

公告本

申請日期	20.7.19
案 號	P0117700
類 別	C08G19/04, 7/24, 63/28

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

553967

發明專利說明書

一、發明名稱	中 文	具聚合網狀結構之低介電常數材料
	英 文	"LOW DIELECTRIC CONSTANT MATERIALS WITH POLYMERIC NETWORKS"
二、發明人	姓 名	1. 克瑞斯勒 S. 魯 KREISLER S. LAU 2. 劉凡光 FENG QUAN LIU 3. 伯瑞斯 寇洛里夫 BORIS KOROLEV 4. 安默 布魯克 EMMA BROUK 5. 魯斯藍 RUSLAN ZHEREBIN 6. 大衛 納里瓦傑克 DAVID NALEWAJEK
	國 籍	1. 4. 6. 美國 2. 中國 3. 俄羅斯 5. 烏克蘭
	住、居所	1. 美國加州 桑尼維利市魯賓斯路871號 2. 美國加州 卡普提諾市米勒大道10200號 3. 美國加州 聖喬斯市米瑞迪安大道998號36棟 4. 美國加州 聖喬斯市魯比諾路3019號 5. 美國加州 達里市掬木路743號 6. 美國紐約州 西瑟尼卡市卡達路22號
三、申請人	姓 名 (名稱)	美商哈尼威爾國際公司 HONEYWELL INTERNATIONAL INC.
	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國紐澤西州摩里斯鎮哥倫比亞路101號
	代 表 人 姓 名	羅傑 H. 克里斯 ROGER H. CRISS

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

國（地區） 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權

美國 2000 年 7 月 19 日 09/619,237 ☒有 ☐無主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (1)

發明領域

本發明領域係低介電常數材料。

發明背景

因為積體電路微縮的設計標準緣故，仍然需要介電常數(k值)降低的絕緣材料，而且已發展出降低絕緣材料介電常數，使其更接近理論限制1.0(即，空氣之k值)之各種途徑。

在一途徑當中，摻合一種耐熱聚合物與一種不耐熱(會熱分解)聚合物。然後交聯該摻合的混合物，熱解該不耐熱部分，以產生毫微尺寸的空隙。*Hedrick*等人提出的美國專利第5,776,990號中說明其實例。或者，在單嵌段共聚物中交錯該不耐熱嵌段與耐熱嵌段，然後加熱該嵌段共聚物，以熱解該不耐熱嵌段。另外的變化當中，混合並聚合耐熱嵌段與載有不耐熱部分之耐熱嵌段，製得一種共聚物。隨後加熱該共聚物，以熱解該不耐熱嵌段。雖然以熱破壞作用產生毫微尺寸空隙的方法較簡易，但是在聚合物摻合物或共聚物中包含不耐熱部分經常很大的限制。例如，使用聚合物的摻合物時，該聚合物摻合物中的不耐熱部分相當難控制。此外，毫微尺寸空隙的尺寸可能會不均勻。或者，雖然已內建不耐熱部分的共聚物或嵌段聚合物對孔之尺寸與分佈通常可以控制得更好，但是更常需要的是合成此等共聚物與嵌段聚合物。此外，合成該共聚物或嵌段聚合物之後，更難達到毫微尺寸孔之尺寸與數量變化。

五、發明說明 (2)

在其他途徑當中，摻合作為微小空隙載體之小型中空玻璃球與一種介電常數，然後於存在該空隙載體之下固化該介電常數。包括小型玻璃球的實例示於Kamezaki提出之美國專利第5,458,709號與Yokouchi提出的美國專利第5,593,526號。包括小型玻璃球通常不會使機械性安定性降低，但是該玻璃球的均勻分佈通常會成問題。此外，Kamezaki與Yokouchi的途徑大致上受限於較大型玻璃球。為了包含明顯小於玻璃球的空隙，Rostoker與Pasch在美國專利第5,744,399號中描述使用富勒任(fullerene)作為與聚合基質材料摻合物的空隙載體，然後交聯並固化彼。在另一選擇性步驟當中，然後將該富勒任(fullerene)溶解在一種不會溶解該基質材料的溶劑當中，以去除該富勒任(fullerene)。Rostoker與Pasch的途徑在包含明顯小於玻璃球的空隙載體方面較有利，不過殘留的溶劑會產生下游處理的潛在問題，需要多層低介電常數材料的情況尤其明顯。此外，因為該富勒任(fullerene)尺寸變化有限之故，該毫微尺寸空隙的尺寸變化受到限制。

不論導入該空隙所使用的途徑為何，製造毫微孔狀材料中經常會遭遇到結構性問題。在其他情況中，孔率提高至超出臨界範圍(習知毫微孔狀材料中通常約30%)可能係使許多孔狀材料崩潰。添加具有其他耐熱部分的偶合耐熱部分可以某種程度地避免崩潰，如此製造更剛硬的網狀結構，而且本技藝中大致上習知兩種交聯毫微材料中耐熱部分的不同技術。

五、發明說明 (3)

其中一種技術當中，已於該聚合物中結合特定交聯官能度。在不耐熱部分熱解或是去除其他實體以產生毫微孔率之前，此等官能度一起反應，以交聯聚合股。例如，*Auman*提出之美國專利第5,177,176號中，使用位於聚合股末端的各種交聯官能度交聯該聚合股。其他技術中，使用外源交聯分子進行交聯作用。然後加熱該交聯聚合物，後熱解該不耐熱部分。*Streckle, Jr*提出之美國專利第5,710,187號中，使用外部添加的多官能醯基或苄基鹵化物交聯芳族單體。

雖然以固有或外部添加交聯劑通常可以某種程度地改善毫微孔狀材料的結構性質，但是使用固有與外部添加交聯劑經常會產生路問題。例如，通常難以合成包括固有交聯劑之具有不耐熱與耐熱部分的共聚物或嵌段聚合物。此外，適用固有交聯劑的選擇性可能另外受到該不耐熱部分中反應性基團的反應性與有用性限制。另一方面，由外部添加交聯劑時，該外源交聯劑的化學相容性與選擇性反應性經常有限制。

因此，本技藝中已習知許多降低聚合材料介電常數之途徑，不過，其全部或幾乎全部有一種或一種以上的缺點。因此，仍然需要提出經改良方法與組合物，以提供低介電常數材料。

發明總論

本發明有關一種包括聚合網狀之結構低介電常數材料，其係由兩種組份製造。該第一組份包括一種聚合股，該第

五、發明說明 (4)

二組份包括一個具有中央部分的星形分子，至少三個側枝自該中央部分延伸出。每個側枝包括一個具有反應性基團的主幹。該聚合網狀結構係於該第一與第二組份被熱活化時，在一種與該反應性基團其中至少一者有關的反應當中形成該聚合網狀結構。

本發明主題態樣之一當中，該第一組份包括一種聚合股，以聚(伸芳基)為佳，以聚(伸芳基醚)、聚(伸芳基-醚-酮)、聚(伸芳基醚-喹噁啉)、聚(伸芳基醚聯苯醯)與聚(伸芳基醚喹啉)更佳。其他預期的聚合股包括聚醯亞胺類、聚醯胺類與聚醯亞胺-醯胺。

本發明主題另一態樣中，第二化合物包括一種星形分子，其中該中央部分包括金剛烷、二金剛烷或富勒任(fullerene)為佳。其他較佳中央部分包括矽原子與至少一個芳族環。

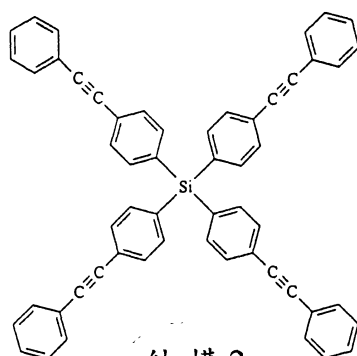
本發明主題之其他態樣中，星形分子至少一支側枝包括一個芳族環，另外包括一個乙炔基為佳，以包括4-乙炔苯基、二苯乙炔基、4-苯基乙炔聯苯基與雙二苯乙炔基之側枝特佳。通常預期的側枝中之反應性基團係三鍵為佳，另外預期該網狀結構(以一種半互穿性網狀結構為佳)的形成作用包括環加成反應。

由下文之本發明較佳具體實施例詳細說明以及附圖，將更明白本發明的各種目的、特性、態樣與優點。

圖式簡要說明

圖1A-1B係具有籠狀化合物作為中央部分的範例第二組

五、發明說明 (6)



結構 2

其中，該矽原子係該中央部分，而每個二苯乙炔基表示一個側枝。該二苯乙炔基中的三鍵係該反應性基團。將第一與第二組份以大約等莫耳比(例如 50 mM)溶解於一種溶劑(例如茴香鹽)中，以標準轉塗製程將該溶液塗覆於適用基板(例如聚矽氧晶圓)，並將塗覆到該基板的溶液加熱至約 180 °C 大約 2 小時，熱活化該第一與第二組份。使用該二苯乙炔基中的三鍵，以在環加成反應中聚合並交聯的聚(伸芳基醚)與許多肆(二苯乙炔基)矽烷分子形成一種半互穿性網狀結構。

本發明主題另一態樣中，第一組份中之聚合股不一定受限於聚(伸芳基醚)，通常可包括各種替代性有機聚合股，包括聚酯、聚碳酸酯、酸鹽亞胺、聚鹽胺、酸鹽亞胺-鹽胺等。尤其需要較高玻璃化溫度(例如， $T_g > 300\text{ }^\circ\text{C}$)情況下，特佳之有機聚合股包括聚(伸芳基)，諸如聚(伸芳基醚)、聚(伸芳基-醚-酮)、聚(伸芳基醚-噻噁啉)、聚(伸芳基醚聯苯鹽)與聚(伸芳基醚噻啉)。或者，有機金屬與無機聚合股亦可為本文所表示教示中的適用聚合股。例如，需要改善黏附性或結構韌性時，於該聚合股中添加聚

五、發明說明 (7)

矽烷類為佳。其他實例中，耐熱性必須高於500℃時，氧化矽或氧化鋁特別值得預期。

本文所使用的"聚合股"一辭係指單體的任何組合物，其分別而且共價地鍵合在至少另一單體上。例如，一種聚合股可能具有數種單體，其中每種單體與兩個其他單體共價鍵結，形成單體的直鏈(即，一種直鏈狀聚合股)。在其他實例中，一種聚合股可能具有數種單體，其中每種單體共價鍵結於兩個、三個或以上的單體，形成單體的非直鏈(即，分枝聚合股或三維網狀結構的直鏈或分枝聚合股)。

另外必須明白的是，聚合股可能具有各種分子量。雖然該的分子量介於約5000Da與100000Da之間通常較佳，但是亦可預期有其他分子量。例如，當一種單體的分子量低於200，而且聚合股的長度少於約25個重複單體為佳時，預期分子量介於5000Da與1000Da之間。同樣地，當聚合股的單體具有較高分子量(例如>1000Da)，或是該聚合股萬一具有較高分子量時，預期分子量為100000Da至1000000Da。

雖然較佳聚合股通常為直鏈聚合股，但是亦可使用包括分枝與交聯聚合股的非直鏈聚合股。例如，特別需要提高結構剛性時，適用的聚合股係交聯至各種程度者。雖然本發明的交聯度通常並無嚴格限制，但是適用聚合股介於每100個單體1個交聯與每10000個單體1個交聯之間。然而，以較高交聯度為佳，希望其為每100個單體一個交聯以上。或者，尤其是該聚合股中已內建結構剛性(例如剛性

五、發明說明 (8)

棒狀聚合物)情況下，亦可每10000個單體少於1個交聯。另外適用的聚合股包括分枝聚合股，其中該聚合股的分枝有助於改善結構或物理化學性質。例如，雖然某些聚合股可以包括藏匿交聯官能度(harbor crosslinking functionalities)的分枝，但是其他聚合股可能包括需要空間分枝，其有效降低包括此種聚合股的材料整體密度，因此降低該材料的介電常數。

須瞭解，該第一組份另外包括聚合股以外之各種分子，包括一或多種溶劑、分子或組合物，以促進處理、交聯等。例如，預期的溶劑包括各種醚類、茴香鹼與二氯甲烷。促進處理的預期分子或組合物包括黏附加強劑、防沫劑與安定劑。

至於該分子中央部分，預期矽原子以外的許多原子及/或部分亦適用。如本文所使用，"中央部分"一辭係指一種原子或部分，有至少三個側枝與其共價鍵結，如此使所有側枝以大致上不同空間方向伸出。例如，肆(二苯乙炔基)矽烷或肆(二苯乙炔基)金剛烷中的矽原子或金剛烷基被視為此定義範圍下的中央部分，因為四個二苯乙炔基均與該矽原子或金剛烷基共價結合，而且四個二苯乙炔基均以大致上不同空間方向定向。特佳的替代性中央部分包括籠狀化合物(即，一種分子，其中數個由共價鍵結原子形成的環界定一個體積，如此位於該體積內的一點無法在不通過一個環的情況下離開該體積)最受矚目的籠狀化合物係金剛烷、二金剛烷與富勒任(fullerene)。或者，該中央部分係

五、發明說明 (9)

一個原子，可能的替代性原子包括磷與鍺。

本發明主題其他態樣中，與該中央部分共價鍵結的側枝不必受限於三個相同的二苯乙炔基，可有相當大的變化。因此適用的側枝包括具有至少一個芳族環的側枝，而且該側枝包括一個芳族環、一個額外乙炔基亦位於該側枝中的情況為佳。特佳的替代性側枝包括一個化學基團，其包括一個三鍵與一個芳族環，更佳的替代性側枝係4-乙炔基苯基、4-苯基乙炔基聯苯基與雙二苯乙炔基。雖然未致而言此等側枝均相同為佳，但是同一分子中一或多個某一種側枝可具有與一或多個其他側枝不同的化學組成及/或長度。例如，使用第二組份形成聚合股時，可使用第一組側枝中的第一組反應性基團進行聚合作用，而使用第二組側枝中的另一組反應性基團進行交聯作用。或者，該中央部分與四個側枝偶合，而且四個均具有聚合及/或交聯用之反應性基團時，可使用具有非相同長度的側枝製造具有不均勻結構的交聯聚合物。此外，視該中央部分化學性質而定，須明白側枝的數量不一定受限於四個側枝。例如，該中央部分包括一個苯環(例如間苯二酚)時，預期有三個側枝。或者，當該中央部分包括一個伸六聯苯基環系統時，分子中可使用多於三個或四個側枝。不過，須明白欲使用分子中的側枝數量不少於三個側枝。如此，分子兩個或僅有一個側枝的分子與本文教示沒有關連。

視該側枝的化學性質而定，只要該反應性基團位於主幹中，其變化相當大。本文所使用的"主幹"一辭係指共價鍵

五、發明說明 (11)

機制，而且預期的其他機制包括基團聚合作用、光聚合作用、微波誘導聚合作用等。另外須明白的是，亦可藉由添加一種外源添加交聯劑形成該網狀結構，其中該交聯劑係交聯第二組份與第一組份、第二組份與其他第二組份，或第二組份與第一及其他第二組份。

另外須明白的是，該第二組份可包括額外分子，包括一或多種開始聚合反應的溶劑、活化劑；促進處理的分子或組合物；交聯劑等。例如，預期的溶劑包括各種醚類、茴香醯與二氯甲烷。預期的促進處理之分子或組合物包括黏附加強劑、防沫劑與安定劑，而預期的聚合活化劑包括基團起始劑與光活化劑。

雖然該網狀結構係一種半互穿性網狀結構，但是亦可預期各種可替代網狀結構。例如，於存在直鏈聚合股下聚合與交聯該第二組份，而且在該第二組份與與該直鏈聚合股之間形成額外交聯的情況下，可形成一種經改良半互穿性網狀結構。同樣地，於存在交聯聚合股下聚合與交聯第二組份的情況下，可形成一種互穿性網狀結構。或者，於存在交聯聚合股下聚合與交聯該第二組份，並在該第二組份與該交聯聚合股之間形成額外交聯的情況下，可以形成一種經改良半互穿性網狀結構。可預期形成一種經半互穿性網狀結構時，經改良互穿性網狀結構或是互穿性網狀結構有利於提高結構安定性。本文所使用的"聚合網狀結構"一辭係指一種材料，其中至少兩個聚合股摻雜在一起，形成一種複雜結構，其中至少一個聚合股交聯。

五、發明說明(12)

可以各種習知方法形成聚合網狀結構，此等方法均與本文教示有關。範例之預使用可替代聚合網狀結構描述於圖4A-4D。圖4A中，半互穿性網狀結構1具有數個聚合股10、數個具有中央部分24與三個側枝22的星形分子20。該分子經由共價鍵26聚合/交聯。圖4B中，互穿性網狀結構101具有數個聚合股110，其係經由交聯112交聯。星形分子120具有一個中央部分124與三個側枝122。該分子係經由共價鍵126聚合/交聯。圖4C中，經改良半互穿性網狀結構201具有數個聚合股210。星形分子220具有一個中央部分224與三個側枝222。該分子係經由共價鍵226聚合/交聯，而且經由共價鍵230另外與該聚合股偶合。圖4D中，經改良互穿性網狀結構301具有數個聚合股310，其係經由交聯312交聯。星形分子320具有一個中央部分324與三個側枝322。該分子係經由共價鍵326聚合/交聯，並經由共價鍵330另外與該聚合股共價偶合。圖4A至4D中，聚合鏈的連續係由虛線表示，而中斷的線表示兩個聚合股重疊的位置。

本發明主題特佳態樣中，將該低介電常數材料塗覆於一種電子基板(以矽晶圓為佳)表面。另外預期該低介電常數材料顯示之介電常數低於3.0，低於2.7為佳，低於2.4更佳。至於預期的低介電常數材料之玻璃化溫度(T_g)，希望該低介電常數材料之 T_g 通常高於350°C，高於400°C為佳，高於450°C更佳。

五、發明說明 (13)

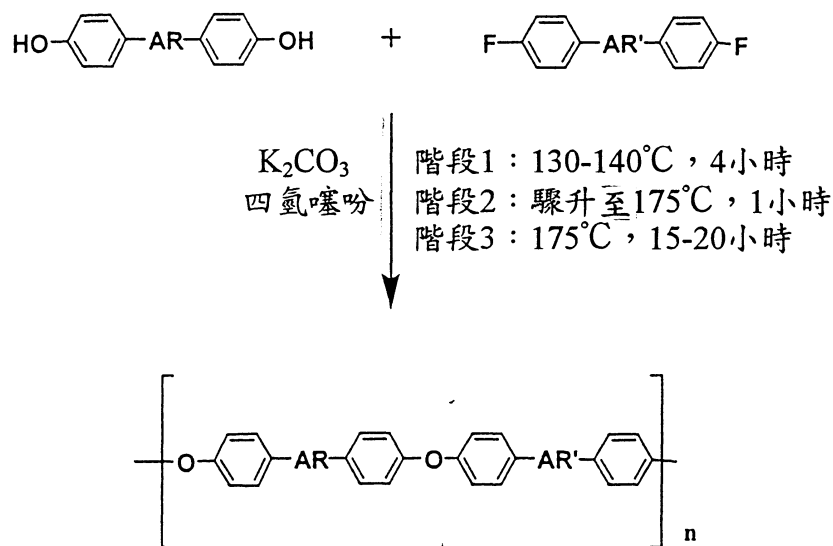
實施例

下列實施例說明本發明主題之第一與第二組份的範例合成作用，以及經改良低介電常數材料的範例製備作用。

實施例 1

合成範例聚(伸芳基醚)聚合股

下列計劃 1 中描述製造聚(伸芳基醚)聚合股的大致合成計劃。AR 與 AR' 可分別包括具有芳族或稠環部分為主要部分的任何適用耐熱性結構，計劃 1 中的實施例當中，HO-C₆H₄-AR-C₆H₄-OH 係富勒任 (fullerene) 雙酚，而 F-C₆H₄-AR'-C₆H₄-F 係一種包含至少一個二苯乙炔基部分的聚氟芳族化合物。



計劃 1

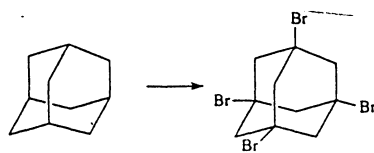
以介於富勒任 (fullerene) 雙酚與 4-氟-3'-(4-氟苄基)二苯乙炔之間的反應為例的聚(伸芳基醚)的一般合成製程如下：以 N₂ 沖洗一個 1 升 3 頸 RB 燒瓶數小時，並送入 0.2 升溫

五、發明說明 (14)

四氫噻吩，其中該燒瓶具有一個磁性攪拌器、熱電偶、狄恩史達克阱、回流冷凝器與 N_2 入口出口連接處。在70-80 $^{\circ}C$ 下，添加35.042克(0.1莫耳)富勒任(fullerene)雙酚(FBP)、31.8320克(0.1莫耳)4-氟-3'-(4-氟苄基)-二苯乙炔(FBZT)與27.64克(0.2莫耳)碳酸鉀，並以165毫升溫四氫噻吩與165毫升甲苯沖洗。將該反應物料加熱至140 $^{\circ}C$ ，並於該溫度下共沸1-2小時，然後藉由去除甲苯，將溫度逐漸提高到175 $^{\circ}C$ ，並於175 $^{\circ}C$ 共沸作用下繼續反應15-20小時。將該溫度降至165 $^{\circ}C$ ，添加4-氟代二苯甲酮，並繼續封端作用5小時。以165毫升之NMP稀釋該反應物料，並放置一夜。然後經由紙濾器過濾該冷凝反應物料，沉澱於5 $\times$ MeOH(0.03% HNO_3)，溶解於NMP中，並且再沉澱於5 $\times$ MeOH(0.01% HNO_3)中。使用紙濾器過濾沉澱物，以1升MeOH在過濾器上清洗3次，並於真空爐中以60-70 $^{\circ}C$ 乾燥一夜。

實施例 2

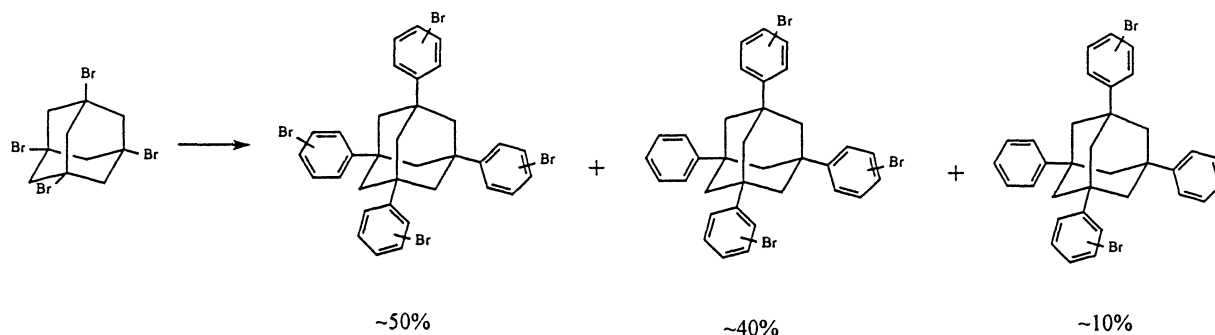
合成四溴金剛烷(TBA)



依照先前描述於 Sollot, G.P. 與 Gilbert, E.E. 所著之 *J. Org. Chem.* 45, 5405-5408 (1980) 的製程，將金剛烷溴化成 TBA。

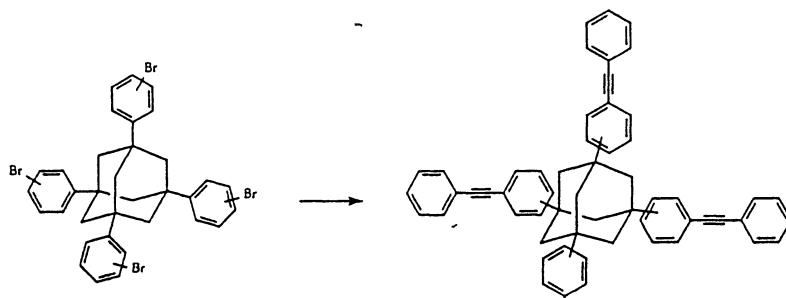
五、發明說明 (15)

合成肆(3/4-溴苯基)金剛烷(TBPA)



如 Reichert, V.R. 與 Mathias L.J. 所著之 *Macromolecules*, 27, 7015-7022 (1990) 所述，反應 TBA 與溴苯，產生肆(3/4-溴苯基)金剛烷 (TBPA)。出人意料地，該反應形成各種副產物，而且所需之 TBPA 產率大約 50%。不過，當該產物混合物遇到新鮮試劑與觸媒 (溴苯與 AlCl_3 ，於 20°C 1 分鐘) 時，製得 TBPA 產率約為 90%。

合成肆(二苯乙炔基)金剛烷(TTA)



依照芳族取代反應用之一般反應計劃(例如 Engineering
Plastics- A Handbook of Polyarylethers, R.J. Cotter、Gordon 與
Breach Publishers 所出版, ISBN 2-88449-112-0), 反應 TBPA
與苯基乙炔(市售者), 製得最終產物肆(二苯乙炔基)金剛
烷。

裝……訂

泉

五、發明說明 (16)

實施例 3

製造聚合網狀結構

將實施例 1 的聚(伸芳基醚)溶解於環己酮，其濃度約 5-15% (以重量計)，製備第一溶液。摻合該第一溶液與包含 5-20% (以重量計)的肆(二苯乙炔基)金剛烷(詳見實施例 2)於環己酮中的第二溶液，並將形成的摻合物轉塗在一晶圓上。然後，在一個受控制爐中，於排除氧之情況下，以 250°C 烘烤該晶圓約 2 分鐘，以去除溶劑，並於 400°C 固化約一小時，形成該聚合網狀結構。以波長為 2200 cm^{-1} 之 FTIR 可以觀測到乙炔基消失。

如此，已揭示具有聚合網狀結構之低介電常數材料的特定具體實施例與應用。不過熟習本技藝者須明白，在不違背本文之本發明內容情況下，除了已描述實例之外，還有更多修正實例。因此，除了在附錄申請專利範圍精神內之外，本發明主題不受限制。此外，說明說明書與申請專利範圍二者時，所有用辭必須以與本文一致之最廣義方式說明。特別是，如果使用“包括”一辭指元素、組份或非排他性方式之步驟時，表示可能存在或使用或併用所指示之元素、組份或步驟與未明確指出的其他元素、組份或步驟。

四、中文發明摘要（發明之名稱：具聚合網狀結構之低介電常數材料）

一種具有網狀結構的低介電常數材料，其係由第一與第二組份所製造。該第一組份包括一種聚合股，該第二組份包括一個具有中央部分的分子，至少三個側枝自該中央部分延伸出，其中每個側枝包括一個具有反應性基團的主幹。於該第一組份與第二組份被熱活化時，在一種與該反應性基團至少其中一者有關的反應當中形成該聚合網狀結構。預期的低介電常數材料有利於製造電子裝置，而且特別預期的裝置包括積體電路。

英文發明摘要（發明之名稱："LOW DIELECTRIC CONSTANT MATERIALS WITH POLYMERIC NETWORKS"）

A low dielectric constant material has a polymeric network that is fabricated from a first and a second component. The first component comprises a polymeric strand, and the second component comprises a molecule having a central portion with at least three arms extending from the central portion, wherein each of the arms includes a backbone with a reactive group. The first component and the second component form the polymeric network in a reaction that involves at least one of the reactive groups when the first and second components are thermally activated. Contemplated low dielectric constant materials are advantageously employed in the fabrication of electronic devices, and particularly contemplated devices include integrated circuits

公告本

圖 1A

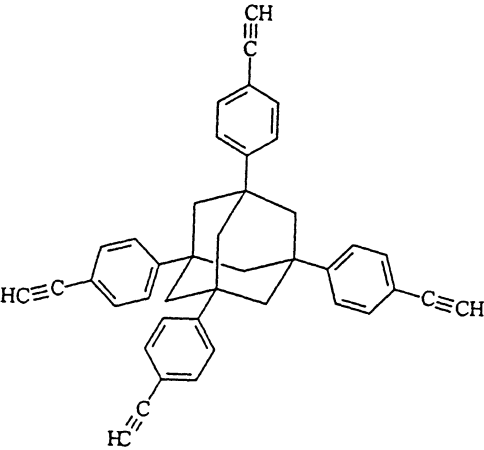


圖 1B

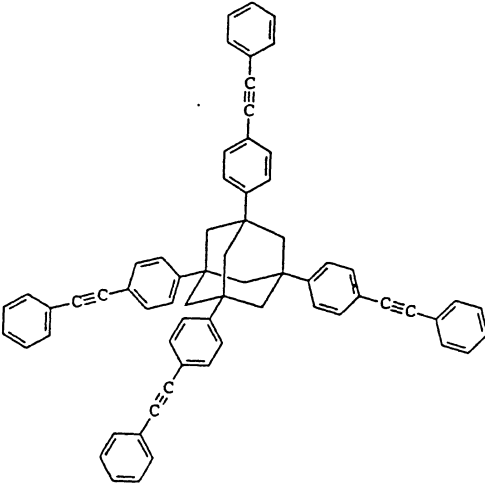


圖 2

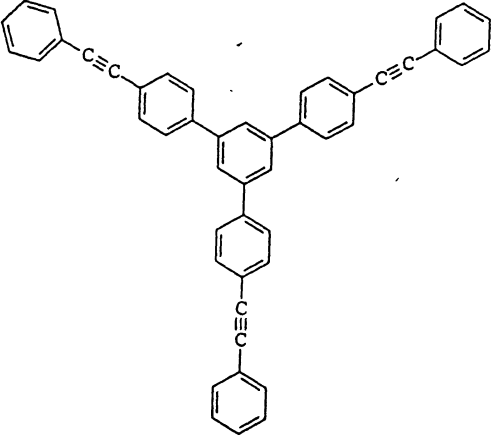


圖 3A

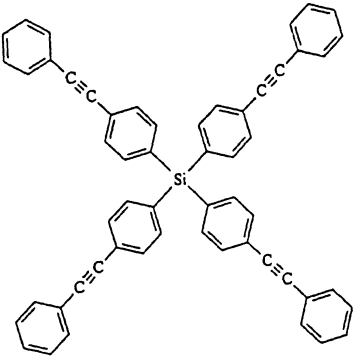


圖 3B

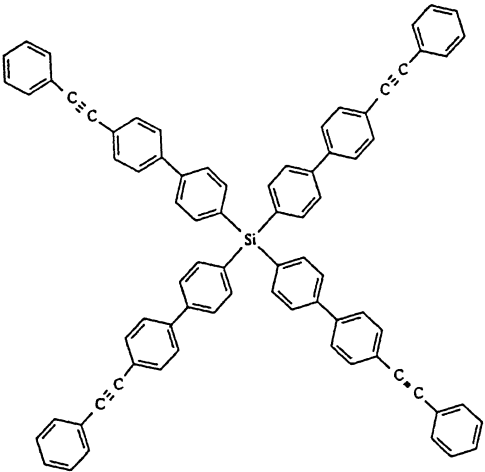


圖 3C

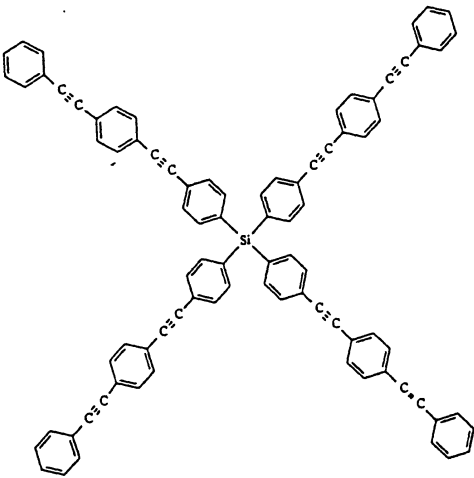


圖 4A

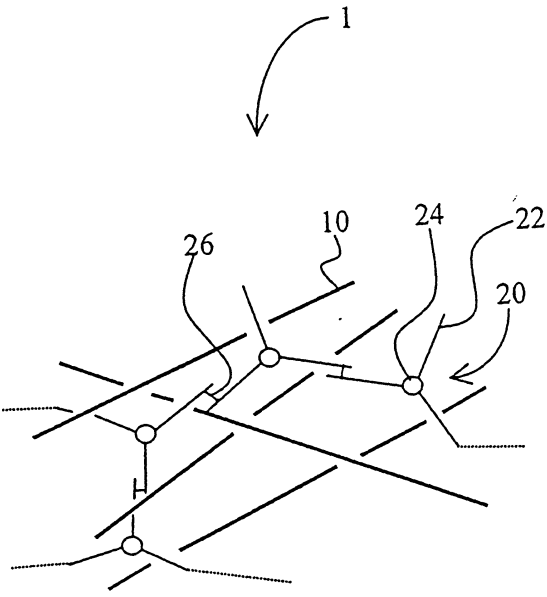
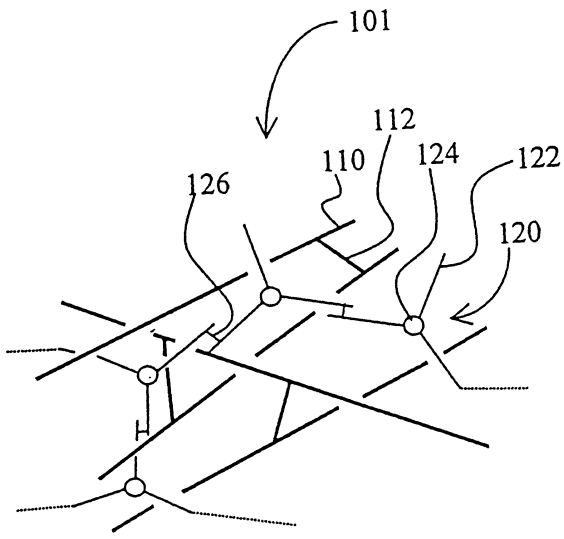
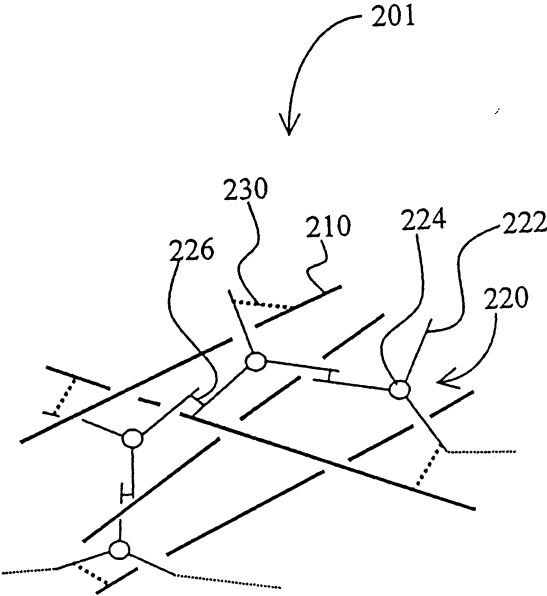


圖 4B



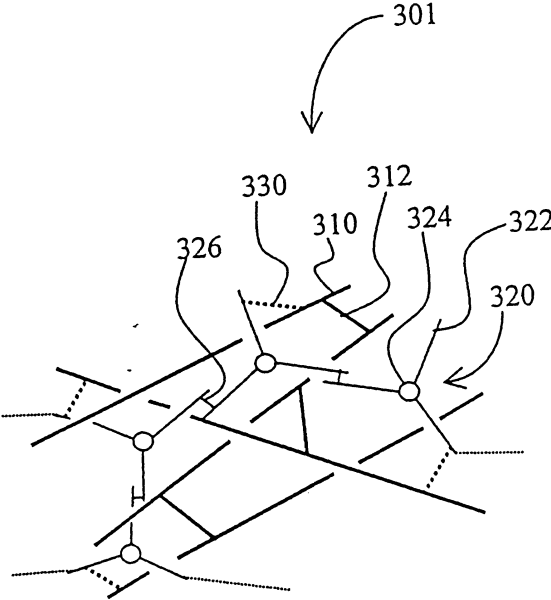
圖

4C



圖

4D



五、發明說明 (5)

份之結構。

圖2係具有芳族環作為中央部分的範例第二組份之結構。

圖3A-3B係具有矽原子作為中央部分的範例第二組份之結構。

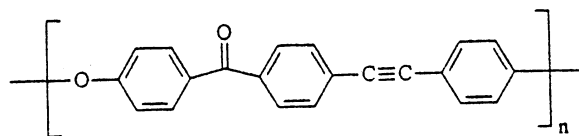
圖3C係具有矽原子作為中央部分的範例第二組份之結構。

圖4A-4D係根據本發明主題製造之範例聚合網狀結構的概略結構。

詳細說明

本發明主題的低介電常數材料通常具有一種聚合網狀結構，其係由至少第一組份與第二組份所製造，其中該第一組份包括一種聚合股，該第二組份包括一個具有中央部分的分子，至少三個側枝自該中央部分延伸出，其中每個側枝包括一個主幹，而且每個主幹具有一個反應性基團。於該第一組份與第二組份被熱活化時，在一種與該反應性基團其中至少一者有關的反應當中形成該聚合網狀結構。

本發明主題的較佳態樣中，該第一組份係一種聚(伸芳基醚)，其具有如結構1所示之通式：



結構1

其中，N大約介於20與200之間。第二組份係如結構2所示之肆(二苯乙炔基)矽烷：

五、發明說明 (10)

結之原子或部分的連續鏈，如此去除任一個原子或部分會使該鏈中斷。在特佳的側枝中，該反應性基團係一種三鍵。或者，反應性基團可包括二烯類與新雙烯物；親核與親電子基團。因此，視該反應性基團化學性質而定，該反應性基團變化相當大，不過，該反應包括一種環加成反應為佳。

在其他態樣中，適用反應可包括各種取代反應(例如親核、芳族)、消除反應以及加成反應。於存在第一組份之下，聚合與交聯具有中央部分與伸延側枝的較佳分子(即，作為熱固性單體)尤佳。作為中央部分之具有籠狀化合物的範例第二組份結構描述於圖 1A 與 1B，而作為中央部分的具有芳族環範例第二組份結構描述於圖 2。圖 3A-3C 顯示中央部分之具有矽原子範例第二組份的結構。其他範例分子與其合成方法描述於 *Lau* 等人提出之共待審美國專利申請案，標題為 "Compositions And Methods For Thermosetting Molecules In Organic Compositions"，其全文係以提及的方式併入本文中。

至於該熱活化作用，視該反應性基團化學性質而定，該活化作用不一定受限於將該第一組份加熱至至少 200℃ 之溫度，其變化相當大。例如，使用經活化反應性基團時，可能需要加熱至低於 200℃ 之溫度，而且可包括介於 150℃ 與 200℃ 或以下之溫度。在其他情況下，可能需要加熱至 200℃ 以上之溫度，而且可包括介於 200℃ 與 350℃ 或以上之溫度。或者，網狀結構的形成亦可能包括熱活化以外的

六、申請專利範圍

1. 一種低介電常數材料，包括：

一種聚合網狀結構，其係由至少第一組份與第二組份所製造；

其中，該第一組份包括一種聚合股；

其中，該第二組份包括一種分子，其具有中央部分，而且至少三個側枝自該中央部分伸出，其中每個側枝包括一個具有反應性基團之主幹；以及

其中當該第一組份與第二組份被熱活化時，於一種與該反應性基團至少一者有關的反應中形成該聚合網狀結構。

2. 根據申請專利範圍第1項之低介電常數材料，其中該聚合股包含選自由聚(伸芳基醚)、聚(伸芳基醚-酮)、聚(伸芳基醚-噻噁啉)、聚(伸芳基醚聯苯醚)與聚(伸芳基醚噻啉)所組成之群之聚(伸芳基)。

3. 根據申請專利範圍第1項之低介電常數材料，其中該聚合股包括一種選自聚醯亞胺、聚醯胺與聚醯亞胺-醯胺之聚合物。

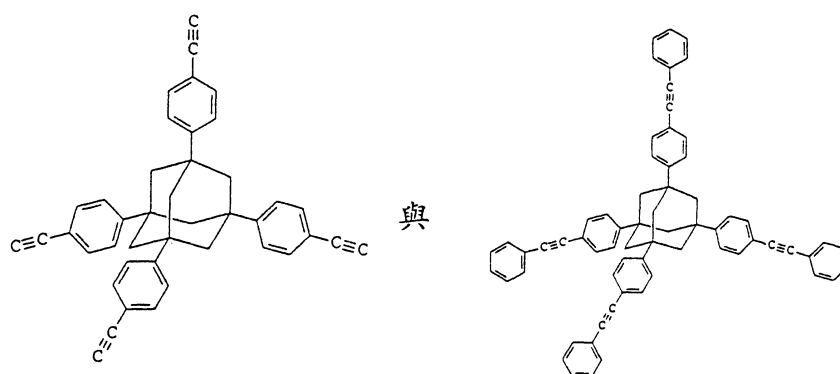
4. 根據申請專利範圍第1項之低介電常數材料，其中該分子的中央部分包括一種籠狀化合物。

5. 根據申請專利範圍第4項之低介電常數材料，其中該籠狀化合物係選自由金剛烷、二金剛烷與富勒任(fullerene)所組成之群。

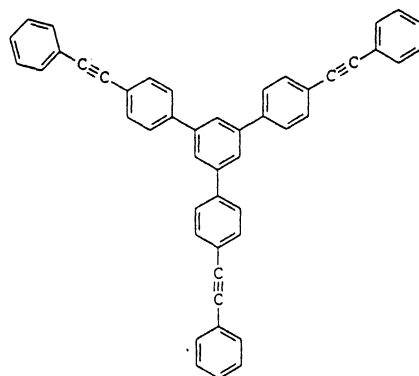
6. 根據申請專利範圍第1項之低介電常數材料，其中該分子的中央部分包括一個矽原子。

六、申請專利範圍

7. 根據申請專利範圍第1項之低介電常數材料，其中該三個側枝中至少一者包括一個乙炔基。
8. 根據申請專利範圍第7項之低介電常數材料，其中該三個側枝中至少一者包括一個化學基團，其係選自由4-乙炔基苯基、二苯乙炔基、4-苯基乙炔基聯苯基與雙二苯乙炔基所組成之群。
9. 根據申請專利範圍第1項之低介電常數材料，其中該分子具有選自下列之結構：

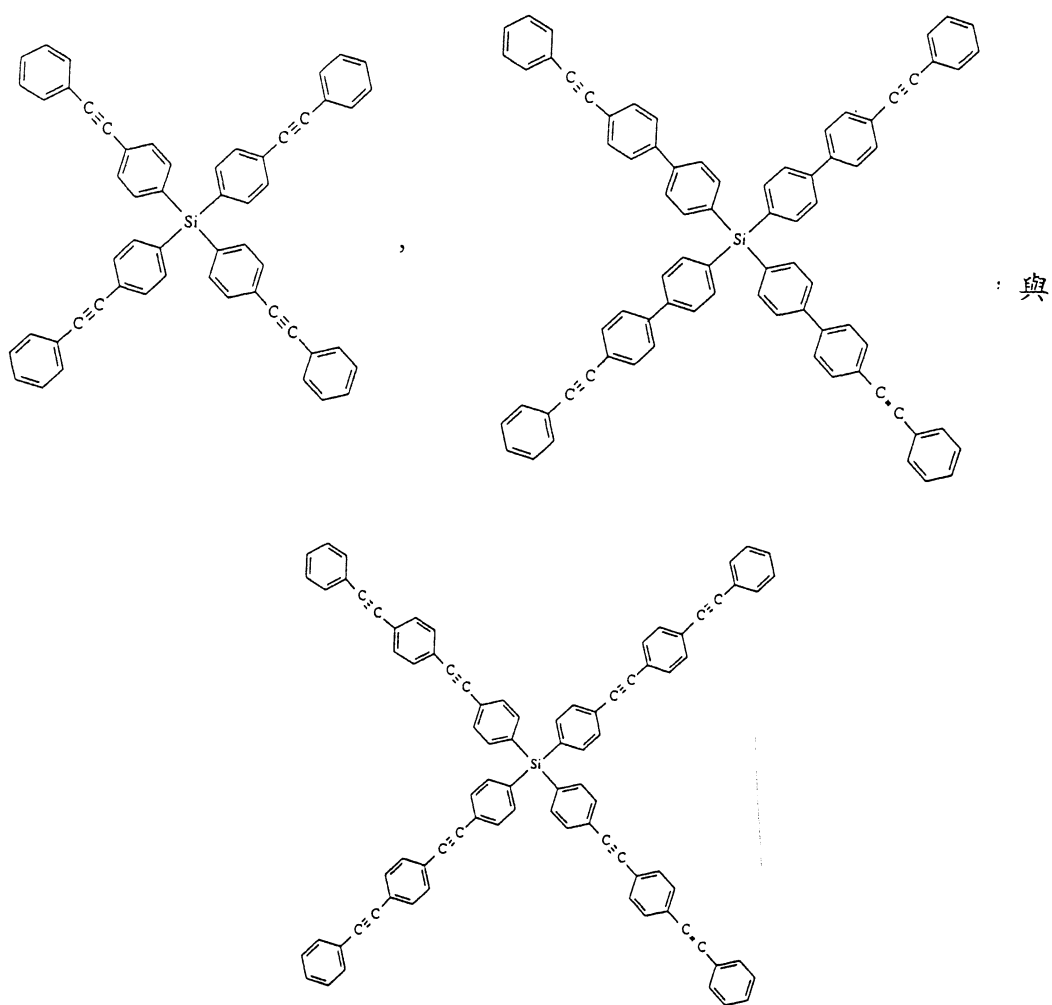


10. 根據申請專利範圍第1項之低介電常數材料，其中該分子具有下列結構：



六、申請專利範圍

11. 根據申請專利範圍第1項之低介電常數材料，其中該分子具有選自由下列所組成之群之結構：



12. 根據申請專利範圍第1項之低介電常數材料，其中該反應性基團係一個三鍵。
13. 根據申請專利範圍第1項之低介電常數材料，其中該聚合網狀結構係半互穿性網狀結構。

六、申請專利範圍

14. 根據申請專利範圍第1項之低介電常數材料，其中該反應包括環加成反應。
15. 根據申請專利範圍第1項之低介電常數材料，其中該反應在沒有額外交聯分子之下進行。
16. 根據申請專利範圍第1項之低介電常數材料，其中該熱活化作用包括將該第一與第二組份加熱至至少200℃之溫度。
17. 根據申請專利範圍第1項之低介電常數材料，其中該低介電常數材料的介電常數低於2.4。
18. 根據申請專利範圍第1項之低介電常數材料，其中該低介電常數材料的介電常數低於2.7。
19. 根據申請專利範圍第1項之低介電常數材料，其中該材料的玻璃化溫度(glass transition temperature)高於400℃。
20. 根據申請專利範圍第1項之低介電常數材料，其中該材料的玻璃化溫度高於450℃。
21. 一種形成低介電常數材料之方法，包括：
 - 提供第一組份，其包括一種聚合股；
 - 提供第二組份，其包括一種具有中央部分，而且至少三個側枝自該中央部分伸出之分子，其中每個側枝包括一個具有反應性基團的主幹；及
 - 由至少該第一組份與第二組份形成一種聚合網狀結構，其中當該第一組份與該第二組份被熱活化時，在一種與反應性基團其中至少一者有關的反應中形成該聚合網狀結構。

六、申請專利範圍

- 22 根據申請專利範圍第 21 項之方法，其中該聚合股包括一種聚(伸芳基)，而且其中該中央部分係選自由金剛烷、二金剛烷、富勒任(fullerene)與矽原子所組成之群。

裝

訂