



(10) 授权公告号 CN 111247156 B

(45) 授权公告日 2023. 10. 27

(21) 申请号 201880068696.8

(22) 申请日 2018.10.23

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 111247156 A

(43) 申请公布日 2020.06.05

(30) 优先权数据  
62/576,856 2017.10.25 US(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2020.04.22(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/EP2018/078940 2018.10.23(87) PCT国际申请的公布数据  
W02019/081450 EN 2019.05.02(73) 专利权人 默克专利股份有限公司  
地址 德国达姆施塔特(72) 发明人 S·波巴德 O·波利什丘克  
M·帕德马纳班 D·巴斯卡兰(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所  
有限公司 11038

专利代理师 陈晰

(51) Int.Cl.

C07F 7/18 (2006.01)

H01L 21/02 (2006.01)

(56) 对比文件

KR 20140046975 A, 2014.04.21

CN 105492575 A, 2016.04.13

EP 0178450 A2, 1986.04.23

JP 2014193457 A, 2014.10.09

Sanaz Kabehie 等. Heteroleptic Copper  
Switches. 《J. Am. Chem. Soc.》. 2010, 第132卷  
(第45期), 第15987-15996页.Minoru Waki 等. A Solid Chelating  
Ligand: Periodic Mesoporous Organosilica  
Containing 2,2'-Bipyridine within the  
Pore Walls. 《J. Am. Chem. Soc.》. 2014, 第136  
卷第4003-4011页.Joseph V. Nguyen 等. Design, Behavior,  
and Recycling of Silica-Supported CuBr-  
Bipyridine ATRP Catalysts.  
《Macromolecules》. 2004, 第37卷第1190-1203  
页. (续)

审查员 杨冰清

权利要求书4页 说明书30页 附图4页

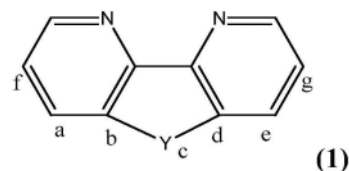
## (54) 发明名称

用于覆盖多孔电介质的芳族氨基硅氧烷功  
能材料

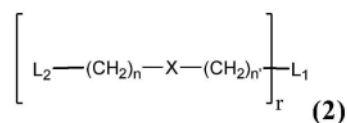
## (57) 摘要

本发明涉及新型芳族-氨基官能硅氧烷, 其是包含一个或两个尾基 $X_2$ 以及将每个所述尾基与所述头基连接的结构(2)的连接基团L的化合物, 其中头基X具有结构(1), 其含有任选的有机部分Y, 其中所述尾基 $X_2$ 通过所述连接基团L与头基 $X_1$ 的连接点可以位于位置a, b, c, d或e。本发明的另一方面是含有这些新型芳族氨基官能硅氧烷的组合物。本发明的另一方面是包含上述新型芳族-氨基官能硅氧烷的组合物, 以及由这些组合物在室温下老化约1天至约4周而得到的组合

物。本发明的又一方面是由老化的组合物在基底上形成自组装单层的方法, 以及将这些老化的组合物涂覆在图案化的多孔电介质上以覆盖它们的方法, 以及这些覆盖的图案化的多孔电介质的



金属化方法。



[转续页]

[接上页]

**(56) 对比文件**

Shengbo Zhang 等.Molecular heterogeneous catalysts derived from bipyridine-based organosilica nanotubes for C-H bond activation.《Chem. Sci.》.2017,第8卷第4489-4496页.

Pubchem.Pubchem CID 59741863.《Pubchem》.2012,第1-2页.

Irina A. Dotsenko 等.Convenient synthesis of 5-aryl(alkyl)sulfanyl-1,10-phenanthrolines from 5,6-epoxy-5,6-dihydro-1,10-phenanthroline, and their activity towards fungal  $\beta$ -D-glycosidases.《Tetrahedron》.2011,第67卷第7470-7478页.

Greg A. Slough 等.Synthesis of Readily Cleavable Immobilized 1,10-Phenanthroline Resins.《Organic Letters》.2004,第6卷(第17期),第2909-2912页.

Shengbo Zhang 等.Enhanced durability of an iridium-bipyridine complex embedded into organosilica nanotubes for water

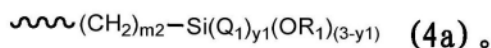
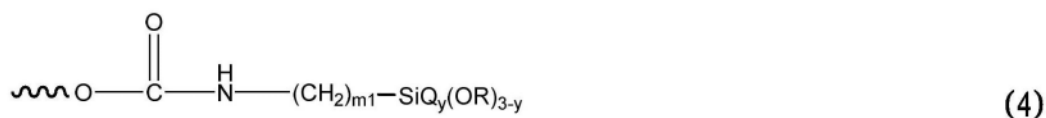
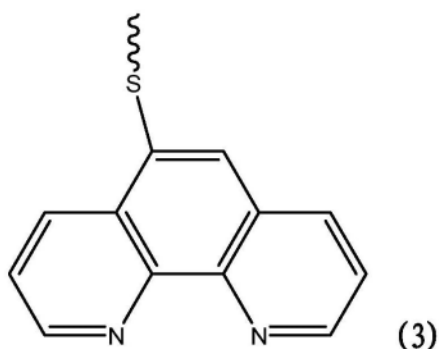
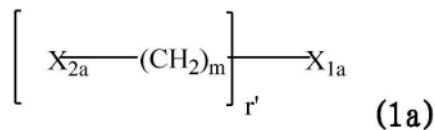
oxidation.《Dalton Trans.》.2017,第46卷第9369-9674页.

Loredana Ricciardi 等.Multifunctional material based on ionic transition metal complexes and gold-silica nanoparticles: Synthesis and photophysical characterization for application in imaging and therapy.《Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology》.2014,第140卷第396-404页.

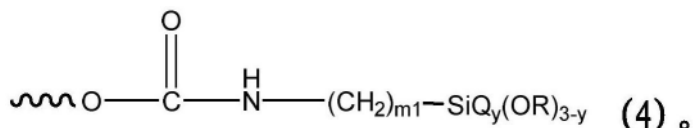
Richard Hoogenboom 等.Synthesis of an Isocyanate-Functionalized Terpyridine as Building Block for Metallo-Supramolecular Polymers.《SYNLETT》.2004,(第10期),第1779-1783页.

Elke Schoffers 等.Efficient alcoholysis of 5,6-dihydro-1,10-phenanthroline-5,6-epoxide with ytterbium (III) triflate and subsequent enantioselective transesterification with lipases.《Tetrahedron Asymmetry》.2009,第20卷(第16期),第1879-1902页.

1. 包含结构 (1a) 的化合物, 其中  $X_{1a}$  是头基且是结构 (3);  $X_{2a}$  是尾基, 选自 (4) 和 (4a);  $\sim$  表示连接点; Q 和  $Q_1$  独立地选自氢或  $C_1$  至  $C_6$  的烷基; 其中 m 是 2 至 8 的整数, 其中  $r'$  是相连至所述头基的所述尾基的数目且是 1,  $m_1$  和  $m_2$  是 2 至 8 的整数; y 和  $y_1$  独立地为 0、1 或 2; 此外其中 R 和  $R_1$  独立地选自  $C_1$  至  $C_6$  的烷基;

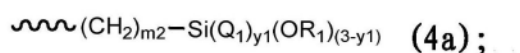
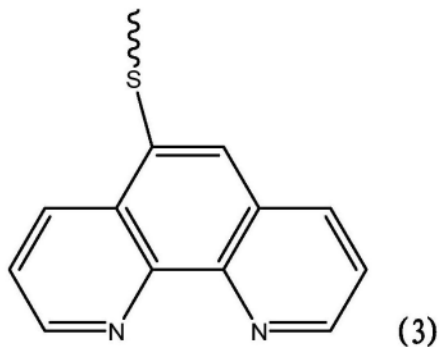
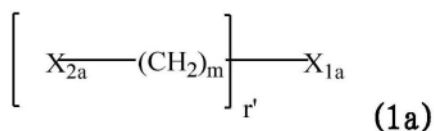


2. 权利要求 1 的化合物, 其中所述尾基具有结构 (4),



3. 组合物, 其包含以下组分:

- 包含结构 (1a) 的化合物, 其中  $X_{1a}$  是头基且是结构 (3);  $X_{2a}$  是尾基, 选自 (4) 和 (4a);  $\sim$  表示连接点; Q 和  $Q_1$  独立地选自氢或  $C_1$  至  $C_6$  的烷基; 其中 m 是 2 至 8 的整数, 其中  $r'$  是相连至所述头基的所述尾基的数目且是 1,  $m_1$  和  $m_2$  是 2 至 8 的整数; y 和  $y_1$  独立地为 0、1 或 2; 此外其中 R 和  $R_1$  独立地选自  $C_1$  至  $C_6$  的烷基;



-含有0.5至2.5wt%水的溶剂,和

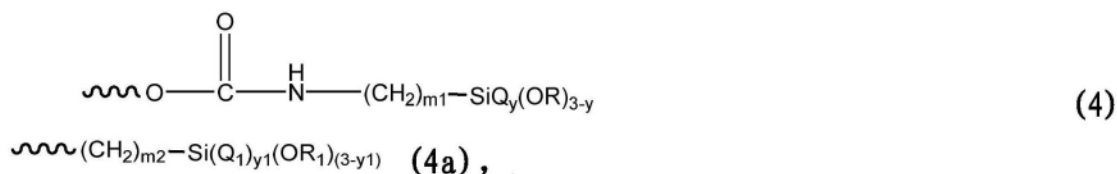
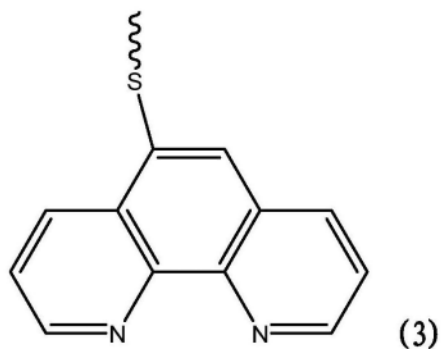
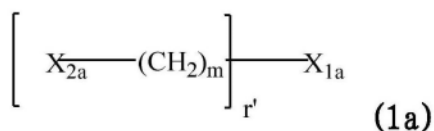
-在水中具有9至15.7的 $\text{pK}_a$ 的有机非金属碱性化合物。

4. 根据权利要求3所述的组合物,其中所述有机非金属碱性化合物选自胺、有机氢氧化铵、芳基氧化铵。

5. 制备权利要求3的组合物的方法,其由以下步骤制备:

a1) 将以下组分混合:

-包含结构(1a)的化合物,其中 $\text{X}_{1a}$ 是头基是结构(3); $\text{X}_{2a}$ 是尾基,选自(4)和(4a);wavy line表示连接点;Q和 $\text{Q}_1$ 独立地选自氢或 $\text{C}_1$ 至 $\text{C}_6$ 的烷基;其中m是2至8的整数,其中 $r'$ 是相连至所述头基的所述尾基的数目且是1, $m_1$ 和 $m_2$ 是2至8的整数;y和 $y_1$ 独立地为0、1或2;此外其中R和 $\text{R}_1$ 独立地选自 $\text{C}_1$ 至 $\text{C}_6$ 的烷基;



-含有0.5至2.5wt%水的溶剂,和

-在水中具有9至15.7的 $\text{pK}_a$ 的有机非金属碱性化合物;

b1) 在室温下老化溶液2至3周以部分水解和低聚所述化合物中的烷氧基甲硅烷基部分。

6. 权利要求5所述的方法,其中所述有机非金属碱性化合物选自胺、有机氢氧化铵、芳基氧化铵。

7. 一种在未图案化的基底上形成自组装单层的方法,包括以下步骤:

a2) 在基底上涂覆权利要求3或4的组合物以产生涂层;

b2) 在惰性气体下在180至220°C的温度下烘烤所述涂层10至30分钟以产生烘烤的膜;

c2) 用溶剂冲洗烘烤的膜以除去未接枝的材料,在基底上留下自组装单层。

8. 一种在图案化的具有在2.2至2.55的范围内的 $k$ 值的多孔电介质基底上形成自组装单层以覆盖所述图案化的多孔电介质中的孔的方法,包括以下步骤:

a3) 在图案化的电介质基底上涂覆权利要求3或4的组合物以在图案化的基底上产生涂层;

b3) 在惰性气体下,在175至220°C的温度下,将所述图案化基底上的涂层烘烤10至30分钟,以产生烘烤的膜;

c3) 用溶剂冲洗所述烘烤的膜以产生覆盖的图案化的电介质,其中在所述图案化的电介质基底的表面上的自组装单层覆盖所述表面上具有**10Å**至**20Å**的直径的孔。

9. 权利要求8的覆盖的图案化电介质基底的铜金属化的方法,包括以下步骤:

a4) 在图案化的多孔电介质基底上涂覆权利要求3或4的组合物以在图案化的基底上产生涂层;

b4) 在惰性气体下,在180至220°C的温度下,将所述图案化基底上的涂层烘烤10至30分

钟,以产生烘烤的膜;

c4) 用溶剂冲洗所述烘烤的膜以产生覆盖的图案化的电介质,其中在所述图案化的多孔电介质基底的表面上的自组装单层覆盖所述表面上具有1nm至2nm范围内的直径的孔;

d4) 利用原子层沉积在所述覆盖的图案化多孔电介质上沉积金属层。

## 用于覆盖多孔电介质的芳族氨基硅氧烷功能材料

### 发明领域

[0001] 低- $\kappa$ 多孔电介质的旋涂覆盖。

[0002] 背景

[0003] 光刻胶组合物用于微光刻工艺中以制造小型化的电子组件,例如用于计算机芯片和集成电路的制造中。通常,在这些工艺中,首先将光刻胶组合物的薄膜施加到基底材料上,例如用于制造集成电路的硅晶片。然后将涂覆的基底烘烤以蒸发光刻胶组合物中的溶剂,并将涂层固定在基底上。接下来,使基底的经烘烤的涂覆表面经受成像辐射的图像曝光。这种辐射曝光导致涂覆表面的曝光区域发生化学转化。可见光、紫外线(UV)、电子束和X射线辐射能是当今微光刻工艺中常用的成像辐射类型。在此图像曝光之后,用显影剂溶液处理经涂覆的基底,以溶解和去除经涂覆的基底的辐射曝光或未曝光的区域。

[0004] 有两种类型的光刻胶组合物,负性和正性。当负性光刻胶组合物图像曝光于辐射时,抗蚀剂组合物暴露于辐射的区域变得对显影剂溶液的可溶性降低(例如发生交联反应),而光刻胶涂层的未曝光区域保持相对的对这种溶液的可溶性。因此,用显影剂处理曝光的负性抗蚀剂会导致去除光刻胶涂层的未曝光区域,并在涂层中产生负像,从而露出了沉积有光刻胶组合物的下层基底表面的所需部分。

[0005] 抗蚀剂产品和化学的主要发展已经致力于硅集成电路(IC)芯片工业。为了寻求更高的分辨率,这项技术从i-线光刻技术发展到了更短波长(深UV)光刻技术,例如248nm、193nm和157nm。已经开发了几代先进的深紫外线UV抗蚀剂材料。基于化学放大的光刻胶应用248和193nm光刻技术可以在生产中实现远低于0.2 $\mu$ m的临界尺寸(CD)。

[0006] 然而,另一方面,例如GaAs或化合物III-V基底、发光二极管(LED)、高功率LED和有机发光二极管(OLED)的处理等应用仍在很大程度上采用未经过化学放大的常规的i-线光刻技术和i-线抗蚀剂材料。对于这些应用,通常通过例如LPCVD的化学气相沉积(CVD)技术在覆盖有图案化的光刻胶的半导体基底上沉积金属(也称为金属化)。也可以采用溅射金属沉积来沉积厚的、均匀的金属层。用于金属化的另一种技术是真空沉积(VD),尤其是由电子束(EBPVD)诱导的真空沉积。

[0007] 电子束物理气相沉积或EBPVD是一种物理气相沉积的形式,其中在高真空中用带电的钨丝发出的电子束轰击靶阳极。电子束使来自靶的原子转变成气相。然后这些原子沉淀成固体形式,在真空室内的所有物体(视线内)都覆盖一层薄薄的阳极材料。

[0008] 溅射金属沉积是在真空中进行的,在真空中用带电的氩气轰击一个电接地的金属目标晶片,溅射掉金属原子并将它们沉积在目标晶片上。

[0009] CVD金属沉积是通过减压下的反应性气体与半导体基底本身反应或与第二反应性气体反应而产生的,在两种情况下均产生金属沉积。例如,作为非限制性实例,在第一情况下,WF<sub>6</sub>可通过与Si反应以产生金属W沉积物并产生作为反应产物的被泵送离开的气态SiF<sub>6</sub>来影响在硅基底上的沉积。第二种情况的一个实例是WF<sub>6</sub>与H<sub>2</sub>进行气态反应以沉积金属W,并生成作为反应产物的被泵送离开的气态HF。

[0010] 在半导体制造中,低 $\kappa$ 是相对于介电常数为3.9的块状无孔二氧化硅具有小的介电

常数的材料。低 $\kappa$ 介电材料的实现是用于允许微电子器件继续按比例缩放,通俗地称为扩展摩尔定律的几种策略之一。在数字电路中,绝缘电介质将导电部分(导线互连和晶体管)彼此分开。随着组件的规模不断扩大以及晶体管之间的距离越来越近,绝缘电介质已经变薄到一定程度,以至于电荷积累和串扰不利地影响器件的性能。用相同厚度的低 $\kappa$ 电介质代替块状无孔二氧化硅可以减少寄生电容,从而实现更快的切换速度和更低的散热,特别地,由于在IC中使用低 $\kappa$ 电介质可以减少互连延迟。

[0011] 实现低 $\kappa$ 材料的方法包括掺杂有碳或氟的二氧化硅和二氧化硅以及掺杂的二氧化硅(也称为掺杂的 $\text{SiO}_2$ )和含有空隙的二氧化硅(也称为多孔 $\text{SiO}_2$ )等。

[0012] 在选择适当的低 $\kappa$ 电介质时,决定因素是这些材料可以被集成到特定IC技术节点中的程度。例如,一种沉积低 $\kappa$ 电介质的方法是增强化学气相沉积(PECVD)。多年来,PECVD一直是主力,因为等离子体增强化学气相沉积(PECVD)与超大规模集成(ULSI)表现出良好的兼容性。PECVD可用于沉积具有 $\kappa$ 值为约3.5至约2.4的掺杂的二氧化硅,例如二氧化硅( $\text{SiO}_2$ ),氟掺杂的氧化物( $\text{F-SiO}_2$ ),碳掺杂的氧化物(OSG)。

[0013] 另一方法是在通过例如PECVD的CVD工艺沉积的任何上述材料中引入孔;这是通过在此PECVD工艺中引入一种额外的成孔剂材料来实现的,该材料将被引入到大块的介电材料中,但随后可以通过热处理、UV曝光或热与UV处理的组合来去除以在介电材料中产生空隙。空隙的介电常数约为1。因此,通过引入这些空隙,二氧化硅和掺有其他元素例如碳或氟的二氧化硅的介电常数可能会进一步降低,增加其孔隙率并因此降低其介电常数。

[0014] 这种获得 $\kappa$ 值低于2.4的多孔电介质的方法的一个具体实例是使用可采用成孔剂的碳掺杂的氧化硅(p-OSG)。在这种方法中,通过热或光化学方法从OSG中除去成孔剂,从而在OSG中产生额外的孔隙度。

[0015] 然而,通过引入空隙增加孔隙率来获得低 $\kappa$ 电介质的缺点是,由空隙产生的额外孔隙率可能影响介电材料的对于IC制造要求至关重要的其他性质。这种性质的例子是疏水性、化学稳定性、机械强度和表面粗糙度。

[0016] 电介质的表面粗糙度还可能导致在IC制造中采用的金属化工艺中,不期望的金属扩散到多孔电介质的表面孔中。电介质的表面粗糙度合并亲水性可允许水分扩散到多孔电介质中,从而不利地影响多孔电介质层中的低 $\kappa$ 和介电常数的均匀性。电介质涂层的粗糙度和金属向电介质涂层中的扩散也可能不利地影响对掺入这种低 $\kappa$ 电介质的IC器件的性能。

[0017] 因此,需要新颖的覆盖材料,其可用于通过覆盖表面上的孔来降低多孔电介质的表面粗糙度,并且同时还防止水分扩散到多孔电介质中,以及防止在IC制造中使用的金属化工艺中金属扩散到多孔介质中。

[0018] 已经描述了用于多孔电介质的覆盖材料,但是这些材料或者具有较差的防止金属扩散的能力,或者还可能需要使用与常规旋涂处理不兼容的气态、试剂和无水处理。

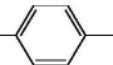
[0019] 出乎意料的是,申请人发现一类新型的芳族氨基官能的硅氧烷,可以容易地使用常规的旋涂工艺来涂覆多孔的 $\text{SiO}_2$ 电介质基底以覆盖该多孔 $\text{SiO}_2$ 介电材料中的孔,降低这种材料的表面粗糙度,增加了表面的疏水性以防止水分侵入,并且还防止了在随后的金属化工艺中金属扩散到多孔介质中。

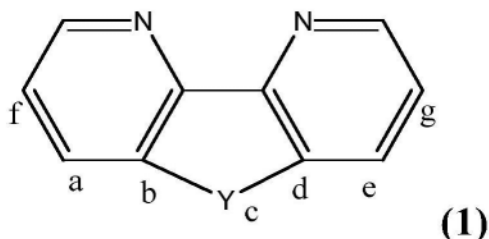
[0020] 发明概述

[0021] 在一方面,本发明涉及新型芳族-氨基官能化合物,其是包含结构(1)的头基 $X_1$ ,一

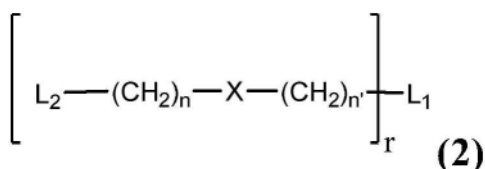
个或两个尾基 $X_2$ ,和将所述尾基连接到所述头基的结构(2)的连接基团L的化合物。

[0022] 在所述连接基团L中, $L_1$ 将其连接至所述头基 $X_1$ ,并且选自直接价键, $-\text{CH}_2-$ ,-S-和 $-\text{O}-$ ;并且在L中, $L_2$ 是与每个所述尾基 $X_2$ 相连的直接价键,并且r表示通过所述连接基团L与所述头基 $X_1$ 相连的所述尾基 $X_2$ 的数目,为1或2;X是直接价键或选自 $-\text{O}-$ ,- $\text{O}-\text{(C=O)}-\text{NH}-$ ,- $\text{NH}-\text{(C=O)}-\text{O}-$ ,- $\text{O}-\text{(C=O)}-\text{O}-$ ,- $\text{(C=O)}-$ ,- $\text{O}-\text{(C=O)}-$ ,- $\text{(C=O)}-\text{O}-$ ,- $\text{NH}-\text{(C=O)}-\text{NH}-$ ,

$-\text{C}\equiv\text{C}-$ , 和  的二价部分,其中n和n'是独立地为2到8的整数。



[0023]



[0024] 在结构(1)中,如果这些位置没有被其他部分占据,则位置a,b,c,d和e是所述头基 $X_1$ 通过所述连接基团L连接每个所述尾基 $X_2$ 的可能的连接位置。

[0025] 结构(1)中的Y是连接结构(1)的位置b和d的任选的二价有机部分,其形成包含单或双碳碳键的两碳连接。该连接上的两个碳位置可以独立地进一步被氢,烷基或芳基取代。可选地,该连接上的两个碳位置也可以以通过六元饱和或芳族环部分进一步连接在一起的方式被取代。此外,连接键本身、其取代基或连接Y中两个位置的任何环部分可以是所述头基 $X_1$ 通过所述连接基团L连接至每个所述基团 $X_2$ 的潜在连接点。

[0026] 如果存在二价有机部分Y,则如果没有其他取代的话,位置a,c和e是所述头基 $X_1$ 通过所述连接基团L与每个所述尾基 $X_2$ 的可能连接位置,或者可以独立地被氢、烷基部分或芳基部分取代,或者其中位置a和f或e和g以进一步通过六元饱和或芳族环部分将它们连接在一起的方式被取代。如果不是所述六元环体系的一部分,则结构(1)中的位置e和g可以独立地被氢、烷基部分或芳基部分取代。

[0027] 如果不存在二价有机部分Y,则如果没有其他取代的话,位置a,b,d,e是所述头基 $X_1$ 通过所述连接基团L与每个所述尾基 $X_2$ 的可能连接位置。可选地,这些位置可以独立地被氢、烷基部分或芳基部分取代。同样,位置a和b,a和f,d和e或e和g可以以通过六元饱和或芳族环部分进一步将它们连接在一起的方式被取代。如果不是所述六元环体系的一部分,则结构(1)中的位置e和g独立地被氢、烷基部分或芳基部分取代。

[0028] 最后, $X_2$ 选自由以下组成的组:包含三烷氧基硅烷的部分,包含二烷氧基硅烷部分的部分,包含单烷氧基硅烷的部分;包含单烷氧基烷基硅烷的部分;包含单烷氧基二烷基硅烷的部分;和包含二烷氧基单烷基硅烷的部分。

[0029] 本发明的另一方面是包含这些新型芳族氨基官能硅氧烷的组合物,还一方面是芳族氨基官能硅氧烷的自组装单层的方法。

[0030] 本发明的另一方面是包含上述新型化合物的组合物,以及由这些组合物在室温下老化约1天至约4周而产生的组合物。在该实施方案的另一方面,老化进行约1天至约3周。在该实施方案的另一方面,老化进行约2天至约3周。在该实施方案的另一方面,老化进行约2天至约4周。

[0031] 本发明的另一方面是由老化的组合物在基底上形成自组装单层的方法,以及将这些老化的组合物涂覆在图案化的多孔电介质上以覆盖它们的方法,以及这些覆盖的图案化的多孔电介质的金属化的方法。

[0032] 附图简要说明

[0033] 图1是(8-溴辛基)三乙氧基硅烷的<sup>1</sup>H NMR谱。

[0034] 图2是4-甲基-4'-(12-(三乙氧基甲硅烷基)十二烷基)-2,2'-联吡啶的<sup>1</sup>H NMR谱。

[0035] 图3是4,4'-双(12-(三乙氧基甲硅烷基)十二烷基)-2,2'-联吡啶的<sup>1</sup>H NMR谱。

[0036] 图4是Si/SiO<sub>2</sub>基底上C9MBSi的自组装单层(SAM)的AFM高度图像(在200°C和N<sub>2</sub>下烘烤20分钟)

[0037] 详述

[0038] 应当理解,前面的概述和下面的详述都是说明性和解释性的,并且不限所要求保护的主体。在本申请中,除非另有明确说明,否则单数的使用包括复数,词语“一”或“一个(种)”的意思是“至少一个(种)”,并且“或”的使用是指“和/或”。此外,术语“包括”以及例如“包含”和“含有”之类的其他形式的使用不是限制性的。并且,除非另外特别说明,否则例如“元素”或“组分”的术语涵盖包括一个单元的元素和组分以及包括一个以上单元的元素或组分。如本文所使用的,除非另外指出,否则连词“和”旨在为包容性的,而连词“或”并非旨在为排除性的。例如,短语“或,可替代地”意图是排他的。如本文所用,术语“和/或”是指前述元素的任何组合,包括使用单个元素。

[0039] 在此使用的章节标题是出于组织目的,并且不应被解释为限制所描述的主题。本申请中引用的所有文件或文件的部分,包括但不限于专利、专利申请、文章、书籍和专著,出于任何目的在此明确地通过引用全文并入本文。如果一个或多个所并入的文献和类似材料与与本申请中该术语的定义相抵触的方式定义了某一术语,则以本申请为准。

[0040] 在本文中,除非另外指出,否则术语“二价”与“二价的”同义,并且是指具有两个连接点的有机或无机部分。类似地,术语“三价”是指具有三个连接点的有机或无机部分。

[0041] 在本文中,除非另外指出,否则术语“双官能”与“双官能的”同义,并且是指具有两个给定类型的反应性官能团的分子或化合物。作为非限制性实例,在申请人的发明的一些实施方案中,一些所描述的分子具有两个三烷氧基甲硅烷基部分,并且就该反应性官能团而言将被称为双官能分子。

[0042] 在本文中,除非另外指出,否则烷基是指可以为直链,支链(例如甲基,乙基,丙基,异丙基,叔丁基等)或环状(例如环己基,环丙基,环戊基等),多环的(例如降冰片基,金刚烷基等)的烃基。这些烷基部分可以如下所述被取代或未被取代。术语烷基是指具有C-1至C-20碳的部分。应当理解,出于结构原因,直链烷基以C-1开始,而支链烷基和直链烷基以C-3开始,多环烷基以C-5开始。此外,进一步理解的是,除非另外指出,否则衍生自下述烷基的部分,例如烷氧基,卤代烷氧基具有相同的碳数范围。

[0043] 烷氧基(也称为烷氧基)是指通过氧基(-O-)部分连接的如上定义的烷基(例如甲

氧基,乙氧基,丙氧基,丁氧基,1,2-异丙氧基,环戊氧基,环己氧基等)。这些烷氧基部分可以如下所述被取代或未被取代。

[0044] 卤素或卤基是指卤素,F,Cl,Br,I,其通过一个键连接至有机部分。

[0045] 卤代烷基是指如上定义的直链,环状或支链的饱和烷基,其中至少一个氢被选自F,Cl,Br,I或如果存在一个以上的卤素部分则它们的混合的卤基替代。氟代烷基是这些部分的特定亚组。

[0046] 氟代烷基是指如上所定义的直链,环状或支链的饱和烷基,其中氢部分或全部被氟替代(例如三氟甲基,全氟乙基,2,2,2-三氟乙基,全氟异丙基,全氟环己基等)。这些氟代烷基部分,如果未全氟代,则可以如下所述被取代或未被取代。

[0047] 氟代烷氧基是指如上定义的氟代烷基,其通过氧基(-O-)部分连接,它可以被完全氟代(也称为全氟代)或可选地部分氟代(例如三氟甲氧基,全氟乙氧基,2,2,2-三氟乙氧基,全氟环己氧基等)。这些氟代烷基部分,如果未全氟代,则可以如下所述被取代或未被取代。

[0048] 在本文中,当涉及具有以C-1开始的可能碳原子范围的烷基,烷氧基,氟代烷基,氟代烷氧基部分时,例如“C-1至C-20烷基”或“C-1至C-20氟代烷基”,作为非限制性实例,该范围涵盖以C-1开始的直链烷基,烷氧基,氟代烷基和氟代烷氧基,但仅指以C-3开始的支链烷基,支链烷氧基,环烷基,环烷氧基,支链氟代烷基和环状氟代烷基。

[0049] 在本文中,术语亚烷基是指可以是直链,支链或环状的烃基,其具有两个(也称为二价)或更多(也称为三价和更高)的连接点(例如,两个连接点:亚甲基,亚乙基,1,2-亚异丙基,1,4-亚环己基等)。再次在此,当指定碳的可能范围时,例如C-1至C-20,作为非限制性实例,该范围涵盖以C-1开头的直链亚烷基,但仅表示以C-3开头的支链亚烷基或环亚烷基。这些亚烷基部分可以如下所述被取代或未被取代。

[0050] 在本文中,术语芳基或芳族基团是指含有6至24个碳原子的基团,包括苯基,甲苯基,二甲苯基,萘基,蒽基,联苯基,双苯基,三苯基等。这些芳基可进一步被任何合适的取代基例如上文提到的烷基、烷氧基、酰基或芳基取代。

[0051] 在本文中,术语亚芳基是指具有两个或更多个连接点(例如2-5)的芳族烃部分,该部分可以是单个苯部分(例如1,4-亚苯基,1,3-亚苯基和1,2-亚苯基),具有两个连接点的衍生自萘、蒽、苊等的多环芳族部分,或链中具有两个连接点的多个苯环(例如联苯)。在芳族部分为稠合芳环的那些情况下,这些可以被称为稠环亚芳基,并且更具体地命名为,例如,亚萘基,亚蒽基,亚苊基等。稠环亚芳基可以如下所述被取代或未被取代,此外,这些稠环亚芳基还可包含烃取代基,该烃取代基在稠环上具有两个连接位,从而形成另外的脂族或不饱和环,该脂肪族或不饱和环通过与稠环连接而形成具有5-10个碳原子的环。

[0052] 在本文中,术语稠合芳环是指碳基多环芳族化合物,其包含稠合在一起的2-8个碳基芳香环(例如萘,蒽等),这些稠合芳族环可以具有一个与有机部分的连接点而作为芳基的一部分,例如聚合物上的侧链稠合的芳环芳基,或具有两个连接点而作为亚芳基的一部分,例如在聚合物的主链中。

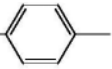
[0053] 除非在文中另外指出,否则当术语“取代的”是指芳基,烷基,烷氧基,氟代烷基,氟代烷氧基或稠合的芳族环时,是指还含有一个或多个选自未取代的烷基,取代的烷基,未取代的芳基,取代的芳基,烷氧基,烷基芳基,卤代烷基,卤基,羟基,氨基和氨基烷基的取代基

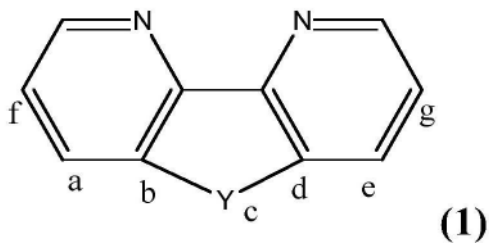
的这些部分中的一个。类似地,术语“未取代的”是指这些相同的部分,其中除了氢以外不存在取代基。

[0054] 除非另外指出,否则术语“高碳聚合物”或“高碳聚合物组分”是指本发明组合物的聚合物组分,除非另有说明,否则在以下所述的所有实施方案中,其包含具有结构(1),(2)和(3)的重复单元。

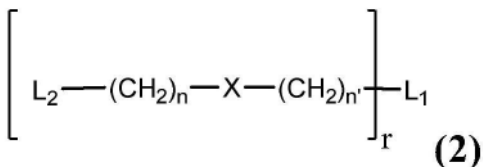
[0055] 新型芳族氨基官能硅氧烷

[0056] 在一方面,本发明涉及新型芳族-氨基官能化合物,其是包含结构(1)的头基 $X_1$ 、一个或两个尾基 $X_2$ 和将每个所述尾基连接到所述头基的结构(2)的连接基团L的化合物。

[0057] 在所述连接基团L中, $L_1$ 将其连接至所述头基 $X_1$ ,并且选自直接价键, $-\text{CH}_2-$ , $-\text{S}-$ 和 $-\text{O}-$ ;并且在L中, $L_2$ 是将其与每个所述尾基 $X_2$ 相连的直接价键,并且r表示通过所述连接基团L与所述头基 $X_1$ 相连的所述尾基 $X_2$ 的数目,为1或2; $X$ 是直接价键或选自 $-\text{O}-$ , $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ , $-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ , $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ , $-\text{C}(=\text{O})-$ , $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ , $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ , $-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ ,  
 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ , 和  的二价部分,其中n和n'是独立地为2到8的整数。



[0058]



[0059] 在结构(1)中,如果这些位置没有被其他部分占据,位置a,b,c,d和e是所述头基 $X_1$ 通过所述连接基团L连接每个所述尾基 $X_2$ 的可能的连接位置。

[0060] 结构(1)中的Y是连接结构(1)的位置b和d的任选的二价有机部分,其形成包含单或双碳碳键的两碳连接。该连接上的两个碳位置可以独立地进一步被氢、烷基或芳基取代。可选地,该连接上的两个碳位置也可以以通过六元饱和或芳族环部分进一步连接在一起的方式被取代。此外,连接本身、其取代基或连接Y中两个位置的任何环部分可以是所述头基 $X_1$ 通过所述连接基团L连接至每个所述基团 $X_2$ 的潜在连接点。

[0061] 如果存在二价有机部分Y,则如果没有其他取代的话,位置a,c和e是所述头基 $X_1$ 通过所述连接基团L与每个所述尾基 $X_2$ 的可能连接位置,或者可以独立地被氢、烷基部分或芳基部分取代,或者其中位置a和f或e和g以通过六元饱和或芳族环部分进一步将它们连接在一起的方式被取代。如果不是所述六元环体系的一部分,则结构(1)中的位置e和g可以独立地被氢、烷基部分或芳基部分取代。

[0062] 如果不存在二价有机部分Y,则如果没有其他取代的话,位置a,b,d,e是所述头基 $X_1$ 通过所述连接基团L与每个所述尾基 $X_2$ 的可能连接位置。可选地,这些位置可以独立地被氢、烷基部分或芳基部分取代。同样,位置a和b,a和f,d和e或e和g可以以通过六元饱和或芳

族环部分进一步将它们连接在一起的方式被取代。如果不是所述六元环体系的一部分,则结构(1)中的位置e和g独立地被氢、烷基部分或芳基部分取代。

[0063] 最后, $X_2$ 选自由以下组成的组:包含三烷氧基硅烷的部分,包含二烷氧基硅烷部分的部分,包含单烷氧基硅烷的部分;包含单烷氧基烷基硅烷的部分;包含单烷氧基二烷基硅烷的部分;和包含二烷氧基单烷基硅烷的部分。

[0064] 上述新型芳族-氨基官能硅氧烷的另一面是其中所述头基 $X_1$ 选自1,10-菲咯啉衍生基团和2,2'-联吡啶衍生基团的那个。

[0065] 上述新型芳族-氨基官能硅氧烷的另一面是其中所述头基 $X_1$ 是1,10-菲咯啉衍生基团的那个。

[0066] 上述新型芳族-氨基官能硅氧烷的另一面是其中所述头基 $X_1$ 是2,2'-联吡啶衍生基团的那个。

[0067] 上述新型芳族-氨基官能硅氧烷的另一面是其中所述r为1的那个。

[0068] 上述新型芳族-氨基官能硅氧烷的另一面是其中所述r为2的那个。

[0069] 上述任何新型芳族-氨基官能硅氧烷的另一个方面是其中在结构(2)中,n为3至8的范围的那个。在另一方面,该实施方案是其中n'为的范围的那个。另一方面,该实施方案是其中n为4至8的范围的那个。在另一方面,该实施方案是其中n'为2至6的范围的那个。在另一方面,该实施方案是其中n为5至8的范围的那个。在另一方面,该实施方案是其中n'为2至5的范围的那个。在另一方面,该实施方案是其中n为6至8的范围的那个。另一方面,该实施方案是其中n'为3至5的范围的那个。在另一方面,该实施方案是其中n为7至8的范围的那个。另一方面,该实施方案是其中n'为4至5的范围的那个。在另一方面,该实施方案是其中n为8的那个。另一方面,该实施方案是其中n'为4的那个。

[0070] 在上述新型芳族-氨基官能硅氧烷化合物的另一个实施方案中,在结构(2)中 $L_1$ 是 $-CH_2-$ 或 $-S-$ 。在另一方面, $L_1$ 是 $-CH_2-$ 或 $-O-$ 。在另一方面, $L_1$ 是直接价键或 $-O-$ 。在另一方面, $L_1$ 是直接价键或 $-S-$ 。在另一方面, $L_1$ 是直接价键或 $-CH_2-$ 。在另一方面, $L_1$ 是直接价键。在另一方面, $L_1$ 是 $-CH_2-$ 。在另一方面, $L_1$ 是 $-O-$ 。在本发明该方面的最后一个实施方案中, $L_1$ 是 $-S-$ 。

[0071] 在另一方面,该实施方案是其中X是直接价键或选自 $-O-$ , $-O-(C=O)-NH-$ , $-NH-(C=O)-O-$ , $-O-(C=O)-O-$ , $-(C=O)-$ , $-O-(C=O)-$ , $-(C=O)-O-$ ,和 $-NH-(C=O)-NH-$ 的二价部分的那个。在另一方面,该实施方案是其中X是直接价键或选自 $-O-$ , $-O-(C=O)-NH-$ , $-NH-(C=O)-O-$ ,和 $-O-(C=O)-O-$ 的二价部分的那个。在另一方面,该实施方案是其中X是直接价键或选自 $-O-(C=O)-NH-$ , $-NH-(C=O)-O-$ ,和 $-O-(C=O)-O-$ 的二价部分的那个。在另一方面,该实施方案是其中X是直接价键或选自 $-O-(C=O)-NH-$ 的二价部分的那个。

[0072] 在另一方面,该实施方案是其中X是直接价键的那个。

[0073] 在另一方面,该实施方案是其中X是 $-O-(C=O)-NH-$ 的那个。

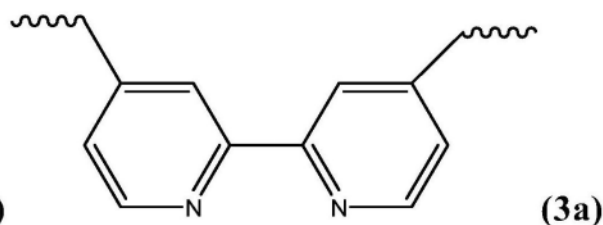
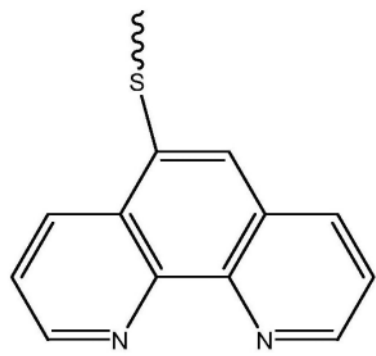
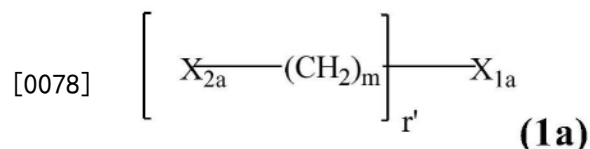
[0074] 在任何上述实施方案的另一面,所述尾基 $X_2$ 是包含三烷氧基硅烷基的部分。上述的另一面是其中所述尾基 $X_2$ 为包含二烷氧基硅烷基的部分的那个。上述任何的另一个方面是其中所述尾基 $X_2$ 是包含单烷氧基硅烷基的部分的那个。上述任何的另一个方面是其

中所述尾基 $X_2$ 是包含单烷氧基二烷基硅烷基的部分的那个。另一方面,该实施方案是其中所述尾基 $X_2$ 为包含二烷氧基单烷基硅烷基的部分的那个。另一方面,该实施方案是其中二价有机部分Y存在并且包含两个碳亚烷基部分的那个。在另一方面,该实施方案是其中二价有机部分Y存在并且包含两个碳亚烯基部分的那个。在另一方面,该实施方案是其中二价有机部分Y存在并且包含通过亚芳基的两个相邻的邻位环碳连接的亚芳基部分的那个。

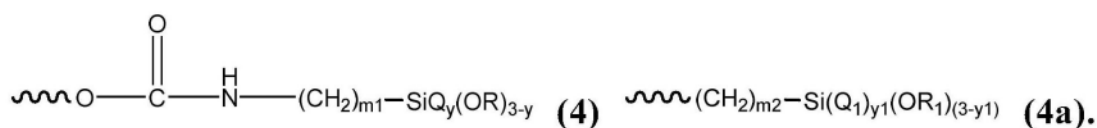
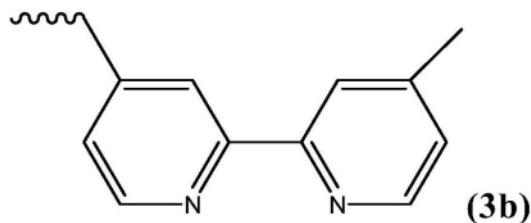
[0075] 在另一方面,该实施方案是其中一个所述尾基 $X_2$ 通过所述连接基团L连接到所述头基 $X_1$ 的那个。

[0076] 上述新型芳族-氨基官能硅氧烷的另一方面是其中两个所述尾基 $X_2$ 各自独立地通过所述连接基团L连接至所述头基 $X_1$ 的那个。

[0077] 上述新型芳族-氨基官能硅氧烷的另一方面是其中上述化合物具有更具体的结构(1a)的那个,其中 $X_{1a}$ 是选自(3), (3a)和(3b)的头基; $X_{2a}$ 是选自(4)和(4a)的尾基。~表示连接点;Q和 $Q_1$ 独立地选自氢或 $C_1$ 至 $C_6$ 烷基;其中m是2到8范围内的整数, $r'$ 是连接到头基的尾基数目,如果头基 $X_{1a}$ 选自(3)或(3b),则 $r'$ 为1,如果头基 $X_{1a}$ 是(3a), $r'$ 为2,并且m1和m2独立地为2到8范围内的整数;y和y1独立地为0、1或2;并且此外其中R和 $R_1$ 独立地选自 $C_1$ 至 $C_6$ 烷基;



[0079]



[0080] 上述具有结构(1a)的新型芳族-氨基官能硅氧烷的另一方面是其中m的范围为3至8的那个。在另一方面,m的范围为4至8。在另一方面,m的范围为5至8。在另一方面,m的范围

为6至8。在另一方面,m的范围为7至8。在本发明化合物的该方面的最终实施方案中,在结构(1a)中m为8。

[0081] 在具有结构(1a)的本发明化合物的另一个实施方案中,尾基 $X_{2a}$ 具有结构(4),m1的范围为2至7。在另一方面,m1的范围为2至6。在另一方面,m1的范围为2至5。在另一方面,m1的范围为2至4。在另一方面,m1的范围为3至4。在本发明化合物的该方面的最终实施方案中,结构(4)的尾基中,m1是4。

[0082] 在具有结构(1a)的本发明化合物的另一个实施方案中,尾基 $X_{2a}$ 具有结构(4a),m2的范围为2至7。在另一方面,m2的范围为2至6。在另一方面,m2的范围为2至5。在另一方面,m2的范围为2至4。在另一方面,m2的范围为3至4。在本发明化合物的该方面的最终实施方案中,结构(4a)的尾基中,m2是4。

[0083] 具有更具体结构(1a)的上述新型芳族-氨基官能硅氧烷的另一方面是其中头基具有结构(3)的那个。

[0084] 具有更具体结构(1a)的上述新型芳族-氨基官能硅氧烷的另一方面是其中头基具有结构(3a)的那个。

[0085] 具有更具体结构(1a)的上述新型芳族-氨基官能硅氧烷的另一方面是其中头基具有结构(3b)的那个。

[0086] 具有更具体结构(1a)的上述新型芳族-氨基官能硅氧烷的另一方面是其中尾基具有结构(4)的那个。该方面的另一方面是其中在结构(4)中y为0的那个,另一个是y为1,另一个是y为2。

[0087] 具有更具体结构(1a)的上述新型芳族-氨基官能硅氧烷的另一方面是其中尾基具有结构(4a)的那个。该方面的另一方面是其中在结构(4a)中y1为0的那个,另一个是y1为1,另一个是y1为2。

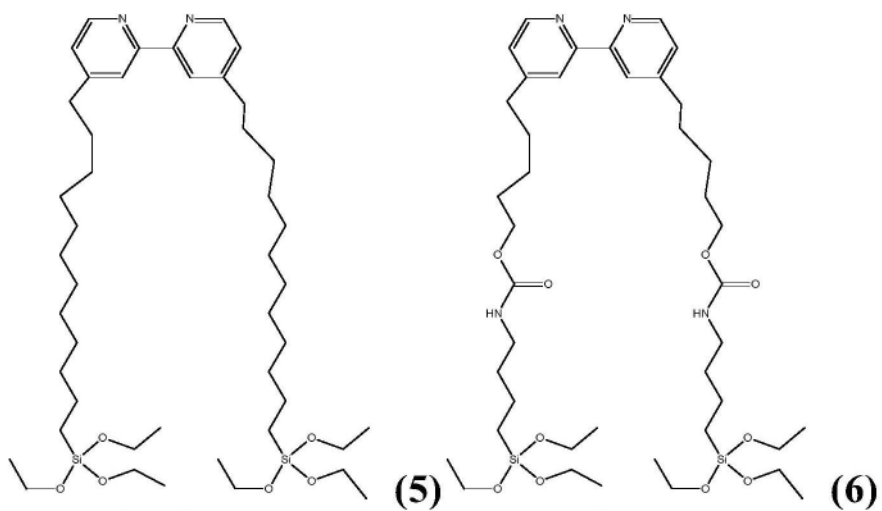
[0088] 具有更具体结构(1a)的上述新型芳族-氨基官能硅氧烷的另一方面是其中尾基具有结构(4)并且其中Q是氢且R是甲基、乙基或丙基的那个,在另一方面其中是Q是氢并且R是甲基或乙基,在另一方面,Q是氢并且R是乙基。

[0089] 具有更具体结构(1a)的上述新型芳族-氨基官能硅氧烷的另一方面是其中尾基具有结构(4)并且其中Q是甲基且R为甲基、乙基或丙基的那个,在另一方面其中是Q是甲基并且R是甲基或乙基,在另一方面,Q是甲基并且R是乙基。

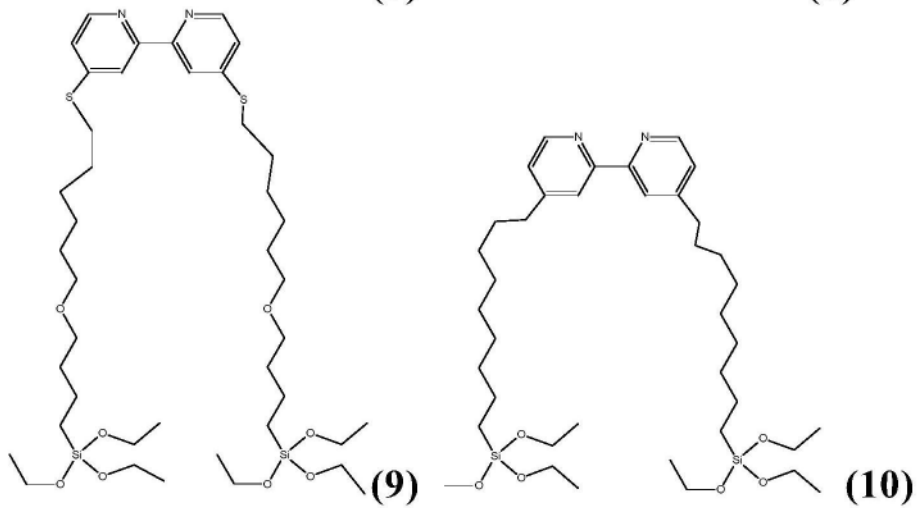
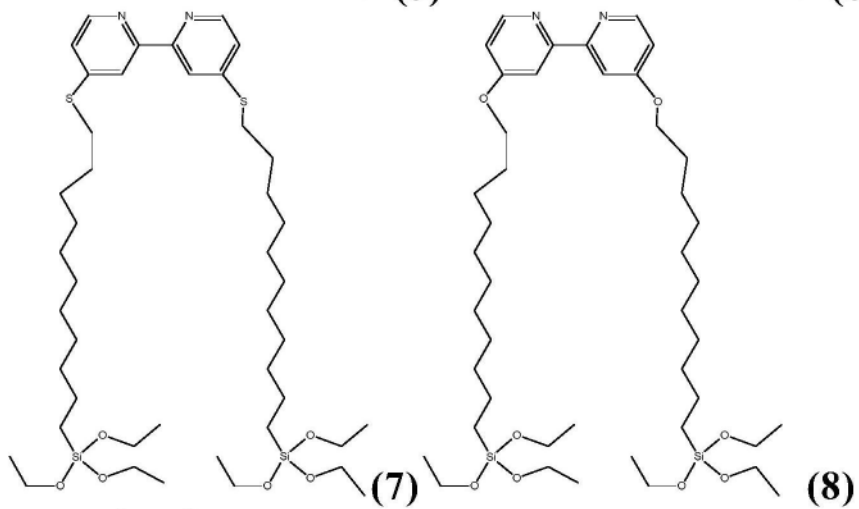
[0090] 具有更具体结构(1a)的上述新型芳族-氨基官能硅氧烷的另一方面是其中尾基具有结构(4a)并且其中 $Q_1$ 是氢且R是甲基、乙基或丙基的那个,在另一方面其中是 $Q_1$ 是氢并且R是甲基或乙基,在另一方面, $Q_1$ 是氢并且R是乙基。

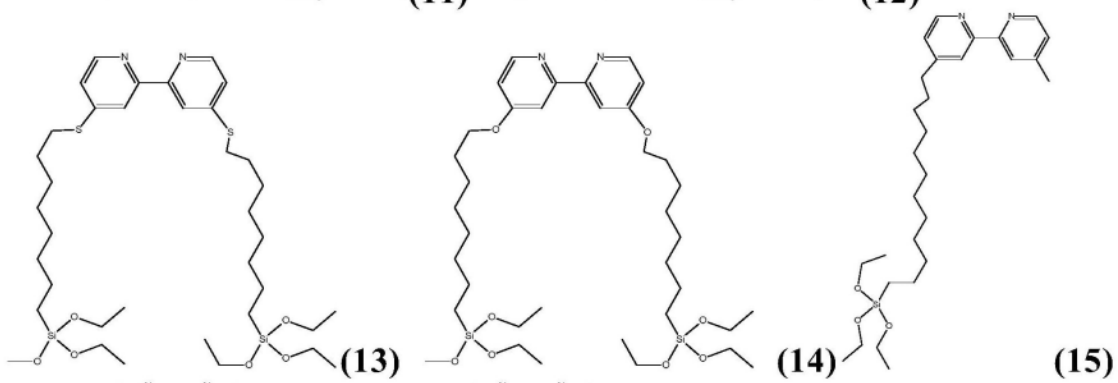
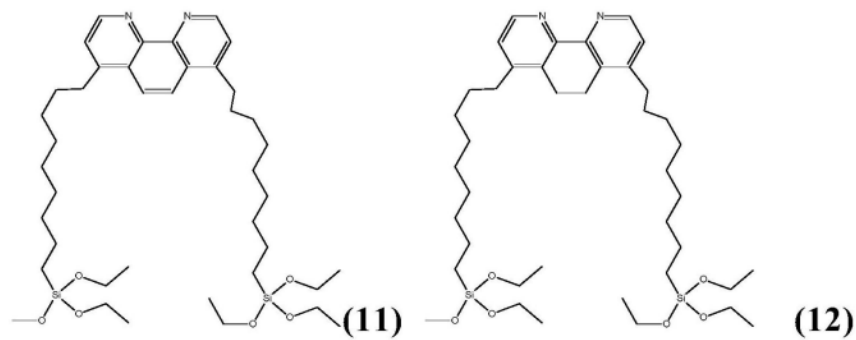
[0091] 具有更具体结构(1a)的上述新型芳族-氨基官能硅氧烷的另一方面是其中尾基具有结构(4a)并且其中 $Q_1$ 是甲基且R为甲基、乙基或丙基的那个,在另一方面其中是 $Q_1$ 是甲基并且R是甲基或乙基,在另一方面, $Q_1$ 是甲基并且R是乙基。

[0092] 新型芳族氨基官能化硅氧烷的上述实施方案的更具体的非限制性实例在结构(5)至(53)中显示如下:

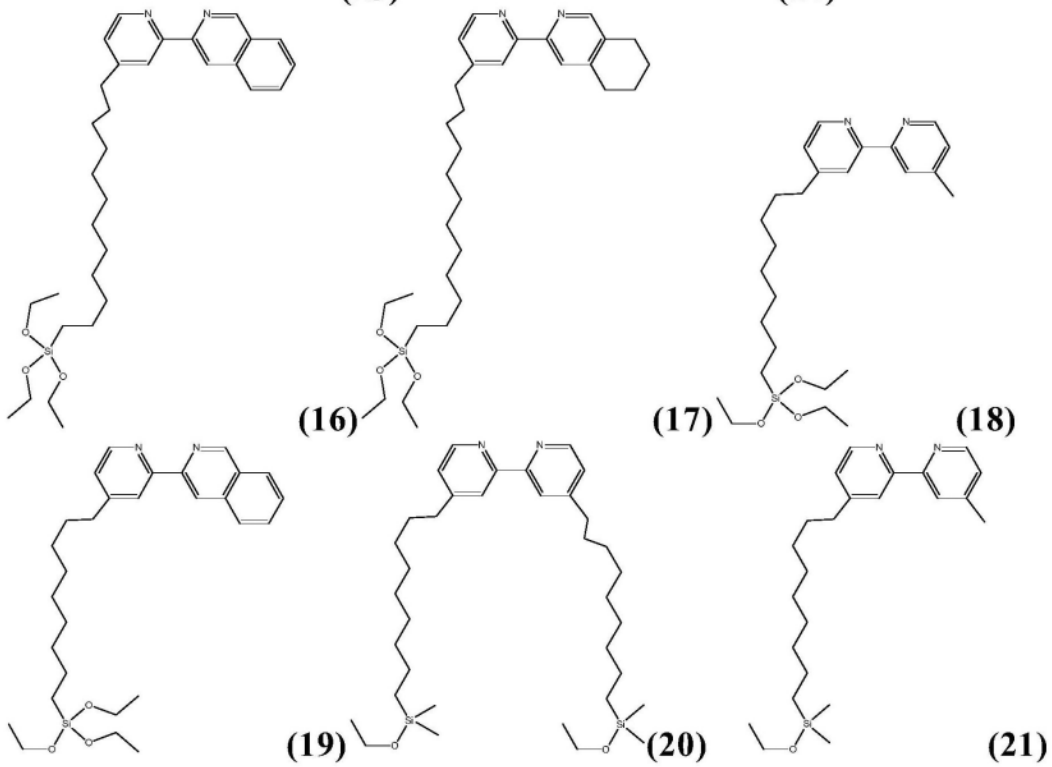


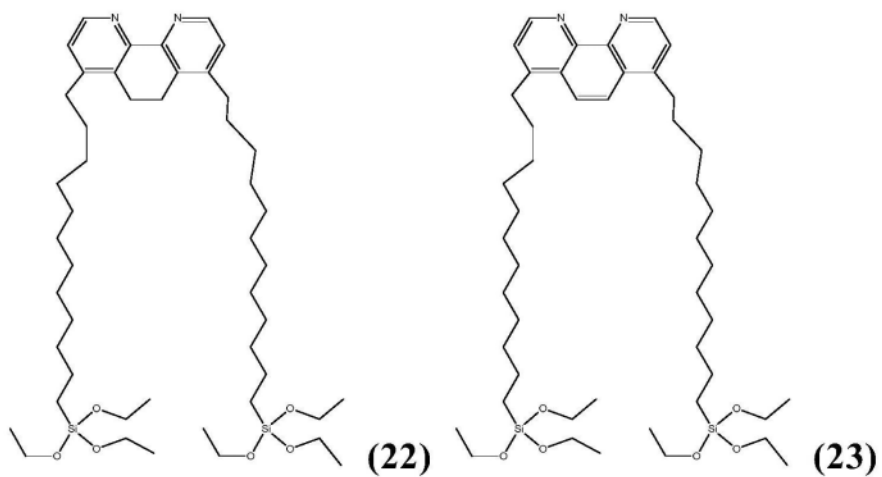
[0093]



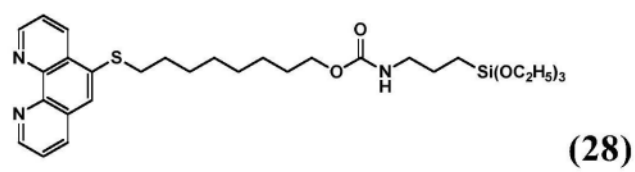
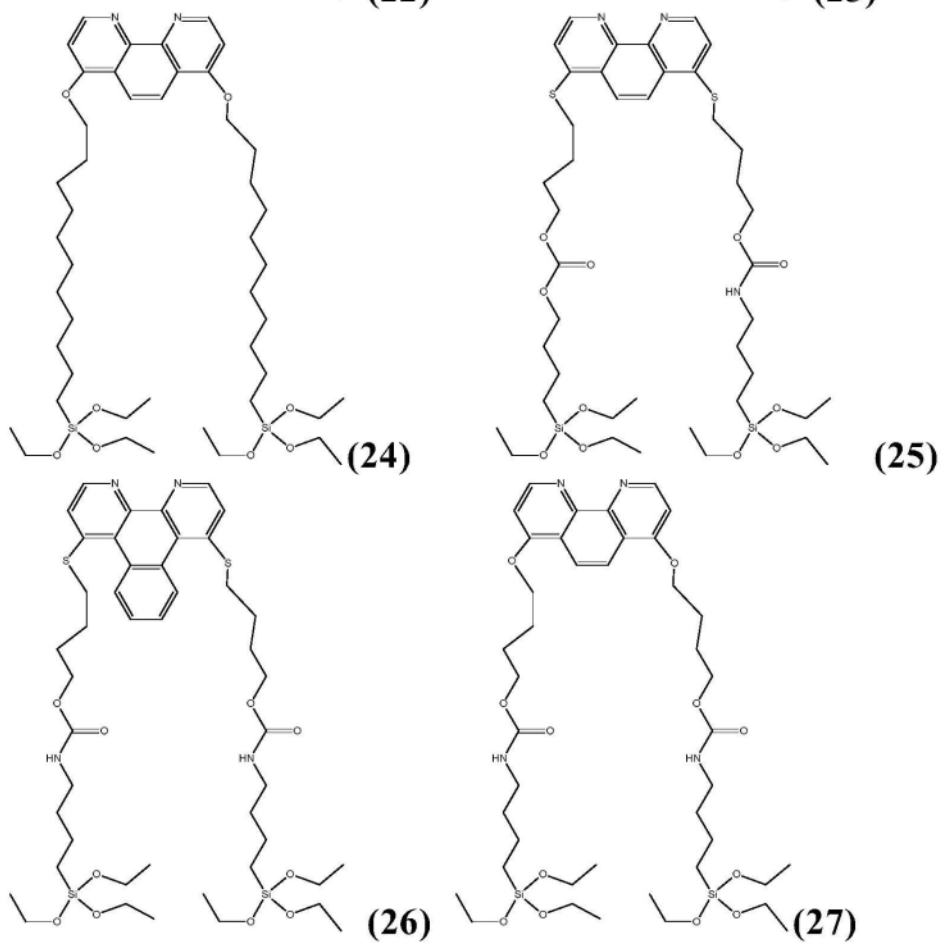


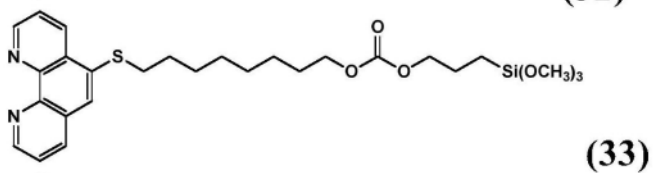
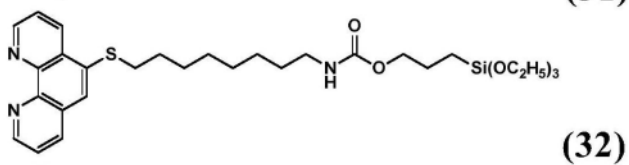
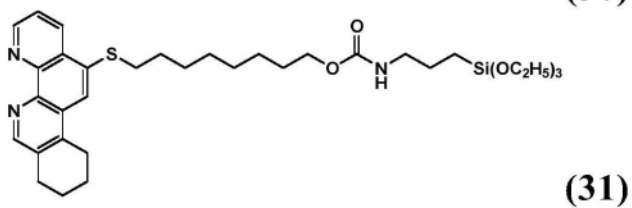
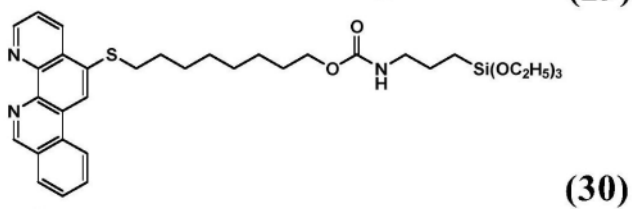
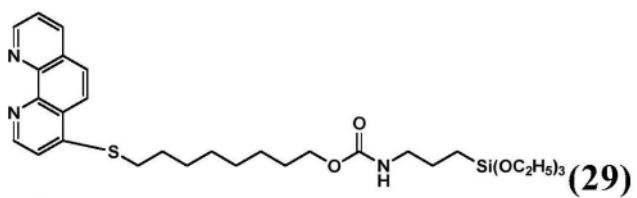
[0094]



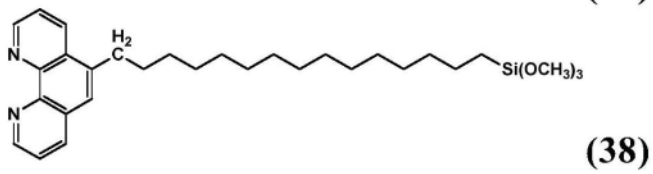
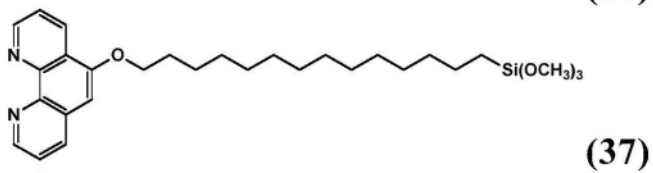
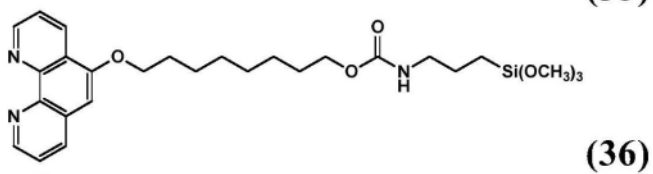
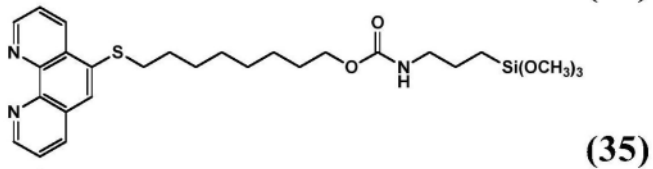
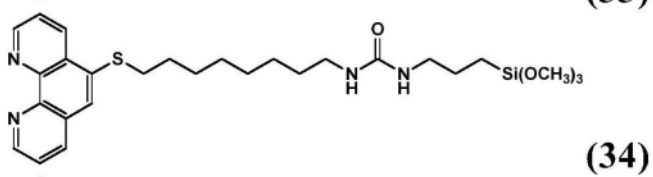


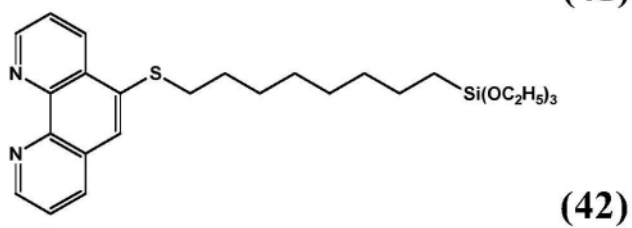
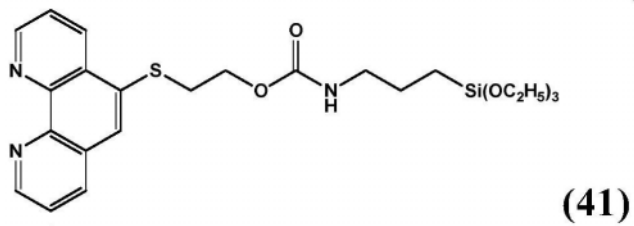
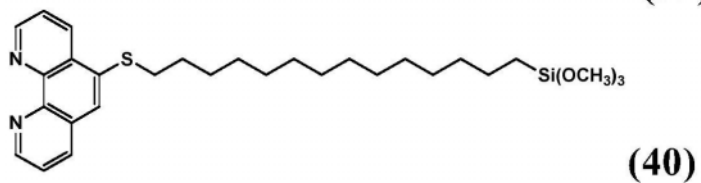
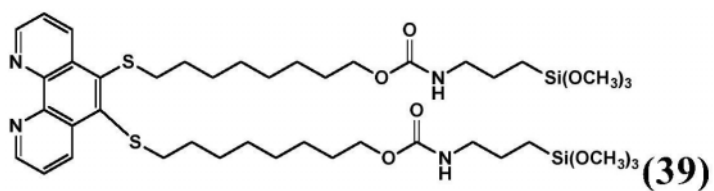
[0095]



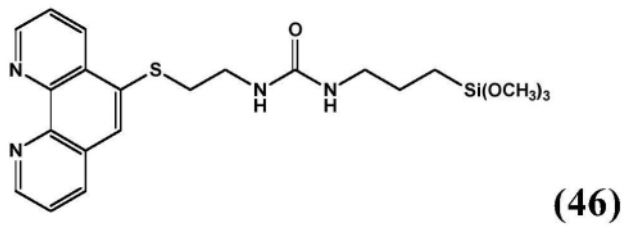
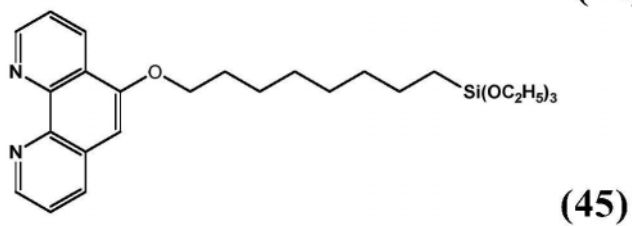
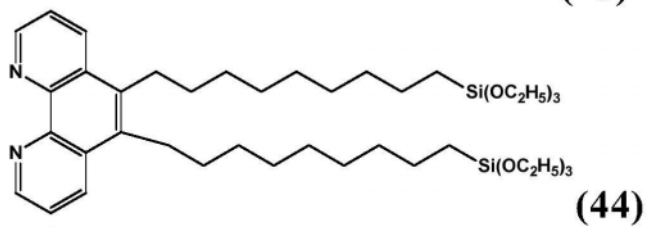
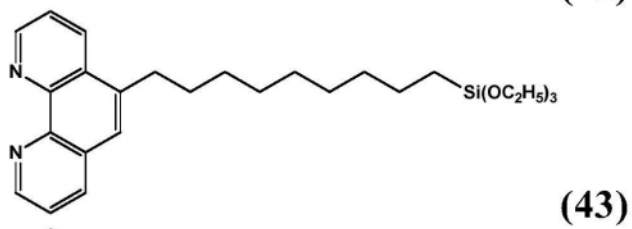


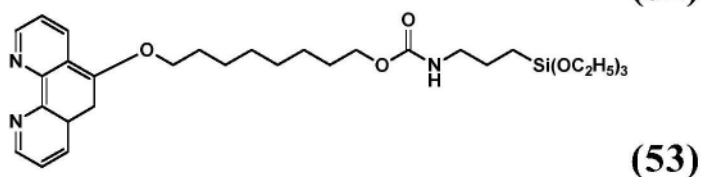
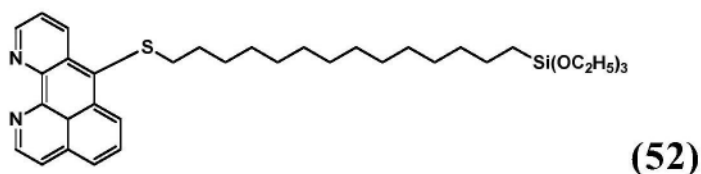
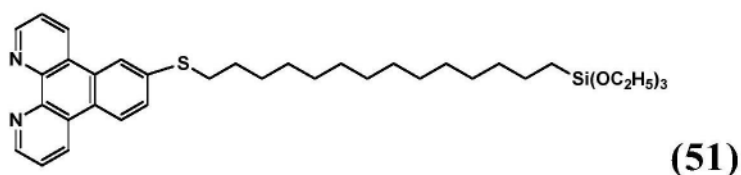
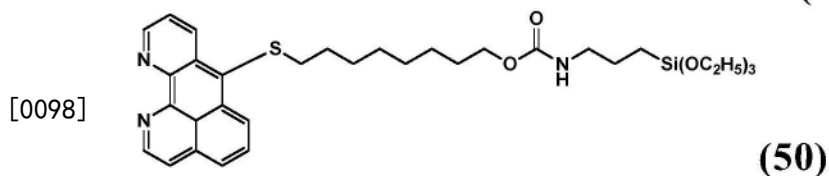
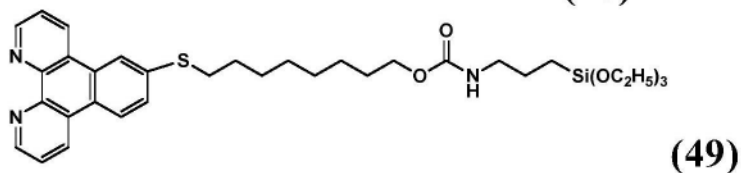
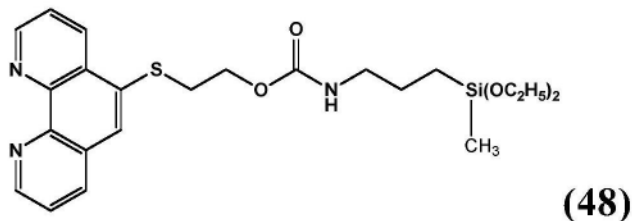
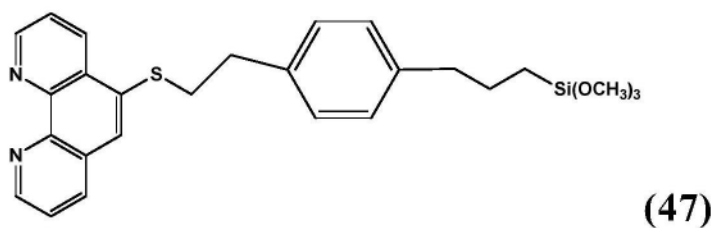
[0096]





[0097]





[0099] 尽管不受理论的束缚,但据信在覆盖孔作为多孔电介质表面的工艺中,多孔 $\text{SiO}_2$ 的孔径与新型芳族氨基官能硅氧烷的尺寸以及其中的间隔基长度之间的关系优选如下:

[0100] 在上述新型芳族氨基官能硅氧烷的一个实施方案中,优选的是分子体积在约350立方埃至约580立方埃范围内的那个。在另一个优选的实施方案中,该范围是约420立方埃至约570立方埃。对于包含两个通过间隔基团拴接到芳族氨基部分的硅氧烷的双官能芳族氨基官能硅氧烷,计算出的这些范围的体积是实际体积的一半。这种双功能材料的非限制性实例在结构(5) - (12), (13), (14), (22) - (27), ( $\text{C}_9\text{DBSI}$ ) 和 ( $\text{C}_{12}\text{DBSi}$ ) 中示出。尽管不受理论的束缚,但据信这些分子体积对于覆盖多孔 $\text{SiO}_2$ 中具有约10至约 **20Å** 的直径的孔径特别优

选。

[0101] 在上述新型芳族氨基官能硅氧烷的另一个实施方案中,优选的是分子长度为约**13Å**到约**30Å**的范围内的。在另一个实施方案中,如果该范围为约**14.7Å**至约**28.1Å**,则是特别优选的。再次,对于包含两个通过间隔基团拴接到芳族氨基部分的硅氧烷的双官能芳族官能硅氧烷,计算的这些范围的长度是这些双官能分子的实际长度的一半,这些的非限制性实例如上所述。尽管不受理论的束缚,但据信这些分子长度对于覆盖多孔SiO<sub>2</sub>中具有约10至约**20Å**的直径的孔径特别优选。

[0102] 在上述新型芳族氨基官能硅氧烷的另一个实施方案中,优选的是作为头和尾基团之间的间隔基长度在约**10Å**到约**30Å**范围内的那些。在另一个实施方案中,如果该范围是约**12Å**至约**26Å**埃,则是特别优选的。尽管不受理论的束缚,但据信这些间隔基的长度对于覆盖多孔SiO<sub>2</sub>中具有约10至约**20Å**的直径的孔径特别优选。

[0103] 包含芳族氨基官能硅氧烷的新型组合物

[0104] 本发明的另一方面是一种新型组合物,其包含上述新型芳族氨基官能硅氧烷中的任一种、含有痕量水的有机溶剂以及具有在水中测得的约9到约15.7的pKa的有机非金属碱性化合物。在上述新型组合物中,有机溶剂必须含有痕量的水,以允许上述新型芳族-氨基官能硅氧烷的水解和低聚反应。合适范围的一个实例是范围为约0.25至约2.5wt%的水,在另一实施方案中,约0.5至约2.5wt%。不排除高于或低于该范围的所述量,只要它允许在给定的溶剂中使组合物中的新型芳族氨基官能硅氧烷发生足够的水解和低聚反应,而不会导致任何颗粒从组合物的溶液中沉淀出来。

[0105] 合适的有机溶剂的实例如下:在本公开中有用的溶剂是选自C1-C4醇,C4-C8醚,C3-C6酮,C3-C6酯,C1-C8卤代溶剂,C3-C12酰胺,C5-C12环状酰胺,C2-C8亚砷及其混合物。C1-C4醇的实例包括甲醇,乙醇,1-丙醇和2-丙醇。C4-C8醚的实例包括二乙醚,二丙醚,二丁醚,甲基叔丁基醚和四氢呋喃。C3-C6酮的实例包括丙酮,甲乙酮和环己酮。C3-C6酯的实例包括乙酸甲酯,乙酸乙酯和乙酸正丁酯。C1-C8卤代溶剂的实例包括二氯甲烷氯仿。C3-C12酰胺和C5-C12环状酰胺的实例是二甲基甲酰胺和N-甲基-吡咯烷酮,N-丁基-吡咯烷酮。C2-C8亚砷的实例是二甲基亚砷和二乙基亚砷。

[0106] 合适的有机溶剂的更具体的实例包括酮,例如丙酮,甲基乙基酮,环己酮,甲基异戊基酮,甲基戊基酮等,多元醇及其衍生物,例如乙二醇的单甲基、单乙基、单丙基、单丁基和单苯基醚,乙二醇单乙酸酯,二乙二醇,二乙二醇单乙酸酯,丙二醇,丙二醇单乙酸酯,二丙二醇或二丙二醇单乙酸酯等,环醚如二噁烷,四氢呋喃等,酯例如乳酸甲酯,乳酸乙酯,乙酸甲酯,乙酸乙酯,乙酸丁酯等,以及具有芳族基团的溶剂,例如苯甲醚,乙苯,二甲苯,氯苯,甲苯等。

[0107] 合适溶剂的其他实例是乙二醇醚,例如可以使用乙二醇单甲醚,乙二醇单乙醚,丙二醇单甲醚,三丙二醇单甲醚,乙二醇单丁醚,二乙二醇单甲醚,二乙二醇单乙醚,丙二醇正丙醚,丙二醇叔丁醚,丙二醇正丁醚,二丙二醇甲醚,二丙二醇正丙醚,二丙二醇叔丁醚,二丙二醇正丁醚,三丙二醇正丙醚,三丙二醇叔丁醚,三丙二醇正丁醚,乙基溶纤剂,甲基溶纤剂,聚乙二醇单甲醚,聚丙二醇单甲醚,甲氧基三甘醇,乙氧基三甘醇,丁氧基三甘醇,1-丁

氧基乙氧基-2-丙醇及其任意组合,包括乙二醇单甲醚,乙二醇单乙醚,丙二醇单甲醚,三丙二醇单甲醚,乙二醇单丁醚,二乙二醇单甲醚,二乙二醇单乙醚及其任意组合。

[0108] 合适溶剂的更具体的实例是丙二醇单甲醚乙酸酯,丙二醇单甲醚和乳酸乙酯。

[0109] 在一个实施方案中,使用丙二醇单甲醚(乙酸1-甲氧基丙烷-2-基酯)(PGMEA)。

[0110] 上述有机溶剂可以根据需要单独或混合使用。

[0111] 包含于“在水中具有约9至约15.7的 $pK_a$ 的有机非金属碱性化合物”(NMBC)上述新型组合物中的组分不仅选自不包含已知是半导体IC器件污染物的金属元素的那些(Na,K,Cu等),而且不包括还已知是半导体IC器件污染物的非金属或准金属组分(P,As,B等)。

[0112] 合适的NMBC材料的非限制性实例为胺,有机氢氧化铵和芳基氧化(芳基-O-)铵碱,如下:

[0113] 具有约9至约15.7的 $pK_a$ 的胺,例如烷基胺,二烷基胺,三烷基胺,该表示还包括胺氮在环内或在其外部时的支链和环状的饱和脂肪族胺;该表示还包括具有一个以上氨基官能团的胺。

[0114] 非限制性实例是正丁胺,二丁胺,三丁胺,三乙胺,三丙胺,二丙胺,二乙基丁胺(N,N-二乙基丁-1-胺)哌啶,1-甲基哌啶,环己胺(环己胺)和丙烷-1,3-二胺等。

[0115] 含有苄基或其他烷基芳基部分的烷基胺,其中亚烷基部分存在于氮原子和芳基部分之间,从而允许较高的 $pK_a$ ,非限制性实例例如二乙基苄基胺(N-苄基-N-乙基乙胺),苄胺(苯甲胺),苯乙胺(苯乙基- $\lambda^1$ -氮烷),((2-萘-1-基)-乙基)胺((2-(萘-1-基)乙基)- $\lambda^1$ -氮烷),二甲基异丙胺(N,N-二甲基丙-2-胺)。

[0116] 前述胺可以被不妨碍其所需的 $pK_a$ 范围的其他部分取代,例如芳基,烷氧基,芳氧基等。

[0117] 在一个具体的实施方案中,胺是具有至少一个具有4个碳原子或更多的烷基的烷基胺;本发明组合物该方面的非限制性实施方案是当胺为正丁胺时。

[0118]  $pK_a$ 为约9至约15.7的有机氢氧化铵(有机氢氧化铵),例如四烷基铵,三烷基铵,二烷基铵,烷基铵(烷铵)和其他包含芳基部分(苯基,苄基等)或芳基部分与烷基部分的混合的铵阳离子的氢氧化盐或这些季铵氢氧化盐的混合物。

[0119] 有机氢氧化铵的具体非限制性实例是氢氧化四丁基铵,氢氧化四丙基铵,氢氧化四乙基铵,氢氧化四甲基铵,氢氧化苄基二乙基铵(氢氧化(N-苄基-N,N-二乙基乙胺))。前述有机铵盐可以被不妨碍其所需的 $pK_a$ 范围的其他部分例如芳基和烷基取代。

[0120]  $pK_a$ 为约9至约15.7的有机芳基氧化物,例如具有四烷基铵,三烷基铵,二烷基铵,烷基铵(烷铵)和其他包含芳基部分(苯基,苄基等)或芳基部分与烷基部分的混合等的铵阳离子的芳氧基盐,或这些季铵盐的混合物。

[0121] 具体的非限制性实例是苯酚四丁基铵,苯酚四丙基铵,氢氧化四乙铵,苯酚四甲基铵,苯酚苄基二乙基铵(N-苄基-N,N-二乙基乙胺苯酚盐)2-萘甲酸四丁基铵,2-萘甲酸四丙基铵,2-萘甲酸四乙基铵,2-萘甲酸四甲基铵,2-萘甲酸苄基二乙基铵(N-苄基-N,N-二乙基乙胺萘-1-酸酯)等或它们的混合物。前述有机苯酚盐可以被不妨碍其所需的 $pK_a$ 范围的其他部分例如芳基和烷基取代。

[0122] 在包含芳族-氨基官能硅氧烷化合物的以上新型组合物的任何实施方案中,溶液中可包含约0.5至约4wt%的总固体(又称为芳族-氨基官能硅氧烷+NMBC)和含有痕量水的

溶剂组分。在另一个实施方案中,该溶剂中可包含约0.75至约3wt%的固体。在另一个实施方案中,它可以在该溶剂中包含约1至约2wt%的固体。

[0123] 在包含芳族氨基官能硅氧烷化合物的上述新型组合物的任何实施方案中,芳族氨基官能硅氧烷和NMBC这两种组分以芳族氨基官能硅氧烷化合物的比例存在。

[0124] 在以上任何组合物的一个实施方案中,芳族-氨基官能硅氧烷与NMBC的摩尔比的范围为约0.333至约3。

[0125] 在以上任何组合物的一个实施方案中,芳族-氨基官能硅氧烷与NMBC的摩尔比的范围为约0.5至约2.5。

[0126] 在以上任何组合物的一个实施方案中,芳族-氨基官能硅氧烷与NMBC的摩尔比的范围为约0.75至约1.5。

[0127] 在以上任何组合物的一个实施方案中,芳族-氨基官能硅氧烷与NMBC的摩尔比的范围为约0.9至约1.2。

[0128] 在以上任何组合物的一个实施方案中,芳族-氨基官能硅氧烷与NMBC的摩尔比的范围为约1至约1。

[0129] 在室温下老化产生的含有芳族氨基官能硅氧烷的新型组合物

[0130] 在另一个实施方案中,以上任何新型组合物可以在包含含有痕量水的上述溶剂的溶液在约室温下老化以产生新的新型组合物,其中部分芳族氨基官能化硅氧烷经历水解和低聚以产生相应的包含Si-OH的水解的芳族氨基官能化硅氧烷和通过形成Si-O-Si部分而低聚的芳族氨基官能化硅氧烷。

[0131] 在一个实施方案中,将溶液组合物在约室温下老化约1天至约4周,以部分水解(~10-12摩尔%)和低聚所述化合物中的烷氧基甲硅烷基部分。

[0132] 在另一个实施方案中,将溶液组合物在约室温下老化约2天至约3周,以部分水解和低聚所述化合物中的烷氧基甲硅烷基部分。

[0133] 在另一个实施方案中,将溶液组合物在约室温下老化约3天至约3周,以部分水解和低聚所述化合物中的烷氧基甲硅烷基部分。

[0134] 在另一个实施方案中,将溶液组合物在约室温下老化约1周至约3周,以部分水解和低聚所述化合物中的烷氧基甲硅烷基部分。

[0135] 在另一个实施方案中,将溶液组合物在约室温下老化约2周至约3周,以部分水解和低聚所述化合物中的烷氧基甲硅烷基部分。

[0136] 在另一个实施方案中,将溶液组合物在约室温下老化约2周,以部分水解和低聚所述化合物中的烷氧基甲硅烷基部分。

[0137] 在另一个实施方案中,将溶液组合物在约室温下老化约3周,以部分水解和低聚所述化合物中的烷氧基甲硅烷基部分。

[0138] 在使这些制剂老化的所有实施方案中,超过4周将在长达1年的时间内都不会引起溶液稳定性的任何显著变化,并且没有聚集和沉淀。在基底上形成SAM的性能方面,在老化6个月至1年的时间里,每两个月膜厚度会有约0.1nm的小的变化,这不会显着影响SAM的性能,例如在用作阻挡层的应用中。

[0139] 作为氘代丙酮中的1至2wt%溶液的芳族氨基官能硅氧烷的受控水解导致估计这些材料的水解饱和点为约10mol%至约12mol%。尽管不受理论的束缚,但当在多孔基底上

沉积和自组装期间发生水解时,据信当材料在多孔基底上沉积并自组装时,水解具有两种形式,即快速的溶液水解和较慢的自体水解。水解/低聚以形成具有所需FT的自组装单层(SAM)所需的时间由两者共同决定。据信与水解同时,需要少量的低聚以在多孔基底上获得SAM。

[0140] 在另一个实施方案中,以上任何新型组合物可以在包含含有约0.5至约2.5wt%的水的上述溶剂、在水中具有约9至约15.7的 $pK_a$ 有机非金属碱性化合物的溶液中在约室温下老化。

[0141] 在另一个实施方案中,通过以下步骤在约室温下制备任何上述新型老化组合物:

[0142] a1) 将上述任何一种新型化合物、含有约0.5至约2.5wt%水的溶剂、和在水中具有约9至约15.7的 $pK_a$ 的非金属碱性化合物混合;

[0143] b1) 在室温下老化该溶液约2至约3周,以部分水解和低聚所述化合物中的烷氧基甲硅烷基部分。

[0144] 利用室温老化产生的含有芳族氨基官能硅氧烷的新型组合物的新方法

[0145] 在未图案化的基底上形成自组装单层的方法,包括以下步骤:

[0146] a2) 在基底上涂覆上述任何一种本发明的包含芳族氨基硅氧烷官能化材料的组合物以产生涂层;

[0147] b2) 在惰性气体下在约180至约220°C的温度下烘烤涂层约10至约30分钟以产生烘烤的膜;

[0148] c2) 用溶剂冲洗烘烤的膜以除去未接枝的材料,在基底上留下自组装单层。

[0149] 一种用于在图案化的具有在约2.2至约2.55的范围内的 $k$ 值的电介质基底上形成自组装单层以覆盖所述图案化的电介质中的孔的方法,包括以下步骤:

[0150] a3) 在图案化的电介质基底上涂覆上述任何一种本发明的包含芳族氨基硅氧烷官能化材料的组合物以在图案化的基底上产生涂层;

[0151] b3) 在惰性气体下,在约180至约220°C的温度下,将所述图案化基底上的涂层烘烤约10至约30分钟,以产生烘烤的膜;

[0152] c3) 用溶剂冲洗所述烘烤的膜以产生覆盖的图案化的电介质,其中在所述图案化的电介质基底的表面上的自组装单层覆盖所述表面上的直径为约1nm至约2nm的孔。

[0153] 在上述方法的另一方面,步骤b3中在约175至约200°C的温度下进行烘烤。

[0154] 对 $k$ 值在约2.2至约2.55范围内的覆盖的图案化电介质基底进行铜金属化的方法,包括以下步骤:

[0155] a4) 在图案化的电介质基底上涂覆上述任何一种本发明的包含芳族氨基硅氧烷官能化材料的组合物以在图案化的基底上产生涂层;

[0156] b4) 在惰性气体下,在约180至约220°C的温度下,将所述图案化基底上的涂层烘烤约10至约30分钟,以产生烘烤的膜;

[0157] c4) 用溶剂冲洗所述烘烤的膜以产生覆盖的图案化的电介质,其中在所述图案化的电介质基底的表面上的自组装单层覆盖所述表面上的直径为约10nm至约**20 Å**的孔;

[0158] d4) 利用原子层沉积在所述覆盖的图案化电介质上沉积金属层。

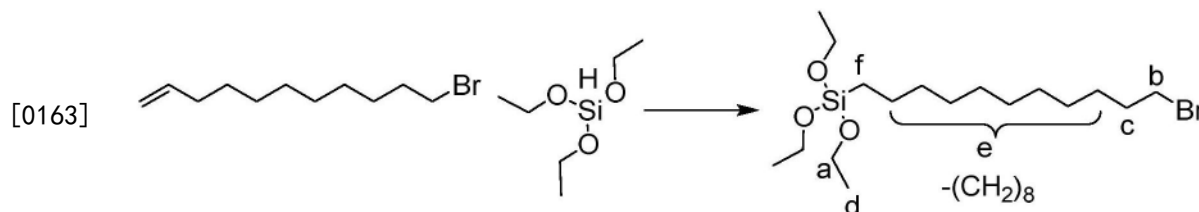
## 实施例

[0159] 现在将参考本公开的更具体的实施方案和为此类实施方案提供支持的实验结果。但是,申请人注意到,以下公开内容仅用于说明目的,而无意以任何方式限制要求保护的主题的范围。

[0160] 芳族氨基官能硅氧烷的合成

[0161] 含联吡啶的硅氧烷的合成

[0162] 这些实施例说明了  $\omega$ -卤代- $\alpha$ -甲硅烷氧基烷烃的合成(示意1)。



[0164] 示意1:8-溴辛烷与三乙氧基硅烷的氢化硅烷化

[0165] 实施例1:(11-溴十一烷基)三乙氧基硅烷的合成

[0166] 将100mmol的11-溴1-十一碳烯和102mmol的三乙氧基硅烷加入连接有回流冷凝器的单颈圆底烧瓶(RBF)中。然后通过注射器加入1.0mL Karstedt催化剂(2Wt%甲苯溶液,0.1mmol),停止放热反应后,将烧瓶在80℃的油浴中放置1h。粗混合物的<sup>1</sup>H NMR显示链末端烯烃基团被完全消耗,但是,仔细检查光谱显示,存在约15-20%的烯烃重排产物。通过二氧化硅柱色谱法使用20%乙酸乙酯己烷分离所需的(11-溴十一烷基)三乙氧基硅烷。产率47.6%。

[0167] 实施例2:(11-溴十一烷基)三乙氧基硅烷的合成:

[0168] 将86mmol的11-溴1-十一碳烯和91mmol的三乙氧基硅烷加入连接有回流冷凝器的单颈RBF中。然后通过注射器加入1.0mL Karstedt催化剂(2Wt%甲苯溶液,0.1mmol),并将烧瓶在70℃的油浴中放置2h。粗混合物的<sup>1</sup>H NMR显示链末端烯烃基团被完全消耗,但是,仔细检查光谱显示,存在约15-20%的烯烃重排产物。通过在高真空下分馏将(11-溴十一烷基)三乙氧基硅烷与重排烯烃和过量的三乙氧基硅烷分离(产率为67%)。

[0169] 实施例3:(8-溴辛基)三乙氧基硅烷的合成:

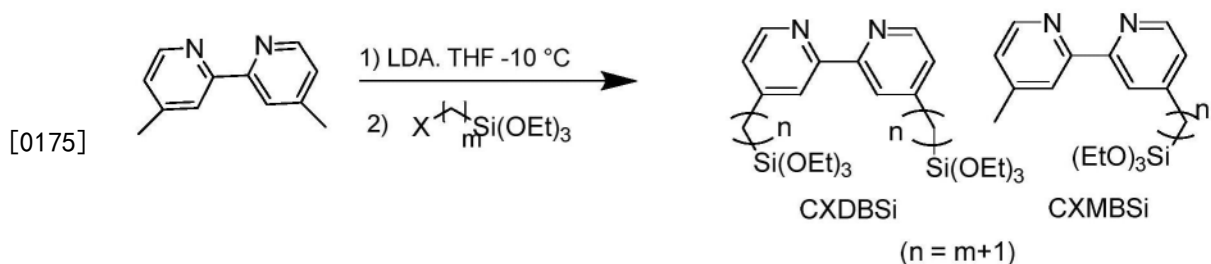
[0170] 将133mmol的11-溴1-十一碳烯和136mmol的三乙氧基硅烷添加到连接有回流冷凝器的单颈RBF中。然后通过注射器加入1.0mL Karstedt催化剂(2Wt%甲苯溶液,0.1mmol),并将烧瓶在70℃的油浴中放置2h。通过在高真空(BP.170℃,在10<sup>-6</sup>mm下)下分馏将(8-溴辛基)三乙氧基硅烷与重排烯烃和过量的三乙氧基硅烷分离。产率53.3%。图1显示了(8-溴辛基)三乙氧基硅烷的<sup>1</sup>H NMR谱。

[0171] 实施例4:(8-溴辛基)(乙氧基)二甲基硅烷的合成

[0172] 将266.8mmol的8-溴1-辛烯和345.4mmol的二甲基乙氧基硅烷添加到连接有回流冷凝器的单颈RBF中。然后加入1.0mL Karstedt催化剂(2Wt%的甲苯溶液),并在70℃搅拌2h。在高真空下分馏(BP.120℃,在10<sup>-6</sup>mm下),得到61.0g(产率79.7%)。

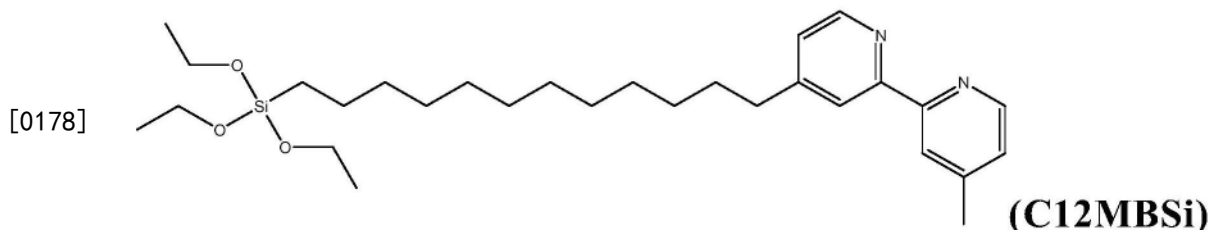
[0173] 含联吡啶的硅氧烷的合成

[0174] 这些实施例说明了甲硅烷氧基联吡啶衍生物的合成(示意2)。



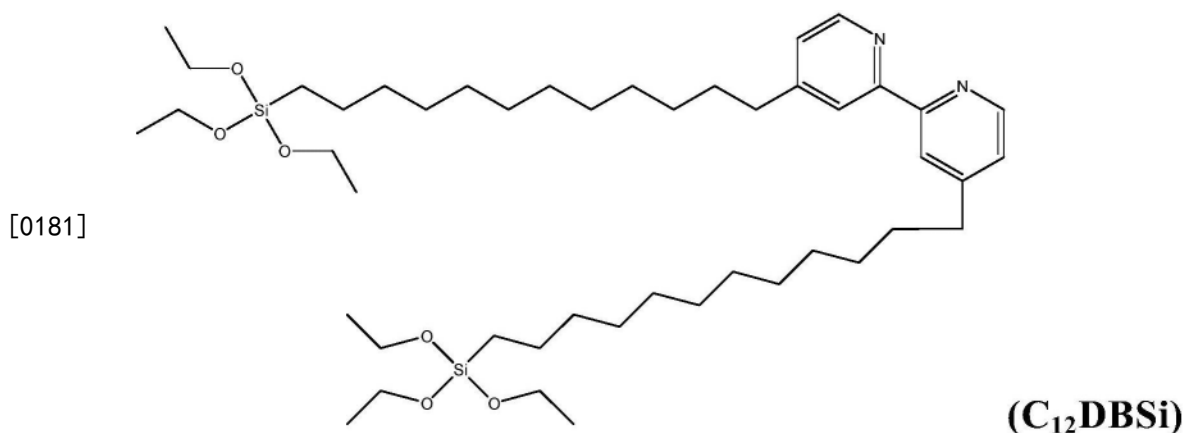
[0176] 示意2,4,4'-二甲基联吡啶与卤代烷基三乙氧基硅烷的金属转移

[0177] 实施例5a:使用LDA使4,4'-二甲基联吡啶与(11-溴十一烷基)三乙氧基硅烷进行金属转移以制备4-甲基-4'-(12-(三乙氧基甲硅烷基)十二烷基)-2,2'-联吡啶



[0179] 向连接有三通隔膜适配器的单颈RBF中,添加8.4g的4,4'-二甲基联吡啶(45.6mmol)。在高真空下干燥10分钟后,将烧瓶充满氩气,并通过套管转移400mL的干燥THF。用冰水浴冷却烧瓶中的澄清溶液。然后,在氩气下通过套管加入25mL的2M LDA(50.0mmol),颜色变为深红棕色。将获得的深色溶液在搅拌下保持1h,然后添加溶解在25mL干燥THF中并用氩气吹扫脱气5分钟的18.2g(11-溴十一烷基)三乙氧基硅烷(45.8mmol)硅烷。将溶液在冰浴温度下搅拌1h,然后使其升至室温,然后搅拌过夜。在旋转蒸发仪上减压除去溶剂后,获得粘性胶状物,将其装载在硅胶柱上,所需的甲硅烷氧基-联吡啶衍生物用20%乙酸乙酯:80%己烷混合物洗脱,呈无色液体。产量9.9g(63.9%)。图2显示了4-甲基-4'-(12-(三乙氧基甲硅烷基)十二烷基)-2,2'-联吡啶的<sup>1</sup>H NMR谱。

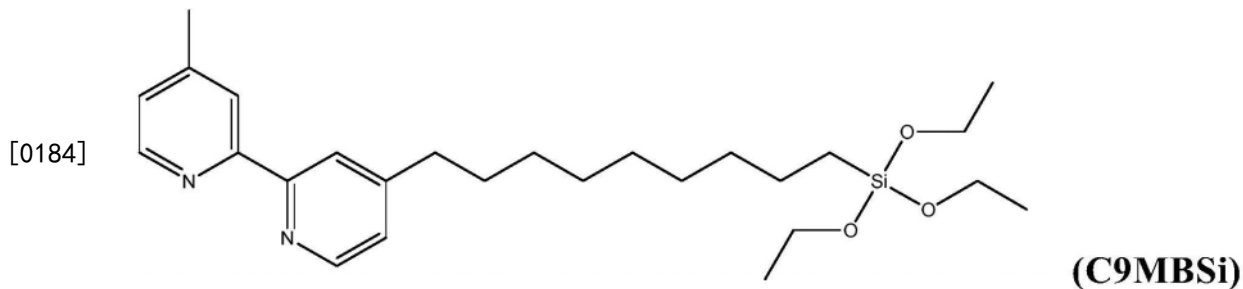
[0180] 实施例5b:使用LDA使4,4'-二甲基联吡啶与(11-溴十一烷基)三乙氧基硅烷进行金属转移以制备4,4'-双(12-(三乙氧基甲硅烷基)十二烷基)-2,2'-联吡啶



[0182] 尽管可以如对于C9DBSi所述单独地(使用1:2的比例)合成,但是该化合物作为副产物从C12MBSi的合成中获得。图3显示了4,4'-双(12-(三乙氧基甲硅烷基)十二烷基)-2,2'-联吡啶[4,4'-双(12-(三乙氧基甲硅烷基)十二烷基)-2,2'-联吡啶]的<sup>1</sup>H NMR谱。

[0183] 实施例6:使用LDA使4,4'-二甲基联吡啶与(8-溴辛基)三乙氧基硅烷进行金属转移

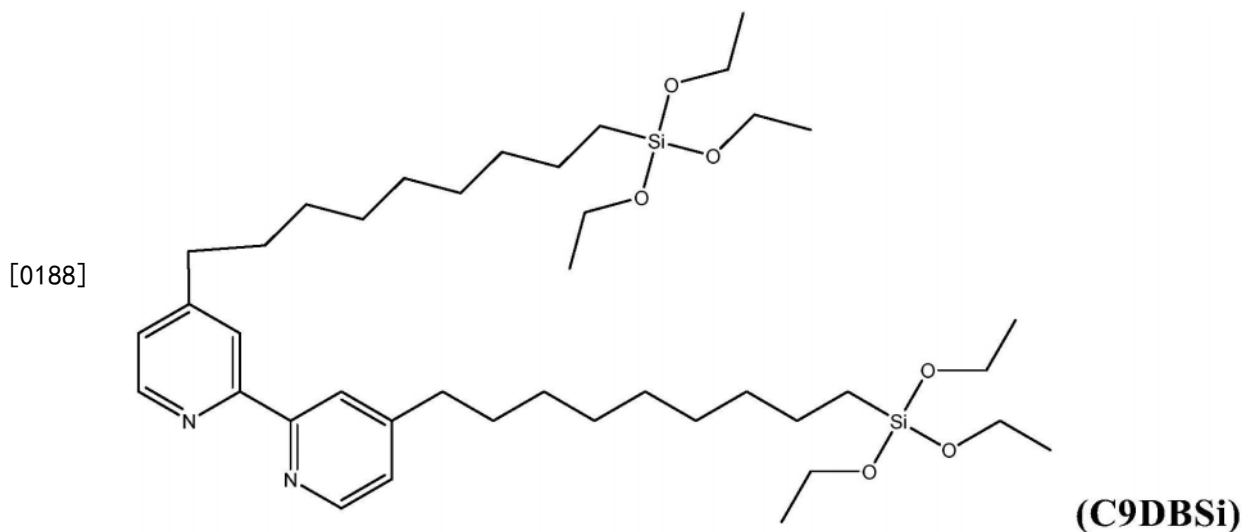
以制备4-甲基-4'-(9-(三乙氧基甲硅烷基)壬基)-2,2'-联吡啶



[0185] 向连接有三通隔膜适配器的单颈RBF中,添加8.2g的4,4'-二甲基联吡啶(44.5mmol)。在高真空下干燥10分钟后,将烧瓶充满氩气,并通过套管转移~500mL的干燥THF。用冰水浴冷却烧瓶中的澄清溶液。然后,在氩气下通过套管加入25mL的2M LDA(50.0mmol),颜色变为深红棕色。将获得的深色溶液在搅拌下保持1h,然后添加溶解在25mL干燥THF中并用氩气吹扫脱气5分钟的20.0g(56.27mmol)8-溴1-三乙氧基硅烷。将溶液在冰浴温度下搅拌1h,然后使其升至室温,然后搅拌过夜。第二天,在旋转蒸发仪上减压除去THF,将获得的粘性胶状物装载在硅胶柱上,并将所需的甲硅烷氧基-联吡啶衍生物用20%乙酸乙酯:80%己烷混合物洗脱,呈无色液体。产率为9.7g单官能度,6.3g双官能度~10%的混合物(总产率=78.5%)。

[0186] 实施例7:使用LDA使4,4'-二甲基联吡啶与(8-溴辛基)三乙氧基硅烷进行金属转移以制备4,4'-双(9-(三乙氧基甲硅烷基)壬基)-2,2'-联吡啶(C9DBSi)

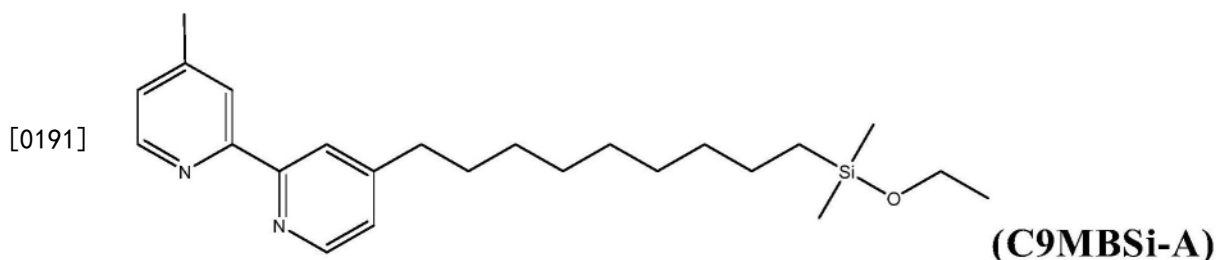
[0187] 向连接有三通隔膜适配器的单颈RBF中,添加4.2g的4,4'-二甲基联吡啶(40mmol)。在高真空下干燥10分钟后,将烧瓶充满氩气,并通过套管转移~500mL的干燥THF。用冰水浴冷却烧瓶中的澄清溶液。然后,在氩气下通过套管加入25mL的2M LDA(50.0mmol),颜色变为深红棕色。将获得的深色溶液在搅拌下保持1h,然后添加溶解在25mL干燥THF中的并用氩气吹扫脱气5分钟的20.0g(56.3mmol)8-溴1-三乙氧基硅烷。将溶液在冰浴温度下搅拌1h,然后使其升至室温,然后搅拌过夜。第二天,在旋转蒸发仪上减压除去THF,将获得的粘性胶状物装载在硅胶柱上并分离,得到12g双官能甲硅烷氧基衍生物(产率=73.6%)。



[0189] 实施例8:使用LDA使4,4'-二甲基联吡啶与合成(8-溴辛基)(乙氧基)二甲基硅烷进行金属转移以制备4-(9-(乙氧基二甲基甲硅烷基)壬基)-4'-甲基-2,2'-联吡啶(C9MBSi-

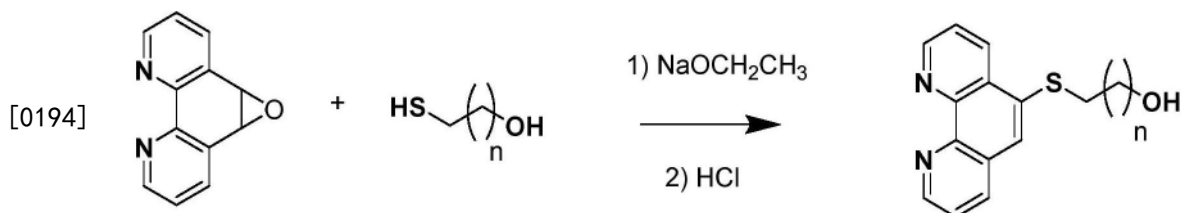
A)

[0190] 向连接有三通隔膜适配器的单颈RBF中,添加17.1g的4,4-二甲基联吡啶(93mmol)。在高真空中干燥10分钟后,将烧瓶充满氩气,然后通过套管转移~600mL的干燥THF。用冰水浴冷却烧瓶中的澄清溶液。然后,在氩气下通过套管加入50mL的2M LDA(100.0mmol),颜色变为深红棕色。将获得的深色溶液在搅拌下保持1h,然后加入溶解在25mL的干燥THF中并用氩气吹扫脱气5分钟的30.0g(101mmol)的8-溴辛基(乙氧基)二甲基硅烷。将溶液在冰浴温度下搅拌1h,然后使其升至室温,然后搅拌过夜。第二天,在旋转蒸发仪上减压除去THF,将获得的粘性胶状物装载在硅胶柱上并分离,得到19.2g(产率=51.9%)所需化合物。



[0192] 1,10-菲咯啉的羟烷基硫烷基衍生物的合成

[0193] 本部分描述了1,10-菲咯啉的羟烷基硫烷基衍生物的合成,该方法改编自Tetrahedron,67,2011,7470-7478中对于2-羟乙基硫烷基衍生物所描述的方法,但是,本文采用的后处理方法相当不同。示意3显示了1,10-菲咯啉的羟烷基硫烷基衍生物的一般合成路径。



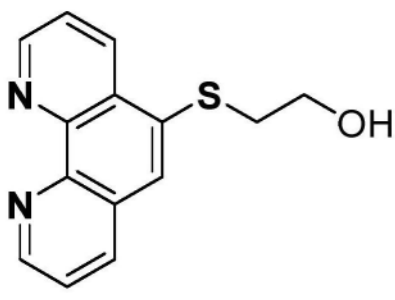
[0195] 示意3:1,10-菲咯啉的羟烷基硫烷基衍生物的合成

[0196] 1,10-菲咯啉烷基硫烷基衍生物的合成

[0197] 实施例9a:2-((1,10-菲咯啉-5-基)硫代)乙-1-醇的合成(I)

[0198] 将2-巯基乙醇(4.46g,57.1mmol)缓慢加入到在100ml无水乙醇中的乙醇钠溶液(11.37g,35.1mmol,21%乙醇溶液)中。将该混合物用氮气吹扫30分钟,然后在氮气下将其滴加到5,6-环氧-5,6-二氢-1,10-菲咯啉(9.85g,50.2mmol)在400ml无水乙醇中的溶液中并在室温下搅拌总共21小时。用20%HCl中和反应混合物至pH7,并通过添加1.750L水分离产物。固体材料在真空下过滤,然后在搅拌下悬浮在水中,进行几个循环。在真空烘箱中于80℃干燥后,将12.3g(92%)的物料I装瓶,并直接用于下一步。Mp 175-177℃。<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>OD): δ3.24(t,J=6.1Hz,2H;CH<sub>2</sub>S),3.84(t,J=6.0Hz,2H;CH<sub>2</sub>O),7.58(dd,J=8.1,4.3Hz,H8),7.66(dd,J=8.4,4.3Hz,H3),7.85(s,H6),8.11(dd,J=8.1,1.7Hz,H7),8.76(dd,J=8.3,1.6Hz,H4),9.01(dd,J=4.3,1.7Hz,H9),9.17(dd,J=4.3,1.6Hz,H2)。

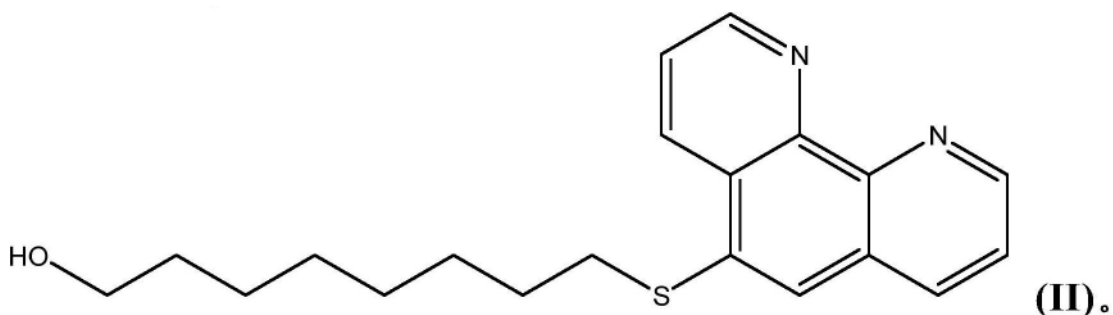
[0199]



[0200] 实施例9b: 8-((1,10-菲咯啉-5-基)硫基)辛-1-醇(II)的合成

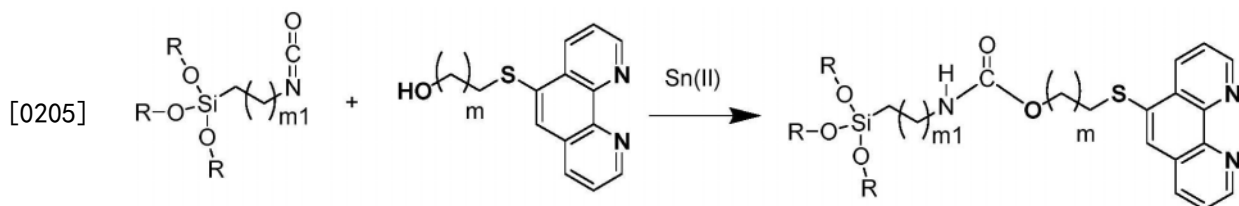
[0201] 将8-巯基-1-辛醇(2.20g, 13.56mmol)缓慢加入到在11g无水乙醇中的乙醇钠溶液(2.66g, 8.2mmol, 21%乙醇溶液)中。将该混合物用氮气吹扫30分钟,然后在氮气下将其滴加到5,6-环氧-5,6-二氢-1,10-菲咯啉(2.54g, 12.9mmol)在56ml无水乙醇中的溶液中并在室温下搅拌总共21小时。用20% HCl中和反应混合物至pH7,并通过加入~750ml水分离产物。固体材料在真空下过滤,然后在搅拌下悬浮在水中,进行几个循环。在真空烘箱中于80℃干燥后,将4.1g (93%)的物料II装瓶,并直接用于下一步。<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ1.73-1.30(m, 12H; CH<sub>2</sub>), 3.04(t, J=7.3Hz, 2H; CH<sub>2</sub>S), 3.59(t, J=6.6Hz, 2H; CH<sub>2</sub>O), 4.70(bs, 1H; OH), 7.58(dd, J=8.0, 4.3Hz, H8), 7.65(dd, J=8.3, 4.3Hz, H3), 7.70(s, H6), 8.11(dd, J=8.1, 1.7Hz, H7), 8.70(dd, J=8.4, 1.6Hz, H4), 9.10(dd, J=4.3, 1.7Hz, H9), 9.20(dd, J=4.3, 1.6Hz, H2)。

[0202]



[0203] 含1,10-菲咯啉的硅氧烷的合成

[0204] 这些实施例说明了含有1,10-菲咯啉的硅氧烷的合成(示意4)。

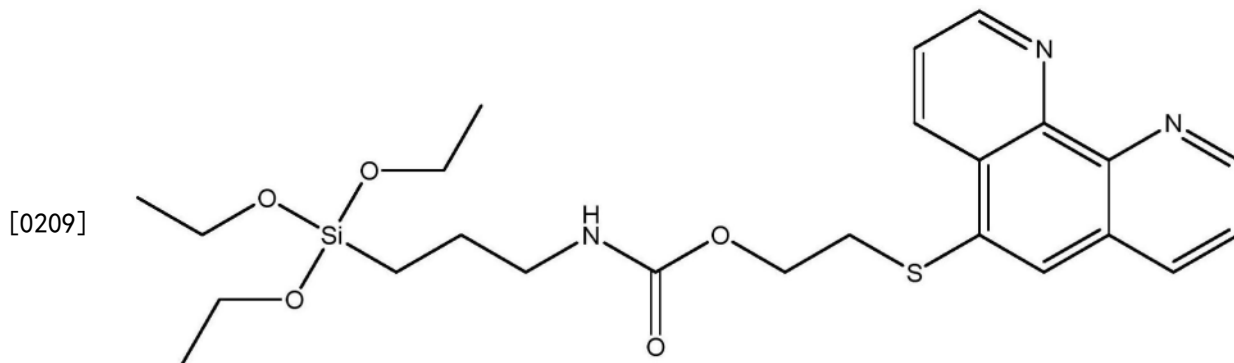


[0206] 示意4: 含1,10菲咯啉的硅氧烷的合成

[0207] 实施例10: 5-(2-((-3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基-氨基甲酰基-氧基)乙硫基)-1,10-菲咯啉(III)

[0208] 在5-(2-羟乙基-硫烷基)-1,10-菲咯啉(I) (3.93g, 15.3mmol)与3-异氰酸丙基三乙氧基硅烷(4.25g, 17.2mmol)的在60ml无水CCl<sub>4</sub>的搅拌的悬浮液中加入三滴Sn(II)催化剂,并将反应粗产物在室温搅拌过夜。在旋转蒸发仪上从澄清溶液中除去溶剂。在室温下,将固体材料在辊上进行己烷萃取5次。在真空烘箱中于40℃干燥后,得到7.16g (93%)熔点为98-100℃的浅黄色纯物质。它被直接用于下一步。<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ0.59(bt, J=8.0Hz,

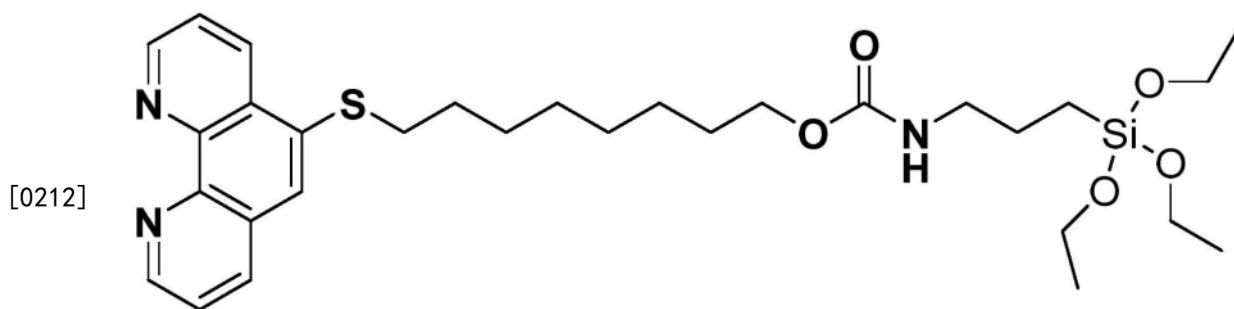
2H;CH<sub>2</sub>Si), 1.19 (t, J=7.0Hz, 9H;CH<sub>3</sub>), 1.58 (m, 2H), 3.12 (q, J=13.1, 6.6Hz; CH<sub>2</sub>N), 3.27 (t, J=6.89Hz; 2H, CH<sub>2</sub>S), 3.78 (q, J=14.0, 7.0Hz, 6H, SiOCH<sub>2</sub>), 4.28 (t, J=6.7Hz; 2H, CH<sub>2</sub>OC(O)), 4.88 (bs, 1H, NH), 7.64 (dd, J=8.3, 4.3Hz, H<sub>8</sub>), 7.68 (dd, J=8.3, 4.3Hz, H<sub>3</sub>), 7.94 (s, H<sub>6</sub>), 8.18 (dd, J=8.1, 1.5Hz, H<sub>7</sub>), 8.76 (dd, J=8.3, 1.2Hz, H<sub>4</sub>), 9.12 (dd, J=4.2, 1.5Hz, H<sub>9</sub>), 9.16 (dd, J=4.2, 1.4Hz, H<sub>2</sub>)。



**(III) (SAM1-2)**

[0210] 实施例11: 8-((1,10-菲咯啉-5-基)硫基)辛基(3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基)氨基甲酸酯(IV)的合成。

[0211] 在5-(2-羟辛基-硫烷基)-1,10-菲咯啉(I) (3.33g, 9.79mmol) 与3-异氰酸丙基三乙氧基硅烷(2.50g, 10.1mmol) 的在35ml无水CCl<sub>4</sub>的搅拌的悬浮液中加入两滴Sn(II) 催化剂, 并将反应粗产物在38℃搅拌过夜。在旋转蒸发仪上从澄清溶液中除去溶剂。在室温下, 将固体材料在辊上进行己烷萃取3次。在真空烘箱中于40℃干燥后, 得到5.5g (93%) 熔点为86-88℃的浅黄色纯物质。它被直接用于下一步。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1.19 (t, J=7.0Hz, 9H; CH<sub>3</sub>), 1.33 (bs, 6H, CH<sub>2</sub>), 1.47 (m, 2H; CH<sub>2</sub>), 1.57 (m, 4H; CH<sub>2</sub>), 1.72 (m, 2H; CH<sub>2</sub>), 3.05 (t, J=7.3Hz, CH<sub>2</sub>S), 3.14 (bq, J=13.4, 6.6Hz; 2H, CH<sub>2</sub>N), 3.78 (q, J=14.0, 7.0Hz, 6H, SiOCH<sub>2</sub>), 3.99 (t, J=6.4Hz; 2H, CH<sub>2</sub>OC(O)), 4.84 (bs, 1H, NH), 7.59 (dd, J=8.1, 4.3Hz, H<sub>8</sub>), 7.66 (dd, J=8.4, 4.3Hz, H<sub>3</sub>), 7.71 (s, H<sub>6</sub>), 8.13 (dd, J=8.1, 1.6Hz, H<sub>7</sub>), 8.74 (dd, J=8.3, 1.6Hz, H<sub>4</sub>), 9.10 (dd, J=4.3, 1.6Hz, H<sub>9</sub>), 9.19 (dd, J=4.3, 1.6Hz, H<sub>2</sub>)。



**(IV) (SAM1-8)**

[0213] 表1显示了上述SAM化合物及其表征的总结。

[0214] 表1: SAM化合物的类型及其表征

[0215]

实 施 例	符号	间隔基	在 PGME A 中的 溶解性	% 纯 度 <sup>1</sup> H NMR	T <sub>d</sub> 5% (°C)	# 间隔 基中的 键数 r	理论间隔基 长度 Å	体积 立方 Å (双官能体积 的一半)**	长度 Å (双官能长度 的一半)***
6	C <sub>9</sub> MBSi	L-A	良好	>95	250	9	12	421	14.7
7	C <sub>9</sub> DBSi	L-A	良好	>98	335	9	12	765 (382.5)	39.6(19.8)
5a	C <sub>12</sub> MBSi	L-A	良好	>96	265	12	16	523	28.3
5b	C <sub>12</sub> DBSi	L-A	良好	>98	348	12	16	856 (428)	46.1 (23.05)
8	C <sub>9</sub> MBSi- A	L-A	良好	>96	250	9	16	421	24.5
10	SAM1-2	H-A	差*	>95	250	10	18	451	21.8
11	SAM1-8	H-A	差*	>95	250	16	26	569	28.1

[0216] \*尽管这些材料在PGMEA中的溶解度很差,但它们在强溶剂如氯仿,四氢呋喃,二甲基亚砷,二甲基甲酰胺等中的溶解度却很好。

[0217] \*\*使用Molecular Modeling Pro Plus 7.0.8版(Norgwyn Montgomery Software Inc.)计算的体积;双官能分子例如C<sub>12</sub>DBSi和C<sub>9</sub>DBSi具有括号中指示的一半体积值。

[0218] \*\*\*使用Molecular Modeling Pro Plus 7.0.8版(Norgwyn Montgomery Software Inc.)计算的长度;双官能分子例如C<sub>12</sub>DBSi和C<sub>9</sub>DBSi具有括号中指示的一半长度值。

[0219] 芳族氨基官能硅氧烷自组装单层的方法

[0220] 实施例12:用SAM处理未图案化的基底(Si/SiO<sub>2</sub>)和多孔图案化的电介质

[0221] 将化合物在等摩尔正丁胺存在下溶解于PGMEA中,以得到1.2wt%的溶液。将溶液保持在室温,并分析其稳定性和组装行为随时间的变化。组装研究是在从清洁过的8'硅晶片上切下来的1<sub>1/2</sub>×1<sub>1/2</sub>英寸试样上进行的。使用由保持时间和旋转速率从200-2500rpm逐渐增加组成的旋涂方案,将试样用甲硅烷氧基联吡啶衍生物旋涂。将试样在200℃的温度下烘烤20min,然后用PGMEA冲洗。冲洗后,将试样进一步在热板上放置1分钟,以去除残留的溶剂,以供进一步研究。使用椭圆偏光法分析试样的膜厚度,并使用AFM分析试样的形态。当用新鲜制备的溶液旋涂试样时,获得的厚度小于预期,但是,在2-3天的老化溶液中获得所需的厚度。这归因于在催化剂和残留水的存在下甲硅烷氧基的水解。水解的硅烷醇基团有助于形成SAM。

[0222] 表2示出了1或2wt%的C<sub>9</sub>MBSi溶液的在冲洗层之前和之后获得的厚度。以下将该制剂称为制剂1,并且使用实施例8制备类似的制剂2制剂。

[0223] 图4示出了在Si/SiO<sub>2</sub>上的C<sub>9</sub>MBSi的SAM的AFM高度图像(在N<sub>2</sub>下在200℃下烘烤20min)。

[0224] 表2: SAM厚度与浓度的关系

[0225]	SAN	浓度 Wt. % (C <sub>9</sub> MBSi)	冲洗前的 FT (nm)	冲洗后的 FT (nm)
	制剂 1	1	0.9	0.8
	制剂 2	2	1.6	1.3

[0226] 使用芳族氨基官能硅氧烷的自组装单层的方法

[0227] 以下实施例说明了本发明的SAM的实用性,并且还说明了其出乎意料的性质。

[0228] 制剂1和制剂2与金属氧化物前体的反应

[0229] 为了表征SAM作为阻挡层的特性并评估联吡啶尾基对金属螯合的作用,使用两种不同的方法用反应性金属氧化物前体处理了SAM。

[0230] 实施例13与三乙基铝的溶液反应

[0231] 在第一种方法中,用三乙基铝处理涂覆有制剂1或制剂2的参比和SAM涂覆的基底。在手套箱中进行如下操作:将1mL三乙基铝(TEA) (25wt%的甲苯溶液)在1.5x1.5英寸的试样上搅动1分钟,然后用过量的环己烷冲洗。从手套箱中取出试样后,这些试样在暴露于空气后立即发生水解。接下来,将试样在去离子水流下进一步洗涤以水解沉积的TEA并除去任何物理吸附的TEA副产物。然后使用PGMEA进一步冲洗试样,并通过在110℃加热2min干燥。在TEA处理之前,Si试样上的SAM的XPS(X射线光电子能谱)分析显示C和N的at%(原子%)较高,而Si和O较低,这表明在Si表面形成SAM(表3)。发现的制剂1和制剂2的C/N相对比分别为10和11。Si含有少量的C和N,这是由于环境污染所致,已知与XPS有关。

[0232] 表3:Si上SAM的XPS原子量%组成

[0233]

条目	Si		制剂 1C2				制剂 2C2		
	At %		C/N 比	At%		C/N 比	At%		C/N 比
1	C	1.3	9.28	C	33.91	10.69	C	35.23	12.81
2	N	0.14		N	3.17		N	2.75	
3	O	30.3		O	20.2		O	18.40	
4	Si	58.1		Si	34.53		Si	35.20	

[0234] 重要的是,制剂1和制剂2的C/N比高于理论值,表明在试样表面上形成了SAM。经TEA处理后,所有三个试样的XPS分析表明表面上存在Al。正如预期的那样,Si显示出高的Alat%(表4),因为TEA与Si硅烷醇基团反应并形成相对较厚的Si-Al-氧化物层。从理论上讲,对于紧密堆积的烷基SAM,在没有硅烷醇基团和反应性尾基的情况下,希望SAM可以防止TEA扩散到表面,并且XPS分析中不应检测到Al。然而,制剂1和制剂2均显示出1.3和0.5at%的Al。

[0235] 表4:TEA处理SAM涂覆的Si后的XPS原子量%组成

[0236]

条目	Si-TEA		制剂 1C2-TEA		制剂 2C2-TEA	
	At %		At%		At%	
1	C	1.3	C	28.07	C	37.81
2	N	0.14	N	2.35	N	2.31
3	O	30.3	O	23.7	O	19.50
4	Si	58.1	Si	36.85	Si	33.06
5	Al	3.7	Al	1.3	Al	0.5

[0237] 这些值低于Si参比。最初的结论指出了这样一个假设,即制剂2似乎是更好的TEA的障碍。但是,这些值与观察到的SAM的顺序和表面密度具有很好的相关性,发现制剂1比制剂2高。表面联吡啶基团与TEA反应并分别为Al-氧化物提供了成核点。在当前的实验条件下,Si/SAM出乎意料地形成最小的Al-O单层。对于对应于制剂1的氧化铝单层,预期的C/N和C/Al之比分别为10和20。而获得的比例分别为12和21(表5)。

[0238] 对于制剂2,理论与获得的比例分别为12和24与16和78。这些值表明制剂1产生的SAM是紧密堆积的并且联吡啶基团被良好地组织,这继而导致与TEA更好的配位,并因此导致等摩尔的Al-O值。而对于用制剂2制备的样品,由于其中等的密度,SAM是相对无序的,因此其具有较少的可用于成核的芳族氨基,并因此导致表面的Al含量较低。上述方法是基于溶液的,并且限制了金属氧化物的进一步生长。因此,对Si/SAM试样进行原子层沉积(ALD),以形成金属氧化物层。对于氧化铝的生长,使用前体的三甲基铝(TMA)和水,200℃的基底温度,总共进行了五个ALD循环。显然,对于这些SAM涂覆的基底,对于制剂1和制剂2,Si和各种低-k基底均显示出相同的Alat%,表明这些SAM层阻止了金属氧化物扩散到基底表面并且金属氧化物仅在SAM的上部生长(表6)。这些值高于基于溶液的方法所发现的那些。这是由于多个随后的ALD循环所致,其中每个层都充当成核中心。ALD沉积的相对较低值表明,要完全活化表面基团,至少需要几个ALD循环。

[0239] 出乎意料的是,SAM不仅阻止了金属氧化物扩散到表面,而且还有助于在SAM层上部沉积MO。尽管不受理论的束缚,这可能是由于可以与金属很好地配合的芳族氨基尾基的存在。

[0240] 表5:TEA处理前后的XPS原子量%比例

[0241]

比例	Si		FORMULATION 1		FORMULATION 2	
	空白	TEA 处理的	空白	TEA 处理的	空白	TEA 处理的
C/N <sub>Th.</sub>	n/a	n/a	10	10	11	11
C/N <sub>Obs.</sub>	n/a	n/a	11	12	13	16
C/Al <sub>Th.</sub>	0	n/a	0	20	0	22
C/Al <sub>Obs.</sub>	0	3.7	0	21	0	78

[0242] 表6:在SAM处理的基底上的ALD涂覆Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的XPS原子量%

[0243]

条目	制剂	Si		SOG 2.2		OSG 2.40		OSG 2.55	
		C	Al	C	Al	C	Al	C	Al
1)	空白	16.5	5.56	35.0	4.28	24.9	3.82	43.5	2.90
2)	制剂-130 C2	37.7	2.15	59.6	1.75	66.3	1.76	65.9	1.75
2)	制剂-530 C2	33.6	2.06	56.2	1.83	66.4	1.61	63.9	1.79

[0244] 实施例14:与三甲基铝的ALD反应

[0245] 类似地,使用ALD沉积氧化铪薄膜,使用前体的四(二甲基氨基)铪(IV) (TDMA Hf)作为铪,并使用水作为氧。基底温度为200℃,总共进行了35个ALD循环,其生长了~3.5nm的HfO<sub>2</sub>薄膜。使用XPS计算元素组成(表7)。在参比与制剂1和制剂2之间注意到Hf at%的小差异。这些结果遵循与使用ALD生长Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>观察到的相同的趋势。这表明前几个ALD循环参与了表面的活化,如果进行更多的ALD循环,则其可以生长更多的MO。此外,由于在35个循环后观察到的表面原子组成没有明显变化,因此SAM在高达35个ALD循环中均保持稳定。

[0246] 表7:Si基底制剂-SAM生长的氧化铪膜的XPS元素at%组成

At %	Si		制剂 1		制剂 2	
	测量角度		测量角度		测量角度	
	90°	45°	90°	45°	90°	45°
[0247] Hf	20.9	21.2	16.5	17.1	17.3	22.4
C	12.8, 2.2	16.4, 2.6	18	21.4, 3.2	15.0	17.6
N	0	0	0	0	0	0
O	47.5, 8.5	45, 10	40, 10.5	42.7, 8.7	42.7,10.1	44.5, 9.4
Si	6.5, 1.6	3.7, 1.2	9.7 3.0	4.9, 2.2	7.0, 1.9	4.0. 2.0

[0248] 总之,由包含本发明的芳族-氨基官能硅氧烷的本发明的制剂形成的SAM具有双重目的,有效地阻止了MO渗透至基底,其中,尾基/配体螯合了金属前体,并有助于在SAM顶部生长MO。

[0249] 比较实施例

[0250] 用于制备SAM的两种常用方法是浸涂和气相沉积。表8中示出了几种常用的SAM前体,将它们溶解在PGMEA中作为包含在等摩尔的正丁胺的1wt%溶液,并与本发明的制剂(表2中的制剂)进行了比较,发现这些所述材料具有与其使用相关的问题,如表8所示。具体地,即使在老化4周之后,仅包含本发明的芳族-氨基官能硅氧烷的本发明的组合物(例如表2)表现出正确一致地形成SAM层。其他材料不能适当地旋涂,从而形成视觉上不均匀的多层涂层,并且当溶解在PGMEA中时,会形成迅速形成沉淀的不稳定的溶液。因此,本发明的组合物不仅是首次报道的这种材料,而且还出乎意料地显示出可旋涂性,在多孔电介质上形成可作为在沉积过程中阻止氧化物的不希望扩散进入金属孔中的屏障的自组装单层。如果不抑制这种扩散,将导致微电子器件中的多孔电介质性能下降。

[0251] 表8:商业SAM前体的旋涂能力

[0252]	SAM 前体	可旋涂性	评价
	11-氟基十一烷基三氯硅烷	否	多层, 不稳定溶液
	十八烷基三氯硅烷	否	多层, 不稳定溶液
	3-氨基丙基三乙氧基硅烷	否	多层, 不稳定溶液
	3-氨基丙基三乙氧基硅烷-二乙胺	否	多层, 不稳定溶液
	本发明所述的制剂(例如 Table 2)	是	单层, 至多 6 个月具有可控膜厚度的稳定溶液

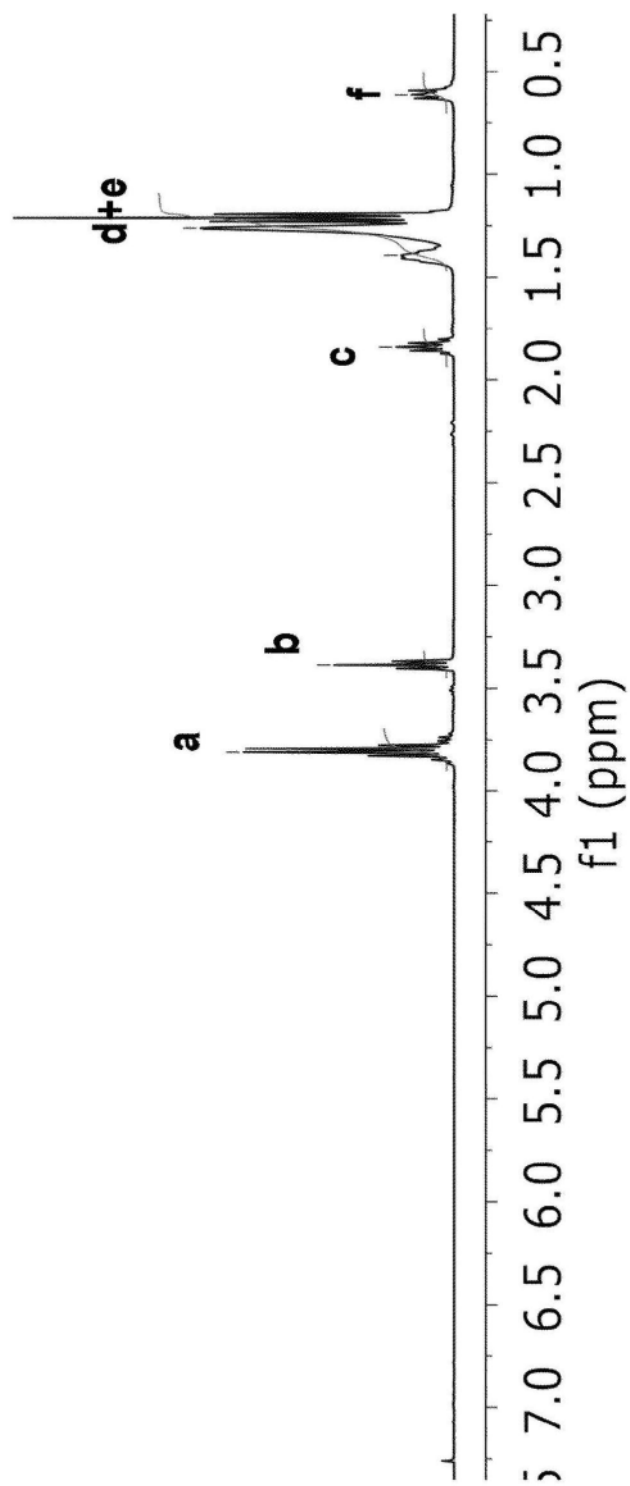


图1

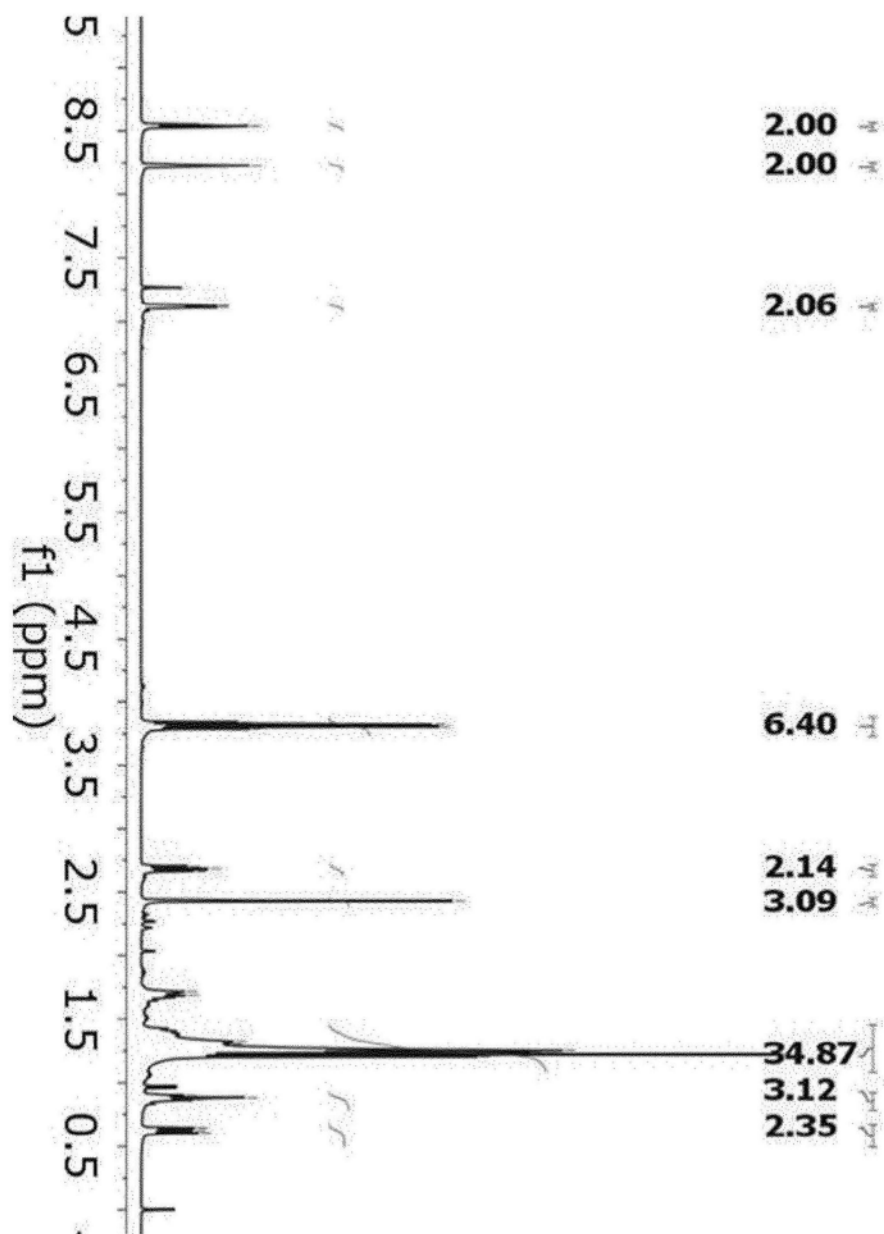


图2

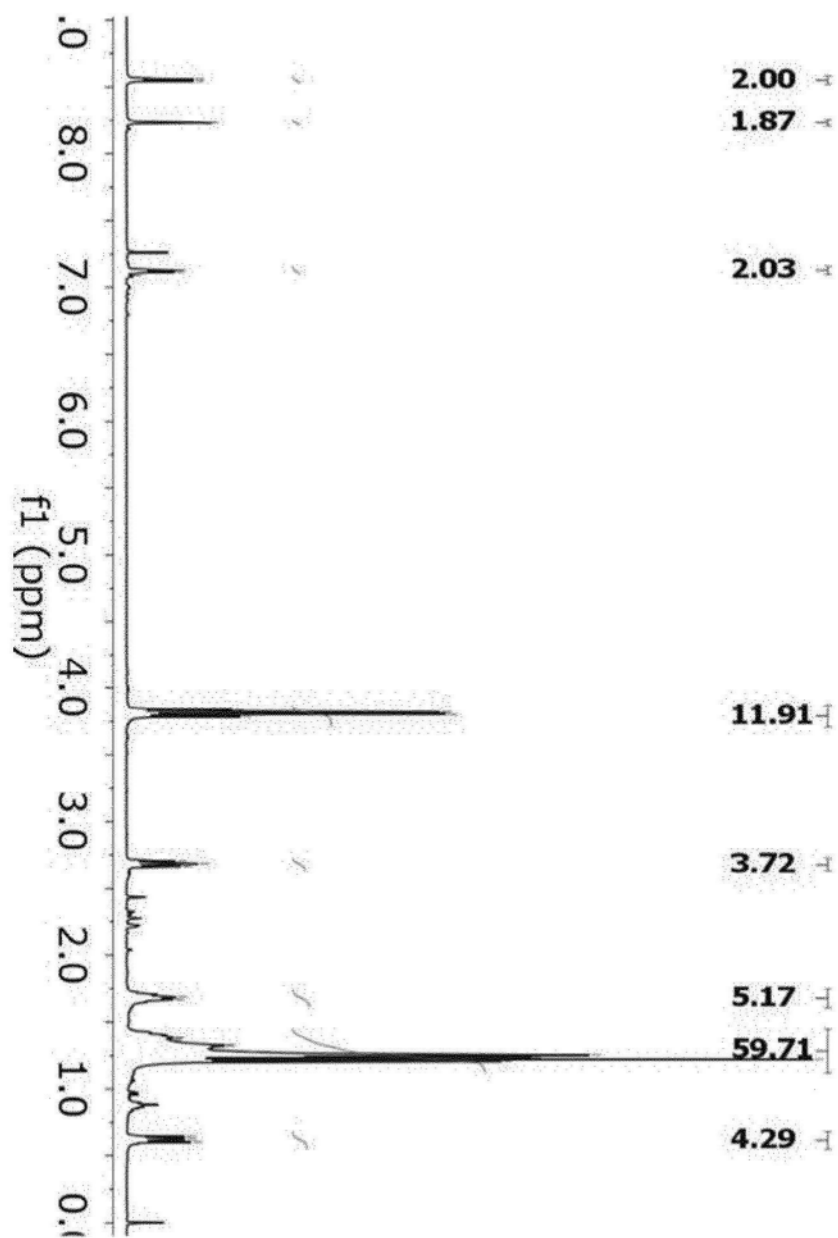


图3

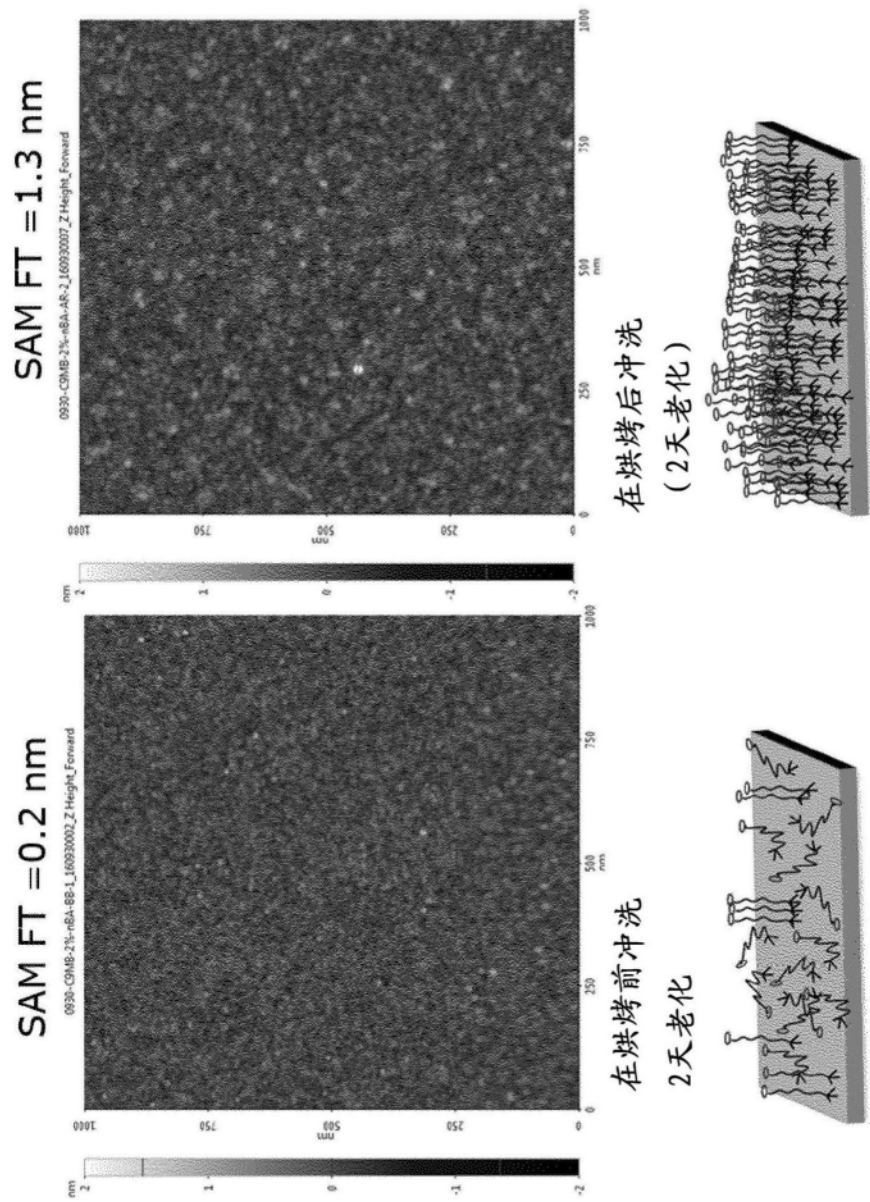


图4