



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 01807441.3

[45] 授权公告日 2005 年 11 月 16 日

[11] 授权公告号 CN 1227276C

[22] 申请日 2001.4.6 [21] 申请号 01807441.3

[30] 优先权

[32] 2000. 4. 7 [33] US [31] 09/545,058

[86] 国际申请 PCT/US2001/011273 2001.4.6

[87] 国际公布 WO2001/078110 英 2001.10.18

[85] 进入国家阶段日期 2002.9.28

[71] 专利权人 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 R·梁

审查员 李开扬

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

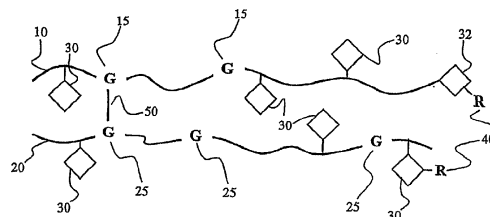
代理人 卢新华 杨九昌

权利要求书 3 页 说明书 13 页 附图 5 页

[54] 发明名称 基于笼形结构的低介电常数有机电
介质

[57] 摘要

一种低介电常数的材料, 具有带芳烃部分和第一反应基的第一骨架和带芳烃部分及第二反应基的第二骨架, 其中第一和第二骨架是经第一和第二反应基在无外加交联剂的交联反应而被交联, 和其中具有至少 10 个原子的笼形结构是被共价键合在至少一个第一及第二骨架上的。



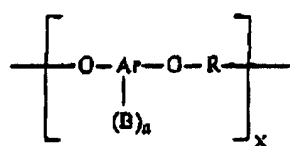
- 1、 一种低介电常数的材料，包括：
第一骨架，具有第一芳烃部分及第一反应基；
第二骨架，具有第二芳烃部分及第二反应基，
5 其中第一和第二骨架经由第一及第二反应基在交联反应中被交联，并且其中所述反应是环加成反应；和
一种共价键合至第一及第二骨架中至少一个的笼形结构，
其中该笼形结构包括至少 10 个原子。
- 2、 按照权利要求 1 的低介电常数的材料，其中该芳烃部分包
10 括苯基。
- 3、 按照权利要求 1 的低介电常数的材料，其中该芳烃部分包
括一种亚芳基醚。
- 4、 按照权利要求 1 的低介电常数的材料，其中第一骨架包括
一种聚(亚芳基醚)。
- 15 5、 按照权利要求 1 的低介电常数的材料，其中第一反应基包
括一种亲电子试剂。
- 6、 按照权利要求 1 的低介电常数的材料，其中第一反应基包
括一种四环酮。
- 7、 按照权利要求 1 的低介电常数的材料，其中第二反应基包
20 括一种亲核试剂。
- 8、 按照权利要求 1 的低介电常数的材料，其中第二反应基包
括二苯乙炔基团。
- 9、 按照权利要求 1 的低介电常数的材料，其中第一和第二反
应基是相同的。
- 25 10、 按照权利要求 11 的低介电常数的材料，其中该环加成反
应是狄尔斯-阿尔德(Diels - Alder)反应。
- 11、 按照权利要求 1 的低介电常数的材料，其中该笼形结构
包括至少一种碳原子。
- 12、 按照权利要求 1 的低介电常数的材料，其中该笼形结构
30 包括金刚烷和金刚烷中的至少一种。
- 13、 按照权利要求 1 的低介电常数的材料，其中该笼形结构
是带有一种取代基的。

14、按照权利要求 1 的低介电常数的材料，其中该取代基选自卤素，烷基和芳基。

15、按照权利要求 1 的低介电常数的材料，其中该笼形结构是被共价键合至第一和第二骨架上的。

5 16、按照权利要求 1 的低介电常数的材料，其中该笼形结构是被共价键合至第一和第二骨架的至少一个末端上的。

17、一种低介电常数的聚合物，具有结构：

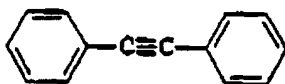


其中B是  (金刚烷)。

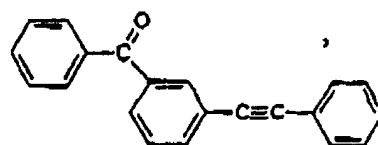
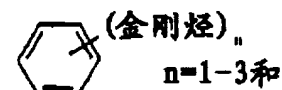
其中 $x = 1-10^3$,

其中R是

和Ar是 



或



10 18、权利要求 1 的低介电常数的材料，包括：

第一骨架，具有包含一个苯基的第一芳烃部分及第一反应基；

第二骨架，具有包含一个苯基的第二芳烃部分及第二反应基，

其中第一和第二骨架经由第一及第二反应基在无外来交联剂的交联反应中被交联；和

15 一种共价键合至第一及第二骨架中至少一个上的笼形结构，其中该笼形结构包括至少 10 个原子，和其中第一和第二反应基中至少一个是乙炔基。

19、按照权利要求 18 的低介电常数的材料，其中该笼形结构包括金刚烷和金刚烷中的至少一种。

20 20、一种薄层，其包含按照权利要求 18 中所述的低介电常数的材料。

21、按照权利要求 19 的材料，其中所述笼形结构包括取代的或未取代的金刚烷，或取代的或未取代的金刚烷。

22、一种薄膜，其包含按照权利要求 18 中所述的低介电常数的材料。

23、按照权利要求 22 的薄膜，其中薄膜厚度在 100 微米以下。

24、按照权利要求 23 的薄膜，其中介电常数在 3 以下。

5 25、按照权利要求 24 的薄膜，其中所述笼形结构包括取代的或未取代的金刚烷，或取代的或未取代的金刚烃。

26、一种绝缘体，其包含按照权利要求 18 中所述的低介电常数的材料。

10 27、按照权利要求 26 的绝缘体，其中所述笼形结构包括取代的或未取代的金刚烷，或取代的或未取代的金刚烃。

28、一种集成电路，其包含按照权利要求 21 的材料。

29、一种集成电路，其包含按照权利要求 25 的薄膜。

30、一种集成电路，其包含按照权利要求 27 的绝缘体。

基于笼形结构的低介电常数有机电介质

发明领域

5 本发明领域属于低介电常数的材料。

发明背景

集成电路互连性随功能元件尺寸的减小和复杂性的增加而增强。为适应日益增长的互连要求，已经研发了导体与绝缘体的各种复杂构型。这些构型一般由多层金属导体线嵌入多层绝缘体组成，它们是由一种或好几种低介电常数的材料制造而成。这些材料的介电常数对集

10 成电路的性能有非常重要的影响。低介电常数(即 3.0 以下)的绝缘体材料尤其理想，因为它们一般可使信号传播较快，电容效应减弱，并在导线间可交叉通信，以及驱动集成电路的电压较低。

使绝缘体材料具有低介电常数的一种方法就是采用其介电常数本来就低的材料。一般地说，近年来已经采用了两种不同类别的低介电常数的材料——无机氧化物和有机聚合物。无机氧化物，可采用化学蒸气沉积法或旋涂方法对其进行涂布，其介电常数在约 3 和 4 之间，并已广泛用于 0.25 微米以上设计标准的互连接件。但是，由于互连接件尺寸持续收缩，介电常数甚至更低材料变得更为理想。

20 自从 1998 年以来 0.25 微米设计标准的集成电路投入生产，但将会被生产 1999 年形成的 0.18 微米代的互连接件(Ics)所取代，而且迫切需要介电常数低于 3.0 的材料。由于甚至更小设计标准的发展趋势仍在继续，小于 0.18 微米的设计标准也在发展之中，可以预料 0.07 微米及其以下的设计标准只不过仅有几代，对于设计纳米空隙性

25 (nanoporosity)介电材料提出了强烈需求。由于空气介电常数约 1.0，降低纳米孔隙材料的介电常数达至理论极限 1 就成为一个主要目标，而且在本领域已知有几种可用于制造纳米孔隙材料的方法。

在某些方法中，采用在基质中掺入中空纳米化球体的方法，得出纳米化孔隙，从而使纳米化球体起到一种“空隙载体”的作用，对它们可能或不可能使之从基质中脱出。例如，在颁给 Kamezaki(龟崎)等人的美国专利 5,458,709 中，发明人提出在材料中应用中空玻璃珠。

30 但是，这种玻璃珠的分布一般难以控制，而且随着玻璃珠浓度增加，

这种介电材料会失去柔性及其它理想的理化性质。此外，玻璃珠一般都大于 20 纳米，因此不宜用于要求孔隙小于 2 纳米的纳米孔隙材料。

为造成尺寸比玻璃珠小很多的孔隙，Rostoker(罗什托克)等人在 US 5,744,399 中描述了应用球碳类(或富勒烯类, fullerenes)作为空隙载体。球碳类是一种含 32 个到约 960 个原子的天然形成型的碳，被认为具有球形密网格穹隆(spherical geodesic dome)的结构。该发明人将一种基质与球碳类混合一起，使之固化，制成一种纳米孔隙电介质，其中可使球碳类从固化后的基质中脱出。尽管以这种方式获得的孔隙尺寸一般非常均匀，但空隙载体的均匀分布仍然存在问题。

在其它方法中，纳米化空隙是通过包括一种耐热基质和一种不耐热(热可分解的)部分的一种组合物产生的，不耐热部分或被单独添加到耐热基质材料(物理混合方法)中，或被嵌入基质材料(化学接枝方法)中。一般，这种基质材料首先在第一温度 T_{XL} 下被固化和交联，形成一种高 T_c 的基质，然后升高温度至第二温度 T_T (使之 $T_T < T_c$)，以热解该不耐热的部分，并在第三温度 (T_c , $T_c < T_c$) 下实行后固化(postcured)，以形成所需纳米孔隙材料，其空隙尺寸和位置对应于不耐热部分的尺寸和位置。对该纳米孔隙材料连续加热，使之温度超过 T_c ，会导致纳米孔隙材料进一步退火及稳定化。

对于物理混合方法，将耐热基质与不耐热部分混和，使所得混合物交联，并使不耐热部分热解。这种方法的优点在于容易实现对不耐热部分和耐热基质的变异及改性。但是，不耐热部分及耐热基质二者的化学性质一般决定了在 T_{XL} 、 T_T 及 T_c 中的可用区，以使 $T_{XL} < T_T < T_c$ ，从而显著限制对可供材料的选择。此外，混合不耐热及耐热部分一般仅允许孔径大小及孔隙分布控制不佳。

对于化学接枝方法，在不耐热部分及耐热部分被插入单一嵌段共聚物中时，可以实现对孔尺寸及孔隙分布好一些的控制。对嵌段共聚物首先加热，以交联该基质，再进一步加热，以热解不耐热的嵌段，然后使之固化，形成纳米孔隙材料。另一方面，可使耐热部分及负载不耐热部分的耐热部分混合和聚合，产生一种共聚物，随后将其加热，以热解该不耐热的嵌段。对这种方法的实施例示于 Hedrick(赫德里克)等人的专利 US 5,776,990 中。但是，合成具有耐热和不耐热部分的嵌段聚合物比较困难，劳动密集，从而使费用增加很多。此外，随着不

耐热部分(即多孔结构)数量增加,该纳米孔隙材料更易倾向于塌陷,为此限制了可插入纳米孔隙材料中的总空隙体积。

尽管在本领域已知各种方法可将纳米化空隙引入到低介电常数的材料中,但所有或几乎所有的低介电常数的材料都具有一个或数个缺点。因此,仍然有必要提供可对介电材料引入纳米化空隙的改良组合物和方法。

发明综述

本发明针对低介电常数的材料,这种材料具有带芳烃部分及第一反应基的第一骨架和带芳烃部分及第二反应基的第二骨架,其中第一和第二骨架优选经第一及第二反应基在无另加交联剂的交联反应中被交联,而且其中具有至少10个原子的笼形结构被共价键合到第一及第二骨架中至少一个上。

在本发明内容的一个方面中,第一和第二骨架是等同的,优选包括苯基,更优选包括聚(亚芳基醚),最优选包括一种取代间苯二酚、取代二苯乙炔或取代酚作为芳烃部分。在另一些优选方面中,第一和第二反应基是不等同的,并包括乙炔基部分或四环酮部分,而且其交联反应是一种环化加成反应。

对于本发明内容的另一方面,该笼形结构优选包括一种取代的或未取代的金刚烷,或取代的或未取代的金刚烃,其中在该骨架中可插入金刚烷或金刚烃,作为一种侧基或使得该笼形结构具有四面体或多面体的构型。

本发明的各种目的、特征、各个方面及优点都会通过以下对发明优选实施方案的详细说明和附图一起变得更为明显,附图中同样数字表示同样的组分。

附图简要说明

图1是按照本发明内容生产具有侧笼形结构(pendent cage structure)的低分子量聚合物的一种合成方案。

图2是按照本发明内容生产具有侧笼形结构的另一种低分子量聚合物的合成方案。

图3A-D是按照本发明内容的各种聚合物的结构。

图4A-C是按照本发明内容生产各种热固化单体的合成方案。

图5A-B是按照本发明内容生产具有侧笼形结构的封端分子的合成

方案。

图 6 是按照本发明内容的一种示范低介电常数的材料的示意结构。

详细说明

5 如这里所用的，术语“低介电常数的材料”指的是其介电常数在 3.0 以下的有机的、有机金属的和无机的材料。此低电介质材料一般被制成为厚度 100 微米以下的薄膜型，但是其它非薄膜型的各种形状也在本限定范围考虑之内，包括厚膜、嵌段、圆筒、球体等等。

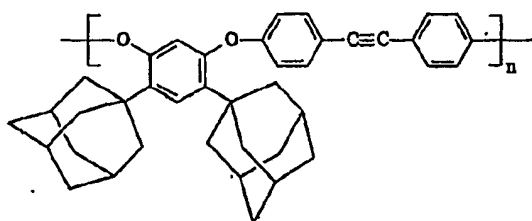
如这里也所用的，术语“骨架”指的是其中形成聚合物线束
10 (polymeric strand) 的原子或部分被共价键合以致其任一原子或部分的脱出都会导致链中断的连接链。

如这里还使用的，术语“反应基”指的是在化学反应中具有足够活性，可与另一反应基形成至少一个共价键的任何原子、官能团或基团。该化学反应可以在两种等同或不等同的反应基之间进行，这些基
15 团可以处在相同的或两种单独的骨架上。也可考虑，反应基也可能与一个或数个外来交联分子反应，交联第一和第二骨架。尽管无外来交联剂进行的交联有各种优点，包括减少聚合物中总反应基数和减少所需反应的步骤，但无外来交联剂的交联也有一些不利之处。例如，一般都不能再调节交联官能团的数量。另一方面，当聚合反应和交联反
20 应化学上不匹配时，采用外来交联剂可能有利。

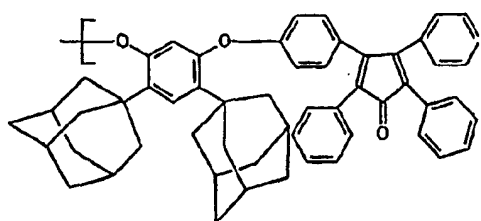
如这里仍然进一步使用的，术语“笼形结构”指的是一种具有至少 10 个原子其原子排列要使至少一个桥共价连接环体系中两个或更多个原子的分子。这个桥及/或环体系可包括一个或数个杂原子，而且可以是芳烃的、部分饱和的或不饱和的。进一步考虑的笼形结构包括球
25 碳类，和具有至少一个桥的冠醚。例如，将金刚烷或金刚烃看成是一种笼形结构，而不把萘或芳烃螺环化合物看成是在此定义范围内的笼形结构，因为萘或芳烃螺环化合物没有一个或一个以上的桥。

在一种优选低介电常数的材料中，第一和第二骨架分别包括具有二个侧金刚烷基团的聚(亚芳基醚)，如结构 1A-B 所示的笼形结构(仅
30 显示了该骨架的一个重复单元)。第一和第二芳烃部分包括苯基，而第一和第二反应基分别是乙炔基和四环酮部分，按狄尔斯-阿尔德反应(Diels-Alder reaction)反应，交联该骨架。优选交联条件是加热聚

(亚芳基醚)骨架至约 200-250℃ 的温度约 30-180 分钟。结构 1B 一般可按以下实施例 1 概述的方法合成。



结构 1A

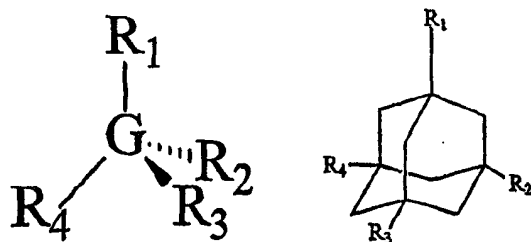


结构 1B

在另一实施方案中,这种骨架不必限制于聚(亚芳基醚),而可根据对最后的低介电常数的材料所需的理化性质有很大改变。因此,在需要 T_g 比较高时,尤其要考虑无机材料,包括包含硅酸盐(SiO_2)及/或铝酸盐(Al_2O_3)在内的无机聚合物。在需要有柔性、易加工或低剪应力/TCE 等的情况下,可考虑有机聚合物。有许多适宜的不同有机聚合物,有些聚合物尤其适合于一种目的(如低热膨胀系数),而其它一些聚合物尤其适合于其它一些目的(如优异填隙能力)。因此,根据具体应用场合,可考虑的有机骨架包括芳族聚酰亚胺、聚酰胺和聚酯。

尽管优选由分子量约 1000-10000 的低分子量聚合物构建,但对第一和第二聚合物骨架的链长可在 5 个或其以下重复单元至几万个或以上的重复单元之间有很大的变化。优选骨架是由单体按芳烃取代反应合成的,而且其合成路线如图 1 和 2 中所示。还可考虑的是,其它骨架也可以是至少部分是分支的,超分支或部分交联的。另一方面,这种骨架也可以是由单体原位合成的。适宜单体优选可优选包括芳烃双酚化合物和二氟代芳烃化合物,它们可以有 0 至约 20 个的嵌入笼形结构。

尤其考虑的是,适宜单体可具有四面体的结构,其示意描述于结构 2A-B 中。在一般结构 2A 中,热固化单体有笼形结构 G,而且至少二个侧链 R_1-R_4 包括一个芳烃部分和一个反应基,其中第一单体的至少一个反应基与第二单体的至少一个反应基反应,产生一种低介电常数聚合物。在一般结构 2B 中笼形结构,优选为金刚烷,是与四个可参与聚合的芳烃部分连接,而且其中 R_1-R_4 可以是等同的或不同的。



结构 2A

结构 2B

在使用具有四面体结构的单体时，该笼形结构不仅有利于引入纳
 米化空隙，而且有利于以三维构型共价连接四个骨架。一种具有四面
 体结构的示范单体和其合成方法示于图 4B 中。还应知道，对其它单体
 并非必需限于具有取代或未取代金刚烷化合物作为笼形结构，但也可
 包括取代或未取代的金刚烷，或球碳作为笼形结构。所考虑的取代基
 包括烷基、芳基、卤素和官能基团。例如，金刚烷可以被 $-\text{CF}_3$ 基、-苯
 基、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、或 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 或 $-\text{Br}$ 取代。因此，根据笼形结构的化
 学性质，在该笼形结构上可连接不同数目的芳烃部分，而非仅 4 个。
 例如，对于需要对笼形结构进行较低度交联的场合，可在该笼形结构
 上连接 1-3 个芳烃部分，其中芳烃部分可以包括或不包括进行交
 联的反应基。在较高交联度是优选的情况下，可在一个笼形结构上连
 接 5 个和 5 个以上的芳烃部分，其中所有或几乎所有的芳烃部分都可
 携带一个或一个以上的反应基。此外，可以考虑，连接在中心笼形结
 构上的芳烃部分可携带其它笼形结构，其中该笼形结构与中心笼形结
 构可以是相同的，或全然不同的。例如，所考虑的单体可具有一种球
 碳的笼形结构，以提供较多数目的芳烃部分，和一种在芳烃部分的金
 刚烷。因此，所考虑笼形结构可以共价键合于第一和第二骨架上，或
 共价键合在二个以上的骨架上。

关于芳烃部分的化学性质，应考虑的是，适宜芳烃部分包括一个
 苯基，更优选包括一个苯基和一个反应基。例如，一个芳烃部分可包
 括二苯乙炔，或取代二苯乙炔，其中取代二苯乙炔可包括经由碳-碳
 键，或包括双和三键的碳-非碳原子键，与二苯乙炔共价键合的其它苯
 基基团、醚基-、酮基-或酯基基团。

也考虑到的是，单体具有侧笼形结构，如图 4A 举例所述，其中利
 用了二个金刚烷基团作为侧基。但是，应该知道，侧笼形结构并不局

限于两种金刚烷结构。所考虑的其它笼形结构包括以任何合理的化学组合的单取代和多取代的金刚烷基团、金刚烷基团和球碳类。可将取代基引入至需有特定溶解度、氧化稳定性或其它理化性质的笼形结构中。因此, 所考虑的取代基包括卤素、烷基、芳基和链烯基, 但也包括官能及极性基团, 如酯基、酸基、硝基和氨基等。

还应知道, 该骨架也不必是同样的。在其它实施方案的某些方面中, 可用两种或两种以上的化学不同的骨架, 制造一种低介电常数的材料, 只要其另一种低介电常数的材料包括使芳烃部分、反应基和笼化合物共价键合在其骨架上的第一和第二骨架。

关于反应基, 应考虑的是, 可以采用许多非二苯乙炔基和四环酮基团的反应基, 只要其它反应基是能够交联第一和第二骨架而不用外来交联剂的。例如, 适宜反应基包括苯并环丁烯基, 和亚联苯基。在另一实施例中, 第一反应基可包括一种亲电子试剂, 而第二反应基可包括一种亲核试剂。还应考虑的是, 其反应基数目主要取决于(a)第一和第二反应基的活性、(b)第一和第二骨架间的交联强度和(c)低电介质材料中所需的交联度。例如, 当第一和第二反应基是空间受阻(如在两衍生苯基环间的乙炔基团)的时候, 可能必需使较多数目的反应基交联两骨架达到一定的程度。同样, 当在反应基间形成诸如氢键或离子键的较弱键时, 可能要求多数目的反应基实现稳定的交联。

如果在一种骨架上的反应基能够与在另一种骨架上的相同反应基反应, 则可仅需要一种类型的反应基。例如, 位于同样两种不同骨架上的二苯乙炔基团就可按加成进行反应, 形成交联结构。

还应该知道, 反应基数目可能影响分子内交联对分子间交联的比例。例如, 在二骨架浓度较低时, 对第一和第二骨架中浓度较高的反应基可能有利于分子内的反应。同样, 在二骨架浓度较高时, 对第一和第二骨架中浓度较低的反应基可能有利于分子间的相互反应。分子内与分子间反应之间的平衡也可能受到骨架间不同反应基的分布的影响。在需要分子间相互反应时, 可将一种类型的反应基置于第一骨架上, 而将另一类型的反应基放在第二骨架上。此外, 当需要在不同条件下进行顺序交联(如两种不同温度)时, 可采用其它的第三和第四反应基。

优选骨架的反应基按加成反应进行, 但取决于另一些反应基的化

学性质，也可考虑许多其它反应，包括亲质子和亲电子取代，或消去、自由基反应等。此外，其它反应也可包括形成非共价键的，诸如静电键、疏水键、离子键和氢键。因此，第一和第二骨架的交联可经由相同或不相同反应基间形成的共价键或非共价键进行。

- 5 对于另外实施方案的其它方面，该笼形结构可包括非金刚烷的结构，包括金刚烷，桥接冠醚或球碳类，只要其它笼形结构具有 10 个或 10 个以上的原子。选择适宜笼形结构是由对笼形结构所需位阻要求 (steric demand) 的程度决定。如果较小笼形结构是优选的，单一金刚烷，或金刚烷基团就可足够。包括金刚烷和金刚烷基团的示范骨架结构示于图 3A 和 3B 中。大笼形结构可包括球碳类。也应知道，其它骨架不必限于单一类型的笼形结构。适宜骨架也可包括 2-5 个和更多个不同一的笼形结构。例如，可以将球碳类加到一种聚合物骨架的一端或两端，而将金刚烷基团置于该骨架其它部分。还可考虑的是衍生的或多笼形结构，包括齐聚的和聚合的笼形结构，在此甚至更大的笼形结构是所希望的。笼形结构的化学组成不必限于碳原子，而且应该知道，其它笼形结构会有非碳的原子(即杂原子)，因而所考虑杂原子可包括 N、O、P、S、B 等。
- 10
- 15

- 关于笼形结构的位置，可考虑的是，可将笼形结构连接到骨架各种位置上。例如，当需要屏蔽骨架中的末端官能团或终止形成骨架的聚合反应时，可采用笼形结构封端。封端示范结构示于图 5A 和 B 中。对于其它需要大量一种笼形结构情况下，应考虑该笼形结构是其共价连接在骨架上的侧结构的。共价连接的位置可以变化，而且主要取决于该骨架和笼形结构的化学构造。因此，适宜的共价连接可以是键合体 (linker) 分子，或官能团，同时其它连接可以是单键或双键的。
- 20
- 25
- 当笼基团是一种侧基时，尤其应考虑的是，可以将一个以上的骨架连接到该笼形结构上。例如，单一笼形结构可以连接 2-3 个和更多个骨架。另一方面，应当考虑，笼基团可以是该骨架的一个组成部分。

- 仍然应再考虑的是，其它低介电常数的材料也可包括添加组分。例如，在低介电常数的材料暴露于机械应力的情况，可添加软化剂或其它保护剂。在介电材料处于光滑表面上的其它情况下，采用增粘剂会有利。另外，添加清洁剂或消泡剂也可能是理想的。
- 30

现参看图 6，图 6 显示一种示范低介电常数的材料，其中第一骨架

10 经由第一反应基 15 和第二反应基 25 交联于第二骨架 20, 其中交联导致一共价键 50。二骨架分别都有至少一个芳烃部分(未显示)。多侧笼形结构 30 是共价键合在第一和第二骨架上的, 而第一骨架 10 还具有一个末端笼基团 32。该末端笼基团 32 和至少一个侧笼基团 30 携带
5 至少一个取代基 R 40, 其中取代基 R 40 可以是卤素、烷基或芳基基团。各笼形结构包括至少 10 个原子。

实施例

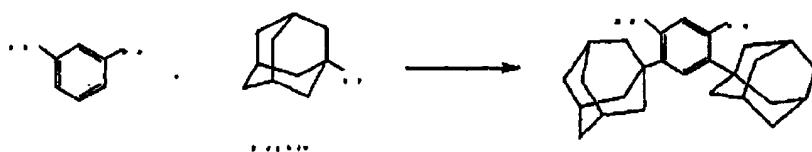
以下实施例描述了生产具有笼形结构的骨架的示范合成路线。

实施例 1

10 4, 6-双(金刚烷基)间苯二酚的合成

在装有氮气入口、热电偶及冷凝器的 250 毫升三颈烧瓶中加入间苯二酚(11.00 克, 100.0 毫摩尔), 溴代金刚烷(44.02 克, 205.1 毫摩尔)和甲苯(150 毫升)。将此混合物加热至 110℃, 并变成透明溶液。使此反应继续 48 小时, 此时 TLC(薄层色谱)显示所有间苯二酚已经消
15 失。脱出溶剂, 使固形物从己烷(150 毫升)中结晶出来。获得白色固形物双取代产物, 其收率 66.8% (25.26 克)。在第一次获取产物后, 通过对提浓母液进行硅胶吸附柱层析, 获得又 5.10 克产物。该产物总收率是 80.3%。对该产物用质子核磁共振、高压液体色谱法、傅里叶转换红外光谱(FTIR)和质谱仪的方法进行表征。

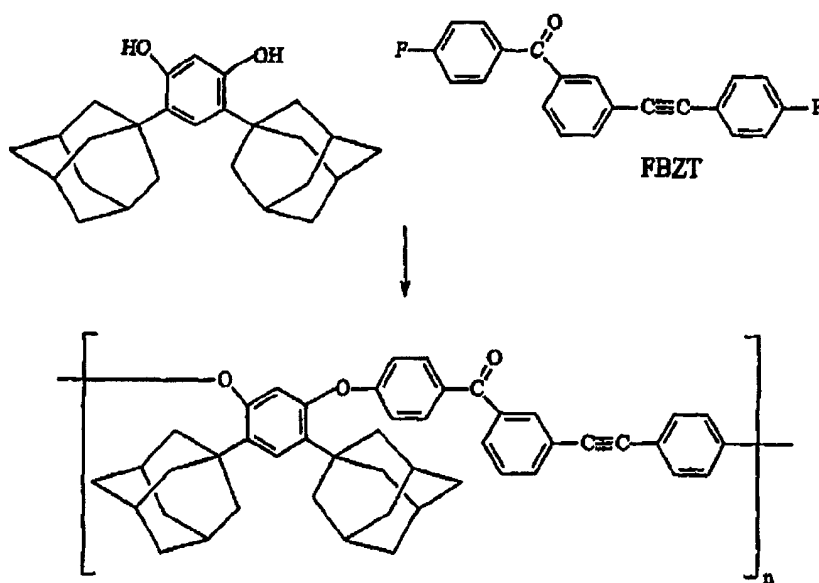
20



4, 6-双(金刚烷基)间苯二酚结合进入聚(亚芳基醚)骨架

在装有氮气入口、热电偶和迪安-斯达克脱水器的 250-毫升三颈烧瓶中, 加入双(金刚烷基)间苯二酚(7.024 克、18.57 毫摩尔)、氟代苯甲酰二苯乙炔(FBZT) (5.907 克、18.57 毫摩尔)、碳酸钾(5.203
25 克、36.89 毫摩尔)和 DMAC(二甲基乙酰胺)(50 毫升)、甲苯(25 毫升)。加热此反应混合物至 135℃, 产生一种透明液。在此温度下继续反应 1 小时, 并通过脱出部分甲苯使温度升高至 165℃。对该聚合过程采用凝胶渗透色谱仪(GPC)监控。在平均分子量 $M_n=22,000$ 时, 终止反应。加

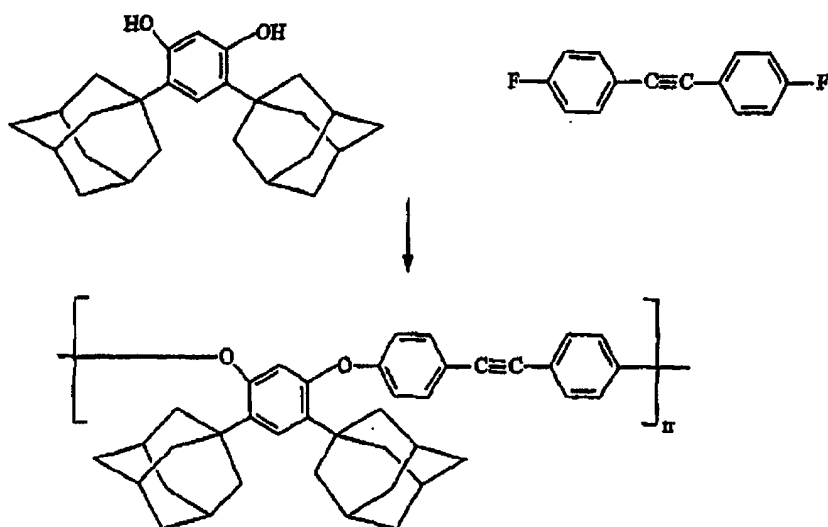
入另外 50 毫升的 DMAC 部分至该反应烧瓶中。在室温下过滤该固形物，并用热二氯甲烷 (2 x 150 毫升) 对其进行萃取。将甲醇 (150 毫升) 加至该溶液中，沉淀出白色固形物，用过滤方法对其分离。其收率 65.8% (8.511 克)。将该固形物溶于四氢呋喃 (THF 150 毫升) 中，并缓慢将甲醇 (300 毫升) 加至该溶液中。通过过滤分离此沉淀白色固形物，并在 90 °C 真空下对其干燥。



实施例 3

10

其它聚合物的合成

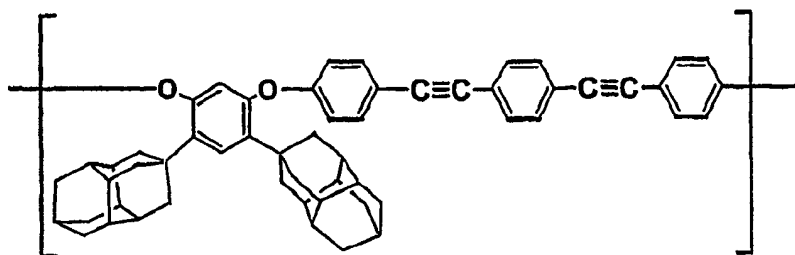
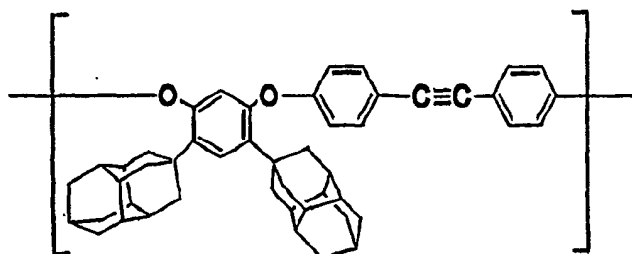
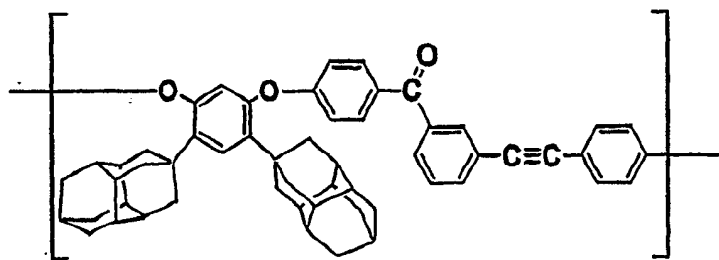
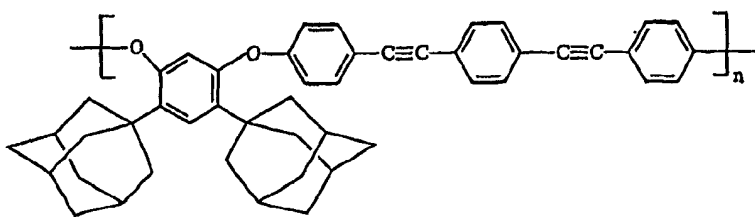


骨架 I 的合成程序按照对实施例 2 所述的程序,但采用 4,4'-二氟代二苯乙炔作为二氟化合物。

实施例 4

所考虑的其它骨架

- 5 以下结构被认为是可按照实施例 1 及 2 的一般合成程序制备的示范骨架。



实施例 5

- 10 此实施例说明用于按照本发明内容图 4B 中所述的热固化单体的一种示范合成。

1, 3, 5, 7-四溴代金刚烷的合成

四溴代金刚烷的合成从市场供应的金刚烷开始, 并遵照以下文献所述的合成程序: G.P. Sollott 及 E.E. Gilbert, *J. Org. Chem.*, 45, 5405-5408 (1980); B. Schartel, V. Stumpf, J. Wendling, J.H. Wendorff, W. Heitz 及 R. Neuhaus, *Colloid Polym. Sci.*, 274, 911-919 (1996), 或 A.P. Khardin, I.A. Novakov 及 S.S. Radchenko, *Zh. Org. Chem.*, 9, 435 (1972)。合成量通常每批最多 150 克。

1, 3, 5, 7-四(3/4-溴苯基)金刚烷的合成

- 10 用 1, 3, 5, 7-四溴代金刚烷合成 1, 3, 5, 7-四(3/4-溴苯基)金刚烷, 采用以下文献另外所述的程序 (V.R. Reichert 及 L.J. Mathias, *Macromolecules*, 27, 7015-7023 (1994)、V.R. Reichert, Ph. D. Dissertation, “1, 3, 5, 7-四苯基金刚烷的聚合物及衍生物的研究” University of Southern Mississippi (南密西西比大学) 1994)。
- 15 采用 LC-MS (液相色谱-质谱法) 鉴定第一次合成后异构体混合物的组分。用新鲜 $AlBr_3$ 催化剂处理反应产物在动力学上有利于异构体混合物一种富集 Ph_2Br 异构体的组成。

1, 3, 5, 7-四(3/4-二苯乙炔基)金刚烷的合成

- 20 用 1, 3, 5, 7-四(3/4-溴苯基)金刚烷, 在钨催化剂二氯代双(三苯基膦)钨 [II] 及碘化铜 [I] 存在下, 用约九倍摩尔过量的苯乙炔在三乙胺中 80 °C 下使 1, 3, 5, 7-四(3/4-溴苯基)金刚烷反应 4 小时, 合成 1, 3, 5, 7-四(3/4-二苯乙炔基)金刚烷。

实施例 6

- 25 合成如图 5A 及 5B 所示金刚烷基封端的单体, 采用如文献 C.M. Lewis, L.J. Mathias, N. Wiegand, *ACS Polymer Preprints* 36(2), 140 (1995) 中所述的方法。

- 30 由此, 公开了用于生产具有笼形结构的低介电常数电介质的具体实施方案、应用及方法。但是, 显然对本领域技术人员, 除早已描述那些之外, 在不偏离本发明概念的情况下可能还会做出许多改进。因此, 除所附后权利要求的精神外, 本发明的主题是不受限制的。此外, 在对说明书及权利要求的解释中, 所有术语应均按照与本上下文一致的最为宽广的方式加以解释。特别是, 术语“包括”及“包含”应该

被解释为以非排它方式涉及要素、组分或步骤，表示这些所涉及的要素、组分或步骤均可以与其它未被明显涉及的要素、组分或步骤一起出现、或被利用或结合。

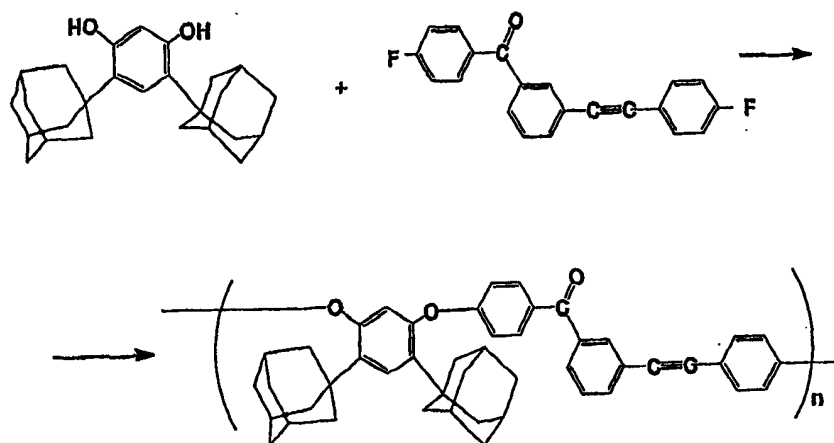


图 1

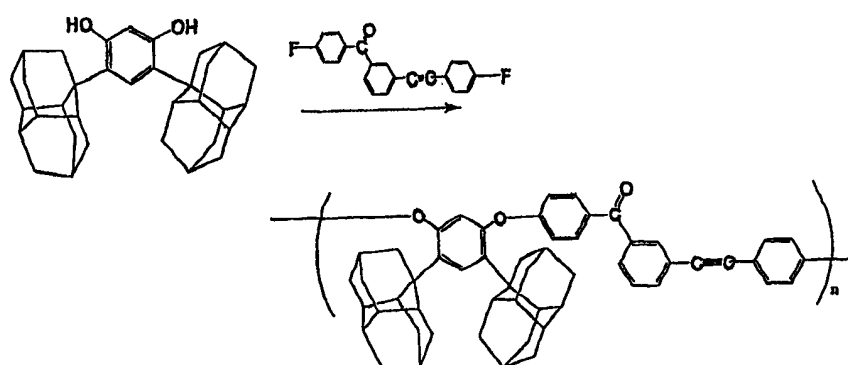


图 2

图 3A

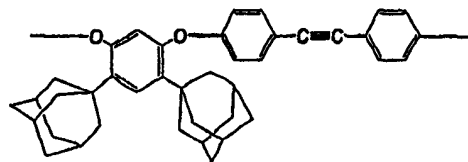
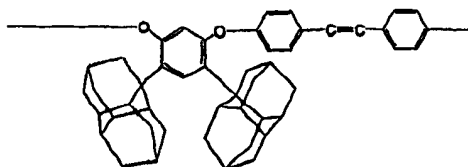


图 3B



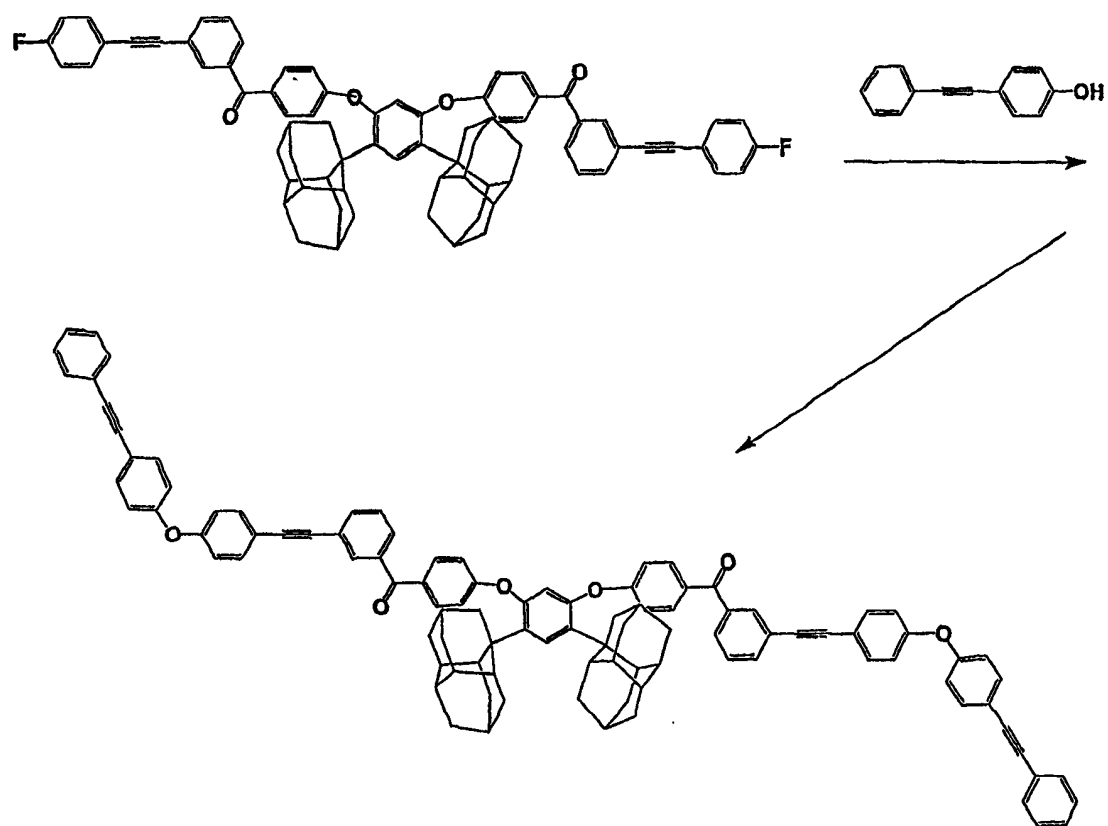


图 4A

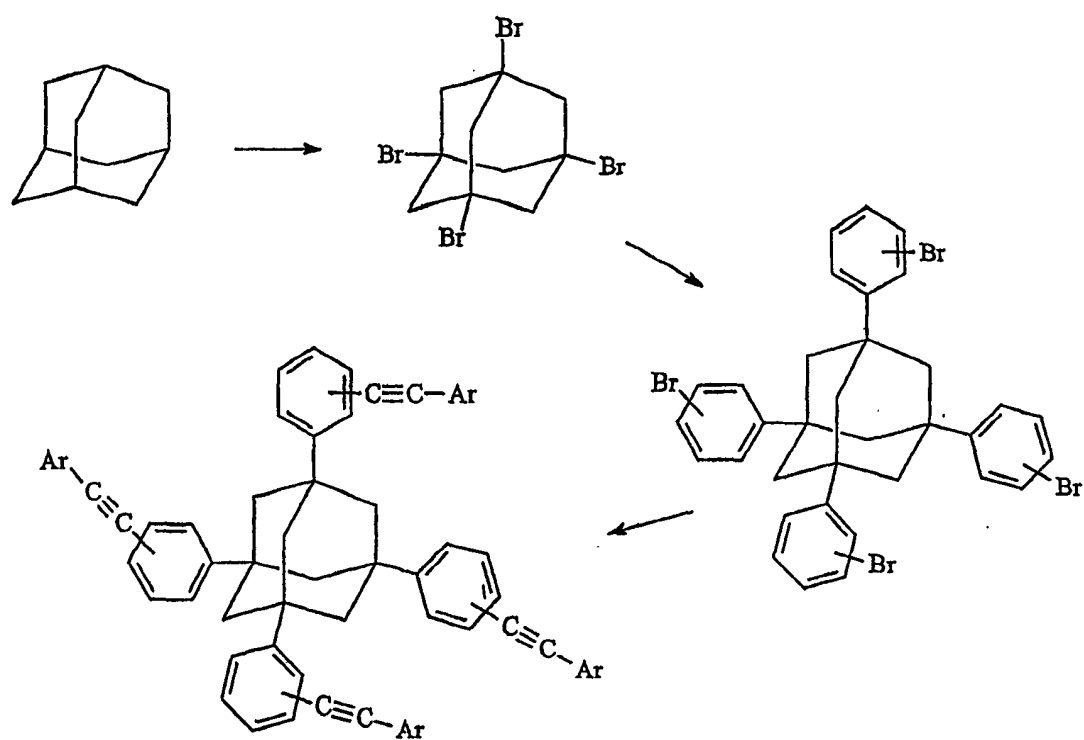


图 4B

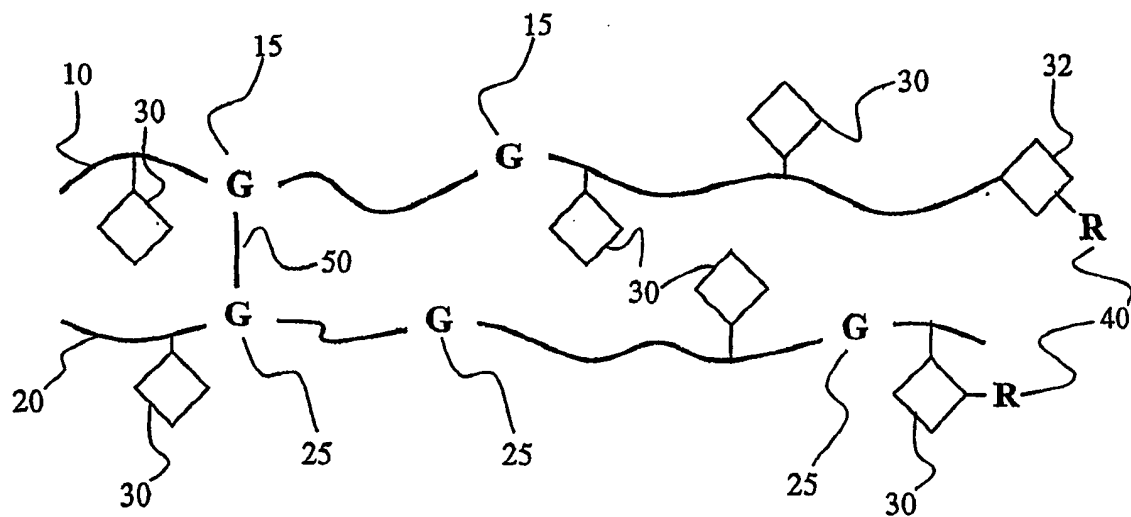
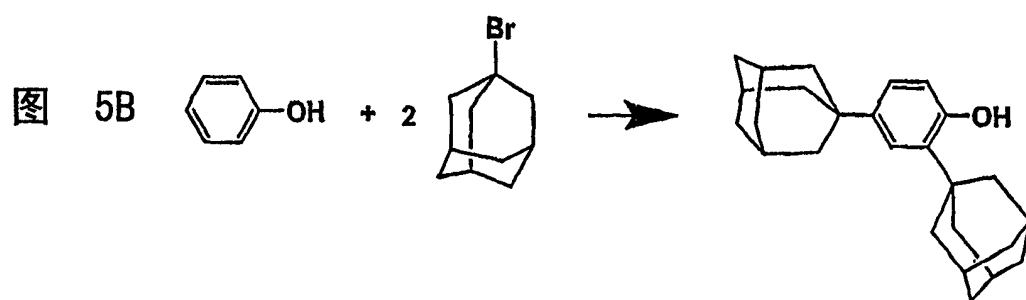
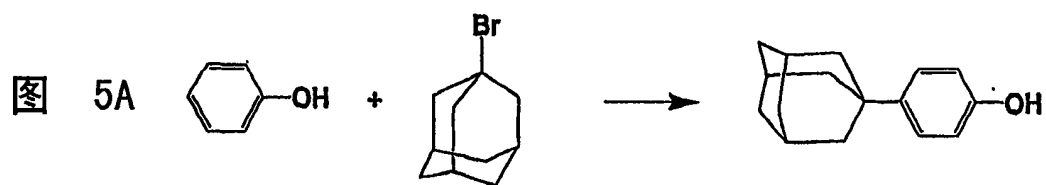


图 6