

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C09D165/02
C09D171/12



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 99810018.8

[45] 授权公告日 2005 年 7 月 13 日 [11] 授权公告号 CN 1210362C

[22] 申请日 1999.8.23 [21] 申请号 99810018.8 [30] 优先权 [32] 1998. 8.24 [33] US [31] 09/138,510 [86] 国际申请 PCT/US1999/019242 1999.8.23 [87] 国际公布 WO2000/011096 英 2000.3.2 [85] 进入国家阶段日期 2001.2.23 [71] 专利权人 陶氏环球技术公司 地址 美国密执安州 [72] 发明人 T·M·小斯托基克 B·B·马丁 A·J·斯特兰乔德 J·E·赫茨纳 R·F·哈里斯 P·H·汤森三世 D·C·弗赖伊 D·L·施米特 审查员 高志纯	[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 林柏楠
权利要求书 2 页 说明书 22 页	

[54] 发明名称 增粘剂和自底漆树脂组合物及其制备的制品

[57] 摘要

一种组合物，由如下组分组成：a) 一种选自烷氧基硅烷和酰氧基硅烷的水解或部分水解的硅烷；b) 一种可溶解组分(a)和(c)的溶剂，由一种有机液体或由两种或多种有机液体的混合物组成，和 c) 形成低介电常数交联聚亚芳基的一种交联预聚物、低聚物、树脂或其混合物。 可用该组合物制备一种涂料，其中涂料由低介电交联预聚物、低聚物、树脂或其混合物的交联聚合物和水解或部分水解的硅烷组成，所述涂料与基材表面粘附，其中所述表面由为金属、陶瓷或聚合物的第一种材料和为(i)金属、陶瓷或聚合物且(ii)不同于第一种材料的第二种材料组成。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

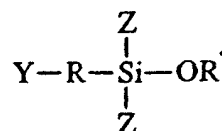
1. 一种组合物，包括：

a) 一种水解或部分水解的硅烷，

b) 一种可溶解组分(a)和(c)的溶剂，由一种有机液体或由两种或多种有机液体的混合物组成，和

c) 形成低介电常数交联聚亚芳基的一种交联预聚物、低聚物、树脂或其混合物；

其中，水解或部分水解的硅烷的量为 0.01 至 10 重量%，且其是下式化合物的水解或部分水解的产物：



其中 R 为 C₁-C₆ 烷叉基、C₁-C₆ 亚烷基、亚芳基或直接键；Y 为 C₁-C₆ 烷基、C₂-C₆ 链烯基、芳基、3-甲基丙烯酰氧基、3-丙烯酰氧基、3-氨基乙基氨基、或 3-氨基；R' 各自独立地为 C₁-C₆ 烷基或 C₁-C₆ 酰基；Z 为 C₁-C₆ 烷基、C₂-C₆ 链烯基或 OR'；

溶剂的量为 10 至 99.9 重量%；和

形成低介电常数交联聚亚芳基的一种交联预聚物、低聚物、树脂或其混合物的量为 0.01 至 90 重量%；

所述重量百分比按组合物的总重量计。

2. 权利要求 1 的组合物，其中硅烷已被化学计量的 10% 至完全水解所需量的水所水解。

3. 权利要求 1 的组合物，其中硅烷被存在于溶剂、交联预聚物、低聚物、树脂或其混合物中的水所水解。

4. 权利要求 1-3 任何一项的组合物，其中硅烷为水解或部分水解的乙烯基三乙酰氧基硅烷。

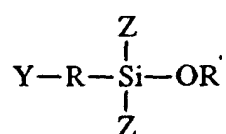
5. 权利要求 1-3 任何一项的组合物，其中溶剂为 1,3,5-三甲苯、环己酮、 γ -丁内酯、N-甲基吡咯烷酮或其混合物。

6. 权利要求 1-3 任何一项的组合物，其中聚亚苯基具有包括 3,3'-(氧基二-1,4-亚苯基)双(2,4,5-三苯基环戊二烯酮)和 1,3,5-三(苯乙炔基)苯的单体。

7. 一种制品，包括：

(a) 一种基材，它的表面具有一包括金属、陶瓷或聚合物的第一种材料的区域和包括(i) 金属、陶瓷或聚合物且(ii)不同于第一种材料的第二种材料的区域，和

(b) 一种与基材表面粘附的涂料，该涂料由交联的低介电常数聚亚芳基和一种水解或部分水解的硅烷组成，所述硅烷是下式化合物的水解或部分水解的产物：



其中 R 为 C_1 - C_6 烷叉基、 C_1 - C_6 亚烷基、亚芳基或直接键；Y 为 C_1 - C_6 烷基、 C_2 - C_6 链烯基、芳基、3-甲基丙烯酰氧基、3-丙烯酰氧基、3-氨基乙基氨基、或 3-氨基；R'各自独立地为 C_1 - C_6 烷基或 C_1 - C_6 酰基；Z 为 C_1 - C_6 烷基、 C_2 - C_6 链烯基或 OR' 。

8. 权利要求 7 的制品，其中第一种材料为硅或热氧化的硅，第二种材料为铝或铜。

9. 权利要求 8 的制品，其中交联的聚合物为聚亚苯基预聚物、低聚物、树脂或其混合物，该聚亚苯基预聚物、低聚物、树脂或其混合物具有包括 3,3'-(氧基二-1,4-亚苯基)双(2,4,5-三苯基环戊二烯酮)和 1,3,5-三(苯乙炔基)苯的单体。

10. 权利要求 8 或 9 的制品，其中硅烷为水解或部分水解的乙烯基三乙酰氧基硅烷。

增粘剂和自底漆树脂组合物及由其制备的制品

本发明涉及一种涂料组合物，更特别涉及一种水解或部分水解的烷氧基硅烷的溶液，还涉及生产低介电常数聚合物的交联聚合物树脂（例如聚亚芳基和聚亚苯基树脂）。

水解的烷氧基硅烷已被用作芳基环丁烯树脂的增粘剂或偶联剂。然而，这些烷氧基硅烷一般不能成功涂布具有由一种以上材料（例如硅、二氧化硅、氮化硅、各种金属和微电子元件中发现的其它材料）组成的表面的基材。

水解的烷氧基硅烷通常用作底漆层，即首先将其涂于基材上，接着涂布聚合物材料。通常将这些烷氧基硅烷水解形成水和/或质子溶液，然后以薄膜形式涂布。然而，很多有机烷氧基硅烷不溶于水中，因此必须首先溶于相容的有机溶剂如醇中。不幸的是，在涂布含水烷氧基硅烷/醇混合物时，会形成含空隙的不连续薄膜，该薄膜不能覆盖基材。

已经知道，水解烷氧基硅烷可用作芳基环丁烯树脂的增粘剂底漆层。例如，在 Proc. MRS, Vol. 323, pg365, 1994, Cyclotene™ (BCB) 涂料在硅基材上的粘结中，将 3-甲基丙烯酰基-氧丙基三甲氧基硅烷 (MOPS) 在甲醇中的预水解溶液用作 CYCLOTENE™ 的增粘剂。然而，这种 MOPS 溶液极难以均匀沉积，在表面上形成附聚物，这在用于加工部件时导致可靠性问题。

当基材表面由一种以上物质如微电子元件（例如集成电路、多芯片组件和平板显示器）组成时，这是特别明显的。一种微电子元件可由需要通过涂层粘附的多种物质组成。在这些元件表面处的物质可包括例如硅、铝、铜、钨、银、金、铂、其它聚合物（如环氧化物、聚酰亚胺和聚酰胺）、陶瓷（如二氧化硅、氮化钛、氮化硅和氧氮化硅）。

WO96/11990 教导可将水解或部分水解的烷氧基硅烷加入芳基环

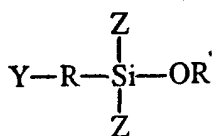
丁烯的溶液中形成自底漆组合物。

聚亚芳基组合物，特别是例如 WO 98/11149 中的聚亚苯基日益成为选择作为电子工业中薄介电膜的聚合物。不幸的是，这些聚合物的粘结力有时不足。因此，需要一种具有改进的粘结力且不牺牲介电性能的聚亚芳基组合物。

另一类聚亚苯基是聚(亚芳基醚) (即 PAE*树脂 - 航空制品公司) 描述于 EP 0755957 B1 6/5/99 中) 和/或由 Allied Singal Corp 制造的 Flare*树脂 (参见 N.H. Hedricks 和 K.S.Y. Liu, 聚合物制备 (美国化学会志, 聚合物化学分册 (Am. Chem. Soc., Div. polym. Chm.)) 1996, 37(1), 150-1; 以及 J.S. Drage 等人, Material Res. Soc, Symp. Proc. (1997), Vol. 476 (低介电常数材料 III), 121-128)。

本发明的一个方面为涂料组合物，包括：

- a) 一种硅烷，选自水解或部分水解的烷氧基硅烷和水解或部分水解的酰氧基硅烷，
- b) 一种可溶解组分(a)和(c)的溶剂，由一种有机液体或由两种或多种有机液体的混合物组成，和
- c) 形成低介电常数交联聚亚芳基的一种交联预聚物、低聚物、树脂或其混合物；在优选的实施方案中，硅烷具有如下通式：



其中 R 为 C₁-C₆ 烷叉基、C₁-C₆ 亚烷基、亚芳基或直接键；Y 为 C₁-C₆ 烷基、C₂-C₆ 链烯基、芳基、3-甲基丙烯酰氧基、3-丙烯酰氧基、3-氨基乙基氨基、或 3-氨基；R' 各自独立地为 C₁-C₆ 烷基或酰基；Z 为 C₁-C₆ 烷基、C₂-C₆ 链烯基或 OR'。

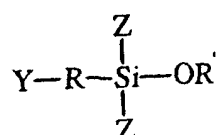
优选地，本发明提供了一种涂料组合物，包括：

- a) 一种水解或部分水解的硅烷，
- b) 一种可溶解组分(a)和(c)的溶剂，由一种有机液体或由两种

或多种有机液体的混合物组成，和

c) 形成低介电常数交联聚亚芳基的一种交联预聚物、低聚物、树脂或其混合物；

其中，水解或部分水解的硅烷的量为 0.01 至 10 重量%，且其是下式化合物的水解或部分水解的产物：



其中 R 为 C₁-C₆ 烷叉基、C₁-C₆ 亚烷基、亚芳基或直接键；Y 为 C₁-C₆ 烷基、C₂-C₆ 链烯基、芳基、3-甲基丙烯酰氧基、3-丙烯酰氧基、3-氨基乙基氨基、或 3-氨基；R' 各自独立地为 C₁-C₆ 烷基或 C₁-C₆ 酰基；Z 为 C₁-C₆ 烷基、C₂-C₆ 链烯基或 OR'；

溶剂的量为 10 至 99.9 重量%；和

形成低介电常数交联聚亚芳基的一种交联预聚物、低聚物、树脂或其混合物的量为 0.01 至 90 重量%；

所述重量百分比按组合物的总重量计。

本发明的涂料组合物提供优点如：不需要另外的增粘剂施用步骤，且制备的涂料均匀粘附到基材上，其中基材表面由一种以上材料如微电子元件组成。

另一方面，本发明涉及一种制品，包括：

(a) 一种基材，它的表面具有一包括金属、陶瓷或聚合物的第一种材料的第一区域和包括 (i) 不同于第一种材料的金属、陶瓷或聚合物的第二种材料的第二区域，和

(b) 一种与基材表面粘附的涂料，该涂料由交联预聚物、低聚物、树脂或其混合物的交联低介电聚亚芳基和一种硅烷组成，所述硅烷选自水解或部分水解的烷氧基硅烷和水解或部分水解的酰氧基硅烷。优选地，所述硅烷为具有如上所示通式 (I) 化合物的水解或部分水解产

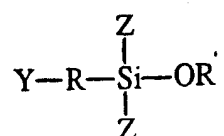
物。

这里粘附是指无论何种材料，当涂层与基材具有至少约 80 MPa 的粘结强度时，涂层被粘结。粘结强度优选为至少约 100 MPa，更优选至少约 125 MPa，最优选至少约 200 MPa。此外，当涂层通过 ASTM 试验方法 D3359 (B)描述的胶带剥离试验时，认为实现了粘附。当任一部分涂层具有低于约 80 MPa 的粘结强度时则认为涂层未通过胶带剥离试验。

不同的材料这里指第一种材料具有与第二种材料不同的化学性能。例如，这些材料可以是两种不同的金属（例如铜和铝）、两种不同的陶瓷（例如二氧化硅和氧化铝）、两种不同的聚合物（例如聚酰亚胺和聚酰胺）、陶瓷和金属、陶瓷和聚合物、或金属和聚合物。

本发明的涂料组合物可用于各种领域，包括用于多芯片组件、平板显示器和集成电路的涂料。

本发明的硅烷可为能够在有机液体中与交联预聚物、低聚物、树脂或其混合物（本文称作聚合物前体）形成溶液的任何烷氧基硅烷、酰氧基硅烷或其混合物。烷氧基硅烷优选为二烷氧基或三烷氧基硅烷，酰氧基硅烷优选为二酰氧基或三酰氧基硅烷。硅烷更优选具有通式 (I)：



其中 R 为 C_1-C_6 烷叉基、 C_1-C_6 亚烷基、优选 6 至 20 个碳原子的亚芳基、或直接键；Y 为 C_1-C_6 烷基、 C_2-C_6 链烯基、芳基（优选含 6 至 20 个碳原子）、3-甲基丙烯酰氧基、3-丙烯酰氧基、3-氨基乙基氨基、或 3-氨基；R' 各自独立地为 C_1-C_6 烷基或 C_1-C_6 酰基；Z 为 C_1-C_6 烷基、 C_2-C_6 链烯基或 OR'。

术语烷叉基是指其中连接出现在同一碳原子上的脂族烃基。术语亚烷基是指对应于通式 $-(C_nH_{2n})-$ 的基团。术语芳基是指芳烃基团，芳烃定义为含 $(4n+2)$ 个电子的基团，如 Morrison 和 Boyd 在 有机化学 (Organic Chemistry)，第 3 版，1973 中描述的。术语亚芳基是指具有两个连接点的芳基。术语烷基是指饱和脂族基团如甲基、乙基等。链烯基是指含至少一个双键的烷基，如乙烯、丁烯等，酰基是指具有 $-C(O)R$ 结构的基团。酰氧基是指具有 $-OC(O)R$ 结构的基团。上述基团还可含其它取代基如卤素、烷基、芳基，和杂基团如醚、肟、酯、酰胺；或酸性或碱性部分，即羧基、环氧、氨基、磺酸基或巯基，条件是烷氧基硅烷保持与涂料组合物的其它组分相容。

硅烷优选为三烷氧基硅烷，如 3-乙基丙烯酰氧基丙基三烷氧基硅烷、3-氨基丙基三烷氧基硅烷、3-氨基乙基氨基丙基三烷氧基硅烷、乙烯基三烷氧基硅烷、苄基三烷氧基硅烷、双环庚烯基三烷氧基硅烷、环己烯基乙基三烷氧基硅烷、环己基三烷氧基硅烷、环戊二烯基丙基三烷氧基硅烷、7-辛-1-烯基三烷氧基硅烷、苄乙基三烷氧基硅烷、烯丙基三烷氧基硅烷或乙酰氧基硅烷。该硅烷进一步更优选为 3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙酰氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷和乙烯基三乙氧基硅烷。这些硅烷优选通过下面描述的无溶剂方法水解或部分水解，并且可直接用于涂料组合物中。然而，某些硅烷很容易水解，以至于在用于本发明组合物中之前不需要水解。这些硅烷在用于本发明组合物时自催化水解，这样当涂于基材上时，硅烷被环境空气湿度所水解。该硅烷可被组合物所含的溶剂、聚合物前体或其混合物中存在的水所水解。此类硅烷可被定义为这样一些硅烷，即当其在无催化剂下与水接触时，在约 30 分钟或更短时间内水解。这些硅

烷的例子包括 3-氨基丙基三乙氧基硅烷和 3-氨基乙基氨基丙基三乙氧基硅烷。此外，水解或部分水解的硅烷可在挥发性溶剂中制备。若需要，在加入本发明涂料组合物之前可除去所有或大部分溶剂。

用于实施本发明的硅烷可通过本领域公知的工艺制备，这些工艺描述于例如化学工艺大全 (*Encyclopedia of Chemical Technology*)，第三版，Vol. 20, pp. 916-918, 1982 和硅烷偶联剂 (Silane Coupling Agent)，Edwin P. Plueddemann，第二章，pp. 30-31, 1982 中。

用于本发明成膜涂料组合物的溶剂可为其中可溶解用于生成成膜组合物的增粘剂和聚亚芳基的任何有机液体或两种或多种有机液体的混合物。该溶剂优选为非质子溶剂或与水高度不混溶的溶剂。这些溶剂的代表性例子包括芳烃、酮、酯、醚或其混合物。该溶剂优选为芳烃，更优选环己酮，1, 3, 5-三甲苯、 γ -丁内酯、N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 或其混合物。

用于本发明成膜涂料组合物的聚合物前体可为能够在上述有机液体中与水水解硅烷形成溶液并且能够在固化后形成低介电常数交联聚合物的任何物质。低介电常数交联聚合物是为电绝缘体的任何物质，并具有介电常数至多约 3，优选至多约 2.5，最优选至多约 2.2。然而，这里低介电常数交联聚合物不包括环氧、聚酰亚胺、聚酰胺或芳基环丁烯。这里交联聚合物按本领域的理解使用，“交联”描述于 Hawley's 简明化学词典 (Condensed Chemical Dictionary) 第 12th 版，Van Nostrand Reinhold Co., 纽约，NY, 1993 中。

交联聚合物合适地为疏水性的。作为说明，交联聚合物优选具有吸水率至多约 0.5 重量%，更优选至多约 0.2 重量%，最优选至多约 0.1 重量%，按交联聚合物的重量计。吸水率可通过已知方法测定。通常，玻璃化转变温度为至少约 200℃，更优选至少约 250℃。交联聚合物具有优良的热稳定性也是合适的。换言之，该交联聚合物在温度低于约 450℃ 时基本上不分解。例如，该交联聚合物暴露于温度 400℃ 下 24 小时后合适地损失其重量的 1%。

优选的交联聚亚芳基聚合物包括例如 WO 98/11149 中描述的聚亚

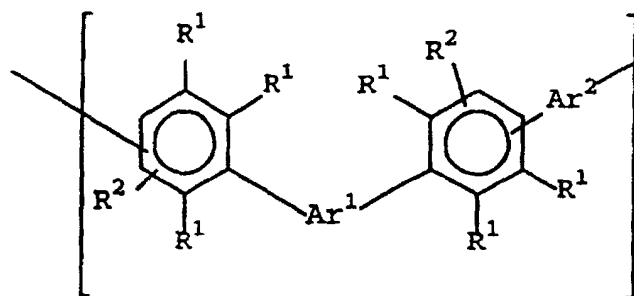
苯基和聚亚芳基醚。合适的聚亚芳基醚包括本领域已知的那些，如 US5,115,082.5, 155,175.5, 179,188 和 5,874,516 及 PCT W091/09081、W097/01593 和 EP0755957-81 中描述的。

任一合适的聚亚苯基可用于本发明中，该聚亚苯基的例子为 Wrasidlo 和 Augl, 聚合物科学期刊(J. Poly. Sci.), 第 B 部分 (1969) 及 US 5,334,668、5,236,686、5,169,929 和 5,338,823 中描述的。优选聚亚苯基如 W098/11149 所述。低聚物和聚合物以及优选的聚亚苯基的相应起始单体如下：

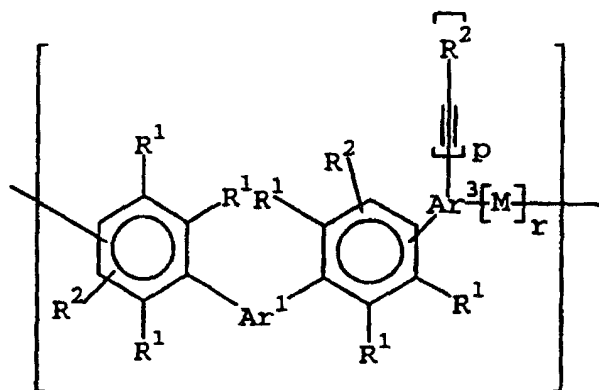
I. 如下通式的低聚物和聚合物：



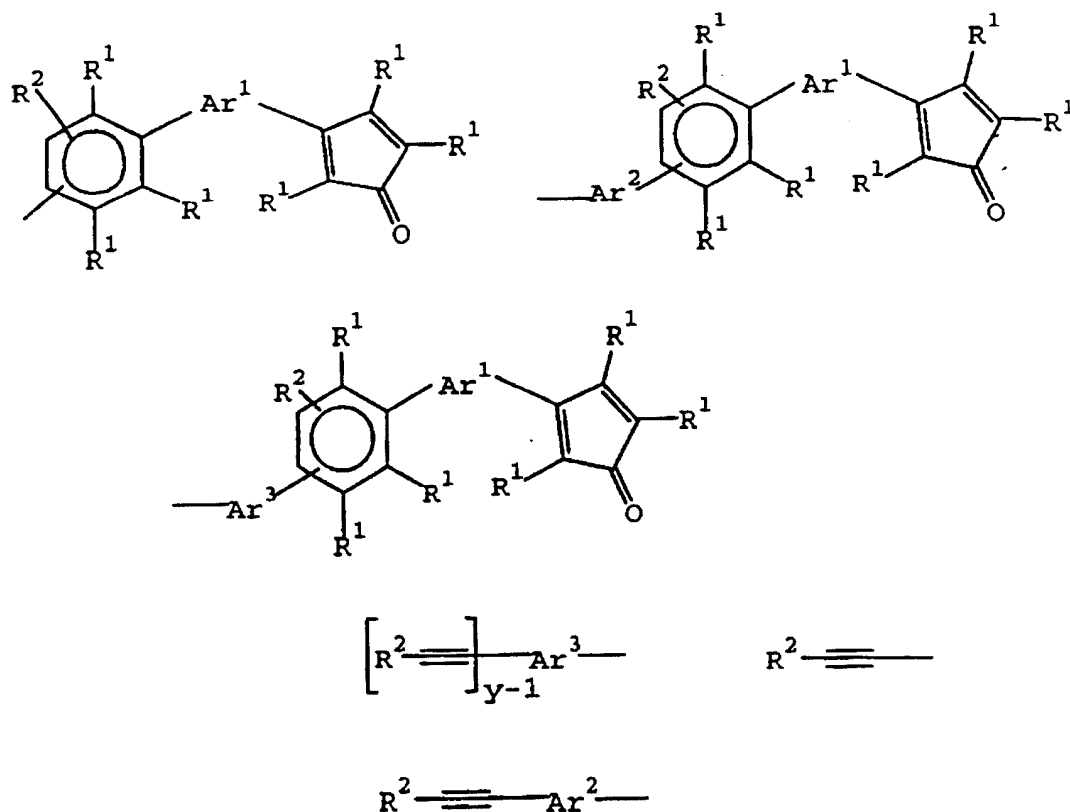
其中 A 具有结构：



和 B 具有结构：



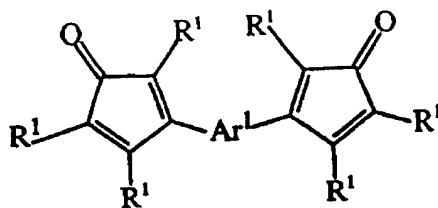
其中 EG 为具有一种或多种如下结构的端基:



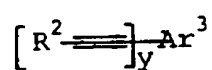
其中 R^1 和 R^2 独立地为 H 或未取代或惰性取代的芳烃部分, Ar^1 、 Ar^2 和 Ar^3 独立地为未取代的芳烃部分或惰性取代的芳烃部分, M 为一个键, y 为 3 或更大的整数, p 为在给定的单体单元中未反应的链炔基数, r 比给定的单体单元中已反应的链炔基数少 1 且 $p+r=y-1$, z 为 0 至约 1000 的整数; w 为 0 至约 1000 的整数, 和 v 为 2 或更大的整数。

这些低聚物和聚合物可通过双环戊二烯酮、含 3 个或更多个炔部分的芳炔和非必要的含两个芳炔部分的多官能化合物反应来制备。该反应可通过如下通式 (a)、(b) 和非必要的 (c) 反应表示:

(a) 如下通式的双环戊二烯酮:



(b) 如下通式的多官能炔:



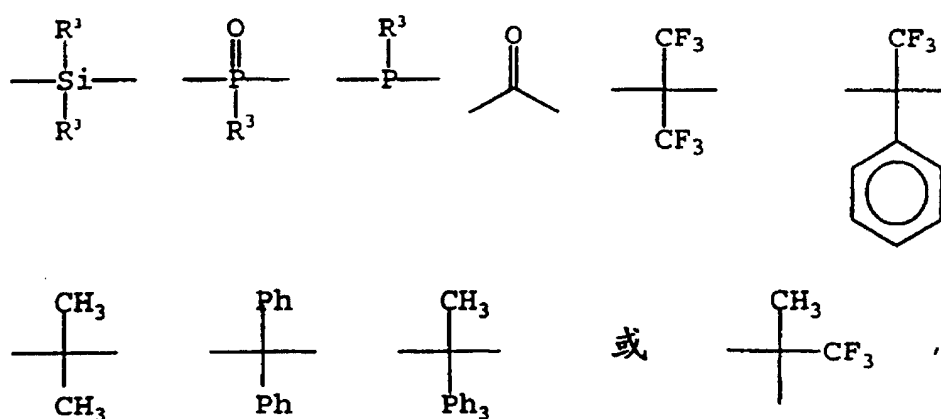
(c) 如下通式的二炔:



其中 R^1 、 R^2 、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 和 y 为上面定义的。

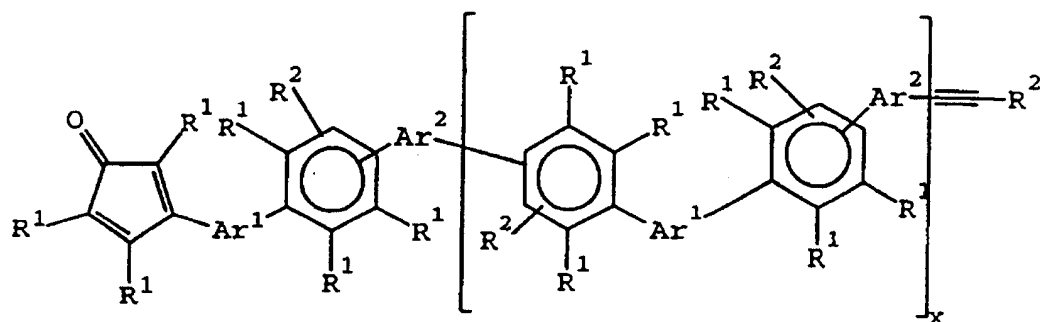
芳烃部分的定义包括苯基、多芳烃和稠合芳烃部分。惰性取代是指取代基对环戊二烯酮与炔的聚合反应基本上惰性，且在固化聚合物在微电子元件中的使用条件下不与环境物质如水反应。这些取代基包括例如 F、Cl、Br、 $-CF_3$ 、 $-OCH_3$ 、 $-OCF_3$ 、 $-O-Ph$ 和 1 至 8 个碳原子的烷基、3 至约 8 个碳原子的环烷基。例如，可为未取代或惰性取代芳烃部分的部分包括:

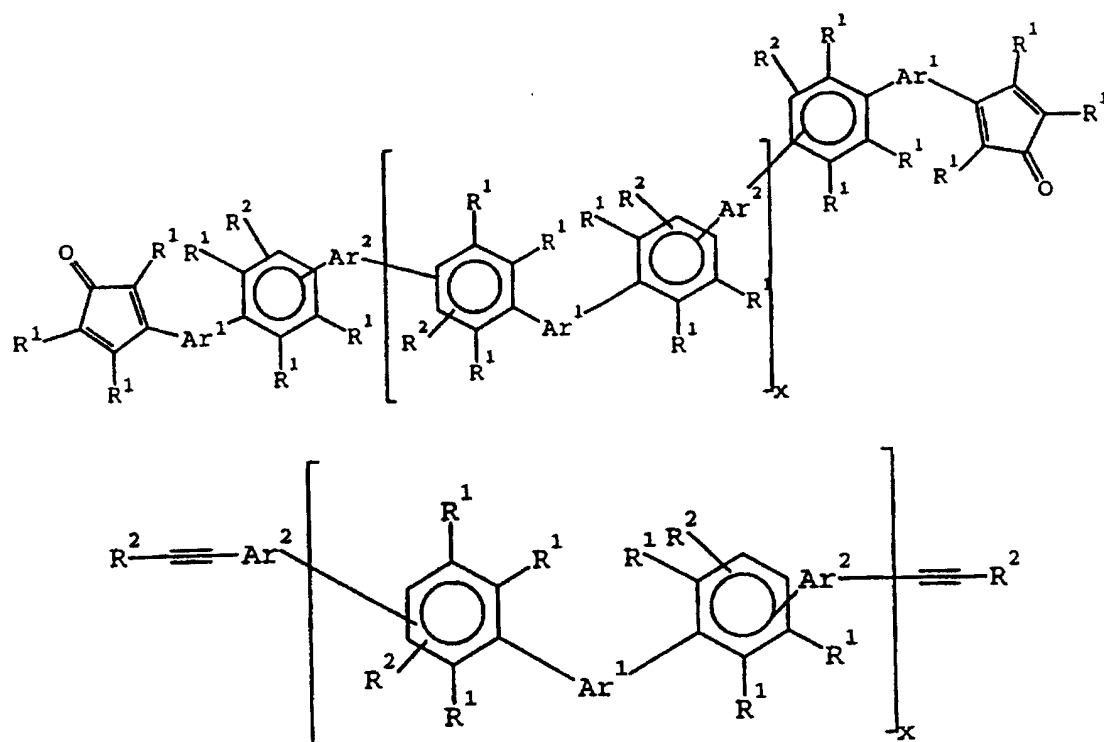
其中 Z 可为 -O-、-S-、亚烷基、-CF₂-、-CH₂-、-O-CF₂-、全氟烷基、全氟烷氧基,



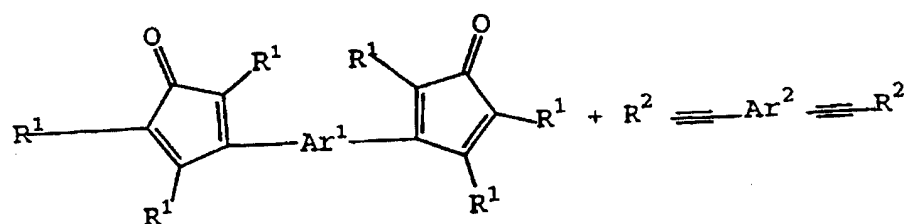
其中各 R³ 独立地为 -H、-CH₃、-CH₂CH₃、-(CH₂)₂CH₃ 或 Ph. Ph 为苯基.

II. 如下通式的聚亚苯基低聚物和聚合物:



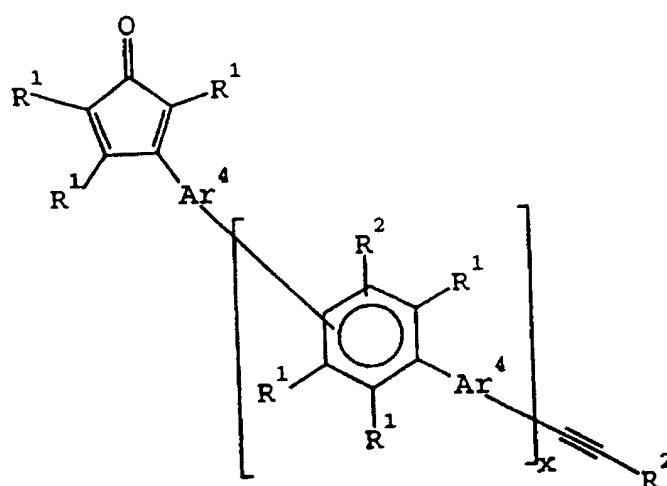


其中 R^1 、 R^2 、 Ar^1 和 Ar^2 为上面定义的； x 为 1 至约 1000 的整数。 x 优选为 1 至约 50，更优选 1 至约 10。这些低聚物和聚合物可通过双环戊二烯酮与如下通式的二炔反应制备：

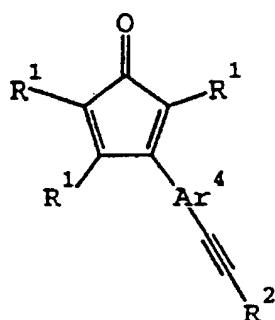


其中 R^1 、 R^2 、 Ar^1 和 Ar^2 为上面定义的。

III. 如下通式表示的聚亚苯基低聚物和聚合物：

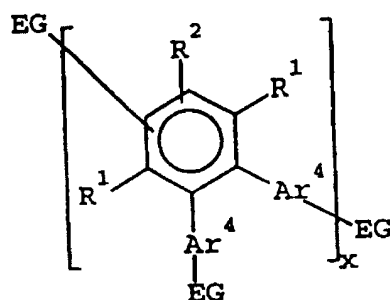


其中 Ar^4 为芳烃部分或惰性取代的芳烃部分，其中 R^1 、 R^2 和 x 为上面定义的，例如可通过环戊二烯酮官能度与如下通式表示的多官能化合物的炔官能度反应制备：

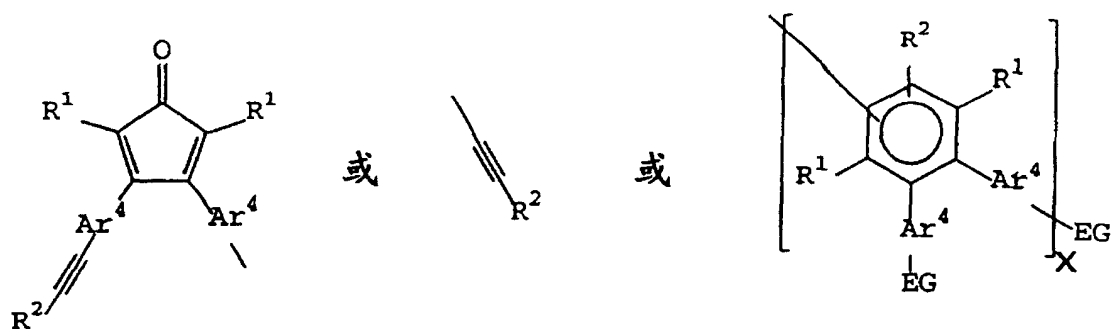


其中 R^1 、 R^2 和 Ar^4 为上面定义的。

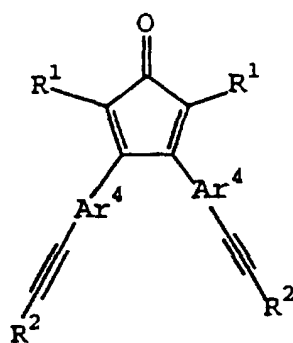
IV. 如下通式表示的聚亚苯基低聚物和聚合物：



其中 EG 由如下任一通式表示:



其中 R^1 、 R^2 、 Ar^4 和 x 为上面定义的, 例如可通过环戊二烯酮官能度与如下通式表示的多官能化合物的炔官能度反应制备:



其中 R^1 、 R^2 和 Ar^4 为上面定义的。

含两个或多个芳环戊二烯酮部分的多官能化合物可通过偶苯酰与苺基酮用常规方法缩合制备。示例性的方法公开于 Kumar 等人 大分子 (Macromolecules), 1995, 28, 124-130; Ogliaruso 等人 有机化学期刊 (J. Org. Chem.), 1965, 30, 3354; Ogliaruso 等人 有机化学期刊 (J. Org. Chem.), 1963, 28, 2725; 和 US 4,400,540 中, 所有这些专利这里作为参考引入。

含两个或多个芳炔部分的多官能化合物可通过常规方法制备。可将该芳炔化合物卤化, 然后在芳基乙炔化催化剂存在下与合适的取代链炔反应, 如此使卤素被取代的炔化合物置换。

在制备多官能化合物单体后，优选将其纯化。特别是，在制备用作有机介电聚合物的单体时，要将金属和离子物质除去。例如，可将含芳炔基团的多官能化合物与水洗涤液、脂族烃溶剂接触，然后将其溶于芳烃溶剂中并经纯化的硅胶过滤。此处理除去残余的乙炔化催化剂。辅助的重结晶也有助于除去不合适的不纯物。

在不受理论约束下，据信当将环戊二烯酮与链炔类在溶液中的混合物加热时，通过环戊二烯酮基团与炔基团的 Diels Alder 反应形成聚亚苯基低聚物和聚合物。这些低聚物可含有环戊二烯酮和/或炔端基和/或侧基。将溶液或涂有溶液的制品进一步加热时，可通过残余环戊二烯酮端基与残余炔基团的 Diels Alder 反应进行另外的扩链，如此导致分子量升高。根据使用的温度，还会出现炔基相互反应。

低聚物和聚合物在其结构中显示具有环戊二烯酮和/或炔端基和/或侧基。通常，端基取决于反应中使用的环戊二烯酮与 Diels Alder 活性链炔官能团的相对浓度，其中环戊二烯酮官能团超过化学计量时得到更多的环戊二烯酮端基，Diels Alder 活性链炔官能团超过化学计量时，得到较大比例的炔端基。

还可使用两种或多种不同的聚亚芳基的混合物或共聚物。此外，组合物可含有可与形成聚亚芳基的单体共聚的其它单体。在形成涂料组合物的交联低介电常数聚合物中，该聚亚芳基可以单体、低聚物、聚合或共聚树脂、预聚物（即具有提供用于进一步聚合的活性聚合点的部分聚合或共聚的聚亚芳基）、或其混合物（即聚合物前体）形式使用。

涂料组合物还可含有赋予成膜聚合物以其它可用性能的添加剂。这些添加剂包括但不限于光交联剂如双（芳基叠氮化物），例如 2,6-双（4-叠氮亚苄基）-4-乙基环己酮或 2,2-双（4-（4-叠氮苯氧基）-苯基）丙烷，能量转移剂（如 W09312055 中列举的），抗氧剂（如 US 5,185,391 中列举的）等。

用于涂料组合物的硅烷、溶剂和聚合物前体的量取决于很多因素，包括特定的最终应用领域和所需的性能。其中一个应用是增粘剂底漆涂料。如上所述，增粘剂底漆涂料在其涂布的表面与随后涂布的涂层

之间提供粘结力。此外，该组合物为自底漆涂料。在此情况下，水解的硅烷的作用是在涂布该自底漆涂料的表面与所得薄膜之间提供粘结力。此外，还可对随后的涂布表面提供粘结力。通常，底漆组合物当用作自底漆组合物时，含有较少量的交联预聚物、低聚物、树脂或其混合物。

通常，不管其最终用途如何，该组合物都包括约 0.01 至约 10 重量%的水解硅烷，约 10 至约 99.9 重量%的溶剂和约 0.01 至约 90 重量%的交联预聚物、低聚物、树脂或其混合物，所述重量百分比按组合物的总重量计。

通常，当用作增粘剂底漆涂料组合物时，该组合物包括约 0.01、更优选约 0.2、最优选约 0.3 重量%，至约 10、更优选约 5，和最优选约 2.5 重量%的水解硅烷；约 75、更优选约 90 和最优选约 92.5 重量%至约 99.9、更优选约 99.5 和最优选约 98 重量%的溶剂；及约 0.01、更优选约 1 和最优选约 2 重量%至约 20、更优选约 10 和最优选约 5 重量%的聚合物前体，所述重量百分比按组合物的总重量计。

此外，当用作自底漆涂料组合物时，该组合物包括约 0.01、更优选约 0.2、最优选约 0.5 重量%，至约 5、更优选至约 3，和最优选至约 1 重量%的水解硅烷；约 10、更优选约 20 和最优选约 35 重量%至约 95、更优选至约 90 和最优选至约 80 重量%的溶剂；及约 5、更优选约 10 和最优选约 20 重量%至约 90、更优选至约 80 和最优选至约 65 重量%的交联预聚物、低聚物、树脂或其混合物，所述重量百分比按组合物的总重量计。

尽管该涂料组合物可用本领域公知的任何技术如喷涂、刷涂、浸涂、半月板(meniscus)、挤出、毛细管(capillary)、幕涂、辊涂等涂布，但有利的是将其在室温下用常规的旋涂技术涂布。

在此应用中，涂料组合物可用作增粘剂底漆层或用作自底漆聚合物层。增粘剂底漆层的典型厚度为约 30 至约 1000 埃，而自底漆聚合物层的厚度可为约 0.1 至约 25 μm 。多层可用作为增粘剂底漆或自底漆聚合物层的组合物制备。该多层涂层的厚度通常为约 10 至约 500

μm, 优选约 50 至约 200 μm。本发明的涂料组合物随后也可用其它聚合物材料如芳基环丁烯或聚亚苯基聚合物和共聚物或可与此涂料组合物粘结的任何其它聚合材料来涂布。

在涂布后, 可将涂料组合物交联、光交联、固化或软固化。通常将光可控(photodefineable)低介电常数聚合物在进一步固化前光交联。还可使用常规固化技术如电子束、紫外线、热辐射或对流。

聚合度取决于涉及的涂布。例如, 当涂布另外一些层时, 软固化或交联约 80 至 85% (通过例如 FTIR 测量) 是优选的, 并可通过例如在约 220℃ 下加热约 30 分钟完成。在固化的最后阶段, 例如可通过在 250℃ 下加热约 1 小时达到交联约 95% 以上。

用于本发明涂料组合物水解或部分水解的硅烷可按照 W096/11990 中公开的方法, 优选通过其中将硅烷与足够量的水接触以水解至少一个烷氧基或酰氧基的无溶剂法制备。可非必要地使用酸或碱催化剂。

在用于电子领域的涂布制品, 如多芯片组件、平板显示器和集成电路等中, 已令人吃惊地发现, 可将包括交联预聚物、低聚物、树脂或其混合物的已交联低介电常数聚合物和水解或部分水解的烷氧基硅烷的涂料与由第一种材料和第二种材料组成的基材表面粘结, 所述第一种材料为金属、陶瓷或聚合物, 所述第二种材料为 (i) 金属、陶瓷或聚合物且 (ii) 不同于第一种材料。

金属的例子包括铝、铜、钨、金、铂、银、钛和铬。陶瓷的例子包括氧化铝、二氧化硅、MgO、BeO, 包括尖晶石、氮化铝、氮化硼、氮化硅、氮化钛、砷化镓; 和玻璃如纤维玻璃、氧化钙玻璃、火石玻璃、硅酸硼玻璃、PYREX® 和 VYCOR®。聚合物的例子包括这里描述的那些和聚酰亚胺、环氧和聚酰胺。

特别且令人吃惊的是, 该涂料与由硅或热氧化硅(即第一种材料)和金属如铝或铜(即第二种材料)组成的基材表面粘附。该基材表面甚至可由其它材料, 包括例如氮化铝、氮化硅、氧氮化硅、氮化钛、钨和用于制备微电子元件的其它材料组成。基材表面甚至可由硅、铜

和铝组成。

给出如下实施例进一步说明本发明，且应不认为是对本发明范围的限制。在这些实施例中，所有份数和百分比都按重量计，除非另有说明。

实施例 1

在制备本实施例的旋涂组合物和基材中，按如下方法制备两种单体和聚亚苯基树脂溶液：

按如下方法制备第一种单体 1, 3, 5-三(苯乙炔基)苯。

将三乙胺(375 g)、三苯基膦(4.7865 g)、乙酸钨(1.0205 g)和 N,N-二甲基甲酰胺(2000 mL)投入装有热电偶、顶部机械搅拌器、冷凝器、加料漏斗和带有温度控制器的加热外套的 5 升三颈圆底烧瓶中。将此混合物搅拌 5 分钟使催化剂溶解。然后加入二乙基羟胺(5 g)、1, 3, 5-三溴苯(190 g)和苯乙炔(67.67 g)中。将该反应器用氮气净化 15 分钟，然后在保持氮气气氛下加热至 70℃。在 70℃下加热 30 分钟后，在约 1 小时内慢慢滴加入苯乙炔(135.33 g)，并将温度升至 80℃。再连续加热 9 小时。然后将反应物料冷却至室温，并加入水(1 升)，使粗产品沉淀。将该产品过滤、用 500 mL 水部分洗涤三次，接着用 500 mL 环己烷洗涤一次。将晶体在 75℃下真空干燥过夜，得到 226.40 g (收率 99.1%)，其纯度为 97.25% (面积) (通过气相色谱分析)。将晶体溶于甲苯(1800 mL)中，通过硅胶再过滤，并在旋转蒸发器上除去溶剂，得到 214.2 g (收率 94.2%)，其纯度为 99.19% (面积) (通过气相色谱分析)。然后将残余物用甲苯(375 mL)和 2-丙醇(696 mL)的混合物重结晶。过滤出白色晶体，将其用甲苯(100 mL)和 2-丙醇(400 mL)的混合物漂洗，并在 75℃下真空干燥过夜，得到 1, 3, 5-三(苯乙炔基)苯(190.0 g，收率 83.91%)，其纯度为 99.83% (面积) (通过气相色谱分析)。用甲苯/异丙醇进行另外的重结晶，得到可接受的有机和离子纯度的物质。

按如下方法制备第二单体 3, 3'-(氧基二-1, 4-亚苯基)双(2, 4, 5-

三苯基环戊二烯酮（以下称为 DPO-CPD）。

首先按如下方法制备 4,4'-二苯基乙酰基二苯基醚。向氯化铝（97.9 g, 0.734 mol）在二氯甲烷（200 mL）中的浆料中，在 0℃ 下在 30 分钟内滴加入二苯基醚（50.0 g, 0.294 mol）和苯乙酰基氯（102 g, 0.661 mol）在二氯甲烷（50 mL）中的溶液。当加料完成后，将反应混合物温热至环境温度并搅拌过夜。将反应混合物在搅拌下小心倒入 1.5 kg 冰/水中。加入二氯甲烷（1500 mL）使固体溶解，并使其分层。将有机层通过才利特（celite）过滤，然后浓缩使其干燥。用甲苯重结晶，得到 110 g（92%）醚，为浅褐色棱晶。

然后按如下方法制备 4,4'-双（苯基 glyoxaloyl）二苯基醚。将 HBr 水溶液（97 mL 48 重量% 溶液）加入 4,4'-二苯基乙酰基二苯基醚（50.0 g, 0.123 mol）在 DMSO（400 mL）中的浆料中，并将所得混合物在 100℃ 下加热 2 小时，然后冷却至环境温度。将反应混合物分配于甲苯（500 mL）与水（750 mL）之间。将有机层用水（3 x 250 mL）洗涤，接着用盐水洗涤，并浓缩得到粘稠的亮黄色油，该油在环境温度下静置后固化。用乙醇重结晶，得到 35.9 g（67%）醚，为亮黄色立方体。

然后向装有热电偶、带氮气入口的回流冷凝器、机械搅拌器和加料漏斗的经氮气纯化的 5-L Morton 烧瓶中，加入 195.4 g（0.4498 mol, 1.0 eq）4,4'-双（苯基 glyoxaloyl）二苯基醚、193.9 g 二苯乙酮（0.9220 mol, 2.05 eq）和 2.5 L 脱氧乙醇。将该混合物加热回流至获得均匀溶液，并将该溶液用氮气喷雾 30 分钟。向加料漏斗中，加入含 25.2 g KOH（0.4498 mol, 1.0 eq）、200 mL 乙醇和 25 mL 水的溶液。将温度降至 74℃，并在 5 分钟内快速加入 KOH 溶液。很快建立放热反应并保持回流直至加入 3/4 溶液为止，随后温度开始下降。在加入碱时立即观察到深紫色，并在加料完成前观察到固体。加料完成后，将该非均相溶液在强回流下加热 15 分钟，形成很多固体产物。将该混合物冷却至 25℃，加入 29.7 g 冰醋酸（0.4948 mol, 1.1 eq），并搅拌 30 分钟。过滤分离粗产品并在过滤漏斗中用 1L 水、3L EtOH、2L MeOH 洗涤，然后在 60℃ 至 90℃ 下真空干燥 12 小时，得到 323 g（92%）粗

DPO-CPD, 其纯度为 94% (LC)。将该粗产物溶于 HPLC 级二氯甲烷 (10 重量%) 中, 转移入装有底部冲洗阀和机械搅拌器的 5-L Morton 烧瓶中, 并用等体积部分的低离子水剧烈洗涤 10 至 90 分钟, 洗涤 2 至 7 次。然后将该 CH_2Cl_2 溶液通过一含 75 g 硅胶的 5 cm 柱子在 CH_2Cl_2 中闪蒸。将该柱子用另外的 1L CH_2Cl_2 洗涤, 此时滤液基本上透明。将该溶液蒸发至干燥, 再溶于 THF 中, 并再次蒸发以除去大部分残余的二氯甲烷。将粉末转移入装有加料漏斗和 Friedrichs 回流冷凝器的 5L 烧瓶中, 并在回流下溶于脱氧 HPLC THF 中 (0.07-0.12 g/mL) 中。然后加入另外的 1 L THF, 并将氮气喷雾管插入溶液中。将该溶液用氮气喷雾 3 小时并使 THF 在 45℃ 至 50℃ 下冷凝, 同时经蒸馏除去残余的二氯甲烷。连接蒸馏头并除去 700 mL 至 1 L THF。然后将该溶液在数小时内慢慢冷却至室温, 接着用冰浴冷却至 10℃ 以下, 在此期间出现结晶。将这些晶体用一 5 mm PTFE 过滤器分离入 4-L Millipore 夹钳-玻璃料(Clamp-frit)抽滤烧瓶内。将晶体用 1-L MeOH 洗涤, 并在 80℃ 至 90℃ 下真空干燥过夜, 得到 70 至 85% 收率的 DPO-CPD, 具有 99% LC 纯度, mp 270℃。

将 3, 3'-(氧基二-1, 4-亚苯基)双(2, 4, 5-三苯基环戊二烯酮) (100.0 g, 0.128 mol)、低离子 1, 3, 5-三(苯乙炔基)苯(48.3 g, 0.128 mol)和电子 γ -丁内酯 (346 g)加入已用去离子水和 HPLC 级丙酮漂洗并干燥的 Pyrex® 1-L 三颈圆底烧瓶中。将该烧瓶与氮气/真空入口连接。通过施加真空和用氮气再填充 5 次使磁搅拌溶液脱气。然后将氮气经烧瓶的顶部空间流入并经矿物油鼓泡器流出。接着将该溶液加热至内部温度 200℃。加热溶液约 48 小时后, 将其冷却并将其转移入由四氯乙烯制备的瓶中。通过凝胶渗透色谱分析最终溶液显示 $M_n=8250$ 和 $M_w=29000$ (相对于聚苯乙烯标准物)。通过反相色谱分析最终溶液显示, 残余 1.8 重量%的 3, 3'-(氧基二-1, 4-亚苯基)双(2, 4, 5-三苯基环戊二烯酮)。将溶液与一定量的环己酮混合, 得到具有粘度约 17 厘泊的聚亚苯基树脂溶液。

将乙烯基三乙酰氧基硅烷(VTAS) (购自 Dow Corning Corp.,

Freeland MI, 产品编号 Z-6075) 与具有电阻 18M Ω 去离子水按 3 mol 水/ 1mol VTAS 比例混合。将该混合物用磁搅拌棒搅拌约 45 分钟。将 0.62 重量份 (pbw) 这种水解的 VTAS 溶液与 99.38 pbw 聚亚苯基树脂溶液混合。

将足以形成 1.5 μm 厚涂层的一定量的涂料混合物经 0.1 μm 过滤器注射分散到热氧化的硅片上。用 MTI 旋涂器和热板组件导轨系统 (Machine Technology, Inc. Parsippany, NJ) 进行涂布。涂布按如下步骤进行: (i) 将涂料混合物在 10 秒内分散, 同时将硅片在 50 rpm 下旋转; (ii) 将该硅片在 250 rpm 下旋转 3 秒使涂料混合物分布于硅片上; (iii) 将该硅片在约 1500 rpm 下旋转 20 秒; 和 (iv) 在旋转循环除去边缘的涂料滴期间对硅片的背面进行漂洗, 背面的漂洗溶剂为 1, 3, 5-三甲苯。漂洗在 1500 rpm 下开始并持续 6 秒, 然后在最后 14 秒内停止, 使 1, 3, 5-三甲苯溶剂干燥。

涂布后, 将该硅片在自动控制下转移至热板组件上 (iv) 在 0.25 cm 高度、温度 320 $^{\circ}\text{C}$ 和氮气流冲洗顶部空间下进行接近烘烤 5 秒, 接着 (v) 在 320 $^{\circ}\text{C}$ 下在连续氮气冲洗下真空接触烘烤 90 秒, 最后在高度 2.25 cm 和温度 320 $^{\circ}\text{C}$ 下进行氮气接近烘烤 10 秒, 由此产生逐渐冷却。然后将基材和涂料在 Yield Engineering Systems (YES) 烘箱中在连续氮气冲洗下软固化。在软固化程序中的一般步骤是: (i) 在 2.5 小时内从环境温度升至 400 $^{\circ}\text{C}$, 接着 (ii) 在 400 $^{\circ}\text{C}$ 下保持 6 分钟, 然后 (iii) 冷却至低于 200 $^{\circ}\text{C}$ 以下, 最后从烘箱中取出制品。

将分散、涂布、热板烘烤和软固化重复进行, 由此制备约 3 μm 厚度的软固化聚亚苯基涂层。最后分散、旋涂和热板烘烤第三层, 由此形成约 5 μm 厚的涂层, 然后将其在烘箱程序中在连续氮气冲洗下用如下步骤进行硬固化 (交联): (i) 在 2.5 小时内从环境温度升至 400 $^{\circ}\text{C}$, 接着 (ii) 在 400 $^{\circ}\text{C}$ 下保持 20 分钟, 接着 (iii) 在 30 分钟内升至 450 $^{\circ}\text{C}$; 然后 (iv) 在 450 $^{\circ}\text{C}$ 下保持 6 分钟; 然后 (vi) 冷却至低于 200 $^{\circ}\text{C}$ 以下, 最后从烘箱中取出制品。

对以下材料重复上述步骤: (1) 被铝溅涂 (溅射靶为含 1 重量%

铜的铝)的热氧化硅片,(2)经等离子增强化学蒸汽沉积涂布氮化硅的热氧化硅片和(3)经等离子增强化学蒸汽沉积涂布氮化钛的热氧化硅片。对于各涂布基材,通过用光学显微镜对上述微锯齿状观察到的层离程度,获得粘结强度值。各基材的结果在表 XI 中给出。

表 XI

水解 VTAS 浓度 (重量%)	薄膜厚度 (微米)	对下列材料的粘结强度			
		Si (MPa)		AlSi _x N _y (MPa) (MPa)	TiN
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

*比较例(按与实施例 1 相同的方法制备,但无水解的 VTAS)

从表 XI 中显而易见,甚至当基材在其表面具有两种或多种不同的物质时,制备的本发明基材也具有均匀涂布且充分粘附的交联低介电聚合物涂层。此外,在无烷氧基硅烷下,不能制备本发明的涂布基材。