

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C08L 83/06 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년07월28일 10-0604629 2006년07월19일
-----------------------------------------	-------------------------------------	------------------------------------------

(21) 출원번호	10-2001-7002305	(65) 공개번호	10-2001-0089172
(22) 출원일자	2001년02월23일	(43) 공개일자	2001년09월29일
번역문 제출일자	2001년02월23일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1999/019242	(87) 국제공개번호	WO 2000/11096
국제출원일자	1999년08월23일	국제공개일자	2000년03월02일

(81) 지정국 국내특허 : 중국, 일본, 대한민국, 싱가포르,

 EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스,

(30) 우선권주장 09/138,510 1998년08월24일 미국(US)

(73) 특허권자 다우 글로벌 테크놀로지스 인크.
 미국 48674 미시간주 미들랜드 워싱턴스트리트 빌딩 1790

(72) 발명자 스토키퍼 2세 티오도르 엠.
 미국 미시간주 48642 미들랜드 크루즈 드라이브 4119

 마틴 브라이언 비.
 미국 미시간주 48640 미들랜드 온나 레인 5608

 스트랜드조드 앤드류 제이.
 미국 콜로라도주 80132 콜로라도 스프링스 아조 웨이 85

 헤츠너 잭 이.
 미국 미시간주 48601 사기나우 홀랜드 로드 5586

 해리스 로버트 에프.
 미국 텍사스주 75009 셀리나 이스트 레드버드 스트리트 1213

 타운젠드 3세 폴 에이치.
 미국 미시간주 48642 미들랜드 월라드 스트리트 1102

 프라이 도날드 씨.
 미국 미시간주 48640 미들랜드 롤크레스트 코트 411

 슈미트 도날드 엘.
 미국 미시간주 48640 미들랜드 세인트 메리즈 드라이브 2412

(74) 대리인 김영관
 이병호
 신현문

홍동오
정상구
이범래

심사관 : 홍성관

(54) 밀착 촉진제 및 자체 하도성 수지 조성물과 이로부터제조되는 제품

요약

본 발명의 조성물은 가수분해 또는 부분 가수분해된 알콕시실란 및 가수분해 또는 부분 가수분해된 아실옥시 실란으로부터 선택된 가수분해 또는 부분 가수분해된 실란(a), 성분(a)와 성분(c)가 용해 가능한 유기 액체 또는 2종 이상의 유기 액체의 혼합물로 이루어진 용매(b) 및 가교결합된 저유전상수 폴리아릴렌을 형성하는, 가교결합성 예비중합체, 올리고머, 수지 또는 이들의 혼합물(c)로 이루어진다. 본 발명의 조성물을 사용하여 저유전상수 가교결합성 예비중합체, 올리고머, 수지 또는 이들의 혼합물과, 가수분해 또는 부분 가수분해된 실란으로 구성된 피막을 제조할 수 있으며, 당해 피막은, 표면이 금속, 세라믹 또는 중합체인 제1 재료와, 금속, 세라믹 또는 중합체이고 제1 재료와는 상이한 제2 재료로 구성된 기판 표면에 밀착된다.

색인어

알콕시실란, 아실옥시실란, 폴리아릴렌, 밀착 촉진제 및 유전상수

명세서

본 발명은 피복 조성물, 보다 특히 저유전상수 중합체를 생성하는, 가수분해 또는 부분 가수분해된 알콕시실란 및 가교결합성 중합체성 수지(예: 폴리아릴렌 및 폴리페닐렌 수지)의 용액에 관한 것이다.

가수분해된 알콕시실란은 아릴사이클로부텐 수지용 밀착 촉진제 또는 커플링제로서 사용되어 왔다. 그러나, 이들 알콕시실란은, 일반적으로 표면이 하나 이상의 재료(예: 규소, 이산화규소, 질화규소, 다양한 금속 및 마이크로전자장치에서 발견되는 다른 재료)로 구성된 기판을 성공적으로 피복하지 못한다.

가수분해된 알콕시실란은 통상적으로 하도제 층으로서 사용되는데, 즉 이들이 먼저 기판에 피복된 다음, 중합체성 재료가 피복된다. 알콕시실란은 통상 가수분해되어 박막으로서 피복되기 전에 수용액 및/또는 양성자성 용액을 형성한다. 그러나, 많은 유기 알콕시-실란은 물에 용해되지 않으며, 먼저 혼화성 유기 용매(예: 알콜)에 용해되어야 한다. 불행하게도, 수성 알콕시실란/알콜 혼합물의 피복시, 막이 기판에 피복되지 않은 공극을 포함하는 불연속 막이 형성될 수 있다.

가수분해된 알콕시-실란은 아릴사이클로부텐 수지용 밀착 촉진제 하도제 층으로서 사용될 수 있음이 또한 알려져 있다.

예를 들면, 문헌[참조: Proc. MRS, Vol. 323, pg. 365, 1994, Adhesion of CycloteneTM(BCB) Coatings on Silicon Substrates]에서, 메탄올중 3-메타크릴-옥시프로필트리메톡시실란(MOPS)의 예비 가수분해된 용액이 CYCLOTENETM 용의 밀착 촉진제로서 사용된다. 그러나, MOPS 용액은 표면에 균일하게 침착되기가 상당히 어려워서 응집물을 형성하며, 그 결과 가공된 부품에 사용되는 경우 신뢰성 문제를 유발한다.

이는, 기판 표면이 마이크로전자장치(예: 집적 회로, 멀티칩 모듈 및 플랫 패널 디스플레이) 등의 하나 이상의 재료로 구성되는 경우에 특히 명백하다. 마이크로전자장치는 피복함으로써 밀착시킬 필요가 있는 많은 재료로 구성될 수 있다. 이들 장치의 표면 재료는, 예를 들면, 규소, 알루미늄, 구리, 텅스텐, 은, 금, 백금, 다른 중합체(예: 에폭시, 폴리이미드 및 폴리이미드), 세라믹(예: 실리카, 질화티탄, 질화규소 및 옥시질화규소)을 포함할 수 있다.

국제 공개공보 제WO 96/11990호는 가수분해 또는 부분 가수분해된 알콕시실란이 아릴사이클로부텐의 용액에 부가되어 자체 하도성 조성물을 형성한다고 교시하고 있다.

특히, 국제 공개공보 제WO 98/11149호의 폴리페닐렌과 같은 폴리아릴렌 조성물은 전자 공학 산업에서 박막 유전체로서의 선택이 증가하고 있는 중합체이다. 불행하게도, 이들 중합체의 밀착력은 경우에 따라 불충분하다. 따라서, 유전성 또는 피복성의 손실없이 밀착력이 개선된 폴리아릴렌 조성물이 요망된다.

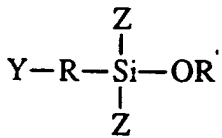
폴리페닐렌의 다른 그룹은 폴리(아릴렌 에테르)이다[즉, PAE* 수지 - Air Products)는 EP 0 755 957 B1(6/5/99)에 기술되어 있고/있거나, Flare* 수지는 Allied Signal Corp 제품이다][참조: N.H. Hedricks and K.S.Y Liu, Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chm.) 1996, 37(1), 150-1; 및 J.S. Drage et al., Material Res. Soc. Symp. Proc. (1997), Volume 476(Low Dielectric Constant Materials III), 121-128].

본 발명의 한 가지 측면은,

가수분해 또는 부분 가수분해된 알콕시실란 및 가수분해 또는 부분 가수분해된 아실옥시실란으로부터 선택되는 실란(a),

성분(a) 및 성분(c)가 가용성인 유기 액체 또는 2개 이상의 유기 액체의 혼합물로 이루어진 용매(b) 및

가교결합된 저유전상수 폴리아릴렌을 형성하는 가교결합성 예비중합체, 올리고머, 수지 또는 이들의 혼합물(c)을 포함하는 피복 조성물이다. 바람직한 양태로, 실란은 하기 화학식의 화합물이다.



상기 화학식에서,

R은 C₁-C₆ 알킬리덴, C₁-C₆ 알킬렌, 아릴렌 또는 직접 결합이고,

Y는 C₁-C₆ 알킬, C₂-C₆ 알케닐, 아릴, 3-메타크릴옥시, 3-아크릴옥시, 3-아미노에틸-아미노 또는 3-아미노이며,

R'는 각각 독립적으로, C₁-C₆ 알킬 또는 아실이고,

Z는 C₁-C₆ 알킬, C₂-C₆ 알케닐 또는 OR'이다.

본 발명의 피복 조성물은 별도의 밀착 촉진제 피복 단계가 필요치 않은 잇점을 제공하며, 기관 표면이 하나 이상의 재료로 구성되는 기관(예: 마이크로전자장치)에 균일하게 밀착되는 피막을 제조할 수 있다.

다른 측면에 있어서, 본 발명은

표면이 금속, 세라믹 또는 중합체를 포함하는 제1 재료의 제1 영역 및 제1 재료와 상이한 금속, 세라믹 또는 중합체를 포함하는 제2 재료의 제2 영역을 갖는 기관(a) 및

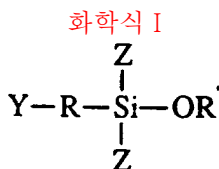
가교결합성 예비중합체, 올리고머, 수지 또는 이들의 혼합물의 가교결합된 저유전상수 폴리아릴렌 및, 가수분해 또는 부분 가수분해된 알콕시실란 및 가수분해 또는 부분 가수분해된 아실옥시실란으로부터 선택되는 실란으로 구성되는, 기관 표면에 밀착되는 피막(b)을 포함하는 제품에 관한 것이다.

본 명세서에서, 기관에 대한 피막의 결합 강도가, 피막이 결합되는 재료와 무관하게 약 80MPa 이상인 경우에 밀착된다. 바람직하게는, 결합 강도는 약 100MPa 이상이고, 보다 바람직하게는 약 125MPa 이상이며, 가장 바람직하게는 약 200MPa 이상이다. 또한, 피막이 ASTM 시험법 D3359(B)에 기술된 테이프 박리 시험을 통과하는 경우에 밀착된다. 일반적으로, 피막은, 피막 일부의 결합 강도가 약 80MPa 미만인 경우에 테이프 박리 시험을 통과하지 못한다.

본 명세서에서, 상이한 재료는 제1 재료가 제2 재료와 상이한 화학적 특징을 가짐을 의미한다. 예를 들면, 재료는 두 개의 상이한 금속(예: 구리 및 알루미늄), 2개의 상이한 세라믹(예: 실리카 및 알루미늄), 2개의 상이한 중합체(예: 폴리이미드 및 폴리아미드), 세라믹과 금속, 세라믹과 중합체 또는 금속과의 중합체일 수 있다.

본 발명의 피복 조성물은 멀티칩 모듈, 플랫 패널 디스플레이 및 집적 회로용 피막을 포함한, 다양한 용도에 유용하다.

실란은 유기 액체에서 가교결합성 예비중합체, 올리고머, 수지 또는 이들의 혼합물(본 명세서에서, 중합체 전구체로서 칭함)과 용액을 형성할 수 있는 알콕시실란, 아실옥시실란 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 바람직하게는, 알콕시실란은 디알콕시 또는 트리알콕시실란이고, 아실옥시실란은 디아실옥시 또는 트리아실옥시실란이다. 보다 바람직하게는, 실란은 화학식 I의 화합물이다.



위의 화학식 I에서,

R은 C₁-C₆ 알킬리덴, C₁-C₆ 알킬렌, 바람직하게는 탄소수 6 내지 20의 아릴렌 또는 직접 결합이고,

Y는 C₁-C₆ 알킬, C₂-C₆ 알케닐, 아릴(바람직하게는, 탄소수가 6 내지 20임), 3-메타크릴옥시, 3-아크릴옥시, 3-아미노에틸아미노 또는 3-아미노이며,

R'는 각각 독립적으로, C₁-C₆ 알킬 또는 C₁-C₆ 아실이고,

Z는 C₁-C₆ 알킬, C₂-C₆ 알케닐 또는 OR'이다.

알킬리덴은 동일한 탄소에 결합되는 지방족 탄화수소 라디칼을 의미한다. 알킬렌은 화학식 -(C_nH_{2n})-에 상응하는 라디칼을 의미한다. 아릴은 방향족 라디칼을 의미하며, 이때 방향족은 문헌[참조: Morrison and Boyd, Organic Chemistry, 3rd Ed., 1973]에 기술된 바와 같은 (4n+ 2)- 전자를 함유하는 것으로서 정의된다. 아릴렌은 두 개의 결합 지점을 갖는 아릴 라디칼을 의미한다. 알킬은 포화 지방족 그룹(예: 메틸, 에틸 등)을 의미한다. 알케닐은 하나 이상의 이중 결합을 함유하는 알킬 그룹(예: 에틸렌, 부틸렌 등)을 의미한다. 아실은 -C(O)R 구조를 갖는 그룹을 의미한다. 아실옥시는 -OC(O)R 구조를 갖는 그룹을 의미한다. 위에서 기술한 그룹은 또한 할로젠, 알킬 그룹, 아릴 그룹 및 헤테로 그룹(예: 에테르, 옥시미노, 에스테르, 아미드), 또는 산성 또는 염기성 잔기, 즉 카복실, 에폭시, 아미노, 설폰 또는 머캅토 등의 다른 치환체를 함유할 수 있지만, 알콕시실란은 피복 조성물의 다른 성분과 혼화성이다.

바람직하게는, 실란은 3-에타크릴옥시프로필트리알콕시실란, 3-아미노프로필트리알콕시실란, 3-아미노에틸아미노프로필트리알콕시실란, 비닐트리알콕시실란, 벤질트리알콕시실란, 비사이클로헥세닐트리알콕시실란, 사이클로헥세닐에틸트리알콕시실란, 사이클로헥실트리알콕시실란, 사이클로펜타디에닐프로필트리알콕시실란, 7-옥타-1-에닐트리알콕시실란, 펜에틸트리알콕시실란, 알릴트리알콕시실란 또는 아세톡시실란 등의 트리알콕시실란이다. 실란은 보다 더 바람직하게는 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 비닐트리아세톡시실란, 비닐트리메톡시실란 및 비닐트리에틸옥시실란이다. 실란은 바람직하게는 이후에 기술되는 무용매 공정에 의해 가수분해 또는 부분 가수분해되며, 피복 조성물에 직접 사용될 수 있다. 그러나, 일부 실란은 용이하게 가수분해되어 본 발명의 조성물에 사용되기 전의 가수분해가 불필요하게 된다. 본 발명의 조성물에 사용되는 경우, 이들 실란은 자체 촉매적으로 가수분해되어, 기판에 피복할 때 주위 공기 습도에 의해 가수분해된다. 또한, 실란은 조성물에 함유된 용매, 중합체 전구체 또는 이들의 혼합물에 존재하는 물에 의해 가수분해될 수 있다. 이러한 실란은 촉매의 부재하에 물과 접촉시 약 30분 이내에 가수분해되는 실란으로 정의될 수 있다. 이러한 실란의 예로는 3-아미노프로필트리아세톡시실란 및 3-아미노에틸아미노프로필트리아세톡시실란이 포함된다. 또한, 가수분해 또는 부분 가수분해된 실란은 휘발성 용매속에서 제조될 수 있다. 경우에 따라, 모든 또는 거의 모든 용매는 본 발명의 피복 조성물로 혼입되기 전에 제거될 수 있다.

본 발명의 수행에 유용한 실란은 문헌[참조: Encyclopedia of Chemical Technology, Third Edition, Volume 20, pp. 916-918, 1982 and Silane Coupling Agents by Edwin P. Plueddemann, Chapter 2, pp. 30-31, 1982]에 예시된 바와 같이 당해 분야에 잘 알려져 있는 기술에 의해 제조될 수 있다.

본 발명의 막 형성 피복 조성물에 사용되는 용매는, 밀착 촉진제 및 폴리아릴렌이 가용성이어서 막 형성 조성물을 형성하는 유기 액체 또는 2개 이상의 유기 액체의 혼합물일 수 있다. 용매는 바람직하게는 비양성자성 용매 또는 물과 상당히 혼합될 수 없는 용매이다. 용매의 대표적인 예로는 방향족 탄화수소, 케톤, 에스테르, 에테르 또는 이들의 혼합물이 포함된다. 바람직하게는, 용매는 방향족 탄화수소이고, 보다 바람직하게는 사이클로헥사논, 메틸렌, 감마부티로락톤, N-메틸 피롤리딘(NMP) 또는 이들의 혼합물이다.

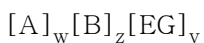
막 형성 피복 조성물에 사용되는 중합체 전구체는 앞서 기술된 유기 액체속에서 가수분해된 실란과 용액을 형성할 수 있고, 경화 후에 가교결합된 저유전상수 중합체를 형성할 수 있는 것이다. 가교결합된 저유전상수 중합체는 전기 절연체이고, 유전상수가 약 3 이하, 바람직하게는 약 2.5 이하이며, 가장 바람직하게는 약 2.2 이하인 중합체이다. 그러나, 본 명세서에서, 가교결합된 저유전상수 중합체는 에폭시, 폴리이미드, 폴리아미드 또는 아릴사이클로부텐을 포함하지 않는다. 본 명세서에서, 가교결합된 중합체는 당해 분야에 알려져 있고, 문헌[참조: Hawley's Condensed Chemical Dictionary 12th Edition, Van Nostrand Reinhold Co., New York, NY, 1993]에 "가교결합성"으로 기술된 것으로 사용된다.

바람직하게는, 가교결합된 중합체는 소수성이다. 예로서, 가교결합된 중합체는 바람직하게는 흡수도가 가교결합된 중합체의 약 0.5중량% 이하이고, 보다 바람직하게는 약 0.2중량% 이하이며, 가장 바람직하게는 약 0.1중량% 이하이다. 흡수도는 알려진 방법으로 측정할 수 있다. 일반적으로, 유리 전이 온도는 약 200℃ 이상이고, 보다 바람직하게는 약 250℃ 이상이다. 가교결합된 중합체는 열안정성이 우수한 것이 또한 바람직하다. 즉, 가교결합된 중합체는 약 450℃ 미만의 온도에서 실질적으로 분해되지 않는다. 예를 들면, 가교결합된 중합체는 바람직하게는 400℃의 온도에서 24시간 동안 노출되는 경우에 이의 중량의 1% 미만이 손실되는 것이 바람직하다.

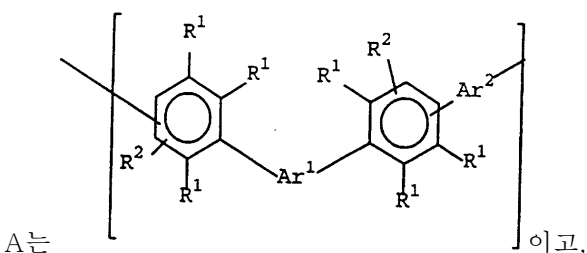
예를 들면, 국제 공개공보 제WO 98/11149호에 기술된 바와 같은 폴리페닐렌을 포함하는 폴리아릴렌 및 폴리아릴렌 에테르가 바람직한 가교결합된 중합체이다. 적절한 폴리아릴렌 에테르는 미국 특허공보 제5,115,082호, 제5,155,175호, 제5,179,188호 및 제5,874,516호, 국제 공개공보 제WO 91/09081호, 제WO 97/01593호 및 EP 0755957-81에 기술된 바와 같은 당해 분야에 알려진 것을 포함한다.

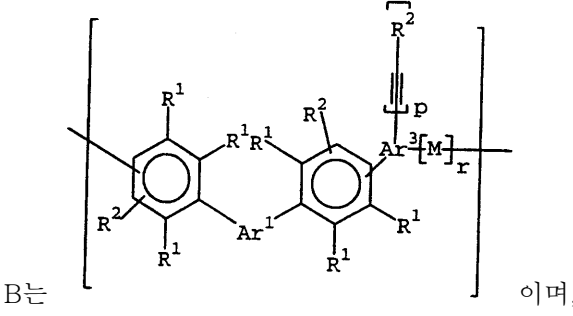
문헌[참조: Wrasidlo and Augl, J. Poly, Sci., Part B(1969)] 및 미국 특허공보 제5,334,668호, 제5,236,686호, 제5,169,929호와 제5,338,823호에 기술된 것과 같은 적절한 폴리페닐렌이 본 발명에 사용될 수 있다. 바람직하게는, 폴리페닐렌은 국제 공개공보 제WO 98/11149호에 기술된 것이다. 바람직한 폴리페닐렌의 올리고머 및 중합체와 상응하는 출발 단량체는 다음과 같다.

I. 하기 화학식의 올리고머 및 중합체:

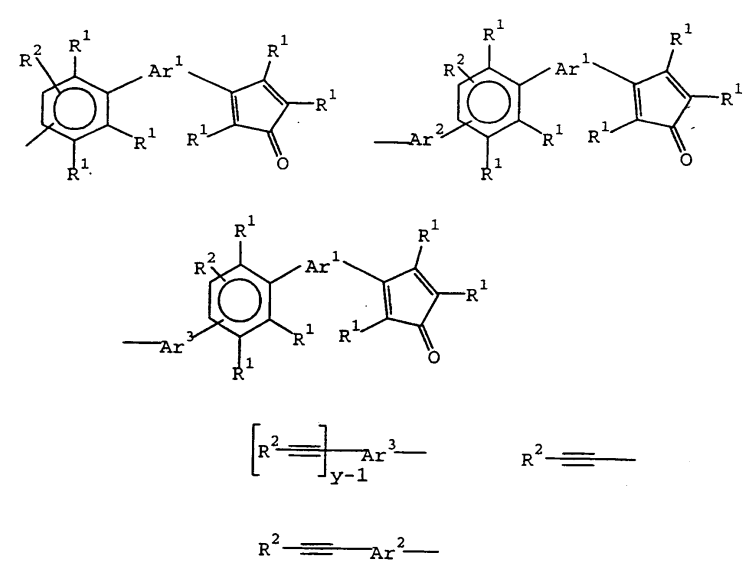


상기 화학식에서,





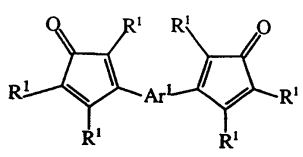
EG는 하나 이상의 화학식



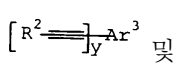
[여기서, R¹ 및 R²는 독립적으로, H 또는 치환되지 않거나 불활성적으로 치환된 방향족 잔기이고, Ar¹, Ar² 및 Ar³은 독립적으로, 치환되지 않은 방향족 잔기 또는 불활성적으로 치환된 방향족 잔기이며, M은 결합이고, y는 3 이상의 정수이며, p는 mer 단위로 제시되는 반응하지 않은 아세틸렌 그룹의 수이고, r은 mer 단위로 제시되는 반응한 아세틸렌 그룹의 수보다 작은 수이고, p+r=y-1이며, z는 0 내지 약 1000의 정수이고, w는 0 내지 약 1000의 정수이며, v는 2 이상의 정수이다]을 갖는 말단 그룹이다.

당해 올리고머 및 중합체는 비스사이클로펜타디엔, 셋 이상의 아세틸렌 잔기를 함유하는 방향족 아세틸렌 및 임의로, 두 개의 방향족 아세틸렌 잔기를 함유하는 다작용성 화합물을 반응시켜 제조할 수 있다. 이러한 반응은 하기 화학식의 화합물의 반응에 의해 나타낼 수 있다:

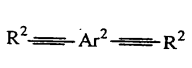
(a) 하기 화학식의 비스사이클로펜타디엔:



(b) 하기 화학식의 다작용성 아세틸렌:



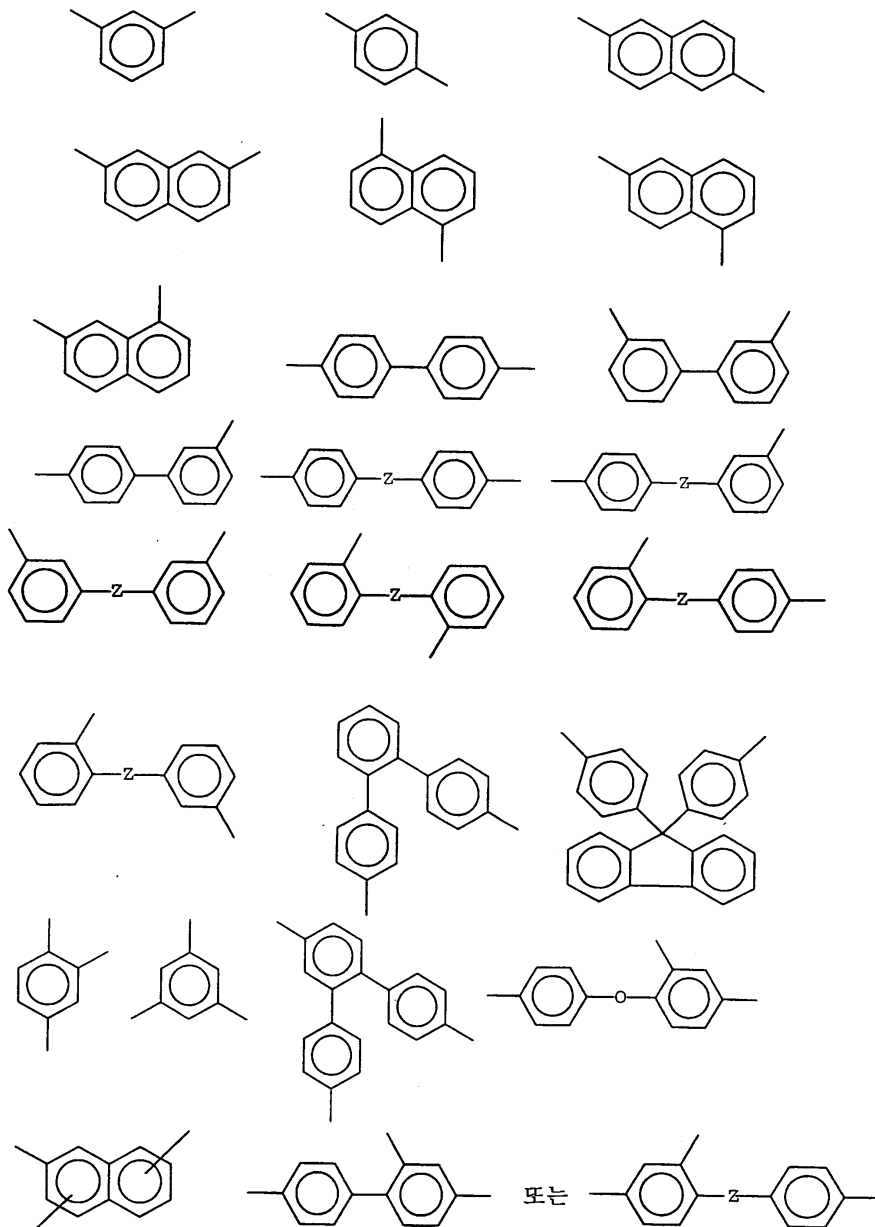
(c) 임의로, 하기 화학식의 디아세틸렌



(상기 화학식에서, R^1 , R^2 , Ar^1 , Ar^2 , Ar^3 및 y 는 앞서 정의한 바와 같다).

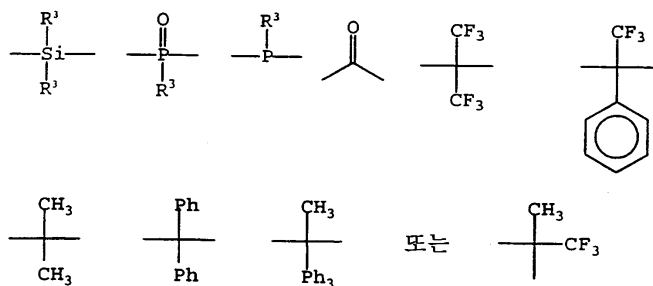
방향족 잔기의 정의에는 페닐, 폴리 방향족 및 융합된 방향족 잔기가 포함된다. 불활성적으로 치환됨은 치환체 그룹이 필수적으로 사이클로펜타디엔 및 아세틸렌 중합 반응에 대해 불활성이고, 주변의 그룹(예: 물)과 마이크로전자장치 속에서 경화된 중합체의 사용 조건하에 용이하게 반응하지 않음을 의미한다. 이러한 치환체 그룹은, 예를 들면, F , Cl , Br , $-CF_3$, $-OCH_3$, $-OCF_3$, $-O-Ph$ 및 탄소수가 1 내지 8인 알킬과 탄소수가 3 내지 약 8인 사이클로알킬을 포함한다. 예를 들면, 치환되지 않거나 불활성적으로 치환된 방향족 잔기일 수 있는 잔기는 다음을 포함한다:

삭제



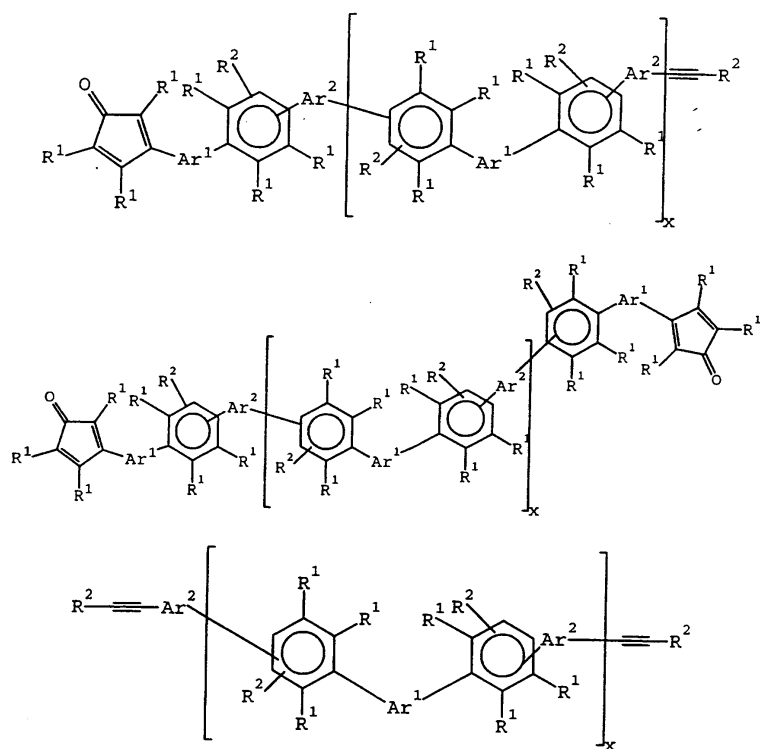
상기식에서,

Z는 -O-, -S-, 알킬렌, -CF₂-, -CH₂-, -O-CF₂-, 퍼플루오로알킬, 퍼플루오로알콕시,



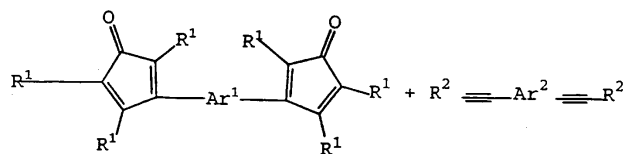
[여기서, R³은 각각 독립적으로, -H, -CH₃, -CH₂CH₃, -(CH₂)₂CH₃ 또는 Ph이며, Ph는 페닐이다]이다.

II. 하기 화학식의 폴리페닐렌 올리고머 및 중합체:

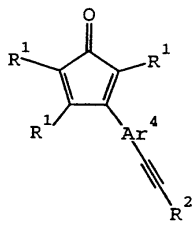


상기식에서,

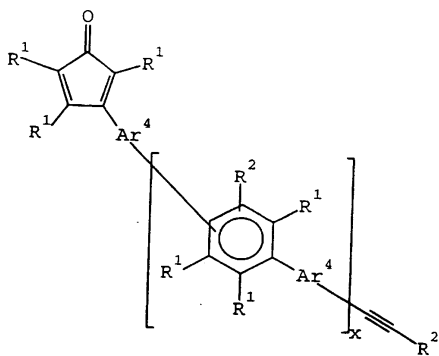
R¹, R², Ar¹ 및 Ar²는 앞서 정의한 바와 같으며, x는 1 내지 약 1000의 정수이다. 바람직하게는, x는 1 내지 약 50이고, 보다 바람직하게는 1 내지 약 10이다. 이러한 올리고머 및 중합체는 하기 화학식의 비스사이클로펜타디엔 및 디아세틸렌의 반응에 의해 제조할 수 있다:



상기식에서, R¹, R², Ar¹ 및 Ar²는 앞서 정의한 바와 같다.

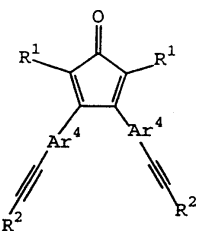


III. 화학식 (여기서, R^1 및 R^2 는 앞서 정의한 바와 같고, Ar^4 는 아래에서 정의하는 바와 같다)의 다작용성 화합물의 사이클로펜타디엔은 작용기 및 아세틸렌 작용기의 반응에 의해 제조될 수 있는 하기 화학식의 폴리페닐렌 올리고머 및 중합체:

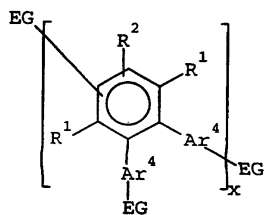


상기식에서,

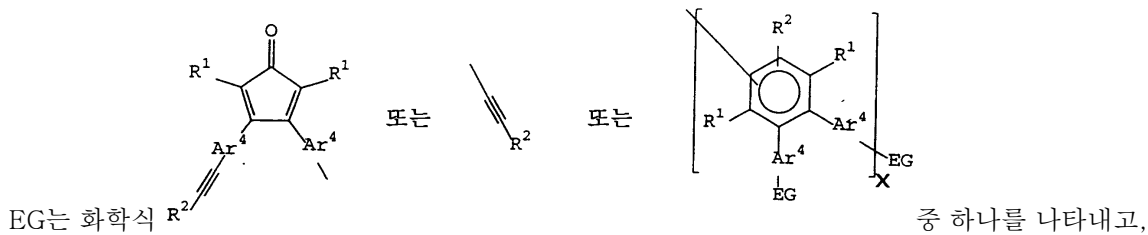
Ar^4 는 방향족 잔기 또는 불활성적으로 치환된 방향족 잔기이고, R^1 , R^2 및 x 는 앞서 정의한 바와 같다.



IV. 화학식 (여기서, R^1 , R^2 및 Ar^4 는 앞서 정의한 바와 같다)의 다작용성 화합물의 사이클로펜타디엔은 작용기 및 아세틸렌 작용기의 반응에 의해 제조될 수 있는, 하기 화학식의 폴리페닐렌 올리고머 및 중합체:



상기식에서,



R^1 , R^2 , Ar^4 및 x 는 앞서 정의한 바와 같다.

2개 이상의 방향족 사이클로펜타디에는 잔기를 함유하는 다작용성 화합물은 통상의 방법을 사용하여 벤질과 벤질 케톤을 축합시켜 제조할 수 있다. 이러한 방법의 예가 문헌[참조: Kumar et al. *Macromolecules*, 1995, 28, 124-130; Ogliaruso et al., *J. Org. Chem.*, 1965, 30, 3354; Ogliaruso et al., *J. Org. Chem.*, 1963, 28, 2725; 및 미국 특허공보 제4,400,540호; 이들 모두 본 명세서에 참조로 인용됨]에 기술되어 있다.

2개 이상의 방향족 아세틸렌 잔기를 함유하는 다작용성 화합물은 통상의 방법을 사용하여 제조할 수 있다. 방향족 화합물을 할로젠화시킨 다음, 아릴 에티닐화 촉매의 존재하에 적절하게 치환된 아세틸렌과 반응시켜 할로젠을 치환된 아세틸렌 화합물로 대체시킬 수 있다.

다작용성 화합물 단량체가 제조되면, 이들을 바람직하게 정제한다. 특히, 유기 중합체 유전체로서 사용하기 위하여 제조하는 경우, 금속 및 이온성 그룹을 제거한다. 예를 들면, 방향족 아세틸렌 그룹을 함유하는 다작용성 화합물은 세척수, 지방족 탄화수소 용매와 접촉시킨 다음, 방향족 용매에 용해시키고, 정제된 실리카 겔을 통해 여과할 수 있다. 이러한 처리는 잔류하는 에티닐화 촉매를 제거할 수 있다. 부가의 재결정화는 또한 바람직하지 못한 불순물의 제거를 도울 수 있다.

이론에 의해 제한하고자 하는 것은 아니지만, 폴리페닐렌 올리고머 및 중합체는 용액중에서 사이클로펜타디에는과 아세틸렌의 혼합물을 가열하는 경우에, 사이클로펜타디에는 그룹과 아세틸렌 그룹의 딜스 알더 반응(Diels Alder reaction)을 통하여 형성되리라 여겨진다. 이들 올리고머는 사이클로펜타디에는 및/또는 아세틸렌 말단 그룹 및/또는 펜던트 그룹을 함유할 수 있다. 용액 또는 용액으로 피복된 제품을 다시 가열하면, 잔류하는 사이클로펜타디에는 말단 그룹과 잔류하는 아세틸렌 그룹의 딜스 알더 반응을 통해 부가의 쇠 연장이 일어남으로써, 분자량이 증가한다. 사용되는 온도에 따라, 아세틸렌 그룹 서로간의 반응이 또한 일어날 수 있다.

올리고머 및 중합체는 사이클로펜타디에는 및/또는 아세틸렌 말단 그룹 및/또는 펜던트 그룹을 갖는 구조로 나타난다. 일반적으로, 말단 그룹은 반응에 사용되는 딜스 알더 반응성 아세틸렌 작용기에 대한 사이클로펜타디에는의 상대적인 농도에 따라 좌우되며, 화학양론적 과량의 사이클로펜타디에는 작용기는 보다 많은 사이클로펜타디에는 말단 그룹을 제공하며, 화학양론적 과량의 딜스 알더 반응성 아세틸렌 작용기는 보다 큰 비율의 아세틸렌 말단 그룹을 제공한다.

2개 이상의 상이한 폴리아릴렌의 혼합물 또는 공중합체가 또한 사용될 수 있다. 또한, 조성물은 폴리아릴렌을 형성하는 단량체와 공중합가능한 다른 단량체를 함유할 수 있다. 폴리아릴렌은 피복 조성물의 가교결합된 저유전상수 중합체를 형성하는 경우 단량체, 올리고머, 중합되거나 공중합된 수지, 예비중합체, 즉 추가의 중합을 위해 제공되는 반응성 중합 부위를 갖는 부분 중합되거나 공중합된 폴리아릴렌, 또는 이들의 혼합물(즉, 중합체 전구체)의 형태로 사용될 수 있다.

피복 조성물은 또한 막 형성 조성물에 다른 유용한 특성을 부여하기 위하여 다른 부가제를 함유할 수 있다. 이러한 부가제는 이로써 제한되는 것은 아니지만, 광 가교결합제[예: 비스(아릴아지드), 예를 들면, 2,6-비스(4-아지도벤질리덴)-4-에틸사이클로헥사는 또는 2,2-비스(4-(4-아지도페녹시)페닐)프로판], 에너지 전달제(국제 공개공보 제WO 93/12055호에 예시되어 있다) 및 산화 방지제(미국 특허공보 제5,185,391호에 예시되어 있다) 등을 포함한다.

피복 조성물에 사용되는 실란, 용매 및 중합체 전구체의 양은 특정 최종 용도 및 원하는 특성을 포함하는 수많은 요인에 따라 좌우된다. 이러한 한 용도가 밀착 촉진제 하도제 피막이다. 언급한 바와 같이, 촉진제 하도제 피막은 피복되는 표면과 이어서 피복된 피막층 간에 밀착된 결합을 제공한다. 또한, 조성물은 자체 하도성 피막이다. 이러한 경우에, 가수분해된 실란은 자체 하도성 제형이 피복되는 표면과 생성된 막 사이에 밀착된 결합을 제공하는 역할을 한다. 또한, 후속적으로 피복된 표면에 밀착된 결합을 제공할 수 있다. 일반적으로, 하도제 조성물은 통상, 조성물이 자체 하도성 조성물로서 사용되는 경우보다 소량으로 가교결합성 예비중합체, 올리고머, 수지 또는 이들의 혼합물을 함유한다.

일반적으로, 이의 의도하는 최종 용도에 무관하게, 당해 조성물은 조성물의 전체 중량을 기준으로 하여, 가수분해된 실란 약 0.01 내지 약 10중량%, 용매 약 10 내지 약 99.9중량% 및 가교결합성 예비중합체, 올리고머, 수지 또는 이들의 혼합물 약 0.01 내지 약 90중량%를 포함한다.

일반적으로, 밀착 촉진제 하도제 피막 용도로서 피복되는 경우에, 당해 조성물은 조성물의 전체 중량을 기준으로 하여, 가수분해된 실란 약 0.01 내지 약 10중량%, 보다 바람직하게는 약 0.2 내지 약 5중량%, 가장 바람직하게는 약 0.3 내지 약 2.5중량%, 용매 약 75 내지 약 99.9중량%, 보다 바람직하게는 약 90 내지 약 99.5중량%, 가장 바람직하게는 약 92.5 내지 약 98중량%와, 중합체 전구체 약 0.01 내지 약 20중량%, 보다 바람직하게는 약 1 내지 약 10중량%, 가장 바람직하게는 약 2 내지 약 5중량%를 포함한다.

또한, 자체 하도성 피막 용도로서 사용되는 경우에, 당해 조성물은 조성물의 전체 중량을 기준으로 하여, 가수분해된 실란 약 0.01 내지 약 5중량%, 보다 바람직하게는 약 0.2 내지 약 3중량%, 가장 바람직하게는 약 0.5 내지 약 1중량%, 용매 약 10 내지 약 95중량%, 보다 바람직하게는 약 20 내지 약 90중량%, 가장 바람직하게는 약 35 내지 약 80중량%와, 가교결합성 예비중합체, 올리고머, 수지 또는 이들의 혼합물 약 5 내지 약 90중량%, 보다 바람직하게는 약 10 내지 약 80중량%, 가장 바람직하게는 약 20 내지 약 65중량%를 포함한다.

피복 조성물은 당해 분야에 잘 알려진 기술(예: 분무, 브러시, 침지, 메니스커스(meniscus), 압출, 모세관, 커튼, 로울 피복법 등) 중 하나를 사용하여 피복시킬 수 있지만, 이들은 유리하게는 통상의 방사 피복 기술을 사용하여 실온에서 피복시킨다.

이러한 피복시, 피복 조성물은 밀착 촉진제 하도제 층으로서 또는 자체 하도성 중합체 층으로서 사용될 수 있다. 밀착 촉진제 하도제 층의 통상의 두께는 약 30 내지 약 1000Å인 반면, 자체 하도성 중합체 층의 두께는 약 0.1 내지 약 25 μm 이다. 다중 층은 밀착 촉진제 하도제 또는 자체 하도성 중합체 층으로서 조성물을 사용하여 제조할 수 있다. 다중 층 피막은 통상 약 10 내지 약 500 μm 의 범위이며, 바람직하게는 약 50 내지 약 200 μm 의 범위이다. 이어서, 본 발명의 피복 조성물은 또한 아릴사이클로부텐 또는 폴리페닐렌 중합체와 공중합체 또는, 피복 조성물과 결합될 다른 중합체성 재료 등의 다른 중합체성 재료로 피복시킬 수 있다.

피복시킨 후에, 피복 조성물은 가교결합시키거나, 광 가교결합시키거나, 경화시키거나, 연성 경화시킬 수 있다. 광한정될 수 있는 저유전상수 중합체는 통상 다시 경화시키기 전에 광가교결합시킨다. 통상의 경화 기술(예: 전자 비임, 자외선, 열복사 또는 대류)이 또한 사용될 수 있다.

중합도는 관련 용도에 따라 좌우된다. 예를 들면, 부가의 층을 피복시키면, 약 80 내지 85%(예를 들면, FTIR로 측정)의 연성 경화 또는 가교결합이 바람직하며, 예를 들면, 약 220°C에서 약 30분 동안 가열에 의해 성취할 수 있다. 경화의 마지막 단계에서, 약 95% 이상의 가교결합은, 예를 들면, 250°C에서 약 1시간 동안 가열시켜 성취할 수 있다.

본 발명의 피복 조성물에 사용되는 가수분해 또는 부분 가수분해된 실란은 국제 공개공보 제WO 96/11990호에 기술되어 있는 방법, 바람직하게는 하나 이상의 알콕시 또는 아실옥시 그룹을 가수분해시키기에 충분한 양의 물과 실란을 접촉시키는 무용매법으로 제조할 수 있다. 산 또는 염기 촉매를 임의로 사용할 수 있다.

멀티칩 모듈, 플랫 패널 디스플레이 및 집적 회로 등의 전자 공학 용도에 사용하기 위한 피복 제품에서, 놀랍게도 가교결합성 예비중합체, 올리고머, 수지 또는 이들의 혼합물 및 가수분해 또는 부분 가수분해된 알콕시실란의 가교결합된 저유전상수 중합체를 포함하는 피막이 금속, 세라믹 또는 중합체인 제1 재료 및 금속, 세라믹 또는 중합체이고 제1 재료와는 상이한 제2 재료로 이루어진 기판 표면에 밀착될 수 있는 것으로 밝혀졌다.

금속의 예로는 알루미늄, 구리, 텅스텐, 금, 백금, 은, 티탄 및 크롬이 포함된다. 세라믹의 예로는 스피넬, 질화알루미늄, 질화붕소, 질화규소, 질화티탄, 비소화갈륨을 포함하는 알루미늄, 실리카, MgO, BeO 및, 섬유 유리, 석회 유리, 플린트 유리, 보로실리케이트 유리, PYREX^R와 VYCOR^R 등의 유리가 포함된다. 중합체의 예로는 본 명세서에 기술된 중합체 및 폴리이미드, 에폭시와 폴리아미드가 포함된다.

특히 놀랍게도, 피막은 규소 또는 열 산화된 규소(즉, 제1 재료)와 금속(예: 알루미늄 또는 구리)(즉, 제2 재료)으로 구성된 기판 표면에 밀착된다. 기판 표면은 심지어, 예를 들면, 질화알루미늄, 질화규소, 옥시질화규소, 질화티탄, 텅스텐 및 마이크로전자장치를 제조하는데 사용되는 다른 재료를 포함하는 다른 재료로 구성될 수 있다. 기판 표면은 또한 규소, 구리 및 알루미늄으로 구성될 수 있다.

다음 실시예는 본 발명을 상세히 기술하고자 하는 것으로, 본 발명의 범위를 한정시키지 않는다. 모든 부 및 퍼센트는 별도의 언급이 없는 한 중량 기준이다.

실시예

실시예 1

본 실시예의 방사 피복 조성물 및 기관의 제조시, 다음의 두 단량체 및 이어서, 폴리페닐렌 수지 용액은 다음과 같이 제조하였다.

제1 단량체인 1,3,5-트리스(페닐에티닐)벤젠은 다음과 같이 제조하였다. 트리에틸아민(375g), 트리페닐포스핀(4.7865g), 팔라듐 아세테이트(1.0205g) 및 N,N-디메틸포름아미드(2000ml)를 열전쌍, 오버헤드 기계 교반기, 컨덴서, 부가 편벨 및 온도 조절기와 함께 가열 맨틀이 장착된 5ℓ 3구 환저 플라스크에 충전시켰다. 이 혼합물을 5분 동안 교반하여 촉매를 용해시켰다. 이어서, 디에틸하이드록실아민(5g), 1,3,5-트리브로모벤젠(190g) 및 페닐아세틸렌(67.67g)을 가하였다. 반응기를 질소로 15분 동안 퍼어징시킨 다음, 70℃로 가열하면서 질소 대기를 유지하였다. 70℃에서 30분 동안 가열한 후에, 페닐아세틸렌(135.33g)을 약 1시간 동안 서서히 적가하고, 온도를 80℃로 상승시켰다. 다시 9시간 동안 계속해서 가열하였다. 그 다음에, 반응물을 실온으로 냉각시키고, 물(1ℓ)을 가하여 조 생성물을 침전시켰다. 생성물을 여과하고, 물 500ml 분획으로 3회 세척한 다음, 사이클로헥산 500ml로 1회 세척하였다. 결정을 밤새 75℃에서 진공 건조시켜 기체 크로마토그래피로 97.25면적% 순도의 226.40g(99.1% 수율)을 수득하였다. 결정을 톨루엔(1800ml)에 용해시키고, 실리카 겔을 통하여 다시 여과한 다음, 회전식 증발기에서 용매를 제거하여 기체 크로마토그래피로 99.19면적% 순도의 214.2g(94.2% 수율)을 수득하였다. 그 다음에, 잔사는 톨루엔(375ml) 및 2-프로판올(696ml)의 혼합물로부터 재결정화하였다. 백색 결정을 여과하고, 톨루엔(100ml) 및 2-프로판올(400ml)의 혼합물로 세정하고, 75℃에서 밤새 진공 건조시켜, 기체 크로마토그래피로 99.83면적% 순도의 1,3,5-트리스(페닐에티닐)벤젠(190.0g, 83.91% 수율)을 수득하였다. 톨루엔/이소프로판올로부터 부가의 재결정화로 허용되는 유기 및 이온 순도의 물질을 수득한다.

제2 단량체 3,3'-(옥시디-1,4-페닐렌)비스(2,4,5-트리페닐사이클로펜타디에논)(본 명세서에서, DPO-CPD)은 다음과 같이 제조하였다.

먼저, 4,4'-디페닐아세틸디페닐 에테르는 다음과 같이 제조하였다. 메틸렌 클로라이드(200ml) 중 염화알루미늄(97.9g, 0.734mol)의 슬러리에 0℃에서 메틸렌 클로라이드(50ml) 중 디페닐 에테르(50.0g, 0.294mol) 및 페닐아세틸 클로라이드(102g, 0.661mol)의 용액을 30분 동안 적가하였다. 부가를 마친 후, 반응 혼합물을 주위 온도로 가온하고, 밤새 교반하였다. 반응 혼합물을 교반하에 얼음/물 1.5kg으로 주의해서 부었다. 메틸렌 클로라이드(1500ml)를 가하여 고체를 용해시키고, 층을 분리하였다. 유기층은 셀라이트를 통하여 여과한 다음, 농축 건조시켰다. 톨루엔으로부터 재결정화하여 에테르 110g(92%)을 밝은 황갈색 프리즘으로서 수득한다.

두번째로, 4,4'-비스(페닐글리옥살로일)디페닐 에테르는 다음과 같이 제조하였다. 수성 HBr(48중량% 용액 97ml)을 DMSO(400ml) 중 4,4'-디페닐아세틸디페닐 에테르(50.0g, 0.123mol)의 슬러리에 가하고, 생성된 혼합물을 2시간 동안 100℃로 가열한 다음, 주위 온도로 냉각시켰다. 반응 혼합물을 톨루엔(500ml) 및 물(750ml) 사이에 분배시켰다. 유기층을 물 250ml 씩으로 3회 세척하고, 염수로 세척하고 농축시켜, 주위 온도에서 방치하면 고형화되는 점성의 밝은 황색 오일을 수득하였다. 에탄올로부터 재결정화하여 이 에테르 35.9g(67%)을 밝은 황색 큐브로서 수득한다.

이어서, 열전쌍, 질소 주입구가 있는 환류 컨덴서, 기계 교반기 및 부가 편벨이 장착된 질소 퍼어징된 5ℓ Morton 플라스크에 4,4'-비스(페닐글리옥살로일)디페닐 에테르 195.4g(0.4498mol, 1.0eq), 디페닐아세톤 193.9g(0.9220mol, 2.05eq) 및 탈산소화 에탄올 2.5ℓ를 가하였다. 혼합물을 환류 가열하고, 이때 균질한 용액이 수득되며, 이 용액은 질소로 30분 동안 스파징시켰다. 부가 편벨에 KOH 25.2g(0.4498mol, 1.0eq), 에탄올 200ml 및 물 25ml를 함유하는 용액을 가하였다. 온도를 74℃로 감소시키고, KOH 용액을 신속히 5분 동안 가하였다. 발열 반응이 신속히 일어나며, 용액의 3/4이 부가될 때까지 환류하에 유지한 후, 온도가 감소되기 시작한다. 염기의 부가직후에 암자주색이 관찰되며, 고체는 부가를 마칠기 전에 관찰되었다. 부가를 마친 후, 불균질 용액은 강력한 환류하에 15분 동안 가열하며, 훨씬 많은 고체 생성물이 형성되었다. 혼합물을 25℃로 냉각시키고, 빙초산 29.7g(0.4948mol, 1.1eq)을 가하고, 30분 동안 교반하였다. 조 생성물은 여과하여 분리하고, 필터 편벨에서 물 1ℓ, EtOH 3ℓ, MeOH 2ℓ로 세척하고, 진공하에 60 내지 90℃에서 12시간 동안 건조시켜 조 DPO-CPD 323g(92%)을 수득하며, 이는 LC로 순도가 94%임을 알 수 있다. 조 물질은 HPLC 등급인 메틸렌 클로라이드(10중량%)에 용해시키고, 기저 플러시 밸브 및 기계 교반기가 장착된 5ℓ Morton 플라스크로 옮기고, 10 내지 90분 동안 동일한 용적의 저이온수로 2 내지 7회 강력히 세척하였다. 그 다음에, CH₂Cl₂중 75g의 실리카 겔을 함유하는 5cm 칼럼을 통하여 CH₂Cl₂ 용액을 통과시켰다. 칼럼은 부가의 CH₂Cl₂ 1ℓ로 세척하며, 이때 여액은 필수적으로 맑다. 용액을 증발 건조시키고, THF에 다시 용해시킨 다음, 다시 증발시켜 다량의 잔류하는 메틸렌 클로라이드를 제거하였다. 분말은 부가 편벨 및 프리드리히(Friedrichs) 환류 컨덴서가 장착된 5ℓ 플라스크로 옮기고, 환류하에 탈산소화 HPLC THF에 용해시켰다(0.07-0.12g/ml). 이어서, THF 1ℓ를 가하고, 질소 스파지 튜브를 용액으로 삽입시켰다. 용액을 질소로 3시간 동안 스파징시키고, THF는 45 내지 50℃에서 농축시키면서, 잔류하는 메틸렌 클로라이드는 증류 제거하였다. 증류 헤드 부착되며, THF 700ml 내지 1ℓ가 제거되었다. 이어서, 용액을 수시간 동안 실온으로 서서히 냉각시킨 다음, 빙욕에서 10℃ 미만으로

냉각시키고, 이 동안에 결정화가 일어난다. 결정은 4ℓ Millipore 클램프-프릿 흡인 여과 플라스크에서 5mm PTFE 필터를 사용하여 분리하였다. 그 다음에, 결정은 1ℓ MeOH로 세척하고, 진공하에 80 내지 90℃에서 밤새 건조시켜 99% LC 순도의 DPO-CPD 70 내지 85%를 수득하였다. 용점 270℃.

3,3'-(옥시디-1,4-페닐렌)비스(2,4,5-트리페닐사이클로펜타디엔)(100.0g, 0.128moles), 저이온성 1,3,5-트리스(페닐에틸닐)벤젠(48.3g, 0.128moles) 및 전자 감마 부티로락톤(346g)을 탈이온수 및 HPLC 등급의 아세톤으로 세정하고 건조한 Pyrex^R 1ℓ 3구 환저 플라스크에 가하였다. 플라스크를 질소/진공 주입구에 연결하였다. 기계적으로 교반된 용액은 진공을 적용하고, 질소로 5회 재충전시켜 탈기시켰다. 이어서, 플라스크의 헤드 공간을 통해 질소 기체를 유동시키고, 광유 버블러를 통해 배출시켰다. 그 다음에, 용액을 200℃의 내부 온도로 가열하였다. 약 48시간 동안 가열한 후에, 용액을 냉각시키고, 테트라플루오로에틸렌으로 만들어진 병으로 옮겼다. 최종 용액을 겔 투과 크로마토그래피로 분석하면, 폴리스티렌 표준에 대해 $M_n = 8250$ 이고, $M_w = 29000$ 임을 알 수 있다. 최종 용액을 역상 크로마토그래피로 분석하면, 잔류하는 3,3'-(옥시디-1,4-페닐렌)비스(2,4,5-트리페닐사이클로펜타디엔) 수준이 1.8중량%임을 알 수 있다. 이 용액은 점도가 약 17 centislote인 폴리페닐렌 수지 용액을 제조하기 위한 양의 사이클로헥사논과 혼합하였다.

비닐트리아세톡시실란(VTAS)(제조원: Dow Corning Corp., Freeland MI; 제품 번호 Z-6075)을 물 3mole/VTAS 1mole의 비로 저항률이 18M인 탈이온수와 혼합하였다. 이 혼합물을 약 45분 동안 자기 교반 바아로 교반하였다. 이렇게 가수분해된 VTAS 용액 0.62중량부(pbw)를 폴리페닐렌 수지 용액 99.38pbw와 혼합하였다.

1.5 μ m 두께의 피막을 형성하기에 충분한 양의 피복 혼합물을 0.1 μ m의 필터를 통하여 열 산화된 실리콘 웨이퍼 위에 시린지-분배시켰다. MTI 방사 피복기 및 핫플레이트 모듈과 트랙 시스템(Machine Technology, Inc. Parsippany, NJ)을 사용하여 피복을 수행하였다. 피복은 다음 단계로 수행하였다: (i) 피복 혼합물을 10초 이내에 분배시키면서, 웨이퍼를 50rpm으로 회전시키고, (ii) 웨이퍼를 250rpm에서 3초 동안 회전시켜 피복 혼합물을 웨이퍼 위로 퍼지게 하고, (iii) 웨이퍼를 대략 1500rpm에서 20초 동안 방사시킨 다음, (iv) 방사 사이클 도중에 웨이퍼의 뒷면 세정을 수행하여 주변 말단 비이드를 제거하였다. 뒷면 세정 용매는 메시틸렌이다. 세정은 1500rpm 방사 사이클의 개시시 시작하며, 6초 동안 계속한 다음, 마지막 14초 동안 중단시켜 메시틸렌 용매를 건조시켰다.

피복 후, 웨이퍼를 자동 조절하에 핫플레이트 모듈로 옮겨 (iv) 헤드 공간의 병류 질소 퍼어징하에 0.25cm의 높이 및 320℃의 온도에서 5초 동안 근접 베이킹(Proximity-bake)시킨 다음, (v) 연속 질소 퍼어징하에 90초 동안 320℃에서 웨이퍼를 진공 접촉 베이킹시키고, 마지막으로 2.25cm의 높이 및 320℃의 온도에서 10초 동안 질소 근접 베이킹시켜 서서히 냉각시켰다. 이어서, 기관 및 피막은 연속 질소 퍼어징하에 Yield Engineering Systems(YES) 오븐에서 연성 경화시켰다. 연성 경화 프로그램중 통상의 단계는 (i) 주위 온도 내지 400℃에서 2.5시간 동안 램프시키고, (ii) 400℃에서 6분 동안 유지한 다음, (iii) 오븐으로부터 부품을 제거하기 전에 200℃ 미만의 온도로 냉각시키는 것이다.

분배, 피복, 핫플레이트 베이킹 및 연성 경화를 반복하여 두께가 약 3 μ m인 연성 경화된 폴리페닐렌 피막을 제조하였다. 마지막으로, 제3 층을 분배시키고, 방사 피복하여 핫플레이트 베이킹시켜, 두께가 약 5 μ m인 피막을 형성하고, 이어서 연속 질소 퍼어징하에 오븐 프로그램에서 다음의 단계를 사용하여 경성 경화(가교결합)시켰다: (i) 주위 온도 내지 400℃에서 2.5시간 동안 램프시키고, (ii) 400℃에서 20분 동안 유지한 다음, (iii) 450℃에서 30분 동안 램프시키고, (iv) 450℃에서 6분 동안 유지하여, (v) 오븐으로부터 부품을 제거하기 전에 200℃ 미만의 온도로 냉각시킨다.

상기 방법은 (1) 알루미늄으로 피복시킨 열 산화된 실리콘 웨이퍼 스퍼터(스퍼터 표적은 1중량%의 구리를 함유하는 알루미늄), (2) 플라즈마 증진 화학적 증착에 의해 질화규소로 피복시킨 열 산화된 실리콘 웨이퍼 및 (3) 플라즈마 증진 화학적 증착에 의해 질화티탄으로 피복시킨 열 산화된 실리콘 웨이퍼에 대해 반복하였다. 이들 피복된 기관 각각의 경우에, 결합 강도 값은 앞서 기술한 마이크로압입(microindentation)에 이어지는 광학 현미경에 의해 관찰한 박리 수준으로부터 수득하였다. 각 기관의 결과는 표 XI에 제시되어 있다.

[표 XI]

가수분해된 VTAS		밀착된 결합 강도			
농도 (중량%)	막 두께 (μm)	Si (MPa)	Si (MPa)	AlSi _x N _y (MPa)	주석 (MPa)
0*	5.2	55	37	69	217
0*	5.2	38	41	73	216
0.5	5.2	124	107	150	233
0.5	5.2	122	111	152	243

* 비교실시예(실시예 1과 동일한 방식으로 제조되지만 가수분해된 VTAS를 포함하지 않음)

표 XI로부터, 본 발명의 기관은 심지어 기관이 이의 표면에 2개 이상의 상이한 재료를 갖는 경우에도 가교결합된 저유전상수 중합체 피막이 균일하게 피복되고 잘 밀착되도록 제조될 수 있음을 용이하게 알 수 있다. 반면, 알콕시실란의 부재시, 본 발명의 피복된 기관은 제조되지 않는다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

조성물의 총 중량을 기준으로 하여, 가수분해 또는 부분 가수분해된 알콕시실란 및 가수분해 또는 부분 가수분해된 아실옥시 실란으로부터 선택된, 가수분해 또는 부분 가수분해된 실란(a) 0.01 내지 10중량%,

성분(a)와 성분(c)가 용해 가능한 유기 액체 또는 2종 이상의 유기 액체의 혼합물로 이루어진 용매(b) 10 내지 99.9중량% 및

가교결합된 저유전상수 폴리아릴렌을 형성하는, 가교결합성 예비중합체, 올리고머, 수지 또는 이들의 혼합물(c) 0.01 내지 90중량%를 포함하는 조성물.

청구항 2.

제1항에 있어서, 실란이 화학양론적 양의 10% 내지 완전 가수분해에 필요한 양의 물에 의해 가수분해되는 조성물.

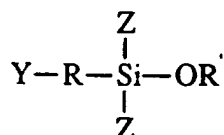
청구항 3.

제1항에 있어서, 실란이 용매; 가교결합성 예비중합체, 올리고머, 수지 또는 이의 혼합물; 또는 이들 전체 혼합물에 존재하는 물에 의해 가수분해되는 조성물.

청구항 4.

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, 실란이 가수분해 또는 부분 가수분해된 생성물인 화학식 I의 화합물인 조성물.

화학식 I



위의 화학식 I에서,

R은 C_1-C_6 알킬리덴, C_1-C_6 알킬렌, 아릴렌 또는 직접 결합이고,

Y는 C_1-C_6 알킬, C_2-C_6 알케닐, 아릴, 3-메타크릴옥시, 3-아크릴옥시, 3-아미노에틸아미노 또는 3-아미노이며,

R'는 각각 독립적으로 C_1-C_6 알킬 또는 C_1-C_6 아실이고,

Z는 C_1-C_6 알킬, C_2-C_6 알케닐 또는 OR'이다.

청구항 5.

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, 실란이 가수분해 또는 부분 가수분해된 비닐 트리아세톡시실란인 조성물.

청구항 6.

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, 용매가 메시틸렌, 사이클로헥사논, 감마부티로락톤, N-메틸피롤리디논 또는 이들의 혼합물인 조성물.

청구항 7.

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, 폴리페닐렌이 3,3'-(옥시디-1,4-페닐렌)비스(2,4,5-트리페닐사이클로펜타디에논) 및 1,3,5-트리스(페닐에티닐)벤젠을 포함하는 단량체인 조성물.

청구항 8.

삭제

청구항 9.

표면이 금속, 세라믹 또는 중합체를 포함하는 제1 재료부와, 금속, 세라믹 또는 중합체를 포함하고 제1 재료와는 상이한 제2 재료부를 포함하는 기관(a) 및

가교결합된 저유전상수 폴리아릴렌과, 가수분해 또는 부분 가수분해된 알콕시실란 및 가수분해 또는 부분 가수분해된 아실옥시실란으로부터 선택된 가수분해 또는 부분 가수분해된 실란을 포함하는, 기관의 표면에 밀착된 피막(b)을 포함하는 제품.

청구항 10.

제9항에 있어서, 제1 재료가 규소 또는 열 산화된 규소이며, 제2 재료가 알루미늄 또는 구리인 제품.

청구항 11.

제10항에 있어서, 가교결합된 중합체가 폴리페닐렌 예비중합체, 올리고머, 수지 또는 이들의 혼합물이고, 폴리페닐렌 예비중합체, 올리고머, 수지 또는 이들의 혼합물이 3,3'-(옥시디-1,4-페닐렌)비스(2,4,5-트리페닐사이클로펜타디엔) 및 1,3,5-트리스(페닐에티닐)벤젠을 포함하는 단량체인 제품.

청구항 12.

제10항 또는 제11항에 있어서, 실란이 가수분해 또는 부분 가수분해된 비닐트리아세톡시실란인 제품.