

申請日期	90. 7. 19
案 號	90 117706
類 別	C08G14/04, 73/24

A4

C4

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	用於熱固化有機組合物中之分子之組合物及方法
	英 文	COMPOSITIONS AND METHODS FOR THERMOSETTING MOLECULES IN ORGANIC COMPOSITIONS
二、發明 人	姓 名	1. 克瑞斯勒 S. 魯 KREISLER S. LAU 2. 劉凡光 FENG QUAN LIU 3. 伯瑞斯 寇洛里夫 BORIS KOROLEV 4. 安默 布魯克 EMMA BROUK 5. 魯斯藍 RUSLAN ZHEREBIN 6. 大衛 納里瓦傑克 DAVID NALEWAJEK
	國 籍	1. 4. 6. 美國 2. 中國 3. 俄羅斯 5. 烏克蘭
三、申請人	住、居所	1. 美國加州桑尼維利市魯賓斯路871號 2. 美國加州卡普提諾市米勒大道10200號 3. 美國加州聖喬斯市米瑞迪安大道998號36棟 4. 美國加州聖喬斯市魯比諾路3019號 5. 美國加州達里市掬木路743號 6. 美國紐約州西瑟尼卡市卡達路22號
	代 表 人 姓 名	美商哈尼威爾國際公司 HONEYWELL INTERNATIONAL INC. 美國 美國紐澤西州摩里斯鎮哥倫比亞路101號 羅傑 H. 克里斯 ROGER H. CRISS

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6

B6

本案已向：

國 (地區)	申請專利，申請日期：	案號：	， ☐ 有 ☐ 無主張優先權
美國	2000年07月19日 09/618,945	☒ 有 ☐ 無主張優先權	
美國	2001年07月05日 09/897,936	☒ 有 ☐ 無主張優先權	

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

有關微生物已寄存於：，寄存日期：，寄存號碼：

五、發明說明(1)

發明詳述

本專利申請案係2000年7月19日申請之共待審美國專利申請案號09/618,945的部分連續申請案。

發明領域

本發明領域係降低介電常數。

發明背景

因為積體電路互連性提高以及功能元件尺寸變小之故，埋在金屬導體線內之絕緣材料的介電常數變成影響該積體電路性能的日益重要因素。因為具有低介電常數(即，低於3.0)的絕緣材料通常可使信號傳遞更快速、減少導體線之間的電容效應與串話現象，以及降低驅動積體電路電壓，所以尤其需要此種低介電常數材料。

因為空氣的介電常數約為1.0，主要目標係將絕緣材料的介電常數朝理論限制1降低，而且本技藝中已習知數種方法，將空氣包括在該絕緣材料內，以降低此種材料的介電常數。某些方法當中，在一種包括經適當交聯耐熱基質與不耐熱(可熱分解)部分的組合物中產生毫微尺寸空隙，將空氣導入該絕緣材料中，其中該不耐熱部分係分別添加於該耐熱基質材料(物理性摻合途徑)，或是內建於該基質材料中(化學接枝途徑)。通常，該基質材料先在第一溫度下進行第一次交聯，製得一種三維基質，然後將溫度升高至第二之較高溫度，以熱解該不耐熱部分，並在第三溫度下固化，在更高溫度下退火，並安定所需之毫微孔狀材料，該毫微孔狀材料具有尺寸與位置相當於該不耐熱部分尺寸與

五、發明說明(2)

位置之空隙。

在物理性摻合途徑與化學接枝途徑二者當中，可以製得具有約2.5或以下之所需介電常數的毫微孔狀材料。不過，雖然該物理性摻合途徑中通常僅有對於孔尺寸與孔分佈的整體控制差，但是化學接枝途徑經常在合成聚合物與預聚合物，以及將各種反應性基團(例如使之可交聯、添加耐熱基團等)導入該聚合物與預聚合物方面提出重大挑戰。此外，該不耐熱部分與耐熱基質二者的化學性質通常將處理溫度限制在相當狹窄窗口內，必須分辨該交聯(固化)溫度、熱解溫度與玻璃化溫度，因而明顯限制可用材料的選擇性。

其他方法當中，藉由在該基質材料中結合中空毫微尺寸球體，將空氣或其他氣體(即，空隙)導入該絕緣材料中，如此該毫微尺寸球體作為"空隙載體"，其可自該基質材料移除或不移除。例如，Kamezaki等人申請之美國專利第5,458,709號中，發明人教示在一種絕緣材料中使用中空玻璃球體。不過，該玻璃球體的分佈通常難以控制，而且隨著該玻璃球體濃度提高，該介電材料喪失撓性與其他需要的物理化學性質。此外，玻璃球體通常大於20毫微米，因此不適用於孔必須小於2毫微米的毫微孔狀材料。

為了製造尺寸基本上小於玻璃球體的孔，Rostoker等人在美國專利第5,744,399號中描述使用富勒烯(fullerenes)作為空隙載體。富勒烯(fullerenes)係一種碳的形式，其包含32至約960個原子，被認為具有球面網格球頂結構，一般認為其中許多是天然的。本發明人混合一種基質材料與富勒烯

五、發明說明(3)

(fullerenes)，並固化該混合物，製造一種毫微孔狀介電材料，其中可以自該經固化基質去除該富勒任(fullerenes)。雖然以此種方式製得的孔尺寸通常非常均勻，但是空隙載體分佈仍然有問題。此外，Rostoker與Kamezaki的方法需要將該空隙載體添加或摻合於一種聚合材料，因而增加基本處理步驟以及提高絕緣毫微孔狀材料的成本。

雖然本技藝中已習知將毫微尺寸空隙導入低介電常數材料內的各種方法，但是其全部或者幾乎全都具有缺點。因此，仍然需要提出將毫微尺寸空隙導入介電材料的經改良組合物與方法。

發明總論

本發明有關一種製造低介電常數材料之方法。在一步驟中，提出一種具有核心結構與數個側基的星形熱固性單體，在次一步驟中，將該熱固性單體與一種聚合物結合，其中與該聚合物結合之結合作用包括一個位於至少一個側基之三鍵的反應。

本發明主題態樣之一當中，該核心結構係一種籠狀化合物或芳基，較佳之側基係芳基、分枝芳基或是伸芳基醚。該核心結構係一種籠狀化合物的情況下，此等側基中至少一者具有一個三鍵亦較佳。該核心結構係一種芳基化合物的情況下，所有側基均具有一個三鍵為佳。特別期待的核心結構包括金剛烷、二金剛烷、苯基與伸六聯苯基，尤其期待的側基包括二苯乙炔基、苯基乙炔基-苯基乙炔基苯基、對-二苯乙炔基苯基、1,2-雙(苯基乙炔基)苯基與對-二

五、發明說明(4)

苯乙炔基苯基醚。

本發明主題其他態樣中，該熱固性單體的結合作用包括在一個以上之三鍵上的反應，在三個位於三個側基上的三鍵上反應為佳，在位於所有側基上的所有三鍵上反應更佳。本發明主題特佳態樣中，在不加入額外分子之下進行該結合作用，而且包括一種環加成反應為佳。

雖然通常預期該熱固性單體與一種聚合物的主幹結合，但是亦能在其他位置結合，包括末端鍵與側鍵。較佳之聚合物包括聚(伸芳基醚)類，以及包括或由預期熱固性單體所組成的聚合物。尤其期待的是，藉由增加該熱固性單體側基的長度，該單體於交聯後在單體間界定更多空隙體積，因而降低該交聯結構的密度，並降低該聚合物的介電常數。

由下文之本發明較佳具體實施例詳細說明以及附圖，將更明白本發明的各種目的、特性、態樣與優點。

圖式簡要說明

圖1A-1C分別為具有金剛烷、二金剛烷與矽原子作為籠狀化合物之星形熱固性單體的範例結構。

圖2A-2B係具有伸六聯苯基作為芳基之星形熱固性單體的範例結構。

圖3A-3C係本發明主題之星形熱固性單體的範例略圖。

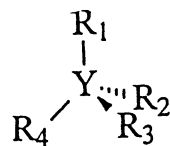
圖4係具有各種長度芳基側基之經取代金剛烷類的合成範例計劃。

詳細說明

五、發明說明(5)

本文所使用之"低介電常數聚合物"係指一種介電常數約3.0或以下之有機、有機金屬或無機聚合物。本文所使用的、籠狀化合物"一辭係指一種分子，其中數個由共價鍵結原子形成的環界定一個體積，如此位於該體積內的一點無法在不通過一個環的情況下離開該體積。例如，金剛烷型結構(包括金剛烷與二金剛烷)被視為一種籠狀化合物。相反地，具有單一橋連的環形化合物諸如原冰片烯(雙環[2.2.1]己烷)不被視為一種籠狀化合物，因為該單一橋連環形化合物中的環未界定出一個體積。

在製造低介電常數聚合物方法中，提出一種具有結構1所示之一般結構的熱固性單體：



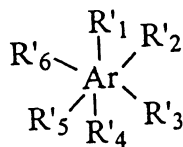
(結構1)

其中Y係選自籠狀化合物與矽原子，而 R_1 、 R_2 、 R_3 與 R_4 分別選自芳基、分枝芳基與伸芳基醚，而且其中該芳基、分枝芳基與該伸芳基醚中至少一者具有一個三鍵。另一步驟中，該熱固性單體與一種聚合物結合，因而形成該低介電常數聚合物，其中與該聚合物的結合作用包括至少一個三鍵的化學反應。本文中，未另外說明的"芳基"一辭意指任何種類之芳基，其可能包括例如分枝芳基或是伸芳基醚。包括金剛烷、二金剛烷與矽原子的熱固性單體範例結構分別示於圖1A、1B與1C，其中n係介於零與五或以上之

五、發明說明(6)

整數。

在其他製造低介電常數聚合物之方法中，提出一種具有結構2所示之一般結構的熱固性單體：



(結構2)

其中，Ar係一芳基，而R'₁-R'₆分別選自芳基、分枝芳基與伸芳基醚等，而且其中該芳基、分枝芳基與伸芳基醚中至少一者具有一個三鍵。在隨後步驟中，結合該熱固性單體與一種聚合物，因而形成一種低介電常數聚合物，其中與該聚合物的結合作用包括該至少一個三鍵的化學反應。包括四-與六經取代伸六聯苯基的熱固性單體範例結構分別示於圖2A與2B。

可以經由各種合成途徑提出如結構1與2所示之熱固性單體，而且結構1與2的範例合成策略示於圖3A-3C。圖3A描述用以形成具有金剛烷作為籠狀化合物之星形熱固性單體的較佳合成途徑，其中在一種以鈀催化之黑柯反應(Heck reaction)中苯基乙炔基化一種溴芳烴。首先，依照先前所述製程(Sollot, G.P.與Gilbert, E.E.所著之J. Org. Chem.45, 5405-5408(1980))，將金剛烷(1)溴化成四溴金剛烷(TBA)(2)。如Reichert, V.R.與Mathias L.J.所著之Macromolecules, 27, 7015-7022(1990)所述，使TBA與苯基溴反應，製得四溴苯基金剛烷(TBPA)(4)，然後依照標準製程，在一種以鈀

五、發明說明(7)

催化之黑柯反應(Heck reaction)中，使TBPA與一種經取代乙炔基芳基反應，製得四芳基乙炔基苯基金剛烷(TAEPA)(5)。該以鈀催化之黑柯反應(Heck reaction)亦可用以合成如圖2C與圖2D所示之具有伸六聯苯基的星形熱固性單體，其中四溴伸六聯苯基與六溴伸六聯苯基分別與乙炔基芳基反應，製得所需要之對應星形熱固性單體。

或者，可以將TBA(前述)轉換成一種經羥基芳基化金剛烷，然後在一種親核芳族取代反應中轉變成星形熱固性單體。圖3B中，如先前所述，自金剛烷(1)產生TBA(2)，在一種以酚進行親電子四取代作用中進一步反應，產生肆(羥基苯基)金剛烷(THPA)(7)。或者，TBA亦可與茴香醯反應，製得肆(4-甲氧基苯基)金剛烷(TMPA)(6)，其可與 BBR_3 進一步反應，產生THPA(7)。然後，使用標準製程，於存在碳酸鉀之下，THPA可以在各種親核芳族取代反應中與經活化氟代芳族化合物反應(例如 Engineering Plastics - A Handbook of Polyarylethers, R.J. Cotter、Gordon與Breach Publishers所出版，ISBN 2-88449-112-0)，製造所需之熱固性單體，或者在一種標準芳族取代反應(例如前述 Engineering Plastics)中，THPA可與4-鹵-4'-氟二苯乙炔反應，製得肆[4-(4-鹵代苯基乙炔基苯氧基)苯基]金剛烷(8)。在其他可替代反應中，亦可使用各種替代性試劑，產生該星形熱固性單體。同樣地，該親核芳族取代反應亦可用於合成星形熱固性單體與作為芳族部分的伸六聯苯基，如圖2D所示，其中該伸六聯苯基係與4-氟二苯乙炔反應，製

五、發明說明(8)

得一種星形熱固性單體。或者，間苯三酚可以在一種標準芳族取代反應中與1-(4-氟苯基乙炔基-4-苯基乙炔基)-4-苯反應，製得1,3,5-參(苯基乙炔基苯基乙炔基-苯氧基)苯。

該籠狀化合物係矽原子的情況下，範例較佳合成計劃描述於圖3C，其中將溴(苯基乙炔基)芳族側基(9)轉換成對應之鋰(苯基乙炔基)芳族側基(10)，然後與四氯化矽反應，製得具有矽原子作為籠狀化合物之所需星形熱固性單體。

雖然該籠狀化合物係一種金剛烷或二金剛烷為佳，但是在本發明其他態樣中，亦可使用金剛烷或二金剛烷以外的各種籠狀化合物。必須特別瞭解的是，該分子大小與該籠狀化合物構造以及側基 R_1-R_4 或 $R'_1-R'_6$ 之整體長度將會決定最終低介電常數聚合物中的空隙尺寸(以位阻效應決定)。因此，需要相當小之籠狀化合物情況下，可使用經取代且經衍生之金剛烷類、二金剛烷類，以及相當小之橋連環形脂族與芳族化合物(通常少於15個原子)。反之，在需要較大籠狀化合物的情況下，可使用較大橋連環形脂族與芳族化合物(通常多於15個原子)與富勒烯(fullerenes)。

另外須瞭解的是，該可使用的籠狀化合物不一定受限於碳原子，亦可包括雜原子，諸如N、S、O、P等等。雜原子有利於導入非四方形鍵角度構造，然後可以額外的鍵角度共價連接 R_1-R_4 或 $R'_1-R'_6$ 。至於可使用籠狀化合物之取代基與衍生作用，應瞭解有許多適用取代基與衍生作用。例如，該籠狀化合物疏水性相當高時，可以導入親水性取代基，以提高於親水性溶劑中的溶解度，反之亦然。或者

五、發明說明(9)

，在需要極性情況下，可於該籠狀化合物添加極性側基。另外，預期適當取代基亦可包括不耐熱基團、親核與親電子基團。亦須明白，可將官能基用於該籠狀化合物中(例如以促進交聯反應、衍生反應等等)。衍生該籠狀化合物時，特別希望該衍生作用包括籠狀化合物的鹵化作用，該鹵素係氟尤佳。

本發明主題另一態樣中，可以間苯三酚取代該籠狀化合物的非碳原子，以四方形構造更佳。可使用的原子包括矽原子，特別適用的原子包括顯示多邊配合基構造，並形成氧化性比碳-碳鍵大的共價鍵。此外，可替代原子亦包括特定原子的陽離子與陰離子物質。例如，適用原子係Ge與P。

當該熱固性單體具有與該側基 $R'_1-R'_6$ 偶合之芳基(如結構2所示)時，該芳基包括一個苯基為佳，該芳基係一個苯基或伸六聯苯基更佳。本發明主題替代態樣中，苯基或伸六聯苯基以外的各種芳基化合物亦適用，包括經取代與未經取代雙環與多環芳族化合物。當較大尺寸熱固性單體為佳的情況下，經取代與未經取代雙環與多環芳族化合物特別有利。例如，需要替代芳基伸出尺寸大於其他尺寸時，以萘、菲及蒽特佳。其他情況下，需要替代芳基對稱伸出時，可使用多環芳基，諸如暈苯。在特佳態樣中，預期的雙環與多環芳基具有共軛芳族系統，其可包括或不包括雜原子。至於欲使用芳基之取代與衍生作用，適用籠狀化合物(見上述)相同考量。

至於側基 R_1-R_4 或 $R'_1-R'_6$ ， R_1-R_4 分別選自芳基、分枝

五、發明說明(10)

芳基與伸芳基醚，而 $R'_1-R'_6$ 分別選自芳基、分枝芳基與伸芳基醚等為佳。作為 R_1-R_4 或 $R'_1-R'_6$ 之特佳芳基包括具有一個二苯乙炔基、苯基乙炔基、苯基乙炔基、苯基與對-二苯乙炔基部分之芳基或是具有數個二苯乙炔基、苯基乙炔基、苯基乙炔基、苯基與對-二苯乙炔基部分之芳基。特佳之分枝芳基包括1,2-雙(苯基乙炔基)苯基，而特佳之伸芳基醚包括對-二苯乙炔基苯基醚。

本發明主題其他態樣中，只要替代性側基 R_1-R_4 或 $R'_1-R'_6$ 包括一個反應性基團，而且只要該熱固性單體結合作用包括與該反應性基團有關的反應，適用的側基不一定受限於芳基、分枝芳基與伸芳基醚。本文所使用的"反應性基團"一辭係指具有充分反應性以結合該單體與一種聚合物之任何元素或元素組合。例如，適用的側基可能不多於六個原子的較短側基，該原子是碳原子或者不是碳原子。當與最終低介電常數聚合物結合之空隙尺寸必須較小時，此種短側基特別有利。反之，當特別長側基為佳之情況下，該側基可包括一種具有7-40個原子以上的寡聚物或聚合物。此外，與欲使用熱固性單體共價偶合的側基之長度以及化學組成可能在一個單體內改變。例如，籠狀化合物可能具有兩個較短側基與兩個較長側基，以促進聚合期間特定方向的尺寸成長。其他實例中，籠狀化合物可能具有兩個側基，其與另兩個側基有化學性差異，以促進區域選擇性衍生反應。

另外應瞭解，雖然一熱固性單體中所有側基均具有至少

五、發明說明(11)

一個反應性基團為佳，但是其他態樣中，不需要所有側基均具有一個反應性基團。例如，一種籠狀化合物可能具有四個側基，而此等側基僅有3或兩者具有反應性基團。或者，一種熱固性單體中之芳基可能具有三個側基，其中僅有兩個或一個側基具有反應性基團。通常預期側基 R_1-R_4 或 $R'_1-R'_6$ 各者中之反應性基團數變化相當大，其視該側基與所需之最終產物的化學性質而定。此外，反應性基團可定位在該側基中任何部分，包括該主幹、側基之側鏈或末端。尤其應瞭解的是，該熱固性單體中之反應性基團數量可以作為交聯度的工具。例如，需要較低交聯度時，可使用的熱固性單體可能僅具有一或兩個反應性基團，其可能位於一個側基上或是不位於該側基上。另一方面，需要較高交聯度時，可將三個以上反應性基團導入該單體內。較佳之反應性基團包括親電子與親核基團，更佳基團可參與環加成反應，而特佳反應性基團係乙炔基。

除了該側基中之反應性基團之外，該側基中亦可結合其他基團，包括官能基。例如，該熱固性單體與一種聚合物結合之後，若需要添加特定官能度(例如，不耐熱部分)，可將此等官能度與官能基共價鍵結。

可以各種機制結合該熱固性單體與一種聚合物，而且實際結合機制主要視參與該結合作用的反應性基團而定。因此，適用機制包括親核、親電子與芳族取代作用、加成作用、消除作用、基團聚合作用與環加成作用，特佳之結合作用係一種環加成作用，其與位於該側基中至少一者的至

五、發明說明(12)

少一個乙炔基有關。例如，在具有選自芳基、分枝芳基與伸芳基醚(其中芳基、分枝芳基與伸芳基醚中至少三者具有一個單獨三鍵)之側基的熱固性單體當中，該單體與聚合物之結合作用可包括至少三個三鍵之環加成反應(即，一種化學反應)。其他實例中，在芳基、分枝芳基與伸芳基醚均具有一個單獨三鍵之熱固性單體中，該單體與該聚合物三結合作用可包括所有三鍵之環加成作用(即，一種化學反應)。其他實例中，環加成作用(即，戴爾斯艾德反應(Diels-Alder reaction))可在該熱固性單體至少一個側基之乙炔基以及位於聚合物中之二烯基之間進行。另外，預期該熱固性單體與聚合物之結合作用係不添加額外分子(例如，一種交聯劑)之下進行，以介於熱固性單體反應性基團之間的環加成反應為佳。不過，本發明主題其他態樣中，可使用交聯劑共價偶合一種熱固性單體與一種聚合物。因此此種共價偶合作用可在反應性基團與聚合物之間，或是官能基與聚合物之間進行。

反應條件變化相當大，其視該熱固性單體與該聚合物之結合作用機制而定。例如，藉由使用至少一個側基之三鍵的環加成作用結合單體時，將該熱固性單體加熱至約250°C大約45分鐘大致上已足夠。反之，藉由基團反應將該單體與一種聚合物結合時，可以使用室溫以及添加一種基團起始劑。較佳之結合作用示於實施例中。

至於該熱固性單體與聚合物結合的位置，預期熱固性單體可與該聚合物主幹、末端或一側鏈結合。本文所使用之"

五、發明說明(13)

主幹"一辭係指形成共價鍵結之聚合股的原子或部分連續鏈，其中去除任何一個原子或部分將使該鏈中斷。

適用之聚合物包括多種聚合物類型，諸如聚醯亞胺、聚苯乙烯與聚醯胺等。不過，該聚合物包括一個聚芳基尤佳，以聚(伸芳基醚)更佳。在更佳態樣中，該聚合物至少一部分係由該熱固性單體所製造，而該聚合物整體係由該熱固性單體所製造特佳。

尤其應瞭解，(1)該籠狀化合物或芳基之尺寸以及(2)與該籠狀化合物共價偶合之側基 R_1-R_4 與 $R'_1-R'_6$ 的整體長度將會由位阻效應決定該毫微孔率。因此，當粒子籠狀化合物或矽原子之熱固性單體是一種低介電常數聚合物一部分，而且其中該側基 R_1-R_4 的長度為 L ，而低介電常數聚合物之介電常數為 K 的情況下，當 L 增加時，介電常數 K 會降低。同樣地，當具有芳基之熱固性單體為低介電常數聚合物一部分，而且其中側基 $R'_1-R'_6$ 的長度為 L ，而低介電常數聚合物之介電常數為 K 的情況下，當 L 增加時，介電常數 K 會降低。因此，該籠狀化合物的大小、芳基以及特別是該熱固性單體中之側基的大小，可用以微調或是調整位於該熱固性單體之低介電常數聚合物的介電常數。尤其希望藉由增長該熱固性單體中之側基，使介電常數降至0.2之數值，降至0.3為佳，降至0.4更佳，降至0.5個介電常數單位最佳。

圖4所描述之特佳側基增長策略當中，AD表示一個金剛烷或二金剛烷基。苯乙炔係一種直鏈分子，其與TBA(前述

五、發明說明(14)

)反應(A1)，製得肆(單-二苯乙炔基)-二金剛烷。或者，苯乙炔可以轉換(B1)成二苯乙炔基溴，然後與三甲基甲矽烷基乙炔反應(C1)，形成二苯乙炔基乙炔。然後可以使TBA與二苯乙炔基乙炔反應(A2)成肆(雙二苯乙炔基)-金剛烷。另外的增長反應中，二苯乙炔基乙炔與1-溴-4-碘苯反應(B2)成雙二苯乙炔基溴，其再轉換(C2)成雙二苯乙炔基乙炔。然後，如此形成的雙二苯乙炔基乙炔與TBA反應(A3)，製得肆(參二苯乙炔基)-金剛烷。

特別希望根據本發明主題之熱固性單體可用於一種電子裝置的介電層，其中較佳介電層的介電常數低於3，而且較佳電子裝置包括積體電路。因此，預期的電子裝置可能包括介電層，其中該介電層包括一種由具有下列結構之熱固性單體所製造的聚合物：



其中，Y係選自一種籠狀化合物與矽原子，而Ar係芳基， R_1-R_4 分別選自芳基、分枝芳基與伸芳基醚， $R'_1-R'_6$ 分別選自芳基、分枝芳基與伸芳基醚等等，其中該芳基、分枝芳基與伸芳基醚中至少一者具有一個三鍵。

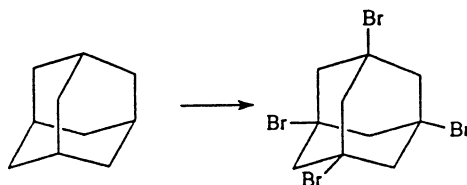
實施例

下列實施例描述根據本發明主題之熱固性單體範例合成作用，以及低介電常數膜之製備方法。

實施例1

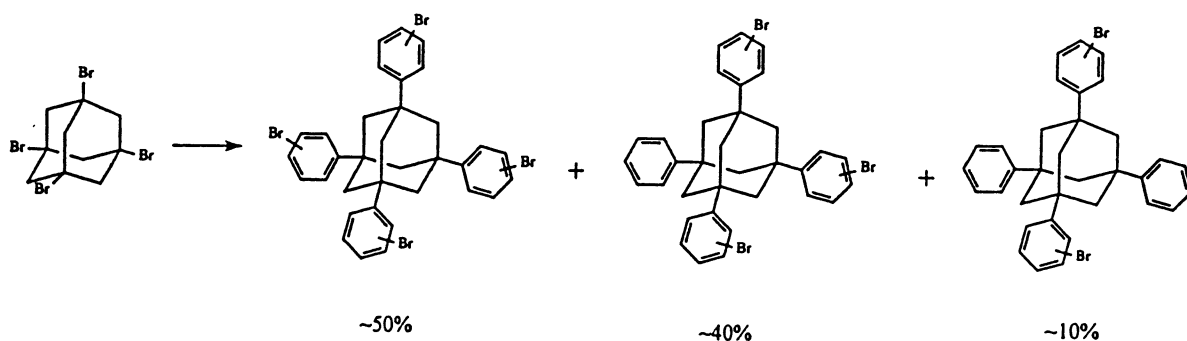
五、發明說明 (15)

合成四溴金剛烷(TBA)



依照先前描述於 Sollot, G.P. 與 Gilbert, E.E. 之 J. Org. Chem. 45, 5405-5408(1980)的製程，將金剛烷溴化成 TBA。

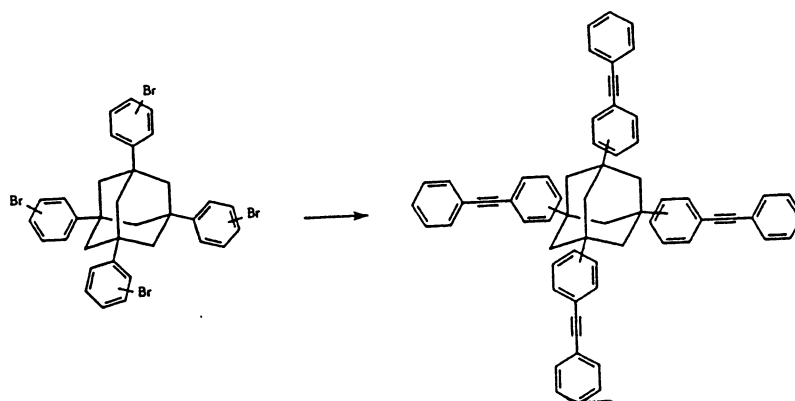
合成肆(3/4-溴苯基)金剛烷(TBPA)



如 Reichert, V.R. 與 Mathias L.J. 所著之 Macromolecules, 27, 7015-7022(1990)所述，反應 TBA 與溴苯，產生肆(3/4-溴苯基)金剛烷(TBPA)。該反應形成各種副產物。HPLC-MS 分析顯示出，所需之 TBPA 產率大約 50%，伴隨 40% 三溴化四苯基金剛烷與約 10% 二溴化四苯基金剛烷。不過，令人意外的是，當該產物混合物遇到新鮮試劑與觸媒(溴苯與 AlCl_3 ，於 20°C 1 分鐘)時，製得 TBPA 產率約為 90%。

合成肆(二苯乙炔基)金剛烷(TTA)

五、發明說明 (16)

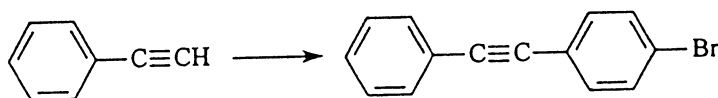


依照鈀催化之黑柯乙炔化用的一般反應計劃，反應TBPA與苯基乙炔，製得最終產物肆(二苯乙炔基)金剛烷。

將前述方法所製備的TTA溶解於環己酮中，製得15-20%(以重量計)溶液，使用本技藝習知之標準製程，將5毫升該溶液轉塗於兩片矽晶圓上。於 N_2 下加熱至約 $150^\circ C$ 溫度並保持一分鐘，於 N_2 下加熱至約 $200^\circ C$ 溫度並保持一分鐘，在 N_2 下加熱至約 $250^\circ C$ 溫度並保持一分鐘，並且於溫度自 $250^\circ C$ 以 $5^\circ K$ /分鐘快速上升之後，於 N_2 下以 $400^\circ C$ 固化一小時，聚合該TTA。在該固化TTA膜上塗覆一層鋁之薄膜，然後以1 MHz進行電容-電壓測量，並以該膜厚度為基準計算，求得該k值。該固化TTA膜具有下列性質：k值=2.65，烘烤後之反射指數=1.702，固化後之反射指數=1.629，烘烤後之厚度=8449埃，固化後之厚度=9052埃，烘烤至固化的厚度變化=7.1%，剛製備完成時之膠帶試驗=通過。

實施例2

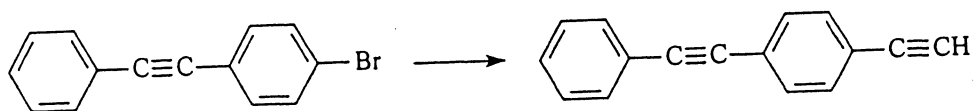
合成對-溴二苯乙炔



五、發明說明 (17)

在一個具有添加漏斗與氮氣入口的500毫升3頸圓底燒瓶中，添加4-碘溴苯(25.01克，88.37毫莫耳)、三乙胺(300毫升)、氯化雙(三苯基膦)鉀[II](0.82克)與碘化銅[I](0.54克)。然後，緩慢添加一種苯基乙炔(9.025克，88.37毫莫耳)於三乙胺(50毫升)中之溶液，並且在攪拌下使該溶液溫度保持35°C以下。添加作用完成之後，再攪拌該混合物4小時。在該旋轉蒸發器上蒸發該溶劑，並將殘留物添加於200毫升水中。以二氯甲烷(2×150毫升)萃取該產物。混合此等有機層，並以旋轉蒸發器去除該溶劑。以80毫升己烷清洗該殘留物，並過濾之。TLC與HPLC顯示出一種純粹產物(產率：19.5克，86%)。以短氧化矽柱層析法進行進一步純化作用(洗提液係甲苯與己烷為1:2之混合物)。去除溶劑後製得一種白色結晶固體。在丙酮溶液中以GC/MS表示該產物的純度特徵，並以質子NMR進一步表示特徵。

合成對-乙炔基二苯乙炔



以兩個步驟由對-溴二苯乙炔合成對-乙炔基二苯乙炔。第一步驟中，三甲基甲矽烷基乙炔基化對-溴二苯乙炔，而在第二步驟中，將第一步驟的反應產物轉換成最終產物。

步驟1(4-溴二苯乙炔之三甲基甲矽烷基化作用)：將4-溴二苯乙炔(10.285克，40.0毫莫耳)、乙炔基三甲基矽烷(5.894克，60.0毫莫耳)、0.505克(0.73毫莫耳)之碘化二氯

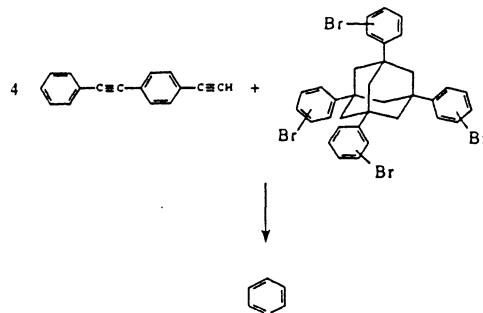
五、發明說明 (18)

雙(三苯基膦)鈀[II]40毫升無水三乙胺，0.214克(1.12毫莫耳)碘化銅[I]與0.378克(1.44毫莫耳)三苯基膦置入該經N₂沖洗的5升4頸圓底燒瓶中，該燒瓶具有一個在上方的機械性攪拌器、冷凝器，而且位於一個加熱罩內。將該混合物加熱至溫和回流(約88°C)，並保持回流1.5小時。該反應混合物變成濃稠黑色糊漿，並冷卻之。薄層層析結果表示原料4-溴二苯乙炔完全轉換成單一產物。過濾該固體，並以50毫升三乙胺清洗，與400毫升水混合，並攪拌30分鐘。過濾該固體，並以40毫升甲醇清洗。由500毫升甲醇再結晶該粗製固體。於放置時，沉降出燦爛銀色結晶。藉由過濾作用分離彼，並以2×50毫升甲醇清洗。回收4.662克(產率42.5%)。

步驟2(將4-(三甲基甲矽烷基)乙炔基二苯乙炔轉換成4-乙炔基二苯乙炔)：於具有氮入口與位於上方之機械性攪拌器的1升3頸圓底燒瓶中，裝入800毫升無水甲醇、12.68克(46.2毫莫耳)4-(三甲基甲矽烷基)乙炔基二苯乙炔與1.12克無水碳酸鉀。將該混合物加熱至50°C。持續攪拌至以HPLC分析偵測不到原材料為止(約3小時)。冷卻該反應混合物。於40毫升二氯甲烷中攪拌該粗製固體30分鐘，並過濾之。HPLC顯示該過濾的懸浮固體主要為雜質。乾燥並蒸發該二氯甲烷濾液，製得8.75克之固體。在一爐中進一步乾燥，最終重量為8.67克，其表示產率為92.8%。

合成肆(雙二苯乙炔基)金剛烷(TBTA)

五、發明說明(19)



依照以鈀催化之黑柯反應(Heck reaction)的一般計劃，反應TBPA(前述)與4-乙炔基二苯乙炔，製得最終產物肆(雙二苯乙炔基)金剛烷(TBTA)。

將如此製備之TBTA溶解於環己烷中，製得10%(以重量計)之溶液，使用本技藝習知之標準製程，將5毫升該溶液轉塗於兩片矽晶圓上。加熱至約300°C之溫度，並且在400°C之溫度下固化1小時，聚合該晶圓上的TBTA。測得該k值為2.57。尤其應瞭解的是，當該k值與TTA之k值比較時(其結構與TBTA類似，但是側基長度縮短)，TTA之k值較高，約2.60。因此，實驗證實該k值會因該籠狀化合物伸展的側基長度增加而降低。

如此，已揭示製造低介電常數聚合物之組合物與方法的特定具體實施例與應用。不過，應瞭解，熟習本技藝者在不違背本文之本發明內容情況下，除了已描述實例之外，還有更多修正實例。因此，除了在附錄申請專利範圍精神內之外，本發明主題不受限制。此外，說明說明書與申請專利範圍二者時，所有用辭必須以與本文一致之最廣義方式說明。特別是，如果使用"包括"一辭指元素、組份或非

五、發明說明(20)

排他性方式之步驟時，表示可能存在或使用或併用所指示之元素、組份或步驟與未明確指出的其他元素、組份或步驟。

裝

訂

線

四、中文發明摘要（發明之名稱： 用於熱固化有機組合物中之分子之組合物及方法）

在一種製造低介電常數聚合物之方法中，提出一種其中該熱固性單體具有籠狀化合物或芳基核心結構，而且該核心結構的許多個側基與該籠狀化合物或芳基核心結構共價鍵結。隨後步驟中，結合該熱固性單體與一種聚合物，形成低介電常數聚合物，其中與該聚合物的結合作用包括位於該側基中至少一者的三鍵之化學反應。預期的籠狀化合物與核心結構包括金剛烷、二金剛烷、矽、苯基與伸六聯苯基，而較佳之側基包括伸芳基、分枝伸芳基與伸芳基醚。使用該熱固性單體有利於製造電子裝置中的低k介電材料，而且可藉由改變該側基的整體長度控制該聚合物的介電常數。

英文發明摘要（發明之名稱：

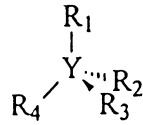
COMPOSITIONS AND METHODS FOR
THERMOSETTING MOLECULES IN ORGANIC
COMPOSITIONS)

In a method of producing a low dielectric constant polymer, a thermosetting monomer is provided, wherein the thermosetting monomer has a cage compound or aryl core structure, and a plurality of arms that are covalently bound to the cage compound or core structure. In a subsequent step, the thermosetting monomer is incorporated into a polymer to form the low dielectric constant polymer, wherein the incorporation into the polymer comprises a chemical reaction of a triple bond that is located in at least one of the arms. Contemplated cage compounds and core structures include adamantane, diamantane, silicon, a phenyl group and a sexiphenylene group, while preferred arms include an arylene, a branched arylene, and an arylene ether. The thermosetting monomers may advantageously be employed to produce low-k dielectric material in electronic devices, and the dielectric constant of the polymer can be controlled by varying the overall length of the arms.

六、申請專利範圍

1. 一種製造低介電常數聚合物之方法，包括：

提出一種具有下列結構之熱固性單體：



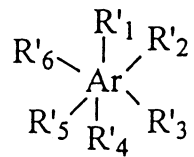
其中Y係選自一種籠狀化合物與矽原子，而 R_1 、 R_2 、 R_3 與 R_4 分別選自芳基、分枝芳基與伸芳基醚，而且其中該芳基、分枝芳基與該伸芳基醚中至少一者具有一個三鍵；以及

結合該熱固性單體與一種聚合物，因而形成該低介電常數聚合物，其中與該聚合物的結合作用包括該三鍵的化學反應。

2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中Y係選自金剛烷與二金剛烷組成之群。
3. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該芳基包括選自由二苯乙炔基、苯基乙炔基、苯基乙炔基、苯基與對-二苯乙炔基、苯基組成之群。
4. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該分枝芳基包括一個1,2-雙(苯基乙炔基)苯基。
5. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該伸芳基醚包括一種對-二苯乙炔基苯基醚。
6. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中芳基、分枝芳基與伸芳基醚中至少三者具有三鍵，而且其中與該聚合物之結合作用包括至少三個三鍵的化學反應。

六、申請專利範圍

7. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該芳基、分枝芳基與伸芳基醚均具有一個三鍵，而且其中與該聚合物之結合作用包括所有三鍵之化學反應。
8. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中 R_1 、 R_2 、 R_3 與 R_4 總長度為 L ，而該低介電常數聚合物具有介電常數 K ，其中當 L 增加時， K 會降低。
9. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該聚合物包括聚(伸芳基醚)。
10. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中於不添加額外分子情況下進行該熱固性單體與該聚合物之結合步驟。
11. 一種製造低介電常數聚合物之方法，包括：
提出一種具有下列結構之熱固性單體：



其中 Ar 係一芳基，而 R'_1 、 R'_2 、 R'_3 、 R'_4 、 R'_5 與 R'_6 分別選自芳基、分枝芳基與伸芳基醚等，而且其中該芳基、分枝芳基與伸芳基醚各者均具有至少一個三鍵；以及

結合該熱固性單體與一種聚合物，因而形成一種低介電常數聚合物，其中與該聚合物的結合作用包括該至少一個三鍵的化學反應。

12. 根據申請專利範圍第11項之方法，其中該芳基包括一個

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

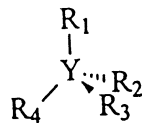
訂

線

六、申請專利範圍

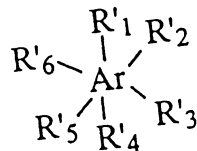
苯基。

13. 根據申請專利範圍第12項之方法，其中Ar係選自由苯基與伸六聯苯基組成之群。
14. 根據申請專利範圍第11項之方法，其中R'₁、R'₂、R'₃、R'₄、R'₅與R'₆總長度為L，而該低介電常數聚合物具有介電常數K，其中當L增加時，K會降低。
15. 根據申請專利範圍第11項之方法，其中於不添加額外分子情況下進行該熱固性單體與該聚合物之結合步驟。
16. 根據申請專利範圍第11項之方法，其中該聚合物包括聚(伸芳基醚)。
17. 一種熱固性單體，其具有下列結構：



其中Y係選自一種籠狀化合物與矽原子，而R₁、R₂、R₃與R₄分別選自芳基、分枝芳基與伸芳基醚，而且其中該芳基、分枝芳基與該伸芳基醚中至少一者具有一個三鍵。

18. 一種熱固性單體，其具有下列結構：



其中Ar係一芳基，而R'₁、R'₂、R'₃、R'₄、R'₅與

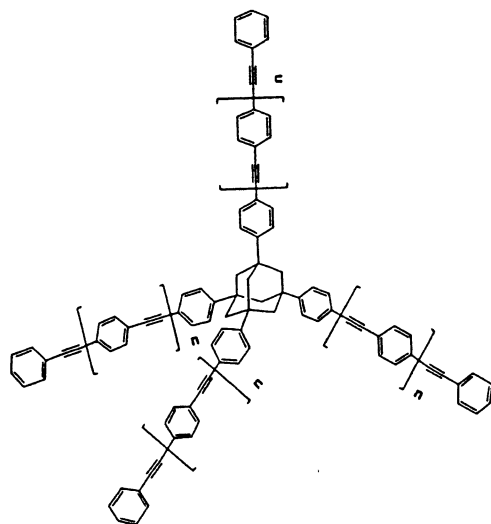
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

六、申請專利範圍

R'_6 分別選自芳基、分枝芳基與伸芳基醚等，而且其中該芳基、分枝芳基與伸芳基醚各者均具有至少一個三鍵。

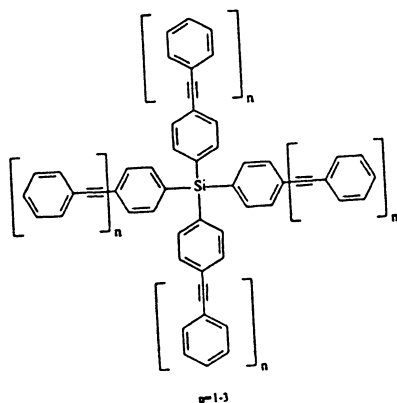
19. 一種熱固性單體，其具有式TM-1之結構：



(TM-1)

其中 $n=1-3$ 。

20. 一種熱固性單體，其具有式TM-2之結構：

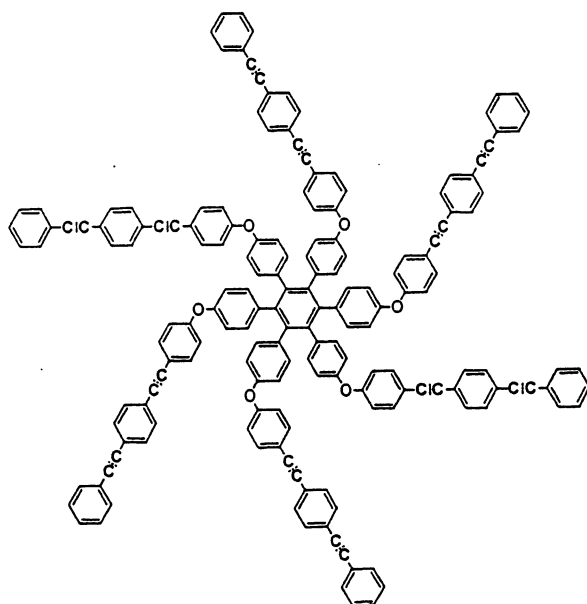


(TM-2)

六、申請專利範圍

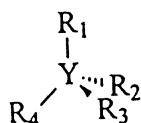
其中 $n=1-3$ 。

21. 一種熱固性單體，其具有式TM-3之結構：



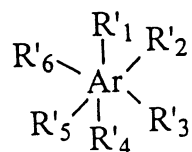
(TM-3)

22. 一種電裝置，其包括一層介電層，該介電層包括一種選自下列各者組成之群中至少一種熱固性單體所製造的聚合物：

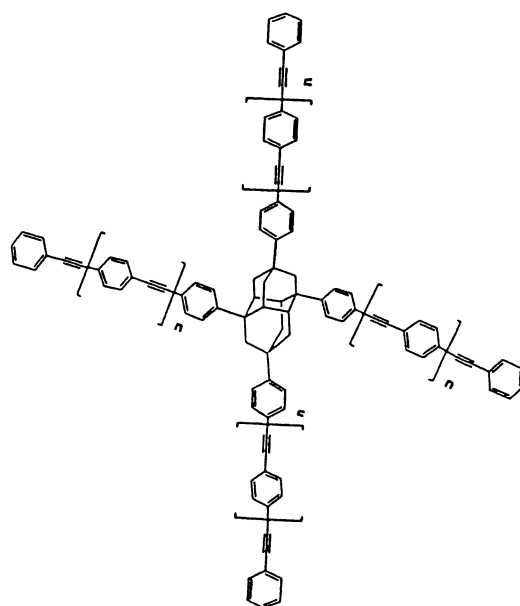
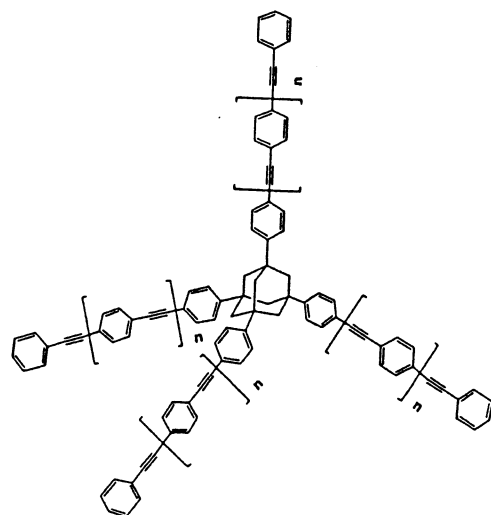


其中Y係選自一種籠狀化合物與矽原子，而 R_1 、 R_2 、 R_3 與 R_4 分別選自芳基、分枝芳基與伸芳基醚，而且其中該芳基、分枝芳基與該伸芳基醚中至少一者具有一個三鍵；

六、申請專利範圍

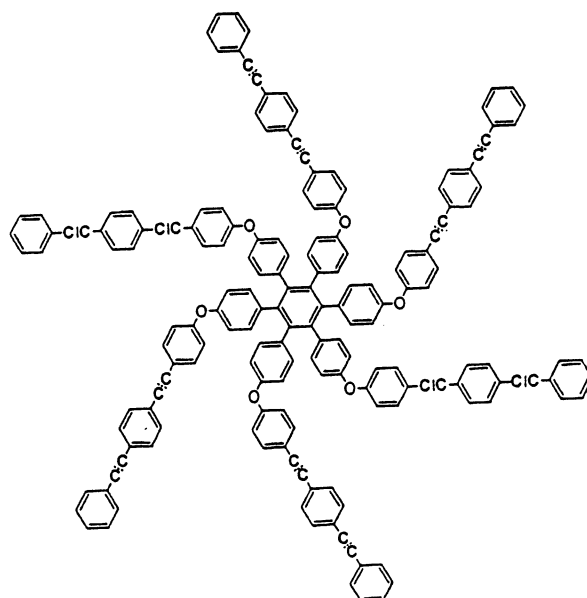


其中 Ar 係一芳基，而 R'_1 、 R'_2 、 R'_3 、 R'_4 、 R'_5 與 R'_6 分別選自芳基、分枝芳基與伸芳基醚等，而且其中該芳基、分枝芳基與伸芳基醚各者均具有至少一個三鍵；

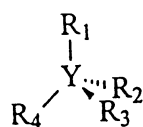


六、申請專利範圍

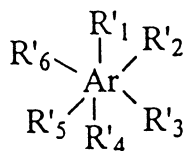
及



23. 一種介電材料，其包括一種選自下列各者組成之群中至少一種熱固性單體所製造的聚合物：

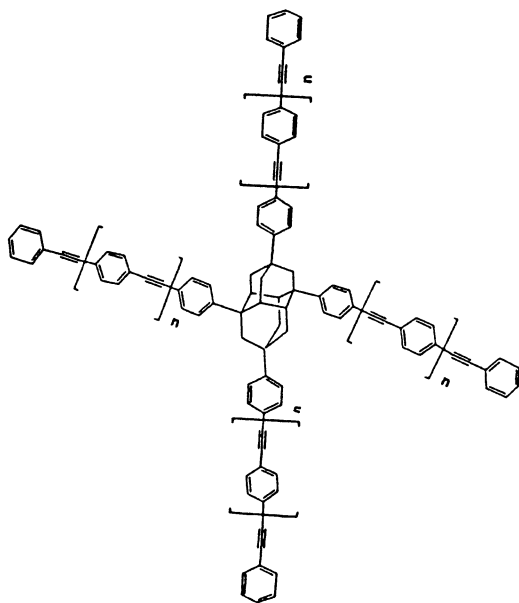
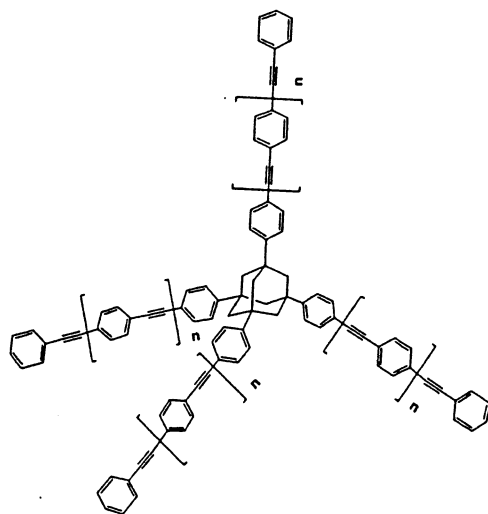


其中Y係選自一種籠狀化合物與矽原子，而 R_1 、 R_2 、 R_3 與 R_4 分別選自芳基、分枝芳基與伸芳基醚，而且其中該芳基、分枝芳基與該伸芳基醚中至少一者具有一個三鍵；



六、申請專利範圍

其中 Ar 係一芳基，而 R'_1 、 R'_2 、 R'_3 、 R'_4 、 R'_5 與 R'_6 分別選自芳基、分枝芳基與伸芳基醚等，而且其中該芳基、分枝芳基與伸芳基醚各者均具有至少一個三鍵；

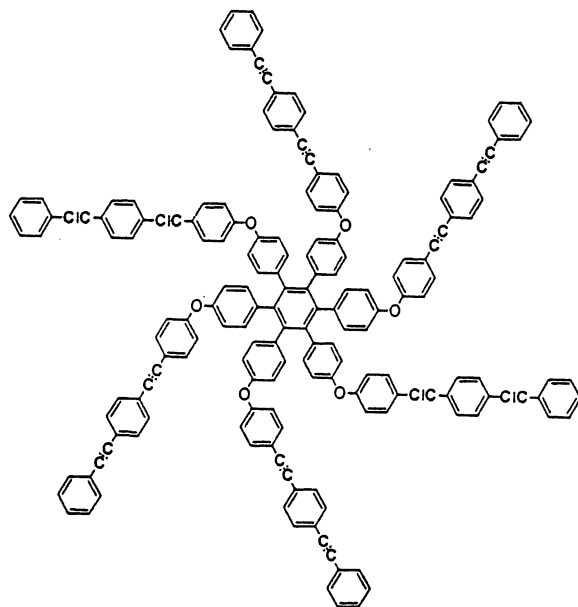


(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

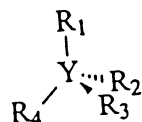
訂
線

六、申請專利範圍

及

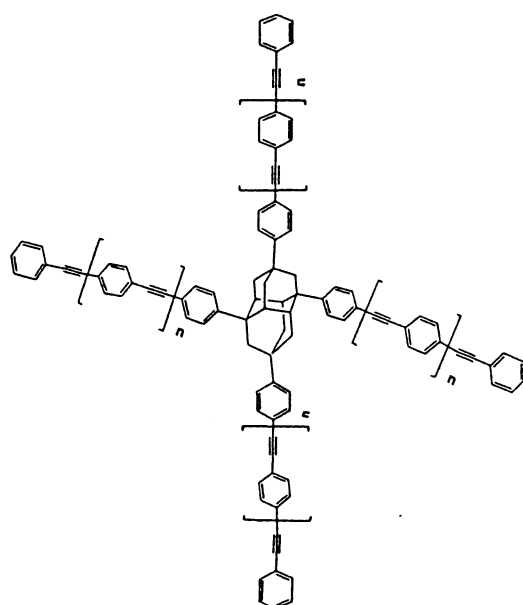
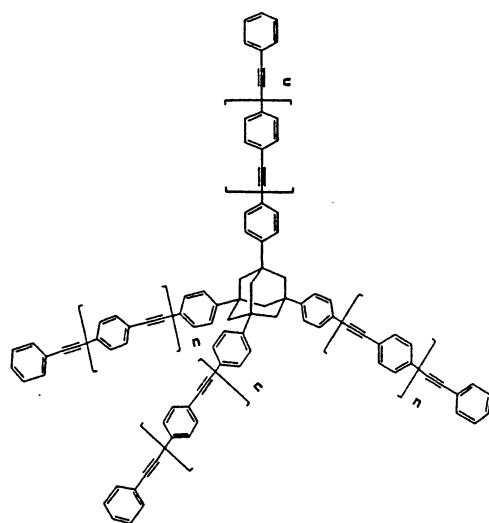


24. 如申請專利範圍第23項之介電材料，其中該聚合物係由選自下列各者組成之群中至少一種熱固性單體所製造的聚合物：



其中Y係選自一種籠狀化合物與矽原子，而 R_1 、 R_2 、 R_3 與 R_4 分別選自芳基、分枝芳基與伸芳基醚，而且其中該芳基、分枝芳基與該伸芳基醚中至少一者具有一個三鍵；

六、申請專利範圍



25. 一種層，其包括申請專利範圍第23項之介電材料。
26. 一種層，其包括申請專利範圍第24項之介電材料。
27. 一種膜，其包括申請專利範圍第23項之介電材料。
28. 一種膜，其包括申請專利範圍第24項之介電材料。
29. 根據申請專利範圍第27項之膜，其中該介電常數低於3。
30. 根據申請專利範圍第28項之膜，其中該介電常數低於3。

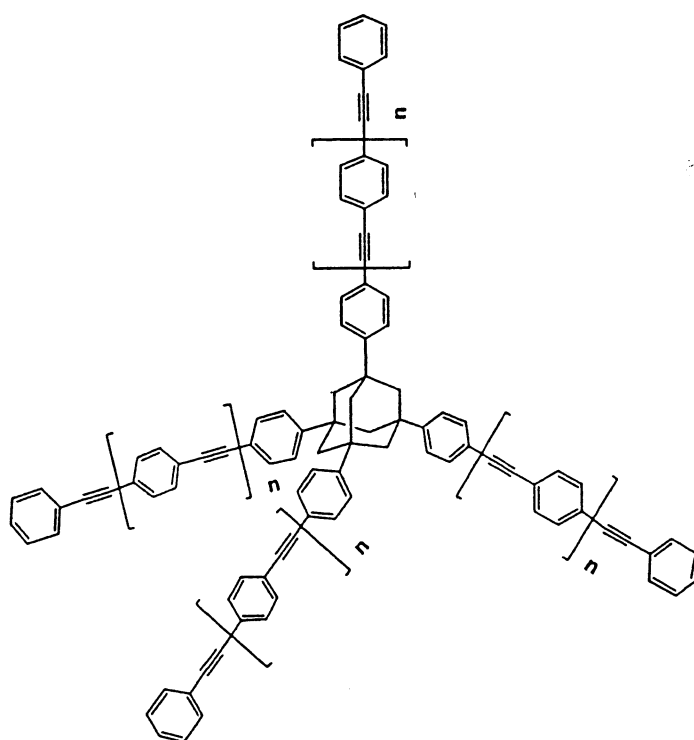


圖 1A

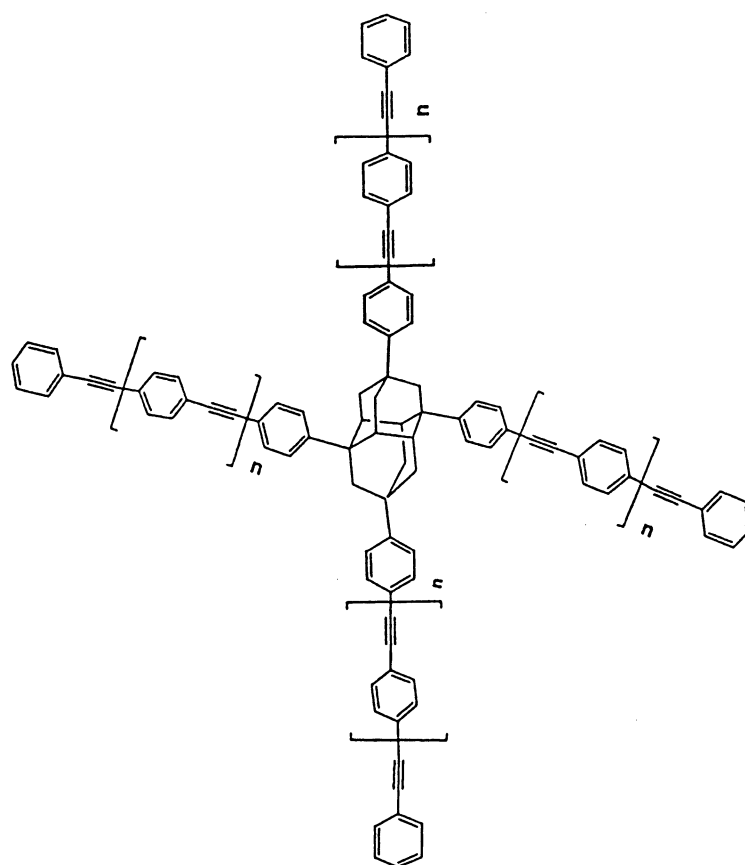


圖 1B

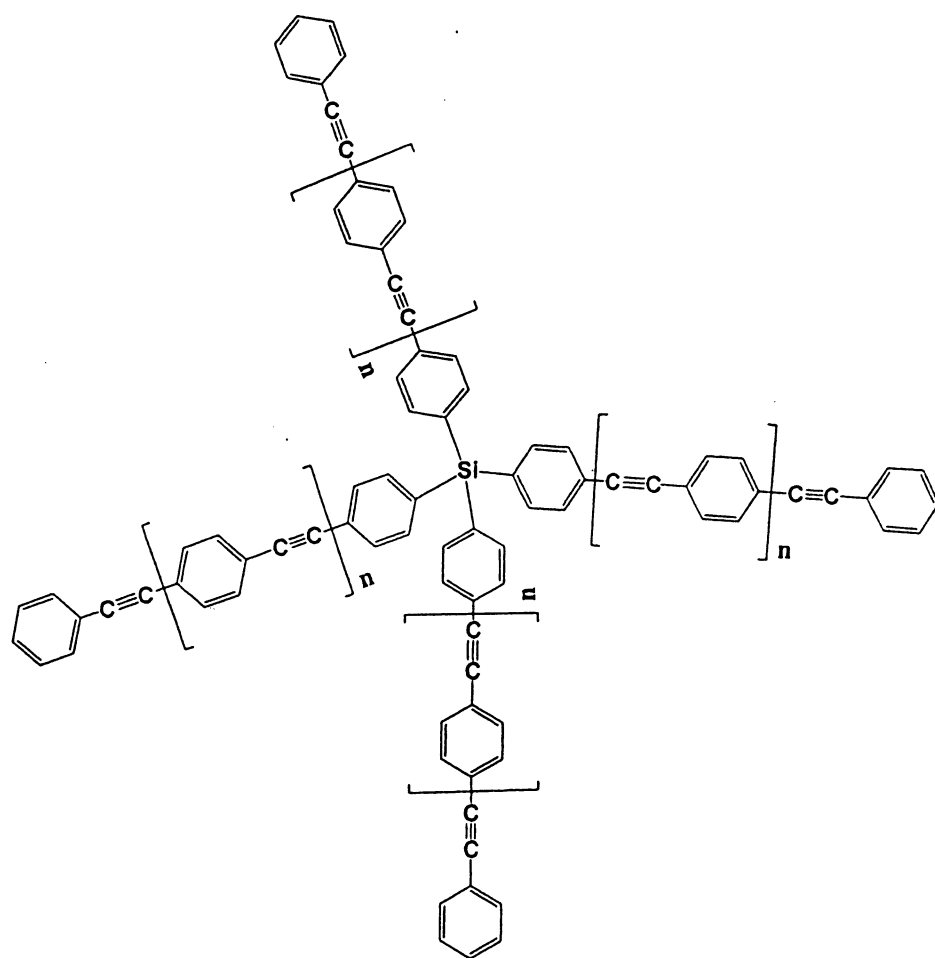
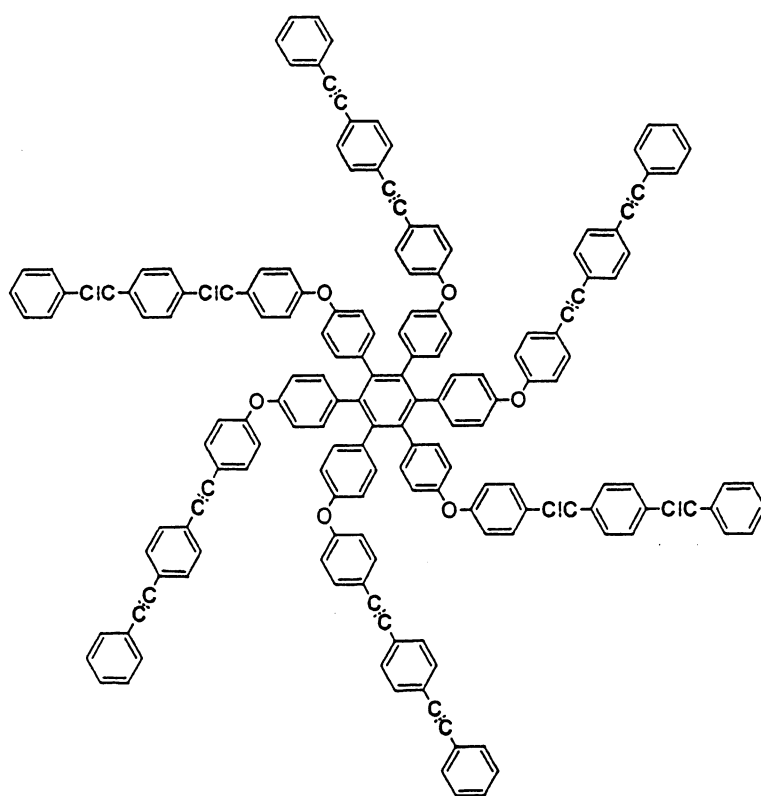
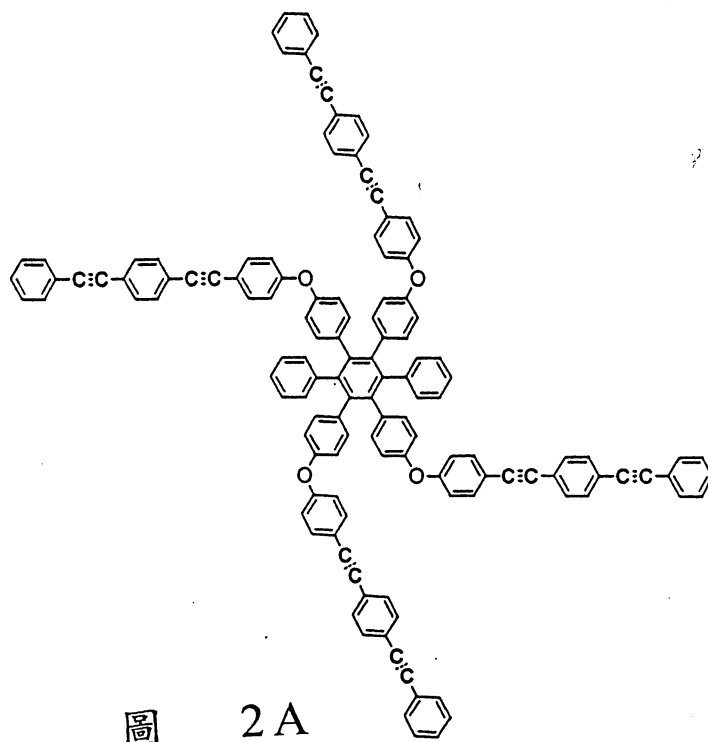


圖 1C



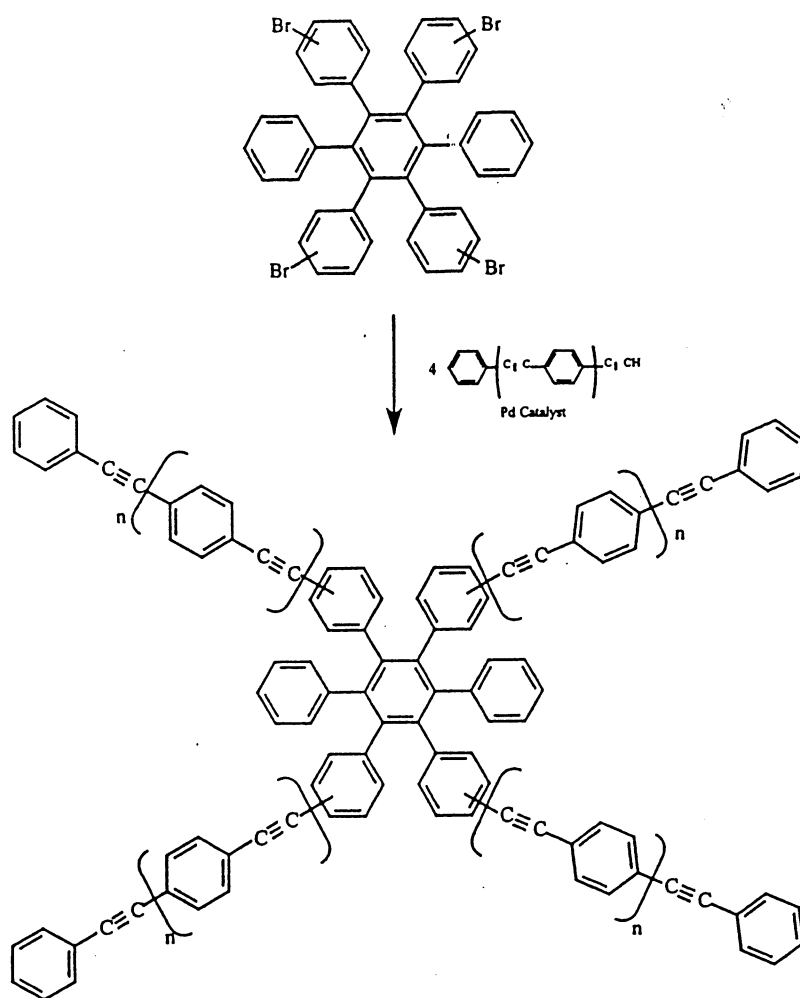


圖 2C

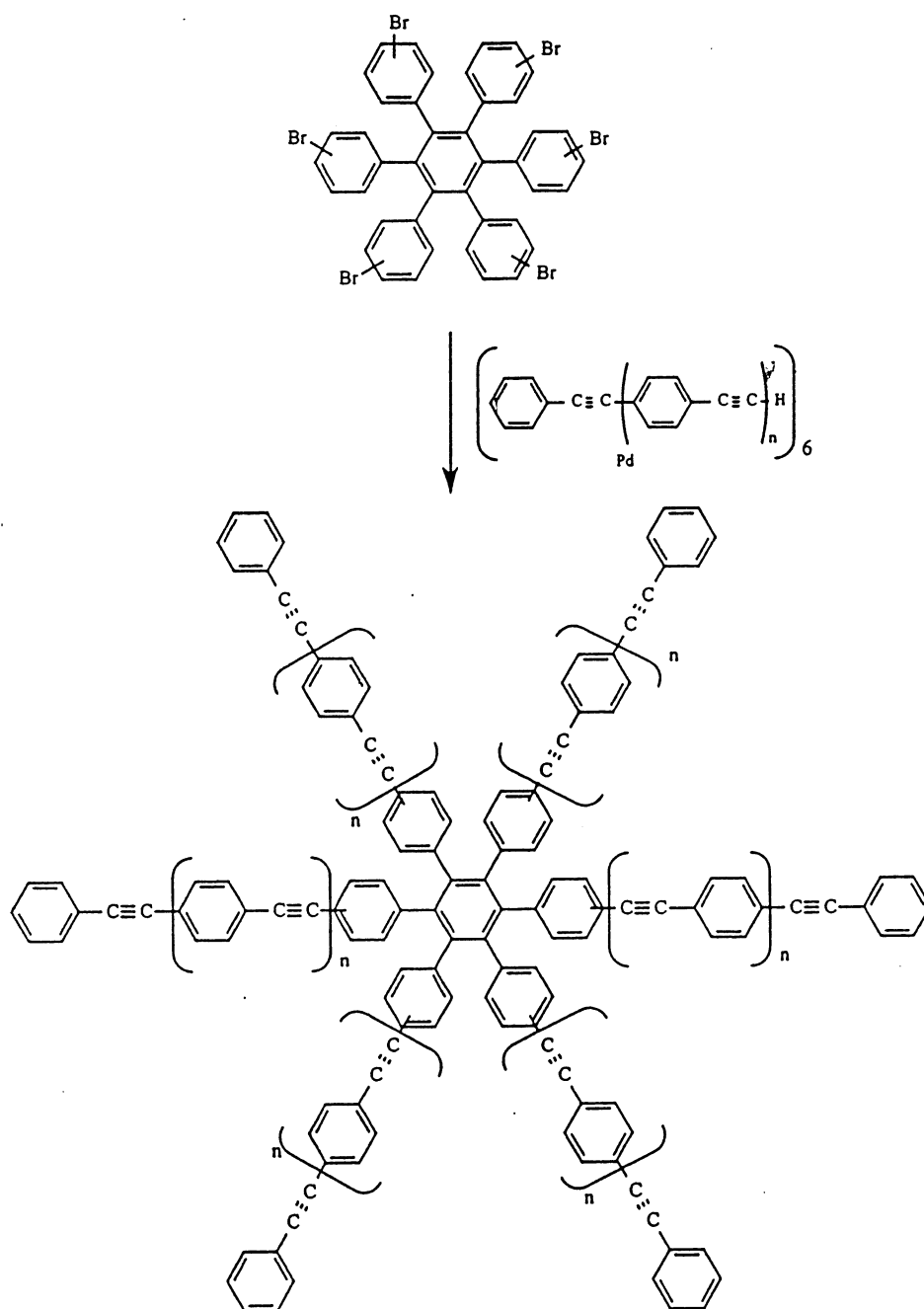


圖 2D

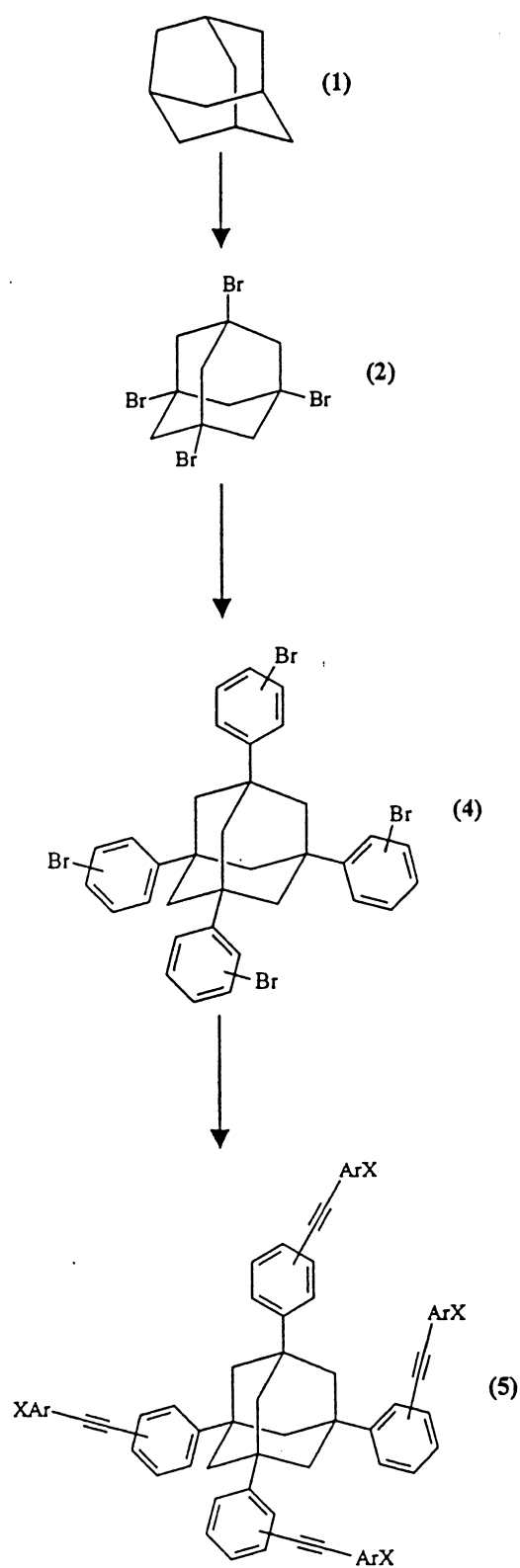


圖 3A

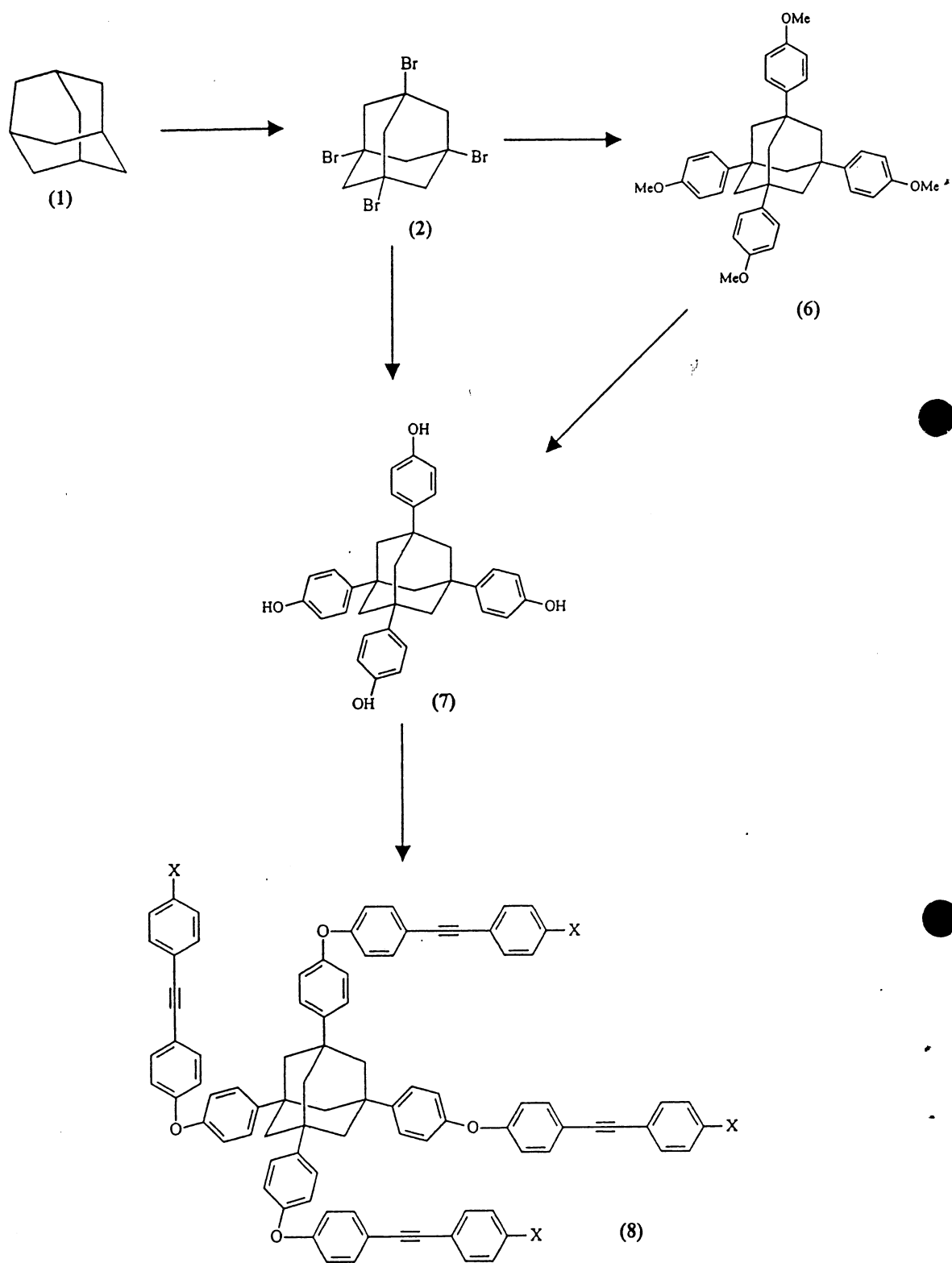


圖 3 B

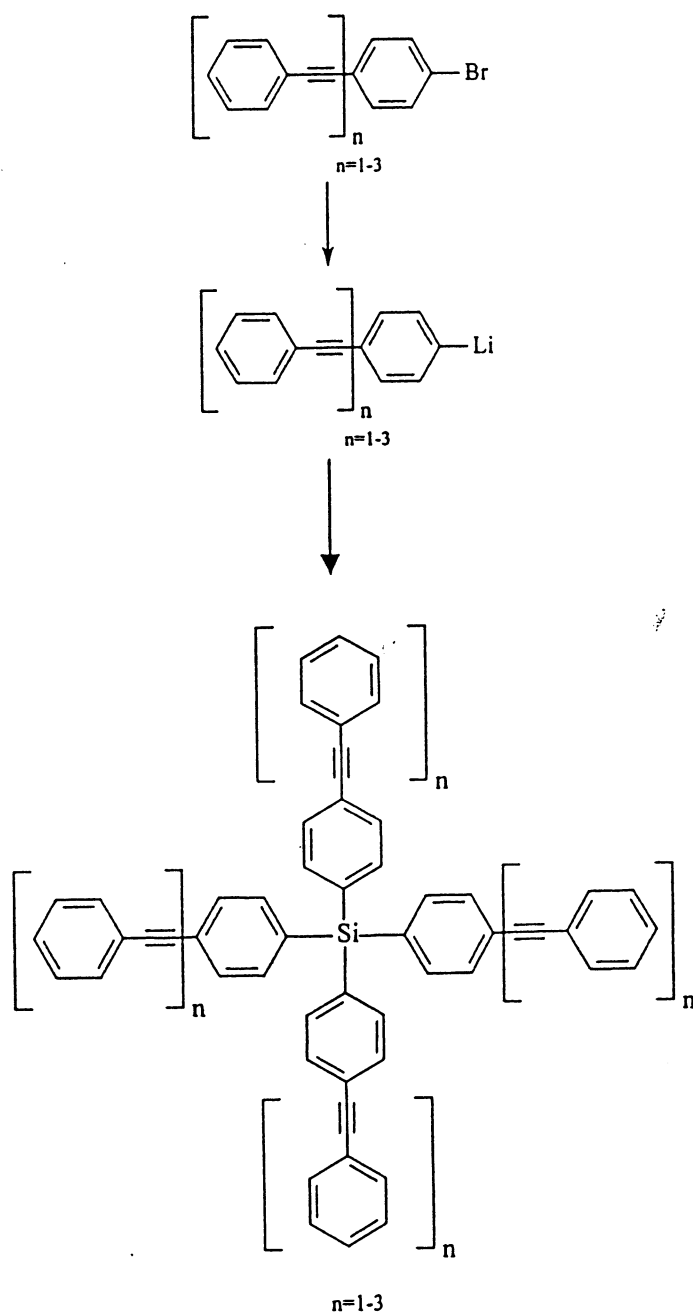


圖 3C

