

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-504455

(P2004-504455A)

(43) 公表日 平成16年2月12日(2004.2.12)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C08F 38/00	C08F 38/00	4 J 1 0 0
H01L 21/312	H01L 21/312	5 F 0 5 8
	A	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 68 頁)

(21) 出願番号	特願2002-514210 (P2002-514210)	(71) 出願人	501228624 ハネウエル・インターナショナル・インコーポレーテッド アメリカ合衆国、ニュー・ジャージー・07962、モリスタウン、コロンビア・ロード・101、ピー・オー・ボックス・2245
(86) (22) 出願日	平成13年7月13日 (2001.7.13)	(74) 代理人	100062007 弁理士 川口 義雄
(85) 翻訳文提出日	平成14年12月18日 (2002.12.18)	(74) 代理人	100105131 弁理士 井上 満
(86) 国際出願番号	PCT/US2001/022204	(74) 代理人	100113332 弁理士 一入 章夫
(87) 国際公開番号	W02002/008308	(74) 代理人	100114188 弁理士 小野 誠
(87) 国際公開日	平成14年1月31日 (2002.1.31)		
(31) 優先権主張番号	09/618, 945		
(32) 優先日	平成12年7月19日 (2000.7.19)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(31) 優先権主張番号	09/897, 936		
(32) 優先日	平成13年7月5日 (2001.7.5)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機組成物における熱硬化性分子の組成物および方法

(57) 【要約】

低誘電率ポリマーを製造する方法において、熱硬化性モノマーが提供され、熱硬化性モノマーはケージ化合物またはアリアル核構造、およびケージ化合物または核構造に共有結合した複数の腕を有する。続くステップで熱硬化性モノマーはポリマーに組み込まれて低誘電率ポリマーを形成し、ポリマーへの組み込みは少なくとも1つの腕に配置された三重結合の化学反応を含む。意図するケージ化合物および核構造はアダマンタン、ジアママンタン、シリコン、フェニル基、セクシフェニレン基を含み、一方、腕がアリーレン、分岐アリーレン、およびアリーレンエーテルを含むことが好ましい。熱硬化性モノマーを有利に使用して、電子デバイスにおいて低いkの誘電材料を製造することができ、ポリマーの誘電率は腕の全長を変化させることによって制御することができる。

、アリール、分岐アリール、アリーレンエーテルは各々少なくとも1つの三重結合を有する)を有する熱硬化性モノマーを提供すること、その熱硬化性モノマーをポリマーに組み込み、それによって低誘電率ポリマーを形成し、ポリマーへの組み込みが少なくとも1つの三重結合の化学反応を含むこととを含む方法。

【請求項12】

アリールがフェニル基を含む請求項11に記載の方法。

【請求項13】

Arがフェニル基およびセクシフェニレンからなる群から選択される請求項12に記載の方法。

10

【請求項14】

R'1、R'2、R'3、R'4、R'5、R'6の全長がLであり、低誘電率ポリマーの誘電率がKであり、Lが増加するときKが減少する請求項11に記載の方法。

【請求項15】

熱硬化性モノマーをポリマーへ組み込むステップが、追加の分子の関与なしに起こる請求項11に記載の方法。

【請求項16】

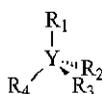
ポリマーがポリ(アリーレンエーテル)を含む請求項11に記載の方法。

【請求項17】

次式の構造

20

【化3】



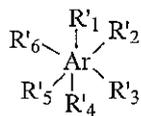
(式中、Yはケージ化合物およびシリコン原子から選択され、R1、R2、R3、R4は独立にアリール、分岐アリール、アリーレンエーテルから選択され、アリール、分岐アリール、アリーレンエーテルの少なくとも1つは三重結合を有する)を有する熱硬化性モノマー。

【請求項18】

30

次式の構造

【化4】



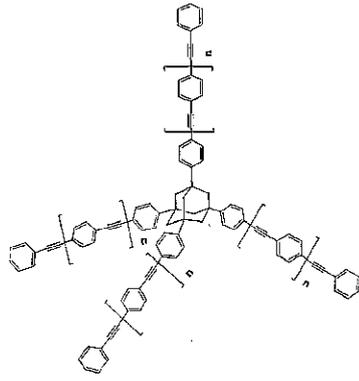
(式中、Arはアリールであり、R'1、R'2、R'3、R'4、R'5、R'6は独立にアリール、分岐アリール、アリーレンエーテルから選択され、または何も選択されず、アリール、分岐アリール、アリーレンエーテルは各々少なくとも1つの三重結合を有する)を有する熱硬化性モノマー。

40

【請求項19】

式TM-1による構造

【化 5】



(TM-1)

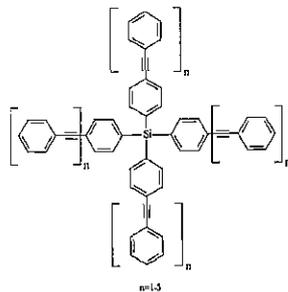
10

(式中、 $n = 1 \sim 3$) を有する熱硬化性モノマー。

【請求項 20】

式 TM - 2 による構造

【化 6】



(TM-2)

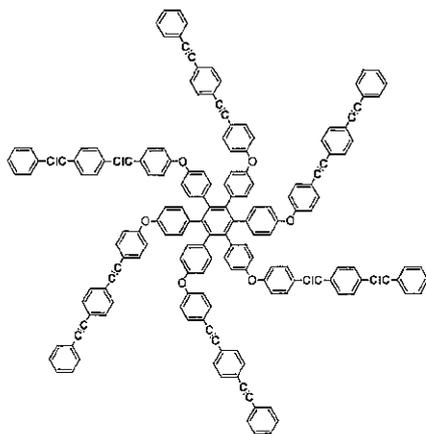
20

(式中、 $n = 1 \sim 3$) を有する熱硬化性モノマー。

【請求項 21】

式 TM - 3 による構造

【化 7】



(TM-3)

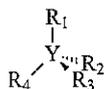
40

を有する熱硬化性モノマー。

【請求項 22】

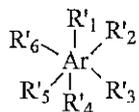
50

【化 8】



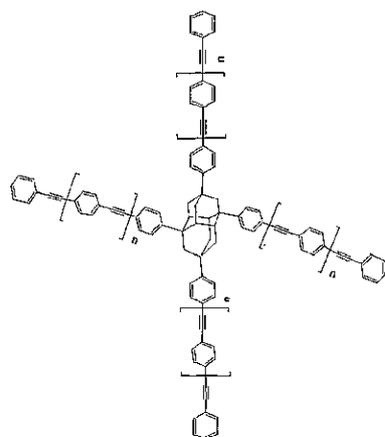
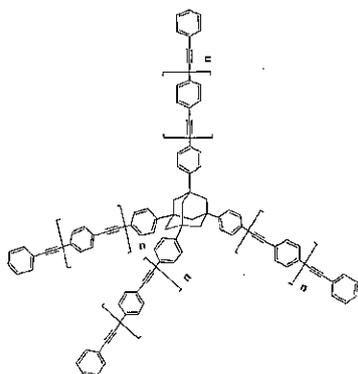
(式中、Yはケージ化合物およびシリコン原子から選択され、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は独立にアリール、分岐アリール、アリーレンエーテルから選択され、アリール、分岐アリール、アリーレンエーテルの少なくとも1つは三重結合を有する)、

【化 9】



(式中、Arはアリールであり、 R'_1 、 R'_2 、 R'_3 、 R'_4 、 R'_5 、 R'_6 は独立にアリール、分岐アリール、アリーレンエーテルから選択され、または何も選択されず、アリール、分岐アリール、アリーレンエーテルは各々少なくとも1つの三重結合を有する)、

【化 10】



and:

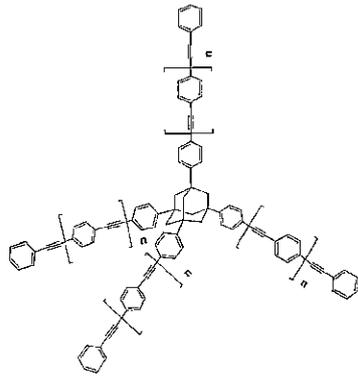
10

20

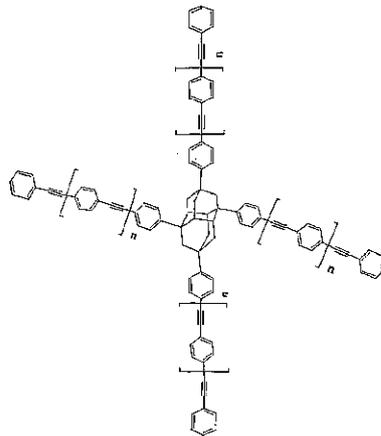
30

40

【化 1 3】

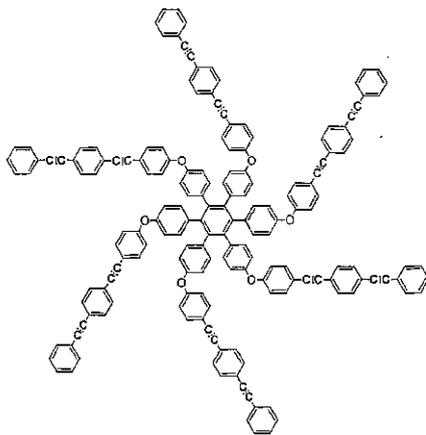


10



20

and:



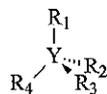
30

からなる群からの少なくとも1つの熱硬化性モノマーから作られたポリマーを含む誘電材 40
料。

【請求項 2 4】

前記ポリマーが、

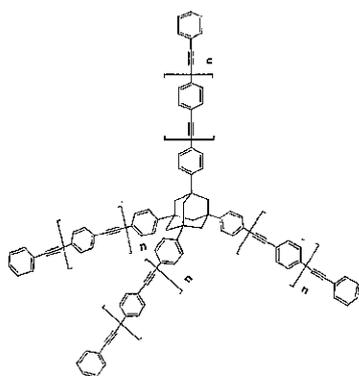
【化 1 4】



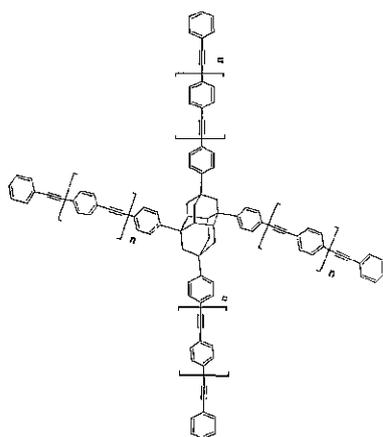
(式中、Yはケージ化合物およびシリコン原子から選択され、R₁、R₂、R₃、R₄は 50
アリール、分岐アリール、アリーレンエーテルから独立に選択され、アリール、分岐アリ

ール、アリーレンエーテルの少なくとも1つは三重結合を有する)、

【化15】



10



20

からなる群からの少なくとも1つの熱硬化性モノマーから作られる請求項23に記載の誘電材料。

【請求項25】

請求項23に記載の誘電材料を含む層。

30

【請求項26】

請求項24に記載の誘電材料を含む層。

【請求項27】

請求項23に記載の誘電材料を含むフィルム。

【請求項28】

請求項24に記載の誘電材料から形成されるフィルム。

【請求項29】

誘電率が3未満の請求項27に記載のフィルム。

【請求項30】

誘電率が3未満の請求項28に記載のフィルム。

40

【発明の詳細な説明】

【0001】

発明の分野

本発明の分野は誘電率を減小することである。

【0002】

発明の背景

集積回路の相互接続が増加し機能素子のサイズが縮小するにしたがって、集積回路の金属導体線を埋め込む絶縁材料の誘電率は集積回路の性能向上に影響を及ぼすますます重要な要素となっている。誘電率の低い絶縁材料(即ち3.0未満)は、それらが一般的により高速な信号伝達を可能にし、導体線間の容量効果とクロストークを減少させ、集積回路の

50

駆動電圧を下げるので特に望ましい。

【0003】

空気が約1.0の誘電率を有していることから、主な目標は絶縁材料の誘電率を理論的な限界の1に向かって下げることであり、絶縁材料の中に空気を含ませることでこの材料の誘電率を下げる方法が当技術分野でいくつか知られている。ある方法では、空気は、十分架橋した熱安定性のある母材と熱に不安定な（熱分解性の）部分を含む組成物中にナノサイズの空隙を生じさせることによって絶縁材料中に導入される。熱に不安定な部分は熱安定性母材中に別々に添加される（物理的に混合する手法）か、あるいは母材中に組み込まれる（化学的なグラフト手法）。一般に、母材はまず第1の温度で架橋して3次元の母材を得て、次いで温度を第2のさらに高い温度に上昇させて熱に不安定な部分を熱分解させ、熱に不安定な部分のサイズと配置に応じたサイズと配置の空隙を有する所望のナノポーラス材料をアニールおよび安定化させるために第3のさらにより高い温度で硬化する。

10

【0004】

物理的に混合する手法および化学的なグラフト手法のどちらでも、所望の誘電率が約2.5以下のナノポーラス材料を得ることができよう。しかし、物理的な混合手法では一般に孔のサイズおよび孔の分布の制御に劣る一方、化学的なグラフト手法では、しばしばポリマーとプレポリマーの合成の問題、およびポリマーとプレポリマー中への様々な反応基（例えば、架橋を起こさせるもの、熱に不安定な基の添加など）の含有など大きな問題を抱えている。さらに、一般に、熱に不安定な部分および熱安定性母材双方の化学的性質によって、架橋（硬化）温度、熱分解温度、ガラス転移点を区別する必要のある加工温度の枠が比較的狭く制限され、それによって選択可能な材料がかなり制限される。

20

【0005】

他の方法では、空気またはガス（即ち空隙）は中空のナノサイズの球を母材中に組み込むことによって導入され、それによって母材から除去することのできる、あるいは除去することのできないナノサイズの球が空隙担体としての機能を果たす。例えばKamezaki等の米国特許第5,458,709号では、発明者は絶縁材料中に中空のガラス球を使用することを教示している。しかし、一般にガラス球の分布を制御することは難しく、ガラス球の濃度が高くなると誘電材料は柔軟性および他の望ましい物理化学的特性を失う。さらに、ガラス球は一般に20nmよりも大きく、したがって2nmよりも小さな孔が望まれるナノポーラス材料には適さない。

30

【0006】

ガラス球よりも実質上小さなサイズの孔を製造するために、Rostoker等は米国特許第5,744,399号で空隙担体としてフラレンを使用することを述べている。フラレンは32から約960個の原子を含む炭素の一形状であって、球状のジオデシクドーム構造を有すると信じられており、その多くは自然に生成するものと信じられている。発明者は母材をフラレンと混合し、その混合物を硬化してナノポーラス誘電材を製造する。フラレンは硬化した基材から除去することができる。このようにして得られた孔は一般にサイズが非常に均一であるが、空隙担体の分布の均一性にはまだ問題が残っている。さらに、RostokerおよびKamezakiの方法はどちらも空隙担体をポリマー材料に添加または混合する必要があり、それによって本質的な加工ステップおよびナノポーラス材料の製造コストが追加されることになる。

40

【0007】

低誘電率材料にナノサイズの空隙を導入する様々な方法が当技術分野で知られているが、それらの全て、またはほとんど全てに欠点がある。したがってなお、誘電率材料にナノサイズの空隙を導入する改善された組成物および方法を提供する必要がある。

【0008】

発明の概要

本発明は低誘電率ポリマーを製造する方法に関する。1つのステップで核構造と複数の腕を有する星形の熱硬化性モノマーが提供され、後続のステップで熱硬化性モノマーがポリマーに組み込まれる。ポリマーへの組み込みは少なくとも1つの腕に配置された三重結合

50

の反応を含む。

【0009】

発明内容の一態様では、核構造はケージ化合物またはアリール基であり、好ましい腕はアリール基、分岐アリールまたはアリーレンエーテルである。また、核構造がケージ化合物である場合には少なくとも1つの腕が三重結合を有することが好ましい。核構造がアリール化合物である場合、全ての腕が三重結合を有することが好ましい。特に意図する核構造はアダマンタン、ジアマンタン、フェニル、セクシフェニレン (sexiphenylene) を含み、特に意図する腕はトランイル (tolanyl) フェニルエチニルフェニルエチニルフェニル、p-トランイルフェニル、1,2-ビス(フェニルエチニル)フェニル、p-トランイルフェニルエーテルを含む。

10

【0010】

発明内容の他の態様では、熱硬化性モノマーの組み込みは1つ以上の三重結合の反応を含み、好ましくは3つの腕に配置された3つの三重結合の反応、さらに好ましくは全ての腕に配置された全ての三重結合の反応を含む。発明内容の特に好ましい態様では、組み込みが追加の分子の関与なしに起こり、付加環化反応を含むことが好ましい。

【0011】

熱硬化性モノマーはポリマーの骨格に組み込むことが一般に考えられるが、末端および側鎖を含む位置も適切である。ポリマーはポリ(アリーレンエーテル類)および考えている熱硬化性モノマーを含有する、またはそれから構成されるポリマーを含むことが好ましい。熱硬化性モノマーの腕の長さを長くすることによって、モノマーが架橋後のモノマー間の空隙の容積を大きくし、それによって架橋構造の密度を小さくし、ポリマーの誘電率を低くすることを特に意図している。

20

【0012】

本発明の様々な目的、特徴、態様および利点は、添付の図面と共に発明の好ましい実施形態の以下の詳細な説明によってより明らかになる。

【0013】

詳細説明

本明細書で使用される用語「低誘電率ポリマー」とは、約3.0またはそれより低い誘電率を有する有機ポリマー、有機金属ポリマー、または無機ポリマーを指す。また、本明細書で使用される用語「ケージ化合物」とは、共有結合した原子で形成された複数の環によって容積が定まり、容積内に位置する点は環を通過せずには容積から離れることができないような分子を指す。例えば、アダマンタンおよびジアマンタンを含むアダマンタン型の構造はケージ化合物と考えられる。対照的にノルボルナン(ビシクロ[2,2,1]ヘプタン)などの単一架橋を有する環状化合物は、単一架橋した環状化合物の環が容積を定めないので、ケージ化合物とは考えられない。

30

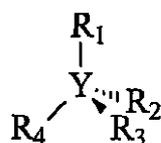
【0014】

低誘電率ポリマーを製造する方法では、構造1に示した一般構造を有する熱硬化性モノマーが提供される。

【0015】

【化16】

40



(構造1)

(式中、Yはケージ化合物およびシリコン原子から選択され、R₁、R₂、R₃、R₄は独立にアリール、分岐アリール、アリーレンエーテルから選択され、少なくとも1つのアリール、分岐アリール、アリーレンエーテルは三重結合を有する。)さらに後続のステッ

50

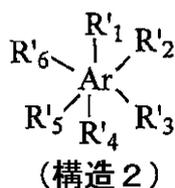
ブで、熱硬化性モノマーはポリマー中に組み込まれ、それによって低誘電率ポリマーを形成し、ポリマー中への組み込みは少なくとも1つの三重結合の化学反応を含む。本明細書で使用される用語「アリール」は、さらに特定しない限りいかなる種類のアリールをも意味し、例えば分岐アリールまたはアリーレンエーテルを含むことができる。アダマンタン、ジアママンタンおよびシリコン原子を含む熱硬化性モノマーの構造例はそれぞれ図1A、1B、1Cに示されており、nは0~5またはそれより大きい整数である。

【0016】

低誘電率ポリマーを製造する他の方法では、構造2に示した一般構造を有する熱硬化性モノマーが提供される。

【0017】

【化17】



(式中、Arはアリール基、R'₁~R'₆は独立にアリール、分岐アリール、アリーレンエーテルから選択され、および何も選択されず、アリール、分岐アリール、アリーレンエーテルの各々は少なくとも1つの三重結合を有する。) 後続のステップで熱硬化性モノマーはポリマー中に取り込まれ、それによって低誘電率ポリマーを形成し、ポリマー中への組み込みは少なくとも1つの三重結合の化学反応を含む。テトラ-およびヘキサ置換セクシフェニレンを含む熱硬化性モノマーの構造例はそれぞれ図2Aおよび2Bに示されている。

【0018】

一般に構造1および2に示された熱硬化性モノマーは様々な合成経路によって提供され、構造1および2を合成する手法の例は図3A~3Cに示されている。図3Aはケージ化合物としてアダマンタンを有する星形熱硬化性モノマーを生成する好ましい合成経路を表しており、プロモアレンはパラジウムを触媒にしたHeck反応でフェニルエチニル化される。まずアダマンタン(1)は以前記載された手順(J. Org. Chem. 45, 5405~5408 (1980)、Solilot, GPおよびGilbert, E. E.)に従ってテトラプロモアダマンタン(TBA)(2)に臭素化される。TBAはReichert, V. RおよびMathias L. J.によってMacromolecules, 27, 7015~7022 (1990)に記載されたように、臭化フェニルと反応させてテトラプロモフェニルアダマンタン(TBPA)(4)を生成させ、TBPAは続いて標準的な反応手順に従ってパラジウムを触媒にしたHeck反応で置換エチニルアリールと反応させ、テトラアリールエチニルフェニルアダマンタン(TAEP A)(5)が生成される。また、パラジウムを触媒にしたHeck反応は、図2Cおよび図2Dに示すように、芳香族部としてセクシフェニレンを有する星形熱硬化性モノマーの合成にも用いることができ、テトラプロモセクシフェニレンおよびヘキサプロモセクシフェニレンは各々エチニルアリールと反応して対応する所望の星形熱硬化性モノマーを生成する。

【0019】

別法として、TBA(上記)はヒドロキシアリール化したアダマンタンに変換することができ、続いて求核的芳香族置換反応で星形熱硬化性モノマーに変換される。図3Bでは、TBA(2)は前述したようにアダマンタン(1)から生成され、さらにフェノールと求電子的に四置換反応してテトラキス(ヒドロキシフェニル)アダマンタン(THPA)(7)を生成する。別法として、TBAはまたアニソールと反応させてテトラキス(4-メトキシフェニル)アダマンタン(TMPA)(6)を得ることができ、これはさらにBBR₃と反応してTHPA(7)を生成することができる。次いでTHPAは、炭酸カリウ

ムが存在下、様々な求核的芳香族置換反応で標準的な手順（例えば、Engineering Plastics - A Handbook of Polyarylethers by R. J. Cotter, Gordon and Breach Publishers, ISBN 2-88449-112-0）を用いて活性化したフッ化芳香族と反応させ、所望の熱硬化性モノマーを製造することができ、あるいはTHPAは、標準的な芳香族置換反応（例えば上記のEngineering Plastics）で4-ハロ-4'-フルオロトラン（ハロ=BrまたはI）と反応させ、テトラキス[4-(4-ハロフェニルエチニルフェノキシ)フェニル]アダマンタン(8)を生成することができる。さらに他の別法の反応では、星形熱硬化性モノマーを生成させるために様々な代替の反応も用いることができる。同様に求核的な芳香族置換反応も図2Dに示したように、芳香族部としてセクシフェニレンを有する星形熱硬化性モノマーの合成に用いることができ、セクシフェニレンは4-フルオロトランと反応して星形熱硬化性モノマーが生成する。別法としてフロログルシノールを標準的な芳香族置換反応で1-(4-フロロフェニルエチニル-4-フェニルエチニル)-4-ベンゼンと反応させ、1,3,5-トリス(フェニルエチニルフェニルエチニルフェノキシ)ベンゼンを生成することができる。

10

【0020】

ケージ化合物がシリコン原子の場合、好ましい合成図は図3Cに示されており、プロモ(フェニルエチニル)芳香族の腕(9)は対応するリチウム(フェニルエチニル)芳香族の腕(10)に変換され、続いて四塩化シリコンと反応してケージ化合物としてシリコン原子を有する所望の星形熱硬化性モノマーを生成する。

20

【0021】

ケージ化合物はアダマンタンまたはジアママンタンであることが好ましいが、本発明内容の代替の態様では、アダマンタンまたはジアママンタン以外の種々のケージ化合物も考えることができる。ケージ化合物の分子サイズおよび形状は腕 $R_1 \sim R_4$ または $R'_1 \sim R'_6$ の全長と共に最終の低誘電率ポリマーの空隙のサイズを決定する(立体効果によって)ことを特に認識すべきである。従って、比較的小さなケージ化合物が望ましい場合には、置換され誘導されたアダマンタン、ジアママンタンおよび比較的小さな架橋した環状脂肪族および芳香族化合物(一般に15未満の原子を有する)が考えられる。対照的にもっと大きなケージ化合物が望ましい場合には、より大きな架橋した環状脂肪族および芳香族化合物(一般に15以上の原子を有する)およびフラーレンが考えられる。

30

【0022】

さらに、考えられるケージ化合物は必ずしも炭素原子に限る必要はなく、N、S、O、Pなどのヘテロ原子も含められることを認識すべきである。ヘテロ原子は有利に非正方晶結合角の形状を導入することができ、 $R_1 \sim R_4$ または $R'_1 \sim R'_6$ の腕を特別の結合角度で共有付着させることもまた可能である。考えられるケージ化合物の置換基および誘導に関しては、多くの置換基および誘導が適切であることを理解すべきである。例えば、ケージ化合物が比較的水性である場合は、親水性溶媒への溶解性を増すために親水性の置換基を導入することができ、あるいは逆もまた同じである。別法として、極性を望む場合には、ケージ化合物に極性側の基を加えることができる。また、適切な置換基に熱に不安定な基、求核的および親電子的な基を含めることができることも考えられる。また、ケージ化合物に官能基を用いることができる(例えば架橋反応、誘導反応などを促進するために)ことも認識すべきである。ケージ化合物が誘導される場合には、誘導はケージ化合物のハロゲン化を含むことが特に考えられ、特に好ましいハロゲンはフッ素である。

40

【0023】

さらに本発明内容の代替の態様では、ケージ化合物は多角形、さらに好ましくは正方晶形の非炭素原子で置き換えることができる。考えられる原子はシリコン原子を含み、特に考えられる原子は、炭素-炭素結合よりも酸化に抵抗性があり、多角形の配位子の形状を示す共有結合を形成する原子を含む。さらに、代替の原子は特殊な原子のカチオン性およびアニオン性化学種を含む。例えば、適切な原子はGeおよびPである。

【0024】

50

熱硬化性モノマーが構造2に示すように $R'_1 \sim R'_6$ の腕に結合したアリール基を有する場合、アリール基がフェニル基を含むことが好ましく、アリール基がフェニル基またはセクシフェニレンであることがさらに好ましい。本発明内容の代替の態様では、置換および非置換の二環式および多環式芳香族化合物を含んで、フェニル基またはセクシフェニレン以外の様々なアリール化合物が考えられる。熱硬化性モノマーのサイズが大きいことが好ましい場合には、置換および非置換の二環式および多環式芳香族化合物が特に有利である。例えば、代替のアリールが他の方向よりも一方向へ伸びていることが望ましい場合には、ナフタレン、フェナントレン、およびアントラセンが特に考えられる。代替のアリールが対称的に伸びていることが望ましい他の場合には、コロネンなどの多環式アリールが考えられる。特に好ましい態様では、考えられる二環式および多環式アリールは、ヘテロ原子を含むあるいは含まない共役芳香族システムを有する。考えられるアリールの置換および誘導に関しては、ケージ化合物と同じ考え(上記参照)が適用される。

10

20

30

40

50

【0025】

$R_1 \sim R_4$ および $R'_1 \sim R'_6$ の腕に関しては、 $R_1 \sim R_4$ が独立にアリール、分岐アリール、アリーレンエーテルから選択され、 $R'_1 \sim R'_6$ が独立にアリール、分岐アリール、アリーレンエーテルから選択され、および何も選択されないことが好ましい。特に考えられる $R_1 \sim R_4$ および $R'_1 \sim R'_6$ のアリールは、トランシル、フェニルエチニル、フェニルエチニルフェニル、*p*-トランシルフェニル部分を有するアリールを含む。特に好ましい分岐アリールは1,2-ビス(フェニルエチニル)フェニルを含み、特に考えられるアリーレンエーテルは*p*-トランシルフェニルエーテルを含む。

【0026】

本発明内容の代替の態様では、適切な腕は、代替の腕 $R_1 \sim R_4$ および $R'_1 \sim R'_6$ が反応基を含む限り、および熱硬化性モノマーの組み込みが反応基の関与する反応を含む限り、アリール、分岐アリール、アリーレンエーテルに制限される必要はない。本明細書で用いる用語「反応基」は、モノマーをポリマーに組み込むために用いられる十分な反応性を有する分子または分子の組み合わせを指す。例えば、考えられる腕はわずかに6個以下の原子を有する比較的短い腕であってもよく、これは炭素原子であっても、あるいは炭素原子でなくてもよい。この短い腕は、最終的な低誘電率ポリマーに組み込まれる空隙のサイズが比較的小さくならない場合、特に有利である。対照的に、長い腕が好ましい場合には、腕はオリゴマーまたは7~40以上の原子を有するポリマーを含むことができる。さらに、考えられる熱硬化性モノマーに共有結合する腕の化学組成と同様に長さも1つのモノマー内で変化することができる。例えば重合中、特定の方向への寸法的な成長を促進するために、ケージ化合物が、2つの比較的短い腕と2つの比較的長い腕をもつことができる。他の例では、ケージ化合物が他の2つの腕とは化学的に異なる2つの腕をもち、位置選択的な誘導反応を促進することができる。

【0027】

さらに、熱硬化性モノマーの腕の全てが少なくとも1つの反応基を有することが好ましいが、代替の態様では全ての腕が反応基を有する必要はないことを認識すべきである。例えば、ケージ化合物が4つの腕を有し、腕の3つまたは2つのみ反応基を有してもよい。別法として、熱硬化性モノマーのアリールが3つの腕をもち、2つまたは1つの腕のみが反応基を有してもよい。腕 $R_1 \sim R_4$ および $R'_1 \sim R'_6$ の各々の反応基数は、腕の化学的性質および所望の最終製品の品質によって相当変化してもよいと一般に考えられる。さらに、反応基は腕の骨格、側鎖、末端を含んで腕のいかなる部分にも位置することができると考えられる。熱硬化性モノマーの反応基は架橋の程度を制御する道具として使用できることを特に認識すべきである。例えば、比較的程度の低い架橋が望ましい場合には、考えられる熱硬化性モノマーは1つまたは2つの反応基を有するだけでよく、これは1つの腕の中に位置しても位置しなくてもよい。他方、比較的程度の高い架橋が要求される場合には、3つまたはそれより多い反応基を熱硬化性モノマーに含むことができる。反応基は親電子的および求核的な基を含むことが好ましく、付加環化反応に関与する基を含むことがさらに好ましく、特に好ましい反応基はエチニル基である。

【0028】

腕の反応基に加え、官能基を含んで他の基も腕に含むことができる。例えば、熱硬化性モノマーをポリマーに組み込んだ後で特定の官能部（例えば熱に不安定な部分）の付加を望む場合には、そのような官能部は官能基に共有結合させてもよい。

【0029】

熱硬化性モノマーは多種のメカニズムによってポリマーに組み込むことができ、実際の組み込みメカニズムは組み込みに関与する反応基に大きく依存する。従って、考えられるメカニズムは求核、親電子、芳香族置換、付加、脱離、ラジカル重合、付加環化を含み、特に好ましい組み込みは少なくとも1つの腕に位置する少なくとも1つのエチニル基を関与させる付加環化である。例えば、アリール、分岐アリール、アリーレンエーテルから選択した腕を有する熱硬化性モノマーでは、アリール、分岐アリール、アリーレンエーテルの少なくとも3つが単一の三重結合を有し、ポリマーへのモノマーの組み込みは少なくとも3つの三重結合の付加環化（即ち化学反応）を含むことができる。他の例では、アリール、分岐アリール、アリーレンエーテルの全ての腕が単一の三重結合を有する熱硬化性モノマーでは、ポリマーへのモノマーの組み込みは全ての三重結合の付加環化（即ち化学反応）を含むことができる。他の例では、熱硬化性モノマーの少なくとも1つの腕のエチニル基とポリマーに位置するジエン基の間で付加環化（例えばディールスアルダー反応）を起こすことができる。さらに、熱硬化性モノマーのポリマーへの組み込みは、付加的な分子（例えば架橋剤）を関与させることなく、熱硬化性モノマーの反応基間の付加環化反応として起こることが好ましいと考えられる。しかし、本発明内容の他の態様では、熱硬化性モノマーをポリマーへ共有結合させるために架橋剤を使用することができる。それによってこの共有結合は反応基とポリマーの間、または官能基とポリマーの間のどちらでも起き得る。

【0030】

熱硬化性モノマーをポリマーへ組み込むメカニズムによって、反応条件は大きく変化する。例えば、モノマーが少なくとも1つの腕の1つの三重結合を用いる付加環化によって組み込まれる場合、一般に熱硬化性モノマーの加熱は約250、約45分間で十分である。対照的に、モノマーがラジカル反応によってポリマーに組み込まれる場合、室温とラジカル開始剤の添加が適切であろう。好ましい組み込みは実施例に述べる。

【0031】

熱硬化性モノマーがポリマーに組み込まれる位置に関しては、熱硬化性モノマーはポリマーの骨格、末端または側鎖に組み込むことができると考えている。本明細書で用いる用語「骨格」は、原子または一部分を除去すると鎖の中断を招くように共有結合した、ポリマーの連鎖を形成する原子または一部分がつながった鎖を指す。

【0032】

考えられるポリマーはポリイミド、ポリスチレン、ポリアミドなどの多くのポリマーの種類を含む。しかし、ポリマーがポリアリーール、さらに好ましくはポリ（アリーレンエーテル）を含むことを特に考えている。より好ましい態様では、ポリマーは少なくとも部分的に熱硬化性モノマーから作られ、ポリマーが完全に熱硬化性モノマーから作られることを特に考えている。

【0033】

(1) ケージ化合物またはアリーールのサイズ、および(2) ケージ化合物と共有結合している腕 $R_1 \sim R_4$ および $R'_1 \sim R'_6$ の全長が立体効果によって与えられる微小孔を決定付けることを特に認識すべきである。従って、ケージ化合物またはシリコン原子を有する熱硬化性モノマーが低誘電率ポリマーの部分であり、腕 $R_1 \sim R_4$ の全長が L 、低誘電率ポリマーの誘電率が K であるとき、 L が増加すれば誘電率 K は減少する。同様に、アリーールを有する熱硬化性モノマーが低誘電率ポリマーの部分であり、腕 $R'_1 \sim R'_6$ の全長が L 、低誘電率ポリマーの誘電率が K であるとき、 L が増加すれば誘電率 K は減少する。従って、ケージ化合物、アリーールのサイズ、特に熱硬化性モノマーの腕のサイズは熱硬化性モノマーを収容する低誘電率ポリマーの誘電率を微調整または制御するのに用いるこ

10

20

30

40

50

とができる。特に、熱硬化性モノマーの腕を伸ばすことによって誘電率の単位を0.2まで、好ましくは0.3まで、さらに好ましくは0.4まで、最も好ましくは0.5まで減少させることができるものと考えられる。

【0034】

特に意図している、図4に示した腕伸長法において、ADはアダマンタンまたはジアママンタン基を表す。フェニルアセチレンは出発分子であって、TBA(上記)と反応(A1)させてテトラキス(モノ-トラニル)-アダマンタンを生成させる。別法では、フェニルアセチレンは臭化トラニルに変換(B1)することができ、続いてトリメチルシリルアセチレンと反応(C1)させてトラニルアセチレンを形成させる。TBAは次いでトラニルアセチレンと反応(A2)させることができ、テトラキス(ビストラニル)-アダマンタンが形成される。さらに伸長反応でトラニルアセチレンを1-プロモ-4-ヨードベンゼンと反応(B2)させて臭化ビストラニルを形成し、さらにビストラニルアセチレンに変換(C2)する。このようにして形成したビストラニルアセチレンを次いでTBAと反応(A3)させてテトラキス(トリストラニル)-アダマンタンを生成することができる。

10

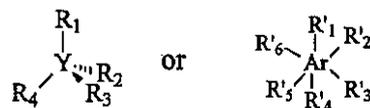
【0035】

本発明内容による熱硬化性モノマーは電子デバイスの誘電層に使用することができ、誘電層の誘電率は3未満が好ましく、電子デバイスは集積回路を含むことが好ましいものと特に考えている。従って、意図する電子デバイスは誘電層を含むことができ、誘電層は構造

【0036】

【化18】

20



(式中、Yはケージ化合物およびシリコン原子から選択され、Arは好ましくはアリールであり、 $R_1 \sim R_4$ は独立にアリール、分岐アリール、アリーレンエーテルから選択され、 $R'_1 \sim R'_6$ は独立にアリール、分岐アリール、アリーレンエーテルから選択され、および何も選択されず、アリール、分岐アリール、アリーレンエーテルの少なくとも1つは三重結合を有する。)を有する熱硬化性モノマーから作られたポリマーを含む。

30

【0037】

実施例

以下の実施例は本発明内容による熱硬化性モノマーの合成の例および低誘電率フィルムの調製を説明するものである。

【0038】

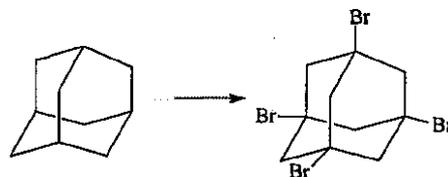
実施例1

【0039】

【化19】

40

テトラブロモアダマンタン(TBA)の合成



アダマンタンは、以前J. Org. Chem. 45, 5405~5408(1980)の中でSolilot, GPおよびGilbert, E. Eによって記述された手順に従って

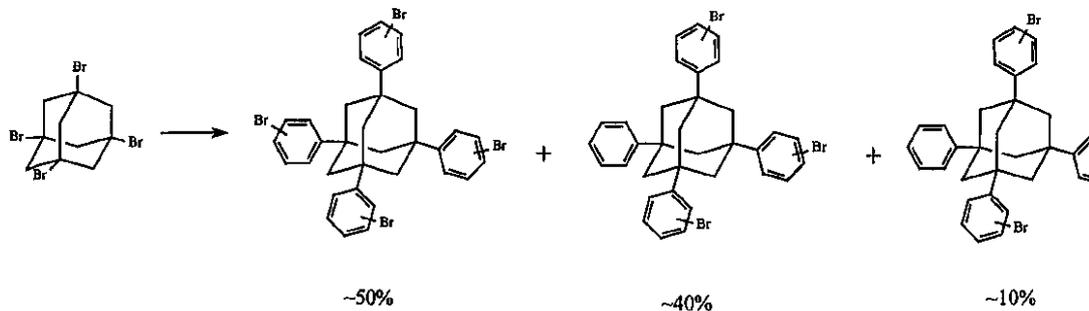
50

T B A に臭素化される。

【 0 0 4 0 】

【 化 2 0 】

テトラキス(3/4-ブロモフェニル)アダマンタン(TBPA)の合成



10

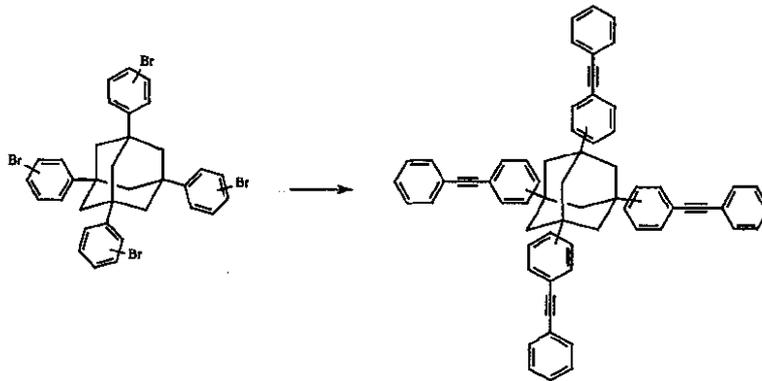
T B A を *Macromolecules*, 27, 7015 ~ 7022 (1990) に *Reichert, V. R* および *Mathias L. J.* が述べたように、プロモベンゼンと反応させてテトラキス(3/4-ブロモフェニル)アダマンタン(TBPA)を生成した。反応は種々の副産物を形成する。HPLCM-MS分析は所望のTBPAの収率が約50%で、40%の三臭化テトラフェニルアダマンタンおよび約10%の二臭化テトラフェニルアダマンタンを伴っていることを示した。しかし、予期しなかったが、生成物混合物を新鮮な試薬と触媒で処理(プロモベンゼンとAlCl₃、20 で1分)すると約90%の収率でTBPAが得られた。

20

【 0 0 4 1 】

【 化 2 1 】

テトラキス(トラニル)アダマンタン(TTA)の合成



30

T B P A をパラジウム触媒によるH e c k エチニル化の一般的な反応基準に従ってフェニルアセチレンと反応させ、最終生成物のテトラキス(トラニル)アダマンタンを生成した。

40

【 0 0 4 2 】

前述のプロセスによって調製したT T A をシクロヘキサノンに溶解して15 ~ 20% (重量)の溶液を得て、その5mlを当技術分野で知られている標準的な手順を用いて2つのシリコンウェーハ上で回転させた。T T A をウェーハ上で温度約150 に加熱してN₂中で1分間保持し、温度約200 に加熱してN₂中で1分間保持し、温度約250 に加熱してN₂中で1分間保持し、250 から5 °K /分で上昇した後400 で1時間硬化して重合した。硬化したT T A フィム上にアルミニウムの薄膜をコーティングし、次いで1MHzでキャパシタンス-電圧の測定を行い、フィルムの厚さに基づいてk値を

50

計算することによって、k 値を得た。硬化 T T A は次の特性を有していた。k 値 = 2 . 6 5、ベーク後の屈折率 = 1 . 7 0 2、硬化後の屈折率 = 1 . 6 2 9、ベーク後の厚さ = 8 4 4 9 オングストローム、硬化後の厚さ = 9 0 5 2 オングストローム、ベークから硬化への厚さの変化 = 7 . 1 %、調製後の粘着テープテスト = 合格。

【 0 0 4 3 】

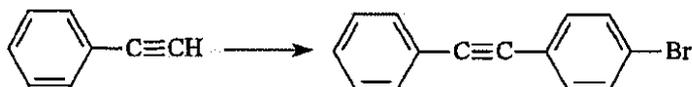
実施例 2

【 0 0 4 4 】

【 化 2 2 】

p-プロモトランの合成

10



添加漏斗および窒素ガス入口を備えた 5 0 0 m l の丸底 3 口フラスコに 4 - ヨードプロモベンゼン (2 5 . 0 1 g、8 8 . 3 7 m モル)、トリエチルアミン (3 0 0 m L)、塩化ビス (トリフェニルホスフィン) パラジウム [I I] (0 . 8 2 g) およびヨウ化銅 [I] (0 . 5 4 g) を加えた。次いでトリエチルアミン (5 0 m L) 中のフェニルアセチレン (9 . 0 2 5 g、8 8 . 3 7 m モル) 溶液をゆっくり加え、溶液の温度を攪拌しながら 3 5 以下に保った。添加を終えた後、混合物をさらに 4 時間攪拌した。溶媒を回転蒸発器上で蒸発させ、残留物を 2 0 0 m L の水に加えた。製品をジクロロメタン (2 X 1 5 0 m L) で抽出した。有機層を混合し、溶媒を回転蒸発器で除去した。残留物を 8 0 m L のヘキサンで洗い、ろ過した。T L C および H P L C は純粋な生成物であることを示した (収率 1 9 . 5 g、8 6 %)。短いシリカカラムクロマトグラフ (溶離剤はトルエンとヘキサンの 1 : 2 混合物) で追加の精製を行った。溶媒除去の後、白い結晶固体が得られた。生成物の純度をアセトン溶液中で G C / M S によって特定し、さらにプロトン N M R によって特定した。

20

【 0 0 4 5 】

【 化 2 3 】

30

p-エチニルトランの合成



p - プロモトランからの p - エチニルトラン合成を 2 ステップで行った。第 1 のステップで p - プロモトランをトリメチルシリルエチニル化し、第 2 のステップで第 1 ステップの生成物を最終生成物に変換した。

40

【 0 0 4 6 】

ステップ 1 (4 - プロモトランのトリメチルシリルエチニル化) : 4 - プロモトラン (1 0 . 2 8 5 g、4 0 . 0 m モル)、エチニルトリメチルシラン (5 . 8 9 4 g、6 0 . 0 m モル)、0 . 5 0 5 g (0 . 7 3 m モル) のジクロロビス (トリフェニルホスフィン) パラジウム [I I] 触媒、4 0 m L の無水トリエチルアミン、0 . 2 1 4 g (1 . 1 2 m モル) のヨウ化銅 [I]、0 . 3 7 8 g (1 . 4 4 m モル) のトリフェニルホスフィンを、上部に機械式攪拌機と凝縮器を備え、加熱マンテル内に配置し、N₂ で置換した 5 L の 4 口丸底フラスコに装填した。混合物をゆるやかな還流で加熱 (約 8 8) し、還流を 1

50

．5時間維持した。反応混合物は濃い黒いペーストになり、冷却した。薄膜クロマトグラフ分析は4-プロモトラン出発物質が単一の生成物に完全に変換されたことを示した。固体をろ過して50 mLのトリエチルアミンで洗い、400 mLの水と混合して30分間攪拌した。固体をろ過して40 mLのメタノールで洗浄した。粗製の固体を500 mLのメタノールから再結晶化した。静止状態で、光沢のある銀色の結晶が析出した。それをろ過によって単離し、2 x 50 mLのメタノールで洗った。4.662 gが回収された（収率42.5%）。

【0047】

ステップ2（4-（トリメチルシリル）エチニルトランの4-エチニルトランへの変換）
：窒素導入口と上部に機械式攪拌機を備えた1 Lの3口丸底フラスコに、800 mLの無水メタノール、12.68 g（46.2 mmol）の4-（トリメチルシリル）エチニルトラン、1.12 gの無水炭酸カリウムを装填した。混合物を50 に加熱した。攪拌は、HPLC分析で出発物質が検出されなくなるまで（約3時間）継続した。反応混合物を冷却した。粗製固体を40 mLのジクロロメタン中で30分間攪拌してろ過した。HPLCはろ過された懸濁固形分が主に不純物であることを示した。ジクロロメタンの濾液を乾燥し、蒸発して8.75 gの固体を生成した。さらにオーブンで乾燥し、最終的な重量は8.67 gであり、これは92.8%の収率であった。

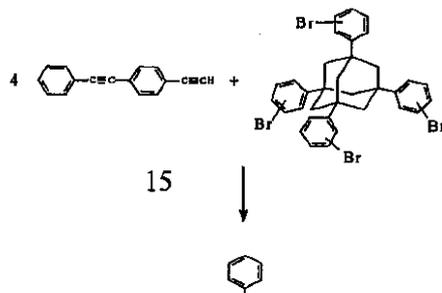
10

【0048】

【化24】

20

テトラキス（ビストラニル）アダマンタン (TBTA) の合成



30

TBPA（上記）をパラジウム触媒によるHeckエチニル化反応の一般的な反応基準に従って4-エチニルトランと反応させ、最終生成物テトラキス（ビストラニル）アダマンタン（TBTA）を生成した。

【0049】

このようにして調製したTBTAをシクロヘキサノンに溶解して10%（重量）の溶液を得て、その5 mLを当技術分野で良く知られた標準的な手順に従って2つのシリコンウェーハ上で回転させた。TBTAをウェーハ上で約300 の温度に加熱して重合し、400 の温度で約1時間硬化した。測定したk値は2.57であった。k値をTTA（腕の長さを短くしたTBTAに類似の構造である）のk値と比較すると、TTAのk値は約2.60とより高かったことを特に認識すべきである。即ち、ケージ化合物から伸びる腕の長さを長くすることによってk値を小さくする考えは実験的に確認された。

40

【0050】

このように低誘電率のポリマーを製造する組成物および方法の特定の実施形態と用途を開示した。しかし、これらの既に述べたもの以外に、本明細書の発明の概念から逸脱することなく多くの変更が可能であることは当業者にとって明らかな筈である。従って、本発明内容は付随する請求項の精神に沿う限り、制限すべきものではない。さらに、明細書および請求項の双方において、全ての用語は文脈に一致する最も広義の解釈がなされるべきである。特に、用語「含む」および「含んで」は、非限定的に要素、成分、またはステップを指すものと解釈すべきであって、指している要素、成分、またはステップが、特別には

50

明示していない他の要素、成分、またはステップを表し、または使用し、または結合してもよいことを示唆している。

【図面の簡単な説明】

【図 1 A】ケージ化合物としてアダマンタンを有する星形熱硬化性モノマーの構造例の図である。

【図 1 B】ケージ化合物としてジアマンタンを有する星形熱硬化性モノマーの構造例の図である。

【図 1 C】ケージ化合物としてシリコン原子を有する星形熱硬化性モノマーの構造例の図である。

【図 2 A】アリール基としてセクシフェニレンを有する星形熱硬化性モノマーの構造例の図である。 10

【図 2 B】アリール基としてセクシフェニレンを有する星形熱硬化性モノマーの構造例の図である。

【図 2 C】芳香族部としてセクシフェニレンを有する星形熱硬化性モノマーの例示的な合成式の図である。

【図 2 D】芳香族部としてセクシフェニレンを有する星形熱硬化性モノマーの例示的な合成式の図である。

【図 3 A】発明内容による星形熱硬化性モノマーの例示的な合成式の図である。

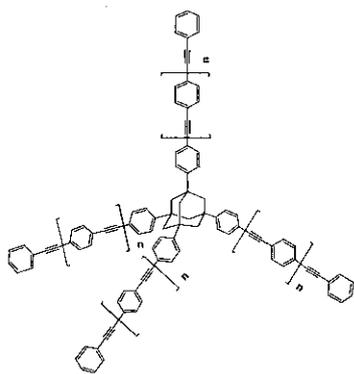
【図 3 B】発明内容による星形熱硬化性モノマーの例示的な合成式の図である。

【図 3 C】発明内容による星形熱硬化性モノマーの例示的な合成式の図である。 20

【図 4】異なる長さのアリール腕を有する置換アダマンタンを合成する例示的な式の図である。

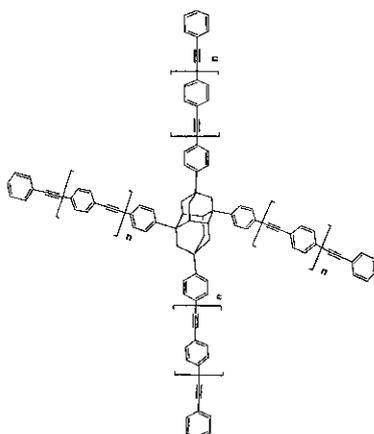
【図 1 A】

Figure 1A



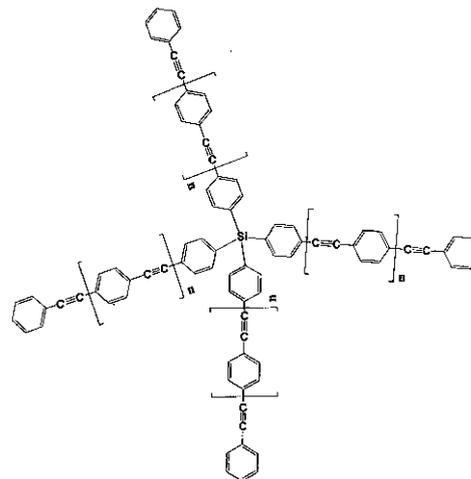
【図 1 B】

Figure 1B



【図 1 C】

Figure 1C



【 図 2 A 】

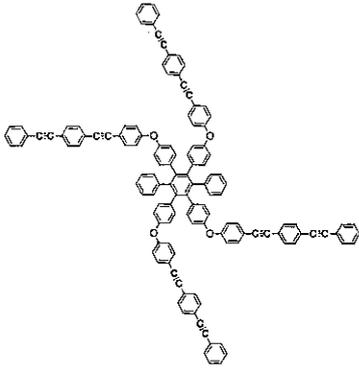


Figure 2A

【 図 2 B 】

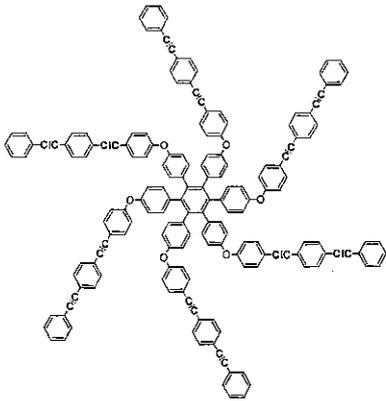


Figure 2B

【 図 2 C 】

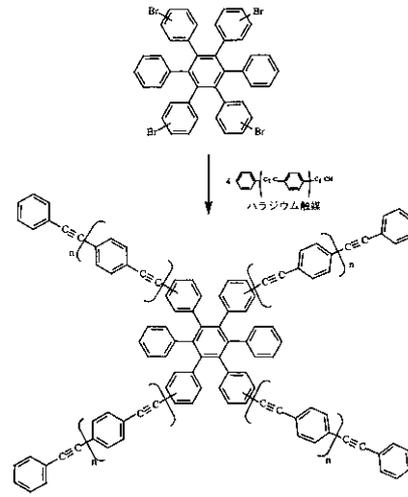


Figure 2C

【 図 2 D 】

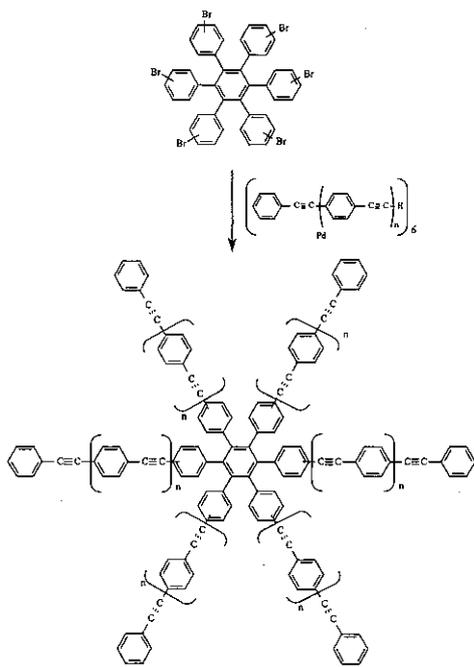


Figure 2D

【 図 3 A 】

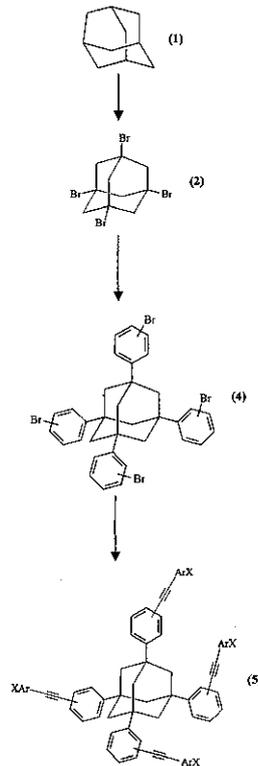


Figure 3A

【 図 3 B 】

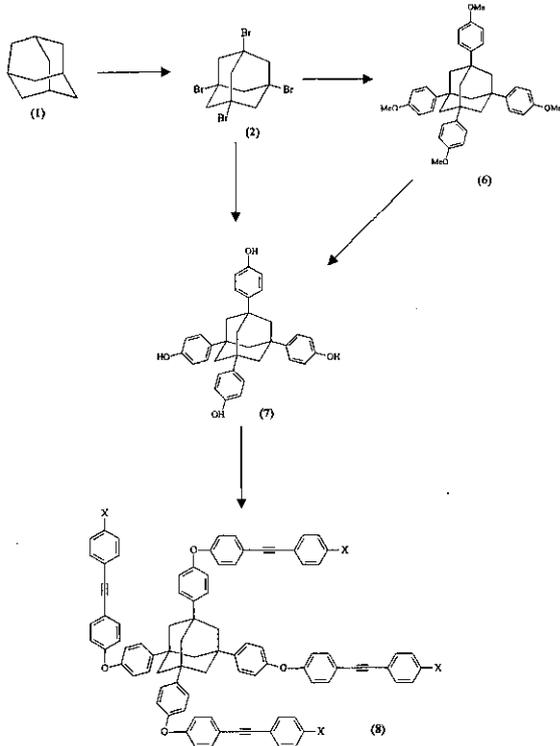


Figure 3B

【 図 3 C 】

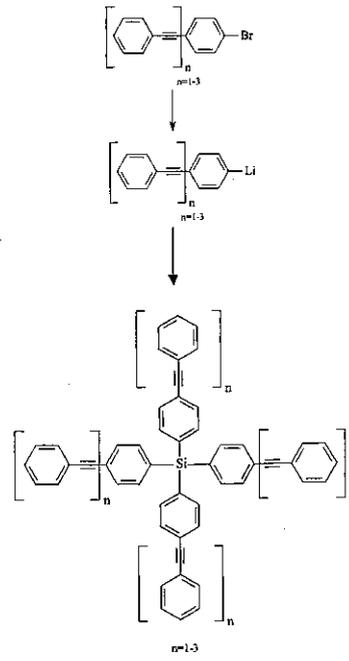


Figure 3C

【 図 4 】

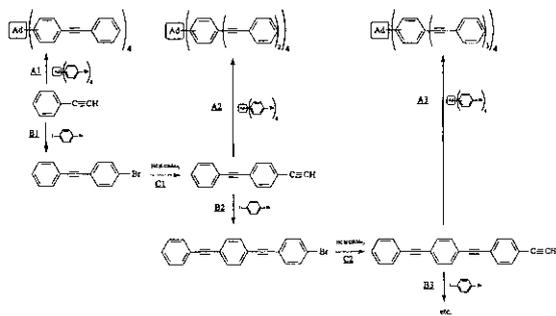


Figure 4

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
31 January 2002 (31.01.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/08308 A1

- (51) International Patent Classification: C08G 14/04, 73/24, 63/78, 63/87
- (21) International Application Number: PCT/US01/22204
- (22) International Filing Date: 13 July 2001 (13.07.2001)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data:
09/618,945 19 July 2000 (19.07.2000) US
09/697,936 5 July 2001 (05.07.2001) US
- (71) Applicant *for all designated States except US*: HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (US/US), P.O. Box 2245, 101 Columbia Road, Morristown, NJ 07962 (US).
- (72) Inventors; and
(75) Inventors/Applicants *for ES only*: LAU, Kreiser (US/US); Honeywell International INC., P.O. Box 2245, 101 Columbia Road, Morristown, NJ 07962 (US); LIU, Feng, Qian (US/US); Honeywell International INC., P.O. Box 2245, 101 Columbia Road, Morristown, NJ 07962 (US); KOROLEV, Boris (US/US); Honeywell International INC., P.O. Box 2245, 101 Columbia Road, Morristown, NJ 07962 (US); BROOK, Emma (US/US); Honeywell International INC., P.O. Box 2245, 101 Columbia Road, Morristown, NJ 07962 (US); ZHEREDIN, Ruslan (US/US); Honeywell International INC., P.O. Box 2245, 101 Columbia Road, Morristown, NJ 07962 (US).
- (74) Agent: FISL, Robert, Fish & Associates, LLP, 1440 N. Harbor Boulevard, Suite 706, Fullerton, CA 92835 (US).
- (81) Designated States (*national*): AE, AG, AI, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, CZ (utility model), DE, DE (utility model), DK, DK (utility model), DM, DZ, EC, EE, EE (utility model), ES, FI, FI (utility model), GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KH, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SK (utility model), SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Designated States (*regional*): ARIPO patent (GL, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW); Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, UJ, TM); European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR); OAPI patent (BF, BI, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NI, SN, TD, TG).
- Published:
with international search report
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.*

WO 02/08308 A1

(54) Title: COMPOSITIONS AND METHODS FOR THERMOSETTING MOLECULES IN ORGANIC COMPOSITIONS

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

WO 02/08308

PCT/US01/22264

**COMPOSITIONS AND METHODS FOR THERMOSETTING
MOLECULES IN ORGANIC COMPOSITIONS**

This patent application is a continuation-in-part of pending US Serial 09/618,945 filed
5 July 19, 2000.

Field of The Invention

The field of the invention is reduction of dielectric constants.

Background of The Invention

As interconnectivity in integrated circuits increases and the size of functional elements
10 decreases, the dielectric constant of insulator materials embedding the metallic conductor
lines in integrated circuits becomes an increasingly important factor influencing the
performance of the integrated circuit. Insulator materials having low dielectric constants (*i.e.*,
below 3.0) are especially desirable, because they typically allow faster signal propagation,
reduce capacitive effects and cross talk between conductor lines, and lower voltages to drive
15 integrated circuits.

Since air has a dielectric constant of about 1.0, a major goal is to reduce the dielectric
constant of insulator materials down towards a theoretical limit of 1, and several methods are
known in the art for including air into the insulator materials to reduce the dielectric constant
of such materials. In some methods, air is introduced into the insulator material by generating
20 nanosized voids in a composition comprising an adequately crosslinked thermostable matrix
and a thermolabile (thermally decomposable) portion, which is either separately added to the
thermostable matrix material (physical blending approach), or built-in into the matrix material
(chemical grafting approach). In general, the matrix material is first crosslinked at a first
temperature to obtain a three-dimensional matrix, then the temperature is raised to a second,
25 higher temperature to thermolyze the thermolabile portion, and cured at a third, still higher
temperature to anneal and stabilize the desired nanoporous material that has voids
corresponding in size and position to the size and position of the thermolabile portion.

In both the physical blending approach and the chemical grafting approach,
nanoporous materials with desirable dielectric constants of about 2.5 and below may be
30 achieved. However, while there is typically only poor control over pore size and pore distribu-
tion in the physical blending approach, the chemical grafting approach frequently poses

WO 02/06308

PCT/US01/22264

Honeywell's Docket No. 30-5025 PCT (4780)
Practitioner's Docket No. 595.09-PCT

significant challenges in the synthesis of the polymers and prepolymers and inclusion of various reactive groups (e.g., to enable crosslinking, addition of thermolabile groups, etc.) into the polymers and prepolymers. Moreover, the chemical nature of both the thermolabile portion and thermostable matrix generally limits processing temperatures to relatively narrow windows which must distinguish the crosslinking (cure) temperature, thermolysis temperature and glass transition temperature, thereby significantly limiting the choice of available materials.

In other methods, air or other gas (i.e. voids) is introduced into the insulator material by incorporation of hollow, nanosized spheres in the matrix material, whereby the nanosized spheres acts as a "void carriers", which may or may not be removed from the matrix material. For example, in U.S. Pat. No. 5,458,709 to *Kamezaki et al.*, the inventors teach the use of hollow glass spheres in an insulator material. However, the distribution of the glass spheres is typically difficult to control, and with increasing concentration of the glass spheres, the dielectric material loses flexibility and other desirable physico-chemical properties. Furthermore, glass spheres are generally larger than 20nm, and are therefore not suitable for nanoporous materials where pores smaller than 2nm are desired.

To produce pores with a size substantially smaller than glass spheres, *Rostoker et al.* describe in U.S. Pat. No. 5,744,399 the use of fullerenes as void carriers. Fullerenes are a form of carbon containing from 32 atoms to about 960 atoms, which are believed to have the structure of a spherical geodesic dome, many of which are believed to occur naturally. The inventors mix a matrix material with fullerenes, and cure the mixture to fabricate a nanoporous dielectric, wherein the fullerenes may be removed from the cured matrix. Although the pores obtained in this manner are generally very uniform in size, homogeneous distribution of the void carriers still remains problematic. Moreover, both *Rostoker's* and *Kamezaki's* methods require addition or admixture of the void carriers to a polymeric material, thereby adding essential processing steps and cost in the fabrication of nanoporous materials.

Although various methods are known in the art to introduce nanosized voids into low dielectric constant material, all, or almost all of them have disadvantages. Thus, there is still a need to provide improved compositions and methods to introduce nanosized voids in dielectric material.

WO 02/08308

PCT/US01/22264

Honeywell's Docket No. 30-5025 PCT (4780)
Praxair's Docket No. 593.09-PCT

Summary of the Invention

The present invention is directed to a method of producing a low dielectric constant polymer. In one step, a star-shaped thermosetting monomer having a core structure and a plurality of arms is provided, and in a subsequent step the thermosetting monomer is
5 incorporated into a polymer, wherein the incorporation into the polymer comprises a reaction of a triple bond that is located in at least one arm.

In one aspect of the inventive subject matter, the core structure is a cage compound or aryl, and preferred arms are aryl, branched aryl or arylene ether. It is also preferred that where the core structure is a cage compound, at least one of the arms has a triple bond. Where the
10 core structure is an aryl compound, it is preferred that all of the arms have a triple bond. Especially contemplated core structures include adamantane, diamantane, a phenyl, and a sexiphenylene, and especially contemplated arms include a tolanyl, a phenylethynyl-phenylethynylphenyl, a p-tolanylphenyl, a 1,2-bis(phenylethynyl)phenyl, and a p-tolanylphenyl ether.

In another aspect of the inventive subject matter, the incorporation of the thermosetting monomer includes a reaction on more than one triple bond, preferably on three triple bonds located on three arms, and more preferably on all triple bonds located in all arms.
15 In particularly preferred aspects of the inventive subject matter, the incorporation takes place without participation of an additional molecule and preferably comprises a cyclo-addition
20 reaction.

While it is generally contemplated that the thermosetting monomer is incorporated in a backbone of a polymer, other positions including the termini and side chains are also appropriate. Preferred polymers include poly(arylene ethers) and polymers comprising, or consisting of contemplated thermosetting monomers. It is especially contemplated that by
25 increasing the length of the arms of the thermosetting monomers, the monomers will define an increased void volume between the monomers after crosslinking, thereby decreasing the density of the crosslinked structure and decreasing the dielectric constant of the polymer.

Various objects, features, aspects and advantages of the present invention will become more apparent from the following detailed description of preferred embodiments of the
30 invention, along with the accompanying drawing.

WO 02/08308

PCT/US01/22264

Honeywell's Docket No. 30-5025 PCT (4780)
 Practitioner's Docket No. 595.09-PCT

Brief Description of The Drawing

Figures 1A-1C are exemplary structures for star shaped thermosetting monomers having an adamantane, a diamantane, and a silicon atom as a cage compound, respectively.

Figures 2A-2B are exemplary structures for star shaped thermosetting monomers having a sexiphenylene as an aryl group.

Figures 3A-3C are exemplary synthetic schemes for star shaped thermosetting monomers according to the inventive subject matter.

Figure 4 is an exemplary scheme for the synthesis of substituted adamantanes with aryl arms of varying length.

10

Detailed Description

As used herein, the term "low dielectric constant polymer" refers to an organic, organometallic, or inorganic polymer with a dielectric constant of approximately 3.0, or lower. As also used herein, the term "cage compound" refers to a molecule in which a plurality of rings formed by covalently bound atoms define a volume, such that a point located within the volume can not leave the volume without passing through a ring. For example, adamantane-type structures, including adamantane and diamantane are considered a cage compound. In contrast, ring compounds with a single bridge such as norbornane (bicyclo[2.2.1]heptane) are not considered a cage compound, because the rings in a single bridged ring compound do not define a volume.

In a method of producing a low dielectric constant polymer, a thermosetting monomer is provided having a general structure as shown in Structure 1,



(Structure 1)

wherein Y is selected from a cage compound and a silicon atom, and R₁, R₂, R₃, and R₄ are independently selected from an aryl, a branched aryl, and an arylene ether, and wherein at least one of the aryl, the branched aryl, and the arylene ether has a triple bond. In a further

WO 02/06308

PCT/US01/22264

Honeywell's Docket No. 30-5025 PCT (4780)
Practitioner's Docket No. 593-09-PCT

step, the thermosetting monomer is incorporated into a polymer thereby forming the low dielectric constant polymer, wherein the incorporation into the polymer comprises a chemical reaction of the at least one triple bond. As used herein, the term "aryl" without further specification means aryl of any type, which may include, for example a branched aryl, or an arylene ether. Exemplary structures of thermosetting monomers that include an adamantane, a diamantane, and a silicon atom are shown in Figures 1A, 1B, and 1C, respectively, wherein n is an integer between zero and five, or more.

In another method of producing a low dielectric constant polymer, a thermosetting monomer is provided having a general structure as shown in Structure 2,

10



wherein Ar is an aryl, and R₁'-R₆' are independently selected from an aryl, a branched aryl, an arylene ether and nothing, and wherein each of the aryl, the branched aryl, and the arylene ether have at least one triple bond. In a subsequent step, the thermosetting monomer is incorporated into a polymer thereby forming a low dielectric constant polymer, wherein the incorporation into the polymer comprises a chemical reaction of the at least one triple bond. Exemplary structures of thermosetting monomers that include a tetra-, and a hexasubstituted sexiphenylene are shown in Figures 2A and 2B, respectively.

Thermosetting monomers as generally shown in Structures 1 and 2 may be provided by various synthetic routes, and exemplary synthetic strategies for Structures 1 and 2 are shown in Figures 3A-3C. Figure 3A depicts a preferred synthetic route for the generation of star shaped thermosetting monomers with an adamantane as a cage compound, in which a bromoarene is phenylethynylated in a palladium catalyzed Heck reaction. First, adamantane (1) is brominated to tetrabromoadamantane (TBA) (2) following a procedure previously described (*J. Org. Chem.* 45, 5405-5408 (1980) by Sollot, G.P. and Gilbert, E.E.). TBA is reacted with phenyl bromide to yield tetrabromophenyladamantane (TBPA) (4) as described in *Macromolecules*, 27, 7015-7022 (1990) by Reichert, V. R, and Mathias L. J., and TBPA is subsequently reacted with a substituted ethynylaryl in a palladium catalyzed Heck reaction following standard reaction procedures to yield tetraarylethynylphenyladamantane (TAEP4) (5). The palladium-catalyzed Heck reaction may also be employed for the synthesis of a star

WO 02/06308

PCT/US01/22264

Honeywell's Docket No. 30-5025 PCT (4780)
 Practitioner's Docket No. 595.09-PCT

shaped thermosetting monomer with a sexiphenylene as the aromatic portion as shown in Figure 2C and Figure 2D, in which a tetrabromosexiphenylene and a hexabromosexiphenylene, respectively, is reacted with an ethynylaryl to yield the desired corresponding star shaped thermosetting monomer.

5 Alternatively, TBA (*supra*) can be converted to a hydroxyarylated adamantane, which is subsequently transformed into a star shaped thermosetting monomer in a nucleophilic aromatic substitution reaction. In Figure 3B, TBA (2) is generated from adamantane (1) as previously described, and further reacted in an electrophilic tetrasubstitution with phenol to yield tetrakis(hydroxyphenyl)adamantane (THPA) (7). Alternatively, TBA can also be reacted
 10 with anisole to give tetrakis(4-methoxyphenyl)adamantane (TMPA) (8), which can further be reacted with BBr_3 to yield THPA (7). THPA can then be reacted in various nucleophilic aromatic substitution reactions with activated fluoroaromatics in the presence of potassium carbonate employing standard procedures (e.g., Engineering Plastics A Handbook of Polyarylethers by R. J. Cotter, Gordon and Breach Publishers, ISBN 2-88449-112-0) to
 15 produce the desired thermosetting monomers, or THPA may be reacted with 4-halo-4'-fluorotolane (with halo=Br or I) in a standard aromatic substitution reaction (e.g., Engineering Plastics, *supra*) to yield tetrakis[4-(4-halophenylethynylphenoxy)phenyl]adamantane (8). In further alternative reactions, various alternative reactants may also be employed to generate the shaped thermosetting monomers. Similarly, the nucleophilic aromatic substitution
 20 reaction may also be utilized in a synthesis of a star shaped thermosetting monomer with a sexiphenylene as the aromatic portion as depicted in Figure 2D, in which sexiphenylene is reacted with 4-fluorotolane to produce a star shaped thermosetting monomer. Alternatively, phloroglucinol may be reacted in a standard aromatic substitution reaction with 1-(4-fluorophenylethynyl-4-phenylethynyl)-4-benzene to yield 1,3,5-tris(phenylethynylphenylethynylphenoxy)benzene.
 25

Where the cage compound is a silicon atom, an exemplary preferred synthetic scheme is depicted in Figure 3C, in which bromo(phenylethynyl)aromatic arms (9) are converted into the corresponding lithium(phenylethynyl)aromatic arms (10), which are subsequently reacted with silicon tetrachloride to yield the desired star shaped thermosetting monomer with a
 30 silicon atom as a cage compound.

WO 02/08308

PCT/US01/22264

Honeywell's Docket No. 30-5025 PCT (4780)
Practitioner's Docket No. 595.09-PCT

Although it is preferred that the cage compound is an adamantane or diamantane, in alternative aspects of the inventive subject matter, various cage compounds other than an adamantane or diamantane are also contemplated. It should be especially appreciated that the molecular size and configuration of the cage compound in combination with the overall length of the arms R_1 - R_4 or R'_1 - R'_4 will determine the size of voids in the final low dielectric constant polymer (by steric effect). Therefore, where relatively small cage compounds are desirable, substituted and derivatized adamantanes, diamantanes, and relatively small, bridged cyclic aliphatic and aromatic compounds (with typically less than 15 atoms) are contemplated. In contrast, in cases where larger cage compounds are desirable, larger bridged cyclic aliphatic and aromatic compounds (with typically more than 15 atoms) and fullerenes are contemplated.

It should further be appreciated that contemplated cage compounds need not necessarily be limited to carbon atoms, but may also include heteroatoms such as N, S, O, P, etc. Heteroatoms may advantageously introduce non-tetragonal bond angle configurations, which may in turn enable covalent attachment of arms R_1 - R_4 or R'_1 - R'_4 at additional bond angles. With respect to substituents and derivatizations of contemplated cage compounds, it should be recognized that many substituents and derivatizations are appropriate. For example, where the cage compounds are relatively hydrophobic, hydrophilic substituents may be introduced to increase solubility in hydrophilic solvents, or vice versa. Alternatively, in cases where polarity is desired, polar side groups may be added to the cage compound. It is further contemplated that appropriate substituents may also include thermolabile groups, nucleophilic and electrophilic groups. It should also be appreciated that functional groups may be employed in the cage compound (e.g., to facilitate crosslinking reactions, derivatization reactions, etc.) Where the cage compounds are derivatized, it is especially contemplated that derivatizations include halogenation of the cage compound, and a particularly preferred halogen is fluorine.

In further alternative aspects of the inventive subject matter, the cage compound may be replaced by a non-carbon atom with a polygonal, more preferably tetragonal configuration. Contemplated atoms include a silicon atom, and particularly contemplated atoms include atoms that exhibit polygonal ligand configuration and form covalent bonds with a resistance to oxidation greater than a carbon-carbon bond. Furthermore, alternative atoms may also

WO 02/08308

PCT/US01/22264

Honeywell's Docket No. 30-5025 PCT (4780)
Practitioner's Docket No. 395.09-PCT

include cationic and anionic species of a particular atom. For example, appropriate atoms are Ge, and P.

Where the thermosetting monomer has an aryl coupled to the arms R¹-R⁶ as shown in Structure 2, it is preferred that the aryl comprises a phenyl group, and it is even more preferred that the aryl is a phenyl group or a sexiphenylene. In alternative aspects of the inventive subject matter, it is contemplated that various aryl compounds other than a phenyl group or a sexiphenylene are also appropriate, including substituted and unsubstituted bi- and polycyclic aromatic compounds. Substituted and unsubstituted bi- and polycyclic aromatic compounds are particularly advantageous, where increased size of the thermosetting monomer is preferred. For example, where it is desirable that alternative aryls extend in one dimension more than in another dimension, naphthalene, phenanthrene, and anthracene are particularly contemplated. In other cases, where it is desirable that alternative aryls extend symmetrically, polycyclic aryls such as a coronene are contemplated. In especially preferred aspects, contemplated bi- and polycyclic aryls have conjugated aromatic systems that may or may not include heteroatoms. With respect to substitutions and derivatizations of contemplated aryls, the same considerations apply as for cage compounds (*vide supra*).

With respect to the arms R₁-R₄ and R¹-R⁶, it is preferred that R₁-R₄ are individually selected from an aryl, a branched aryl, and an arylene ether, and R¹-R⁶ are individually selected from an aryl, a branched aryl, and an arylene ether, and nothing. Particularly contemplated aryls for R₁-R₄ and R¹-R⁶ include aryls having a tolyl, a phenylethynylphenylethynylphenyl, and a p-tolanylphenyl moiety, and tolyl, phenylethynylphenylethynylphenyl, and p-tolanylphenyl moieties. Especially preferred branched aryls include a 1,2-bis(phenylethynyl)phenyl, and particularly contemplated arylene ethers include p-tolanylphenyl ether.

In alternative aspects of the inventive subject matter, appropriate arms need not be limited to an aryl, a branched aryl, and an arylene ether, so long as alternative arms R₁-R₄ and R¹-R⁶ comprise a reactive group, and so long as the incorporation of the thermosetting monomer comprises a reaction involving the reactive group. The term "reactive group" as used herein refers to any element or combinations of elements having sufficient reactivity to be used in incorporating the monomer into a polymer. For example, contemplated arms may be relatively short with no more than six atoms, which may or may not be carbon atoms. Such

WO 02/08308

PCT/US01/22264

Honeywell's Docket No. 30-5025 PCT (4780)
Facioner's Docket No. 595.09-PCT

short arms may be especially advantageous where the size of voids incorporated into the final low dielectric constant polymer need to be relatively small. In contrast, where especially long arms are preferred, the arms may comprise a oligomer or polymer with 7-40, and more atoms. Furthermore, the length as well as the chemical composition of the arms covalently coupled

5 to the contemplated thermosetting monomers may vary within one monomer. For example, a cage compound may have two relatively short arms and two relatively long arms to promote dimensional growth in a particular direction during polymerization. In another example, a cage compound may have two arms chemically distinct from another two arms to promote regioselective derivatization reactions.

10 It should further be appreciated that while it is preferred that all of the arms in a thermosetting monomer have at least one reactive group, in alternative aspects less than all of the arms need to have a reactive group. For example, a cage compound may have 4 arms, and only 3 or two of the arms carry a reactive group. Alternatively, an aryl in a thermosetting monomer may have three arms wherein only two or one arm has a reactive group. It is

15 generally contemplated that the number of reactive groups in each of the arms R_1 - R_4 and R'_1 - R'_6 may vary considerably, depending on the chemical nature of the arms and of the qualities of the desired end product. Moreover, reactive groups are contemplated to be positioned in any part of the arm, including the backbone, side chain or terminus of an arm. It should be especially appreciated that the number of reactive groups in the thermosetting monomer may

20 be employed as a tool to control the degree of crosslinking. For example, where a relatively low degree of crosslinking is desired, contemplated thermosetting monomers may have only one or two reactive groups, which may or may not be located in one arm. On the other hand, where a relatively high degree of crosslinking is required, three or more reactive groups may be included into the monomer. Preferred reactive groups include electrophilic and

25 nucleophilic groups, more preferably groups that may participate in a cyclo addition reaction and a particularly preferred reactive group is an ethynyl group.

In addition to reactive groups in the arms, other groups, including functional groups may also be included into the arms. For example, where addition of particular functionalities (e.g., a thermolabile portion) after the incorporation of the thermosetting monomer into a

30 polymer is desirable, such functionalities may be covalently bound to the functional groups.

WO 02/08308

PCT/US01/22264

Honeywell's Docket No. 30-5025 PCT (4780)
Practitioner's Docket No. 595.09-PCT

The thermosetting monomers can be incorporated into a polymer by a large variety of mechanisms, and the actual mechanism of incorporation predominantly depends on the reactive group that participates in the incorporation. Therefore, contemplated mechanisms include nucleophilic, electrophilic and aromatic substitutions, additions, eliminations, radical polymerizations, and cycloadditions, and a particularly preferred incorporation is a cycloaddition that involves at least one ethynyl group located at least one of the arms. For example, in a thermosetting monomer having arms selected from an aryl, a branched aryl and an arylene ether, in which at least three of the aryl, the branched aryl, and the arylene ether have a single triple bond, the incorporation of the monomer into the polymer may comprise a cycloaddition reaction (*i.e.* a chemical reaction) of at least three triple bonds. In another example, in a thermosetting monomer wherein all of the aryl, the branched aryl, and the arylene ether arms have a single triple bond, the incorporation of the monomer into the polymer may comprise a cycloaddition (*i.e.* a chemical reaction) of all of the triple bonds. In other examples, cycloadditions (*e.g.*, a Diels-Alder reaction) may occur between an ethynyl group in at least one arm of the thermosetting monomer and a diene group located in a polymer. It is further contemplated that the incorporation of the thermosetting monomers into a polymer takes place without participation of an additional molecule (*e.g.*, a crosslinker), preferably as a cyclo addition reaction between reactive groups of thermosetting monomers. However, in alternative aspects of the inventive subject matter, crosslinkers may be employed to covalently couple a thermosetting monomer to a polymer. Such covalent coupling may thereby either occur between a reactive group and a polymer or a functional group and a polymer.

Depending on the mechanism of incorporation of the thermosetting monomer into the polymer, reaction conditions may vary considerably. For example, where a monomer is incorporated by a cycloaddition employing a triple bond of at least one of the arm, heating of the thermosetting monomer to approximately 250°C for about 45 min is generally sufficient. In contrast, where the monomer is incorporated into a polymer by a radical reaction, room temperature and addition of a radical starter may be appropriate. A preferred incorporation is set forth in the examples.

With respect to the position of incorporation of the thermosetting monomer into polymer it is contemplated that thermosetting monomers may be incorporated into the

WO 02/08308

PCT/US01/22264

Honeywell's Docket No. 30-5025 PCT (4780)
 Practitioner's Docket No. 595.09-PCT

backbone, a terminus or a side chain of the polymer. As used herein, the term "backbone" refers to a contiguous chain of atoms or moieties forming a polymeric strand that are covalently bound such that removal of any of the atoms or moiety would result in interruption of the chain.

5 Contemplated polymers include a large variety of polymer types such as polyimides, polystyrenes, polyamides, etc. However, it is especially contemplated that the polymer comprises a polyaryl, more preferably a poly(arylene ether). In an even more preferred aspect, the polymer is fabricated at least in part from the thermosetting monomer, and it is particularly contemplated that the polymer is entirely fabricated from the thermosetting
 10 monomer.

It should be especially appreciated that (1) the size of the cage compound or the aryl, and (2) the overall length of the arms R_1-R_4 and $R'_1-R'_4$ that are covalently coupled to the cage compound will determine the nanoporosity imparted by a steric effect. Therefore, where a thermosetting monomer with a cage compound or a silicon atom is part of a low dielectric
 15 constant polymer, and wherein the arms R_1-R_4 have a total length L and the low dielectric constant polymer has a dielectric constant K , the dielectric constant K will decrease when L increases. Likewise, where a thermosetting monomer with an aryl is part of a low dielectric constant polymer, and wherein the arms $R'_1-R'_4$ have a total length L and the low dielectric constant polymer has a dielectric constant K , the dielectric constant K will decrease when L
 20 increases. Consequently, the size of the cage compound, the aryl, and particularly the size of the arms in a thermosetting monomer can be employed to fine tune or regulate the dielectric constant of a low dielectric constant polymer harboring the thermosetting monomer. It is especially contemplated that by extension of the arms in a thermosetting monomer the dielectric constant may be reduced in an amount of up to 0.2, preferably of up to 0.3, more preferably of up to 0.4 and most preferably of up to 0.5 dielectric constant units.
 25

In an especially contemplated arm extension strategy depicted in Figure 4, in which AD represents an adamantane or diamantane group. Phenylacetylene is a starting molecule that is reacted (A1) with TBA (*supra*) to yield tetrakis(mono-tolanyl)-adamantane. Alternatively, phenylacetylene can be converted (B1) to tolanilybromide that is subsequently reacted (C1)
 30 with trimethylsilylacetylene to form tolanylacetylene. TBA can then be reacted (A2) with tolanylacetylene to tetrakis(bistolanyl)-adamantane. In a further extension reaction,

WO 02/08308

PCT/US01/22264

Honeywell's Docket No. 30-5025 PCT (4780)
 Practitioner's Docket No. 593.09-PCT

toluylacetylene is reacted (B2) with 1-bromo-4-iodobenzene to bistolanyl bromide that is further converted (C2) to bistolanylacetylene. The so formed bistolanylacetylene may then be reacted (A3) with TBA to yield tetrakis(tristolanyl)-adamantane.

- It is particularly contemplated that the thermosetting monomers according to the inventive subject matter may be employed in a dielectric layer of an electronic device, wherein preferred dielectric layers have a dielectric constant of less than 3, and preferred electric devices include an integrated circuit. Therefore, a contemplated electrical device may include a dielectric layer, wherein the dielectric layer comprises a polymer fabricated from a thermosetting monomer having the structures
- $$\begin{array}{c} R_1 \\ | \\ Y \\ / \quad \backslash \\ R_2 \quad R_3 \end{array} \text{ or } \begin{array}{c} R_1 \quad R'_1 \\ | \quad | \\ Y \\ / \quad \backslash \\ R_2 \quad R_3 \end{array}$$
- wherein Y is selected from a cage compound and a silicon atom, Ar is preferably an aryl, R₁-R₃ are independently selected from an aryl, a branched aryl, and an arylene ether, R'₁-R'₃ are independently selected from an aryl, a branched aryl, and an arylene ether and nothing, and wherein at least one of the aryl, the branched aryl, and the arylene ether has a triple bond.

Examples

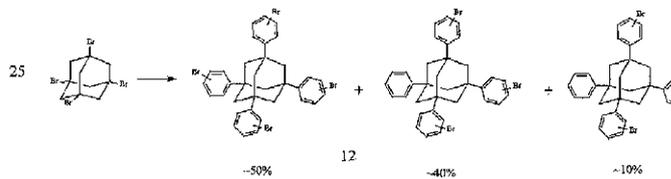
- The following examples describe exemplary syntheses of thermosetting molecules according to the inventive subject matter, and preparation of a low dielectric constant film.

Example 1

Synthesis of Tetrabromoadamantane (TBA)



Synthesis of Tetrakis(3/4-bromophenyl)adamantane (TBPA)



WO 02/08308

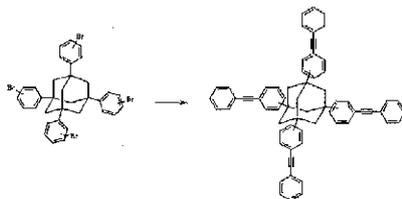
PCT/US01/22264

Honeywell's Docket No. 30-5025 PCT (4780)
 Practitioner's Docket No. 393.09-PCT

TBA was reacted with bromobenzene to yield tetrakis(3/4-bromophenyl)adamantane (TBPA) as described in *Macromolecules*, 27, 7015-7022 (1990) by Reichert, V.R. and Mathias L.J. The reaction resulted in the formation of various byproducts. HPLC-MS analysis showed that the yield of the desired TBPA was approximately 50%, accompanied by 40% of the tribrominated tetraphenyl adamantane and about 10 % of the dibrominated tetraphenyladamantane. Unexpectedly, however, when the product mixture was subjected to fresh reagent and catalyst (bromobenzene and AlCl₃, 1min at 20°C), TBPA was obtained in yields of approximately 90%.

10

Synthesis of Tetrakis(tolanyl)adamantane (TTA)



15

TBPA was reacted with phenylacetylene to yield the final product tetrakis(tolanyl)adamantane following a general reaction protocol for a palladium-catalyzed Heck ethynylation.

A TTA prepared by the preceding process was dissolved in cyclohexanone to obtain a 15-20% (by weight) solution, 5 ml of which were spun onto two silicon wafers using standard procedures well known in the art. The TTA was polymerized on the wafer by heating to a temperature of about 150°C and holding for one minute under N₂, heating to a temperature of about 200°C and holding for one minute under N₂, and heating to a temperature of about 250°C and holding for one minute under N₂, and by curing at 400°C for one hour in N₂ after ramping up from 250°C at 5°K/minute. The k value was obtained by coating a thin film of aluminum on the cured TTA film and then doing a capacitance-voltage measurement at

25

WO 02/08308

PCT/US01/22264

Honeywell's Docket No. 30-5025 PCT (4780)
 Practitioner's Docket No. 593.09-PCT

1MHz and calculating the k value based on the film thickness. The cured TTA film had the following properties: k-value = 2.65, refractive index after bake = 1.702, refractive index after cure = 1.620, thickness after bake = 8449 Angstroms, thickness after cure = 9052

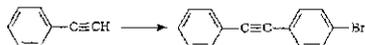
Angstroms, thickness change from bake-to-cure = 7.1%, and the as-prepared adhesion tape

5 test = pass.

Example 2

Synthesis of *p*-bromotolane

10



In a 500-mL 3-neck round-bottom flask, equipped with an addition funnel and a nitrogen gas inlet, 4-iodobromobenzene (25.01g, 88.37mmol), triethylamine (300mL), bis(triphenylphosphine)paladium(II) chloride (0.82g) and copper(II) iodide (0.54g) were added. Then, a solution of phenylacetylene (9.025g, 88.37mmol) in triethylamine (50mL)

15 was added slowly, and the temperature of the solution was kept under 35C under stirring. The mixture was stirred for another 4 hours after addition was completed. The solvent was evaporated on the rotary evaporator and the residue was added to 200mL of water. The

product was extracted with dichloromethane (2 X 150mL). The organic layers were combined and the solvents were removed by rotary evaporator. The residue was washed with 80mL

20 hexanes and filtered. TLC and HPLC showed a pure product (yield, 19.5g, 86%). Additional purification was performed by short silica column chromatography (Eluent is 1:2 mixture of toluene and hexanes). A white crystalline solid was obtained after solvent removal. The purity of the product was characterized by GC/MS in acetone solution, and further characterized by proton NMR.

25

Synthesis of *p*-Ethynytolane



WO 02/06308

PCT/US01/22264

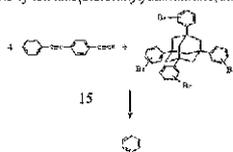
Honeywell's Docket No. 30-5025 PCT (4780)
 Practitioner's Docket No. 585.09-PCT

The synthesis of p-ethynyltolane from p-bromotolane was performed in two steps. In the first step, p-bromotolane was trimethylsilylethynylated, and in the second step, the reaction product of the first step was converted to the final endproduct.

Step 1 (Trimethylsilylethynylation of 4-bromotolane): 4-Bromotolane (10.285g, 40.0mmol),
 5 ethynyltrimethylsilane (5.894g, 60.0mmol), 0.505g (0.73mmol) of
 dichlorobis(triphenylphosphine)palladium(II) catalyst, 40 mL of anhydrous triethylamine,
 0.214g (1.12mmol) of copper(I) iodide, and 0.378g (1.44mmol) of triphenylphosphine were
 placed into the N₂ purged, 5-Liter 4-neck round-bottom flask, equipped with an overhead
 10 mechanical stirrer, condenser, and positioned inside a heating mantle. The mixture was heated
 to a gentle reflux (about 88°C) and maintained at reflux for 1.5 hours. The reaction mixture
 became a thick black paste and was cooled. Thin-layer chromatographic analysis indicated
 complete conversion of starting material 4-bromotolane to a single product. The solids were
 filtered and washed with 50mL of triethylamine, mixed with 400mL of water and stirred for
 30 minutes. The solids was filtered and washed with 40mL of methanol. The crude solid
 15 was recrystallized from 500mL of methanol. On standing, lustrous silver colored crystals
 settled out. They were isolated by filtration and washed with 2x 50mL of methanol. 4.662g
 was recovered (42.5% yield).

Step 2 (Conversion of 4-(Trimethylsilyl)ethynyltolane to 4-Ethynyltolane): To a 1-Liter 3
 neck round-bottom flask equipped with a nitrogen inlet, an overhead mechanical stirrer, was
 20 charged 800mL of anhydrous methanol, 12.68g (46.2mmol) of 4-
 (trimethylsilyl)ethynyltolane, and 1.12g of anhydrous potassium carbonate. The mixture was
 heated to 50°C. Stirring continued until no starting material is detected by HPLC analysis
 (about 3 hours). The reaction mixture was cooled. The crude solids were stirred in 40mL of
 dichloromethane for 30 min and filtered. The filtered suspended solids by HPLC showed
 25 mainly impurities. The dichloromethane filtrate was dried and evaporated to yield 8.75g of a
 solid. On further drying in an oven, the final weight was 8.67g, which represented a yield of
 92.8%.

Synthesis of tetrakis(bistolanyl)adamantane (TBTA)



WO 02/08308

PCT/US01/22264

Honeywell's Docket No. 30-5025 PCT (4780)
Practitioner's Docket No. 595.09-PCT

5

TBPA (*supra*) was reacted with 4-ethynyltolane to yield the final product tetakis(bis-tolanyl)adamantane (TBTA) following a general protocol for a palladium-catalyzed Heck ethynylation reaction.

- 10 The so prepared TBTA was dissolved in cyclohexanone to obtain a 10% (by weight) solution, 5ml of which were spun onto two silicon wafers using standard procedures well known in the art. The TBTA was polymerized on the wafer by heating to a temperature of about 300°C, and cured at a temperature of 400°C for 1 hour. The k-value was determined to be 2.57. It should be especially appreciated that when the k-value was compared to the k-value of TTA, (which is a structural analog to TBTA with a shortened length of the arms) the k-value of TTA was higher at about 2.60. Thus, the contemplated decrease in the k-value due to an increased length of the arms extending from the cage compound has been experimentally confirmed.
- 15

- Thus, specific embodiments and applications of compositions and methods to produce a low dielectric constant polymer have been disclosed. It should be apparent, however, to those skilled in the art that many more modifications besides those already described are possible without departing from the inventive concepts herein. The inventive subject matter, therefore, is not to be restricted except in the spirit of the appended claims. Moreover, in interpreting both the specification and the claims, all terms should be interpreted in the broadest possible manner consistent with the context. In particular, the terms "comprises" and "comprising" should be interpreted as referring to elements, components, or steps in a non-exclusive manner, indicating that the referenced elements, components, or steps may be
- 20
- 25

WO 02/08308

PCT/US01/22264

Honeywell's Docket No. 30-5025 PCT (4730)
Practitioner's Docket No. 595.09-PCT

present, or utilized, or combined with other elements, components, or steps that are not expressly referenced.

WO 02/08308

PCT/US01/22204

Honeywell's Docket No. 30-5025 PCT (4780)
Practitioner's Docket No. 595.09-PCT

CLAIMS

What is claimed is:

1. A method of producing a low dielectric constant polymer, comprising:
providing a thermosetting monomer having the structure



wherein Y is selected from a cage compound and a silicon atom, and R₁, R₂, R₃, and R₄ are independently selected from an aryl, a branched aryl, and an arylene ether, and wherein at least one of the aryl, the branched aryl, and the arylene ether has a triple bond; and

- incorporating the thermosetting monomer into a polymer thereby forming the low dielectric constant polymer, wherein the incorporation into the polymer comprises a chemical reaction of the triple bond.
2. The method of claim 1 wherein Y is selected from the group consisting of an adamantane, and a diamantane.
3. The method of claim 1 wherein the aryl comprises a moiety selected from the group consisting of a tolyl, a phenylethynylphenylethynylphenyl, and a p-tolanylphenyl.
4. The method of claim 1 wherein the branched aryl comprises a 1,2-bis(phenylethynyl)phenyl.
5. The method of claim 1 wherein the arylene ether comprises a p-tolanylphenyl ether.
6. The method of claim 1 wherein at least three of the aryl, the branched aryl, and the arylene ether have a triple bond, and wherein the incorporation into the polymer comprises a chemical reaction of the at least three triple bonds.
7. The method of claim 1 wherein all of the aryl, the branched aryl, and the arylene ether have a triple bond, and wherein the incorporation into the polymer comprises a chemical reaction of all of the triple bonds.

WO 02/08308

PCT/US01/22204

Honeywell's Docket No. 30-5025 PCT (4780)
Practitioner's Docket No. 295.09-PCT

8. The method of claim 1 wherein R_1 , R_2 , R_3 and R_4 have a total length L , and the low dielectric constant polymer has a dielectric constant K , and wherein K decreases when L increases.
9. The method of claim 1 wherein the polymer comprises a poly(arylene ether).
10. The method of claim 1 wherein the step of incorporating the thermosetting monomer into the polymer takes place without participation of an additional molecule.
11. A method of producing a low dielectric constant polymer, comprising:
providing a thermosetting monomer having the structure



- wherein Ar is an aryl, and R'_1 , R'_2 , R'_3 , R'_4 , R'_5 , and R'_6 are independently selected from an aryl, a branched aryl, an arylene ether, and nothing, and wherein each of the aryl, the branched aryl, and the arylene ether have at least one triple bond; and
- incorporating the thermosetting monomer into a polymer thereby forming the low dielectric constant polymer, wherein the incorporation into the polymer comprises a chemical reaction of the at least one triple bond.
12. The method of claim 11 wherein the aryl comprises a phenyl group.
13. The method of claim 12 wherein Ar is selected from the group consisting of a phenyl group and a sexiphenylene.
14. The method of claim 11 wherein R'_1 , R'_2 , R'_3 , R'_4 , R'_5 and R'_6 have a total length L , and the low dielectric constant polymer has a dielectric constant K , and wherein K decreases when L increases.

WO 02/08308

PCT/US01/22264

Honeywell's Docket No. 30-5025 PCT (4780)
 Fractiforce's Docket No. 595.09-PCT

15. The method of claim 11 wherein the step of incorporating the thermosetting monomer into the polymer takes place without participation of an additional molecule.

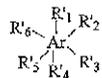
16. The method of claim 11 wherein the polymer comprises a poly(arylene ether).

17. A thermosetting monomer having the structure



wherein Y is selected from a cage compound and a silicon atom, and R₁, R₂, R₃, and R₄ are independently selected from an aryl, a branched aryl, and an arylene ether, and wherein at least one of the aryl, the branched aryl, and the arylene ether has a triple bond.

18. A thermosetting monomer having the structure



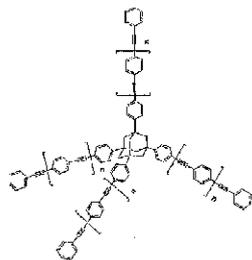
wherein Ar is an aryl, and R'₁, R'₂, R'₃, R'₄, R'₅, and R'₆ are independently selected from an aryl, a branched aryl, an arylene ether, and nothing, and wherein each of the aryl, the branched aryl, and the arylene ether have at least one triple bond.

WO 02/08308

PCT/US01/22264

Honeywell's Docket No. 30-5025 PCT (4780)
Practitioner's Docket No. 595.09-PCT

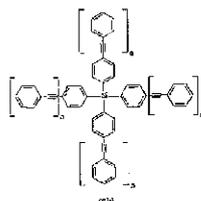
19. A thermosetting monomer having a structure according to formula TM-1:



(TM-1)

wherein $n=1-3$.

20. A thermosetting monomer having a structure according to formula TM-2:



(TM-2)

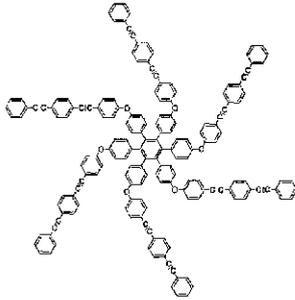
wherein $n=1-3$.

WO 02/08308

PCT/US01/22204

Honeywell's Docket No. 59-5025 PCT (4780)
Practitioner's Docket No. 593.09-PCT

21. A thermosetting monomer having a structure according to formula IM-3:



(IM-3)

22. An electrical device including a dielectric layer comprising a polymer fabricated from at least one thermosetting monomer from the group consisting of:



wherein Y is selected from a cage compound and a silicon atom, and R_1 , R_2 , R_3 , and R_4 are independently selected from an aryl, a branched aryl, and an arylene ether, and wherein at least one of the aryl, the branched aryl, and the arylene ether has a triple bond;

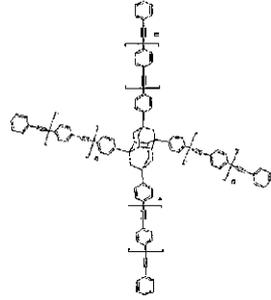
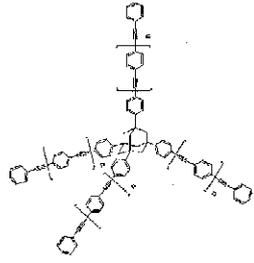


wherein Ar is an aryl, and R'_1 , R'_2 , R'_3 , R'_4 , R'_5 , and R'_6 are independently selected from an aryl, a branched aryl, an arylene ether, and nothing, and wherein each of the aryl, the branched aryl, and the arylene ether have at least one triple bond;

WO 02/08308

PCI/US01/22204

Honeywell's Docket No. 30-5025 PCT (4780)
Practitioner's Docket No. 595.09-PCT

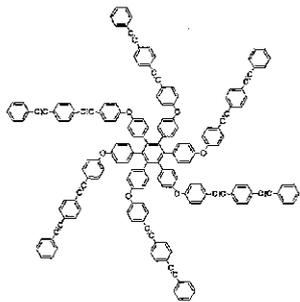


and:

WO 02/08308

PCT/US01/22264

Honeywell's Docket No. 30-5025 PCT (4780)
Practitioner's Docket No. 595.09-PCT



WO 02/08308

PCT/US01/22264

Honeywell's Docket No. 30-8625 PCT (4780)
 Practitioner's Docket No. 595.09-PCT

23. A dielectric material comprising a polymer fabricated from at least one thermosetting monomer from the group consisting of:



- 5 wherein Y is selected from a cage compound and a silicon atom, and R₁, R₂, R₃, and R₄ are independently selected from an aryl, a branched aryl, and an arylene ether, and wherein at least one of the aryl, the branched aryl, and the arylene ether has a triple bond;

10

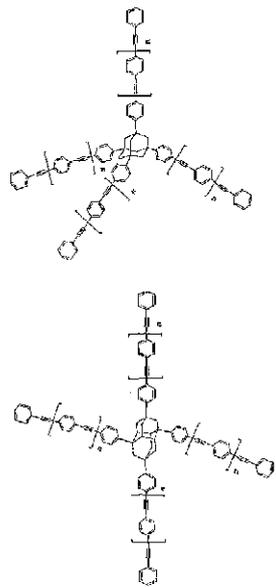


- 15 wherein Ar is an aryl, and R'₁, R'₂, R'₃, R'₄, R'₅, and R'₆ are independently selected from an aryl, a branched aryl, an arylene ether, and nothing, and wherein each of the aryl, the branched aryl, and the arylene ether have at least one triple bond;

WO 02/08308

PCT/US01/22264

Honeywell's Docket No. 36-5025 PCT (4780)
Practitioner's Docket No. 393.09-PCT

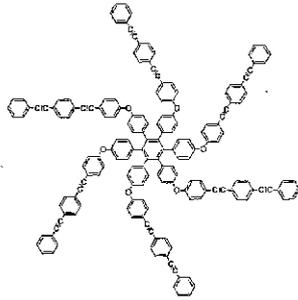


and:

WO 02/08308

PCT/US01/22264

Honeywell's Docket No. 38-5025 PCT (4780)
 Practitioner's Docket No. 595.09-PCT



24. The dielectric material of claim 23 wherein said polymer is fabricated from at least one thermosetting monomer from the group consisting of:

5



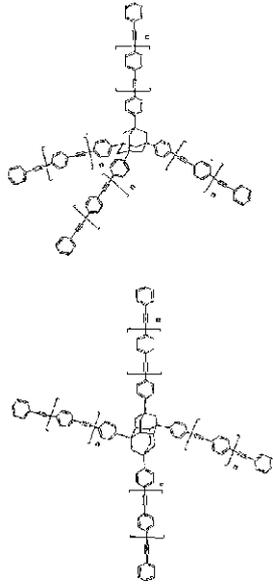
wherein Y is selected from a cage compound and a silicon atom, and R₁, R₂, R₃, and R₄ are independently selected from an aryl, a branched aryl, and an arylene ether, and wherein at least one of the aryl, the branched aryl, and the arylene ether has a triple bond;

10

WO 02/08308

PCT/US01/22264

Honeywell's Docket No. 30-5025 PCT (4780)
 Practitioner's Docket No. 595.09-PCT



25. A layer comprising the dielectric material of claim 23.
26. A layer comprising the dielectric material of claim 24.
27. A film comprising the dielectric material of claim 23.
28. A film formed from the dielectric material of claim 24.
29. The film of claim 27 wherein the dielectric constant is less than 3.
30. The film of claim 28 wherein the dielectric constant is less than 3.

WO 02/08308

PC1/US01/22204

1/9

Figure 1A

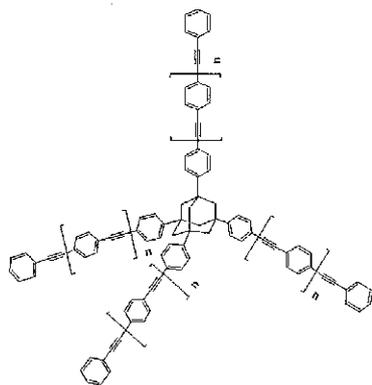
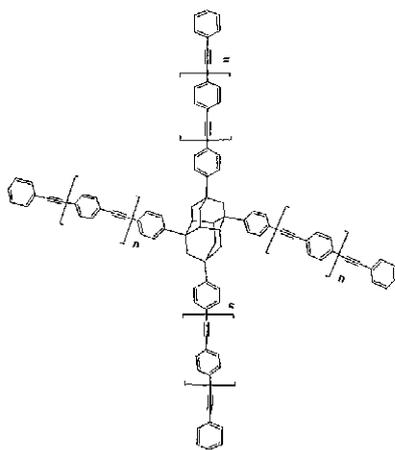


Figure 1B



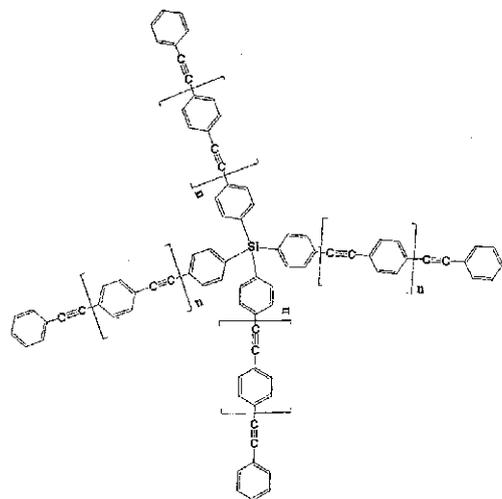


Figure 1C

WO 02/08308

PCT/US01/22204

3/9

Figure 2A

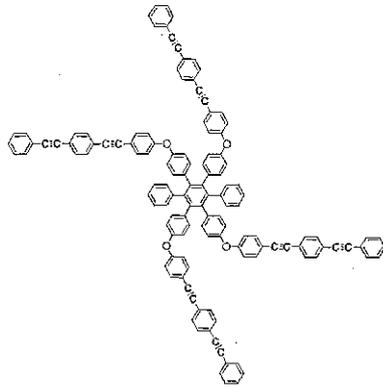
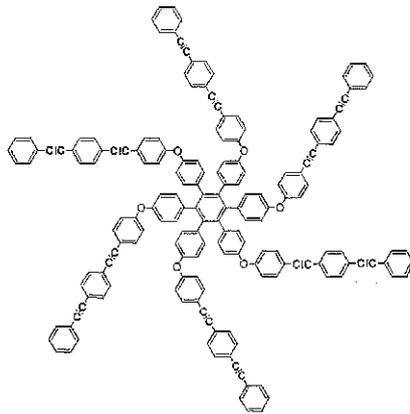


Figure 2B



4/9

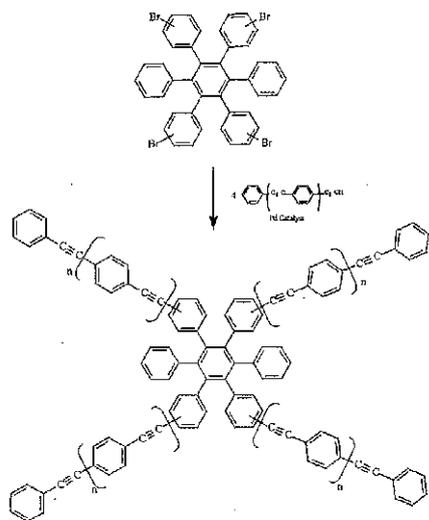


Figure 2C

5/9

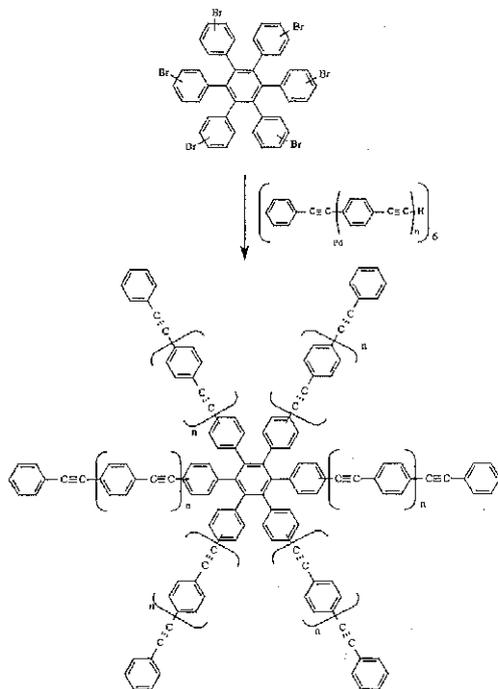


Figure 2D

6/9

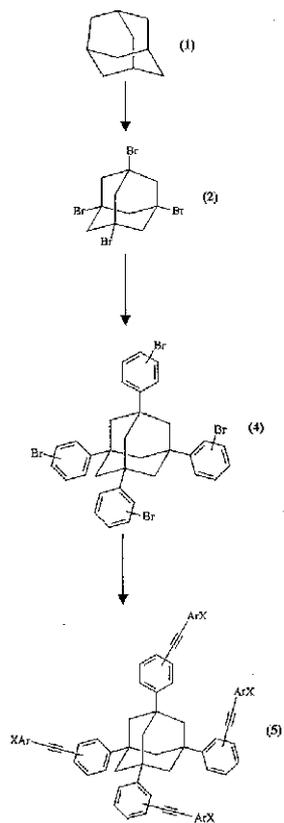


Figure 3A

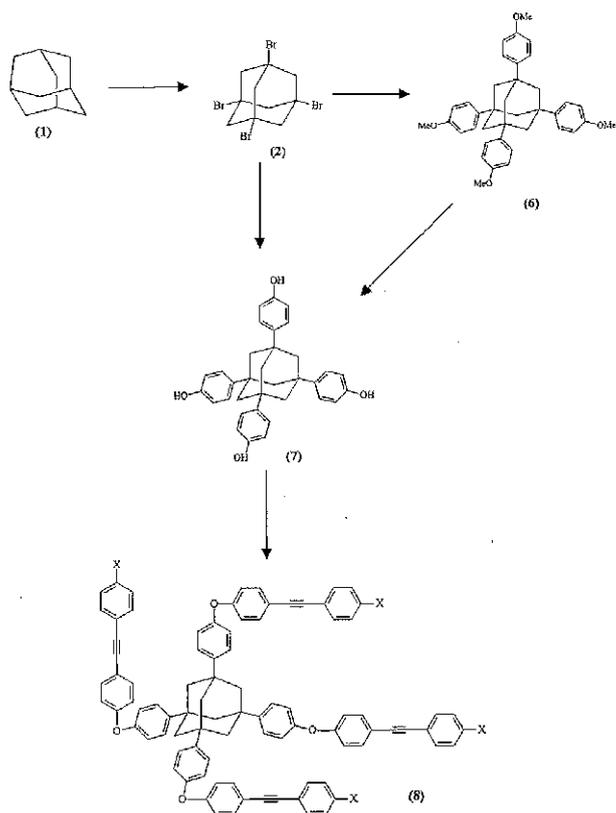


Figure 3B

8/9

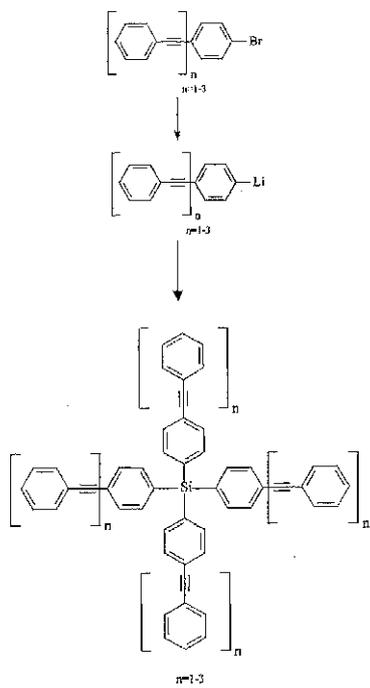


Figure 3C

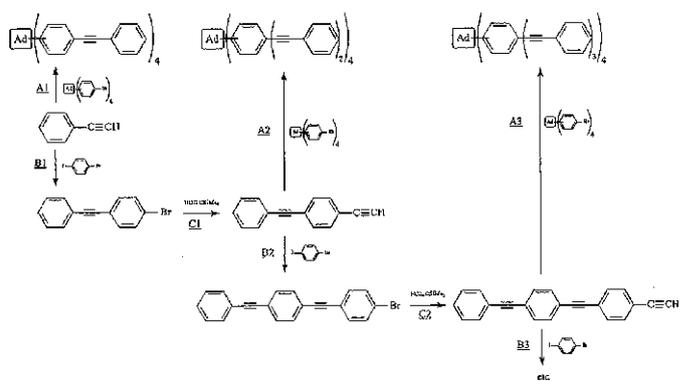


Figure 4

【手続補正書】

【提出日】平成14年8月12日(2002.8.12)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

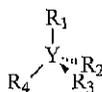
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

低誘電率ポリマーを製造する方法であって、次式の構造

【化1】



(式中、Yはケージ化合物およびシリコン原子から選択され、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は独立にアリール、分岐アリール、アリーレンエーテルから選択され、アリール、分岐アリール、アリーレンエーテルの少なくとも1つは三重結合を有する)を有する熱硬化性モノマーを提供すること、

その熱硬化性モノマーをポリマーに組み込み、それによって低誘電率ポリマーを形成し、ポリマーへの組み込みが三重結合の化学反応を含むこと

とを含む方法。

【請求項2】

Yがアダマンタン、ジアマンタンからなる群から選択される請求項1に記載の方法。

【請求項3】

アリールがトラニル、フェニルエチニルフェニルエチニルフェニル、p-トラニルフェニルからなる群から選択される部分を含む請求項1に記載の方法。

【請求項4】

分岐アリールが1,2-ビス(フェニルエチニル)フェニルを含む請求項1に記載の方法。

【請求項5】

アリーレンエーテルがp-トラニルフェニルエーテルを含む請求項1に記載の方法。

【請求項6】

アリール、分岐アリール、アリーレンエーテルの少なくとも3つが三重結合を有し、ポリマーへの組み込みが少なくとも3つの三重結合の化学反応を含む

請求項1に記載の方法。

【請求項7】

アリール、分岐アリール、アリーレンエーテルの全てが三重結合を有し、ポリマーへの組み込みが全ての三重結合の化学反応を含む請求項1に記載の方法。

【請求項8】

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 の全長がLであり、低誘電率ポリマーの誘電率がKであり、Lが増加するときKが減少する請求項1に記載の方法。

【請求項9】

ポリマーがポリ(アリーレンエーテル)を含む請求項1に記載の方法。

【請求項10】

熱硬化性モノマーをポリマーへ組み込むステップが、追加の分子の関与なしに起こる請求項1に記載の方法。

【請求項11】

低誘電率ポリマーを製造する方法であって、次式の構造

【化 2】



(式中、Arはアリールであり、R'1、R'2、R'3、R'4、R'5、R'6は独立にアリール、分岐アリール、アリーレンエーテルから選択され、アリール、分岐アリール、アリーレンエーテルは各々少なくとも1つの三重結合を有する)を有する熱硬化性モノマーを提供すること、

その熱硬化性モノマーをポリマーに組み込み、それによって低誘電率ポリマーを形成し、ポリマーへの組み込みが少なくとも1つの三重結合の化学反応を含むこと

とを含む方法。

【請求項 1 2】

アリールがフェニル基を含む請求項 1 1 に記載の方法。

【請求項 1 3】

Arがフェニル基およびセクシフェニレンからなる群から選択される請求項 1 2 に記載の方法。

【請求項 1 4】

R'1、R'2、R'3、R'4、R'5、R'6の全長がLであり、低誘電率ポリマーの誘電率がKであり、Lが増加するときKが減少する請求項 1 1 に記載の方法。

【請求項 1 5】

熱硬化性モノマーをポリマーへ組み込むステップが、追加の分子の関与なしに起こる請求項 1 1 に記載の方法。

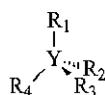
【請求項 1 6】

ポリマーがポリ(アリーレンエーテル)を含む請求項 1 1 に記載の方法。

【請求項 1 7】

次式の構造

【化 3】

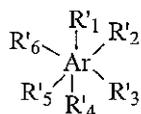


(式中、Yはケージ化合物およびシリコン原子から選択され、R1、R2、R3、R4は独立にアリール、分岐アリール、アリーレンエーテルから選択され、アリール、分岐アリール、アリーレンエーテルの少なくとも1つは三重結合を有し、ケージ化合物は、ジアマンタン分子、架橋環状脂肪族分子、芳香族分子、及びフラーレン分子から選択される)を有する熱硬化性モノマー。

【請求項 1 8】

次式の構造

【化 4】

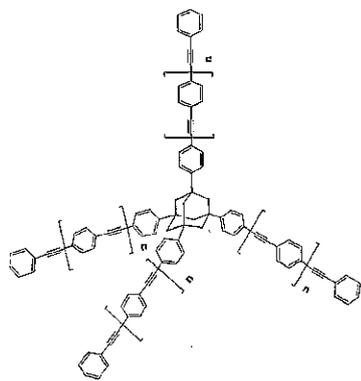


(式中、Arはアリールであり、R'1、R'2、R'3、R'4、R'5、R'6は独立にアリール、分岐アリール、アリーレンエーテルから選択され、または何も選択されず、アリール、分岐アリール、アリーレンエーテルは各々少なくとも1つの三重結合を有する)を有する熱硬化性モノマー。

【請求項 19】

式 TM - 1 による構造

【化 5】



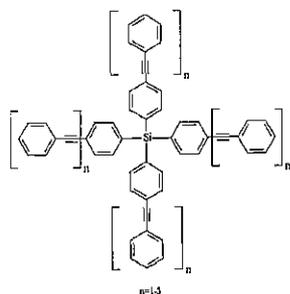
(TM-1)

(式中、 $n = 1 \sim 3$) を有する熱硬化性モノマー。

【請求項 20】

式 TM - 2 による構造

【化 6】



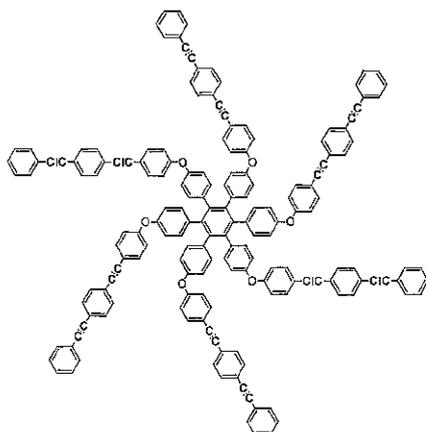
(TM-2)

(式中、 $n = 1 \sim 3$) を有する熱硬化性モノマー。

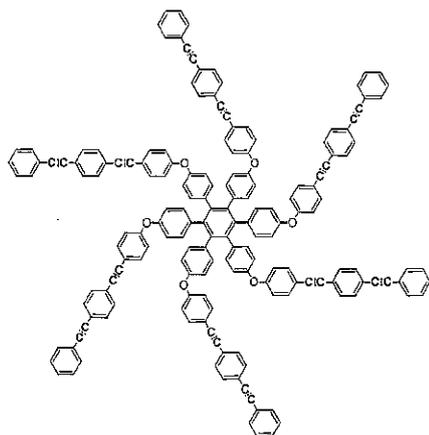
【請求項 21】

式 TM - 3 による構造

【化 7】



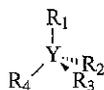
(TM-3)



からなる群からの少なくとも1つの熱硬化性モノマーから作られたポリマーを含む誘電層を含む電子デバイス。

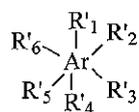
【請求項23】

【化11】



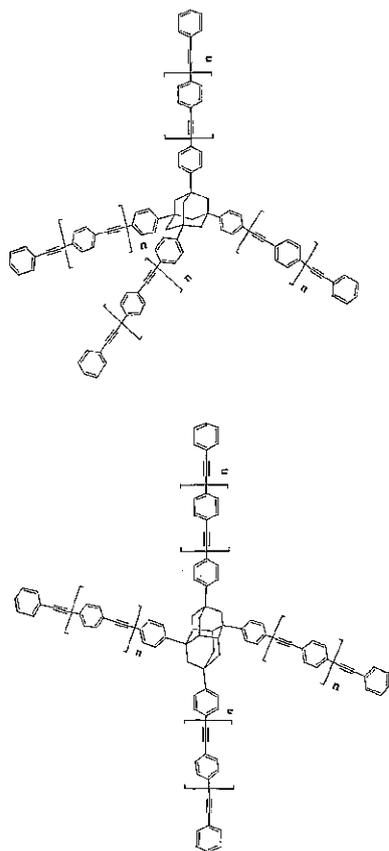
(式中、Yはケージ化合物およびシリコン原子から選択され、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は独立にアリール、分岐アリール、アリーレンエーテルから選択され、アリール、分岐アリール、アリーレンエーテルの少なくとも1つは三重結合を有し、ケージ化合物は、ジアマント分子、架橋環状脂肪族分子、芳香族分子、及びフラーレン分子から選択される)、

【化12】

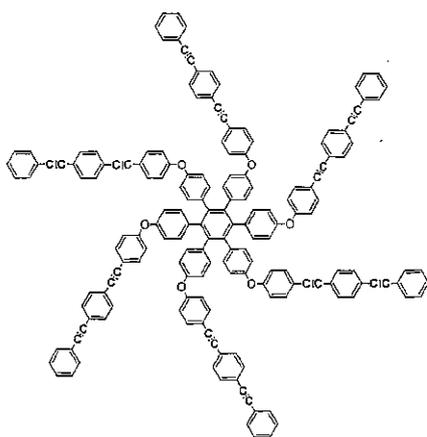


(式中、Arはアリールであり、 R'_1 、 R'_2 、 R'_3 、 R'_4 、 R'_5 、 R'_6 は独立にアリール、分岐アリール、アリーレンエーテルから選択され、または何も選択されず、アリール、分岐アリール、アリーレンエーテルは各々少なくとも1つの三重結合を有する)、

【化 1 3】



and:

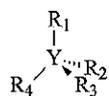


からなる群からの少なくとも1つの熱硬化性モノマーから作られたポリマーを含む誘電材料。

【請求項 2 4】

前記ポリマーが、

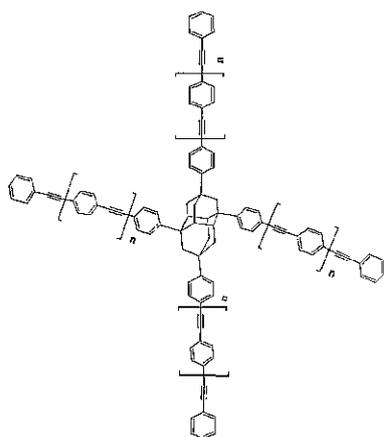
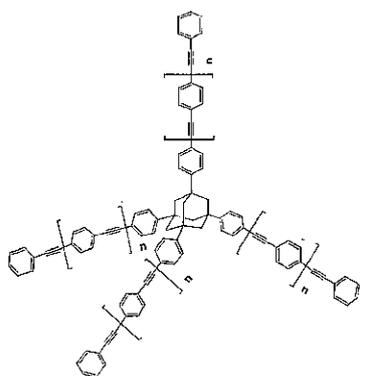
【化 1 4】



(式中、Yはケージ化合物およびシリコン原子から選択され、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 はアリール、分岐アリール、アリーレンエーテルから独立に選択され、アリール、分岐アリ

ール、アリーレンエーテルの少なくとも1つは三重結合を有する)、

【化15】



からなる群からの少なくとも1つの熱硬化性モノマーから作られる請求項23に記載の誘電材料。

【請求項25】

請求項23に記載の誘電材料を含む層。

【請求項26】

請求項24に記載の誘電材料を含む層。

【請求項27】

請求項23に記載の誘電材料を含むフィルム。

【請求項28】

請求項24に記載の誘電材料から形成されるフィルム。

【請求項29】

誘電率が3未満の請求項27に記載のフィルム。

【請求項30】

誘電率が3未満の請求項28に記載のフィルム。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US01/28804		
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(Cl.) : C08G 14/04, 75/58, 82/78, 87 US CL : 562/125, 127, 206, 970, 207, 401 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 686/19, 127, 206, 970, 207, 401 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAS, STM, search terms: silylene, diamantane, polymer#, low dielectric constant				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
Y	REICHERT et al., Highly crosslinked polymers based on acetylene derivatives of tetraphenyladamantane. Journal 1994. Chem Abstract 121: 256441	1-30		
Y	YAO et al., Facile convergent route to molecular catrops, Journal 1999. Chem Abstract 130: 267486	1-30		
Y	CHEN et al, Diamond Derivatives for Pharmaceutical Use, 1993. see entire document.	1-30		
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.				
<table border="0"> <tr> <td style="vertical-align: top;"> * Special categories of cited documents: "A" documents defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "B" earlier document published on or after the international filing date "C" documents which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special issues (as specified) "D" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "E" document published prior to the international filing date but after the priority date </td> <td style="vertical-align: top;"> "F" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but which is understood to be of principle or theory underlying the invention "G" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "H" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "I" document number of the same patent family </td> </tr> </table>			* Special categories of cited documents: "A" documents defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "B" earlier document published on or after the international filing date "C" documents which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special issues (as specified) "D" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "E" document published prior to the international filing date but after the priority date	"F" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but which is understood to be of principle or theory underlying the invention "G" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "H" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "I" document number of the same patent family
* Special categories of cited documents: "A" documents defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "B" earlier document published on or after the international filing date "C" documents which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special issues (as specified) "D" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "E" document published prior to the international filing date but after the priority date	"F" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but which is understood to be of principle or theory underlying the invention "G" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "H" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "I" document number of the same patent family			
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report		
16 AUGUST 2001		01 NOV 2001		
Name and mailing address of the ISA/DSS Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703) 304-5250		Authorized officer DUC TRUONG Telephone No. (703) 304-5250 SEBORAH THOMPSON PCT/US/2001/28804		

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZW

(74)代理人 100103920

弁理士 大崎 勝真

(72)発明者 ラウ, クライスラー

アメリカ合衆国、カリフォルニア・94087、サニーベイル、ルビス・ドライブ・871

(72)発明者 リウ, フォン・チュワン

アメリカ合衆国、カリフォルニア・95014、クバチーノ、カルバート・ドライブ・202、ナンバー・254

(72)発明者 コロリヨフ, ボリス

アメリカ合衆国、カリフォルニア・95126、サン・ホセ、メリディアン・アベニュー・998
・ナンバー・36

(72)発明者 ブルーク, エマ

アメリカ合衆国、カリフォルニア・95125、サン・ホセ、ルビーノ・サークル・3019

(72)発明者 ジエレピン, ルスラン

アメリカ合衆国、カリフォルニア・94015、デイリー・シテイ、ビーチウッド・ドライブ・743

(72)発明者 ナレハーイェク, デイビッド

アメリカ合衆国、ニュー・ヨーク・14224、ウエスト・セネカ、シダー・コート・22

Fターム(参考) 4J100 AT20P BA02P BA72P BC09P BC43P CA01 CA23 DA57 JA46

5F058 AA10 AC10 AG01