

公 告 本

申請日期	91.7.26
案 號	91116734
類 別	CO8L83/OK

A4
C4

593548

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		
新 型		
一、發明名稱	中 文	矽氧烷樹脂
	英 文	SILOXANE RESINS
二、發明人	姓 名	1. 羅諾 保羅 巴斯佛 RONALD PAUL BOISVERT 2. 杜安 雷 布傑斯基 DUANE RAY BUJALSKI
	國 籍	1. 2. 均美國 U.S.A.
	住、居所	1. 美國密西根州密蘭市華克維區路2769號 2769 WASKEVICH LANE, MIDLAND, MICHIGAN 48642, U.S.A. 2. 美國密西根州奧伯恩市西華麗大道211號 211 WEST GRANT AVENUE, AUBURN, MICHIGAN 48611, U.S.A.
三、申請人	姓 名 (名稱)	美商道康寧公司 DOW CORNING CORPORATION
	國 籍	美國 U.S.A.
	住、居所 (事務所)	美國密西根州密蘭市西薩爾茲堡路2200號第994號郵政信號 2200 WEST SALZBURG ROAD, P. O. BOX 994, MIDLAND, MICHIGAN 48686-0994, U.S.A.
	代 表 人 名 姓 名	羅傑 哥布洛吉 ROGER GOBROGGE

申請日期	
案 號	
類 別	

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書 新 型		
一、發明 新 名稱	中 文	
	英 文	
二、發明 新 人	姓 名	3. 凱 蘇 KAI SU
	國 籍	3. 中國 PEOPLE'S REPUBLIC OF CHINA
	住、居所	3. 美國密西根州密蘭市傅樂路3705號 3705 FULLER DRIVE, MIDLAND, MICHIGAN 48642, U.S.A.
三、申請人	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 名 姓	

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6

B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，有 無主張優先權
 美國 2001年07月26日 09/915,902 有 無主張優先權

有關微生物已寄存於：

寄存日期：

，寄存號碼：

 裝
 訂
 線

五、發明說明(1)

發明領域

本發明係關於包括 $R^1SiO_{3/2}$ 矽氧烷單元及 $(R^2O)_bSiO_{(4-b)/2}$ 矽氧烷單元之矽氧烷樹脂組合物，其中之 R^1 係獨立選自包含具有1至5個碳原子之烷基； R^2 係獨立選自包含具有3至30個碳原子之支鏈烷基及具有3至30個碳原子之經取代支鏈烷基， b 為1至3。本發明尚關於不可溶多孔性樹脂及由矽氧烷樹脂組合物製備之不可溶多孔性塗料。

發明背景

半導體裝置通常具有依或多種可用於電耦合單獨之電路元件，形成積體電路(IC)之圖案化連接層之陣列。連接層一般係以絕緣或介電塗料分離。先前，使用化學針器沈基(CVD)或電漿蝕刻技術(PECVD)形成之氧化矽為該介電塗料最通用之材料。然而，當電路元件及該元件間之空間下降時，該氧化矽塗料之相對高介電常數(亦即約4)並不適於提供適當之電絕緣。

為獲得比氧化矽低之介電常數，發現可使用以矽氧化為主之樹脂形成之介電塗料。該塗料之實例為如Collins等人之美國專利第3,615,272號及Haluska等人之美國專利第4,756,977號中所述般，由氫矽倍半氧烷樹脂形成者。雖然該塗料可提供比CVD或PECVD氧化矽塗料低之介電常數，亦可提供其他效益，如提昇之間隙充填及表面平整性，但通常該塗料之介電常數均限制在約3或更大。

已知絕緣塗料之介電常數為低電力消耗、串訊、及訊號延遲之IC所需之重要因數。當IC尺寸持續縮小時，該因數

五、發明說明 (2)

之重要性增加。因此，期望可對電絕緣塗料提供介電常數低於3之以矽氧烷為主之樹脂材料及製造該材料之方法。另外，希望可對塗料提供高龜裂抗性之以矽氧烷為主之樹脂及製造該樹脂之方法。而且，對該以矽氧烷為主之樹脂希望可以以標準製程技術獲得塗料，如旋轉塗佈。已知固態塗料之介電常數隨著塗料材料密度下降而下降。多孔性塗料之密度一般比相對應之固態塗料低。

Haluska 之美國專利第 5,446,088 號敘述一種使式 HSi(OR)_3 及 Si(OR)_4 之矽烷共水解，形成塗料形成中所用共水解物之方法。R 基為含 1-20 個碳原子之有機基，當其經過氧原子與矽鍵結時，形成可水解之取代基。最佳之可水解基為甲氧基及乙氧基。以水水解係在含酸化氧之極性溶劑中進行。溶劑中之共水解物塗佈於基材上，溶劑蒸發且將塗料加熱至 50 至 1000 °C，將塗料轉化成氧化矽。Haluska 並未揭示具有分支烷氧基之矽烷。

Chung 等人之美國專利第 6,231,989 號敘述一種由氫矽倍半氧烷樹脂形成多孔性塗料之方法。多孔網路係藉由以包括氫矽倍半氧烷樹脂及溶劑之溶液，以沈積後至少 5 體積%之溶劑留在塗料中之方式，將塗料沈積在基材上。接著使塗料暴露於包括鹼性觸媒及水之環境中；溶劑自塗料蒸發形成介電常數在 1.5 至 2.4 間之多孔性網路。

Smith 等人之 WO 98/49721 號敘述一種在基材上形成奈米孔隙介電塗料之方法。該方法包括之步驟為使烷氧基矽烷與溶劑組合物及視情況之水摻合；將混合物沈積在基材上，

五、發明說明 (3)

同時使至少一部分溶劑蒸發；將基材置於密閉室中，且對室抽真空使壓力低於大氣壓；在壓力低於大氣壓下將基材暴露於水蒸氣中，接著使基材暴露於鹼蒸氣中。

Mikoshiba 等人之美國專利第 6,022,814 號敘述一種由氫及具有有機取代基，且在 250°C 至樹脂玻璃轉移點間之溫度下移除之以甲基矽氧烷為主之樹脂，在基材上形成氧化矽膜之方法。紀錄之氧化矽膜性質包含密度為 0.8 至 1.4 g/cm³，平均孔隙直徑為 1 至 3 奈米，表面積為 600 至 1500 m²/g，且介電常數為 2.0 至 3.0。揭示之可在 250°C 或更高溫下氧化所用之有機取代基包含經取代及未經取代之烷基或烷氧基，列舉者為 3,3,3-三氟丙基、鄰-苯乙基、第三丁基、2-氟基乙基、苄基、及乙烯基。

Mikoshiba 等人 J. Mat. Chem., 1999, 9, 591-598 提出在甲基矽倍半氧烷中製造埃大小孔隙，以降低塗料之密度及介電常數之方法。將帶有甲基(三矽氧基矽烷基)單元及烷基(三矽氧基矽烷基)單元之共聚物旋轉塗佈在基材上，且在 250°C 加熱，獲得硬質矽氧烷基質。接著使塗料在 450°C 至 500°C 下加熱，以移除對熱不穩定之基，且留下相當於取代基大小之孔洞，其介電常數約為 2.3。可使用三氟丙基、氟乙基、苯基乙基及丙基當作對熱不穩定之取代基。

Ito 等人之日本公開專利(HEI)5-333553 號敘述在質子受體存在下，藉由使二乙烯氧基二(第三丁氧基)矽烷水解製備含烷氧基及矽烷醇官能性之矽氧烷樹脂。樹脂係在光酸存在下，以後續之熱處理硬化，形成似 SiO₂ 之塗料，且可用作

五、發明說明 (4)

IC製造之光阻劑材料。

如今發現將 R^2 為具有3至30個碳原子之烷基之支鏈烷基($SiOR^2$)加於矽氧烷數之中，可獲得許多優點，如改良之儲存安定性、增加硬化樹脂之模數以及孔隙度，同時可使介電常數維持在2.1至3.0之間。因此本發明之一目的係提供一種具有改良儲存安定性之矽氧烷組合物。本發明另一目的亦提供製造矽氧烷樹脂之方法，以及使此等樹脂硬化製造介電常數在2.1至3.0，孔隙度為2至40體積%，且模數為1.9至20 Gpa之不可溶多孔性塗料之方法。此等不可溶多孔性塗料之優點為可使用一般薄膜加工形成。

發明概要

本發明係關於包括 $R^1SiO_{3/2}$ 矽氧烷單元及 $(R^2O)_bSiO_{(4-b)/2}$ 矽氧烷單元之矽氧烷樹脂組合物，其中 R^1 為具有1至5個碳原子之烷基； R^2 為各選自具3至30個碳原子之分支烷基之群組具有3至30個碳之支鏈烷基， b 為1至3。矽氧烷樹脂中 $R^1SiO_{3/2}$ 單元對 $(R^2O)_bSiO_{(4-b)/2}$ 單元之平均莫耳比為1:99至99:1。 $R^1SiO_{3/2}$ 單元及 $(R^2O)_bSiO_{(4-b)/2}$ 單元之總合為樹脂組合物中全部矽氧烷單元之至少50%。

本發明亦關於藉由使式 $R^1SiO_{3/2}$ (其中之 R^1 係獨立選自包含具有1至5個碳原子之烷基)之矽烷或矽烷混合物與式 $(R^2O)_cSiO_{(4-c)}$ (其中 R^2 係獨立選自包含具有3至30個碳原子之分支烷基及具有3至30個碳原子之經取代支鏈烷基之基， c 為1至3，且 X 為可水解基或羥基)之矽烷或矽烷混合物反應製備矽氧烷樹脂之方法。

五、發明說明 (5)

本發明尚關於一種形成不可溶多孔性樹脂之方法以及在基材上形成不可溶多孔性塗層之方法。該不可溶多孔性塗層之介電常數為2.1至3.0。不可溶多孔性樹脂及不可溶多孔性塗層之孔隙度為2至40體積%。不可溶多孔性塗層之模數在1.9至20 Gpa之間。

發明詳細敘述

矽氧烷樹脂組合物包括 $R^1SiO_{3/2}$ 矽氧烷單元及 $(R^2O)_bSiO_{(4-b)/2}$ 矽氧烷單元，其中 R^1 為具有1至5個碳原子之烷基； R^2 係獨立選自包含具有3至30個碳原子之分支烷基及具有3至30個碳原子之分支經取代烷基之基， b 為1至3。矽氧烷樹脂中 $R^1SiO_{3/2}$ 單元對 $(R^2O)_bSiO_{(4-b)/2}$ 單元之莫耳比為1:99至99:1。 $R^1SiO_{3/2}$ 單元及 $(R^2O)_bSiO_{(4-b)/2}$ 單元之總合為樹脂組合物中全部矽氧烷單元之至少50%。較好 $R^1SiO_{3/2}$ 單元對 $(R^2O)_bSiO_{(4-b)/2}$ 單元之莫耳比為40:60至98:2及較佳為50:50至85:15。較好 $R^1SiO_{3/2}$ 單元及 $(R^2O)_bSiO_{(4-b)/2}$ 單元之總合為矽氧烷樹脂組合物中全部矽氧烷單元之至少70%。

矽氧烷樹脂之結構並沒有特別限制。矽氧烷樹脂基本上可全部縮合，或可僅部分反應(亦及含低於10莫耳%之Si-OR及/或低於30莫耳%之Si-OH)。部分反應之矽氧烷樹脂列舉者為(但不限)如 $R^1Si(X)_dO_{(3-d)/2}$ 及 $Si(X)_d(OR^2)_fO_{(4-d-f)/2}$ 之矽氧烷單元；其中 R^1 及 R^2 之定義如上；各X獨立的為可水解基或羥基；且 d 及 f 為1至2。可水解基為經氧原子附接於矽原子(Si-OR)，形成矽鍵結之烷氧基或矽鍵結之醯氧基之有機基。列舉之R為(但不限)具有1至6個碳原子之直鏈烷基，如甲基、

五、發明說明 (6)

乙基、丙基、丁基、戊基、或己基，及具有1至6個碳原子之醯基，如甲醯基、乙醯基、丙醯基、丁醯基、戊醯基或己醯基。矽氧烷樹脂亦可含低於約10莫耳%之 $\text{SiO}_{4/2}$ 單元。

矽氧烷樹脂之重量平均分子量在5,000至150,000之間，且較好在10,000至50,000之間。

R^1 可為具有1至5個碳原子之直鏈烷基。列舉之烷基為(但不限)甲基、乙基、丙基、丁基及戊基。較佳之 R^1 為甲基。

R^2 為具有3至30個碳原子之經取代或未經取代分支烷基。經取代之分支烷基可以以取代與碳鍵結之氫原子(C-H)之取代基取代。列舉之經取代 R^2 基為(但不限)鹵素如氯及氟、如式 $-(\text{CH}_2)_a\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_b\text{CH}_3$ 所述之烷氧基羰基、如式 $-(\text{CH}_2)_a\text{O}(\text{CH}_2)_b\text{CH}_3$ 所述之烷氧基取代基、及式 $-(\text{CH}_2)_a\text{C}(\text{O})(\text{CH}_2)_b\text{CH}_3$ 所述之羰基取代基，其中 $a \geq 0$ 且 $b \geq 0$ 。列舉之未經取代 R^2 基為(但不限)異丙基、異丁基、第二丁基、第三丁基、異戊基、新戊基、第三戊基、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。較佳之 R^2 為具有4至18個碳原子之三級烷基，且更好之 R^2 為第三丁基。

製備矽氧烷樹脂之方法包括：

使下列成分合併足夠之時間及溫度，進行矽氧烷樹脂之調配：

(a) 式 $R^1\text{SiX}_3$ 之矽烷或矽烷混合物，其中各 R^1 係獨立選自包含具有1至5個碳原子之烷基，其中X係獨立為可水解基或羥基；

五、發明說明 (7)

(b) 式 $(R^2O)_cSiX_{(4-c)}$ 之矽烷或矽烷混合物，其中之 R^2 係如上述獨立選自包含具有3至30個碳原子之分支烷基及具有3至30個碳原子之分支經取代烷基， c 為1至3， X 為可水解基或羥基；及

(c) 水。

矽烷(a)為式 R^1SiX_3 之矽烷或矽烷混合物，其中 R^1 係獨立選自包含上述具有1至5個碳原子之烷基。較好 R^1 為甲基。 X 為可水解之基或羥基。“可水解之基”意指超過80莫耳%之 X 與水在形成矽氧烷樹脂之反應條件下反應(水解)。羥基為可縮合基，其中至少70莫耳%與鍵結於不同矽原子之另一 X 基反應，縮合且形成矽氧烷鍵(Si-O-Si)。可水解基為胺基或經氧原子附接於矽原子上(Si-OR)，形成矽鍵結之烷氧基或矽鍵結之醯氧基之有機基。當 X 為胺基時，其一般用量低於約30莫耳%，因為所得矽氧烷樹脂可含大於30莫耳%之 SiOH。列舉之 R 為(但不限)具有1至6個碳原子之直鏈烷基，如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基或己基，及具有1至6個碳原子之醯基，如甲醯基、乙醯基、丙醯基、丁醯基、戊醯基或己醯基。較佳之矽烷(a)為三甲氧基矽烷或或甲基三乙氧基矽烷，因為此等均容易購得。

矽烷(b)為式 $(R^2O)_cSiX_{(4-c)}$ 之矽烷或矽烷混合物，其中 R^2 係如上述般獨立選自包含具有3至30個碳原子之分支烷基及具有3至30個碳原子之經取代分支烷基，且 X 獨立為如上述之可水解之基或羥基。較好矽烷(b)為二第三丁氧基二羥基矽烷、二第三丁氧基二甲氧基矽烷、二第三丁氧基二乙氧基

五、發明說明(8)

矽烷、及二第三丁氧基二乙醯氧基矽烷，因為其容易購得。通常，矽烷(a)及矽烷(b)係以矽烷(a)對矽烷(b)之莫耳比為1:99至99:1存在。較好矽烷(a)及矽烷(b)係以矽烷(a)對矽烷(b)之莫耳比為40:60至98:2存在，且更好依相同基準為50:50至85:15。

水之含量為可使可水解基X進行水解之量。通常水之含量為矽烷(a)及(b)中每莫耳之X為0.5至2.0莫耳之水，且更好為0.8至1.2莫耳之水(相同基準)。

形成矽氧烷樹脂之反應可在液態中，含溶劑或不含溶劑下進行。若使用溶劑，則可包含未含有參與反應之官能基，且為矽烷(a)及(b)之溶劑之適用有機溶劑。列舉之溶劑為(但不限)飽和脂肪系如正戊烷、己烷、正庚烷、異新烷及十二烷；環脂系如環戊烷及環己烷；芳系如苯、甲苯、二甲苯及1,3,5-三甲苯；環狀醚如四氫呋喃(THF)及二噁烷；酮如甲基異丁基酮(MIBK)；鹵素取代之烷如三氯己烷；鹵化芳系如溴苯及氯苯；及醇如甲醇、乙醇、丙醇、丁醇。另外，可結合上述溶劑當作共溶劑使用。較佳之溶劑為芳系化合物及環狀醚，且最佳者為甲苯、1,3,5-三甲苯及四氫呋喃。當使用溶劑時，以溶劑及矽烷(a)及(b)之總重為準，其用量一般為40至95wt%之溶劑。更好為70至90wt%溶劑(相同基準)。

將成分(a)、(b)、(c)及選用之溶劑(若使用)合併可以任何順序進行，只要任河水解基(X)及水間有接觸，使反應可進行形成矽氧烷樹脂即可。通常係將矽烷溶於溶劑中，接

五、發明說明 (9)

著將水加於溶液中。部分反應通常係在上述成分合併時發生。然而，為增加反應速率及程度，可使用各種輔助測量如溫度控制及/或攪拌。

反應進行之溫度並未受限，只要不造成明顯膠凝或造成矽氧烷樹脂產物硬化即可。通常溫度可在 20°C 至 150°C 之間，較佳之溫度為 20°C 至 100°C 。當X為醯氧基如乙醯氧基時，反應較好在 85°C 以下進行。形成矽氧烷樹脂之時間依因數之數量而定，如(但不限)所用之特殊矽氧烷、溫度及反應之矽氧烷樹脂產物中所需之 R^1 及 R^2O 莫耳比而定。通常，反應時間由數分鐘至數小時。為增加製備之矽氧烷樹脂之分子量且改善矽氧烷樹脂之儲存安定性，較好進行主體步驟，接著進行上述反應或其部分。“主體”意指反應係在 40°C 至溶劑之回流溫度下進行數小時，以增加重量平均分子量。較好，反應混合物係經加熱，使加熱後之矽氧烷樹脂之重量平均分子量在約5,000至150,000之間。

當X為醯氧基如乙醯氧基時，產生如反應副產物之相當酸如乙酸。因為乙酸之存在會對矽氧烷樹脂產物之安定性造成負面影響，因此需要中和任何乙酸。副產物乙酸之中和可藉由使反應混合物與中和劑接觸或以蒸餾移除進行。蒸餾通常係藉由添加溶劑如甲苯(若尚未存在)，且減壓及加熱(亦即至多 50°C)與溶劑共沸移除乙酸。若使用中和劑，則需足夠之鹼以中和留下之乙酸，以及不足之鹼，因此不會使矽氧烷樹脂產物催化性重排。適當鹼之實例包含碳酸鈣、碳酸鈉、碳酸氫鈉、碳酸銨、氨、氧化鈣或氫氧化

五、發明說明 (10)

鈣。中和作用可以以任一適當之方式達成，如於粉末狀中和劑中攪拌，接著過濾或使反應混合物及任何額外之溶劑通過或經過其大小不會影響流動之粒狀中和劑床。

矽氧烷樹脂可以以固態，藉由移除溶劑收集。移除溶劑之方法並不限，且許多方法均為技藝中習知。例如，可使用在真空及加熱(50°C至120°C)下，以蒸餾移除溶劑之方法。另外，若矽氧烷樹脂需在特殊溶劑中，則可藉由添加第二種溶劑，且蒸餾掉第一種溶劑進行溶劑交換。矽氧烷樹脂亦可以固態儲存。

不可溶多孔性樹脂可藉由在足夠之時間及溫度下使矽氧烷樹脂加熱，使矽氧烷樹脂硬化且移除 R^2O 基，因此形成不可溶多孔性樹脂製備。“硬化”意指樹脂基本上不溶於矽氧烷自其沈積於基材上之溶劑中，或用於矽氧烷應用之任一上述溶劑。“移除”一詞意指超過80莫耳%之鍵結於矽原子之 R^2O 基已經以在塗層中產生孔隙之揮發煙及煙部分移除，因此形成不可溶多孔性樹脂。該加熱可再單一步驟製程中進行或在二步驟製程中進行。依二步驟加熱製程，矽氧烷樹脂先在足夠之溫度下加熱足夠之時間，進行硬化而沒有明顯移除 R^2O 基。通常，該溫度可為超過20°C至350°C數分鐘至數小時。接著使硬化之矽氧烷樹脂在超過350°C至比矽氧烷樹脂主鏈或鍵結於矽原子之 R^1 基(如上述)分解低之溫度下進一步加熱，以自矽原子移除 R^2O 基。通常，移除步驟係在溫度超過350°C至800°C下進行。較好移除步驟係在溫度為350°C至600°C下進行，且更好係在400°C至550

五、發明說明 (11)

°C 下進行。最終不可溶多孔性樹脂中之孔隙度可以以矽氧烷樹脂之中之 OR^2 之莫耳%及矽氧烷樹脂之加熱方式控制。

單一步驟製程中，矽氧烷樹脂之硬化以及 R^2O 基之移除係藉由在超過 20°C 至低於矽氧烷樹脂主鏈或本文中所述與矽原子鍵結之 R^1 基之分解低之溫度下加熱同時進行，以自硬化之矽氧烷樹脂移除 R^2O 基。通常，較好硬化/移除步驟係在溫度超過 350°C 至 600°C 下進行，且最佳之溫度範圍為 400°C 至 550°C。

較好加熱係在惰性氣體中進行，但亦可使用其他氣體。本文中所用之惰性氣體包含(但不限)含氧量低於 50 ppm，且較好低於 15 ppm 之氮氣、氬氣及氫氣。加熱亦可在真空至上述氣體之有效大氣壓力下，及在任何有效之氧化或非氧化氣態環境中，如包括空氣、 O_2 、氧電漿、臭氧、氨、胺、水氣、 N_2O 及氫等之環境中進行。

不可溶多孔性樹脂可用作具有可控制孔隙度及達 550°C 高溫安定性之多孔性材料，如成形之選擇性氣體或液體滲透膜、觸媒支撐材、能量儲存系統如電池及分子之分離及單離。“多孔性”一詞意指孔隙度在 1 至 60 體積%之不可溶多孔性樹脂。較佳之孔隙度為 2 至 40 體積%。不可溶多孔性樹脂之模數在 1.9 至 20 Gpa 之間。

矽氧烷樹脂可如下列般在基材上製備多孔性塗層：

(A) 以包括含下列成分之矽氧烷樹脂組合物之塗料組合物塗佈基材，包括 $R^1SiO_{3/2}$ 矽氧烷單元及 $(R^2O)_bSiO_{(4-b)/2}$ 矽氧烷單元，其中之 R^1 係獨立選自包含具有 1 至 5 個碳原子之烷

五、發明說明 (12)

基，且 R^2 係獨立選自包含具有3至30個碳原子之分支烷基以及具有3至30個碳原子之經取代分支烷基， b 為1至3。矽氧烷樹脂所含 $R^1SiO_{3/2}$ 單元對 $(R^2O)_bSiO_{(4-b)/2}$ 單元之平均莫耳比為1:99至99:1。 $R^1SiO_{3/2}$ 單元及 $(R^2O)_bSiO_{(4-b)/2}$ 單元之總合至少為樹脂組合物中全部矽氧烷單元之50%。

(B) 使經塗佈之基材加熱至足以使塗料組合物進行硬化之溫度，及

(C) 進一步使經塗佈之基材加熱至足以自硬化之塗料組合物移除 R^2O 基之溫度，因此在基材上形成不可溶多孔性塗層。

矽氧烷樹脂一般係以溶劑分散液加於基材上。可用之溶劑包含可使矽氧烷樹脂溶解或分散，形成均勻液體混合物，而不會影響所得塗層或基材之劑類或劑類之混合物。溶劑一般可為不含可參與矽氧烷樹脂反應之官能基，如羥基之任何有機溶劑，上述討論中針對矽烷混合物反應列舉者為水。

溶劑之含量為足以使矽氧烷樹脂溶解至特殊用途所需之濃度之量。一般溶劑之含量以矽氧烷樹脂及溶劑之重量為準為40至95 wt%，較好為70至90 wt%。若矽氧烷樹脂已經含在本文上述之溶劑中，則在基材塗佈中可使用溶劑，或若需要，可藉由添加第二種溶劑，且蒸除第一種溶劑進行簡易溶劑交換。

將矽氧烷樹脂塗佈於基材上之特殊方法包含(但不限)旋轉塗佈、浸漬塗佈、噴塗、流動塗佈、網印或其他。較佳之

五、發明說明 (13)

塗佈方法為旋轉塗佈。當使用溶劑時，係使溶劑自塗佈之基材蒸發，使矽氧烷樹脂塗料沈積在基材上。蒸發用之任一適當之裝置均可使用，如暴露於週遭環境中之簡易空氣乾燥，抽真空或中溫加熱(至多 50°C)或硬化過程中之早期階段。當使用旋轉塗佈時，額外之乾燥方法為最小，因為旋轉會去除溶液。

塗佈於基材之後，使矽氧烷樹脂塗層在足以使矽氧烷樹脂進行硬化且移除鍵結於矽原子之 R^2O 基之溫度下加熱，因此形成不可溶多孔塗層。“硬化塗層組合物”一詞意指塗層基本上不溶於使矽氧烷樹脂沈積在基材上之溶劑中，或上述用於矽氧烷樹脂塗佈之任何溶劑。“移除”意指超過80莫耳%之與矽原子鍵結之 R^2O 基已經以塗佈過程中產生之揮發物煙及煙部分移除，使之形成多孔塗層。加熱可在單一步驟製程中進行，或在二步驟製程中進行。依二步驟加熱製程，矽氧烷樹脂先在足夠之溫度下加熱進行硬化，而沒有明顯移除 R^2O 基。通常，該溫度可為超過 20°C 至 350°C 。接著使硬化之矽氧烷樹脂在超過 350°C 至比矽氧烷樹脂主鏈或鍵結於矽原子之 R^1 基(如上述)分解低之溫度下進一步加熱，以自矽原子移除 R^2O 基。通常，移除步驟係在 350°C 至 800°C 之溫度下進行。較好移除步驟係在溫度超過 350°C 至 600°C 下進行，且較佳之溫度為 400°C 至 550°C 。硬化及加熱步驟之過程中，一般超過90莫耳%之含 R^1 基留在矽氧烷樹脂中。

單一步驟製程中，矽氧烷樹脂之硬化以及 R^2O 基之移除係

五、發明說明 (14)

藉由在超過 20°C 至至多低於矽氧烷樹脂主鏈或本文中所述與矽原子鍵結之 R^1 基分解溫度之溫度下加熱同時進行，以自硬化之塗料組合物移除 R^2O 基。通常，較好硬化/移除步驟係在溫度超過 350°C 至 600°C 下進行，且最佳之溫度範圍為 400°C 至 550°C 。

較好加熱係在惰性氣體中進行，但亦可使用其他氣體。本文中所用之惰性氣體包含(但不限)含氧量低於 50 ppm ，且較好低於 15 ppm 之氮氣、氬氣及氫氣。加熱亦可在真空至上述氣體之有效大氣壓力下，及在任何有效之氧化或非氧化氣態環境中，如包括空氣、 O_2 、氧電漿、臭氧、氫、胺、水氣、 N_2O 及氫等之環境中進行。

任一種加熱法如使用石英管爐、對流爐或輻射或微波能均可提供本文之功能。同樣的，加熱之速率一般並非重要之因數，但最實際且最好塗佈基材之加熱盡可能的快。

本文中製備之不可溶多孔性塗層可在任何基材上製備。然而，該塗料對於電子基材特別有用。“電子基材”意指包含用於製造半導體組件之以矽為主之裝置及以鎵砷為主之裝置，包含聚焦平面陣列、光電裝置、光電流電池、光學裝置、如電晶體之裝置、3-D裝置、絕緣材上之矽之裝置、超晶格裝置等。

藉由上述方法，可在基材上製備薄(低於 5 微米)之不可溶多孔性塗層。較好不可溶多孔性塗層之厚度為 0.3 至 2.5 微米 ，且厚度更好為 0.5 至 1.2 微米 。該塗層可使各種基材之表面平整化，且具有極佳黏性。

五、發明說明 (15)

若需要可將額外之塗料塗佈在絕緣多孔塗層之上。此等可包含例如 SiO_2 塗料、含矽之塗料、含矽碳之塗料、含矽氮之塗料、含矽氧氮之塗料、含矽氮碳之塗料、及/或由無定型 SiC:H 、鑽石、氮化矽之沈積(亦即CVD、PECVD等)製備之似鑽石塗料。塗佈該塗料之方法為技藝中已知。塗佈額外塗料之方法並沒有限制，且該塗層一般係以化學蒸氣沈積技術塗佈，如熱化學蒸氣沈積(TCVD)、光化學蒸氣沈積、電漿提昇之化學蒸氣沈積(PECVD)、電子迴旋加速器共振(ECR)及噴射蒸氣沈積。額外之塗料亦可以物理蒸氣沈積技術如濺射或電子束蒸發塗佈。此等製程包含以加熱或電漿形式將能量加於蒸發之物種中，產生所需之輻射，或將能量聚焦於材料之固態樣品上，造成其沈積。

以本方法形成之不可溶多孔性塗層在電子裝置如積體電路上當作塗層特別有用。不可溶多孔性塗層之介電常數在2.1至3.0之間，對於層間之介電塗層更好為2.1至2.5之間。“多孔性”一詞意指孔隙度為2至40體積%之不可溶多孔性塗層。不可溶多孔性塗層之模數在1.9至20 GPa之間，且較好在4至13 GPa之間。

實例

下列所提供之非限制用實例使熟習本技藝者可更輕易瞭解本發明。實例中之重量以克(g)表示。分子量為以凝膠滲透層析測定之重量平均分子量(Mw)級數平均分子量(Mn)。矽氧烷樹脂組合物之分析係使用 ^{29}Si 核磁共振(NMR)進行。但吸收之多孔性測量係使用QuantaChrome Autosorb 1 MP系統進

五、發明說明 (16)

行。硬化之矽氧烷樹脂在置於樣品電池之前研磨成細微粉末，除氣數小時，且加於分析站中。表面積係以 Brunauer-Emmett-Teller 法測定。總孔隙體積係在相對壓力接近 ($P/P_0=0.995$) 下，由孔隙中吸收之蒸氣量，加上充填吸收劑之孔隙測定。骨幹之密度係使用氬氣比重瓶測量。骨幹密度代表測量中不含任何內部空洞、龜裂或孔隙之矽氧烷樹脂固體結構之實際密度。百分比孔隙度係由骨幹密度及總孔隙體積計算。折射係數 (RI) 及塗層厚度係使用 Woollam M-88 分光橢圓計測量。

下列實例中，Me 代表甲基，且 tBu 代表第三丁基，Ac 代表乙醯氧基，Et 代表乙基。下表中，n.m. 代表未測量之特殊性質。

實例 1

該實例說明矽氧烷樹脂組合物之形成，其中 R^1 為甲基、 R^2 為第三丁基。將 10.00 克 $(HO)_2Si(OtBu)_2$ 及 6.44 克 $MeSi(OMe)_3$ 於氬氣下添加於瓶中 22.20 克之 THF 中。接著在室溫下將 1.75 克之去離子水緩慢添加於反應混合物中。在室溫攪拌 1 小時後，將反應混合物加熱至回流 6 小時。使用旋轉蒸發器移除溶劑，獲得黏稠油狀矽氧烷樹脂。在真空 $150^\circ C$ 下將由加熱 12 小時，溫度上升至 $200^\circ C$ ，且在真空中再維持 5 小時。獲得 9.37 克固態樹脂， M_w 為 13,100， M_n 為 4,900。組合物以 ^{29}Si NMR 測定為 $(MeSiO_{3/2})_{0.36}((ZO)SiO_{3/2})_{0.14}(tBuO)_bSiO_{4-b/2})_{0.5}$ ，其中 $ZO=OH$ 或 OMe 。

五、發明說明 (17)

實例2

該實例說明不可溶多孔性樹脂之形成。將實例1中製備之矽氧烷樹脂之樣品(1.9744克)稱重入氧化鋁坩堝中且移入石英管爐中。爐抽真空至 <20 mmHg(<2666 Pa)，且以氫氣回充填。樣品以 10°C /分鐘加熱至 450°C ，且在 450°C 加熱1小時，接著在充氫氣下冷卻至室溫。所得硬化物質之產率為47.2 wt% (9319 克)。組合物以 ^{29}Si NMR 測量為 $(\text{MeSiO}_{3/2})_{0.47}(\text{SiO}_{4/2})_{0.53}$ 。BET表面基為 584 m^2/g 且孔隙體積為 0.40 cc/g 。

實例3

該實例說明矽氧烷樹脂組合物之形成，其中 R^1 為Me， R^2 第三丁基。將 $\text{MeSi}(\text{OMe})_3(\text{A})$ 、 $(\text{H}_2\text{N})_2\text{Si}(\text{OtBu})_2(\text{B})$ 及THF依表1中所述之量，於氫氣下添加於瓶中。將去離子水緩慢添加於瓶中，且使混合物在室溫攪拌1小時，將混合物加熱至 65°C 。使溫度維持在 65°C 二小時，接著冷卻至室溫。在室溫及真空(1 mmHg)中，使用旋轉蒸發器移除揮發性成分，將產物溶於甲苯中，且共沸乾燥，使溶液回流30分鐘，冷卻且經 0.45 微米注射過濾器過濾。溶劑在 25°C 下真空(1 mmHg)蒸發獲得矽氧烷樹脂。矽氧烷樹脂結構及分子量之分析列於表2中。

五、發明說明 (18)

表 1 樹脂合成概要

實例編號	(A) 克	(B) 克	THF 克	H ₂ O 克	回流步驟中 之甲苯(克)	產 率 (克)	外觀
3-1	20.0	1.5	30.3	11.1	50	11.8	Wax
3-2	20.1	3.0	30.2	11.6	50	12.8	Oil
3-3	20.0	7.6	29.9	13.2	50	16.8	Oil
3-4	20.0	12.0	30.0	14.8	50	21.7	Oil

表 2

(MeSiO_{3/2})_f((tBuO)_bSiO_{4-b/2})_g 樹脂之分析

實例	以反應物為準之 f/g之莫耳比	f/g之莫耳比 (²⁹ Si NMR)	Mw	Mn	Tg(°C)
3-1	95.3/4.7	96.0/4.0	109,700	2,460	-43.9
3-2	91.0/9.0	n.m.	>100,000*	n.m.	-13.4
3-3	80.0/20.0	80.0/20.0	17,600	1,480	-28.9
3-4	71.8/28.2	75.0/25.0	7,310	1,090	-39.4

* 未包含分子量數據，因為物質為凝膠狀，然而仍可再溶於溶劑中。

實例 4

該實例說明不可溶多孔性樹脂之形成。將實例 3 中製備之矽氧烷樹脂(2 至 3 克)稱重入氧化鋁坩堝中且移入石英管爐中。爐抽真空至 <20 mmHg (<2666 Pa)，且以氫氣回充填。樣品以 10 °C / 分鐘加熱至表 3 中所示之溫度，且在該溫度下維持 1 小時，接著在充氫氣下冷卻至室溫。熱解溫度、焦炭產率及孔隙度數據均列於表 3 中。焦炭產率係以在特定溫度下分析後留下之重量 5，且為加熱時整體矽氧烷樹脂收縮之測量。

五、發明說明 (19)

表 3 硬化樹脂之孔隙度及焦炭產率

實例編號	樹脂樣品 編號	溫度 (°C)	焦炭產率 (Wt %)	孔體積 (cm ³ /g)	表面區域, BET,(m ² /g)
4-1	3-1	400	80.2	0.157	142
4-2	3-1	450	79.7	0.161	160
4-3	3-2	400	79.3	n.m.	n.m.
4-4	3-2	450	76.8	0.265	413
4-5	3-3	380	71.4	0.214	272
4-6	3-3	400	66.3	n.m.	n.m.
4-7	3-3	450	62.6	0.295	486
4-8	3-4	380	69.4	0.056	35
4-9	3-4	400	60.9	0.227	277
4-10	3-4	450	49.5	0.213	348

實例 5

該實例說明矽氧烷樹脂組合物之形成，其中R¹為Me，R²第三丁基。將MeSi(OMe)₃(A)、(AcO)₂Si(OBu)₂(B)及THF依表4中所述之量，於氫氣下添加於瓶中。接著將去離子水添加於瓶中，且使混合物在室溫攪拌1小時。將75克甲苯添加於反應混合物中。使用旋轉蒸發器移除溶劑，獲得黏稠之油，且立即溶於150克甲苯中。與甲苯減壓共沸(共沸沸點為38°C)移除殘留之乙酸。再將樹脂溶於110克甲苯中，經共沸乾燥且回流1小時。溶液經過濾且蒸發移除溶劑，獲得最終樹脂產物。樹脂合成之彙總列於表4中。分子量資料列於表5中。

五、發明說明 (20)

表 4 樹脂合成概要

實例編號	(A) 克	(B) 克	THF 克	H ₂ O 克	產率(克)	外觀
5-1	18.6	40.0	72.0	11.1	23.6	固體
5-2	27.9	40.0	80.0	14.5	26.0	固體
5-3	43.5	40.3	90.0	20.0	40.0	固體
5-4	92.9	39.9	120.3	28.3	67.3	臘狀

表 5

(MeSiO_{3/2})_f((tBuO)_bSiO_{4-b/2})_g 樹脂之分析

實例	以反應物為準 之f/g之莫耳比	f/g之莫耳比 (²⁹ Si NMR為準)	Mn	Mw
5-1	0.50/0.50	0.44/0.56	2,990	17,700
5-2	0.60/0.40	0.55/0.44	2,010	46,000
5-3	0.70/0.30	0.69/0.31	n.m.	>100,000*
5-4	0.85/0.15	0.83/0.17	3,400	32,100

* 未包含分子量數據，因為物質為凝膠狀，然而仍可再溶於溶劑中。

實例4

該實例說明不可溶多孔性樹脂之形成。將實例5中製備之矽氧烷樹脂(2至3克)稱重入氧化鋁坩堝中且移入石英管爐中。爐抽真空至<20 mmHg(<2666 Pa)，且以氫氣回充填。樣品以10℃/分鐘加熱至450℃，且在450℃下維持1小時，接著在沖氫氣下冷卻至室溫。獲得透明或稍霧濁厚膜之硬化矽氧烷樹脂。熱解溫度、焦炭產率及孔隙度數據均列於表6中。焦炭產率係以在特定溫度下分析後留下之重量%表示。

五、發明說明 (21)

表 6 硬化樹脂之孔隙度及焦炭產率

實例編號	樹脂樣品編號	骨架密度 (g/cm ³)	焦炭產率 (wt%)	孔隙體積 (cm ³ /g)	孔隙度 (%)	表面積， BET(m ² /g)
6-1	5-1	1.693	60.5	0.271	31.4	461
6-2	5-2	1.624	72.5	0.280	31.3	481
6-3	5-3	1.505	78.0	0.249	27.2	425
6-4	5-4	1.398	76.5	0.125	14.9	168

實例 7

該實例說明不可溶多孔性塗層之形成。將依實例 5 製備之樹脂(2至3克)溶於MIBK中，形成含25 wt%樹脂之透明溶液。溶液經1.0微米注射器薄膜過濾器過濾，接著經0.2微米注射器薄膜過濾器過濾，移除任何大的顆粒。藉由在2000 rpm下之旋轉塗佈將溶液塗佈於矽晶圓上20秒鐘。將經塗佈之矽晶圓置於石英管爐中，且對該爐沖氮氣。使爐加熱至400°C、425°C或450°C(50°C至60°C/分鐘)，且在溫度下維持2小時，接著冷卻至室溫，同時維持沖氮氣。經塗佈之晶圓於測量性質前儲存於氮氣中。薄膜之模數及介電常數(Dk)列於表7中。

五、發明說明 (22)

表 7 矽晶圓上樹脂之薄膜性質

實例編號	樹脂樣品 編號	溫度 °C	Dk	模數GPa	硬度GPa	厚度, 埃	RI
7-1	5-1	450	2.32	7.9	0.91	6,300	1.273
7-2	5-1	425	2.36	9.0	1.11	6,728	1.276
7-3	5-1	400	2.48	8.7	0.95	6,826	1.271
7-4	5-2	450	2.16	3.5	0.51	6,199	1.252
7-5	5-2	425	2.48	5.5	0.65	6,374	1.307
7-6	5-2	400	2.55	4.8	0.53	6,333	1.338
7-7	5-3	450	2.61	7.4	1.11	8,551	1.347
7-8	5-3	425	2.52	6.9	1.08	9,025	1.350
7-9	5-3	400	2.38	7.4	1.19	9,413	1.336
7-10	5-4	450	2.88	7.8	1.4	10,500	1.368
7-11	5-4	425	2.71	6.0	1.19	10,525	1.383
7-12	5-4	400	2.63	7.1	1.25	10,892	1.375

比較例 1

該實例說明依據美國專利第 6,022,814 號製備 $(\text{MeSiO}_{3/2})_h(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{SiO}_{3/2}_i$ 樹脂，且由該樹脂形成薄膜。在平中使 0.5 克三氟丙基三甲氧基矽烷、9.5 克甲基乙氧基矽烷、10 克異丙醇、3.4 克丁醇及 0.10 克草酸二水合物混合。接著將 3.4 克水以注射加於反應瓶中。發現溫度由 24°C 稍增加至 30°C。將反應混合物加熱至 70°C，且維持在 70°C 2 小時，接著冷卻至室溫。接著在 35°C 真空中移除溶劑，獲得 4.98 克產物。

將所得產物溶於 10 克丁醇及 2.56 克異丙醇中，形成溶液。藉由在 1500、2000 及 3000 rpm 之旋轉塗佈，將溶液加於單晶矽晶圓中，獲得品質不良之無法產生特性數據之

五、發明說明 (23)

膜之矽晶圓。該薄膜含許多分散在晶圓全部表面上之不同尺寸之圓形缺陷。使用光學顯微鏡，此等缺陷亦存在於薄膜表面之下。

將製備之回收產物之另一樣品溶於MIBK中，形成25 wt%溶液。溶液經1.0微米注射薄膜過濾器過濾，接著以0.2微米注射薄膜過濾器過濾，移除任何較大之顆粒。以2000 rpm之旋轉塗佈將溶液加於矽晶圓上20秒鐘。將經塗佈之矽晶圓置於石英管爐中，且充氮氣。將爐加熱至450°C (25°C/分鐘)，且在該溫度維持2小時，接著冷卻至室溫，同時充氮氣。經塗佈之晶圓於測量性質前儲存於氮氣中。薄膜之模數及介電常數列於表8中。

表 8 矽晶圓上樹脂之薄膜性質

實例編號	Dk	模數GPa	厚度，埃	RI
C1-1	n.m.	n.m.	5632	1.3738
C1-2	2.58	1.50	5149	1.3878
C1-3	2.63	1.60	5202	1.3736

由 $(\text{MeSiO}_{3/2})_h(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{SiO}_{3/2}_i$ 樹脂製備之薄膜之Dk比美國專利第6,022,814號所製備者高。模數遠低於本發明不可溶多孔性塗層之模數。

比較例2

該實例說明 $(\text{MeSiO}_{3/2})$ 樹脂之形成以及由該樹脂製備之薄膜之形成。將2560克(140莫耳)去離子水及1536克(15.4莫耳)之(MIBK)加於瓶中。使混合物冷卻至-4°C且攪拌。將512克(5.12莫耳)MIBK及817克甲基三氯矽烷(5.46莫耳)

五、發明說明 (24)

以5.5克/分鐘之速率於4小時內加於瓶中且攪拌。添加過程中，溫度增加至約8°C。添加結束後，溫度於2小時內上升至56°C，且再維持在56°C 2小時。反應溶液在56°C下為透明。反應溶液冷卻至30°C以下，此時發現相分離。經瓶中之底部閘排出含HCl之水層。含矽氧烷樹脂產物之溶劑層以1升去離子水在攪拌下移除，接著移除水。洗滌步驟重複4次，直到經洗滌之水之pH約為4為止。使用旋轉蒸發器，在40°C下移除MIBK溶劑、水及任何殘留之HCl，留下甲基矽倍半氧烷樹脂產物，接著溶於甲苯中。使用旋轉蒸發器移除甲苯。矽氧烷樹脂產物在室溫下進一步真空乾燥隔夜。將樹脂留在冷凍庫中進一步特性化且薄膜評估。所得樹脂之GPC分析顯示Mw為13,500且Mn為3,500。

將2至3克之甲基矽倍半氧烷樹脂溶於MIBK中，形成含25 wt%樹脂之透明溶液。溶液經1.0微米注射薄膜過濾器過濾，接著以0.2微米注射薄膜過濾器過濾，移除任何較大之顆粒。以2000 rpm之旋轉塗佈將溶液塗佈於矽晶圓上20秒鐘。將經塗佈之矽晶圓置於石英管爐中，且充氮氣。將爐加熱至450°C (25°C/分鐘)，且在該溫度維持2小時，接著冷卻至室溫，同時充氮氣。經塗佈之晶圓於測量性質前儲存於氮氣中。薄膜之模數及介電常數列於表9中。

五、發明說明 (25)

表 9 矽晶圓上樹脂之薄膜性質

實例編號	Dk	模數, GPa	硬度, Gpa	厚度, 埃	RI
C2-1	2.50	1.50	0.26	9402	1.3652
C2-2	2.51	1.50	0.30	9286	1.3787
C2-3	n.m.	n.m.	n.m.	9707	1.3842

比較例說明由($\text{MeSiO}_{3/2}$)樹脂製備之非多孔性薄膜獲得與本發明相似之介電常數，然而，模數較低(<2 Gpa)。

四、中文發明摘要(發明之名稱:矽氧烷樹脂)

本發明係關於包括 $R^1SiO_{3/2}$ 矽氧烷單元及 $(R^2O)_bSiO_{(4-b)/2}$ 矽氧烷單元之矽氧烷樹脂組合物，其中之 R^1 為具有1至5個碳之烷基； R^2 為具有3至30個碳之支鏈烷基， b 為1至3。矽氧烷樹脂中 $R^1SiO_{3/2}$ 單元對 $(R^2O)_bSiO_{(4-b)/2}$ 單元之平均莫耳比為1:99至99:1。該矽氧烷樹脂係用於製備不可溶多孔性樹脂及不可溶多孔性塗料。在足夠之溫度下將塗佈矽氧烷樹脂之基材加熱會造成 R^2O 基之移除，形成介電常數為2.1至3間，孔隙度為2至40體積%，且模數在1.9至2.0 GPa之間之不可溶多孔性塗料。

英文發明摘要(發明之名稱:SILOXANE RESINS)

This invention pertains to a siloxane resin composition comprising $R^1SiO_{3/2}$ siloxane units and $(R^2O)_bSiO_{(4-b)/2}$ siloxane units wherein R^1 is an alkyl group having 1 to 5 carbons; R^2 is a branched alkyl group having 3 to 30 carbons, b is from 1 to 3. The siloxane resin contains a molar ratio of $R^1SiO_{3/2}$ units to $(R^2O)_bSiO_{(4-b)/2}$ units of 1:99 to 99:1. The siloxane resin is useful to make insoluble porous resins and insoluble porous coatings. Heating a substrate coated with the siloxane resin at a sufficient temperature effects removal of the R^2O groups to form an insoluble porous coating having a dielectric constant in the range of 2.1 to 3, a porosity in the range of 2 to 40 volume percent and a modulus in the range of 1.9 to 20 GPa.

六、申請專利範圍

1. 一種包括 $R^1SiO_{3/2}$ 矽氧烷單元及 $(R^2O)_bSiO_{(4-b)/2}$ 矽氧烷單元之矽氧烷樹脂組合物，其中之 R^1 為獨立選自具有1至5個碳之烷基； R^2 為具有4至18個碳原子之經取代或未經取代之三級烷基， b 為1至3，矽氧烷樹脂中 $R^1SiO_{3/2}$ 單元對 $(R^2O)_bSiO_{(4-b)/2}$ 單元之平均莫耳比為1：99至99：1，且 $R^1SiO_{3/2}$ 單元與 $(R^2O)_bSiO_{(4-b)/2}$ 單元之總合為樹脂組合物中全部矽氧烷之至少50%。
2. 如申請專利範圍第1項之矽氧烷樹脂組合物，其中之 R^2 為第三丁基。
3. 一種製備包括 $R^1SiO_{3/2}$ 矽氧烷單元及 $(R^2O)_bSiO_{(4-b)/2}$ 矽氧烷單元(其中 b 為1至3)之矽氧烷樹脂之方法，包括：

使下列成分合併足夠之時間及溫度，進行矽氧烷樹脂之調配：

 - (a) 式 R^1SiX_3 之矽烷或矽烷混合物，其中各 R^1 係獨立選自包含具有1至5個碳原子之烷基，其中 X 係獨立為可水解基或羥基；
 - (b) 式 $(R^2O)_cSiX_{(4-c)}$ 之矽烷或矽烷混合物，其中之 R^2 係具有4至18個碳原子之經取代或未經取代之三級烷基， c 為1至3， X 為可水解基或羥基，矽烷(a)及矽烷(b)係以矽烷(a)對矽烷(b)之莫耳比為1：99至99：1存在；
 - 及
 - (c) 水。
4. 如申請專利範圍第3項之方法，其中 R^1 為甲基且 R^2 為第三丁基。

六、申請專利範圍

5. 一種形成不可溶多孔性樹脂之方法，包括：

(A) 使如申請專利範圍第1或2項之矽氧烷樹脂組合物在足夠之溫度下加熱足夠之時間，進行矽氧烷樹脂之硬化，

(B) 進一步使矽氧烷樹脂在足夠之溫度下加熱足夠之時間，自硬化之矽氧烷樹脂移除 R^2O ，因此形成不可溶多孔性樹脂。

6. 一種在基材上形成不可溶多孔性樹脂之方法，包括之步驟為：

(A) 以包括含下列成分之矽氧烷樹脂組合物之塗料組合物塗佈基材，包括 $R^1SiO_{3/2}$ 矽氧烷單元及 $(R^2O)_bSiO_{(4-b)/2}$ 矽氧烷單元，其中之 R^1 係獨立選自包含具有1至5個碳原子之烷基，且 R^2 係具有4至18個碳原子之經取代或未經取代之三級烷基， b 為1至3，矽氧烷樹脂所含 $R^1SiO_{3/2}$ 單元對 $(R^2O)_bSiO_{(4-b)/2}$ 單元之平均莫耳比為1:99至99:1， $R^1SiO_{3/2}$ 單元及 $(R^2O)_bSiO_{(4-b)/2}$ 單元之總合至少為樹脂組合物中全部矽氧烷單元之至少50%，

(B) 使經塗佈之基材加熱至足以使塗料組合物進行硬化之溫度，及

(C) 進一步使經塗佈之基材加熱至足以自硬化之塗料組合物移除 R^2O 基之溫度，因此在基材上形成不可溶多孔性塗層。

7. 如申請專利範圍第5或6項之方法，其中矽氧烷樹脂之硬化及自硬化之矽氧烷樹脂移除 R^2O 基係在單一步驟中

六、申請專利範圍

進行。

8. 如申請專利範圍第5或6項之方法，其中之不可溶多孔性樹脂之介電常數為2.1至3.0，孔隙度為2至40體積%，且模數為1.9至20 Gpa。
9. 一種具有以如申請專利範圍第6項之方法製備之不可溶多孔性塗層之電子基材。