



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

(11) DD 295 645 A5

5(51) C 08 F 120/56
C 08 F 8/32
C 08 F 2/48
H 01 L 23/29
H 01 L 21/64

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD C 08 F / 343 012 6 (22) 24.07.90 (44) 07.11.91

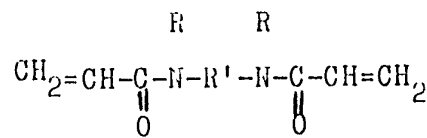
(71) siehe (73)

(72) Klee, Joachim, Dr.; Hörhold, Hans-Heinrich, Prof. Dr.; Scherlitz-Hofmann, Ina, DE

(73) Friedrich-Schiller-Universität Jena, August-Bebel-Straße 4, O - 6900 Jena, DE

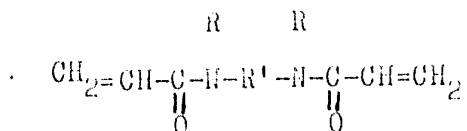
(54) Verfahren zur Herstellung oberflächenversiegelter Dünnschichtbeschichtungen

(55) Bisacrylamide; Amine; photochemische Polymerisation; thermische Polymerisation; versiegelte Dünnschichtbeschichtungen; Klebstoffe; Filme; Beschichtungen; Schutz von mikroelektronischen Bauelementen; optoelektronischen Bauelementen
(57) Die photochemische Polymerisation von Bisacrylamiden der Struktur führt zu Netzwerkpolymeren, die nach einer anschließenden thermischen Additionspolymerisation mit 3 bis 6 Ma.-% eines di- oder polyfunktioneller Amins bezogen auf das Bisacrylamid an der Oberfläche versiegelt werden. Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt die Herstellung photochemisch härtbarer Klebstoffe, Composite, Filme, Beschichtungen u. a. m.
Struktur



Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von oberflächenversiegelten Dünnschichtbeschichtungen, dadurch gekennzeichnet, daß Bisacrylamide der folgenden Strukturformel



- wobei R ein monofunktionaler substituierter oder unsubstituierter aliphatischer, araliphatischer oder cycloaliphatischer Rest ist und CH₃, C₂H₅, C₆H₅CH₂, C₆H₁₁ bedeutet und R' einen bifunktionalen aliphatischen, araliphatischen oder cycloaliphatischen Rest darstellt und CH₂CH₂, CH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₂CH₂, CH₂CH₂CH₂CH₂OCH₂CH₂CH₂CH₂, CH₂-C₆H₄-CH₂, C₆H₁₀-CH₂-C₆H₁₀ ist durch einen zweistufigen Prozeß zu oberflächenversiegelten Dünnschichtbeschichtungen polymerisiert werden, wenn zuerst photochemisch durch UV-Bestrahlung innerhalb von 30 bis 300 Sekunden in Gegenwart von Photoinitiatoren wie Benzildimethylketal, Benzoinmethylether, Acylphosphinoxid polymerisiert wird und danach eine thermische Nachhärtung mit 3 bis 6 Ma.-% eines di- oder polyfunktionellen Amins bei 60 bis 130°C in 10 bis 500 Minuten erfolgt, das vor der photochemischen Polymerisation dem Bisacrylamid zugemischt wurde.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Amine zur Nachhärtung Benzylamin, N,N'-Dibenzylethylendiamin, N,N'-Dibenzyl-3,6-dioxaoctandiamin-1,8, N,N'-Dibenzyl-5-oxanonandiamin-1,9, N,N'-Dimethylethylendiamin oder Dipropylentriamin verwendet werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation in Gegenwart von Füllstoffen vorgenommen wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung oberflächenversiegelter Dünnschichtbeschichtungen, die als Klebstoffe, Filme oder Beschichtungen, zum Schutz mikroelektronischer, optoelektronischer, thermoelektrischer Bauelemente u. a. geeignet sind.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die radikalische (photochemische) Substanzpolymerisation von Methacrylaten und Acrylaten führt bekanntlich zu Polymerschichten, die durch den Sauerstoffeinfluß an der Oberfläche noch klebrig sind. Diesem Problem kann auf verschiedene Art und Weise begegnet werden. So wird die photochemische Polymerisation zur Umgehung dieses Problems durch Carbonyl/Amin-Systeme initiiert (R. S. Davison, J. W. Goodin, Eur. Polym. J. **18** [1982] 597) oder es werden geeignete Farbstoffinitiatoren zur Umwandlung von Triplettin Singulett-Sauerstoff eingesetzt (C. Decker, Makromol. Chem. **180** [1979] 2027). Ferner ist mit oberflächenaktiven Initiatoren gearbeitet worden, es wurden Thiol-Zusätze verwendet (C. R. Morgan, A. D. Ketley, J. Radiat. Curing **7** [1980] 10) oder es ist die photochemische Thiol-En-Addition genutzt worden (C. R. Morgan, F. Magnotta, A. D. Ketley, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. **15** [1977] 627). Eine gewisse Verminderung der Oberflächenklebrigkeit wird auch durch Füllstoffzusätze erreicht.

Bei relativ dünnen Beschichtungen versagen die meisten dieser Methoden jedoch und es wird stets eine mehr oder weniger starke Oberflächenklebrigkeit beobachtet.

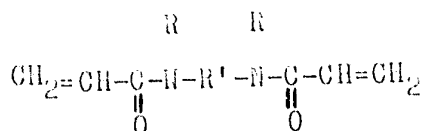
Die photochemische Polymerisation von Acrylamiden (vergl. G. Smets Bull. Soc. Chim. Belges **71** [1962] 857, G. Oster, J. Amer. Chem. Soc. **79** [1957] 595), auch deren thermische Polymerisation mit Aminen in Lösung ist seit Jahren bekannt (Ferruti et al., Chim. Ind. **49** [1967] 271).

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht in der Herstellung oberflächenversiegelter Dünnschichtbeschichtungen zum Schutz von mikroelektronischer, optoelektronischer, thermoelektrischer Bauelemente durch photochemische Polymerisation von Acrylatmonomeren.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, durch ein einfach zu realisierendes Verfahren oberflächenversiegelte Dünnschichtbeschichtungen mit guten mechanischen und thermischen Eigenschaften zu entwickeln. Überraschend ist gefunden worden, daß Bisacrylamide der folgenden Strukturformel



wobei R ein monofunktionaler substituierter oder unsubstituierter aliphatischer, araliphatischer oder cycloaliphatischer Rest ist und CH_3 , C_2H_5 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$, C_6H_{11} bedeutet und R' einen bifunktionellen aliphatischen, araliphatischen oder cycloaliphatischen Rest darstellt und CH_2CH_2 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, $\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2$, $\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_{10}$ ist, durch einen zweistufigen Prozeß zu oberflächenversiegelten Dünnschichtungen polymerisiert werden können, wenn zuerst photochemisch durch UV-Bestrahlung innerhalb von 30 bis 300 Sekunden in Gegenwart von Photoinitiatoren wie Benzoldimethylketal, Benzoinmethylether, Acylphosphinoxid polymerisiert wird und danach eine thermische Nachhärtung mit 3 bis 6 Ma.-% eines di- oder polyfunktionellen Amins bei 60 bis 130°C in 10 bis 500 Minuten erfolgt, das vor der photochemischen Polymerisation dem Bisacrylamid zugemischt wurde. Als geeignete Amine erwiesen sich Benzylamin, N,N'-Dibenzylethylendiamin, N,N'-Dibenzyl-3,6-dioxa-octandiamin-1,8, N,N'-Dibenzyl-5-oxanonandiamin-1,9, N,N'-Dimethylethylendiamin und Dipropylentriamin.

Ein Zusatz von 2 Ma.-% Amin zu dem Bisacrylamid bewirkte auch nach thermischer Nachbehandlung keine völlige Klebefreiheit der Oberfläche. Zur thermischen Nachhärtung sind mindestens 3 Ma.-% eines Amins notwendig, um die Klebrigkeit der Oberfläche zu beseitigen. Ein höherer Anteil als 6 Ma.-% hat nachteilige Folgen für die Haftung des Materials auf der Substratoberfläche (Metall-, Glas- oder Keramikoberfläche), die mechanischen Eigenschaften sowie für die Wasseraufnahme und das thermische Verhalten (vergl. Tab. 1).

Tabelle 1

Einfluß der Aminmenge, die zur Nachhärtung verwendet wird, auf die Eigenschaften des Netzwerkpolymeren

Aminmenge in Ma.-%	Oberfläche des Polymeren	Haftung auf Unterlage
2	klebrig	gut
3	trocken (versiegelt)	gut
4	trocken (versiegelt)	gut
5	trocken (versiegelt)	gut
6	trocken (versiegelt)	gut
7	trocken	schlecht

Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich auch in Gegenwart eines Katalysators oder Beschleunigers durchführen. Ferner kann die photochemische und nachfolgende thermische Polymerisation in Gegenwart von Füllstoffen zur Herstellung von Kompositmaterialien genutzt werden.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Bisacrylamide unterscheidet sich vorteilhaft von dem gegenwärtig häufig genutzten Bis-GMA (Bismethacrylat des Bisphenol-A-diglycidylethers), das in stärkeren Volumenschichten gut mechanische und thermische Eigenschaften aufweist, bei Dünnschichtungen jedoch wie andere Methacrylate an der Oberfläche klebrig bleibt.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

N,N'-Bisacryloyl-N,N'-dibenzyl-ethylendiamin: Zu 9,59 g (0,106 mol) frisch destillierten Acryloylchlorid in 37,5 ml trockenem Toluol, das auf -5°C gekühlt wurde, werden 12,74 g (0,053 mol) N,N'-Dibenzyl-ethylendiamin und 15 ml Triethylamin in 150 ml einer Toluol/Chloroform-Lösung (17:3) unter Rühren so zugegeben, daß die Temperatur 0°C nicht übersteigt. Anschließend wurde weitere zwei Stunden bei 0°C gerührt, die Lösung filtriert und das Aminhydrochlorid abgetrennt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels blieb ein fester Rückstand, der aus 100 ml Hexan umkristallisiert wurde.

Ausbeute: 6,8 g (36,8% d. Th.), $F_p = 76^\circ\text{C}$ M_n (VPO) = 350 g/mol

$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$ 348,5 Ber.: C 75,83 H 6,94 N 8,04
Gef.: C 76,00 H 7,26 N 8,05

2,00 g N,N'-Bisacryloyl-N,N'-dibenzyl-ethylendiamin, 20 mg Benzoinmethylether und 100 mg N,N'-Dibenzyl-ethylendiamin werden unter golidem Erwärmen homogen vermischt, auf die zu beschichtende Unterlage aufgetragen und 120 Sekunden durch UV-Bestrahlung mit einer Quecksilberhochdrucklampe HBO 200 vernetzt. Das an der Oberfläche noch klebrige Polymer wird danach 60 Minuten bei 100°C thermisch nachbehandelt. Es entsteht ein Polymer, das auf Glas-, Metall- und Keramikoberflächen gut haftet und oberflächenversiegelt ist.

Beispiel 2

N,N'-Bisacryloyl-N,N'-dibenzyl-5-oxanonandiamin-1,9: Zu 17,02 g (0,050 mol) N,N'-dibenzyl-5-oxanonandiamin-1,9 in 50 ml Methylenchlorid wurde unter Eiskühlung und Rühren langsam eine Lösung von 9,502 g (0,105 mol) Acryloylchlorid und 4,2 g (0,105 mol) Natriumhydroxyd in Wasser zugegeben. Anschließend wurde eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, die

organische Phase nach Zugabe von 100 ml Wasser abgetrennt und die wäßrige Phase mit Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet. Nach dem abdestillieren des Lösungsmittels blieb eine gelbliche ölige Flüssigkeit zurück.

Ausbeute: 15,3g (68,3% d. Th.) M_n (VPO) = 450g/mol
 $C_{28}H_{38}N_2O_3$ 448,6 Ber.: C 74,91 H 8,09 N 6,24
Gef.: C 74,50 H 8,10 N 6,24

2,00g N,N'-Bisacryloyl-N,N'-dibenzyl-5-oxanonandiamin-1,9, 20mg Acylphosphinoxid und 120mg Benzylamin werden zusammen mit 2,00g eines Füllstoffes (Quarzgutmehl MS 20, Berliner Kieselgutwerk) vermischt und 90 Sekunden mit einer HBO 200 bestrahlt. Die thermische Nachhärtung bei 90°C innerhalb von 80 Minuten ergab einen oberflächenversiegelten Komposit.