

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03805944.4

H01L 21/316

H01L 21/312

C08J 9/26

C08G 61/02

//C08L49/00

[43] 公开日 2005 年 7 月 20 日

[11] 公开号 CN 1643670A

[22] 申请日 2003.1.14 [21] 申请号 03805944.4

[30] 优先权

[32] 2002. 1. 15 [33] US [31] 60/350,187

[32] 2002. 1. 22 [33] US [31] 60/350,557

[32] 2002. 1. 30 [33] US [31] 60/353,011

[32] 2002. 4. 29 [33] US [31] 60/376,219

[32] 2002. 5. 7 [33] US [31] 60/378,424

[32] 2002. 5. 30 [33] US [31] 10/158,548

[86] 国际申请 PCT/US2003/000972 2003. 1. 14

[87] 国际公布 WO2003/061029 英 2003. 7. 24

[85] 进入国家阶段日期 2004. 9. 13

[71] 申请人 霍尼韦尔国际公司

地址 美国新泽西州

[72] 发明人 B·李 E·J·苏里范

K·S·劳 P·G·阿彭

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 段晓玲

权利要求书 30 页 说明书 96 页 附图 26 页

[54] 发明名称 有机组合物

[57] 摘要

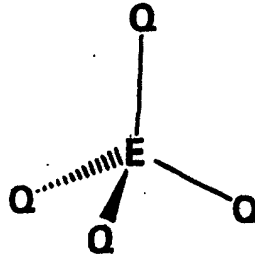
本发明提供了一种组合物, 所述组合物包括:

(a) 热固性组分, 所述组分包括: (1) 任选的下式 I 的单体和 (2) 至少一种下式 II 的低聚物或聚合物, 其中 E、Q、G、h、i、j 和 w 如下定义; 和 (b) 成孔剂, 所述成孔剂与热固性组分 (a) 结合。优选所述成孔剂选自未取代的聚降冰片烯、取代的聚降冰片烯、聚己内酯、未取代的聚苯乙烯、取代的聚苯乙烯、聚萘均聚物和聚萘共聚物。优选本组合物可用作微型芯片、多片组件、层压线路板或印刷插线板的介电基体材料。

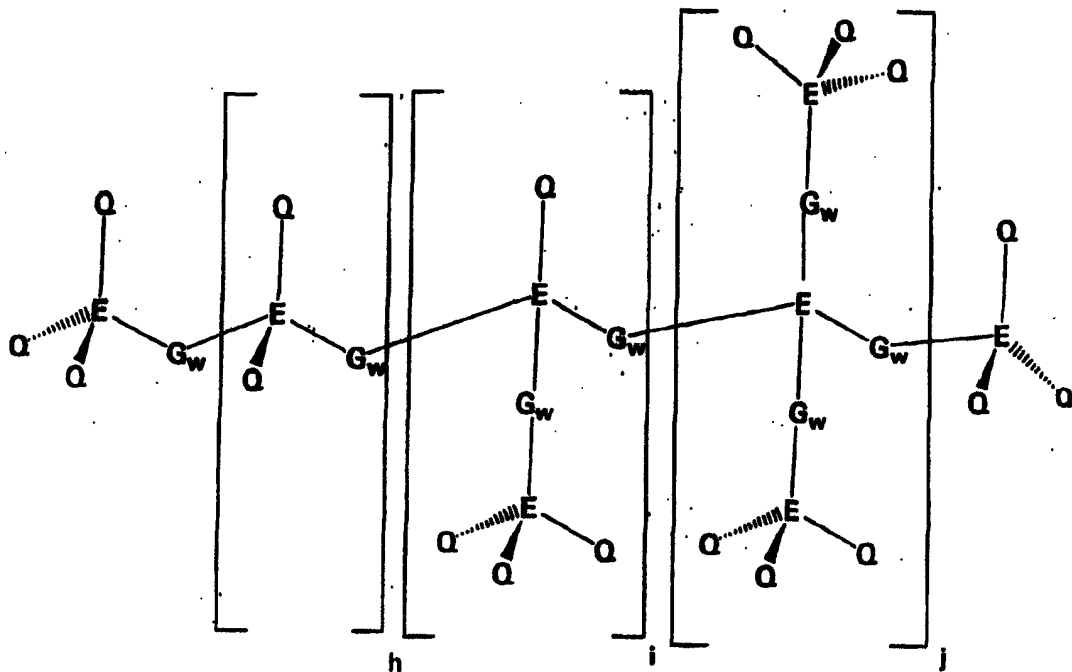
I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种组合物，所述组合物包括：

(a) 热固性组分，所述热固性组分包括：(1) 任选至少一种式 I 的单体

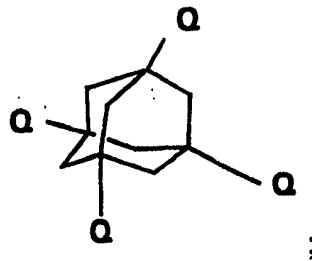


和(2)至少一种式 II 的低聚物或聚合物

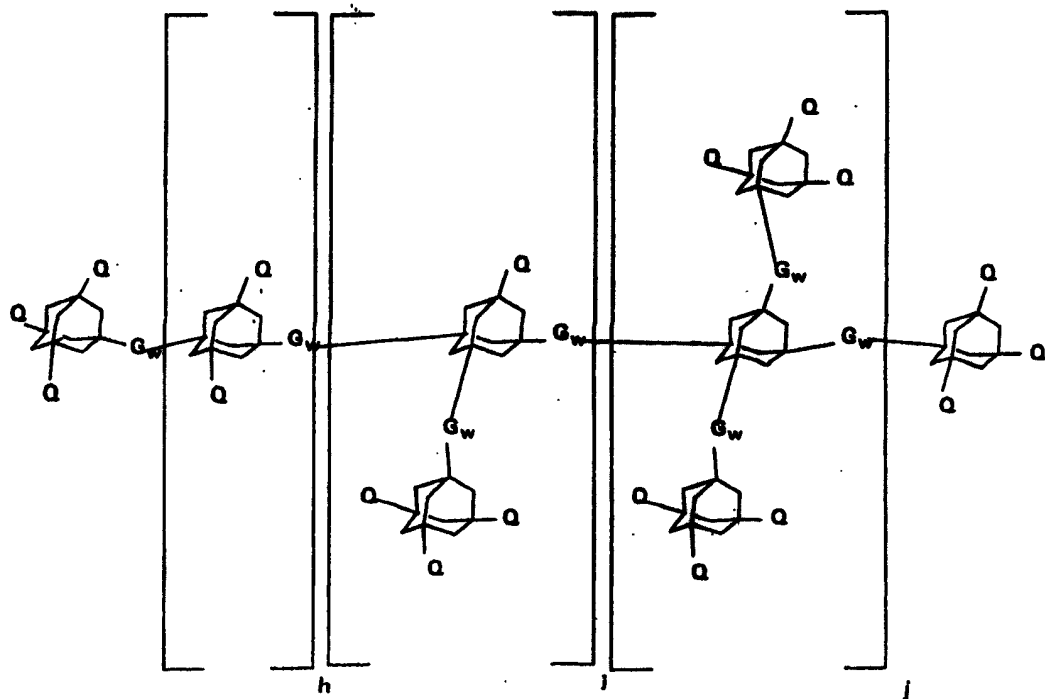


其中所述 E 是笼形化合物；每个 Q 相同或不同并选自氢、芳基、支
 10 化芳基和取代芳基，其中所述取代基包括氢、卤素、烷基、芳基、
 取代芳基、杂芳基、芳醚、链烯基、炔基、烷氧基、羟烷基，羟芳
 基，羟链烯基、羟炔基、羟基或羧基；所述 G_w 是芳基或取代芳基，
 其中所述取代基包括卤素和烷基；所述 h 为 0-10；i 为 0-10；j 为 0-
 10；w 为 0 或 1；和

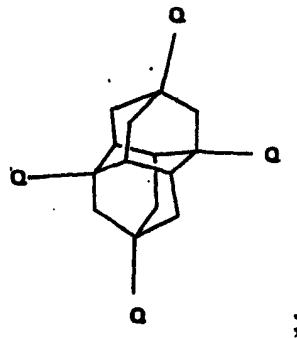
- (b) 成孔剂，所述成孔剂与所述热固性组分(a)键合。
2. 权利要求 1 的组合物，其中所述热固性组分(a)被官能化。
3. 权利要求 2 的组合物，其中所述官能团选自乙炔、4-乙炔基苯胺、3-羟苯基乙炔、4-氟苯基乙炔和 1-乙基环己胺。
- 5 4. 权利要求 1 的组合物，其中所述成孔剂包括分解温度低于所述热固性组分(a)的玻璃化转变温度并高于所述热固性组分(a)的固化温度的材料。
5. 权利要求 4 的组合物，其中所述成孔剂选自未取代的聚降冰片烯、取代的聚降冰片烯、聚己内酯、未取代的聚苯乙烯、取代的
- 10 聚苯乙烯、聚萘均聚物和聚萘共聚物。
6. 权利要求 5 的组合物，其中所述成孔剂被官能化。
7. 权利要求 6 的组合物，其中所述官能团选自环氧基、羟基、羧基、氨基和乙炔基。
8. 权利要求 1 的组合物，其中所述成孔剂与所述热固性组分(a)
- 15 共价键合。
9. 权利要求 8 的组合物，其中所述成孔剂通过含乙炔基的基团与所述热固性组分(a)共价键合。
10. 权利要求 9 的组合物，其中所述含乙炔基的基团为乙炔。
11. 权利要求 8 的组合物，其中所述热固性组分(a)包括(1)式 III
- 20 的 C₁₀ 金刚烷单体



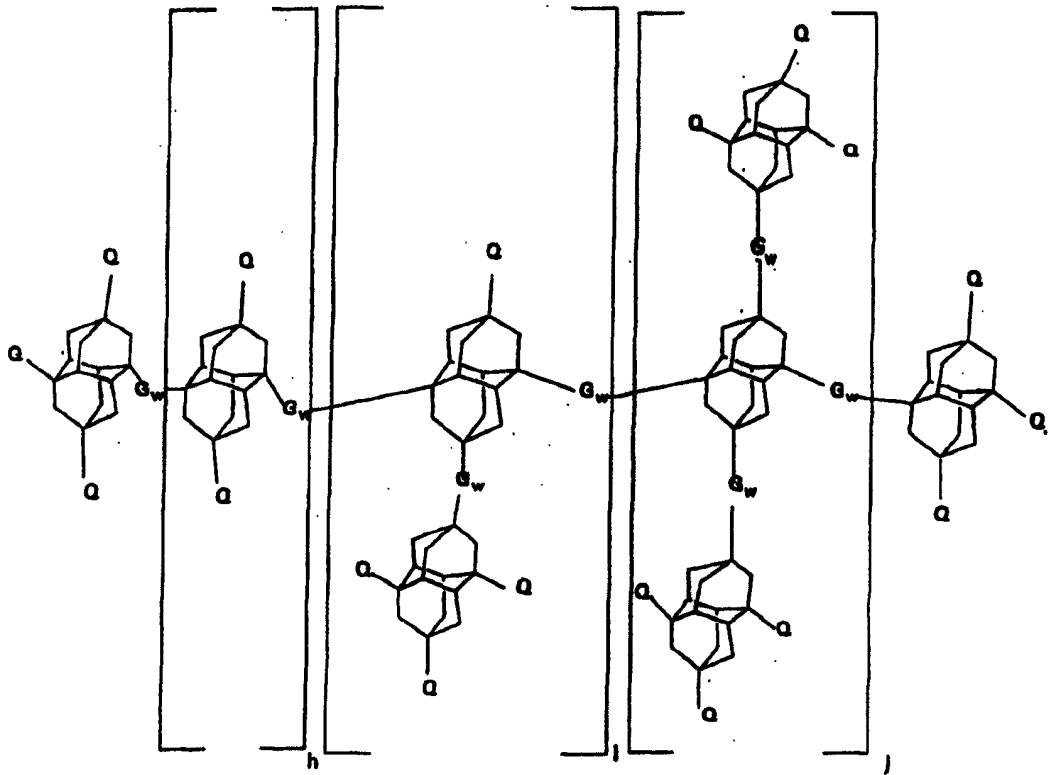
和(b)至少一种式 IV 的低聚物或聚合物



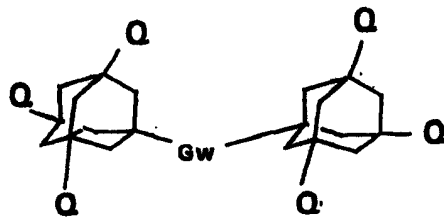
或(a)至少一种式V的C₁₄金刚烷单体



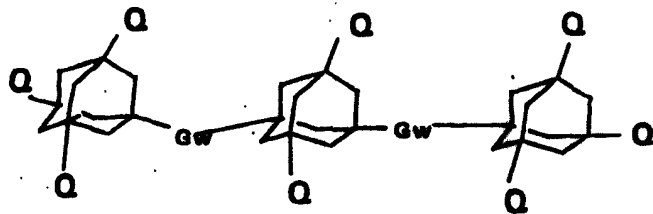
和(b)至少一种式VI的低聚物或聚合物



12. 权利要求 8 的组合物, 其中所述热固性组分(a)包括(2)式 VII 的 C₁₀ 金刚烷二聚体:

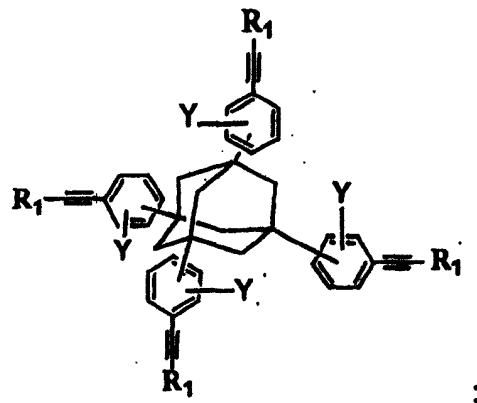


5 13. 权利要求 8 的组合物, 其中所述热固性组分(a)包括(2)式 VIII 的 C₁₀ 金刚烷三聚体:

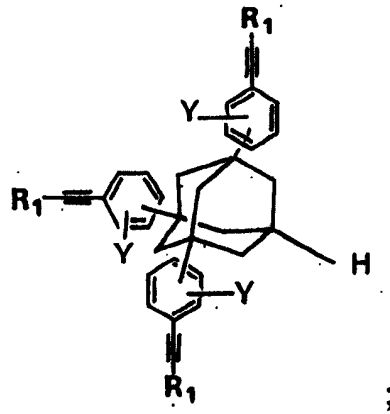


14. 权利要求 8 的组合物, 其中所述热固性组分(a)包括(1)以下各式的 C₁₀ 金刚烷单体:

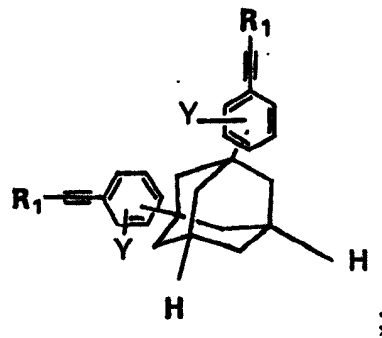
10 式 XA



式 XB

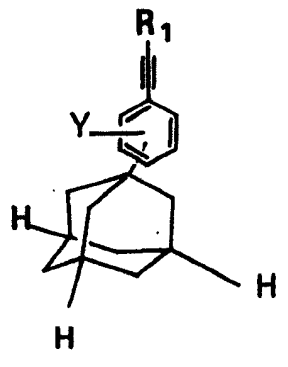


式 XC

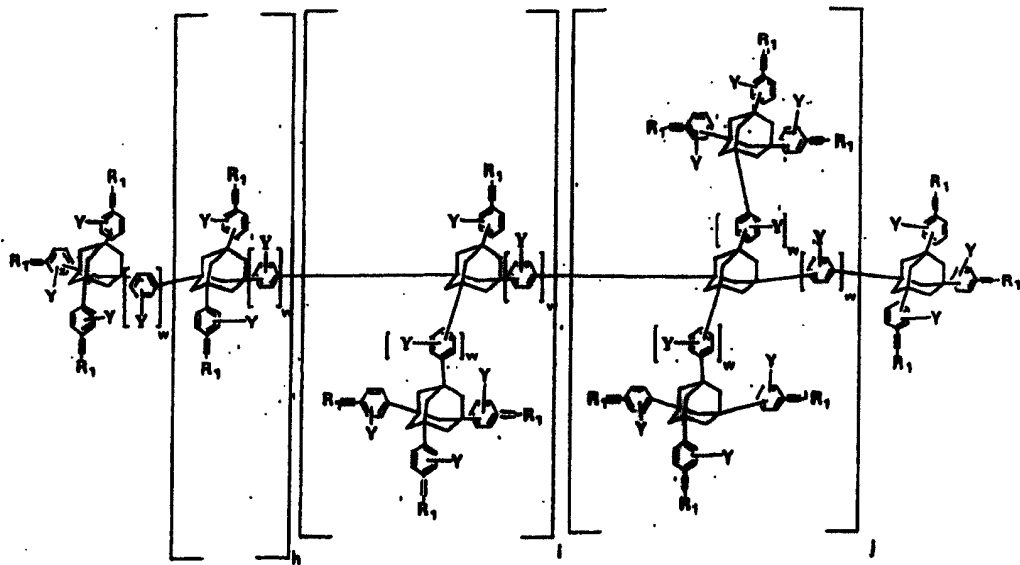


5

或式 XD

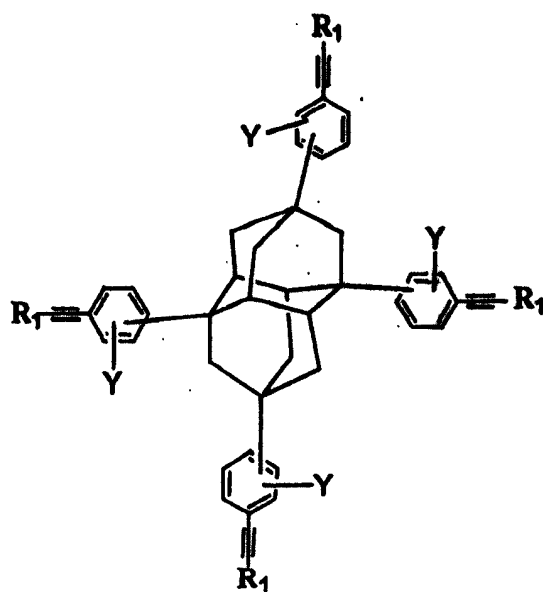


和(2) 式 XI 的 C_{10} 金刚烷低聚物或聚合物:

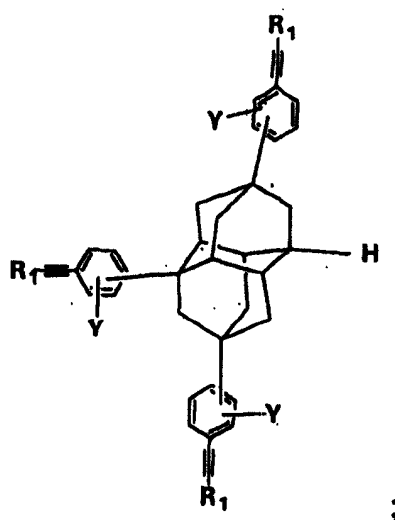


或 (1)以下各式的 C_{14} 金刚烷单体:

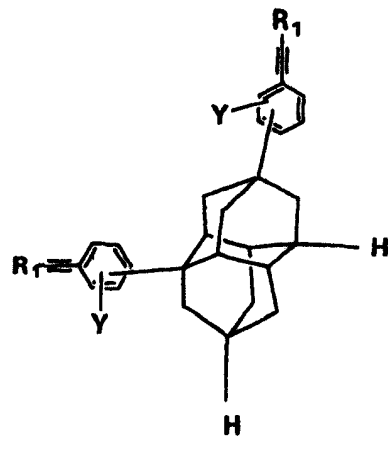
5 式 XIII



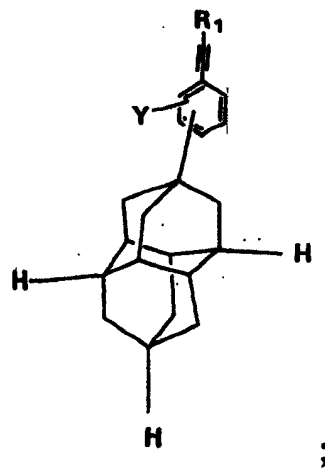
式 XIIB



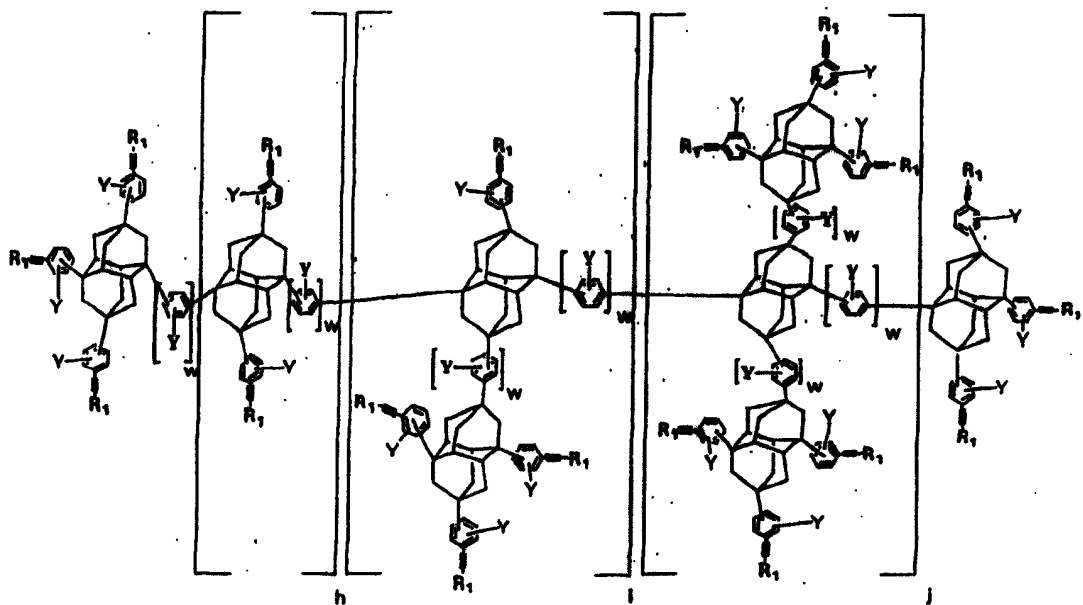
式 XIIC



或式 XIII



和 (2) 式 XIII 的 C₁₄ 金刚烷低聚物或聚合物:

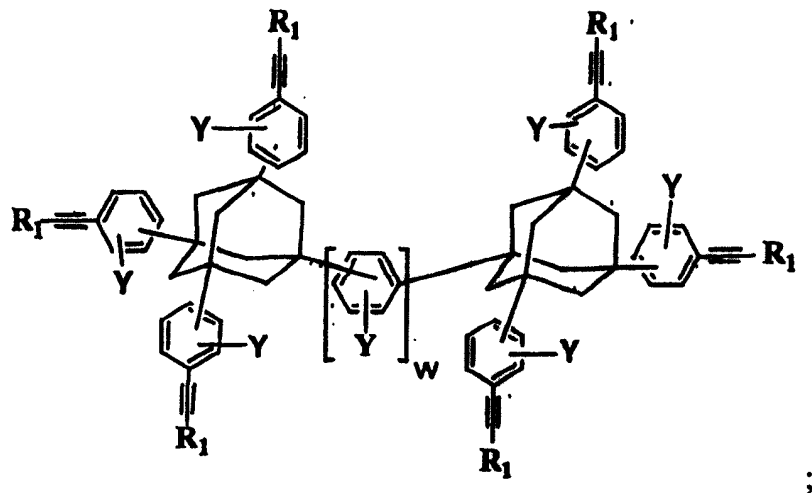


其中所述 h 为 0-10; 所述 i 为 0-10; 所述 j 为 0-10; 所述 R_1 各自相同或不同并选自氢、卤素、烷基、芳基、取代芳基、杂芳基、芳醚、链烯基、炔基、烷氧基、羟烷基、羟芳基、羟链烯基、羟炔基、羟基或羧基; 所述 Y 各自相同或不同并选自氢、烷基、芳基、取代芳基或卤素。

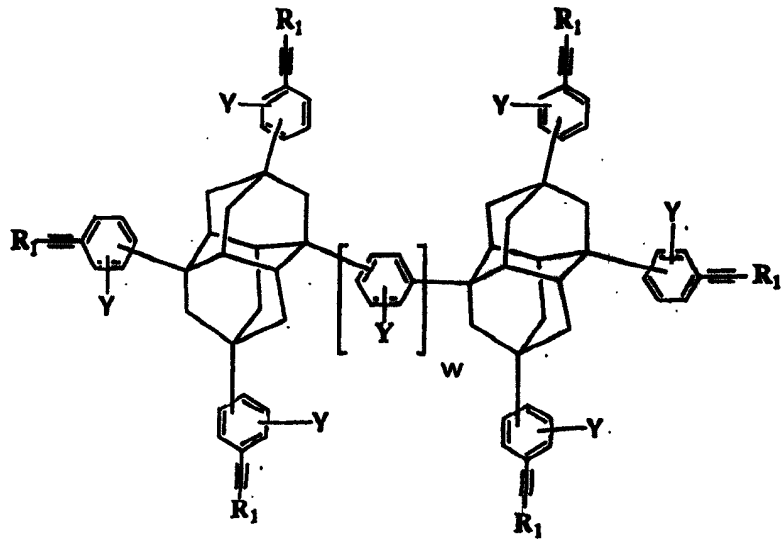
15. 权利要求 14 的组合物, 其中存在所述单体。

16. 权利要求 14 或 15 的组合物, 其中所述 R_1 为芳基或取代芳基和所述 Y 为氢、苯基或联苯基。

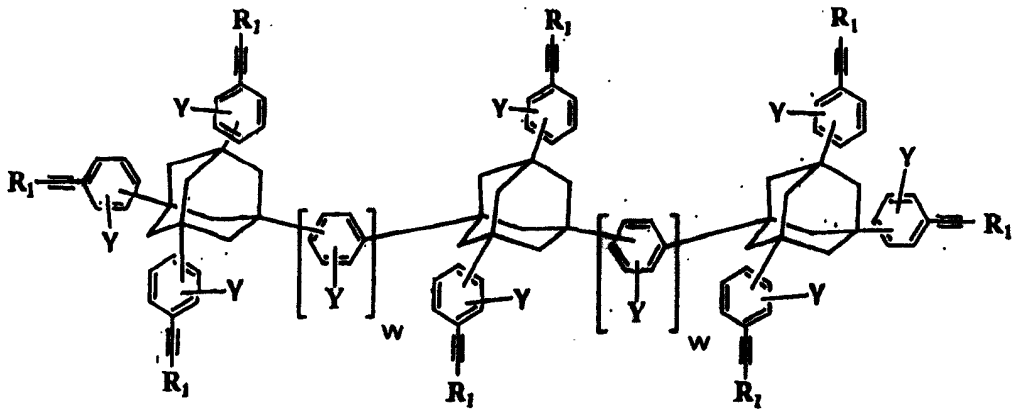
17. 权利要求 16 的组合物, 其中所述 $(2)C_{10}$ 金刚烷低聚物或聚合物为式 XVI 的二聚体:



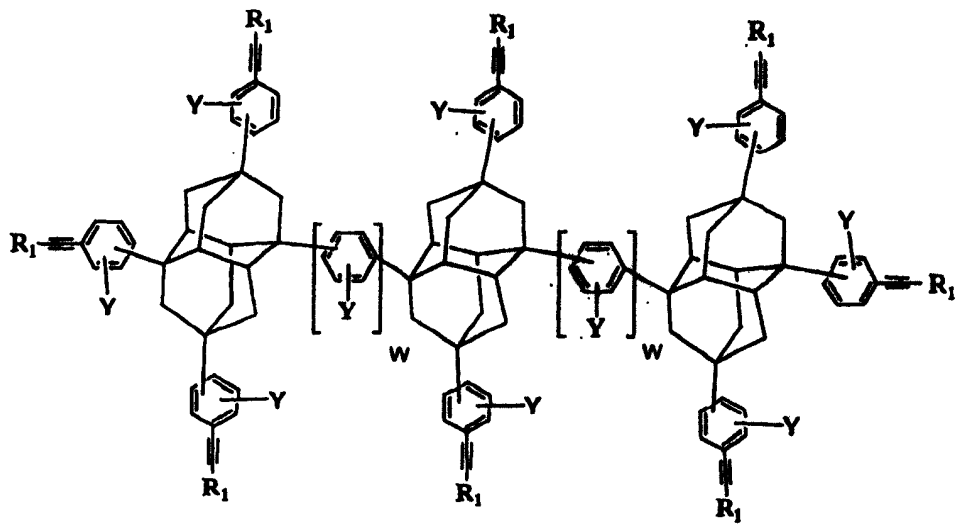
或所述 $(2)C_{14}$ 金刚烷低聚物或聚合物为式 XVII 的二聚体:



18. 权利要求 16 的组合物, 其中所述(2) C_{10} 金刚烷低聚物或聚合物为式 XVIII 的三聚体:

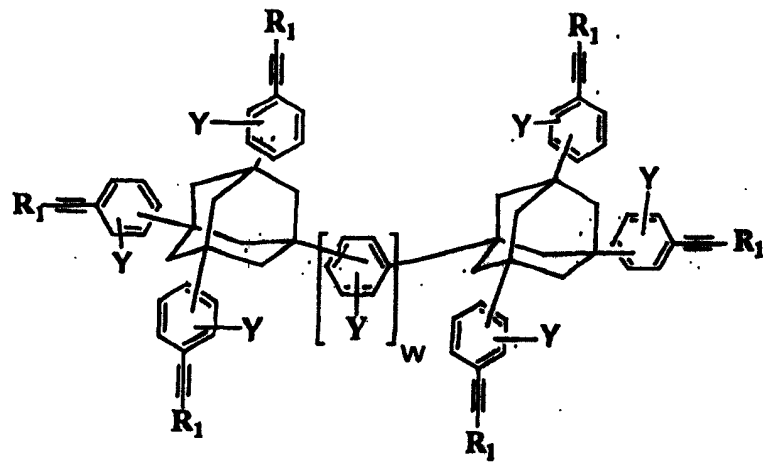


5 或所述(2) C_{14} 金刚烷低聚物或聚合物为式 XIX 的三聚体:

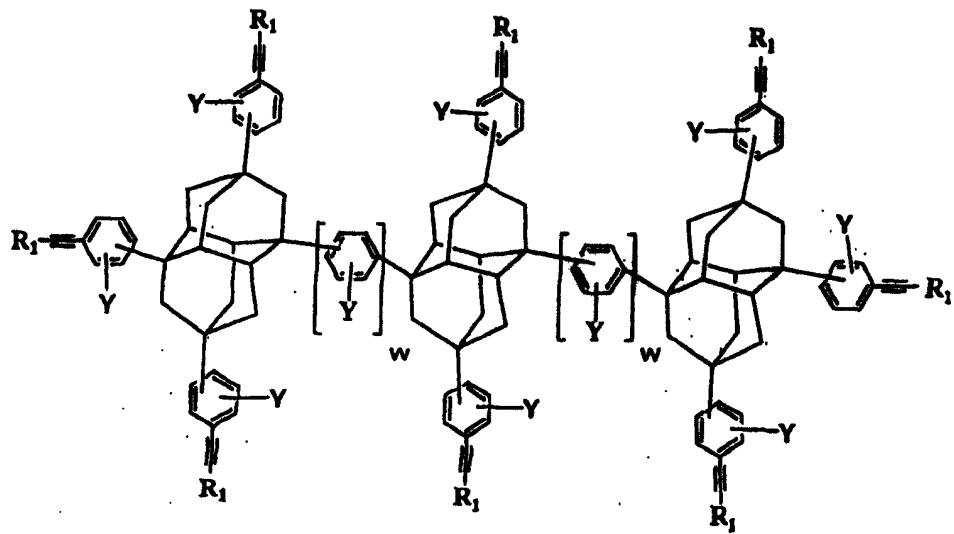


19. 权利要求 16 的组合物, 其中所述热固性组分(a)、所述低聚物或聚合物(2)包括式 XVI 的 C_{10} 金刚烷二聚体和式 XVIII 的 C_{10} 金刚烷三聚体的混合物:

5 式 XVI

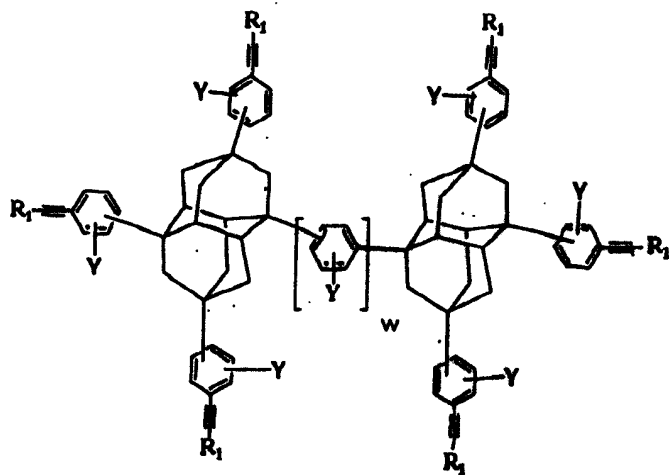


式 XVIII



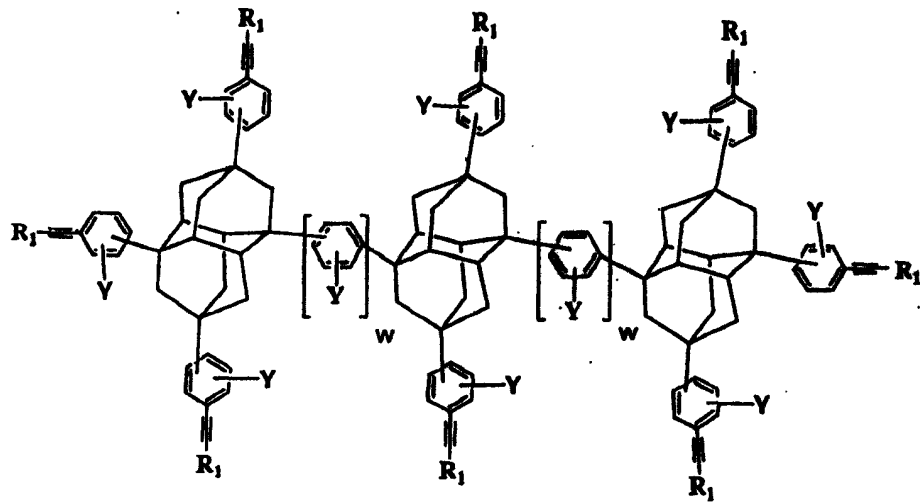
或式 XVII 的 C_{14} 金刚烷二聚体和式 XIX 的 C_{14} 金刚烷三聚体的混合物：

式 XVII



5

式 XIX



20. 权利要求 19 的组合物, 其中在所述热固性组分(a)中所述单体(1)和所述低聚物或聚合物(2)为 C_{10} 金刚烷基单体。

21. 权利要求 20 的组合物, 其中位于所述苯基上的所述 $R_1C\equiv C$ 基团的至少两个为两种不同的异构体和位于所述 C_{10} 金刚烷单体的两个桥头碳原子间的所述苯基的至少一个存在两种不同的异构体。

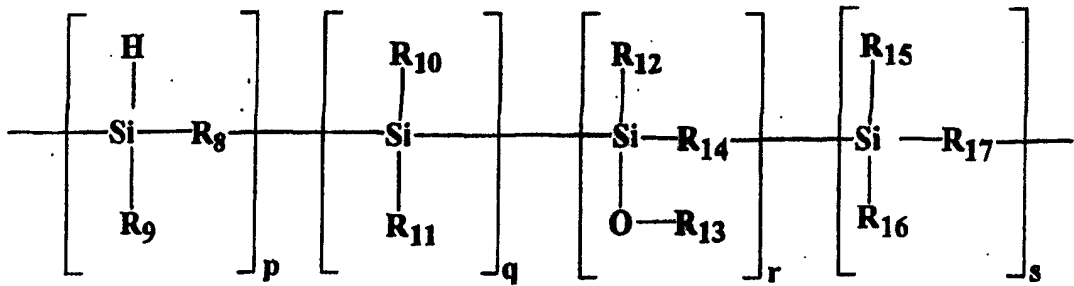
22. 权利要求 21 的组合物, 其中所述至少两种异构体为间位和对位异构体。

23. 权利要求 16 的组合物, 所述组合物还包括(c)增粘剂, 所述增粘剂包括具有至少双官能团的化合物, 其中所述双官能团可相同或不同, 并且所述双官能团的至少一个能与所述热固性组分(a)相互作用。

24. 权利要求 23 的组合物, 其中所述增粘剂选自:

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

式 XXXIX 的聚碳硅烷:



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

缩水甘油醚或具有至少一个羧基的不饱和羧酸酯；

- 5 乙烯基环状低聚物或聚合物，其中所述环状基团是乙烯基、芳族化合物或杂芳族化合物；和

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

- 15 25. 权利要求 24 的组合物，其中所述增粘剂(c)是所述酚醛树脂或低聚物。

26. 一种低聚物，所述低聚物包括权利要求 23 的所述组合物。

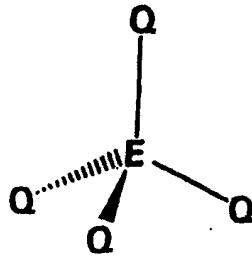
27. 一种旋涂前体，所述旋涂前体包括权利要求 26 的所述低聚物和溶剂。

- 20 28. 一种热固性基体，所述基体由权利要求 27 的所述旋涂前体制得。

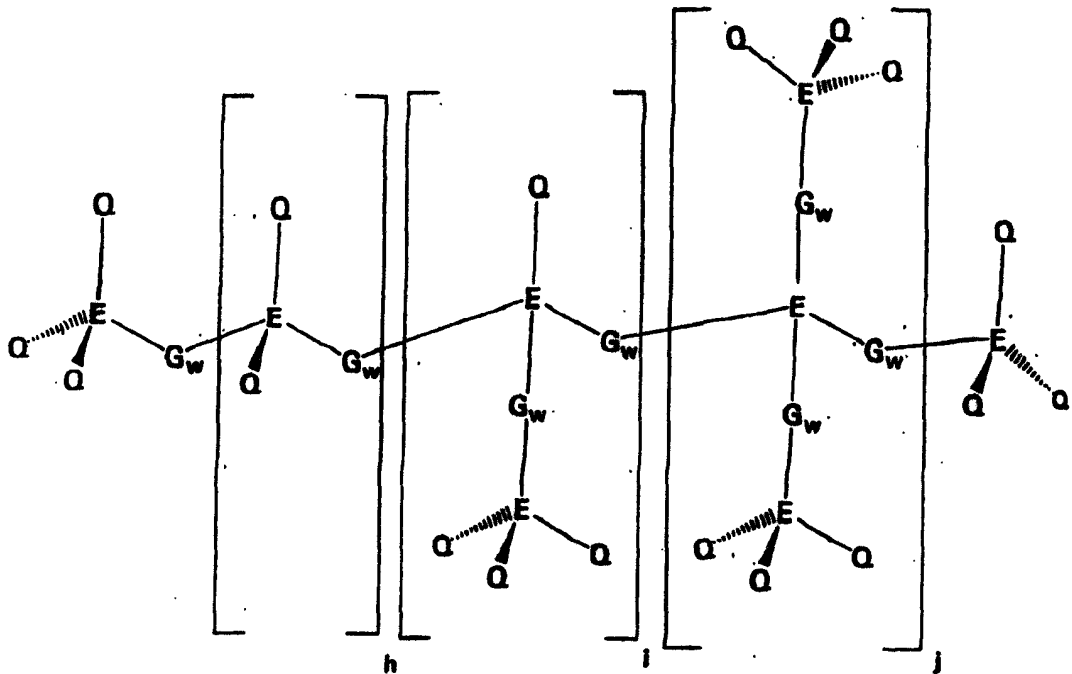
29. 一种层，所述层包括权利要求 28 的所述热固性基体。

30. 权利要求 29 的层，其中所述热固性基体被固化。

31. 权利要求 29 的层，其中所述层的介电常数小于 2.7，优选小于 2.5，优选小于 2.2 并优选小于 2.0。
32. 权利要求 29 的层，其中所述层的平均孔径小于 20 纳米。
33. 一种基体，所述基体上具有至少一层权利要求 29 的所述层。
- 5 34. 一种微型芯片，所述微型芯片包括权利要求 33 的所述基体。
35. 一种降低包含(a)热固性组分和(b)增粘剂的组合物的介电常数的方法，其中所述热固性组分(a)包括：(1)任选的至少一种式 I 的单体：



- 10 和(2)至少一种式 II 的低聚物或聚合物：



其中所述 E 是笼形化合物；每一个所述 Q 相同或不同并选自氢、芳基、支化芳基和取代芳基，其中所述取代基包括氢、卤素、烷基、芳基、取代芳基、杂芳基、芳醚、链烯基、炔基、烷氧基、羟烷基、

羟芳基、羟链烯基、羟炔基、羟基或羧基；所述 G_w 为芳基或取代芳基，其中取代基包括卤素和烷基；所述 h 为 0-10；所述 i 为 0-10；所述 j 为 0-10；和所述 w 为 0 或 1；

(b)增粘剂，所述增粘剂包括具有至少双官能团的化合物，其中所述双官能团可相同或不同，并且其中第一个官能团能与所述热固性组分(a)相互作用，当将所述组合物涂覆于所述基体上时，第二个官能团能与所述基体相互作用；

所述方法包括以下步骤：

使成孔剂与所述热固性组分结合；

10 分解所述结合的成孔剂；和

将所述成孔剂挥发，由此在所述组合物中形成孔。

36. 权利要求 35 的方法，其中所述热固性组分(a)被官能化。

37. 权利要求 36 的方法，其中所述热固性组分官能团选自乙炔、4-乙炔基苯胺、3-羟苯基乙炔、4-氟苯基乙炔和 1-乙基环己胺。

15 38. 权利要求 35 的方法，其中所述成孔剂包括分解温度低于所述热固性组分(a)的玻璃化转变温度并高于所述热固性组分(a)的固化温度的材料。

39. 权利要求 38 的方法，其中所述成孔剂选自未取代的聚降冰片烯、取代的聚降冰片烯、聚己内酯、未取代的聚苯乙烯、取代的聚苯乙烯、聚萘均聚物和聚萘共聚物。

40. 权利要求 39 的方法，其中所述成孔剂被官能化。

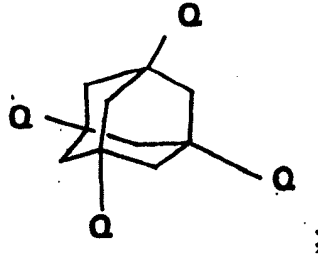
41. 权利要求 40 的方法，其中所述官能团选自环氧基、羟基、羧基、氨基和乙炔基。

25 42. 权利要求 35 的方法，其中所述成孔剂与所述热固性组分(a)共价键合。

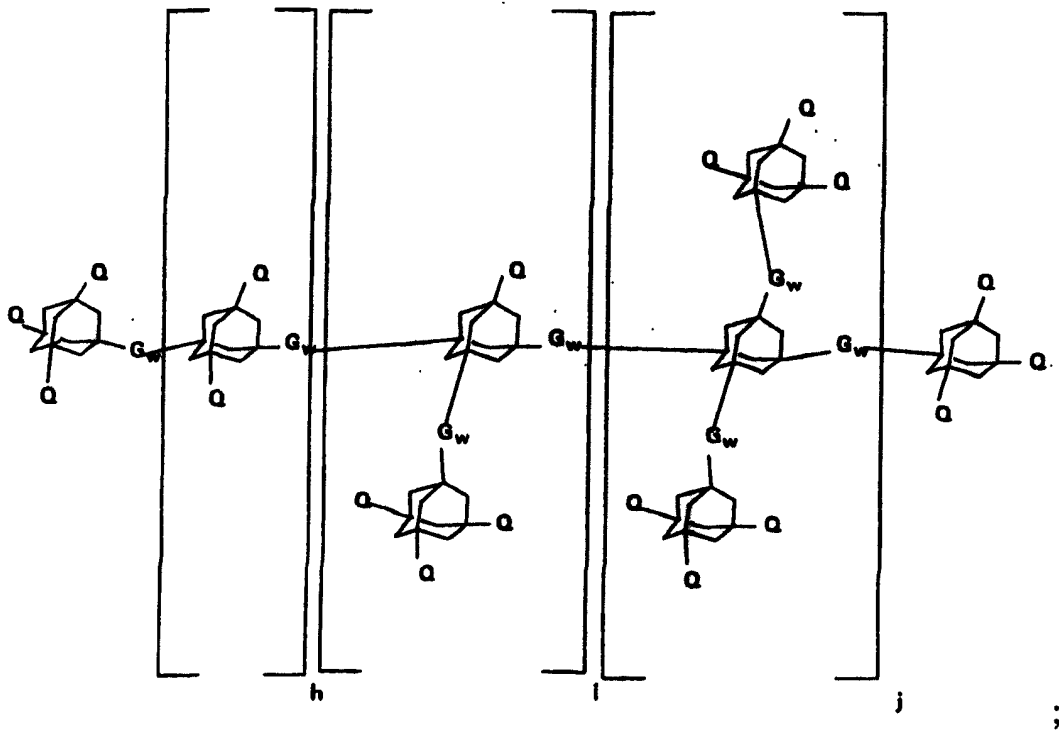
43. 权利要求 42 的方法，其中所述成孔剂通过含乙炔基的基团与所述热固性组分(a)共价键合。

44. 权利要求 43 的方法，其中所述含乙炔基的基团为乙炔。

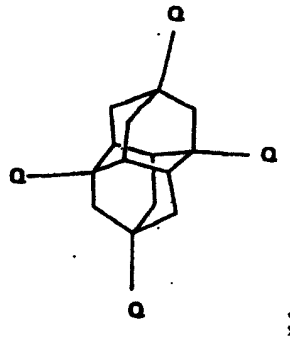
45. 权利要求 42 的方法，其中所述热固性组分(a)包括(1)式 III 的 C_{10} 金刚烷单体：



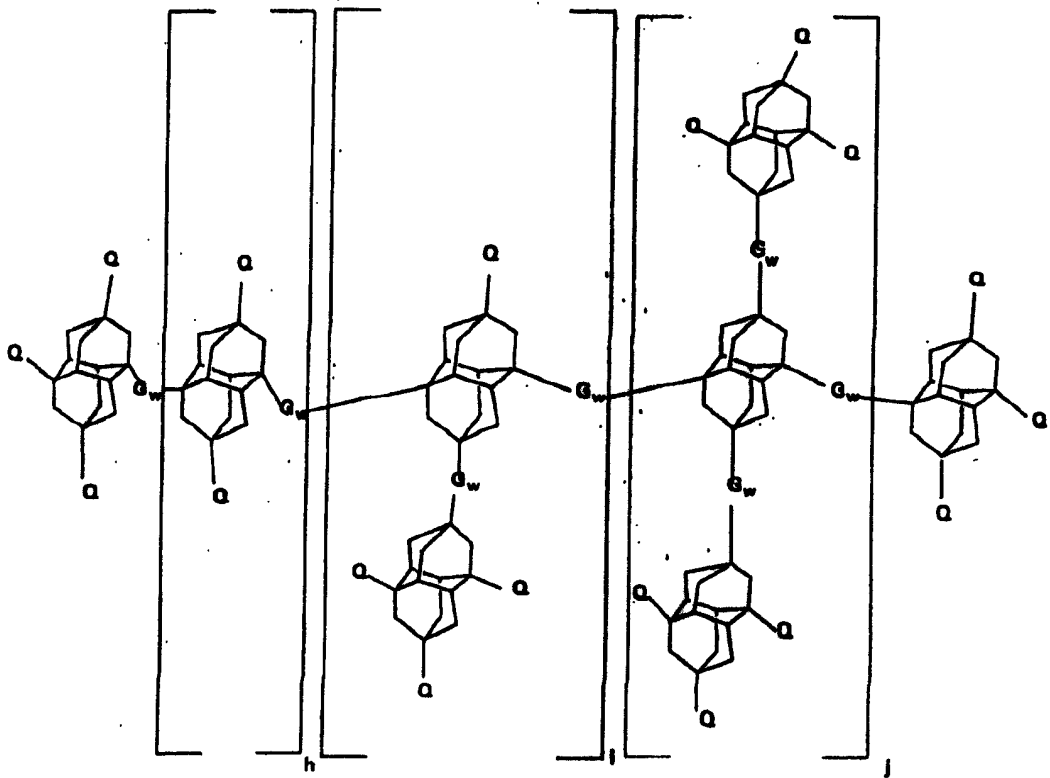
5 和(b)至少一种式 IV 的低聚物或聚合物：



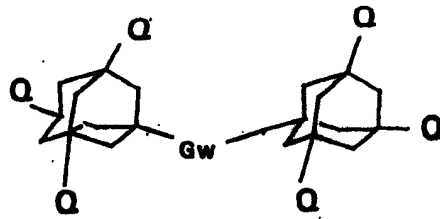
或(a)至少一种式 V 的 C_{14} 金刚烷单体：



和(b)至少一种式 VI 的金刚烷 C₁₄ 单体的低聚物或聚合物:

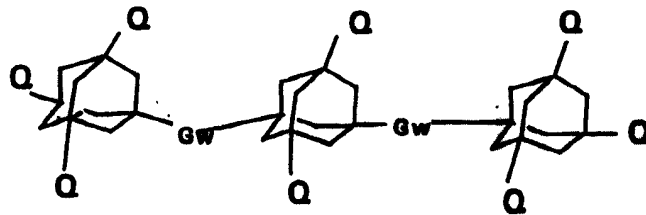


46. 权利要求 42 的方法, 其中所述热固性组分(a)包括(2)式 VII 的 C₁₀ 金刚烷二聚体:



5

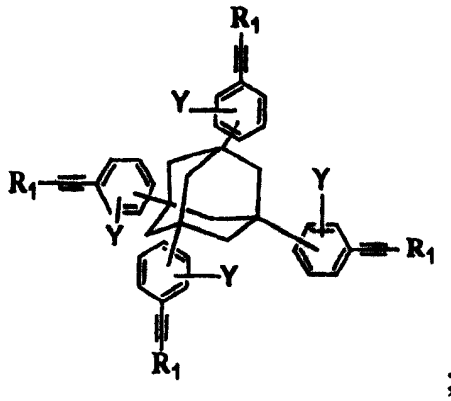
47. 权利要求 42 的方法, 其中所述热固性组分(a)包括(2)式 VIII 的 C₁₀ 金刚烷三聚体:



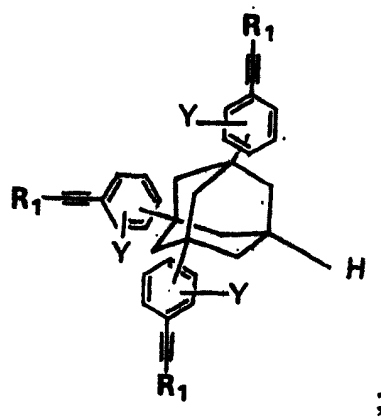
48. 权利要求 42 的方法, 其中所述热固性组分(a)包括(1)以下各

式的 C_{10} 金刚烷单体:

式 XA

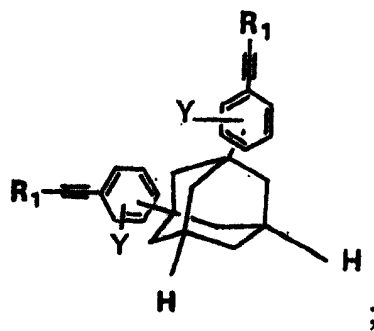


式 XB

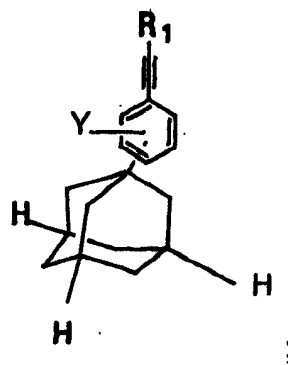


5

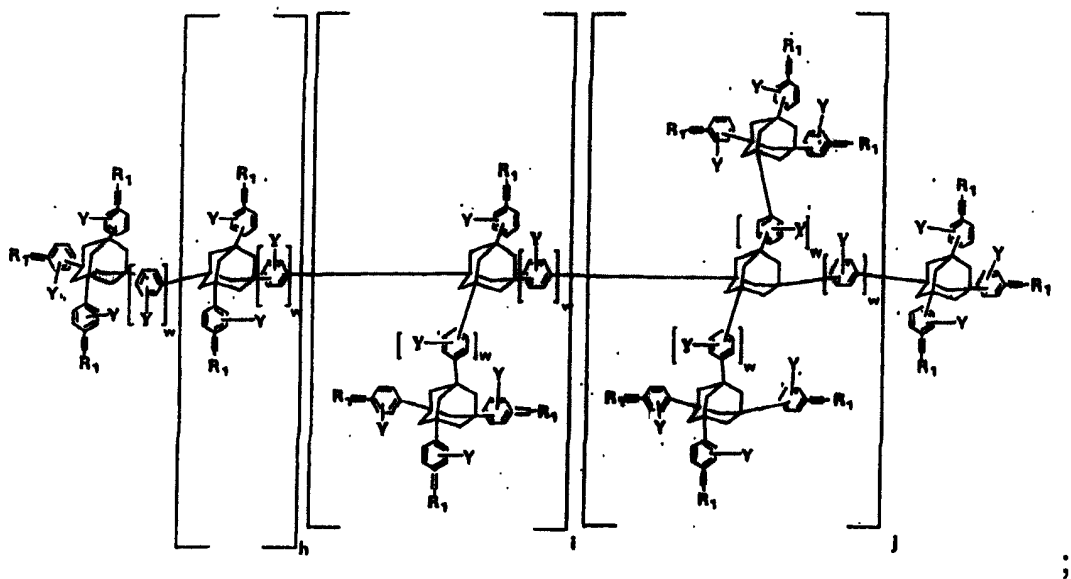
式 XC



或式 XD

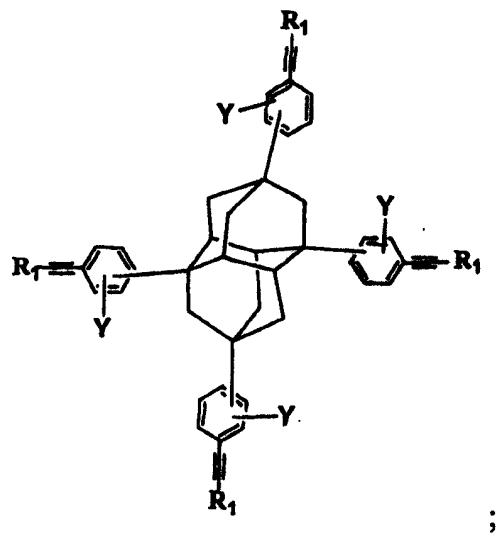


和(2) 式 XI 的 C₁₀ 金刚烷低聚物或聚合物

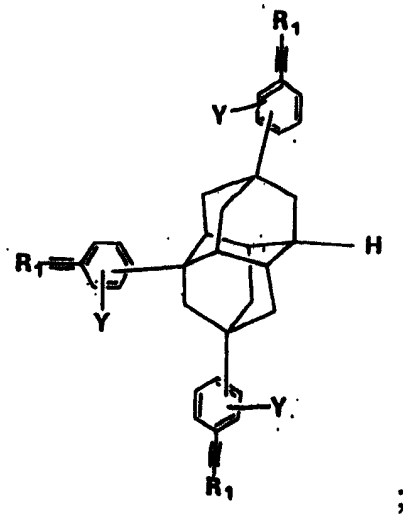


或 (1)以下各式的 C₁₄ 金刚烷单体:

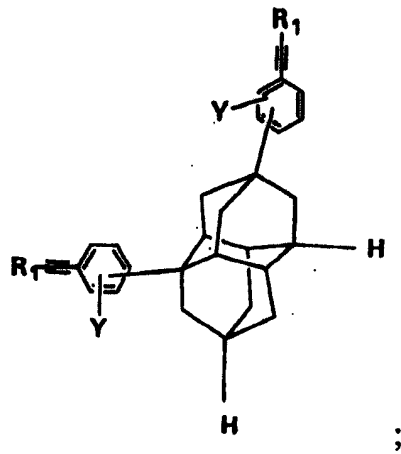
5 式 XIII A



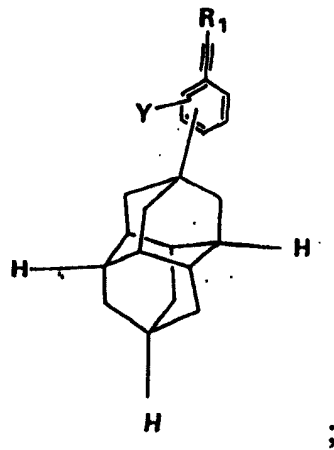
式 XIIB



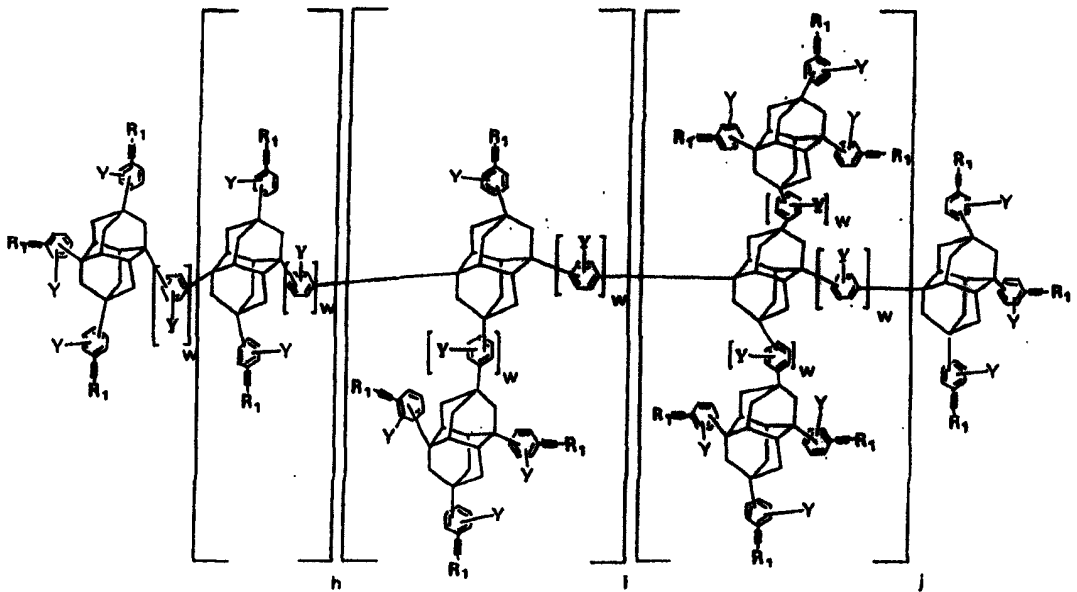
式 XIIC



5 或式 XIID



和 (2) 式 XIII 的 C_{14} 金刚烷低聚物或聚合物:



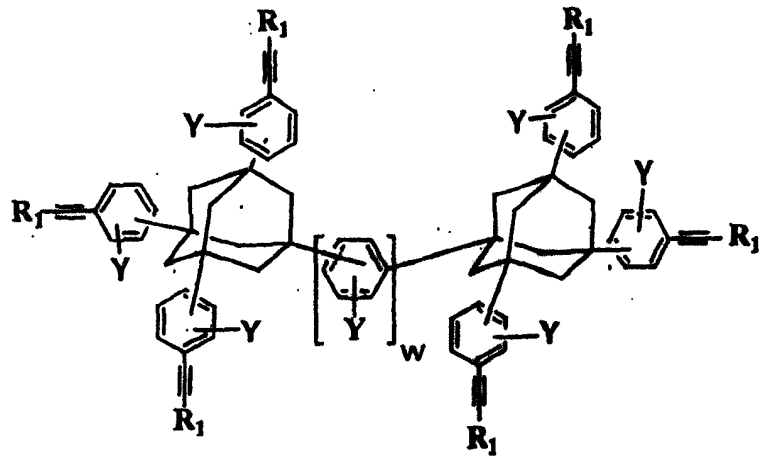
其中所述 h 为 0-10; 所述 i 为 0-10; 所述 j 为 0-10; 所述 R_1 各自相同或不同并选自氢、卤素、烷基、芳基、取代芳基、杂芳基、芳醚、
5 链烯基、炔基、烷氧基、羟烷基、羟芳基、羟链烯基、羟炔基、羟基或羧基; 所述 Y 各自相同或不同并选自氢、烷基、芳基、取代芳基或卤素。

49. 权利要求 48 的方法, 其中存在所述单体。

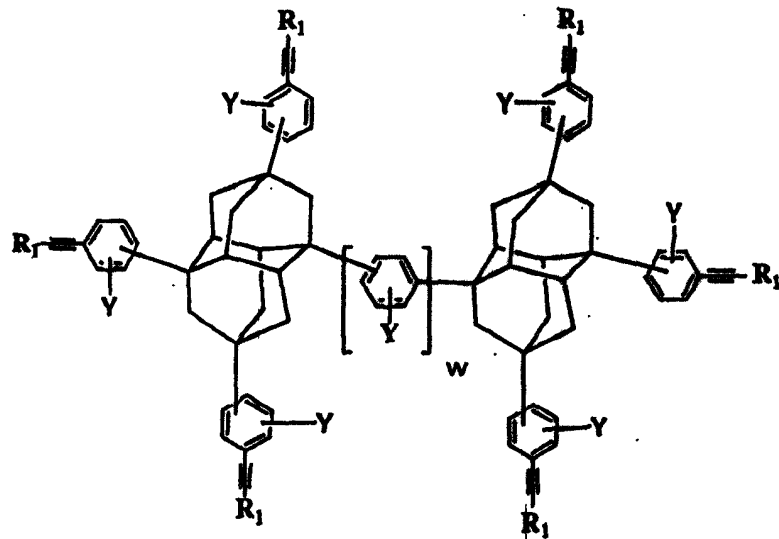
50. 权利要求 48 或 49 的方法, 其中所述分解所述成孔剂的步
10 骤包括通过熔炉、电热板、电子束辐射、微波辐射或紫外辐射进行固化。

51. 权利要求 50 的方法, 其中所述 R_1 为芳基或取代芳基和所述 Y 为氢、苯基或联苯基。

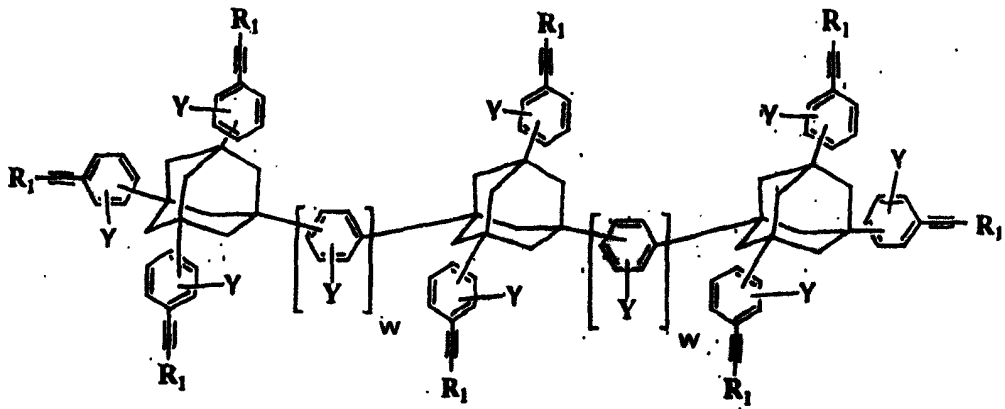
52. 权利要求 51 的方法, 其中所述 (2) C_{10} 金刚烷低聚物或聚合物
15 为式 XVI 的二聚体

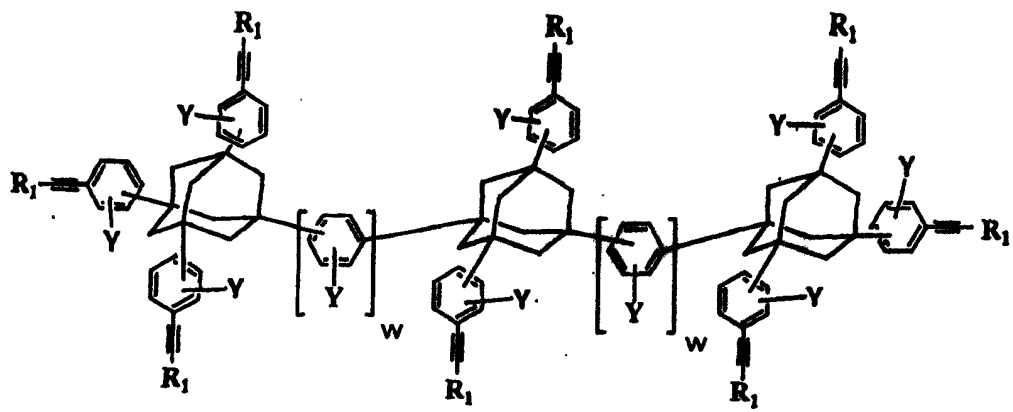


或所述(2) C_{14} 金刚烷低聚合物或聚合物为式 XVIII 的二聚体



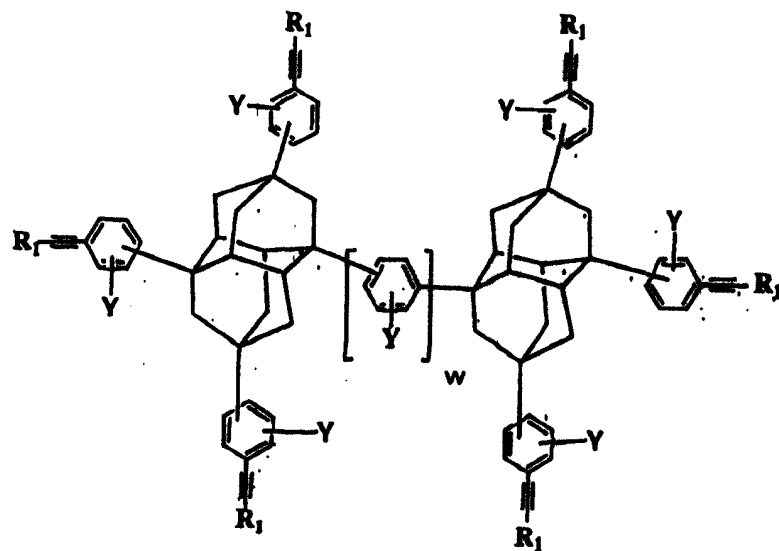
53. 权利要求 51 的方法, 其中所述(2) C_{10} 金刚烷低聚合物或聚合物
5 为式 XVIII 的三聚体





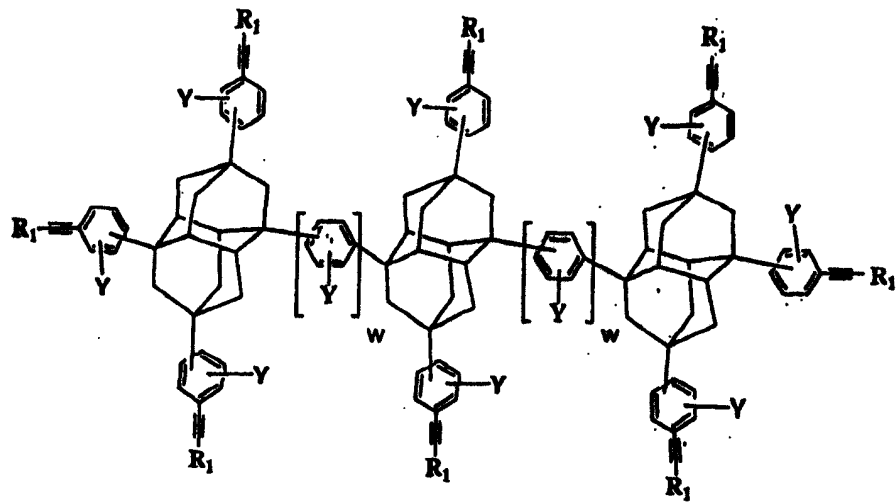
或式 XVII 的 C₁₄ 金刚烷二聚体和式 XIX 的 C₁₄ 金刚烷三聚体的混合物

式 XVII



5

式 XIX



55. 权利要求 54 的方法,其中在所述热固性组分(a)中所述单体(1)和所述低聚物或聚合物(2)为 C_{10} 金刚烷基单体。

56. 权利要求 55 的方法,其中位于所述苯基上的所述 $R_1C\equiv C$ 基团的至少两个为两种不同的异构体和位于所述 C_{10} 金刚烷单体的两个桥头碳原子间的所述苯基的至少一个存在两种不同的异构体。

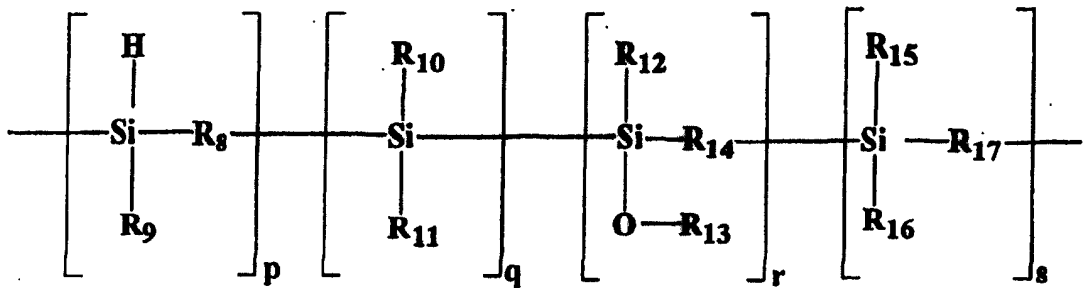
57. 权利要求 56 的方法,其中所述至少两种异构体为间位和对位异构体。

58. 权利要求 50 的方法,其中所述增粘剂(b)的第一官能团和第二官能团的至少一个选自含硅基团、含氮基团、含碳氧键基团、羟基和含碳碳双键基团。

59. 权利要求 58 的方法,其中:

所述含硅基团选自式 XXXVII 的硅烷: $(R_2)_k(R_3)_lSi(R_4)_m(R_5)_n$, 其中 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 各自独立表示氢、羟基、不饱和或饱和烷基、取代或未取代烷基,其中所述取代基是氨基或环氧基、不饱和或饱和烷氧基、不饱和或饱和羧基或芳基,所述 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 中至少两个表示氢、羟基、饱和或不饱和烷氧基、饱和烷基或不饱和羧基,和 $k+l+m+n < 4$;

或式 XXXVIII 的聚碳硅烷:



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

所述含碳氧键的基团选自缩水甘油醚或具有至少一个羧基的不饱和羧酸酯；

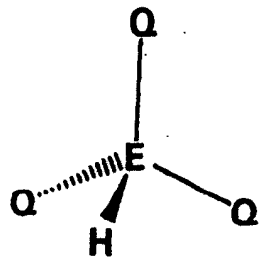
- 10 所述含碳碳双键的基团为乙烯基环状低聚物或聚合物，其中环状基团是乙烯基、芳族化合物或杂芳环化合物；和

所述羟基为酚醛树脂或式 XXXIX 的低聚物： $[\text{R}_{18}\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})(\text{R}_{19})]_t$ ，其中 R_{18} 是取代或未取代亚烷基、亚环烷基、乙烯基、烯丙基或芳基， R_{19} 是烷基、亚烷基、1,2-亚乙烯基、亚环烷基、亚烯丙基或芳基，和 $t = 3-100$ 。

60. 权利要求 59 的方法，其中所述增粘剂(c)是所述酚醛树脂或低聚物。

61. 一种组合物，所述组合物包括：

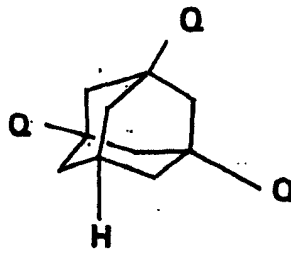
- (a) 热固性组分，所述热固性组分包括至少两种不同的式 XXIX 的异构体的混合物：



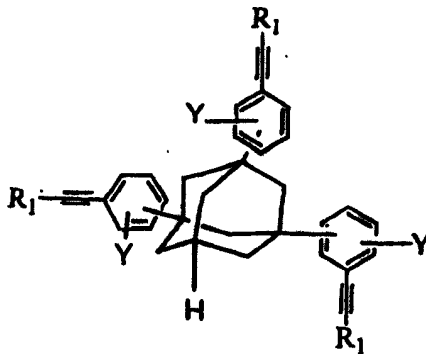
其中所述 E 是笼形化合物；每个 Q 相同或不同并选自氢、芳基、支化芳基和取代芳基，其中所述取代基包括氢、卤素、烷基、芳基、取代芳基、杂芳基、芳醚、链烯基、炔基、烷氧基、羟烷基，羟芳基、羟链烯基、羟炔基、羟基或羧基；和

(b) 成孔剂，所述成孔剂与所述热固性组分(a)键合。

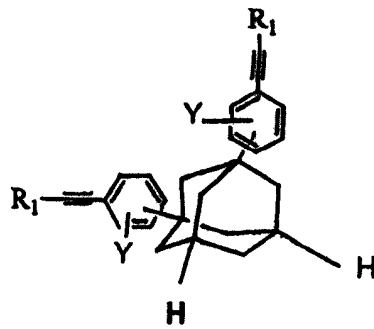
62. 权利要求 61 的组合物，其中所述混合物包含至少两种不同的式 XXX 的异构体：



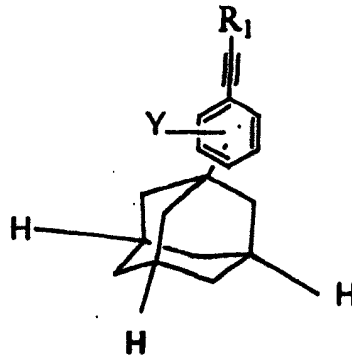
10 63. 权利要求 62 的组合物，其中所述混合物包含至少两种不同的式 XXXI、XXXII 或 XXXIII 的异构体的混合物：
式 XXXI



式 XXXII

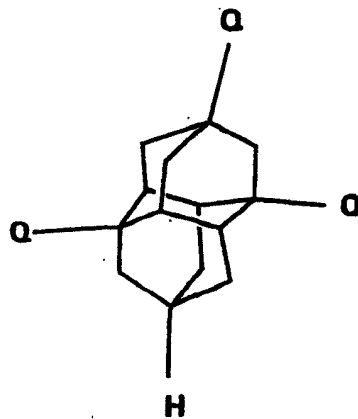


或式 XXXIII



- 所述 Y 各自相同或不同并选自氢、烷基、芳基、取代芳基或卤素，
 5 所述 R₁ 各自相同或不同并选自氢、卤素、烷基、芳基、取代芳基、
 杂芳基、芳醚、链烯基、炔基、烷氧基、羟烷基、羟芳基、羟链烯
 基、羟炔基、羟基或羧基。

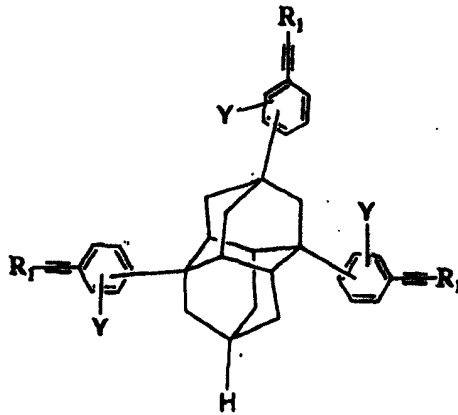
64. 权利要求 61 的组合物，其中所述混合物包含至少两种不同的式 XXXIV 的异构体：



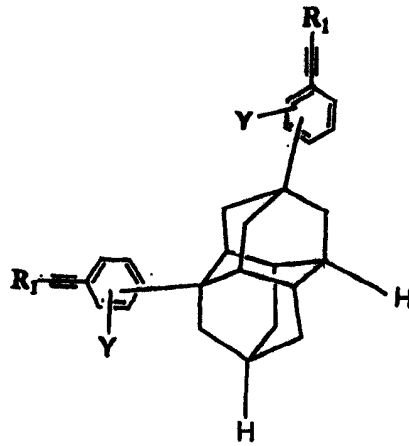
10

65. 权利要求 64 的组合物，其中所述混合物包含至少两种不同

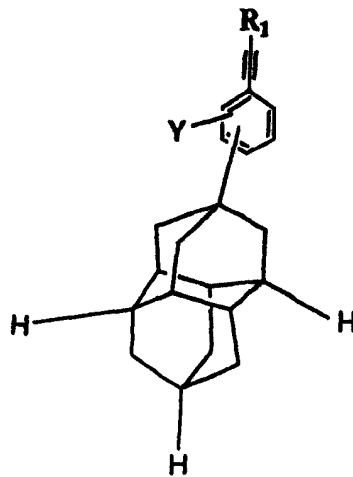
的式 XXXV、XXXVI 或 XXXVII 的异构体的混合物:



式 XXXVI



5 或式 XXXVII



有机组合物

5 待审批的申请的权益

本申请是于2002年5月30日提交的待审批的、共同转让的专利申请10/158548的部分连续申请，该申请要求以下待审批的共同转让的临时专利申请的权益：2002年4月29日提交的60/376219及2002年5月7日提交的60/378424。这些申请的内容通过引用其整体而结
10 合到本文中。

发明领域

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

15

发明背景

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

20

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

因此，随着互连线宽下降，要求绝缘材料的介电常数也同时下

降，以获得将来半导体装置需要的改善的性能和速度。例如，互连线宽为 0.13 或 0.10 微米及以下的装置需要介电常数(k) < 3 的绝缘材料。

5 目前使用二氧化硅(SiO_2)和改性的二氧化硅如氟代二氧化硅或氟代硅玻璃(下文称 FSG)。这些介电常数范围约为 3.5-4.0 的氧化物一般用作半导体装置的电介质。虽然 SiO_2 和 FSG 具有半导体装置生产时的热循环和加工步骤所必须的机械和热稳定性，但是半导体工业非常需要具有低介电常数的材料。

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

表 1

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

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

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

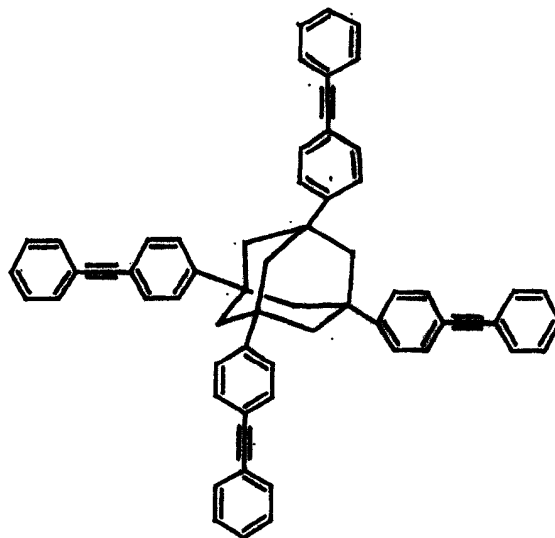
Reichert 和 Mathias 描述了包含金刚烷(adamantane, 下文中简称为 C₁₀ 金刚烷)分子的化合物和单体, 它们是一类笼形的分子, 可用做金刚石替代物。(Polym, Prepr.(Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.),

1993 年, 34(1)卷, 495-6 页; Polym, Prepr.(Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.), 1992 年, 33(2)卷, 144-5 页; Chem. Mater., 1993 年, 5(1)卷, 4-5 页;

5 Macromolecules, 1994 年, 27(24)卷, 7030-7034 页; Macromolecules, 1994 年, 27(24)卷, 7015-7023 页; Polym, Prepr.(Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.), 1995 年, 36(1)卷, 741-742 页; 205th ACS National Meeting, Conference Program, 1993 年, 312 页; Macromolecules, 1994 年, 27(24)卷, 7024-9 页; Macromolecules, 1992 年, 25(9)卷, 2294-306 页; Macromolecules, 1991 年, 24(18)卷, 5232-3 页; Veronica R. Reichert, PhD Dissertation, 1994 年, 55-06B 卷; ACS Symp. Ser.: Step-Growth

10 Polymers for High-Performance Materials, 1996 年, 624 卷, 197-207 页; Macromolecules, 2000 年, 33(10)卷, 3855-3859 页; Polym, Prepr.(Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.), 1999 年, 40(2)卷, 620-621 页; Polym, Prepr.(Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.), 1999 年, 40(2)卷, 577-78 页; Macromolecules, 1997 年, 30(19)卷, 5970-5975 页; J. Polym. Sci, Part A: Polymer Chemistry, 1997 年, 35(9)卷, 1743-1751 页; Polym, Prepr.(Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.), 1996 年, 37(2)卷, 243-244 页; Polym, Prepr.(Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.), 1996 年, 37(1) 卷, 551-552 页; J. Polym. Sci., Part A: Polymer Chemistry, 1996 年, 34(3) 卷, 397-402 页; Polym, Prepr.(Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.), 1995 年, 36(2)卷, 140-141 页; Polym, Prepr.(Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.), 1992 年, 33(2)卷, 146-147 页; J. Appl. Polym. Sci., 1998 年, 68(3)卷, 475-482 页)。Reichert 和 Mathias 描述的 C₁₀ 金刚烷基化合物和单体优选用于形成聚合物, 其中 C₁₀ 金刚烷分子作为热固性

25 核。但是, Reichert 和 Mathias 在其研究中所公开的化合物只包括通过设计选择的 C₁₀ 金刚烷基化合物的一种异构体。结构 A 显示了该对称的对位异构体-1,3,5,7-四[4'-(苯乙炔基)苯基]C₁₀ 金刚烷:

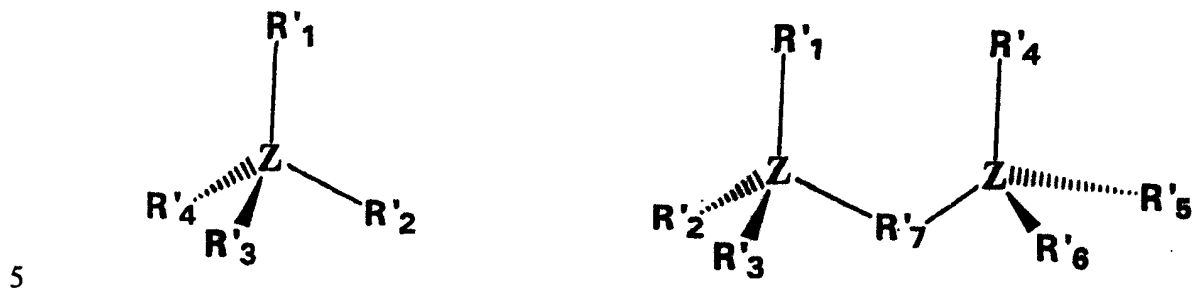


结构 A

换句话说, Reichert 和 Mathias 在他们各自和共同的工作中涉及
5 一种有用的只包含目标 C₁₀ 金刚烷基单体的一种异构体形式的聚合
物。但是, 当通过 C₁₀ 金刚烷基单体的单一异构体形式 1,3,5,7-四[4'-(苯
乙炔基)苯基]C₁₀ 金刚烷(对称的“全对位”异构体)形成聚合物并进行
加工时, 存在一个严重问题。根据 Reichert 的论文(出处同前)和
Macromolecules 27 卷, 7015-7034 页(出处同前), 发现对称的全对位
10 异构体 1,3,5,7-四[4'-(苯乙炔基)苯基]C₁₀ 金刚烷“可充分溶于氯仿中,
由此可得到 ¹H NMR 波谱。但是, 从采集时间来看无法得到溶液 ¹³C
NMR 波谱”。这表明所有的对位异构体溶解性较小。这样, Reichert
的对称的全对位异构体 1,3,5,7-四[4'-(苯乙炔基)苯基]C₁₀ 金刚烷不能
溶解于标准的有机溶剂中, 因此, 将不能用于任何需要溶解性或基
15 于溶剂的加工应用, 如流涂、旋涂或浸涂中。

在我们的共同转让的、于 2001 年 10 月 17 日提交的待审批的专
利申请 PCT/US01/22204(要求我们共同转让的以下待审批的专利申请的
权益: 于 2000 年 4 月 7 日提交的美国专利系列号 09/545058、于 2000
年 7 月 19 日提交的美国专利系列号 09/618945、于 2001 年 7 月 5 日
20 提交的美国专利系列号 09/897936、于 2001 年 7 月 10 日提交的美国

专利系列号 09/902924; 以及于 2001 年 10 月 18 日公布的国际公布 WO 01/78110 的权益)中, 我们发现一种包括异构的热固性单体或二聚体混合物的组合物, 其中所述混合物包括至少一种具有以下相应结构的单体或二聚体,



10 其中 Z 选自笼形化合物和硅原子; R'_1 、 R'_2 、 R'_3 、 R'_4 、 R'_5 和 R'_6 独立选自芳基、支化芳基和亚芳基醚; 芳基、支化芳基和亚芳基醚的至少一种带乙炔基; R'_7 是芳基或取代芳基。我们也公开制备这些热固性混合物的方法。该新的异构的热固性单体或二聚体混合物在微电子学领域中可用作介电材料并溶于许多溶剂如环己酮中。这些所需的特性使该异构的热固性单体或二聚体混合物非常理想地用于形成厚度约为 0.1 微米至 1.0 微米的薄膜。

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

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

20 国际专利公开 WO 00/31183 在其背景技术部分中指出虽然已知的多孔热塑性材料具有可接受的介电常数, 但是在随后的高温加工过程中, 这些孔容易坍塌。因此, 该专利指出不再往已引入纳米空穴的笼形结构(2001 年 10 月 18 日公布的国际专利公布 WO 01/78110)

增加多孔性。另外，美国专利 5,776,990、5,895,263、6,107,357 和 6,342,454，以及美国专利公开 2001/0040294 指出虽然以多孔性水平低于约 20%可得到 2.3-2.4 的介电常数，但是在没有包括小区域尺寸和/或非互连性的孔结构的情况下，孔的含量无法得到进一步的提高。

5 同样，美国专利 6,271,273、6,156,812、6,171,687 和 6,172,128 指出将不耐热的单体单元的量限制在少于约 30%体积，因为当使用多于约 30%体积的不耐热单体时，所得的介电材料将具有柱状或层状区域，而非孔或空穴结构。由此，在除去，即加热降解不耐热单体单元时，将形成互连或坍塌的结构。

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

15 本发明有利地提供了所述可扩充性，这样半导体设备生产商可将本发明组合物用于多种微型芯片的制备。同时，本发明还提供了将成孔剂(porogen)与热固性组分粘合的方法，由此最大限度地限制了成孔剂的移动并降低了孔聚集的可能。

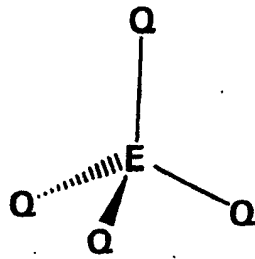
20

发明概要

针对现有技术的需求并从有别于已有技术的角度出发，我们研发了下面的组合物。第一个实施方案的组合物包括：

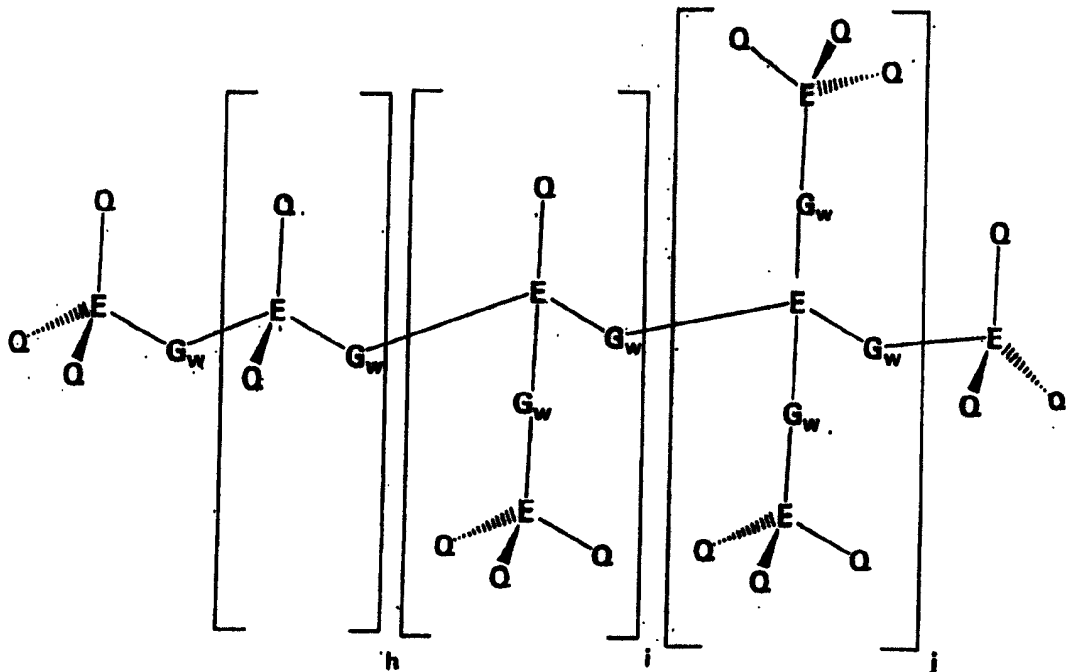
(a) 热固性组分，所述组分包括：

25 (1) 任选的至少一种式 I 的单体：



和

(2) 至少一种式 II 的低聚物或聚合物:



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

10 (b) 成孔剂，与热固性组分(a)相结合。

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

15

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

我们还发现了一种降低组合物的介电常数的方法，其中所述组合物包括：

5 (a) 热固性组分，所述热固性组分包括：(1) 任选的上式 I 的单体和(2) 至少一种上述 II 的低聚物或聚合物，其中 E、Q、G、h、i、j 和 w 如上定义；和

(b) 增粘剂，所述增粘剂包括具有至少两个官能团的化合物，其中所述两个官能团可相同或不同，第一官能团能够与热固性组分(a) 10 相互作用而当将所述组合物施加到基体上时，第二官能团能够与基体相互作用；

所述方法包括以下步骤：

将成孔剂与所述热固性组分结合；

使键合的成孔剂分解；和

15 挥发出分解的成孔剂，由此在所述组合物中形成了孔。

附图简述

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

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

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

25 图 4 至 11 举例说明将热固性组分与本发明组合物的成孔剂共价键合的反应方案。

图 12 举例说明本发明实施例 1 的反应方案。

图 13 显示了本发明实施例 1 的薄膜的横截面和表面的扫描电镜图。

图 14 举例说明了本发明实施例 2 的反应方案。

图 15 显示了本发明实施例 2 的薄膜的横截面和表面的扫描电镜图。

图 16 举例说明本发明实施例 3 的反应方案。

5

发明详述

在我们的与本发明申请同时提交的专利申请 10/158513 中要求保护热固性组分和成孔剂的组合物，其中所述成孔剂并不与所述热固性组分结合。

10

热固性组分

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

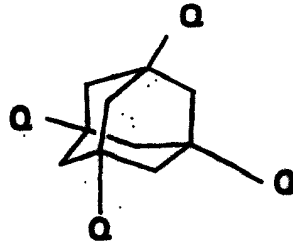
25

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

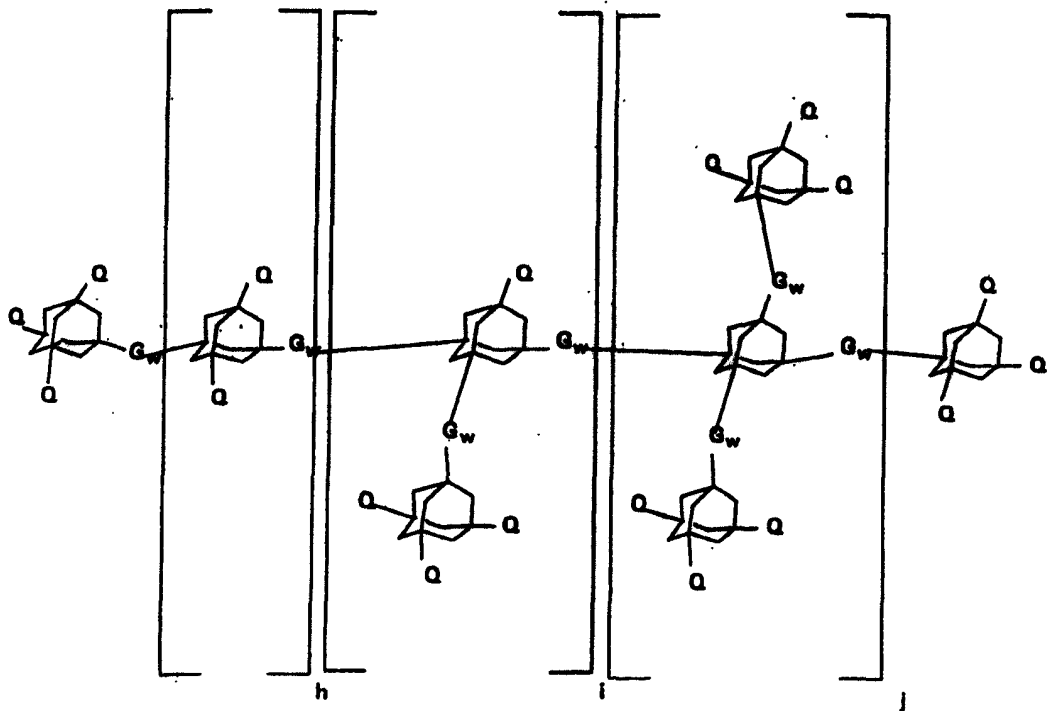
优选的介电材料为在以下专利申请中公开并要求保护的热固性

组分：2002年1月8日提交的我们共同转让的待审批专利申请60/347195、在与本发明申请同时提交的60/384303和2003年1月3日提交的P-106878。这些专利申请通过引用其整体内容而结合到本文中。

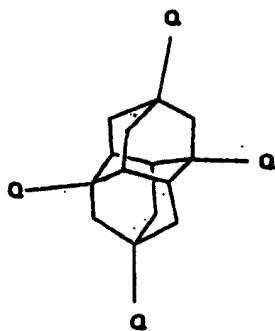
- 5 优选本发明组合物包括：(a) 至少一种式 III 的 C_{10} 金刚烷单体



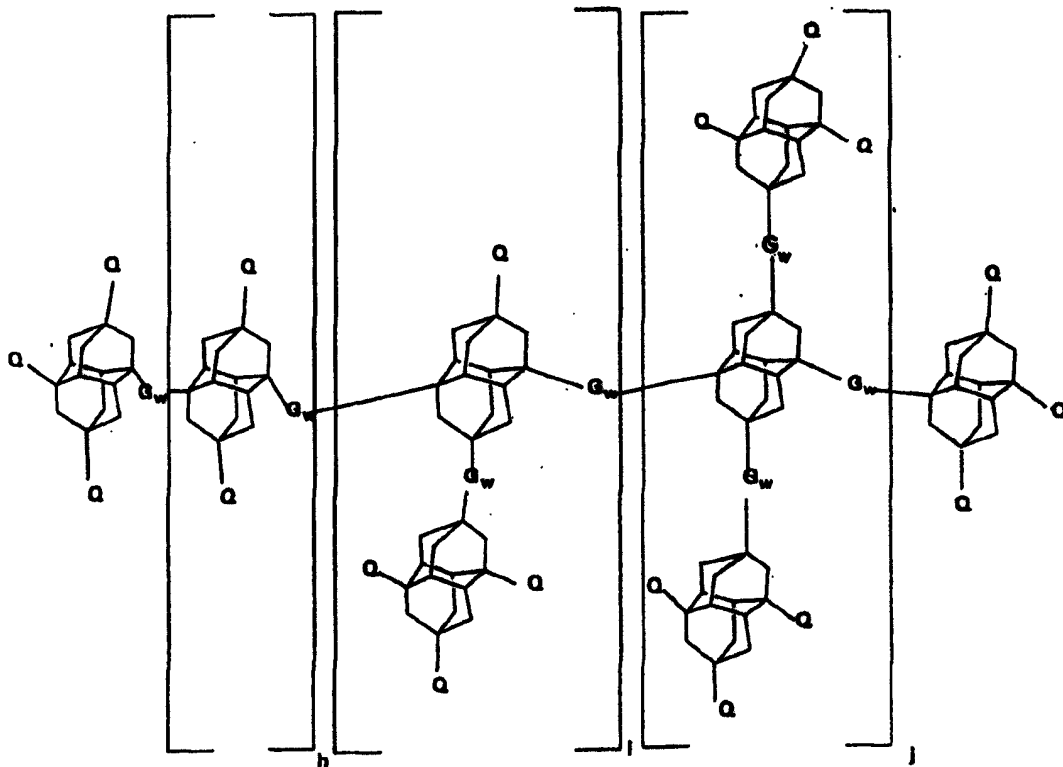
- 和(b) 至少一种式 IV 的 C_{10} 金刚烷低聚物或聚合物



- 或(a) 至少一种式 V 的 C_{14} 金刚烷单体

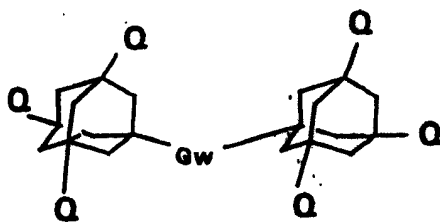


和(b) 至少一种式 VI 的 C₁₄ 金刚烷单体的低聚物或聚合物



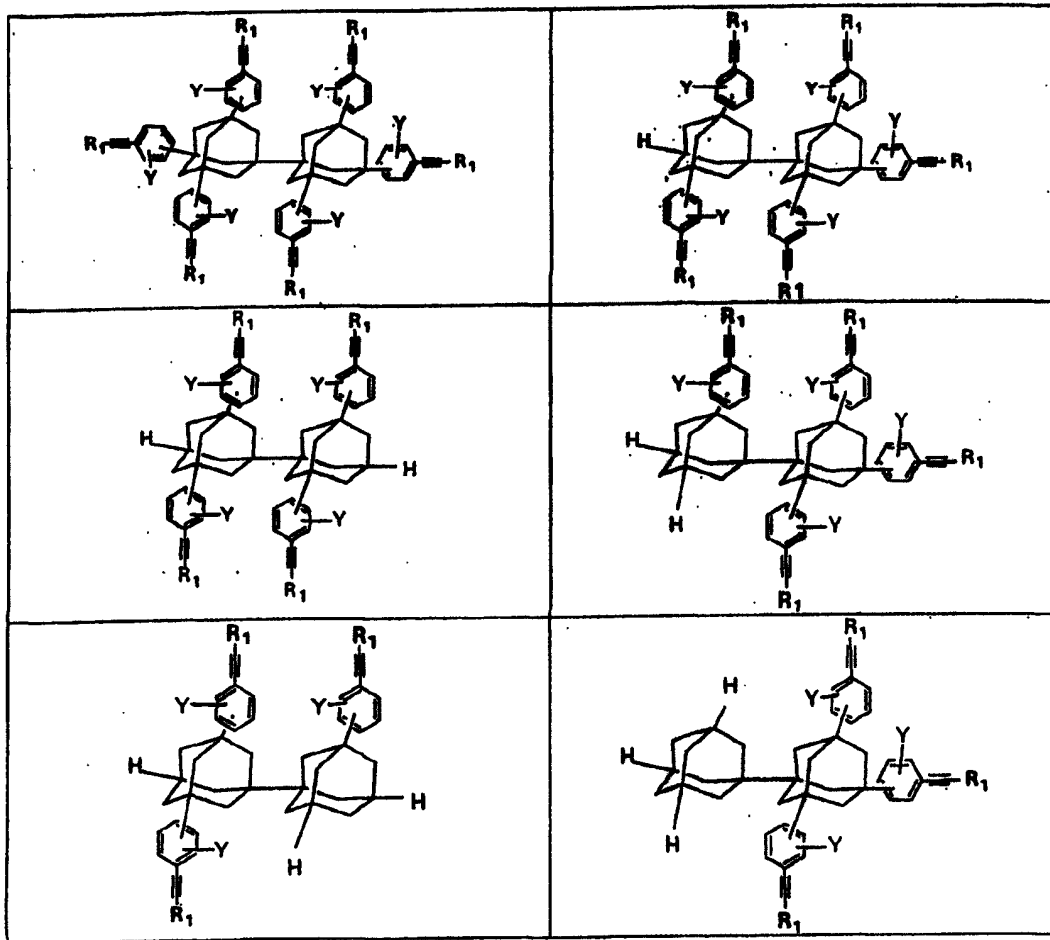
其中 Q、G_w、h、i、j 和 w 的定义同前。

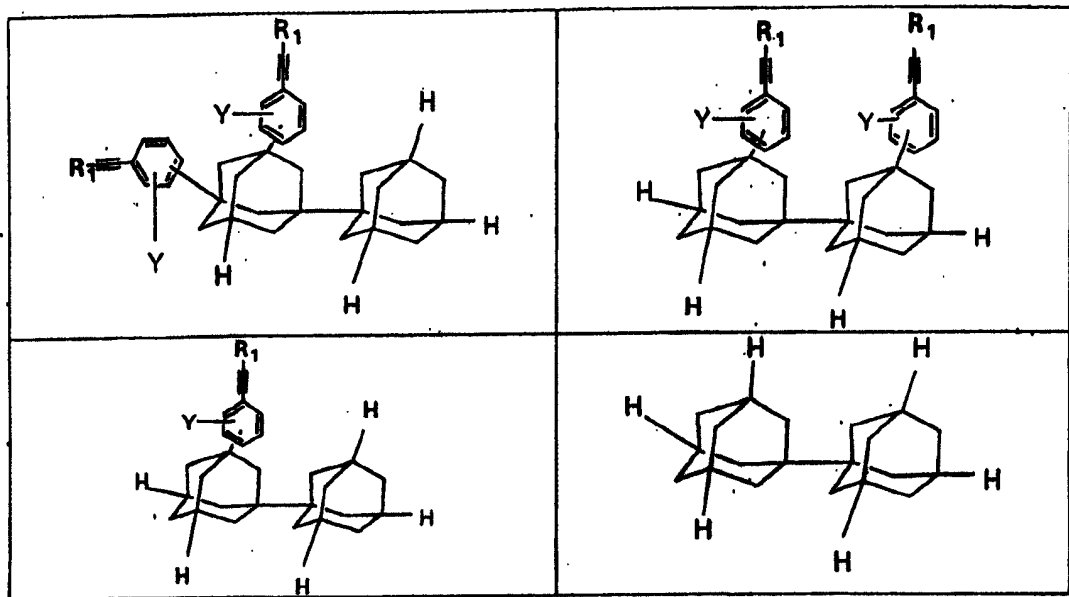
5 在上式 IV 中，当 h、i 和 j 全为 0 时，C₁₀ 金刚烷二聚体如下式 VII 所示：



其中 Q 和 G_w 的定义同前。当式 VII 中 w 为 0 时，C₁₀ 金刚烷二聚体的实例在下表 2 中列出，其中 R₁ 和 Y 如下定义。

表 2

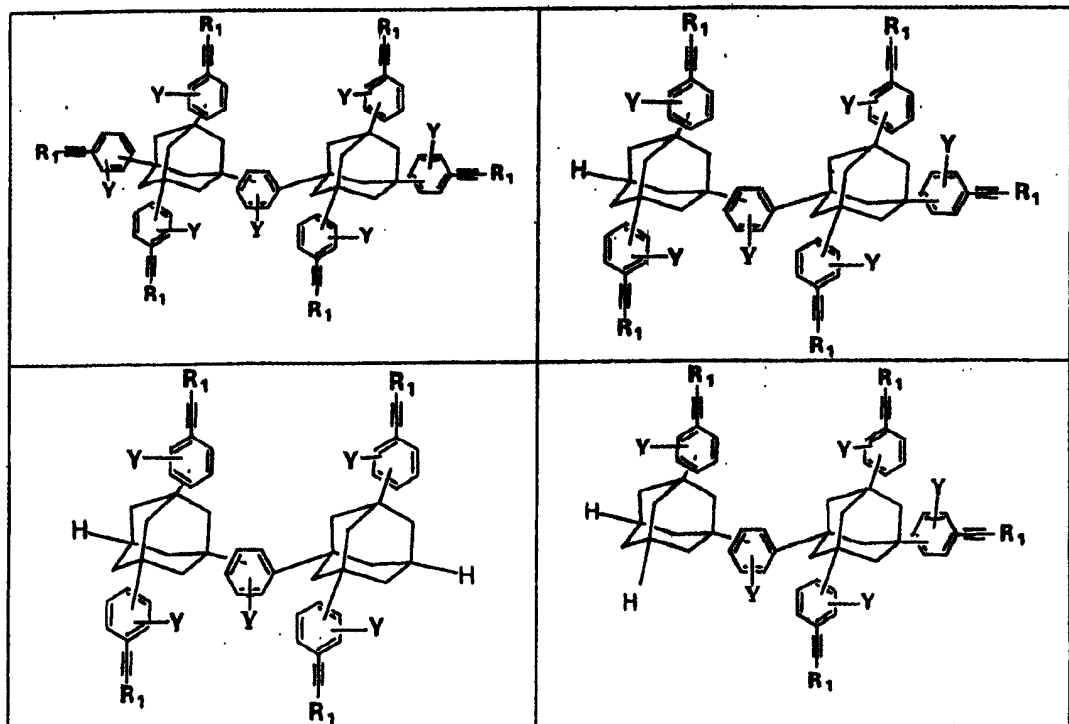


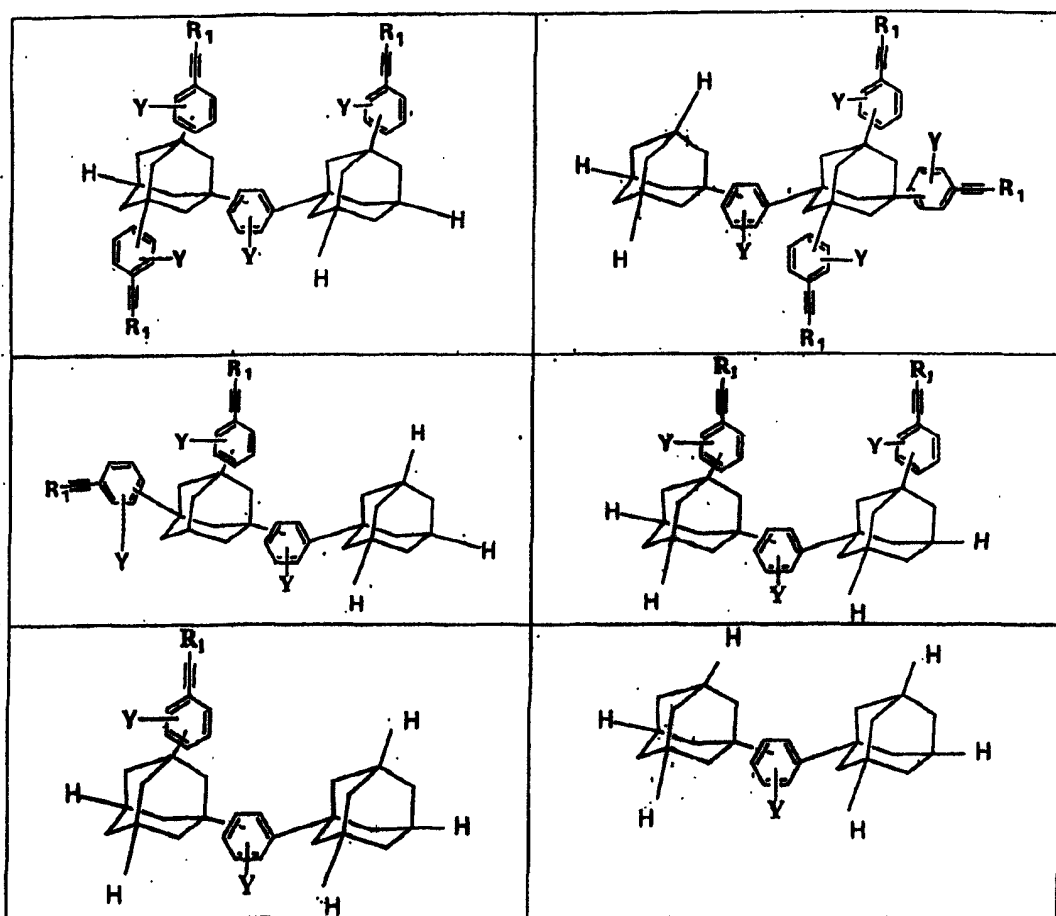


当式 VII 中 w 优选为 1 时, 优选的二聚体的实例在下表 3 中列出, 其中 R_1 和 Y 如下定义。

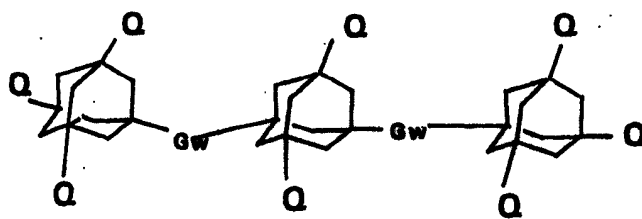
5

表 3



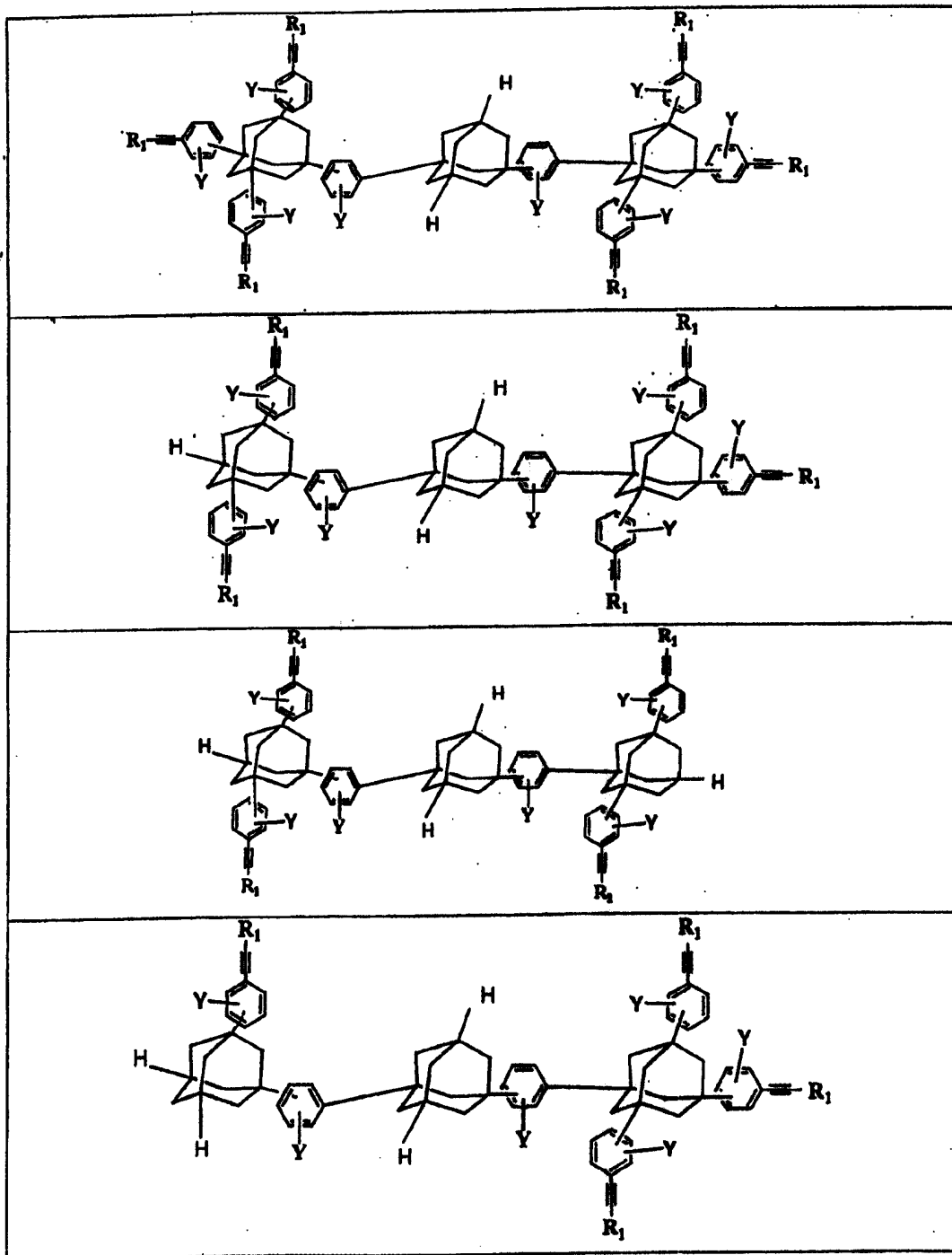


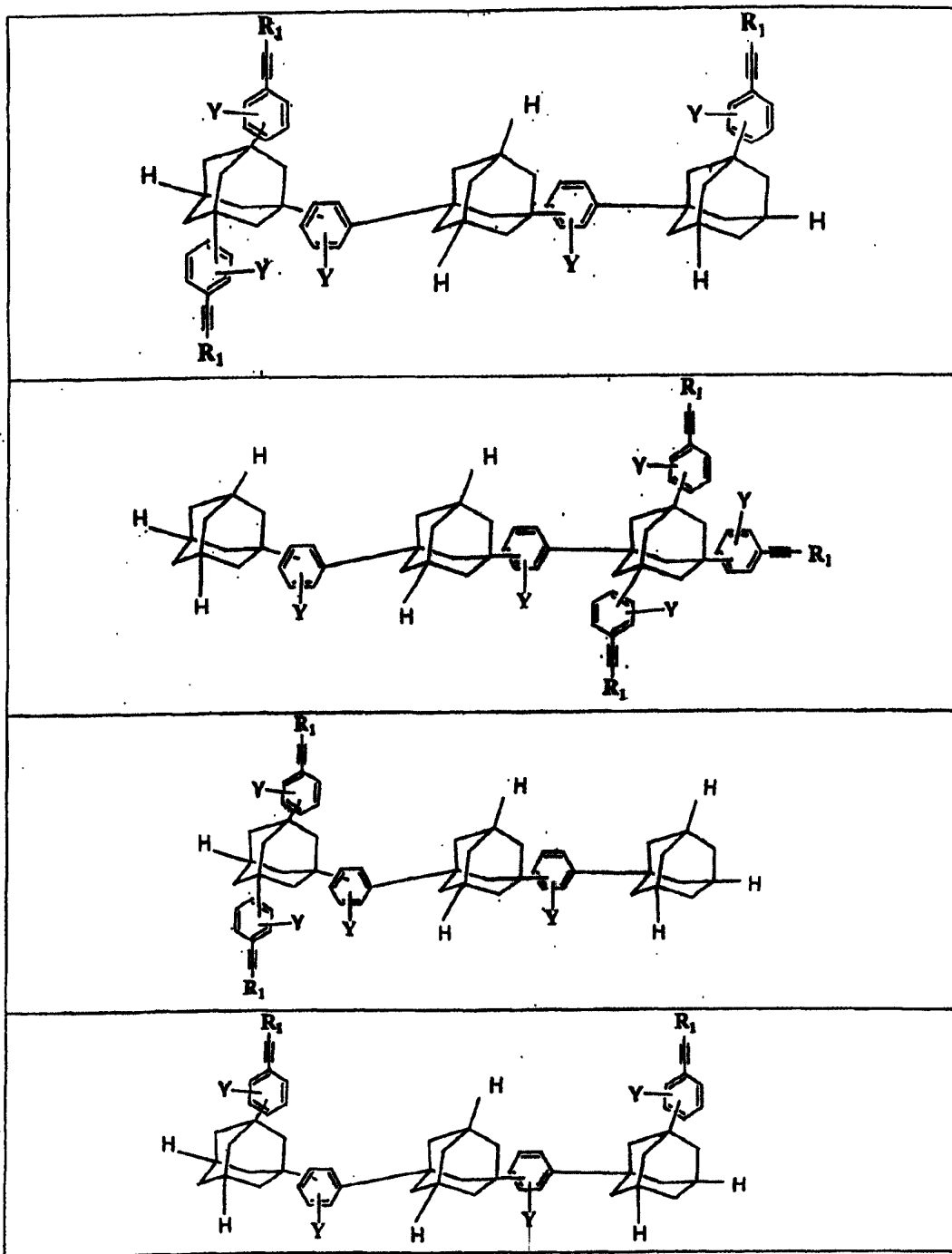
上式 IV 中, 当 h 为 1 和 i 和 j 为 0 时, C_{10} 金刚烷三聚体如下式 VIII 所示:

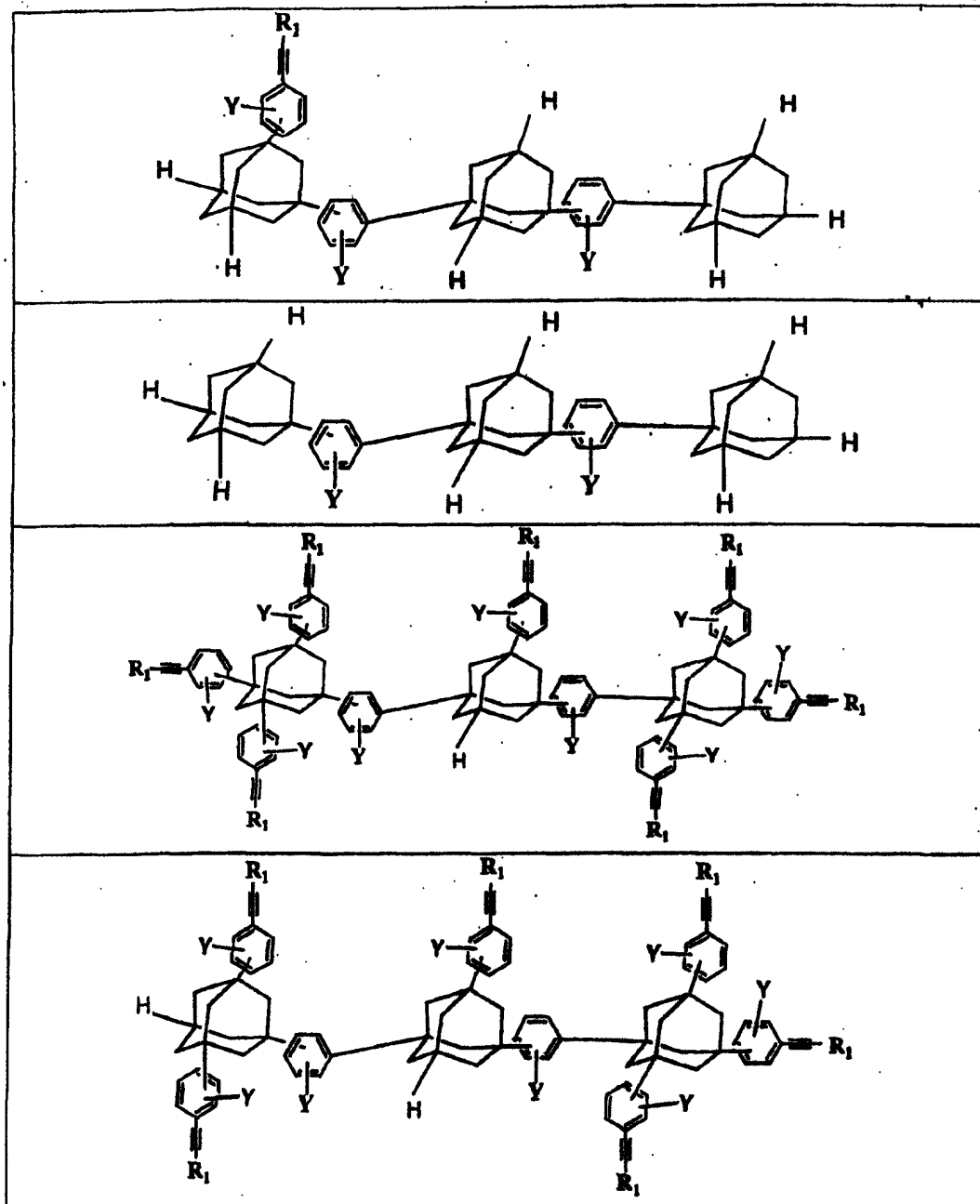


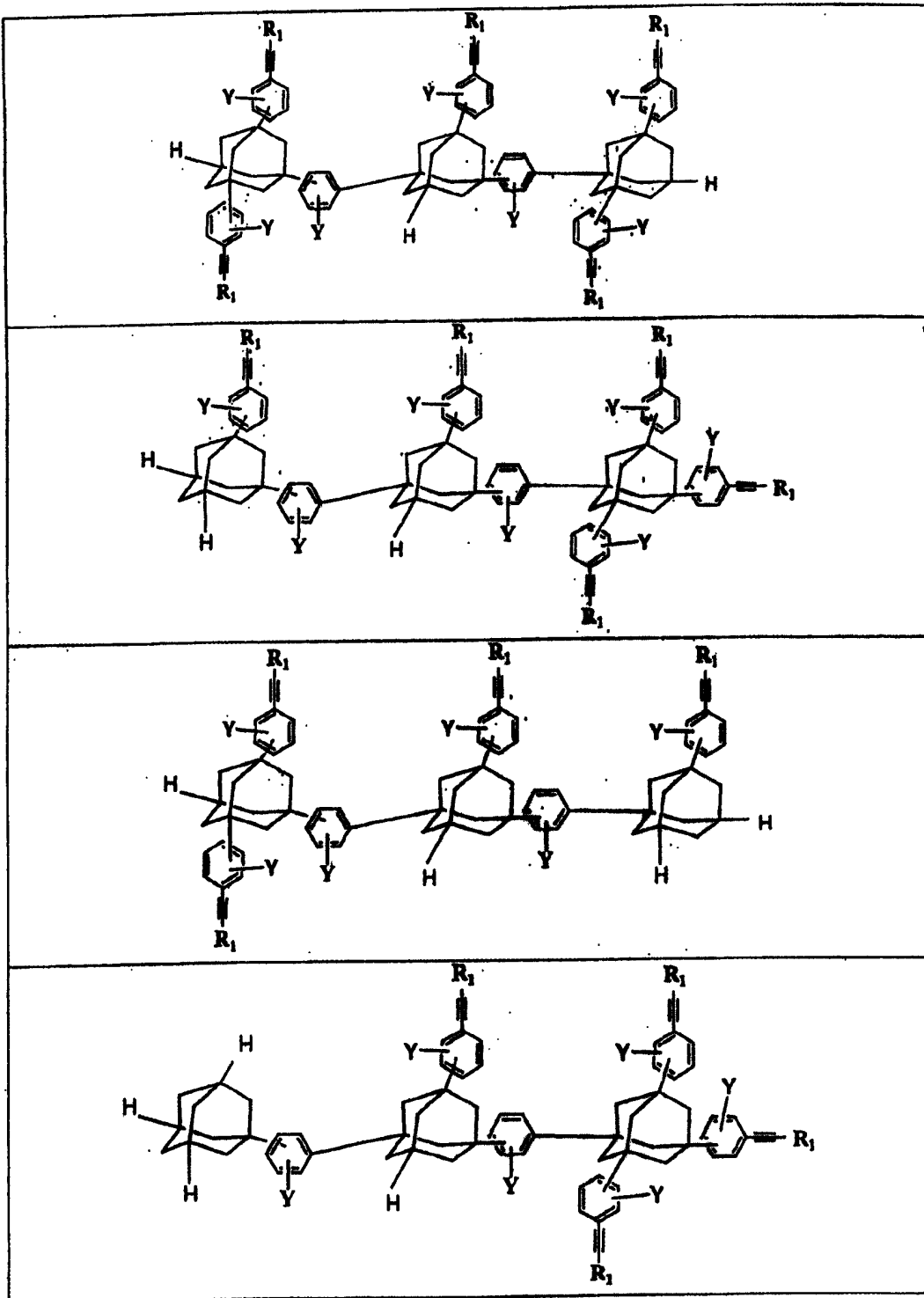
- 5 其中 Q 和 G_w 的定义同前。当式 VIII 中 w 优选为 1 时, 优选的三聚体的实例在下表 4 中列出, 其中 R_1 和 Y 如下定义。

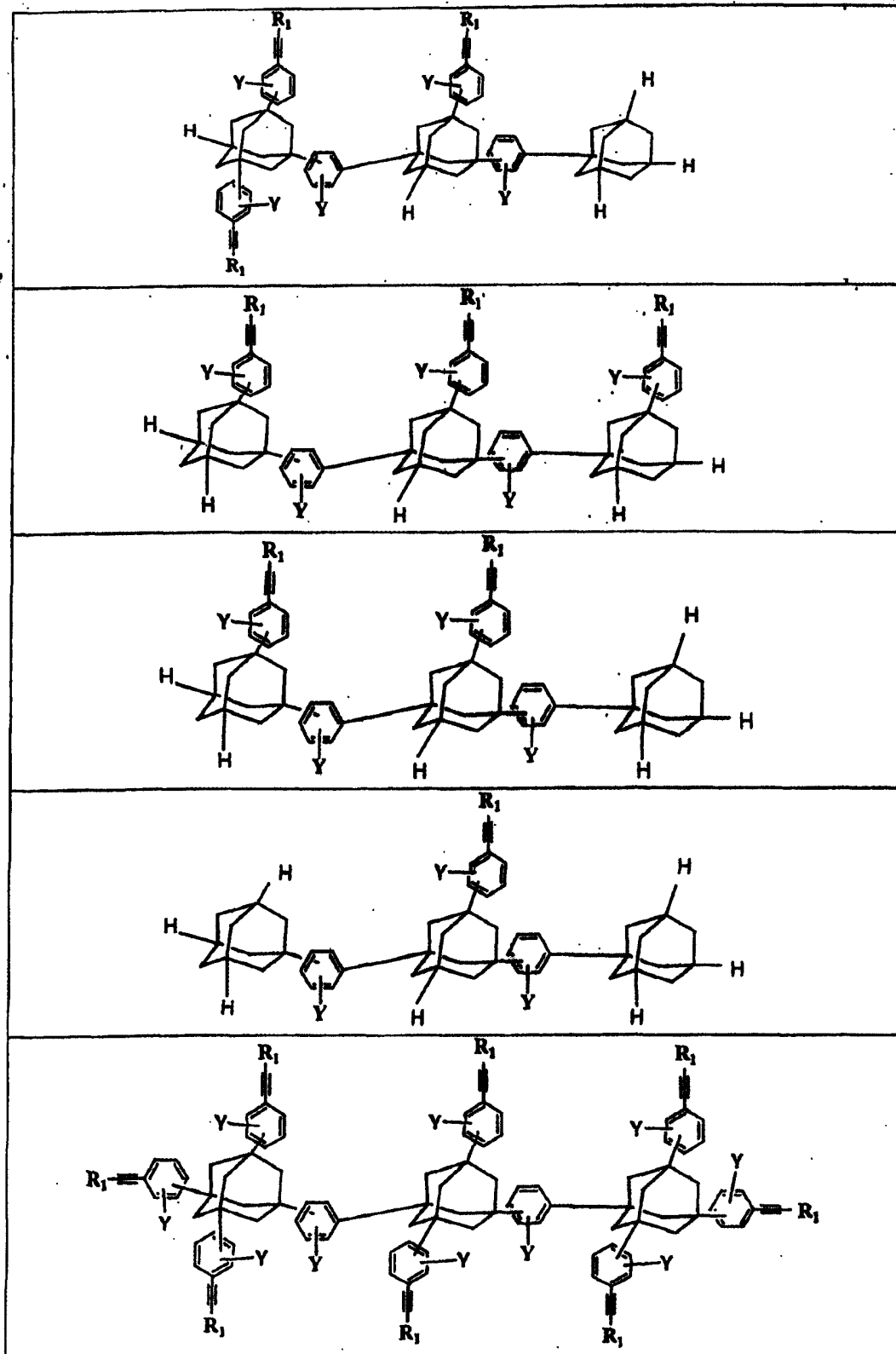
表 4

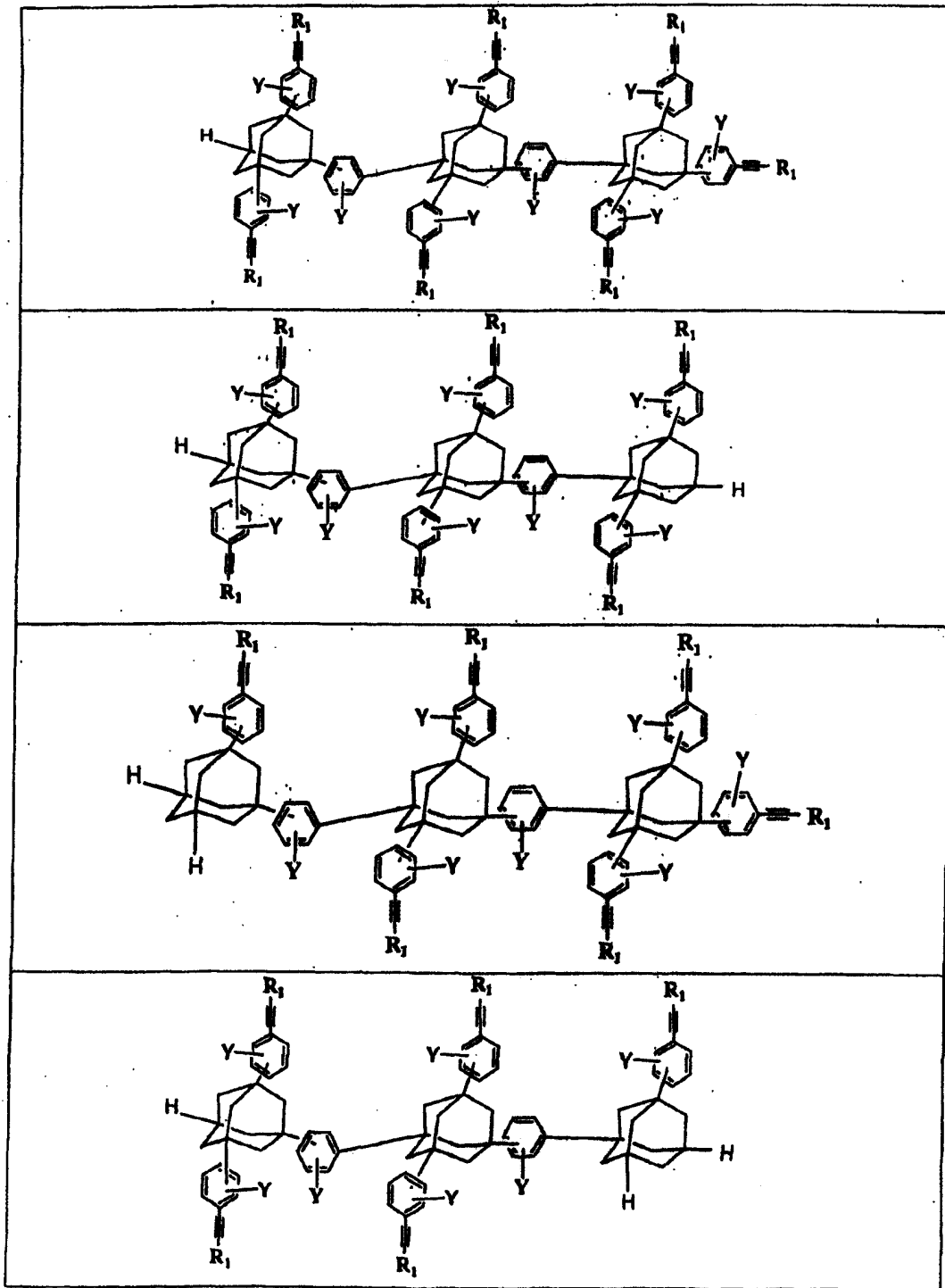


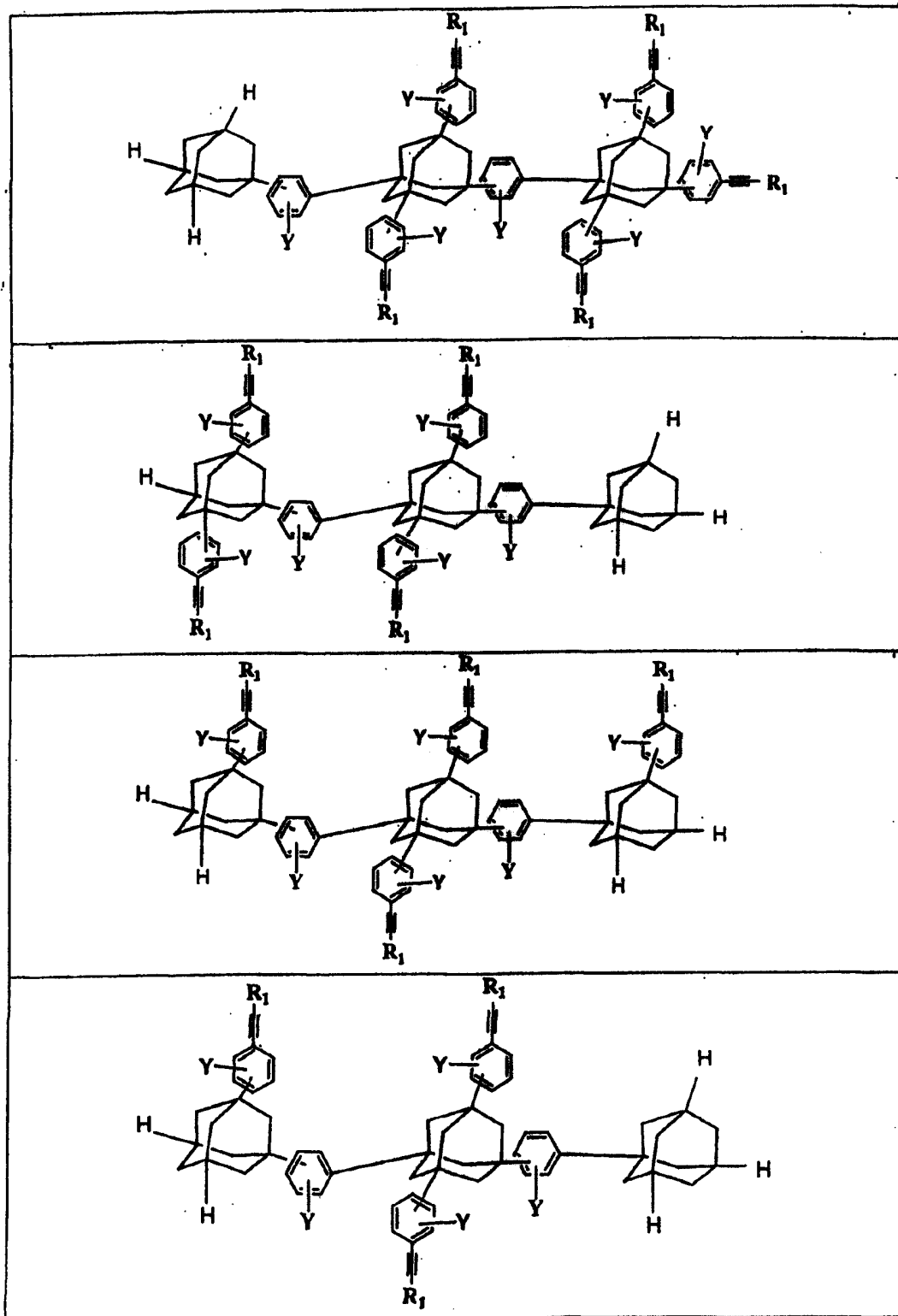


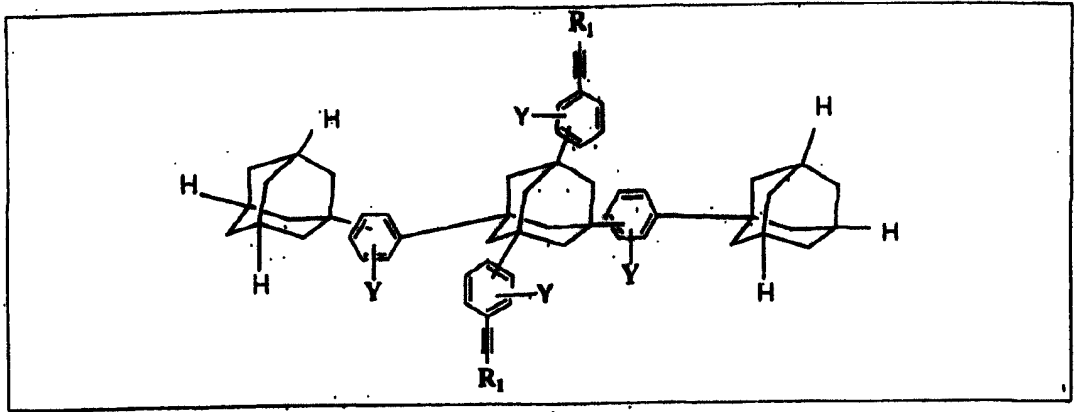




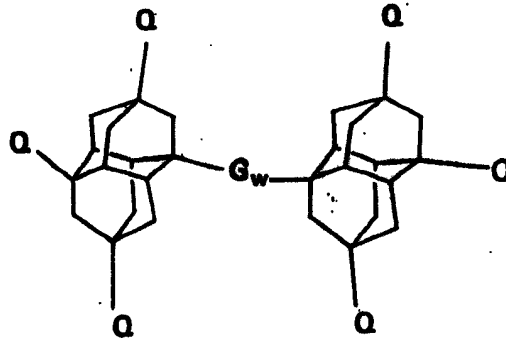








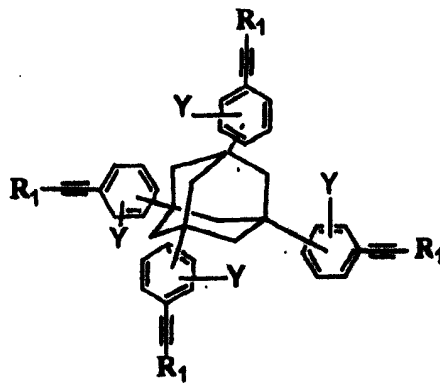
优选本发明组合物包括至少一种上式 VI 的低聚物或聚合物，其中 Q、G_w、h、i、j 和 w 的定义同前。当上式 VI 中 h、i 和 j 全为 0 时，C₁₄ 金刚烷二聚体如下式 IX 所示：



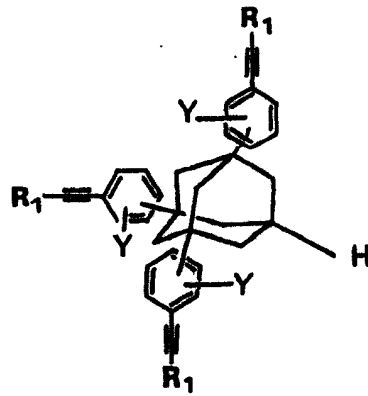
5

其中 Q 和 G_w 的定义同前。

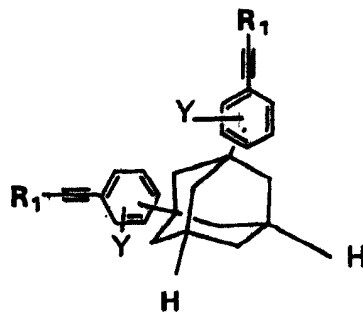
优选热固性组分(a)包括：(1) 式 XA 的 C₁₀ 金刚烷单体



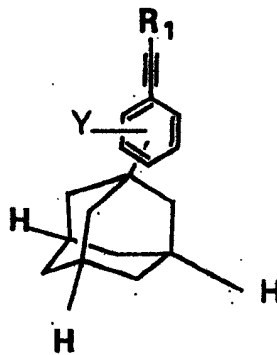
式 XB



式 XC

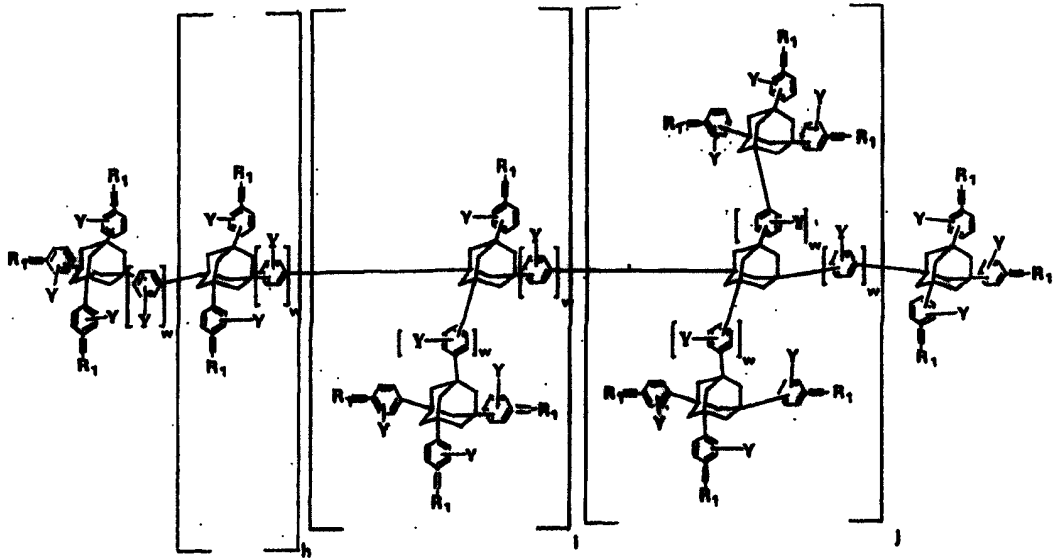


或 XD

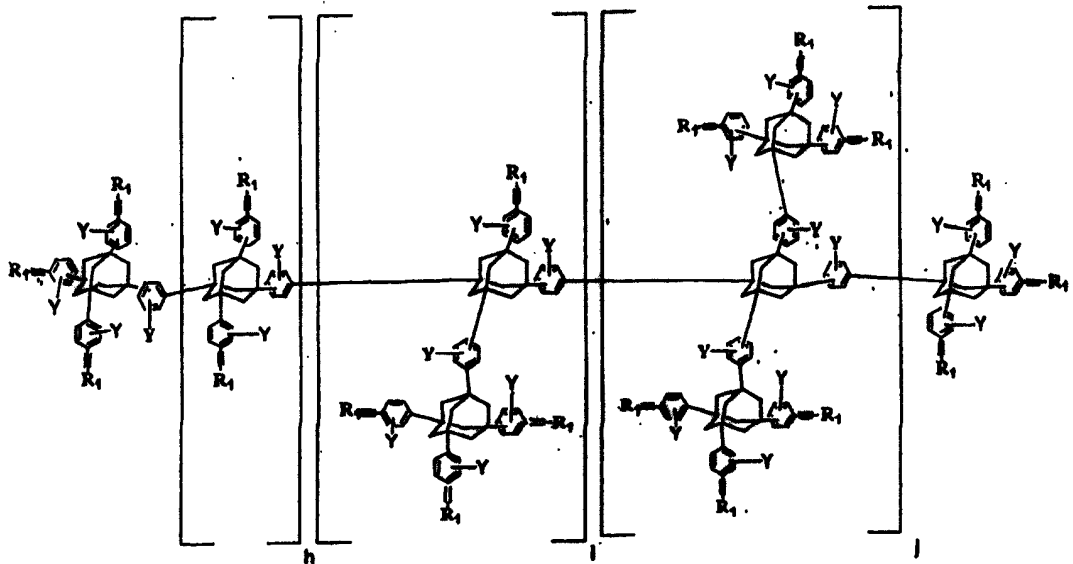


5

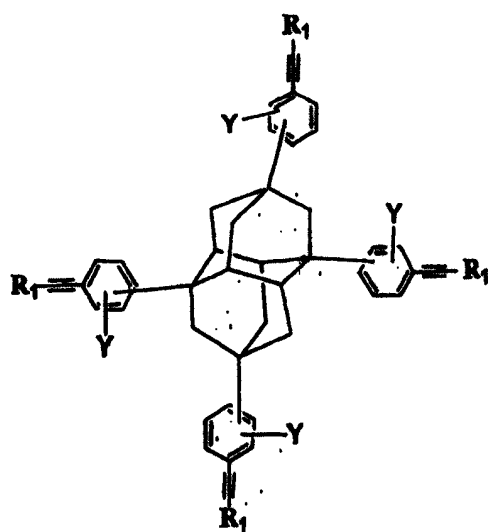
和(2) 至少一种式 XI的 C₁₀ 金刚烷低聚物或聚合物



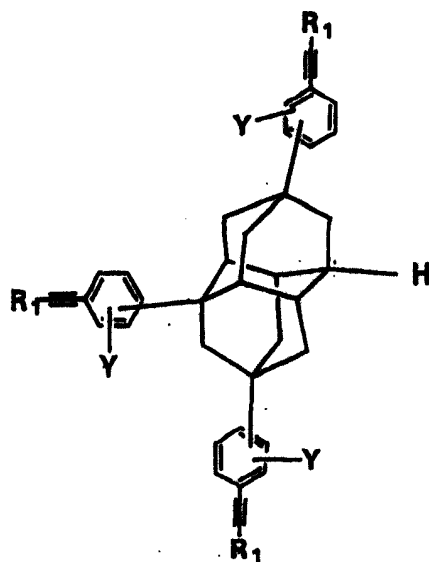
和优选至少一种下式的 C_{10} 金刚烷低聚物或聚合物



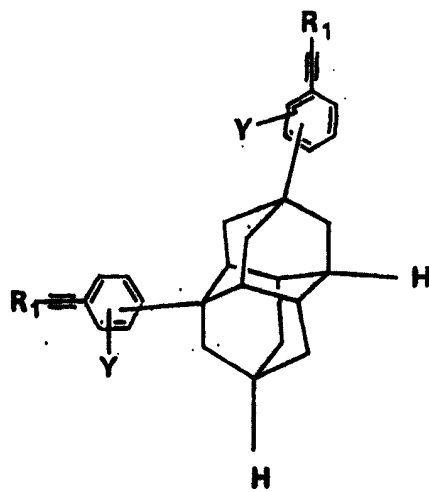
或(1) 至少一种式 XIIA 的 C_{14} 金刚烷单体



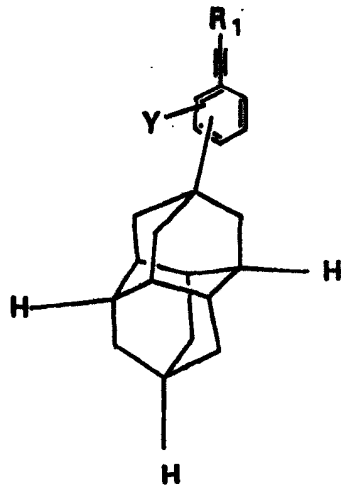
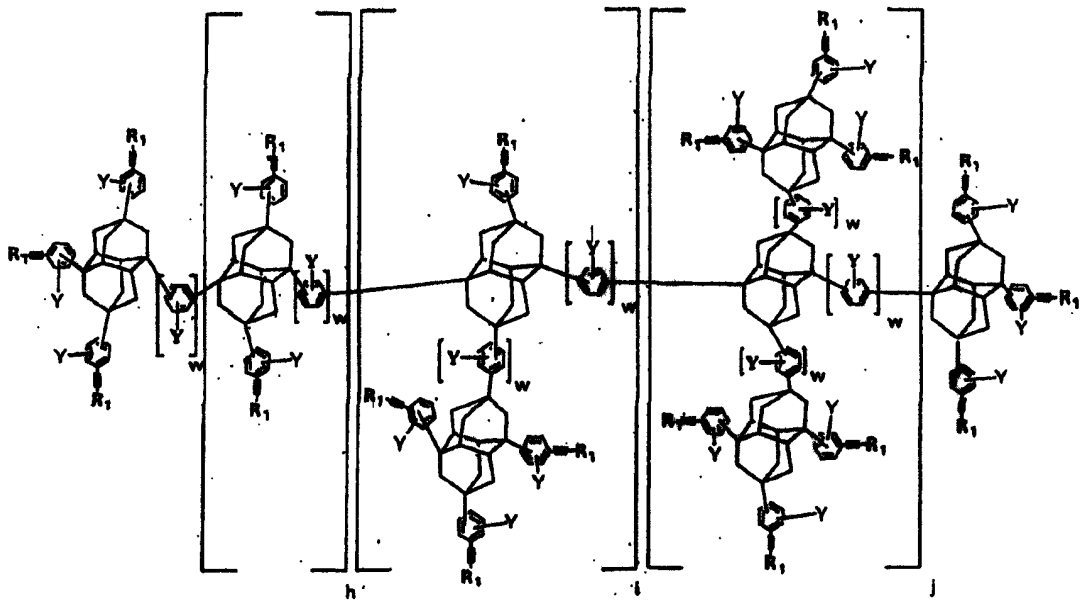
式 XIIB

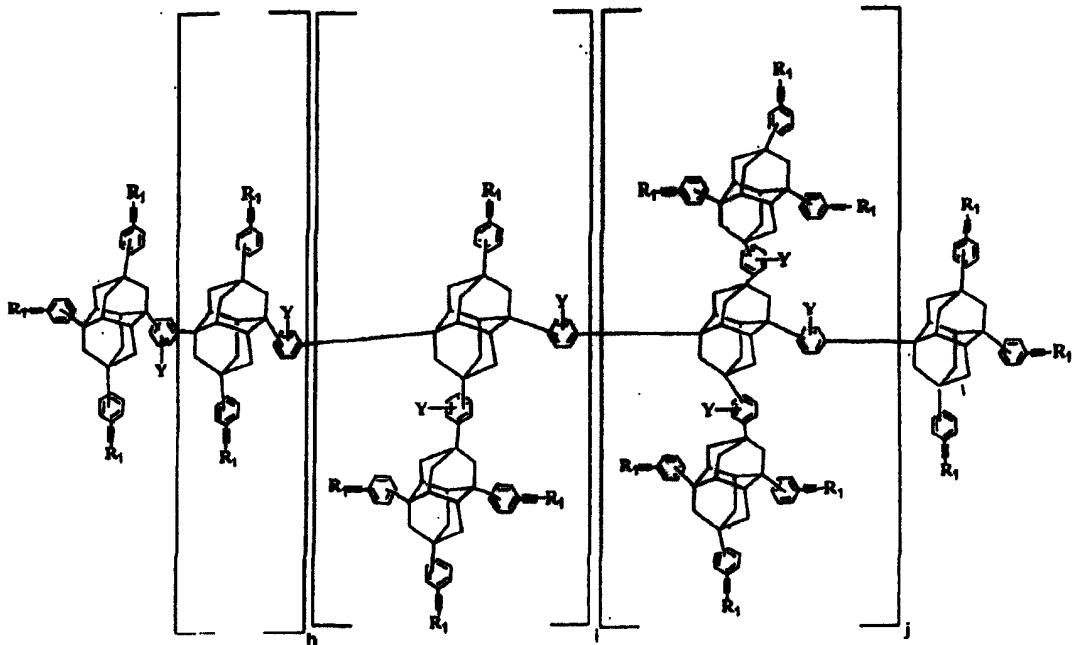


式 XIIC



或式 XIID

和(2) 至少一种式 XIII 的 C_{14} 金刚烷低聚物或聚合物5 和优选至少一种下式的 C_{14} 金刚烷低聚物或聚合物,

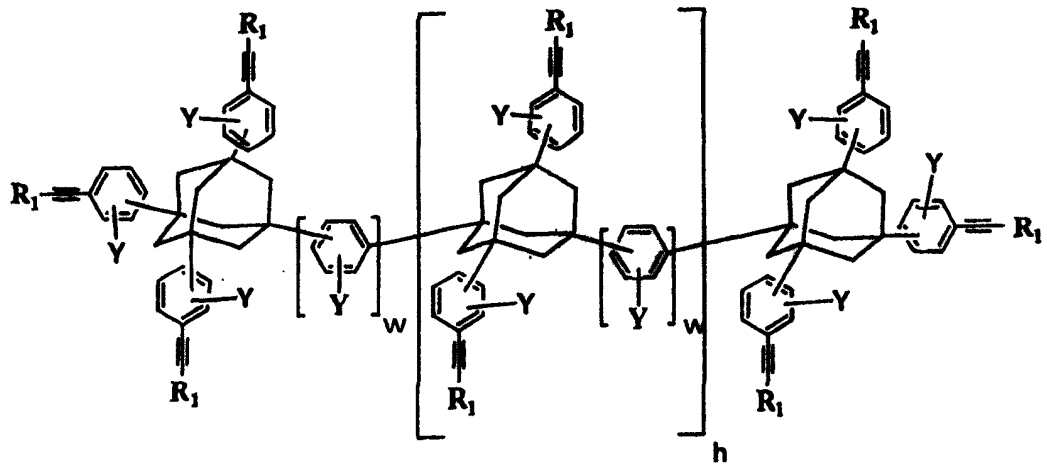


其中 h 为 0-10; i 为 0-10; j 为 0-10; w 为 0 或 1; 在式 XA、XB、XC、XD、XI、XIIA、XIIB、XIIC 和 XIID 中各 R_1 相同或不同并选自氢、卤素、烷基、芳基、取代芳基、芳杂基、芳醚、链烯基、炔基、烷氧基、羟烷基、羟芳基、羟链烯基、羟炔基、羟基或羧基; 在式 XA、XB、XC、XD、XI、XIIA、XIIB、XIIC 和 XIID 中每个 Y 相同或不同并选自氢、烷基、芳基、取代芳基或卤素。

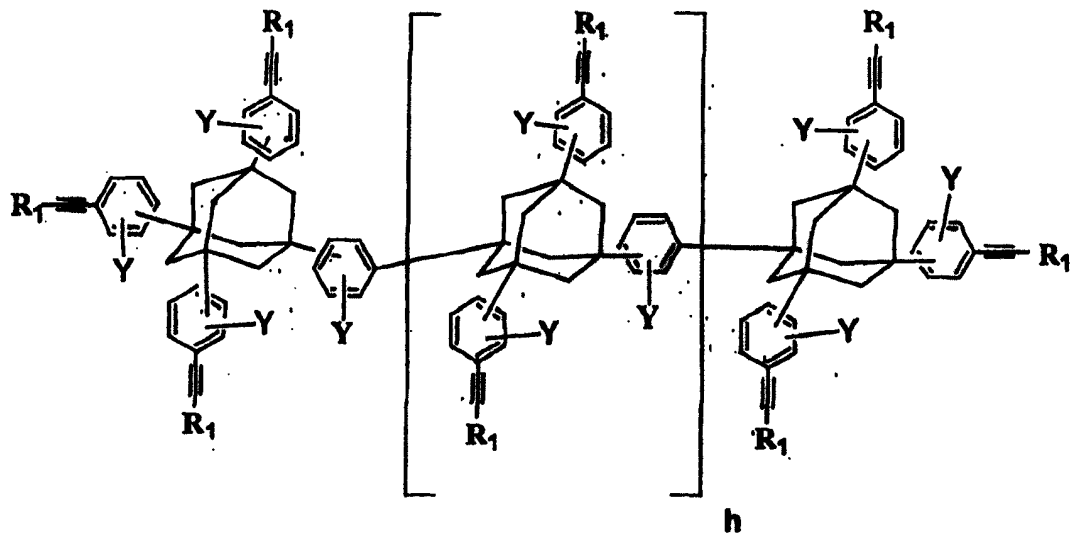
式 II、IV、VI、XI 和 XIII 表示任意或无规则结构, 其中 h 、 i 和 j 中任何一种单元在另一单元前可以或不必要重复多次。因此, 上式 II、IV、VI、XI 和 XIII 的单元顺序是任意或无规则的。

在一个实施方案中, 优选所述热固性组分包括上式 XA、XB、XC 和 XD 的 C_{10} 金刚烷单体和至少一种上式 XI 的 C_{10} 金刚烷低聚物或聚合物, 其中 h 、 i 和 j 的至少一个至少为 1。优选所述热固性组分包括上式 XA、XB、XC 和 XD 的 C_{14} 金刚烷单体和至少一种上式 XIII 的 C_{14} 金刚烷低聚物或聚合物, 其中 h 、 i 和 j 的至少一个至少为 1。

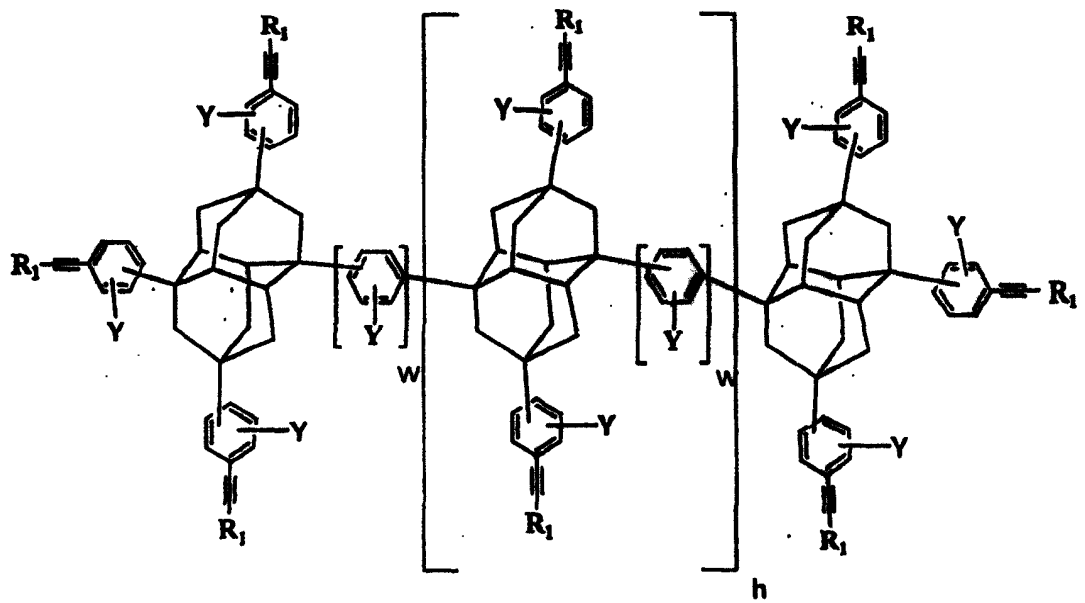
优选热固性组分包括上式 XA、XB、XC 或 XD 的 C_{10} 金刚烷单体和下式 XIV 的 C_{10} 金刚烷低聚物或聚合物, 其中 R_1 、 Y 和 w 的定义如上。



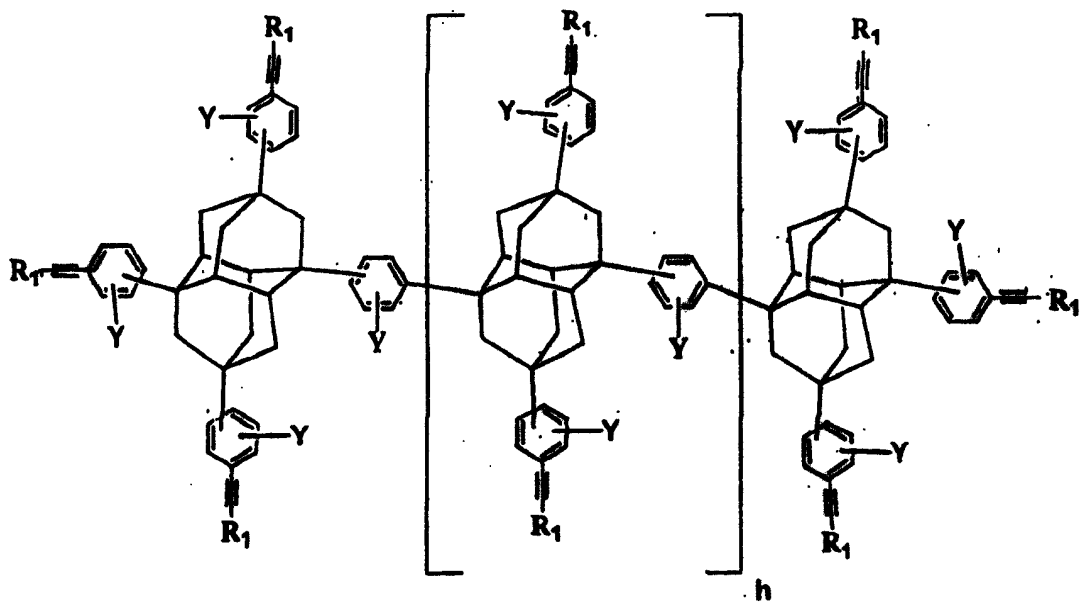
优选 C_{10} 金刚烷低聚物或聚合物结构如下式所示:



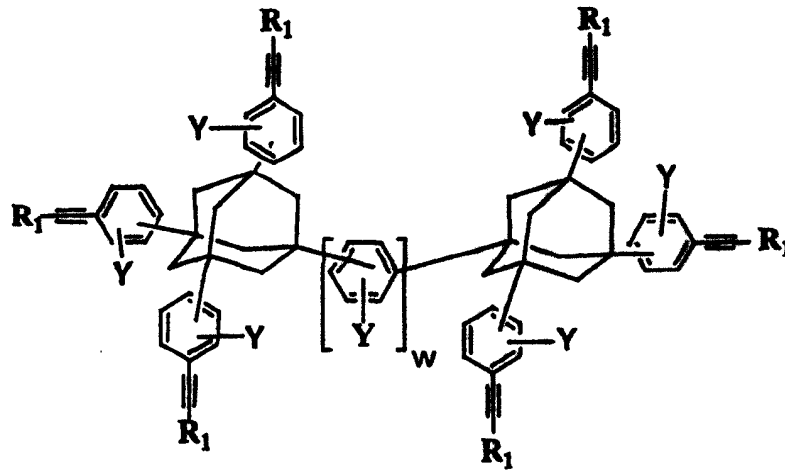
5 优选热固性组分包括上式 XIIA、XIIB、XIIC 或 XIID 的 C_{14} 金刚烷单体和下式 XV 的 C_{14} 金刚烷低聚物或聚合物, 其中 R_1 、Y 和 w 的定义同上。



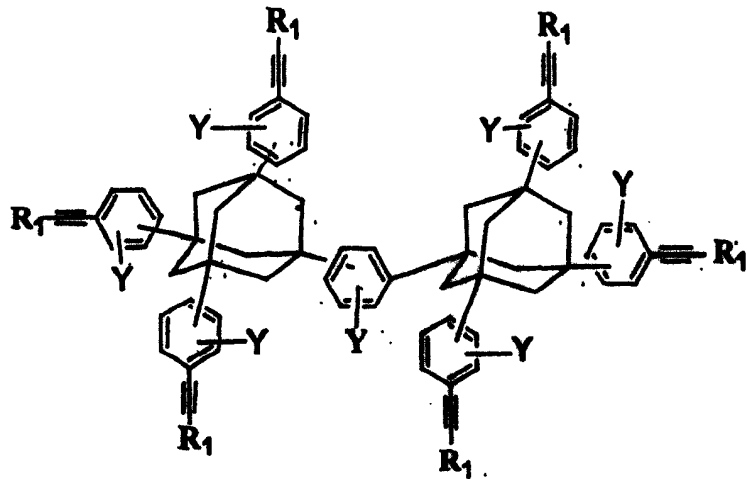
优选 C_{14} 金刚烷低聚物或聚合物结构如下式所示:



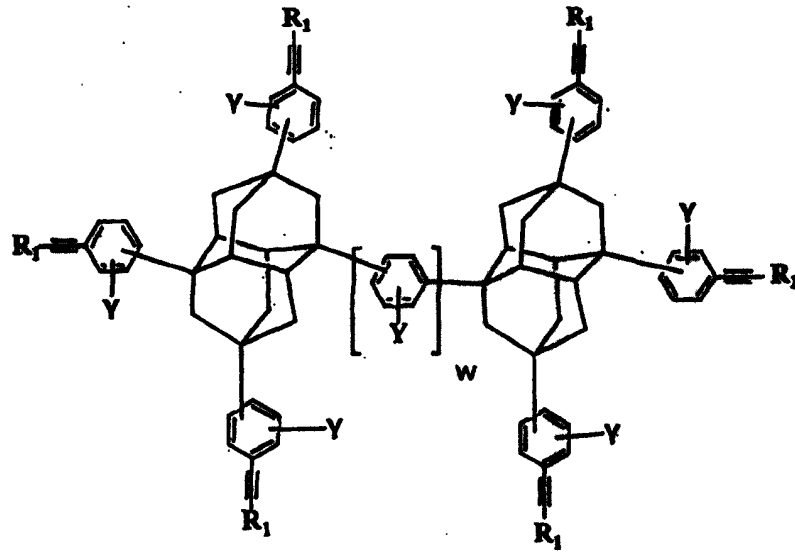
5 优选热固性组分包括上式 XA、XB、XC 或 XD 的 C_{10} 金刚烷单体和下式 XVI 的 C_{10} 金刚烷二聚体, 其中 R_1 、Y 和 w 的定义同上。



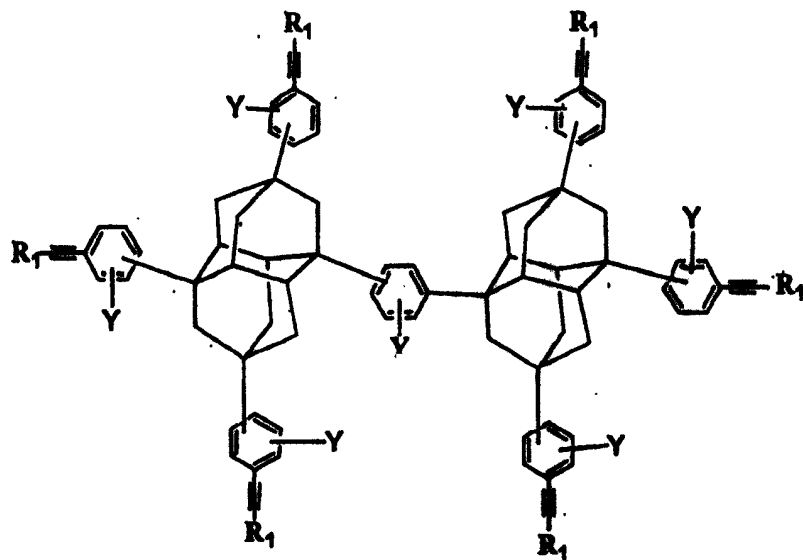
优选 C_{10} 金刚烷二聚体如下式所示:



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

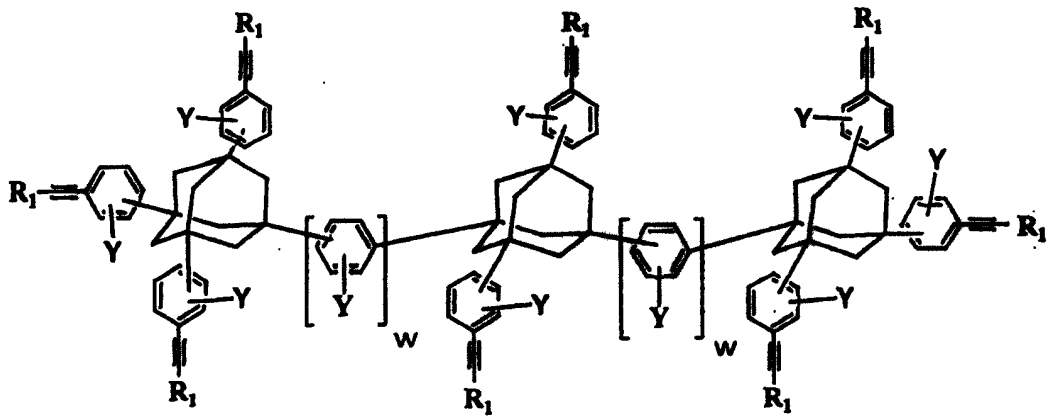


优选 C₁₄ 金刚烷二聚体如下式所示:

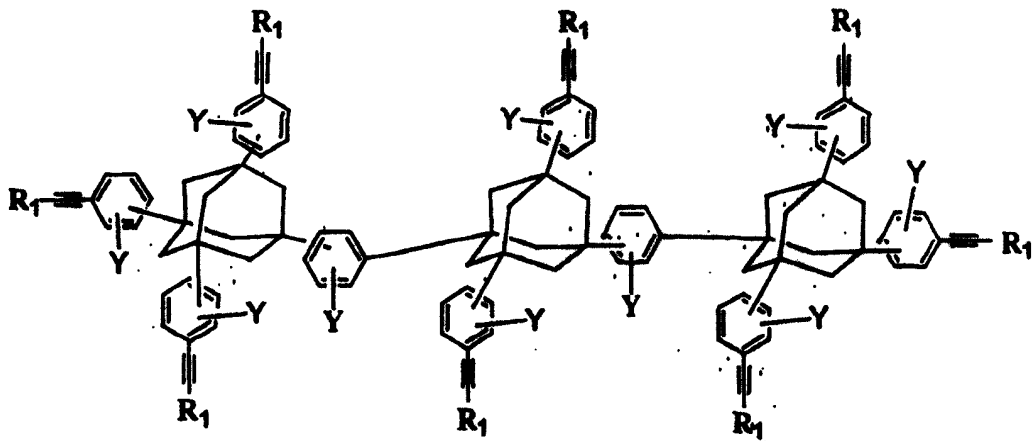


5 应理解上表 2、3 和 4 中例举的取代类型也可出现在四聚体和更高级的低聚物中。

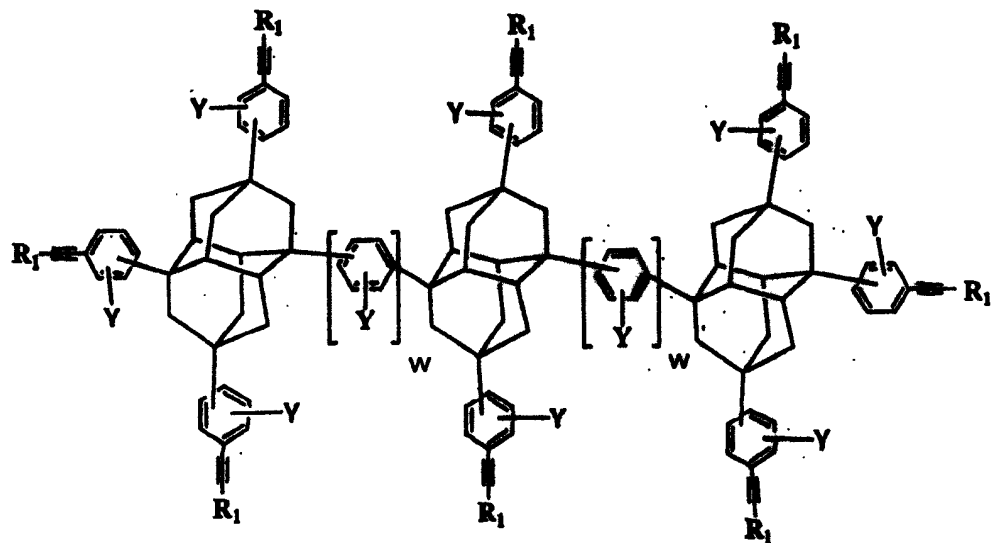
优选热固性组分包括上式 XA、XB、XC 或 XD 的 C₁₀ 金刚烷单体和下式 XVIII 的 C₁₀ 金刚烷三聚体，其中 R₁、Y 和 w 的定义同上。



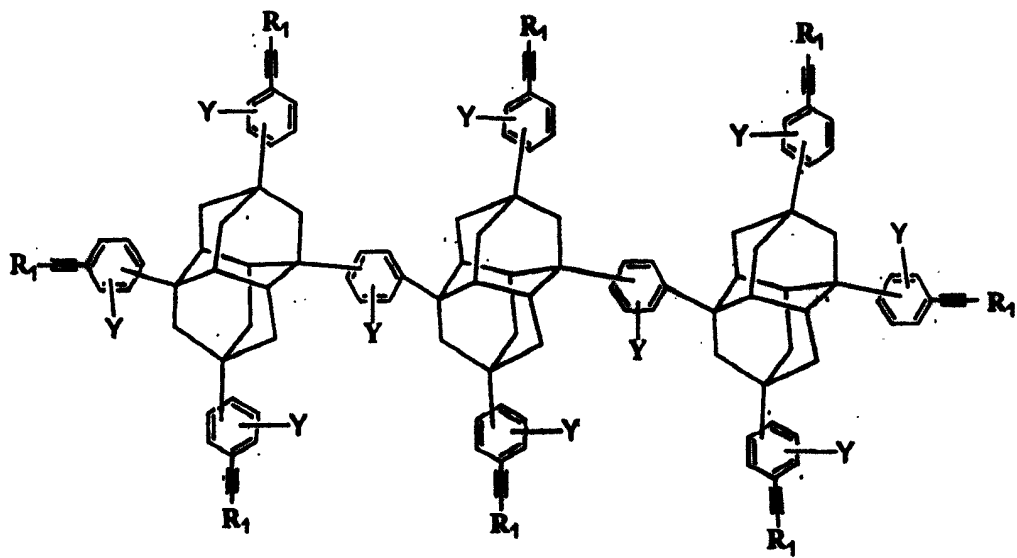
优选 C₁₀ 金刚烷三聚体如下式所示:



5 优选热固性组分包括上式 X_{IIA}、X_{IIIB}、X_{IIIC} 或 X_{IIID} 的 C₁₄ 金刚烷单体和下式 XIX 的 C₁₄ 金刚烷三聚体, 其中 R₁、Y 和 w 的定义同上。



优选 C₁₄ 金刚烷三聚体如下式所示:



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

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

15 的热固性组分包括式 XA 的四取代的 C_{10} 金刚烷单体或式 XIIA 的四取代的 C_{14} 金刚烷单体。优选的单体是式 XA 的 C_{10} 金刚烷单体。 C_{10} 金刚烷骨架在 1、3、5 和 7 位都有芳基取代。式 XI 的化合物是式 XA 的 C_{10} 金刚烷单体通过未取代和/或取代芳基单元连接而成的低聚物或聚合物。式 XIII 的化合物是式 XIIA 的 C_{14} 金刚烷单体通过未取代和/

20 或取代芳基单元连接而成的低聚物或聚合物。一般情况下，h、i 和 j

是 0-10, 优选 0-5, 更优选 0-2 的所有数字。因此, 最简单的 C_{10} 金刚烷低聚物为如上式 XVI 所示的二聚体(式 XI 中 h 为 0、 i 为 0 和 j 为 0), 其中两个 C_{10} 金刚烷骨架通过未取代或取代芳基单元连接。最简单的 C_{14} 金刚烷低聚物为如上式 XVII 所示的二聚体(式 XIII 中 h 为 0、 i 为 0 和 j 为 0), 其中两个 C_{14} 金刚烷骨架通过未取代或取代芳基单元连接。

在另一个实施方案中, 优选本发明的热固性组分包括上式 XI 的至少一种 C_{10} 金刚烷低聚物或聚合物, 其中 h 为 0-10、 i 为 0-10 和 j 为 0-10。优选本发明的热固性组分包括至少一种上式 XIII 的 C_{14} 金刚烷低聚物或聚合物, 其中 h 为 0-10、 i 为 0-10 和 j 为 0-10。

优选本发明的热固性组分包括至少一种上式 XI 的 C_{10} 金刚烷低聚物或聚合物, 其中 h 为 0 或 1、 i 为 0 和 j 为 0。该 C_{10} 金刚烷结构如上式 XIV 所示。

优选本发明的热固性组分包括至少一种上式 XIII 的 C_{14} 金刚烷低聚物或聚合物, 其中 h 为 0 或 1、 i 为 0 和 j 为 0。该 C_{14} 金刚烷结构如上式 XV 所示。

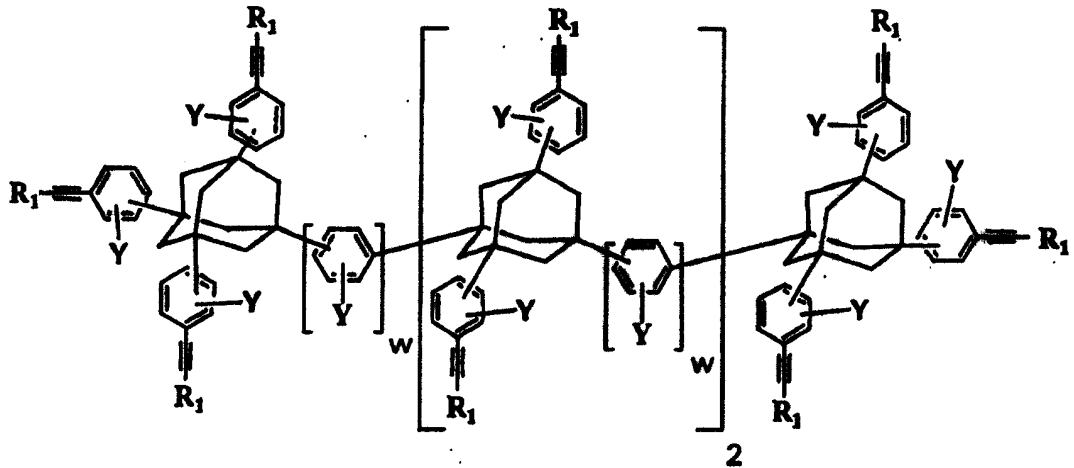
优选本发明的热固性组分包括至少一种上式 XI 的 C_{10} 金刚烷低聚物或聚合物, 其中 h 为 0、 i 为 0 和 j 为 0。该 C_{10} 金刚烷二聚体如上式 XVI 所示。

优选所述热固性组分包括至少一种上式 XIII 的 C_{14} 金刚烷低聚物或聚合物, 其中 h 为 0、 i 为 0 和 j 为 0。该 C_{14} 金刚烷二聚体如上式 XVII 所示。

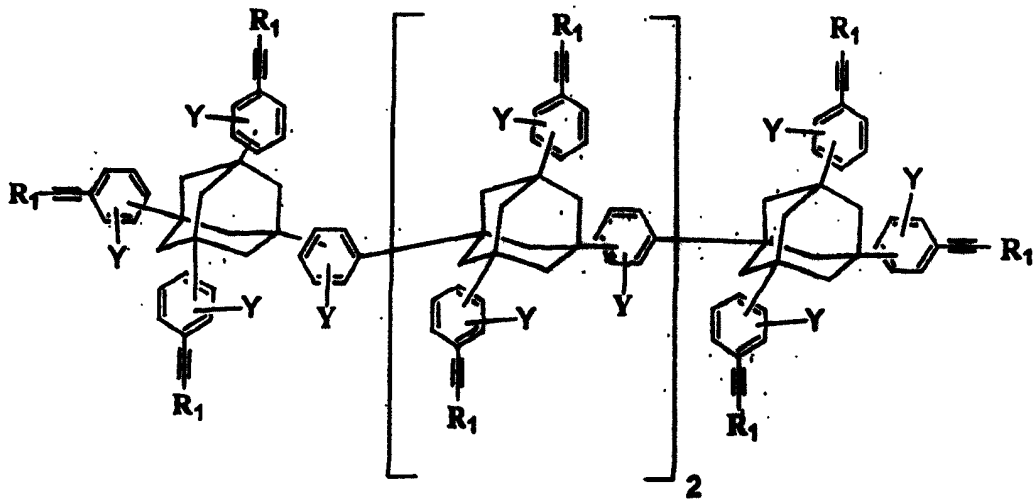
优选所述热固性组分包括至少一种上式 XA、XB、XC 或 XD 的 C_{10} 金刚烷低聚物或聚合物, 其中 h 为 1、 i 为 0 和 j 为 0。该 C_{10} 金刚烷三聚体如上式 XVIII 所示。

优选所述热固性组分(a)包括至少一种上式 XIII 的 C_{14} 金刚烷低聚物或聚合物, 其中 h 为 1、 i 为 0 和 j 为 0。该 C_{14} 金刚烷三聚体如上式 XIX 所示。

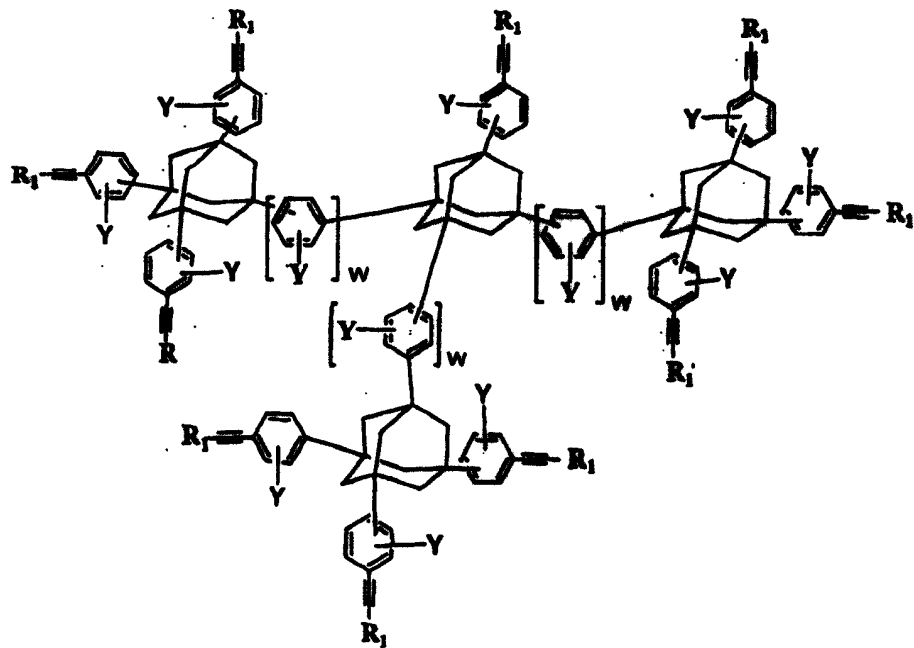
优选所述热固性组分包括至少一种上式 XI 的 C_{10} 金刚烷低聚物或聚合物的混合物，其中 h 为 2、 i 为 0 和 j 为 0 (线形低聚物或聚合物) 和 h 为 0、 i 为 1 和 j 为 0 (支化低聚物或聚合物)。因此，所述组合物包括如下式 XX 所示的线形 C_{10} 金刚烷四聚体的混合物，其中 R_1 、 Y 和 w 定义同上。



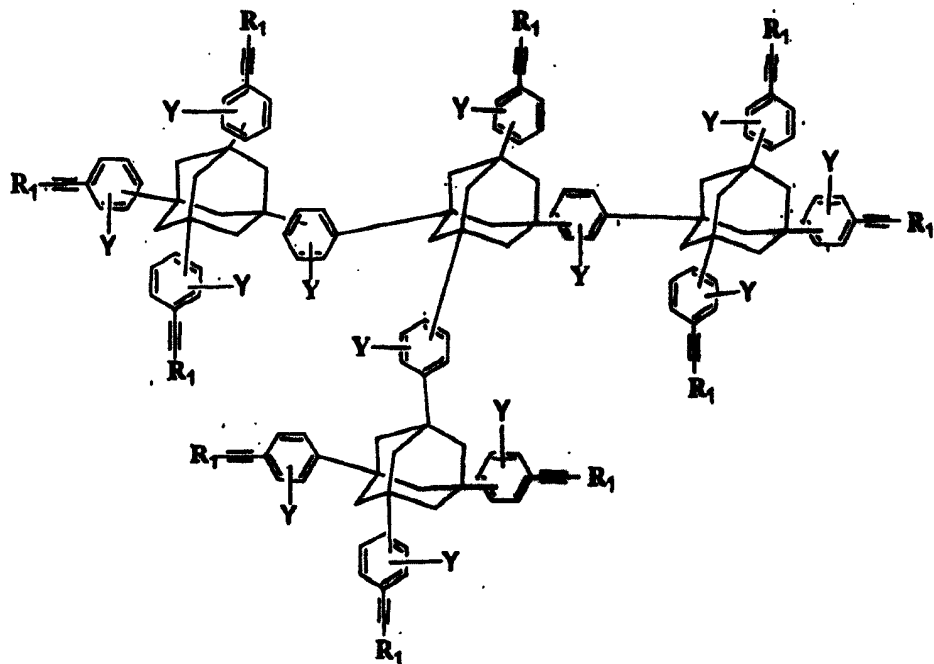
优选线形 C_{10} 金刚烷四聚体为如下式所示的四聚体：



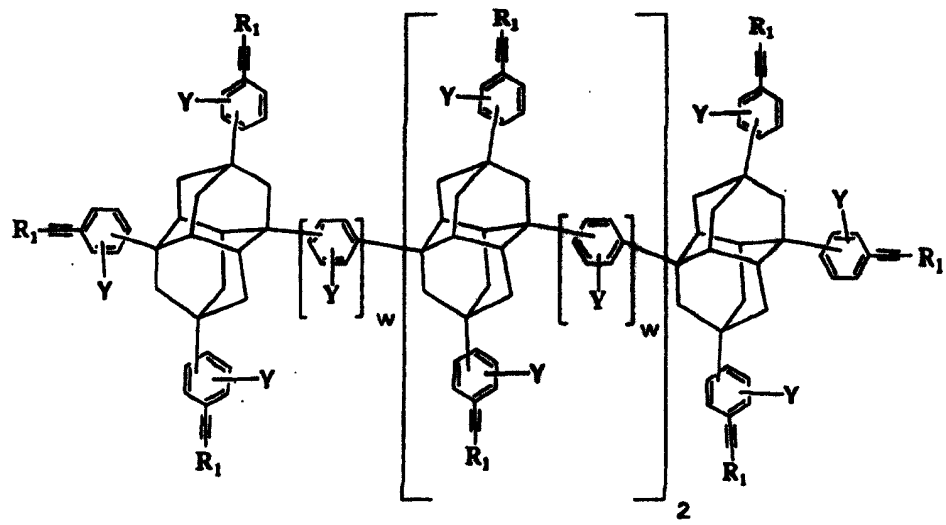
和如下式 XXI 所示的 C_{10} 金刚烷支化四聚体：



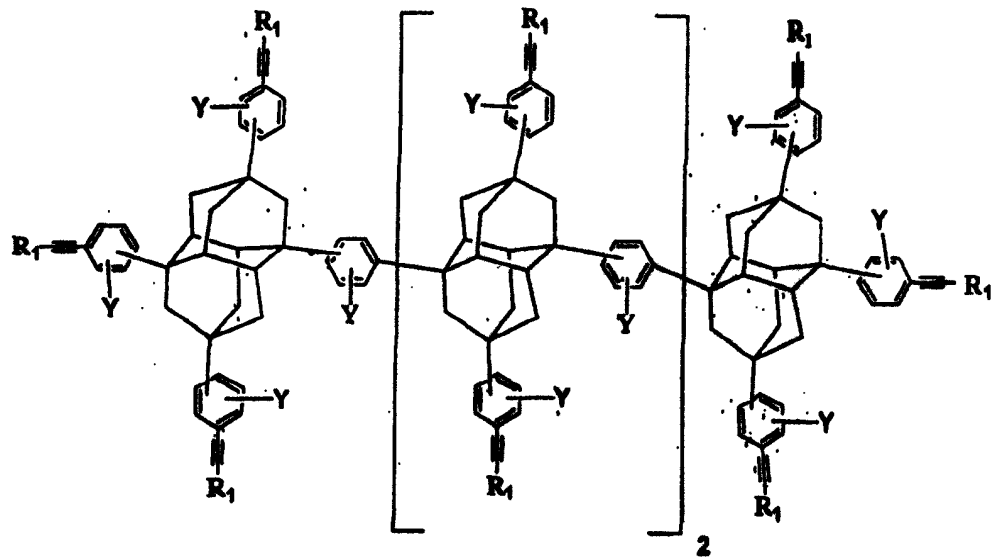
优选的支化 C_{10} 金刚烷四聚体如下式所示:



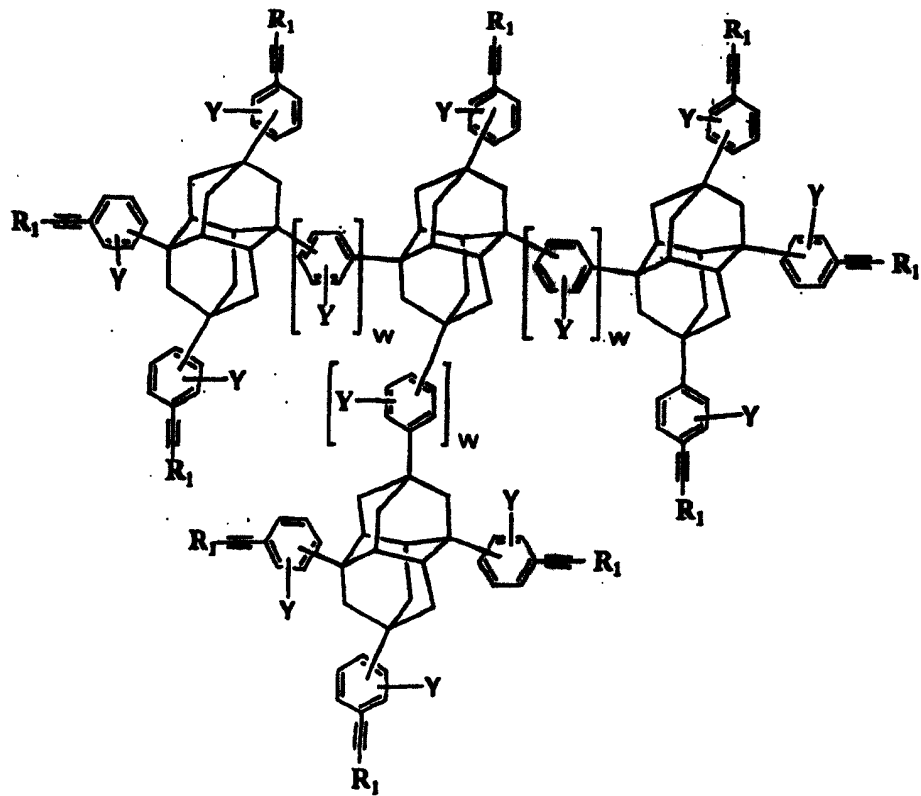
5 优选所述热固性组分包括至少一种上式 XIII 的 C_{14} 金刚烷低聚物或聚合物, 其中 h 为 2、 i 为 0 和 j 为 0 (线形低聚物或聚合物) 和 h 为 0、 i 为 1 和 j 为 0 (支化低聚物或聚合物)。因此, 本发明组合物包括如下式 XXII 所示的 C_{14} 金刚烷线形四聚体, 其中 R_1 、 Y 和 w 的定义同上。



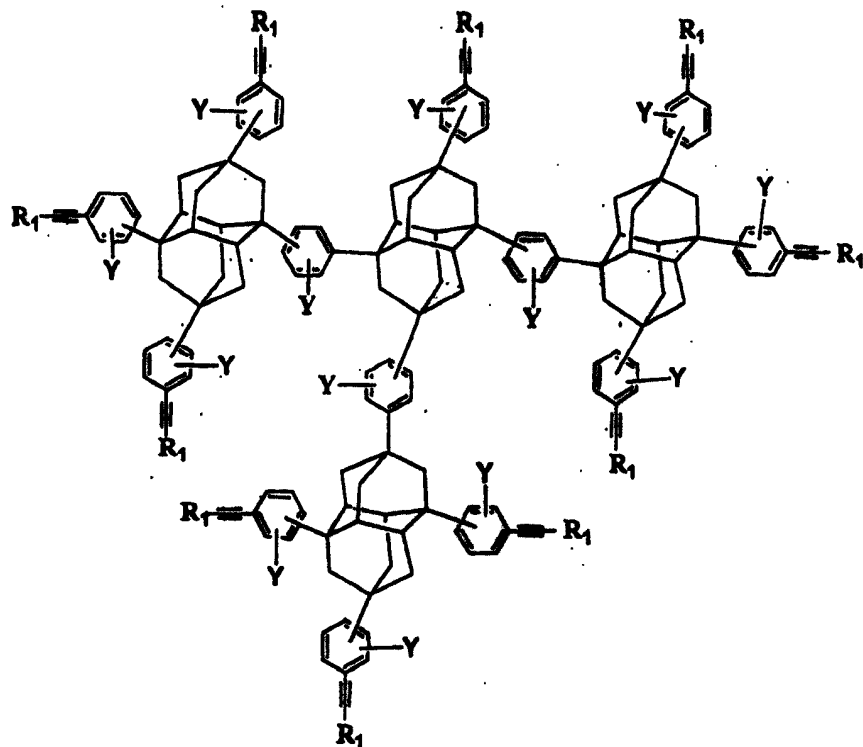
优选的线形 C₁₄ 金刚烷四聚体为如下式所示的四聚体:



和如下式 XXIII 所示的 C₁₄ 金刚烷支化四聚体:



和如下式所示的优选支化 C_{14} 金刚烷四聚体:



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

聚体和上式 XIX 的 C_{14} 金刚烷三聚体。

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

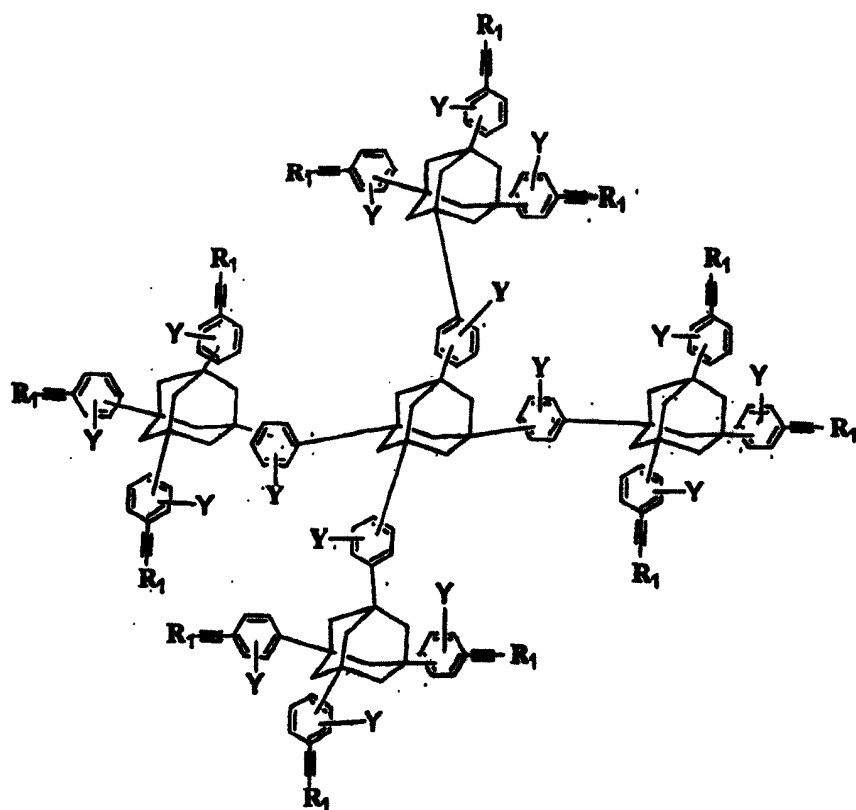
在上述两实施方案中，对于上式 I 和 II 而言，优选 Q 基团包括芳基和被链烯基和炔基取代的芳基，更优选 Q 基团包括(苯乙炔基)苯基、双(苯乙炔基)苯基、苯乙炔基(苯乙炔基)苯基和(苯乙炔基)苯基
10 苯基部分。优选 G_w 的芳基包括苯基、联苯基和三联苯基。更优选的 G_w 基团是苯基。

在上式 XA、XB、XC、XD、XI、XIIA、XIIB、XIIC、XIID、XIII、XIV、XV、XVI、XVII、XVIII、XIX、XX、XXI、XXII 和 XXIII
15 中，连接在 $R_1 \equiv C$ -型 C_{10} 金刚烷环或 C_{14} 金刚烷环的苯环上的乙炔取代基中的每个 R_1 基相同或不同。 R_1 选自氢、卤素、烷基、芳基、取代芳基、杂芳基、芳醚、链烯基、炔基、烷氧基、羟烷基、羟基芳基、羟链烯基、羟炔基、羟基或羧基。每个 R_1 可为非支化或支化和无取代或取代，所述取代基可为非支化或支化。优选包含约 2-10 个
20 碳原子的烷基、链烯基、炔基、烷氧基、羟烷基、羟链烯基和羟炔基和包含约 6-18 个碳原子的芳基、芳醚和羟芳基。如果 R_1 表示芳基，则优选 R_1 是苯基。优选连接在苯环上的至少两个 $R_1C \equiv C$ 基团是两种不同的异构体。至少两种不同的异构体的实例包括间位、对位和邻位异构体。优选至少两种不同的异构体是间位和对位异构体。优选的单体 1,3,5,7-四[3'/4'-(苯乙炔基)苯基] C_{10} 金刚烷(图 1D 所示)具有
25 5 种异构体形式：(1)对位-，对位-，对位-，对位-；(2)对位-，对位-，对位-，间位-；(3)对位-，对位-，间位-，间位-；(4)对位-，间位-，间位-，间位-；和(5)间位-，间位-，间位-，间位-。

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

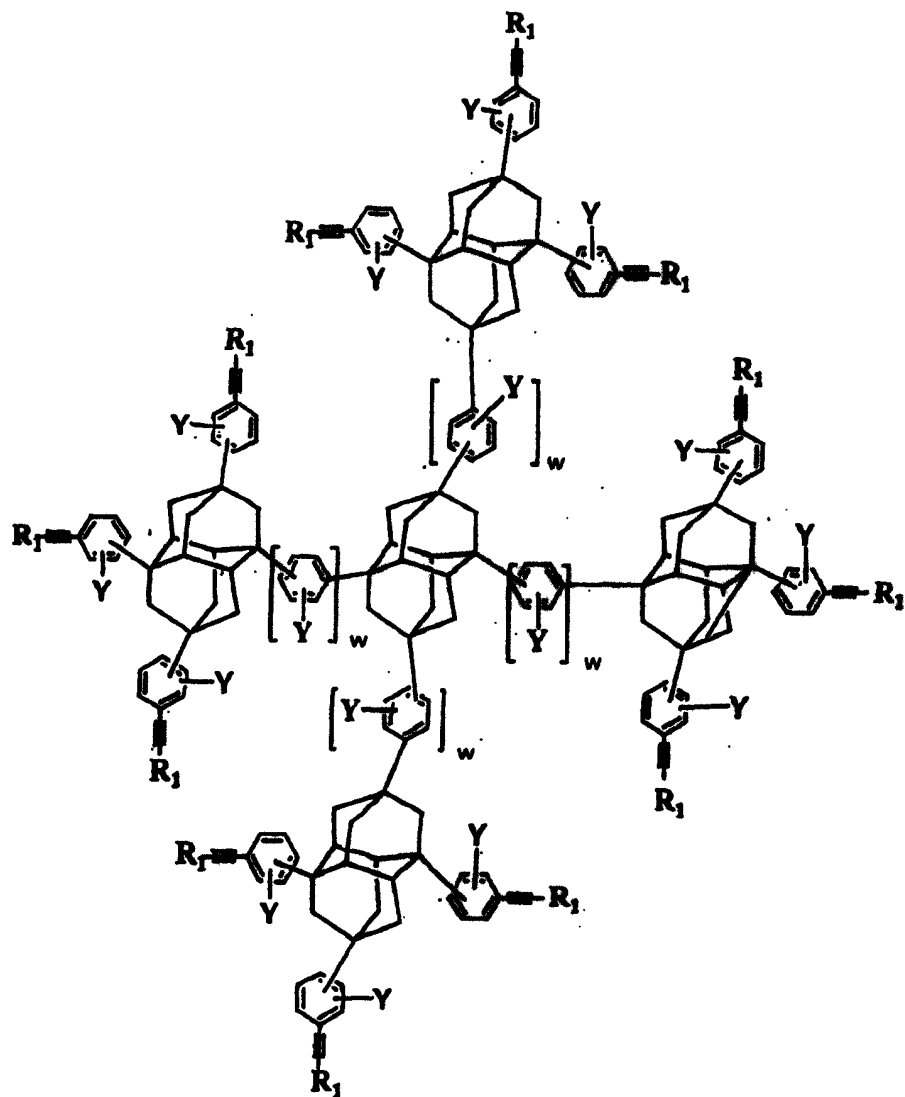
- XIII、XIV、XV、XVI、XVII、XVIII、XIX、XX、XI、XXII 和 XXIII 的苯环上的每个 Y 相同或不同并选自氢、烷基、芳基、取代芳基或卤素。当 Y 是芳基时，芳基的实例包括苯基或联苯基。Y 优选选自氢、苯基和联苯基，更优选为氢。优选在 C₁₀ 金刚烷或 C₁₄ 金刚烷的两个桥头碳原子间的至少一个苯基存在至少两种不同的异构体。至少两种不同的异构体的实例包括间位-、对位-和邻位-异构体。优选至少两种异构体是间位-和对位-异构体。最优选的二聚体 1, 3/4-双 {1',3',5'-三[3''/4''-(苯乙炔基)苯基]C₁₀ 金刚烷-7'-基} 苯(图 1F 所示)具有如下 14 种异构体。优选位于 C₁₀ 金刚烷的两个桥头碳原子间的苯基以间位-和对位-异构体形式存在。对于前面两种异构体的每一种，苯基上的 R₁C≡C 基团存在如下 7 种异构体：(1) 对位-，对位-，对位-，对位-，对位-，对位-；(2)对位-，对位-，对位-，对位-，对位-，间位-；(3) 对位-，对位-，对位-，对位-，间位-，间位-；(4) 对位-，对位-，对位-，间位-，间位-，间位-；(5) 对位-，对位-，间位-，间位-，间位-，间位-；(6)对位-，间位-，间位-，间位-，间位-，间位-；和(7) 间位-，间位-，间位-，间位-，间位-，间位-。

除上式 XXI 的支化 C₁₀ 金刚烷结构以外，应理解当 h 为 0、i 为 0 和 j 为 1 时，上述式 XI 表示进一步支化为如下式 XXIV 所示的支链结构，其中 R₁、Y 和 w 如上定义。应理解支化可超出式 XXIV 的结构，因为式 XXIV 结构的支链 C₁₀ 金刚烷单元也可进一步支化。

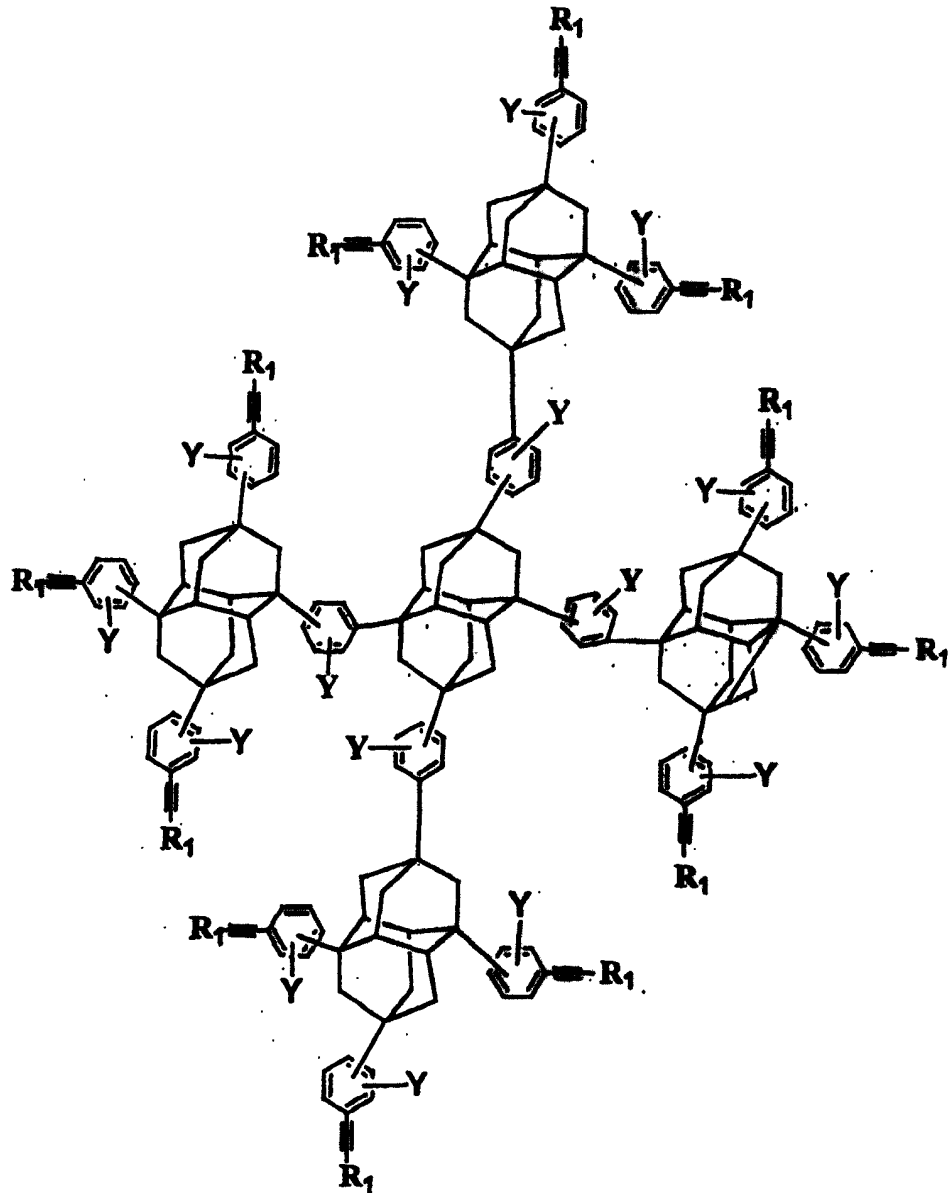


除上式 XXIII 的支化 C_{14} 金刚烷结构以外，应理解当 h 为 0、 i 为 0 和 j 为 1 时，上式 XIII 表示进一步支化为如下式 XXV 所示的支链结构，其中 R_1 、 Y 和 w 如下定义。应理解支化可超出式 XXV 的结构，因为式 XXV 结构的支链 C_{14} 金刚烷单元也可进一步支化。

5



优选支化 C₁₄ 金刚烷如下式所示:



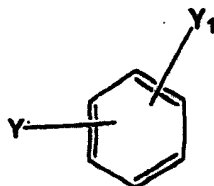
在热固性组分中，单体和低聚物或聚合物含量通过下述分析试验方法部分中的凝胶渗透色谱法技术测定。本发明组合物包括： C_{10} 金刚烷或 C_{14} 金刚烷单体，其量约为 30 至 70 面积%，更优选约 40-60 面积%并最优选约 45 至 55 面积%；和低聚物或聚合物，其量约为 70-30 面积%，更优选约 60-40 面积%，并最优选约 55-45 面积%。最优选
 5 本发明组合物包括：单体(1)，其量约为 50 面积%；和低聚物或聚合物(2)，其量约为 50 面积%。

一般情况下， C_{10} 金刚烷或 C_{14} 金刚烷单体(1)与低聚物或聚合物(2) 10 的量的比值可通过恰当的方式确定，如在制备本发明的组合物时通

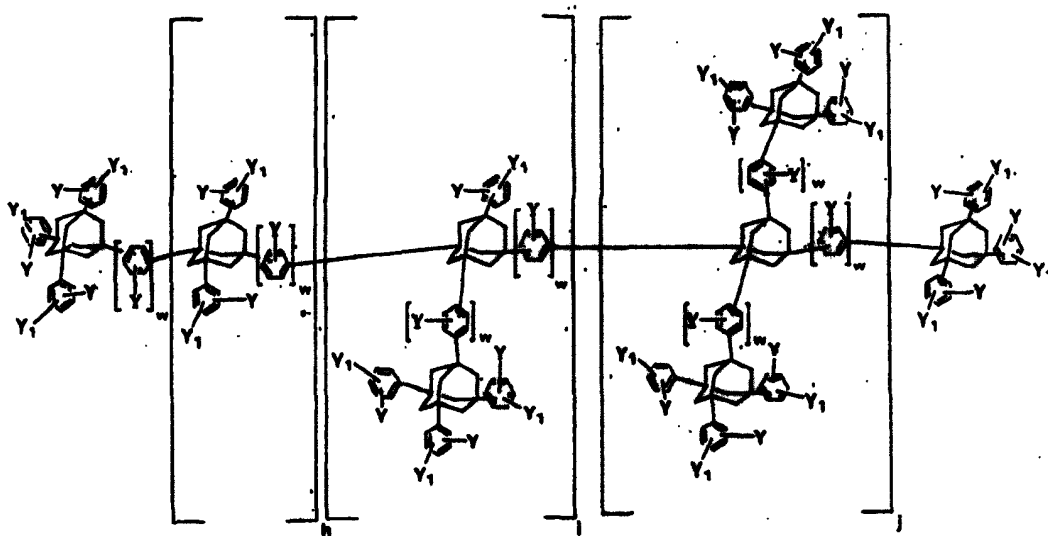
过改变起始组分的摩尔比确定，通过调节反应条件确定，以及在沉淀/分离步骤通过改变非溶剂与溶剂的比例确定。

优选制备热固性组分(a)的方法包括下述步骤。

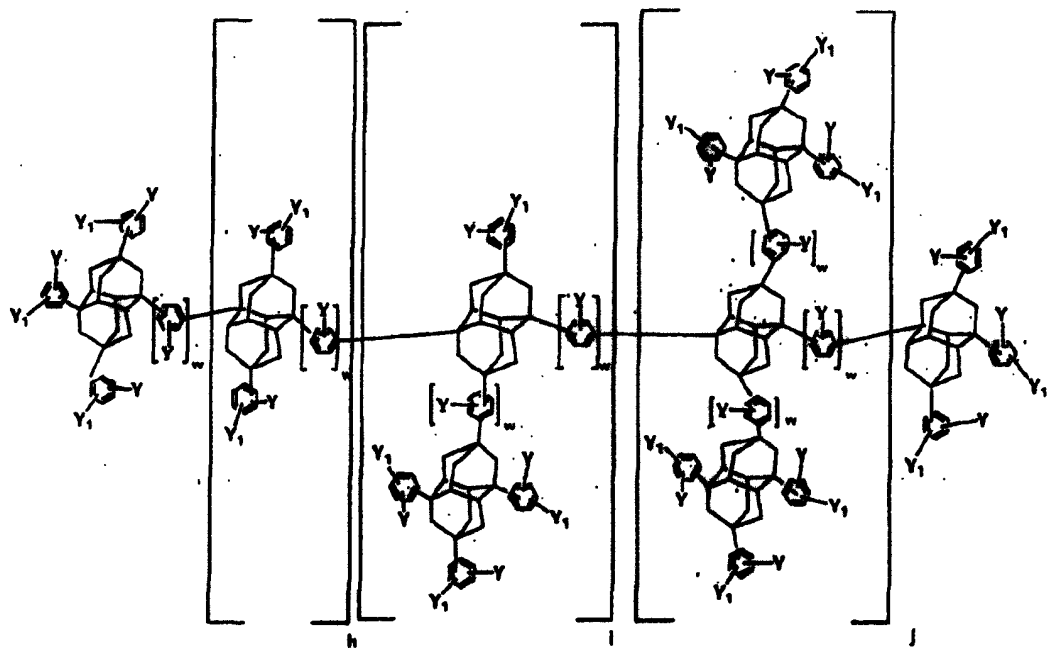
5 在步骤(A)中， C_{10} 金刚烷或 C_{14} 金刚烷与式 XXVI 的卤代苯化合物反应生成混合物：



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



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



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

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

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

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

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

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

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

优选 Friedel-Crafts 反应通过将 C_{10} 金刚烷或 C_{14} 金刚烷、卤代苯化合物(如溴苯)和 Lewis 酸催化剂(如氯化铝)混合并在 30°C - 50°C ，优选 35°C - 45°C ，尤其是 40°C 下加热进行。温度低于 30°C 时，反应不能完成，例如将产生更高比例的三取代的 C_{10} 金刚烷形式。可理解，
15 原则上可使用较上述温度更高的温度(如 60°C)，但这将导致进行不需要的反应，使步骤(A)的反应混合物中非卤化的芳族原料(如苯)的比例更高。然后将催化剂系统的第二组分如叔丁基溴加至上述反应溶液中，通常加入持续时间为 5-10 小时，优选 6-7 小时，并在加入结束后，在上述指定的温度范围下将反应混合物充分混匀，通常进一步混合 5-10 小时，优选 7 小时。
20

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

C₁₀ 金刚烷或 C₁₄ 金刚烷: 卤代苯化合物: 第二种催化剂组分的摩尔比为 1:(5-15):(2-10), 甚至更优选 1:(8-12):(4-8)。

5 在具有式 XXVII 和式 XXVIII 的化合物中, 卤取代基 Y₁ 的位置不受限定。优选混合物包括间位-和对位-异构体, 这样与所有均为对位-异构体不同, 可具有提高的溶解性和优良的膜特性。在步骤(A)的反应混合物中, 除单体和低聚物或聚合物外, 也会产生起始组分和副产物如非全苯代的 C₁₀ 金刚烷。

步骤(A)产生的混合物可任选通过本领域技术人员已知的方法进行后处理。例如, 为得到用于可与高比例的式 XXVII 和式 XXVIII 10 的化合物进一步反应的产物, 必须自混合物中除去没有反应的卤代苯化合物, 如溴苯。与卤代苯化合物如溴苯可混溶、并适用于式 XXVII 和式 XXVIII 的化合物的沉淀的任何溶剂或溶剂混合物可用于这些产物的分离。优选通过如滴加将步骤(A)产生的混合物加入非极性溶剂或溶剂混合物中, 优选使用具有 7-20 个碳原子的脂族烃或其混合物, 15 尤其是至少一种选自以下的组分: 庚烷馏分(沸点: 93-99°C)、辛烷馏分(沸点: 98-110°C)和目前可购自 Honeywell International Inc.、商品名为 Spezial Benzin 80-110°C(沸点为 80-110°C 的石油醚)的烷烃混合物。最优选 Spezial Benzin 80-110°C(沸点为 80-110°C 的石油醚)。优选有机混合物与非极性溶剂的重量比例约为 1:2 至约 1:20, 更优选 20 约 1:5 至约 1:13, 最优选约 1:7 至约 1:11。或者, 在步骤(A)后所产生的混合物的后处理中可使用极性溶剂或溶剂混合物(如甲醇或乙醇), 但较不优选使用, 因为沉淀出的产物混合物为橡胶态组合物。

我们发现, 如果上述步骤(A)的混合物在某些溶剂中发生沉淀, 在步骤(A)中产生的单体与反应混合物中的二聚体、三聚体和低聚物 25 的最高比例会发生显著的变化。该发现将很好地促使本领域技术人员调整工艺条件以获得单体与二聚体、三聚体和低聚物的目标比例。为降低该比例, 优选使用单体和低聚物或聚合物在其中具有不同的溶解性的溶剂。

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

同 Ortiz 描述的合成方法一样,根据本发明方法中步骤(A)的优选方面完成的 Friedel-Crafts 反应直接以与卤代苯化合物偶合的 C₁₀ 金刚烷为原料。与 Reichert 等人的例如 1,3,5,7-四(3'/4'-溴苯基)C₁₀ 金刚烷的现有的合成方法相比,本发明方法特别有优势,这是因为本发明方法不再需要首先制备四溴代 C₁₀ 金刚烷,从而简化了反应步骤。同时形成了较少不符合需要的苯。

本领域技术人员知道,除通过使 C₁₀ 金刚烷直接与卤代苯基化合物(如在 Friedel-Crafts 反应的帮助下)反应外,也可通过多步合成引入上式 XXVII 和式 XXVIII 化合物的卤基 Y₁,例如通过使 C₁₀ 金刚烷与苯基化合物(即不含卤基 Y₁)偶合,然后如通过与(Y₁)₂(如 Br₂)的加成反应引入 Y₁基。但是这种方法不优选。

在优选方法的步骤(B)中,步骤(A)后得到的混合物(任选经过后处理)与式 R₁C≡CH(R₁的定义同前)的末端炔反应。

式 R₁C≡CH 中, R₁与先前描述的式 XA, XB, XC 或 XD 和 XI 的 C₁₀ 金刚烷产物和式 XIIA, XIIB, XIIC 或 XIID 和 XIII 的 C₁₄ 金刚烷产

物中的 R_1 相同。相应地，最优选使用乙炔基苯(苯乙炔)用作步骤(B)的反应的末端炔。

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

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

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

- 10 在本发明方法的优选方面，步骤(A)后得到的混合物(任选经过后处理)与末端炔的反应在用于所谓的 Sonogashira 偶合(参见 Sonogashira; Tohda; Hagihara; Tetrahedron Lett. 1975 年, 4467 页)的催化剂系统存在下完成。更优选使用的催化剂系统在任何情况下均包括至少一种具有式 $[Ar_3P]_2PdX_2$ (其中 Ar=芳基和 X=卤素)的钯-三芳基膦络合物、
- 15 卤化铜(如 CuI)、碱(如三烷基胺)、三芳基膦和助溶剂。根据本发明，这种优选的催化剂系统可由均等的所述组分组成。优选助溶剂包括至少一种选自甲苯、二甲苯、氯苯、N,N-二甲基甲酰胺和 1-甲基-2-吡咯烷酮(N-甲基-吡咯烷酮(NMP))的组分。最优选包括以下组分的催化剂系统：二氯化双-(三苯基膦)合钯(II)(即 $[Ph_3P]_2PdCl_2$)、三苯基膦(即
- 20 $[Ph_3P]$)、碘化亚铜(I)、三乙胺和甲苯(作为助溶剂)。

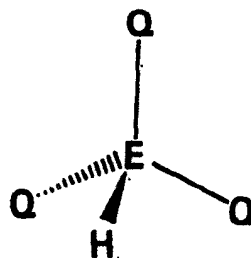
- 步骤(A)(和任选的后处理)得到的混合物与末端炔的反应的优选方法为：首先使混合物与碱(如三乙胺)和助溶剂(如甲苯)混合并将混合物在室温下搅拌若干分钟；然后加入钯-三苯基膦络合物(如 $Pd(PPh_3)_2Cl_2$)、三苯基膦(PPh_3)和卤化铜(如碘化亚铜(I))；将该混合物在
- 25 $50^\circ C-90^\circ C$ (更优选 $80^\circ C-85^\circ C$) 下加热；接着在指定温度范围内、在 1-20 小时(更优选 3 小时)内加入末端炔；加入结束后，将混合物在 $75^\circ C-85^\circ C$ (更优选 $80^\circ C$) 下加热至少 5-20 小时(更优选 12 小时)；然后将溶剂加入至反应溶液中并减压蒸馏；优选过滤后，将反应溶液冷却至 20

°C-30°C(更优选 25°C); 最后, 将步骤(B)的反应混合物通过本领域技术人员熟知的常规方法处理, 具体是除去微量金属(如钯)。

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

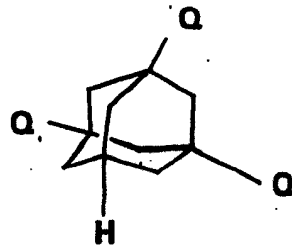
令人惊讶的是, 发现在直接从 C₁₀ 金刚烷开始的反应步骤中, 可通过使用 C₁₀ 金刚烷、卤代苯化合物和第二种催化剂组分(如叔丁基溴)的比率来控制步骤(A)反应产物中的低聚物含量或聚合物含量。同样, 通过这样使用比率可成功地控制步骤(A)的反应混合物中苯的含量。由于苯具有毒性, 这在工业化规模合成中将非常重要。低聚物或聚合物的含量使得它们的二次化学性能(secondary chemistry)与单体(如 1,3,5,7-四-(3'4'-溴苯基)C₁₀ 金刚烷)的相同, 即所述低聚物或聚合物与单体一样容易与步骤(B)的末端炔反应。

在另一实施方案中, 本发明提供了一种组合物, 所述组合物包括(a)式 XXIX 的至少两种不同异构体的混合物



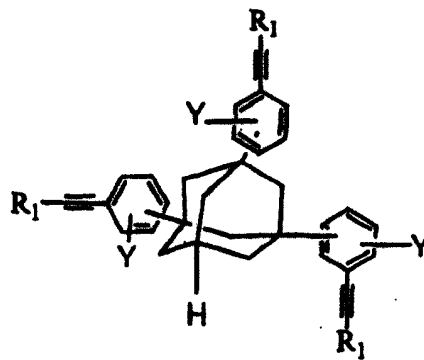
和(b)与混合物(a)结合的成孔剂。E 是如上所定义的笼形化合物和每个 Q 相同或不同并选自氢、芳基、支化芳基和取代芳基, 其中取代基包括氢、卤素、烷基、芳基、取代芳基、杂芳基、芳醚、链烯基、炔基、烷氧基、羟烷基、羟芳基、羟链烯基、羟炔基、羟基或羧基。至少不同异构体的实例包括间位-、对位-和邻位异构体。优选至少两种不同的异构体为间位-和对位-异构体。

优选混合物包括至少两种不同的式 XXX 的异构体:



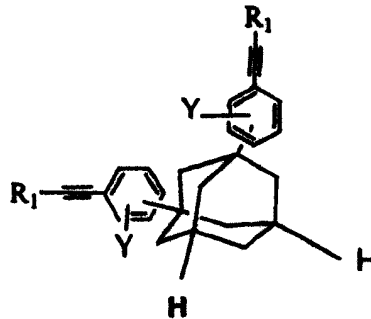
其中 Q 的定义同前。优选混合物包括至少两种不同的式 XXXI、式 XXXII、式 XXXIII 的异构体：

式 XXXI

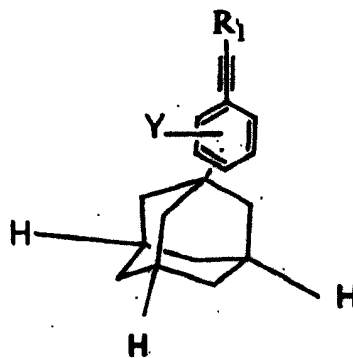


5

式 XXXII



式 XXXIII

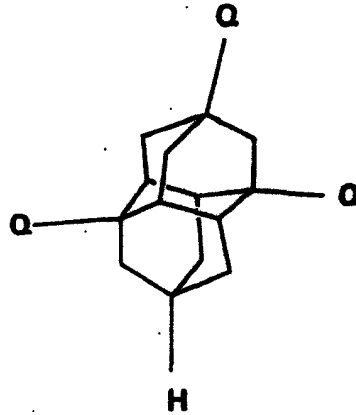


10

其中每个 Y 相同或不同并选自氢、烷基、芳基、取代芳基或卤素和

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

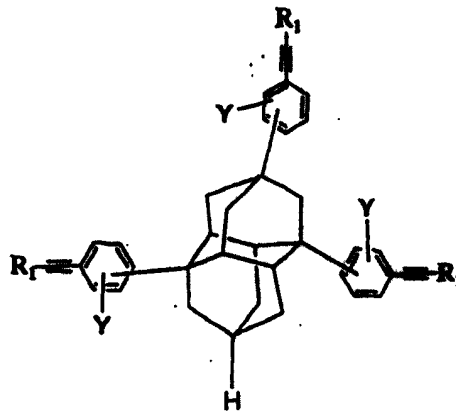
优选混合物包括至少两种不同的式 XXXIV 的异构体：



5

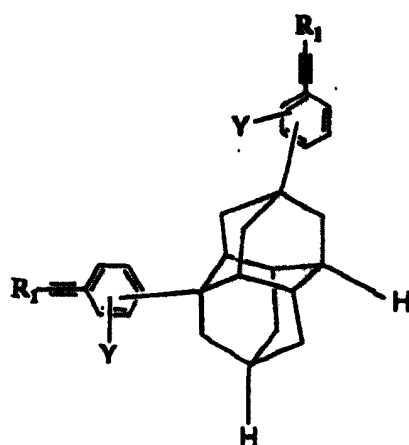
其中，每个 Q 的定义同前。优选混合物包括至少两种不同的式 XXXV、式 XXXVI 或式 XXXVII 的异构体：

式 XXXV

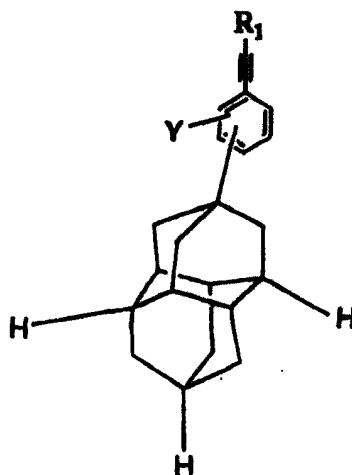


10

式 XXXVI



式 XXXVII



其中 Y 和 R_1 的定义同前。

5

增粘剂:

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

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

增粘剂在我们共同转让的、于 2002 年 1 月 15 日提交的待审批专利申请 60/350187 中公开，该申请的内容通过引用其整体而结合到

15

本文中。

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

10 优选的具有含硅基团的增粘剂的实例为式 XXXVIII 的硅烷：
 $(R_2)_k(R_3)_lSi(R_4)_m(R_5)_n$ ，其中 R₂、R₃、R₄ 和 R₅ 各自独立代表氢、羟基、不饱和或饱和烷基、取代或未取代烷基，其中取代基为氨基或环氧化物、饱和或不饱和烷氧基、不饱和或饱和羰基或芳基；R₂、R₃、R₄ 和 R₅ 中至少两个表示氢、羟基、饱和或不饱和烷氧基、不饱和烷基或不饱和羰基；和 k+l+m+n < 4。包括乙烯基硅烷的实例如
 H₂C=CHSi(CH₃)₂H 和 H₂C=CHSi(R₆)₃，其中 R₆ 为 CH₃O、C₂H₅O、AcO、H₂C=CH 或 H₂C=C(CH₃)O-或乙烯基苯甲基硅烷；式 H₂C=CHCH₂-Si(OC₂H₅)₃ 和 H₂C=CHCH₂-Si(H)(OCH₃)₂ 的烯丙基硅烷；环氧丙氧丙基硅烷，如(3-环氧丙氧丙基)甲基二乙氧基硅烷和(3-环氧丙氧丙基)三甲氧基硅烷；式 H₂C=(CH₃)COO(CH₂)₃-Si(OR₇)₃ 的甲基丙烯酰氧基丙基硅烷，其中 R₇ 为烷基，优选甲基或乙基；氨基丙基硅烷衍生物，包括 H₂N(CH₂)₃Si(OCH₂CH₃)₃、H₂N(CH₂)₃Si(OH)₃ 或 H₂N(CH₂)₃OC(CH₃)₂CH=CHSi(OCH₃)₃。上述硅烷可购自 Gelest。

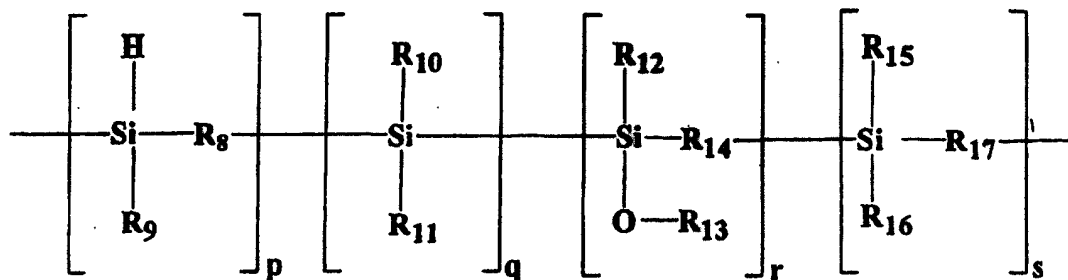
25 优选的具有含碳氧键基团的增粘剂的实例为缩水甘油醚，包括但不限于购自 TriQuest 的 1,1,1-三-(羟苯基)乙烷三-缩水甘油醚。

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

水甘油酯。上述产品均可购自 Sartomer。

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

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



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

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

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

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

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

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

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

10 优选的具有羟基的增粘剂的实例是酚醛树脂或式 XXXX 的低聚物： $-[R_{18}C_6H_2(OH)(R_{19})]_u-$ ，其中 R_{18} 为取代或未取代亚烷基、亚环烷基、乙烯基、烯丙基或芳基； R_{19} 为烷基、亚烷基、1,2-亚乙烯基、亚环烷基、亚烯丙基或芳基；和 $u=3-100$ 。有用的烷基实例包括 $-CH_2-$ 和 $-(CH_2)_v-$ ，其中 $v > 1$ 。一种特别有用的分子量为 1500 的酚醛树脂
15 低聚物可购自 Schenectady International Inc.。

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

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

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

25

成孔剂

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

纯的气体及其混合物。在孔中通常分布的是主要为氮气和氧气混合物的空气，但也可为纯的气体，如氮气、氦气、氩气、二氧化碳或一氧化碳。孔通常为球状，但也可为或还包括柱状、层状、盘状、具有其它形状的空穴或前述各种形状的组合，这些孔可为开放或密闭的。本文中使用的术语“成孔剂”是指可经辐射、热、化学或水份分解、降解、解聚的或其它能够分裂的方式分解的材料，包括固体、液体或气体材料。已分解的成孔剂可从部分或完全交联的基体中除去或可经挥发或扩散排出，从而在基本上完全固化的基体中产生孔，并由此降低了基体的介电常数。成孔剂包括消耗性聚合物。

5 可使用超临界材料如二氧化碳来除去成孔剂及分解成孔剂片断。对于热分解型成孔剂来说，优选分解温度低于与其混合的介电材料的玻璃化转变温度(Tg)但高于与其混合的介电材料固化温度的物质。优选本发明的成孔剂的降解或分解温度为约 350℃或以上。优选已降解或分解的成孔剂在高于材料(混合有成孔剂)的固化温度并低于所述材料

10 的 Tg 的温度下挥发。优选所述已降解或分解的成孔剂在约 96℃或以上的温度下挥发。

“成孔剂与热固性组分结合”的表达包括加成反应、亲核和亲电取代反应或消除反应、自由基反应等。其它反应还可包括形成非共价键，如范德华力、静电作用、离子键和氢键的反应。

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

25 本发明的成孔剂优选包括未取代的聚降冰片烯、取代的聚降冰片烯、聚己内酯、未取代的聚苯乙烯、取代的聚苯乙烯、聚萘均聚物和聚萘共聚物。更优选的成孔剂为取代的聚降冰片烯。优选所述成孔剂具有选自环氧基、羟基、羧基、氨基和乙炔基的官能团。

优选成孔剂在其末端上具有至少一个官能团。

5 优选成孔剂通过含乙炔基的基团与热固性组分结合。在一个实施方案中，所述含乙炔基的基团首先与如图 5、7、9 和 11 中所示的成孔剂反应。在一个优选的实施方案中，所述含乙炔基的基团首先与如图 4、6、8 和 10 所示的热固性组分反应。虽然在图 4 至图 11 中只是显示了 1,3/4-双[1',3',5'-三(3''/4''-溴苯基) C_{10} 金刚烷-7'-基]苯，但应理解对于其它有用的热固性组分(1,3,5,7-四(3'/4'-溴苯基) C_{10} 金刚烷和 1,3-双{3'/4'-[1'',3'',5''-三(3'''/4'''-溴苯基) C_{10} 金刚烷-7''-基]苯基}-5,7-双{3'''/4'''-溴苯基) C_{10} 金刚烷)来说也可发生相同的反应。有用的含乙炔基的基团包括氟、胺或羟基；优选为乙炔、4-乙炔基苯胺、3-羟基苯乙炔、4-氟苯乙炔和 1-乙基环己胺。优选成孔剂和热固性组分间通过含乙炔基的基团形成共价键。

10 有用的聚萘均聚物的重均分子量优选为约 300 至 20,000、更优选约 300 至 10,000 并最优选约 300 至 7,000。

15 热固性组分的使用量为约 50 至 90%重量，而成孔剂的使用量为约 10 至 50%重量。优选将上述增粘剂加入至与热固性组分结合的成孔剂中。基于包含增粘剂以及与热固性组分结合的成孔剂的组合物计算，使用约 0.1 至 15%重量的增粘剂和约 5 至 50%重量的与热固性组分结合的成孔剂。

20

成孔:

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

在热降解成孔剂的成孔过程中，将热能施加于与热固性组分结合的成孔剂上，以将成孔剂基本降解或分解成其原始组分或单体。

在此处使用的术语“基本降解”优选是指至少80%重量的成孔剂降解或分解。对于上式I和II的优选的热固性组分来说，T_g为约400℃至450℃，本发明的降解或分解温度为约350℃或以上的成孔剂对这种热固性组分特别有用。

5 还施加热能以将所述基本降解或分解的成孔剂从热固性组分基体中挥发出来。优选对于降解和挥发步骤使用相同的热能。随着挥发的降解成孔剂的量增加，热固性组分得到的孔隙率提高。上式I和II的优选的热固性组分的T_g为约400℃至450℃，因此，本发明的基本降解的成孔剂的挥发温度为约96℃或更高，这对于所述热固性
10 组分将非常有用。

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

15 所得孔可均匀或无规分散在整个基体中。优选所述孔均匀分散在整个基体中。

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

用途：

本文中使用的术语“层”包括薄膜和涂层。

25 本文中使用的术语“低介电常数聚合物”是指介电常数约为3.0或更低的有机、有机金属或无机聚合物。通常制得的低介电材料为厚度为100至25,000埃的薄层，但可用作厚薄膜、块体、柱体、球体等等。

本发明的热固性组分、增粘剂和成孔剂的组合物可用于降低材

料的介电常数。优选所述介电材料的介电常数k小于或等于约3.0，更优选约1.9至3.0。所述介电材料的玻璃化转变温度优选至少为约350℃。

5 本发明的热固性组分、增粘剂和成孔剂的组合物的层可通过如喷涂、辊涂、浸涂、旋涂、流涂或浇铸等溶液技术形成，微电子领域中优选使用旋涂。优选将本发明组合物溶于溶剂中。用于本发明组合物的这些溶液的合适溶剂包括在一定的温度下挥发的任何适当纯的有机、有机金属或无机分子或它们的混合物。合适的溶剂包括非质子溶剂：例如环酮如环戊酮、环己酮、环庚酮和环辛酮；环酰胺如N-烷基吡咯烷酮，其中烷基具有1-4个碳原子；和N-环己基吡咯烷酮以及它们的混合物。可使用多种其它有机溶剂，只要它们有助于增粘剂的溶解并同时能有效控制所得溶液(用作涂层溶液)的粘性即可。可使用各种方便的措施如搅拌和/或加热来辅助溶解。其他合适的溶剂包括丁酮、甲基异丁基酮、二丁醚、环二甲基聚硅氧烷、10 丁内酯、 γ -丁内酯、2-庚酮、3-乙氧基丙酸乙酯、聚乙二醇[二]甲醚、丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA)和苯甲醚，和烃类溶剂如1,3,5-三甲苯、二甲苯、苯和甲苯。优选的溶剂是环己酮。层厚度一般约为0.1-15微米。应用在微电子领域的介电夹层的层厚度一般低于2微米。

20 本发明组合物可用于电子设备，更具体地用作与单独的集成电路(“IC”)板互连的夹层电介质。集成电路板表面一般具有多层本发明组合物的层和多层金属导体。在集成电路板的同一层或同一水平的分散的金属导体之间或导体区域中也可包括本发明组合物的区域。

25 在将本发明聚合物应用到各种IC中时，本发明组合物的溶液通过常规的湿涂方法(例如旋涂)涂覆到半导体晶片上，其它众所周知的涂覆技术，如喷涂、流涂或浸涂也可用于具体实例中。例如，将本发明组合物的环己酮溶液旋涂到在其上装配有导电元件的基体上，然后将经涂覆的基体进行热处理。本发明组合物的示例性制剂通过

在严格的清洁操作规程(clean-handling protocol)下,以防止任何具有非金属衬里的常规装置中产生的痕量金属污染、在环境条件下将本发明组合物溶于环己酮溶剂中制备。所得的溶液优选包括占总溶液重量约 2-30%重量的热固性组分、增粘剂和成孔剂以及约 70-98%重量的溶剂,更优选约 5-25%重量的热固性组分、增粘剂和成孔剂以及约 75-95%重量的溶剂。

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

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

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

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

推测本发明的低介电常数组合物的加工方法将产生热固性组分、增粘剂和成孔剂的均匀溶液，但不受这种推测的限制。所述优选的硅烷增粘剂在低介电常数组合物中将有利地发挥多种功能。例如，本发明组合物的加工使得优选的聚碳硅烷增粘剂同时与成孔剂和热固性组分的不饱和结构相互作用。相信所述优选的聚碳硅烷增粘剂的硅烷部分与成孔剂和热固性组分相互作用。推测所述聚碳硅烷起表面活性剂或乳化剂的作用，将成孔剂均匀分散在所述低介电组合物的热固性组分中。这对于得到能产生均匀膜(或层，其中均匀分散了非常小尺寸的多孔性物质)的组合物来说相当重要。所述聚碳硅烷的硅烷部分同时还与基体的表面反应，由此生成了用于主要为

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

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

本发明的薄膜可用于双镶嵌(如铜)加工和基层金属(如铝或铝/钨)加工以生产集成电路。本发明组合物可用作防蚀剂(etch stop)、硬遮蔽(hardmask)、空运线或钝化涂料用于包装整个晶片。如同 Michael E. Thomas 在“Spin-On Stacked Films for Low k_{eff} Dielectrics”，*Solid State Technology*(2001 年 7 月)(通过引用将其全部并入本文中)中所指出的那样，本发明组合物可在所有合乎要求的压旋层叠薄膜中使用。所述

层可与其它包含下述物质的层进行层叠：有机硅氧烷，如已共同转让的美国专利 6,143,855 和正在审理中的美国系列号 10/078919(2002 年 2 月 19 日)所述；Honeywell International Inc.的市售 HOSP®产品；微孔二氧化硅，如已共同转让的美国专利 6,372,666 所述；Honeywell International Inc.的市售 NANOGLASS® E 产品；有机倍半硅氧烷，如已共同转让的 WO 01/29052 所述；和氟倍半硅氧烷，如已共同转让的 WO 01/29141 所述(通过引用全部并入本文)。

分析试验方法：

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

15 **高效液相色谱(HPLC):** 使用带有 Phenomenex luna Phenyl-Hexyl 250 × 4.6mm 5µm 柱的 HPLC。柱温设置在 40℃。使用水和乙腈来提高分离效果。

时间	水	乙腈
起始	20%	80%
10 分钟	0%	100%
30 分钟	0%	100%

使用以下实验条件：

注射体积	10 毫升
检测	UV, 于 200nm 检测
停止时间	30 分钟
后时间(post time)	5 分钟

如下制备样品。

20 对于卤化中间体，如下制备 1 的 1,3,5,7-四(3'/4'-溴苯基)C₁₀ 金刚烷和 1,3/4-双[1',3',5'-三(3''/4''-溴苯基)C₁₀ 金刚烷-7'-基]苯的混合物，

将所述反应混合物(0.5-1 毫升)与约 4%HCl(数毫升)一起摇荡。有机层与水一起摇荡。取出有机层样品(20 微升)并加入乙腈(1 毫升)中。

对于最终产物的混合物, 如以下制备 1 的 1,3,5,7-四[3/4'-(苯乙炔基)苯基]C₁₀ 金刚烷和 1,3/4-双{1',3',5'-三[3"/4"- (苯乙炔基)苯基]C₁₀ 金刚烷-7'-基}苯的混合物, 将该反应混合物(0.5 g)与氯仿(5 毫升)和 3-5% HCl(5 毫升)一起混合并摇荡。有机层用水洗涤。将一份有机层样品(100 微升)加入四氢呋喃(0.9 毫升)中。

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

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

下述制备 1 和 2 在约 284nm 处的吸收度最大。吸收波长在约 300 nm 以下的图谱有相似的峰形。这里显示的结果为在 254nm 的吸收度。通过在相同时间洗脱出的所述聚苯乙烯的已知分子量来确定峰值。这些数值不应看为是制备 1 和 2 的低聚物的分子量。可测量出随时间顺序洗脱出的较高级的低聚物、三聚体、二聚体、低聚物和不完整的低聚物的分子量。

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

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

其中宽度_{仪器}为通过峰洗脱时间与甲苯的洗脱时间的比值校正的甲苯

的观测宽度。峰宽通过校正曲线转化为分子量宽度并求出与峰位分子量宽度的比值。因为苯乙烯低聚物的分子量与它们尺寸的平方成正比，所以相对分子量宽度除以 2 可转化为相应低聚物尺寸宽度。该方法可用于说明两种物质的分子构型差异。

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

- 15 **液相色谱-质谱(LC-MS):** 在带有常压电离(API)界面设备、使用 Hewlett-Packard 系列 1050 HPLC 系统作为色谱进样器的
- 20 Finnigan/MAT TSQ7000 三节四板质谱仪系统中进行分析。对于时间-强度色谱图来说，质谱离子流和可变单波长紫外数据均可以获得。

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

在分离实验中，常压化学电离(APCI)质谱可同时记录阳离子电离

和阴离子电离。对这些最终产物而言，阳离子 APCI 更多的是提供质子化的假分子离子(包括与乙腈基体的加合物)的分子结构信息。APCI 电晕放电为 5 微安培，阳离子电离电压为约 5kV 和阴离子电离电压为约 4kV。保持加热的毛细管线在 200℃ 和气化室在 400℃。四极质量分析后的离子检测系统设于 15kV 的转换打拿极和 1500V 的电子倍增电压。对阴离子电离而言，质谱在 1.0 秒/扫描下一般自约 m/z 50 记录到 2000a.m.u，对阳离子电离而言，自约 m/z 150 a.m.u 开始。在分离阳离子实验中，质量范围在低质量调整/校正模式中扫描到 2000a.m.u 和在高质量调整/校正模式中扫描到 4000a.m.u。

10 **差示扫描量热法(DSC):** DSC 测定采用与控制器相连接的 TA 仪器 2920 差示扫描量热计及相关软件进行。使用温度范围为 250℃-725℃(惰性环境: 50ml/min 氮气)的标准 DSC 室进行分析。使用液氮作为冷却气源。使用精度为 ± 0.0001 克的 Mettler Toledo 分析天平仔细称量少量样品(10-12 mg)并置于自动 DSC 铝样品盘中(编号# 15 990999-901)。用已在中间穿孔以便排气的盖子封盖盘而将样品密封。样品在氮气中以 100℃/min(循环 1)的速率自 0℃ 加热至 450℃，随后以 100℃/min 的速率冷却至 0℃。立即进行第二循环，以 100℃/min 的速率(重复循环 1)自 0℃ 加热至 450℃。交联温度由第一循环确定。

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

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

25 **玻璃化转变温度(Tg):** 薄膜的玻璃化转变温度通过测量作为温度函数的薄膜应力来确定。薄膜应力用 KLA 3220 Flexus 进行测量。在薄膜测量之前，先将未涂覆的晶片在 500℃ 下退火 60 分钟以避免由于晶片本身的应力松弛而产生的任何误差。然后将晶片与待测定的

材料放在一起并按所有必需的处理步骤处理。接着将晶片放于压力计中，测量作为温度函数的晶片弯曲度。根据已知的晶片厚度和薄膜厚度，该仪器计算绘出应力对温度的曲线图。结果以图形式显示。为确定 Tg 值，作出一水平切线(应力对温度曲线图上 0 斜率值)。Tg 值为曲线图和水平切线的交叉点。

如果 Tg 值是经第一温度循环或随后的使用最高温度的循环后确定的则应该指出，因为测量方法本身会影响 Tg。

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

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

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

“Spectroscopic Ellipsometry and Reflectometry”, John Wiley 和 Sons, Inc., 1999 年)。

模量和硬度: 模量和硬度通过仪器压痕试验、利用 MTS Nanoindenter XP(MTS Systems Corp., Oak Ridge, TN)进行测定。具体是采用连续劲度测定方法,该方法能够保证准确、连续测定模量和硬度,而不是从卸载曲线(unloading curves)测定不连续的值。系统用标称模量为 72 ± 3.5 GPa 的熔凝硅胶进行校正。得到的熔凝硅胶的模量平均值在 500 至 1000nm 压痕深度之间。对于薄膜而言,模量和硬度值可从模量对深度曲线的最小值得到,该值一般为薄膜厚度的 5 至 15%。

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

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

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

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

为制备样品,首先使用标准加工条件将材料沉积在硅晶片上。

对于每种样品制备三个膜厚约为 6000Å 晶片。随后用薄片刮刀从晶片上刮下薄膜，得到粉末样品。将这些粉末样品在 180℃ 的烘箱中预干燥，随后称重，将粉末小心倒入 10mm 内径的样品管中，接着在 180℃、0.01 托下脱气 >3 小时。

5 随后自动测量氮气附着作用的吸附和解吸，平衡间隔为 5 秒，除非分析显示需要更长的时间。测量等温曲线所需的时间与样品的质量、样品的孔体积、所测试的数据点的数量、平衡间隔以及 P/Po 容差(P 为样品管中样品的实际压力，Po 为仪器外环境压力)成正比。仪器测量氮气等温曲线并绘制除氮气-P/Po 曲线。

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

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

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

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

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

在装备有晶片加热器和质谱仪的高真空体系进行 TDMS 测试，

其中质谱仪与晶片的前表面接近。使用加热灯对晶片的背面进行加热。通过热电耦测试晶片温度，测试时热电耦与晶片的前表面接触。加热灯和热电耦与可编程的温度控制器相连，该控制器可进行数次温度爬升和均热循环。所用的质谱仪为 Hiden Analytical HAL IV RC RGA 301。质谱仪和温度控制器均与计算机连接，该计算机读出并记录质谱仪并按时间记录温度信号。

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

实施例

15 对比 A

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

制备:

20 制备 1-热固性组分(a)的制备

(这里称为“P1”)

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

将 C_{10} 金刚烷(200 克)、溴苯(1550 毫升)和三氯化铝(50 克)加至第一反应器中。反应混合物用恒温水浴加热至 40°C 。将叔丁基溴(1206

克)在 4-6 小时内缓慢加入至反应混合物中。将反应混合物在 40℃ 下搅拌过夜。

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

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

15 使用包括 LC-MS、NMR ^{13}C 和 GPC 的分析技术鉴定产物。LC-MS 表明产物为具有 C_{10} 金刚烷核的星形化合物单体和低聚物的复杂混合物。确定的结构在下表中列出(Ad= C_{10} 金刚烷; Ph= C_6H_5 ; Br=溴; t-Bu= $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$):

IE1 步骤(a)产物的 HPLC-MS 分析

HPLC-保留时间, min	M+峰	推断结构
12.8	598	AdPh ₃ Br ₃
14	674	AdPh ₄ Br ₃
14	676	AdPh ₃ Br ₄
15.3	752	AdPh ₄ Br ₄
15.8	830	AdPh ₄ Br ₅
16	830	AdPh ₅ Br ₅
16	810	AdPh ₃ Br ₅ (t-Bu)
16	828	AdPh ₅ Br ₄
16.3	908	AdPh ₅ Br ₆
16.5	908	AdPh ₆ Br ₆
17.1	908	AdPh ₄ Br ₆ (t-Bu)
17.3	908	AdPh ₅ Br ₆ (t-Bu)
18.4	984	AdPh ₅ Br ₆ (t-Bu) ₂
宽~19+	1040	Ad ₂ Ph ₅ Br ₅
	1114	Ad ₂ Ph ₇ Br ₄
	1116	Ad ₂ Ph ₆ Br ₅
	1118	Ad ₂ Ph ₅ Br ₆
	1192	Ad ₂ Ph ₇ Br ₅
	1194	Ad ₂ Ph ₆ Br ₆
	1270	Ad ₂ Ph ₇ Br ₆
	1272	Ad ₂ Ph ₆ Br ₇
	1348	Ad ₂ Ph ₇ Br ₇
	1426	Ad ₂ Ph ₇ Br ₈
宽~21+	1096	Ad ₂ Ph ₅ Br ₆ (t-Bu)
	1172	Ad ₂ Ph ₆ Br ₆ (t-Bu)
	1174	Ad ₂ Ph ₅ Br ₇ (t-Bu)
	1250	Ad ₂ Ph ₆ Br ₇ (t-Bu)
	1326	Ad ₂ Ph ₇ Br ₆ (t-Bu)
	1328	Ad ₂ Ph ₆ Br ₇ (t-Bu)
	1404	Ad ₂ Ph ₇ Br ₇ (t-Bu)
	1482	Ad ₂ Ph ₇ Br ₈ (t-Bu)

NMR¹³C 分析如下峰的归属:

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

GPC 解析结果:

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

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

10 - 1,3-双{3'/4'-[1'',3'',5''-三(3'''/4'''-溴苯基)C₁₀ 金刚烷-7''-基]苯基}-5,7-双(3'''/4'''-溴苯基)C₁₀ 金刚烷(如图 3C 所示)的峰位分子量约为 900 (肩峰)。

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

所示)的混合物(总称为“P1 步骤(b)产物”)。

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

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

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

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

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

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

LC-MS 分析表明产物是具有 C₁₀ 金刚烷核的星形化合物单体和低聚物的复杂混合物。确定的结构在下表中列出(Ad=笼形 C₁₀ 金刚烷; T 为二苯乙炔基-PhC≡CC₆H₄-; t-Bu =-C(CH₃)₃):

#	M+峰	推断结构
1 ^a	664	AdT ₃ H
2 ^a	840	AdT ₄
3 ^a	720	Ad(H)T ₃ (t-Bu)
4 ^{a,b}	896	AdT ₄ (t-Bu)
5 ^{a,b}	1326	Ad ₂ T ₆
6 ^{a,b}	1402	Ad ₂ T ₆ (C ₆ H ₄)

10

^a所有这些通用结构均观察到具有 MW ± 100a.u.(加或减 PhC≡C-基团)的类似物

^b这些结构均观察到不含二苯乙炔基支链(-176a.u.)的类似物

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

^{13}C NMR 分析如下峰的归属:

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

5 GPC 解析结果:

- 1,3,5,7-四[3'/4'-(苯乙炔基)苯基] C_{10} 金刚烷(如图 3D 所示)的峰位分子量约为 744;

- 1,3/4-双{1',3',5'-三[3''/4''-(苯乙炔基)苯基] C_{10} 金刚烷-7'-基}苯(如图 3F 所示)的峰位分子量约为 1300;

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

根据 GPC 结果，单体和小分子与低聚物的比例为 $50 \pm 5\%$ 。

FTIR 结果如下：

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

制备 2-热固性组分(a)的制备

5 (这里称为“P2”)

步骤(a)：制备 1,3,5,7-四(3'/4'-溴苯基) C_{10} 金刚烷(如图 1A 所示)、1,3/4-双[1',3',5'-三(3'''/4'''-溴苯基) C_{10} 金刚烷-7'-基]苯(如图 1C 所示)和至少 1,3-双{3'/4'-[1'',3'',5''-三(3''''/4''''-溴苯基) C_{10} 金刚烷-7''-基]苯基}-5,7-双(3''''/4''''-溴苯基) C_{10} 金刚烷(如图 1C 所示)的混合物(总称为“P2 步骤(a)产物”)。

10

将 1,4-二溴苯(587.4 克)和三氯化铝(27.7 克)加至第一反应器中。反应混合物通过恒温水浴加热至 90°C 并在此温度下不加搅拌维持 1 小时，然后再搅拌 1 小时。将反应混合物冷却至 50°C 。将 C_{10} 金刚烷(113.1 克)加至所述冷却的反应混合物中。在 4 小时内将叔丁基溴

15

苯(796.3 克)加至反应混合物中。再将反应混合物搅拌 12 小时。

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

20

毫升)洗涤。洗涤后，剩余有机相约 800 毫升。

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

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

IE2 步骤(a)产物的 HPLC-MS 分析

HPLC-保留时间, min	M+峰	推断结构
12.8	588	AdPh ₃ Br ₃
14	674	AdPh ₄ Br ₃
14	676	AdPh ₃ Br ₄
15.3	752	AdPh ₄ Br ₄
15.8	830	AdPh ₄ Br ₅
16	830	AdPh ₄ Br ₅
16	810	AdPh ₃ Br ₅ (-Bu)
16	828	AdPh ₄ Br ₄
16.3	908	AdPh ₄ Br ₆
16.5	908	AdPh ₄ Br ₆
17.1	888	AdPh ₃ Br ₆ (-Bu)
17.3	888	AdPh ₃ Br ₆ (-Bu)
18.4	864	AdPh ₃ Br ₆ (-Bu) ₂
宽~19+	1040	Ad ₂ Ph ₆ Br ₅
	1114	Ad ₂ Ph ₇ Br ₄
	1116	Ad ₂ Ph ₆ Br ₅
	1118	Ad ₂ Ph ₆ Br ₅
	1182	Ad ₂ Ph ₇ Br ₅
	1184	Ad ₂ Ph ₆ Br ₆
	1270	Ad ₂ Ph ₇ Br ₆
	1272	Ad ₂ Ph ₆ Br ₇
	1348	Ad ₂ Ph ₇ Br ₇
	1428	Ad ₂ Ph ₈ Br ₆
宽~21+	1088	Ad ₂ Ph ₆ Br ₆ (-Bu)
	1172	Ad ₂ Ph ₆ Br ₆ (-Bu)
	1174	Ad ₂ Ph ₆ Br ₆ (-Bu)
	1280	Ad ₂ Ph ₆ Br ₆ (-Bu)
	1328	Ad ₂ Ph ₆ Br ₆ (-Bu)
	1328	Ad ₂ Ph ₆ Br ₆ (-Bu)
	1404	Ad ₂ Ph ₇ Br ₆ (-Bu)
	1482	Ad ₂ Ph ₇ Br ₆ (-Bu)

NMR¹³C 分析如下峰的归属:

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

GPC 解析结果:

- 5 - 1,3,5,7-四(3'/4'-溴苯基)C₁₀ 金刚烷(如图 3A 所示)的峰位分子量约为 360;
- 1,3/4-双[1',3',5'-三(3''/4''-溴苯基)C₁₀ 金刚烷-7'-基]苯(如图 3C 所示)的峰位分子量约为 570;
- 10 - 1,3-双{3'/4'-[1'',3'',5''-三(3'''/4'''-溴苯基)C₁₀ 金刚烷-7''-基]苯基}-5,7-双(3'''/4'''-溴苯基)C₁₀ 金刚烷(如图 3C 所示)的峰位分子量约为 860 (肩峰)。

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

所示)的混合物(总称为“P2 步骤(b)产物”)。

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

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

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

将庚烷(7120 毫升)加至第二反应器中。在 1 小时内,将第一反应

器中的反应物加入至第二反应器中。搅拌沉淀至少3小时并过滤。

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

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

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

#	M+峰	推断结构
1 ^a	664	AdT ₃ H
2 ^a	840	AdT ₄
3 ^a	720	Ad(H)T ₃ (t-Bu)
4 ^{a,b}	896	AdT ₄ (t-Bu)
5 ^{a,b}	1326	Ad ₂ T ₆
6 ^{a,b}	1402	Ad ₂ T ₆ (C ₆ H ₄)

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

^b这些结构均观察到不含二苯乙炔基支链(-176a.u.)的类似物

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

^{13}C NMR 分析如下峰的归属:

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

GPC 解析结果:

5 - 1,3,5,7-四[3'/4'-(苯乙炔基)苯基] C_{10} 金刚烷(如图 3D 所示)的峰位分子量约为 763;

- 1,3/4-双{1',3',5'-三[3''/4''-(苯乙炔基)苯基] C_{10} 金刚烷-7'-基}苯(如图 3F 所示)的峰位分子量约为 1330;

10 - 1,3-双-{3'/4'-[1'',3'',5''-三[3'''/4'''-(苯乙炔基)苯基] C_{10} 金刚烷-7''-基]苯基}-5,7-双(3'''/4'''-(苯乙炔基)苯基] C_{10} 金刚烷(如图 3F 所示)的峰位分子量约为 1520 (肩峰)。

根据 GPC 结果, 单体和小分子与低聚物的比例为 $50 \pm 5\%$ 。

FTIR 结果如下:

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

制备 3

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

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

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

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

基}-5,7-双(3'''/4'''-溴苯基) C_{10} 金刚烷(如图 1C 所示)。

表 5

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

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

制备 4-热固性组分的制备

- 15 制备 1 产物混合物中的 1,3/4-双{1',3',5'-三[3''/4''-(苯乙炔基)苯基] C_{10} 金刚烷-7'-基}苯(如图 1F 所示)使用制备液相色谱仪(PLC)分离。PLC 与上述 HPLC 方法类似，只是使用了更大的色谱柱分离更大量的混合物(从几克到几百克)。

制备 5-热固性组分的制备

- 20 制备 1 产物混合物中的 1,3-双{3'/4'-[1'',3'',5''-三[3'''/4'''-(苯乙炔基)苯基] C_{10} 金刚烷-7''-基}苯基}-5,7-双[3'''/4'''-(苯乙炔基)苯基] C_{10} 金刚烷(如图 1F 所示)使用制备液相色谱仪(PLC)分离。

制备 6-热固性组分的制备

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

10

制备 7-热固性组分(a)的制备

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

15
20

发明实施例 1

在该实施例中，含乙炔基的基团首先与热固性组分反应。

往 500mL 的装备有冷凝器、机械搅拌器和氮气入口管的三颈烧瓶中加入类似于上述制备 1 或 2 的热固性组分(用量= 20.00 g(20.19 mmol))、二氯·双(三苯基膦)合钨(II)(用量 =1.134 g(1.62 mmol))、三苯基膦(用量=0.848 g(3.23 mmol))、碘化亚铜(I)(用量=0.308 g(1.62 mmol))、三乙胺(用量=70 ml)和甲苯(用量=80 ml)。将混合物加热至

25

80°C, 往其中滴加入 4-乙炔基苯胺(用量=0.63 g(5.2 mmol))在 20 ml 三乙胺中的溶液。将所述反应混合物在 80°C 下加热 8 小时, 随后往其中滴加苯乙炔(16.50g, 161.6mmol)和三乙胺(20ml)。将所得溶液在 80°C 下加热 8 小时。

5 将反应混合物冷却至室温并转移至 1L 的装备有冷凝器、机械搅拌器和氮气入口管的三颈烧瓶中, 加入甲苯(100 ml)。溶液用 6N HCl 中和。除去所得水。随后将甲苯溶液与 100 ml 6N HCl 一起在 60°C 搅拌 30 分钟。混合物经 Celite®(天然存在的无机材料)过滤。随后除去水溶液。再用盐酸萃取两次。接着用 100ml 去离子水洗涤甲苯溶液两次。将溶液与 100ml 0.1M 的 N-乙酰基-半胱氨酸的氨水溶液一起
10 一起在 60°C 下搅拌 30 分钟。随后除去水溶液。再用氨水萃取 5 次。随后经旋转式汽化器除去甲苯, 将所得的固体物真空干燥过夜, 得到 17.10 g(85.05%)微红色固体物(称为固体 A)。

往 100-mL 的装备有冷凝器、磁力搅拌器和氮气入口管的三颈烧瓶中加入 20.70 mg 氯化钠(60%, 分散于矿物油中, 相当于 0.5176 mmol)
15 和 20 ml 己烷。将混合物在室温下搅拌 5 分钟, 倾去上层己烷层。往上述混合物中加入四氢呋喃(THF)(用量=20 毫升)和 1.00g 上述固体 A。将混合物在室温下搅拌 30 分钟, 随后加入环氧官能化的聚降冰片烯(用量=0.6540 g)。接着将溶液在 65°C 下加热 12 小时。通过旋转式汽化器除去 THF, 将所得混合物溶解在 15 ml 二甲苯中(称为溶液
20 B)。用去离子水洗涤所述溶液三次。前述反应方案在图 12 中显示, 其中只显示 1,3,4-双[1',3',5'-三(3''/4''-溴苯基)C₁₀金刚烷-7'-基]苯, 应理解 1,3,5,7-四(3'/4'-溴苯基)C₁₀金刚烷和 1,3-双{3'/4'-[1'',3'',5''-三(3'''/4'''-溴苯基)C₁₀金刚烷-7''-基]苯基}-5,7-双{3'''/4'''-溴苯基}C₁₀金刚烷也可发生类似反应。
25

往 65-mL 塑料瓶中加入上述溶液 B 和邻甲酚线形酚醛树脂(用量=0.030 g, 分子量 1760, 由 Schenectady International Inc 提供)。将溶液在室温下搅拌 1 小时。随后将溶液经 0.1 μm 的 teflon 滤器过滤。

在本领域技术人员已知的常规涂覆条件下，将所述组合物施加于一基体上。在氮气(<50ppm 氧气)保护下，将得到的旋涂组合物分别在 125℃、250℃和 300℃下烘干 1 分钟。熔炉固化条件为氮气(26 升/分钟)保护、自 250℃开始，以每分钟 5°K 升温，在 400℃下 60 分钟。固化温度范围为 350℃-450℃。在每种组合物中，成孔剂发生分解并且分解的成孔剂挥发从而在组合物中形成孔。层的折射率为 1.433，厚度为 2414Å。图 13 显示扫描电镜的结果。

发明实施例 2

10 在该实施例中，含乙炔基的基团首先与成孔剂反应。

往 500-mL 的装备有冷凝器、磁力搅拌器和氮气入口管的三颈烧瓶中加入氢氧化钠(用量=0.262 g(60%，分散于矿物油中，相当于 6.54mmol))和己烷(60ml)。将混合物在室温下搅拌 5 分钟，倾去上层己烷层。往上述混合物中加入 4-乙炔基苯胺(用量=0.695g(5.93mmol))和四氢呋喃(THF，用量=144g)。将混合物在室温下搅拌 1 小时，加入环氧官能化的聚降冰片烯(用量=15 g)。接着将反应混合物在 60℃下加热 12 小时。通过旋转式汽化器除去 THF，将所得混合物溶解在 50 ml 甲苯中，形成溶液(以下称为溶液 A)。

20 往 500mL 的装备有冷凝器、机械搅拌器和氮气入口管的三颈烧瓶中加入类似于上述制备 1 或 2 的热固性组分(用量= 25.75 g(26.00mmol))、二氯·双(三苯基膦)合钨(II)(用量 =1.461 g(2.081 mmol))、三苯基膦(用量=1.092 g(4.162 mmol))、碘化亚铜(I)(用量 =0.3963 g(2.081 mmol))、三乙胺(用量=160 ml)和甲苯(用量=80 ml)。将混合物加热至 80℃，往其中滴加入上述溶液 A。将反应混合物在 80℃下加热 12 小时，随后往其中滴加入苯乙炔(用量 =21.3g(208.1mmol))和甲苯(用量=30ml)。将溶液在 80℃下加热 4 小时。

将反应混合物冷却至室温并转移至 1L 的装备有冷凝器、机械搅

拌器和氮气入口管的三颈烧瓶中，加入甲苯(100 ml)。溶液用 6N HCl 中和。除去所得水。随后将甲苯溶液与 100 ml 6N HCl 一起在 60°C 搅拌 30 分钟。混合物经 Celite®(天然存在的无机材料)过滤。随后除去水溶液。再用盐酸萃取两次。接着用 100ml 去离子水洗涤甲苯溶液两次。将溶液与 100ml 0.1M 的 N-乙酰基-半胱氨酸的氨水溶液一起

5 一起在 60°C 下搅拌 30 分钟。随后除去水溶液。再用氨水萃取 5 次。随后经旋转式汽化器除去甲苯，将所得的固体物真空干燥过夜。前述反应方案在图 14 中显示，其中只显示 1,3/4-双[1',3',5'-三(3''/4''-溴苯基)C₁₀金刚烷-7'-基]苯，应理解 1,3,5,7-四(3'/4'-溴苯基)C₁₀金刚烷和 1,3-

10 双{3'/4'-[1'',3'',5''-三(3'''/4'''-溴苯基)C₁₀金刚烷-7''-基]苯基}-5,7-双{3'''/4'''-溴苯基)C₁₀金刚烷也可发生类似反应。

往 125-mL 塑料瓶中加入 4.48g 上述固体物、0.047g 邻甲酚线形酚醛树脂(用量=0.047 g, 分子量 1760, 由 Schenectady International Inc. 提供)和二甲苯(40.74g)。将溶液在室温下搅拌 1 小时。随后将溶液经

15 0.1 μm 的 teflon 滤器过滤。

在本领域技术人员已知的常规涂覆条件下，将所述组合物施加于一基体上。在氮气(<50ppm 氧气)保护下，将得到的被涂组合物分别在 125°C、250°C 和 300°C 下烘干 1 分钟。熔炉固化条件为氮气(26 升/分钟)保护、自 250°C 开始，以每分钟 5°K 升温，在 400°C 下 60 分钟。固化温度范围为 350°C-450°C。在每种组合物中，成孔剂发生分解并且分解的成孔剂挥发从而在组合物中形成孔。烘干后层的折射率为 1.636，厚度为 1255Å。固化后，层的折射率为 1.398，厚度 1056Å。图 15 显示扫描电镜的结果。

20

25 发明实施例 3

在该实施例中，含乙炔基的基团首先与成孔剂反应。

往 300-毫升装备有冷凝器、磁力搅拌器和氮气入口管的三颈烧瓶中加入三苯基膦(用量=9.76 g(37.2 mmol))、偶氮二甲酸二乙酯(用

量=6.49 g(37.2 mmol)、3-羧苯基乙炔(用量=4.00 g(33.9 mmol))和四氢呋喃(THF; 用量=90 ml)。将混合物在室温下搅拌5分钟后得到透明溶液。随后在室温下往该溶液中滴加入10.76 g 聚己内酯在40 ml THF 中的溶液。将该溶液在室温下搅拌12小时。随后经旋转式汽化器除去部分 THF, 得到40 ml 粘稠溶液, 往该混合物中加入乙醚(用量=50ml), 并置于冰箱中30 min。过滤除去形成的沉淀。接着经旋转式汽化器除去滤液中的乙醚。往该粘稠溶液中加入二氯甲烷(50 ml)并置于冰箱中过夜。过滤除去形成的沉淀。接着经旋转式汽化器除去溶剂, 得到粘稠液体(以下称为液体 A)。

10 往500mL的装备有冷凝器、机械搅拌器和氮气入口管的三颈烧瓶中加入类似于上述制备1或2的热固性组分(用量=13.34 g(13.47mmol))、二氯·双(三苯基膦)合钨(II)(用量=0.7566 g(1.078 mmol))、三苯基膦(用量=0.5655 g(2.156 mmol))、碘化亚铜(I)(用量=0.2053 g(1.078 mmol))和三乙胺(用量=110 ml)。将混合物加热至

15 80°C, 往其中滴加入12.30g上述溶液A和甲苯(用量=40毫升)。将反应混合物在80°C下加热12小时, 随后往其中滴加入苯乙炔(用量=10.32g(101.1mmol))和甲苯(用量=30ml)。将溶液在80°C下加热4小时。

20 将反应混合物冷却至室温并转移至1L的装备有冷凝器、机械搅拌器和氮气入口管的三颈烧瓶中, 加入甲苯(100 ml)。溶液用6N HCl中和。除去所得水。随后将甲苯溶液与100 ml 6N HCl一起在60°C搅拌30分钟。混合物经Celite®过滤。随后除去水溶液。再用盐酸萃取两次。接着用100ml去离子水洗涤甲苯溶液两次。将溶液与100ml

25 0.1M的N-乙酰基-半胱氨酸的氨水溶液一起在60°C下搅拌30分钟。随后除去水溶液。再用氨水萃取5次。随后经旋转式汽化器除去甲苯, 将所得的固体物真空干燥过夜。前述反应方案在图16中显示, 其中只显示1,3/4-双[1',3',5'-三(3''/4''-溴苯基)C₁₀金刚烷-7'-基]苯, 应理解1,3,5,7-四(3''/4''-溴苯基)C₁₀金刚烷和1,3-双{3''/4''-[1'',3'',5''-三

(3'''/4'''-溴苯基) C_{10} 金刚烷-7''-基]苯基}-5,7-双{3'''/4'''-溴苯基) C_{10} 金刚烷也可发生类似反应。

5 往 125-mL 塑料瓶中加入 2g 上述固体物、聚碳硅烷(CH_2SiH_2) $_q$ (其中 q 为 20-30, 用量=0.1334 g, 由 Starfire Systems Inc.提供)和二甲苯 (20g)。将溶液在 145℃ 下搅拌 15.5 小时。随后将溶液经 0.1 μ m 的 teflon 滤器过滤。

10 在本领域技术人员已知的常规涂覆条件下, 将所述组合物施加于一基体上。在氮气(< 50ppm 氧气)保护下, 将得到的旋涂组合物分别在 125℃、250℃ 和 300℃ 下烘干 1 分钟。熔炉固化条件为氮气(26 升/分钟)保护、自 250℃ 开始, 以每分钟 5°K 升温, 在 400℃ 下 60 分钟。固化温度范围为 350℃-450℃。在每种组合物中, 成孔剂发生分解并且分解的成孔剂挥发从而在组合物中形成孔。烘干后层的折射率为 1.617, 厚度为 5640Å。固化后, 层的折射率为 1.593, 厚度 3784Å。上述制剂中不含增粘剂时在烘干后的折射率为 1.639、烘干后的厚度为 1369Å, 固化后折射率为 1.584, 固化后厚度为 993Å, 经脱气的介电常数为 2.66 和固化折射率为 1.562。

15

图 1A

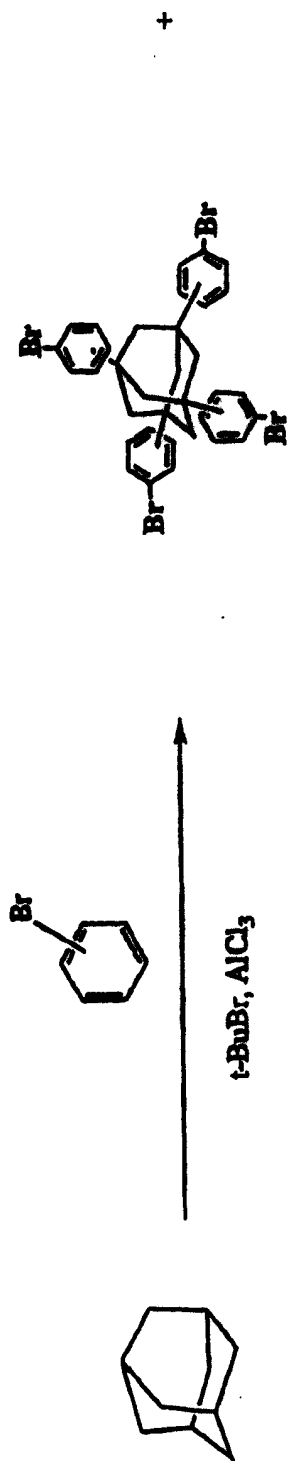
1,3,5,7-四(3'4'-溴苯基)金刚烷(C₁₀)

图 1B

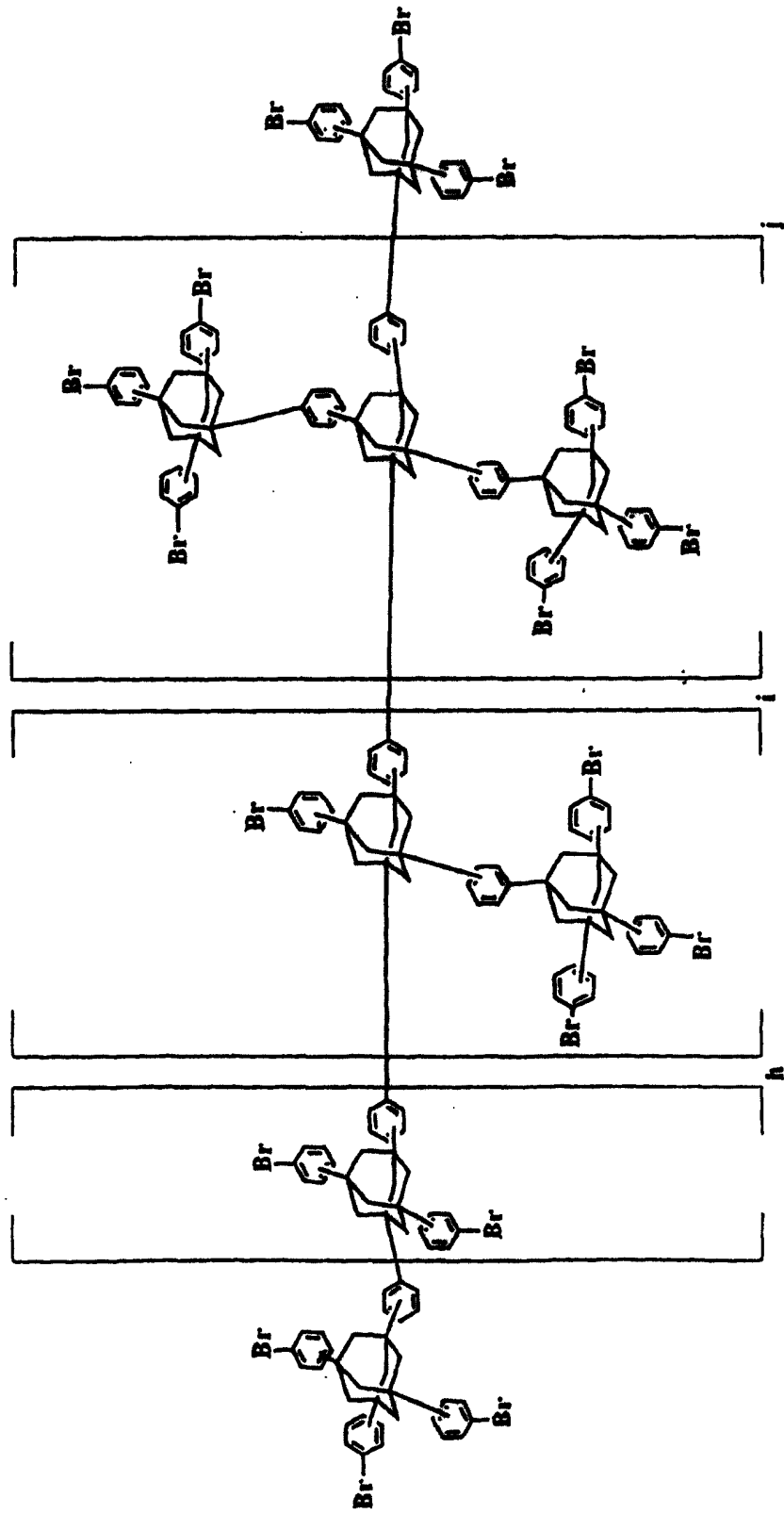
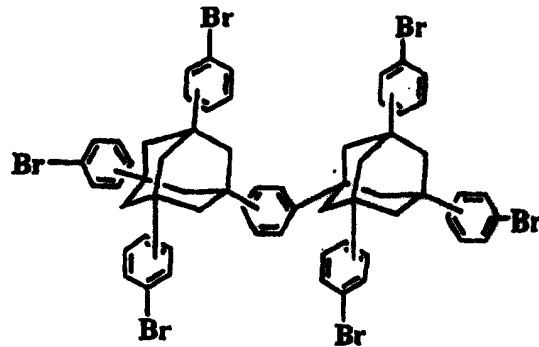


图 1C

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

+

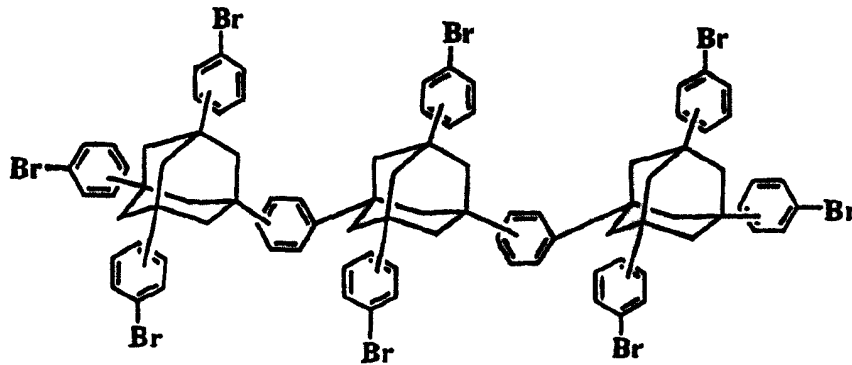
1,3-双{3'/4'-[1'',3'',5''-三(3'''/4'''-溴苯基)金刚烷(C₁₀)-7''-基]苯基}-5,7-双(3'''/4'''-溴苯基)金刚烷(C₁₀)

图 1D

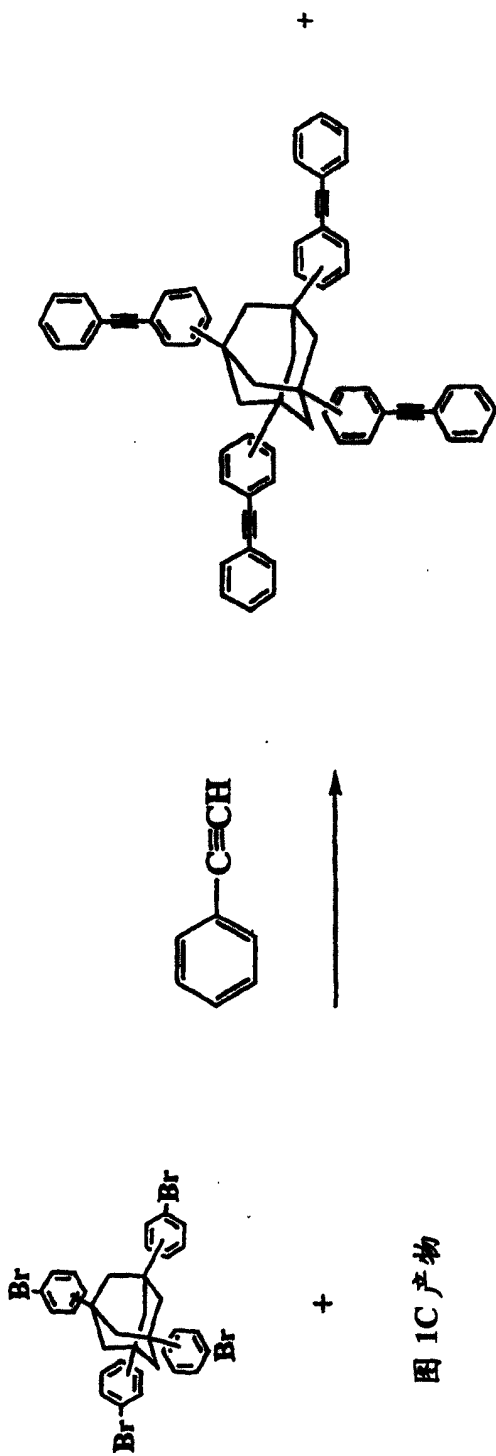


图 1E

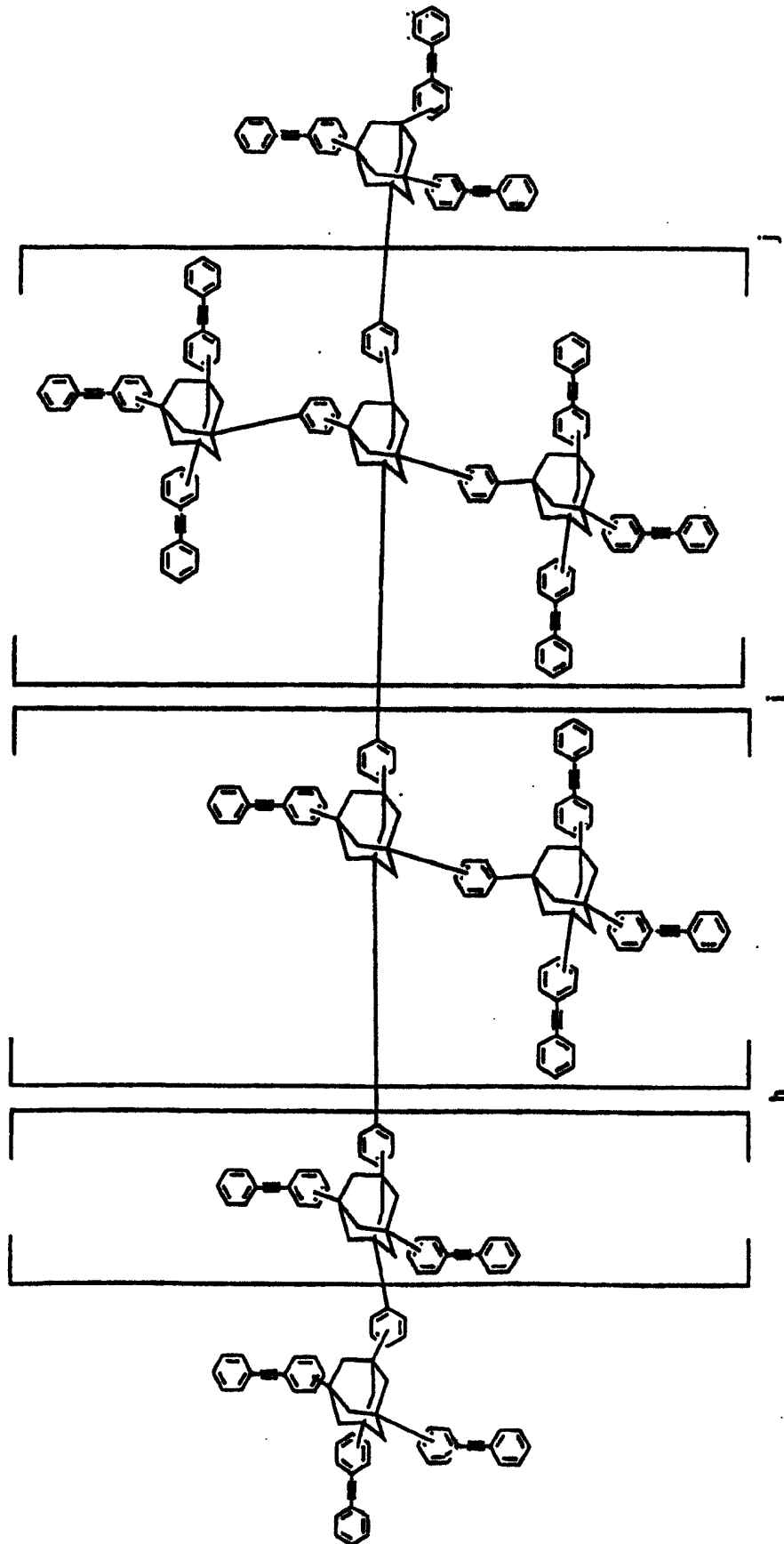
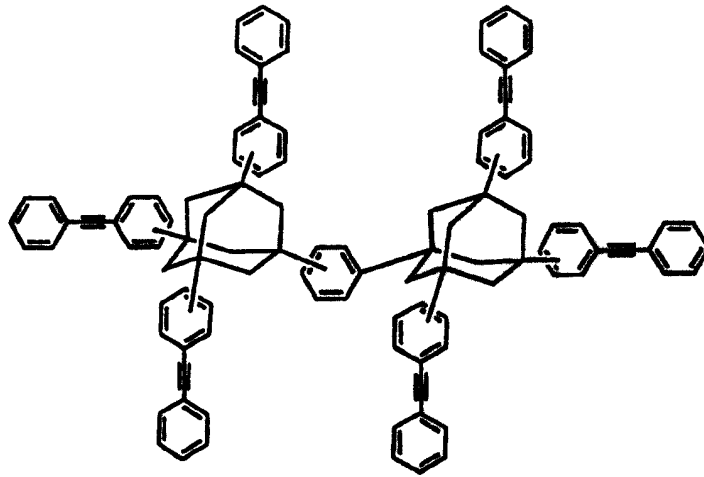
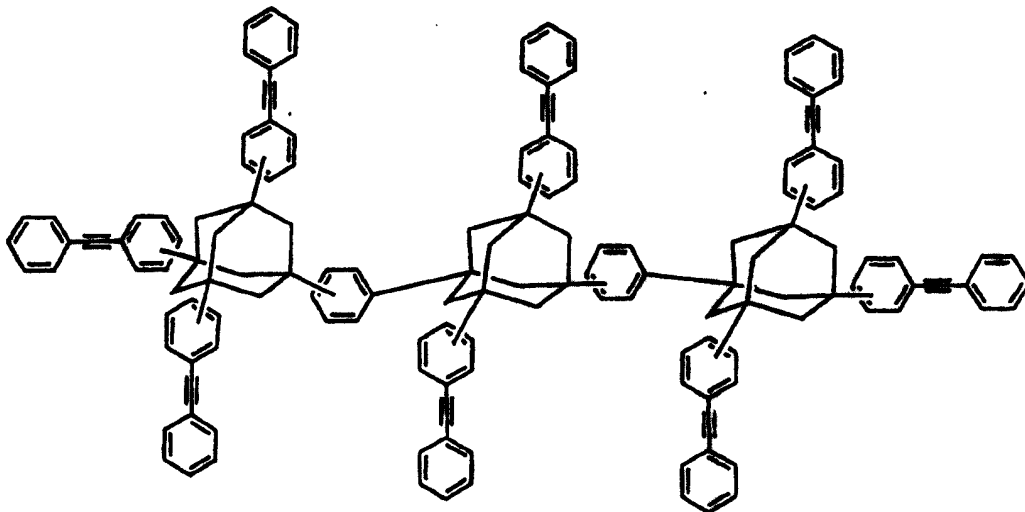


图 1F

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

+

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

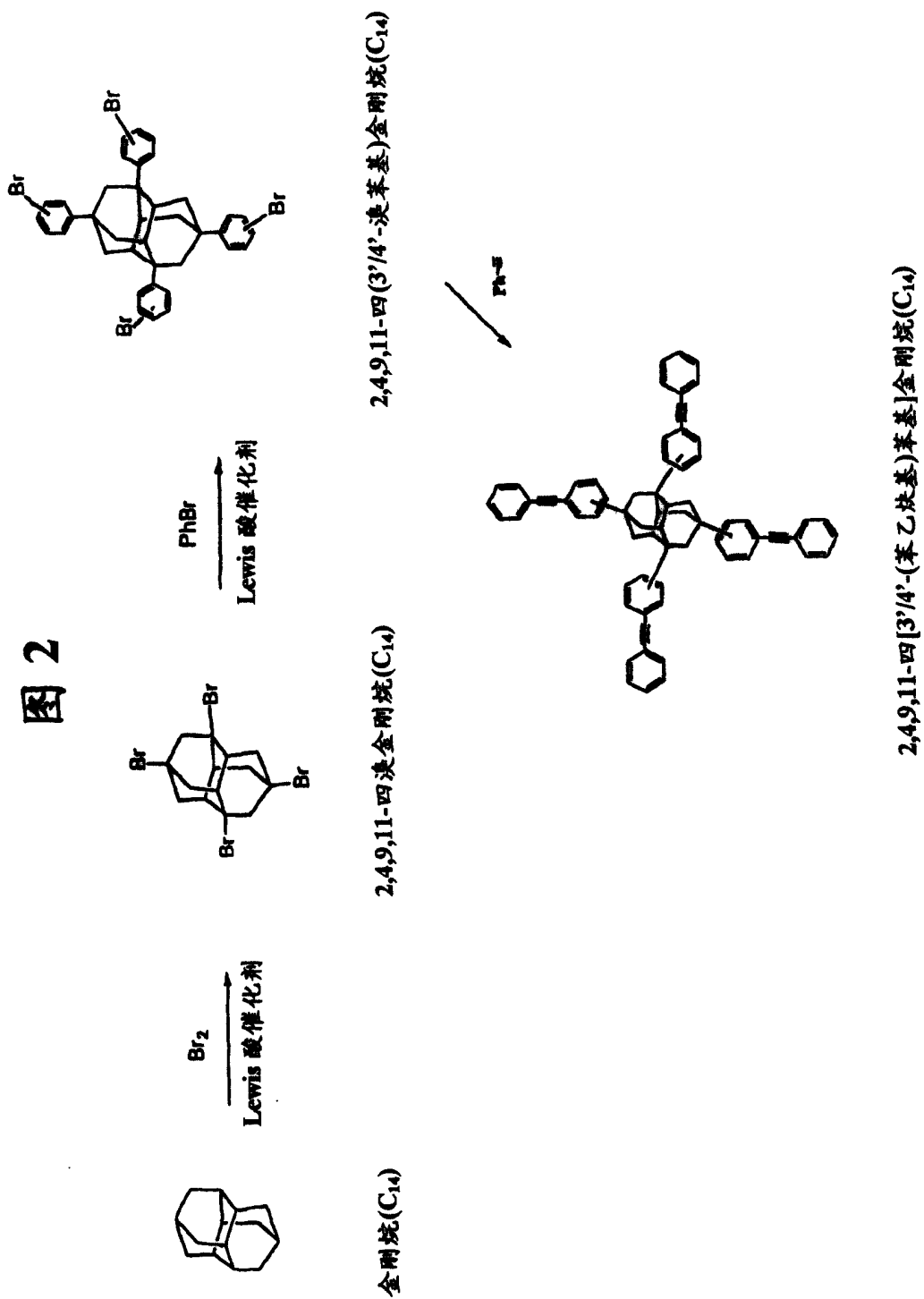


图 3A



图 3B

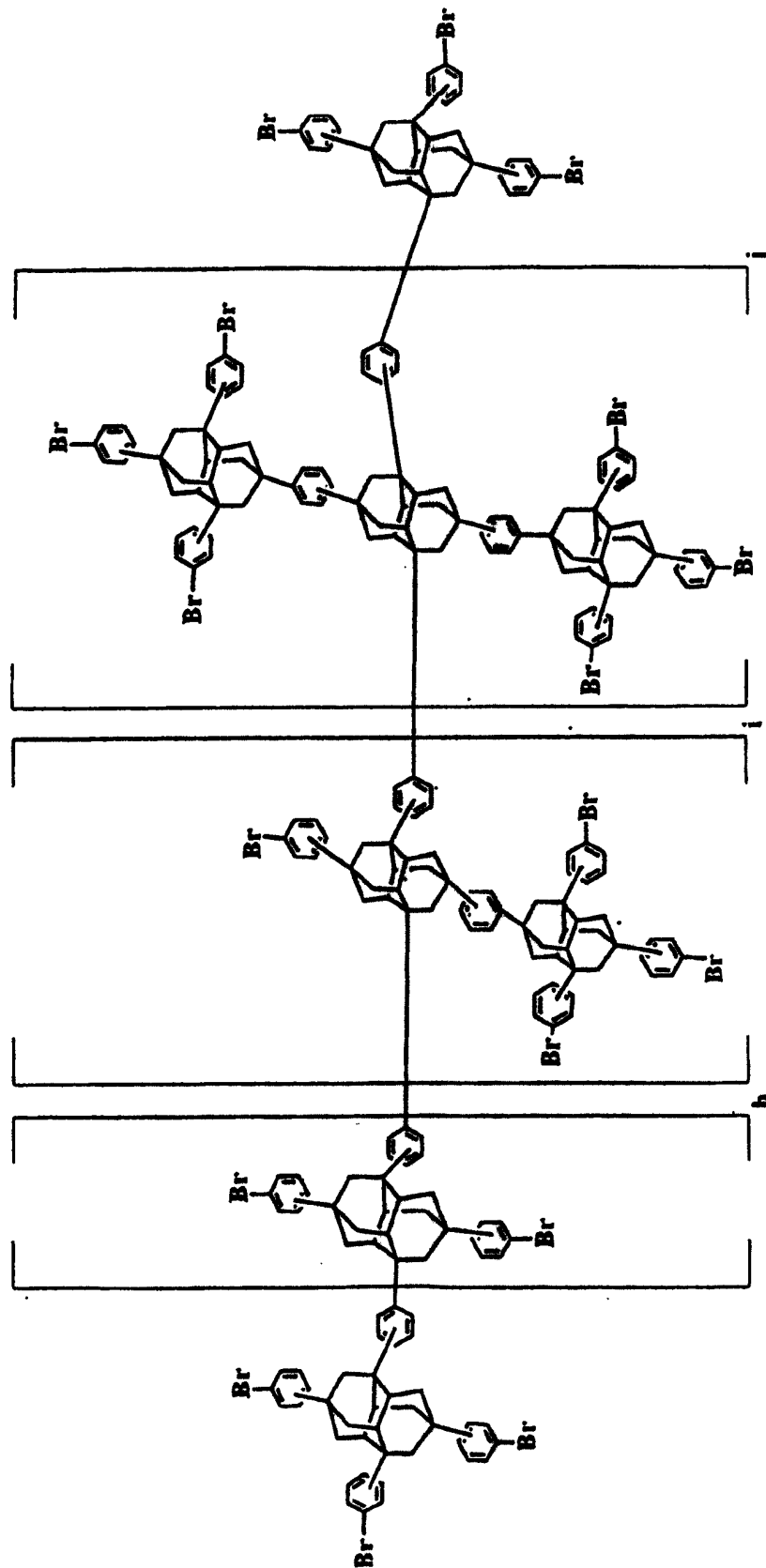
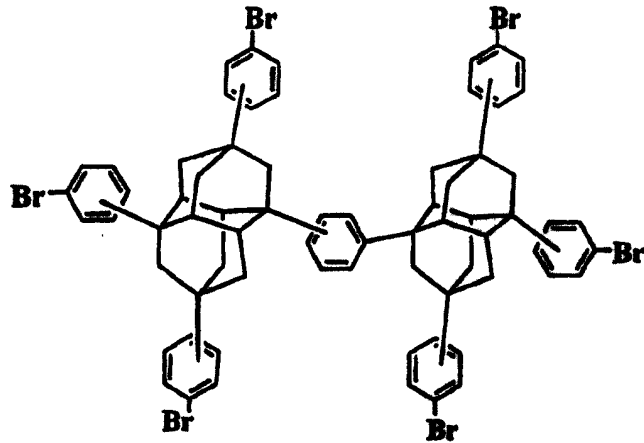


图 3C

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

+

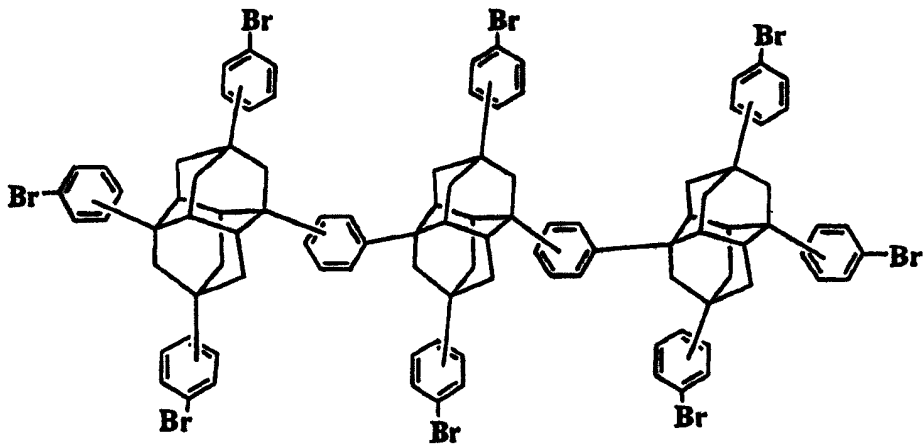
2,4-双{3'/4'-[2'',4'',9''-三(3'''/4'''-溴苯基)金刚烷(C₁₄)-11'-基]苯基}-9,11-双(3'''/4'''-溴苯基)金刚烷(C₁₄)

图 3D

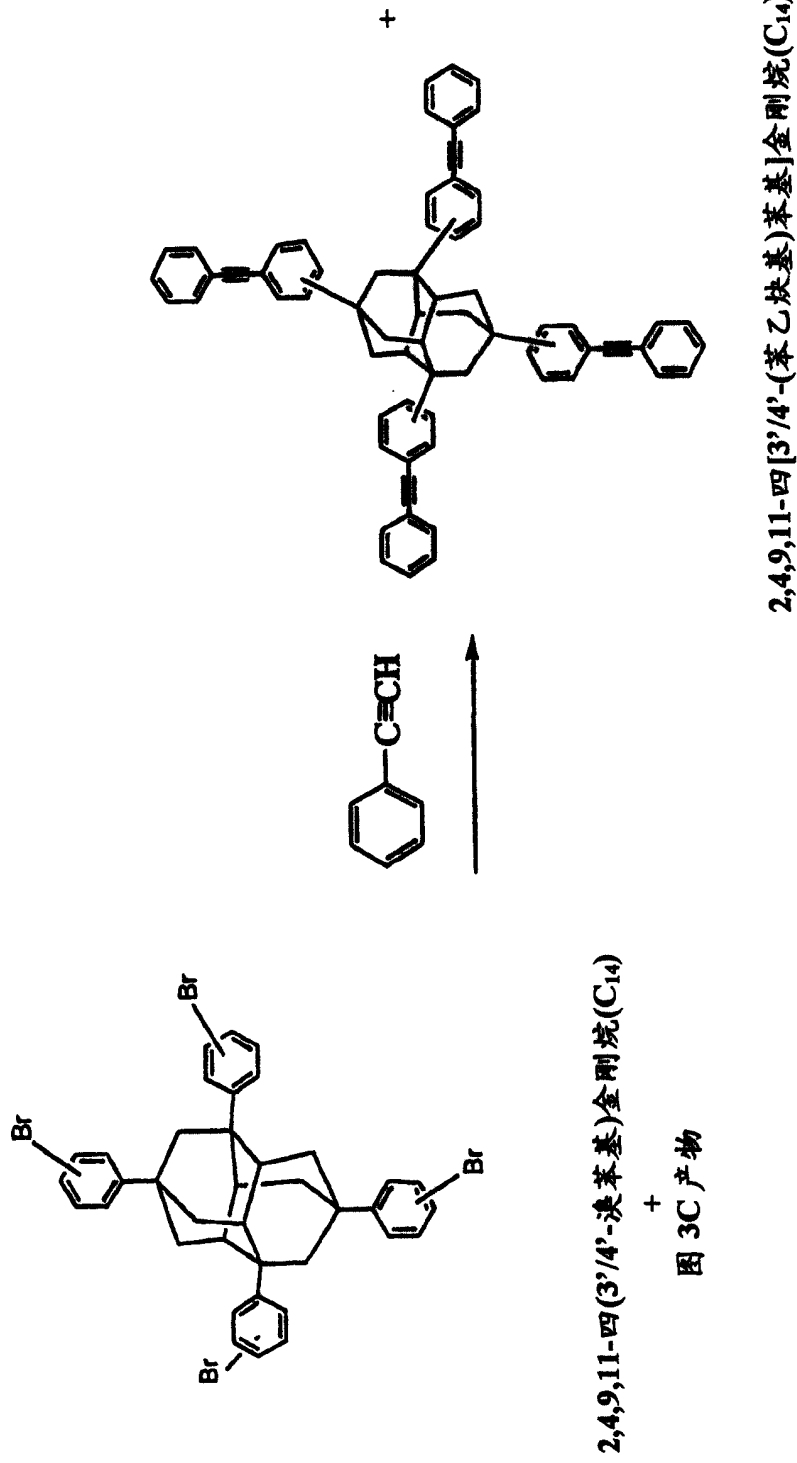


图 3E

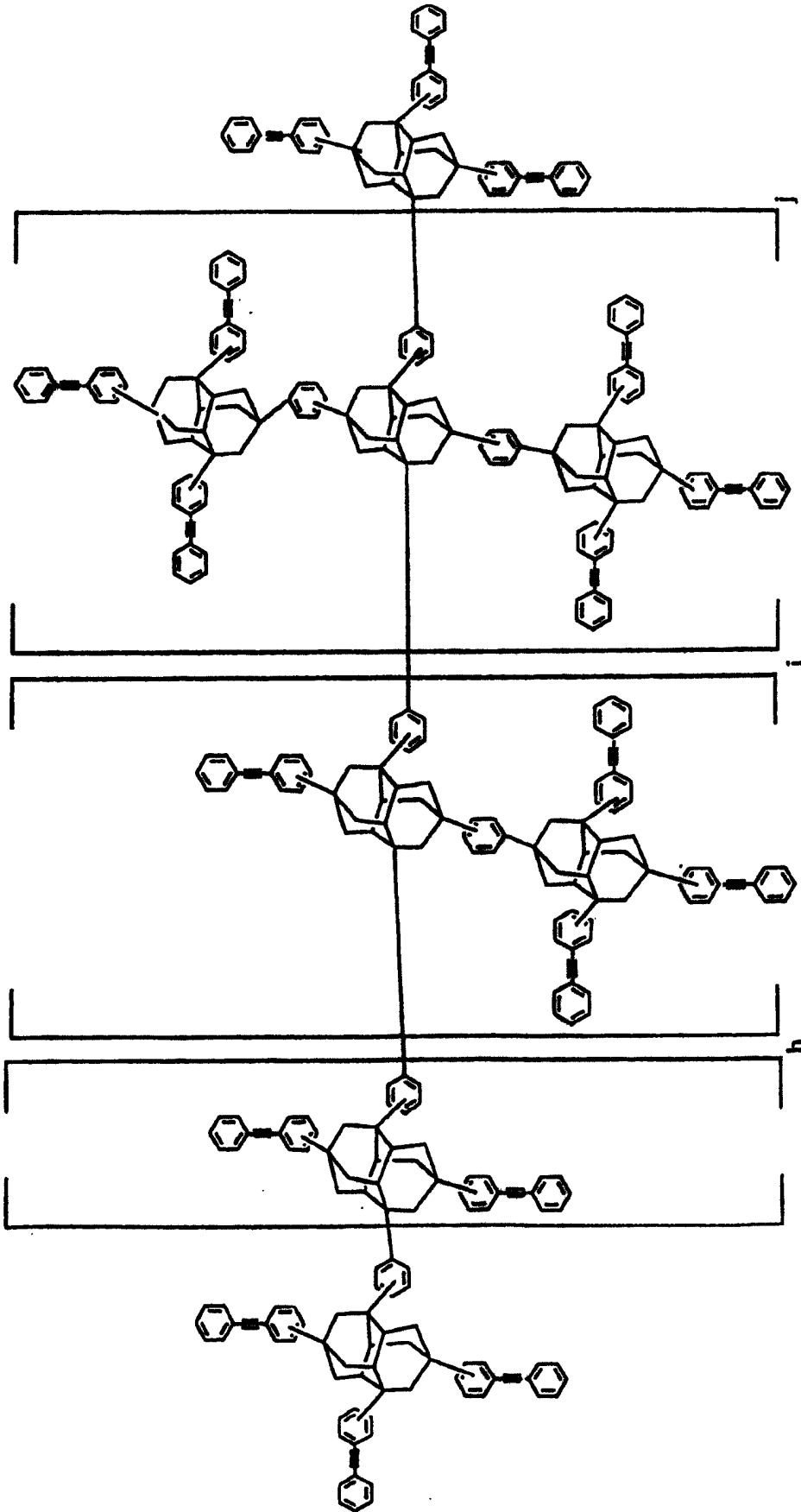
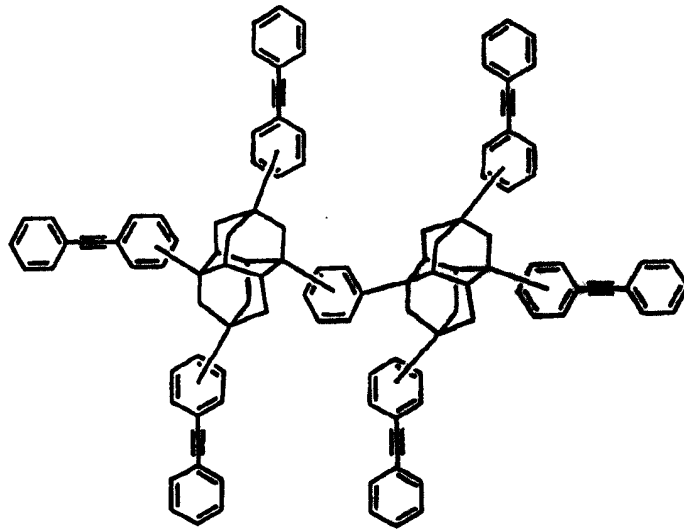


图 3F

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

+

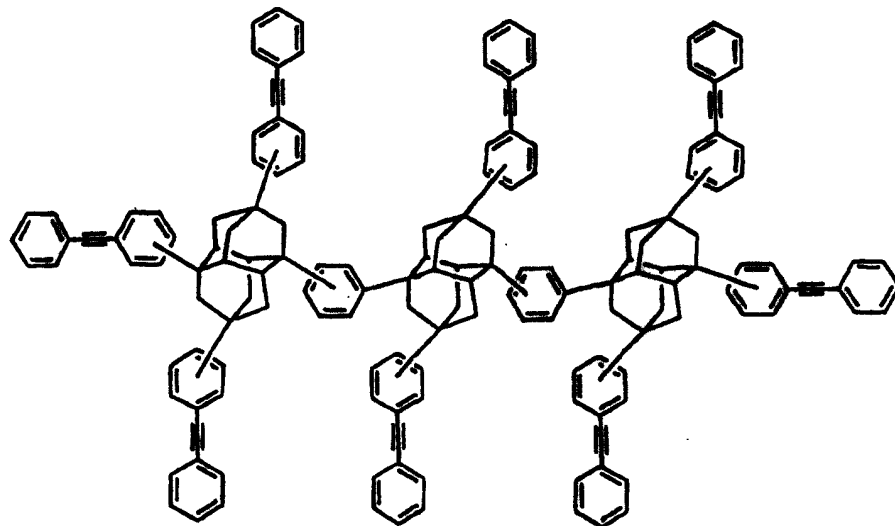
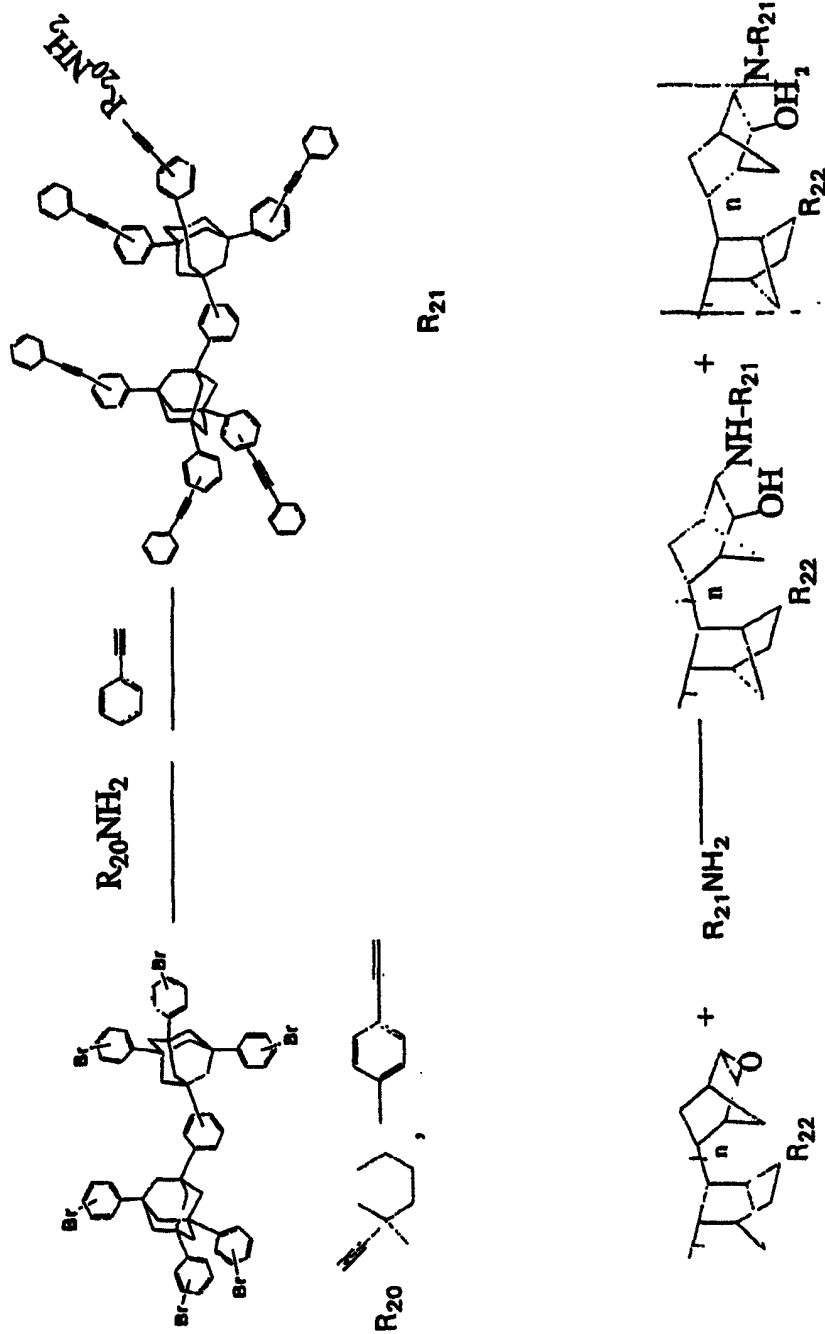
2,4-双{3'/4'-[2'',4'',9''-三[3''',4'''-(苯乙炔基)苯基]金刚烷(C₁₄)-11'-基]苯基}-
9,11-双[3''',4'''-(苯乙炔基)苯基]金刚烷(C₁₄)

图 4



R_{22} =氢、苯基、丁基或己基

图 5

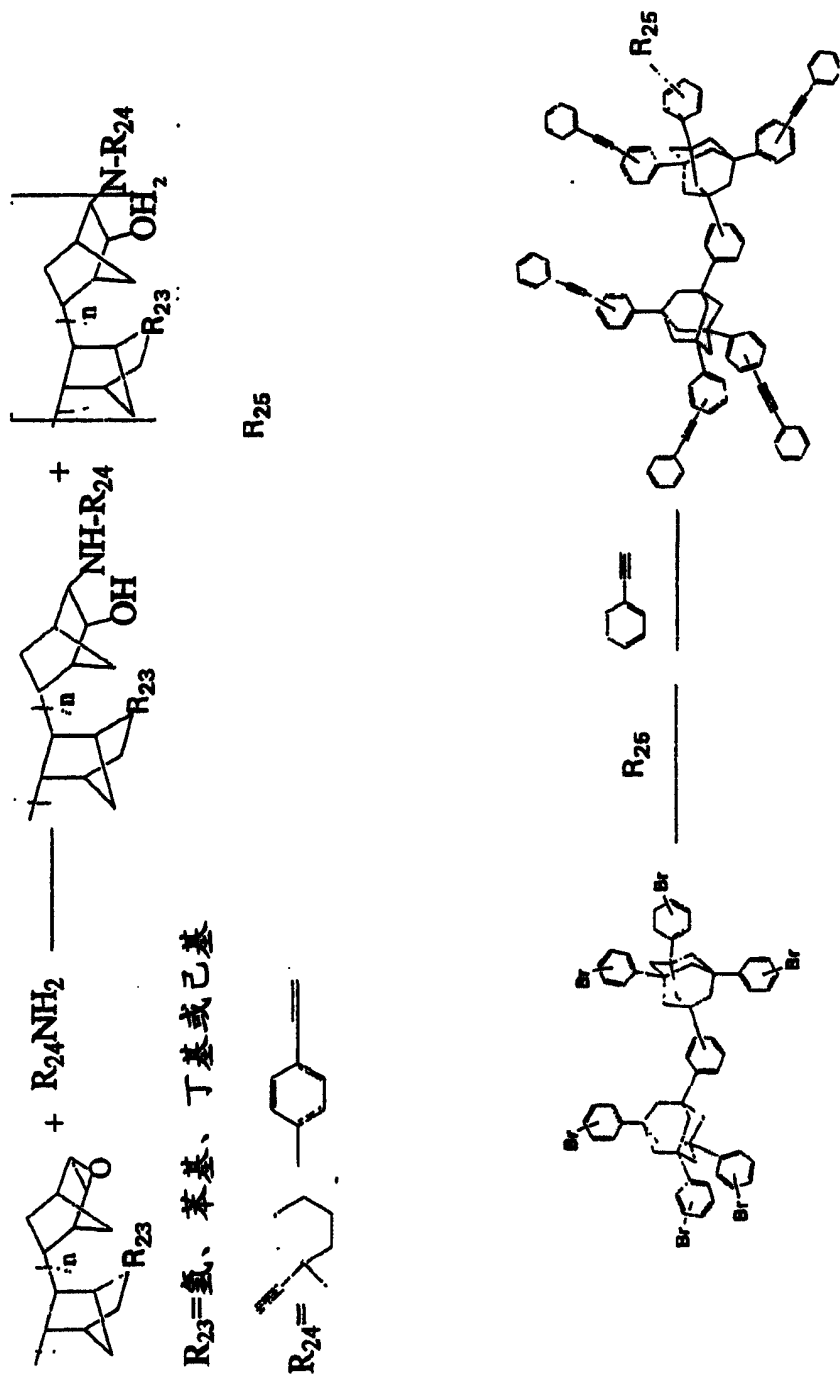


图 6

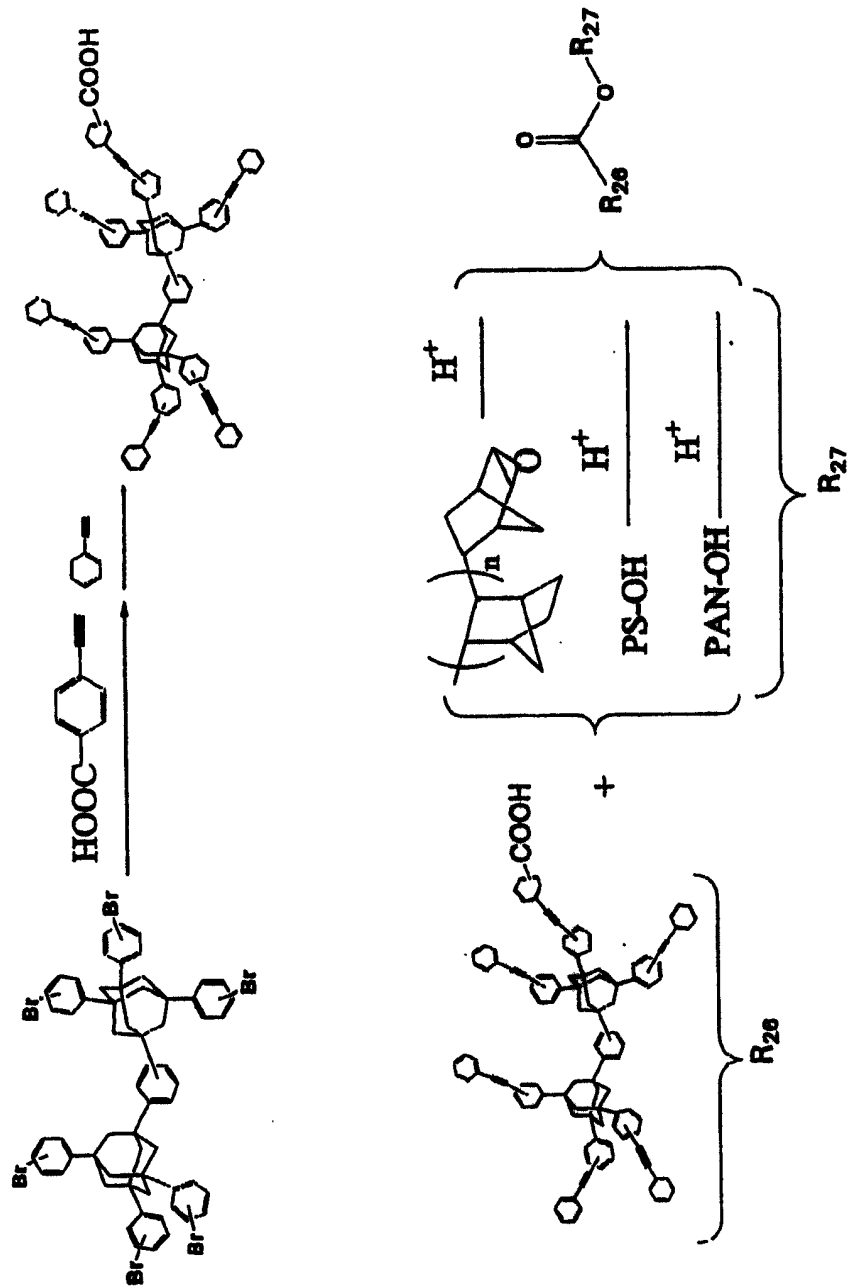


图 7

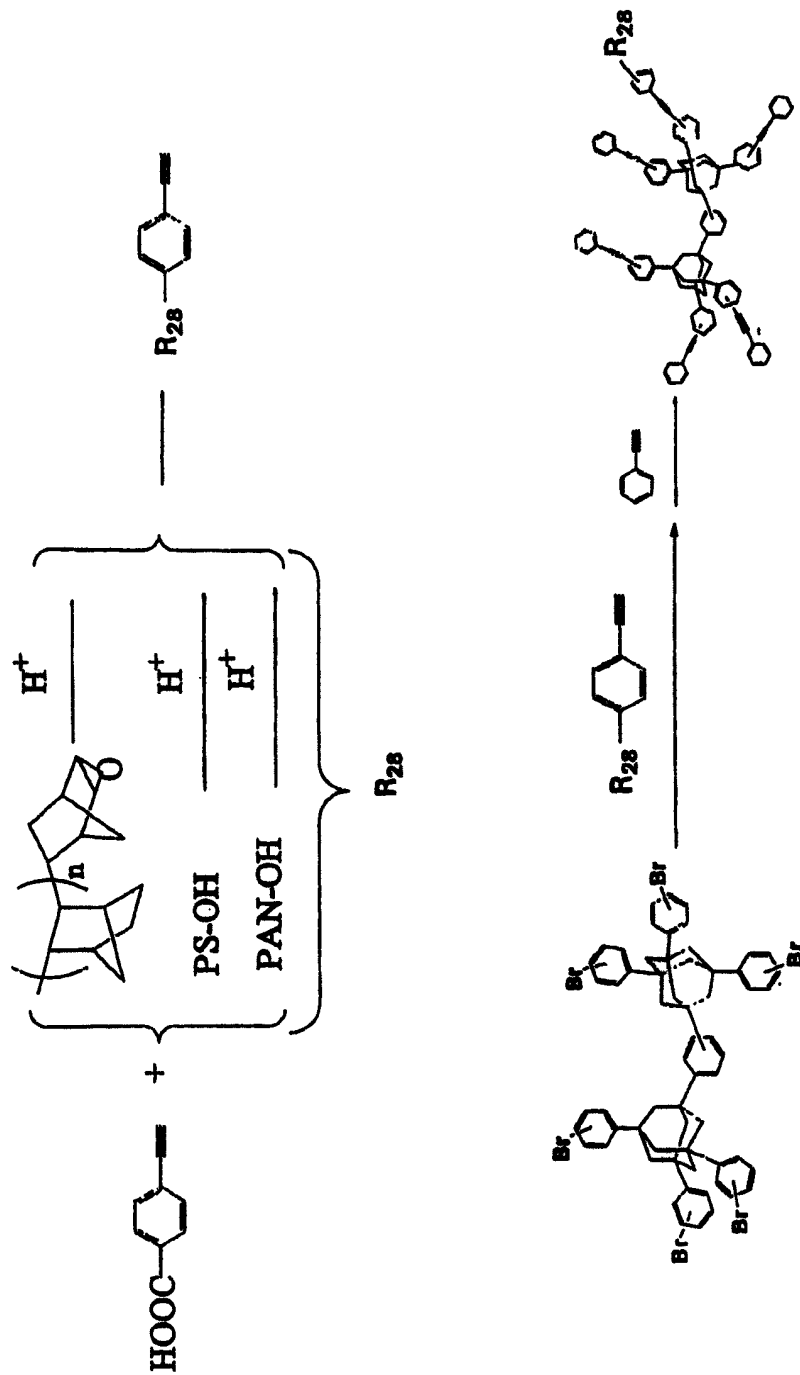


图 8

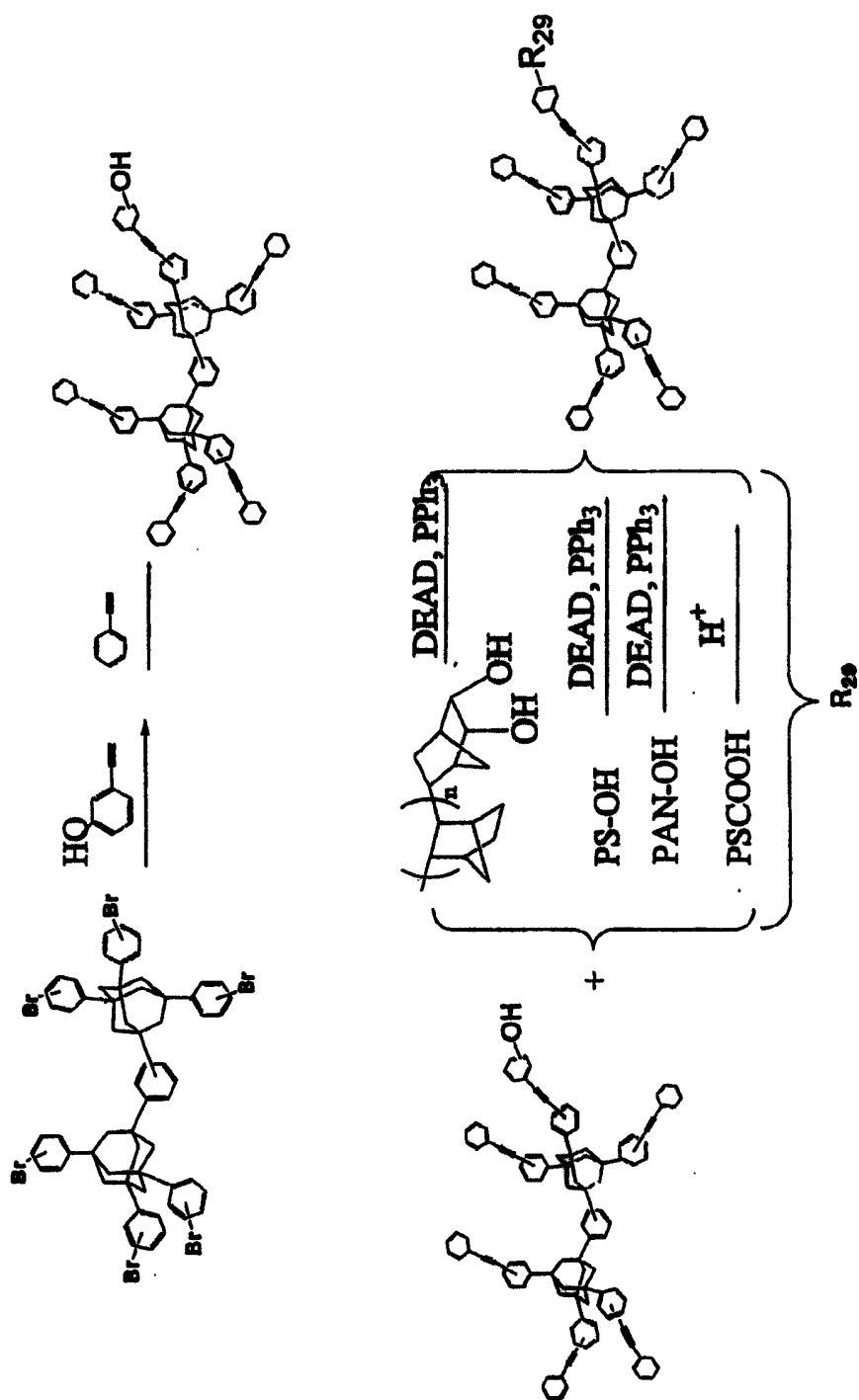


图 10

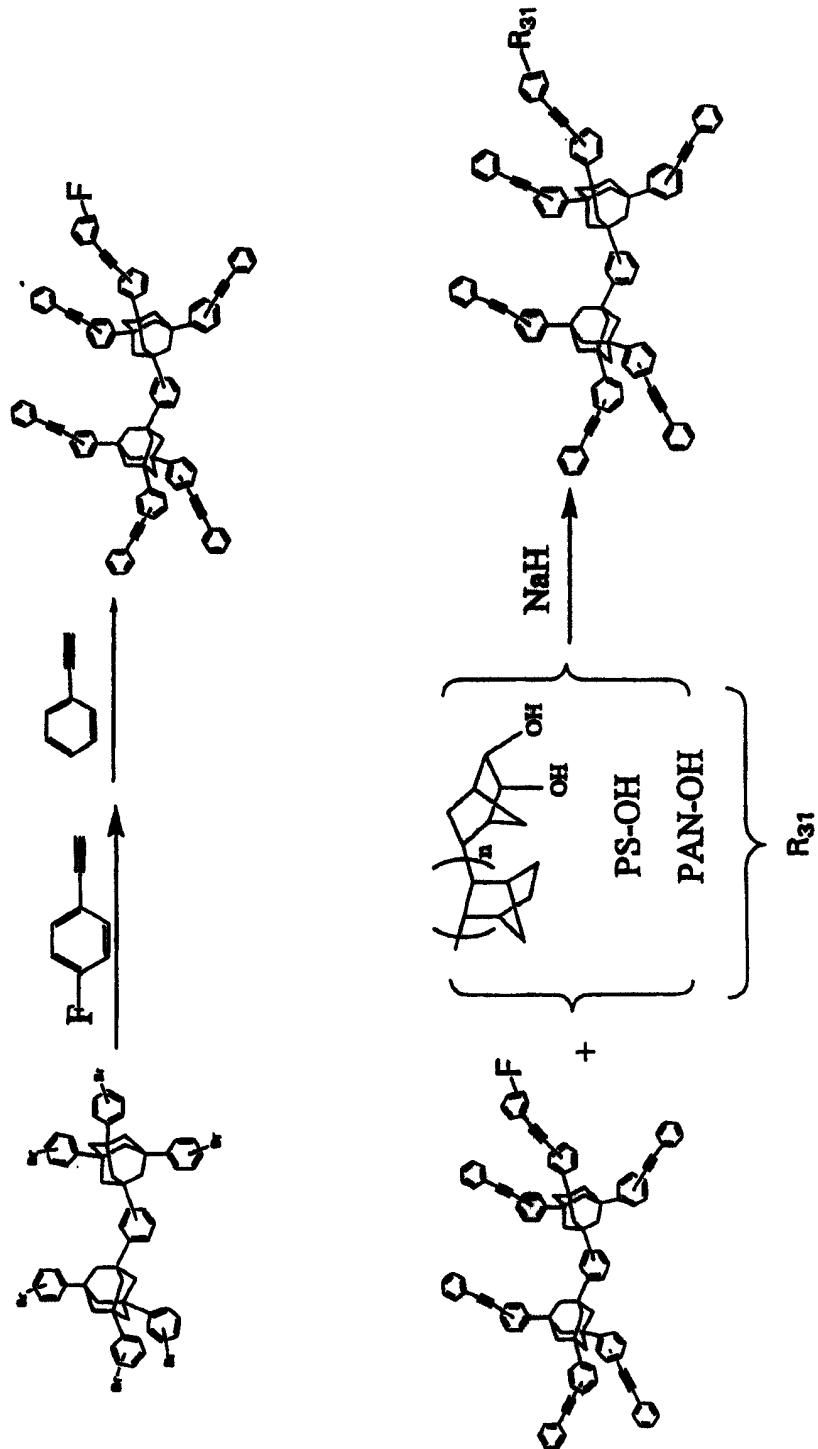


图 11

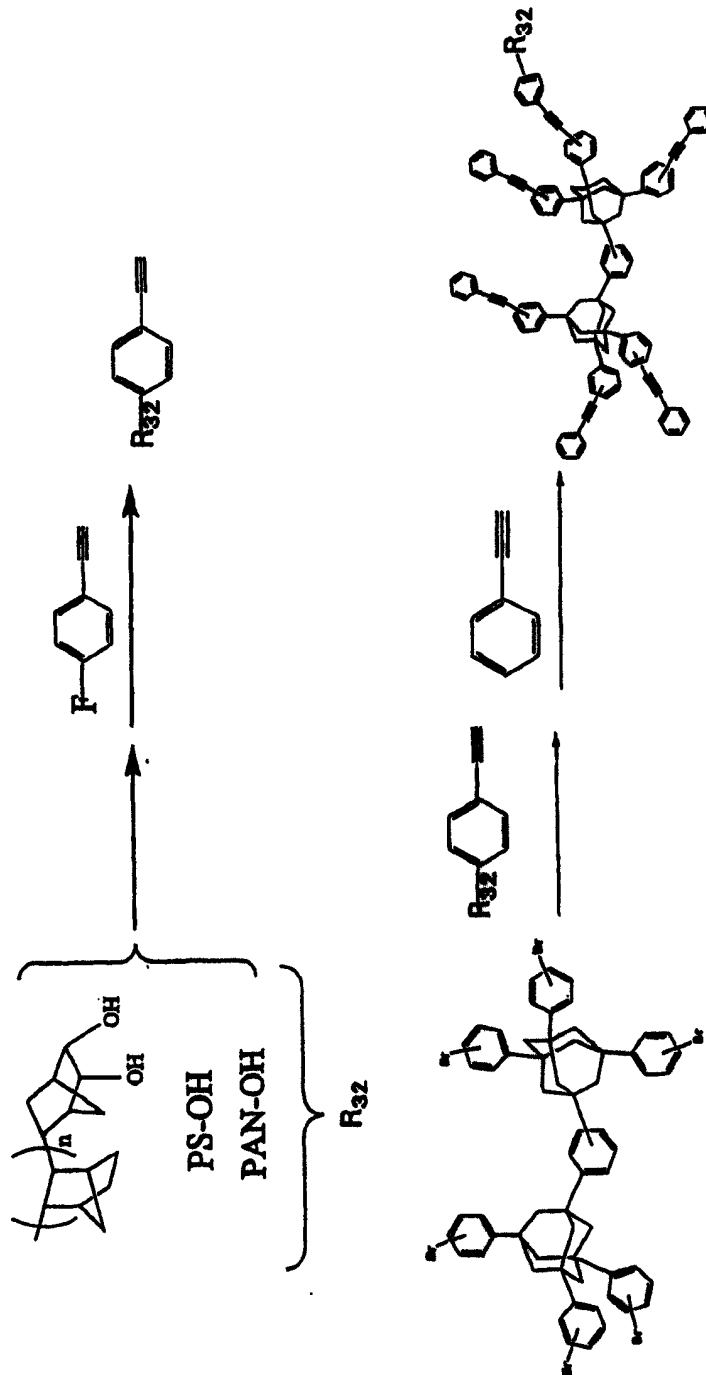
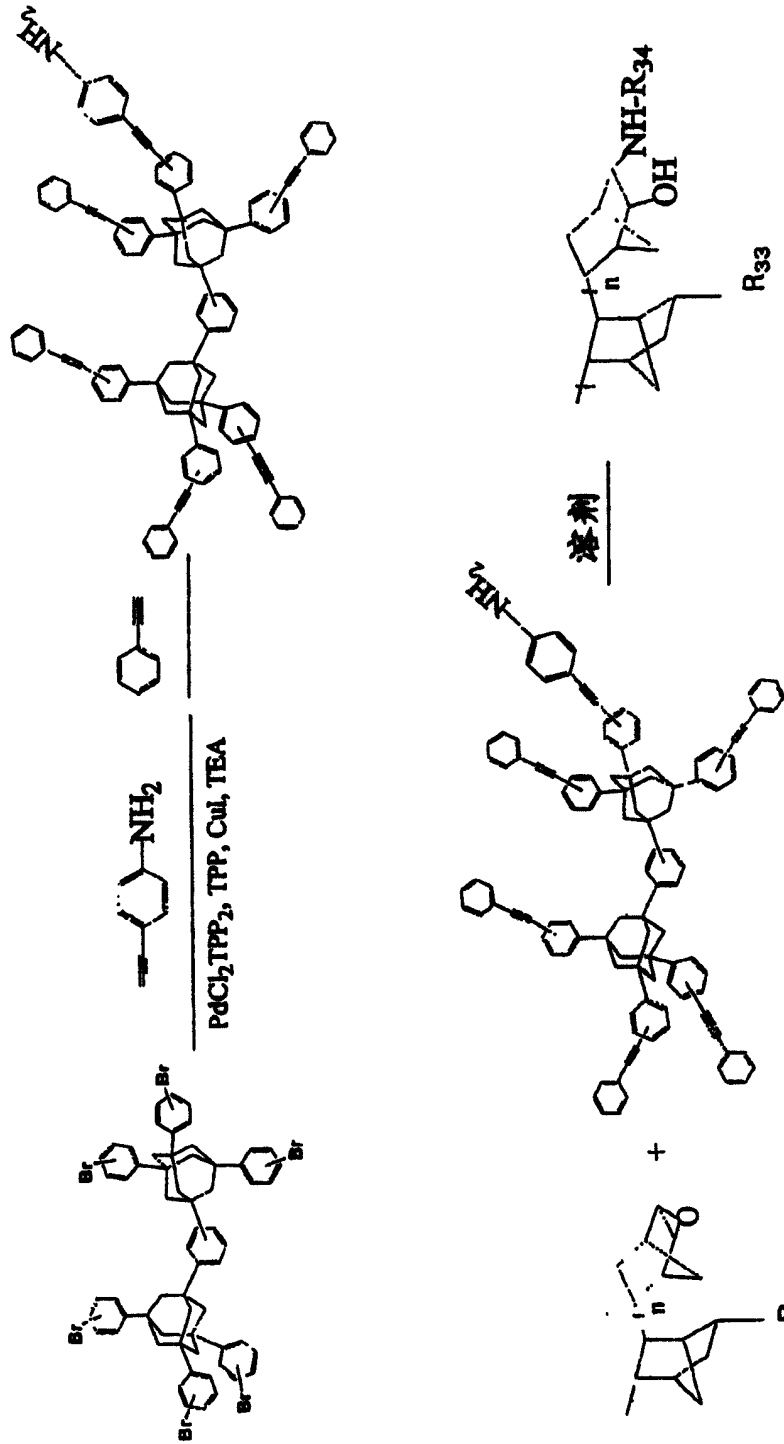
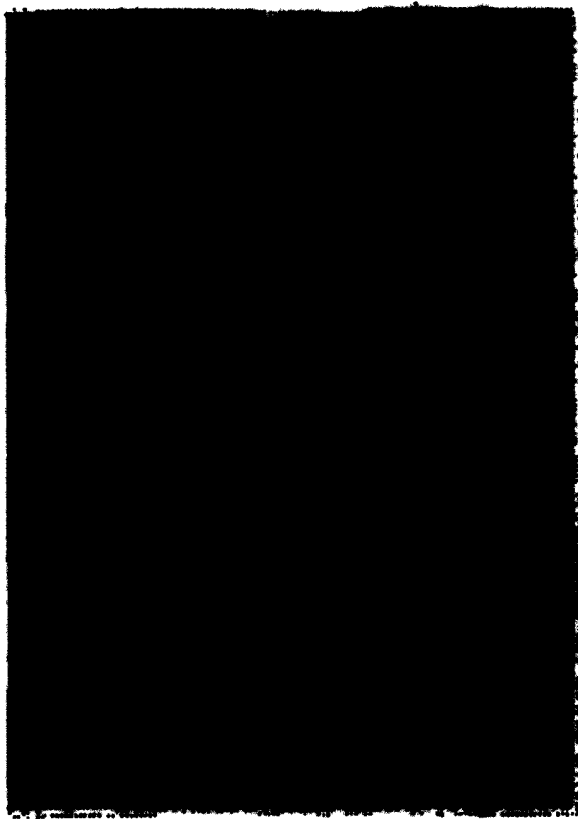


图 12

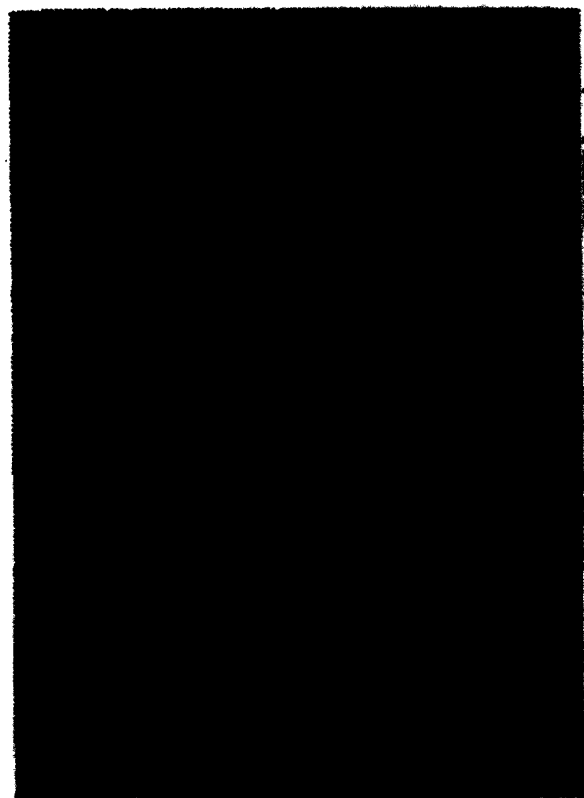


R₃₃ = 氢、苯基、丁基或己基

图 13



SEM: 截面



SEM: 表面

图 14

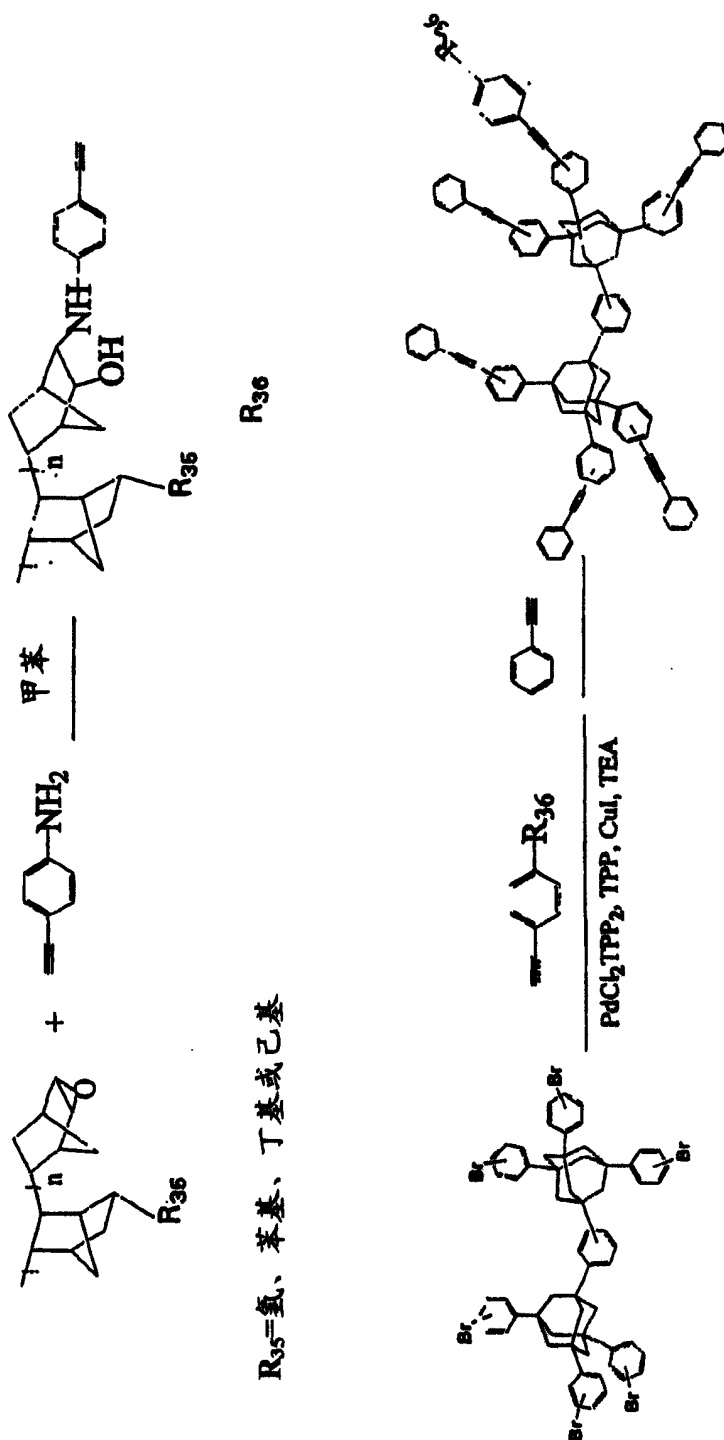
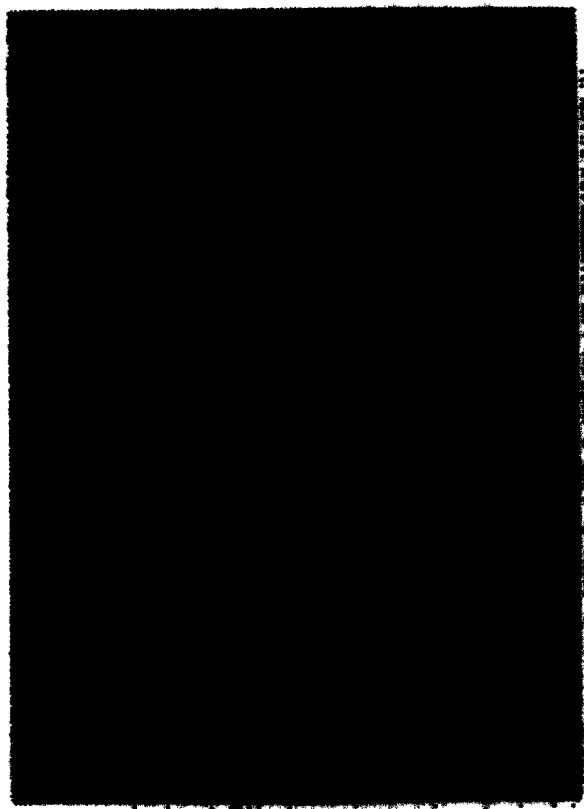


图 15



SEM: 截面



SEM: 表面

图 16

