

發明專利說明書 200426165

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：92116544

※ 申請日期：92.6.18

※IPC 分類：C08F 38/00

壹、發明名稱：(中文/英文)

用以熱安定有機組合物中之分子之組合物及方法

COMPOSITIONS AND METHODS FOR THERMOSETTING
MOLECULES IN ORGANIC COMPOSITIONS

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商哈尼威爾國際公司

HONEYWELL INTERNATIONAL INC.

代表人：(中文/英文)

史帝芬 J 克奇那

STEVEN J. KIRSCHNER

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國紐澤西州摩里斯鎮哥倫比亞路 101 號

101 COLUMBIA ROAD, AB-2B P.O. BOX 2245 MORRISTOWN
NEW JERSEY 07962, U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

參、發明人：(共 6 人)

姓 名：(中文/英文)

1.葛瑞絲樂 劉

KREISLER LAU

2.劉范寬

FENG QUAN LIU

3.包瑞斯 柯羅拉

BORIS KOROLEV

4.艾瑪 布魯克

EMMA BROUK

5.茹絲蘭 澤瑞賓

RUSLAN ZHEREBIN

6.大衛 納利華傑克

DAVID NALEWAJEK

住居所地址：(中文/英文)

1.美國加州陽光谷市魯比斯大道 871 號

871 RUBIS DRIVE, SUNNYVALE, CA 94087, U.S.A

2.美國加州庫柏堤諾市 254 區克弗特大道 202 號

202 CALVERT DR., #254, CUPERTINO, CA 95014, U.S.A.

3.美國加州聖荷西市 36 瑪瑞迪恩大道 998 號

998 MERIDIAN AVENUE #36, SAN JOSE, CA 95126, U.S.A.

4.美國加州聖荷西市魯畢諾大道 3019 號

3019 RUBINO CIRCLE, SAN JOSE, CA 95125, U.S.A.

5.美國加州戴利市畢奇伍德大道 743 號

743 BEECHWOOD DRIVE, DALY CITY, CA 94015, U.S.A.

6.美國紐約州西聖尼卡市塞達大道 22 號

22 CEDAR COURT, WEST SENECA, NY 14224, U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

- 1.美國 U.S.A.
- 2.中國 PEOPLE'S REPUBLIC OF CHINA
- 3.美國 U.S.A.
- 4.美國 U.S.A.
- 5.烏克蘭 UKRAINE
- 6.美國 U.S.A.

肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項☐第一款但書或☐第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

☒ **本案申請前已向下列國家（地區）申請專利：**

1. 專利合作條約；2003 年 05 月 22 日；PCT/US03/16450
2. 美國；2002 年 06 月 19 日；10/176,335
3. 美國；2002 年 10 月 08 日；10/267,380
4. 美國；2000 年 07 月 19 日；09/618,945

☒ **主張國際優先權(專利法第二十四條)：**

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 專利合作條約；2003 年 05 月 22 日；PCT/US03/16450
- 2.
- 3.
- 4.
- 5.

☐ **主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：**

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

- 1.
- 2.

☐ **主張專利法第二十六條微生物：**

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明之領域係降低介電常數。

【先前技術】

由於積體電路之互聯性提高且官能元件的尺寸降低，嵌入積體電路內金屬導體線之絕緣材料的介電常數變成一種影響該積體電路性能逐漸重要的因素。因為具有低介電常數(即低於3.0)之絕緣材料典型上容許較快速之信號傳導、降低電容效應和導體線間之交越，並減低驅動積體電路之電壓，所以特別希望。

因為空氣之介電常數為約1.0，一個主要的目的係將絕緣材料之介電常數降低至理論極限1，技藝中已知數種將空氣包括於該絕緣材料中以降低此類材料之介電常數之方法。在一些方法中，係在包括充分交聯之熱安定性基質和一熱不安定性(可熱分解)部份之組合物中產生毫微大小之空隙，而將空氣帶入該絕緣材料中，空氣係個別添加於該熱安定性基質材料(物理摻合處理)，或嵌入該基質材料中(化學接枝處理)。通常，基質材料首先在第一溫度交聯以得到一種三維基質，其後使溫度提高至第二(較高)溫度以熱分解熱不安定部份，並在第三(較高)溫度熟化，以便將具有大小和位置對應該熱不安定性部份大小和位置之空隙之希望毫微孔材料退火並安定化。

在物理摻合處理和化學摻合處理中，可以達到具希望介電常數約2.5且更低之毫微孔材料。然而，在物理摻合處理

中典型上僅存在對於孔大小和孔分佈之控制不良，化學接枝處理常提出合成聚合物和預聚物，及於該聚合物和預聚物包括各種反應基(例如使能夠交聯、添加熱不安定性基等等)之重要挑戰。此外，熱不安定性部份和熱安定性基質二者之化學本質通常將處理溫度限制於較狹窄窗，該窗必需區別交聯(熟化)溫度、熱解溫度及玻璃轉化溫度，因此重要地限制可用材料之選擇。

在其他方法中，空氣或其它氣體(即空隙)係以在基質材料中併入中空之毫微大小球體而帶入該絕緣材料中，因此該毫微大小之球體係當作一種"空隙載體(void carrier)"，其可以(或不可以)從基質材料加移移除。例如，在Kamezaki等人之美國專利第5,458,709號中，發明者教示在絕緣材料中使用中空玻璃球。然而，玻璃球之分佈配典型上難以控制，且隨著玻璃球體之集結提高，介電材料便失去彈性和其他意欲的物化性質。此外，玻璃球體通常大於20 nm，因此不適於意欲孔小於2 nm之毫微孔材料。

為了產生尺寸大體上小於玻璃球之孔，Rostoker等人在美國專利第5,744,399號中敘述使用富勒烯作為空隙載體。富勒烯類係一種包含32至約960個原子之碳形式，咸相信其具有一種球狀測量圓頂之結構，咸相信其中許多將自然發生。發明者混合一種基質材料與富勒烯，並熟化該混合物以製造一種毫微孔介電質，其中該富勒烯可以從固化之基質移除。雖然以此方式得到之孔通常大小非常均勻，但空隙載體之均勻分佈依然是問題。此外，Rostoker's和Kamezaki's法二

者皆要求在聚合材料添加或摻合空隙載體，因此增加製造毫微孔材料之不可或缺的處理步驟和花費。

雖然技藝中已知各種將毫微大小空隙帶入低介電常數材料之不同的方法，但是其全部(或幾乎全部)皆具有缺點。因此，依然存在對於提供改良組合物和方法以將毫微大小之空隙帶入介電材料中之需求。

【發明內容】

本發明係關於一種產生低介電常數聚合物之方法。在一個步驟中，提供一種具有一核心結構和許多臂之星形熱固性單體，在後來的步驟中，將該熱固性單體摻入一聚合物中，其中摻入聚合物之作用包括位於至少一個臂之參鍵的反應。

在本發明之一個方面，該核心結構係一種籠狀化合物或芳基，且較佳之臂係芳基、分枝芳基或亞芳基醚。亦最好在該核心結構是一種籠狀化合物之處，該臂中至少一個具有參鍵。在該核心結構是一種芳基化合物之處，最好該臂全部具有一個參鍵。尤其意欲之核心結構包括金剛烷、雙金剛烷、一種苯基和一種六伸苯基，且尤其意欲之臂包括一種托南基(tolanyl)、一種苯基乙炔基-苯基乙炔基苯基、一種對-托南基苯基、一種1,2-雙(苯基乙炔基)苯基和一種對-托南基苯基醚。

在本發明之另一方面，摻入熱固性單體包括在一個以上之參鍵的反應，較佳在位於三個臂上之三個參鍵，更佳在位於所有臂上之所有參鍵。在本發明之特別較佳方面，該

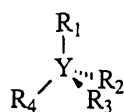
摻入作用不需添加分子便發生，且較佳包括一種環加合反應。

雖然通常意欲將該熱固性單體摻入一聚合物主鏈中，但其它位置(包括末端和支鏈)亦是較佳。較佳之聚合物包括聚(亞芳基醚)和包括所意欲熱固性單體或由其組成之聚合物。尤其意欲藉由增加熱固性單體之臂長，該單體將界定在交聯後單體間之提高空隙體積，因而降低該交聯結構之密度並降低該聚合物之介電常數。

從以下本發明之較佳具體實施例之詳述及附圖，本發明之各種目的特點、觀點和優點將變成更顯而易見。

正如此處所使用，"低介電常數聚合物"一詞表示一種介電常數約3.0(或更低)之有機、有機金屬或無機化合物。亦正如此處所使用，"籠狀化合物"一詞表示一種分子，其中以共價鍵結原子形成之許多環界定一體積，使得一位於該體積內之點不通過一環便不能夠離開該體積。例如，金剛烷型結構(包括金剛烷和雙金剛烷)便被認定為一種籠狀化合物。相反地，具有單一橋(如去甲伯(二環[2.2.1]庚烷))之環化合物並不被認定為一種籠狀化合物，因為在一單一橋聯環化合物中之環不能界定一體積。

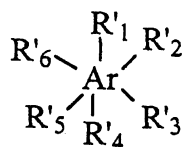
在一種產生低介電常數聚合物之方法中，提供一種具有如結構1所示一般結構之熱固性單體，



(結構1)

其中Y係選自一籠狀化合物和一矽原子，且 R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 係獨立選自一芳基、一分枝芳基及一亞芳基醚，且該芳基、分枝芳基及亞芳基醚中至少一項具有參鍵。在進一步的步驟中，係將熱固性單體摻入一聚合物中，因形成該低介電常數聚合物，其中摻入該聚合物中之作用包括一種至少一個參鍵之化學反應。正如此處所使用，"芳基"一詞並無進一步詳述，表示任何形式之芳基，其可以包括例如一種分枝芳基或亞芳基醚。包括一種金剛烷、雙金剛烷及矽原子之熱固性單體的典型結構係分別於圖1A、1B及1C中表示，其中n係介於0和5間之整數，或更多。

在產生一低介電常數聚合物之另一方法中，係提供一種具有如結構2所示一般結構之熱固性單體，



(結構2)

其中Ar是一種芳基，且 R'_1 - R'_6 係獨立選自一種芳基、分枝芳基及亞芳基醚，其中該芳基、分枝芳基及亞芳基醚各具有至少一個參鍵。在一後來的步驟中，將該熱固性單體摻入一聚合物中，因而形成一種低介電常數聚合物，其中摻入該聚合物中之作用包括至少一個參鍵之化學反應。包括四-及六取代六伸苯基之熱固性單體之典型結構分別於圖2A和2B中表示。

通常如結構1及2表示之熱固性單體可以由各種合成途徑提供，且結構1及2之典型合成策略係於圖3A-3C中表示。圖

3A敘述一種產生具有金剛烷作為籠狀化合物之星形熱固性單體之較佳合成途徑，其中於一鈀催化赫克(Heck)反應中苯基乙炔基化溴芳烯。首先，使一金剛烷(1)溴化為四溴金剛烷(TBA)(2)繼之一種先前所述之步驟(Sollot, G.P.及Gilbert, E.E.之J. Org. Chem. 45, 5405-5408 (1980))。如Reichert, V. R.及Mathias L. J.之Macromolecules, 27, 7015-7022 (1990)中所述般，使TBA與溴基苯反應以產生四溴苯金剛烷(TBPA)(4)，且TBPA後來在一鈀催化赫克反應中與一經取代之乙炔基芳基反應，接著標準反應步驟以產生四芳基乙炔基苯基金剛烷(TAEPA)(5)。該鈀催化赫克反應亦可以用於合成具有六伸苯基作為芳族部份之星形熱固性單體，如圖2C和圖2D所示般，其中使四溴六伸苯基和六溴六伸苯基分別與乙炔基芳基反應，以產生意欲之對應星形熱固性單體。

或者，TBA(先前)能夠加以轉化為一種羥芳基化金剛烷，其後在一親核性芳族取代反應中轉變為一種星形熱固性單體。在圖3B中，TBA(2)如先前所述般從金剛烷(1)產生，其後於一親核性四取代反應中與酚反應，以產生四(羥基苯基)金剛烷(THPA)(7)。或者，TBA亦能夠與茴香醚一起反應以得到四(4-甲氧基苯基)金剛烷(TMPA)(6)，其能夠進一步與 BBR_3 反應以產生THPA(7)。THPA然後能夠於各種親核性芳族取代反應中，使用標準步驟(例如R. J. Cotter, Gordon and Breach Publishers之Engineering Plastics – A Handbook of Polyarylethers, ISBN 2-88449-112-0)在碳酸鉀存在下與活化氟基芳族反應以產生意欲之熱固性單體，或者，THPA可以在一標準芳族取

代反應(例如前述之 Engineering Plastics)中與4-鹵基-4'-氟托(鹵基=Br或I)反應，以產生四[4-(4-鹵基苯基乙炔基苯氧基)苯基]金剛烷(8)。在另一替代反應中，亦可以使用各種替代反應物以產生該成形熱固性單體。同樣地，親核性芳族取代反應亦可以用於如圖2D所述般合成具有六伸苯基作為芳族部份之星形熱固性單體，其中六伸苯基與4-氟基托南反應以產生一種星形熱固性單體。或者，間苯三酚可以在一標準芳族取代反應中與1-(4-氟-苯基乙炔基-4-苯基乙炔基)-4-苯反應，以產生1,3,5-三(苯基乙炔基苯基乙炔基苯氧基)苯。

在該籠狀化合物係一種矽原子之處，一種典型的較佳合成示意圖係於圖3C中描述，其中溴基(苯基乙炔基)芳族臂(9)轉化對應之鋰(苯基乙炔基)芳族臂(10)，其後來與四氯化矽反應以產生具有矽原子作為籠狀化合物之意欲之星形熱固性單體。

雖然最好該籠狀化合物係金剛烷或雙金剛烷，但在本發明之替代方面，亦意欲各種除金剛烷或雙金剛烷外之籠狀化合物。應特別瞭解該籠狀化合物併以臂 R_1 - R_4 或 R'_1 - R'_6 整體長度的分子大小與組態將決定最終低介電常數聚合物中空隙的大小(由於立體效應)。因此，在意欲較小籠狀化合物之處，意欲經取代和衍生之金剛烷、雙金剛烷及較小之橋聯環脂族和芳族化合物(典型上具有少於15個原子)。相反地，在意欲較大籠狀化合物的情況中，意欲較大之橋聯環脂族和芳族化合物(典型上具有15個原子以上)和富勒烯類。

應更進一步了解，所意欲籠狀化合物未必需要限制於碳

原子，但亦可以包括雜原子，如N、S、O、P等等。雜原子可以有利地摻入非四角形鍵角組態，其可以依次使臂 R_1 - R_4 或 R'_1 - R'_6 能夠以更大鍵角共價接附。關於所意欲籠狀化合物之取代基和衍生物，應瞭解許多取代基和衍生物是適當的。例如，在該籠狀化合物是較疏水性之處，可以摻入親水性取代基以提高在親水性溶劑之溶解度，或反之亦然。或者，在意欲極性的情形中，可以在該籠狀化合物添加極性側基。尚意欲適當的取代基亦可以包括熱不安定基、親核性和親電性基。亦應了解的是，可以在該籠狀化合物中使用官能基(例如以便促進交聯反應、衍生反應等等)。在該籠狀化合物係衍生的情況中，尤其意欲該衍生包括籠狀化合物之鹵化反應，且一種特別較佳之鹵素是氟。

在本發明之另一方面，該籠狀化合物可以被一種具有多角形之非碳原子取代，以四角形組態更佳。所意欲原子包括矽原子，尤其所意欲原子包括展現多角形配位子組態並形成抗氧化性大於碳-碳鍵之共價鍵之原子。此外，替代原子亦可以包括一特殊原子之陽離子或陰離子物種。例如，適當之原子係Ge和P。

在熱固性單體如結構2所示般具有一偶合於臂 R'_1 - R'_6 之芳基的情況中，最好該芳基包括苯基，甚至更佳該芳基係一苯基或一六伸苯基。在本發明之另一方面，意欲除苯基或六伸苯基外之各種芳基亦是適當的，包括經取代及未經取代之二環及多環芳族化合物。經取代及未經取代之二環及多環芳族化合物特別有利，其中提高大小之熱固性單體較

佳。例如，在意欲替代芳基於一個維度中延伸超越在另一維度的情況中，特別意欲萢、菲和蔥。在其它的情況，於意欲替代芳基對稱延伸之處，係意欲多環族芳基，如蒽類。在尤其較佳的方面，所意欲雙環及多環族芳基具有可以(或不可以)包括雜原子之共軛芳族系統。關於所意欲芳基之取代和衍生，係應用關於籠狀化合物之相同考慮(參考以上)。

關於該臂 R_1-R_4 及 $R'_1-R'_6$ ，最好 R_1-R_4 係獨立選自一種芳基、分枝芳基及亞芳基醚，且 $R'_1-R'_6$ 係獨立選自一種芳基、分枝芳基及亞芳基醚。關於 R_1-R_4 及 $R'_1-R'_6$ 特別意欲之芳基包括具有托南基、苯基乙炔基苯基乙炔基苯基及對-托南基苯基部份，和托南基、苯基乙炔基苯基乙炔基苯基和及對-托南基苯基部份之芳基。尤其較佳之分枝芳基包括一種1,2-雙(苯基乙炔基)苯基，且特別意欲之亞芳基醚包括對托南基苯基醚。

在本發明之另一方面，適當的臂不需要受限於芳基、分枝芳基及亞芳基醚，只要替代臂 R_1-R_4 及 $R'_1-R'_6$ 包括一種反應基，且只要該熱固性單體之摻入作用包括一種涉及該反應基之反應。正如此處所使用，"反應基"之用詞表示具有充分反應性以用於將該單體摻入一聚合物中之任何元素或元素結合物。例如，所意欲臂可以較短並具有不超過6個原子，其可以是碳原子或否。在摻入最終低介電常數聚合物之空隙大小不需要較小的情況中，此類短臂可以是特別有利。相反地，在特長臂較佳的情況中，該臂可以包括一種具

有7-40個(且更多)原子之寡聚物或聚合物。此外，該共價偶合於所意欲熱固性單體之臂的長度和化學組成可以在一個單體內改變。例如，一籠狀化合物可具有二個較短臂和二個較長臂，以促進聚合期間沿一特殊方向之維度成長。在另一實例中，一籠化合物可以具有二個化學上與另外二個臂明顯不同之臂，以促進區域選擇性電生反應。

應更進一步了解，雖然最好在一熱固性單體中全部臂皆具有至少一個反應基，但在其它方面不需要全部臂皆具有反應基。例如，一籠狀化合物可以具有4個臂，且其中僅3或2個臂帶有反應基。或者，一熱固性單之芳基可以具有三個臂，其中僅2或1個臂具有反應基。通常意欲在各臂 R_1-R_4 及 $R'_1-R'_6$ 中反應基的數目可以合理地改變，視臂之化學本質和所希望最終產物之本質而定。此外，意欲反應基位於該臂的任何部份，包括主鏈、支鏈或臂末段。尤其應瞭解，在熱固性單體中反應基的數目可以用以作為控制交聯度之工具。例如，在希望具有較低交聯度的情況中，所意欲熱固性單體可以僅具有一或二個反應基，其可以位於一個臂中或否。另一方面，在意欲較高交聯度之情況中，在該單體中可以包括三或更多個反應基。較佳之反應基包括親電性和親核性基，可以參與環加成反應之基團更佳，且一種特別較佳之反應基為乙炔基。

除了該臂之反應基外，其它基團(包括官能基)亦可以包括於該臂中。例如，在希望將熱固性單體摻入一聚合物後添加特殊官能度(如一種熱不安定部份)的情況中，此類官

能度可共價鍵結於該官能基。

熱固性單體能夠以各種機制摻入一聚合物中，且真正的摻入機制主要取決於參與摻入作用之反應基。因此，所意欲機制包括親核性、親電性和芳族取代、加成、消除、自由基聚合及環加成，且特別較佳之摻入係環加成，其包括至少一個位於至少臂之一之乙炔基。例如，在一具有選自芳基、分枝芳基和亞芳基醚之臂之熱固性單體中(其中該芳基、支鏈芳基和亞芳基醚中至少三個具有一種單一參鍵，於聚合物摻入單體之作用可以包括至少一種三個參鍵之環加成反應(即化學反應)。在另一實例中，在該芳基、支鏈芳基和亞芳基醚臂全部具有單一參鍵的熱固性單體中，於聚合物摻入單體的作用可以包括全部參鍵之環加成反應(即化學反應)。在其它實例中，環加成反應(例如狄-阿(Diels-Alder)反應)可以發生於該熱固性單體之至少一個臂之乙炔基和一位於聚合物內之二烯基間。尚意欲無額外分子(例如交聯劑)參與便發生於聚合物摻入該熱固性單體之作用，較佳如一種在熱固性單體之反應基間之環加成反應般。然而，在本發明之替代方面，交聯劑可以用以將熱固性單體共價偶合於一聚合物。此類共價偶合因而可以發生於一反應基及一聚合物之間或一官能基及一聚合物之間。

視於該聚合物摻入熱固性單體之機制而定，反應條件可以合理地改變。例如，在單體係以使用至少一個臂之參鍵之環加成反應摻入的情況中，將熱固性單體加熱至約250°C約45分鐘通常便足夠。相反地，在該單體係以一種自由基

反應摻入一聚合物的情況中，室溫和添加自由基起始劑可以是適當。一種較佳之摻入作用係於實例中敘述。

關於熱固性單體摻入聚合物的位置，意欲該熱固性單體可以摻入該聚合物之主鏈、末端或支鏈。正如此處所使用，"主鏈"一詞表示一種形成聚合物索之原子或部份之連續鏈，其係共價鍵結，所以移除任何該原子或部份將造成該鏈中斷。

所意欲聚合物包括各種聚合物形式，如聚醯亞胺、聚苯乙烯、聚醯胺等等。然而，尤其意欲該聚合物包括一聚芳基，更佳一聚(亞芳基醚)。在一甚至更佳之方面，該聚合物至少部份從熱固性單體製得，且特別意欲該聚合物係全部從該熱固性單體製得。

尤其應該了解，(1)籠狀化合物或芳基的大小，及(2)共價偶合於該籠狀化合物之臂 R_1 - R_4 及 R'_1 - R'_6 整體長度將決定由於立體效應得到之毫微孔性。因此，在具籠狀化合物或矽原子之熱固性單體係低介電常數聚合物的一部份的情況中，且其中該臂 R_1 - R_4 之總長為 L 且該低介電常數聚合物之介電常數為 K ，當 L 增加時該介電常數 K 將降低。同樣地，在具芳基之熱固性單體係低介電常數聚合物的一部份的情況中，且其中該臂 R'_1 - R'_6 之總長為 L 且該低介電常數聚合物之介電常數為 K ，當 L 增加時該介電常數 K 將降低。因此，該籠狀化合物、芳基之大小，尤其是熱固性單體之臂大小能夠用以微調或調整隱藏該熱固性單體之低介電常數聚合物之介電常數。尤其意欲藉由熱固性單體中臂之延伸，該介電

常數可以降低多達0.2個介電常數單位(較佳多達0.3，更佳多達0.4，最佳多達0.5)。

在圖4所述特別意欲之臂延伸策略中，其中AD表示一種金剛烷或雙金剛烷基。苯基乙炔係一種起始分子，其與TBA(先前)反應(A1)以產生四(單托南基)-金剛烷。或者，苯基乙炔能夠轉化(B1)為溴化托南基，其後來與三甲矽乙炔反應(C1)以形成托南基乙炔。其後TBA然後與托南基乙炔反應(A2)成為四(雙托南基)-金剛烷。在進一步的延伸反應中，使托南基乙炔與1-溴-4-碘基苯反應(B2)成為溴化雙托南基，其進一步轉化(C2)為雙托南基乙炔。如此形成之托南基乙炔其後可以與TBA反應(A3)以產生四(雙托南基)-金剛烷。

特別意欲根據本發明之熱固性單體可以用於電子裝置之介電層，其中較佳介電層之介電常數低於3，且較佳之電子裝置包括一種積體電路。因此，一種所意欲電子裝置可以包括一介電層，其中該介電層包括一種從具有以下結構之熱固性單體製造之聚合物：



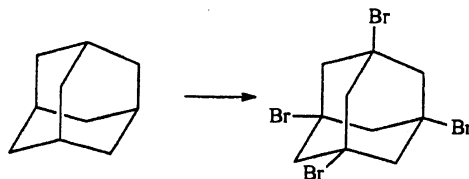
其中Y係選自一籠式化合物和一矽原子，Ar較佳是一種芳基， R_1 - R_4 係獨立選自一種芳基、分枝芳基及亞芳基醚， R'_1 - R'_6 係獨立選自一芳基、一分枝芳基及一亞芳基醚，其中該芳基、分枝芳基及亞芳基醚中至少一項具有參鍵。

【實施方式】

以下實例敘述根據本發明之熱固性分子之典型合成法，及一種低介電常數薄膜之製備法。

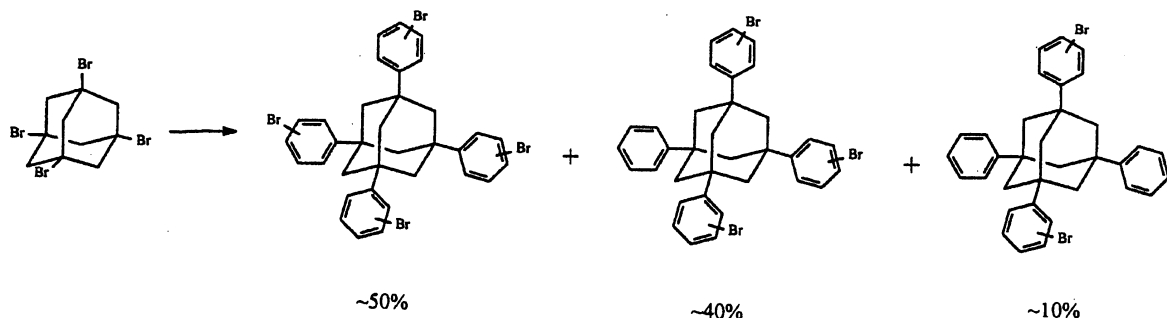
實例 1

合成四溴金剛烷(TBA)



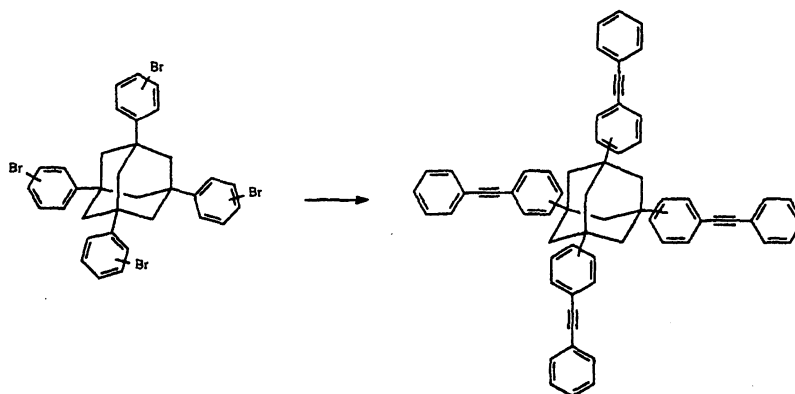
依照先前於 Sollot, G.P. 及 Gilbert, E.E. 之 J. Org. Chem. 45, 5405-5408 (1980) 所述之步驟，使金剛烷溴化為 TBA。

合成四(3/4-溴苯基)金剛烷(TBPA)



如 Reichert, V.R. 及 Mathias L.J. 之 Macromolecules, 27, 7015-7022 (1990) 所述般，使 TBA 與溴苯反應，以產生四(3/4-溴苯基)金剛烷(TBPA)。該反應造成形成各種副產物。HPLC-MS 分析顯示所意欲 TBPA 之產率為約 50%，伴隨 40% 三溴化四苯基金剛烷及約 10% 二溴化四苯基金剛烷。然而，意外地，當產物混合物接受新鮮試劑和觸媒(溴苯及 AlCl_3 ，在 20°C 1 分鐘)時，得到產率約 90% 之 TBPA。

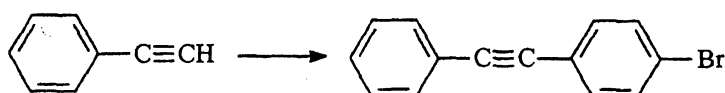
合成四(托南基)金剛烷(TTA)



使 TBPA 與 苯基 乙炔 反應，以產生最終產物四(托南基)金剛烷，繼之鈀催化赫克乙炔化之一般反應。

實例 2

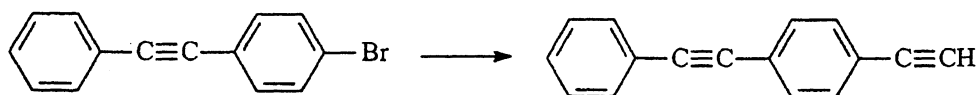
合成對溴二苯乙炔



於一裝置添加漏斗和氮氣入口之 500 毫升 3 頸圓底燒瓶中，添加 4-碘基溴苯 (25.01 g, 88.37 mmol)、三乙胺 (300 mL)、雙(三苯膦)氯化鈀 [II] (0.82 g) 及碘化銅 [I] (0.54 g)。其後緩慢添加 苯基 乙炔 (9.025 g, 88.37 mmol)/三乙胺 (50 mL) 溶液，並在攪拌下將溶液之溫度保持低於 35°C。添加完成後再攪拌該混合物 4 小時。於轉動蒸發器上蒸發溶劑並將殘餘物添加於 200 mL 水。以二氯甲烷 (2 X 150 mL) 萃取該產物。結合有機層並以轉動蒸發器移除溶劑。以 80 毫升己烷清洗殘餘物並過濾。TLC 及 HPLC 顯示一種純產物 (產率 19.5g, 86%)。以短矽石管柱層析法 (溶析劑為甲苯及己烷之 1:2 混合物) 進行

更多純化。移除溶劑後得到一種白色結晶固體。於丙酮溶劑中以 GC/MS 將產物之純度特徵化，並進一步以質子 NMR 特徵化。

合成對-乙炔基二苯乙炔



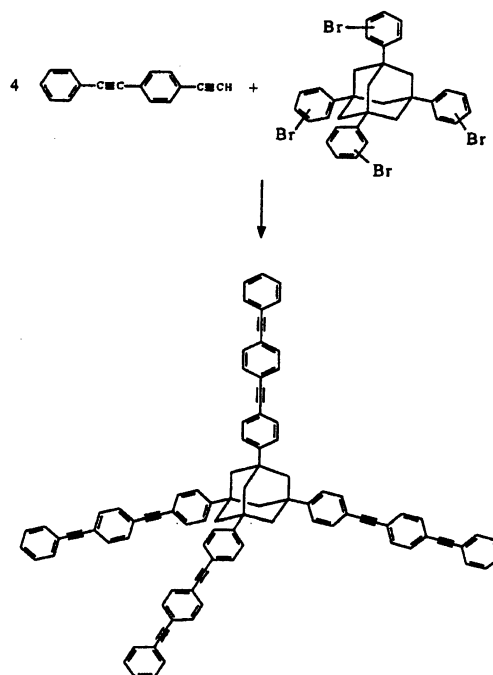
以二步驟從對溴二苯乙炔以二步驟合成對乙炔基二苯乙炔。在第一步驟中，使對溴二苯乙炔三甲矽乙炔化，並於第二步驟中，使第一步驟之反應產物轉化為最終產物。

步驟 1 (三甲矽乙炔化 4-溴基二苯乙炔)：將 4-溴基二苯乙炔 (10.285 g, 40.0 mMol)、乙炔基三甲矽烷 (5.894 g, 60.0 mMol)、0.505 g (0.73 mMol) 二氯雙(三苯膦)鉀 [II] 觸媒、40 mL 無水三乙胺、0.214 g (1.12 mMol) 碘化銅 [I] 及 0.378 g (1.44 mMol) 三苯膦置經 N₂ 滌氣，裝置高處機械攪拌器、冷凝器，並定位於一加熱罩內之 5 公升 4 頸圓底燒瓶中。將混合物加熱至溫和迴流 (約 88°C) 並維持迴流 1.5 小時。反應混合物變成濃黑膏狀並加以冷卻。薄層層析分析指出原料 4-溴基二苯乙炔完全轉化為單一產物。過濾產物並以 50 mL 三乙胺清洗，混合 400 mL 水並攪拌 30 分鐘。過濾固體並以 40 mL 甲醇清洗。從 500 mL 甲醇再結晶粗製固體。當靜置時，沉降出有光澤之銀色晶體。以過濾將其離析並以 2x 50 mL 甲醇清洗。回收 4.662 g (產率 42.5%)。

步驟 2 (4-(三甲矽基)乙炔二苯乙炔)轉化為 4-乙炔基二苯乙炔)：於一裝置氮入口、高處機械攪拌器之 1 公升 3 頸圓底燒

瓶稱入 800 mL 無水甲醇、12.68 克 (46.2 mMol) 4-(甲矽基)乙炔二苯乙炔及 1.12 g 無水碳酸鉀。將混合物加熱至 50°C。持續攪拌直到以 HPLC 分析偵測無原料(約 3 小時)。將反應混合物冷卻。於 40 mL 二氯甲烷中攪拌粗製固體 30 分鐘並攪拌。過濾之懸浮固體以 HPLC 顯示主要為雜質。將二氯甲烷濾液乾燥並蒸發以產生 8.75 g 固體。當於爐中進一步乾燥時，最終重量為 8.67 g，其表示產率 92.8%。

合成四(雙托南基)金剛烷(TBTA)



使 TBPA(先前)與 4-乙炔基二苯乙炔反應以產生最終產物四(雙托南基)金剛烷(TBTA)，繼之鈀催化赫克乙炔化反應之一般步驟。

將如此製備之 TBTA 溶於環己酮中以得到一種 10%(重量比)溶液，使用技藝中為人熟知之標準步驟將 5 ml 該溶液自旋於二個矽晶圓上。以加熱至約 300°C 之溫度將 TBTA 於晶圓上聚合，並在 400°C 之溫度熟化 1 小時。k 值經測定為 2.57。尤其

應該了解，當將該k值與TTA之k值比較時(TTA係一種臂長度較短且類似TBTA之結構)，TTA之k值高於約2.60。因此，由於從籠狀化合物延伸之臂長度提高而所意欲k值降低頃經實驗確認。

因此，頃揭示多種產生低介電常數聚合物之組合物及方法之特定具體實施例和。然而，熟諳此藝者應顯而易見除了已經敘述者，能夠有許多修正案而不遠離本發明。因此，本發明並不受限，除了所附申請專利範圍之精神外。此外，於說明規格書和申請專利範圍時，所有用詞應該以與本文一致之最廣泛可能方式說明。特別言之，"包括"和"其包括"之用詞應該解釋為以非排外性方式引用元件、組份或步驟，其指出所引用之元件、組份或步驟可以存在、或使用、或與其它未明白引用之元件、組份或步驟結合。

【圖式簡單說明】

圖1A-1C是分別具有金剛烷、雙金剛烷和矽原子作為籠狀化合物之星形熱固性單體之典型結構。

圖2A-2D係具有六伸苯基作為芳基之星形熱固性單體之典型結構。

圖3A-3C係根據本發明之星形熱固性單體之典型合成示意圖。

圖4係合成具有各種長度芳基臂之經取代金剛烷之典型示意圖。

伍、中文發明摘要：

本發明係關於一種製造低介電常數聚合物的方法，於其中係提供一種熱固性單體，其中該熱固性單體具有一種籠狀化合物或芳基核心結構，和許多共價鍵結於該籠狀化合物或核心結構之臂。在一後來的步驟中，係將熱固性單體摻入一聚合物中以形成該低介電常數聚合物，其中摻入該聚合物之作用包括位於至少一個該臂內之參鍵的化學反應。所欲之籠狀化合物和核心結構包括金剛烷、雙金剛烷、矽、一種苯基和一種六伸苯基，而較佳之臂包括亞芳基、分枝亞芳基、及亞芳基醚。該熱固性單體可以有利地用以產生電子裝置之低k介電材料，且該聚合物之介電常數能夠以改變該臂全長而控制。

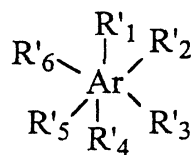
陸、英文發明摘要：

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

拾、申請專利範圍：

1. 一種產生一低介電常數聚合物之方法，其包括：

提供一種具有以下結構之熱固性單體：

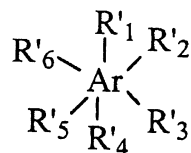


其 Ar 係一芳基或一籠狀化合物，且 R'₁、R'₂、R'₃、R'₄、R'₅ 及 R'₆ 包括一芳基、一分枝芳基、一亞芳基醚及一氫原子，且其中該芳基、分枝芳基及亞芳基醚各具有至少一個參鍵；及

將該熱固性單體摻入一聚合物，因而形成該低介電常數聚合物，其中摻入該聚合物之作用包括一種至少一個參鍵之化學反應。

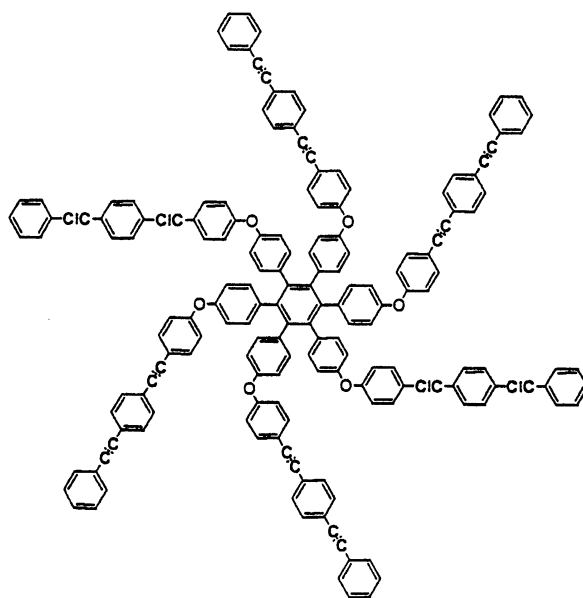
2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該芳基包括一種苯基。
3. 根據申請專利範圍第2項之方法，其中 Ar 係選自由一苯基及一六伸苯基所組成之群組。
4. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中 R'₁、R'₂、R'₃、R'₄、R'₅ 及 R'₆ 之總長為 L，且該低介電常數聚合物之介電常數為 K，其中當 L 提高時 K 降低。
5. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中將熱固性單體摻入聚合物之步驟係無額外分子參與而發生。
6. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該聚合物包括一種聚(亞芳基醚)。

7. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該籠狀化合物包括一種金剛烷分子或一種雙金剛烷分子。
8. 一種具有以下結構之熱固性單體，



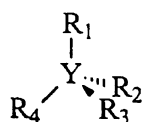
其中 Ar 係一芳基或一籠狀化合物，且 R'_1 、 R'_2 、 R'_3 、 R'_4 、 R'_5 及 R'_6 係獨立選自一芳基、一分枝芳基、一亞芳基醚及一氫原子，且其中該芳基、分枝芳基及亞芳基醚各具有至少一個參鍵。

9. 根據申請專利範圍第8項之單體，其中該籠狀化合物包括一種金剛烷或一種雙金剛烷分子。
10. 一種具有根據化學式 TM-3 之結構之熱固性單體：

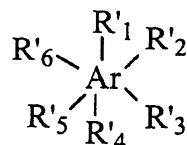


(TM-3)

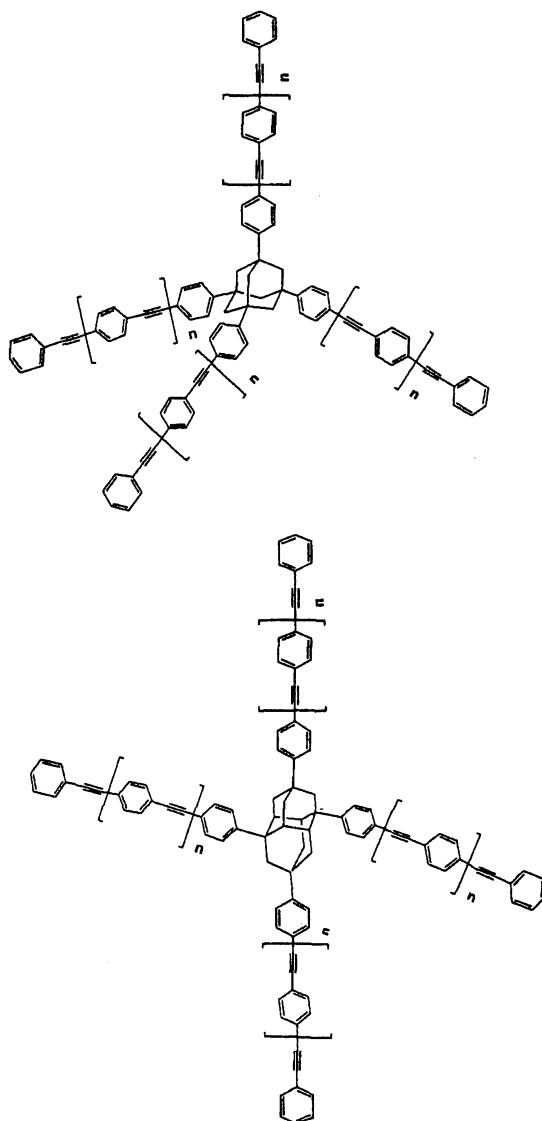
11. 一種包括一介電層之電子裝置，該介電層包括一種從至少一個包括以下之熱固性單體製造之聚合物：



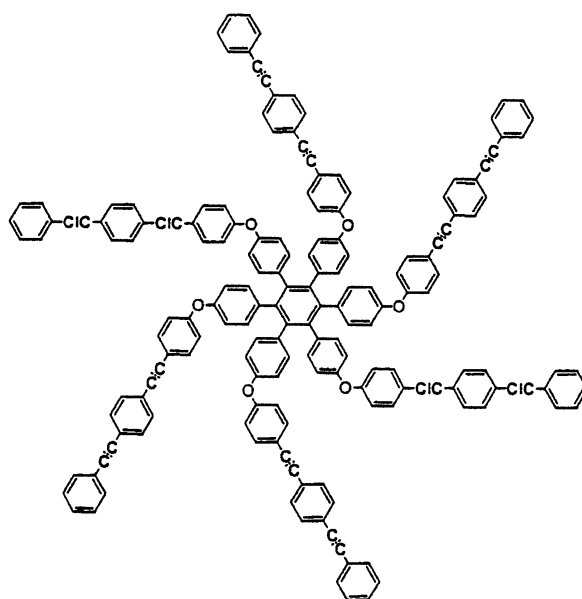
其中 Y 係選自一籠狀化合物或一矽原子，且 R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 係獨立選自一芳基、一分枝芳基、一亞芳基醚，且其中該芳基、分枝芳基及亞芳基醚中至少一項具有參鍵；



其中 Ar 係一芳基或一籠狀化合物，且 R'_1 、 R'_2 、 R'_3 、 R'_4 、 R'_5 及 R'_6 係獨立選自一芳基、一分枝芳基、一亞芳基醚及一氫原子，且其中該芳基、分枝芳基及亞芳基醚各具有至少一個參鍵。



或



12. 根據申請專利範圍第11項之電子裝置，其中該籠狀化合物包括一種金剛烷分子或一種雙金剛烷分子。

拾壹、圖式：

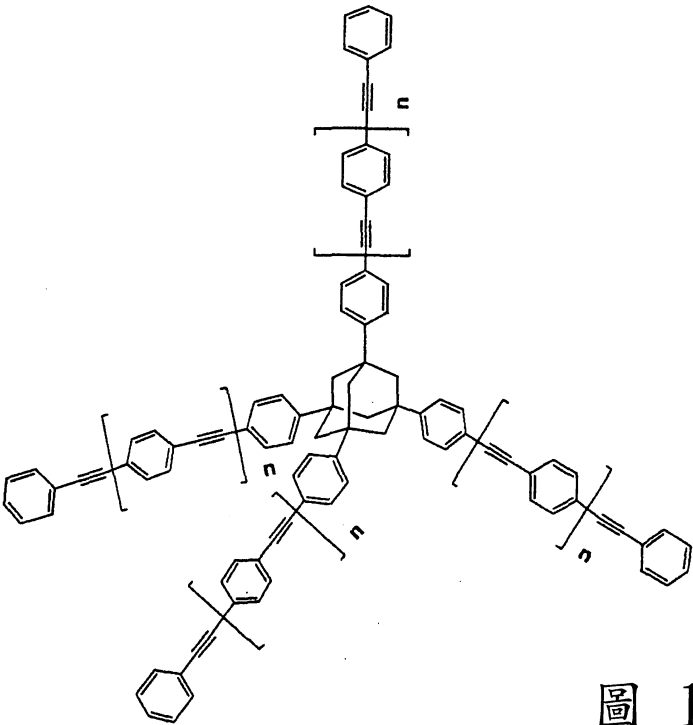


圖 1A

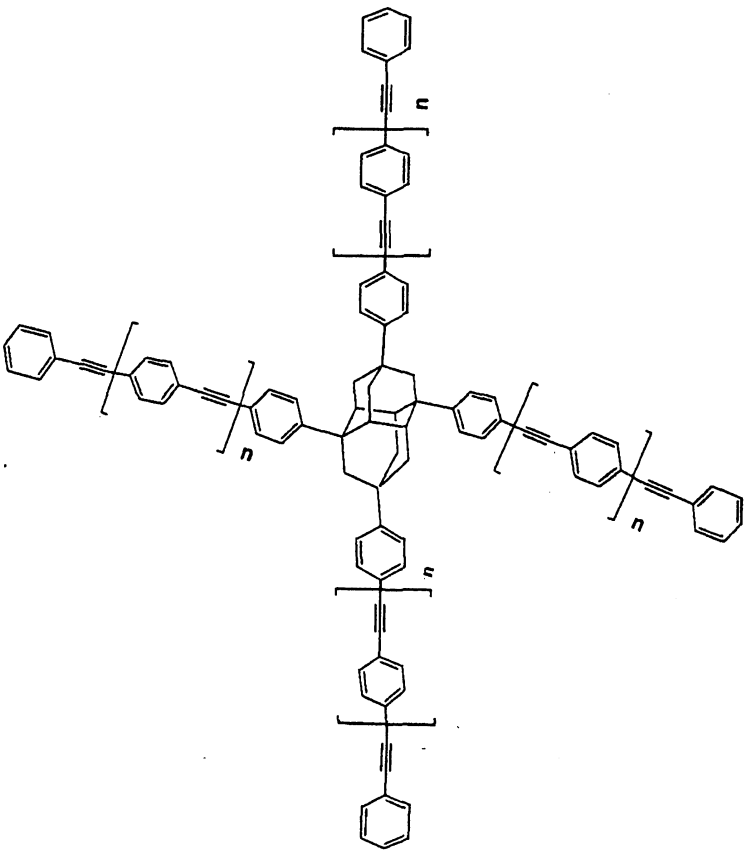


圖 1B

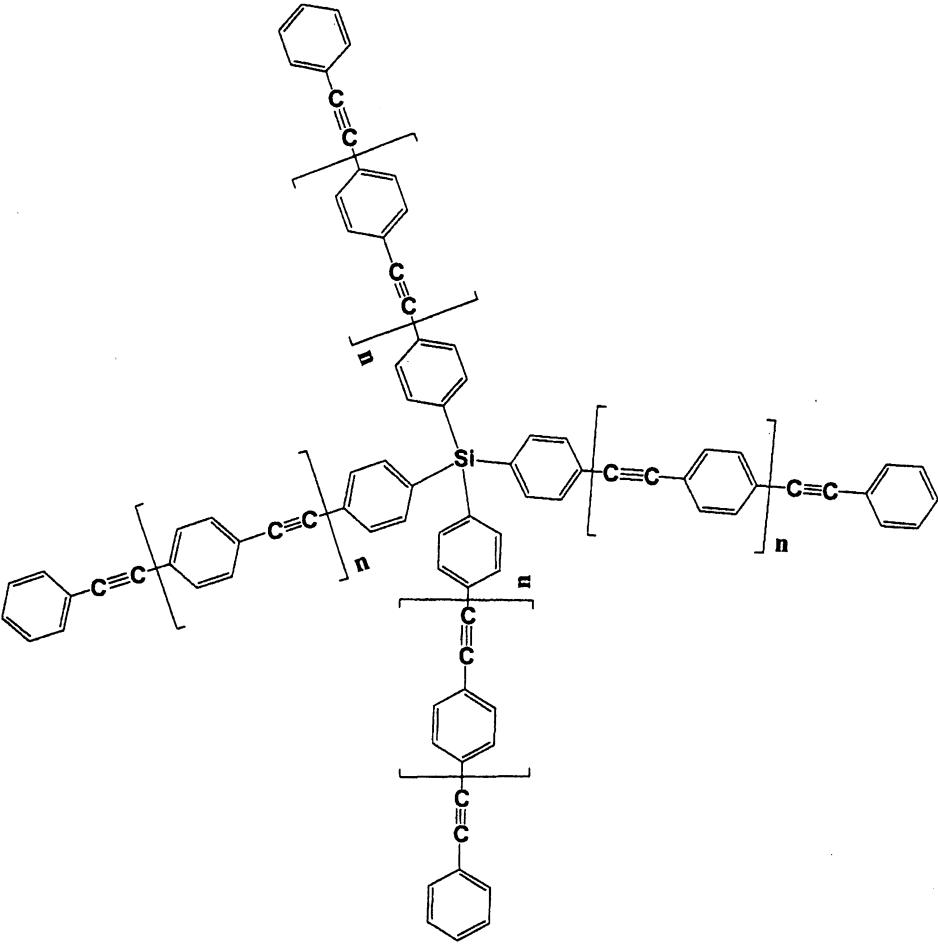


圖 1C

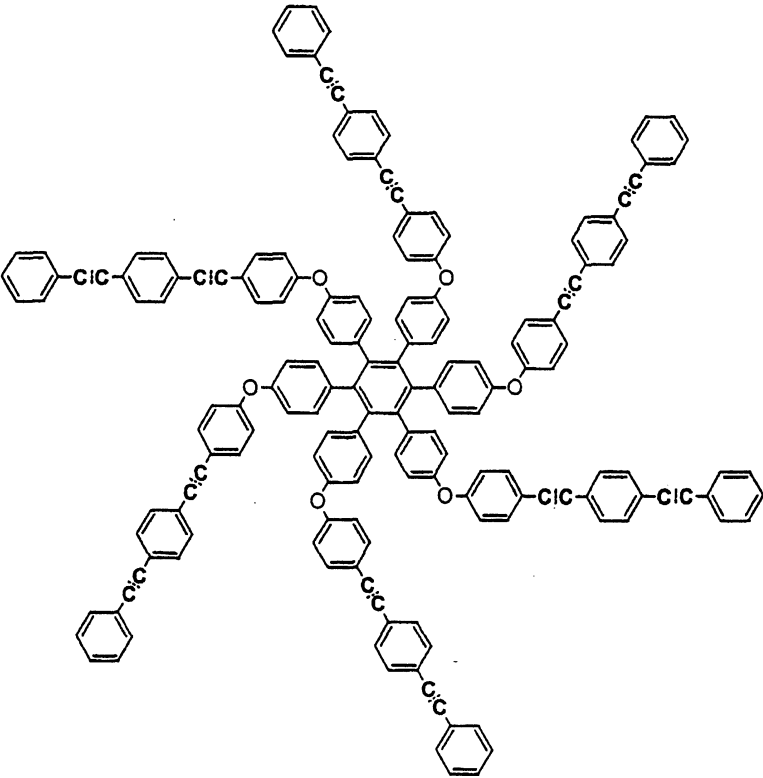
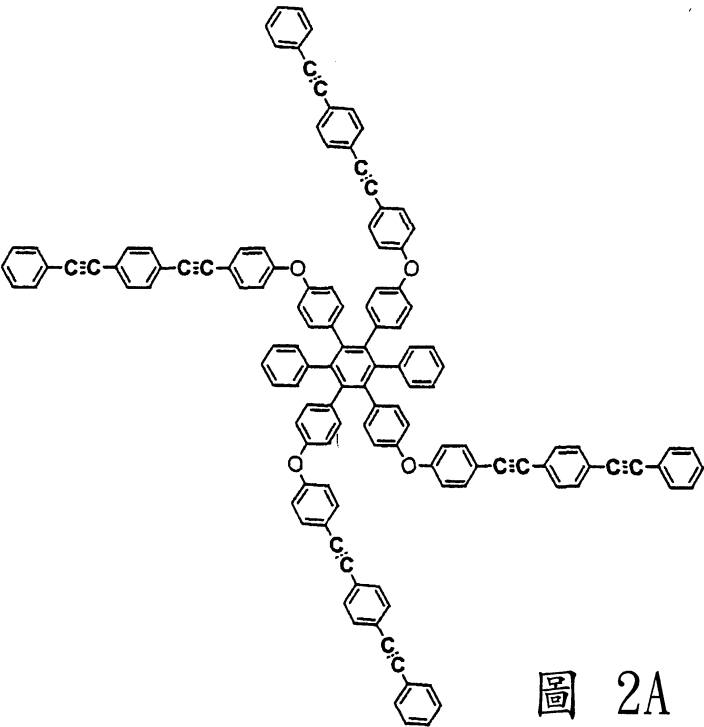


圖 2B

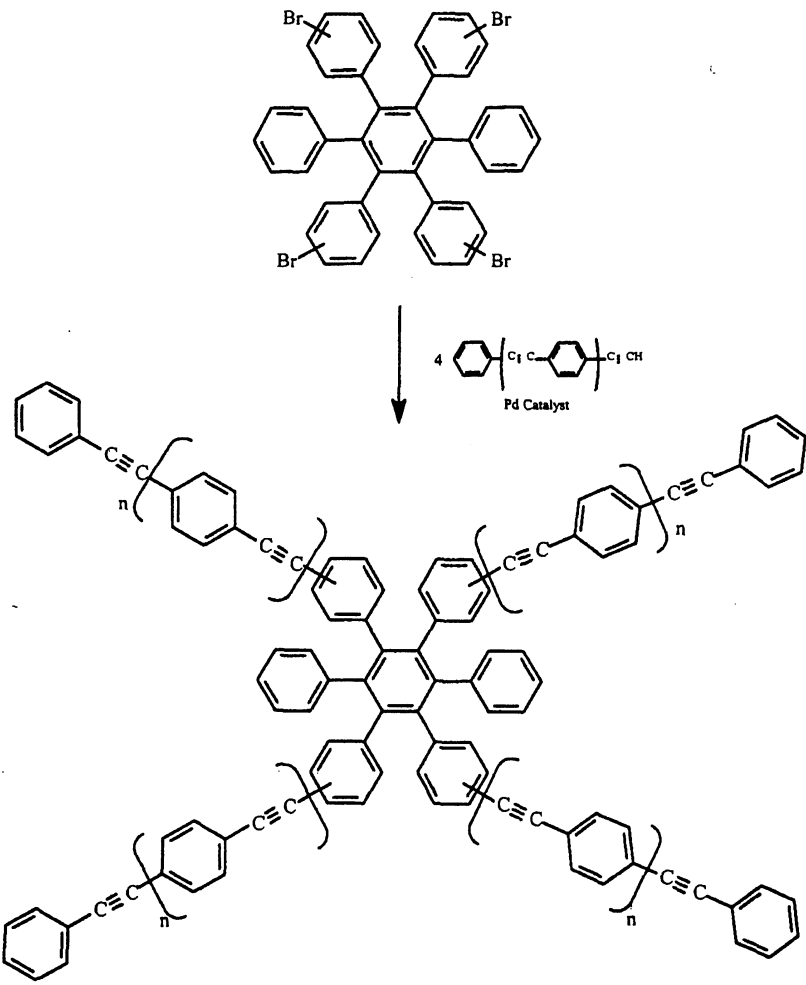


圖 2C

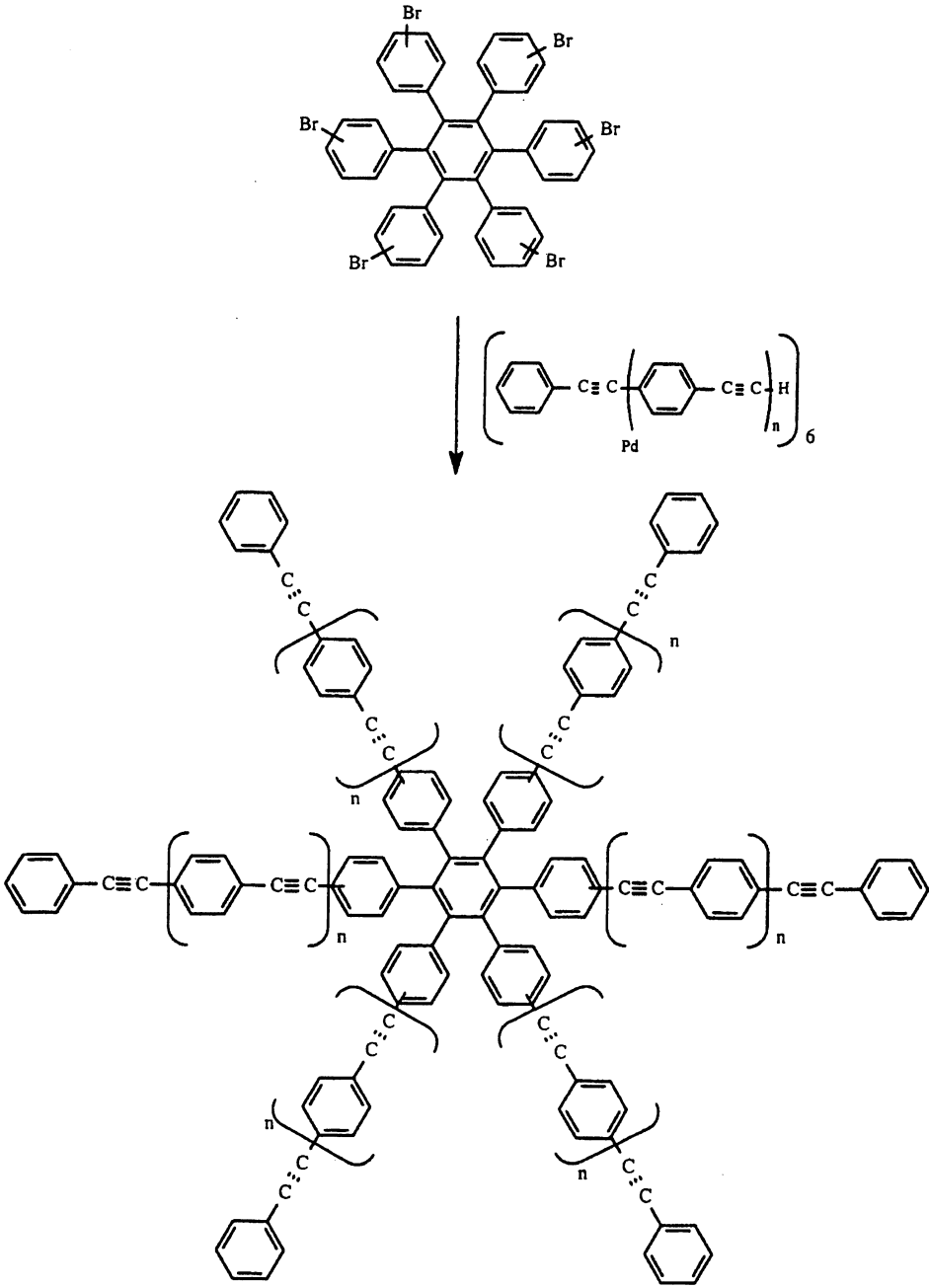


圖 2D

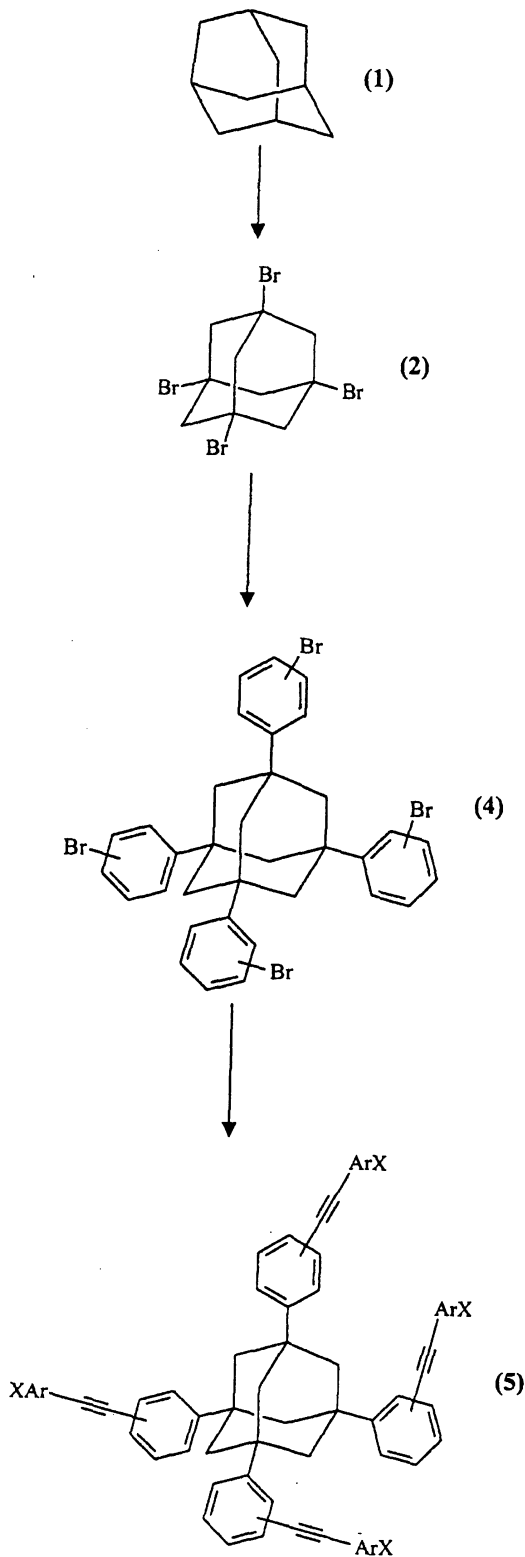


圖 3A

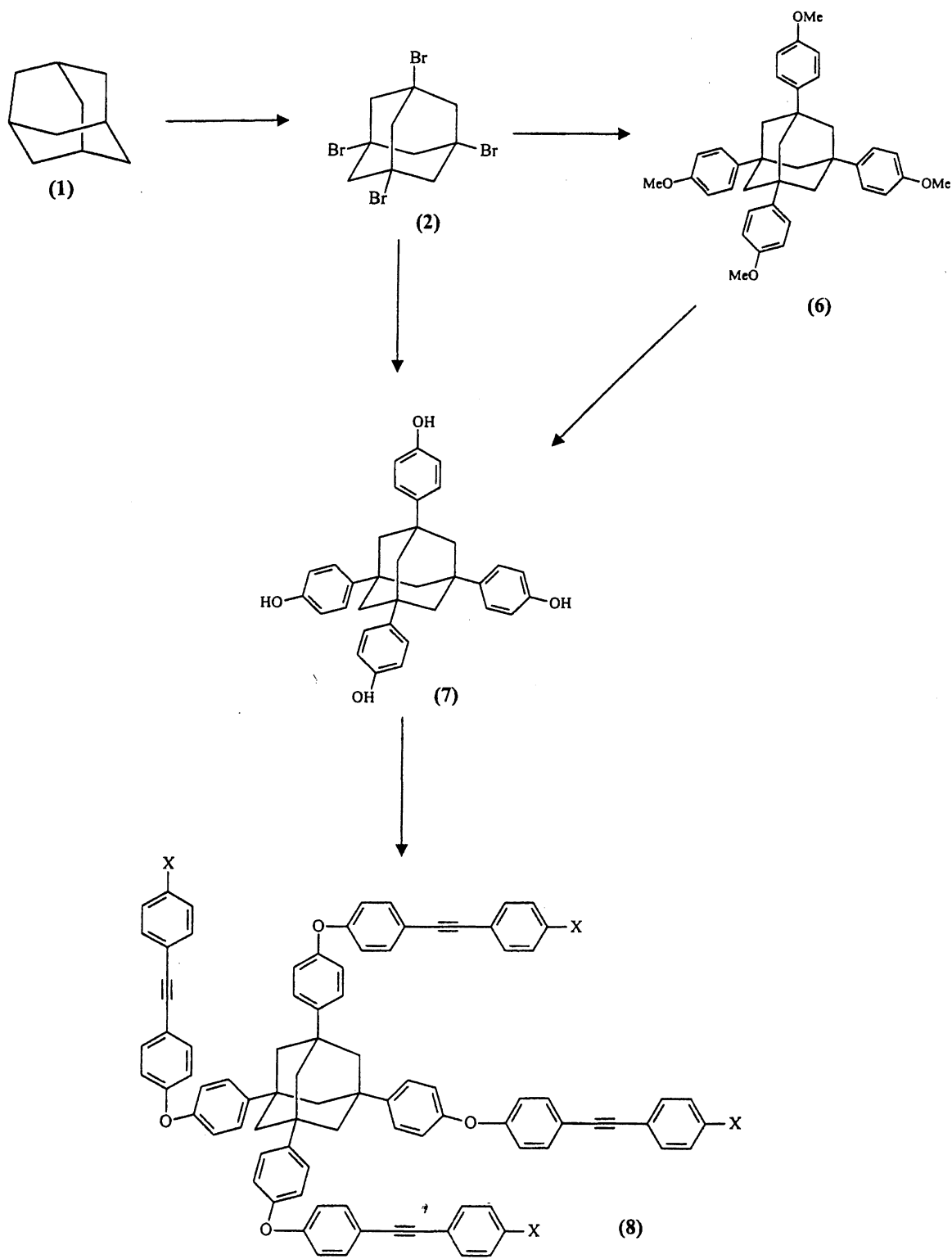


圖 3B

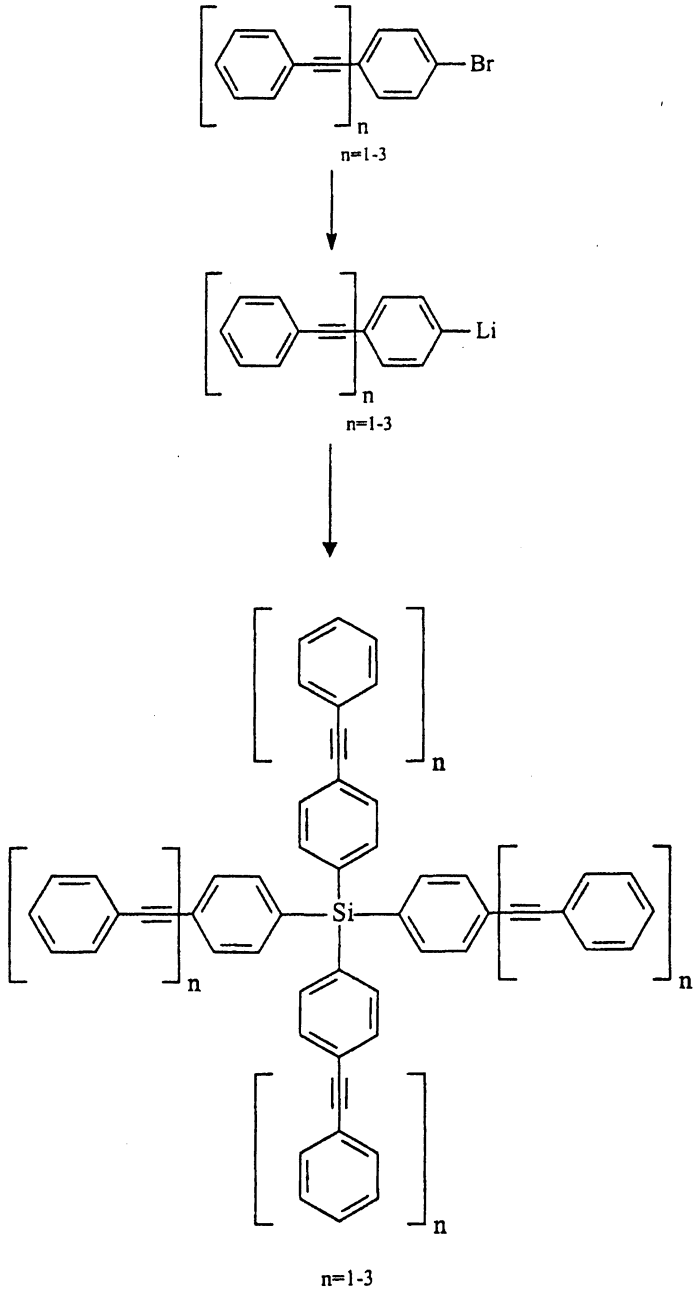


圖 3C

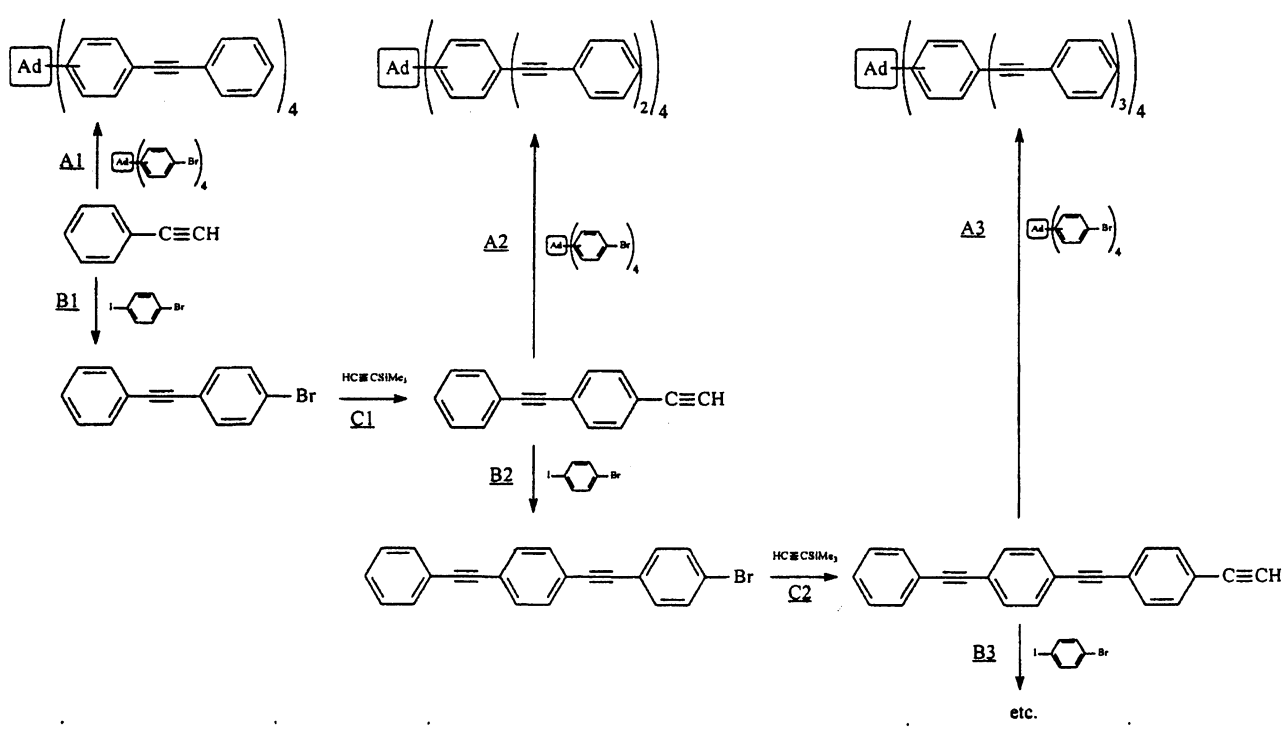


圖 4

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 2B ）圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：