

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 02119072.0

[51] Int. Cl.

C08F 20/06 (2006.01)

C08F 2/04 (2006.01)

C08L 33/00 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

B32B 27/30 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 10 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 100341901C

[22] 申请日 2002.3.26 [21] 申请号 02119072.0

[30] 优先权

[32] 2001. 3.26 [33] US [31] 60/278,904

[73] 专利权人 希普雷公司

地址 美国马萨诸塞

[72] 发明人 R·H·戈尔 M·K·加拉格尔
Y·尤

[56] 参考文献

US4988568A 1991.1.29

EP1035183A1 2000.9.13

US5837790A 1998.11.17

US5863996A 1999.1.26

审查员 石腾飞

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 范 征

权利要求书 2 页 说明书 22 页

[54] 发明名称

聚合物合成和由聚合物制得的膜

[57] 摘要

通过分段方式的溶液聚合制备交联聚合物。 这些交联聚合物适合制备在电子器件制造中有用的多孔介电材料。

1. 一种制备多数交联溶液聚合物粒子的方法, 包括下列步骤: a) 提供包括一种或多种烯键式或炔键式不饱和单体, 和一种或多种多官能团烯键不饱和交联剂的单体进料; b) 提供包括聚合引发剂的聚合引发剂进料; c) 提供含有一种或多种反应溶剂的反应容器; d) 加热一种或多种反应溶剂到足够激活聚合引发剂的温度; 和然后 e) 以一定的速率将引发剂进料和单体进料加入到反应容器中, 以使一种或多种单体在一种或多种反应溶剂中的浓度基本上不变, 从而提供平均粒子尺寸为 0.75-100nm 的交联溶液聚合物粒子。

2. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中单体进料和聚合引发剂进料在加入到反应容器中之前混合。

3. 根据权利要求 1-2 的任一项所述的方法, 其中聚合引发剂是自由基引发剂。

4. 根据权利要求 1-2 的任一项所述的方法, 其中至少一种单体选自: (甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸烷基酯、(甲基)丙烯酸链烯基酯、(甲基)丙烯酸芳基酯、乙烯基芳族单体、含氮的化合物或取代的乙烯单体。

5. 根据权利要求 1-2 的任一项所述的方法, 其中一种或多种交联剂选自: 三乙烯基苯、二乙烯基甲苯、二乙烯基吡啶、二乙烯基萘和二乙烯基二甲苯; 和二丙烯酸乙二醇酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、二乙二醇二乙烯基醚、三乙烯基环己烷、甲基丙烯酸烯丙酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、二甲基丙烯酸二乙二醇酯、二甲基丙烯酸丙二醇酯、二丙烯酸丙二醇酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、二乙烯基苯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、2,2-二基丙烷 1,3-二丙烯酸酯、二丙烯酸 1,3-丁二醇酯、二甲基丙烯酸 1,3-丁二醇酯、二丙烯酸 1,4-丁二醇酯、二丙烯酸二乙二醇酯、二甲基丙烯酸二乙二醇酯、二丙烯酸 1,6-己二醇酯、二甲基丙烯酸 1,6-己二醇酯、二丙烯酸三丙二醇酯、二甲基丙烯酸三乙二醇酯、二丙烯酸四乙二醇酯、聚乙二醇 200 甲基丙烯酸酯、二甲基丙烯酸四乙二醇酯、聚乙二醇甲基丙烯酸酯、二丙烯酸乙氧基化双酚 A 酯、二甲基丙烯酸乙氧基化双酚 A 酯、聚乙二醇 600 二甲基丙烯酸酯、聚(丁二醇)二丙烯酸酯、三丙烯

酸季戊四醇酯、三羟甲基丙烷丙氧基化物三丙烯酸酯、三丙烯酸酯甘油丙氧酯、四丙烯酸季戊四醇酯、四甲基丙烯酸季戊四醇酯、单羟基五丙烯酸二季戊四醇酯、二乙烯基硅烷、三乙烯基硅烷、二甲基二乙烯基硅烷、二乙烯基甲基硅烷、甲基三乙烯基硅烷、二苯基二乙烯基硅烷、二乙烯基苯基硅烷、三乙烯基苯基硅烷、二乙烯基甲基苯基硅烷、四乙烯基硅烷、二甲基乙烯基二硅氧烷、聚(甲基乙烯基硅氧烷)、聚(乙烯基氢硅氧烷)或聚(苯基乙烯基硅氧烷)。

6. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 在所述步骤 d) 中, 将所述一种或多种反应溶剂加热到 50-130℃ 的温度。

聚合物合成和由聚合物制得的膜

发明领域

本发明一般涉及聚合物合成领域。特别是，本发明涉及溶液聚合物合成领域。

已经可以通过各种方法如溶液聚合和乳液聚合制备聚合物。乳液聚合的优势在于能制备小粒子尺寸和粒子尺寸多分散性接近1的聚合物粒子。于是，能制备具有可控的均匀的粒子尺寸的乳液粒子。然而，乳液聚合物含有表面活性剂，典型的是离子表面活性剂。对于许多聚合物应用，如油漆，在乳液聚合中所用的离子活性剂不会引起问题。然而，对应其它应用，如在电子工业应用中，这样的阴离子表面活性剂是有问题的。

在电子工业中，聚合物的一种应用是形成多孔的中间层介电材料，用于制造集成电路。因电子器件变小，在电子工业中有下列持续的需要：增加电子元件如为集成电路、电路板、多层芯组件、单片测试器件等中的电路密度，而没有降低电性能，如串音或电容耦合；也需要增加信号在这些元件中的传播速度。完成这些目标的一种方法是减小层间或金属间、元件所用的绝缘材料的介电常数。减小这些中间层或中间金属、绝缘材料的介电常数的方法，是在绝缘膜中插入非常小、均匀分布的孔或空隙。优选孔或空隙的直径小于或等于100nm。

一种已知的制备多孔电介电的方法包括在B-态介电前体中分散可热除去的固体粒子，即成孔剂（porogens），聚合该介电前体，在基本上不除去这些粒子，然后加热该介电材料以基本上移走粒子，因而在介电材料中留下空隙和或自由空间。这些空隙减小介电材料的介电常数。参见例如US专利No. 5895263（Carter等）。

尽管已知制备多孔介电材料的其它方法，它们的缺点为宽的孔尺寸分布、孔尺寸太大如大于20微米或对于商业用途来说工艺花费大，如超临界条件下的液体萃取。

已知溶液聚合物粒子。例如US专利No5863996（Graham）公开了已知溶液聚合物方法，包括下列步骤：（i）聚合一种或多种单体，这些单体或其中的至

少一种是交联剂, 溶剂是 (a) 具有的溶解系数比本体聚合材料的溶解系数高 $2.5\text{cal}^{1/2}\text{ml}^{-3/2}$ 以下 $\sim 1.0\text{cal}^{1/2}\text{ml}^{-3/2}$ 且 (b) 有同本体聚合材料相同或相邻的氢键合基团; (ii) 监控聚合直到得到这里所定义的聚合物材料; (iii) 在观察到凝胶前结束聚合。该专利涉及形成交联的、溶胶形成粒子, 而没有凝胶形成, 且只公开不大于 2 微米的粒子尺寸。在' 996 专利中没有教导如何控制粒子尺寸, 这在许多应用中是重要的, 也没有教导如何得到有特定粒子尺寸的交联的聚合物粒子。特别是, 在' 996 专利中没有提出如何制备平均粒子尺寸 ≤ 20 纳米的聚合物粒子。

因此需要适合用作成孔剂 (porogens) 的聚合物材料以形成多孔材料, 特别是多孔介电材料, 其中聚合物粒子基本上没有离子表面活性剂, 粒子的平均粒子尺寸 ≤ 20 纳米。

发明概述

已知惊奇地发现可以制备平均粒子尺寸 ≤ 20 纳米的交联溶液聚合物粒子。

一方面, 本发明提供了一种制备多个交联溶液聚合物粒子的方法, 包括下列步骤: a) 提供包括一种或多种单体, 和一种或多种交联剂的单体进料; b) 提供包括聚合引发剂的聚合引发剂进料; c) 提供含有一种或多种反应溶剂的反应容器; d) 加热一种或多种反应溶剂到足够激活聚合引发剂的温度; 和 e) 以一定的速率将引发剂进料和单体进料加入到反应容器中, 以使一种或多种单体在一种或多种反应溶剂中的浓度基本上不变。

第二方面, 本发明提供了多数平均粒子尺寸 $\leq 30\text{nm}$ 、粒子尺寸多分散性为 1~15 的交联溶液聚合物粒子。

第三方面, 本发明提供了多数平均粒子尺寸 $\leq 10\text{nm}$ 的交联溶液聚合物粒子, 其中多数聚合物粒子基本上没有粒子尺寸为 30nm 或更大的聚合物粒子。

第四方面, 本发明提供包括一种或多种 B- 态介电材料和多数平均粒子尺寸 $\leq 30\text{nm}$ 、粒子尺寸多分散性为 1~15 的交联溶液聚合物粒子的组合物。

第五方面, 本发明提供一种组合物, 包括一种或多种 B- 态介电材料和多数平均粒子尺寸 $\leq 10\text{nm}$ 的交联溶液聚合物粒子, 其中多数聚合物粒子基本上没有粒子尺寸为 30nm 或更大的聚合物粒子。

第六方面, 本发明提供了一种包括多数孔平均直径 $\leq 5\text{nm}$ 的多孔介电基体材料。

第七方面, 本发明提供了一种包括一层或多层多孔介电材料的电子器件, 多孔介电材料包括多数孔平均直径 $\leq 5\text{nm}$ 的孔。

第八方面, 本发明提供了一种制造电子器件的方法, 包括下列步骤: a) 在基材上沉积组合物层, 组合物包括B-态介电材料, 有多数交联溶液聚合物成孔剂分散在该介电材料中, 其中该聚合物成孔剂的平均粒子尺寸 $\leq 5\text{nm}$; b) 固化该B-态介电材料以形成基本上没有除去成孔剂的介电基体材料; c) 将该介电材料放在至少部分除去成孔剂的条件下来形成多孔介电材料层, 基本上没有降解该介电材料; d) 使介电层上形成图案; e) 在带图案的介电层上沉积一层金属膜; 和 f) 平整膜以形成电子器件。

本发明的详细描述

除非上下文清楚地指出另外的含义, 在本说明书中通篇使用的, 下列缩写应有下列含义: $^{\circ}\text{C}$ = 摄氏度; nm = 纳米; g = 克; $\text{wt}\%$ = 重量%; gpc = 凝胶渗透色谱; L = 升; mL = 毫升; 及 MAPS = (三甲氧基甲硅烷基)丙基甲基丙烯酸酯。

术语“(甲基)丙烯酸的”既包括丙烯酸的也包括甲基丙烯酸的, 术语“(甲基)丙烯酸”既包括丙烯酸也包括甲基丙烯酸。同样的, 术语“(甲基)丙烯酰胺”既指丙烯酰胺也指甲基丙烯酰胺。“烷基”包括支链、直链和环烷基。术语“成孔剂”指孔形成材料, 成孔剂是一种分散在介电材料中的聚合材料或粒子, 它基本上被移走以在介电材料中产生孔、空隙或空体积。于是, 在说明书中术语“可除去的成孔剂”、“可除去的聚合物”和“可除去的粒子”可替换使用。在说明书中术语“孔”、“空隙”和“空体积”可替换使用。在说明书中“交联剂”和“交联试剂”可替换使用。“聚合物”指聚合物和齐聚物。术语“聚合物”也包括均聚物和共聚物。术语“齐聚物”和“齐聚物的”指二聚物、三聚物、四聚物等。“单体”指任一种能聚合的烯键式或炔键式不饱和化合物。这样的单体可以含义一个或多数双键或三键。

术语“B-态”指未固化的介电基体材料。术语“未固化”意思是任一种能聚合或固化的介电材料, 如通过缩聚以形成高分子量的材料, 如涂料或膜。这样的B-态材料可以是单体、齐聚物和它们的混合物。B-态材料进一步包括聚合物材料与如下物质的混合物: 单体、齐聚物或单体和齐聚物的混合物。

用标准的动态光散射技术测定粒子尺寸。所有相关联的因素用LaPlace转变方法如CONTIN转化为水力学尺寸。除另有注明, 所有量为重量%, 所有的比

率为重量比。所有数值范围是被推算出的，以任一种顺序结合，除非明显这些数值范围被限于相加为 100%。

本发明提供了一种制备多数交联溶液聚合物粒子的方法，包括下列步骤：
a) 提供包括一种或多种单体，和一种或多种交联剂的单体进料； b) 提供包括聚合引发剂的聚合引发剂进料； c) 提供含有一种或多种反应溶剂的反应容器； d) 加热一种或多种反应溶剂到足够激活聚合引发剂的温度； 和 e) 以一定的速率将引发剂进料和单体进料加入到反应容器中，以使一种或多种单体在一种或多种反应溶剂中的浓度基本上不变。

本发明中可以使用许多种单体。适合的单体包括，但并不限于这些：（甲基）丙烯酸、（甲基）丙烯酰胺、（甲基）丙烯酸烷基酯、（甲基）丙烯酸烯基酯、芳族（甲基）丙烯酸酯、乙烯基芳族单体、含氮的化合物和与它们的硫代类似物，及取代的乙烯单体。优选至少一种单体选自（甲基）丙烯酸、（甲基）丙烯酰胺、（甲基）丙烯酸烷基酯、（甲基）丙烯酸烯基酯、芳族（甲基）丙烯酸酯、乙烯基芳族单体、含氮的化合物和与它们的硫代类似物，及取代的乙烯单体。本领域技术人员可以推知，适合应用的不至一种单体。

典型地，在本发明中使用的（甲基）丙烯酸烷基酯是（ $C_1 \sim C_{24}$ ）的（甲基）丙烯酸烷基酯。适合的（甲基）丙烯酸烷基酯包括，但不限于这些，（甲基）丙烯酸“低级”烷基酯，（甲基）丙烯酸“中级”烷基酯和（甲基）丙烯酸“高级”烷基酯。

（甲基）丙烯酸“低级”烷基酯典型地是其中烷基含有 1~6 个碳原子的（甲基）丙烯酸烷基酯。适合的（甲基）丙烯酸低级烷基酯包括，但不限于：甲基丙烯酸甲酯（“MMA”）、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯（“BMA”）、丙烯酸丁酯（“BA”）、甲基丙烯酸异丁酯（“IBMA”）、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸环己酯、丙烯酸环己酯和它们的混合物。

（甲基）丙烯酸“中级”烷基酯典型地是其中烷基含有 7~15 个碳原子的（甲基）丙烯酸烷基酯。适合的（甲基）丙烯酸中级烷基酯包括，但不限于：丙烯酸 2-乙基己酯（“EHA”）、甲基丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸癸酯、甲基丙烯酸异癸酯（“IDMA”，基于支化（ C_{10} ）烷基异构体混合物），甲基丙烯酸十一烷基酯（“BA”）、甲基丙烯酸异十二烷基酯（也称为甲基丙烯酸月桂酯）、甲基丙烯酸十三烷基酯、甲基丙烯酸十四烷基酯（也称为甲基丙烯酸

肉豆蔻酯)、甲基丙烯酸十五酯和它们的混合物。特别适用的混合物包括十二烷基十五烷基甲基丙烯酸酯 (“DPMA”), 十二烷基、十三烷基、十四烷基和十五烷基甲基丙烯酸酯的线性 and 支化异构体的混合物; 和月桂基-肉豆蔻基甲基丙烯酸酯 (“LMA”)。

(甲基)丙烯酸“高级”烷基酯典型地是其中烷基含有 16~24 个碳原子的 (甲基)丙烯酸烷基酯。适合的 (甲基)丙烯酸高级烷基酯包括, 但不限于: 甲基丙烯酸十六烷基酯、甲基丙烯酸十七烷基酯、甲基丙烯酸十八烷基酯、甲基丙烯酸十九烷基酯、甲基丙烯酸二十烷基酯, 甲基丙烯酸二十烷基酯和它们的混合物。特别适用的 (甲基)丙烯酸高级烷基酯包括, 但不限于: 鲸蜡基-甲基丙烯酸二十烷基酯 (“CEMA”), 它是十六烷基、十八烷基、二十烷基和二十烷基的甲基丙烯酸酯的混合物; 及鲸蜡基-硬脂酰基甲基丙烯酸酯 (“SMA”), 它是十六烷基和十八烷基甲基丙烯酸酯的混合物。

上述 (甲基)丙烯酸中级烷基酯和 (甲基)丙烯酸高级烷基酯单体, 通常通过使用技术级长链脂肪醇的标准酯化步骤制备, 且这些可市购的醇是在烷基中含有 10~15 或 16~20 个碳原子的不同链长的醇的混合物。这些醇的实例是由 Vista Chemical company 生产的各种 Ziegler 催化的 ALFOL 醇, 即 ALFOL 1618 和 ALFOL 1620, 由 Shell Chemical Company 生产的各种 Ziegler 催化的 NEODOL 醇, 即 NEODOL25L, 和自然衍生的醇如 Proctor & Gamble's TA-1618 和 CO-1270。因而, 为了达到本发明的目的, (甲基)丙烯酸烷基酯意在不仅只包括烷所谓的 (甲基)丙烯酸烷基酯产品, 也包括 (甲基)丙烯酸烷基酯占主要量的所谓特殊 (甲基)丙烯酸烷基酯的混合物。

在本发明中有用的 (甲基)丙烯酸烷基酯单体可以是一种单体或在烷基部分有不同的碳原子数的单体的混合物。而且, 在本发明中有用的 (甲基)丙烯酰胺和 (甲基)丙烯酸烷基酯单体可以任选被取代。合适的任选取代的 (甲基)丙烯酰胺和 (甲基)丙烯酸烷基酯单体包括, 但不限于: 羟基 (C_2-C_6) 烷基 (甲基)丙烯酸酯、二烷基氨基 (C_2-C_6) 烷基 (甲基)丙烯酸酯、羟基 (C_2-C_6) 烷基 (甲基)丙烯酰胺。

特别有用的取代 (甲基)丙烯酸烷基酯单体是那些在烷基自由基中带有一个或多数羟基的单体, 特别是那些烷基自由基中羟基在 β -位 (2-位) 的单体。优选是这样的 (甲基)丙烯酸羟基烷基酯单体, 其中取代烷基是 (C_2-C_6) 烷基, 支

化或未支化的。合适的(甲基)丙烯酸羟烷基酯单体包括,但不限于:甲基丙烯酸2-羟乙酯(“HEMA”)、丙烯酸2-羟乙酯(“HEA”)、甲基丙烯酸2-羟丙酯、1-甲基-2-羟乙基甲基丙烯酸酯、2-羟基-丙基丙烯酸酯、1-甲基-2-羟乙基丙烯酸酯、2-羟丁基甲基丙烯酸酯、2-羟丁基丙烯酸酯和它们的混合物。优选的(甲基)丙烯酸羟烷基酯单体是HEMA、1-甲基-2-羟乙基甲基丙烯酸酯、2-羟丙基甲基丙烯酸酯和它们的混合物。后两种单体的混合物通常被称为“甲基丙烯酸羟丙酯”或“HPMA”。

在本发明中有用的其它取代(甲基)丙烯酸酯和(甲基)丙烯酰胺单体是那些在烷基自由基中带有二烷基氨基或二烷基氨烷基的单体。这些取代的(甲基)丙烯酸酯和(甲基)丙烯酰胺的实例包括,但不限于:甲基丙烯酸二甲基氨基乙基酯、丙烯酸二乙基氨基乙基酯、N,N-二甲基氨基乙基甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基-氨丙基丙烯酰胺、N,N-二甲基氨丁基甲基丙烯酰胺、N,N-二乙基氨基乙基甲基丙烯酰胺、N,N-二乙基氨丙基甲基丙烯酰胺、N,N-二乙基氨丁基甲基丙烯酰胺、N-(1,1-二甲基-3-氧代丁基)丙烯酰胺、N-(1,3-二苯基-1-乙基-3-氧代丁基)丙烯酰胺、N-(1-甲基-1-苯基-3-氧代丁基)丙烯酰胺和2-羟乙基丙烯酰胺、氨基乙基亚乙基脲的N-甲基丙烯酰胺、N-异丁烯酰乙基吗啉、二甲基氨基丙基胺的N-马来酰亚胺和它们的混合物。

在本发明中有用的其它被取代的(甲基)丙烯酸酯是含硅单体如 γ -丙基三(C_1-C_6)烷氧基甲硅烷基(甲基)丙烯酸酯如甲基丙烯酸(三甲氧基甲硅烷基)丙基酯、(甲基)丙烯酸 γ -丙基三(C_1-C_6)烷基甲硅烷基酯、(甲基)丙烯酸 γ -丙基二(C_1-C_6)烷氧基(C_1-C_6)烷基甲硅烷基酯、(甲基)丙烯酸 γ -丙基二(C_1-C_6)烷基(C_1-C_6)烷氧基甲硅烷基酯、(甲基)丙烯酸乙基三(C_1-C_6)烷氧基甲硅烷基酯、(甲基)丙烯酸乙基二(C_1-C_6)烷氧基(C_1-C_6)烷基甲硅烷基酯、(甲基)丙烯酸乙基(C_1-C_6)烷氧基二(C_1-C_6)烷基甲硅烷基酯、(甲基)丙烯酸乙基三(C_1-C_6)烷基甲硅烷基酯和它们的混合物。

用作本发明中的不饱和单体的乙烯基芳族单体包括,但不限于:苯乙烯(“STY”)、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、对-甲基苯乙烯、乙基乙烯基苯、乙烯基萘、乙烯基二甲苯和它们的混合物。乙烯基芳族单体也包括它们相应的

取代物，如卤代衍生物，即含有一个或多数卤素基团；如氟、氯或溴；和硝基、氰基、 (C_1-C_{10}) 烷氧基、卤代 (C_1-C_{10}) 烷基、羰基 (C_1-C_{10}) 烷氧基、羧基、氨基、 (C_1-C_{10}) 烷氨基衍生物等等。

用作本发明中的不饱和单体的含氮化合物和它们的硫代类似物包括，但不限于：乙烯基吡啶如 2-乙烯基吡啶或 4-乙烯基吡啶；低级烷基 (C_1-C_8) 取代的 N-乙烯基吡啶如 2-甲基-5-乙烯基-吡啶、2-乙基-5-乙烯基吡啶、3-甲基-5-乙烯基吡啶、2,3-二甲基-5-乙烯基吡啶和 2-甲基-3-乙基-5-乙烯基吡啶；甲基取代喹啉和异喹啉：N-乙烯基己内酰胺；N-乙烯基丁内酰胺；N-乙烯基吡咯烷酮；乙烯基咪唑；N-乙烯基呋唑；N-乙烯基琥珀酰亚胺；(甲基)丙烯腈；o-, m-, p-氨基苯乙烯；马来酰亚胺；N-乙烯基-噁唑烷酮；N, N-二甲基氨基乙基-乙烯基醚；乙基-2-氰基丙烯酸酯；乙烯基乙腈；N-乙烯基对邻苯二甲酰亚胺；N-乙烯基吡咯烷酮如 N-乙烯基-硫代-吡咯烷酮、3-甲基-1-乙烯基-吡咯烷酮、4-甲基-1-乙烯基-吡咯烷酮、5-甲基-1-乙烯基-吡咯烷酮、3-乙基-1-乙烯基-吡咯烷酮、3-丁基-1-乙烯基-吡咯烷酮、3,3-二甲基-1-乙烯基-吡咯烷酮、4,5-二甲基-1-乙烯基-吡咯烷酮、5,5-二甲基-1-乙烯基-吡咯烷酮、3,3,5-三甲基-1-乙烯基-吡咯烷酮、4-乙基-1-乙烯基-吡咯烷酮、5-甲基-5-乙基-1-乙烯基-吡咯烷酮和 3,4,5-三甲基-1-乙烯基-吡咯烷酮；乙烯基吡咯；乙烯基苯胺；和乙烯基吡啶。

用作本发明中的不饱和单体的取代的乙烯基单体包括，但不限于：烯丙基型单体、醋酸乙烯酯、乙烯基甲酰胺、氯乙烯、氟乙烯、溴乙烯、偏二氯乙烯、偏二氟乙烯、偏二溴乙烯。

对于某些应用，如某些电子应用，特别有用的单体包括含有甲硅烷基的单体或聚(烯化氧)单体。这些含有甲硅烷基的单体或聚(烯化氧)单体可以用作单体或交联剂或单体及交联剂。任一个含硅的单体可以用作本发明的含甲硅烷基的单体。在这些含有甲硅烷基的单体中的硅部分可以反应或不反应。示范的“反应的”含有甲硅烷基的单体包括那些含有一个或多数烷氧基或乙酰基的单体，如，但不限于，含有三甲氧基甲硅烷基的单体、含有三乙氧基甲硅烷基的单体、含有甲基二甲氧基甲硅烷基的单体等等。示范的“不反应的”含有甲硅烷基的单体包括那些含有烷基、芳基、烯基的单体或它们的混合物，如但不

限于：含三甲基甲硅烷基的单体、含三乙基甲硅烷基的单体、含苯基二甲基甲硅烷基的单体等等。包括含有甲硅烷基的单体作为聚合单元的聚合粒子意在包括通过聚合含有甲硅烷基部分的单体制备的粒子。并没有包括含有一个只作为封端单元的甲硅烷基部分的线性聚合物。在某些应用中，优选含有甲硅烷基的单体不是硅氧烷，于是进一步优选本发明的聚合物粒子没有硅氧烷单体。

合适的含有甲硅烷基的单体包括，但不限于：乙烯基三甲基硅烷、乙烯基三乙基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙基硅烷、（甲基）丙烯酸 γ -三甲氧基甲硅烷基丙基酯、二乙烯基硅烷、三乙烯基硅烷、二甲基二乙烯基硅烷、二乙烯基甲基硅烷、甲基三乙烯基硅烷、二苯基二乙烯基硅烷、二乙烯基苯基硅烷、三乙烯基苯基硅烷、二乙烯基甲基苯基硅烷、四乙烯基硅烷、烯丙氧基-叔-丁基二甲基硅烷、烯丙氧基三甲基硅烷、烯丙基三乙氧基硅烷、烯丙基三-异丙基硅烷、烯丙基三甲氧基硅烷、烯丙基三甲基硅烷、丙烯基三苯基硅烷、二乙氧基甲基乙烯基硅烷、二乙基甲基乙烯基硅烷、二甲基乙氧基乙烯基硅烷、二甲基苯基乙烯基硅烷、乙氧基二苯基乙烯基硅烷、甲基二（三甲基甲硅烷氧基）乙烯基硅烷、三乙酰氧基乙烯基硅烷、三乙氧基乙烯基硅烷、三乙基乙烯基硅烷、三苯基乙烯基硅烷、三（三甲基甲硅烷氧基）乙烯基硅烷、乙烯氧基三甲基硅烷和它们的混合物。

用来形成本发明的粒子的含有甲硅烷基的单体的量典型为约 1~约 99wt%，以所用的单体的总重量为基准。优选含有甲硅烷基的单体的量为 1~约 80wt%，和更优选从约 5~75 约 5wt%。

合适的聚（烯化氧）单体包括，但不限于：聚（环氧丙烷）单体、聚（环氧乙烷）单体、聚（环氧乙烷/环氧丙烷）单体、聚（丙二醇）（甲基）丙烯酸酯、聚（丙二醇）烷基醚（甲基）丙烯酸酯、聚（丙二醇）苯基醚（甲基）丙烯酸酯、聚（丙二醇）壬基苯基苯酚醚（甲基）丙烯酸酯、聚（乙二醇）（甲基）丙烯酸酯、聚（乙二醇）烷基醚（甲基）丙烯酸酯、聚（乙二醇）苯基醚（甲基）丙烯酸酯、聚（丙二醇）烷基醚（甲基）丙烯酸酯和它们的混合物。优选的聚（烯化氧）单体包括三羟甲基丙烷乙氧基化三（甲基）丙烯酸酯、三羟甲基丙烷丙氧基化三（甲基）丙烯酸酯、聚（丙二醇）甲基醚丙烯酸酯等，特别适合的聚（丙二醇）甲基醚（甲基）丙烯酸酯单体是分子量为约 200~约 2000 的聚（丙二醇）甲基醚（甲基）丙烯酸酯单体。在本发明中有用的聚（环

氧乙烷/环氧丙烷)单体可以是线性的、嵌段的或接枝的共聚物。这样的单体典型的具有1~50, 优选2~50的聚合度。

在本发明的粒子中有用的聚(烯化氧)单体的量典型的为1~99wt%, 以所用的单体的总量为基准。聚(烯化氧)单体的量优选为约2~约90wt%, 更优选约5~约80wt%。

在本发明中可以使用许多种类 of 交联剂。在本发明中, 任何量的交联剂都是适合使用的。典型的是, 本发明的聚合物含有至少1重量%的交联剂, 以聚合物的总重量为基准。基于聚合物的重量, 在本发明的粒子中可以有效地使用至多和包括100%的交联剂。优选交联剂的量为1~80%, 更优选1~60%, 甚至更优选1~30%。在某些聚合系统里, 交联剂的高用量, 如大于约30%, 可以导致凝胶形成, 特别是在含有甲硅烷基单体的系统里。

在本发明中有用的合适的交联剂包括二、三、四或更多官能团烯键不饱和单体。在本发明中有用的交联剂的实例包括, 但不限于: 三乙烯基苯、二乙烯基甲苯、二乙烯基吡啶、二乙烯基萘和二乙烯基二甲苯; 和如二丙烯酸乙二醇酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二乙烯基醚、三乙烯基环己烷、甲基丙烯酸烯丙酯("ALMA")、二甲基丙烯酸乙二醇酯("EGDMA")、乙二醇二甲基丙烯酸乙二醇酯("DEGDMA")、二甲基丙烯酸丙二醇酯、二丙烯酸丙二醇酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯("TMPTMA")、二乙烯基苯("DVB")、甲基丙烯酸缩水甘油酯、1,3-二丙烯酸2,2-二甲基丙烷酯、二丙烯酸1,3-丁二醇酯、二甲基丙烯酸1,3-丁二醇酯、二丙烯酸1,4-丁二醇酯、二丙烯酸二乙二醇酯、二甲基丙烯酸二乙二醇酯、二丙烯酸1,6-己二醇酯、二甲基丙烯酸1,6-己二醇酯、二丙烯酸三丙二醇酯、二甲基丙烯酸三乙二醇酯、二丙烯酸四乙二醇酯、甲基丙烯酸聚乙二醇200酯、二甲基丙烯酸四乙二醇酯、甲基丙烯酸聚乙二醇酯、二丙烯酸乙氧基化双酚A酯、二甲基丙烯酸乙氧基化双酚A酯、二甲基丙烯酸聚乙二醇600酯、二丙烯酸聚(丁二醇)酯、三丙烯酸季戊四醇酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三丙烯酸甘油丙氧酯、四丙烯酸季戊四醇酯、四甲基丙烯酸季戊四醇酯、单羟基五丙烯酸二季戊四醇酯、二乙烯基硅烷、三乙烯基硅烷、二甲基二乙烯基硅烷、二乙烯基甲基硅烷、甲基三乙烯基硅烷、二苯基二乙烯基硅烷、二乙烯基苯基硅烷、三乙烯基苯基硅烷、二乙烯基甲基苯基硅烷、四乙烯基硅烷、二甲基乙烯基二硅氧烷、聚(甲基乙烯基硅氧烷)、

聚(乙烯基氢硅氧烷)、聚(苯基乙烯基硅氧烷)或它们的混合物。

本聚合可以是阴离子聚合或自由基聚合。优选聚合是自由基聚合。在本发明中的成孔剂的自由基聚合中有用的引发剂包括,但不限于,下列物质的一种或多种: 过氧化酯、二烷基过氧化物、烷基氢过氧化物、过硫酸盐、偶氮引发剂、氧化还原引发剂等等。特别有用的自由基引发剂包括,但不限于: 过氧化苯甲酰、叔丁基过氧化辛酸酯、叔-戊基过氧化新戊酸酯、异丙基苯过氧化氢; 和偶氮化合物, 如偶氮异丁腈、2, 2' - 偶氮二(2-甲基丁腈)。当使用这些自由基引发剂时, 引发剂的一部分作为端基引入到聚合物中。优选自由基引发剂是叔-戊基过氧化新戊酸酯或过氧化苯甲酰。所用的自由基引发剂的量典型地为 0.05~10 重量%, 以总单体重量为基准。也可以使用不至一种聚合引发剂。

可以任选使用链转移剂来制备在本发明中有用的聚合物。合适的链转移剂包括, 但不限于: 烷基硫醇如月桂基硫醇, 和带有活泼氢的芳族烃如甲苯。这些任选的链转移剂典型地加到单体进料中。当本发明的交联聚合物粒子用于电子用途时, 优选该任选的链转移剂不是含硫的链转移剂。

通过以任何顺序混合一种或多种单体和一种或多种交联剂以制备单体进料。这样的单体进料可以任选包括一种或多种溶剂。优选, 任选的溶剂是可以在反应容器中使用的溶剂。这些溶剂, 使用时典型地以相对小的量使用, 但可以较大量使用。聚合引发剂进料包括一种或多种聚合引发剂。当使用分开的引发剂进料时, 优选包括一种或多种溶剂。合适的溶剂是那些已描述的用于反应容器的溶剂。优选, 溶剂是那些用在反应容器中的溶剂。

任选的链转移剂可以加到单体进料、聚合引发剂进料、反应容器中的溶剂或它们的任何一种混合物。

在另一实施方案中, 单体进料和聚合引发剂进料可以在被加入到反应容器之前混合。这样的混合物可以通过如下方式制备: 混合两种进料到一股进料中或通过以任何顺序制备包括一种或多种单体、一种或多种交联剂、聚合引发剂、任选的一种或多种溶剂和任选的链转移剂的唯一的进料。

在本发明的方法中, 单体进料和聚合引发剂进料被加入到含有一种或多种有机溶剂的聚合物反应容器中。在加入单体和聚合物引发剂进料前, 在反应容器中的有机溶剂被加热到足够激活聚合物引发剂, 即引发聚合的温度。所用的具体温度有赖于所用的特定的聚合引发剂。聚合引发剂的激活或分解温度是本

领域已知的。于是，本领域技术人员能够选择该特殊的温度。具有代表性的是，溶剂的温度为 50℃ ~ 130℃，优选 55℃ ~ 125℃。例如，选择一种或多种溶剂的温度，使聚合引发剂的半衰期为 1 分钟 ~ 4 小时，优选 5 ~ 60 分钟，优选 10 ~ 45 分钟。可以理解，引发剂的半衰期超过 60 分钟。

在本发明中可以使用许多种溶剂。“溶剂”意思是有机溶剂。溶剂的实例包括，但不限于：烃，如烷烃、氟代烃和芳族烃，醚，酮，酯，醇和它们的混合物。特别合适的溶剂包括十二烷、1,3,5-三甲基苯、二甲苯、二苯基醚、 γ -丁内酯、乳酸乙酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、己内酯、2-庚酮、环己酮、甲基异丁基酮、二异丁基酮、丙二醇单甲醚、癸醇和叔丁醇。

典型地，单体进料以一定的速度加到已加热的溶剂中，以使在一种或多种反应溶剂中的一种或多种单体的浓度基本上不变。虽然理论上并不肯定，但认为一种或多种单体和一种或多种交联剂以一定速度聚合，该速度基本上等于单体加入到溶剂中的速度。于是，认为单体在反应溶剂中的浓度在聚合过程中不会增大。本发明的聚合在高稀释的条件下进行，即非常高的瞬时溶剂/单体率。这样的高稀释条件相对于传统的方法在不需要控制反应和基本上减少和消除了凝胶的形成方面取得相当大的进步。于是，本发明的聚合可以进行到聚合的最后，大量地减少了凝胶的形成或根本没有凝胶形成。

聚合引发剂进料，当分开加入时，可以以不同的速度加入到反应容器中。在一个实施方案中，聚合引发剂进料以与单体进料的速度基本上相同的速度加入。聚合引发剂进料以一定速度加入，以提供至少足够的聚合引发剂到反应容器中，产生一种或多种单体的聚合，于是在反应容器中的一种或多种单体的浓度在聚合反应过程中基本上不变。

加完单体进料后，加入一系列另外等份的在溶剂中聚合引发剂到反应中。典型的是，引发剂加入到反应中，保持一段时间，以使反应在加入下次引发剂量之前发生。典型的是，使用三种引发剂。在另一实施方案中，可以使用追加进料 (chaser feed) 替代引发剂进料，或除了引发剂进料，还可以使用追加进料。当引发剂进料是分开加入到反应容器中，追加进料是特别合适的。加入最后量的引发剂后，保留反应混合物 30 分钟 ~ 4 小时以完全分解所有的引发剂和促使反应完全。

只要完成聚合反应，反应溶剂就含有多数交联溶液聚合物粒子。可以在溶

液中使用这种粒子或通过各种传统的方法从溶液中分离粒子。典型的是, 本发明的交联溶液聚合物粒子的分子量为 5000 ~ 1000000, 优选是 10000 ~ 500000, 更优选 10000 ~ 100000。

惊讶地发现, 根据本发明, 可以制备粒径在很大范围内的本发明的交联溶液聚合物粒子。典型的是, 本发明的多数聚合物粒子的平均粒子尺寸 $\leq 100\text{nm}$, 优选 $\leq 50\text{nm}$, 更优选 $\leq 40\text{nm}$ 。本发明的其它聚合物粒子的平均粒子尺寸 $\leq 30\text{nm}$, $\leq 25\text{nm}$, $\leq 20\text{nm}$, $\leq 15\text{nm}$ 或 $\leq 10\text{nm}$ 。特别适合的多数聚合物粒子的平均粒子尺寸 $\leq 8\text{nm}$, $\leq 5\text{nm}$, $\leq 3\text{nm}$ 或 $\leq 2\text{nm}$ 。根据本发明也能制备多数平均粒子尺寸在 $0.75 \sim 1\text{nm}$ 的聚合物粒子。平均粒子尺寸的合适范围为 $0.75 \sim 100\text{nm}$, 优选为 $0.75 \sim 50\text{nm}$, 更优选为 $1 \sim 30\text{nm}$, 甚至更优选为 $1 \sim 20\text{nm}$, 最优选 $1 \sim 10\text{nm}$ 。

本发明的优点是得到粒子尺寸的窄分布。多分散性是公知的多数聚合物粒子的粒子尺寸分散性的尺度。这里所用的多分散性 (“PD”) 是从重均尺寸 d_w 和数均尺寸 d_n , 通过下列公式计算出来的:

$$PD = (d_w) / (d_n)$$

$$d_n = \sum n_i d_i / \sum n_i$$

$$d_w = \sum n_i d_i^2 / \sum n_i d_i$$

其中, n_i 是粒子尺寸为 d_i 的粒子的数目。根据本发明, 可以制备粒子尺寸多分散性为 $1 \sim 15$, 更优选 $1 \sim 7$, 甚至更优选 $1 \sim 5$ 的粒子。通过使用链转移剂制备更窄的多分散性。

根据本发明, 可以制备小的聚合物粒子, 如具有平均粒子尺寸 $\leq 30\text{nm}$ 、窄的多分散性的聚合物粒子。于是, 本发明提供了多数平均粒子尺寸 $\leq 30\text{nm}$ 、粒子尺寸多分散性为 $1 \sim 15$ 的交联溶液聚合物粒子。优选粒子的平均粒子尺寸 $\leq 20\text{nm}$, 更优选 $\leq 10\text{nm}$, 甚至更优选 $\leq 5\text{nm}$ 。

本发明聚合物粒子可以被制备成为了所需的应用而设计的任何尺寸。在聚合反应中, 可以通过改变单体的稀释性、反应温度或同时改变两者而设计或调整粒子尺寸。例如, 在反应过程中, 通过增加单体在反应容器中的浓度得到大的粒子。同样的, 通过降低单体的浓度 (即, 增加稀释), 可能制备具有较小尺寸的粒子。

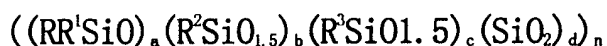
本发明的另一个优势是可以制备基本上没有大或非常大的粒子的聚合物粒子。特别是, 根据本发明可以制备基本上没有多数聚合物粒子尺寸为 100nm 或

更大、50nm 或更大、30nm 或更大或 20nm 或更大的粒子。这样的多数基本上没有大的或非常大的粒子特别用于需要基本上尺寸均匀的、小粒子的应用，如在用于电子工业的多孔介电材料的制造中。于是本发明提供了一种具有平均粒子尺寸 $\leq 10\text{nm}$ 的交联溶液聚合物粒子，其中多数聚合物粒子基本上没有粒子尺寸为 30nm 的聚合物粒子。优选，粒子具有 $\leq 5\text{nm}$ 的平均粒子尺寸。进一步优选粒子基本上没有粒子尺寸为 20nm 的聚合物粒子。

本发明的聚合物粒子适合各种用途。合适的用途是任一种其中使用传统的溶液聚合物粒子的用途，如在涂料中，如油漆、清漆等；粘合剂；建筑产品如厚浆涂料、生石灰、密封剂等；抛光剂；石蜡；电子用途如在光致抗蚀剂、电镀抗蚀剂、焊接面具、抗反射涂层中；和如用于形成多孔材料的成孔剂；和光电子器件如涂层、膜；和衰减材料如波导管、光学开关的折射率等。

本发明的交联溶液聚合物粒子在作为成孔剂降低介电材料的介电常数方面是有用的，特别低介电常数（“k”）材料方面。一个低介电材料是介电常数低于 4 的任何一种材料。在本发明中有用的适合的介电材料包括，但不限于：无机基体材料如碳化物、氧化物、氮化物和硅、硼或铝的氟氧化物；硅树脂；硅氧烷，如硅倍半氧烷；硅酸酯；甲硅氮烷；和有机基体材料如苯并环丁烯，聚（芳香基酯），聚（醚酮），聚碳酸酯，聚酰亚胺，氟化聚酰亚胺，聚降冰片烯，聚（亚芳基醚），聚芳族烃如聚萘、聚对二氮萘，聚（全氟代烃）如聚（四氟乙烯），和聚苯并噁唑。特别适合的介电材料为下列商品名的产品：TEFLON、AVATREL、BCB、AEROGFL、XEROGFL、PAPYLENE F 和 PARYLENE N。合适的硅倍半氧烷组分包括，但不限于：氢化硅倍半氧烷，烷基硅倍半氧烷如甲基硅倍半氧烷，芳基硅倍半氧烷如苯基硅倍半氧烷，及它们的混合物，如烷基/氢化硅倍半氧烷，芳基氢化硅倍半氧烷或烷基芳基硅倍半氧烷。优选的介电材料是一种硅倍半氧烷，更优选氢化硅倍半氧烷、甲基硅倍半氧烷、苯基硅倍半氧烷、氢化硅倍半氧烷作为主要成分的介电材料的混合物和它们的混合物。这样的介电材料是可市购的或可以通过已知的方法制备。例如氢化硅倍半氧烷的制备公开在 US 专利 No. 3615272 中。典型的是，在本发明中有用的硅倍半氧烷作为齐聚物材料，通常有 8~20 个重复单元。

优选的介电材料是 B- 态有机聚二氧化硅材料，B- 态有机聚二氧化硅（或有机硅氧烷）材料指的是一种包括硅、碳、氧和氢原子的化合物，为下列通式：



其中 R , R^1 , R^2 和 R^3 相互独立地选自氢、 $(C_1 \sim C_6)$ 烷基、芳基和取代的芳基; a , c 和 d 相互独立地是 $0 \sim 1$ 的数; b 是 $0.2 \sim 1$ 的数; n 是约 $3 \sim$ 约 10000 的整数; 满足 $a+b+c+d=1$; 和满足 R , R^1 和 R^2 的至少一个不是氢。“取代的芳基”指有一个或多数芳基的氢被其它取代基替代, 如氟基、羟基、巯基、卤素、 $(C_1 \sim C_6)$ 烷基、 $(C_1 \sim C_6)$ 烷氧基等。在上述分子式中, a , b , c 和 d 代表每一个成分的摩尔比, 这些摩尔比能在 $0 \sim 1$ 之间变化。优选 a 为 $0 \sim 0.8$, c 也优选为 $0 \sim 0.8$ 。进一步优选 d 为 $0 \sim 0.8$ 。在上述分子式中, n 指在 B- 态材料中的重复单元的数。优选, n 是 $3 \sim$ 约 1000 的数。可以理解的是在任一固化步骤前, B- 态有机聚二氧化硅介电材料基体可以包括一种或多种羟基或烷氧基端基或侧链官能基团。这种端基或侧链官能基团是本领域技术人员已知的。

当用作成孔剂时, 本发明的聚合物粒子可以直接加到 B- 态介电基体材料中, 或首先被纯化以除去可能会影响电子器件的电子或物理性能的杂质。成孔剂的纯化既可以通过成孔剂粒子的沉积又可以通过吸收杂质完成。

在制备本发明的介电基体材料中, 成孔剂首先分散在 B- 态介电材料中, 或溶解在其中。根据本发明, 任何量的成孔剂可以同 B- 态介电材料混合。所用的成孔剂的量有赖于所使用的特定的成孔剂、所使用的特定的 B- 态介电材料和在得到的多孔介电材料中所需要的减少介电常数的程度。典型的是, 所用的成孔剂的量在 $1 \sim 90\text{wt}\%$, 以 B- 态介电材料的重量为基准, 优选 $10 \sim 80\text{wt}\%$, 更优选 $15 \sim 60\text{wt}\%$, 甚至更优选 $20 \sim 30\text{wt}\%$ 。典型的是, B- 态介电材料首先溶解在合适的高沸点溶剂中, 如甲基异丁基酮、二异丁基酮、2-庚酮、 γ -丁内酯、 γ -己内酯、乳酸乙酯、丙二醇单甲醚丙烯酸酯、丙二醇单甲醚、二苯基醚、苯甲醚、醋酸正戊酯、醋酸正丁酯、环己酮、N-甲基-2-吡咯烷酮、N, N-二甲基亚丙基脲、1, 3, 5-三甲基苯、二甲苯和它们的混合物, 以形成溶液。该成孔剂粒子然后分散或溶解在溶液中。然后将得到的分散物通过现有技术已知的方法, 如旋转涂法、喷涂或刮片涂法, 沉积在基材上, 以形成膜或涂层。

优选, 当用作成孔剂时, 交联溶液聚合物粒子的平均粒子尺寸 $\leq 30\text{nm}$, 更优选 $\leq 20\text{nm}$, 更加优选 $\leq 10\text{nm}$, 甚至更优选 $\leq 5\text{nm}$ 。特别适合的粒子尺寸 $\leq 3\text{nm}$ 或 $\leq 2\text{nm}$ 。于是, 本发明还进一步提供一种组合物, 包括一种或多种 B- 态介电材料和平均粒子尺寸 $\leq 30\text{nm}$ 、粒子尺寸多分散性为 $1 \sim 15$ 的多数交联溶液聚合

物。

在另一实施方案中，优选用作成孔剂的本发明的聚合物粒子基本上没有大或非常大的粒子，如 30nm 或更大，20nm 或更大或甚至 20nm 或更大。于是，本发明进一步提供了一种组合物，包括一种或多种 B- 态介电材料和平均粒子尺寸 $\leq 10\text{nm}$ 的多数交联溶液聚合物，其中多数聚合物粒子基本上没有粒子尺寸为 30nm 或更大的聚合物粒子。优选，平均粒子尺寸为 $\leq 5\text{nm}$ ，更优选 $\leq 3\text{nm}$ ，甚至更优选 $\leq 2\text{nm}$ 。

沉积在基材上后，然后 B- 态介电材料基本上被固化形成刚性的交联的介电基体材料，基本上没有除去成孔剂粒子。这样的固化可以是本领域中任一种方法包括，但不限于，加热以诱发缩聚或电子束放射，以进行齐聚物或单体单元的自由基偶合。

一旦 B- 态介电材料固化，膜处于一定条件下，该条件能除去成孔剂而基本上没有降解介电基体材料，也就是，小于 5 重量%的介电基体材料损失。典型的是，这些条件包括使暴露在热和/或射线下，这些是本领域技术人员可以推知的。除去后，成孔剂聚合物降解或其它破坏成挥发性组分或碎片，然后将它们从产生孔或空隙的介电材料中移走，或被迁出介电材料，孔或空隙被方法中所用的载气充满。于是，得到有空隙的多孔介电材料，其中空隙的尺寸基本上同成孔剂的粒子尺寸相同。因此得到有空隙的介电材料有比没有空隙的介电材料低的介电常数。

于是本发明进一步提供了一种多孔介电材料，包括孔平均直径为 $\leq 5\text{nm}$ ，优选 $\leq 3\text{nm}$ ，更优选 $\leq 2\text{nm}$ 的多数孔。在另一个实施方案中，本发明提供了一种电子器件，包括一层或多层多孔介电基体材料，该材料包括孔平均直径为 $\leq 5\text{nm}$ 的多个孔。

本发明的粒子也可以后官能化。这种后官能化可能是有优势的，如进一步使成孔剂同介电材料相容，后官能化可以通过现有技术中已知的任一种工艺完成。优选当本发明的粒子用作成孔剂时，它们基本上同介电材料相容。

通常，用作成孔剂的本发明交联溶液聚合物粒子必须是在溶液和在薄膜中可分散、易混合或其它主体介电基体材料基本上相容。优选，本发明的成孔剂必须是作为基本上离散的、基本上不聚集或基本上不附凝的粒子存在于溶液中，为了得到本发明所要求的好处，也就是说基本上均匀分散的，尺寸与成孔剂的

尺寸可比的孔。这些通过改性成孔剂组合物完成，于是成孔剂组合物主体介电基体材料“相容”。该相容性描述在未决 US 专利系列申请 No. 09/460326 (Allen 等) 中。

在此外的实施方案中，本发明提供了一种制造电子器件的方法，包括以下步骤：a) 在基材上沉积组合物层，组合物包括 B- 态介电材料，这种材料的多数交联溶液聚合物成孔剂分散在该介电材料中，其中该聚合物成孔剂的平均粒子尺寸 $\leq 5\text{nm}$ ；b) 固化该 B- 态介电材料以形成介电基体材料，基本上没有除去成孔剂；c) 将该介电材料放在至少部分除去成孔剂的条件下来形成多孔介电材料层，基本上没有降解该介电材料；d) 使介电层上形成图案；e) 在带图案的介电层上沉积一层金属膜；和 f) 平整膜以形成电子器件。优选，成孔剂基本上同 B- 态介电材料相容。

多孔的介电材料可以通过现有技术中的各种方法平板制图，例如通过光致抗蚀剂，以平版印刷的方式形成图案。该图案形成典型地是在接下来的方法步骤中形成通路 (vias) 和/或渠。渠通常延伸到基材中，并连接至少一个金属通路。典型的是，以平版印刷的方式形成图案包括 (i) 用正性或负性光致抗蚀剂如 Shipley Company (Marlborough, MA) 市场化的那些涂敷介电材料层；(ii) 通过一个掩模，将光致抗蚀剂以成像曝光的方式暴露在射线，如适当的波长的光或电子束下；(iii) 在抗蚀剂里显影，例如用合适的显影剂；和 (iv) 通过用合适的转印技术如反应性电子束刻蚀由介电层转印该图案到基材上。任选，抗反射的组合物可以在沉积光致抗蚀剂前沉积在介电材料上。这些以平版印刷的方式形成图案的技术是本领域技术人员公知的。

然后沉积金属膜到有图案的介电层上以填充渠。优选的金属材料包括，但不限于：铜、钨、金、银、铝或它们的合金。金属典型的是通过本领域技术人员公知的技术沉积在有图案的介电层上。这些技术包括，但不限于：化学气相沉积 (“CVD”)、等离子加强 CVD、燃烧 CVD (“CCVD”)、电和无电沉积、溅射等。任选，将金属衬里，如镍、钽、钛、钨或铬，包括它们的氮化物或硅化物，或作为阻挡层或粘合层的其它层，如氮化硅或氮化钛，沉积在有图案和刻蚀的介电材料上。

通过平整金属膜移走多余的金属材料，于是得到的金属材料通常和有图案的介电材料一起是平的。平整典型的是通过化学/机械抛光或选择性的湿或干刻

蚀完成的。这些平整方法是本领域技术人员公知的。

本领域技术人员可以理解的是，基本上可以通过重复上述步骤提供多层介电的材料，包括多层的多孔介电材料和金属层。本领域技术人员可以进一步理解的是本发明的组合物在任何一种或所有的集成电路制造方法中都是有用的。

在另一个实施方案中，本发明提供一种包括多数平均粒子直径 $\leq 5\text{nm}$ 的聚合物粒子的光电子器件。在另外一个实施方案中，本发明提供了包括一层或多层包括多数平均粒子直径 $\leq 5\text{nm}$ 的孔的多孔材料层。

下面的实施例是用来进一步说明本发明的各个方面的，但它们在任何方面都不限制本发明的保护范围。

实施例 1

丙烯酸 2-乙基己酯/三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (EHA/TMPTMA) 共聚物是通过溶液聚合物形成的。一个 500mL 反应器装有热电偶、温度控制器和加料漏斗、置换气入口、带有置换气出口的水冷却回流冷凝器和搅拌器。将 20.40g 由 18.00g 2-乙基己基丙烯酸酯 (100% 纯度)、2.00g 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (100% 纯度) 和 0.40g 75% 的叔-戊基过氧化新戊酸酯溶剂油 (Luperox 554-M-75) 组成的单体混合物加入到加料漏斗中。包括 108.73g 甲基异丁基酮 (MIBK) 的反应器在加热使反应器里的进料达到 82℃ 前用氮气冲 30 分钟。当反应器里的进料达到 82℃ 时，加料漏斗中的单体混合物在 90 分钟里均匀加入。添加单体混合物结束后 30 分钟，进行三次追加进料的第一次，三次追加进料 (chaser shots) 之间的间隔为 30 分钟，它由 0.40g 75% 的叔-戊基过氧化新戊酸酯溶剂油和 1.00g MIBK 组成。在第三次追加进料结束时，反应器里的进料在 82℃ 下保持 2 小时，使反应完全。于是形成的纳米粒子有约 2.2~5.1nm 的粒子尺寸分布 (gpc 测)。平均粒子尺寸为 2.2nm，最大的粒子尺寸是 5.1nm，粒子尺寸多分散性为 2.3。

实施例 2 (对比例)

丙烯酸 2-乙基己酯/三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (EHA/TMPTMA) 共聚物是通过使用传统的一釜反应的溶液聚合形成的。一个 500mL 反应器装有热电偶、温度控制器和加料漏斗、置换气入口、带有置换气出口的水冷却回流冷凝器和搅拌器。将 128.73g 由 18.00g 丙烯酸 2-乙基己酯 (100% 纯度)、2.00g 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (100% 纯度) 和 108.73g 甲基异丁基酮 (MIBK) 组成的单体

混合物加入到反应器中。加热反应器使反应器里的进料达到 82℃ 前用氮气冲 30 分钟。当反应器里的进料达到 82℃ 时，作为单独的一股进料的 0.40g 75% 的叔-戊基过氧化新戊酸酯溶剂油 (Luperox 554-M-75) 被加入到反应器中以引发聚合。添加引发剂后 30 分钟，进行三次追加进料(chaser shots)的第一次，三次追加进料之间的间隔为 30 分钟，它由 0.40g 75% 的叔-戊基过氧化新戊酸酯溶剂油和 1.00g MIBK 组成。在追加进料结束时，反应器里的进料在 82℃ 下保持 2 小时，使反应完全。于是形成的纳米粒子（对比例）有约 1.7~28.3nm 的粒子尺寸分布，通过 gpc 测得。平均粒子尺寸为 1.7nm，最大的粒子尺寸是 28.3nm，粒子尺寸多分散性为 6.6。

实施例 3-21

根据实施例 1 的一般过程制备下列交联溶液聚合物粒子，除了改变 EHA 和 TMPTMA 的比例，连同改变反应特殊的反应物的固体的理论百分含量及反应物的量，见表 1:

表 1

实施例	EHA/TMPTMA 之比	聚合引 发剂	固体理论 百分数	平均粒子 尺寸	最大粒子 尺寸	粒子尺寸 多分散性
3	60/40	2	15	高凝胶	-	-
4	60/40	2	5	28.8	45.4	1.6
5	70/30	2	15	0.97	48.5	49.9
6	70/30	2	5	0.95	38.8	41
7	80/20	2	15	4.0	47.2	11.8
8	80/20	2	5	0.98	9.21	9.4
9	80/20	1	15	4.4	20.0	4.6
10	80/20	1	12.5	4.5	18.3	4.1
11	80/20	1	10	3.1	13.4	4.4
12	80/20	1	7.5	5.0	11.2	2.2
13	85/15	2	20	4.2	15.1	3.6
14	85/15	2	15	4.0	9.0	2.3
15	85/15	2	10	1.7	7.2	4.2
16	85/15	2	5	1.0	6.5	6.4
17	90/10	2	25	3.5	8.7	2.5
18	90/10	2	20	2.5	5.9	2.4
19	90/10	2	15	2.4	4.8	2.0
20	90/10	2	20	2.5	5.9	2.4
21	90/10	2	25	3.5	8.7	2.5

实施例 22 - 32

充分根实施例 1 的步骤, 除了单体是 MMA 和 MAPS, 交联剂是 DEGDMA 或 DVB. 测得获得的聚合物的重均 (“Mw”) 数均 (“Mn”) 分子量. 结果见表 2

表 2

实施例	单体之比	引发剂 (%)	固体的理论 百分数	Mw	Mn
22	MMA/MAPS/ DEGDMA 80/10/10	2	40	大凝胶	-
23	,,	2	30	大凝胶	-
24	,,	2	15	111,000	10,200
25	,,	8	10.1	25,000	8600
26	,,	8	5.2	19,500	8800
27	MMA/MAPS/ DVB 10/60/30	2	30	凝胶	-
28	,,	2	10	95,600	12,000
29	MMA/MAPS/ DVB 20/60/20	2	30	凝胶	-
30	,,	2	15	凝胶	-
31	,,	2	10	469,900	30,900
32	,,	2	5	110,400	19,800

实施例 33

使用 90/10 比率的 EHA 和 TMPTMA, 在 15% 理论固体水平, 使用 2% 的聚合物引发剂重复实施例 1 的步骤, 除了改变反应的温度。结果见表 3。

表 3

实施例	温度 (°C)	平均粒子尺寸	最大粒子尺寸	粒子尺寸多分散性
A	77	4.1	6.4	1.6
B	82	2.3	5.1	2.2
C	82	2.4	4.8	2.0
D	82	2.2	5.1	2.3
E	87	2.4	4.2	1.8
F	95	1.9	3.5	1.8

上述数据清楚地显示了当反应容器中的溶剂温度的增加（例如，聚合物引发剂半衰期降低）时，获得的聚合物粒子的平均粒子尺寸变小，多分散性变窄。于是，能够通过本发明的方法得到小的尺寸均匀的粒子。

实施例 34

重复实施例 1 的步骤除了使用的反应物不同、反应物的比率不同和反应溶剂不同。在每一种情况下，聚合物引发剂为 2%。在样品 34A - 34C 中使用的溶剂是环己烷。在样品 34D - 34N 中的溶剂是 MIBK。结果见表 4。

表 4

实施例	单体	单体之比	固体理论百分数	平均粒子尺寸	最大粒子尺寸	粒子尺寸多分散性
A	STY/DVB	90/10	15	3.1	12.8	4.2
B	,,	92.5/7.5	15	12.7	19.3	1.5
C	,,	95/5	15	7.2	29.2	4.0
D	EIIA/TMPTMA	60/40	5	28.8	45.4	1.6
E	,,	70/30	5	0.95	38.8	41.0
F	,,	80/20	5	0.98	9.21	9.4
G	,,	85/15	5	1.0	6.48	6.4
H	,,	60/40	15	凝胶	-	-
I	,,	70/30	15	0.97	48.5	50.0
J	,,	80/20	15	4.0	47.2	11.8
K	,,	85/15	15	4.0	9.0	2.3
L	,,	90/10	15	2.2	5.1	2.3
M	,,	85/15	20	4.2	15.1	3.6
N	,,	90/10	20	2.5	5.9	2.4