体行业是向着增加设备的复杂性方向发展的，这就要求在集成电路装置如记忆和逻辑芯片中压缩元件的几何尺寸、提高元件的集成性使之具有更高的尺寸密度。这样就导致配线级数的增加和配线节距的降低以增加配线密度。目前领先的逻辑处理器具有 7-8 级的高密度相互连接 (interconnect)，预定在 2005 年左右互连线的宽度要降低到 $0.1\mu\text{m}$ 。

15 随着元件尺寸降低到低于 $0.25\mu\text{m}$ 时，由于阻容 (RC) 耦合造成的传输延迟、串音噪音和能量分散变得显著。较小的连线尺寸增加了金属导线的电阻系数，狭窄的金属导线间距增加了金属导线间的电容。这样，尽管随着表征尺寸的降低设备的转换速度会增加，但互连延迟 (interconnect delay) 成为总的延迟 (total delay) 的主要部分，限制了整个芯片的工作。因此，为制备一种具有高的传输速度的芯片，需要采用一种具备低的电阻值的导体和拥有低的介质常数的电介质材料。此外，采用低电介质材料可以显著地降低能量分散和串音噪音。

20 近来，一些半导体生产商在市场上推出系列试验性产品，采用高电传

导性的铜导线代替传统的铝导线，工作效率提高了 20%甚至更高。最近，出现采用具有低的介电常数的新型材料用于集成连接的趋向。如果集成电路中的连接层之间的电解质膜采用这些材料，其对工作效率的影响效果和采用铜代替铝是相同的。例如，介电材料的介电常数由 4.0 降到大约 2.5 时，IC 的工作速度将提高大约 20%。

用在半导体集成电路装置中的隔层电介质材料主要是二氧化硅，通常是采用化学气相沉淀法（CVD）而形成的，以承受与形成一种电介质的条件相关的各种加工操作。具有最低的介电常数的硅热氧化膜的介电常数在 4.0 上下。通过在化学气相沉淀法（CVD）沉淀制得的无机膜上引入氟原子以降低介电常数的方法已经被尝试过，然而随着氟原子的大量引入，材料的化学和热稳定性能降低，因此介电常数实际上只可以达到 3.5 的范围。氟氧化物仅可以提供一种直接的、暂时的解决方法，寻找新型的介电常数小于 3 的绝缘材料是必要的。

一类可供选择的材料是一些有机聚合物，它们其中一些具有小于 3 的介电常数。众所周知，将氟加入到这种有机物质中可以进一步降低介电常数。然而，大部分有机聚合物不具有用于芯片的半导体绝缘要求的物理化学性能，特别是热稳定性和机械性能（能够经受住 400-450℃的后续线形加工温度）。几乎没有有机聚合物在超过 450℃情况下会保持稳定。它们的玻璃转化温度比较低，这样在高温下弹性会显著下降，它们的线形膨胀系数非常高。在半导体集成电路集成和密封过程中，温度达到 450℃时，材料的低的热稳定性和弹性和高的线形膨胀系数会破坏装置的可靠性。

最近，为了解决有机聚合物的热稳定性，利用溶胶-凝胶工艺生产的有机硅酸盐聚合物得以发展。特别是被建议用作隔层介电材料的有机 SOG（Spin On Glass），其介电常数大约在 2.7-3.3 之间，在隔层介电材料中有机组分的侧链（烷基团如甲基）键接在硅氧烷键的主链上。

到目前为止,已有很多生产有机硅酸盐聚合物比如聚烷基倍半硅氧烷的方法,它们被用于电子部件或半导体元件的保护膜和隔层绝缘膜等。合成有机硅酸盐聚合物通常的方法是在单一的有机溶剂或有机溶剂混合物中水解并缩合硅烷母体。据有关报道,有机硅酸盐聚合物的结构成无序结构、
5 梯形结构、笼形结构和部分笼形结构。特别是聚倍半硅氧烷,其分子结构中每一个硅原子含 1.5 个氧原子,具有高度的笼形或梯形结构,机械性能较差。举例来说,聚甲基倍半硅氧烷具有差的机械性能,除非加工膜非常薄(通常小于 $1\mu\text{m}$) 在加工过程中都会产生裂纹结构。

发明内容

10 因此,该发明是用于解决这些现有技术中的问题。本发明的一个目的是提供一种制备有机硅酸盐聚合物的方法。这种聚合物可形成具有优良的抗龟裂性和机械强度的绝缘薄膜。

该发明的另一目的是:提供一种用于形成低介电常数绝缘膜的涂层组合物,和一种利用上述方法制得的具有热稳定性、抗龟裂性和机械强度的
15 有机硅酸盐聚合物来制备低电介质绝缘膜的方法;以及根据上述方法制备的、包括用于金属线隔层的上述低电介质绝缘膜的电设备。

为了实现上述目的,本发明提供了制备有机硅酸盐聚合物的方法,包括:

a) 聚合步骤,在没有均化有机溶剂的情况下,在催化剂存在下搅拌有机硅烷化合物和水并使其相互作用,使有机硅烷化合物水解并缩合。该方
20 法制得的有机硅酸盐聚合物具有很高的未预料到的网络结构度。

该方法还可包括:

b) 熟化步骤, 将有机溶剂加入到步骤 a) 中获得的聚合产物中, 加热使之熟化。

该发明也提供了一种用于形成低电介质绝缘膜的涂层组合物, 包括: a) 上述方法制备的有机硅酸盐聚合物; 和

5 b) 有机溶剂。

该涂层组合物还可包括:

c) 一种或多种添加剂, 其组分包括: 提高基材粘合性的介质、便于长期保存的稳定剂和表面活性剂。

该发明进一步提供了一种制备低电介质绝缘膜的工艺, 包括下列步骤:

10 a) 将上述方法制备的有机硅酸盐聚合物溶解在有机溶剂中, 然后将生成的溶液涂附在基材上制成薄膜; 和

b) 烘干薄膜, 然后在 300-500℃ 间固化。

本发明最后还提供了一种含有按上述方法制得的低电介质绝缘膜的设备。

15 附图说明

图 1 是实施例 2 中制备的膜的傅立叶变换红外光谱 (FTIR);

图 2 是对比实施例 2 中制备的膜的傅立叶变换红外光谱 (FTIR)。

具体实施方式

现在对本发明进行详细的说明。

20 该发明制备有机硅酸盐聚合物的方法包括在没有有机溶剂情况下, 通过混合有机硅氧烷化合物和水, 使其直接水解并经过缩合反应这一步骤。

本发明提供了一种制备有机硅酸盐聚合物的方法, 和一种低电解质树

脂组合物，它可以用作为（例如）能够形成均匀的电介质膜的树脂组合物。依照本发明制备的熟化膜（as-cured films）的机械强度同以前已有的具有高的笼形和/或梯形结构度的有机硅酸盐聚合物熟化膜（as-cured films）相比有所提高。

5 本发明提供的制备有机硅酸盐聚合物的方法包括直接水解和缩合反应步骤（纯态反应（neat reaction）），在没有均化有机溶剂的情况下将有机硅烷化合物和水进行混合并使之相互作用以使有机硅烷化合物发生水解和缩合，从而使有机硅酸盐聚合物达到一个特定的分子量。向由纯态反应（neat reaction）制备的有机硅酸盐聚合物中加入一种均化溶剂使反应终
10 止或使其继续反应，以达到理想的分子量。

此外，本发明的方法中包括了所有在没有有机溶剂的情况下的直接水解和缩合反应的方法，也即这种有机硅酸盐聚合物的组合物可由包括下列（1）-（4）的方法制备：

 （1）将一定量的有机硅烷化合物和催化剂连续或间断地加入到水中，
15 使混合物发生水解和缩合反应，经过特定的反应时间后，将混合液加入到一种有机溶剂中，降低反应温度终止反应，得到有机硅酸盐聚合物；

 （2）将一定量的水和催化剂连续或间断地加入到有机硅烷化合物中，使混合物发生水解和缩合反应，经过特定的反应时间后，将混合液加入到一种有机溶剂中，降低反应温度终止反应，得到有机硅酸盐聚合物；

20 （3）将一定量的水和催化剂连续或间断地加入到有机硅烷化合物中，使混合物发生水解和缩合反应，经过特定的反应时间后，向混合液中选择加入一定量的水、硅烷化合物或催化剂中的至少一种，反应特定时间后，降低反应温度，得到有机硅酸盐聚合物；和

 （4）在有机溶剂存在下将一定量的有机硅烷化合物、水和催化剂混合
25 使之相互作用，从而水解并缩合混合物，得到一种有机硅酸盐聚合物，将

得到的有机硅酸盐聚合物同(1)-(3)方法中制得的有机硅酸盐聚合物以一定量进行混合。

用于上述制备有机硅酸盐聚合物的方法中的有机硅烷化合物包括含有硅、碳、氧和氢元素的有机硅烷单体和可由它们制备的硅烷单体低聚物，但并不限于这些。制备有机硅酸盐聚合物时硅烷单体或低聚物可以单独使用，也可以按照一定比率混合使用。优选的是，挑选的硅烷化合物满足化学式1, 2时，可以单独或按照一定比率混合用于制备有机硅酸盐聚合物。

化学结构式 1

$R^1_m R^2_n SiX_{4-m-n}$ (这里每一 R^1 和 R^2 可以相同或不同，都属于非水解性基团， X 是一个可水解性基团， m 和 n 是 0-3 间的整数，满足 $0 \leq m+n \leq 3$)。

化学结构式 2

$R^3_p Y_{3-p} Si-M-SiR^4_q Z_{3-q}$ (这里每一 R^3 和 R^4 可以相同或不同，均属于非水解性基团， Y 和 Z 可以相同或不同，均属于水解性基团， p 和 q 是 0-2 间的整数)。

在化学式 1 中， R^1 和 R^2 可以是氢；烷基如甲基、乙基、丙基、丁基或其它；含氟元素的烷基团如三氟甲基、三氟丙基或其它；链烯基如乙烯基、烯丙基或其它；芳基如苯基。烷基团可以是线形或带支链的。 X 可以是可水解性基团；卤素如氯；烷氧基如甲氧基、乙氧基或丙氧基；酸基如乙氧基。尽管对官能团 R^1 、 R^2 和 X 没有特别的限制，最理想的是 R^1 、 R^2 为氢、烷基或苯基， X 为烷氧基。满足化学式 1 的化合物如：四烷氧基硅烷、单烷基三烷氧基硅烷、二烷基二烷氧基硅烷、三烷基单烷氧基硅烷、三烷氧基硅烷、二烷氧基硅烷、单烷基二烷氧基硅烷及其混合物。

在化学式 2 中， R^3 和 R^4 可以是氢；烷基如甲基、乙基、丙基、丁基或其它；含氟元素的烷基团如三氟甲基、三氟丙基或其它；链烯基如乙烯基、烯丙基或其它；芳基如苯基。 Y 和 Z 可以是可水解性基团；卤素如氯；烷

氧基如甲氧基、乙氧基或丙氧基；酸基如乙氧基。尽管对官能团 R^3 、 R^4 、Y 和 Z 没有特别的限制，最理想的是 R^3 和 R^4 为氢、烷基或苯基，Y 和 Z 为烷氧基。有机桥连接单元 M 可以是亚烷基或亚苯基，最理想的是亚甲基，乙烯基，丙烷基或亚苯基，或上述基团的混合物。

5 用于水解和缩合或膜的涂附的溶剂中含有一种介质或多种介质混合物，这些介质可以溶解满足化学式 1, 2 的组分形成均匀的混合溶液。本发明中使用的溶剂包括：脂肪族的碳水化合物溶剂，如正戊烷，异戊烷，正己烷，异己烷，环己烷等；芳香类碳水化合物溶剂，如苯，甲苯，二甲苯，烷基苯和萘等；醇类溶剂，如甲醇，乙醇，正丙醇，异丙醇，正丁醇，异
10 丁醇，环己醇，甲基环己醇等；醚类溶剂，如四氢呋喃，2-二甲基二氧杂环己烷，乙二醇单甲醚，乙二醇单乙醚，乙二醇二甲醚，乙二醇二乙醚，丙二醇单甲醚，丙二醇单乙醚等；酯类溶剂，如甲酸乙酯，乙酸甲酯，乳酸乙酯，碳酸二乙酯，碳酸乙酯，乙酸乙二醇单甲酯，乙酸丙二醇单乙酯，乙二醇二乙酸酯等；氨基化合物类溶剂，如 N-甲基吡咯啉，甲酰胺，N-甲
15 基甲酰胺，N，N-二甲基甲酰胺，N-乙基甲酰胺，N，N-二乙基甲酰胺，N-甲基乙酰胺，N-乙基乙酰胺等。

反应结束后完全清除用于水解和缩合过程中的溶剂，得到油状或粉末状的有机硅酸盐聚合物。上述聚合物可以溶解在成膜溶剂中被继续加工，或直接将用于水解和缩合过程中的溶剂用于成膜。

20 用于硅烷化合物的水解和缩合反应过程中的催化剂可以是酸或碱。尽管在有溶剂的情况下，酸或碱都可以作为催化剂用于硅烷的水解和缩合反应过程，但使用酸作为催化剂用于直接水解和缩合反应（纯态反应（neat reaction））更有助于控制反应速率。可用于本发明中的催化剂包括：无机酸，如盐酸，氢氟酸，硝酸，硫酸，磷酸等；有机酸，如蚁酸，乙酸，丙
25 酸，丁酸，戊酸，草酸，马来酸，丙二酸，丁酸，磺酸，邻苯二甲酸，糠

酸，柠檬酸，酒石酸等；无机碱，如氨水，氢氧化钠，氢氧化钾，氢氧化钙等；有机碱，如嘧啶，哌嗪，哌啶，胆碱，二甲胺，二乙胺，三乙胺，一甲胺，二乙醇胺，三乙醇胺，一甲基二乙醇胺，二甲基一乙醇胺等。其它的催化剂如金属螯合化合物和盐催化剂也可以在本发明中使用。按照化学结构式 1, 2 的 1 摩尔量总的硅烷化合物计算，催化剂的用量一般在 0.001-1 摩尔，0.5 摩尔或更少为最佳。

当反应产物达到理想的分子量时，对反应温度没有特别的限制。为控制水解后的产物分子量，反应温度最好不超过使用的有机溶剂的沸点，控制在 0-100℃之间。该发明中对水解和缩合过程的反应时间也没有特别的限制，当产物达到一个规定的分子量时反应即可终止。最终产物的理想分子量以重均分子量表示应在 500-1,000,000 之间。如果化学式 1 的水解缩合物或者化学式 1 和 2 的混合物的分子量小于 500，很难形成均匀的涂附膜，如果产物的分子量大于 1,000,000，缩合后的聚合物会变得不溶。

此外，对于熟化步骤，通过将有机溶剂加到有机硅酸盐聚合物上，加热熟化来进行，其温度优选的是控制在 15-100℃之间。

本发明提供了一种用于制备绝缘膜的涂层组合物，该组合物是将上述方法中制备的有机硅酸盐聚合物溶解在有机溶剂中而得到。如果需要，在成膜前可以向组合物中加入一些添加剂，如基体粘合剂，便于长期保存的稳定剂及便于均匀成膜的表面活性剂，添加剂的加入量以不影响本发明的效果为限。

该发明中采用的在基体上涂附成膜工艺是将含有溶剂的发明组合物涂附在基体上，然后加热，蒸发掉溶剂。现在将树脂组合物涂附到基体上的方法有旋转涂附，浸泡涂附，喷射涂附，流动涂附，屏蔽印刷等。涂附方法可以根据被涂附的基体的形状、成膜厚度等合理选择。当本发明组合物被用于半导体装置的隔层电介质膜时，由于膜的厚度平面分布是均匀的，

选用旋转涂附更为适宜。溶液中的固体组分浓度，即化学结构式 1, 2 的树脂组合物的总和，可以从溶液理想粘度或涂附膜的厚度方面，在固体组分在可以溶解的范围内选取。

5 为形成涂附膜，涂附后需要进行固化，以蒸发掉溶剂并使部分水解共缩合的源自化学式 1, 2 的树脂混合物进一步交联。加热可以作为单步骤过程或逐步过程来进行。为充分固化部分水解的共缩合的化学式 1 和 2 的树脂混合物，确保聚合物中不存在未反应的硅氧烷基甲硅烷基团或硅烷醇基团，最终固化温度应确定在 300-500℃之间，最好在 400-500℃之间。未反应的硅氧烷基甲硅烷基团或硅烷醇基团会增加涂附膜的介电常数，它们还可以是吸收水分位置，导致由水引起的介电常数的增加。因此，在涂附膜中最好不要存在上述基团。

上述工艺制得的涂层组分可以用于任何基材上，如金属或瓷器制品，但最主要是应用在电子设备的电子基体上，包括：集成电路装置（IC）如记忆 IC，逻辑 IC，或 MMIC（单片集成微波 IC）；混合集成电路装置；光学装置，如灯发光二极管或电荷耦合装置；显示装置，如液晶显示装置等。

通过本发明制备的涂附膜被用于缓冲器涂附膜，钝化膜或电子装置的隔层介电膜。该涂附膜可以实现很好的性能，例如：凭借其优良的电学性能如低的介电常数和高的介电强度可以降低装置的信号传输迟延时间，也可以凭借其优良的机械性能实现良好的可靠性。

20 通过上述发明制备的有机硅酸盐聚合物作为矩阵树脂组合物可以被用于制备多孔电介质膜。举例来说，将由本发明中制备的有机硅酸盐聚合物和热稳定性较差的聚合物或有机小分子组成的混合物旋转涂附，经加热固化使其玻璃化，并分解不稳定的聚合物或小分子。

25 现在，列举如下实施例对本发明进行说明，用来举例的详细制备方法是对上述工艺的更详细地描述，这些示例仅限于列举说明的目的，不应被

用来限制权利要求中技术范围。

实施例 1

将 0.67ml 蒸馏水和 0.80ml 2N 的盐酸混合，随后加入 7.6ml 甲基三甲氧基硅烷到混合液中。将上述混合液加入到反应器中，保持温度在 5℃，
5 反应 2 小时。随后温度提高到室温进一步反应 2 小时。反应后的溶液用甲苯溶剂稀释，并用水洗 3-4 次直至中性。向得到的有机层中加入硫酸镁完全吸收掉剩余的水分，然后将其放入真空烤箱加热除去溶剂得到固相产物。

(绝缘膜的制备)

将 300mg 上述粉末产物溶解在甲基异丁基酮中，总的溶液重量为 1.5g
10 。将得到的溶液过滤除去杂质，然后将其旋转涂附得到薄膜。在氮氛下烘干、固化得到绝缘膜。

实施例 2

将 3.5ml 蒸馏水和 0.60ml 5N 的盐酸混合，然后在氮氛下将 12.82ml 甲基三甲氧基硅烷和 1.37ml 二甲基二甲氧基硅烷缓慢加入混合物中。将上述
15 混合液加入到反应器中，保持温度大约在 5℃，反应 2 小时。随后温度提高到室温进一步反应 2 小时。将 15ml 四氢呋喃溶剂加入到混合物中，缓慢升高温度，继续反应 4 小时后，回流冷却。用醚类溶剂稀释反应后产物，再用水洗 3-4 次直至中性。向得到的有机层中加入硫酸镁完全吸收掉剩余的水分，然后将其放入真空烤箱加热除去溶剂得到固相产物。

(绝缘膜的制备)

绝缘膜的制备方法同实施例 1 中的相同。

实施例 3

将 1.2ml 蒸馏水和 0.7ml 2N 盐酸混合，随后在氮氛下加入 6ml 甲基三甲氧基硅烷和 1.06ml 二(三甲氧基甲硅烷基)乙烷缓慢加入混合物中。将
25 上述混合液加入到反应器中，保持温度大约在 5℃，反应 2 小时。随后温

度提高到室温进一步反应 2 小时。将 15ml 四氢呋喃溶剂加入到混合物中，缓慢升高温度，继续反应 4 小时后，回流冷却。用醚类溶剂稀释反应后产物，再用水洗 3-4 次直至中性。向得到的有机层中加入硫酸镁完全吸收掉剩余的水分，然后将其放入真空烤箱加热除去溶剂得到固相产物。

5 **(绝缘膜的制备)**

绝缘膜的制备方法同实施例 1 中的相同。

实施例 4

10 将 4.05ml 蒸馏水和 0.80ml 12N 盐酸混合，然后在氮氛下将 7.6ml 甲基三甲氧基硅烷缓慢加入混合物中。将上述混合液加入到反应器中，保持温度大约在 5℃，反应 2 小时。将 10ml 四氢呋喃溶剂加入到混合物中，缓慢升高温度，继续反应 4 小时，回流冷却。用甲苯溶剂稀释反应后产物，再用水洗 3-4 次直至中性。向得到的有机层中加入硫酸镁完全吸收掉剩余的水分，然后将其放入真空烤箱加热除去溶剂得到固相产物。

(绝缘膜的制备)

15 绝缘膜的制备方法同实施例 1 中的相同。

对比实施例 1

20 将 7.6ml 甲基三甲氧基硅烷、0.67ml 蒸馏水和 10ml 四氢呋喃溶剂混合，然后在氮氛下将 0.80ml 12N 盐酸缓慢加入到混合物中。在室温下反应 30 分钟，随后缓慢升高温度，继续反应一整夜，回流冷却。反应完全后，溶液温度降到室温，用甲苯溶剂稀释反应后产物，再用水洗 3-4 次直至中性。向得到的有机层中加入硫酸镁完全吸收掉剩余的水分，然后将其放入真空烤箱加热除去溶剂得到固相产物。

(绝缘膜的制备)

绝缘膜的制备方法同实施例 1 中的相同。

25 **对比实施例 2**

将 12.8ml 甲基三甲氧基硅烷、1.37ml 二甲基二甲氧基硅烷、3.5ml 蒸馏水和 20ml 四氢呋喃溶剂混合,然后在氮氛下将 0.6ml 5N 盐酸缓慢加入到混合物中。在室温下反应 30 分钟,随后缓慢升高温度,继续反应一整夜,回流冷却。反应完全后,溶液温度降到室温,用甲苯溶剂稀释反应后产物,再用水洗 3-4 次直至中性。向得到的有机层中加入硫酸镁完全吸收掉剩余的水分,然后将其放入真空烤箱加热除去溶剂得到固相产物。

(绝缘膜的制备)

绝缘膜的制备方法同实施例 1 中的相同。

对比实施例 3

将 6ml 甲基三甲氧基硅烷、1.06ml 二(三甲氧基甲硅烷基)乙烷和 15ml 四氢呋喃溶剂混合,然后在氮氛下将 1.2ml 蒸馏水和 0.7ml 2N 盐酸缓慢加入到混合物中。在室温下反应 30 分钟,随后缓慢升高温度,继续反应一整夜,回流冷却。反应完全后,溶液温度降到室温,用甲苯溶剂稀释反应后产物,再用水洗 3-4 次直至中性。向得到的有机层中加入硫酸镁完全吸收掉剩余的水分,然后将其放入真空烤箱加热除去溶剂得到固相产物。

(绝缘膜的制备)

绝缘膜的制备方法同实施例 1 中的相同。

对比实施例 4

将 7.6ml 甲基三甲氧基硅烷、4.05ml 蒸馏水和 10ml 四氢呋喃溶剂混合,然后将 0.80ml 2N 盐酸缓慢加入到混合物中。在室温下反应 30 分钟,随后缓慢升高温度,继续反应一整夜,回流冷却。反应完全后,溶液温度降到室温,用甲苯溶剂稀释反应后产物,再用水洗 3-4 次直至中性。向得到的有机层中加入硫酸镁完全吸收掉剩余的水分,然后将其放入真空烤箱加热除去溶剂得到固相产物。

(绝缘膜的制备)

绝缘膜的制备方法同实施例 1 中的相同。

薄膜的形成和性能评价

在实施例 1-4 和对比实施例 1-4 制备的有机硅酸盐聚合物被加工成薄膜，通过表 1 可以评价上述工艺制备的薄膜的性能。

5 聚合物分子量（重均 Mw）是通过凝胶渗透色谱法（GPC）以聚苯乙烯分子量为标准得到的相对分子量值。薄膜的机械性能的特征是通过将聚合物旋转涂附在 2×2 英寸的硅晶片上，在氮气、420℃条件下固化 1 小时后，进行测量得到的。硬度和模数是通过 Hysitron 公司制造的 TriboIndenter 仪器进行测量的。抗龟裂性是通过观察在上述同样条件下制备 1 μm 厚度的膜时是否有裂纹产生表征。

10

表 1

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	对比实 施例 1	对比实 施例 2	对比实 施例 3	对比实 施例 4
Mw	18300	6500	9000	9100	8500	4200	26000	11000
模数	4.89	3.41	5.52	3.95	1.95	2.03	3.99	2.31
硬度	0.76	0.48	0.87	0.64	0.25	0.17	0.62	0.32
抗 龟 裂 性 (1 μm)	无裂纹	无裂纹	无裂纹	无裂纹	有裂纹	有裂纹	有裂纹	有裂纹

上述表 1 表明根据本发明制备的有机硅酸盐聚合物绝缘膜提高了机械强度。

15 图 1, 2 表明在 1000cm⁻¹-1200cm⁻¹ 范围内有两个峰值，根据吸光率可以确定为硅氧烷（Si-O-Si）“伸张”。图 1 显示的实施例 2 中制得膜的傅立叶变换红外光谱，在约 1030 cm⁻¹ 处存在更强的吸光率值，可以确定实施例 2 中制备膜的结构中存在比对比实施例 2 更高级别的长链网络的 Si-O-Si 结构。在另外的实施例中也存在类似的结果。

20 所以，依据本发明制备的有机硅酸盐聚合物绝缘膜具有优良的机械性能和抗龟裂性。

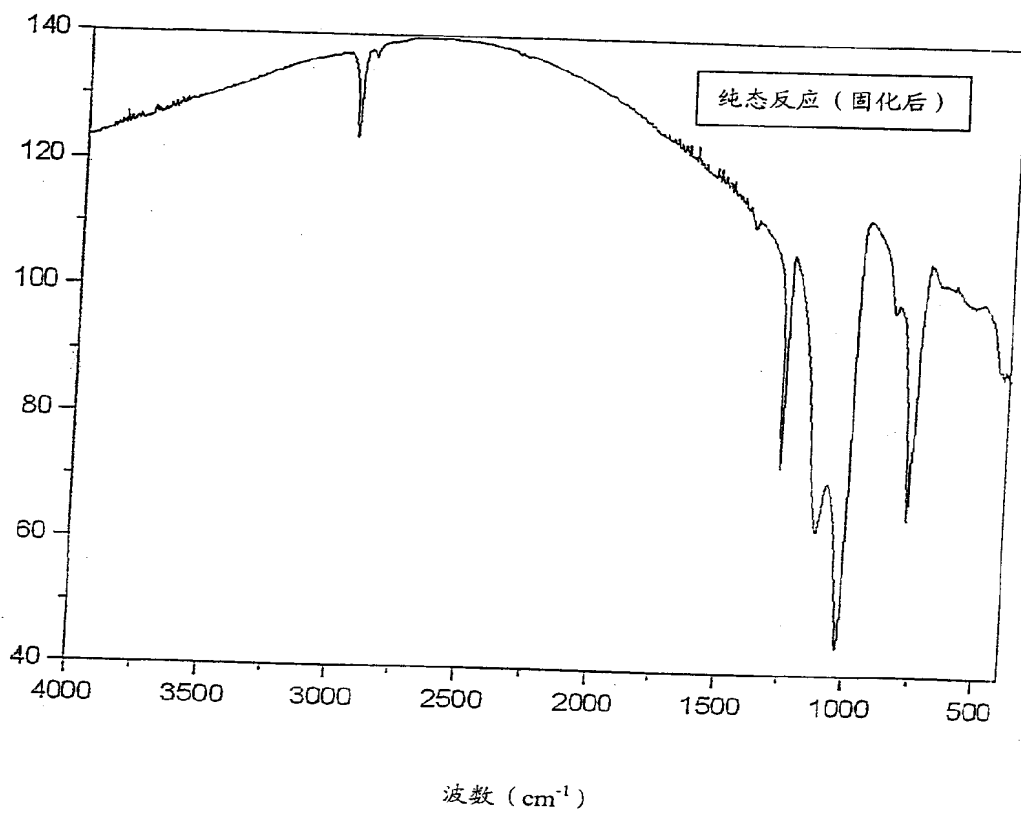


图 1

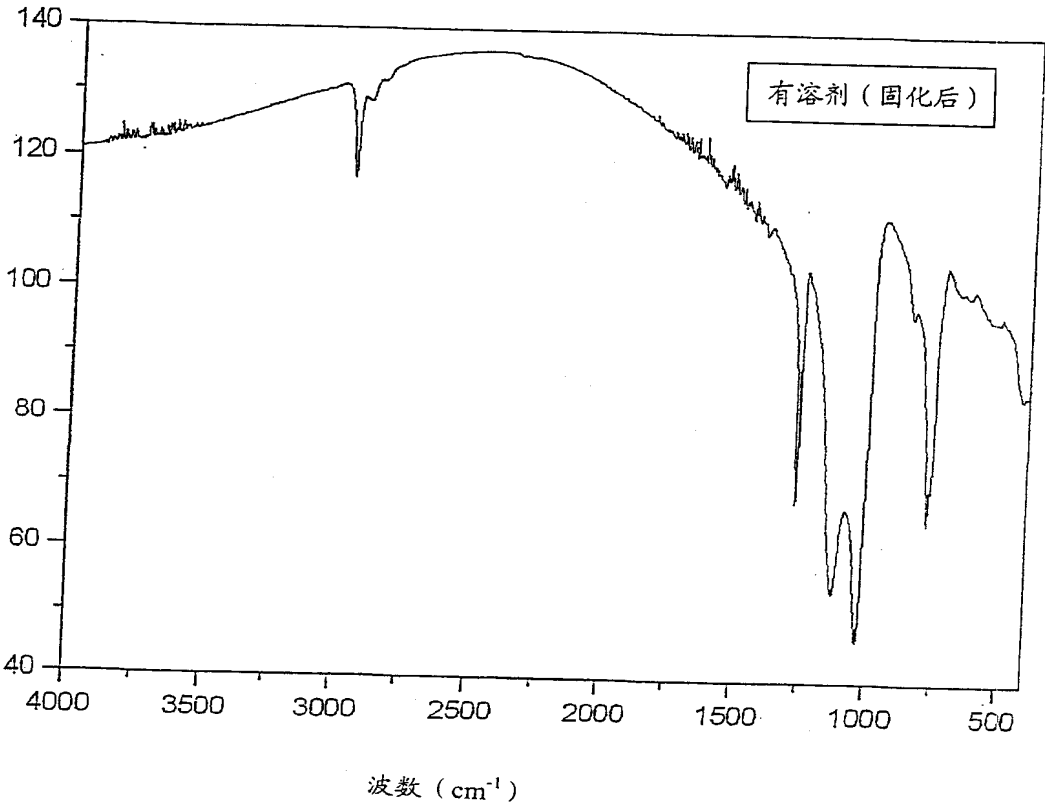


图 2