

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01L 21/316

H01L 21/312

C08J 9/26

C08G 61/02



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03805938.X

[43] 公开日 2005 年 7 月 20 日

[11] 公开号 CN 1643669A

[22] 申请日 2003.1.14 [21] 申请号 03805938.X

[30] 优先权

[32] 2002.1.15 [33] US [31] 60/350,187

[32] 2002.1.22 [33] US [31] 60/350,557

[32] 2002.1.30 [33] US [31] 60/353,011

[32] 2002.4.29 [33] US [31] 60/376,219

[32] 2002.5.7 [33] US [31] 60/378,424

[32] 2002.5.30 [33] US [31] 10/158,513

[86] 国际申请 PCT/US2003/000948 2003.1.14

[87] 国际公布 WO2003/060979 英 2003.7.24

[85] 进入国家阶段日期 2004.9.13

[71] 申请人 霍尼韦尔国际公司

地址 美国新泽西州

[72] 发明人 C·-E·李 R·泽雷宾

N·斯雷曼 A·格雷汉 A·纳曼

J·G·斯科尼亚 K·劳

P·G·阿彭 B·科罗勒夫

N·伊瓦莫托

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

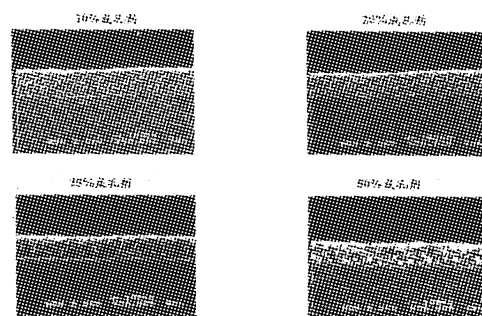
代理人 段晓玲

权利要求书 22 页 说明书 120 页 附图 16 页

[54] 发明名称 用于低介电常数材料的有机组合物

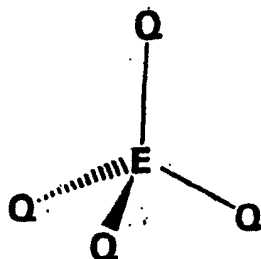
[57] 摘要

本发明提供了一种组合物,所述组合物包括:
(a)介电材料;和(b)成孔剂,所述成孔剂包括至少两个稠合芳环,其中所述稠合芳环上各自具有至少一个烷基取代基且在相邻芳环上的至少两个烷基取代基间存在键。优选所述介电材料为一种包含以下组分的组合物:(a)热固性组分,所述组分包括:(1)任选的下式 I 的单体和(2)至少一种下式 II 的低聚物或聚合物,其中 Q、G、h、i、j 和 w 如下定义;和(b)成孔剂。优选所述成孔剂选自未官能化的聚萘均聚物、官能化的聚萘均聚物、聚萘共聚物、聚降冰片烯、聚己内酯、聚(2-乙烯基萘)、乙烯基萘、聚苯乙烯、聚苯乙烯衍生物、聚硅氧烷、聚酯、聚醚、聚丙烯酸酯、脂族聚碳酸酯、聚砜、聚交酯和它们的共混物。本发明组合物特别可用作微型芯片、多片组件、层压线路板或印刷插线板的介电基体材料。

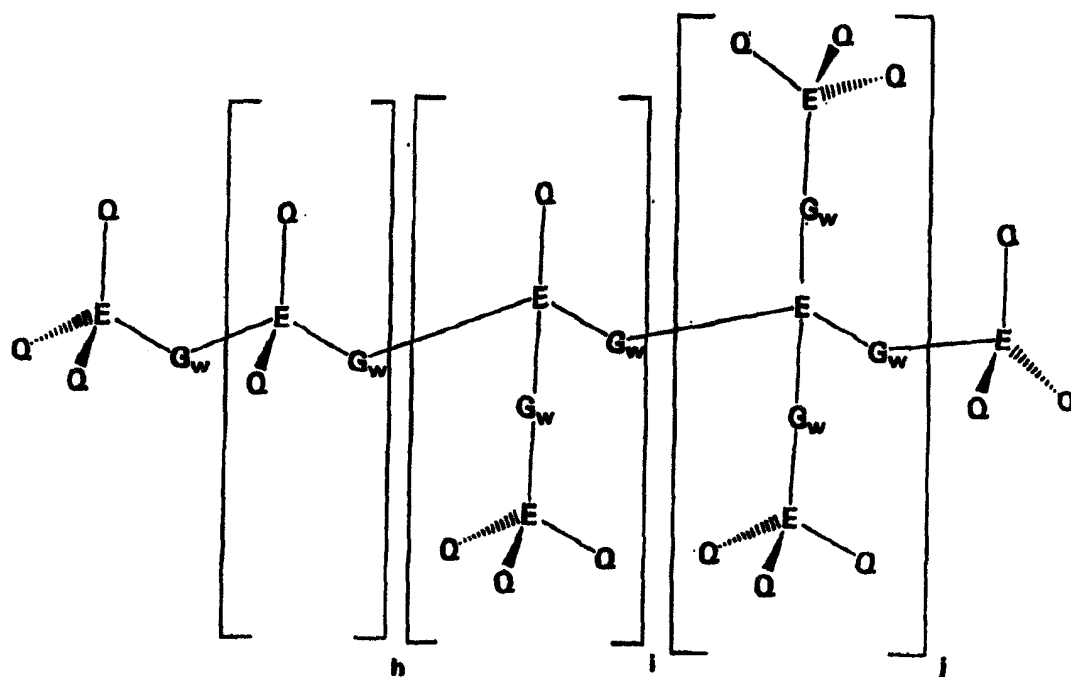


1. 一种组合物, 所述组合物包括:
 - (a) 介电材料; 和
 - 5 (b) 成孔剂, 所述成孔剂包括至少两个稠合芳环, 其中所述稠合芳环上各自具有至少一个烷基取代基且在相邻芳环上的至少两个所述烷基取代基间存在键。
2. 权利要求1的组合物, 其中所述成孔剂选自未官能化的聚萘均聚物、官能化的聚萘均聚物、聚萘共聚物、聚(2-乙烯基萘)和乙烯基萘
10 以及它们彼此的共混物。
3. 权利要求2的组合物, 其中所述成孔剂为所述由萘和选自以下的单体制备的聚萘共聚物: 新戊酸乙烯酯、丙烯酸叔丁酯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、叔丁基苯乙烯、2-乙烯基萘、5-乙烯基-2-降冰片烯、乙烯基环己酮、乙烯基环戊烷、9-乙烯基萘、4-乙烯基联苯、四苯基
15 丁二烯、1,2-二苯乙烯、叔丁基 1,2-二苯乙烯、茚、烯丙基取代的氢聚碳硅烷、乙酸乙烯酯、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯和乙烯基醚。
4. 权利要求2的组合物, 其中所述成孔剂选自未官能化的聚萘均聚物、官能化的聚萘均聚物、聚萘共聚物, 以及未官能化的聚萘均聚物和聚己内酯的共混物。
- 20 5. 权利要求2或3的组合物, 其中所述介电材料为有机介电材料。
6. 权利要求5的组合物, 其中所述介电材料为苯乙炔基化的芳族单体或低聚物。
7. 权利要求5的组合物, 其中所述有机介电材料为笼形化合物,
25 优选 C_{10} 金刚烷。
8. 一种旋涂前体, 所述旋涂前体包括权利要求5的所述组合物。
9. 一种热固性基体, 所述基体由权利要求8的旋涂前体制备。
10. 一种层, 所述层包括权利要求9的所述热固性基体。

11. 权利要求 10 的层, 其中所述热固性基体经过固化。
12. 一种使用权利要求 5 的所述组合物的方法。
13. 权利要求 12 的方法, 所述方法包括以下步骤:
使所述成孔剂分解; 和
- 5 将所述已分解的成孔剂挥发, 由此降低所述介电材料的介电常数。
14. 权利要求 12 的方法, 所述方法包括以下步骤:
使所述成孔剂分解; 和
将所述已分解的成孔剂挥发, 由此在所述介电材料中形成孔。
- 10 15. 权利要求 13 的方法, 其中所述分解所述成孔剂的步骤包括通过熔炉、电热板、电子束辐射、微波辐射或紫外辐射进行固化。
16. 权利要求 14 的方法, 其中所述分解所述成孔剂的步骤包括通过熔炉、电热板、电子束辐射、微波辐射或紫外辐射进行固化。
17. 一种组合物, 所述组合物包含介电常数小于 2.7 的笼形结构。
- 15 18. 权利要求 17 的组合物, 其中所述笼形结构为 C₁₀ 金刚烷。
19. 一种旋涂前体, 所述旋涂前体包括权利要求 18 的所述组合物。
20. 一种热固性基体, 所述基体由权利要求 19 的所述旋涂前体制备。
- 20 21. 一种层, 所述层包括权利要求 20 的所述热固性基体。
22. 权利要求 21 的层, 其中所述热固性基体经过固化。
23. 一种组合物, 所述组合物包括:
(a) 热固性组分, 所述热固性组分包括: (1) 任选至少一种式 I 的单体



和(2)至少一种式 II 的低聚物或聚合物



其中所述 E 是笼形化合物；每个所述 Q 相同或不同并选自氢、芳基、
 5 支化芳基和取代芳基，其中所述取代基包括氢、卤素、烷基、芳基、
 取代芳基、杂芳基、芳醚、链烯基、炔基、烷氧基、羟烷基，羟芳基，
 羟链烯基、羟炔基、羟基或羧基；所述 G_w 是芳基或取代芳基，其中所
 述取代基包括卤素和烷基；所述 h 为 0-10；i 为 0-10；j 为 0-10；w 为
 0 或 1；

10 (b) 成孔剂。

24. 权利要求 23 的组合物，其中所述成孔剂包括分解温度低于所
 述热固性组分(a)的玻璃化转变温度并高于所述热固性组分(a)的固化
 温度的材料。

25. 权利要求 24 的组合物，其中所述成孔剂包含至少两个稠合芳

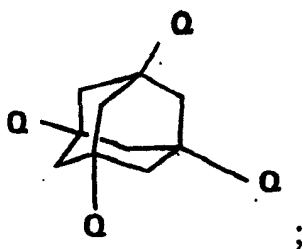
环, 其中所述稠合芳环上各自具有至少一个烷基取代基, 并且在相邻芳环上的至少两个所述烷基取代基间存在键。

26. 权利要求 24 的组合物, 其中所述成孔剂选自未官能化的聚萘均聚物、官能化的聚萘均聚物、聚萘共聚物、聚降冰片烯、聚己内酯、
5 聚(2-乙烯基萘)、乙烯基蒽、聚苯乙烯、聚苯乙烯衍生物、聚硅氧烷、聚酯、聚醚、聚丙烯酸酯、脂族聚碳酸酯、聚砒、聚交酯和它们的混合物。

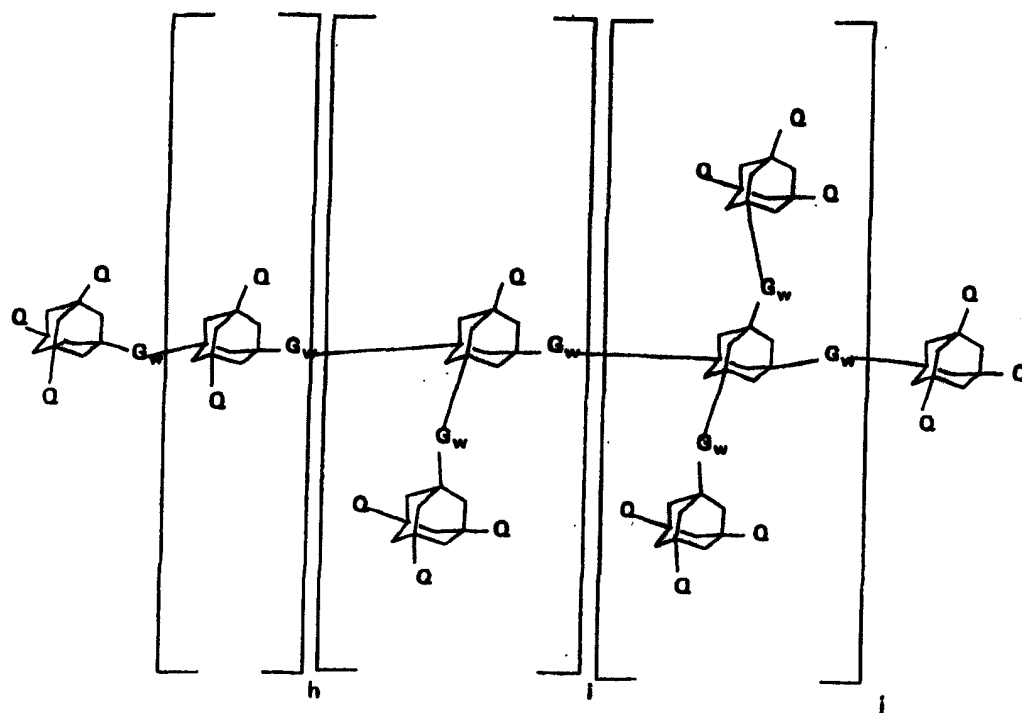
27. 权利要求 26 的组合物, 其中所述成孔剂为所述由萘和选自以下的单体制备的萘共聚物: 新戊酸乙烯酯、丙烯酸叔丁酯、苯乙烯、
10 α -甲基苯乙烯、叔丁基苯乙烯、2-乙烯基萘、5-乙烯基-2-降冰片烯、乙烯基环己酮、乙烯基环戊烷、9-乙烯基蒽、4-乙烯基联苯、四苯基丁二烯、1,2-二苯乙烯、叔丁基 1,2-二苯乙烯、茚、烯丙基取代的氢聚碳硅烷、乙酸乙烯酯、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯和乙烯基醚。

28. 权利要求 24 的组合物, 其中所述成孔剂选自未官能化的聚萘均聚物、官能化的聚萘均聚物、聚萘共聚物、聚降冰片烯和聚己内酯。
15

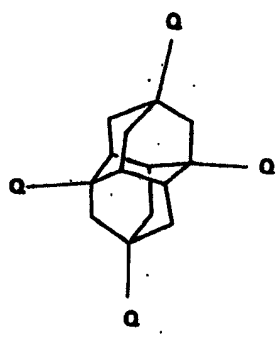
29. 权利要求 26 的组合物, 所述组合物包括(1)所述式 III 的至少一种 C_{10} 金刚烷单体



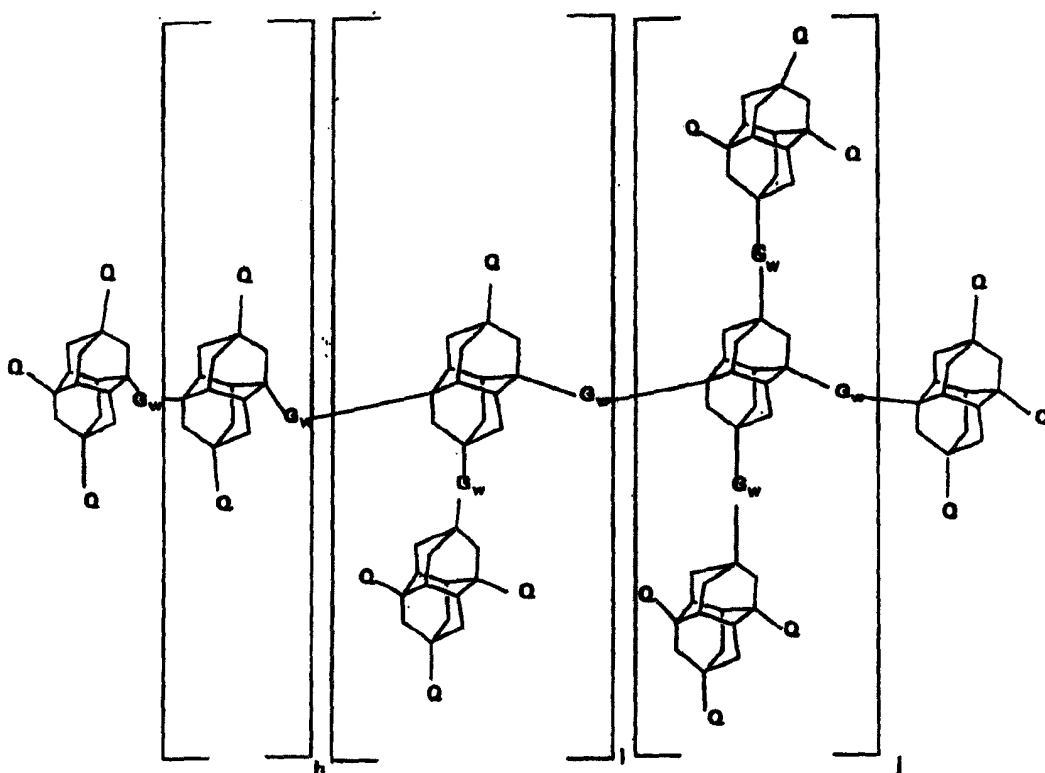
和(2)所述式 IV 的至少一种 C_{10} 金刚烷低聚物或聚合物



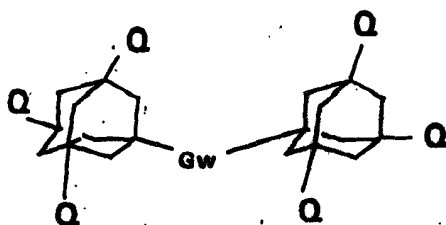
或(1)所述式 V 的至少一种 C_{14} 金刚烷单体



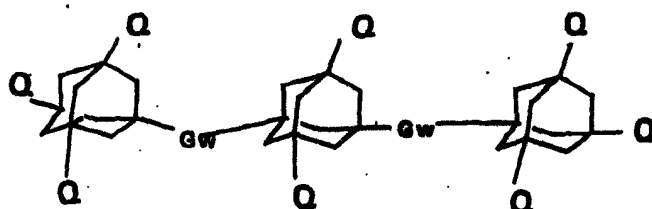
和(2)所述式 VI 的至少一种 C_{14} 金刚烷低聚物或聚合物



30. 权利要求 29 的组合物, 其中所述至少一种低聚物或聚合物(2) 为式 VII 的 C₁₀ 金刚烷二聚体

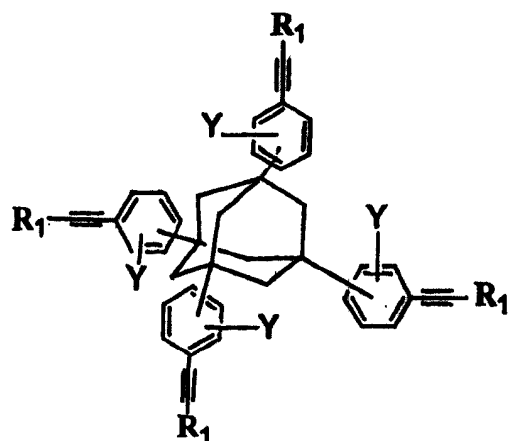


5 31. 权利要求 29 的组合物, 其中所述至少一种低聚物或聚合物(2) 为下式 VIII 的 C₁₀ 金刚烷三聚体

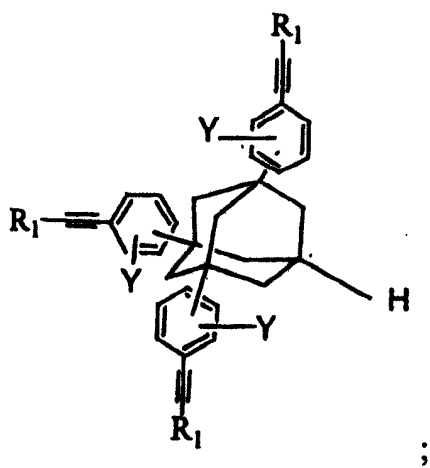


32. 权利要求 26 的组合物, 其中所述热固性组分(a)包括(1)以下各式的 C₁₀ 金刚烷单体:

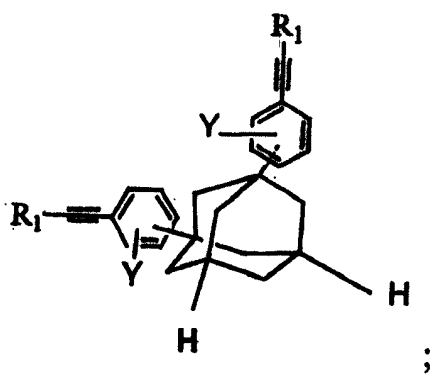
10 式 XA



式 XB

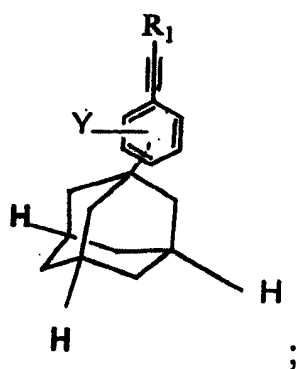


式 XC

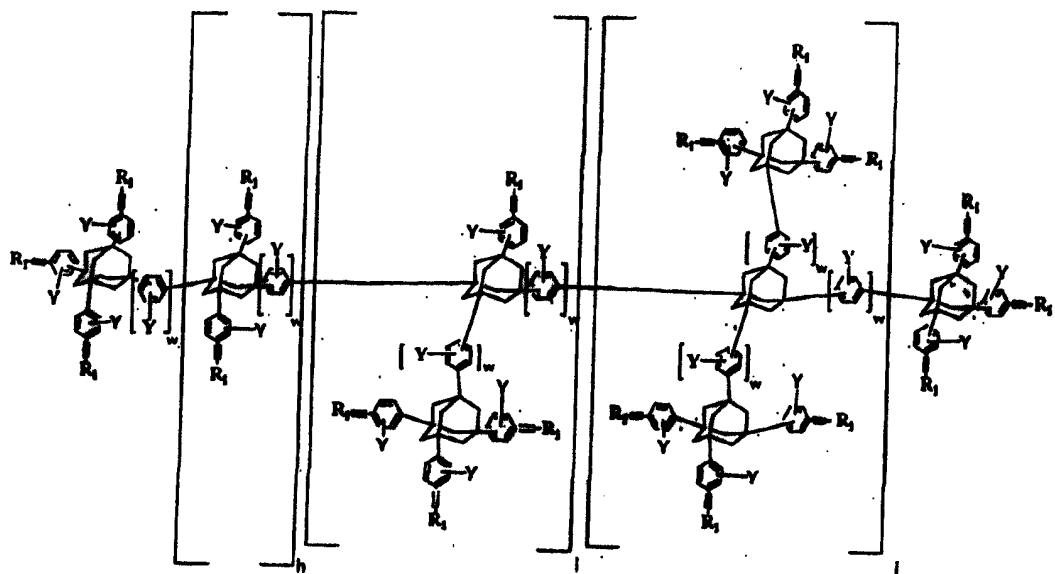


5

或式 XD

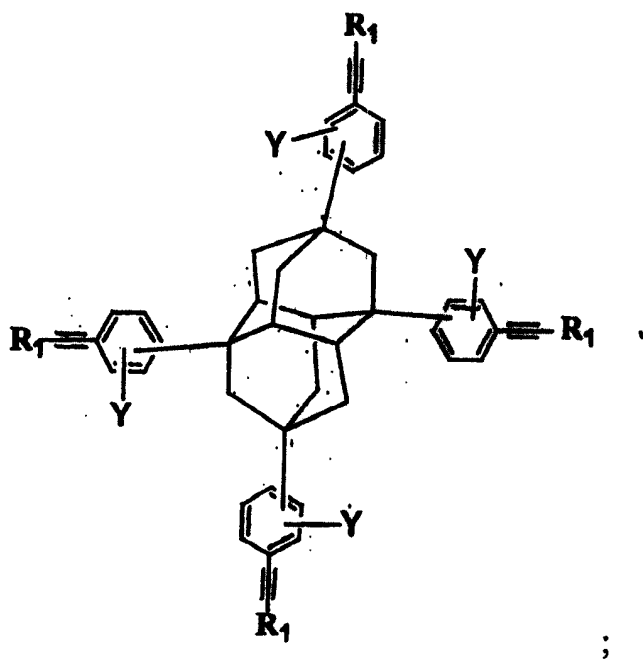


和(2) 式 XI 的 C_{10} 金刚烷低聚物或聚合物

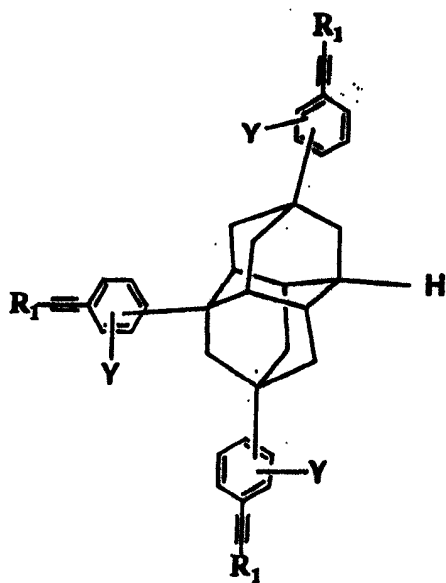


或 (1)以下各式的 C_{14} 金刚烷单体:

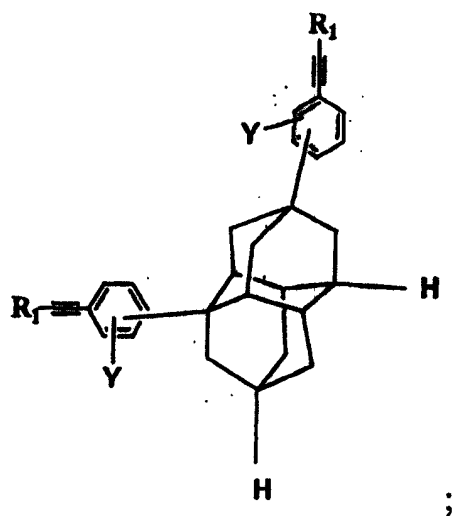
5 式 XIII A



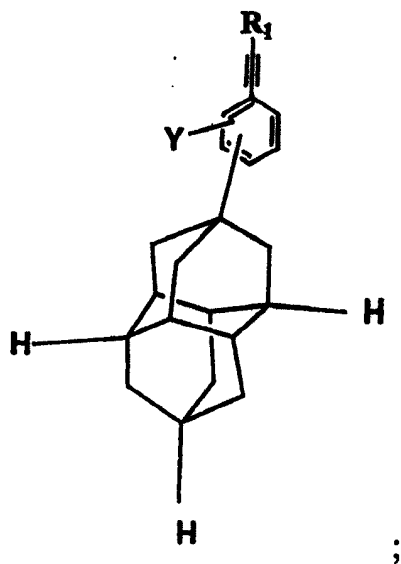
式 XIIB



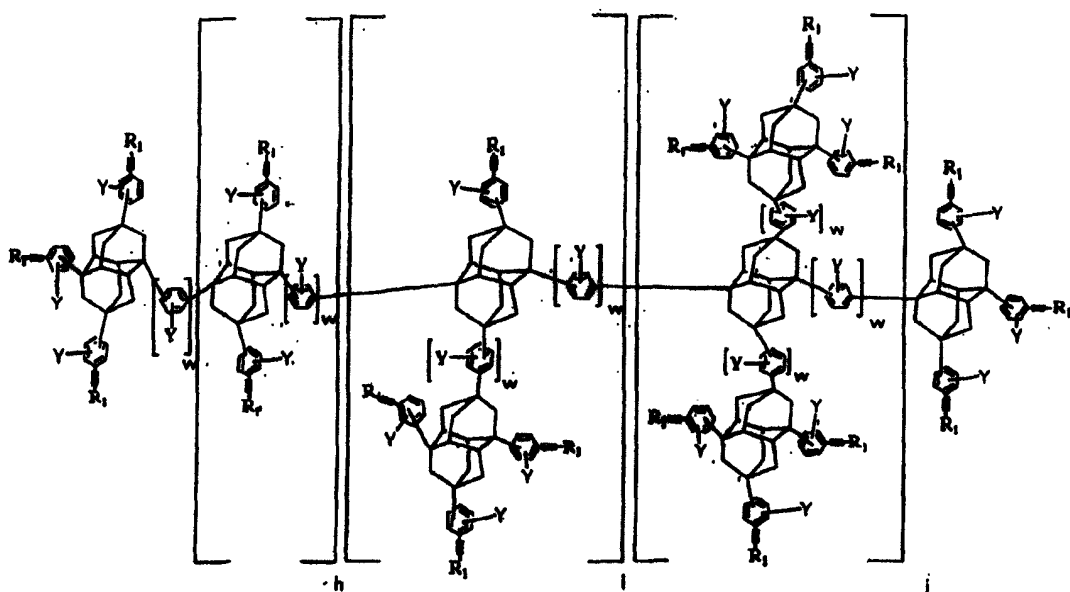
式 XIIC



或式 XIID



和 (2) 式 XIII 的 C_{14} 金刚烷低聚物或聚合物,

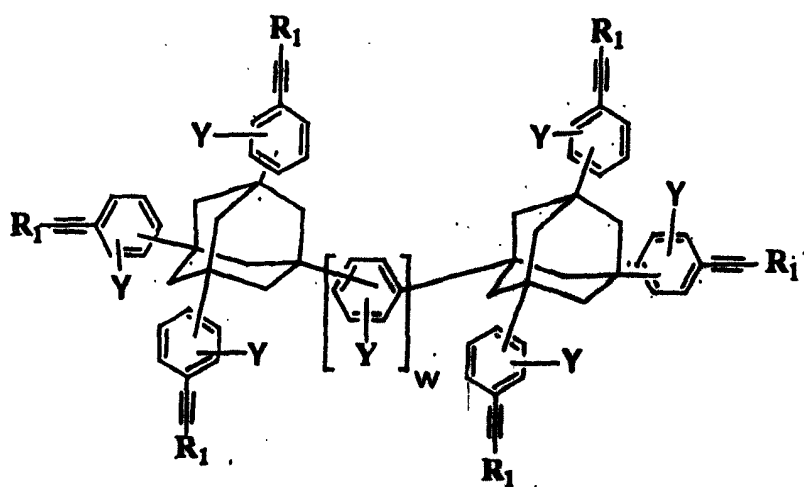


其中所述h为0-10；所述i为0-10；所述j为0-10；所述R₁各自相同或不同并选自氢、卤素、烷基、芳基、取代芳基、杂芳基、芳醚、链烯基、炔基、烷氧基、羟烷基、羟芳基、羟链烯基、羟炔基、羟基或羧基；所述Y各自相同或不同并选自氢、烷基、芳基、取代芳基或卤素。

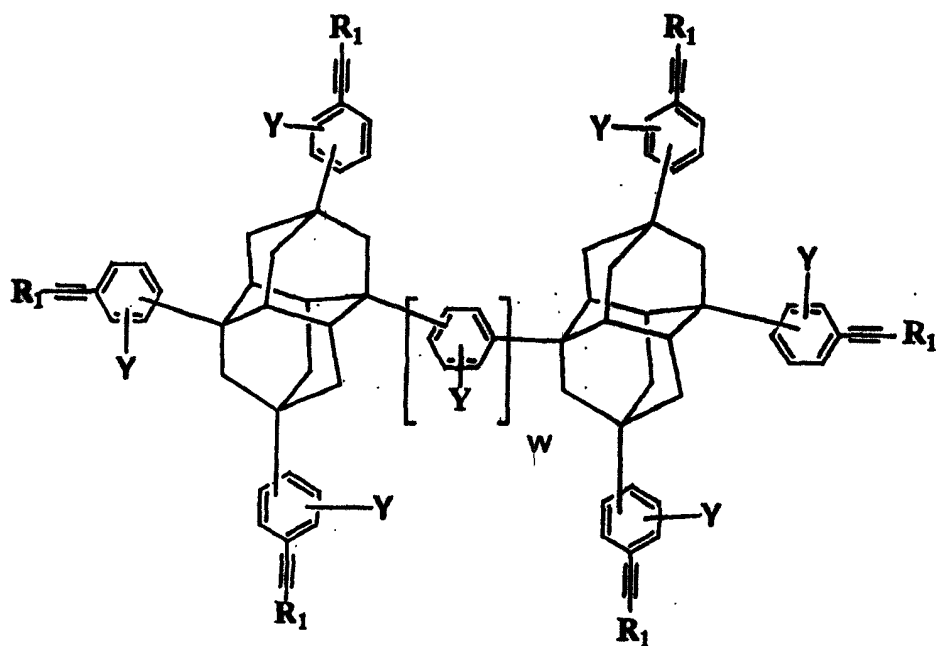
33. 权利要求32的组合物，其中存在所述单体。

34. 权利要求32或33的组合物，其中所述R₁为芳基或取代芳基和所述Y为氢、苯基或联苯基。

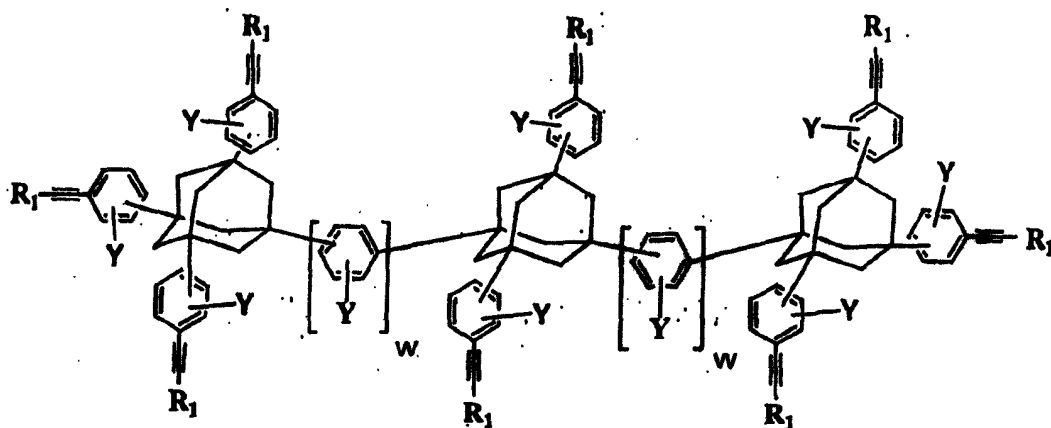
10 35. 权利要求34的组合物，其中所述(2)C₁₀金刚烷低聚物或聚合物为式XVI的二聚体



或所述(2) C_{14} 金刚烷低聚物或聚合物为式 XVII 的二聚体

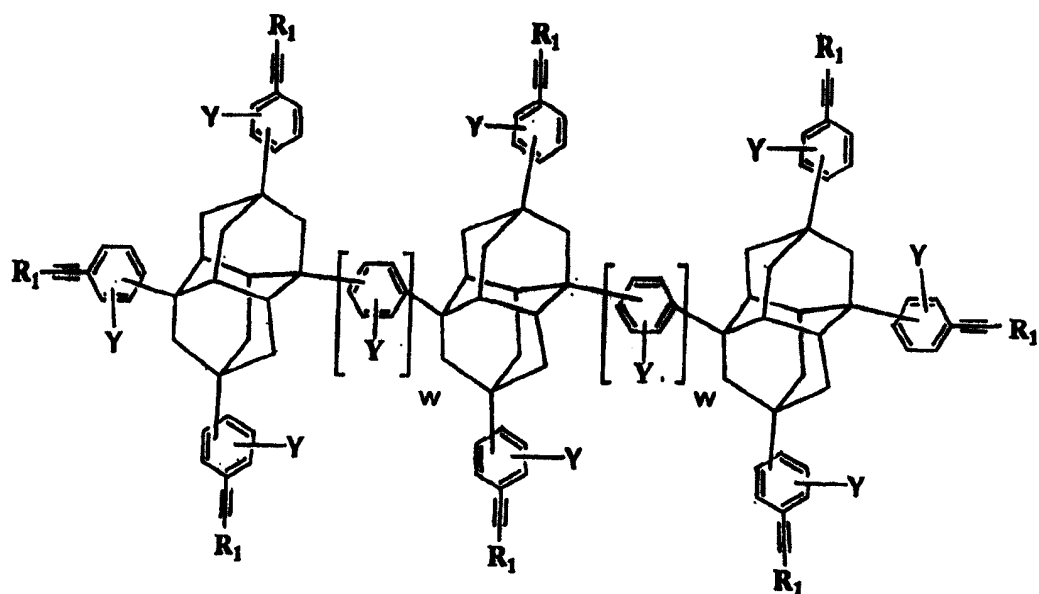


36. 权利要求 34 的组合物, 其中所述(2) C_{10} 金刚烷低聚物或聚合物为式 XVIII 的三聚体



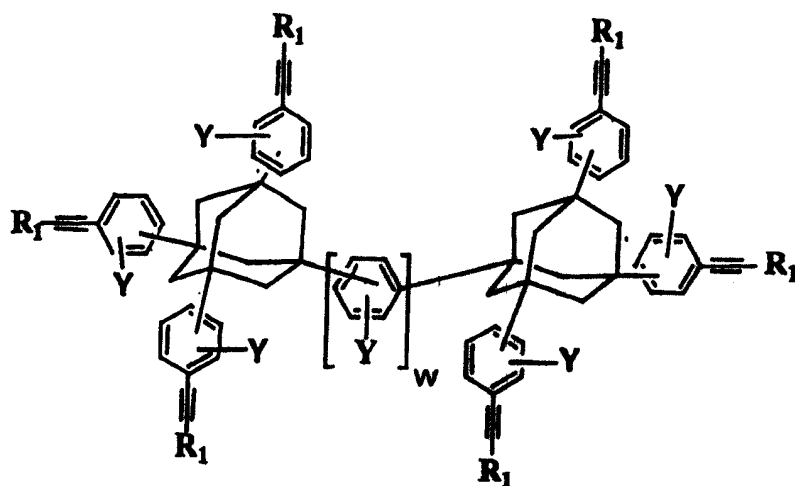
5

或所述(2) C_{14} 金刚烷低聚物或聚合物为式 XIX 的三聚体

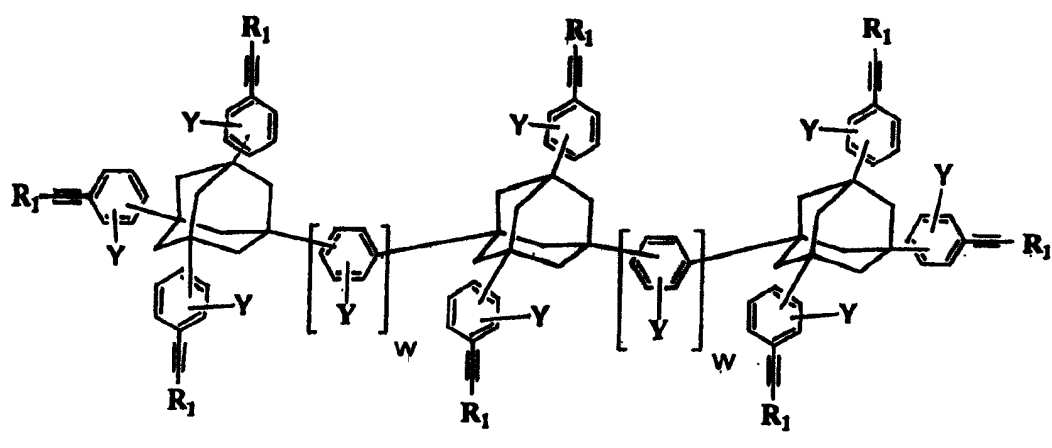


37. 权利要求 34 的组合物, 其中所述热固性组分(a)、所述低聚物或聚合物(2)包括式 XVI 的 C₁₀ 金刚烷二聚体和式 XVIII 的 C₁₀ 金刚烷三聚体的混合物

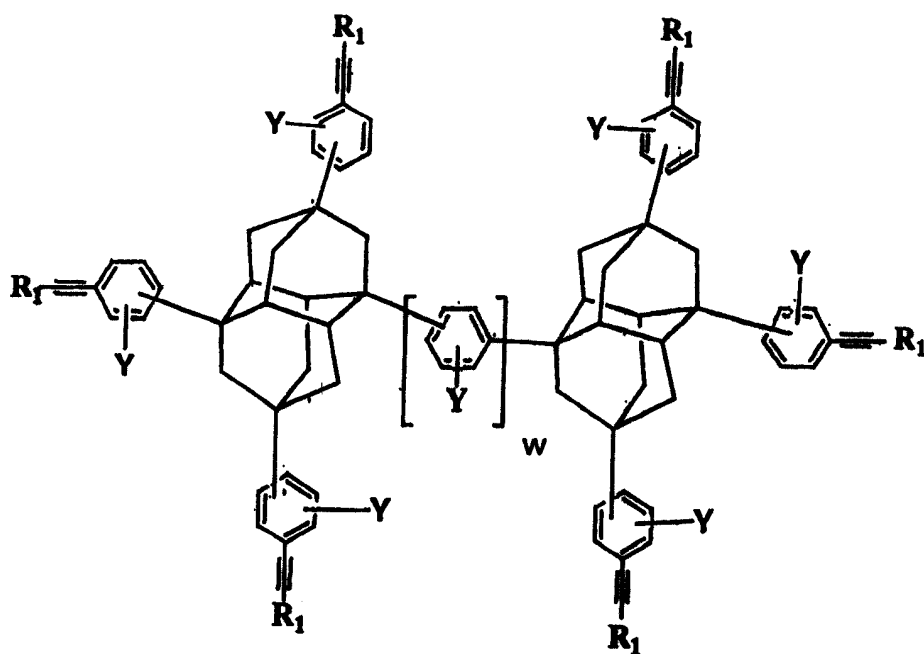
5 式 XVI



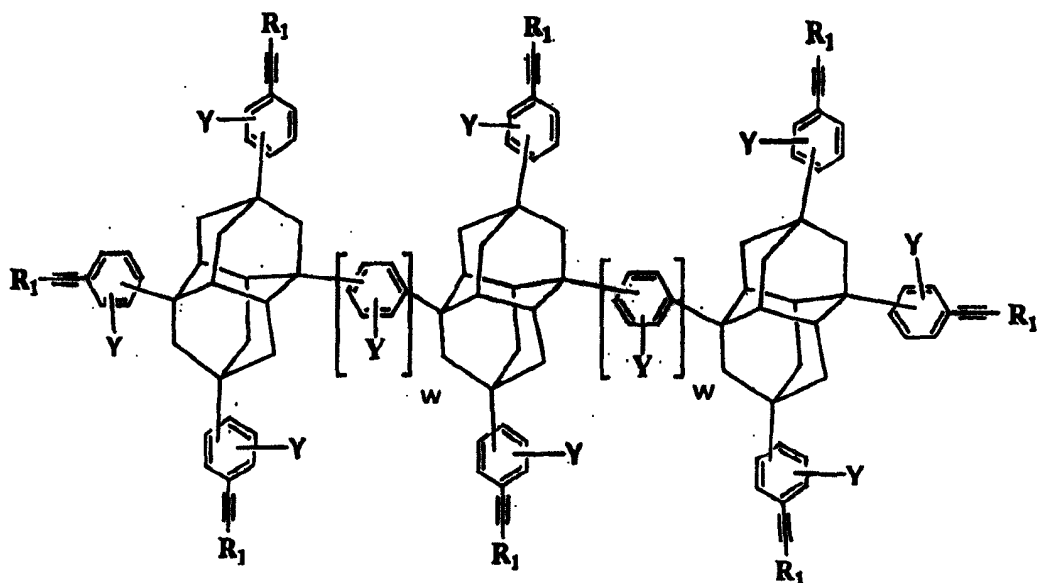
式 XVIII



或式 XVII 的 C_{14} 金刚烷二聚体和式 XIX 的 C_{14} 金刚烷三聚体的混合物
式 XVII



5 式 XIX



38. 权利要求 37 的组合物, 其中所述热固性组分(a)、所述单体(1)和所述低聚物或聚合物(2)为 C_{10} 金刚烷基单体。

39. 权利要求 38 的组合物, 其中位于所述苯基上的所述 $R_1C\equiv C$ 基团的至少两个为两种不同的异构体和位于所述 C_{10} 金刚烷单体的两个桥头碳原子间的所述苯基的至少一个存在两种不同的异构体。

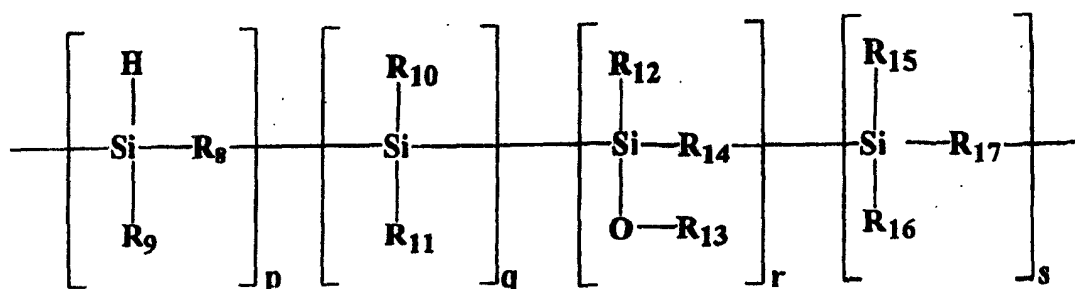
40. 权利要求 39 的组合物, 其中所述至少两种异构体为间位和对位异构体。

41. 权利要求 34 的组合物, 所述组合物还包括(c)增粘剂, 所述增粘剂包括具有至少双官能团的化合物, 其中所述双官能团可相同或不同, 并且所述双官能团的第一个能与所述热固性组分(a)相互作用, 第二个官能团能与施加所述组合物于其上的基材相互作用。

42. 权利要求 41 的组合物, 其中所述增粘剂选自:

式 XXXVI 的硅烷: $(R_2)_k(R_3)_lSi(R_4)_m(R_5)_n$, 其中 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 各自独立表示氢、羟基、不饱和或饱和烷基、取代或未取代烷基, 其中取代基是氨基或环氧基、不饱和或饱和烷氧基、不饱和或饱和羧基、或芳基, 所述 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 中至少两个表示氢、羟基、饱和或不饱和烷氧基、不饱和烷基或不饱和羧基, 和 $k+l+m+n \leq 4$;

式 XXXVII 的聚碳硅烷:



- 其中 R_8 、 R_{14} 和 R_{17} 各自独立表示取代或未取代亚烷基、亚环烷基、1,2-亚乙烯基、亚烯丙基或亚芳基； R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{15} 和 R_{16} 各自独立表示氢原子，或烷基、亚烷基、乙烯基、环烷基、烯丙基或芳基的有机基团，这些基团可为线形或支化； R_{13} 表示有机硅、甲硅烷基、甲硅烷氧基或有机基团；和 p 、 q 、 r 和 s 满足条件 $[4 \leq p+q+r+s \leq 100,000]$ ，和 q 、 r 和 s 可全部或分别为 0；

缩水甘油醚或具有至少一个羧基的不饱和羧酸酯；

- 乙烯基环状低聚物或聚合物，其中环状基团是乙烯基、芳族化合物或杂芳环化合物；和

酚醛树脂或式 XXXVIII 的低聚物： $-[R_{18}C_6H_2(OH)(R_{19})]_u-$ ，其中 R_{18} 是取代或未取代亚烷基、亚环烷基、乙烯基、烯丙基或芳基， R_{19} 是烷基、亚烷基、1,2-亚乙烯基、亚环烷基、亚烯丙基或芳基，和 $u=3-100$ 。

43. 权利要求 42 的组合物，其中所述增粘剂(c)是所述酚醛树脂或低聚物。

44. 一种旋涂前体，所述旋涂前体包括权利要求 41 的所述组合物和溶剂，优选环己酮。

45. 一种热固性基体，所述基体由权利要求 44 的旋涂前体制备。

46. 一种层，所述层包括权利要求 45 的所述热固性基体。

47. 权利要求 46 的层，其中所述热固性基体经过固化。

48. 权利要求 46 的层，其中所述层的介电常数小于 2.7，优选小于 2.5，更优选小于 2.2 并最优选小于 2.0。

49. 权利要求 46 的层，其中所述层的平均孔径小于 20 纳米。

50. 一种基体, 所述基体上具有至少一层权利要求 46 的所述层。

51. 一种微型芯片, 所述微型芯片包括权利要求 50 的所述基体。

52. 一种组合物, 所述组合物包括:

(a) 具有至少双官能团的化合物, 其中所述双官能团可相同或不同, 并且所述第一官能团和第二官能团中的至少一个选自含硅基团、含氮基团、含碳氧键基团、羟基和含碳碳双键基团; 和

(b) 包含至少两个稠合芳环的成孔剂, 其中所述稠合芳环上各自具有至少一个烷基取代基且在相邻芳环上的至少两个所述烷基取代基间存在键。

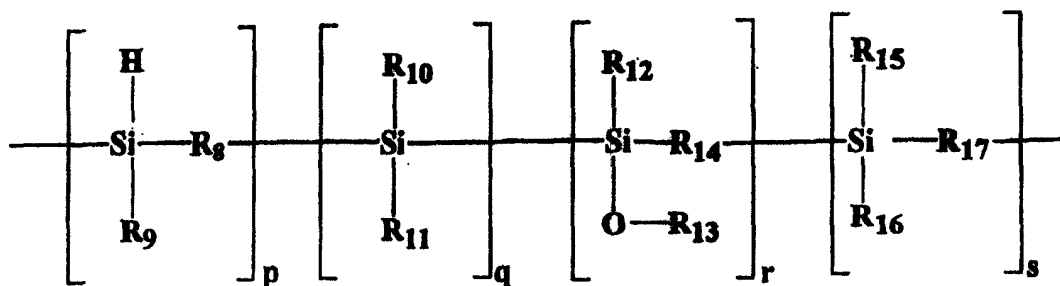
53. 权利要求 52 的组合物, 其中所述成孔剂选自未官能化的聚萘均聚物、官能化的聚萘均聚物、聚萘共聚物、聚(2-乙烯基萘)、乙烯基萘以及它们彼此的共混物。

54. 权利要求 53 的组合物, 其中所述成孔剂为所述由萘和选自以下的单体制备的聚萘共聚物: 新戊酸乙烯酯、丙烯酸叔丁酯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、叔丁基苯乙烯、2-乙烯基萘、5-乙烯基-2-降冰片烯、乙烯基环己酮、乙烯基环戊烷、9-乙烯基萘、4-乙烯基联苯、四苯基丁二烯、1,2-二苯乙烯、叔丁基 1,2-二苯乙烯、茚、烯丙基取代的氢聚碳硅烷、乙酸乙烯酯、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯和乙烯基醚。

55. 权利要求 54 的组合物, 其中所述增粘剂选自:

式 XXXVI 的硅烷: $(R_2)_k(R_3)_lSi(R_4)_m(R_5)_n$, 其中 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 各自独立表示氢、羟基、不饱和或饱和烷基、取代或未取代烷基, 其中取代基是氨基或环氧基、不饱和或饱和烷氧基、不饱和或饱和羧基或芳基, 所述 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 中至少两个表示氢、羟基、饱和或不饱和烷氧基、不饱和烷基或不饱和羧基, 和 $k+l+m+n \leq 4$;

式 XXXVII 的聚碳硅烷:



- 其中 R_8 、 R_{14} 和 R_{17} 各自独立表示取代或未取代亚烷基、亚环烷基、1,2-亚乙烯基、亚烯丙基或亚芳基； R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{15} 和 R_{16} 各自独立表示氢原子，或烷基、亚烷基、乙烯基、环烷基、烯丙基或芳基的有机基团，这些基团可为线形或支化； R_{13} 表示有机硅、甲硅烷基、甲硅烷氧基或有机基团；和 p 、 q 、 r 和 s 满足条件 $[4 \leq p+q+r+s \leq 100,000]$ ，和 q 、 r 和 s 可全部或分别为 0；

缩水甘油醚或具有至少一个羧基的不饱和羧酸酯；

- 乙烯基环状低聚物或聚合物，其中环状基团是乙烯基、芳族化合物或杂芳环化合物；和

酚醛树脂或式 XXXVIII 的低聚物： $-[R_{18}C_6H_2(OH)(R_{19})]_u-$ ，其中 R_{18} 是取代或未取代亚烷基、亚环烷基、乙烯基、烯丙基或芳基， R_{19} 是烷基、亚烷基、1,2-亚乙烯基、亚环烷基、亚烯丙基或芳基，和 $u=3-100$ 。

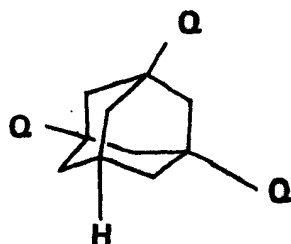
56. 权利要求 55 的组合物，其中所述增粘剂(c)是所述酚醛树脂或低聚物。

57. 权利要求 55 的组合物，其中所述化合物(a)和所述成孔剂(b)相互作用。

58. 权利要求 55 的组合物，所述组合物还包含介电材料。

59. 一种组合物，所述组合物包括：

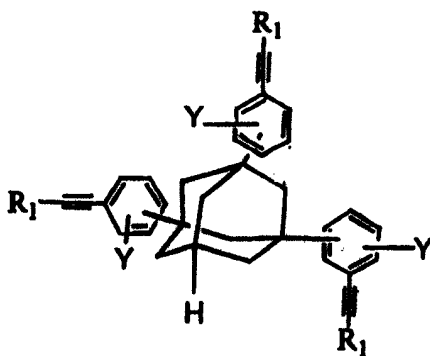
(a) 热固性组分，包括至少两种不同的式 XXVII 的异构体的混合物



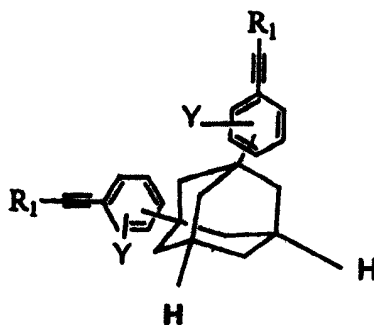
- 其中所述E是笼形化合物；每个所述Q相同或不同并选自氢、芳基、支化芳基和取代芳基，其中所述取代基包括氢、卤素、烷基、芳基、取代芳基、杂芳基、芳醚、链烯基、炔基、烷氧基、羟烷基，羟芳基，
 5 羟链烯基、羟炔基、羟基或羧基；所述G_w是芳基或取代芳基，其中所述取代基包括卤素和烷基；所述h为0-10；i为0-10；j为0-10；w为0或1；和

(b) 成孔剂。

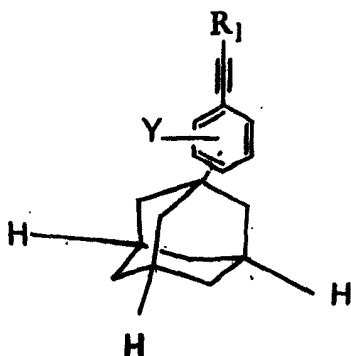
60. 权利要求59的组合物，其中所述混合物包括至少两种不同的
 10 式XXVIII、式XXIX或式XXX的异构体：
 式XXVII



式 XXIX



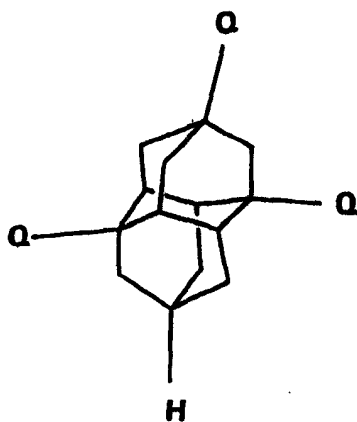
15 式 XXX



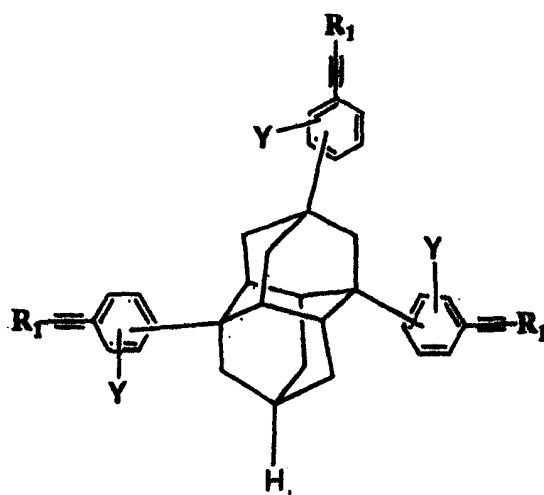
- 其中每个所述 Y 相同或不同并选自氢、烷基、芳基、取代芳基或卤素和每个所述 R_1 相同或不同并选自氢、卤素、烷基、芳基、取代芳基、杂芳基、芳醚、链烯基、炔基、烷氧基、羟烷基、羟芳基、羟链烯基、羟炔基、羟基或羧基。
- 5

61. 权利要求 59 的组合物, 其中所述混合物包括至少两种不同的式 XXXI、式 XXXII、式 XXXIII 或式 XXXIV 的异构体

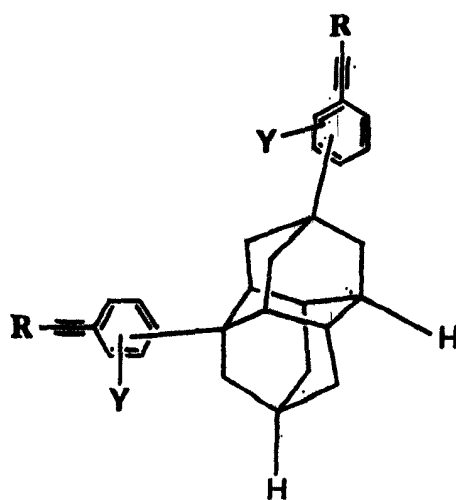
式 XXXI



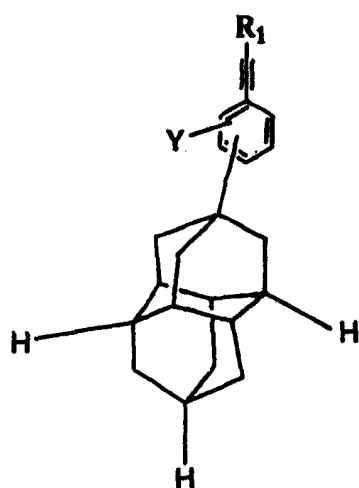
10 式 XXXII



式 XXXIII



式 XXXIV



5

其中每个所述 Y 相同或不同并选自氢、烷基、芳基、取代芳基或卤素
和每个所述 R₁ 相同或不同并选自氢、卤素、烷基、芳基、取代芳基、

杂芳基、芳醚、链烯基、炔基、烷氧基、羟烷基、羟芳基、羟链烯基、
羟炔基、羟基或羧基。

用于低介电常数材料的有机组合物

5 待审批的申请的权益

本申请是于2002年5月30日提交的待审批的10/158513的部分连续申请，该申请要求以下待审批的共同转让的临时专利申请的权益：2002年4月29日提交的60/376219及2002年5月7日提交的60/378424。这些申请的内容通过引用其整体而结合到本文中。

10

发明领域

本发明涉及半导体装置，具体地讲，本发明涉及具有低介电常数的有机材料的半导体装置及其制备方法。

15 发明背景

为努力提高半导体装置的性能和速度，半导体装置生产商一直寻求减小互连的线宽和间距，同时使传输损失最小化并降低互连的电容耦合。降低能耗和电容的一种方法是通过降低间隔互连的绝缘材料或电介质的介电常数(也称为“k”)。特别需要介电常数低的绝缘材料，因为它们通常能使信号传播更快，降低电容和减少导线间的串音，并降低集成电路工作所需电压。

20

25

由于空气的介电常数是1.0，所以主要目标就是将绝缘材料的介电常数降低到理论极限值1.0。现有技术中有几种降低绝缘材料的介电常数的方法。这些技术包括将元素如氟加入到组合物中以降低整块材料的介电常数。降低k的其它方法包括使用替代介电材料基体。另一种方法是在基体中引入孔。

因此，随着互连线宽下降，要求绝缘材料的介电常数也同时下降，以获得将来半导体装置需要的改善的性能和速度。例如，互连

线宽为 0.13 或 0.10 微米及以下的装置需要介电常数(k) < 3 的绝缘材料。

5 目前使用二氧化硅(SiO_2)和改性的二氧化硅如氟代二氧化硅或氟代硅玻璃(下文称 FSG)。这些介电常数范围约为 3.5-4.0 的氧化物常用作半导体装置的电介质。虽然 SiO_2 和 FSG 具有半导体装置生产时的热循环和加工步骤所必须的机械和热稳定性, 但是半导体工业非常需要具有低介电常数的材料。

10 用于沉积介电材料的方法可分为两类: 自旋沉积(下文称 SOD)和化学蒸汽沉积(下文称 CVD)。一些开发低介电常数的材料的方法包括改变化学组成(有机、无机、有机/无机共混物)或改变介电基体(多孔、无孔)。表 1 汇总了介电常数范围为 2.0- 3.5 的几种材料的研究情况(PE=增强的等离子体; HDP=高密度等离子体)。然而表 1 中公布的介电材料和基体未能表现出有效介电材料期望、甚至是必需的许多物理化学综合特性, 例如较高的机械稳定性、高热稳定性、高玻璃化转变温度、高模量或硬度, 同时依然能够形成溶剂化物, 自旋沉积或沉积在基体、晶片或其他表面上。因此, 研究其它可用作绝缘材料15 和绝缘层的化合物和材料将是有益的, 即便目前这些化合物或材料以现在的状态还不能考虑用作介电材料。

表 1

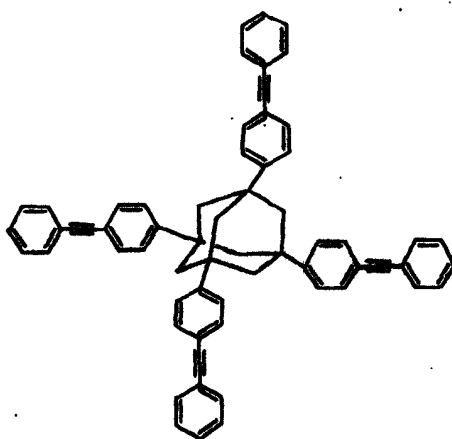
材料	沉积方法	介电常数 (k)	参考文献
氟代氧化硅 (SiOF)	PE-CVD; HDP- CVD	3.3-3.5	美国专利 6,278,174
倍半氢硅氧 烷 (HSQ)	SOD	2.0-2.5	美国专利 4,756,977; 5,370,903 和 5,486,564; 国际专利公布 WO 00/40637; E.S. Moyer 等. “Ultra Low k Silsesquioxane Based Resins”, Concepts and Needs for Low Dielectric Constant < 0.15 μ m Interconnect Materials: Now and the Next Millennium, 由 the American Chemical Society 资助, 128-146 页(1999 年, 11 月 14-17 日)
倍半甲基硅 氧烷(MSQ)	SOD	2.4-2.7	美国专利 6,143,855
聚有机硅	SOD	2.5-2.6	美国专利 6,225,238
氟无定形碳 (a-C:F)	HDP-CVD	2.3	美国专利 5,900,290
苯并环丁烯 (BCB)	SOD	2.4-2.7	美国专利 5,225,586
聚芳撑醚 (PAE)	SOD	2.4	美国专利 5,986,045; 5,874,516; 和 5,658,994
聚对亚苯基 二甲基(N 和 F)	CVD	2.4	美国专利 5,268,202
聚亚苯基	SOD	2.6	美国专利 5,965,679 和 6,288,188B1; 和 waeterloos 等, “Integration Feasibility of Porous SiLK Semiconductor Dielectric” ,

			2001 年国际互连技术会议会刊, 253-254 页(2001)
热固性苯并环丁烯, 聚亚芳基, 热固性全氟乙烯单体	SOD	2.3	国际专利公开 WO 00/31183
聚(苯基喹喔啉), 有机聚硅氧烷	SOD	2.3-3.0	美国专利 5,776,990; 5,895,263; 6,107,357 和 6,342,454 和美国专利公开 2001/0040294
有机聚硅氧烷	SOD	没有报导	美国专利 6,271,273
有机和无机材料	SOD	2.0-2.5	美国专利 6,156,812
有机和无机材料	SOD	2.0-2.3	美国专利 6,171,687
有机材料	SOD	没有报导	美国专利 6,172,128
有机物	SOD	2.12	美国专利 6,214,746
有机倍半硅氧烷	CVD, SOD	<3.9	WO 01/29052
氟代倍半硅氧烷	CVD, SOD	<3.9	WO 01/29141

令人遗憾的是, 正研发中的介电常数范围为 2.0-3.5 的许多有机 SOD 系统存在如上所述的机械和热特性方面的某些缺陷, 因此半导体工业需要研发出具有该范围介电常数的介电膜的改进的工艺和性能。另外, 工业上需要具有所述的低介电常数可扩充性的材料, 即是能够降低至更低介电常数(如 2.7-2.5 至 2.2-2.0 和以下)的材料。

Reichert 和 Mathias 描述了包含金刚烷(adamantane, 下文中简称为 C₁₀ 金刚烷)分子的化合物和单体, 它们是一类笼形的分子, 可用做金刚石替代物。(Polym, Prepr.(Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.),

- 1993 年, 34(1)卷, 495-6 页; Polym, Prepr.(Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.), 1992 年, 33(2)卷, 144-5 页; Chem. Mater., 1993 年, 5(1)卷, 4-5 页;
- Macromolecules, 1994 年, 27(24)卷, 7030-7034 页; Macromolecules, 1994 年, 27(24)卷, 7015-7023 页; Polym, Prepr.(Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.), 1995 年, 36(1)卷, 741-742 页; 205th ACS National Meeting, Conference Program, 1993 年, 312 页; Macromolecules, 1994 年, 27(24)卷, 7024-9 页; Macromolecules, 1992 年, 25(9)卷, 2294-306 页; Macromolecules, 1991 年, 24(18)卷, 5232-3 页; Veronica R. Reichert, PhD Dissertation, 1994 年, 55-06B 卷; ACS Symp. Ser.: Step-Growth Polymers for High-Performance Materials, 1996 年, 624 卷, 197-207 页; Macromolecules, 2000 年, 33(10)卷, 3855-3859 页; Polym, Prepr.(Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.), 1999 年, 40(2)卷, 620-621 页; Polym, Prepr.(Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.), 1999 年, 40(2)卷, 577-78 页; Macromolecules, 1997 年, 30(19)卷, 5970-5975 页; J. Polym. Sci, Part A: Polymer Chemistry, 1997 年, 35(9)卷, 1743-1751 页; Polym, Prepr.(Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.), 1996 年, 37(2)卷, 243-244 页; Polym, Prepr.(Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.), 1996 年, 37(1)卷, 551-552 页; J. Polym. Sci., Part A: Polymer Chemistry, 1996 年, 34(3)卷, 397-402 页; Polym, Prepr.(Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.), 1995 年, 36(2)卷, 140-141 页; Polym, Prepr.(Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.), 1992 年, 33(2)卷, 146-147 页; J. Appl. Polym. Sci., 1998 年, 68(3)卷, 475-482 页)。Reichert 和 Mathias 描述的 C₁₀ 金刚烷基化合物和单体优选用于形成聚合物, 其中 C₁₀ 金刚烷分子作为热固性核。但是, Reichert 和 Mathias 所公开的化合物只包括通过设计选择的 C₁₀ 金刚烷基化合物的一种异构体。结构 A 显示了该对称的对位异构体-1,3,5,7-四[4'-(苯乙炔基)苯基]C₁₀ 金刚烷:

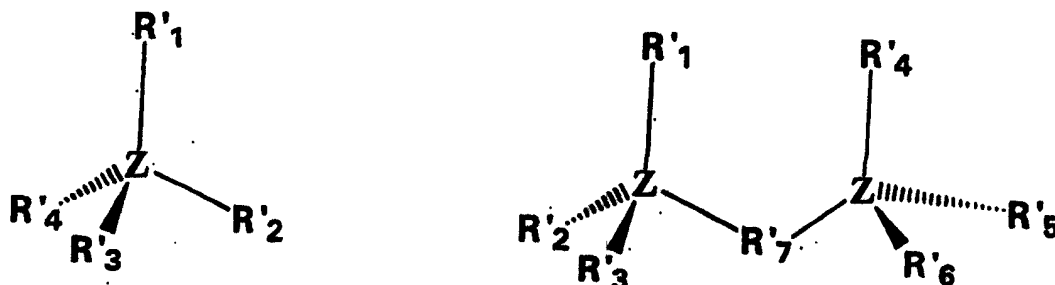


结构 A

换句话说, Reichert 和 Mathias 在他们各自和共同的工作中涉及一种有用的只包含目标 C_{10} 金刚烷基单体的一种异构体形式的聚合物。但是, 当通过 C_{10} 金刚烷基单体的单一异构体形式 1,3,5,7-四[4'-(苯乙炔基)苯基] C_{10} 金刚烷(对称的“全对位”异构体)形成聚合物并进行加工时, 存在一个严重问题。根据 Reichert 的论文(出处同前)和 *Macromolecules* 27 卷, 7015-7034 页(出处同前), 发现对称的全对位异构体 1,3,5,7-四[4'-(苯乙炔基)苯基] C_{10} 金刚烷“可充分溶于氯仿中, 由此可得到 ^1H NMR 波谱。但是, 从采集时间来看无法得到溶液 ^{13}C NMR 波谱”。这表明所有的对位异构体溶解性较小。这样, Reichert 的对称的全对位异构体 1,3,5,7-四[4'-(苯乙炔基)苯基] C_{10} 金刚烷不能溶解于标准的有机溶剂中, 因此, 将不能用于任何需要溶解性或基于溶剂的加工应用, 如流涂、旋涂、浸涂中。

在我们的共同转让的、于 2001 年 10 月 17 日提交的待审批的专利申请 PCT/US01/22204(要求我们共同转让的以下待审批的专利申请的权益: 于 2000 年 4 月 7 日提交的美国专利系列号 09/545058、于 2000 年 7 月 19 日提交的美国专利系列号 09/618945、于 2001 年 7 月 5 日提交的美国专利系列号 09/897936、于 2001 年 7 月 10 日提交的美国专利系列号 09/902924; 以及于 2001 年 10 月 18 日公布的国际公布 WO 01/78110 的权益)中, 我们发现一种包括异构的热固性单体或二

聚体混合物的组合物，其中所述混合物包括具有以下相应结构的至少一种单体或二聚体，



其中 Z 选自笼形化合物和硅原子； R'_1 、 R'_2 、 R'_3 、 R'_4 、 R'_5 和 R'_6 独立选自芳基、支化芳基和亚芳基醚；所述芳基、支化芳基和亚芳基醚至少之一带乙炔基； R'_7 是芳基或取代芳基。我们也公开制备这些热固性混合物的方法。该新的异构的热固性单体或二聚体混合物在微电子学领域中可用作介电材料并溶于许多溶剂如环己酮中。这些所需的特性使该异构的热固性单体或二聚体混合物非常理想地用于形成厚度约为 0.1 微米至 1.0 微米的薄膜。

在我们的与本发明申请同时提交的专利申请 60/384304 中要求保护多孔形式的前述异构体混合物。

我们公开于 2001 年 10 月 18 日的国际专利公布 WO 01/78110 的背景技术部分中提及一种引入纳米尺寸空穴的方法，所述方法包括物理共混或化学接枝热稳定或不耐热的部分。该公开的发明指出可使用笼形结构(如 C_{10} 金刚烷或 C_{14} 金刚烷)来将纳米空穴引入介电材料中，以获得低介电常数材料，并定义低介电常数材料的介电常数低于 3.0。但是，该公开没有报导其任何实施例的介电常数。

国际专利公开 WO 00/31183 在其背景技术部分中指出虽然已知的多孔热塑性材料具有可接受的介电常数，但是在随后的高温加工过程中，这些孔容易坍塌。因此，该专利指出不要往已引入纳米空穴的笼形结构(2001 年 10 月 18 日公开的国际专利公布 WO01/78110)增加多孔性。另外，美国专利 5,776,990、5,895,263、6,107,357 和 6,342,454，以及美国专利公开 2001/0040294 指出虽然到多孔性水平

低于约 20%可得到 2.3-2.4 的介电常数,但是在没有包括小区域尺寸和/或非互连性的孔结构的情况下,孔的含量无法得到进一步的提高。同样,美国专利 6,271,273、6,156,812、6,171,687 和 6,172,128 指出将不耐热的单体单元的量限制在少于约 30%体积,因为当使用多于约 30%体积的不耐热单体时,所得的介电材料将具有柱状或层状区域,而非孔或空穴结构。由此,在除去,即加热降解不耐热单体单元时,将形成互连或坍塌的结构。

虽然现有技术有各种降低材料的介电常数的方法,但这些方法均存在不足之处。因此,半导体工业依然需要: a) 提供改进的组合物和降低介电层的介电常数的方法; b) 提供具有改进的性能如热稳定性、玻璃化温度(Tg)、模量和硬度的介电材料; c) 制备能够溶剂化并旋涂在晶片或层压材料上的热固性化合物和介电材料; 以及 d) 提供具有所述可扩充性的材料。

本发明有利地提供了所述可扩充性,这样半导体生产商可将本发明组合物用于多种微型芯片的制备。

发明概述

针对现有技术的需要并从有别于已有技术的角度出发,我们研发了一种组合物,所述组合物包括:

(a) 介电材料; 和

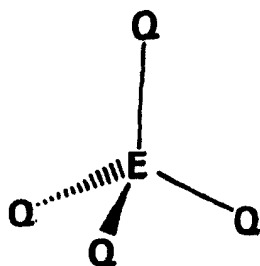
(b) 成孔剂,所述成孔剂包括至少两个稠合芳环,其中所述稠合芳环上各自具有至少一个烷基取代基且在相邻芳环上的至少两个烷基取代基间存在键。

我们还发现了一种介电常数小于 2.7 的包含笼形结构的组合物。

我们还发现了一种组合物,所述组合物包括:

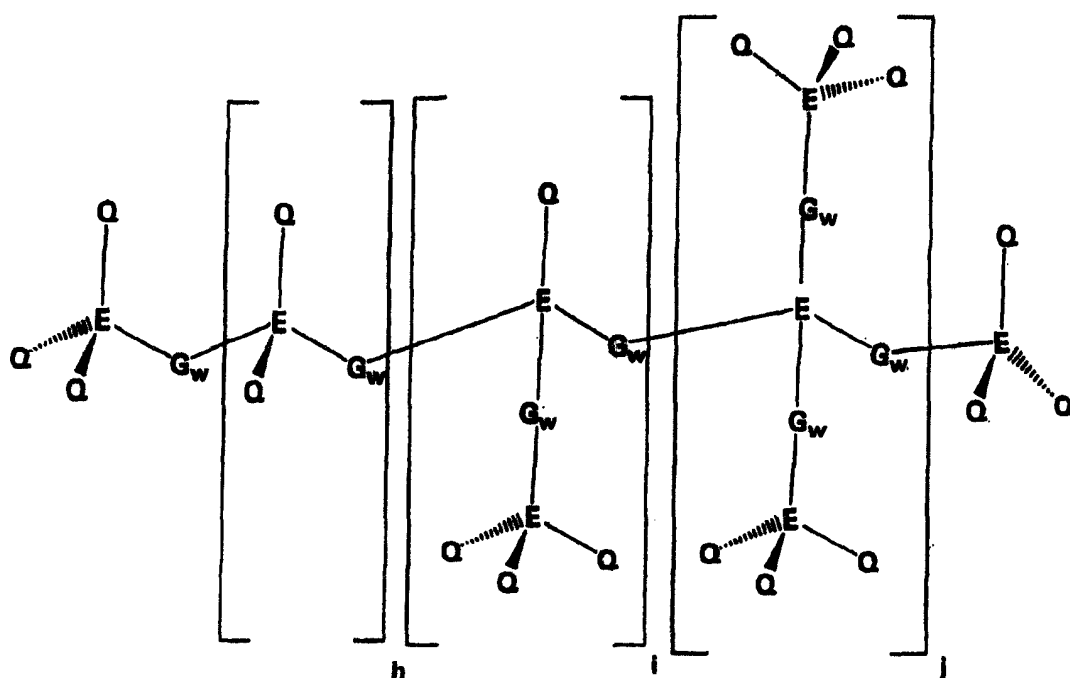
(a) 热固性组分,所述组分包括:

(1) 任选的至少一种式 I 的单体:



和

(2) 式 II 的至少一种低聚物或聚合物,



- 5 其中 E 是笼形化合物；每个 Q 相同或不同并选自氢、芳基、支化芳基和取代芳基，其中取代基包括氢、卤素、烷基、芳基、取代芳基、杂芳基、芳醚、链烯基、炔基、烷氧基、羟烷基，羟芳基，羟链烯基、羟炔基、羟基或羧基； G_w 是芳基或取代芳基，其中取代基包括卤素和烷基；h 为 0-10；i 为 0-10；j 为 0-10；w 为 0 或 1；和

10

(b) 成孔剂。

可以理解，当上式 II 或下式 IV、VI、VII、VIII 或 IX 中 w 为 0 时，两个笼形化合物直接键合。对于每个至少与一个 Q 连接的 E 而言，优选 E 连接的 Q 不多于一个是氢，更优选 E 连接的 Q 均不为氢。当 Q 是取代芳基时，则更优选芳基被链烯基和炔基取代。最优选 Q

基包括(苯乙炔基)苯基、双(苯乙炔基)苯基、苯乙炔基(苯乙炔基)苯基和(苯乙炔基)苯基苯基部分。优选作为 G_w 的芳基包括苯基、联苯基和三联苯基。更优选的 G_w 基团是苯基。优选 w 是 1。

5 本发明还包括一种使用上述组合物的方法。一种方法包括以下步骤：分解成孔剂；并将已分解的成孔剂挥发，由此降低了介电材料的介电常数。另一种方法包括以下步骤：分解成孔剂；将已分解的成孔剂挥发，由此在介电材料中形成孔。

我们还研发出一种组合物，所述组合物包括：

10 (a) 具有至少双官能团的化合物，其中所述双官能团可相同或不同，并且第一官能团和第二官能团中的至少一个选自含硅基团、含氮基团、含碳氧键基团、羟基和含碳碳双键基团；和

(b) 包含至少两个稠合芳环的成孔剂，其中所述稠合芳环上各自具有至少一个烷基取代基且在相邻芳环上的至少两个烷基取代基间存在键。

15

附图简述

图 1A 至图 1F 举例说明如何制备在本发明组合物中用作热固性组分的 C_{10} 金刚烷基组合物。

20 图 2 举例说明一种制备在本发明组合物中用作热固性组分的 C_{14} 金刚烷基组合物的方法。

图 3A 至 3F 举例说明另一种制备在本发明组合物中用作热固性组分的 C_{14} 金刚烷基组合物的方法。

图 4 显示了本发明实施例 44-47 的薄膜的横截面的扫描电镜图。

图 5 显示了本发明实施例 44-47 的薄膜的表面的扫描电镜图。

25 图 6 显示本发明实施例 46-49 的热解吸质谱图。

发明详述

在我们的与本发明申请同时提交的专利申请 10/158548 中要求保

护热固性组分和与其结合的成孔剂的组合物。

介电材料

5 可将已知的介电材料如无机、有机或有机和无机杂化物材料与下述成孔剂一起使用。这些介电材料的实例包括苯基乙炔基化的芳族单体或低聚体；氟化或非氟化的聚亚芳醚，如在共同转让的美国专利 5,986,045、6,124,421、6,291,628 和 6,303,733 中所述；双苯并环丁烯；和有机硅氧烷，如 2002 年 2 月 19 日提交的共同转让的待

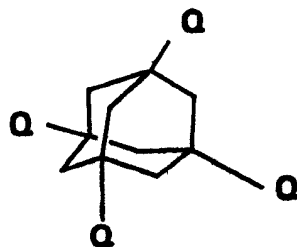
10 本文中使用的术语“笼形结构”、“笼形分子”和“笼形化合物”可互换使用，其意是指至少有 8 个原子的分子，这 8 个原子的排列使得至少存在一个桥键共价连接环系统的二个或多个原子。换句话说，笼形结构、笼形分子或笼形化合物包括许多由共价键合的原子连接而成的环，其中所述结构、分子或化合物限定了一个空间，
15 以致于位于该空间内的点不穿过环就不能离开。所述桥键和/或环系统可包括一个或多个杂原子，可包含芳族基团、部分环状或非环状饱和烃基，或环状或非环状不饱和烃基。其它笼形结构还可包括富勒烯和具有至少一个桥键的冠醚。例如， C_{10} 金刚烷或 C_{14} 金刚烷被认为是笼形结构，而依据该定义，萘或芳族螺环化合物就不是笼形
20 结构，因为萘或芳族螺环化合物不含一个或多个桥键，因此没有落在上述笼形化合物的定义范围内。笼形化合物优选为 C_{10} 金刚烷和 C_{14} 金刚烷，更优选 C_{10} 金刚烷。

本文中使用的术语“桥头碳”是指与三个其他碳键合的任何笼形结构碳。这样，例如 C_{10} 金刚烷有 4 个桥头碳，而 C_{14} 金刚烷有 8
25 个桥头碳。

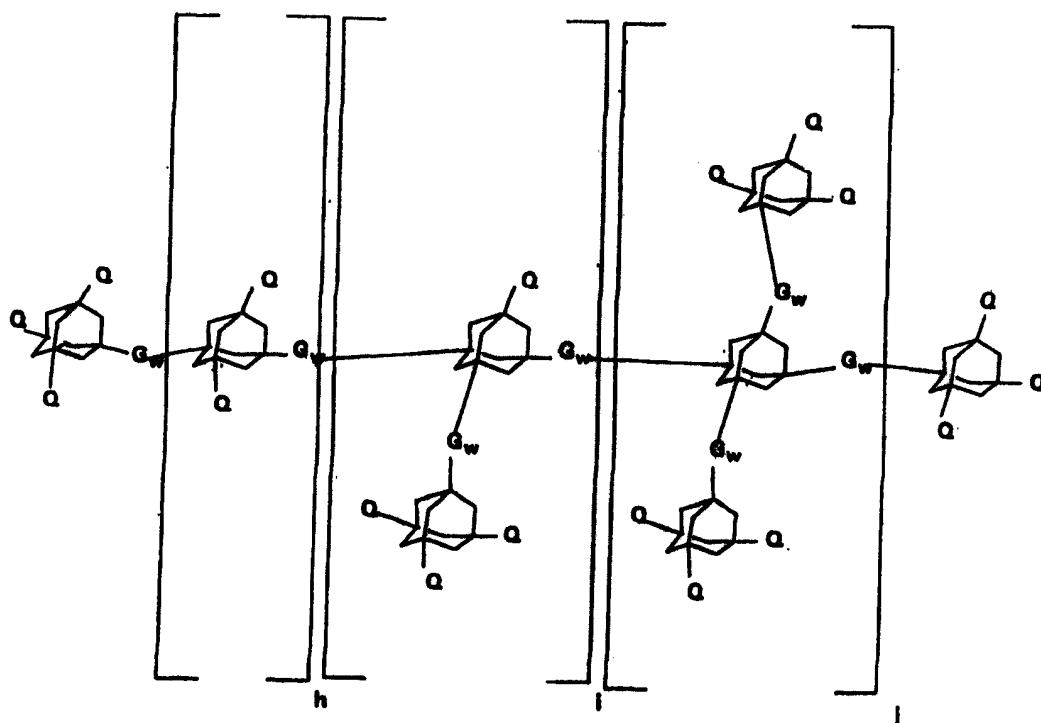
优选的介电材料为在以下专利申请中公开并要求保护的热固性组分：2002 年 1 月 8 日提交的我们共同转让的待审批专利申请 60/347195、在与本发明申请同时提交的 60/384303 和 2003 年 1 月 3

日提交的 P-106878。这些专利申请通过引用其整体内容而结合到本文中。

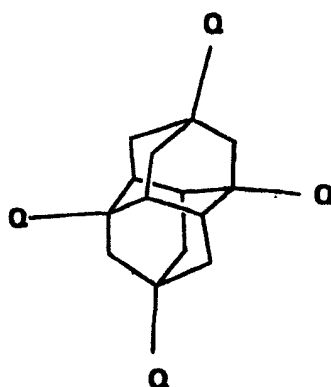
优选本发明组合物包括：(a) 至少一种式 III 的 C_{10} 金刚烷单体



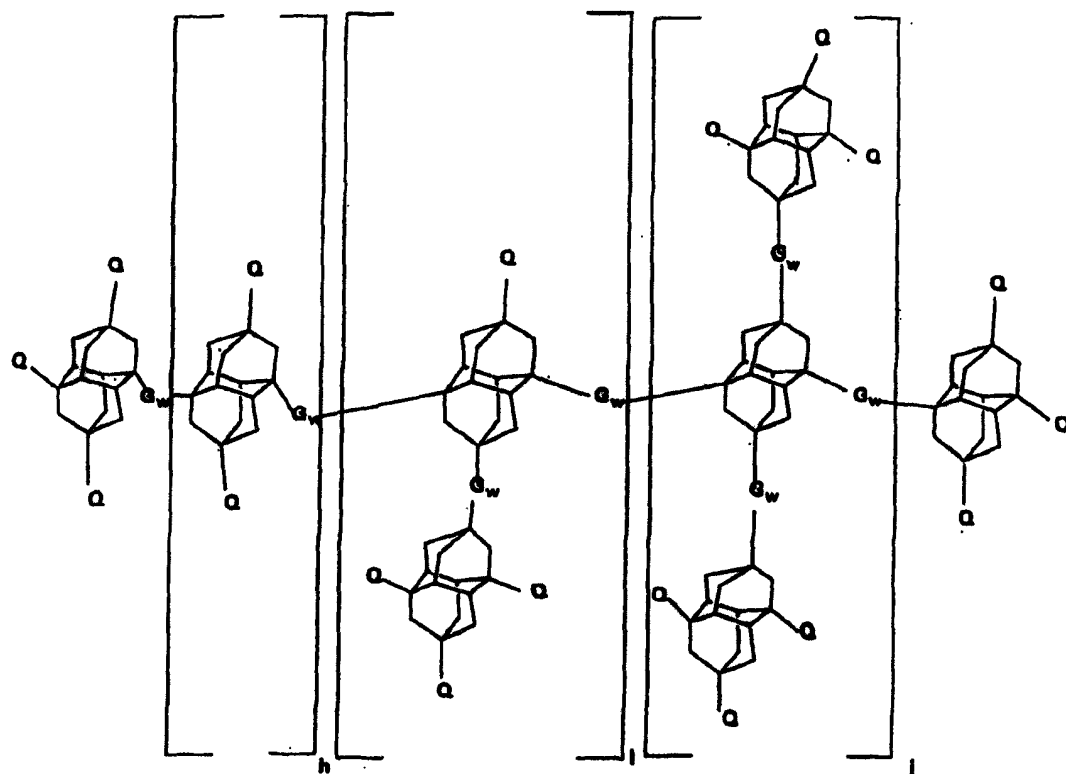
5 和(b) 至少一种式 IV 的 C_{10} 金刚烷低聚物或聚合物



或(a) 至少一种式 V 的 C_{14} 金刚烷单体

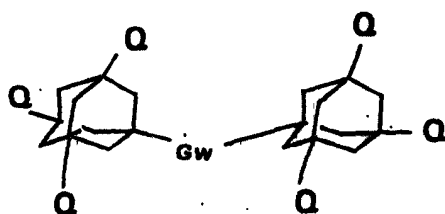


和(b) 至少一种式 VI 的 C_{14} 金刚烷单体的低聚物或聚合物



其中 Q、 G_w 、h、i、j 和 w 的定义同前。

在上式 IV 中，当 h、i 和 j 全为 0 时， C_{10} 金刚烷二聚体如下式 VII 所示：



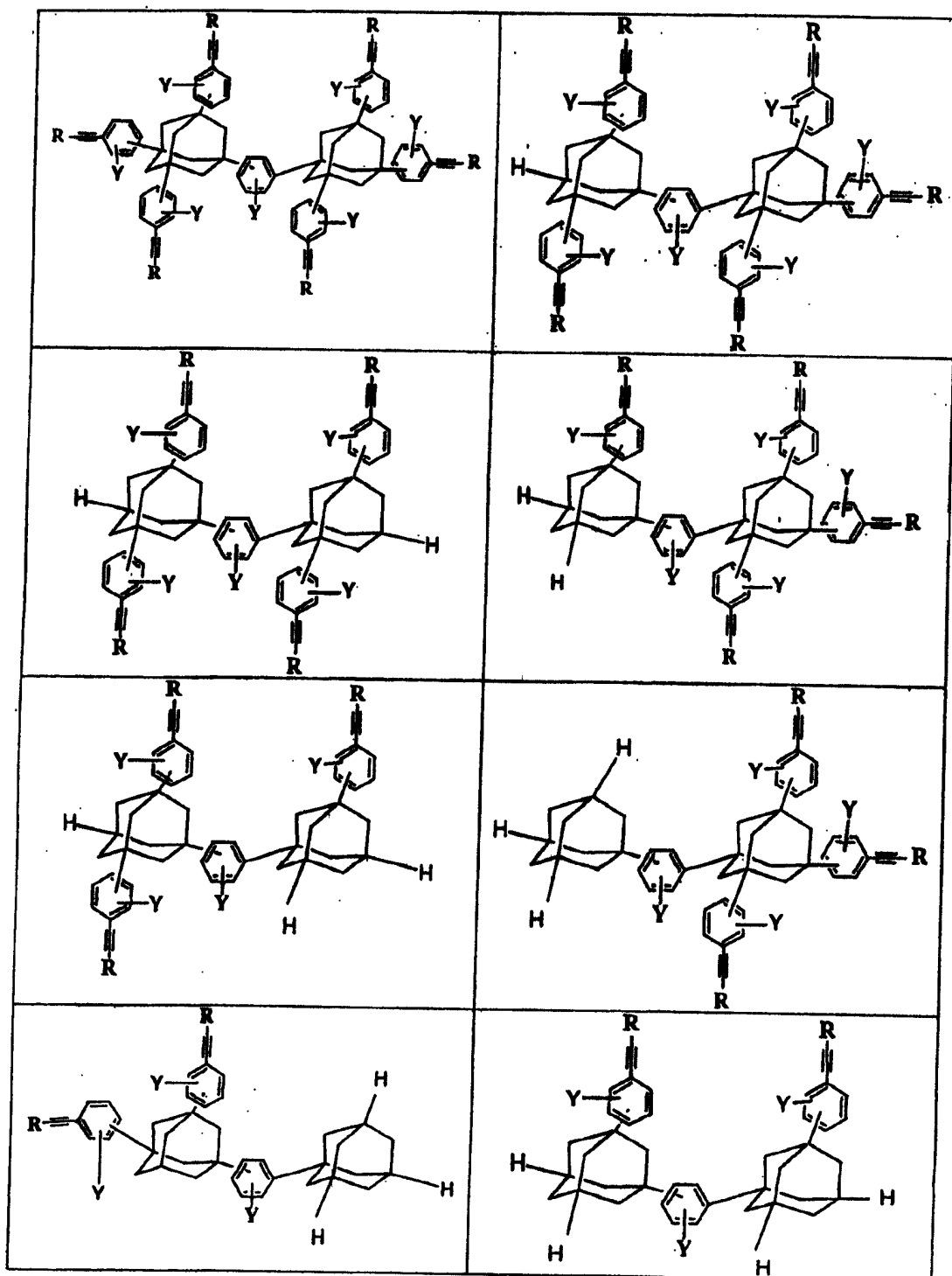
5

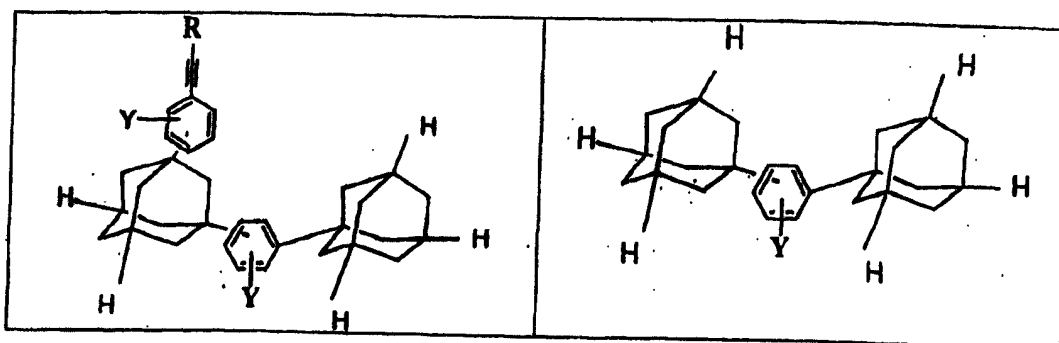
其中 Q 和 G_w 的定义同前。当式 VII 中 w 为 0 时， C_{10} 金刚烷二聚体的实例在下表 2 中列出。

表 2

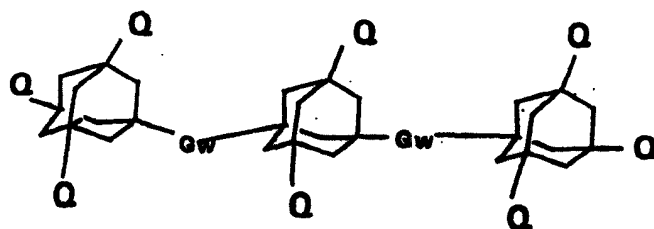
当式 VII 中 w 优选为 1 时, 优选的二聚体的实例在下表 3 中列出。

表 3



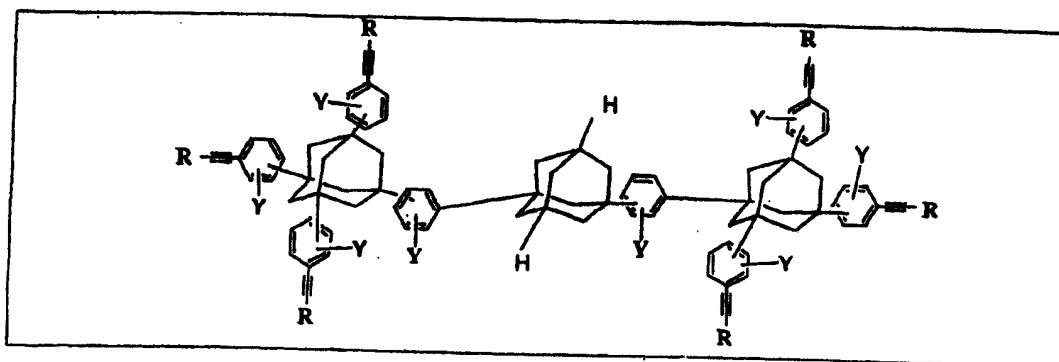


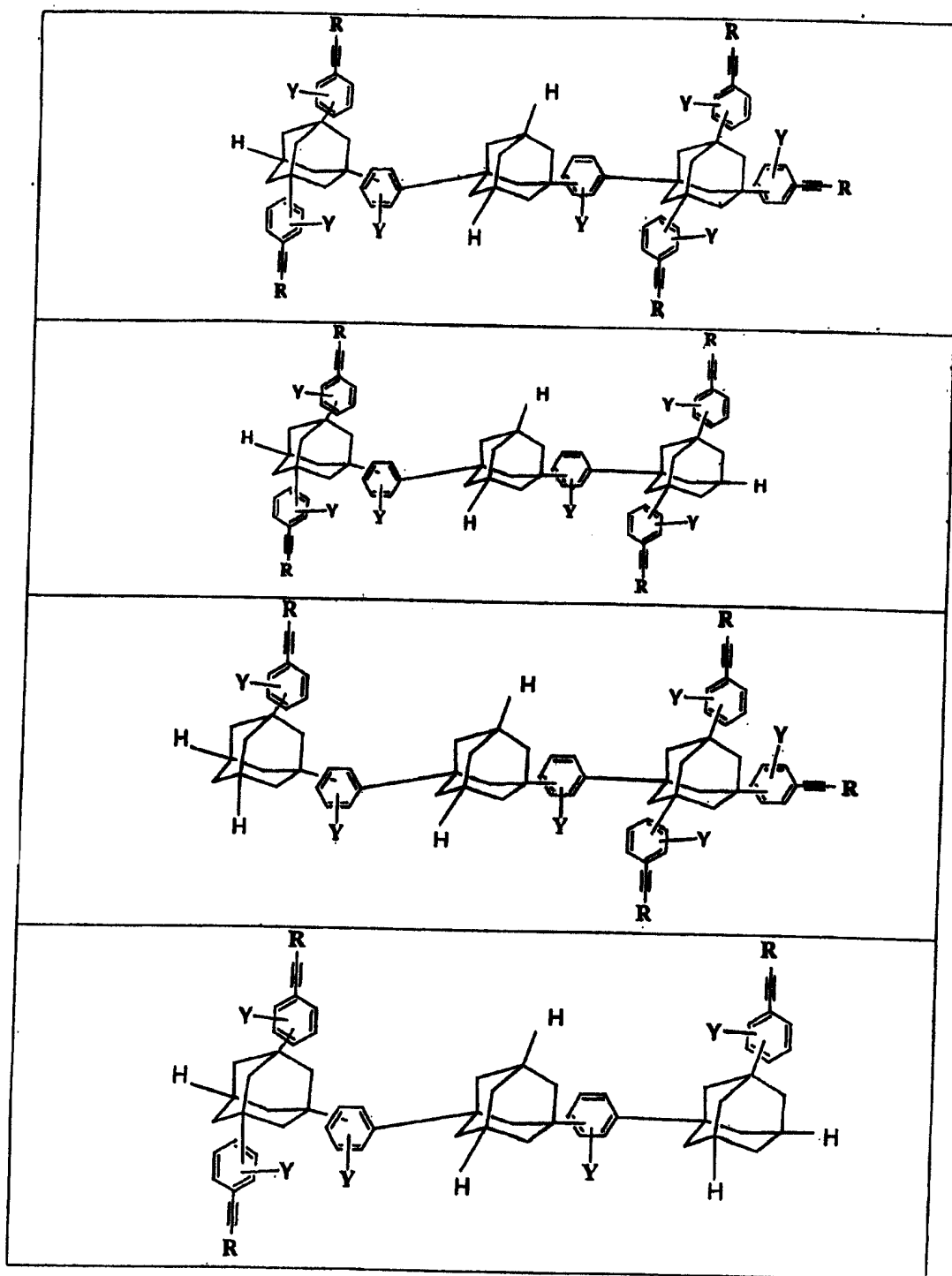
上式 IV 中, 当 h 为 1 和 i 和 j 为 0 时, C_{10} 金刚烷三聚体如下式 VIII 所示:

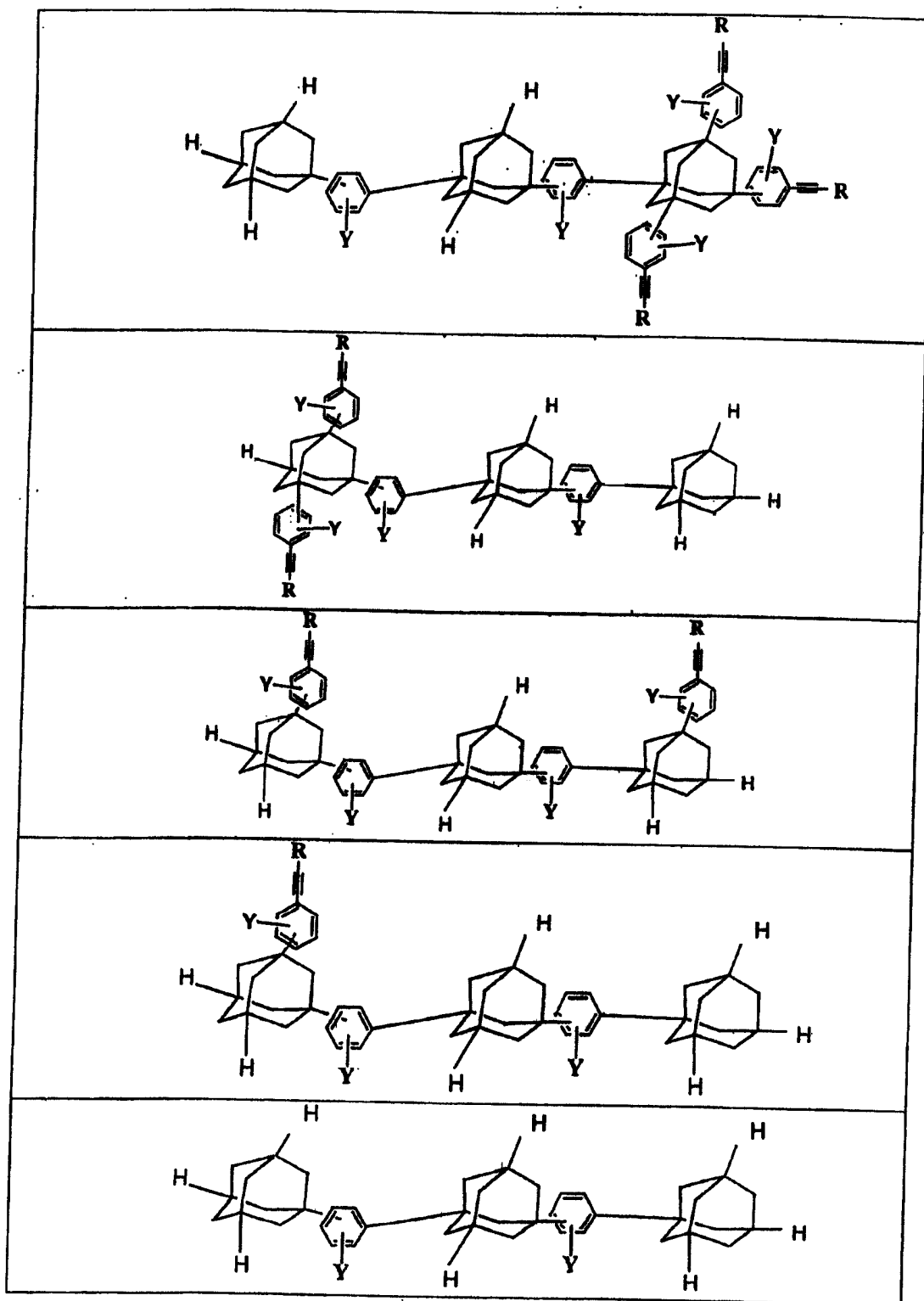


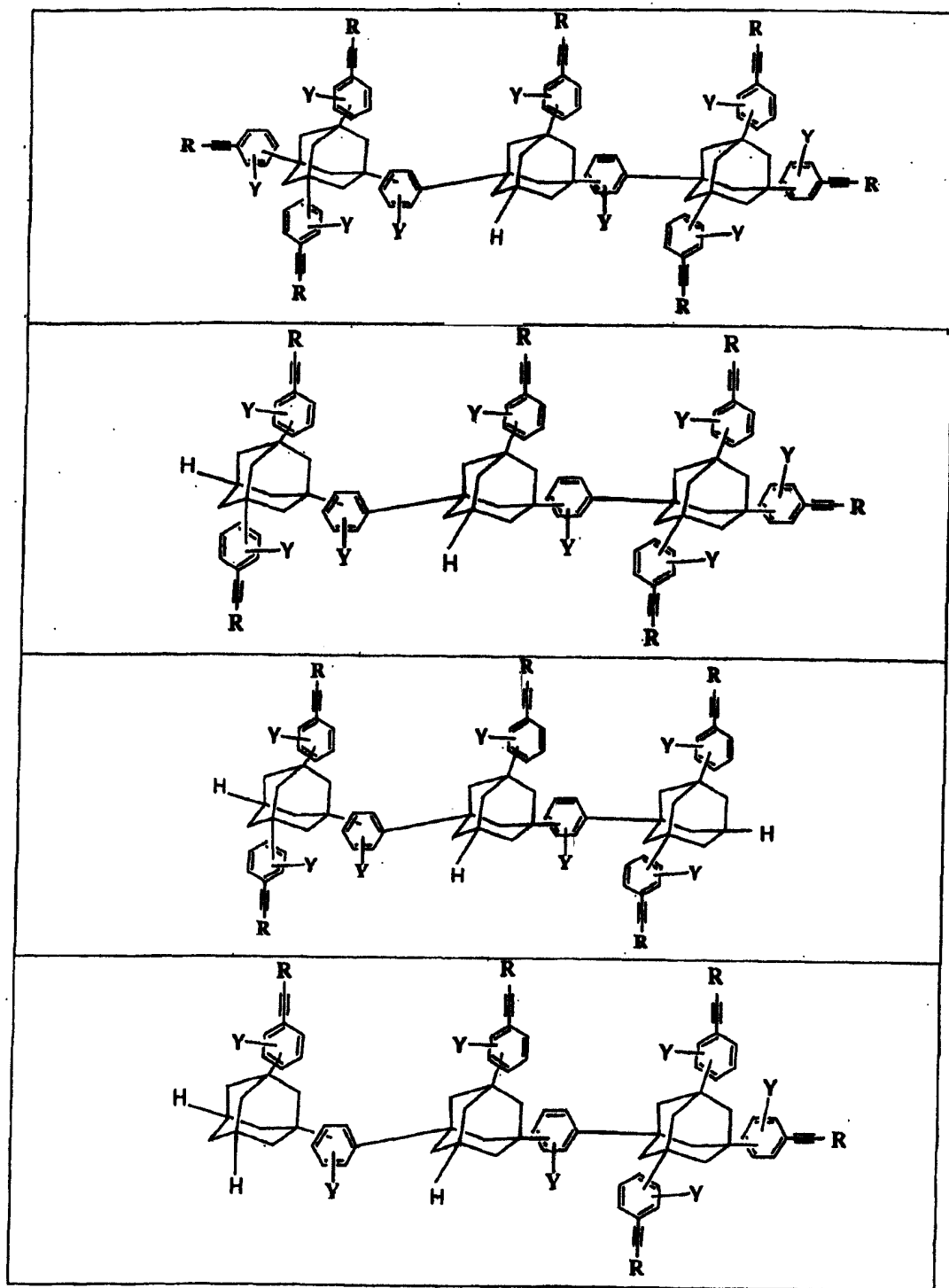
- 5 其中 Q 和 G_w 的定义同前。当式 VIII 中 w 优选为 1 时, 优选的三聚体的实例在下表 4 中列出。

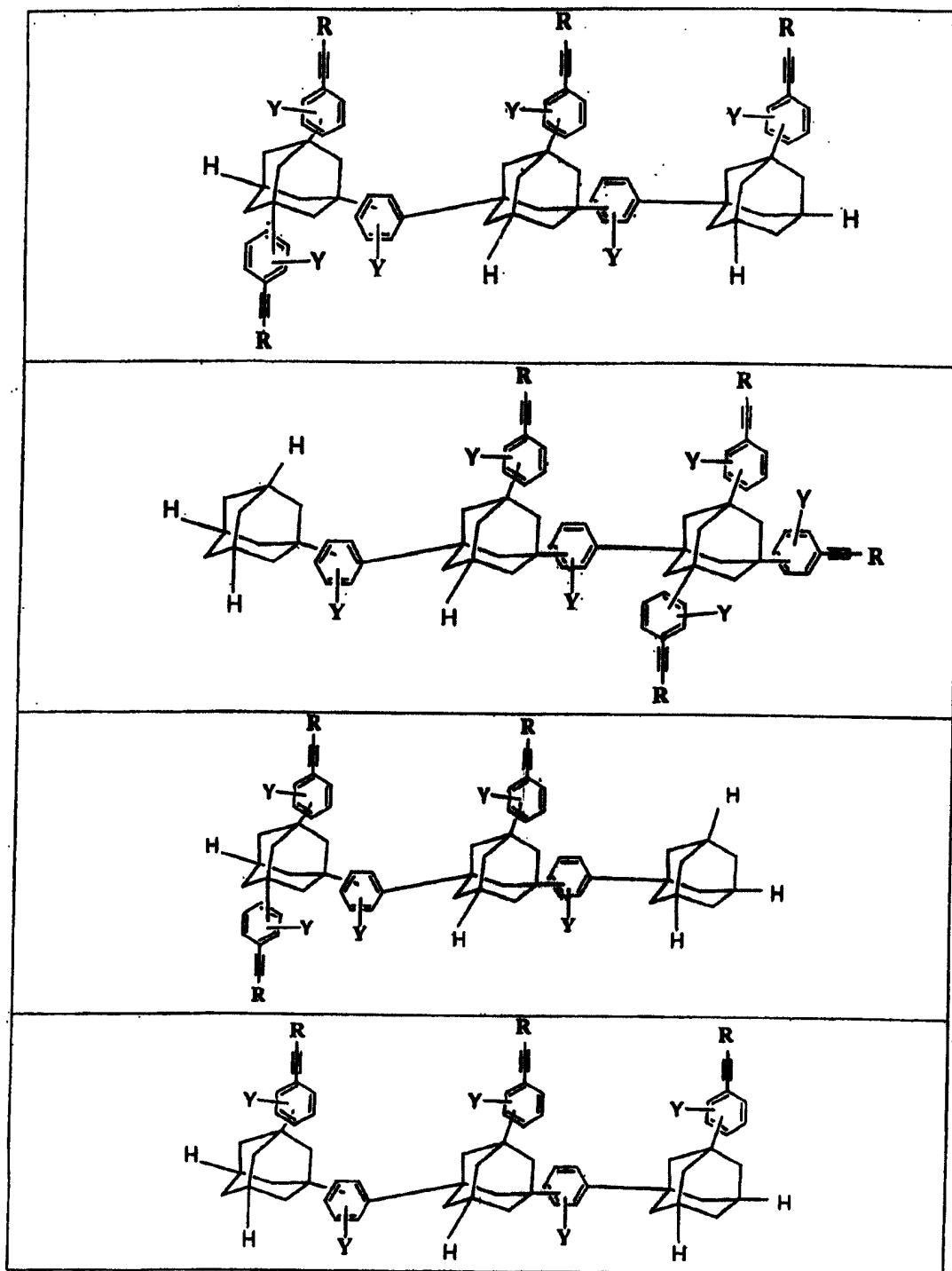
表 4

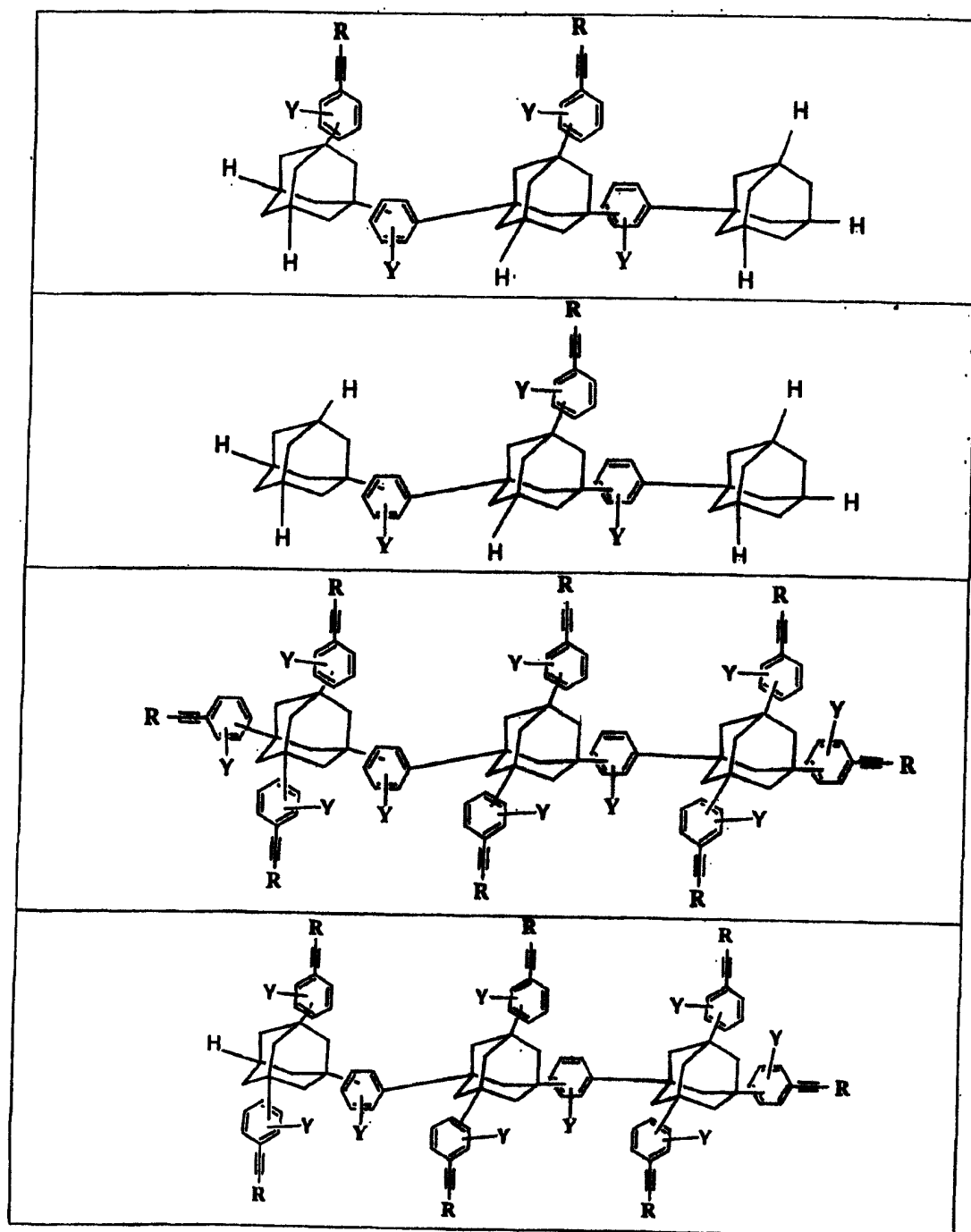


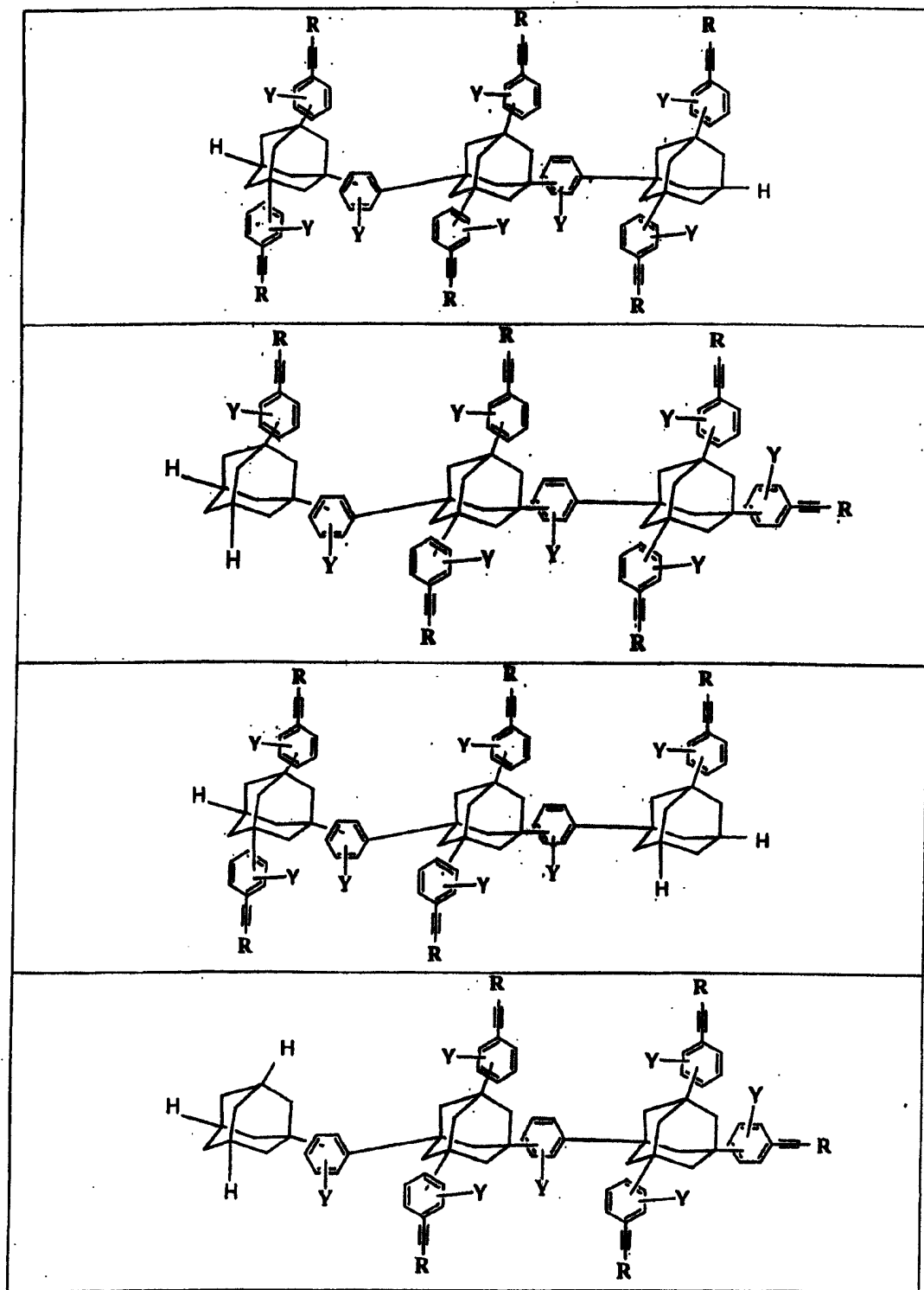


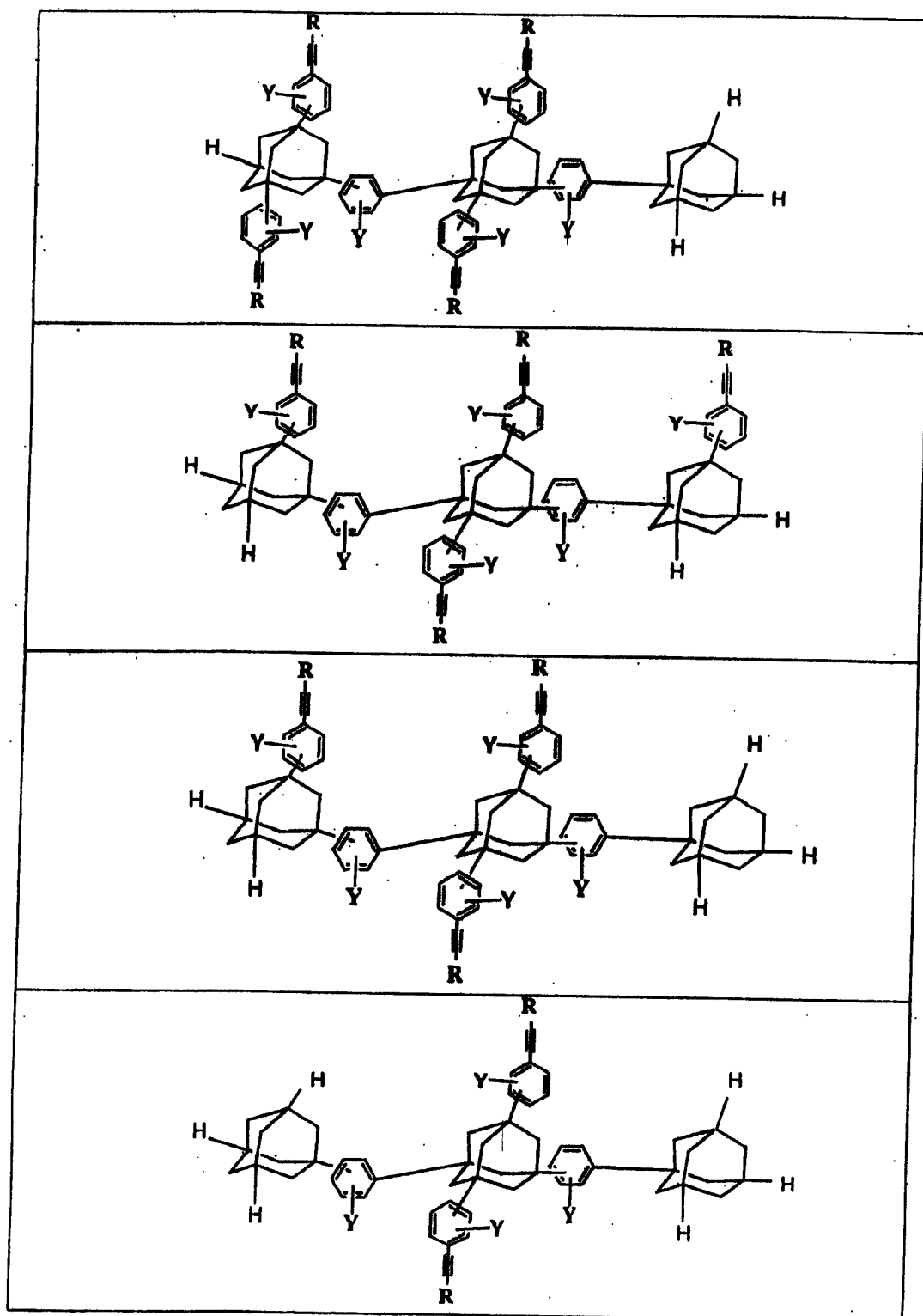




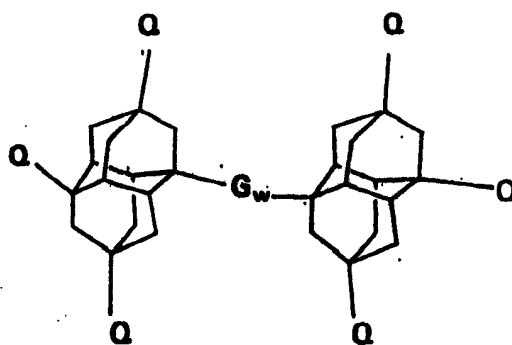






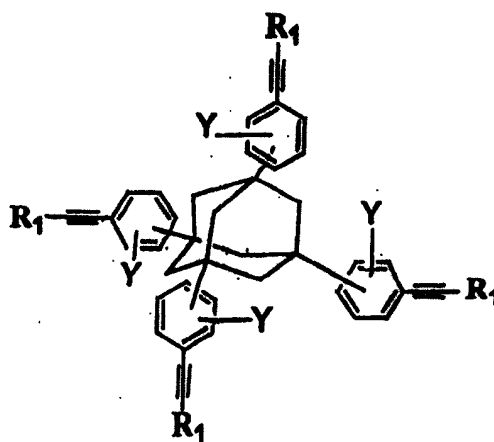


优选本发明组合物包括上式 VI 的至少一种低聚物或聚合物，其中 Q、G、h、i、j 和 w 的定义同前。当上式 VI 中 h、i 和 j 全为 0 时， C_{14} 金刚烷二聚体如下式 IX 所示：

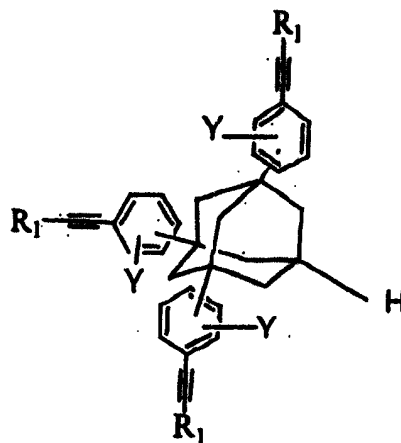


其中 Q 和 G_w 的定义同前。

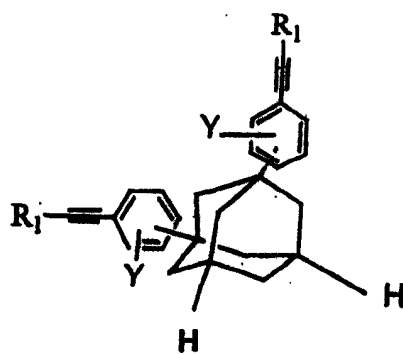
优选热固性组分(a)包括: (1) 式 XA 的 C_{10} 金刚烷单体



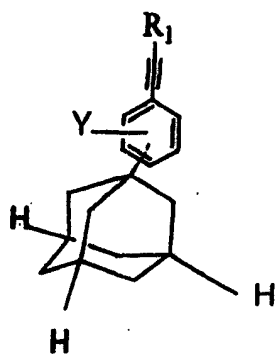
5 式 XB



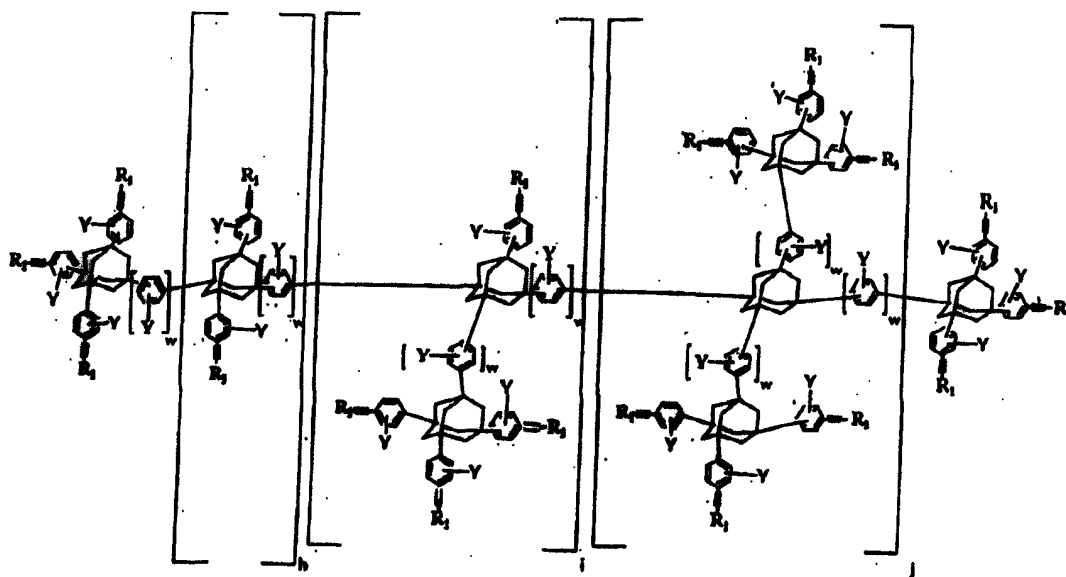
式 XC



或 XD

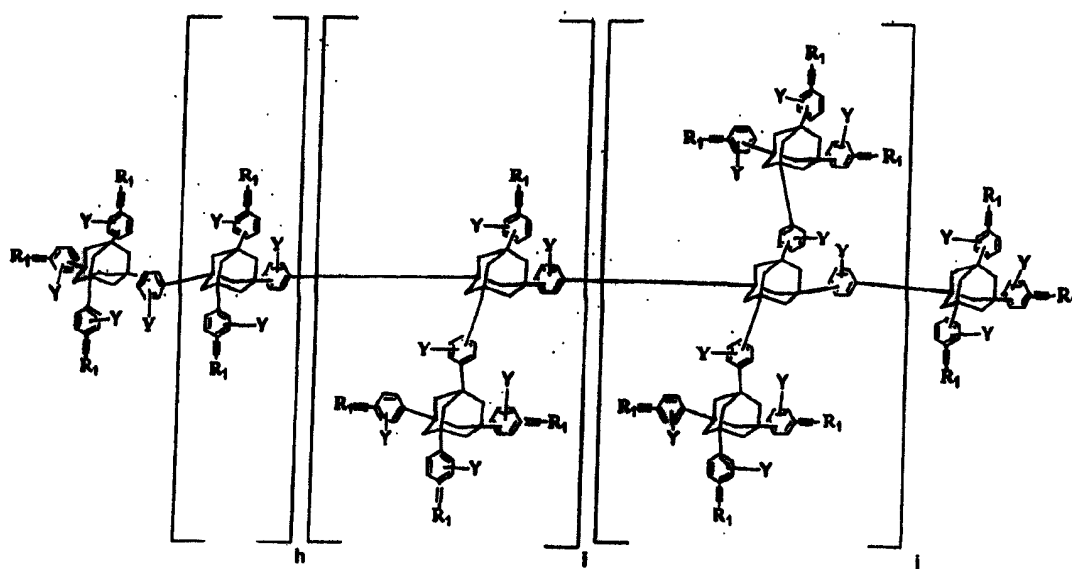


和(2) 式 XI的 C_{10} 金刚烷低聚物或聚合物

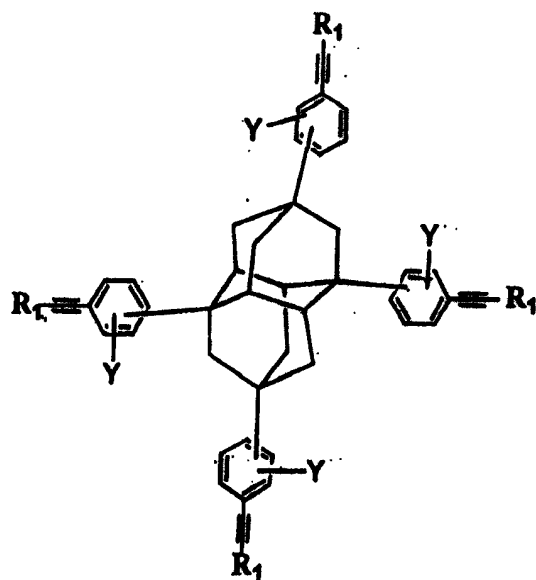


5

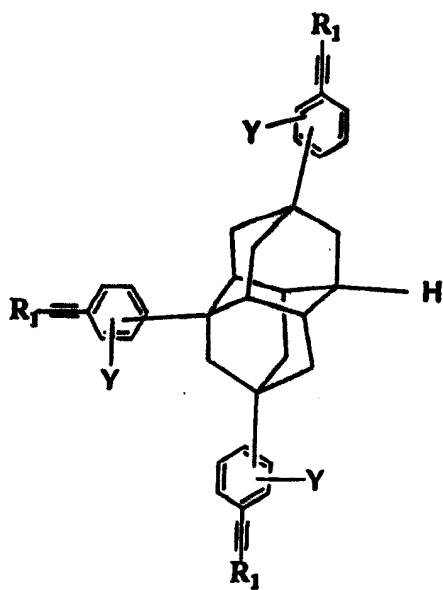
和优选下式的 C_{10} 金刚烷低聚物或聚合物



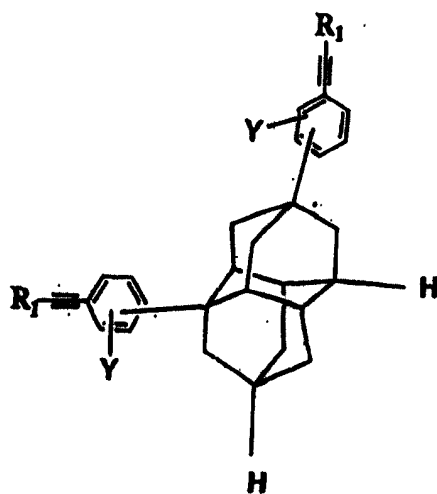
或(1) 式 XIIA 的 C_{14} 金刚烷单体



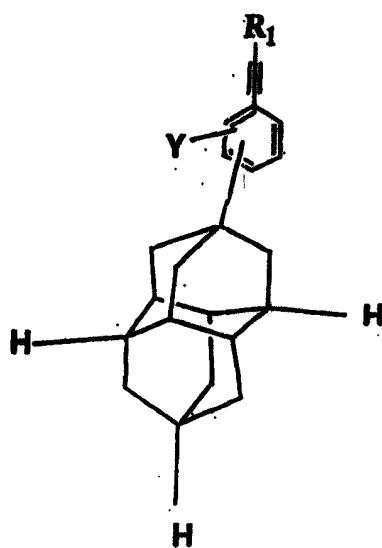
式 XIIIB



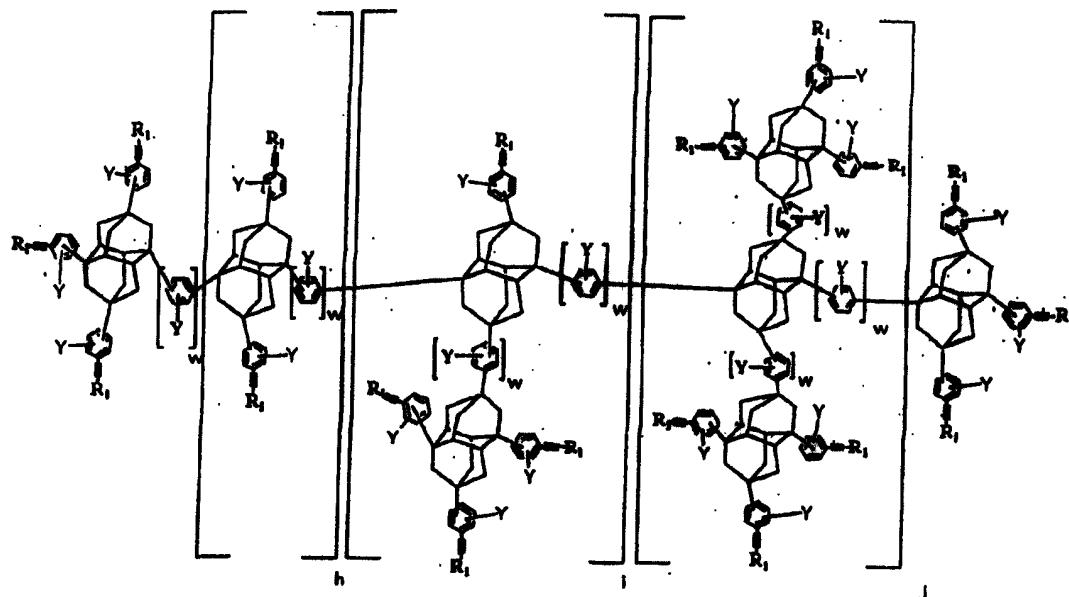
式 XIIC



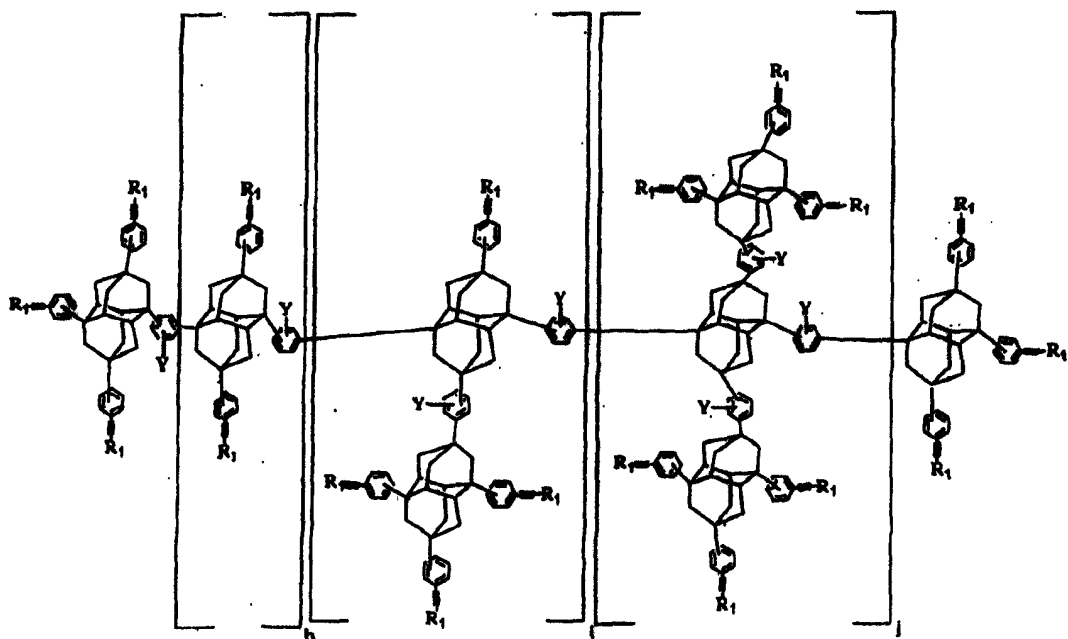
式 XIID



和(2) 式 XIII 的 C_{14} 金刚烷低聚物或聚合物



和优选下式的 C_{14} 金刚烷低聚物或聚合物,

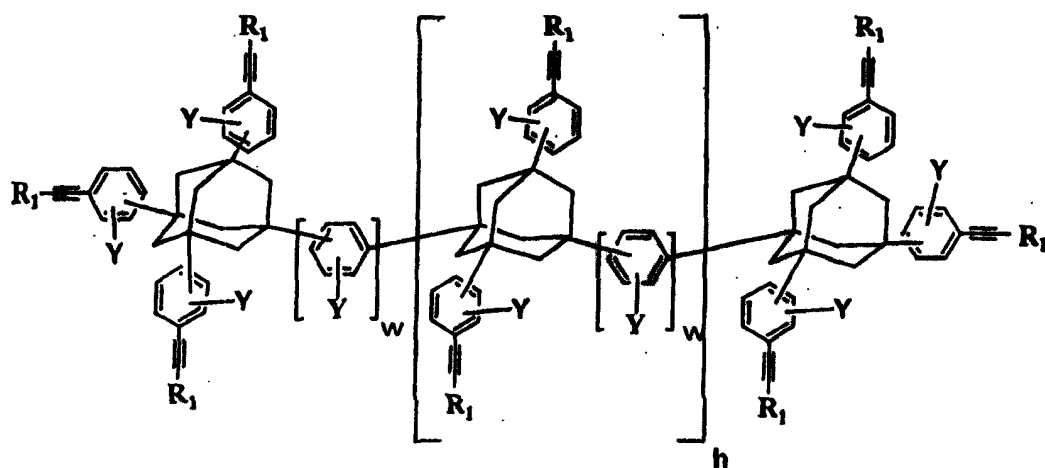


其中 h 为 0-10; i 为 0-10; j 为 0-10; 在式 XA、XB、XC、XD、XI、XIIA、XIIB、XIIC 和 XIID 中各 R_1 相同或不同并选自氢、卤素、烷基、芳基、取代芳基、芳杂基、芳醚、链烯基、炔基、烷氧基、羟烷基、羟芳基、羟链烯基、羟炔基、羟基或羧基; 在式 XA、XB、XC、XD、XI、XIIA、XIIB、XIIC 和 XIID 中每个 Y 相同或不同并选自氢、烷基、芳基、取代芳基或卤素。

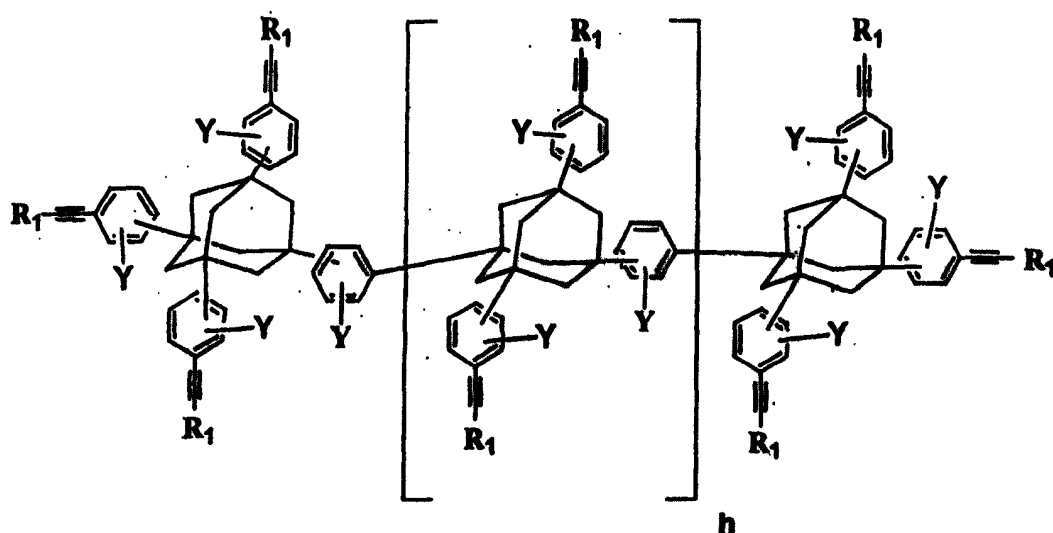
式 II、IV、VI、XI 和 XIII 表示任意或无规则结构, 其中 h 、 i 和 j 中任何一种单元在另一单元前可以或不重复多次。因此, 上式 II、IV、VI、XI 和 XIII 的单元顺序是任意或无规则的。

在一个实施方案中, 优选所述热固性组分包括上式 XA、XB、XC 和 XD 的 C_{10} 金刚烷单体和上述 XI 的至少 1 种 C_{10} 金刚烷低聚物或聚合物, 其中 h 、 i 和 j 的至少一个至少为 1。优选所述热固性组分包括上式 XIIA、XIIB、XIIC 或 XIID 的 C_{14} 金刚烷单体和上式 XIII 的至少 1 种 C_{14} 金刚烷低聚物或聚合物, 其中 h 、 i 和 j 的至少一个至少为 1。

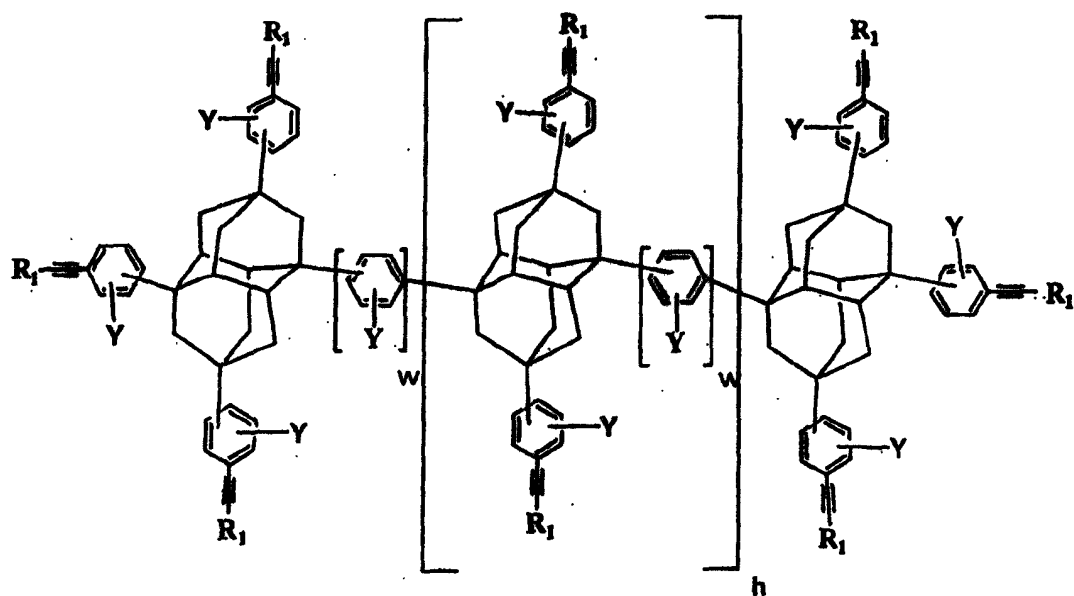
优选热固性组分包括上式 XA、XB、XC 或 XD 的 C_{10} 金刚烷单体和下式 XIV 的 C_{10} 金刚烷低聚物或聚合物, 其中 R_1 、 Y 和 w 如上定义且 h 为 0 或 1。



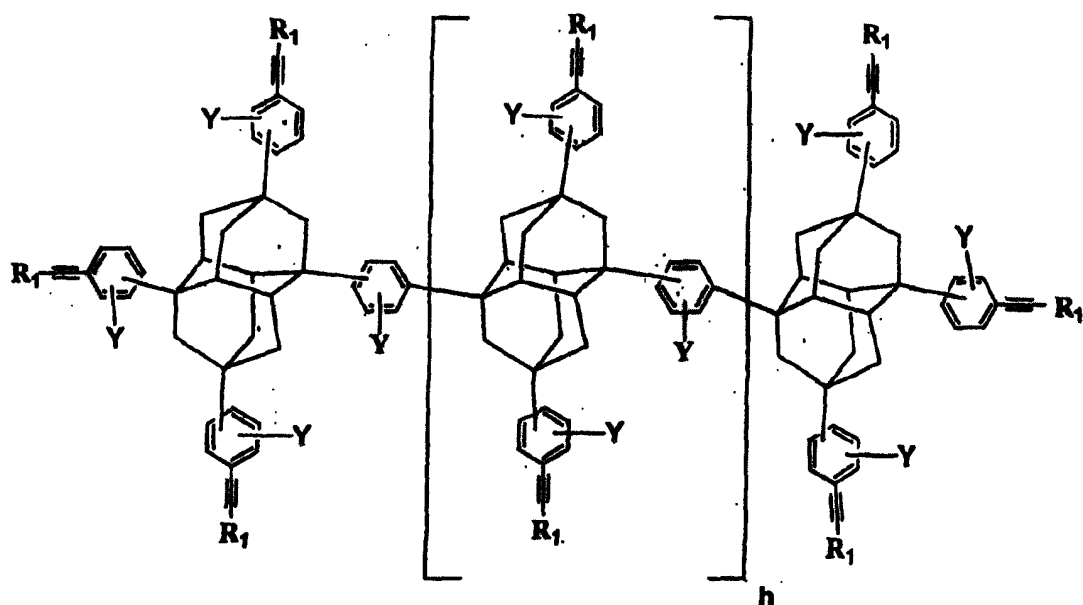
优选 C_{10} 金刚烷低聚物或聚合物结构如下式所示:



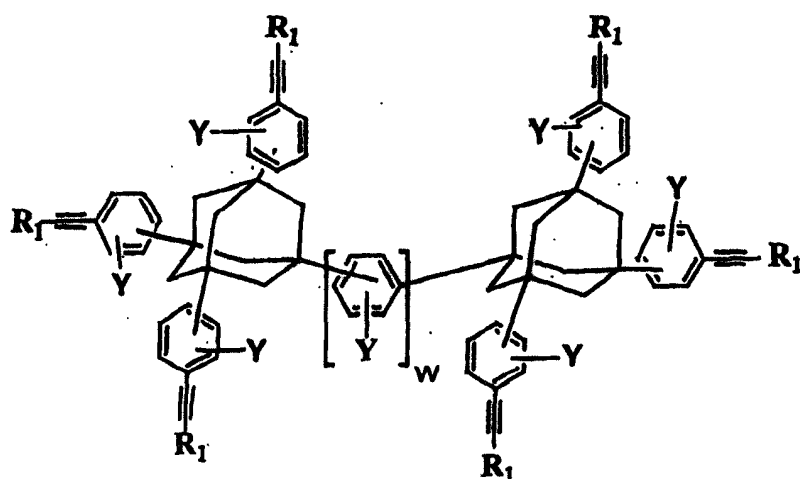
5 优选热固性组分包括上式 XIIA、XIIB、XIIC 或 XIID 的 C_{14} 金刚烷单体和下式 XV 的 C_{14} 金刚烷低聚物或聚合物, 其中 R_1 、 Y 和 w 的定义同上且 h 为 0 或 1。



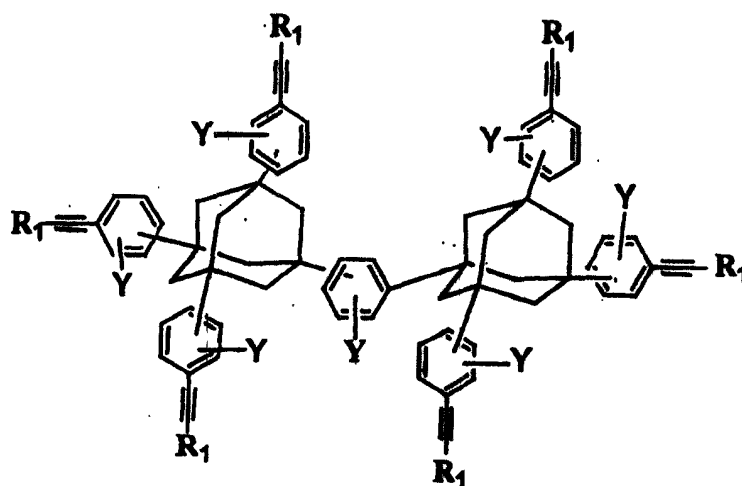
优选 C_{14} 金刚烷低聚物或聚合物结构如下式所示:



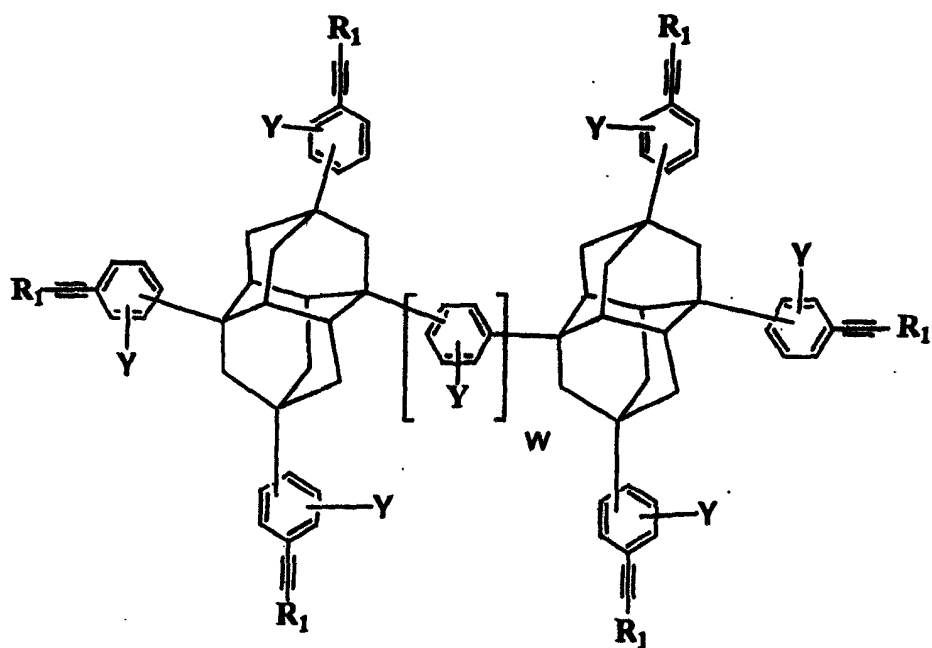
5 优选热固性组分包括上式 XA、XB、XC 或 XD 的 C_{10} 金刚烷单体和下式 XVI 的 C_{10} 金刚烷二聚体, 其中 R_1 、Y 和 w 的定义同上。



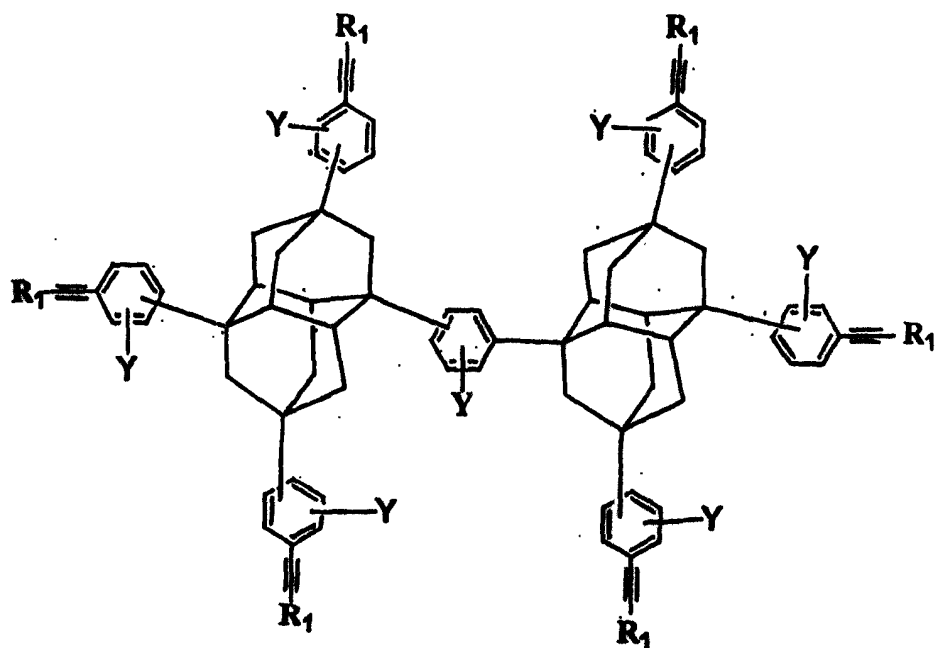
优选 C_{10} 金刚烷二聚体如下式所示:



5 优选热固性组分包括上式 XIIA、XIIB、XIIC 或 XIID 的 C_{14} 金刚烷单体和下式 XVII 的 C_{14} 金刚烷二聚体, 其中 R_1 、Y 和 w 的定义同上。

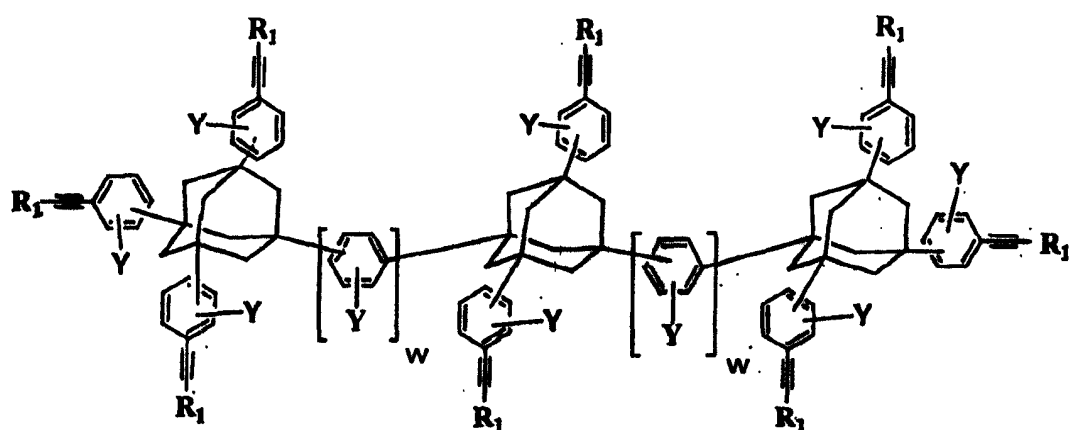


优选 C₁₄ 金刚烷二聚体如下式所示:

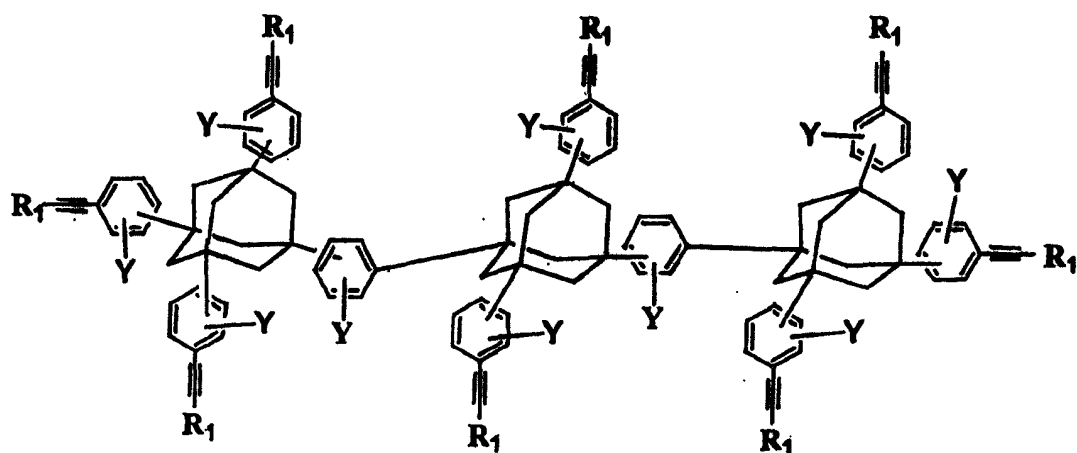


5 应理解上表 2、3 和 4 中例举的取代类型也可出现在四聚体和更高级的低聚物中。

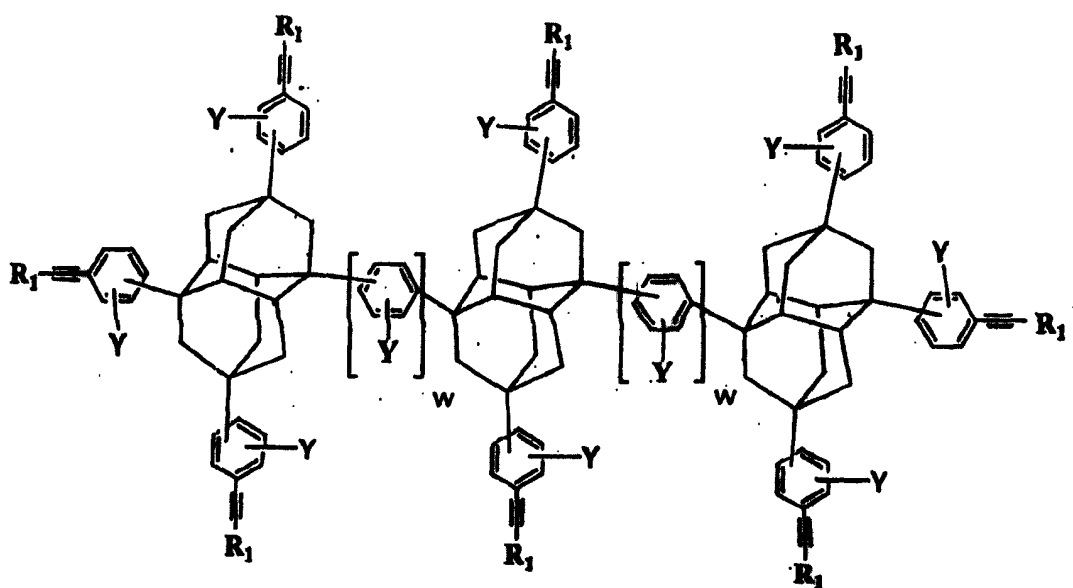
优选热固性组分包括上式 XA、XB、XC 或 XD 的 C₁₀ 金刚烷单体和下式 XVIII 的 C₁₀ 金刚烷三聚体, 其中 R₁、Y 和 w 的定义同上。



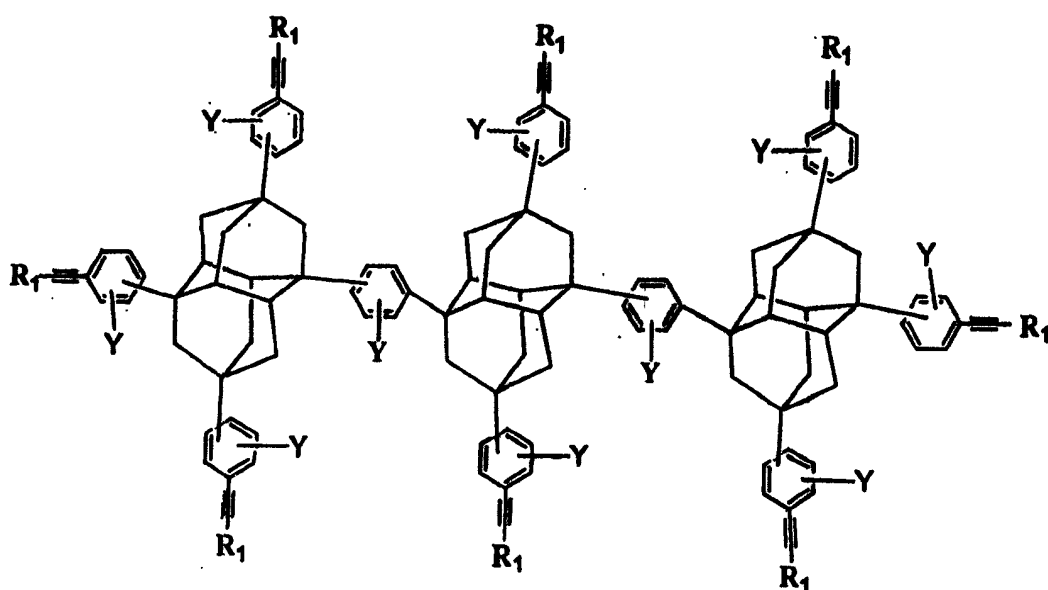
优选 C₁₀ 金刚烷三聚体如下式所示:



5 优选热固性组分包括上式 XIIA、XIIB、XIIC 或 XIID 的 C₁₄ 金刚烷单体和下式 XIX 的 C₁₄ 金刚烷三聚体。



优选 C₁₄ 金刚烷三聚体如下式所示:



5 优选热固性组分包括上式 XA、XB、XC 或 XD 的 C_{10} 金刚烷单体、上式 XVI 的 C_{10} 金刚烷二聚体和上式 XI 的至少一种 C_{10} 金刚烷低聚物或聚合物，其中 h、i 和 j 中至少一个至少是 1。优选热固性组分包括上式 XIIA、XIIB、XIIC 或 XIID 的 C_{14} 金刚烷单体、上式 XVII

10 的 C_{14} 金刚烷二聚体和上式 XIII 的至少一种 C_{14} 金刚烷低聚物或聚合物，其中 h、i 和 j 中至少一个至少是 1。优选热固性组分包括上式 XA、XB、XC 或 XD 的 C_{10} 金刚烷单体、上式 XVI 的 C_{10} 金刚烷二聚体、上式 XVIII 的 C_{10} 金刚烷三聚体和上式 XI 的至少一种 C_{10} 金刚烷低聚物或聚合物，其中 i 和 j 中至少一个至少是 1。优选热固性组分包括上式 XIIA、XIIB、XIIC 或 XIID

15 的 C_{14} 金刚烷单体、上式 XVII 的 C_{14} 金刚烷二聚体、上式 XIX 的 C_{14} 金刚烷三聚体和上式 XIII 的至少一种 C_{14} 金刚烷低聚物或聚合物，其中 i 和 j 中至少一个至少是 1。热固性组分包括式 XA 的四取代的 C_{10} 金刚烷单体或式 XIIA 的四取代的 C_{14} 金刚烷单体。优选的单体是式 XA 的 C_{10} 金刚烷单体。 C_{10} 金刚烷骨架在 1、3、5 和 7 位都有取代芳基。式 XI 的化合物是式 XA 的 C_{10} 金刚烷单体通过未取代和/或取代芳基单元连接而成的低聚物或聚合物。式 XIII 的化合物是式 XIIA 的 C_{14} 金刚烷单体通过未取代和/

或取代芳基单元连接而成的低聚物或聚合物。一般情况下，h、i和j是0-10，优选0-5，更优选0-2的所有数字。因此，最简单的C₁₀金刚烷低聚物为如上式XVI所示的二聚体(式XI中h为0、i为0和j为0)，其中两个C₁₀金刚烷骨架通过未取代或取代芳基单元连接。最简单的C₁₄金刚烷低聚物为如上式XVII所示的二聚体(式XIII中h为0、i为0和j为0)，其中两个C₁₄金刚烷骨架通过未取代或取代芳基单元连接。

在另一个实施方案中，优选本发明的热固性组分包括上式XI的至少一种C₁₀金刚烷低聚物或聚合物，其中h为0-10、i为0-10和j为0-10。优选本发明的热固性组分包括上式XIII的至少一种C₁₄金刚烷低聚物或聚合物，其中h为0-10、i为0-10和j为0-10。

优选本发明的热固性组分包括上式XI的至少一种C₁₀金刚烷低聚物或聚合物，其中h为0或1、i为0和j为0。该C₁₀金刚烷结构如上式XIV所示。

优选本发明的热固性组分包括上式XIII的至少一种C₁₄金刚烷低聚物或聚合物，其中h为0或1、i为0和j为0。该C₁₄金刚烷结构如上式XV所示。

优选本发明的热固性组分包括上式XI的至少一种C₁₀金刚烷低聚物或聚合物，其中h为0、i为0和j为0。该C₁₀金刚烷二聚体如上式XVI所示。

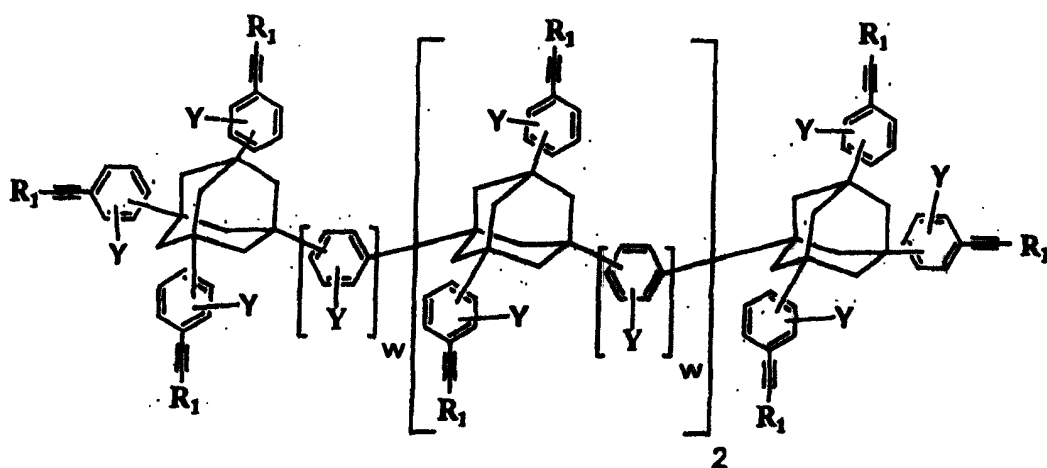
优选所述热固性组分包括上式XIII的至少一种C₁₄金刚烷低聚物或聚合物，其中h为0、i为0和j为0。该C₁₄金刚烷二聚体如上式XVII所示。

优选所述热固性组分包括上式XI的至少一种C₁₀金刚烷低聚物或聚合物，其中h为1、i为0和j为0。该C₁₀金刚烷三聚体如上式XVIII所示。

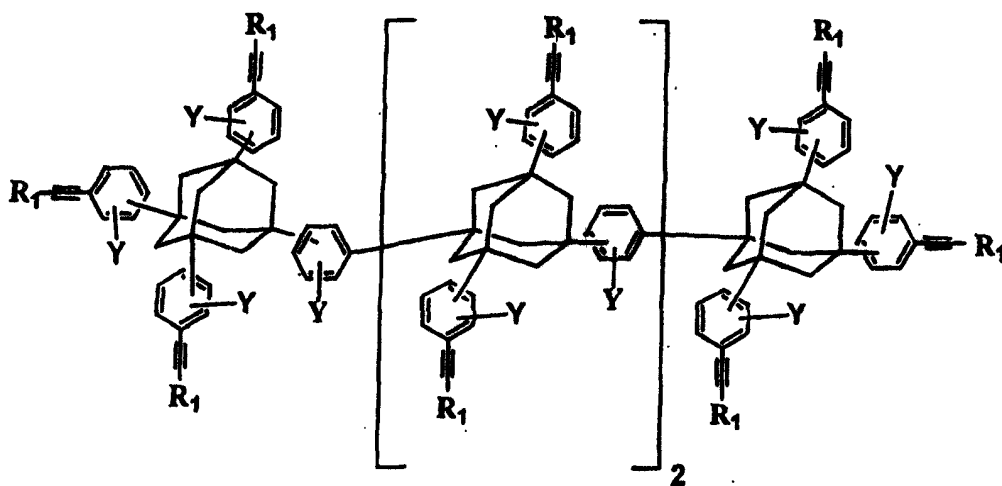
优选所述热固性组分(a)包括上式XIII的至少一种C₁₄金刚烷低聚物或聚合物，其中h为1、i为0和j为0。该C₁₄金刚烷三聚体如

上式 XIX 所示。

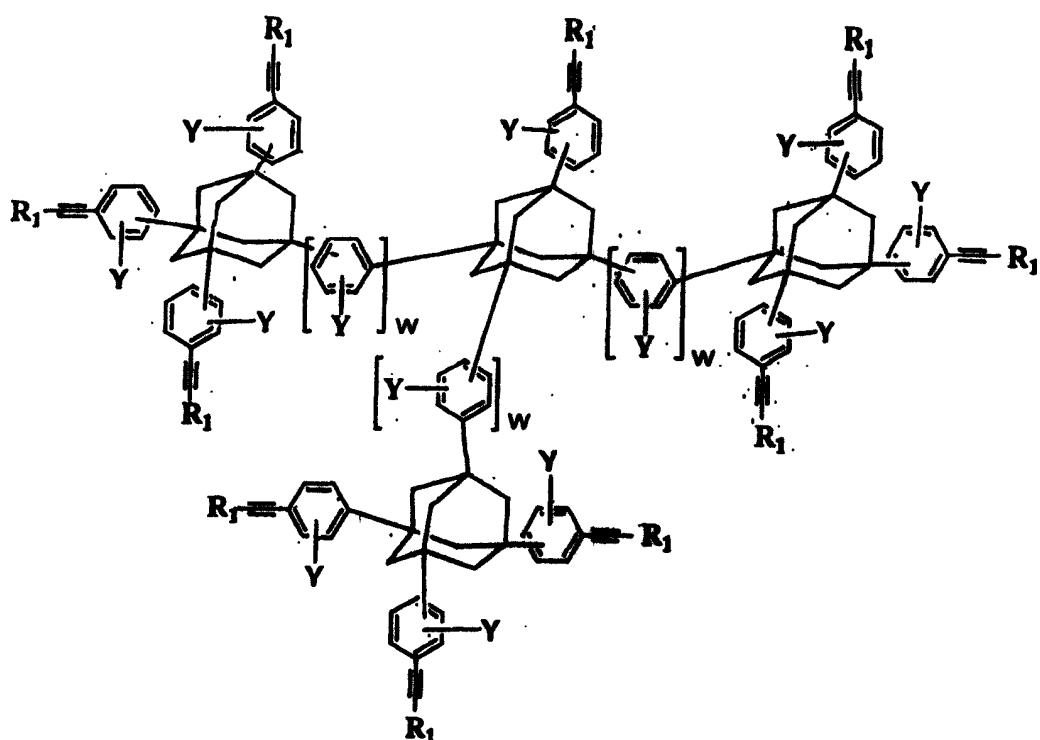
5 优选所述热固性组分包括上式 XI 的至少一种 C_{10} 金刚烷低聚物或聚合物的混合物，其中 h 为 2、 i 为 0 和 j 为 0(线形低聚物或聚合物)和 h 为 0、 i 为 1 和 j 为 0(支化低聚物或聚合物)。因此，所述组合物包括如下式 XX 所示的线形 C_{10} 金刚烷四聚体的混合物，其中 R_1 、 Y 和 w 定义同上。



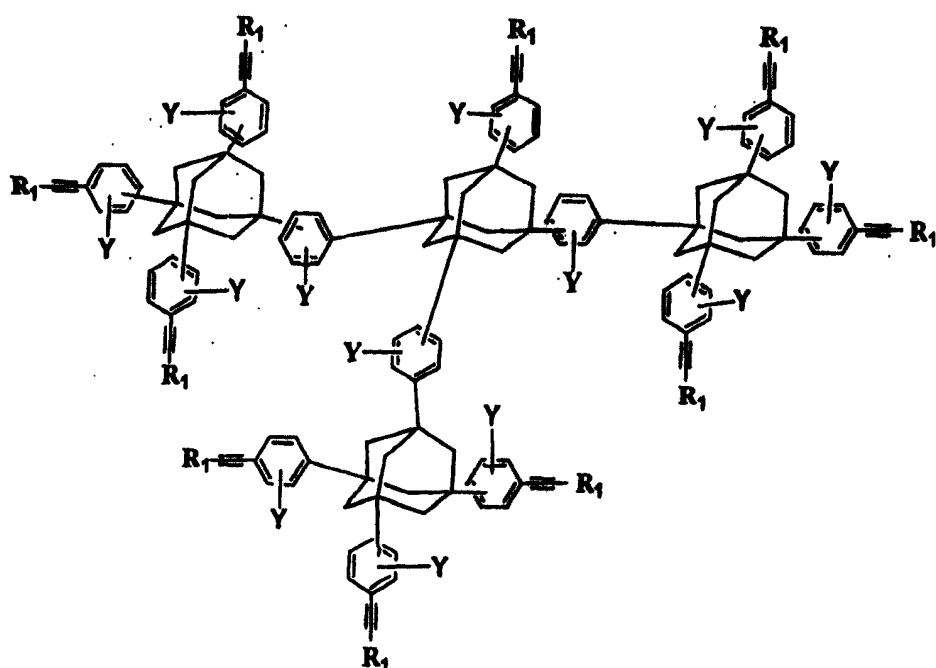
优选线形 C_{10} 金刚烷四聚体为如下式所示的可聚体：



10 和如下式 XXI 所示的 C_{10} 金刚烷支化四聚体：

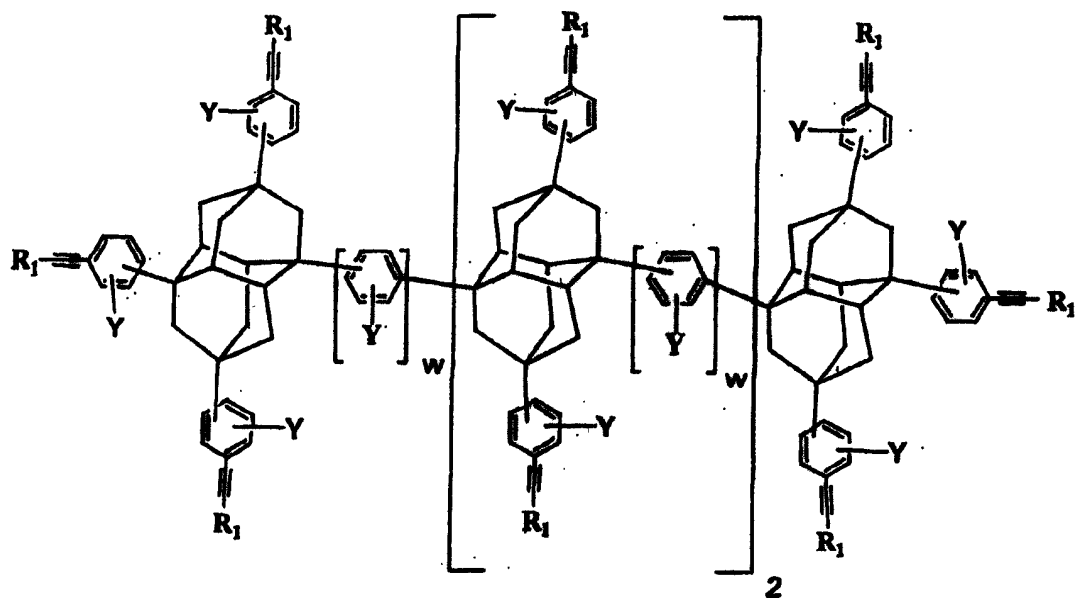


和如下式所示的优选支化的 C₁₀ 金刚烷四聚体:

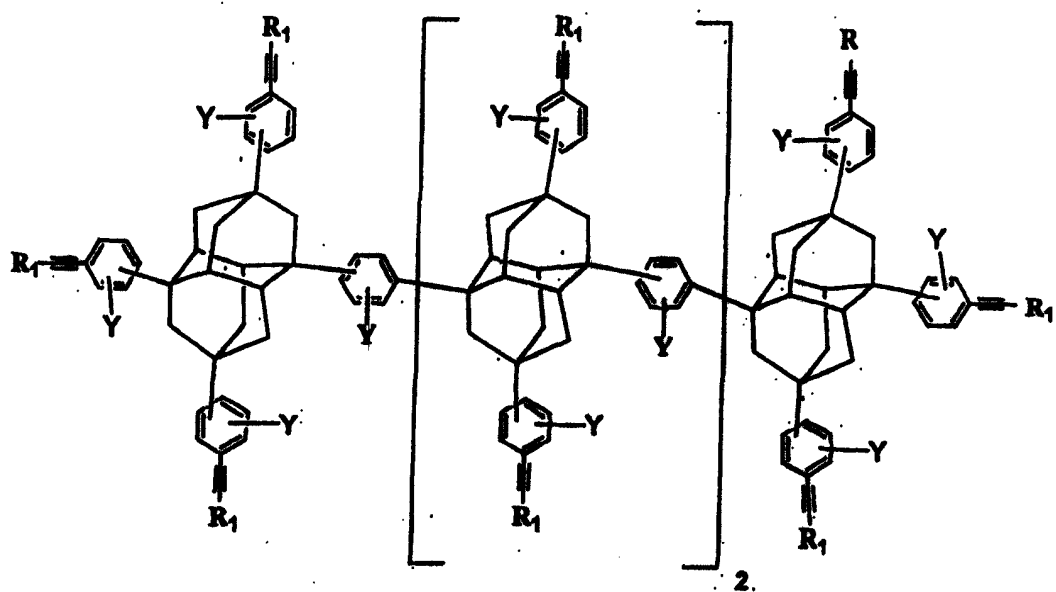


5 优选所述热固性组分包括上式 XIII 的至少一种 C₁₄ 金刚烷低聚物或聚合物, 其中 h 为 2、i 为 0 和 j 为 0(得到线形低聚物或聚合物)和 h 为 0、i 为 1 和 j 为 0(得到支化低聚物或聚合物)。因此, 本发明组合合物包括如下式 XXII 所示的 C₁₄ 金刚烷线形四聚体, 其中 R₁、Y 和

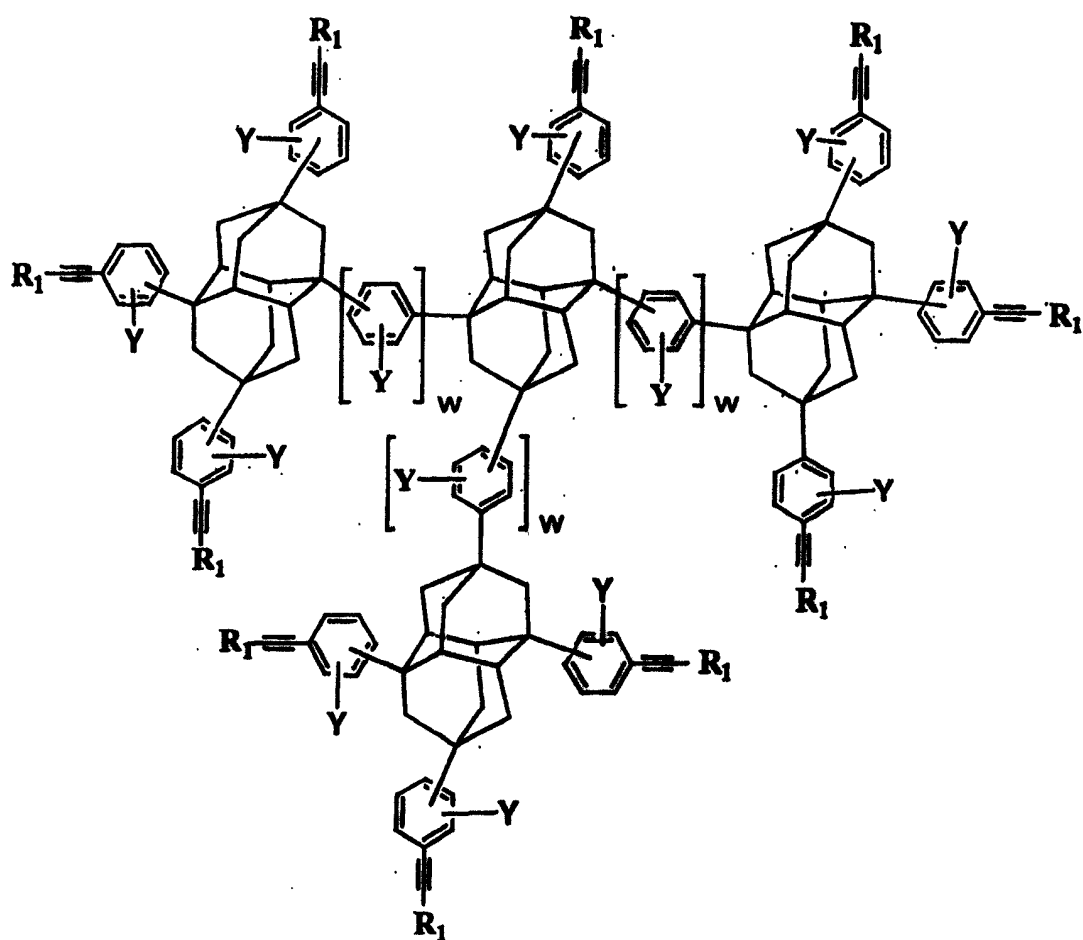
w 的定义同上。



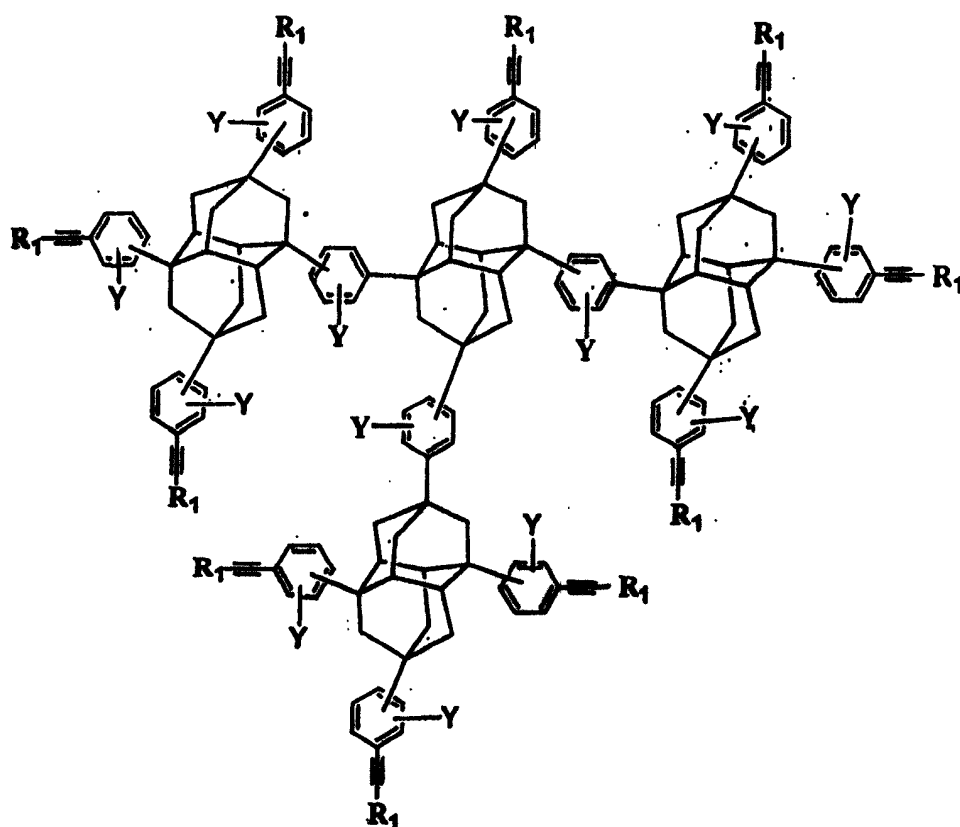
优选线形 C₁₄ 金刚烷四聚体为下式所示的 C₁₄ 金刚烷四可聚体:



5 和如下式 XXIII 所示的 C₁₄ 金刚烷支化四聚体:



和如下式所示的优选支化的 C_{14} 金刚烷四聚体:



优选热固性组分包括上式 XVI 的 C_{10} 金刚烷二聚体和上式 XVIII 的 C_{10} 金刚烷三聚体。优选热固性组分包括上式 XVII 的 C_{14} 金刚烷二聚体和上式 XIX 的 C_{14} 金刚烷三聚体。

- 5 优选热固性组分包括上式 XVI 的 C_{10} 金刚烷二聚体和上式 XI 的至少一种 C_{10} 金刚烷低聚物或聚合物，其中 h 为 0、 i 至少为 1 和 j 为 0。优选热固性组分包括上式 XVII 的 C_{14} 金刚烷二聚体和上式 XIII 的至少一种 C_{14} 金刚烷低聚物或聚合物，其中 h 为 0、 i 至少为 1 和 j 为 0 且 w 为 0 或 1。

- 10 在上述两实施方案中，对于上式 I 和 II 而言，优选 Q 基团包括芳基和被链烯基和炔基取代的芳基，更优选 Q 基团包括(苯乙炔基)苯基、双(苯乙炔基)苯基、苯乙炔基(苯乙炔基)苯基和(苯乙炔基)苯基苯基部分。优选 G_w 的芳基包括苯基、联苯基和三联苯基。更优选的 G_w 基团是苯基。

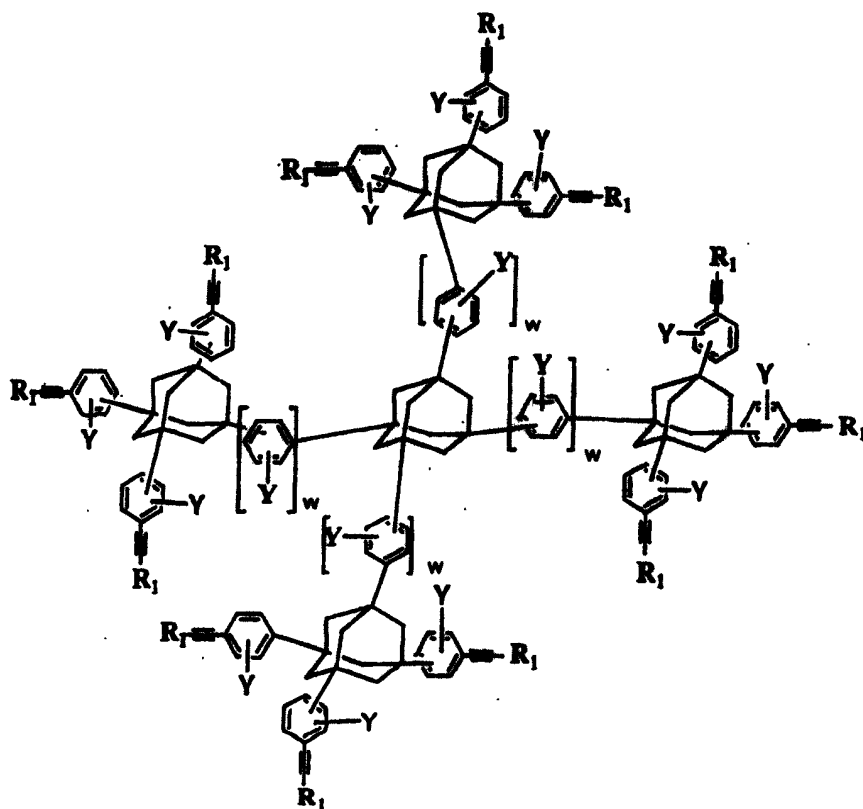
- 15 在上式 XA、XB、XC、XD、XI、XIIA、XIIB、XIIC、XIID、

XIII、XIV、XV、XVI、XVII、XVIII、XIX、XX、XXI、XXII 和 XXIII 中，连接在 $R_1 \equiv C$ -型 C_{10} 金刚烷环或 C_{14} 金刚烷环的苯环上的乙炔取代基中的每个 R_1 基相同或不同。 R_1 选自氢、卤素、烷基、芳基、取代芳基、杂芳基、芳醚、链烯基、炔基、烷氧基、羟烷基、羟基芳基、羟链烯基、羟炔基、羟基或羧基。每个 R_1 可为非支化或支化和无取代或取代，所述取代基可为非支化或支化。优选包含约 2-10 个碳原子的烷基、链烯基、炔基、烷氧基、羟烷基、羟链烯基和羟炔基和包含约 6-18 个碳原子的芳基、芳醚和羟芳基。如果 R_1 表示芳基，则优选 R_1 是苯基。优选连接在苯环上的至少两个 $R_1 C \equiv C$ 基团是两种不同的异构体。至少两种不同的异构体的实例包括间位、对位和邻位异构体。优选至少两种不同的异构体是间位和对位异构体。优选的单体 1,3,5,7-四[3'/4'-(苯乙炔基)苯基] C_{10} 金刚烷(图 1D 所示)具有 5 种异构体形式：(1)对位-，对位-，对位-，对位-；(2)对位-，对位-，对位-，间位-；(3)对位-，对位-，间位-，间位-；(4)对位-，间位-，间位-，间位-；(5)间位-，间位-，间位-，间位-。

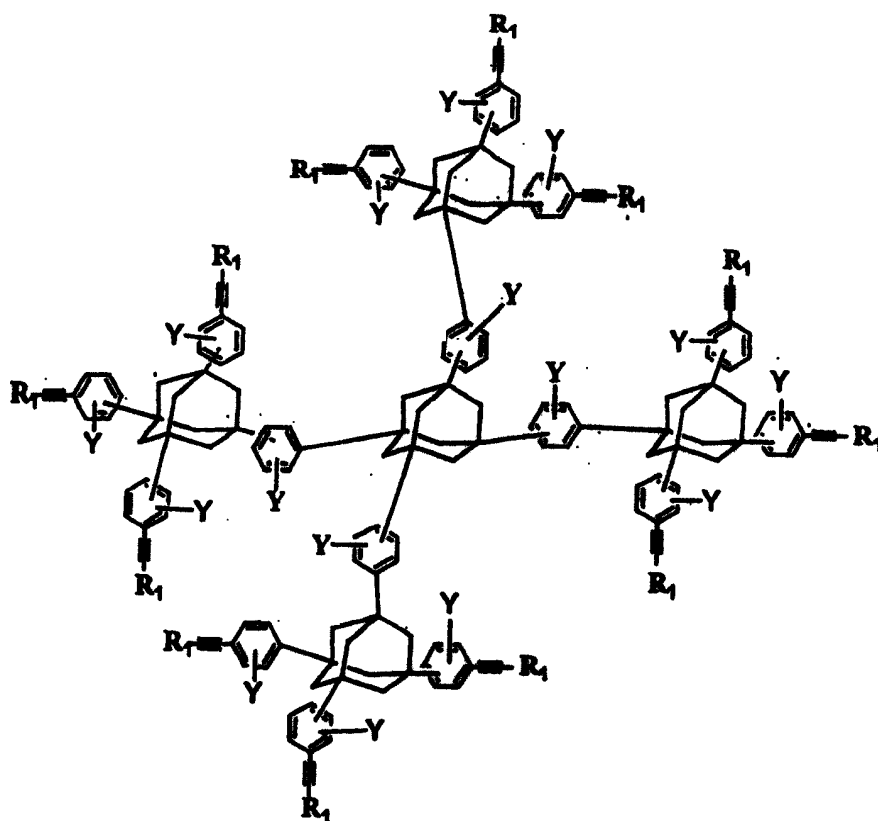
在上式 XA、XB、XC、XD、XI、XIIA、XIIB、XIIC、XIID、XIII、XIV、XV、XVI、XVII、XVIII、XIX、XX、XXI、XXII 和 XXIII 的苯环上的每个 Y 相同或不同并选自氢、烷基、芳基、取代芳基或卤素。当 Y 是芳基时，芳基的实例包括苯基或联苯基。Y 优选选自氢、苯基和联苯基，更优选为氢。优选在 C_{10} 金刚烷或 C_{14} 金刚烷的两个桥头碳原子间的至少一个苯基存在至少两种不同的异构体。至少两种不同的异构体的实例包括间位-、对位-和邻位-异构体。优选至少两种异构体是间位-和对位-异构体。最优选的二聚体 1,3/4-双{1',3',5'-三[3''/4''-(苯乙炔基)苯基] C_{10} 金刚烷-7'-基}苯(图 1F 所示)具有如下 14 种异构体。优选位于 C_{10} 金刚烷的两个桥头碳原子间的苯基以间位-和对位-异构体形式存在。对于前面两种异构体的每一种，苯基上的 $R_1 C \equiv C$ 基团存在如下 7 种异构体：(1) 对位-，对位-，对位-，对位-，对位-，对位-；(2)对位-，对位-，对位-，对位-，对位-，间位-

- ; (3) 对位-, 对位-, 对位-, 对位-, 间位-, 间位-; (4) 对位-, 对位-, 对位-, 间位-, 间位-, 间位-; (5) 对位-, 对位-, 间位-, 间位-, 间位-, 间位-; (6) 对位-, 间位-, 间位-, 间位-, 间位-, 间位-; 和(7) 间位-, 间位-, 间位-, 间位-, 间位-, 间位-。

- 5 除上式 XXI 的支化 C_{10} 金刚烷结构以外, 应理解当 h 为 0、 i 为 0 和 j 为 1 时, 上述式 XI 表示进一步支化为如下式 XXIV 所示的支链结构, 其中 R_1 、 Y 和 w 如上定义。应理解支化可超出式 XXIV 的结构, 因为式 XXIV 结构的支链 C_{10} 金刚烷单元也可进一步支化。

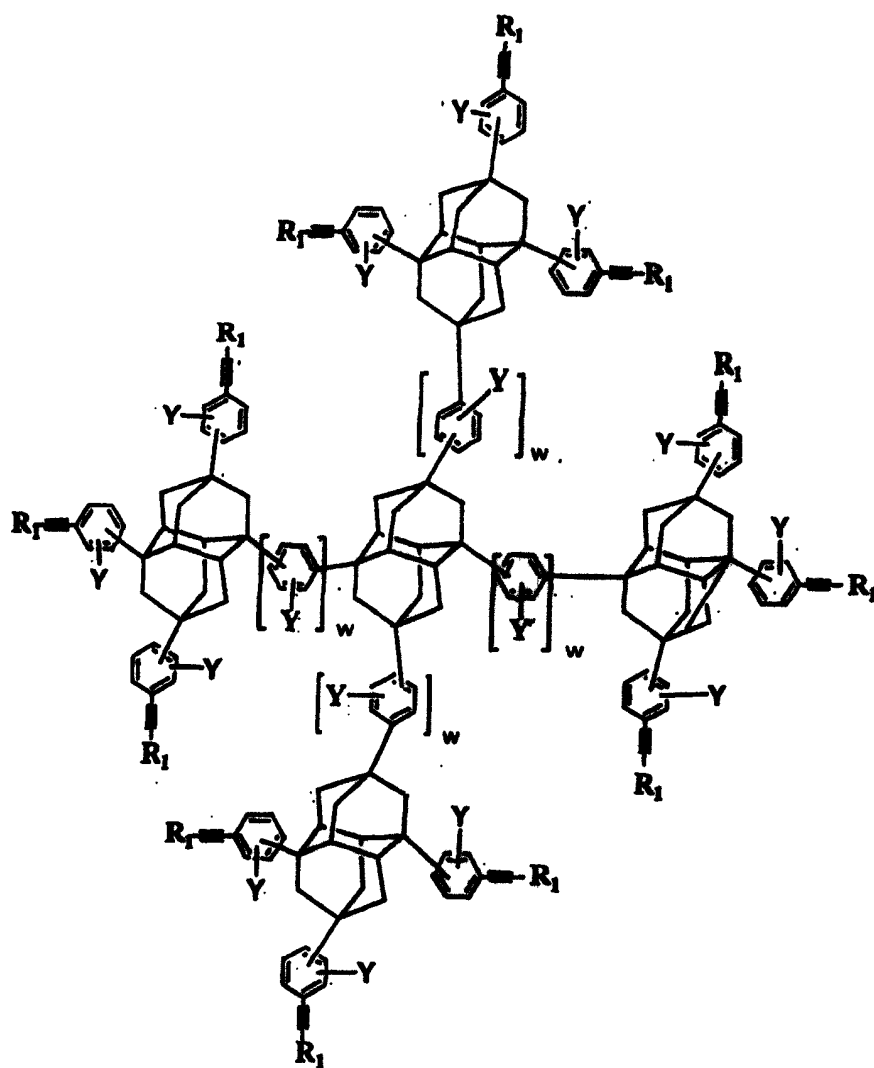


- 10 优选所述 C_{10} 金刚烷结构如下式所示:

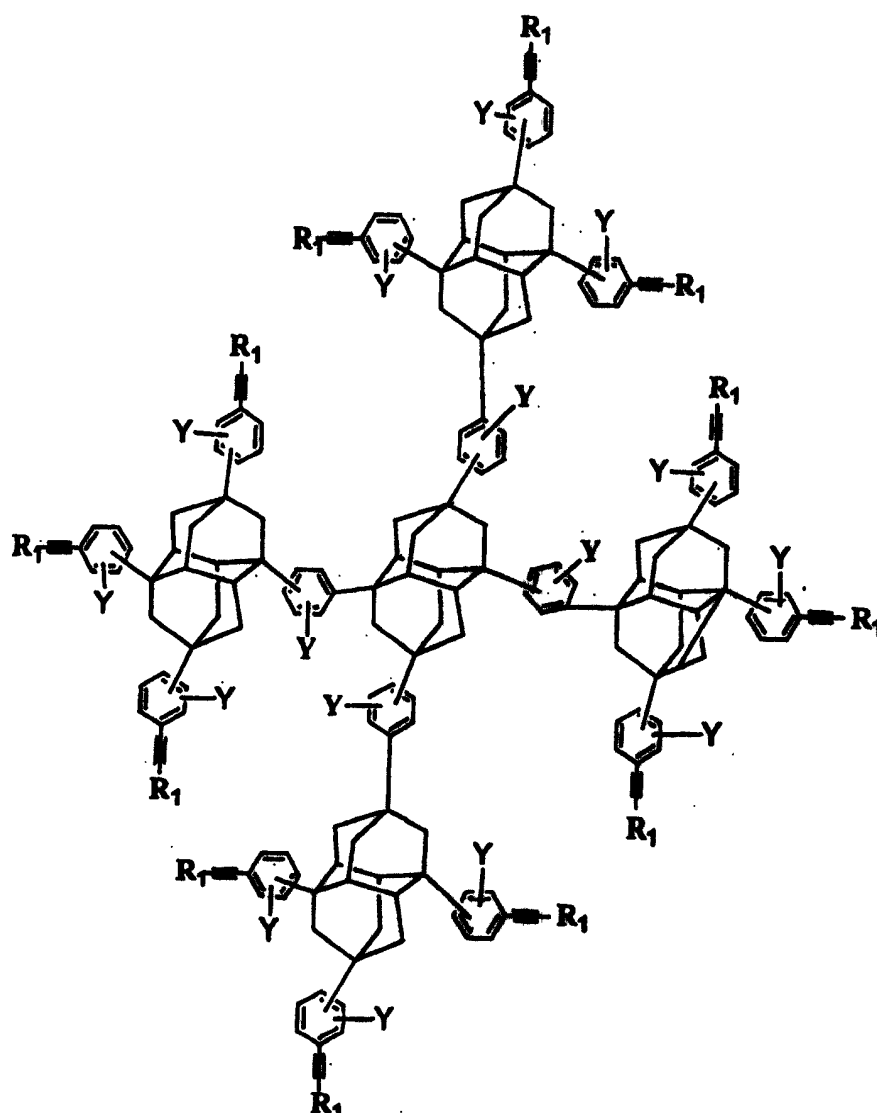


除上式 XXIII 的支化 C_{14} 金刚烷结构以外, 应理解当 h 为 0、 i 为 0 和 j 为 1 时, 上式 XIII 表示进一步支化为如下式 XXV 所示的支链结构。应理解支化可超出式 XXV 的结构, 因为式 XXV 结构的支链 C_{14} 金刚烷单元也可进一步支化。

5



优选所述 C₁₄ 金刚烷结构如下式所示:



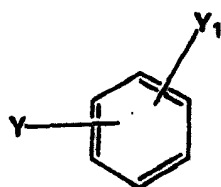
在热固性组分中，单体和低聚物或聚合物含量通过下述分析试验方法部分中的凝胶渗透色谱法技术测定。本发明组合物包括： C_{10} 金刚烷或 C_{14} 金刚烷单体，其量约为 30 至 70 面积%，更优选约 40-60 面积%并最优选约 45 至 55 面积%；和低聚物或聚合物，其量约为 70-30 面积%，更优选约 60-40 面积%，并最优选约 55-45 面积%。最优选本发明组合物包括：单体(1)，其量约为 50 面积%；和低聚物或聚合物(2)，其量约为 50 面积%。

一般情况下， C_{10} 金刚烷或 C_{14} 金刚烷单体(1)与低聚物或聚合物(2)的量的比值可通过恰当的方式确定，如在制备本发明的组合物时通过改变起始组分的摩尔比确定，通过调节反应条件确定，以及在沉

淀/分离步骤通过改变非溶剂与溶剂的比例确定。

优选制备热固性组分(a)的方法包括下述步骤。

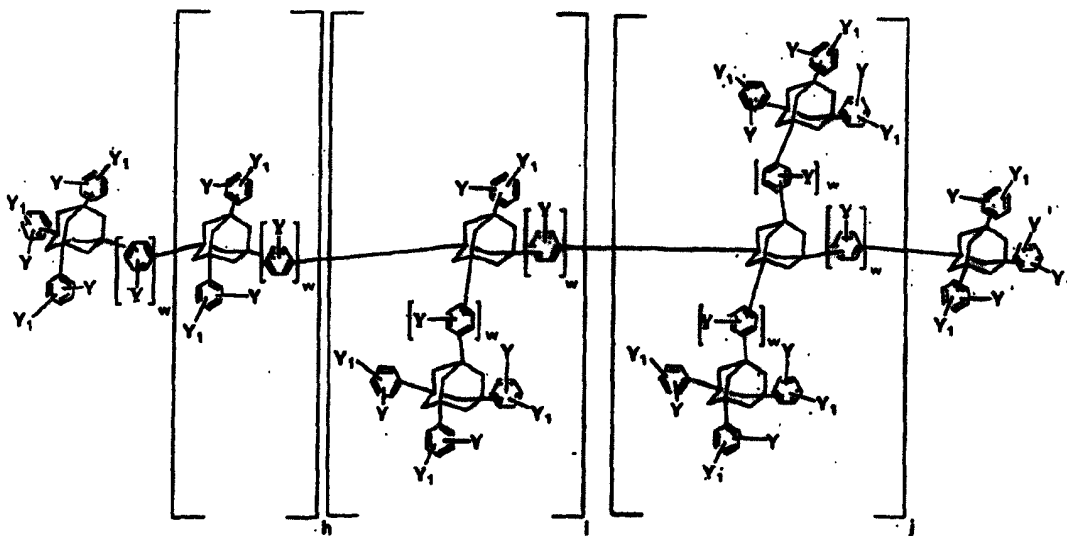
在步骤(A)中, C_{10} 金刚烷或 C_{14} 金刚烷与式 XXVI 的卤代苯化合物反应生成混合物,



5

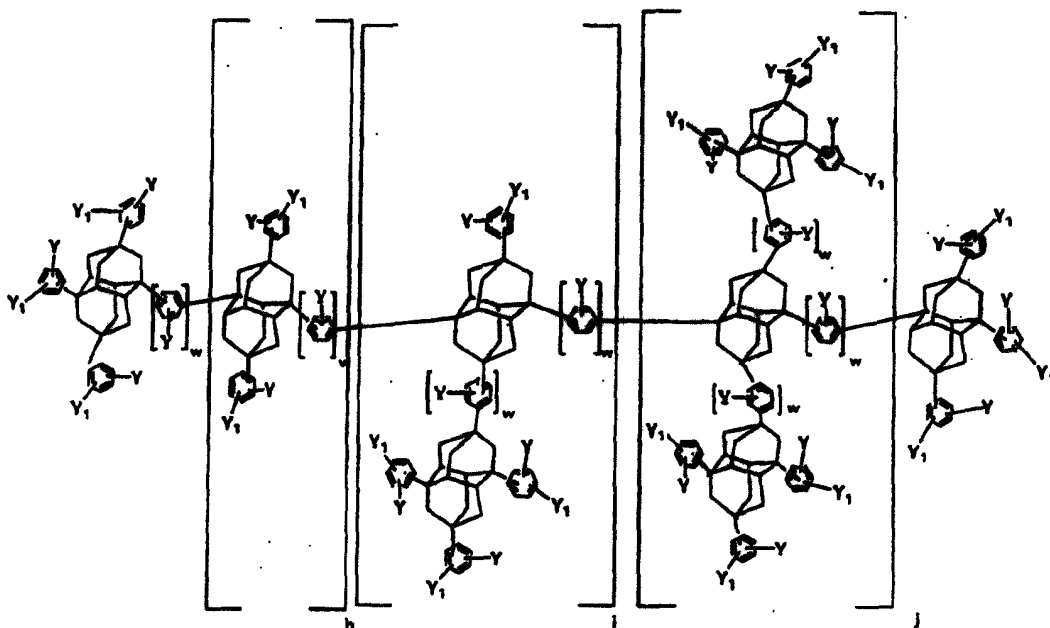
其中 Y 选自氢、烷基、芳基、取代芳基或卤素并且 Y_1 是卤素
当使用 C_{10} 金刚烷时, 所述混合物包括至少一种上式 III 的单体和至少一种上式 IV 的低聚物或聚合物, 其中 h 为 0-10、i 为 0-10、j 为 0-10 并且 w 为 0 或 1, Q 为氢或 $-C_6H_3Y_1Y$, 其中 Y_1 和 Y 如上定义。优选至少一种下式的低聚物或聚合物:

10



或当使用 C_{14} 金刚烷时, 所述混合物包括至少一种上式 V 的单体和至少一种上式 VI 的低聚物或聚合物, 其中 h 为 0-10、i 为 0-10、j 为 0-10 和 w 为 0 或 1, Q 为氢或 $-C_6H_3Y_1Y$, 其中 Y_1 和 Y 如上定义; 并优选至少一种下式的低聚物或聚合物

15



本领域技术人员应理解反应可在除上式 X 和 XVI 所显示的 C_{14} 金刚烷的桥头碳外的其它桥头碳原子上发生。

在步骤(B)中, 步骤(A)产生的混合物与式 $R_1C\equiv CH$ 的末端炔基反应。优选本发明方法形成了上式 XA 和 XI 或 XIIA 和 XIII 的组合物。

在步骤(A)中, C_{10} 金刚烷或 C_{14} 金刚烷与式 XXVI 的卤代苯化合物反应。除卤基 Y_1 和上述 Y 基团外, 卤代苯化合物还可包含其它取代基。

10 优选卤代苯化合物选自溴苯、二溴苯和碘苯。优选溴苯和/或二溴苯, 更优选溴苯。

15 C_{10} 金刚烷或 C_{14} 金刚烷与卤代苯化合物(步骤(A))的反应优选在 Lewis 酸催化剂存在下、通过 Friedel-Crafts 反应进行。虽然可使用所有常用 Lewis 酸催化剂, 但优选所用 Lewis 酸催化剂包括至少一种选自氯化铝(III)($AlCl_3$)、溴化铝(III)($AlBr_3$)和碘化铝(III)(AlI_3)的化合物。其中最优选氯化铝(III)($AlCl_3$)。尽管溴化铝(III)的 Lewis 酸酸性更强, 但一般不优选使用, 这是由于其升华温度较低, 只有 $90^\circ C$ 。因此较如氯化铝(III)来说, 溴化铝(III)更难规模化工业应用。

在更优选的方面, Friedel-Crafts 反应在第二种催化剂组分存在下完成。第二种催化剂组分优选包括至少一种化合物, 其选自含有 4-20 个碳原子的卤代叔烷烃、4-20 个碳原子的叔烷醇、4-20 个碳原子的仲和叔烯烃和卤代叔烷基芳基化合物。具体地讲, 第二种催化剂组分包括至少一种选自 2-溴-2-甲基丙烷(叔丁基溴)、2-氯-2-甲基丙烷(叔丁基氯)、2-甲基-2-丙醇(叔丁基醇)、异丁烯、2-溴丙烷和叔丁基溴苯, 最优选 2-溴-2-甲基丙烷(叔丁基溴)。总的来说, 包含 5 个或更多个碳原子的烷基的化合物较不适合, 因为在反应后期反应溶液中会生成固体成分沉淀。

最优选 Lewis 酸催化剂是氯化铝(III)(AlCl_3)和第二种催化剂组分是 2-溴-2-甲基丙烷(叔丁基溴)或叔丁基溴苯。

Friedel-Crafts 反应的优选步骤为通过将 C_{10} 金刚烷或 C_{14} 金刚烷、卤代苯化合物(如溴苯)和 Lewis 酸催化剂(如氯化铝)混合并在 30°C - 50°C , 优选 35°C - 45°C , 尤其是 40°C 下加热进行。温度低于 30°C 时, 反应不能完成, 例如将产生更高比例的三取代的 C_{10} 金刚烷形式。可理解, 原则上可使用较上述温度更高的温度(如 60°C), 但这将导致进行不需要的反应, 使步骤(A)的反应混合物中非卤化的芳族原料(如苯)的比例更高。然后将催化剂系统的第二组分如叔丁基溴加至上述反应溶液中, 通常加入持续时间为 5-10 小时, 优选 6-7 小时, 并在加入结束后, 在上述指定的温度范围下将反应混合物充分混匀, 通常进一步混合 5-10 小时, 优选 7 小时。

令人惊讶的是, 除四苯代化合物单体如 1,3,5,7-四(3'/4'-溴苯) C_{10} 金刚烷以外, 在步骤(A)后得到的混合物中还发现其低聚物或聚合物。完全没有预料到式 III 的 C_{10} 金刚烷单体与式 IV 的 C_{10} 金刚烷低聚物或聚合物的量比或式 V 的 C_{14} 金刚烷单体与式 VI 的 C_{14} 金刚烷低聚物或聚合物的量比可通过使用的 C_{10} 金刚烷或 C_{14} 金刚烷、卤代苯化合物(如溴苯)和第二种催化剂组分(如叔丁基溴)的量控制。优选步骤(A)的反应混合物中 C_{10} 金刚烷或 C_{14} 金刚烷: 卤代苯化合物: 第二种催化剂

组分的摩尔比为 1:(5-15):(2-10), 更优选 1:(8-12):(4-8)。

在具有式 XA、XB、XC、XD、XI、XIIA、XIIB、XIIC、XIID、XIII、XIV、XV、XVI、XVII、XVIII、XIX、XX、XXI、XXII、XXIII、XXIV 和 XXV 的化合物中, 卤取代基 Y_1 的位置不受限定。优选混合物包括间位-和对位-异构体, 这样与所有均为对位-异构体不同, 而可有利地带来提高的溶解性和优良的膜特性。在步骤(A)的反应混合物中, 除单体和低聚物或聚合物外, 也会有起始组分和副产物如非全苯代的 C_{10} 金刚烷。

步骤(A)产生的混合物可任选通过本领域技术人员已知的方法进行后处理。例如, 为得到具高比例的式 III、IV、V 和 VI 化合物而可用于进一步反应的产物, 可能必须自混合物中除去没有反应的卤代苯化合物, 如溴苯。与卤代苯化合物如溴苯可混溶、并适用于式 III、IV、V 和 VI 的化合物的沉淀的任何溶剂或溶剂混合物可用于这些产物的分离。优选通过如滴加将步骤(A)产生的混合物加入非极性溶剂或溶剂混合物中, 优选使用具有 7-20 个碳原子的脂族烃或其混合物, 尤其是至少一种选自以下的组分: 庚烷馏分(沸程: 93-99℃)、辛烷馏分(沸程: 98-110℃)和目前可购自 Honeywell International Inc.、商品名为 Spezial Benzin 80-110℃(沸程为 80-110℃的石油醚)的烷烃混合物。最优选 Spezial Benzin 80-110℃(沸程为 80-110℃的石油醚)。优选有机混合物与非极性溶剂的重量比例约为 1:2 至 1:20, 更优选约 1:5 至 1:13, 最优选约 1:7 至 1:11。或者, 在步骤(A)后所产生的混合物的后处理中可使用极性溶剂或溶剂混合物(如甲醇或乙醇), 但较不优选使用, 因为沉淀出的产物混合物为橡胶态组合物。

我们发现, 如果上述步骤(A)的混合物在某些溶剂中发生沉淀, 在步骤(A)中产生的单体与反应混合物中的二聚体、三聚体和低聚物的最高比例会发生显著的变化。该发现将很好地促使本领域技术人员调整工艺条件以获得单体与二聚体、三聚体和低聚物的目标比例。为降低该比例, 优选使用单体和低聚物或聚合物在其中具有不同的

溶解性的溶剂。

优选实现这种单体与二聚体和三聚体的比例变化的溶剂包括 Spezial Benzin 80-110°C(沸程为 80-110°C 的石油醚)、ligroine(沸程为 90-110°C)和庚烷(沸点 98°C)。更优选溶剂是 Spezial Benzin。特别是, 为实现单体:(二聚体+三聚体+低聚物)约为 3:1 至约为 1:1 的变化, 将步骤(A)的混合物自 Spezial Benzin 沉淀出来, 或为获得单体:(二聚体+三聚体+低聚物)约为 3:1 至约为 1.7-2.0:1.0 的变化, 将步骤(A)的反应混合物自 ligroine 和庚烷中沉淀出来。我们知道沉淀时峰分布的这些明显变化可由沉淀滤液中的单体损失解释: 2/3 损失在 Spezial Benzin 中和 $\geq 1/3$ 损失在 ligroine 和庚烷中, 这对应于 50 和 25-33% 的单体收率损失。为使单体:(二聚体+三聚体+低聚物)为 3:1 的比例保持不变, 将步骤(A)的反应混合物在甲醇中沉淀出来, 这样没有观察到发生收率损失。这通过滤液中的收率损失测定和滤液的 GPC 分析进一步证实。

同 Ortiz 描述的合成方法一样, 根据本发明方法中步骤(A)的优选方面完成的 Friedel-Crafts 反应直接以与卤代苯化合物耦合的 C_{10} 金刚烷为原料。与 Reichert 等人的例如 1,3,5,7-四(3'/4'-溴苯) C_{10} 金刚烷的现有的合成方法相比, 本发明方法特别有优势, 这是因为本发明方法不需要首先制备四溴代 C_{10} 金刚烷, 从而简化了反应步骤。同时形成了较少不符合需要的苯。

本领域技术人员知道, 除通过使 C_{10} 金刚烷直接与卤代苯化合物(如在 Friedel-Crafts 反应的帮助下)反应外, 也可通过多步合成向上式 III、IV、V 和 VI 化合物引入卤基 Y_1 , 例如通过使 C_{10} 金刚烷与苯基化合物(即不含卤基 Y_1)耦合, 然后如通过与 $W(Y_1)_2$ (如 Br_2)的加成反应引入 Y_1 基。但是这种方法不优选。

在优选方法的步骤(B)中, 步骤(A)后得到的混合物(任选经过后处理)与式 $R_1C\equiv CH$ (R_1 的定义同前)的末端炔基反应。

式 $R_1C\equiv CH$ 中, R_1 与先前描述的式 XA、XB、XC、XD 和 XI

的 C_{10} 金刚烷产物和式 XIIA, XIIB, XIIC 或 XIID 和 XIII 的 C_{14} 金刚烷产物中的 R_1 相同。相应地, 最优选使用乙炔基苯(苯乙炔)用作步骤(B)的反应的末端炔基。

在步骤(B)中, 为将末端炔基与位于 C_{10} 金刚烷系统的卤代苯基偶合, 适合此目的的如下所述的所有常规方法均可使用:

Diederich, F., 和 Stang, P. J., (编辑) "Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions", Wiley-VCH 1998 和 March, J., "Advanced Organic Chemistry", 第四版, John Wiley & Sons 1992 年, 717/718 页。

当苯基上的 Y 与上式 XI 或上式 XIII 中的两个笼形结构桥头碳连接时, Y 可与苯乙炔反应生成末端炔基。

在本发明的优选方面, 步骤(A)后得到的混合物(任选经过后处理)与末端炔的反应在用于所谓的 Sonogashira 偶合(参见 Sonogashira; Tohda; Hagihara; Tetrahedron Lett. 1975 年, 4467 页)的催化剂系统存在下完成。更优选使用的催化剂系统在任何情况下均包括至少一种具有式 $[Ar_3P]_2PdX_2$ (其中 Ar=芳基和 X=卤素)的钯-三芳基膦络合物、卤化铜(如 CuI)、碱(如三烷基胺)、三芳基膦和助溶剂。根据本发明, 这种优选的催化剂系统可由均等的所述组分组成。优选助溶剂包括至少一种选自甲苯、二甲苯、氯苯、N,N-二甲基甲酰胺和 1-甲基-2-吡咯烷酮(N-甲基-吡咯烷酮(NMP))的组分。最优选包括以下组分的催化剂系统: 二氯化双-(三苯基膦)合钯(II)(即 $[Ph_3P]_2PdCl_2$)、三苯基膦(即 $[Ph_3P]$)、碘化亚铜(I)、三乙胺和甲苯(作为助溶剂)。

步骤(A)(和任选的后处理)得到的混合物与末端炔的反应的优选方法为: 首先使混合物与碱(如三乙胺)和助溶剂(如甲苯)混合并将混合物在室温下搅拌若干分钟; 然后加入钯-三苯基膦络合物(如 $Pd(PPh_3)_2Cl_2$)、三苯基膦(PPh_3)和卤化铜(如碘化亚铜(I)); 将该混合物在 50 °C-90 °C(更优选 80 °C-85 °C)下加热; 接着在指定温度范围内、在 1-20 小时(更优选 3 小时)内加入末端炔; 加入结束后, 将混合物在 75 °C-85 °C(更优选 80 °C)下加热至少 5-20 小时(更优选 12 小时); 然后将溶剂

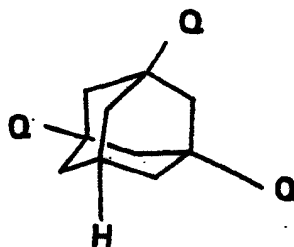
加入至反应溶液中并减压蒸馏；优选过滤后，将反应溶液冷却至 20℃-30℃(更优选 25℃)；最后，将步骤(B)的反应混合物通过本领域技术人员熟知的常规方法处理，具体是除去微量金属(如钯)。

5 如果步骤(B)混合物在某些溶剂中发生沉淀，则上述步骤(B)产生的反应混合物中的单体与其二聚体和三聚体和低聚物的最高比例将发生变化。

令人惊讶的是，发现在直接从 C₁₀ 金刚烷开始的反应步骤中，可通过使用 C₁₀ 金刚烷、卤代苯化合物和第二种催化剂组分(如叔丁基溴)的比率来控制步骤(A)反应产物中的低聚物含量或聚合物含量。同样，通过这样使用比率可成功地控制步骤(A)的反应混合物中苯的含量。由于苯具有毒性，这在工业化规模合成中将非常重要。低聚物或聚合物的含量使得它们的二次化学性能(secondary chemistry)与单体(如 1,3,5,7-四-(3'/4'-溴苯基)C₁₀ 金刚烷)的相同，即所述低聚物和聚合物与单体一样容易与步骤(B)的末端炔反应。

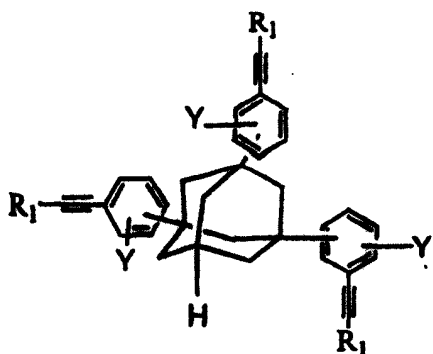
15 在一个实施方案中，将所述热固性组分与成孔剂混合。热固性组分的用量为约 50 至 90%重量，而成孔剂的用量为约 10 至 50%重量。热固性组分和成孔剂可以或可不相互反应。优选随后加入增粘剂。

20 优选在另一实施方案中，本发明包括一种组合物，所述组合物包括成孔剂和含至少两种不同的式 XXVII 的异构体的混合物，

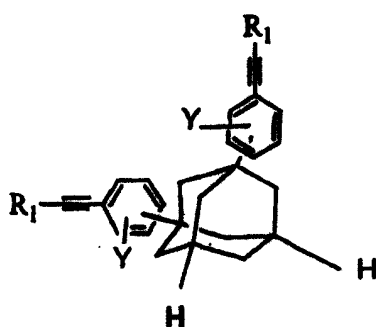


其中 Q 的定义同前。优选混合物包括至少两种不同的式 XXVIII、式 XXIX、式 XXX 的异构体：

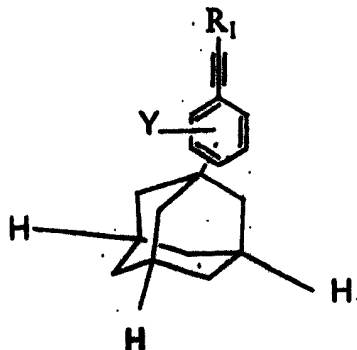
式 XXVII



式 XXIX



式 XXX

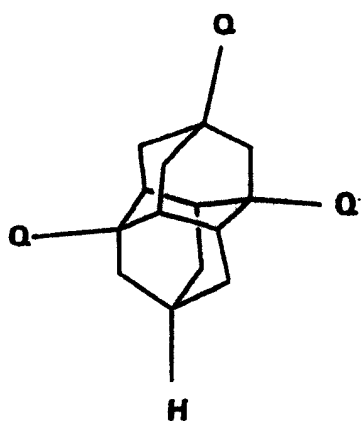


5

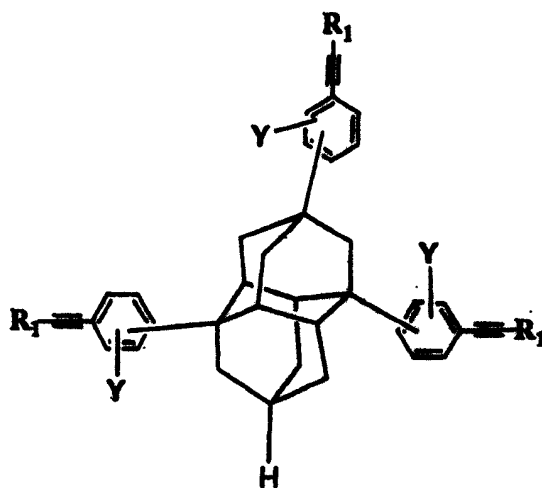
其中每个 Y 相同或不同并选自氢、烷基、芳基、取代芳基或卤素和每个 R_1 相同或不同并选自氢、卤素、烷基、芳基、取代芳基、杂芳基、芳醚、链烯基、炔基、烷氧基、羟烷基、羟芳基、羟链烯基、羟炔基、羟基或羧基。

10

优选混合物包括至少两种不同的式 XXXI 的异构体

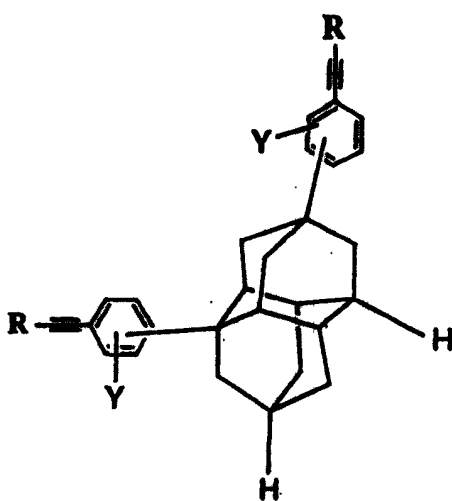


其中, 每个 Q 的定义同前。优选混合物包括至少两种不同的式 XXXII、式 XXXIII、式 XXXIV 的异构体,
式 XXXII

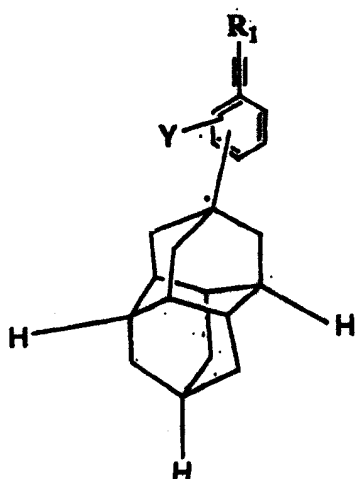


5

式 XXXIII



式 XXXIV



其中 Y 和 R_1 的定义同前。

增粘剂:

5 本文中使用的术语“增粘剂”是指加至热固性组分中，与单独热固性组分相比，能提高其与基体的粘合力的任何组分。

本文中使用的术语“至少具有双官能团的化合物”是指至少具有两个官能团并能如下方式相互作用、反应或成键的任何化合物。官能团可以多种方式反应，包括进行加成反应、亲核和亲电取代或消除、自由基反应等。其它反应还可包括非共价键形成，如形成范德华力、静电键、离子键和氢键。

10

在一个实施方案中，将所述增粘剂和成孔剂混合。基于包含增粘剂、成孔剂和热固性化合物的组合物计算，增粘剂的用量为约 3 至 18%重量，成孔剂的用量为约 10 至 50%重量。热固性组分和成孔剂可以或可不相互反应。优选随后加入热固性组分，加入量为约 32 至 87%重量。

15

我们发现增粘剂有利地提高了成孔剂和热固性组分的相容性。虽然不希望受理论限制，但我们相信增粘剂起乳化剂的作用，因而形成了均相体系。

20 增粘剂在我们共同转让的、于 2002 年 1 月 15 日提交的待审批专利申请 60/350187 和于 2002 年 5 月 30 日提交的 10/160773 中公开，

该申请的内容通过引用其整体而结合到本文中。

在增粘剂中，优选第一官能团和第二官能团中的至少一种选自含硅基团、含氮基团、含碳氧键基团、羟基和含碳碳双键基团。优选含硅基团选自 Si-H、Si-O 和 Si-N；含氮基团选自如 C-NH₂ 或其他仲胺、叔胺、亚胺、酰胺和酰亚胺；含碳氧键基团选自=CO(羰基)如酮和醛、酯、-COOH、1-5 个碳原子的烷氧基、醚、缩水甘油醚和环氧化物；羟基，如酚羟基；含碳碳双键基团选自烯丙基和乙烯基。对于半导体应用，更优选的官能团包括含硅基团、含碳氧键基团、羟基和乙烯基。

10 优选的具有含硅基团的增粘剂的实例为式 XXXVI 的硅烷：

(R₂)_k(R₃)_lSi(R₄)_m(R₅)_n，其中 R₂、R₃、R₄ 和 R₅ 各自独立代表氢、羟基、不饱和或饱和烷基、取代或未取代烷基，其中取代基为氨基或环氧化物、饱和或不饱和烷氧基、不饱和或饱和羧基或芳基；R₂、R₃、R₄ 和 R₅ 中至少两个表示氢、羟基、饱和或不饱和烷氧基、不饱和烷基或不饱和羧基；和 k+l+m+n ≤ 4。实例包括乙烯基硅烷如

15 H₂C=CHSi(CH₃)₂H 和 H₂C=CHSi(R₆)₃，其中 R₆ 为 CH₃O、C₂H₅O、AcO、H₂C=CH 或 H₂C=C(CH₃)O-或乙烯基苯甲基硅烷；式 H₂C=CHCH₂-Si(OC₂H₅)₃ 和 H₂C=CHCH₂-Si(H)(OCH₃)₂ 的烯丙基硅烷；环氧丙氧丙基硅烷，如(3-环氧丙氧丙基)甲基二乙氧基硅烷和(3-环氧丙氧丙基)三甲氧基硅烷；式 H₂C=(CH₃)COO(CH₂)₃-Si(OR₇)₃ 的甲基丙烯酰氧基丙基硅烷，其中 R₇ 为烷基，优选甲基或乙基；氨基丙基硅烷衍生物，包括 H₂N(CH₂)₃Si(OCH₂CH₃)₃、H₂N(CH₂)₃Si(OH)₃ 或 H₂N(CH₂)₃OC(CH₃)₂CH=CHSi(OCH₃)₃。上述硅烷可购自 Gelest。

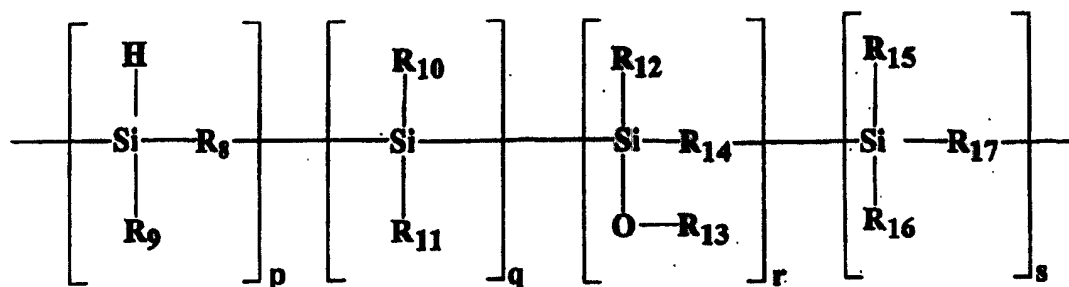
25 优选的具有含碳氧键基团的增粘剂的实例为缩水甘油醚，包括但不限于购自 TriQuest 的 1,1,1-三-(羟苯基)乙烷三-缩水甘油醚。

优选具有含碳氧键基团的增粘剂实例为具有至少一个羧基的不饱和羧酸酯。实例包括三官能的甲基丙烯酸酯、三官能的丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯和甲基丙烯酸缩

水甘油酯。上述产品均可购自 Sartomer。

5 优选的具有乙烯基的增粘剂的实例为乙烯基环状吡啶低聚物或聚合物，其中所述环状基团为吡啶、芳族化合物或杂芳族化合物。有效的实例包括但不限于可购自 Reilly 的 2-乙烯基吡啶和 4-乙烯基吡啶；乙烯基芳族化合物；和乙烯基杂芳族化合物，包括但不限于乙烯基喹啉、乙烯基吡啶、乙烯基咪唑和乙烯基噁唑。

10 优选的含硅基团的增粘剂的实例为于 1999 年 12 月 23 日提交的、我们共同转让的待审批美国专利申请系列 09/471299 中公开的聚碳硅烷，该专利申请的内容通过引用其整体而结合到本文中。聚碳硅烷如式 XXXVIX 所示：



15 其中 R_8 、 R_{14} 和 R_{17} 各自表示取代或未取代的亚烷基、亚环烷基、1,2-亚乙烯基、亚烯丙基或亚芳基； R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{15} 和 R_{16} 各自独立表示氢或包括烷基、亚烷基、乙烯基、环烷基、烯丙基或芳基的有机基团，这些基团可为支链或直链； R_{13} 表示有机硅、甲硅烷基、甲硅烷氧基或有机基团；和 p 、 q 、 r 和 s 满足条件 $[4 \leq p+q+r+s \leq 100,000]$ ， q 、 r 和 s 可全部或分别为 0。有机基团最多可包括 18 个碳原子，但一般包括约 1-10 个碳原子。可用的烷基包括 $-\text{CH}_2-$ 和 $-(\text{CH}_2)_t-$ ，其中 $t > 1$ 。

20 优选本发明的聚碳硅烷包括聚二氢碳硅烷，其中 R_8 为取代或未取代的亚烷基或苯基， R_9 为氢原子并且在聚碳硅烷链上没有附属基团；也就是说， q 、 r 和 s 全为 0。另一优选的聚碳硅烷基团为其中式 XXXVII 的 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{15} 和 R_{16} 基团为具有 2-10 个碳原子的取代或未取代链烯基的那些基团。链烯基可以为乙烯基、丙烯基、

烯丙基、丁烯基或其他最多具有 10 个碳原子的不饱和的有机骨架基团。链烯基在性质上可以是二烯基并包括作为其他烷基或不饱和有机聚合物骨架上的侧链或取代基的不饱和链烯基。这些优选的聚碳硅烷的实例包括二氢或链烯基取代的聚碳硅烷如聚二氢碳硅烷、聚烯丙基氢碳硅烷以及聚二氢碳硅烷和聚烯丙基氢碳硅烷的无规共聚物。

在更优选的聚碳硅烷中，式 XXXVII 的 R_9 基团为氢原子、 R_8 为亚甲基和附属基团 q 、 r 和 s 为 0。其他优选的本发明的聚碳硅烷化合物为式 XXXVII 的聚碳硅烷，其中 R_9 和 R_{15} 为氢， R_8 和 R_{17} 为亚甲基， R_{16} 为链烯基和附属基团 q 和 r 为 0。聚碳硅烷可通过现有技术已知的方法制备或由聚碳硅烷组合物生产商提供。最优选的聚碳硅烷中，式 XXXVII 的 R_9 基团为氢原子； R_8 为 $-CH_2-$ ； q 、 r 和 s 为 0 和 p 为 5-25。这些最优选的聚碳硅烷可得自 Starfire Systems, Inc.. 这些最优选的聚碳硅烷的具体实例如下表：

聚碳硅烷	重均 分子量(Mw)	多分散性	峰位分子量 (Mp)
1	400-1,400	2-2.5	330-500
2	330	1.14	320
3 (10%烯丙基)	10,000-14,000	10.4-16	1160
4 (75%烯丙基)	2,400	3.7	410

由式 XXXVII 可见，当 $r > 0$ 时，用于本发明的聚碳硅烷可包括甲硅烷氧基形式的氧化基团。因此，当 $r > 0$ 时， R_{13} 表示有机硅、甲硅烷基、甲硅烷氧基或有机基团。可以理解聚碳硅烷($r > 0$)的氧化形式作用非常有效并且很好的落于本发明的范围内。同样明显的是， r 可独立于 p 、 q 和 s 而为 0，条件仅为在式 XXXVII 的聚碳硅烷中的 p 、 q 、 r 和 s 基团必须满足 $[4 < p+q+r+s < 100,000]$ ，且 q 和 r 可同时或分别为 0。

聚碳硅烷可通过使用常规聚合方法，由通过商业途径从许多生产商买到的原料制备。作为合成聚碳硅烷的一个实例，所用原料可如下制得：以常用的有机硅烷化合物或聚硅烷为原料，通过在惰性气氛中加热聚硅烷与聚硼硅氧烷的混合物从而产生相应的聚合物、
5 通过在惰性气氛中加热聚硅烷与低分子量的碳硅烷混合物从而产生相应的聚合物或通过在惰性气氛中并在催化剂(如聚硼二苯基硅氧烷)存在下加热聚硅烷与低分子量的碳硅烷混合物从而产生相应的聚合物。聚碳硅烷也可通过在美国专利第 5,153,295 号中报道的 Grignard 反应进行合成，该专利内容通过引用而结合到本文中。

10 优选的具有羟基的增粘剂的实例是酚醛树脂或式 XXXVIII 的低聚物： $-\text{[R}_{18}\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})(\text{R}_{19})]_u-$ ，其中 R_{18} 为取代或未取代亚烷基、亚环烷基、乙烯基、烯丙基或芳基； R_{19} 为烷基、亚烷基、1,2-亚乙烯基、亚环烷基、亚烯丙基或芳基；和 $u=3-100$ 。有用的烷基实例包括 $-\text{CH}_2-$ 和 $d-(\text{CH}_2)_v-$ ，其中 $v>1$ 。一种特别有用的分子量为 1500 的酚醛树脂
15 低聚物可购自 Schenectady International Inc.。

优选本发明增粘剂的加入量较低，以本发明的热固性组合物(a)的重量计算，其有效量为约 0.5%至 20%，通常优选其加入量最多占所述组合物重量的约 5.0%。

20 通过将增粘剂与热固性组分(a)混合并将组合物置于热或高能环境中，产生的组合物具有优异的粘合特性，从而确保了整个聚合物与任何接触的涂层表面的亲和性。本发明增粘剂也减少了条痕、改善了粘性和膜均匀性。通过目测检验也证实的确减少了条痕。

本发明组合物也可包括另外的组分，如另外的增粘剂、防沫剂、去垢剂、阻燃剂、颜料、增塑剂、稳定剂和表面活性剂。

25

成孔剂

在本文中使用的术语“孔”包括在材料中的空穴和小室以及任何其它具有在材料中被气体占据的空间的术语。合适的气体包括较

纯的气体及其混合物。在孔中通常分布的是主要为氮气和氧气混合物的空气，但也可为纯的气体，如氮气、氦气、氩气、二氧化碳或一氧化碳。孔通常为球状，但也可为或还包括柱状、层状、盘状、具有其它形状的空穴或前述各种形状的组合，这些孔可开放或密闭。

5 本文中使用的术语“成孔剂”是指可经辐射、热、化学或水份分解、降解、解聚，或其它方式分裂分解的材料，包括固体、液体或气体材料。已分解的成孔剂可从部分或完全交联的基体中除去或可经挥发或扩散排出，从而在随后基本上完全固化的基体中产生孔，并由此降低了基体的介电常数。成孔剂包括消耗性聚合物。可使用超临界材料如二氧化碳来除去成孔剂及分解成孔剂片断。对于热分解型成孔剂来说，优选分解温度低于与其混合的介电材料的玻璃化转变温度(Tg)但高于与其混合的介电材料固化温度的物质。因此，介电材料和成孔剂为不同材料。优选本发明的新成孔剂的降解或分解温度为约 350℃或以上。优选已降解或分解的成孔剂在高于与其混合的材料

10 的固化温度并低于所述材料的 Tg 的温度下挥发。优选所述已降解或分解的成孔剂在约 280℃或以上的温度下挥发。

15

虽然国际专利公开 WO 00/31183 指出可将成孔剂加入至热固性苯并环丁烯、聚亚芳基或热固性全氟乙烯单体中以提高它们的多孔性，并由此降低树脂的介电常数，但该公开指出一种成孔剂在某种基体体系中能够很好地起作用并不意味着就能在另一种基体体系中起作用。

20

在本发明可使用包含至少两个稠合芳环的成孔剂，其中所述稠合芳环上各自具有至少一个烷基取代基且在相邻芳环上的至少两个烷基取代基间存在键。优选的成孔剂包括未官能化的聚萘均聚物、官能化的聚萘均聚物、下述聚萘共聚物、聚(2-乙烯基萘)和乙烯基萘，以及它们的共混物。其它可用的成孔剂包括 C₁₀ 金刚烷、C₁₄ 金刚烷、富勒烯和聚降冰片烯。这些成孔剂可彼此混合使用或其它成孔剂材料(如聚己内酯、聚苯乙烯和聚酯)混合使用。有用的共混物包括未

25

官能化的聚萘均聚物和聚己内酯。更优选的成孔剂为未官能化的聚萘均聚物、官能化的聚萘均聚物、聚萘共聚物和聚降冰片烯。有用的聚萘均聚物的重均分子量可优选为约 300 至 20,000、更优选约 300 至 10,000 并最优选约 1000 至约 7,000。聚萘均聚物可使用如下引发剂，由萘聚合得到：2,2'-偶氮二异丁腈(AIBN)、偶氮二甲酸二叔丁酯、偶氮二甲酸二异丙酯、偶氮二甲酸二乙酯、偶氮二甲酸二苄酯、偶氮二甲酸二苯酯、1,1'-偶氮二(环己烷甲腈)、过氧化苯甲酰(BPO)、叔丁基过氧化物以及三氯化硼·乙醚。所述聚萘均聚物的链末端可具有官能端基，如三键或双键；或用双键或三键醇如烯丙醇、丙炔醇、丁炔醇、丁烯醇或甲基丙烯酸羟乙酯猝灭的阳离子聚合得到。

欧洲专利公开 315453 指出二氧化硅和某些金属氧化物可与碳反应，得到挥发性的低氧化物和气态碳氧化物，以形成孔。该专利公开还指出碳的来源包括任何合适的有机聚合物，包括聚萘。但是，该公开没有指出或建议可用于非金属材料或降低基体的介电常数的成孔剂。

有用的聚萘共聚物可为线形聚合物、星形聚合物或超支化(hyperbranched)聚合物。共聚单体可具有庞大的侧基，从而导致共聚物的构象类似于聚萘均聚物的构象；或可具有不庞大的侧基，从而导致共聚物的构象与聚萘均聚物的构象不相似。具有庞大侧基的共聚单体包括新戊酸乙烯基酯、丙烯酸叔丁酯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、叔丁基苯乙烯、2-乙烯基萘、5-乙烯基-2-降冰片烯、乙烯基环己烷、乙烯基环戊烷、9-乙烯基蒽、4-乙烯基联苯、四苯基丁二烯、1,2-二苯乙烯、叔丁基 1,2-二苯乙烯和茚；优选新戊酸乙烯基酯。氢化聚碳硅烷可用作另一共聚单体或与蒽和至少一种前述共聚单体的共聚物组分。有用氢化聚碳硅烷的一实例具有 10-75%烯丙基。具不庞大侧基的共聚单体包括乙酸乙烯酯；丙烯酸甲酯；甲基丙烯酸甲酯和乙烯基醚，优选乙酸乙烯酯。

优选所述共聚单体的用量占所述共聚物的约 5 至 50%摩尔。这

些共聚物可使用引发剂，通过自由基聚合制得。可用的引发剂优选包括 2,2'-偶氮二异丁腈(AIBN)、偶氮二甲酸二叔丁酯、偶氮二甲酸二异丙酯、偶氮二甲酸二乙酯、偶氮二甲酸二苄酯、偶氮二甲酸二苯酯、1,1'-偶氮二(环己烷甲腈)、过氧化苯甲酰(BPO)、叔丁基过氧化物，更优选 AIBN。共聚物还可使用如三氟化硼·乙醚为引发剂，通过阳离子聚合制得。优选共聚物的分子量为约 500 至 15,000。

10 萘和共聚单体形成的共聚物的热性能在下面表 5 中给出。在表 5 中，BA 表示丙烯酸丁酯，VP 表示新戊酸乙烯基酯，VA 表示乙酸乙烯酯，AIBN 表示 2,2'-偶氮二异丁腈，BF₃ 表示三氟化硼·乙醚，DBADC 表示偶氮二甲酸二叔丁酯，W1 表示从室温升高至 250℃时的失重，W2 表示在 250℃下 10 分钟的失重，W3 表示从 250℃升高至 400℃时的失重，W4 表示在 400℃下 1 小时的失重，W5 表示总的失重。

表 5

共聚单体	共聚物	引发剂	共聚单体%	引发剂 %	溶剂	温度 (°C)	时间 (小时)	W1	W2	W3	W4	W5	Mn	Mw
BA	1	AIBN	11	1	二甲苯	70	24	14.63	1.02	33.14	30.44	79.23	4797	10552
BA	2	AIBN	20	1	二甲苯	70	24	1.47	0.98	37.92	35.55	75.92	4343	8103
BA	3	AIBN	30	1	二甲苯	70	24	13.41	1.6	36.48	27.55	79.04	4638	7826
BA	4	AIBN	50	1	二甲苯	70	24	10.01	2.96	46.92	26.51	86.40	3504	5489
BA	5	BF3	10	3	二甲苯	5	2	11.93	0.58	40.06	29.33	81.90	1502	2421
VP	6	AIBN	10	1	二甲苯	70	24	16.22	0.41	37.8	34.72	89.15	5442	10007
VP	7	AIBN	16	1	THF	60	12	5.32	0.66	46.55	29.59	82.12	1598	2422
VP	8	AIBN	25	1	二甲苯	70	24	4.15	0.37	24.98	47.4	76.90	2657	8621
VP	9	AIBN	30	1	二甲苯	70	24	14.7	0.69	33.27	39.54	88.20	5342	9303
VP	10	AIBN	40	1	二甲苯	70	24	6.34	0.26	33.69	39.38	76.67	4612	7782
VP	11	AIBN	50	1	二甲苯	70	24	14.12	0.32	29.01	37.86	81.31	4037	6405
VP	12	BF3	10	1	二甲苯	5	2	0.84	0	55.51	39.38	95.73	2078	3229
VP	13	BF3	10	3	二甲苯	5	2	2.26	0.06	47.44	28.93	78.69	1786	2821
VP	14	BF3	25	1	二甲苯	5	2	0.17	0	36.99	41.17	78.33	2381	3549
VP	15	BF3	25	3	二甲苯	5	2	1.33	0.03	35.28	41.08	77.72	2108	3267
VP	16	BF3	40	1	二甲苯	5	2	0.23	0.04	36.46	42.17	78.90	2659	3692
VP	17	BF3	40	3	二甲苯	5	2	0.28	0.01	40.23	38.98	79.50	2270	3376
VA	18	AIBN	20	2	二甲苯	70	24	16.93	1.346	38.42	21.43	78.13	3404	7193
VA	19	AIBN	40	2	二甲苯	70	24	15.45	1.631	31.28	31.64	80.00	3109	6141

可将已知的成孔剂如线形聚合物、星形聚合物、交联的聚合物纳米微球、嵌段共聚物和超支化聚合物与上述式 I 或 II 的新型热固性组分一起使用。合适的线形聚合物有聚醚, 如聚环氧乙烷和聚环氧丙烷; 聚丙烯酸酯, 如聚甲基丙烯酸甲酯; 脂族聚碳酸酯, 如聚碳酸丙二醇酯和聚碳酸乙二醇酯; 聚酯; 聚砜; 聚苯乙烯, 包括选自卤代苯乙烯和羟基取代的苯乙烯的单体; 聚(α -甲基苯乙烯)、聚交酯和其它乙烯基聚合物。有用的聚酯成孔剂包括聚己内酯; 聚对苯二甲酸乙二醇酯; 聚(氧己二酰氧基-1,4-亚苯基); 聚(氧对苯二甲酰氧基-1,4-亚苯基); 聚(氧己二酰氧基-1,6-亚己基); 聚碳酸酯, 如分子量为约 500 至 2500 的聚(碳酸乙二醇酯)二醇; 和聚醚, 如分子量为约 300 至 6,500 的双酚 A-表氯醇共聚物。适当交联的不溶性纳米微球(按照纳米乳液技术制备)适合包括聚苯乙烯或聚甲基丙烯酸甲酯。合适的嵌段共聚物有苯乙烯- α -甲基苯乙烯共聚物、苯乙烯-环氧乙烷共聚物、聚醚内酯、聚酯碳酸酯和聚内酯交酯。合适的超支化聚合物有超支化聚酯, 如超支化的聚己内酯, 和聚醚, 如聚环氧乙烷和聚环氧丙烷。另一种有用的成孔剂为乙二醇-聚己内酯、有用的聚合物嵌段包括聚乙烯基吡啶、超支化聚乙烯基芳族化合物、聚丙烯腈、聚硅氧烷、聚己内酰胺、聚氨酯、聚二烯(如聚丁二烯和聚异戊二烯)、聚氯乙烯、聚缩醛和胺封端的氧化烯。其它有用的热塑性材料包括聚异戊二烯、聚四氢呋喃和聚乙基噁唑啉。

成孔:

本文所用术语“降解”是指共价键的断裂。这种键的断裂可通过异裂和均裂等多种方式发生。键的断裂不必完全, 即不必所有可断裂的键均发生断裂。此外, 键的断裂中一些键可比其它键断裂得快。例如酯键通常较酰胺键不稳定, 因此可以较快的速度断裂。根据降解部分的化学组成, 键的断裂还会造成产生的片断彼此不同。

在热降解成孔剂的成孔过程中, 将热能施加于含成孔剂的材料

上, 以将成孔剂基本降解或分解成其原始组分或单体。在此处使用的术语“基本降解”优选是指至少 80%重量的成孔剂降解或分解。对于上式 I 和 II 的优选的热固性组分来说, Tg 为约 400℃至 450℃, 本发明的降解或分解温度为约 350℃或以上的成孔剂对这种热固性组分特别有用。对于优选的聚萘基均聚物或共聚物成孔剂来说, 我们通过使用如热解吸质谱等分析技术发现成孔剂降解、分解或解聚为萘单体和共聚单体的原始组分。

还施加热能以将所述基本降解或分解的成孔剂从热固性组分基体中挥发出来。优选对于降解和挥发步骤使用相同的热能。随着挥发的降解成孔剂的量增加, 得到的热固性组分的孔隙率提高。上式 I 和 II 的优选的热固性组分的 Tg 为约 400℃至 450℃, 因此, 本发明的基本降解的成孔剂的挥发温度为约 280℃或更高, 这对于所述热固性组分将非常有用。

优选用于交联热固性组分的固化温度还将成孔剂基本降解并将其从热固性基体挥发出来。典型的固化温度和条件在下面用途部分中描述。

所得孔可均匀或无规分散在整个基体中。优选所述孔均匀分散在整个基体中。

或者, 还可使用其中至少部分除去成孔剂而不会有损热固性组分的其它方法或条件。优选基本除去成孔剂。一般的除去方法包括但不限于暴露于辐射, 例如但不限于电磁辐射, 如紫外、X 射线、激光或红外辐射; 机械能, 如超声波或物理压力; 或粒子辐射, 如 γ 射线、 α 粒子、中子束或电子束。

用途:

本文中使用的术语“层”包括薄膜和涂层。

本文中使用的术语“低介电常数聚合物”是指介电常数约为 3.0 或更低的有机、有机金属或无机聚合物。通常制得的低介电材料为

厚度 100 至 25,000 埃的薄层, 但可用作厚薄膜、块体、柱体、球体等等。

本发明的热固性组分、增粘剂和成孔剂的组合物可用于降低材料的介电常数。优选所述介电材料的介电常数 k 小于或等于约 3.0, 更优选约 1.9 至 3.0。所述介电材料的玻璃化转变温度优选至少为约 350℃。

本发明的热固性组分、增粘剂和成孔剂的组合物的层可通过如喷涂、辊涂、浸涂、旋涂、流涂或浇铸等溶液技术形成, 微电子领域中优选使用旋涂。优选将本发明组合物溶于溶剂中。用于本发明组合物的这些溶液的合适溶剂包括在一定的温度下挥发的任何适当纯的有机、有机金属或无机分子或它们的混合物。合适的溶剂包括非质子溶剂: 例如环酮如环戊酮、环己酮、环庚酮和环辛酮; 环酰胺如 N-烷基吡咯烷酮, 其中烷基具有 1-4 个碳原子; 和 N-环己基吡咯烷酮以及它们的混合物。可使用多种其它有机溶剂, 只要它们有助于增粘剂的溶解并同时能有效控制所得溶液(用作涂层溶液)的粘性即可。可使用各种方便的措施如搅拌和/或加热来辅助溶解。其他合适的溶剂包括丁酮、甲基异丁基酮、二丁醚、环二甲基聚硅氧烷、丁内酯、 γ -丁内酯、2-庚酮、3-乙氧基丙酸乙酯、聚乙二醇[二]甲醚、丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA)和苯甲醚, 和烃类溶剂如 1,3,5-三甲苯、二甲苯、甲苯和苯。优选的溶剂是环己酮。层厚度一般约为 0.1-15 微米。应用在微电子领域的介电夹层的层厚度一般低于 2 微米。

本发明组合物可用于电子设备, 更具体地用作与单独的集成电路(“IC”)块相伴内连中的夹层电介质。集成电路块表面一般具有多层本发明组合物的层和多层金属导体。在同一层或同一水平集成电路的分散的金属导体之间或导体区域中也可包括本发明组合物的区域。

在将本发明聚合物应用到各种 IC 中时, 本发明组合物的溶液通过常规的湿涂方法(例如旋涂)涂覆到半导体晶片上, 其它众所周知的

涂覆技术，如喷涂、流涂或浸涂也可用于具体实例中。例如，将本发明组合物的环己酮溶液旋涂到在其上装配有导电元件的基体上，然后将经涂覆的基体进行热处理。遵循严格的清洁操作规程(clean-handling protocol)以防止任何具有非金属衬里的常规装置中产生的痕量金属污染，本发明组合物的示例性制剂在环境条件下将本发明组合物溶于环己酮溶剂中制备。所得的溶液优选包括占总溶液重量约70-98%重量的热固性组分、约2-30%重量的增粘剂、约5-25%重量的成孔剂以及约75-95%重量的溶剂。

本发明的用途举例如下。将本发明组合物在平面或局部表面或基体上形成层的应用可通过任何常规装置实现，优选所述装置为旋涂涂布器，因为所用组合物具有适合这种涂布器的可控粘度。挥发溶剂可通过任何适当的方法，例如在旋涂中采用简单的空气干燥，也可采用暴露在周围环境中或在电热板中加热至350℃来挥发溶剂。基体上至少有一层本发明的热固性组分、增粘剂和成孔剂的优选组合物层。

本文中考虑使用的基体可包括任何基本上符合需用的固体原料。具体地讲，符合需用的基体层包括薄膜、玻璃、陶瓷、塑料、金属或带涂层的金属或复合材料。在优选的实施方案中，基体包括：硅或砷化物模具或晶片表面；包装表面，如镀铜、银、镍或金的导线架；铜表面，如线路板或包装连接线、通孔壁或硬化剂界面（“铜”包括裸铜及其氧化物）；聚合物基包装或板界面，如聚酰亚胺基弯曲包装、铅或其他金属合金焊接球表面、玻璃和聚合物。有用的基体包括硅、氮化硅、氧化硅、碳氧化硅、二氧化硅、碳化硅、氮氧化硅、一氮化钛、一氮化钽、氮化钨、铝、铜、钽、有机硅氧烷、有机硅玻璃和氟化硅玻璃。在其他实施方案中，基体包括在包装和线路板工业，如硅、铜、玻璃和聚合物工业中的普通材料。本发明组合物也可用作微型芯片、多片组件、层压线路板或印刷插线板的介电基体材料。本发明组合物形成的线路板表面上已经安装有用于各

种电导体线路的分布图。线路板可包括各种增强材料，如不导电的编织纤维或玻璃棉。这些线路板可为单面也可为双面。

5 本发明组合物制备的层具有低介电常数、高热稳定性、高机械强度和对电子基体表面的优良粘性。因为增粘剂的分子分散分布，因此，已证明这些层对所有附着表面(包括下层基体、覆盖层或掩盖层，如 SiO_2 和 Si_3N_4 覆盖层)都具有优异的粘合性。这些层的应用不再需要使用至少一种底漆涂层以使所述膜粘附于基体和/或覆盖表面上的额外加工步骤。

10 在将本发明组合物施用于电子地形基片之后，使涂层结构在从约 50°C 至最高约 450°C 的增加温度范围内进行烘烤和固化热处理，以使涂料聚合。固化温度为至少约 300°C ，因为低温无法完成反应。一般情况下优选固化在约 375°C 至约 425°C 的温度下进行。固化可在通用的固化室(如电炉、电热板等)内进行，并通常在固化室内的惰性(非氧化)气氛(氮气)中进行。除了电炉或电热板固化之外，如已共同
15 转让的专利公开 PCT/US96/08678 和美国专利 6,042,994、6,080,526、6,177,143 和 6,235,353(通过引用以上文献的全部并入本文)中所述，本发明组合物也可通过暴露于紫外线照射、微波辐射或电子束辐射进行固化。在实施本发明时，可采用任何非氧化或还原气氛(如氩气、氦气、氩气和氮气等加工气体)，只要这些气氛能有效固化本发明的
20 增粘剂改性的热固性组分以获得低 k 的介电层。

推测本发明的低介电常数组合物的加工方法将产生热固性组分、增粘剂和成孔剂的均匀溶液，但不受这种推测的限制。所述优选的硅烷增粘剂在低介电常数组合物中将有利地发挥多种功能。例如，本发明组合物的加工使得优选的聚碳硅烷增粘剂同时与成孔剂和
25 热固性组分的不饱和结构相互作用。相信所述优选的聚碳硅烷增粘剂的硅烷部分与成孔剂和热固性组分相互作用。推测所述聚碳硅烷起表面活性剂或乳化剂的作用，将成孔剂均匀分散在所述低介电组合物的热固性组分中。这对于得到能产生均匀膜(或层，其中均匀

分散了非常小尺寸的孔)的组合物来说相当重要。所述聚碳硅烷的硅烷部分同时还与基体的表面反应,由此生成了用于主要热固性单体前体的化学键合的粘合界面,其中亚甲硅烷基/甲硅烷基遍布整个组合物,作为接合源固定并稳固任何化学键连接的界面表面。所述不同组分间的相互作用以及硅烷部分的反应也可在层形成之前的配制和处理期间发生。如同已经指出的,硅烷官能团与成孔剂及热固性组分在整个组合物中的分散使得得到的层具有均匀的多孔性。硅烷官能团的分散还导致活性基团以及所述层对下层基体表面以及覆盖层表面结构(如表层或掩蔽层)的优异粘合性。在本发明中发现的材料的重要之处在于发现优选的式 XXXVII 聚碳硅烷增粘剂在聚碳硅烷骨架结构上具有活泼氢取代的硅。聚碳硅烷的该特征使得其可:(1)与成孔剂均匀混合,形成均匀组合物;(2)与热固性组分反应;(3)将成孔剂在热固性组分中均匀混合及分散,得到均匀的组合物,从而得到具有均匀分散的小孔的最终多孔性层;和(4)产生具有提高的粘性的聚碳硅烷-改性的热固性组合物。

如前所述,本发明的增粘剂改性的热固性组分(a)涂层可作为夹层和被其它涂层所覆盖,所述的其它涂层如其它介电(SiO_2)涂层、 SiO_2 改性陶瓷氧化物层、含硅涂层、含碳硅涂层、含硅氮涂层、含硅-氮-碳涂层、类金刚石碳涂层、一氮化钛涂层、一氮化钽涂层、一氮化钨涂层、铝涂层、铜涂层、钽涂层、有机硅氧烷涂层、有机硅玻璃涂层和氟化的硅玻璃涂层。这种多层涂料见述于美国专利 4,973,526 号(通过引用将其并入本文)中。同时,如已充分论证的那样,在本发明方法中制备的本发明的聚碳硅烷改性的热固性组分(a)很容易在装配式电子或半导体基片上的相邻导电路径间形成夹层介电层。

本发明的层的介电常数最好低于 2.7、优选低于 2.5、更优选低于 2.2 并最优选低于 2.0。

对于集成电路生产来说,本发明的薄膜可用于双镶嵌(如铜)处理和基层金属(如铝或铝/钨)处理。本发明组合物可用作防蚀剂(etch

stop)、硬遮蔽(hardmask)、空运线或钝化涂料用于包裹整个晶片。如同 Michael E. Thomas 在“Spin-On Stacked Films for Low k_{eff} Dielectrics”, *Solid State Technology*(2001 年 7 月)(通过引用将其全部并入本文)中所指出的那样, 本发明组合物可在所有合乎要求的压旋层叠薄膜中使用。所述层可与其它包含下述物质的层进行层叠: 有机硅氧烷, 如已共同转让的美国专利 6,143,855 和正在审理中的美国系列号 10/078919(2002 年 2 月 19 日)所述; Honeywell International Inc. 的市售 HOSP® 产品; 微孔二氧化硅, 如已共同转让的美国专利 6,372,666 所述; Honeywell International Inc. 的市售 NANOGLASS® E 产品; 有机倍半硅氧烷, 如已共同转让的 WO 01/29052 所述; 和氟倍半硅氧烷, 如已共同转让的 WO 01/29141 所述(通过引用全部并入本文)。

分析试验方法:

¹H NMR: 将 2-5 毫克待分析原料样品置于 NMR 样品管中。加入约 0.7 毫升的氘代氯仿。用手振摇混合物以使原料溶解。然后用 Varian 400MHz NMR 分析样品。

凝胶渗透色谱(GPC): 用带有 Waters 996 二极管阵列和 Waters 410 差示折光检测器的 Waters 2690 分离组件进行分离。以流速为 1ml/min 的氯仿为流动相、用两根 PLgel 3 μm Mixed-E 300 $\times$ 7.5 mm 柱进行分离。将浓度约为 1mg/ml 的溶液以 25 μl 的体积进样, 重复一次。观察到良好的重现性。

用分子量在 20,000 至 500 间的各种相对单分散聚苯乙烯标准物对柱进行校正。采用较低分子量的标准物, 可将 9 种不同的组分解析为 9 种苯乙烯, 即丁基末端的苯乙烯单体至低聚物 9 种。标准物的峰分子量的对数值与洗脱时间的三阶多项式相对应。仪器加宽效应通过半峰宽与甲苯的平均洗脱时间的比值来评价。

下述制备 1 和 2 在约 284nm 处的吸光度最大。吸收波长在约 300

nm 以下的图谱有相似的峰形。这里显示的结果为在 254nm 的吸光度。通过在相同时间洗脱出的所述聚苯乙烯的已知分子量来确定峰值。这些数值不应看为是制备 1 和 2 的低聚物的分子量。可测量出随时
5 间顺序洗脱出的较高级的低聚物、三聚体、二聚体、低聚物和不完整的低聚物的分子量。

每种组分的峰均比单分散物质所观察到的要宽。该宽度通过半峰宽(单位分钟)进行分析。为概略说明仪器加宽效应,按下式进行计算:

$$\text{宽度}_{\text{校正}} = [\text{宽度}_{\text{观测}}^2 - \text{宽度}_{\text{仪器}}^2]^{1/2}$$

10 其中宽度_{仪器}为通过峰洗脱时间与甲苯的洗脱时间的比值校正的甲苯的观测宽度。峰宽通过校正曲线转化为分子量宽度并与峰位分子量宽度进行求比。因为苯乙烯低聚物的分子量与它们尺寸的平方成正比,所以相对分子量宽度除以 2 可转化为相应低聚物尺寸宽度。该方法可用于说明两种物质的分子构型差异。

15 ¹³C NMR: T₁ 的初始测量显示最大值为 4 秒,所以按此设置循环时间以获得定量结果。将所有样品溶于 CDCl₃ 中并累加扫描 4000 次。通过 DEPT 确定分别归属于 -C、-CH、-CH₂ 和 -CH₃ 基团的位移。DEPT 清楚地鉴定 41ppm 为 -CH₂, 该基团位于 C₁₀ 金刚烷上不含支链 (arm) 的碳相邻的 3 位上,以及 30ppm 为 -CH, 该基团位于未取代位
20 上。与连接支链相邻的 C₁₀ 金刚烷的 -CH₂ 出现在 46-48ppm 处。类似的,位于 35ppm 的季碳和位于 31.5ppm 的 -CH₃ 可归属于叔丁基。在芳族特征区域,120 和 123.5 之间的峰簇清楚地表明为非质子化的芳族化合物。根据化学位移,我们将这些碳归属为溴代芳碳。位于
25 145-155ppm 范围内的季芳族化合物认为是与脂族基团连接的芳环碳,即 C₁₀ 金刚烷就属于这种情况。一些光谱图中在约 14、23、29 和 31.5ppm 处也有峰。这些峰为用于洗涤样品的庚烷所产生。庚烷的相对量在不同样品间变化很大。我们没有定量庚烷,因为这对最终结果并不重要。

NMR 条件:

- 在 Varian Unity Inova 400 获得高分辨率的 ^{13}C NMR 光谱
- ^{13}C 频率: 100.572MHz
- 门控 ^1H 去偶, 使用 WALTZ 调制
- 5 • 谱宽: 25kHz
- ^{13}C 的 $\pi/2$ 脉冲-13 μs .
- 循环时间: 20 秒
- #数据点: 100032, 2 秒取数时间
- 0 至 131072 点, FT
- 10 • 1Hz 指数平滑法

液相色谱-质谱(LC-MS): 在带有常压电离(API)界面设备、使用 Hewlett-Packard 系列 1050 HPLC 系统作为色谱进样器的 Finnigan/MAT TSQ7000 三节四极质谱仪系统中进行分析。对于时间-
15 强度色谱图来说, 质谱离子流和可变单波长紫外数据均可以获得。

色谱在 Phenomenex Luna 5 微米苯基-己基(pheny-hexyl)柱 (250x4.6mm)上进行。自动注射样品一般为 5-20 微升的四氢呋喃或非四氢呋喃浓溶液。优选的分析用浓样品溶液的制备是通过将约 5 毫克的固体样品溶于每毫升四氢呋喃中制得, 取 10 微升注射进样。流
20 过色谱柱的流动相为流速 1.0 毫升/分钟的乙腈/水, 开始 1 分钟为 70/30 然后梯度升高至在 10 分钟时为 100%乙腈, 持续至 40 分钟。

在分离实验中, 常压化学电离(APCI)质谱可同时记录阳离子电离和阴离子电离。对这些最终产物而言, 阳离子 APCI 更多的是提供质子化的假分子离子(包括与乙腈基体的加合物)的分子结构信息。APCI
25 电晕放电为 5 微安培, 阳离子电离电压为约 5kV 和阴离子电离电压为约 4kV。保持加热的毛细管线在 200℃和汽化室在 400℃。四极质量分析后的离子检测系统设于 15kV 的转换打拿极和 1500V 的电子倍增电压。对阴离子电离而言, 质谱在 1.0 秒/扫描下一般自约 m/z 50

记录到 2000a.m.u, 对阳离子电离而言, 自约 m/z 150 a.m.u 开始。在分离阳离子实验中, 质量范围在低质量调整/校正模式中扫描到 2000a.m.u 和在高质量调整/校正模式中扫描到 4000a.m.u。

差示扫描量热法(DSC): DSC 测定采用与控制器相连接的 TA Instrument 2920 差示扫描量热计及相关软件进行。使用温度范围为 250 °C-725°C(惰性环境: 50ml/min 氮气)的标准 DSC 室进行分析。使用液氮作为冷却气源。使用精度为 ± 0.0001 克的 Mettler Toledo 分析天平仔细称量少量样品(10-12 mg)并置于自动 DSC 铝样品盘中(编号# 990999-901)。用已在中间穿孔以便排气的盖子封盖盘而将样品密封。样品在氮气中以 100 °C/min(循环 1)的速率自 0 °C 加热至 450 °C, 随后以 100 °C/min 的速率冷却至 0 °C。立即进行第二循环, 以 100 °C/min 的速率(重复循环 1)自 0 °C 加热至 450 °C。交联温度由第一循环确定。

FTIR 分析: 使用 Nicolet Magna 550 FTIR 分光光度计, 以透射模式获得 FTIR 光谱。基体背景图谱由不带涂层的基体获得。以基体为背景得到薄膜图谱。然后对薄膜光谱进行峰位和强度的变化进行分析。

介电常数: 介电常数通过在固化层上涂覆一层薄的铝膜, 然后在 1MHz 下进行电容-电压的测定并根据层厚度计算 k 值来确定。

玻璃化转变温度(Tg): 薄膜的玻璃化转变温度通过测量作为温度函数的薄膜应力来确定。薄膜应力用 KLA 3220 Flexus 进行测量。在薄膜测量之前, 先将未涂覆的晶片在 500 °C 下退火 60 分钟以避免由于晶片本身的应力松弛而产生的任何误差。然后将晶片用待测定的材料涂覆并按所有必需的处理步骤处理。接着将晶片放于压力计中, 测量作为温度函数的晶片弯曲度。根据已知的晶片厚度和薄膜厚度, 该仪器计算绘出应力对温度的曲线图。结果以图形式显示。为确定 Tg 值, 作出一水平切线(应力对温度曲线图上 0 斜率值)。Tg 值为曲线图和水平切线的交叉点。

如果 Tg 值是经第一温度循环或随后的使用最高温度的循环后确

定的则应该指出，因为测量方法本身会影响 Tg。

等温重量分析(ITGA)失重：总失重由与 TA 仪器热分析控制器连接使用的 TA 仪器 2950 热重分析仪(TGA)和相关软件确定。使用 Platinel II 热电偶和温度范围为 25℃-1000℃、加热速率为 0.1℃- 100℃/min 的标准熔炉。用 TGA 天平(分辨率：0.1g；精度：至 ±0.1%)称量少量样品(7-12mg)并在铂盘上加热。样品在吹扫速度为 100ml/min(60 ml/min 吹到熔炉和 40ml/min 吹到天平)的氮气下加热。将样品在氮气条件、20℃下平衡 20 分钟，然后以 10℃/分钟的速度将温度升至 200℃并在 200℃下维持 10 分钟。接着以 10℃/分钟的速度将温度升至 425℃并在 425℃下维持 4 小时。计算 425℃下 4 小时期间的重量损失。

收缩率：薄膜收缩率通过测定加工前后的薄膜厚度来确定。收缩率以原来的薄膜厚度的百分比表示。如果薄膜厚度下降则收缩率为正值。实际厚度一般是用 J. A. Woollam M-88 分光式椭圆光度仪进行光学测量得到。使用 Cauchy 模型计算 Psi 和δ的最佳拟合值(椭圆光度法详细可参见如 H. G. Thompkins 和 William A. McGahan 的“Spectroscopic Ellipsometry and Reflectometry”，John Wiley and Sons, Inc., 1999 年)。

折光率：折光率的测定与通过 J. A. Woollam M-88 分光式椭圆光度仪进行的厚度测量同时进行。使用 Cauchy 模型计算 Psi 和δ的最佳拟合值。除非另有说明，否则报告的折光率波长为 633nm(椭圆光度法详细可参见如 H. G. Thompkins 和 William A. McGahan 的“Spectroscopic Ellipsometry and Reflectometry”，John Wiley 和 Sons, Inc., 1999 年)。

模量和硬度：模量和硬度通过仪器压痕试验、利用 MTS Nanoindenter XP(MTS Systems Corp., Oak Ridge, TN)进行测定。具体是采用连续劲度测定方法，该方法能够保证准确、连续测定模量和硬度，而不是从卸载曲线(unloading curves)测定不连续的值。系统用

标称模量为 $72 \pm 3.5 \text{ GPa}$ 的熔凝硅胶进行校正。得到的熔凝硅胶的模量平均值在 500 至 1000nm 压痕深度之间。对于薄膜而言，模量和硬度值可从模量对深度曲线的最小值得到，该值一般为薄膜厚度的 5 至 15%。

- 5 **胶带实验：**胶带实验按照 ASTM D3359-95 的方法进行。按照如下方法在介电层划出栅格。在按如下方式贴封胶带的栅格上进行胶带实验：(1) 将一片粘胶带(优选 Scotch 牌 # 3m600-1/2 × 1296)放在本发明的层上并压紧以便接触良好；和(2)然后将胶带迅速并平滑与层表面形成 180° 拉起。如果晶片上的层保持完整无缺则认为样品合格，
- 10 而如果薄膜部分或全部随胶带一起被拉起则认为不合格。

- 螺栓牵拉试验：**将涂覆环氧化物的螺栓拴到具有本发明的层的晶片表面上。将一块陶瓷支承板放于晶片的背面以防止基体弯曲和避免使过度的应力集中在螺栓边缘。然后采用标准拉力规程步骤、通过试验设备将螺栓按垂直于晶片表面的方向牵拉。记录施加应力消失的点和界面位置。
- 15

溶剂相容性：溶剂相容性通过测定溶剂处理前后的膜厚度、折光率、FTIR 光谱和介电常数来确定。对于相容的溶剂来讲，不应观察到显著的变化。

- 平均孔径测试仪：**多孔样品的 N_2 等温线在 Micromeritics ASAP 2000 自动氮气等温吸附测试仪上进行测试，使用 UHP(超高纯度工业气体) N_2 ，将样品装入置于 77°K 的液氮浴中的样品管中。
- 20

- 为制备样品，首先使用标准加工条件将材料沉积在硅晶片上。对于每种样品制备三个膜厚约为 $6000\text{\AA}$ 晶片。随后用薄片刮刀从晶片上刮下薄膜，得到粉末样品。将这些粉末样品在 180°C 的烘箱中预干燥，随后称重，将粉末小心倒入 10mm 内径的样品管中，接着在 180°C 、0.01 托下脱气 >3 小时。
- 25

 随后自动测量氮气附着作用的吸附和解吸，平衡间隔为 5 秒，除非分析显示需要更长的时间。测量等温曲线所需的时间与样品的

质量、样品的孔体积、所测试的数据点的数量、平衡间隔以及 P/P_o 容差(P 为样品管中样品的实际压力, P_o 为仪器外环境压力)成正比。仪器测量氮气等温曲线并绘制除氮气- P/P_o 曲线。

5 使用 BET 理论(S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller 在 J. AM. Chem. Soc., 60,309-319 (1938)中公开的在固体表面多层气体吸附所用的 Brunauer, Emmett, Teller 方法), 使用 BET 方程拟合 $R^2 > 0.9999$ 的线形部分, 由氮气吸附等温线的低 P/P_o 区域计算表观 BET 表面积。

10 由在 P/P_o 的相对压力值通常为 ~ 0.95 (在等温线的平坦区域, 此时已经完成冷凝)下的氮气吸附体积计算孔体积, 假设在该 P/P_o 下, 吸附的氮气的密度与液态氮气的相同, 并且所有的孔均填充了冷凝的氮气。

15 使用 BJH 理论(E. P. Barret, L. G. Joyner 和 P. P. Halenda; J. AM. Chem. Soc, 73,373-380 (1951), 使用 Kelvin 方程, 由氮气等温线计算孔径分布), 由氮气等温线的吸附线计算孔径分布。这种方法使用了 Kelvin 方程, 该方程阐述曲率与蒸汽压的抑制相关性, 还使用了 Halsey 方程, 该方程描述氮气单层厚度与 P/P_o 的关系, 将冷凝的氮气的体积与 P/P_o 的关系转化为特定孔径范围内的孔体积。

平均柱状孔径 D 为柱体的直径, 其表观 BET 表面积 $S_a(m^2/g)$ 和孔体积 $V_p(cc/g)$ 与样品的相同, 因此 $D(nm)=4000V_p/S_a$ 。

20 **热解吸质谱:** 热解吸质谱(TDMS)通过将材料进行热处理, 分析解析物质来测量材料的热稳定性。

25 在装备有晶片加热器和质谱仪的高真空体系进行 TDMS 测试, 其中质谱仪与晶片的前表面接近。使用加热灯对晶片的背面进行加热。通过热电偶测试晶片温度, 测试时热电偶与晶片的前表面接触。加热灯和热电偶与可编程的温度控制器相连, 该控制器可进行数次温度爬升和均热循环。所用的质谱仪为 Hiden Analytical HAL IV RC RGA 301。质谱仪和温度控制器均与计算机连接, 计算机读出并记录质谱仪和相应不同时间的温度信号。

- 5 为进行 TDMS 分析, 首先使用标准加工方法, 将材料沉积在 8 英寸晶片上形成薄膜。随后将晶片置于 TDMS 真空体系中, 用泵对系统抽真空至压力低于 $1\text{e-}7$ 托。使用温度控制器开始温度爬升。使用计算机记录温度和质谱仪信号。对于一般的爬升速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的测量, 每 20 秒记录一次完整的质量扫描和一次温度测量。在测试完成后可分析给定时间的质谱图和给定时间下的温度。

实施例

对比 A

- 10 我们测量了类似于我们的国际专利公开 WO 01/78110 中实施例 5 的组合物的介电常数, 该值为 2.7。

对比 B:

- 15 虽然 WO 00/31183 指出聚丁二烯可用作成孔剂, 我们还是尝试通过将聚丁二烯作为成孔剂加入到类似于我们的 2002 年 1 月 15 日提交的待审批的美国专利申请系列号 60/350187 的发明实施例 4-7 的组合物中, 研究发现无论聚丁二烯的分子量如何, 组合物的折射率不发生变化(如下表 6 所示), 因此, 无法得到低介电常数的材料。

表 6

成孔剂	成孔剂%	增粘剂%	溶剂	折射率
聚丁二烯 (Mw1800)	35	6.7	二甲苯	1.629
苯基封端的聚 丁二烯 (Mw1000)	35	6.7	环己酮	1.623
茚-苯并呋喃 共聚物 (Mw735)	35	6.7	环己酮	1.602
茚-苯并呋喃 共聚物 (Mw735)	35	6.7	二甲苯	1.607
茚-苯并呋喃 共聚物 (Mw1090)	35	6.7	环己酮	1.600
茚-苯并呋喃 共聚物 (Mw1090)	35	6.7	二甲苯	1.595

制备:**制备 1-热固性组分(a)的制备**

5 (这里称为“P1”)

步骤(a): 制备 1,3,5,7-四(3'/4'-溴苯基) C_{10} 金刚烷(如图 1A 所示)、
1,3/4-双[1',3',5'-三(3''/4''-溴苯基) C_{10} 金刚烷-7'-基]苯(如图 1C 所示)和
至少 1,3-双{3'/4'-[1'',3'',5''-三(3'''/4'''-溴苯基) C_{10} 金刚烷-7''-基]苯基}-5,7-
10 双-(3'''/4'''-溴苯基) C_{10} 金刚烷(如图 1C 所示)的混合物(总的称为“P1 步
骤(a)产物”)。

将 C_{10} 金刚烷(200 克)、溴苯(1550 毫升)和三氯化铝(50 克)加至第
一反应器中。反应混合物用恒温水浴加热至 40℃。将叔丁基溴(1206
克)在 4-6 小时内缓慢加入至反应混合物中。将反应混合物在 40℃下

搅拌过夜。

5 将氯化氢水溶液(5%重量)1000 毫升加至第二反应器中。将第一反应器中的反应物逐渐倒入第二反应器中,同时通过外部冰浴维持反应混合物的温度为 25-35℃。分离有机相(呈深褐色,在底层)并用水(1000 毫升)洗涤。剩下的有机相约有 1700 毫升。

10 将 20.4 升的石油醚(主要为沸程为 80℃-110℃的异辛烷)加至第三反应器中。在 1 小时内将第二反应器中的反应物缓慢倒入第三反应器中。搅拌得到的混合物至少 1 小时。沉淀过滤并且用前述石油醚洗涤滤饼两次,每次 300 毫升。洗过的滤饼在 40 毫巴压力、45℃下干燥过夜。该 P1 步骤(a)得到的产物干重为 407 克。该反应如下图 1A 至 1C 所示。图 1A 显示了所得的单体。图 1B 表示所得的二聚体和较高级产物的通式而图 1C 表示得到的具体二聚体和三聚体,它们包括在图 1B 结构的范围内。

15 使用包括 LC-MS、NMR ^{13}C 和 GPC 的分析技术鉴定产物。LC-MS 表明产物为具有 C_{10} 金刚烷核的星形化合物单体和低聚物的复杂混合物。确定的结构在下表中列出($\text{Ad}=\text{C}_{10}$ 金刚烷; $\text{Ph}=\text{C}_6\text{H}_5$; $\text{Br}=\text{溴}$; $\text{t-Bu}=-\text{C}(\text{CH}_3)_3$):

IE1 步骤(a)产物的 HPLC-MS 分析

HPLC-保留时间, min	M+峰	推断结构
12.8	568	AdPh ₃ Br ₃
14	674	AdPh ₄ Br ₃
14	676	AdPh ₃ Br ₄
15.3	752	AdPh ₄ Br ₄
15.8	830	AdPh ₅ Br ₃
16	830	AdPh ₄ Br ₅
16	810	AdPh ₃ Br ₄ (t-Bu)
16	828	AdPh ₄ Br ₄
16.3	908	AdPh ₅ Br ₅
16.5	908	AdPh ₄ Br ₆
17.1	908	AdPh ₃ Br ₅ (t-Bu)
17.3	896	AdPh ₄ Br ₅ (t-Bu)
18.4	884	AdPh ₃ Br ₆ (t-Bu) ₂
宽~19+	1040	Ad ₂ Ph ₃ Br ₅
	1114	Ad ₂ Ph ₃ Br ₄
	1116	Ad ₂ Ph ₃ Br ₅
	1118	Ad ₂ Ph ₃ Br ₆
	1102	Ad ₂ Ph ₃ Br ₅
	1104	Ad ₂ Ph ₃ Br ₆
	1270	Ad ₂ Ph ₃ Br ₆
	1272	Ad ₂ Ph ₃ Br ₇
	1348	Ad ₂ Ph ₃ Br ₇
	1426	Ad ₂ Ph ₃ Br ₈
宽~21+	1096	Ad ₂ Ph ₃ Br ₄ (t-Bu)
	1172	Ad ₂ Ph ₃ Br ₄ (t-Bu)
	1174	Ad ₂ Ph ₃ Br ₅ (t-Bu)
	1250	Ad ₂ Ph ₃ Br ₅ (t-Bu)
	1326	Ad ₂ Ph ₃ Br ₆ (t-Bu)
	1328	Ad ₂ Ph ₃ Br ₇ (t-Bu)
	1404	Ad ₂ Ph ₃ Br ₇ (t-Bu)
	1482	Ad ₂ Ph ₃ Br ₈ (t-Bu)

NMR¹³C 分析如下峰的归属:

¹³ C NMR 峰位, ppm	结构
153.6, 151.8, 151.1, 148.3, 147.6	键合到 C ₁₀ 金刚烷的季芳碳
136.0, 134.5, 134.2, 133.1, 131.6, 131.1, 130.2, 130.0, 129.6, 129.3, 128.5, 126.9, 123.8	芳族 C-H
123.1, 123.0, 122.9, 122.6, 121.4, 121.1, 120.3	芳族 C-Br
47.7	三取代的 C ₁₀ 金刚烷的三个 C-H ₂
46.8	四取代的 C ₁₀ 金刚烷的 C-H ₂
41.0	与未取代 C ₁₀ 金刚烷位置相邻的 C ₁₀ 金刚烷的 C-H ₂
39.3, 39.0, 38.9, 38.4, 38.1	C ₁₀ 金刚烷的季(脂族)碳
35.2	叔丁基的季(脂族)碳
31.4	叔丁基的 C-H ₃
30	三取代的 C ₁₀ 金刚烷的 C-H

GPC 解析结果:

- 5
- 1,3,5,7-四(3'/4'-溴苯基)C₁₀ 金刚烷(如图 3A 所示)的峰位分子量约为 360;

- 1,3/4-双[1',3',5'-三(3''/4''-溴苯基)C₁₀ 金刚烷-7'-基]苯(如图 3C 所示)的峰位分子量约为 620;

- 1,3-双{3'/4'-[1'',3'',5''-三(3'''/4'''-溴苯基)C₁₀ 金刚烷-7''-基]苯基}-5,7-双(3'''/4'''-溴苯基)C₁₀ 金刚烷(如图 3C 所示)的峰位分子量约为 900 (肩峰).
- 10
- 步骤(b): 制备 1,3,5,7-四[3',4'-(苯乙炔基)苯基]C₁₀ 金刚烷(如图 1D 所示)、1,3/4-双{1',3',5'-三[3''/4''-(苯乙炔基)苯基]C₁₀ 金刚烷-7'-基}苯(如图 1F 所示)和至少 1,3-双{3'/4'-[1'',3'',5''-三[3'''/4'''-(苯乙炔基)苯基]C₁₀ 金刚烷-7''-基]苯基}-5,7-双[3'''/4'''-(苯乙炔基)苯基]C₁₀ 金刚烷(如图 1F

所示)的混合物(总称为“P1 步骤(b)产物”)。

在氮气保护下,将甲苯(1500 毫升)、三乙胺(4000 毫升)和上述 P1 步骤(a)制备的产物(1000 克,干重)加入至第一反应器中。将混合物加热至 80°C,加入二氯化双-(三苯基膦)合钯(II) (即 $[\text{Ph}_3\text{P}]_2\text{PdCl}_2$)(7.5 克)和三苯基膦(即 $[\text{Ph}_3\text{P}]$)(15 克)。10 分钟后,加入碘化亚铜(I)(7.5 克)。

在 3 小时内,将苯乙炔(750 克)溶液加入至第一反应器中。在 80°C 下搅拌反应混合物 12 小时以确保反应完全。加入甲苯(4750 毫升)。在最高容器内温下减压蒸馏溶剂,将反应混合物冷却至约 50°C。过滤出溴化三乙基铵(约 1600 毫升)。滤饼用甲苯洗涤 3 次,每次 500 毫升。有机相用 1750 毫升 HCl (10%重量)洗涤,然后再用水(2000 毫升)洗涤。

将水(1000 毫升)、乙二胺四乙酸(EDTA)(100 克)和丁二酮肟(20 克)加入至洗过的有机相中。加入约 150 毫升 NH_4OH (25%重量)溶液以使 pH 为 9。搅拌反应混合物 1 小时。分离有机相并用水(1000 毫升)洗涤。通过 Dean-Stark 分水器进行共沸干燥直至水分停止挥发。加入过滤剂白云石(100 克)(商品名 Tonsil)。将混合物在 100°C 下加热 30 分钟。用带有细孔的滤布过滤出白云石并用甲苯(200 毫升)洗涤残留物。加入二氧化硅(100 克)。搅拌反应混合物 30 分钟。用带有细孔的滤布过滤出二氧化硅并用甲苯(200 毫升)洗涤残留物。加入氨水溶液(20%重量)2500 毫升和 12.5 克 N-乙酰半胱氨酸。分离各相。有机相用 1000 毫升 HCl(10%重量)洗涤,然后用水洗涤 2 次,每次 1000 毫升。在约 120 毫巴压力下减压蒸馏出甲苯。反应器内温不超过约 70°C。残留物为深褐色粘稠油状物(1500-1700 毫升)。向反应器内的热反应物中加入乙酸异丁酯(2500 毫升),形成深褐色溶液(4250 毫升)。

将 17000 毫升石油醚(主要为沸程 80°C-110°C 的异辛烷)加至第二反应器中。将第一反应器中的反应物在 1 小时内加至第二反应器中并且搅拌过夜。过滤沉淀并且用前述石油醚洗涤 4 次,每次 500

毫升。产物在 45°C 下减压干燥 4 小时和在 80°C 下减压干燥 5 小时。P1 步骤(B)得到产物 850-900 克。该反应如下图 1D 至 1F 所示。图 1D 表示得到的单体。图 1E 表示得到的二聚体和较高级产物的通式，而图 1F 表示得到的具体二聚体和三聚体，包括在图 1F 的结构中。

- 5 使用包括 LC-MS、NMR ^1H 、NMR ^{13}C 、GPC 和 FTIR 的分析技术鉴定产物。

LC-MS 分析表明产物是具有 C_{10} 金刚烷核的星形化合物单体和低聚物的复杂混合物。确定的结构在下表中列出(Ad=笼形 C_{10} 金刚烷；T 为二苯乙炔基- $\text{PhC}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4$ -；t-Bu = $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$):

#	M+峰	推断结构
1 ^a	664	AdT_3H
2 ^a	840	AdT_4
3 ^a	720	$\text{Ad}(\text{H})\text{T}_3(\text{t-Bu})$
4 ^{a,b}	896	$\text{AdT}_4(\text{t-Bu})$
5 ^{a,b}	1326	Ad_2T_6
6 ^{a,b}	1402	$\text{Ad}_2\text{T}_6(\text{C}_6\text{H}_4)$

^a所有这些通用结构均观察到具有 $\text{MW} \pm 100\text{a.u.}$ (加或减 $\text{PhC}\equiv\text{C}$ -基团) 的类似物

^b这些结构均观察到不含二苯乙炔基支链(-176a.u.)的类似物

¹H NMR 确定芳族质子(6.9-8ppm, 2. 80 ± 0.2H)和笼形 C₁₀ 金刚烷质子 (1.7-2.7ppm, 1 ± 0.2H)。

¹³C NMR 分析如下峰的归属：

¹³ C NMR 峰位, ppm	结构
151.3, 151, 150, 149.9, 149.8, 149.3, 149.2	连接 C ₁₀ 金刚烷环上的季芳碳
132-131, 128.5, 125.3, 125.2	C-H 芳碳
129.6-129.1	芳环碳
123.7-122.9, 121.8, 121.1, 120.9	连接在乙炔上的季芳碳
93.6	季乙炔碳(在二取代环上)
90.7, 90.3, 90.1, 89.7, 89.5, 89.4, 89.1, 88.8, 88.7	季乙炔碳
47.5, 46.7	四取代 C ₁₀ 金刚烷的 C-H ₂
47.1	四取代 C ₁₀ 金刚烷的 C-H ₃
41	三取代 C ₁₀ 金刚烷的 C-H ₂
39.6	三取代 C ₁₀ 金刚烷的 C-H ₃
39.5, 39.2-39.0, 38.6, 38.2, 35	四取代 C ₁₀ 金刚烷的季碳
32	芳环上叔丁基的 C-H ₃
30	三取代 C ₁₀ 金刚烷的 C-H

5 GPC 分析结果:

 - 1,3,5,7-四[3'/4'-(苯乙炔基)苯基]C₁₀ 金刚烷(如图 3D 所示)的峰位分子量约为 744;

 - 1,3/4-双{1',3',5'-三[3"/4"]-(苯乙炔基)苯基}C₁₀ 金刚烷-7'-基}苯(如图 3F 所示)的峰位分子量约为 1300;

10 - 1,3-双-{3'/4'-[1",3",5"-三[3'''/4''']-(苯乙炔基)苯基]C₁₀ 金刚烷-7''-基}苯基}-5,7-双(3'''/4'''-(苯乙炔基)苯基]C₁₀ 金刚烷(如图 3F 所示)的峰位分子量约为 1680 (肩峰)。

根据 GPC 结果，单体和小分子与低聚物的比例为 50 ± 5%。

FTIR 结果如下：

峰位 cm ⁻¹ (峰强度)	结构
3050(弱)	芳族 C-H
2930(弱)	C ₁₀ 金刚烷上的脂族 C-H
2200(非常弱)	乙炔
1600(非常强)	芳族 C=C
1500(强)	
1450(中等)	
1350(中等)	

制备 2-热固性组分的制备

(这里称为 “P2”)

步骤(a)：制备 1,3,5,7-四(3'/4'-溴苯基)C₁₀ 金刚烷(如图 1A 所示)、1,3/4-双[1',3',5'-三(3'''/4'''-溴苯基)C₁₀ 金刚烷-7'-基]苯(如图 1C 所示)和至少 1,3-双{3'/4'-[1'',3'',5''-三(3'''/4'''-溴苯基)C₁₀ 金刚烷-7''-基]苯基}-5,7-双(3'''/4'''-溴苯基)C₁₀ 金刚烷(如图 1C 所示)的混合物(总称为 “P2 步骤(a)产物”)。

将 1,4-二溴苯(587.4 克)和三氯化铝(27.7 克)加至第一反应器中。反应混合物通过恒温水浴加热至 90°C 并在此温度下不加搅拌维持 1 小时，然后再搅拌 1 小时。将反应混合物冷却至 50°C。将 C₁₀ 金刚烷(113.1 克)加至所述冷却的反应混合物中。在 4 小时内将叔丁基溴苯(796.3 克)加至反应混合物中。再将反应混合物搅拌 12 小时。

将 HCl 溶液(566 毫升, 10%重量水溶液)加入至第二反应器中。将第一反应器中的反应物在 50°C 下转移至第二反应器中，通过外部冰浴维持混合物温度为 25-35°C。反应物为淡褐色悬浮液。有机相在下层，呈深褐色，将其从反应混合物中分离出来。分离的有机相用水(380 毫升)洗涤。洗涤后，剩余有机相约 800 毫升。

将庚烷(5600 毫升)加入至第三反应器中。在 1 小时内将第二反应器中的反应物缓慢加入至第三反应器中。将悬浮液搅拌至少 4 小时然后过滤出沉淀。滤饼用庚烷洗涤 2 次, 每次 300 毫升。得到 P2 步骤(a)的产物 526.9 克(湿重)和 470.1 克(干重)。

- 5 使用包括 LC-MS、NMR¹³C 和 GPC 的分析技术确定产物。LC-MS 分析结果表明产物是具有 C₁₀ 金刚烷核的星形化合物单体和低聚物的复杂混合物。确定的结构在下表中列出(Ad=C₁₀ 金刚烷; Ph=C₆H₅; Br=溴; t-Bu =-C(CH₃)₃):

IE2 步骤(a)产物的 HPLC-MS 分析

HPLC-保留时间, min	M+峰	推断结构
12.8	598	AdPh ₂ Br ₃
14	674	AdPh ₂ Br ₃
14	676	AdPh ₂ Br ₄
15.3	752	AdPh ₂ Br ₄
15.8	830	AdPh ₂ Br ₅
16	830	AdPh ₂ Br ₅
16	810	AdPh ₂ Br ₄ (t-Bu)
16	828	AdPh ₂ Br ₄
16.3	906	AdPh ₂ Br ₆
16.5	906	AdPh ₂ Br ₆
17.1	808	AdPh ₂ Br ₄ (t-Bu)
17.3	886	AdPh ₂ Br ₄ (t-Bu)
18.4	884	AdPh ₂ Br ₄ (t-Bu) ₂
宽~19+	1040	Ad ₂ Ph ₂ Br ₅
	1114	Ad ₂ Ph ₂ Br ₄
	1116	Ad ₂ Ph ₂ Br ₅
	1118	Ad ₂ Ph ₂ Br ₆
	1102	Ad ₂ Ph ₂ Br ₅
	1104	Ad ₂ Ph ₂ Br ₆
	1270	Ad ₂ Ph ₂ Br ₆
	1272	Ad ₂ Ph ₂ Br ₇
	1348	Ad ₂ Ph ₂ Br ₇
	1426	Ad ₂ Ph ₂ Br ₈
宽~21+	1096	Ad ₂ Ph ₂ Br ₄ (t-Bu)
	1172	Ad ₂ Ph ₂ Br ₄ (t-Bu)
	1174	Ad ₂ Ph ₂ Br ₄ (t-Bu)
	1250	Ad ₂ Ph ₂ Br ₄ (t-Bu)
	1326	Ad ₂ Ph ₂ Br ₄ (t-Bu)
	1328	Ad ₂ Ph ₂ Br ₄ (t-Bu)
	1404	Ad ₂ Ph ₂ Br ₄ (t-Bu)
	1482	Ad ₂ Ph ₂ Br ₄ (t-Bu)

NMR¹³C 分析如下峰的归属:

¹³ C NMR 峰位, ppm	结构
153.6, 151.8, 151.1, 148.3, 147.6	键合至 C ₁₀ 金刚烷的季芳碳
136.0, 134.5, 134.2, 133.1, 131.6, 131.1, 130.2, 130.0, 129.6, 129.3, 128.5, 126.9, 123.8	芳族 C-H
123.1, 123.0, 122.9, 122.6, 121.4, 121.1, 120.3	芳族 C-Br
47.7	三取代的 C ₁₀ 金刚烷的三个 C-H ₂
46.8	四取代的 C ₁₀ 金刚烷的 C-H ₂
41.0	与未取代 C ₁₀ 金刚烷位置邻近的 C ₁₀ 金刚烷的 C-H ₂
39.3, 39.0, 38.9, 38.4, 38.1	C ₁₀ 金刚烷的季(脂族)碳
35.2	叔丁基的季(脂族)碳
31.4	叔丁基的 C-H ₃
30	三取代的 C ₁₀ 金刚烷的 C-H

GPC 解析结果:

5 - 1,3,5,7-四(3'/4'-溴苯基)C₁₀ 金刚烷(如图 3A 所示)的峰位分子量约为 360;

 - 1,3/4-双[1',3',5'-三(3''/4''-溴苯基)C₁₀ 金刚烷-7'-基]苯(如图 3C 所示)的峰位分子量约为 570;

10 - 1,3-双{3'/4'-[1'',3'',5''-三(3'''/4'''-溴苯基)C₁₀ 金刚烷-7''-基]苯基}-5,7-双(3'''/4'''-溴苯基)C₁₀ 金刚烷(如图 3C 所示)的峰位分子量约为 860 (肩峰)。

 步骤(b): 制备 1,3,5,7-四[3',4'-(苯乙炔基)苯基]C₁₀ 金刚烷(如图 1D 所示)、1,3/4-双{1',3',5'-三[3''/4''-(苯乙炔基)苯基]C₁₀ 金刚烷-7'-基}苯(如图 1F 所示)和至少 1,3-双{3'/4'-[1'',3'',5''-三[3'''/4'''-(苯乙炔基)苯基]C₁₀ 金刚烷-7''-基]苯基}-5,7-双[3'''/4'''-(苯乙炔基)苯基]C₁₀ 金刚烷(如图 1F

所示)的混合物(总称为“P2 步骤(b)产物”)。

在氮气保护下,将甲苯(698 毫升)、三乙胺(1860 毫升)和上述制备的 P2 步骤(a)产物(465 克,干重)加入至第一反应器中。将混合物加热至 80°C。将钼-三苯基膦络合物(即 $[\text{Ph}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$)(4.2 克)加至反应混合物中。等待 10 分钟后,将三苯基膦(即 PPh_3)(8.4 克)加至反应混合物中。再等待 10 分钟后,将碘化亚铜(I)(4.2 克)加至反应混合物中。

在 3 小时内,将苯乙炔溶液(348.8 克)加至反应混合物中。将反应混合物在 80°C 下搅拌 12 小时以确保反应完成。将甲苯(2209 毫升)加至反应混合物中,然后在最高反应器温度下减压蒸馏。将反应混合物冷却至约 50°C,并滤出溴化三乙基铵。滤饼用甲苯洗涤 2 次,每次 250 毫升。有机相用 HCl (10%重量)(500 毫升)和水(500 毫升)洗涤。

将水(500 毫升)、EDTA(18.6 克)和丁二酮肟(3.7 克)加至有机相中。加入 NH_4OH (25%重量)(约 93 毫升)以保持 $\text{pH}=9$ 。搅拌反应混合物 1 小时。将有机相自不溶的物质和含钼络合物的乳状液中分离出来。分离出的有机相用水(500 毫升)洗涤。通过 Dean-Stark 分水器,将洗涤过的有机相进行共沸干燥直至水分挥发终止。加入过滤剂白云石(商品名 Tonsil)(50 克),将反应混合物在 100°C 下加热 30 分钟。用具有细孔的滤布过滤出白云石,用甲苯(200 毫升)洗涤有机物质。加入二氧化硅(50 克)并搅拌反应化合物 30 分钟。用具有细孔的滤布过滤出二氧化硅,用甲苯(200 毫升)洗涤有机物质。加入 NH_3 水溶液(20%重量)(250 毫升)和 N-乙酰半胱氨酸(12.5 克)。分离各相。有机相用 HCl (10%重量)(500 毫升)洗涤。有机物质用水洗涤 2 次,每次 500 毫升。在约 120 毫巴的压力下减压蒸馏出甲苯。反应器温度不超过 70°C。剩下深褐色粘稠油状物(约 500-700 毫升)。向反应器内的热物质中加入乙酸异丁酯(1162 毫升),形成深褐色溶液(约 1780 毫升)。

将庚烷(7120 毫升)加至第二反应器中。在 1 小时内,将第一反应

器中的反应物加入至第二反应器中。搅拌沉淀至少 3 小时并过滤。

产物用庚烷洗涤 4 次, 每次 250 毫升。在 40 毫巴压力、80°C 下减压干燥产物。得到 P2 步骤(b)的产物 700 克(湿重)或 419 克(干重)。

- 5 使用包括 LC-MS、NMR ^1H 、NMR ^{13}C 、GPC 和 FTIR 的分析技术鉴定产物。

LC-MS 分析结果表明产物是具有 C_{10} 金刚烷核的星形化合物单体和低聚物的复杂混合物。确定的结构在下表中列出(Ad=笼形 C_{10} 金刚烷; T 为二苯乙炔基- $\text{PhC}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4$ -; t-Bu = $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$):

#	M+峰	推断结构
1 ^a	664	AdT_3H
2 ^a	840	AdT_4
3 ^a	720	$\text{Ad}(\text{H})\text{T}_3(\text{t-Bu})$
4 ^{a,b}	896	$\text{AdT}_4(\text{t-Bu})$
5 ^{a,b}	1326	Ad_2T_6
6 ^{a,b}	1402	$\text{Ad}_2\text{T}_6(\text{C}_6\text{H}_4)$

- 10 ^a所有这些通用结构均观察到具有 $\text{MW} \pm 100\text{a.u.}$ (加或减 $\text{PhC}\equiv\text{C}$ -基团)的类似物

^b这些结构均观察到不含二苯乙炔基支链(-176a.u.)的类似物

^1H NMR 确定芳族质子(6.9-8ppm, $2.80 \pm 0.2\text{H}$)和笼形 C_{10} 金刚烷质子(1.7-2.7ppm, $1 \pm 0.2\text{H}$)。

¹³C NMR 分析如下峰的归属:

¹³ C NMR 峰位, ppm	结构
151.3, 151, 150, 149.9, 149.8, 149.3, 149.2	连接 C ₁₀ 金刚烷环的季芳碳
132-131, 128.5, 125.3, 125.2	C-H 芳碳
129.6-129.1	芳环碳
123.7-122.9, 121.8, 121.1, 120.9	连接在乙炔上的季芳碳
93.6	季乙炔碳(在二取代环上)
90.7, 90.3, 90.1, 89.7, 89.5, 89.4, 89.1, 88.8, 88.7	季乙炔碳
47.5, 46.7	四取代 C ₁₀ 金刚烷的 C-H ₂
47.1	四取代 C ₁₀ 金刚烷的 C-H ₃
41	三取代 C ₁₀ 金刚烷的 C-H ₂
39.6	三取代 C ₁₀ 金刚烷的 C-H ₃
39.5, 39.2-39.0, 38.6, 38.2, 35	四取代 C ₁₀ 金刚烷的季碳
32	芳环上叔丁基的 C-H ₃
30	三取代 C ₁₀ 金刚烷的 C-H

GPC 解析结果:

- 5
- 1,3,5,7-四[3'/4'-(苯乙炔基)苯基]C₁₀ 金刚烷(如图 3D 所示)的峰位分子量约为 763;

- 1,3/4-双{1',3',5'-三[3''/4''-(苯乙炔基)苯基]C₁₀ 金刚烷-7'-基}苯(如图 3F 所示)的峰位分子量约为 1330;

- 1,3-双-{3'/4'-[1'',3'',5''-三[3'''/4'''-(苯乙炔基)苯基]C₁₀ 金刚烷-7''-基]苯基}-5,7-双(3'''/4'''-(苯乙炔基)苯基]C₁₀ 金刚烷(如图 3F 所示)的峰位

10

分子量约为 1520 (肩峰)。

根据 GPC 结果, 单体和小分子与低聚物的比例为 50 ± 5%。

FTIR 结果如下:

峰位 cm^{-1} (峰强度)	结构
3050(弱)	芳族 C-H
2930(弱)	C_{10} 金刚烷上的脂族 C-H
2200(非常弱)	乙炔
1600(非常强)	芳族 C=C
1500(强)	
1450(中等)	
1350(中等)	

制备 3

溶剂对 1,3,5,7-四[3',4'-(苯乙炔基)苯基] C_{10} 金刚烷(如图 1D 所示)与 1,3/4-双{1',3',5'-三[3"/4"-苯乙炔基)苯基] C_{10} 金刚烷-7'-基}苯(如图 1 F 所示)和至少 1,3-双{3'/4'-[1",3",5"-三[3"/4"--(苯乙炔基)苯基] C_{10} 金刚烷-7"-基}苯基}-5,7-双[3"/4"--(苯乙炔基)苯基] C_{10} 金刚烷(如图 1 F 所示)比例的影响。

将 850 毫升 P1 步骤(a)产物分成四等份,分别在石油醚、ligroine、庚烷和甲醇中沉淀析出。每一份在 2520 毫升溶剂中产生沉淀,真空过滤(Büchner 漏斗,直径 185mm),在过滤器上用 150 毫升溶剂洗涤两次,然后在约 20°C 的真空烘箱中干燥 2 小时、在 40°C 下干燥过夜和在 70-80°C 下干燥至恒重。

在烃溶剂中沉淀得到非常分散的淡灰色粉末,可直接进行干燥。在甲醇中沉淀得到深褐色颗粒状固体(颗粒大小约 1 毫米),在 20°C 下干燥形成焦油。该产物需进一步干燥。

通过 GPC 分析在反应期间和沉淀前的反应混合物。所有的滤液和最终固体通过 GPC 分析,结果列于表 7 中。表 7 中, PPT 表示沉淀,单体为 1,3,5,7-四(3'/4'-溴苯基) C_{10} 金刚烷(如图 1A 所示);二聚体是 1,3/4-双[1',3',5'-三(3"/4"-溴苯基) C_{10} 金刚烷-7'-基}苯(如图 1C 所示);三聚体是 1,3-双{3'/4'-[1",3",5"-三(3"/4"-溴苯基) C_{10} 金刚烷-7"-基}苯

基}-5,7-双(3'''/4'''-溴苯基)C₁₀金刚烷(如图 1C 所示)。

表 7

沉淀前峰比例[单体:(二聚体+三聚体)]	PPT 溶剂	沉淀后峰比例[单体:(二聚体+三聚体)]
75.0:25.0	石油醚	52.5:47.4
75.0:25.0	Ligroine	64.0:36.0
75.0:25.0	庚烷	66.2:33.8
75.0:25.0	甲醇	75.0:25.0

5 总结这些结果，在反应混合物中单体:(二聚体+三聚体)的峰比例
约为 3:1。在烃类溶剂中沉淀滤液损失的产物主要是(> 90%)单体，
而在洗涤滤液中的损失可忽略不计。在甲醇中沉淀滤液中没有形成
产物。沉淀后单体:(二聚体+三聚体)的比例提高(1:1 提高到 3:1)，在
滤液中的单体损失按以下顺序下降(56%下降到 0%): 石油醚、
10 Ligroine、庚烷和甲醇。

制备 4-热固性组分的制备

制备 1 产物混合物中的 1,3/4-双{1',3',5'-三[3''/4''-(苯乙炔基)苯
基]C₁₀金刚烷-7'-基}苯(如图 1F 所示)使用制备液相色谱仪(PLC)分
15 离。PLC 与上述 HPLC 方法类似，只是使用了更大的色谱柱分离更
大量的混合物(从几克到几百克)。

制备 5-热固性组分的制备

制备 1 产物混合物中的 1,3-双{3'/4'-[1'',3'',5''-三[3'''/4'''-(苯乙炔基)
20 苯基]C₁₀金刚烷-7''-基]苯基}-5,7-双[3'''/4'''-(苯乙炔基)苯基]C₁₀金刚烷
(如图 1F 所示)使用制备液相色谱仪(PLC)分离。

制备 6-热固性组分的制备

式 XIIA、XIIB、XIIC 或 XIID 的 C_{14} 金刚烷单体和式 XIII、XV、XXII 和 XXV 的 C_{14} 金刚烷单体的低聚物或聚合物通过以下方法制备。如图 2 所示, 使用溴和 Lewis 酸催化剂将 C_{14} 金刚烷转化为溴化 C_{14} 金刚烷产物。然后在 Lewis 酸催化剂存在下将溴化 C_{14} 金刚烷产物与溴苯反应生成溴苯化 C_{14} 金刚烷。随后在所谓的 Sonogashira 偶合反应中使用的催化剂系统存在下, 使该溴苯化 C_{14} 金刚烷与末端炔反应。每步产物按照我们于 2001 年 10 月 17 日提交的待审批的专利申请 PCT/US01/22204 所描述的方法进行后处理。

制备 7-热固性组分(a)的制备

式 XIIA、XIIB、XIIC 或 XIID 的 C_{14} 金刚烷单体和式 XIII、XVI、XXII 和 XXV 的 C_{14} 金刚烷单体的低聚物或聚合物通过以下方法制备。如图 1A 至 1F 所示, C_{14} 金刚烷通过类似于制备 1 和 2 所描述的合成方法转化为 C_{14} 金刚烷的溴苯化组合物。在图 1A 至 1F 中, 在制备 1 和 2 所描述的 Lewis 酸催化剂和/或制备 2 中描述的第二种催化剂组分存在下, 使 C_{14} 金刚烷与取代的卤代苯化合物反应。反应混合物进行后处理后得到单体、二聚体、三聚体和较高级低聚物的混合物。在图 1D 至 1F 中, 然后在催化剂存在下将溴苯化 C_{14} 金刚烷混合物与末端炔反应生成本发明的炔取代的 C_{14} 金刚烷组合物。

发明实施例 1-含茈和新戊酸乙烯酯的共聚物的成孔剂的制备:

如下制备含茈和新戊酸乙烯酯的共聚物的成孔剂。往往装备有机械搅拌器的 250ml 烧瓶中加入 20g 工业级茈(纯度 75%, 相当于 0.986mol 纯茈)、3.1579g(0.0246 mol)新戊酸乙烯酯、0.5673g(2.464 mmol)偶氮二甲酸二叔丁酯和 95ml 二甲苯。将混合物在室温下搅拌 10 分钟, 得到均匀溶液。随后将反应溶液减压脱气 5 分钟, 用氮气吹扫。重复该过程 3 次。将反应混合物在 140°C、氮气气氛中加热 6

- 小时。将溶液冷却至室温，并滴加至 237ml 乙醇中。再将混合物在室温下搅拌 20 分钟。过滤收集形成的沉淀物并真空干燥。所得的共聚物的性质在上表 5 中给出(共聚物 18)。其它包含茈和新戊酸乙烯酯共聚物的成孔剂按照类似的方法制得，但如上表 5 改变所用共聚单体的百分数、引发剂类型、所用百分数、反应时间和温度。

发明实施例 2-包含茈和丙烯酸叔丁酯共聚物的成孔剂的制备:

- 如下制备包含茈和丙烯酸叔丁酯共聚物的成孔剂。往装备有机械搅拌器的 250ml 烧瓶中加入 20 克工业级茈(纯度 75%, 相当于 0.0986 mol 纯茈)、2.5263g (0.01971 mol)丙烯酸叔丁酯、0.3884g (2.365 mmol) 2,2'-偶氮二异丁腈和 92ml 二甲苯。将混合物在室温下搅拌 10 分钟，直到得到均匀溶液。随后将反应溶液减压脱气 5 分钟，用氮气吹扫。重复该过程 3 次。随后将反应混合物在 70℃、氮气气氛中加热 24 小时。将溶液冷却至室温，滴加至 230ml 乙醇中。再将混合物在室温下搅拌 20 min。过滤收集形成的沉淀物并真空干燥。所得共聚物的性质在上表 5 中给出(共聚物 2)。其它包含茈和丙烯酸叔丁酯共聚物的成孔剂按照类似的方法制得，但如上表 5 改变所用共聚单体的百分数、引发剂类型、所用百分数、反应时间和温度。

发明实施例 3-包含茈和乙酸乙烯酯共聚物的成孔剂的制备:

- 如下制备包含茈和乙酸乙烯酯共聚物的成孔剂。往装备有机械搅拌器的 250ml 烧瓶中加入 20 克工业级茈(纯度 75%, 相当于 0.986mol 纯茈)、1.6969g(0.01971 mol)乙酸乙烯酯、0.3884g(2.365 mmol)2,2'-偶氮二异丁腈和 88ml 二甲苯。将混合物在室温下搅拌 10 分钟，直到得到均匀溶液。随后将反应溶液减压脱气 5 分钟，用氮气吹扫。重复该过程 3 次。随后将反应混合物在 70℃、氮气气氛中加热 24 小时。将溶液冷却至室温，滴加至 220ml 乙醇中。再将混合物在室温下搅拌 20 分钟。过滤收集形成的沉淀物并真空干燥。所得共聚物的性质

在上表 5 中给出(共聚物 18)。其它包含茈和乙酸乙烯酯共聚物的成孔剂按照类似方式制备,但改变所用共聚单体的百分数;所得共聚物的性质在上表 5 中给出(共聚物 19)。

5 **发明实施例 4 包含聚茈均聚物的成孔剂的制备:**

茈的聚合物如下制备。往装备有机械搅拌器的 250ml 烧瓶中加入 30 克工业级茈 (75%纯度,相当于 0.148mol 纯茈)、0.3404g 偶氮二甲酸二叔丁酯 (1.478 mmol)和 121ml 二甲苯。将混合物在室温下搅拌 10 分钟,直到得到均匀溶液。随后将反应溶液减压脱气 5 分钟,用氮气吹扫。重复该过程 3 次。将反应混合物在 140℃、氮气气氛中加热 6 小时。将溶液冷却至室温,滴加至 303ml 乙醇中。再将混合物在室温下搅拌 20 分钟。过滤收集形成的沉淀物并真空干燥。所得均聚物性质在下表 5 中给出(均聚物 1),其中 DBADC 表示偶氮二甲酸二叔丁酯和 PDI 表示多分散性(Mw/Mn)。其它包含聚茈均聚物的成孔剂按照类似的方式制备,但如表 8 所示改变所用引发剂类型、百分数、反应时间和温度,表 8 中 AIBN 表示 2,2'-偶氮二异丁腈。

表 8

均聚物 r	引发剂 类型	引发剂 %	溶剂	温度 (℃)	时间 (小时)	Mn	Mw	PDI
1	DBADC	1%	二甲苯	140	6	3260	14469	4.44
2	DBADC	2%	二甲苯	140	6	2712	11299	4.17
3	DBADC	3%	二甲苯	140	6	3764	14221	3.78
4	DBADC	4%	二甲苯	140	6	3283	8411	2.56
5	DBADC	6%	二甲苯	140	6	2541	7559	2.97
6	DBADC	8%	二甲苯	140	6	2260	6826	3.02
7	DBADC	12%	二甲苯	140	6	2049	5805	2.83
8	DBADC	16%	二甲苯	140	6	2082	5309	2.55
9	DBADC	20%	二甲苯	140	6	1772	4619	2.61
10	DBADC	30%	二甲苯	140	6	1761	3664	2.08
11	AIBN	2%	二甲苯	70	24	3404	7193	2.11
12	AIBN	2%	二甲苯	70	24	3109	6141	1.98
13	AIBN	2%	二甲苯	70	24	3500	7295	2.08
14	AIBN	2%	二甲苯	70	24	3689	6165	1.67

发明实施例 5-包含聚萘均聚物、热固性组分和聚碳硅烷的组合物的制备和发明实施例 6-包含聚萘均聚物和热固性组分的组合物的制备

5 对于发明实施例 5, 将商品聚萘均聚物(25 g, 用作成孔剂); 聚碳硅烷(CH_2SiH_2)_q, 其中 q 为 20-30(1.57 g)(由 Starfire Systems, Inc 提供, 用作增粘剂)和二甲苯(334 g)称重并加入塑料瓶中。往该瓶中加入搅拌棒。将该瓶紧密密封并开始进行搅拌。将溶液在室温下搅拌 24 小时。将溶液倒入预先称重的带搅拌棒的 2 颈瓶中, 其中装有类似于

10 上述制备 1 或 2 的热固性组分(22.43 g)中。所述瓶用二甲苯(约 111 g)洗涤, 将所得的二甲苯溶液加入 2 颈瓶中, 直到反应混合物的总重达到 500g。将烧瓶夹紧并与水冷凝器连接, 开启循环水。

将体系用氮气(强氮气流)从冷凝器的顶部(入口)至侧颈(出口)洗刷 30 分钟。将冷凝器顶部的氮气入口替换为双通管(inlet-outlet), 并

用塞将侧颈密封。继续通入微弱的氮气流。降低烧瓶至油浴(预热至 145℃并以恒定速率搅拌),使整个烧瓶浸没于油浴中。使反应烧瓶中的搅拌棒搅拌,反应混合物沸腾并回流 15.5 小时。停止加热和搅拌。将烧瓶从油浴中取出,静置冷却至室温。使用磁条取出搅拌棒,开始用环己酮置换溶剂。

通过旋转蒸发器除去大部分二甲苯,直到得到粘稠液体。剩余的反应混合物经称量为约 60 至 90g。随后往烧瓶中加入 500 克环己酮。再次通过旋转蒸发器除去大部分二甲苯,直到得到粘稠液体。剩余的反应混合物经称量为约 60 至 90g。重复该操作两次,直至所有的二甲苯被置换为环己酮。随后将溶液用环己酮稀释,得到 20% 固体浓度的溶液。将溶液以小于 20 磅/平方英寸的速率缓慢通过 0.1μm 的 teflon 过滤器过滤。重复前述步骤。最终的组合物含 20%固体物,其中 6.7%重量聚碳硅烷、50%重量聚萘均聚物,剩余为热固性组分。

发明实施例 6 重复发明实施例 5 的方法,不同之处在于不加入增粘剂,因此组合物含 50%重量聚萘均聚物,剩余为热固性组分。

发明实施例 7-10-包含聚萘均聚物、热固性组分和聚碳硅烷组合物的制备

发明实施例 7 重复发明实施例 5 的方法,不同之处在于聚碳硅烷($(CH_2SiH_2)_q$, 其中 q 为 20-30(由 Starfire Systems, Inc 提供)的用量为 2.68 g。最终组合物含 20%固体物,其中 12%重量聚碳硅烷、50%重量聚萘均聚物,剩余为热固性组分。发明实施例 8-10 重复发明实施例 7 的方法,不同之处在于按照下表 9 改变聚萘均聚物的百分含量。

表 9

发明实施例	聚萘均聚物 %重量
8	35
9	20
10	10

发明实施例 11-17-包含聚萘均聚物、热固性化合物和聚碳硅烷组合物的制备

5 重复发明实施例 5 的方法，不同之处在于聚碳硅烷 $(CH_2SiH_2)_q$ ，其中 q 为 20-30(由 Starfire Systems, Inc 提供)的用量为 1.92 g。按照下表 10 改变聚萘均聚物的百分含量。

表 10

发明实施例	聚萘均聚物 %重量
11	28
12	26.8
13	27.2
14	26.5
15	25.4
16	38.3
17	30.1

发明实施例 18-21-包含聚萘均聚物、热固性组分和聚碳硅烷的组合物的制备

10

重复发明实施例 7，不同之处在于聚萘均聚物的用量为 25%重量并且所用的聚萘均聚物的类型如下表 11 所述。

表 11

发明实施例	聚萘均聚物
18	表 4 的均聚物 1
19	表 4 的均聚物 2
20	表 4 的均聚物 3
21	表 5 的均聚物 4

15

发明实施例 22-23-包含聚萘均聚物、热固性组分和邻甲酚型线形酚醛树脂的共混物的组合物的制备

对于发明实施例 22, 往装备有磁力搅拌棒的 65-mL 塑料瓶中加入类似于上述制备 1 或 2 的热固性组分(4.17 g)、邻甲酚型线形酚醛树脂(0.125 g, 作为增粘剂)、聚萘(1.074 g, 作为成孔剂)和环己酮(24.46 g)。将混合物在室温下搅拌 2 小时, 随后将形成的均匀溶液通过 0.1 μ m 的过滤器过滤。发明实施例 23 重复发明实施例 22 的方法, 不同之处在于使用了 6%重量的邻甲酚型线形酚醛树脂。

发明实施例 24-30-包含聚萘共聚物、热固性化合物和聚碳硅烷的组合物的制备

对于发明实施例 24, 往装备有磁力搅拌棒的塑料瓶中加入聚萘共聚物(4.48 g, 表 2 的共聚物 13, 作为成孔剂); 聚碳硅烷(CH_2SiH_2)_q, 其中 q 为 20-30(0.48 g, 作为增粘剂)和二甲苯(59.4 g)。将溶液在室温下搅拌 24 小时。随后将溶液转移至 100ml 三颈瓶中。加入类似于上述制备 1 或 2 的热固性组分(4.00 g)和另外的 19.8 克二甲苯。将溶液用氮气吹扫 5 分钟, 并于 145°C 下加热 15.5 小时。通过旋转蒸发器除去大部分二甲苯, 直到得到粘稠液体。剩余的反应混合物经称量为约 10 至 12g。随后往烧瓶中加入 100 克环己酮。通过旋转蒸发器除去大部分二甲苯, 直到得到粘稠液体。剩余的反应混合物经称量为约 10 至 12g。再重复该操作两次, 以确保所有的二甲苯已被转化为环己酮。随后将溶液用环己酮稀释, 得到 18%固体浓度的溶液。将溶液以小于 20 磅/平方英寸的速率缓慢通过 0.1 μ m 的 teflon 过滤器过滤。重复前述步骤。最终的组合物含 18%固体物, 其中 12%重量聚碳硅烷、50%重量聚萘均聚物, 剩余为热固性组分。

发明实施例 25 至 30 重复发明实施例 24, 不同之处在于使用下表 12 的成孔剂。

表 12

发明实施例	表 2 的共聚物
24	7
25	11
26	9
27	6
28	4
29	3
30	1

发明实施例 31-32-包含聚己内酯、热固性化合物和聚碳硅烷的组合物的制备

5 对于发明实施例 31, 所用的溶剂为二甲苯。往装备有磁力搅拌棒的塑料瓶中加入聚己内酯(4.48 g, 作为成孔剂); 聚碳硅烷 $(\text{CH}_2\text{SiH}_2)_q$, 其中 q 为 20-30(0.48 g, 作为增粘剂)和二甲苯(59.4 g)。将溶液在室温下搅拌 24 小时。随后将溶液转移至 250ml 三颈瓶中。加入类似于上述制备 1 或 2 的热固性组分(4.00 g)和另外的 19.8 克二甲苯。将溶液用氮气吹扫 5 分钟, 并于 145°C 下加热 15.5 小时。将溶液以小于 20 磅/平方英寸的速率缓慢通过 0.1 μm 的 teflon 过滤器过滤。重复前述步骤。最终的组合物含 10% 固体物, 其中 12% 重量聚碳硅烷、50% 重量聚萘均聚物, 剩余为热固性组分。

15 对于发明实施例 32, 所用的溶剂为环己酮。往装备有磁力搅拌棒的塑料瓶中加入聚己内酯(4.48 g, 作为成孔剂); 聚碳硅烷 $(\text{CH}_2\text{SiH}_2)_q$, 其中 q 为 20-30(0.48 g, 作为增粘剂)和二甲苯(59.4 g)。将溶液在室温下搅拌 24 小时。随后将溶液转移至 250ml 三颈瓶中。加入类似于上述制备 1 或 2 的热固性组分(4.00 g)和另外的 19.8 克二甲苯。将溶液用氮气吹扫 5 分钟, 并于 145°C 下加热 15.5 小时。通过旋转蒸发器除去大部分二甲苯, 直到得到粘稠液体。剩余的反应混合物经称量为约 10 至 12g。随后往烧瓶中加入 100 克环己酮。通过旋转蒸发器除去大部分二甲苯, 直到得到粘稠液体。剩余的反应

混合物经称量为约 10 至 12g。再重复该操作两次，以确保所有的二甲苯已被转化为环己酮。随后将溶液用环己酮稀释，得到 18%固体浓度的溶液。将溶液以小于 20 磅/平方英寸的速率缓慢通过 0.1 μ m 的 teflon 过滤器过滤。重复前述步骤。最终的组合含 18%固体物，其中 12%重量聚碳硅烷、50%重量聚萘均聚物，剩余为热固性组分。

发明实施例 33-35-包含聚己内酯、热固性化合物和邻甲酚型线形酚醛树脂的共混物的组合物的制备

往装备有磁力搅拌棒的塑料瓶中加入类似于上述制备 1 或 2 的热固性组分(4.00 g)、邻甲酚型线形酚醛树脂(0.12 g，分子量 1760，由 Schenectady International Inc 提供，作为增粘剂)、聚己内酯(2.53 g，作为成孔剂)和 37.66 克环己酮。将溶液在室温下搅拌 2 小时。将溶液以小于 20 磅/平方英寸的速率缓慢通过 0.1 μ m 的 teflon 过滤器过滤。重复前述步骤。最终组合含 15%固体物，其中 3%重量邻甲酚型线形酚醛树脂(基于热固性组分计算)、35%重量聚己内酯(基于总的固体物计算)和剩余的为热固性组分。

按照表 13 给出条件，重复上述步骤。

表 13

发明实施例	邻甲酚型线形酚醛树脂%重量
33	3.4
34	6.9
35	12.2

发明实施例 36-37-包含聚萘均聚物、聚己内酯、热固性化合物和聚碳硅烷的共混物的组合物的制备

对于发明实施例 36，所用的溶剂为二甲苯。往装备有磁力搅拌棒的塑料瓶中加入聚己内酯(4.48 g)和商品聚萘均聚物(0.7906 g，作为成孔剂)；聚碳硅烷(CH_2SiH_2)_q，其中 q 为 20-30(0.48 g，作为增粘

剂, 由 Starfire Systems, Inc 提供)和二甲苯(64.74 g)。将溶液在室温下搅拌 24 小时。随后将溶液转移至 250ml 三颈瓶中。加入类似于上述制备 1 或 2 的热固性组分(4.00 g)和另外的 21.58 克二甲苯。将溶液用氮气吹扫 5 分钟, 并于 145°C 下加热 15.5 小时。将溶液以小于 20 磅/平方英寸的速率缓慢通过 0.1 μ m 的 teflon 过滤器过滤。重复前述步骤。最终的组合物含 16.5%固体物, 其中 12%重量聚碳硅烷(基于热固性组分计算)、15%重量聚萘(基于热固性组分的重量计算), 剩余为热固性组分。

对于发明实施例 37, 所用的溶剂为环己酮。往装备有磁力搅拌棒的塑料瓶中加入聚己内酯(4.48 g)和商品聚萘均聚物(0.7906 g, 作为成孔剂); 聚碳硅烷(CH_2SiH_2)_q, 其中 q 为 20-30(0.48 g, 作为增粘剂)和二甲苯(64.74g g)。将溶液在室温下搅拌 24 小时。随后将溶液转移至 250ml 三颈瓶中。加入类似于上述制备 1 或 2 的热固性组分(4.00 g)和另外的 21.58 克二甲苯。将溶液用氮气吹扫 5 分钟, 并于 145°C 下加热 15.5 小时。通过旋转蒸发器除去大部分二甲苯, 直到得到粘稠液体。剩余的反应混合物经称量为约 10 至 12g。随后往烧瓶中加入 100 克环己酮。通过旋转蒸发器除去大部分二甲苯, 直到得到粘稠液体。剩余的反应混合物经称量为约 10 至 12g。再重复该操作两次, 以确保所有的二甲苯已被转化为环己酮。随后将溶液用环己酮稀释, 得到 18%固体浓度的溶液。将溶液以小于 20 磅/平方英寸的速率缓慢通过 0.1 μ m 的 teflon 过滤器过滤。重复前述步骤。

发明实施例 38-41-包含聚萘均聚物、聚己内酯、热固性化合物和聚碳硅烷的共混物的组合物的制备

发明实施例 38 和 40 重复发明实施例 37 的方法, 不同之处在于按照表 14 改变聚碳硅烷的用量。发明实施例 39 和 41 重复发明实施例 36 的方法, 不同之处在于按照表 14 改变聚碳硅烷的用量。在表 14 中, PAN 表示聚萘均聚物、PCL 表示聚己内酯和 PCS 表示聚碳硅烷。

表 14

发明实施例	成孔剂共混物 中 PAN%	成孔剂共混物 中 PCL%	PCS%	溶剂
38	15	50	6.7	环己酮
39	15	50	6.7	二甲苯
40	15	50	3	环己酮
41	15	50	3	二甲苯

发明实施例 42-发明实施例 5 的薄膜的制备

在本领域技术人员已知的常规涂覆条件下，将发明实施例 5 的组合物施加于一基体上。在氮气(<50ppm 氧气)保护下，将得到的旋涂组合物分别在 125℃、250℃和 300℃下烘干 1 分钟。熔炉固化条件为氮气(26 升/分钟)保护、自 250℃开始，以每分钟 5°K 升温，在 400℃下 60 分钟。固化温度范围为 350℃-450℃。在每种组合物中，成孔剂发生分解并且分解的成孔剂挥发从而在组合物中形成孔。按照上述测试方法分析所得各层，分析得到层性质在表 15 中给出。

表 15

参数	发明实施例 42
固化条件	400℃/2 小时
薄膜厚度	0.3-1.2μm
折射率 n(烘干后)	1.6600
折射率 n(固化后)	1.3600
厚度(烘干后, nm)	2885.00
厚度(固化后, nm)	2874.00
收缩率%(烘干至固化)	-0.30
介电常数(室温)	1.93
介电常数(脱气)	1.901
模量(Gpa)	2.26±0.59(1.2μm)
硬度(Gpa)	0.16±0.05(1.2μm)
玻璃化转变温度(℃)	>410(第一次循环)
平均峰孔径	20nm
平均孔径	4.1nm
孔体积(cm ³ /g)	0.557
薄膜质量	良好
胶带测试	合格
在 425℃下的稳定性	4.5%

发明实施例 43-发明实施例 6 的薄膜的制备

在本领域技术人员已知的常规涂覆条件下，将发明实施例 6 的组合物施加于一基体上，并使用发明实施例 42 的烘干和固化条件。在每种组合物中，成孔剂发生分解并且分解的成孔剂挥发从而在组合物中形成孔。按照上述测试方法分析所得各层，分析得到层性质在表 16 中给出。

表 16

参数	发明实施例 43
折射率 n (烘干后)	1.6600
折射率 n (固化后)	1.4150
N^2	2.00
厚度(烘干后, nm)	2740.74
厚度(固化后, nm)	2450.00
收缩率%(烘干至固化)	-10.61
薄膜质量	浑浊(表明发生相分离)

发明实施例 43 的结果显示出在发明实施例 42 中存在增粘剂的益处。

5

发明实施例 44-47-发明实施例 7-10 的薄膜的制备

在本领域技术人员已知的常规涂覆条件下, 将发明实施例 7-10 的各组合物施加于基体上, 并使用发明实施例 42 的烘干和固化条件。在每种组合物中, 成孔剂发生分解并且分解的成孔剂挥发从而在组合物中形成孔。按照上述测试方法分析所得各层, 分析得到层性质在表 17 中给出。

10

图 4 和 5 给出了扫描电镜(SEM)的结果。图 4 显示薄膜的横截面而图 5 显示薄膜的表面。由 SEM 可见, 随着成孔剂的量的增加, 在薄膜表面可观察到或可见到细小的孔。因此, 随着成孔剂用量的减少, 表面显示出具有较低的孔隙率。同时, 由 SEM 横截面图可见, 随着成孔剂用量的增加, 平均孔径也提高。图 6 的 TDMS 曲线表明在约 380℃下成孔剂开始分解。

15

表 17

参数	发明实施例 44	发明实施例 45	发明实施例 46	发明实施例 47
成孔剂含量	50%	35%	20%	10%
增粘剂	12%	12%	12%	12%
固化条件	400℃/1h	400℃/1h	400℃/1h	400℃/1h
薄膜厚度	0.3-1.2μm	0.3-1.2μm	0.3-1.2μm	0.3-1.2μm
折射率 (RI)n(固化后)	1.39	1.50	1.56	1.59
(RI)(RI)	1.93	2.25	2.44	2.54
收缩率%(烘干 至固化)	11.7	10.5	6.4	4.1
介电常数 (室温)	2.07	2.30	2.54	2.75
介电常数 (脱气)	2.03	2.24	2.46	2.66
模量(Gpa)	2.40±0.121 (1.2μm)	2.60±0.118 (1.2μm)	4.80±0.152 (1.2μm)	5.13±0.192 (1.2μm)
硬度(Gpa)	0.12±0.018 (1.2μm)	0.24±0.043 (1.2μm)	0.33±0.025 (1.2μm)	0.32±0.037 (1.2μm)
平均峰孔径	12.0nm	9.0nm	5.0nm	3.0nm
平均孔径	5.1nm	4.0nm	2.8nm	2.7nm
孔体积(cm ³ /g)	0.669	0.511	0.315	0.233
孔隙率	较大孔	大孔	大部分为微孔	微孔
估算孔隙率 (%)	41	34	24	19
表面积(m ² /g)	521	511	450	341
胶带测试	合格, 干/湿	合格, 干/湿	合格, 干/湿	合格, 干/湿
在 425℃下的 稳定性	5.45%	5.07%	4.30%	4.07%

这些结果表明随后成孔剂加入量的增加介电常数降低。

发明实施例 48-54-发明实施例 11-17 和对比实施例 C 的薄膜的制备

- 5 在本领域技术人员已知的常规涂覆条件下，将发明实施例 11-17 的各种组合物施加于基体上，并使用发明实施例 42 的烘干和固化条件。对比实施例 C 按照类似于我们于 2002 年 1 月 15 日提交的美国系列号 60/350,187 的发明实施例的方式进行制备，因此不含成孔剂。在每种组合物中，成孔剂发生分解并且分解的成孔剂挥发从而在组合物中形成孔。按照上述测试方法分析所得各层，分析得到层性质在表 18 中给出。

表 18

发明实施例或 对比实施例	折射率 (烘干后)	折射率 (固化后)	厚度 (Å)(烘干后)	厚度 (Å)(固化后)	收缩率%(烘 干和固化后)	介电常数 k(室温)	介电常数 k(脱气)	-Δk%
48	1.661	1.529	8518.23	8067.62	-5.29	2.48	2.18	-12.10
49	1.657	1.532	8057.8	7541.79	-6.40	2.51	2.42	-3.59
50	1.661	1.499	7225.37	7093.32	-1.83	2.54	2.44	-3.94
51	1.658	1.521	8659.18	8510.56	-1.72	2.51	2.43	-3.19
52	1.657	1.510	8025.79	7952.16	-0.92	2.53	2.43	-3.95
53	1.659	1.500	8633.55	7815.56	-9.47	2.42	2.33	-3.72
54	1.661	1.504	8899.51	8605.25	-3.31	2.42	2.35	-2.89
C	1.677	1.617	3152.00	3252.00	3.17	2.69	2.62	-2.60

发明实施例	表面积 (m ² /g)	孔体积 (cm ³ /g)	平均柱状孔 直径(nm)	大约 BJH 峰 孔直径(nm)
48	559.00	0.427	3.10	10.00
49	568.00	0.410	2.90	10.00
50	564.00	0.436	3.10	10.00
51	443.00	0.306	2.80	8.00
52	543.00	0.425	3.10	10.00
53	612.00	0.491	3.20	8.00
54	574.00	0.461	3.20	8.00

发明实施例 55-58-发明实施例 18-21 和对比实施例 D 的薄膜的制备

- 5 在本领域技术人员已知的常规涂覆条件下，将发明实施例 18-21 的各种组合物施加于基体上，并使用发明实施例 42 的烘干和固化条件。对比实施例 D 按照类似于我们于 2002 年 1 月 15 日提交的美国系列号 60/350,187 的发明实施例的方式进行制备，因此不含任何成孔剂。在每种组合物中，成孔剂发生分解并且分解的成孔剂挥发从而在组合物中形成孔。按照上述测试方法分析所得各层，分析得到层性质在下表 19 中给出，其中 RI 表示折射率。

表 19

发明实施例或 对比实施例	折射率 (烘干后)	折射率 (固化后)	(RI)(RI)	厚度 (Å)(烘干后)	厚度 (Å)(固化后)	收缩率%(烘 干和固化后)
55	1.655	1.548	2.395	6800.55	6916.90	1.71
56	1.657	1.543	2.381	6814.10	6885.99	1.06
57	1.657	1.549	2.400	6792.82	6871.42	1.16
58	1.655	1.567	2.456	7520.50	7394.75	-1.67
D	1.677	1.617	2.615	3152.00	3252.00	3.17

发明实施例	表面积 (m ² /g)	孔体积 (cm ³ /g)	平均柱状孔 直径(nm)	大约 BJH 峰 孔直径(nm)
57	476	0.31	2.60	16.00
56	464	0.307	2.60	14.00
57	468	0.297	2.50	20.00
58	429	0.275	2.60	20.00

发明实施例 59-66-发明实施例 24-30 的薄膜的制备

5 在本领域技术人员已知的常规涂覆条件下，将发明实施例 24-30 的各种组合物施加于一基体上，并使用发明实施例 42 的烘干和固化条件。在每种组合物中，成孔剂发生分解并且分解的成孔剂挥发从而在组合物中形成孔。按照上述测试方法分析所得各层，分析得到层性质在下表 20 中给出。

所得结果表明包含茈和新戊酸乙烯酯共聚物的成孔剂的组合物的介电常数比包含茈和丙烯酸叔丁酯共聚物的成孔剂的组合物的低。

表 20

发明实例	起始组合物：发明实施例	折射率(固化后)	收缩率 %(烘干和固化后)	折射率 ²	介电常数k(室温)	介电常数k(脱气)	Δk%	表面积 (m ² /g)	孔体积 (cm ³ /g)	平均柱状孔直径(nm)	大约BJH峰孔直径(nm)
59	26	1.45	16.36	2.10	2.13	2.09	1.88	594	0.651	4.4	11.0
60	27	1.41	11.26	1.99	2.1	2.06	1.90	622	0.698	4.5	14.0
61	28	1.41	8.28	1.99	2.11	2.07	1.90	600	0.697	4.6	12.0
62	29	1.41	9.15	2.00	2.09	2.05	1.91	614	0.696	4.5	11.0
63	30	1.40	5.7	1.95	2.06	2.02	1.94	577	0.738	5.1	16.0
64	31	1.54	25.16	2.36	2.48	2.42	2.42	581	0.389	2.7	没有峰
65	32	1.48	17.11	2.18	2.33	2.28	2.15	612	0.504	3.3	7.0
66	33	1.44	12.96	2.07	2.19	2.14	2.28	649	0.631	3.9	9.0

发明实施例 67-68-发明实施例 31-32 的薄膜的制备

5 在本领域技术人员已知的常规涂覆条件下，将发明实施例 31-32 的各种组合物施加于基体上，并使用发明实施例 42 的烘干和固化条件。在每种组合物中，成孔剂发生分解并且分解的成孔剂挥发从而在组合物中形成孔。按照上述测试方法分析所得各层，分析得到层性质在下表 21 中给出，其中 NM 代表未测量，RI 表示折射率。

改变成孔剂的用量重复上述步骤。表 22 的结果表明可选择具有某些热稳定性的成孔剂来得到某些所需的介电常数。在表 22 中 RI 表示折射率。

表 21

表 18

发明实施例或 对比实施例	折射率 (烘干后)	折射率 (固化后)	(RI)(RI)	厚度 (Å)(烘干后)	厚度 (Å)(固化后)	收缩率%(烘 干和固化后)
67	1.581	1.570	2.466	10819	6275.94	-41.99
68	NM	1.571	2.468	NM	NM	NM

发明实施例	表面积 (m ² /g)	孔体积 (cm ³ /g)	平均柱状孔 直径(nm)	大约 BJH 峰孔直径(nm)
67	462	0.25	2.2	非常小的 4nm 的峰
68	99	0.089	3.6	NM

表 22

成孔剂%	Mw	折射率(固化后)	(RI)(RI)	厚度改变%	介电常数 k(脱气)
0	-	1.613	2.60	4	2.65
27	3000	1.543	2.41	-12	2.49
27	1250	1.568	2.46	-16	-
27	530	1.594	2.54	-19	2.58
35	3000	1.495	2.28	-17	2.44
35	1250	1.556	2.42	-22	2.40
50	300	1.465	2.15	-31	2.27
50	1250	1.497	2.24	-33	2.24

发明实施例 69-71-发明实施例 33-35 和对比实施例 E 的薄膜的制备

在本领域技术人员已知的常规涂覆条件下，将发明实施例 33-35 的各种组合物施加于基体上，并使用发明实施例 42 的烘干和固化条件。对比实施例 E 按照类似于我们于 2002 年 1 月 15 日提交的美国系列号 60/350,187 的发明实施例的方式进行制备，因此不含本发明的成孔剂。在每种组合物中，成孔剂发生分解并且分解的成孔剂挥发从而在组合物中形成孔。按照上述测试方法分析所得各层，分析得到层性质在下表 23 中给出。

表 23

性质	本发明实施例 69	本发明实施例 70	本发明实施例 71	对比实施例 E
折射率(固化后)	1.542	1.540	1.528	1.623
收缩率%(固化前)	16.5	20.4	12.3	5.6
k(室温)	2.58	2.58	2.48	2.73
k(脱气)	2.54	2.54	2.43	2.70
$\Delta k\%$	1.42	1.51	2.09	1.17
平均孔径(nm)	15	15	33	15
孔体积(cm^3/g)	0.323	0.364	0.392	0.257

发明实施例 72-77-发明实施例 38-41 和对比实施例 F 的薄膜的制备

在本领域技术人员已知的常规涂覆条件下，将发明实施例 38-41 的各种组合物施加于基体上，并使用发明实施例 42 的烘干和固化条件。对比实施例 F 按照类似于我们于 2002 年 1 月 15 日提交的美国系列号 60/350,187 的发明实施例的方式进行制备，因此不含本发明的成孔剂。在每种组合物中，成孔剂发生分解并且分解的成孔剂挥发从而在组合物中形成孔。按照上述测试方法分析所得各层，分析得到层性质在下表 24 中给出，其中 NM 表示没有测量而 RI 表示折射率。

表 24

发明实施例或对比实施例	折射率 (烘干后)	折射率 (固化后)	(RI)(RI)	厚度 (Å)(烘干后)	厚度 (Å)(固化后)	收缩率 %(烘干和固化后)	介电常数 k(室温)	介电常数 k(脱气)	-Δk%
72	1.592	1.549	2.400	10000.36	5980.85	-40.19	2.75	2.61	-5.09
73	NM	1.545	2.387	NM	NM	NM	NM	2.62	-3.16
74	1.595	1.565	2.450	7815.35	4632.49	-40.73	2.78	2.66	-4.32
75	1.601	1.561	2.435	2927.49	1757.16	-39.98	2.76	2.65	-3.99
76	1.603	1.524	2.322	2781.52	1798.23	-35.35	2.53	2.45	-3.16
77	1.603	1.523	2.320	2752.07	1787.38	-35.05	2.60	2.51	-3.46
F	1.677	1.617	-	3152.00	3252.00	3.17	2.69	2.62	-2.60

发明实施例	表面积(m ² /g)	孔体积(cm ³ /g)	平均柱状孔直径(nm)	大约 BJH 峰孔直径(nm)
72	507	0.2683	2.1	5nm 小峰
73	483	0.23	1.9	20nm 宽峰
74	486	0.238	2.0	17nm 非常小峰
75	482	0.251	2.1	18nm 非常小峰
76	570	0.394	2.8	8nm 小峰
77	550	0.371	2.7	7nm 小峰

发明实施例 78

5 将从制备 4 分离出的 1,3/4-双{1',3',5'-三[3"/4"-(苯乙炔基)苯基]C₁₀金刚烷-7'-基}苯(图 1F 所示)与增粘剂和成孔剂混合,随后溶解于溶剂中,旋涂至硅晶片上,接着烘干至固化成膜,在微型芯片或多片组件中使用。

发明实施例 79

10 将从制备 5 分离出的 1,3-双{3'/4'-[1",3",5"-三[3'''/4'''-(苯乙炔基)苯基]C₁₀金刚烷-7"-基]苯基}-5,7-双[3'''/4'''-(苯乙炔基)苯基] C₁₀金刚烷(图 1F 所示)与增粘剂和成孔剂混合,随后溶解于溶剂中,旋涂至硅晶片上,接着烘干至固化成膜,在微型芯片或多片组件中使用。

图 1A

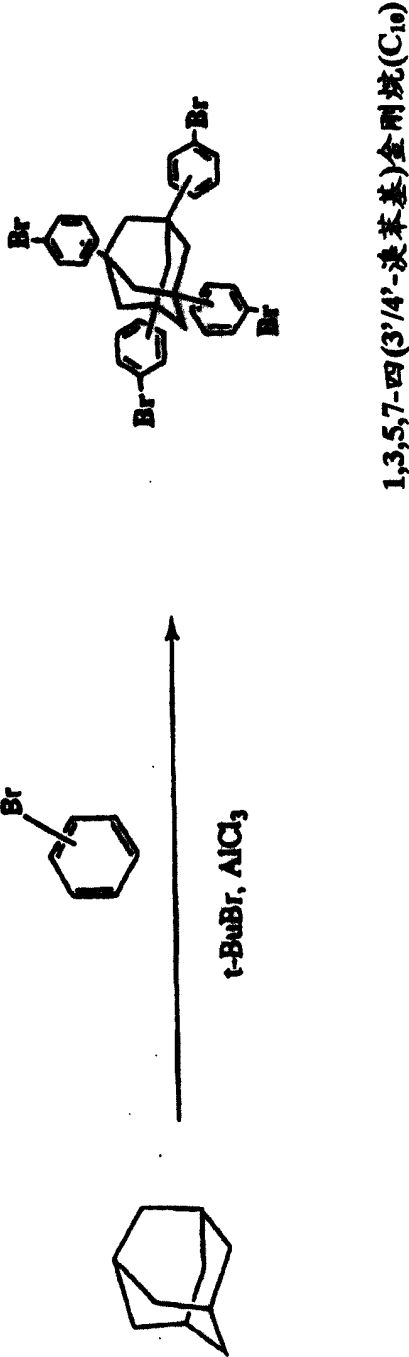


图 1B

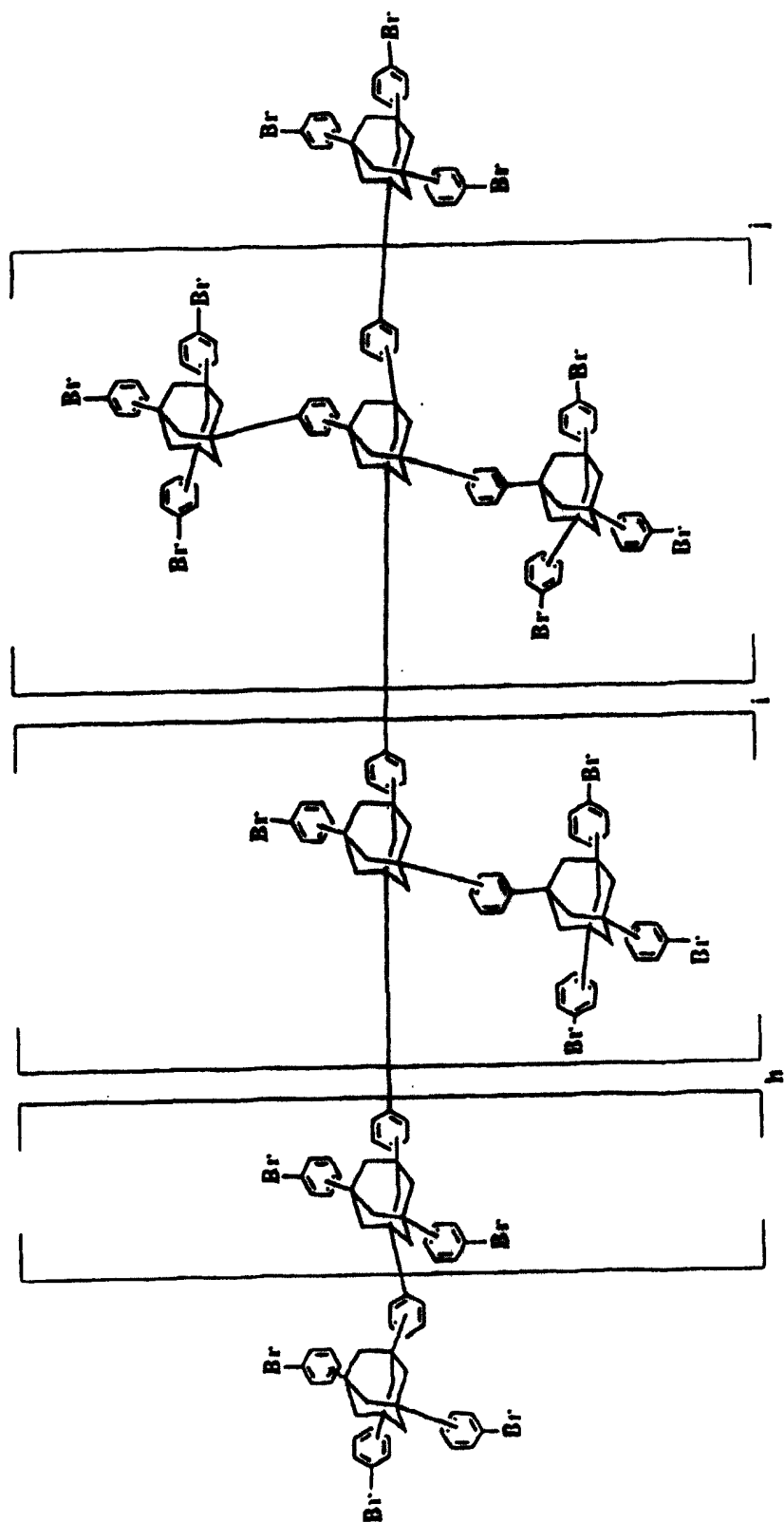
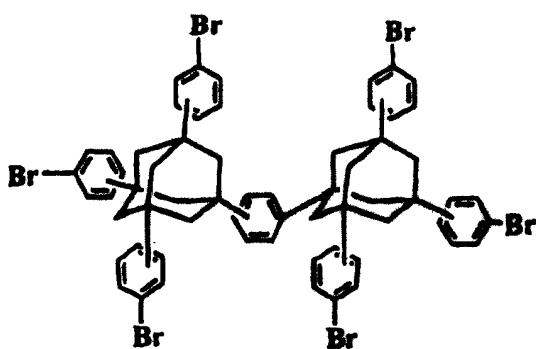


图 1C

1,3/4-双[1',3',5'-三(3''/4''-溴苯基)金刚烷(C₁₀)-7'-基]苯

+

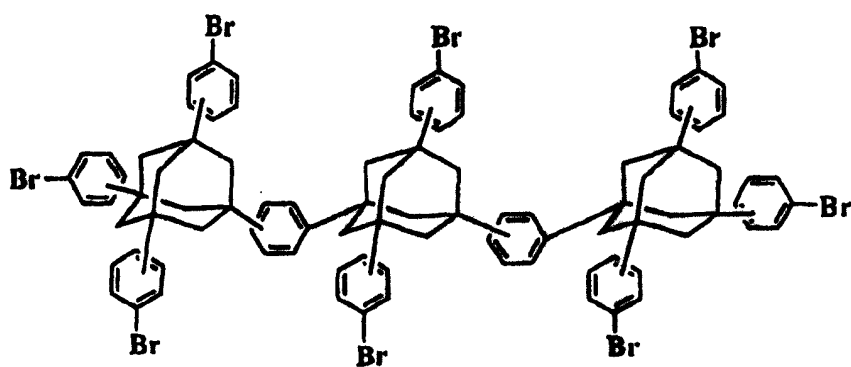
1,3-双{3'/4'-[1'',3'',5''-三(3'''/4'''-溴苯基)金刚烷(C₁₀)-7''-基]苯基}-5,7-双(3'''/4'''-溴苯基)金刚烷(C₁₀)

图 1D

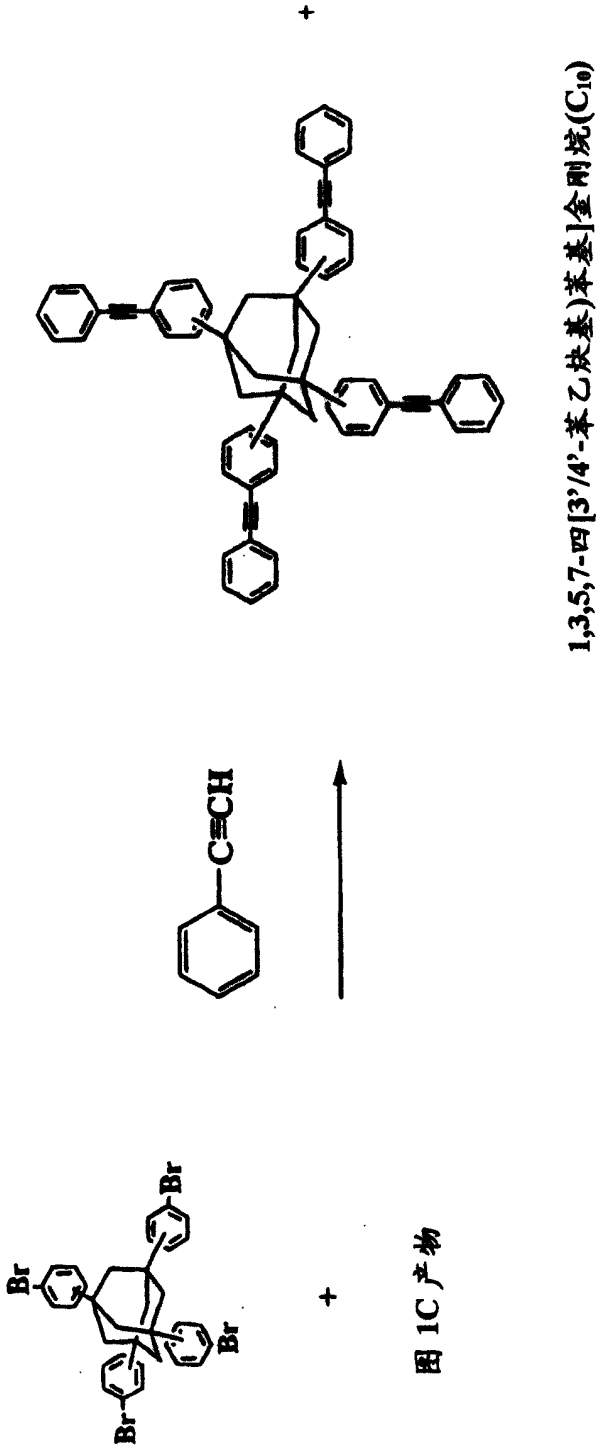


图 1C 产物

图 1E

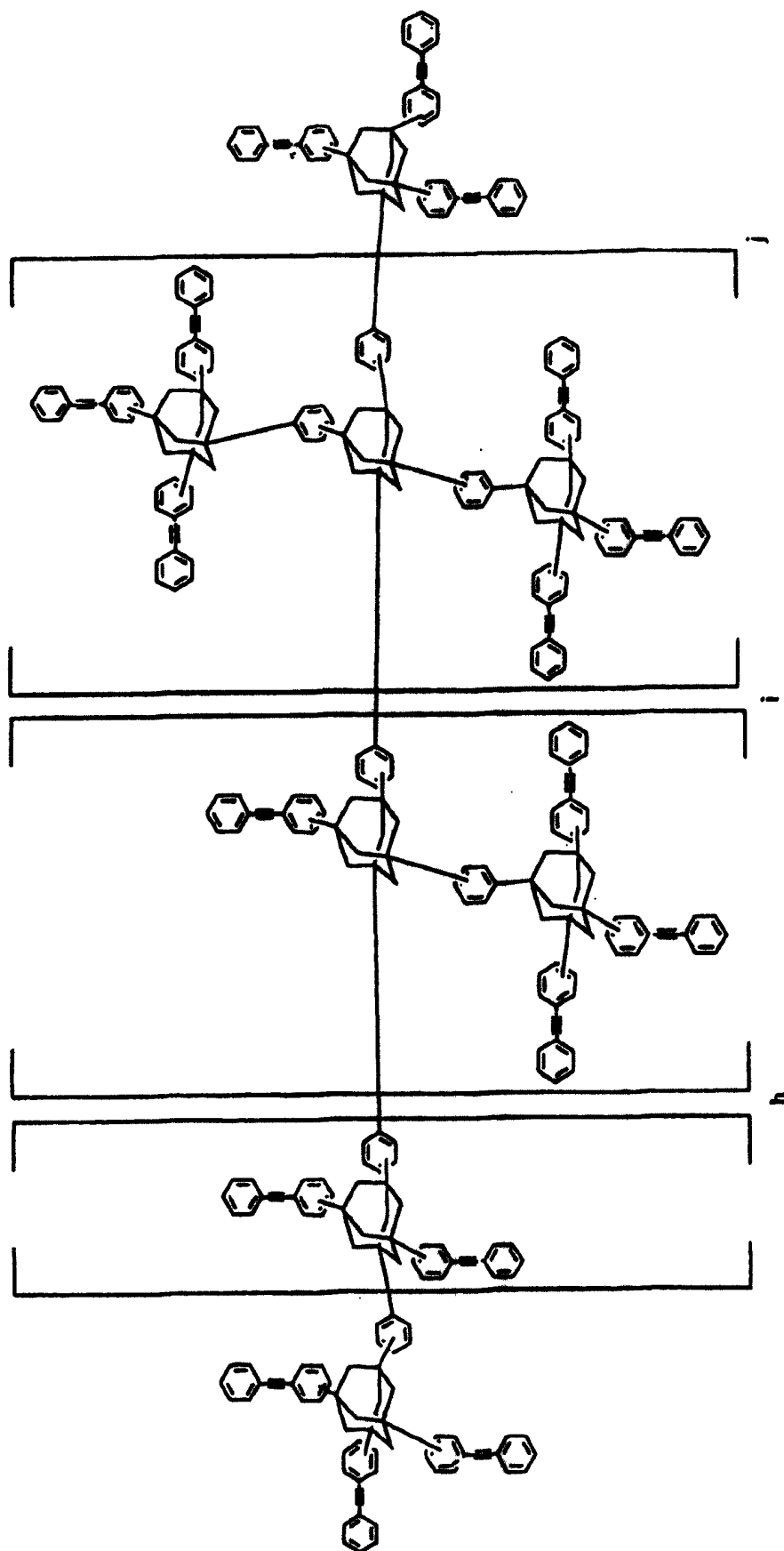
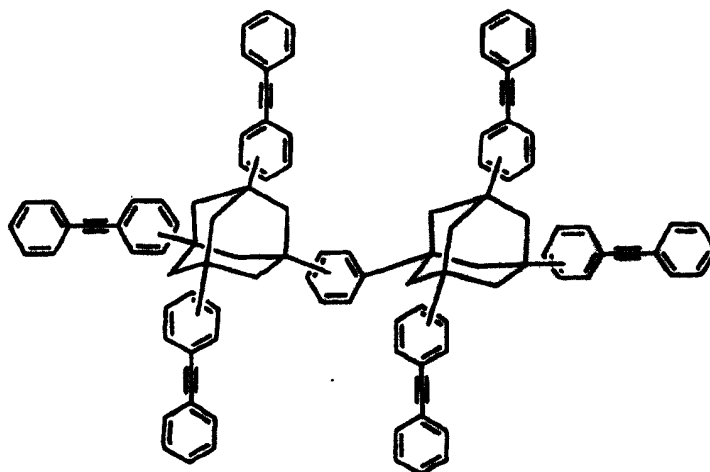


图 1F

1,3/4-双{1',3',5'-三[3''/4''-(苯乙炔基)苯基]金刚烷(C₁₀)-7'-基}苯

+

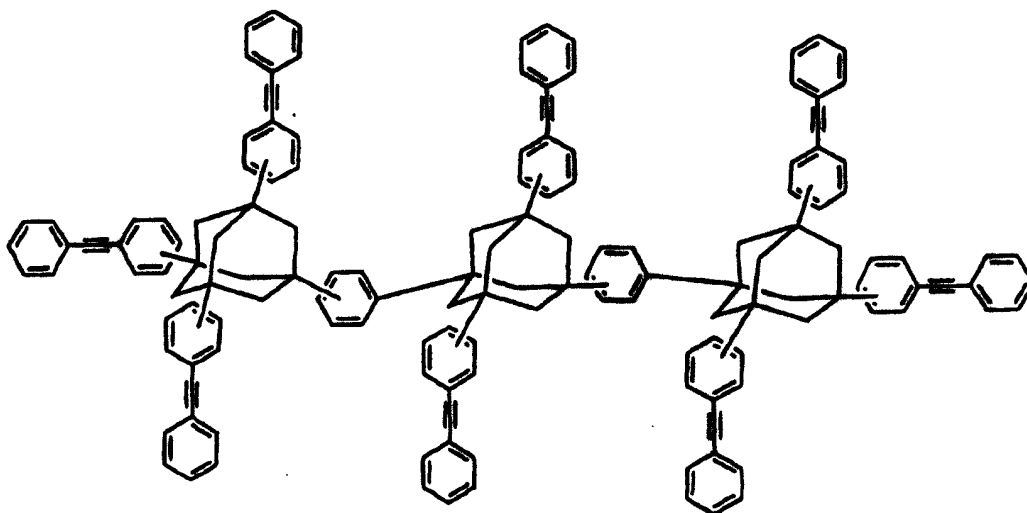
1,3-双{3'/4'-[1'',3'',5''-三[3'''',4'''-(苯乙炔基)苯基]金刚烷(C₁₀)-7''-基]苯基}-5,7-双{3'''',4'''-(苯乙炔基)苯基}金刚烷(C₁₀)

图 2

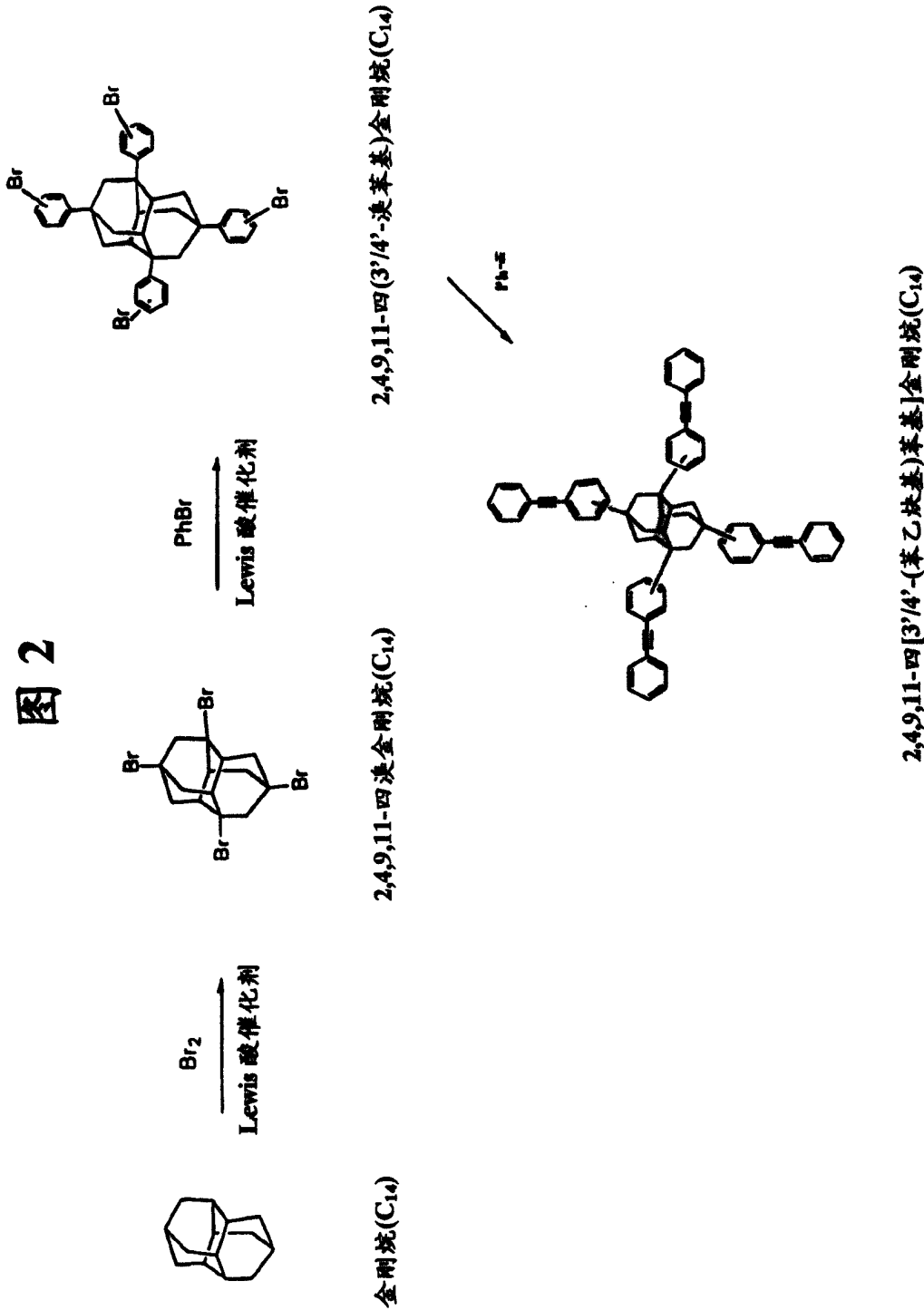


图 3A

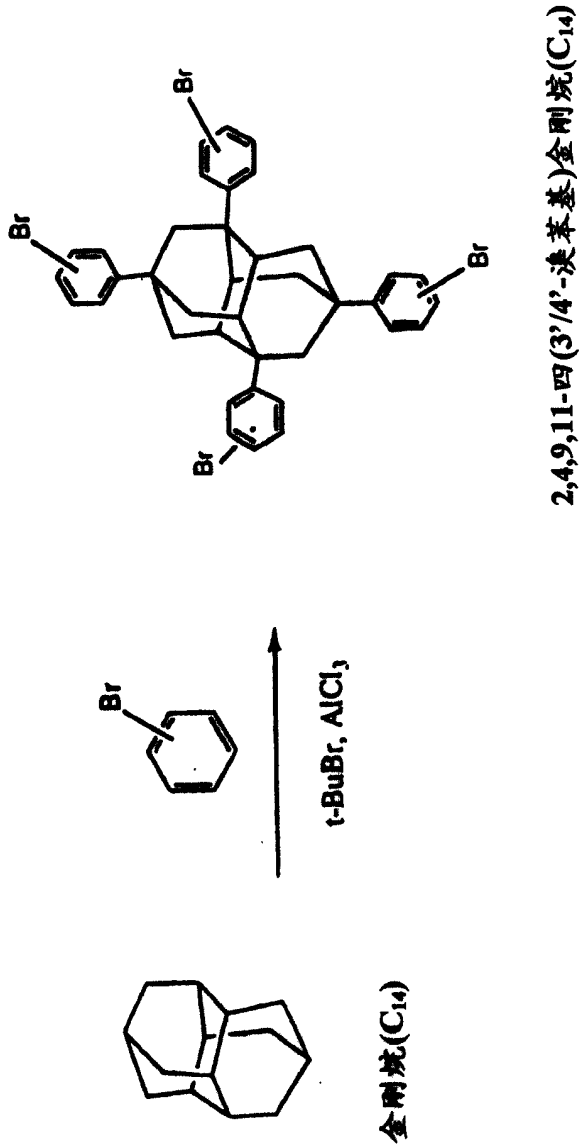


图 3B

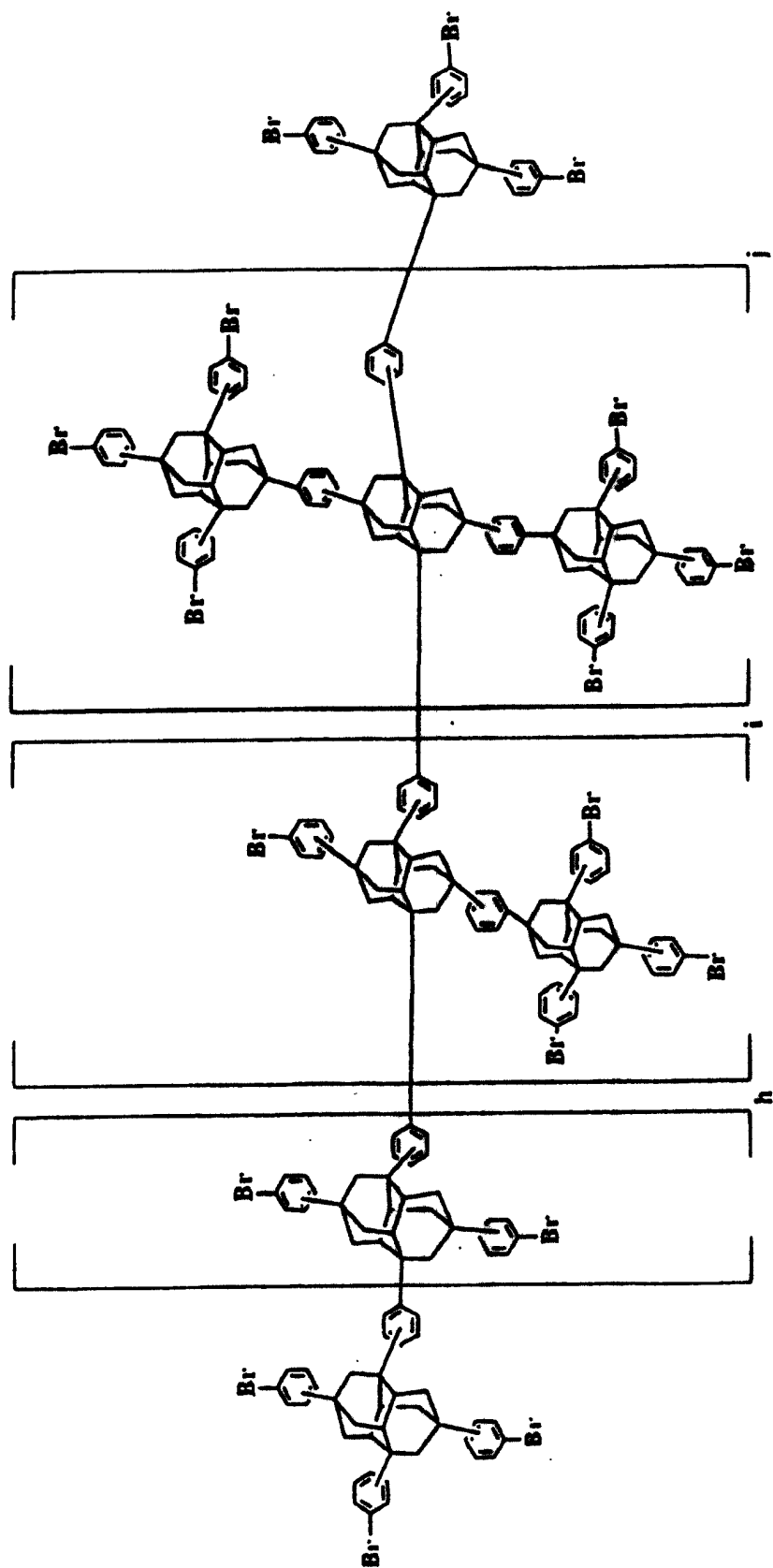
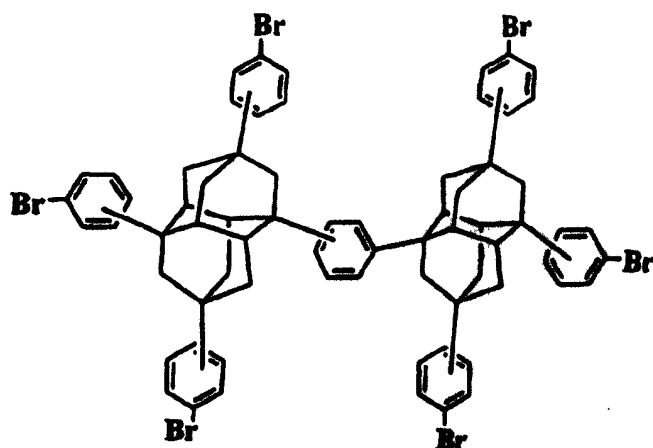


图 3C

1,3/4-双[2',4',9'-三(3''/4''-溴苯基)金刚烷(C₁₄)-11'-基]苯

+

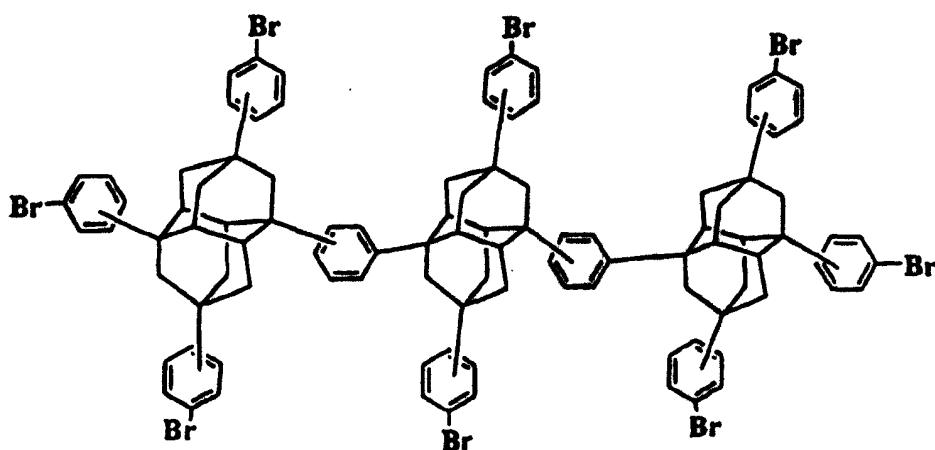
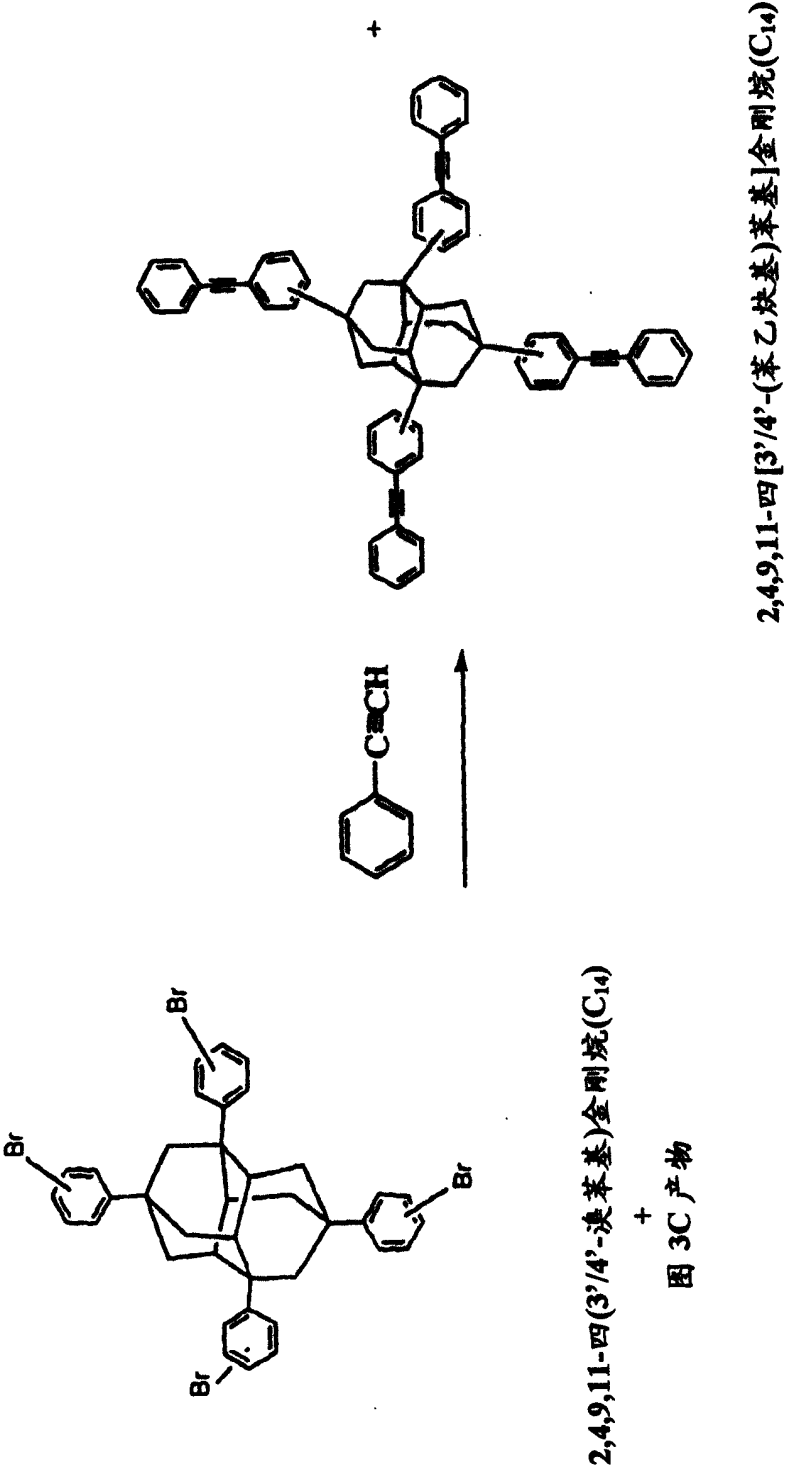
2,4-双{3'/4'-[2'',4'',9''-三(3'''/4'''-溴苯基)金刚烷(C₁₄)-11'-基]苯基}-9,11-双(3'''/4'''-溴苯基)金刚烷(C₁₄)

图 3D



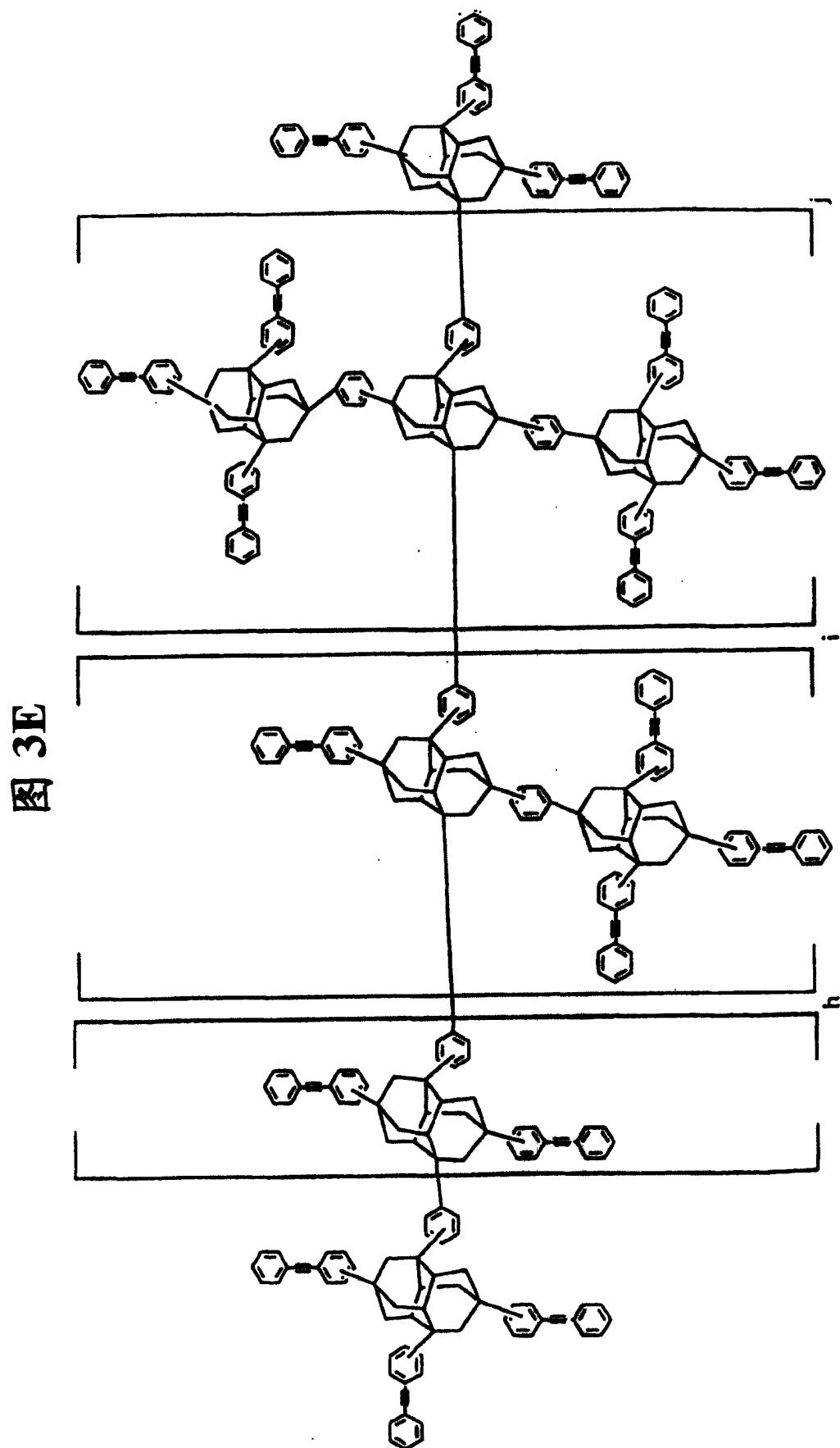
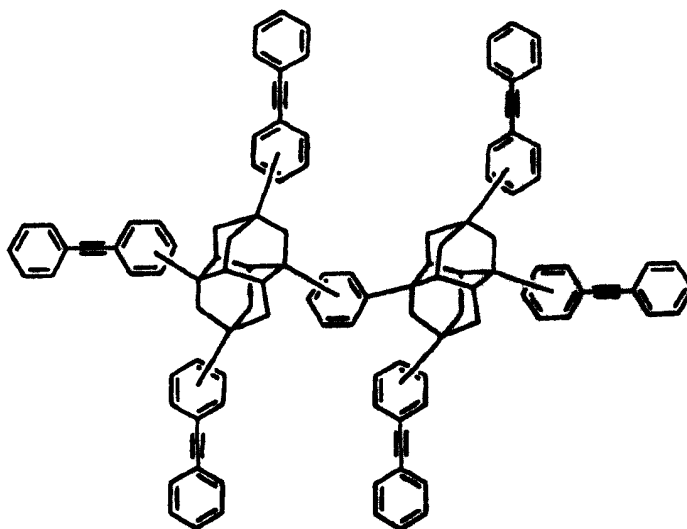
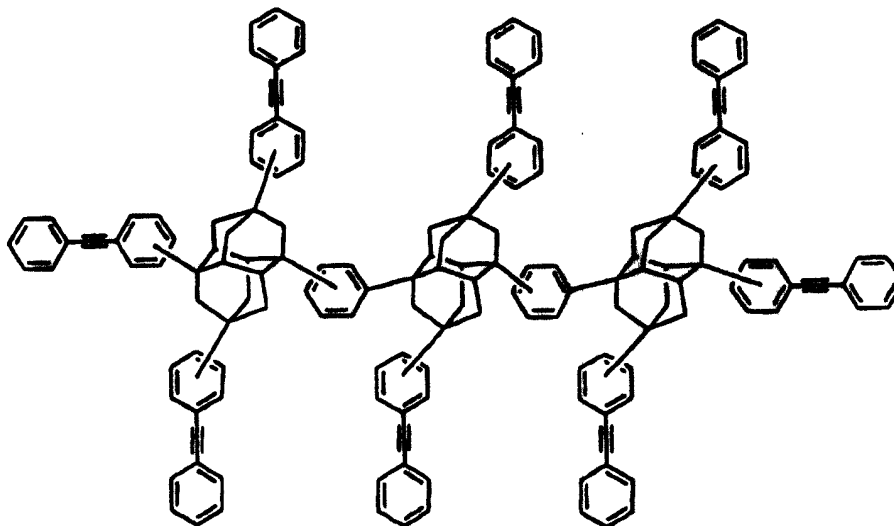


图 3F



1,3/4-双{2',4',9'-三[3'',4''-(苯乙炔基)苯基]金刚烷(C₁₄)-11'-基}苯

+



2,4-双{3'/4'-[2'',4'',9''-三[3''',4'''-(苯乙炔基)苯基]金刚烷(C₁₄)-11'-基]苯基}-
9,11-双[3''',4'''-(苯乙炔基)苯基]金刚烷(C₁₄)

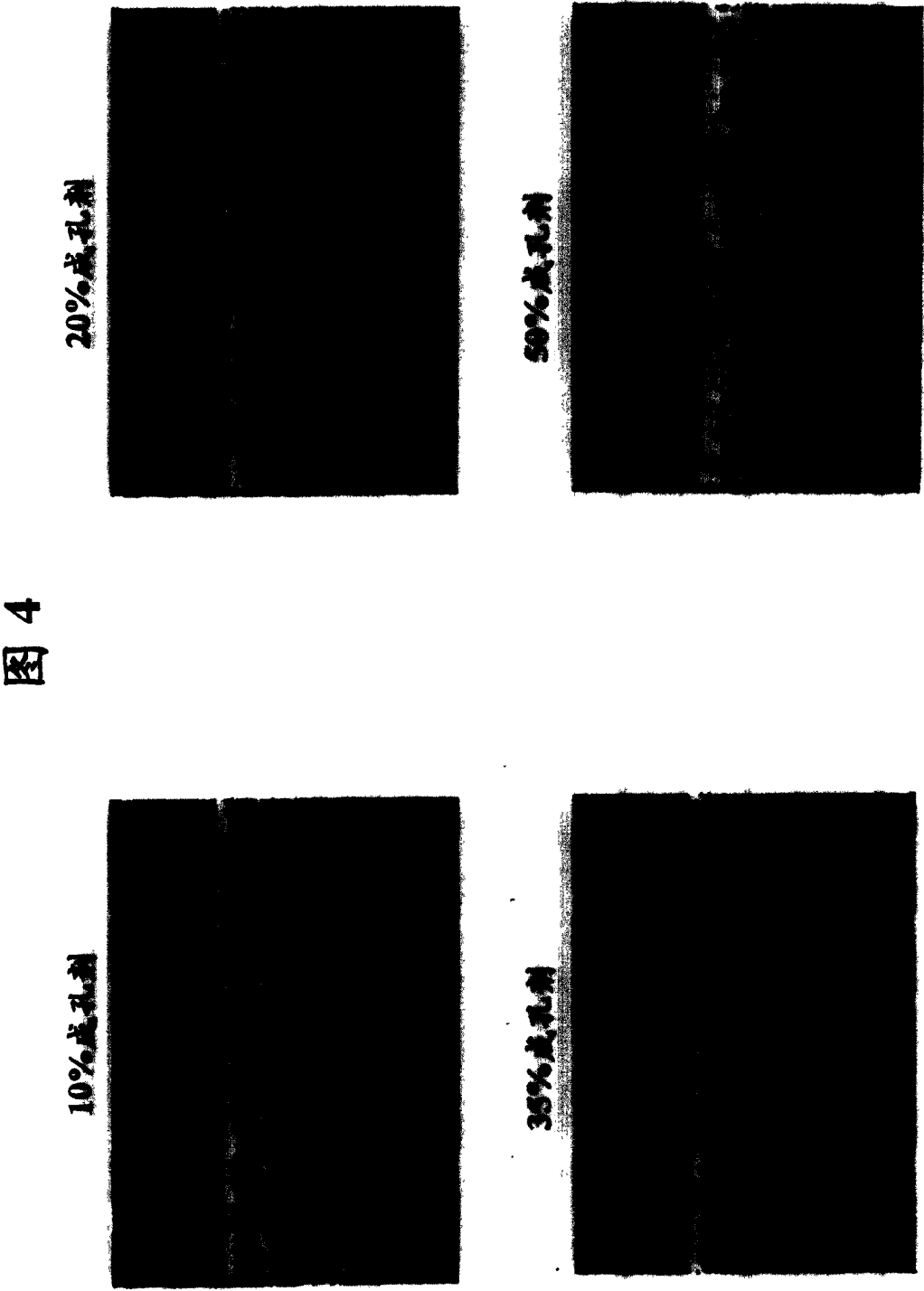


图 5

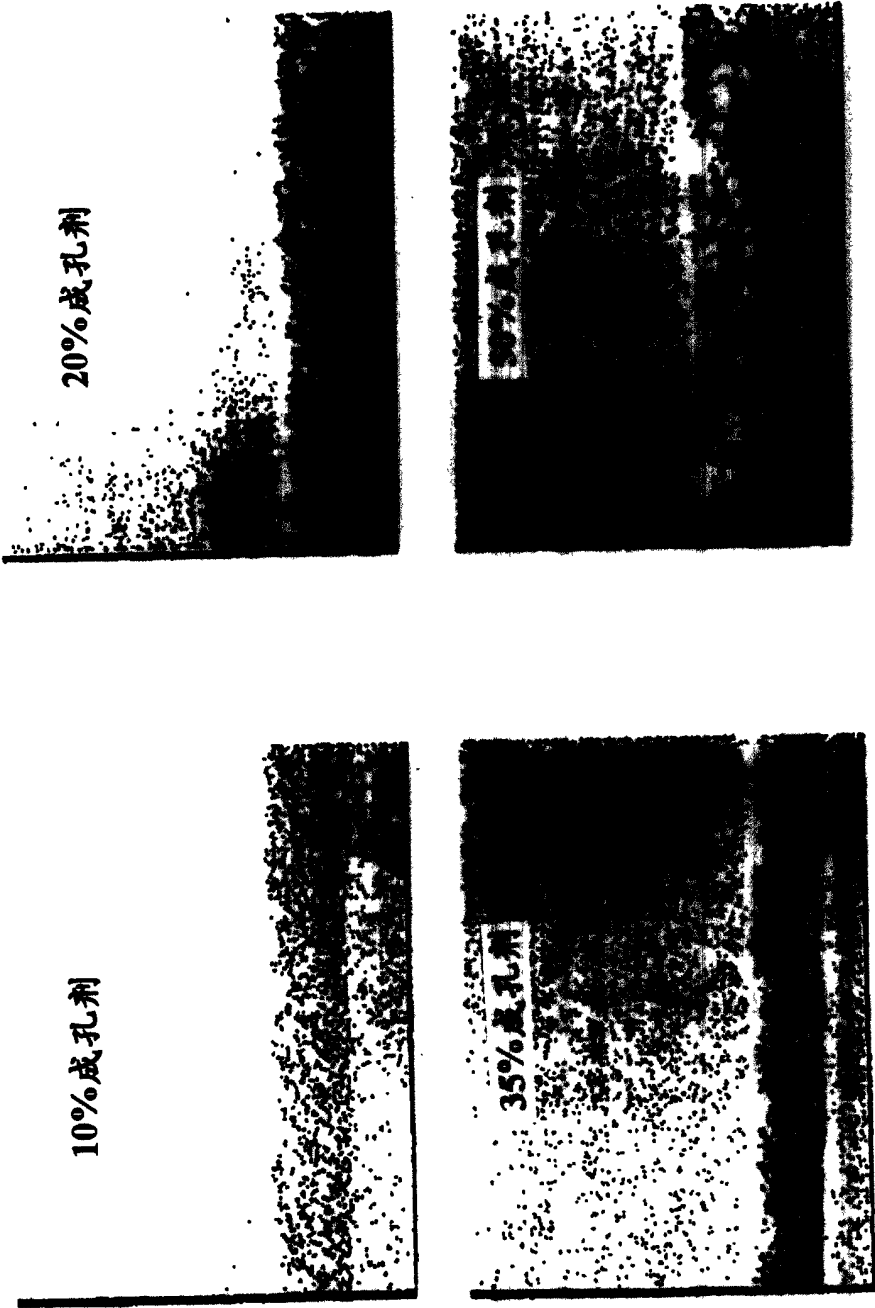


图 6

