

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C08G 14/04

C08G 73/24 C08G 63/78

C08G 63/87



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01815352.6

[43] 公开日 2003 年 11 月 12 日

[11] 公开号 CN 1455789A

[22] 申请日 2001.7.12 [21] 申请号 01815352.6

[30] 优先权

[32] 2000.7.19 [33] US [31] 09/619,237

[86] 国际申请 PCT/US01/22213 2001.7.12

[87] 国际公布 WO02/06366 英 2002.1.24

[85] 进入国家阶段日期 2003.3.7

[71] 申请人 霍尼韦尔国际公司

地址 美国新泽西州

[72] 发明人 K·劳 F·Q·刘 B·科罗勒夫

E·布罗克 R·泽雷宾

D·纳勒瓦杰克

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 温宏艳 刘冬

权利要求书 4 页 说明书 11 页 附图 4 页

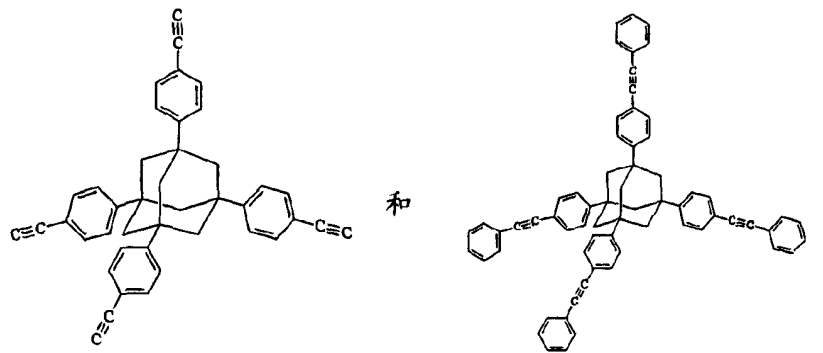
[54] 发明名称 具有聚合网状结构的低介电常数材料

[57] 摘要

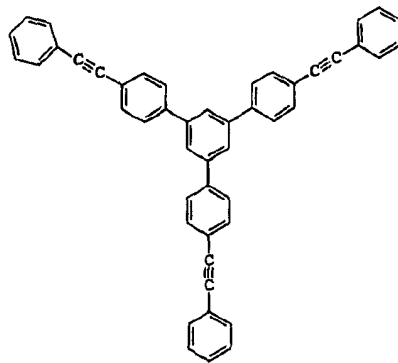
一种低介电常数材料具有聚合网状结构，该网状结构由第一和第二成分制造。该第一成分包含聚合物链，并且该第二成分包含有中心部分的分子，并从中心部分延伸出至少三条臂，其中每条臂包括具有反应性基团的主链。当第一成分和第二成分经热活化时，在包括至少一个反应性基团的反应中，第一成分和第二成分形成聚合网状结构。所述低介电常数材料可有利地用于制造电子设备，特别是该电子设备包括集成电路。

ISSN 1008-4274

1. 一种低介电常数的材料，包含：  
由至少第一成分和第二成分制造的聚合网状结构；  
其中第一成分包含聚合物链；
- 5 其中第二成分包含具有中心部分的分子，从中心分子至少延伸出 3 条臂，其中每条臂包括具有反应性基团的主链；和  
其中当第一和第二成分经热活化时，在包括至少一个反应性基团的反应中，第一成分和第二成分形成聚合网状结构。
2. 权利要求 1 的低介电常数材料，其中所述聚合物链包含聚  
10 (亚芳基)。
3. 权利要求 2 的低介电常数材料，其中所述聚(亚芳基)选自聚(亚芳基醚)、聚(亚芳基醚-醚-酮)、聚(亚芳基醚-喹啉)、聚(亚芳基醚-苯偶酰)、和聚(亚芳基醚-喹啉)。
4. 权利要求 1 的低介电常数材料，其中所述聚合物链包含选自  
15 聚酰亚胺、聚酰胺、聚酰亚胺-酰胺的聚合物。
5. 权利要求 1 的低介电常数材料，其中所述分子的中心部分包含笼形化合物。
6. 权利要求 5 的低介电常数材料，其中所述笼形化合物选自金  
刚烷、金刚烃和富勒烯。
- 20 7. 权利要求 1 的低介电常数材料，其中所述分子的中心部分包含硅原子。
8. 权利要求 1 的低介电常数材料，其中所述分子的三条臂的至少一条包含芳环。
9. 权利要求 8 的低介电常数材料，其中所述三条臂的至少一条  
25 还包含乙炔基。
10. 权利要求 9 的低介电常数材料，其中，所述三条臂的至少一条包含选自 4-乙炔基苯基、二苯乙炔基、4-苯基乙炔基联苯基、和双二苯乙炔基的化学基团。
11. 权利要求 1 的低介电常数材料，其中所述分子具有选自下  
30 列的结构：

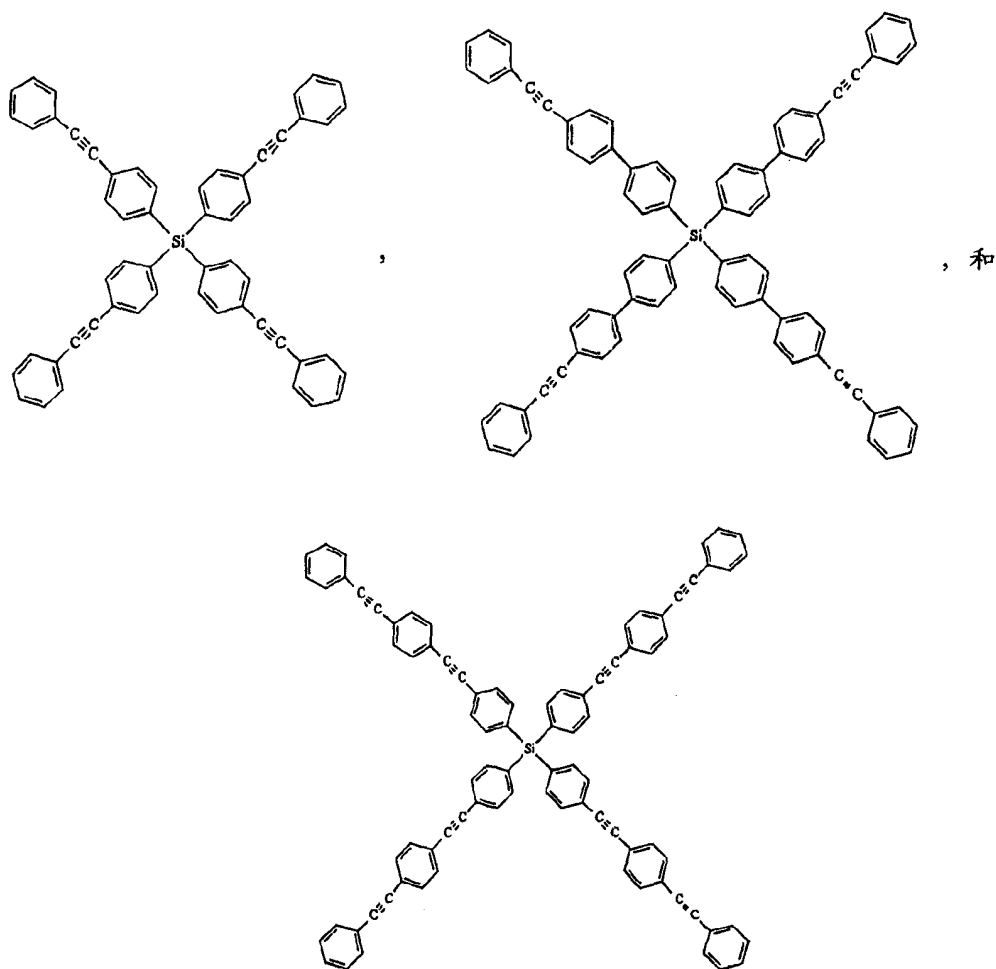


12. 权利要求 1 的低介电常数材料，其中所述分子具有下列结构：



5

13. 权利要求 1 的低介电常数材料，其中所述分子具有选自下列的结构：



14. 权利要求 1 的低介电常数材料，其中所述反应性基团是三键。

15. 权利要求 1 的低介电常数材料，其中所述聚合网状结构是半-  
5 互穿网状结构。

16. 权利要求 1 的低介电常数材料，其中所述反应包括环加成反  
应。

17. 权利要求 1 的低介电常数材料，其中所述反应在无另外交联  
分子的条件下进行。

10 18. 权利要求 1 的低介电常数材料，其中所述热活化包括将第一  
和第二成分加热到至少 200℃。

19. 权利要求 1 的低介电常数材料，其中所述低介电常数材料的  
介电常数小于 2.4。

20. 权利要求 1 的低介电常数材料，其中所述低介电常数材料的

介电常数小于 2.7。

21. 权利要求 1 的低介电常数材料，其中所述材料的玻璃化转变温度高于 400℃。

5 22. 权利要求 1 的低介电常数材料，其中所述材料的玻璃化转变温度高于 450℃。

23. 一种制备低介电常数材料的方法，包括：

提供包含聚合物链的第一成分；

提供包含有中心部分的分子的第二成分，从中心部分延伸出三条臂，其中每条臂包括具有反应性基团的主链；和

10 由第一成分和第二成分形成聚合网状结构，其中当所述第一成分和第二成分经热活化时，在包括至少一个反应性基团的反应中，第一成分和第二成分形成聚合网状结构。

24. 权利要求 23 的方法，其中所述聚合物链包含聚（亚芳基），并且其中所述中心部分选自金刚烷、金刚烃、富勒烯、和硅原子。

## 具有聚合网状结构的低介电常数材料

### 发明领域

5 本发明涉及低介电常数材料。

### 技术背景

随着集成电路的设计规则减少，就不断需要具有低介电常数（k-值）的绝缘材料，已研究了各种方法来使绝缘材料的介电常数降低到接近理论值 1.0（即空气的 k-值）。

10 一种方法是使耐热的聚合物和不耐热的（可热分解的）聚合物相混合。然后该混合物经交联和不耐热部分的热分解以产生纳米级的空穴。Hedrick 等人的美国专利 No. 5776990 给出了实例。另外的办法是在单一的嵌段共聚物中不耐热嵌段和耐热嵌段相间，然后加热该嵌段共聚物使不耐热嵌段热分解。在另一方案中，将耐热嵌段和含不耐  
15 热嵌段部分的耐热嵌段混合并聚合以产生共聚物，然后加热该共聚物以热分解不耐热嵌段。虽然以热破坏来产生纳米级空穴的方法是较简单的，但在聚合物混合物或共聚物中混入不耐热部分常常有明显的限制。例如，在采用聚合物混合物的情况下，在聚合物混合物中的不耐热部分的分布是较难控制的。此外，纳米级空穴的尺寸也趋于不均匀。  
20 另外，虽然已嵌入不耐热部分的共聚物或嵌段聚合物通常可较好地控制孔的大小和分布，但是这种共聚物和嵌段聚合物的合成常是更需要的。此外，一旦合成完共聚物或嵌段聚合物，纳米级大小的孔的尺寸和数量的变化难以实现。

另一方法是将作为微穴载体的小空心玻璃球与介电材料混合，然  
25 后，在有空穴载体的存在下固化该介电材料。在 Kamezaki 的 USP-5458709 和 Yokouchi 的 USP-5593526 中给出了混入小玻璃球的实例。小玻璃球的混入不会造成机械稳定性的下降，但玻璃球的均匀分布常常是有问题的。此外，Kamezaki 和 Yokouchi 的方法通常限于较大的玻璃球。为了含有明显小于玻璃球的空穴，Rostoker 和 Pasch 在  
30 USP-5744399 中描述使用富勒烯（fullerene）作为空穴载体，将其与聚合物基质材料混合，并接着将该材料交联和固化。在另一任选的步骤中，所述富勒烯可通过在不溶解基质材料的溶剂中的溶解来去除。

Rostoker 和 Pasch 的方法的优点是能含有比玻璃球明显小的空穴，但是在其后的工艺中残余的溶剂会出现问题，特别是在需要多层低介电常数材料的情况下。此外，由于富勒烯的尺寸变化有限，所以纳米级空穴的尺寸变化也有限。

- 5 不论用于引入空穴的方法如何，但在制造纳米多孔材料中经常会遇到结构问题。尤其是增加孔隙度超过临界程度（通常是已知纳米孔材料的约 30%）会引起许多多孔材料的塌陷。通过加入能偶联耐热部分和其它耐热部分的交联添加剂，以产生更刚性的网状结构可在一定程度上防止塌陷，通常在本领域已知的两种不同的技术可用来交联纳米
- 10 多孔材料中的耐热部分。

在一种技术中，特定的官能团已引入聚合物中，在不耐热部分热分解之前或在产生纳米孔隙度的本体除去之前，这些官能团互相反应以交联聚合物链。例如在 Auman 的 USP-5177176 中，利用各种在聚合物链的端部的交联官能团来交联聚合物链。在另一种技术中，在交联

15 中采用外加交联分子。然后加热该交联的聚合物以热分解不耐热部分。在 Streckle, Jr. 的 USP-5710187 中，例如采用外加的多官能的酰卤或苄基卤来交联芳族单体。

虽然采用固有的或外加的交联剂的交联经常可至少在一定程度上改进纳米多孔材料的结构特性，但新的问题经常来自固有的和外加的

20 交联剂的使用。例如，包含固有交联剂的具有不耐热部分和耐热部分的共聚物或嵌段聚合物通常是难以合成的。此外，合适的固有交联剂的选择会进一步受到耐热部分中的反应性基团的反应性和可利用性的限制。另一方面，在外加交联剂的情况下，外加交联剂的溶解度、化学相容性和选择反应性常受限制。

- 25 因此，用于减少聚合物材料的介电常数的许多方法在本领域是已知的，但是所有方法或几乎所有方法均有一个或多个缺点，所以仍需要提供改进的方法和组成以提供低介电常数材料。

### 发明概述

30 本发明涉及含聚合网状结构的低介电常数材料，它由两种成分制造。第一成分包含聚合物链，第二成分包含带有中心部分的星形分子，从中心部分伸出 3 条或多条臂。每一条臂包括具有反应性基团的主链。在涉及至少一个反应性基团的反应中，当第一和第二成分热活化时，

形成聚合网状结构。

本发明主题的一方面是第一成分包括聚合物链，优选是聚（亚芳基），更优选为聚（亚芳基醚）、聚（亚芳基醚-醚-酮）、聚（亚芳基醚-喹啉）、聚（亚芳基醚-苯偶酰）和聚（亚芳基醚-喹啉）。其它可考虑的聚合物链包括聚酰亚胺、聚酰胺、和聚酰亚胺-酰胺。

本发明主题的另一个方面是第二化合物包括星形分子，其中中心部分优选包含金刚烷、金刚烷（dizmantane）或富勒烯。其它优选的中心部分包括硅原子和至少一个芳环。

本发明主题的再一个方面是星形分子的至少一条臂包含芳环，优选地还包含乙炔基，特别优选的臂包括 4-乙炔基苯基、二苯乙炔基（tolanyl）、4-苯基乙炔基联苯基和双二苯乙炔基。通常优选的是在所述的臂上的反应性基团是三键，并且还设想网状结构（优选半互穿网状结构）的形成涉及环加成反应。

通过本发明的下述优选实施方案的详细描述及附图，本发明的目的、特征、内容及优点将更明显。

#### 附图简介

图 1A-1B 是以笼形化合物作为中心部分的示例性第二成分的结构图。

图 2 是以芳环作为中心部分的示例性第二成分的结构图。

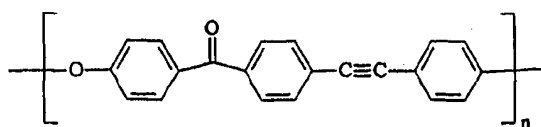
图 3A-3B 是以硅原子作为中心部分的示例性第二成分的结构图。

图 4A-4D 是按本发明主题制备的示例性聚合网状结构的示意结构图。

#### 详细描述

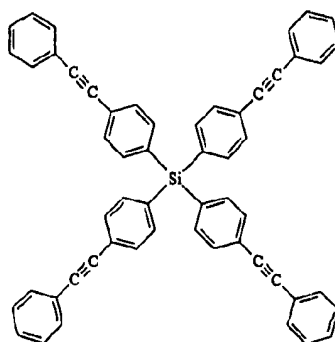
按本发明主题的低介电常数材料一般具有聚合网状结构，它是由至少一种第一成分和第二成分制得，其中第一成分包含聚合物链，第二成分包含具有中心部分的星形分子，从中心部分至少伸出 3 条臂，其中每一条臂包括主链，并且每一条臂在主链中具有反应性基团。当对第一和第二成分热活化时，通过第一和第二成分的至少一个反应性基团的反应形成聚合网状结构。

在本发明主题的优选方面，第一成分为具有结构 1 通式的聚（亚芳基醚）：



结构 1

5 其中  $n$  约为 20-200。第二成分为示于结构 2 的四(二苯乙炔基)硅烷:



结构 2

10 其中, 硅原子是中心部分, 每一个二苯乙炔基代表一条臂。在二苯乙炔基中的三键是反应性基团。将第一和第二成分以近似等摩尔比(如 50 mM)溶于溶剂(如苯甲醚)中, 采用标准旋涂程序将该溶液涂布在合适的基片(如硅晶片)上, 通过将涂布于基片上的该溶液加热到约 180°C 近 2 小时使第一和第二成分热活化。利用在二苯乙炔基中的三键, 由聚(亚芳基醚)和多个四(二苯乙炔基)硅烷分子在环加成反

15 应中形成半-互穿网状结构。

在本发明主题的另一方面, 第一成分的聚合物链不必限于聚(亚芳基醚), 通常也可包括各种其它的有机聚合物链, 包括聚酯、聚碳酸酯、聚酰亚胺、聚酰胺、聚酰亚胺-酰胺等。在特别希望较高的玻璃转变温度(即  $T_g > 300^\circ\text{C}$ )的情况下, 特别优选的有机聚合物链包括聚(亚芳基)例如聚(亚芳基醚)、聚(亚芳基醚-醚-酮)、聚(亚芳基醚-喹啉)、聚(亚芳基苯偶酰)、和聚(亚芳基醚-喹啉)。另外, 有机金属的和无机的聚合物链在本发明的情况下也

20

可以是合适的聚合物链。例如，在希望改进粘合或结构韧性的情况下，将聚硅烷加到聚合物链中也是有利的。在要求耐温高于 500℃ 的另一实例中，特别考虑加入硅和氧化铝。

5 这里的术语“聚合物链”意指重复和共价键合到至少一个其它单体上的单体组合物。例如聚合物链可以有許多单体，其中每个单体与两个其它单体共价键合以形成单体的直链（即线性聚合物链）。在另一实例中，聚合物链可具有許多单体，其中每个单体与二个、三个或多个单体共价键合以形成单体的非直链（即支化聚合物链或线性或支化聚合物链的三维网状结构）。

10 还应提及，适用的聚合物链可具有各种分子量。虽然通常优选聚合物链的平均分子量为约 5000-100000 Da，但其它分子量也可考虑。例如在单体分子量小于 200，并且聚合物链的长度优选小于 25 个重复单体的情况下，也可考虑分子量为 5000-1000 Da 或更小。类似地，在聚合物链应含有较高分子量的单体情况下（如 > 1000 Da），或聚合物链应含有较高数目的单体情况下，也可考虑分子量为 100000-1000000 Da 和更大。

20 虽然优选的聚合物链一般是线性聚合物链，但包括支化和交联的聚合物链的非直链聚合物链也是可考虑的。例如，在特别希望提高结构刚性的情况下，合适的聚合物链可交联到各种程度。尽管认为交联程度对本发明概念不是关键的，但优选合适的聚合物链的交联可为 1 个交联/100 单体-1 个交联/10000 单体。但在优选较高交联度的情况下，也可考虑大于 1 个交联/100 单体。另外，特别是在结构刚性已引入聚合物链的情况下（如刚性棒聚合物），也可考虑小于 1 个交联/10000 单体。另一些聚合物链包括支化聚合物链，其中聚合物链的支化有利于改进结构或物理化学特性。例如当一些聚合物链包括含有交联官能团的分支时，其它一些聚合物链可包括空间需要的分支，这些分支可有效地减少包含这种聚合物链的材料的总密度，由此降低该材料的介电常数。

30 还应提及的是第一成分还可包含除聚合物链外的各种分子，它包括一种或多种溶剂、有助于加工分子或组合物、交联剂等。例如可考虑的溶剂包括各种醚、苯甲醚、和二氯甲烷。可考虑的便于加工分子或组合物包括粘合增强剂、防沫剂和稳定剂。

关于分子的中心部分，除硅原子外的许多原子和/或部分也是适合的。如这里所用的术语“中心部分”涉及至少三条臂与其共价键合的原子或部分，以致所有的臂沿基本不同的空间方向延伸。例如，在四（二苯乙炔基）硅烷或四（二苯乙炔基）金刚烷中的硅原子或金刚烷基被认为是在此定义范围内的中心部分，因为所有四个二苯乙炔基都共价连在硅原子或金刚烷基上，并且所有四个二苯乙炔基都以基本不同的空间方向取向。特别优选的另外的中心部分包括笼型化合物（即由共价键合的原子形成的多环界定体积的分子，以致在该体积内的点不穿越一个环就不能离开该体积），并且特别考虑的笼型化合物是金刚烷、金刚烷和富勒烯。另外，在中心部分是原子的情况下，所考虑的其它原子可包括磷和锗。

本发明主题的另一方面是共价键合到中心部分的臂不需局限于三个相同的二苯乙炔基，而是可以显著地变化。所以适合的臂可包括具有至少一个芳环的臂，并且优选的是在臂含有芳环的情况下，在臂上也可有另外的乙炔基。特别优选的另一些臂包括含三键和芳环的化学基团，更优选的另一些臂是4-乙炔基苯基、4-苯基乙炔基联苯基、和双二苯乙炔基。虽然一般优选的是所有的臂是相同的，但也可考虑在同一分子中一条或多于一条的臂可有与一条或多条其它的臂不同的化学组成和长度。例如，在采用第二成分形成聚合物链的情况下，可考虑利用第一组臂中的第一组反应性基团用于聚合反应，而可采用第二组臂中的第二组不同的反应性基团用于交联。另外，在中心部分与四条臂相偶合，并且所有四条臂均有用于聚合和/或交联的反应性基团的情况下，可利用具有不同长度的臂来产生具有不均匀结构的交联聚合物。此外，根据中心部分的化学性质，应理解臂的数目不需局限于四条臂。例如，在中心部分包含苯环（如间苯三酚）的情况下，可考虑三条臂。另外，在中心部分包含六亚苯基（sexiphenylene）环体系的情况下，在分子中可采用多于三条或四条臂。但是，应提及，在所考虑分子中的臂的数目将不少于三条臂。因此，具有两条或仅一条臂的分子在本发明的情况下不被考虑。

根据臂的化学性质，反应性基团可有明显变化，只要反应性基团位于主链上。这里的术语“主链”意指共价键合的原子或部分的邻接链，以致任何原子或部分的去掉都会导致链的断裂。在特别优选的臂

中，反应性基团是三键。另外，反应性基团可包括二烯和亲二烯体、亲核基团和亲电基团。因此，根据反应性基团的化学性质，反应可明显变化，但是优选该反应包括环加成反应。

在另一方面，合适的反应包括各种取代反应（如亲核的、芳族的）、消除反应、和加成反应。特别应提及的是，具有中心部分和延伸臂的  
5 优选分子可在有第一成分存在下聚合和交联（即起热固性单体作用）。具有笼形化合物作为中心部分的示例性第二成分的结构示于图 1A 和 1B，而具有芳环作为中心部分的示例性第二成分的结构示于图 1A。图 3A-3C 示出具有硅原子作为中心部分的示例性第二成分的结构。另一些  
10 示例性分子和它们的合成描述于 Lau 等人的美国专利申请，其题目是“用于有机组合物中的热固性分子的组成和方法”，将其全部引入本文。

关于热活化，根据反应性基团的化学性质，活化不需限于将第一和第二成分加热到至少 200℃，可有较大的变化。例如，采用活化的反  
15 应性基团时，加热温度可小于 200℃，并且温度可为 150-200℃或更低。在其它情况下，加热温度需大于 200℃，并且温度可为 200-350℃或更高。另外，网状结构的形成除利用热活化外，还可包括其它机理，所述的其它机理包括自由基聚合、光聚合、微波诱发聚合等。还应指出的是，网状结构也可通过外加的交联剂来形成，该交联剂交联  
20 第二成分和第一成分、第二成分和另一第二成分、或第二成分与第一成分和另一第二成分。

还应理解，第二成分可包括附加的分子，它包括一种或多种溶剂、起  
25 动聚合反应的活化剂、有助于加工分子或组合物、交联剂等。例如，所考虑的溶剂包括各种醚、苯甲醚、和二氯甲烷。所考虑的便于加工分子和组合物包括粘合增强剂、防沫剂、和稳定剂，所考虑的用于聚合的活化剂包括自由基引发剂和光活化剂。

虽然优选聚合网状结构是半互穿网状结构，但也可考虑各种其它的网状结构。例如，在线性聚合物链存在下聚合和交联第二成分并在  
30 第二成分和线性聚合物链之间形成附加的交联情况下，将形成改性的半互穿网状结构。类似地，在交联的聚合物链存在下聚合和交联第二成分时，将形成互穿网状结构。另外，在交联的聚合物链存在下聚合和交联第二成分并在第二成分和交联的聚合物链之间形成附加的交联

情况下,将形成改性的互穿网状结构。预料的是改性半互穿网状结构、改性的互穿网状结构或互穿网状结构的形成会有利地增加结构的稳定性。这里的术语“聚合网状结构”意指一种材料,其中至少两个聚合物链掺和以形成复杂结构,其中至少一个聚合物链是交联的。

- 5 聚合网状结构可通过各种已知方法形成,所有这些方法都可在本发明中使用。所考虑的示例性的其它聚合网状结构示于图 4A-4D。在图 4A 中,半互穿网状结构 1 有多个聚合物链 10、多个有中心部分 24 和三条臂 22 的星形分子 20。这些分子通过共价键 26 聚合/交联。在图 4B 中,互穿网状结构 101 有多个经交联键 112 交联的聚合物链 110。
- 10 星形分子 120 有中心部分 124 和三条臂 122。该分子经共价键 126 聚合/交联。在图 4C 中,改性的半互穿网状结构 201 有多个聚合物链 210。星形分子 220 有中心部分 224 和三条臂 222。该分子经共价键 226 聚合/交联,并经共价键 230 进一步共价偶合到聚合物链上。在图 4D 中,改性的互穿网状结构 301 有多个经交联键 312 交联的聚合物链 310。
- 15 星形分子 320 有中心部分 324 和三条臂 322。该分子经共价键 326 聚合/交联,并经共价键 330 进一步共价偶合到聚合物链上。在图 4A-4D 中,以虚线表示聚合物链的连续,间断线表示两个聚合物链重叠的位置。

- 在本发明主题的特别优选的方面,将低介电常数材料涂在电子基片(优选为硅晶片)表面上。还期待低介电常数材料具有的介电常数小于 3.0、较优选小于 2.7、更优选小于 2.4。关于所考虑的低介电常数材料的玻璃转变温度( $T_g$ ),期待低介电常数材料的  $T_g$  一般高于 350℃,更优选高于 400℃,最优选高于 450℃。

### 实施例

- 25 下面的实施例说明第一和第二成分的示例性合成和本发明主题的改进的低介电常数材料的示例性制备。

#### 实施例 1

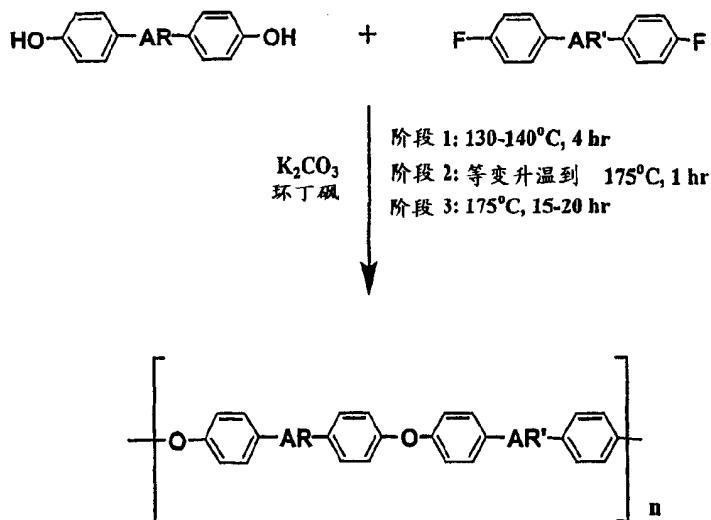
示例性聚(亚芳基醚)聚合物链的合成

- 30 制备聚(亚芳基醚)聚合物链的通常的合成方案示于下面的图 1 中。AR 和 AR<sup>1</sup> 可独立地包含具有芳族部分或稠合芳族部分占优势的任何合适的热稳定结构,并且在方案 1 的实施例中,HO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-AR-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-OH

是茆双酚，并且  $F-C_6H_4-AR'-C_6H_4-F$  是含至少一个二苯乙炔部分的二氟芳族化合物。

### 方案 1

5



用于聚(亚芳基醚)的通常的合成程序由茆双酚和 4-氟-3'-(4-氟苯甲酰基)二苯乙炔之间的反应举例说明如下：将配有磁搅拌器、热电偶、迪安-斯达克分水器、回流冷凝器和  $\text{N}_2$  入口-出口连接的 1 升 3-颈

10 RB 烧瓶吹  $\text{N}_2$  数小时，并加入 0.2 升热的环丁砜。在  $70-80^\circ\text{C}$  下，加入 35.042 g (0.1 摩尔) 茆双酚 (FBP)、31.8320 g (0.1 摩尔) 4-氟-3'-(4-氟苯甲酰基)-二苯乙炔 (FBZT) 和 27.64 g (0.2 摩尔) 碳酸钾，并用 165 ml 热环丁砜和 165 ml 甲苯漂洗。将反应物料加热到

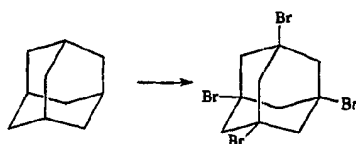
15  $140^\circ\text{C}$ ，并在该温度下共沸 1-2 小时，然后通过去除甲苯将温度升至  $175^\circ\text{C}$ ，并在  $175^\circ\text{C}$  下继续共沸反应 15-20 小时。将温度降至  $165^\circ\text{C}$ ，加入 4-氟二苯酮，并继续封端 5 小时。用 165 ml 的 NMP 稀释该反应物料，并放置过夜。然后通过纸过滤器过滤，在  $5 \times \text{MeOH}$  ( $0.03\% \text{HNO}_3$ ) 中沉淀，再溶于 NMP 中并在  $5 \times \text{MeOH}$  ( $0.01\% \text{HNO}_3$ ) 中再沉淀。沉淀物经纸过滤器过滤，在过滤器上每次用 1 升 MeOH 洗涤 3 次，并在

20  $60-70^\circ\text{C}$  的真空炉中干燥过夜。

## 实施例 2

### 四溴金刚烷 (TBA) 的合成

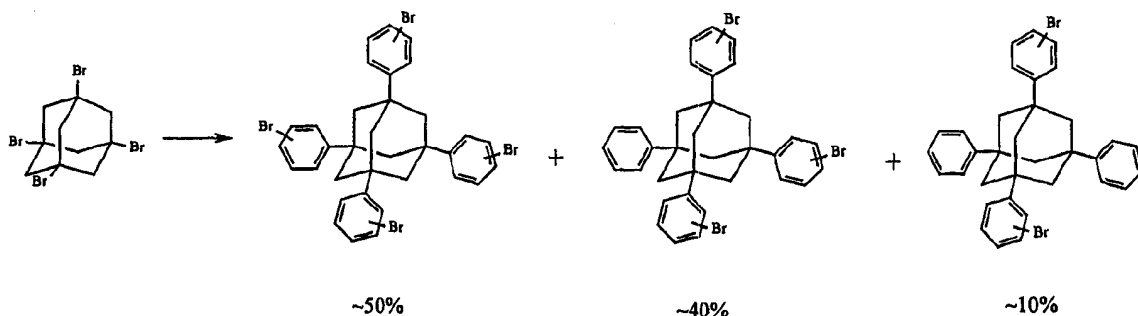
5



先前在 Sollot, G.P. 和 Gilbert, E.E. 的有机化学杂志 (J. Org. Chem), 45, 5405-5408 (1980) 中描述的程序之后, 使金刚烷溴化为 TBA.

10

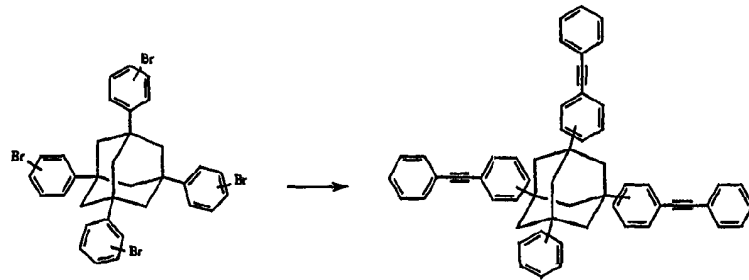
### 四 (3/4 溴苯基) 金刚烷 (TBPA) 的合成



15

如 Reichert, V.R. 和 Mathias, L.J. 在 高分子 (Macromolecules), 27, 7015-7022 (1990) 中所描述的使 TBA 与溴苯反应得到四 (3/4 溴苯基) 金刚烷 (TBPA)。未料到该反应导致各种副产物的形成, 并且所需的 TBPA 的产率约为 50%。但是, 当用新试剂和催化剂 (溴苯和  $AlCl_3$ ,  $20^\circ C$  下 1 分钟) 处理产物混合物时, 则 TBPA 的产率约为 90%。

#### 四（二苯乙炔基）金刚烷（TTA）的合成



- 5 按用于芳族取代反应（例如工程塑料-R. J. Cotter 的聚芳基醚手册，Gordon 和 Breach 出版社，ISBN 2-88449-112-0）常规反应程序，TBPA 与苯乙炔（可商购）反应得到最终产物四（二苯乙炔基）金刚烷。

#### 实施例 3

##### 聚合网状结构的制造

- 10 通过将按照实施例 1 的聚（亚芳基醚）溶于环己酮中达到约 5-15 重量%的浓度以制备第一溶液。将第一溶液与在环己酮中含 5-20 重量%四（二苯乙炔基）金刚烷的第二溶液（见实施例 2）相混合，将所得混合物旋涂在晶片上。接着在 250℃下烘烤该晶片近 2 分钟以除去溶剂，并且排除氧的可控炉中于 400℃下固化约 1 小时，以形成聚合网状结构。
- 15 可在波长 2200  $\text{cm}^{-1}$  下通过 FTIR 来监测乙炔基的消失。

- 因此，已公开了具有聚合网状结构的低介电常数材料的特定实施方案和应用。但是对本领域技术人员来说，在不偏离本发明的概念情况下，除上述已描述的外，还可有许多修改。所以除所附权利要求外，本发明的内容不受限制。此外，在阐明说明书及权利要求中，所有术语
- 20 都应应与本文一致的尽可能宽的方式来描述。特别是术语“包含”和“含”应以非排除的方式涉及元素、成分或步骤，表明所涉及的元素、成分或步骤是可存在和利用的，或可与未特意涉及的元素、成分、或步骤相组合。

图 1A

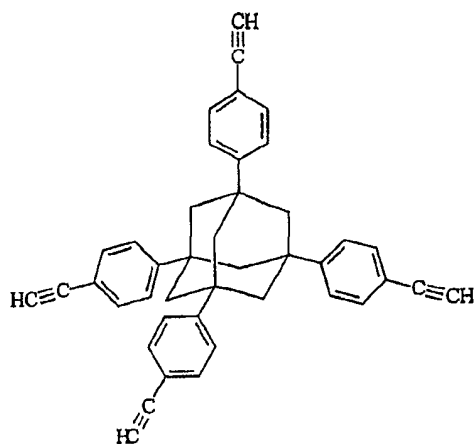


图 1B

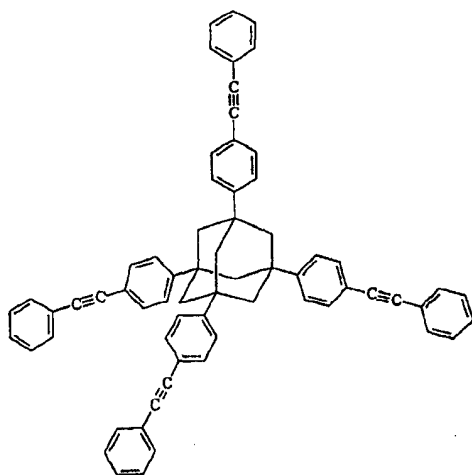


图 2

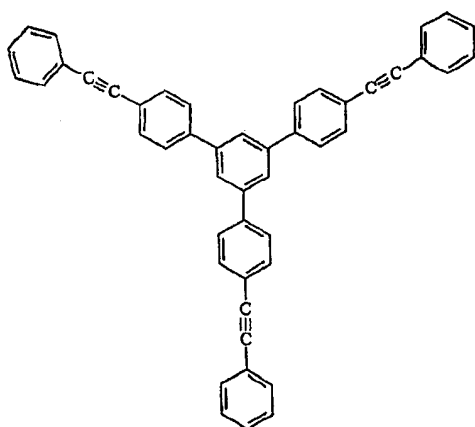


图 3A

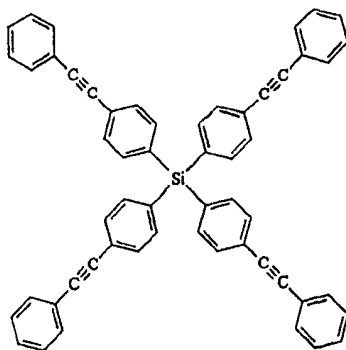


图 3B

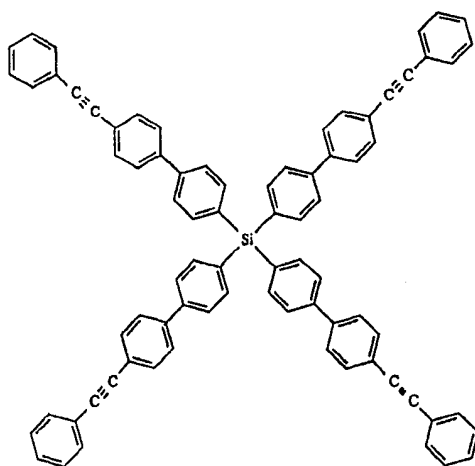


图 3C

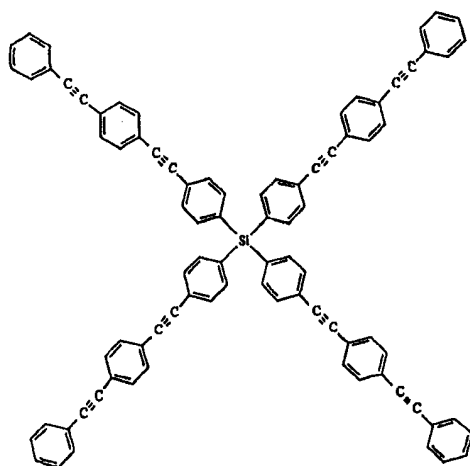


图 4A

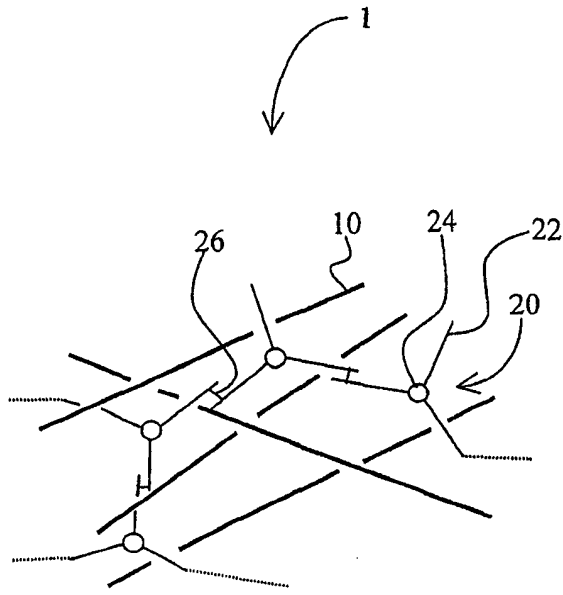


图 4B

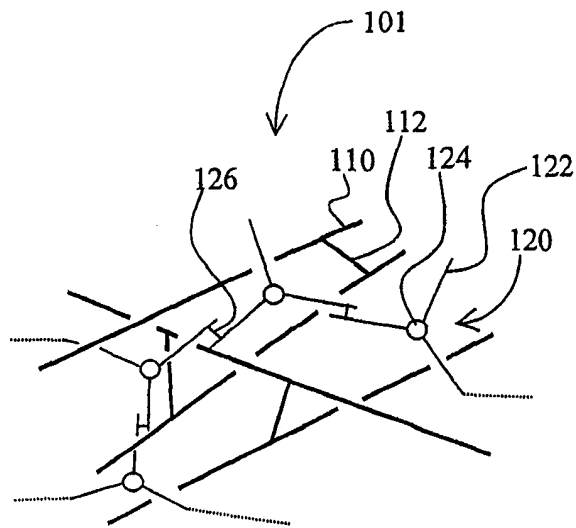


图 4C

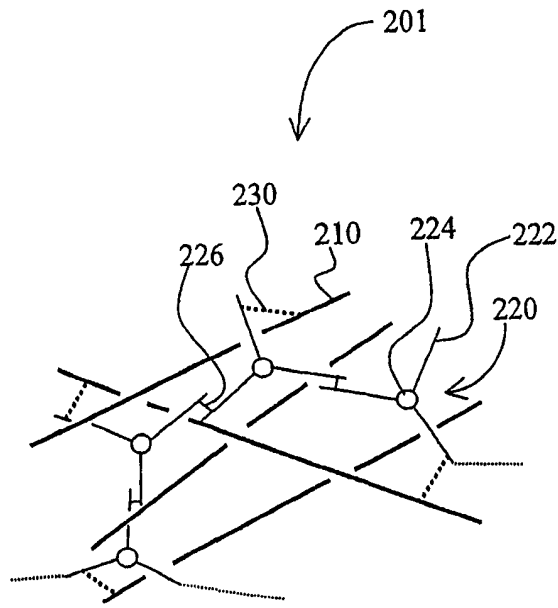


图 4D

