(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.[7]
C08G 61/02
C08J 9/02
H01L 21/316

(11) 공개번호 10-2004-0104454
(43) 공개일자 2004년12월10일

(21) 출원번호 10-2004-7010994
(22) 출원일자 2004년07월15일
번역문 제출일자 2004년07월15일
(86) 국제출원번호 PCT/US2003/000948
(87) 국제공개번호 WO 2003/060979
(86) 국제출원출원일자 2003년01월14일
(87) 국제공개일자 2003년07월24일

(30) 우선권주장
60/350,187 2002년01월15일 미국(US)
60/350,557 2002년01월22일 미국(US)
60/353,011 2002년01월30일 미국(US)
60/376,219 2002년04월29일 미국(US)
60/378,424 2002년05월07일 미국(US)
10/158,513 2002년05월30일 미국(US)

(71) 출원인
허니웰 인터내셔널 인코포레이티드
미국 뉴저지 모리스타운 콜롬비아로드 101

(72) 발명자
리찬-엔
미국, 캘리포니아 95148, 산호세, 비네야드 파크 드라이브 2901

제레빈러슬란
미국, 캘리포니아 94015, 데일리 씨티, 비치우드 드라이브 743

슬레이만나스린
미국, 캘리포니아 94086, 서니베일, 웨스트 올리브 애브뉴 넘버7 1041

제브레브란아마우엘
미국, 캘리포니아 94040, 마운틴 뷰, 캘리포니아 스트리트 아파트 163065

나만아나스
미국, 캘리포니아 95118, 산호세, 우드스탁 웨이 5259

시코니아존쥐.
미국, 오리건 97702, 벤, 불블락 로드 20423

라우크레이슬러
미국, 캘리포니아 94087, 서니베일, 러비스 드라이브 871

아펜폴쥐.
미국, 캘리포니아 95123, 산호세, 브라이얼 릿지 드라이브 325

코로레브보리스
미국, 캘리포니아 95126, 산호세, 메리디안 애브뉴 넘버36 998

이와모토낸씨
미국, 캘리포니아 92131, 샌디에고, 윌로우 크릭 로드 10080

(74) 대리인 특허법인씨엔에스

심사청구 : 없음

(54) 유기 조성물

요약

본 발명은 (a)유전물질; 및 (b) 적어도 두개의 융합된 방향족 고리를 포함하며, 여기서 각각의 상기 융합된 방향족 고리는 그 위에 적어도 하나의 알킬 치환체를 가지며 그리고 인접 방향족 고리상에 적어도 두개의 알킬 치환체 사이에 결합이 존재하는 포로겐을 포함하는 조성물을 제공한다. 바람직하게, 상기 유전물질은 (a) (1)임의로 하기에 나타낸 바와 같은 화학식 I의 단량체 및 (2)적어도 하나의 하기 화학식 II의 올리고머 또는 중합체(여기서 Q, G, h, I, l, 및 w는 하기에 나타낸 바와 같음)를 포함하는 열경화 성분 및 (b)포로겐을 포함하는 조성물이다. 바람직하게, 상기 포로겐은 미작용화된 폴리아세나프틸렌 호모중합체, 작용화된 폴리아세나프틸렌 호모중합체, 폴리아세나프틸렌 공중합체, 폴리(2-비닐나프탈렌), 및 비닐 안트라센, 폴리스티렌, 폴리스티렌 유도체, 폴리실록산, 폴리에스테르, 폴리에테르, 폴리아크릴레이트, 지방족 폴리카보네이트, 폴리술폰, 폴리락타이드, 및 이들의 혼합물로 구성되는 그룹으로부터 선택된다. 본 발명의 조성물은 특히 마이크로칩, 멀티칩 모듈, 라미네이티드 기판 및 인쇄 와이어링 보드에 유전체 기판 물질로 유용하다.

색인어

유전체, 포로겐, 열경화, 폴리아세나프틸렌, 마이크로칩

명세서

기술분야

본 출원은 본 명세서에 편입되어 있는 2001년 5월 30일에 출원된 가특허출원 60/294864, 2002년 1월 15일자로 출원된 60/350187; 2002년 1월 22일자로 출원된 60/350557; 2002년 1월 30일자로 출원된 60/353011; 2002년 4월 29일자로 출원된 60/376219 및 2002년 5월 7일자로 출원된 60/378424를 우선권주장하여 2002년 5월 30일자로 출원된 특허출원 10/158548의 일부계속출원(continuation-in-part)이다.

본 발명은 반도체 장치에 관한 것이며, 특히, 낮은 유전상수를 갖는 유기물질을 갖는 반도체 장치 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

반도체 장치의 성능 및 속도를 증가시키기 위해, 반도체 장치 제조자는 트랜스미션 손실을 최소화하고 상호연결부의 정전용량 커플링(capacitative coupling)을 감소시키면서 상호연결부의 라인폭(linewidth) 및 간격(spacing)을 감소시키기 위한 방안이 모색되어 왔다. 전력소비를 감소시키고 정전용량(capacitance)을 감소시키는 일 방법은 상호연결부를 분리하는 절연물질 혹은 유전체의 유전상수(또한, 'k'로 한다.)를 감소시키는 것이다. 낮은 유전상수를 갖는 절연물질은 전형적으로 이들이 신호를 보다 빨리 전파하도록 하며, 정전용량 및 도체 라인사이의 누화(cross talk)을 감소시키며 집적회로의 가동에 보다 적은 전압을 필요로함으로 특히 바람직하다.

공기의 유전상수는 1.0임으로, 주목적은 절연물질의 유전상수를 이론치의 한계값인 1.0으로 낮추는 것이며, 절연물질의 유전상수를 낮추기 위한 몇몇 방법이 이 기술분야에 알려져 있다. 이들 기술로는 벌크 물질의 유전상수를 감소시키기 위해 조성물에 불소와 같은 원소를 첨가하는 것을 포함한다. k를 감소시키기 위한 다른 방법은 다른 유전물질 매트릭스를 사용하는 것을 포함한다. 다른 시도는 매트릭스에 공극을 도입하는 것이다.

따라서, 상호연결부의 라인폭이 감소됨에 따라, 이에 수반하여 미래의 반도체 장치에서 요구되는 개선된 성능 및 속도를 달성하기 위해 절연물질의 유전상수의 감소가 요구된다. 예를들어, 0.13 혹은 0.10 미크롱 이하의 상호연결 라인폭을 갖는 장치는 < 3의 유전상수(k)를 갖는 절연물질이 요구된다.

현재 실리콘 디옥사이드(SiO2) 및 플루오르화 실리콘 디옥사이드 혹은 플루오르화 실리콘 글래스(이하, 'FSG(fluorinated silicon glass)'라 한다.)와 같은 SiO2의 개질된 형태가 사용된다. 약 3.5-4.0범위의 유전상수를 갖는 이들 산화물이 반도체 장치에 유전체로 일반적으로 사용된다. SiO2 및 FSG가 반도체 장치 제조시 열 사이클링(thermal cyclin g) 및 공정단계에서 견디기 위해 요구되는 기계적 및 열적 안정성을 갖으나, 보다 낮은 유전상수를 갖는 물질이 이 기술분야에서 요구된다.

유전체 물질의 용착(deposit)에 사용되는 방법은 두가지: 스핀-온 용착(이하, SOD(spin-on deposition)) 및 화학적 증착(이하, CVD(chemicla vapor deposition))으로 나누어질 수 있다. 저유전 상수 물질의 개발을 위한 몇몇 시도로 화학 조성물의 변경(유기, 무기, 유기/무기의 혼합물) 또는 유전 매트릭스의 변형(다공성, 비-다공성)를 포함한다. 표 1에 2.0~3.5의 유전상수 범위를 갖는 몇몇 물질의 개발을 요약하였다.(PE = 증가된 플라즈마; HDP = 고밀도 플라즈마). 그러나, 표 1의 간행물에 개시된 유전물질 및 매트릭스는 기판, 웨이퍼 또는 다른 표면에서 용매화(solvated)되거나, 스핀되거나 혹은 용착(deposited)되어야 함과 동시에 보다 높은 기계적 안정성, 고열 안정성, 높은 유리전이온도, 높은 모듈러스 또는 경도와 같이 효과적인 유전물질에 요구되는 그리고 필수적인 결합된 물리적 및 화학적 성질의 대부분을 나타내지 못한다. 따라서, 화합물 또는 물질이 그 현재 형태로는 유전물질로서 고려되지는 않으나, 유전물질 및 층으로서 사용될 수 있는 다른 화합물 및 물질을 연구하는 것이 유용할 것이다.

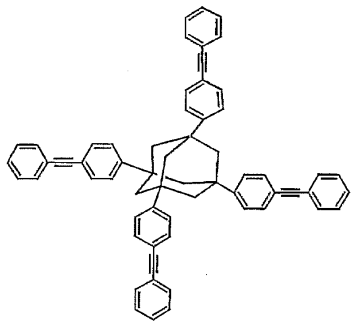
[표 1]

물질	용착방법	유전상수 (k)	참고문헌
불소화된 실리콘 옥사이드(SiOF)	PE-CVD; HDP-CVD	3.3~3.5	미국특허 6,278,174
하이드로겐 실세스퀴녹산 (HSQ)	SOD	2.0~2.5	미국특허 4,756,977; 5,370,903; 및 5,486,564; 국제출원공개 WO 00/40637; E.S Moyer등. 'Ultra Low k Silsesquioxane Based Resins', Concepts and Needs for Low Dielectric Constant < 0.15㎛ Interconnect Materials: Now and Next Millennium, the American Chemical Society, page 128-146(November 14~17, 1999)
메틸 실세스퀴녹산(MSQ)	SOD	2.4~2.7	미국특허 6,143,855
폴리오가노실리콘	SOD	2.5~2.6	미국특허 6,225,238
불소화된 무정형 탄소(a-C:F)	HDP-CVD	2.3	미국특허 5,900,290
벤조시클로부텐(BCB)	SOD	2.4~2.7	미국특허 5,225, 586
폴리아릴렌 에테르 (PAE)	SOD	2.4	미국 특허 5,986,045; 5,874,516; 및 5,658,994
파릴렌(N 및 F)	CVD	2.4	미국특허 5,268,202
폴리페닐렌	SOD	2.6	미국특허 5,965,679 및 6,288,188B1; 및 Waeterloos등의 'Integration Feasilbility of Porous SiLK Semiconductor Dielectric', Proc. Of the 2001 International Interconnect Tech. Conf., pp 253-254(2001)
열경화성 벤조시클로부텐, 폴리아릴렌, 열경화성 퍼플루오로에틸렌 단량체	SOD	2.3	국개특허공개 WO 00/31183
폴리(페닐퀴노잘린), 유기 폴리실리카	SOD	2.3-3.0	미국특허 제 5,776,990; 5,895,263; 6,107,357; 및 6,342,454; 및 US 특허 공개 2001/0040294
유기 폴리실리카	SOD		미국특허 제 6,271,273

		보고되지 않음	
유기 및 무기물질	SOD	2.0-2.5	미국특허 제 6,156,812
유기 및 무기물질	SOD	2.0-2.3	미국특허 제 6,171,687
유기물질	SOD	보고되지 않음	미국특허 제 6,172,128
유기	SOD	2.12	미국특허 제 6,214,746
오르가노실세스퀴녹산	CVD, SOD	<3.9	WO 01/29052
플루오로실세스퀴녹산	CVD, SOD	<3.9	WO 01/29141

그러나, 개발중인 2.0~3.5 사이의 유전상수를 갖는 다양한 유기 SOD 시스템 은 상기된 바와 같이 기계적 및 열적특성에 있어서 어느정도의 결점을 가지고 있으며; 이에 따라 이러한 유전상수의 범위에서 유전필름의 개선된 처리 및 성능의 개발이 산업에서 요구되고 있다. 더욱이, 산업에서는 실증된 저유전상수 확장성(extendibility), 즉, 보다 낮은 유전상수, 예를들어 2.7에서 2.5로 2.2로 2.0로 그리고 그 이하로 감소될 수 있는 실증된 저유전상수 확장성을 갖는 물질이 요구된다.

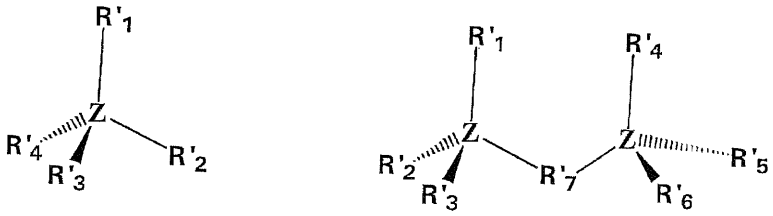
Reichert 및 Mathias는 케이지-기초(cage-based) 분자의 종류이며 다이아몬드 치환체로 유용한 것으로 고려되는, 아다만탄 분자를 포함하는 화합물 및 단량체를 개시하고 있다. (Polym, Prepr.(Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.), 1993, Vol. 34(1), pp 495-6; Polym. Prepr.(Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.), 1992, Vol. 33(2), pp. 144~5; Chem. Meter., 1993, Vol. 5(1), pp. 4~5; Macromolecules, 1994, Vol. 27(24), pp. 7030-7034; Macromolecules, 1994, Vol. 27(24), pp. 7015-7023; Polym, Prepr.(Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.), 1995, Vol. 36(1), pp. 741~742; 205 th ACS National Meeting, Conference Program, 1993, pp. 312; Macromolecules, 1994, Vol. 27(24), pp. 7024-9; Macromolecules, 1992, Vol. 25(9), pp. 2294-306; Macromolecules, 1991, Vol. 24(18), pp. 5232-3; Veronica R. Reichert, Ph D Dissertation, 1994, Vol. 55-06B; ACS Symp. Ser.: Step-Growth Polymers for High-Performance Materials, 1996, Vol. 624, pp. 197-207; Macromolecules, 2000, Vol. 33(10), pp. 3855~3859; Polym, Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.), 1999, Vol. 40(2), pp. 620-621; Polym, Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.), 1999, Vol. 40(2), pp. 577-78; Macromolecules, 1997, Vol. 30(19), pp. 5970-5975; J.Polym. Sci, Part A: Polymer Chemistry, 1997, Vol. 35(9), pp.1743~1751; Polym, Prepr.(Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.), 1996, Vol. 37(2), pp. 243~244; Polym, Prepr.(Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.), 1996, Vol. 37(1), pp. 551~552; J. Polym. Sci., Part A: Polymer Chemistry, 1996, Vol. 34(3), pp.397-402; Polym, Prepr.(Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.), 1995, Vol. 36 (2), pp. 140~141; Polym, Prepr.(Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.), 1992, Vol. 33(2), pp. 146~147; J. Appl. Polym. Sci., 1998, Vol. 68 (3), pp. 475~482). Reichert 및 Mathias에 의해 기술된 아다만탄-기초 화합물 및 단량체는 열경화의 코어에서 아다만탄 분자를 갖는 중합체를 형성하기 위하여 바람직하게 사용된다. 그러나, Reichert 및 Mathias의 연구에 보고된 화합물은 디자인 선택에 의해 아다만탄-기초 화합물의 단일 이성질체만을 포함한다. 구조 A는 대칭적인 파라-이성질체 1,3,5,7- 테트라키스[4'-(페닐에티닐)페닐]아다만탄을 나타낸다:



구조 A

다시 말해서, Reichert와 Mathias는 목적하는 아다만탄-기초 단량체의 단지 일 이성질체 형태만을 포함하는 유용한 중합체를 각각 혹은 함께 연구하여 왔다. 그러나, 단일 이성질체로부터의 중합체 형성 및 처리하여 아다만탄-기초 단량체의 1,3,5,7-테트라키스[4'-(페닐에티닐)페닐]아다만탄을 형성(대칭 '모든-파라-' 이성질체) 하는 경우, 상당한 문제가 있다. Reichert의 논문 및 Macromolecules, vol. 27, (pp. 7015-7034)에 따르면, 상기 대칭적인 모든-파라-이성질체 1,3,5,7-테트라키스[4'-(페닐에티닐)페닐]아다만탄'은 ^{1}H NMR 스펙트럼이 얻어질 수 있는 클로로포름에서 충분히 가용성임을 발견하였다. 그러나, 포착 시간은 모든 파라 이성질체가 낮은 용해도를 나타내는 용액 ^{13}C NMR 스펙트럼'을 얻기에는 비실용적임이 발견되었다. 이에 따라, Reichert 대칭적인 '모든-파라-(all-para-) 이성질체 1,3,5,7-테트라키스[4'-(페닐에티닐)페닐]아다만탄은 표준 유기 용매에 불용성이며 이에 따라, 플로우 코팅, 스핀 코팅 또는 딥-코팅과 같은 용해도 혹은 용매-기초 처리가 요구 되는 어떠한 적용에 유용하지 않을 것이다.

2001년 10월 17일에 출원된 PCT/US01/22204(2000년 4월 7일에 출원된 US 특허출원 09/545058; 2000년 7월 19일에 출원된 US 특허출원 09/618945; 2001년 7월 5일에 출원된 US 특허출원. 09/897936; 2001년 7월 10일에 출원된 US 특허출원 No. 09/902924; 및 2001년 10월 18일에 출원된 국제 공개 WO 01/78110호)에서, 본 발명자들은 이성질체 열경화성 단량체 또는 이량체 혼합물을 포함하는 조성물을 발견하였으며, 이 때 혼합물은 다음 구조에 상응하는 최소 하나의 단량체 또는 이량체를 포함하며,



상기 식에서, Z는 케이지 화합물 및 실리콘 원자로부터 선택되며; R'1, R'2, R'3, R'4, R'5 및 R'6은 독립적으로 아릴, 분지된 아릴, 및 아릴렌 에테르로부터 독립적으로 선택되며, 상기 아릴, 분지된 아릴 및 아릴렌 에테르 중 최소 하나는 에티닐기를 가지며; R'7은 아릴 또는 치환된 아릴이다. 또한, 이러한 열경화성 혼합물의 제조방법을 개시한다. 이러한 신규한 이성질체 열경화성 단량체 또는 이량체 혼합물은 마이크로일렉트로닉스 적용에 유전물질로서 유용하며, 시클로헥사논과 같은 다양한 용매에 가용성이다. 이러한 바람직한 특성으로 이성질 열경화성 단량체 또는 이량체 혼합물은 약 0.1~1.0㎛의 두께로 필름이 형성되도록 한다.

본 출원인은 전술한 아이소메트릭 혼합물의 다공성 버전을 청구하는 특허출원 제 60/384304를 제출하였다.

배경기술로서 본 출원인의 국제 특허 공개 WO 01/78110(2001, 10, 18)에는 열안정성 또는 열불안정성 부분의 물리적 혼합 또는 화학적 그래프팅을 포함하는 나노화된 공극을 도입하는 방법을 가르치고 있다. 상기 문헌에서는 나노화된 공극이 아다만탄 또는 디아만탄과 같은 케이지 구조물을 이용하여 유전 물질내에 도입시켜 저 유전 상수 물질(여기서 저 유전 상수 물질은 3.0미만의 유전 상수를 갖는 것으로 정의됨)을 생성한다. 그러나, 이 문헌에는 그 예에 있어서 어떠한 유전 상수도 보고되어 있지 않다.

국제 특허 공개 WO 00/31183에는 공지된 다공성 열가소성 물질이 수용가능한 유전 상수를 갖더라도 그 공극은 후속적인 고온 공정도중 붕괴되는 경향이 있다는 배경기술을 가르치고 있어 이 기술은 국제 특허 공개 WO 01/78110(2001, 10, 18)에 개시된 나노화된 공극이 도입된 케이지 구조물에 다공성을 삽입시키는 것과는 다르다. 또한, 미국 특허 5,776,990; 5,895,263; 6,107,357; 및 6,342,454 및 미국 특허 공개 2001/0040294에는 2.3-2.4의 유전 상수가 약 20%미만의 다공성 수준에서 달성되더라도 그 공극 함량은 공극 구조의 소 도메인 크기 및/또는 비-연결성을 포함하는 것 없이는 더 증가될 수 없슴을 가르치고 있다. 마찬가지로, 미국 특허 6,271,273; 6,156,812; 6,171,687; 및 6,172,128에는 열불안정 단량체 유니트의 양은 약 30체적%미만으로 양이 제한되며, 그 이유는 만일 열불안정 단량체가 약 30체적%이상으로 사용되는 경우에는 그 결과물인 유전 물질이 다공성 혹은 공극 대신에 원통형 혹은 판상 도메인을 가지며 이는 제거시, 즉 가열하여 열불안정 단량체 유니트 분해시 서로 연결되거나 혹은 붕괴된 구조를 형성한다.

물질의 유전상수를 보다 낮추기 위해 여러가지 방법이 이 기술분야에 알려져 있슴에도 불구하고, 이들 방법은 유용하지못하다. 따라서, a) 유전층의 유전상수를 낮추는 향상된 조성물 및 방법을 제공하는 것; b) 열안정성, 유리전이온도(Tg), 탄성률, 및 경도와 같은 향상된 특성을 갖는 유전 물질을 제공하는 것; c) 웨이퍼 혹은 레이어드 물질에 용매화되고 스핀-온될 수 있는 열경화 화합물 및 유전 물질을 제조하는 것; 및 d) 실증된 연장성을 갖는 물질을 제공하는 것이 반도체 산업에서 여전히 요구된다.

발명의 상세한 설명

본 발명은 반도체 장치 제조자가 본 조성물을 다수의 마이크로칩 생성용으로 사용할 수 있도록 실증된 연장성을 제공한다.

발명의 요약

본 발명자들은 이 기술분야의 이러한 요구에 응하여 그리고 이 기술분야의 통념과는 상반되는 방식으로

(a) 유전 물질; 및

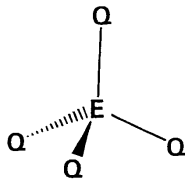
(b) 적어도 두개의 융합된 방향족 고리를 포함하며, 여기서 각각의 상기 융합된 방향족 고리는 그 위에 적어도 하나의 알킬 치환체를 가지며 그리고 인접 방향족 고리상에 적어도 두개의 알킬 치환체 사이에 결합이 존재하는 포로겐(porogen);

을 포함하는 조성물을 개발하였다.

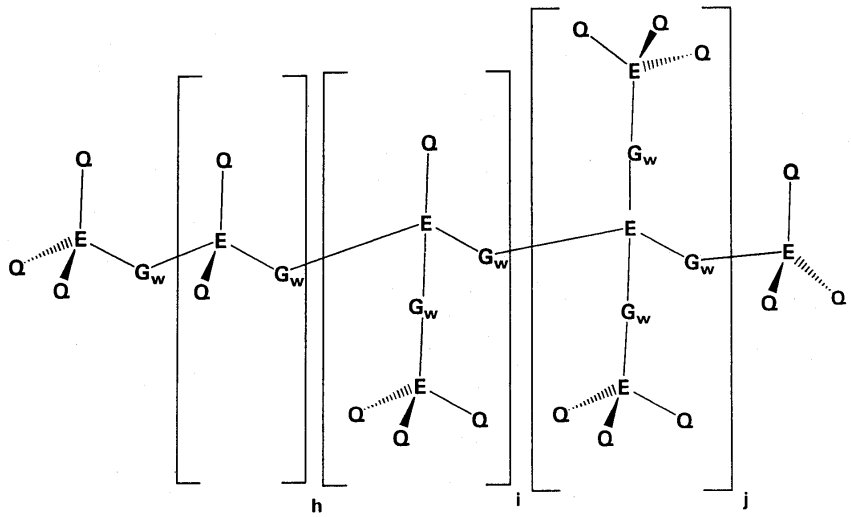
본 발명자들은 또한 2.7미만의 유전 상수를 갖는 케이지 구조를 포함하는 조성물을 발견하였다.

본 발명자들은 또한

(a) (1) 임의로 적어도 하나의 화학식 I의 단량체



및 (2) 적어도 하나의 화학식 II의 올리고머 또는 중합체



(상기 식에서 E는 케이지 화합물이며; 각 Q는 동일하거나 다르며 그리고 수소, 아릴, 분지된 아릴, 및 치환된 아릴로부터 선택되며, 여기서 그 치환체는 수소, 할로겐, 알킬, 아릴, 치환된 아릴, 헤테로아릴, 아릴 에테르, 알케닐, 알키닐, 알콕시, 히드록시알킬, 히드록시아릴, 히드록시알케닐, 히드록시알키닐, 히드록실 또는 카르복실을 포함하며; Gw는 아릴 또는 치환된 아릴이며 여기서 그 치환체는 할로겐 및 알킬을 포함하며; h는 0-10이며; i는 0-10이며; j는 0-10이며; 그리고 w는 0 또는 1이다.);를 포함하는 열경화성 성분; 및

(b) 포로겐을 포함하는 조성물을 발견하였다.

상기 화학식 II 또는 하기 화학식 IV, VI, VII, VIII, 또는 IX에서 w가 0인 경우, 두 케이지 화합물은 직접 결합되는 것으로 이해된다. 이에 부착되는 적어도 하나의 Q를 갖는 각 E에 대하여, 바람직하게 E는 수소인 Q를 하나이상 갖지않으며 그리고 보다 바람직하게 E는 수소인 Q를 갖지않는다. Q가 치환된 아릴인 경우, 보다 바람직하게 상기 아릴은 알

케닐 및 알키닐기와 치환된다. 가장 바람직한 Q기는 (페닐에티닐)페닐, 비스(페닐에티닐)페닐, 페닐에티닐(페닐에티닐)페닐, 및 (페닐에티닐)페닐페닐 부를 포함한다. G에 대한 바람직한 아릴은 페닐, 비페닐 및 테르페닐을 포함한다. 보다 바람직한 G기는 페닐이다. 바람직하게, w는 하나이다.

본 발명은 또한 상기 조성물을 사용하는 방법을 포함한다. 일 방법으로, 상기 포로겐을 분해하는 단계; 및 분해된 포로겐을 증발시켜 유전 물질의 유전 상수를 낮추는 단계를 포함한다. 다른 방법으로, 포로겐을 분해하는 단계; 및 분해된 포로겐을 증발시켜 유전 물질내에 공극을 형성하는 단계를 포함한다.

본 발명자들은 또한

(a) 적어도 하나의 이작용기를 가지며, 여기서 이작용기는 동일하거나 다를 수 있으며 제1 작용기와 제2 작용기중 적어도 하나는 Si 함유 기; N 함유 기; O 함유기에 결합된 C; 히드록실기; 및 C 함유 기에 이중결합된 C로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 화합물; 및

(b) 적어도 두개의 융합된 방향족 고리를 포함하며, 여기서 각각의 융합된 방향족 고리는 그 위에 적어도 하나의 알킬 치환체를 가지며 인접 방향족 고리상에 적어도 두개의 알킬 치환체 사이에 결합이 존재하는 포로겐(porogen);

을 포함하는 조성물을 개발하였다.

도면의 간단한 설명

도 1A - 1F는 본 발명의 조성물에서 열경화 성분으로 유용한 아다만탄 기초 조성물을 제조하는 방법을 나타낸다.

도 2는 본 발명의 조성물에서 열경화 성분으로 유용한 디아만탄 기초 조성물을 제조하는 일 방법을 나타낸다.

도 3A - 3F는 본 발명에서 열경화 성분으로 유용한 디아만탄 기초 조성물을 제조하는 다른 방법을 나타낸다.

도 4는 본 발명 실시예 44-47의 필름의 횡단면에 대한 주사전자현미경 사진을 나타낸다.

도 5는 본 발명 실시예 44-47의 필름의 표면에 대한 주사전자현미경 사진을 나타낸다.

도 6은 본 발명 실시예 46-49에 대한 열 탈착 질량 분광학을 나타낸다.

발명의 상세한 설명

본 출원인은 열경화 성분과 이 열경화 성분에 결합하는 포로겐의 조성물을 청구하는 특허출원 10/158548을 제출하였다.

유전 물질:

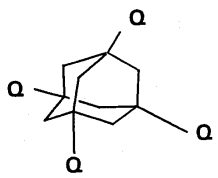
무기, 유기 혹은 유기 및 무기 하이브리드 물질과 같은 공지 유전 물질은 하기에 나타낸 포로겐과 함께 사용될 수 있다. 예로서 페닐에티닐레이티드-방향족 단량체 또는 올리고머; 미국 특허 5,986,045; 6,124,421; 6,291,628 및 6,303,733에 기술된 바와 같은 플루오르화 혹은 플루오르화되지않은 폴리(아릴렌 에테르); 및 계류중인 미국 특허 출원 제 10/078,919(2002, 2, 19)에 기술된 바와 같은 오르가노실록산을 포함한다.

본 명세서에 사용된 용어 '케이지 구조', '케이지 분자', 및 '케이지 화합물'은 상호교환적으로 사용되는 것으로 의도되며 적어도 하나의 결합이 고리 시스템의 둘 또는 그 이상의 원자를 공유적으로 연결하도록 배열되는 적어도 8개의 원자를 갖는 분자를 칭한다. 즉, 케이지 구조, 케이지 분자 또는 케이지 화합물은 공유결합된 원자에 의해 형성된 다수의 고리를 포함하며, 여기서 그 구조, 분자 혹은 화합물은 그 볼륨내에 위치한 지점이 그 고리를 통과하지않고는 그 볼륨을 벗어날 수 없는 것으로 정의된다. 결합 및/또는 고리 시스템은 하나 또는 그 이상의 헤테로원자를 포함할 수 있으며 이는 방향족 기, 부분적으로 시클릭 또는 아시클릭 포화 탄화수소기, 또는 시클릭 또는 아시클릭 불포화 탄화수소기를 포함할 수 있다. 또한 예측되는 케이지 구조는 플러렌, 및 적어도 하나의 결합을 갖는 크라운 에테 르를 포함한다. 예를들어, 아다만탄 또는 디아만탄은 케이지 구조로 여겨지는 반면 나프탈렌 또는 방향족 스피로 화합물은 하나 또는 그 이상의 결합을 갖지않아 상기 케이지 화합물의 범위에 포함되지않기때문에 이러한 정의의 견지로는 케이지 구조로 간주되지 않는다. 케이지 화합물은 바람직하게 아다만탄 및 디아만탄이며 보다 바람직하게는 아다만탄이다.

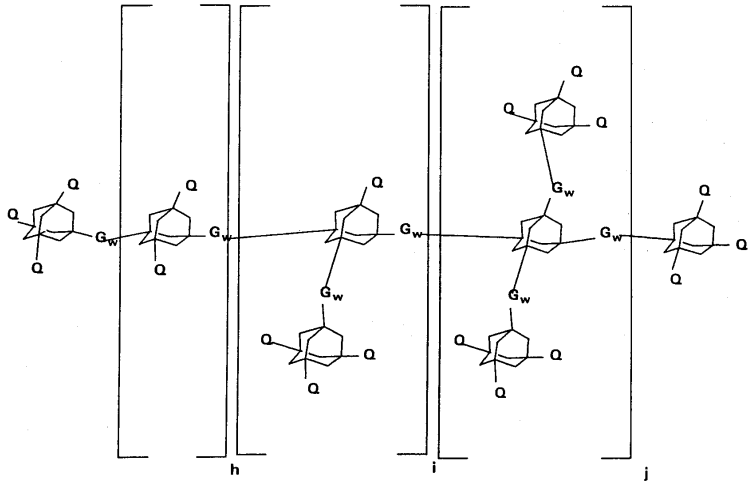
본 명세서에 사용된 용어 '브릿지헤드 탄소'는 3개의 다른 탄소에 결합된 어느 케이지 구조 탄소를 칭한다. 따라서, 예를들어, 아드만테인은 4개의 브릿지헤드 탄소를 갖는 반면 디아만탄은 8개의 브릿지헤드 탄소를 갖는다.

바람직한 유전 물질은 게류중인 특허 출원 60/347195(2002, 1, 8) 및 60/384303 및 P-106878(2003, 1, 3)에 개시되고 청구된 열 경화 성분이다.

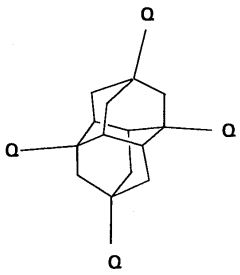
바람직하게, 본 발명의 조성물은 (a) 적어도 하나의 화학식 III의 아다만탄 단량체



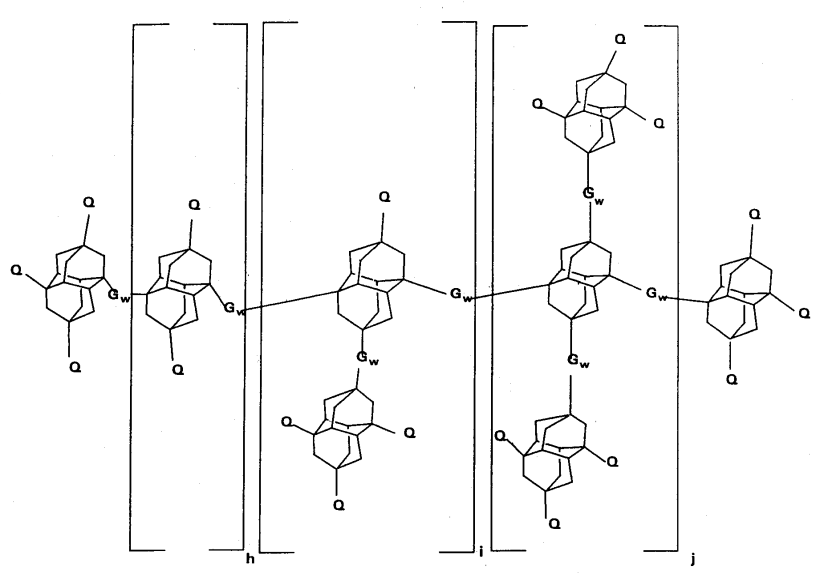
및 (b) 적어도 하나의 화학식 IV의 아다만탄의 올리고머 또는 중합체



또는 (a) 적어도 하나의 화학식 V의 디아만탄 단량체



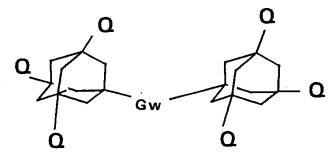
및 (b) 적어도 하나의 화학식 VI의 디아만탄 단량체의 올리고머 또는 중합체



(상기 식에서 Q, Gw, h, i, j, 및 w는 앞서 정의한 바와 같다)

를 포함한다.

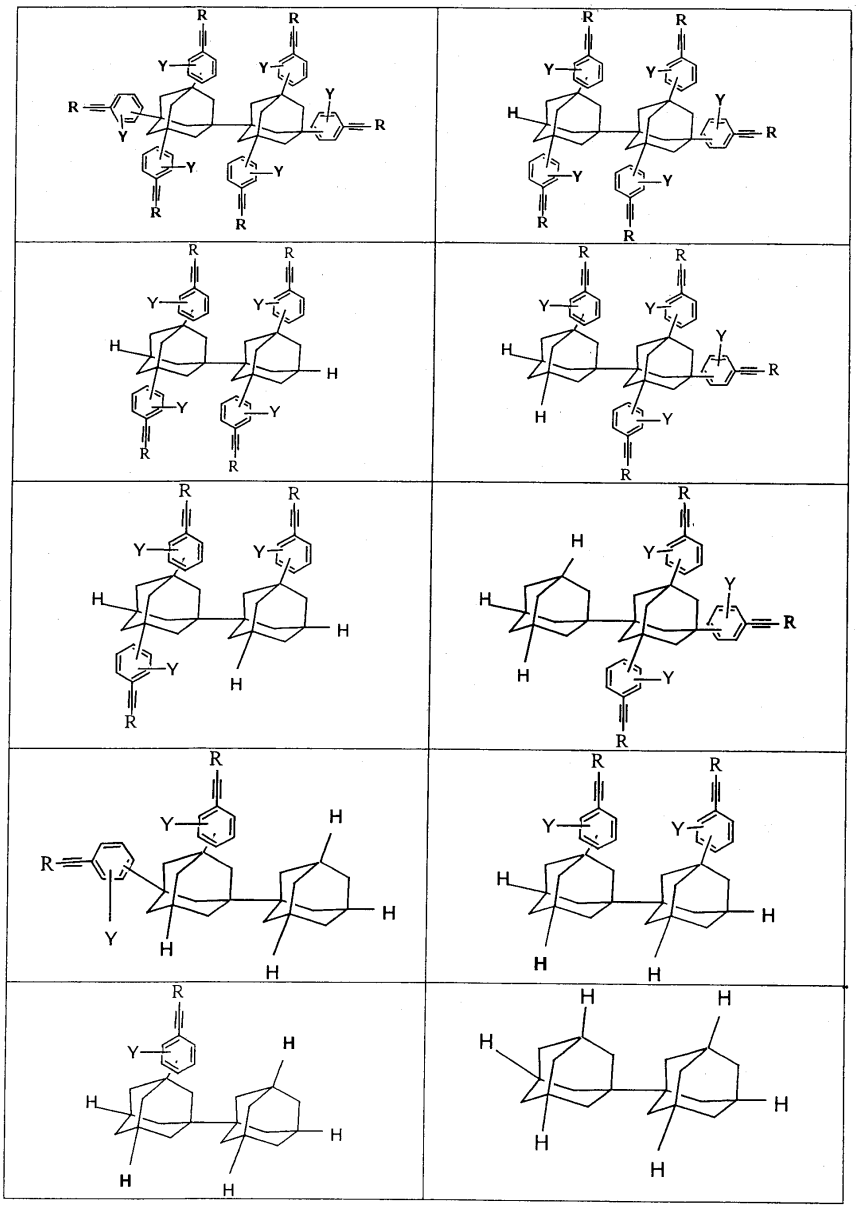
상기 화학식 IV에서 h, i, 및 j 모두가 0인 경우, 아다만탄 이량체는 하기 화학식 VII에 나타낸 바와 같다.



(상기 식에서, Q 및 Gw는 앞서 정의한 바와 같다)

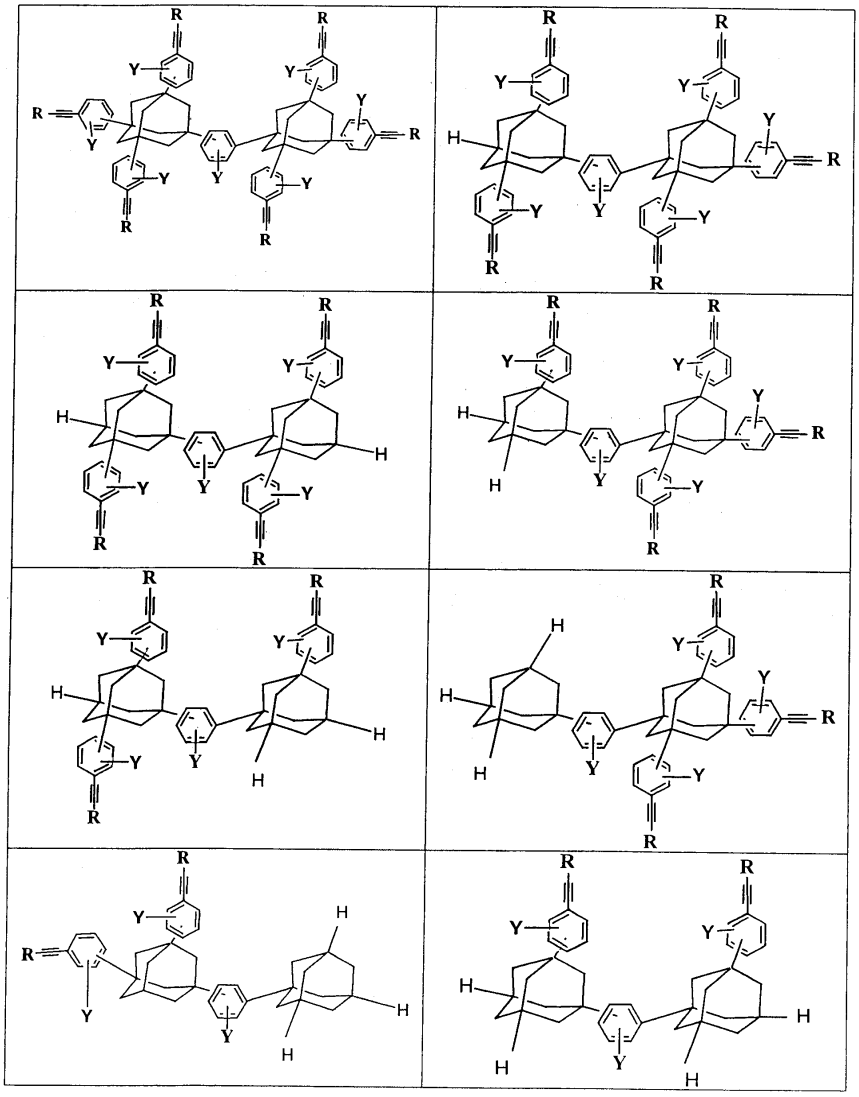
화학식 VII에서 w가 0인 경우, 아다만체인 이량체의 예는 하기 표 2에 나타 낸다.

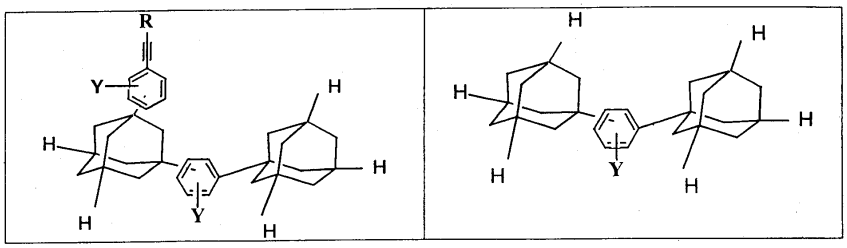
표 2



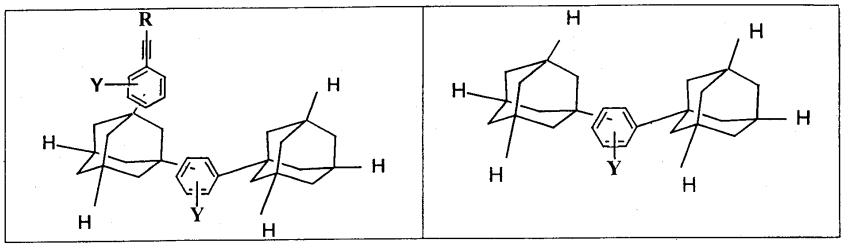
화학식 VII에서 w가 바람직하게 1인 경우, 바람직한 이량체의 예는 하기 표 3에 나타낸다.

표 3





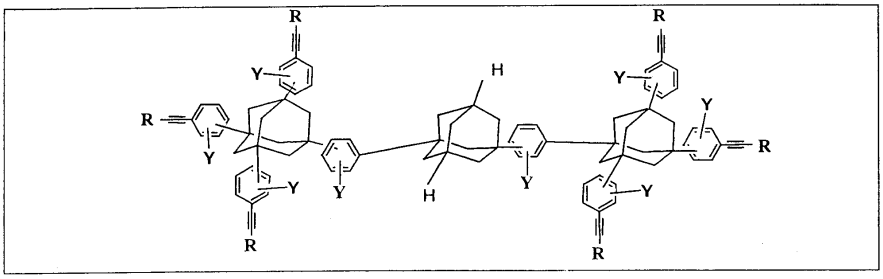
상기 IV에서 h가 1이고 i 및 j가 0인 경우, 아다만탄 삼량체는 하기 화학식 VIII에 나타낸 바와 같다.

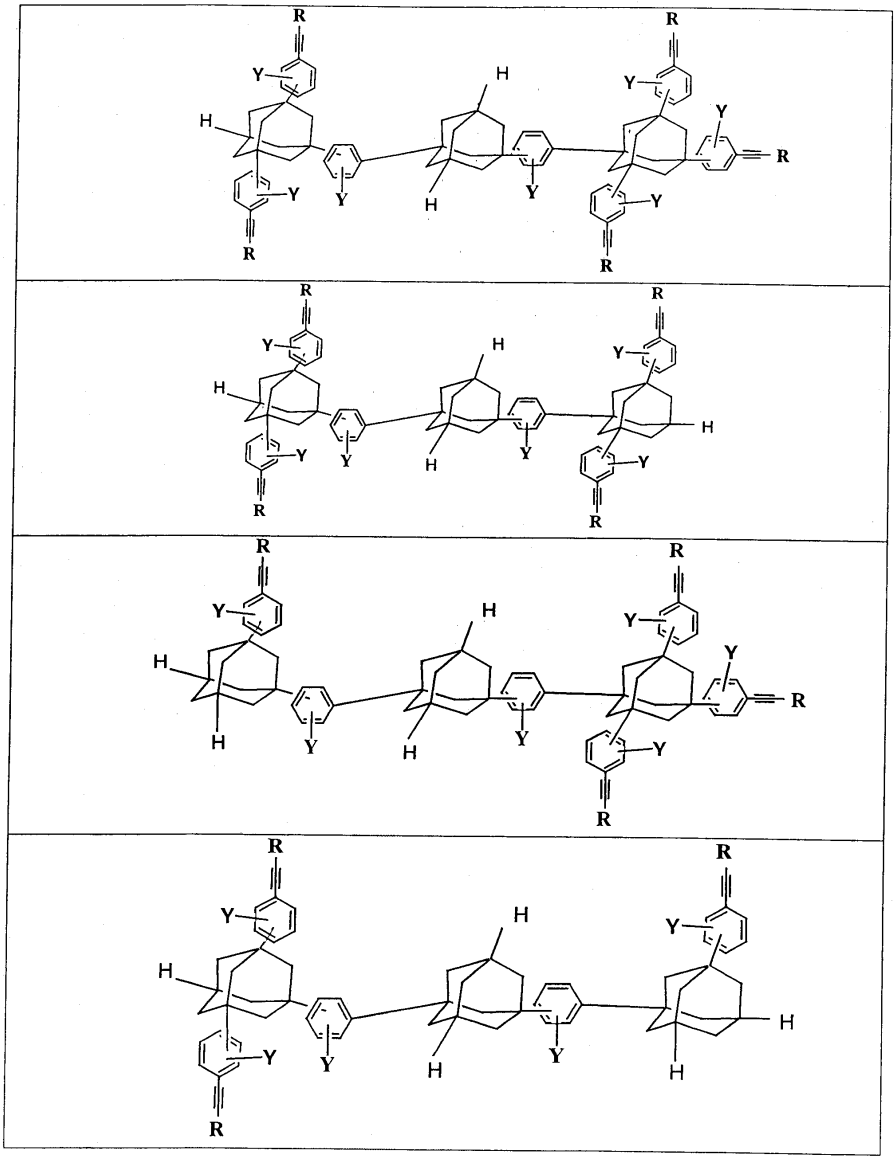


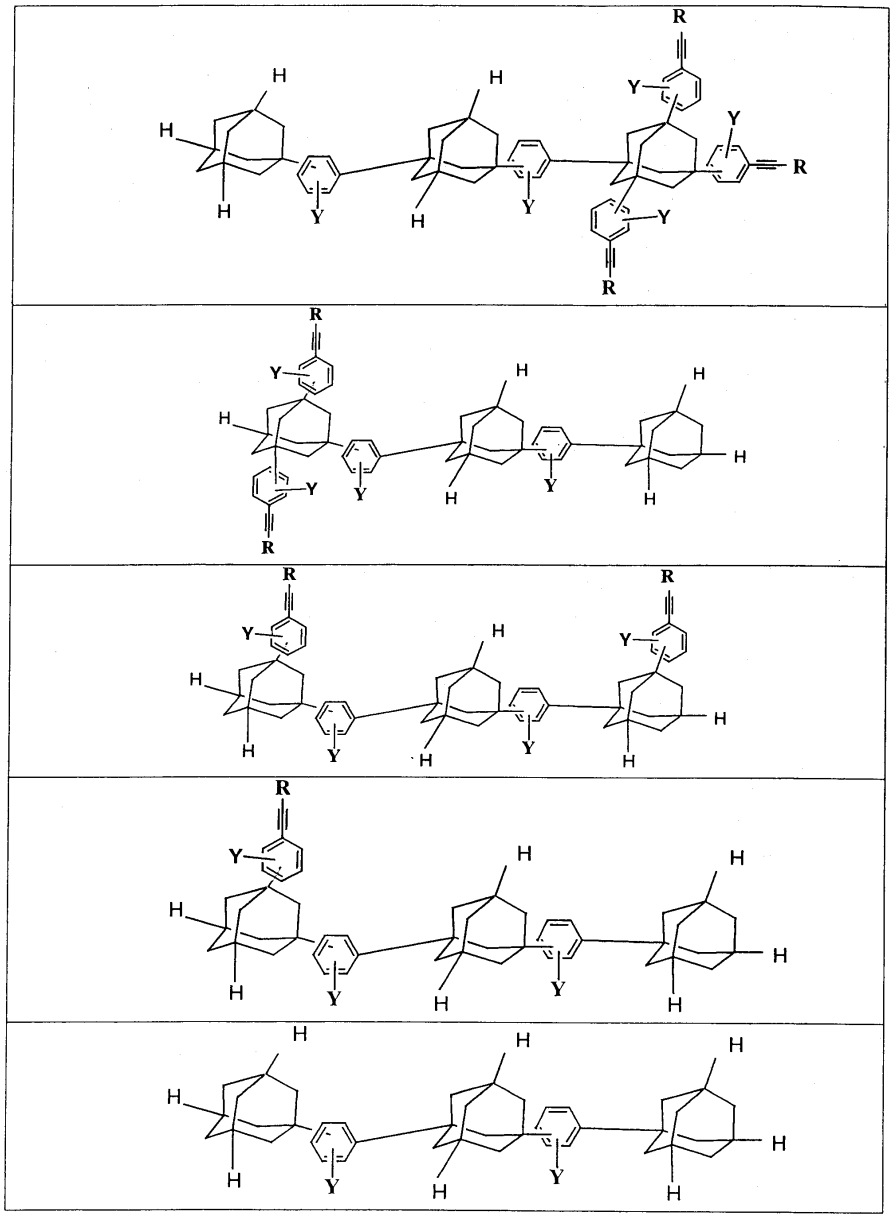
(상기 식에서, Q 및 Gw는 앞서 정의한 바와 같다)

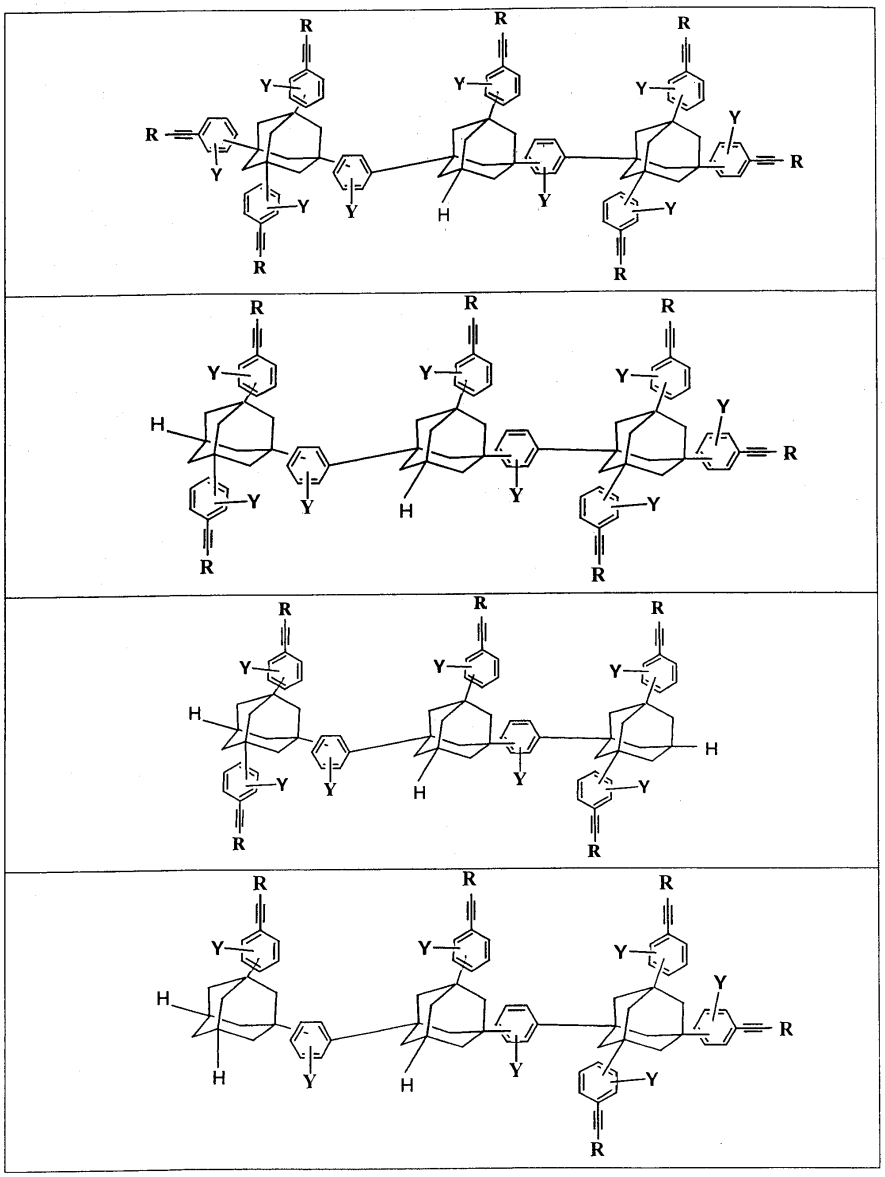
화학식 VIII에서 w가 바람직하게 1인 경우, 바람직한 삼량체의 예는 하기 표 4에 나타낸다.

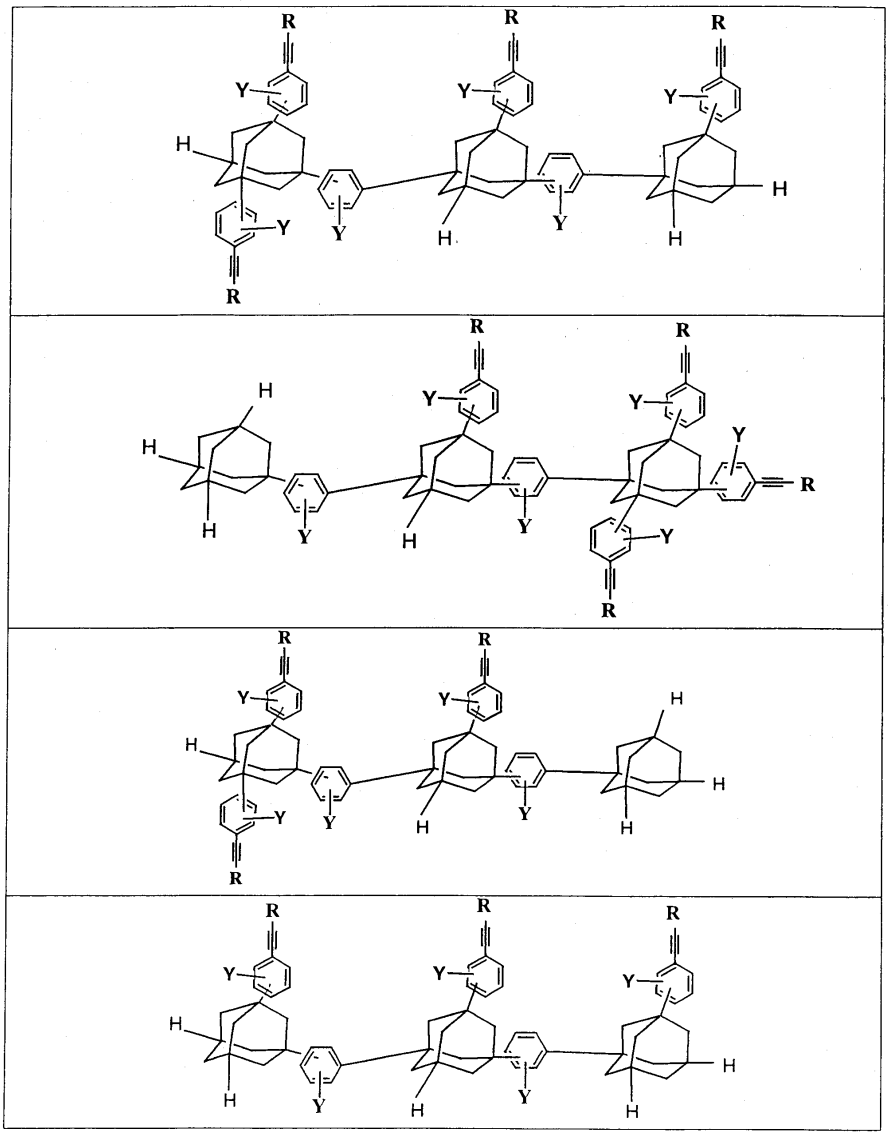
표 4

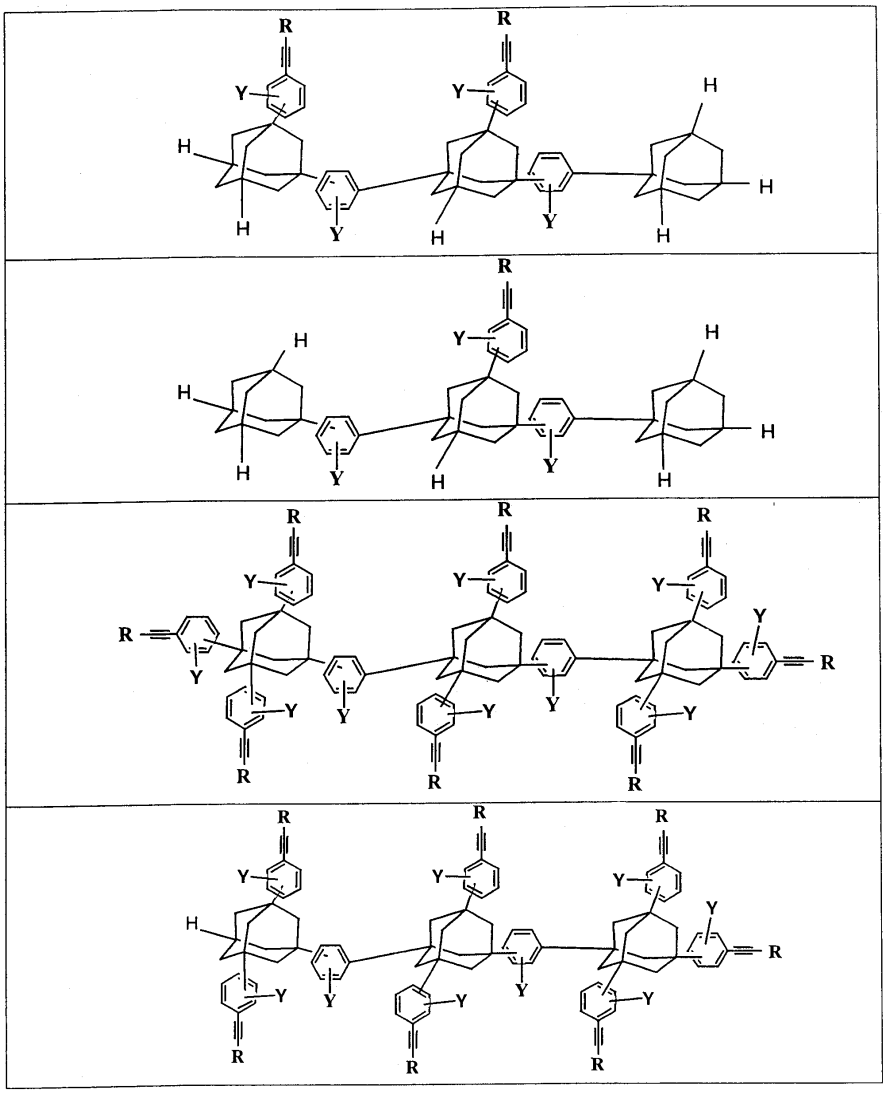


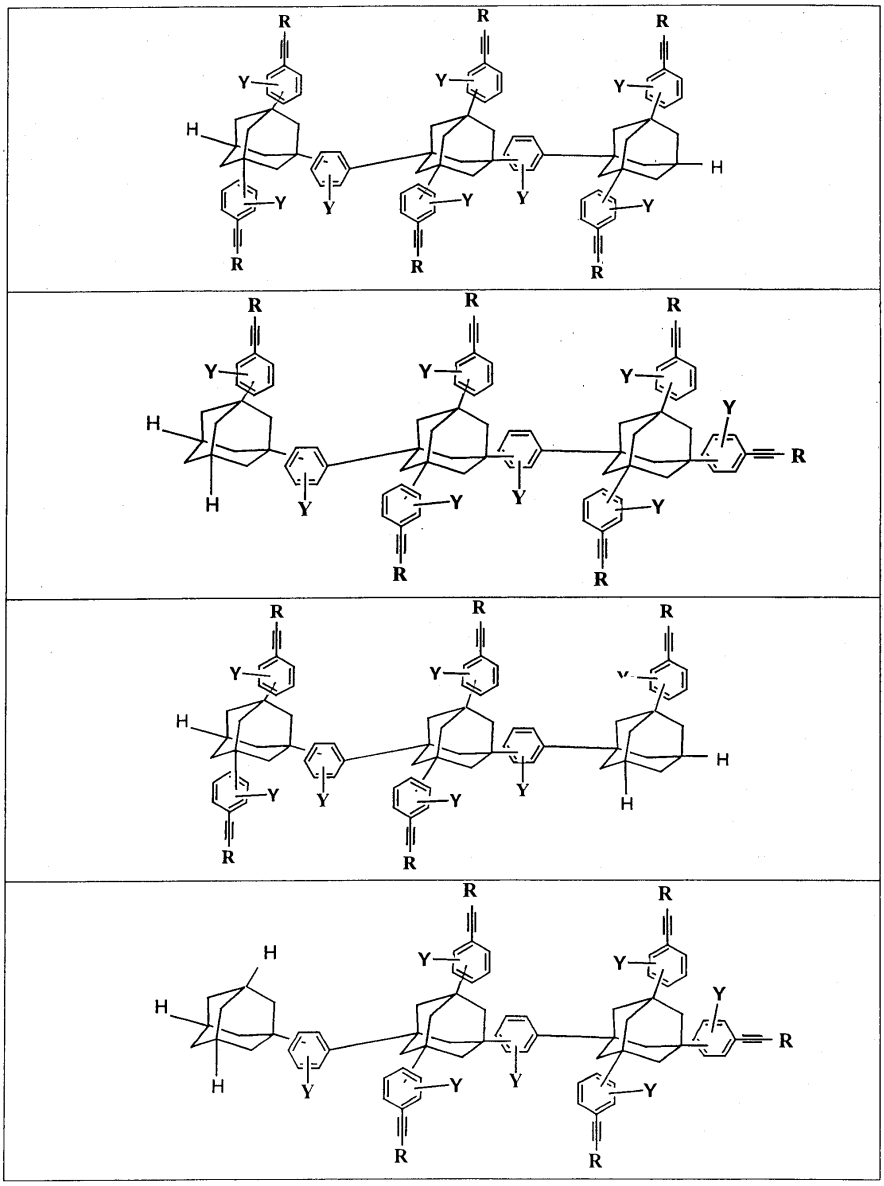


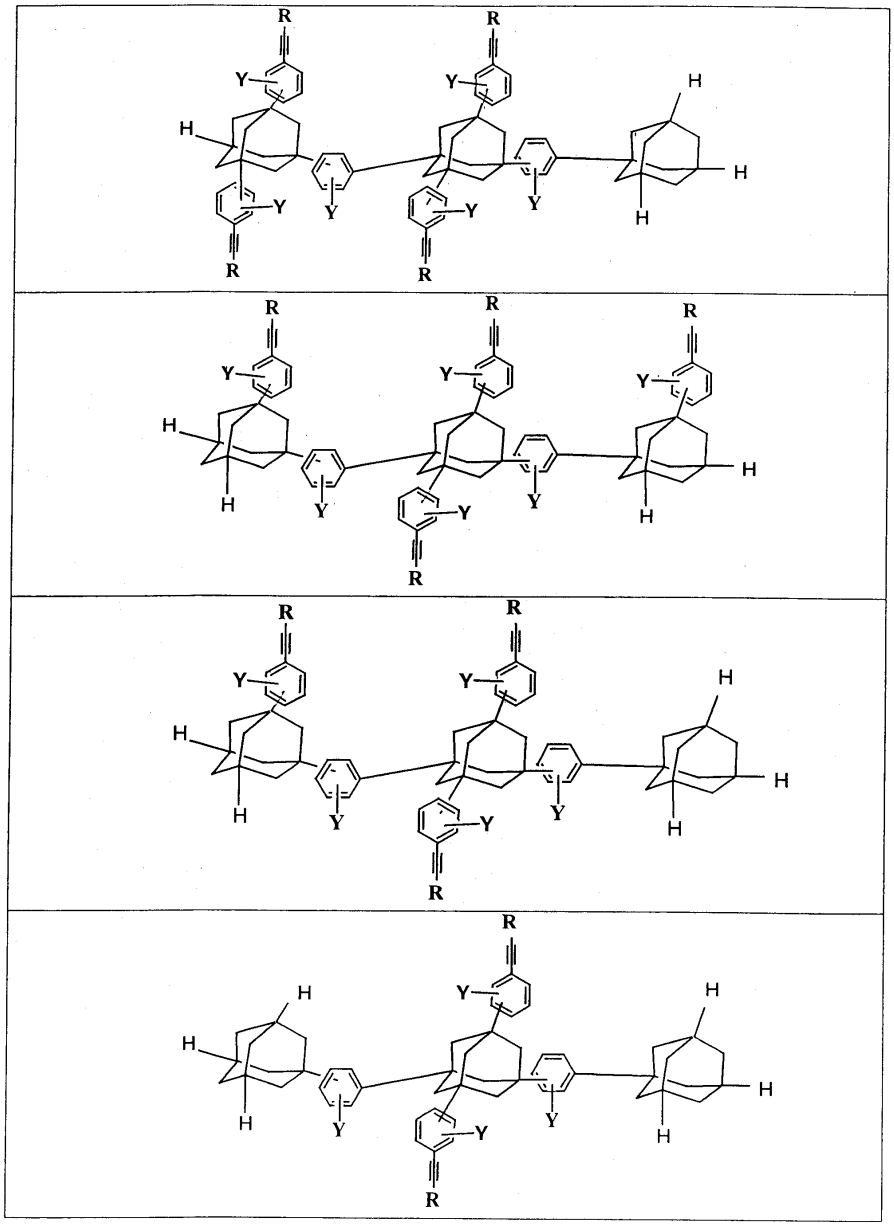




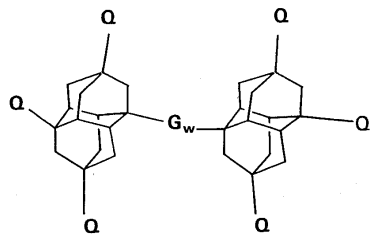








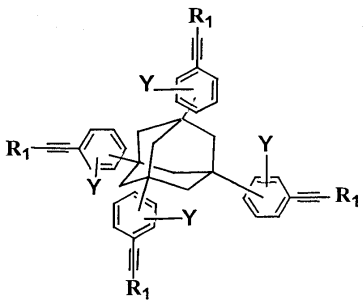
바람직하게, 본 발명의 조성물은 적어도 하나의 상기 화학식 VI의 올리고머 또는 중합체를 포함하며, 여기서 Q, G, h, i, j 및 w는 앞서 정의한 바와 같다. 상 기 화학식 VI에서 h, i, 및 j 모두가 0인 경우, 디아만탄 이량체는 하기 화학식 I X에 나타낸 바와 같다.



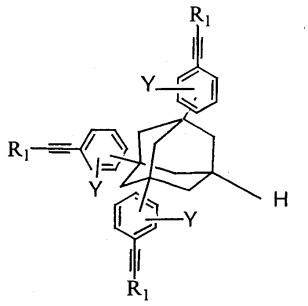
(상기 식에서, Q 및 Gw는 앞서 정의한 바와 같다)

바람직하게, 상기 열 경화 성분 (a)는:

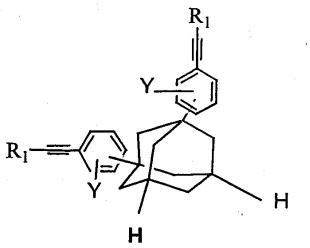
(1) 화학식 XA



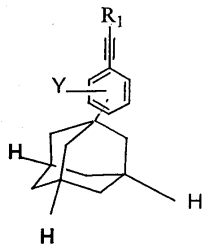
, 화학식 XB



, 화학식 XC

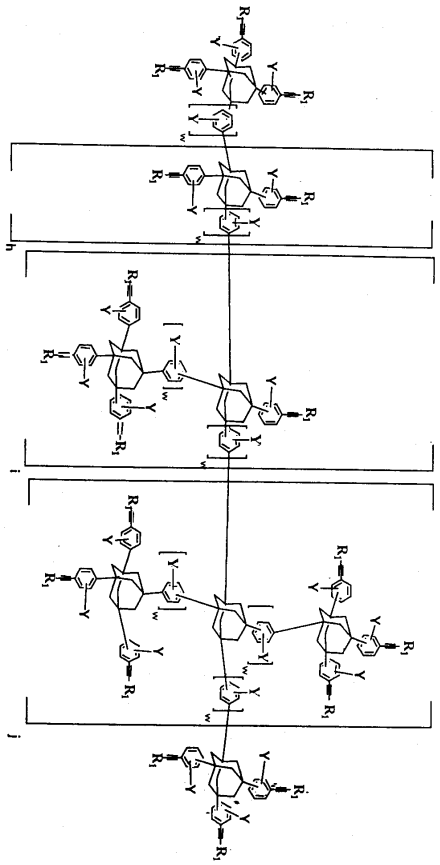


, 화학식 XD



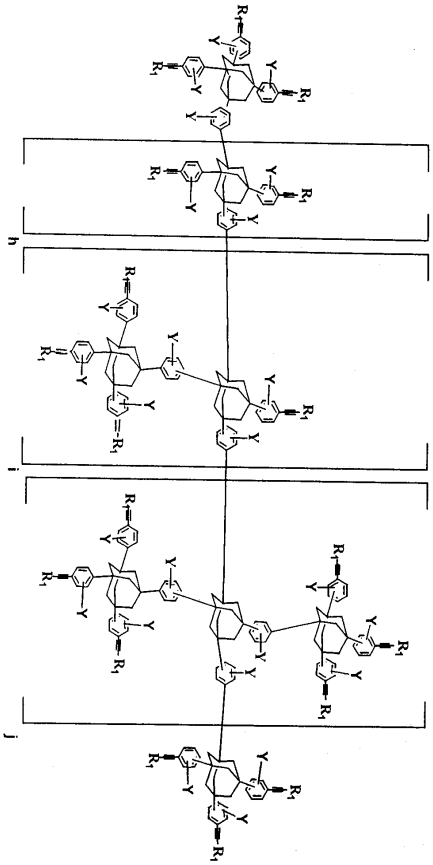
의 아다만탄 단량체

및 화학식 XI



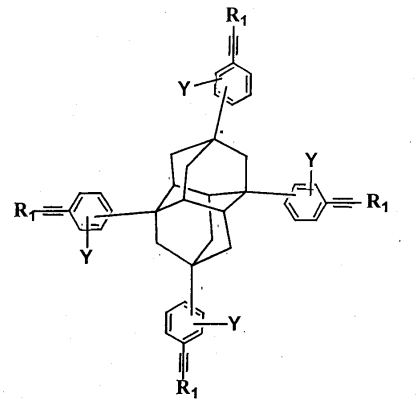
의 아다만탄 올리고머 또는 중합체

및 바람직하게, 하기 화학식

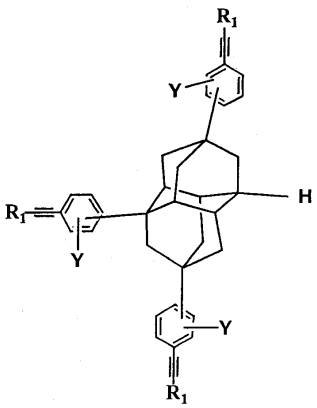


의 아다만탄 올리고머 또는 중합체를 포함하거나

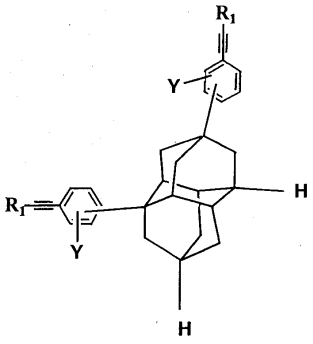
또는 (1) 화학식 XIIA



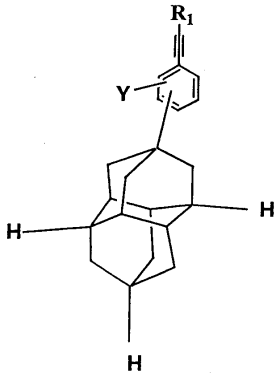
, 화학식 XII B



, 화학식 XIIC

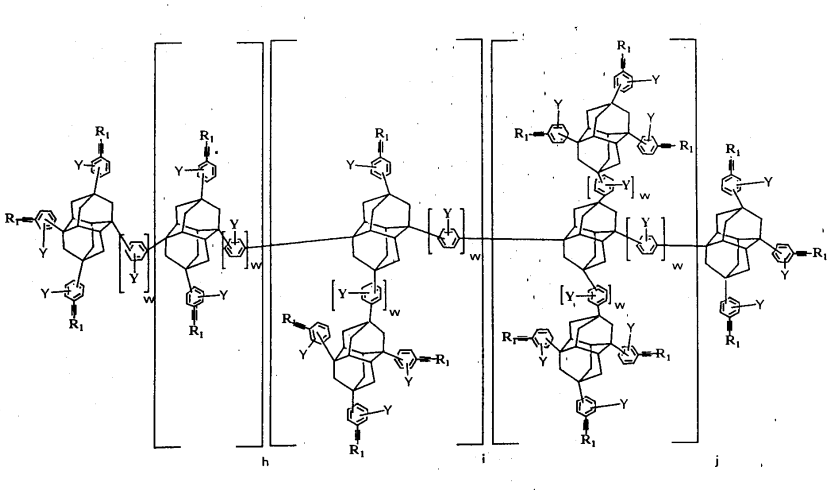


또는 화학식 XIID

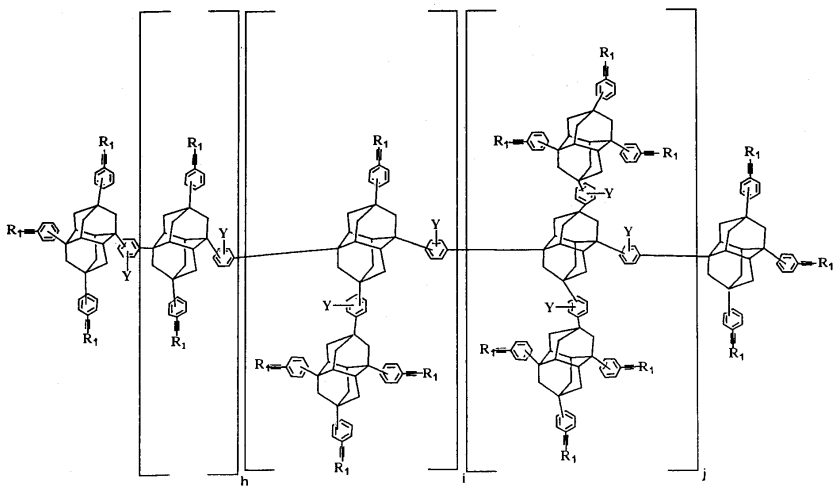


의 디아만탄 단량체

및 (2) 화학식 XIII



의 디아만탄 올리고머 또는 중합체 및 바람직하게 하기 화학식



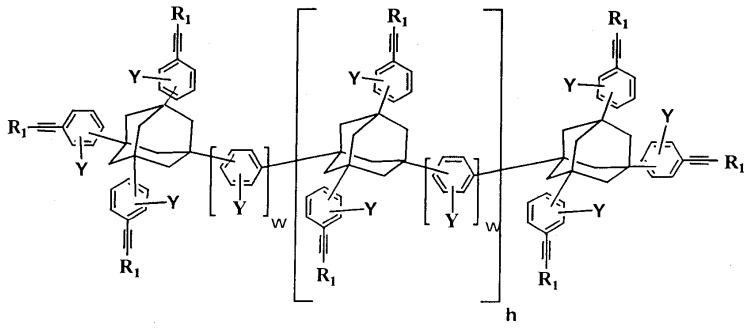
의 디아만탄 올리고머 또는 중합체를 포함한다.

(상기 식에서, h는 0-10이며; i는 0-10이며; j는 0-10이며; 화학식 XA, XB, XC, XD, XI, XIIA, XIIB, XIIC, 및 XIID에서 각 R_1 은 동일하거나 다르며 수소, 할로 겐, 알킬, 아릴, 치환된 아릴, 헤테로아릴, 아릴 에테르, 알케닐, 알키닐, 알콕시, 히드록시알킬, 히드록시아릴, 히드록시알케닐, 히드록시알키닐, 히드록실, 또는 카르복실로 부터 선택되며; 그리고 화학식 XA, XB, XC, XD, XI, XIIA, XIIB, 및 XIID에서 각 Y는 동일하거나 다르며 히드로겐, 알킬, 아릴, 치환된 아릴 또는 할로겐으로부터 선택된다)

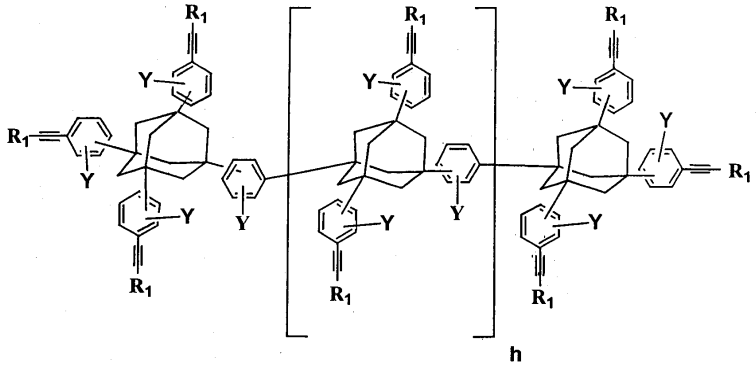
화학식 II, IV, VI, XI 및 XIII는 유니트 h, i, 및 j중 어느 하나가 다른 유니트가 존재하기전에 여러번 반복되거나 반복되지않을 수 있는 랜덤 혹은 불규칙 구조를 나타낸다. 따라서, 화학식 II, IV, VI, XI, 및 XIII에서 유니트의 서열은 랜덤 혹은 불규칙적이다.

일 구체화로, 바람직하게 열 경화 성분은 상기 화학식 XA, XB, XC, 또는 XD의 아다만탄 단량체 및 적어도 하나의 상기 화학식 XI의 아다만탄 올리고머 또는 중합체를 포함하며, 여기서 h, i, 및 j중 적어도 하나는 적어도 1이다. 바람직하게, 열 경화 성분은 상기 화학식 XIIA, XIIB, XIIC, 또는 XIID의 디아만탄 단량체 및 적어도 하나의 상기 화학식 XIII의 올리고머 또는 중합체를 포함하며, 여기서 h, i, 및 j중 적어도 하나는 적어도 1이다.

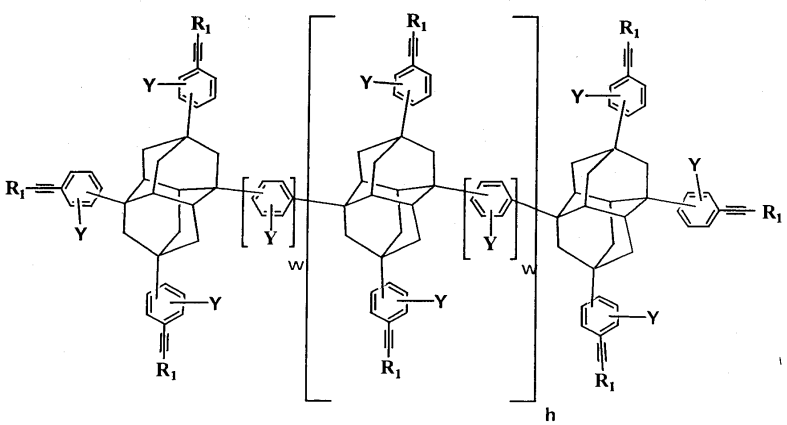
바람직하게, 상기 열 경화 성분은 상기 화학식 XA, XB, XC, 또는 XD의 아다만탄 단량체 및 하기 화학식 XIV의 아다만탄 올리고머 또는 중합체를 포함하며, 여 기서 R_1, Y, 및 w는 상기 정의한 바와 같으며 h는 0 또는 1이다.



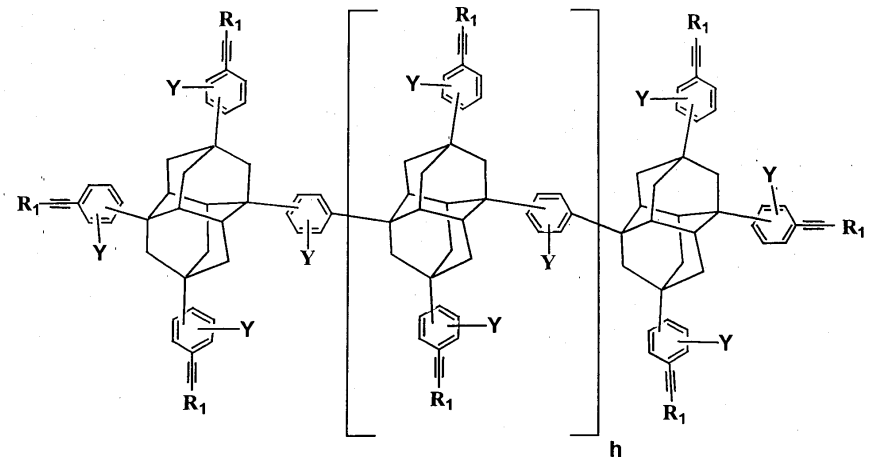
바람직하게, 상기 아다만탄 올리고머 또는 중합체는 하기 화학식을 갖는다.



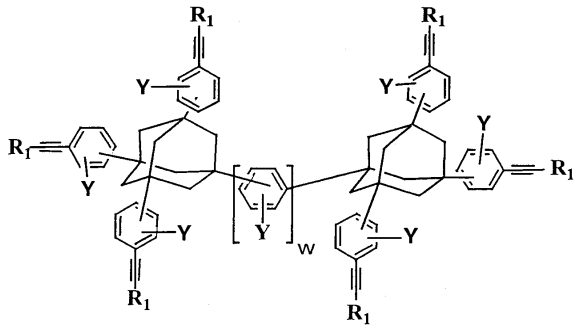
바람직하게, 상기 열 경화 성분은 상기 화학식 XIIA, XIIB, XIIC, 또는 XIID의 디아만탄 단량체 및 하기 화학식 XV의 디아만탄 올리고머 또는 중합체를 포함하 며, 여기서 R_1, Y, 및 w는 상기 정의한 바와 같으며 h는 0 또는 1이다.



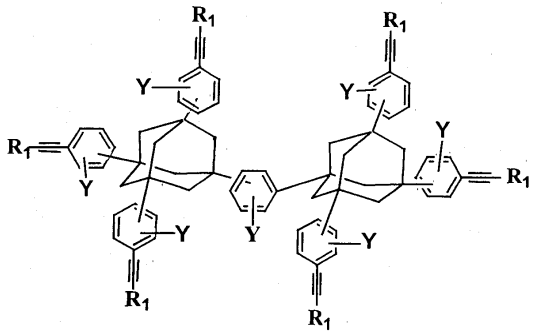
바람직하게, 상기 디아만탄 올리고머 또는 중합체는 하기 화학식을 갖는다.



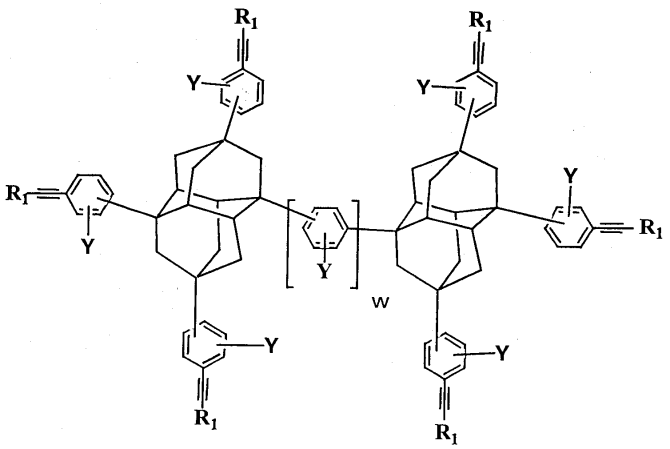
바람직하게, 상기 열 경화 성분은 상기 화학식 XA, XB, XC, 또는 XD의 아다 만탄 단량체 및 하기 화학식 XVI의 아다 만탄 이량체를 포함하며, 여기서 R_1, Y, 및 w는 상기 정의한 바와 같다.



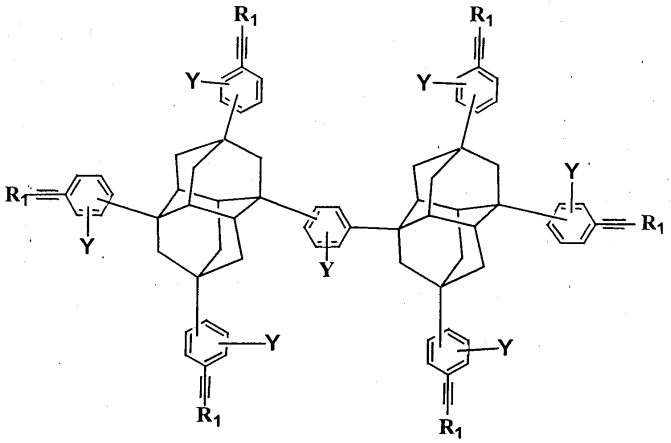
바람직하게, 상기 아다만탄 이량체는 하기 화학식을 갖는다.



바람직하게, 상기 열 경화 성분은 상기 화학식 XIIA, XIIB, XIIC 또는 XIID의 디아만탄 단량체 및 하기 화학식 XVII의 디아만탄 이량체를 포함하며, 여기서 R_1, Y, 및 w는 상기 정의한 바와 같다.

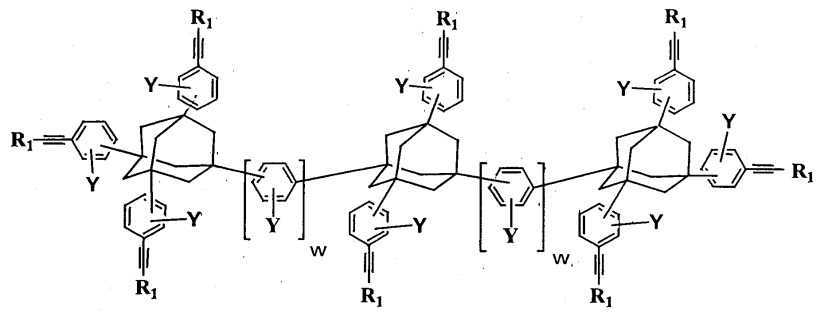


바람직하게, 상기 디아만탄 이량체는 하기 화학식을 갖는다.

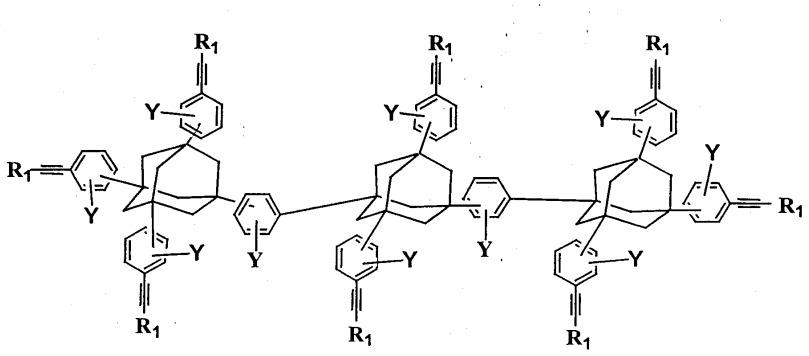


상기 표 2, 3, 및 4에 나타낸 타입의 치환은 또한 테트라머 및 이보다 더 높 은 올리고머에서도 발생할 수 있는 것으로 이해되어야 한다.

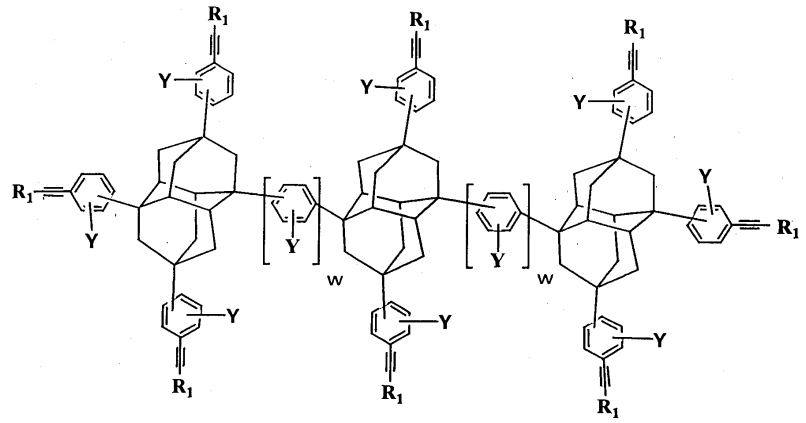
바람직하게, 상기 열 경화 성분은 상기 화학식 XA, XB, XC, 또는 XD의 아다만탄 단량체 및 하기 화학식 XVIII의 아다만탄 삼량체를 포함하며, 여기서 R_1, Y, 및 w는 상기 정의한 바와 같다.



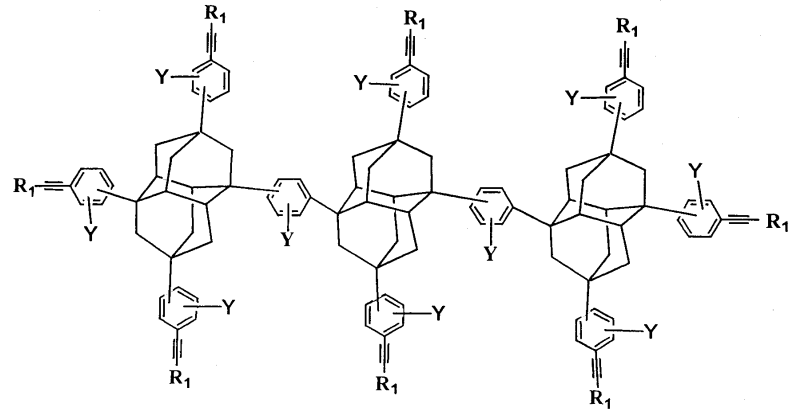
바람직하게, 상기 디아만탄 삼량체는 하기 화학식을 갖는다.



바람직하게, 상기 열 경화 성분은 상기 화학식 XIIA, XIIB, XIIC, 또는 XIID 의 디아만탄 단량체 및 하기 화학식 XIX의 디아만탄 삼량체를 포함한다.



바람직하게, 상기 디아만탄 삼량체는 하기 화학식을 갖는다.



바람직하게, 상기 열 경화 성분은 상기 화학식 XA, XB, XC, 또는 XD의 아다만탄 단량체, 상기 화학식 XVI의 아다만탄 이량체, 및 적어도 하나의 상기 화학식 XI의 올리고머 또는 중합체를 포함하며, 여기서 h, i, 및 j중 적어도 하나는 적어도 1이다. 바람직하게, 상기 열 경화 성분은 상기 화학식 XIIA, XIIB, XIIC, 또는 XIID의 디아만탄 단량체, 상기 화학식 XVII의 디아만탄 이량체, 및 적어도 하나의 상기 화학식 XIII의 디아만탄 올리고머 또는 중합체를 포함하며, 여기서 h, i, 및 j중 적어도 하나는 적어도 1이다.

바람직하게, 상기 열 경화 성분은 상기 화학식 XA, XB, XC, 또는 XD의 아다만탄 단량체, 상기 화학식 XVI의 아다만탄 이량체, 상기 화학식 XVIII의 아다만탄 삼량체, 및 적어도 하나의 상기 화학식 XI의 아다만탄 올리고머 또는 중합체를 포함하며, 여기서 i 및 j중 적어도 하나는 적어도 1이다. 바람직하게, 상기 열 경화 성분은 상기 화학식 XIIA, XIIB, XIIC, 또는 XIID의 디아만탄 단량체, 상기 화학식 XVIII의 디아만탄 이량체, 상기 화학식 XIX의 디아만탄 삼량체, 및 적어도 하나의 상기 화학식 XIII의 디아만탄 올리고머 또는 중합체를 포함하며, 여기서 i 및 j중 적어도 하나는 적어도 1이다.

상기 열 경화 성분은 사중치환된 아다만탄인 화학식 XA의 아다만탄 단량체 또는 사중치환된 디아만탄인 화학식 XIIA의 또는 디아만탄 단량체를 포함한다. 바람직한 단량체는 화학식 XA의 아다만탄 단량체이다. 아다만탄 프레임워크는 각 포지션 1, 3, 5, 및 7에서 치환된 아릴 라디칼을 나른다. 화학식 XI를 갖는 화합물은 화학식 XA의 아다만탄 단량체의 비치환된 및/또는 치환된 아릴 유니트를 통해 연결 된 올리고머 또는 중합체이다. 화학식 XIII을 갖는 화합물은 화학식 XII의 디아만탄 단량체의 비치환된 및/또는 치환된아릴 유니트를 통해 연결된 올리고머 또는 중합체이다. 일반적으로, h, i, 및 j는 0-10, 바람직하게 0-5, 그리고 보다 바람직하게 0-2의 정수이다. 따라서 가장 간단한 아다만탄 올리고머는 상기 화학식 XVI에 나타낸 바와 같은 이량체(화학식 XI에서 h는 0이고, i는 0이고, 그리고 j는 0이다)이며 여기서 두 아다만탄 프레임워크는 치환되지않은 혹은 치환된 아릴 유니트를 통해 연결된다. 가장 간단한 디아만탄 올리고머는 따라서 상기 화학식 XVII에 나타낸 바와 같은 이량체(화학식 XIII에서 h는 0이며, i는 0이며, 그리고 j는 0이다)이며, 여기서 두 디아만탄 프레임워크는 치환되지않은 혹은 치환된 아릴 유니트를 통해 연결된다.

다른 구체화로, 바람직하게 본 발명의 열 경화 성분은 적어도 하나의 상기 화학식 XI의 아다만탄 올리고머 또는 중합체를 포함하며, 여기서 h는 0-10이며, i는 0-10이며, 그리고 j는 0-10이다. 바람직하게, 본 발명의 열 경화 성분은 적어도 하나의 상기 화학식 XIII의 디아만탄 올리고머 또는 중합체를 포함하며, 여기서 h는 0-10이며, i는 0-10이며, 그리고 j는 0-10이다.

바람직하게, 본 발명의 열 경화 성분은 적어도 하나의 상기 화학식 XI의 아다만탄 올리고머 또는 중합체를 포함하며, 여기서 h는 0 또는 1이며, i는 0이며, 그리고 j는 0이다. 이 아다만탄 구조는 상기 화학식 XIV와 같이 나타낸다.

바람직하게, 본 발명의 열 경화 성분은 적어도 하나의 상기 화학식 XII의 디아만탄 올리고머 또는 중합체를 포함하며, 여기서 h는 0 또는 1이며, i는 0이며, 그리고 j는 0이다. 이 아다만탄 구조는 상기 화학식 XV와 같이 나타낸다.

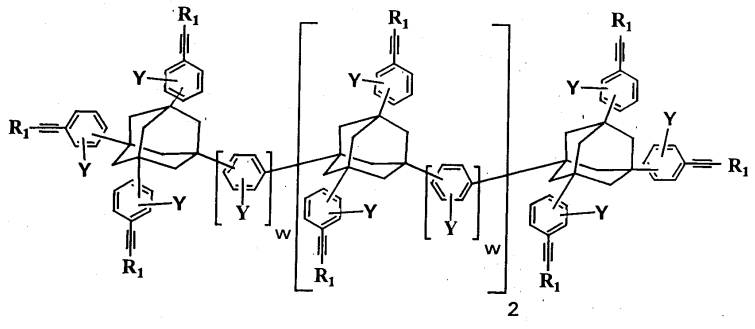
바람직하게, 상기 열 경화 성분은 적어도 하나의 상기 화학식 XI의 아다만탄 올리고머 또는 중합체를 포함하며, 여기서 h는 0이고, i는 0이고 그리고 j는 0이다. 이 아다만탄 이량체는 상기 화학식 XVI와 같이 나타낸다.

바람직하게, 상기 열 경화 성분은 적어도 하나의 상기 화학식 XII의 디아만탄 올리고머 또는 중합체를 포함하며, 여기서 h는 0이고, i는 0이고 그리고 j는 0이다. 이 디아만탄 이량체는 상기 화학식 XVII와 같이 나타낸다.

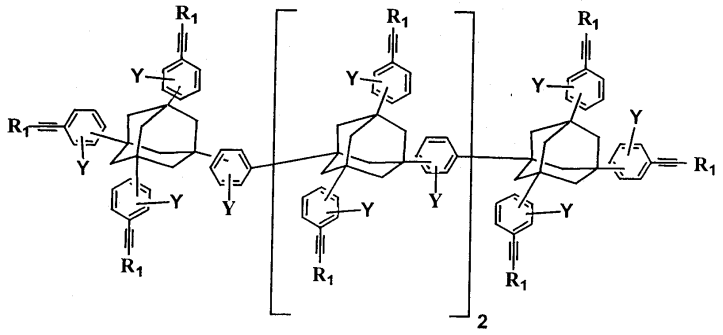
바람직하게, 상기 열 경화 성분은 적어도 하나의 상기 화학식 XI의 아다만탄 올리고머 또는 중합체를 포함하며, 여기서 h는 1, i는 0, 그리고 j는 0이다. 이 아다만탄 삼량체는 상기 화학식 XVIII으로 나타낸 바와 같다.

바람직하게, 상기 열 경화 성분 (a)는 적어도 하나의 상기 화학식 XIII의 디아만탄 올리고머 또는 중합체를 포함하며, 여기서 h는 1, i는 0, 그리고 j는 0이다. 이 디아만탄 삼량체는 상기 화학식 XIX로 나타낸 바와 같다.

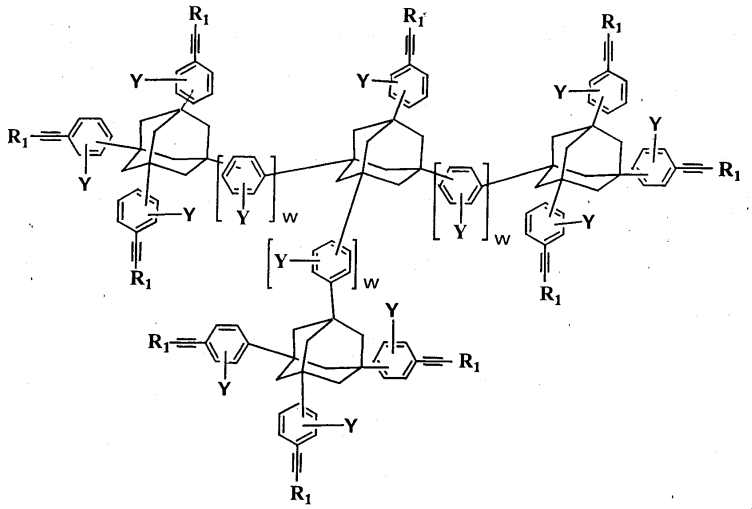
바람직하게, 상기 열 경화 성분은 h는 2, i는 0, 그리고 j는 0인 경우의 적어도 하나의 상기 화학식 XI의 아다만탄 올리고머 또는 중합체(선형 올리고머 또는 중합체) 및 h는 0, i는 1, 그리고 j는 0인 경우의 적어도 하나의 상기 화학식 XI의 아다만탄 올리고머 또는 중합체(분지된 올리고머 또는 중합체)의 혼합물을 포함한다. 따라서, 이 조성물은 하기 화학식 XX에 나타낸 바와 같은 아다만탄 선형 테트라머(여기서 R_1, Y, 및 w는 하기 정의된 바와 같으며



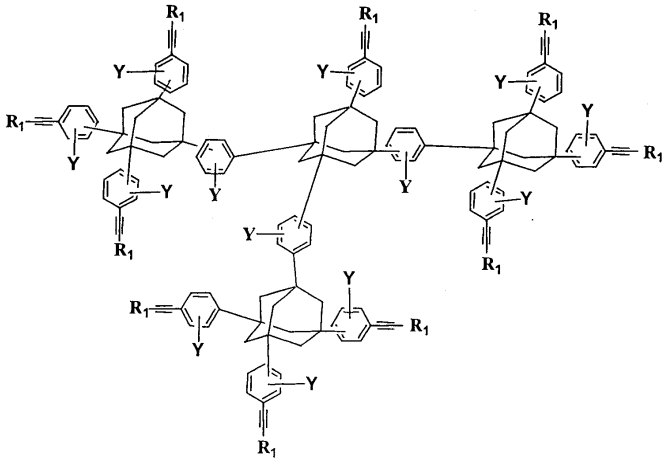
그리고 바람직하게, 상기 선형 아다만탄 테트라머는 하기 화학식을 갖는다)



와 하기 화학식 XXI으로 나타낸 바와 같은 아다만탄 분지된 테트라머

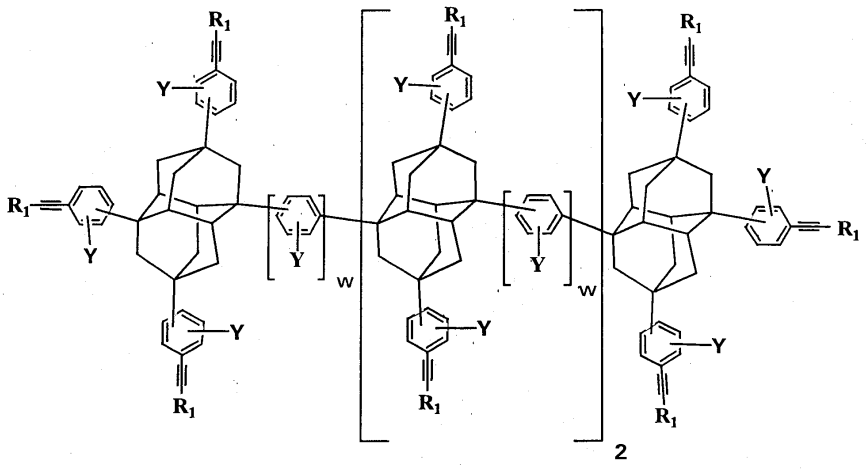


그리고 바람직하게는 하기 화학식의 부지된 아다만탄 테트라머

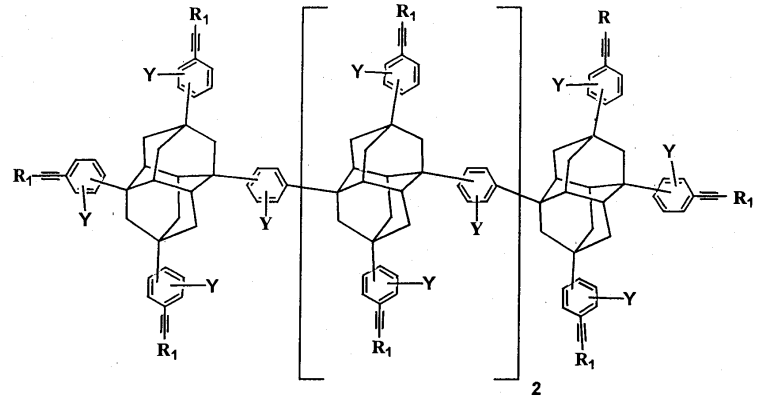


의 혼합물을 포함한다.

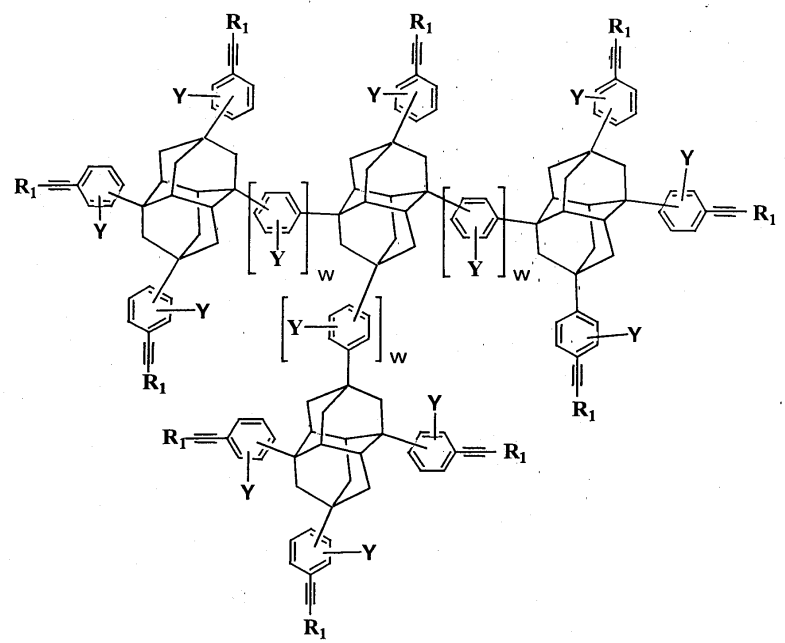
바람직하게, 상기 열 경화 성분은 적어도 하나의 상기 화학식 XIII의 디아만탄 올리고머 또는 중합체를 포함하며, 여기서 h는 2, i는 0, 그리고 j는 0이며 이 경우 선형 올리고머 또는 중합체를 형성하며, 그리고 h는 2, i는 1, 그리고 j는 0이며 이 경우 분지된 올리고머 또는 중합체를 형성한다. 따라서, 본 발명의 조성물은 하기 화학식 XXII에 나타낸 바와 같은 디아만탄 선형 테트라머를 포함하며, 여기서 R_1, Y, 및 w는 상기 정의한 바와 같으며,



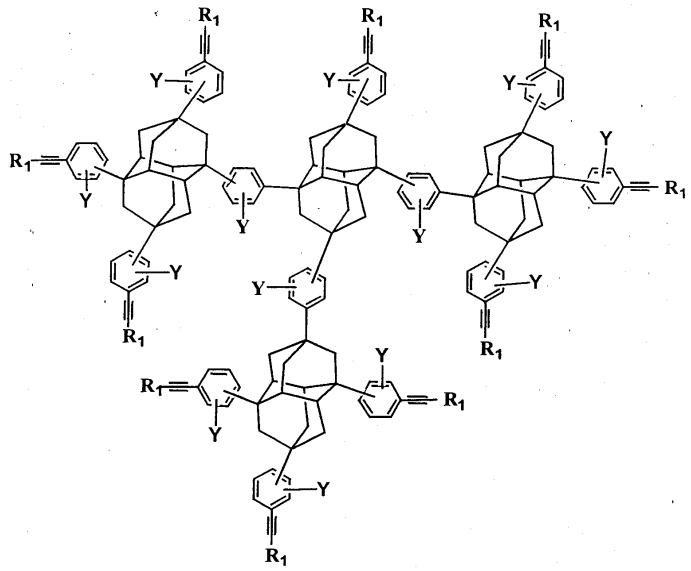
그리고 바람직하게, 상기 선형 디아만탄 테트라머는 하기 화학식을 가지며



그리고 하기 화학식 XXIII에 나타낸 바와 같은 디아만탄 분지된 테트라머



그리고 바람직하게는 하기 화학식의 분지된 디아만탄 테트라머를 포함한다.



바람직하게, 상기 열경화성 성분은 상기 화학식 XVI의 아다만탄 이량체 및 상기 화학식 XVIII의 아다만탄 삼량체를 포함한다. 바람직하게, 상기 열경화성 성분은 상기 화학식 XVII의 디아만탄 이량체 및 상기 화학식 XIX의 디아만탄 삼량체를 포함한다.

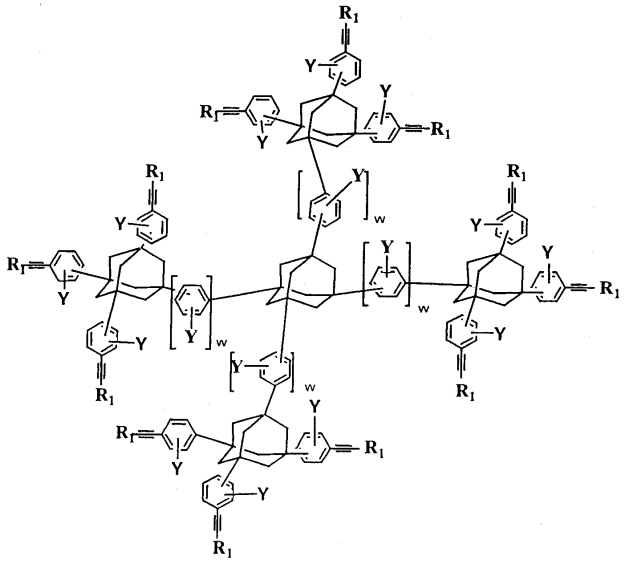
바람직하게, 상기 열경화성 성분은 상기 화학식 XVI의 아다만탄 이량체 및 적어도 하나의 상기 화학식 XI의 아다만탄 올리고머 혹은 중합체(h는 0, i는 적어도 1, 그리고 j는 0임)를 포함한다. 바람직하게, 상기 열경화성 성분은 상기 화학식 XVII의 디아만탄 이량체 및 적어도 하나의 상기 화학식 XIII의 디아만탄 올리고 머 혹은 중합체(h는 0, i는 적어도 1, j는 0, 그리고 w는 0 또는 1임)를 포함한다.

두 구체화 모두에서, 화학식 I 및 II에 대하여 바람직한 Q기는 아릴, 및 알케닐 및 알키닐로 치환된 아릴기를 포함하며 보다 바람직한 Q기는 (페닐에티닐)페닐, 비스(페닐에티닐)페닐, 페닐에티닐(페닐에티닐)페닐, 및 (페닐에티닐)페닐페닐 부를 포함한다. G에 대한 바람직한 아릴은 페닐, 비페닐, 및 테르페닐을 포함한다. 보다 바람직한 G기는 페닐이다.

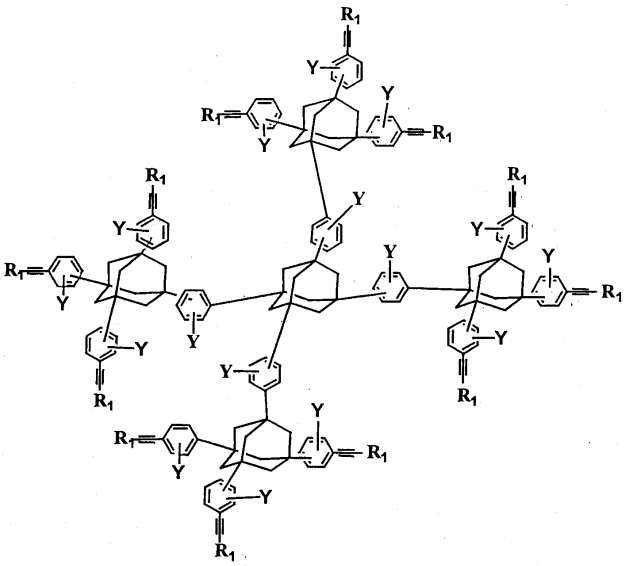
타입 R_1≡C-의 아다만탄 또는 디아만탄 고리에 부착된 페닐 고리상에 치환된 에티닐 라디칼의 각 라디칼 R_1은 각각의 경우에 상기 화학식 XA, XB, XD, XD, XI, XIIA, XIIB, XIIC, XIID, XIII, XIV, XV, XVI, XVII, XVIII, XIX, XX, XXI, XXII, 및 XXIII에서 동일하거나 다르다. R_1은 수소, 할로겐, 알킬, 아릴, 치환된 아릴, 헤테로아릴, 아릴 에테르, 알케닐, 알키닐, 알콕실, 히드록시알킬, 히드록시아릴, 히드록시알케닐, 히드록시알키닐, 히드록실 또는 카르복실로부터 선택된다. 각 R_1은 분지되지않거나 혹은 분지될 수 있으며 치환되지않거나 혹은 치환될 수 있으며 그리고 그 치환체는 분지되지않거나 혹은 분지될 수 있다. 상기 라디칼 알킬, 알케닐, 알키닐, 알콕시, 히드록시알킬, 히드록시알케닐, 및 히드록시알키닐은 약 2-10 탄소원자를 함유하는 것이 바람직하며 라디칼 아릴, 아릴 에테르 및 히드록시아릴 은 약 6-18 탄소원자를 함유하는 것이 바람직하다. 만일 R_1이 아릴인 경우 R_1은 바람직하게 페닐이다. 바람직하게, 페닐기상의 적어도 두개의 R_1C≡C기는 두개의 다른 이성체이다. 적어도 두개의 다른 이성체의 예는 메타-, 파라-, 및 오르소- 이성체를 포함한다. 바람직하게, 상기 적어도 두개의 다른 이성체는 메타- 및 파라- 이성체이다. 바람직한 단량체로, 1,3,5,7-테트라키스[3'/4'-(페닐에티닐)페닐]아다만탄(도 1D에 나타냄)를 들 수 있으며 이는 5가지 이성체 형태를 갖는다: (1) 파라-, 파라-, 파라-, 파라-; (2) 파라-, 파라-, 파라-, 메타-; (3) 파라-, 파라-, 메타-, 메타-; (4) 파라-, 메타-, 메타-, 메타-; 및 (5) 메타-, 메타-, 메타-, 메타-.

상기 화학식 XA, XB, XC, XD, XI, XIIA, XIIB, XIIC, XIID, XIII, XIV, XV, XVI, XVIII, XIX, XX, XXI, XXII, 및 XXIII에서 페닐 고리의 각 Y는 각각의 경우에 동일하거나 다르며 수소, 알킬, 아릴, 치환된 아릴 혹은 할로겐으로부터 선택된다. Y가 아릴인 경우, 아릴기의 예는 페닐 또는 비페닐을 포함한다. Y는 바람직하게 수소, 페닐 및 비페닐로부터 선택되며 보다 바람직하게 수소이다. 바람직하게, 아다만탄 혹은 디아만탄의 두 브릿지헤드 탄소사이에 위치하는 페닐기중 적어도 하나는 두개의 다른 이성체로 존재한다. 적어도 두개의 다른 이성체의 예는 메타-, 파라-, 및 오르소- 이성체를 포함한다. 바람직하게, 상기 적어도 두개의 이성체는 메타- 및 파라- 이성체이다. 가장 바람직한 이량체로는 1,3/4-비스{1',3',5'-트리스[3'/4'-(페닐에티닐)페닐]아다만트-7'-일}벤젠(도 1F로 나타냄)을 들 수 있으며, 이는 하기와 같이 14가지 이성체 형태를 갖는다. 바람직하게, 아다만탄의 두 브릿지헤드 탄소사이에 위치하는 페닐기는 메타- 및 파라- 이성체로 존재한다. 각각의 두 선행 이성체에 있어서, 페닐기상에 있는 R_1C≡C기의 7가지 이성체는 하기와 같이 존재한다: (1) 파라-, 파라-, 파라-, 파라-, 파라-, 파라-; (2) 파라-, 파라-, 파라-, 파라-, 파라-, 메타-; (3) 파라-, 파라-, 파라-, 파라-, 메타-, 메타-; (4) 파라-, 파라-, 파라-, 메타-, 메타-, 메타-; (5) 파라-, 파라-, 메타-, 메타-, 메타-, 메타-; (6) 파라-, 메타-, 메타-, 메타-, 메타-, 메타-; 및 (7) 메타-, 메타-, 메타-, 메타-, 메타-, 메타-.

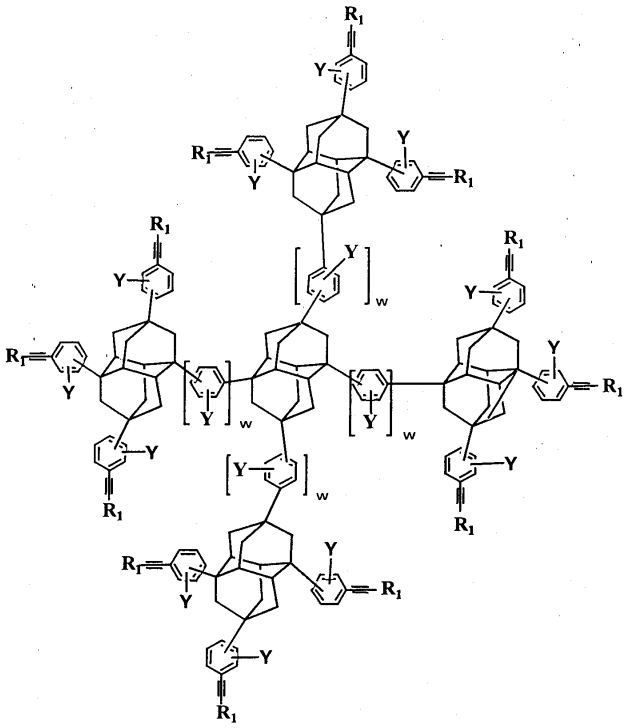
상기 화학식 XXI의 분지된 아다만탄 구조에 부가적으로, 상기 화학식 XI은 h가 0, i가 0, 그리고 j가 1인 경우 하기 화학식 XXIV(R_1, Y 및 w는 상기 정의한 바와 같음)에 나타낸 바와 같이 더욱 분지된 것을 나타내는 것으로 이해되어야 한다. 화학식 XXIV 구조의 펜딩 아다만탄 유니트의 추가적인 분지가 또한 일어날 수 있기때문에 분지는 화학식 XXIV 구조이외에서도 일어날 수 있는 것으로 이해되어야 한 다.



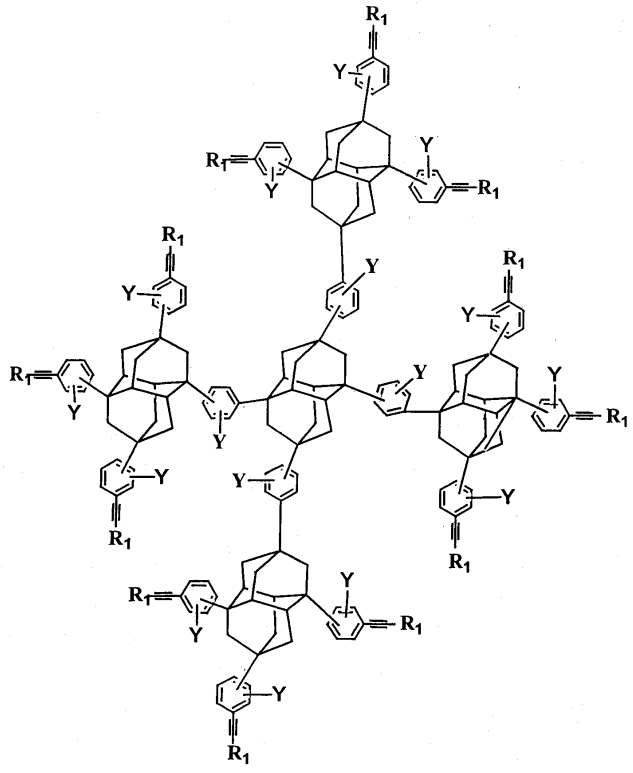
바람직하게, 상기 아다만탄 구조는 하기 화학식을 갖는다.



상기 화학식 XXIII의 분지된 디아만탄 구조에 부가적으로, 상기 화학식 XIII은 h가 0, i가 0, 그리고 j가 1인 경우 하기 화학식 XXV에 나타낸 바와 같이 더욱 분지된 것을 나타내는 것으로 이해되어야 한다. 화학식 XXV 구조의 펜딩 디아만탄 유니트의 추가적인 분지가 또한 일어날 수 있기때문에 분지는 화학식 XXV 구조이외에서도 일어날 수 있는 것으로 이해되어야 한다.



바람직하게, 상기 디아만탄 구조는 하기 화학식을 갖는다.



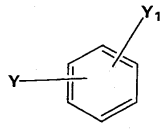
열경화 성분으로, 단량체 및 올리고머 혹은 중합체 내용물은 하기 분석 시험 방법 섹션에 기재된 바와 같이 겔 투과 크로마투그래피 기술에 의해 검출된다. 본 조성물은 상기 아다만탄 또는 디아만탄 단량체를 약 30-70 면적(area)-%, 보다 바람직하게 약 40-60면적-% 그리고 보다 바람직하게 약 45-55면적-%의 양으로 그리고 상기 올리고머 또는 중합체를 약 70-30 면적-%, 보다 바람직하게 약 60-40 면적-%, 그리고 보다 바람직하게 약 55-45 면적-%의 양으로 포함한다. 가장 바람직하게, 본 조성물은 상기 단량체(1)를 약 50 면적-%의 양으로 그리고 상기 올리고머 또는 중합체(2)를 약 50 면적-%의 양으로 포함한다.

일반적으로, 상기 아다만탄 또는 디아만탄 단량체(1) 대 올리고머 또는 중합체(2)의 양 비율은 원하는 방식으로, 예를

들어 본 발명에 따른 조성물의 제조도중 출발 성분의 몰비를 바꿈으로써, 반응 조건을 조절함으로써, 그리고 침전/분리 단계도중 비용매 대 용매의 비율을 바꿈으로써 설정될 수 있다.

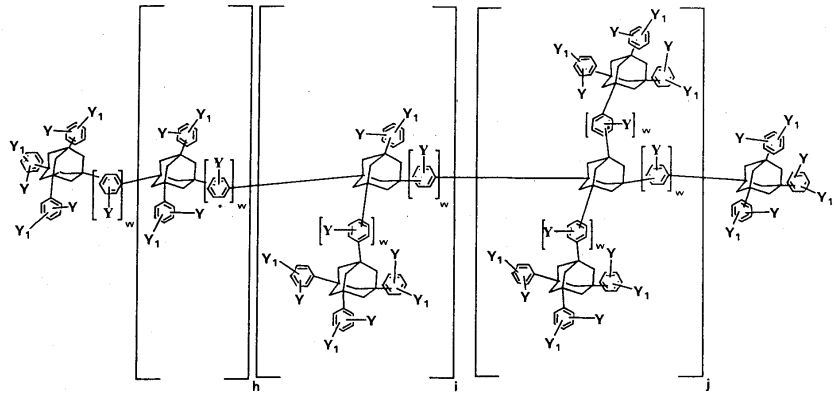
열경화 성분(a)을 제조하는 바람직한 방법은 하기 단계를 포함한다.

단계 (A)로, 아다만탄 또는 디아만탄은 화학식 XXVI

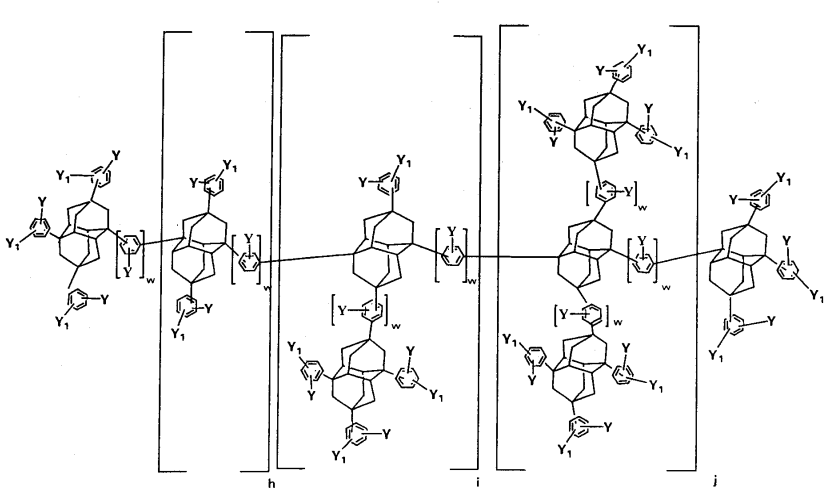


(상기 식에서 수소, 알킬, 아릴, 치환된 아릴, 또는 할로겐으로부터 선택되며 Y1은 할로겐이다.)

의 할로겐 벤젠 화합물과 반응되어 혼합물을 형성하며, 이때 만일 아다만탄이 사용되는 경우 이 혼합물은 적어도 하나의 상기 화학식 III의 단량체 및 적어도 하나의 상기 화학식 IV의 올리고머 또는 중합체(h는 0-10, i는 0-10, j는 0-10, w는 0 또는 1, 그리고 Q는 수소 혹은 -C $_6$H $_3$Y $_1$Y이며, 여기서 Y $_1$ 및 Y는 상기 정의한 바와 같음)를 포함한다. 바람직하게, 상기 적어도 하나의 올리고머 또는 중합체는 하 기 화학식을 갖는다.



혹은 만일 디아만탄이 사용되는 경우, 이는 적어도 하나의 상기 화학식 V의 단량체 및 적어도 하나의 상기 화학식 VI의 올리고머 또는 중합체(h는 0-10, i는 0-10, j는 0-10, w는 0 또는 1, 그리고 Q는 수소 혹은 -C $_6$H $_3$Y $_1$Y이며, 여기서 Y $_1$ 및 Y는 상기 정의한 바와 같음)를 포함하며 그리고 바람직하게, 상기 적어도 하나의 올 리고머 또는 중합체는 하기 화학식을 갖는다.



이 기술분야의 숙련자에게는 상기 화학식 X 및 XVI로 나타낸 것이외에 브릿지헤드 탄소에 위치한 디아만탄상에서 반응이 일어날 수 있슴이 이해되어야 한다.

단계 (B)에서, 단계(A)로 부터 얻어진 혼합물은 화학식 $R_1C\equiv CH$의 말단 알킨과 반응한다. 바람직하게, 본 방법은 상기 화학식 XA와 XI 또는 XIIA와 XIII의 조성물을 형성한다.

단계 (A)에서, 아다만탄 또는 디아만탄은 화학식 XXVI을 갖는 할로겐 벤젠 화합물과 반응한다. 상기 할로겐 라디칼 Y_1 및 앞서 기술된 라디칼 Y에 부가적으로, 상기 할로겐 벤젠 화합물은 또한 추가 치환체를 함유할 수 있다.

상기 할로겐 벤젠 화합물은 바람직하게 브로모벤젠, 디브로모벤젠, 및 요오드벤젠으로부터 선택된다. 브로모벤젠 및/또는 디브로모벤젠이 바람직하며, 브로모벤젠이 보다 바람직하다.

아다만탄 또는 디아만탄과 상기 할로겐 벤젠 화합물의 반응(단계(A))은 바람직하게 루이스산 촉매의 존재하에 Friedel-Crafts 반응을 통해 일어난다. 모든 통상적인 루이스산 촉매가 사용될 수 있지만, 루이스산 촉매는 알루미늄(III) 클로라이드($AlCl_3$), 알루미늄(III) 브로마이드($AlBr_3$), 및 알루미늄(III) 요오드(All_3)로부터 선택된 적어도 하나의 화합물을 함유하는 것이 바람직하다. 알루미늄(III) 클로라이드($AlCl_3$)가 가장 바람직하다. 알루미늄(III) 브로마이드의 루이스산도가 더 높지만 그 사용은 일반적으로 덜 바람직하다. 그 이유는 알루미늄(III) 브로마이드는 단지 90 ℃의 저 승화점을 가져 예를들어 알루미늄(III) 클로라이드보다 산업적 스케일상 취급하기가 상당히 더 어렵기때문이다.

보다 바람직하게, 상기 Friedel-Crafts 반응은 제2 촉매 성분의 존재하에 수행된다. 상기 제2 촉매 성분은 바람직하게 4-20 탄소원자를 갖는 3차 할로겐 알칸, 4-20 탄소원자를 갖는 3차 알카놀, 4-20 탄소원자를 갖는 2차 및 3차 올레핀 및 3차 할로겐 알킬 아릴 화합물로부터 선택된 적어도 하나의 화합물을 함유한다. 특 히, 제2 촉매 성분은 2-브로모-2-메틸프로판(테르트-부틸 브로마이드), 2-클로로-2-메틸프로판(테르트-부틸 클로라이드), 2-메틸-2-프로판올(테르트-부틸 알코올), 이소부텐, 2-브로모프로판, 및 테르트-부틸브로모벤젠으로부터 선택된 적어도 하나의 화합물을 함유하며, 2-브로모-2-메틸프로판(테르트-부틸 브로마이드)가 가장 바람직하다. 고형 구성분은 반응 마지막에 반응용액으로부터 침전제거됨에 따라, 전반적으로, 5이상의 탄소원자를 포함하는 알킬기의 화합물이 덜 적합하다.

가장 바람직하게, 루이스산 촉매는 알루미늄(III) 클로라이드($AlCl_3$)이며 제2 촉매 성분은 2-브로모-2-메틸프로판(테르트-부틸 브로마이드) 또는 테르트-부틸브로모벤젠이다.

Friedel-Crafts 반응을 수행하는 바람직한 방법은 아다만탄 또는 디아만탄, 할로겐 벤젠 화합물(예, 브로모벤젠), 및 루이스산 촉매(예, 알루미늄 클로라이드)를 혼합하고 30-50℃, 바람직하게 35-45℃, 특히 40℃의 온도로 가열하는 것이다. 30℃미만의 온도에서는 그 반응이 완료되지않는다. 즉, 예를들어 보다 높은 비율의 삼중-치환된 아다만탄이 형성된다. 상기 주어진 온도보다 더 높은 온도(예, 60℃)를 사용하는 것이 가능하지만 이는 단계 (A)의 반응 혼합물내에 보다 높은 비율의 비-할로겐화 방향족 물질(예, 벤젠)을 형성하는 바람직하지않은 방식을 이끈다. 그 다음 상기 촉매 시스템의 제2 성분, 테르트-부틸 브로마이드가 일반적으로 5-10시 간, 바람직하게 6-7시간에 걸쳐 상기 반응 용액에 첨가되고 첨가가 완료된 후 상기 통상적으로 나타낸 온도범위에서 추가로 5-10시간, 바람직하게 7시간동안 반응 혼합물로 혼합된다.

예기치않게, 단계 (A)후 얻어진 혼합물에서 예를들어, 1,3,5,7-테트라키스(3'/4'-브로모페닐)아다만탄과 같은 단량체성 테트라페닐레이티드 화합물에 부가적으로, 이들의 올리고머 또는 중합체가 또한 발견되었다. 화학식 III의 아다만탄 단량체 대 화학식 IV의 아다만탄 올리고머 또는 중합체의 양비율 또는 화학식 V의 디아만탄 단량체 대 화학식 VI의 디아만탄 올리고머 또는 중합체의 양비율는 사용된 아다만탄이나 디아만탄, 할로겐 벤젠 화합물(예, 브로모벤젠), 및 제2 촉매 성분(예, 테르트-부틸 브로마이드)의 양을 통해 조절가능하였다는 것은 완전히 예측하지 못한 것이었다. 단계 (A)의 반응 혼합물에서 아다만탄 또는 디아만탄 대 할로겐 벤젠 화합물 대 제2 촉매 성분의 몰비는 바람직하게 1:(5-15):(2-10)이며 보다 바람직하게는 1:(8-12):(4-8)이다.

상기 화학식 XA, XB, XC, XD, XI, XIIA, XIIB, XIIC, XIID, XIII, XIV, XV, XVI, XVII, XIX, XX, XXI, XXII, XXIII, XXIV, 및 XXV를 갖는 화합물에서, 할로겐 치환체 Y_1의 위치는 확정되지않는다. 바람직하게, 그 혼합물은 메타- 및 파라-이성체를 포함하며, 이는 모든 파라-이성체와는 달리, 향상된 용해도 및 우수한 필름 특성을 유용하게 생성한다. 단계 (A)의 반응 혼합물에서, 단량체 및 올리고머 또는 중합체에 부가적으로, 완전히 페닐화되지 않은 아다만탄과 같은 출발 성분과 부산물이 또한 발생될 수 있다.

단계 (A)로부터 얻어지는 혼합물은 임의로 이 기술분야의 숙련자에게 알려진 방법을 이용하여 더욱 가공된다. 예를들어, 화학식 III, IV, V, 및 VI의 고 비율 화합물을 이용하여 추가 반응용으로 이용가능한 생성물을 얻기위해 상기 혼합물로부터 비-반응된 할로겐 페닐 화합물, 즉 브로모벤젠을 제거할 필요가 있을 수 있다. 할로겐 벤젠 화합물, 즉 브로모벤젠과 혼화가능하며 화학식 III, IV, V, 및 VI의 화합물 침전에 적절한 어떠한 용매 또는 용매 혼합물이 이러한 생성물의 분리용으로 사용될 수 있다. 단계 (A)로부터 얻어진 혼합물을 비극성 용매 또는 용매 혼합물내에 예를들어, 적하하여 도입시키는 것이 바람직하며, 이때 바람직하게는 7-20 탄소원자를 갖는 지방족 탄화수소 또는 그 혼합물을 사용하며, 특히 헵탄 분획(비등점 93-99℃), 옥탄 분획(비등점 98-110℃) 및 알칸 혼합물(상품명 Spezial Benzin 80

-110℃(비등점 80-110℃를 갖는 석유 에테르)으로 Honeywell International Inc.로부터 현재 상업적으로 이용가능함)로부터 선택된 적어도 하나의 성분을 사용한다. Spezial Benzin 80-110℃(비등점 80-110℃를 갖는 석유 에테르)가 가장 바람직하다. 유기 혼합물 대 비극성 용매의 중량비는 바람직하게 약 1:2 - 1:20, 보다 바람직하게 약 1:5 - 1:13, 그리고 보다 바람직하게 약 1:7 - 1:11이다. 택일적으로, 극성 용매 또는 용매 혼합물(예, 메탄올 또는 에탄올)이 단 계 (A)후 얻어진 혼합물을 더욱 가공하는데 사용될 수 있으나, 그 혼합물은 고무 조성물로 침전제거되므로 덜 바람직하다.

본 발명자들은 만일 단계 (A) 혼합물이 특정 용매로 침전되는 경우 상기 단계 (A)로부터 얻어진 반응 혼합물에서 단량체 대 그 이량체 및 삼량체 및 올리고머의 피크 비율은 극적으로 전환되는 것을 발견하였다. 이 발견은 유용하게도 이 기술분야의 숙련자가 단량체 대 이량체 및 삼량체 및 올리고머의 표적 비를 달성하기위한 공정 조건을 조정할 수 있도록 한다. 이 비율을 감소시키기위해, 단량체 및 올리고머 또는 중합체가 다른 용해도를 갖는 용매가 사용된다.

이러한 단량체 대 이량체 및 삼량체 비율 전환을 달성하기위한 바람직한 용매는 Spezial Benzin 80-110℃(비등점 80-110℃를 갖는 석유 에테르), 리그로인(비등점 90-110℃), 및 헵탄(비등점 98℃)을 포함한다. 보다 바람직한 용매는 Spezial Benzin이다. 보다 상세하게, 약 3:1 단량체:이량체+삼량체+올리고머에서 약 1:1로의 전환을 달성하기위해, 단계 (A) 혼합물은 Spezial Benzin으로 침전되거나 또는 약 3:1 단량체:이량체+삼량체+올리고머에서 약 1.7-2.0:1.0으로의 전환을 얻기위해 단계 (A) 반응 혼합물은 리그로인 및 헵탄으로 침전된다. 본 발명자들은 침전시 피크 분포의 이러한 실질적인 변화는 침전 여과액에서 단량체 손실에 의한 것으로 설명되어짐을 알았다: Spezial Benzin에서 2/3 손실 및 리그로인 및 헵탄에서 ≥1/3 손실은 50 및 25-33%의 단량체 수율 손실에 상응한다. 단량체:이량체+삼량체+올리 고머 비율 3:1이 변화되지않도록 유지하기위해, 단계 (A) 반응 혼합물은 메탄올로 침전되며 이 경우 수율 손실은 관찰되지않는다. 이는 여과액의 수율 손실 검출 및 여과액의 GPC 분석에 의해 확증된다.

Ortiz에 의해 기술된 합성과 같이, 본 발명 방법의 단계 (A)에서 바람직한 형태에 따라 수행되는 Friedel-Crafts 반응은 아다만탄으로부터 직접 출발하며, 이는 할로겐 벤젠 화합물과 결합된다. 예를들어 Reichert 등에 의한 1,3,5,7-테트라키스(3'/4'-브로모페닐)아다만탄의 종래 합성과 비교하여, 본 발명의 방법은 우선 테트라브롬화 아다만탄을 더 이상 생성할 필요가 없어 반응단계를 절감하며 또한 원하지않은 벤젠 형성물이 감소되기때문에 특별히 유리하다.

화학식 III, IV, V 및 VI의 화합물에서 또한 예를들어, 아다만탄과 페닐 화합물을 결합시킨 다음 라디칼 Y_2를 도입하는 것, 즉 바람직하지않지만 $(Y_1)_2$ (예, Br_2)와 함께 첨가하는 것과 같은 다단계 합성에 의해 할로겐 라디칼 Y_1은 아다만탄과 할로겐 페닐 화합물의 직접적인 반응과는 별도로 도입될 수 있다는 것이 이 기술분야의 숙련자에게 숙지된다.

바람직한 방법의 단계 (B)로, 단계 (A)후 얻어진 (임의로 가공된)혼합물은 화학식 $R_1C{\equiv}CH$(R_1은 앞서 정의한 바와 같음)의 말단 알킨과 반응된다.

화학식 $R_1C{\equiv}CH$에서, R_1은 앞서 기술된 화학식 XA, XB, XC, XD, 및 XI의 아다만탄 생성물 및 화학식 XIIA, XIIB, XIIC, XIID, 및 XIII의 디아만탄 생성물의 라디칼 R_1과 동일하다. 따라서 단계 (B)에서의 반응을 위해 말단 알킨으로서 에티닐 벤젠(페닐아세틸렌)을 사용하는 것이 가장 바람직하다.

단계 (B)에서 상기 말단 알킨을 아다만탄 시스템에 위치한 할로겐 벤젠 라디칼에 결합시키기위해, 예를들어, Deiederich, F., and Stang, P.J., (Eds.) 'Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions', Wiley-VCH 1988 and March, J., 'Advanced Organic Chemistry', 4th Edition, John Wiley amp; Sons 1992, p 717/718에 기술된 바와 같이 이러한 목적에 적절한 모든 통상의 결합방법이 사용될 수 있다.

페닐기상의 Y가 상기 화학식 XI 또는 화학식 XIII의 두 케이지 구조 브릿지헤드 탄소에 결합하는 경우, Y는 페닐아세틸렌과 반응하여 말단 알킨기를 생성할 수 있다.

본 발명에 따른 방법의 바람직한 형태로, 단계 (A)후 얻어진 (임의로 가공된) 혼합물과 말단 알킨의 반응은 소위 Sonogashira 결합(참조, Sonogashira; Tohda; Hagihara; Tetrahedron Lett. 1975, p4467)에 사용되는 촉매 시스템의 존재하에서 수행된다. 각 경우에 화학식 $[Ar_3P_2]_2PdX_2$(Ar=아릴이며 X=할로겐임)을 갖는 적어도 하나의 팔라듐-트리아릴포스핀 착물, 구리 할라이드(예, CuI), 염기(예, 트리알킬아민), 트리아릴포스핀 및 공-용매를 함유하는 촉매 시스템을 사용하는 것이 보다 바람직하다. 본 발명에 따라, 이러한 바람직한 촉매 시스템은 알려진 성분으로 동등하게 이루어질 수 있다. 상기 공-용매는 바람직하게 톨루엔, 자일렌, 클로로벤젠, N,N-디메틸포름아미드 및 1-메틸-2-피롤리돈{N-메틸피롤리돈(NMP)}로부터 선택된 적오도 하나의 성분을 함유한다. 공용매로서 비스-(트리페닐포스핀)팔라듐(II)디클로라이드(즉, $[Ph_3P_2\text{-}PdCl_2]$), 트리페닐포스핀(즉, $[Ph_3P]$), 구리(I)-요오드, 트리에틸아민 및 톨루엔 성분을 함유하는 촉매 시스템이 가장 바람직하다.

단계 (A)로 부터 얻어진 (임의로 가공된) 혼합물과 말단 알킨의 반응을 위한 바람직한 방법은 상기 혼합물이 염기(예,

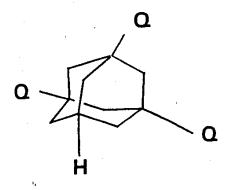
트리에틸아민) 및 공-용매(예, 톨루엔)와 일차 혼합되고 그 혼합물은 실온에서 수분동안 교반되는 것이다. 그 다음 팔라듐-트리페닐포스핀 착물(예, $Pd(PPh_3)_2Cl_2$), 트리페닐포스핀(PPh_3) 및 구리 할라이드(예, 구리(I)-요오드)가 첨가되고 이 혼합물은 50-90℃(보다 바람직하게 80-85℃)의 온도범위로 가열된다. 그 다음 말단 알킨은 상기 지정된 온도범위에서 1-20시간동안(보다 바람직하게 3시간동안) 첨가된다. 첨가 완료후, 그 혼합물을 75-85℃(보다 바람직하게 80℃)의 온도에서 적어도 5-20시간(보다 바람직하게 12시간)동안 가열 한다. 그 다음 용매가 반응용액에 첨가되고 감압하에서 증류하여 제거된다. 바람직하게, 여과후 반응용액은 20-30℃(보다 바람직하게 25℃)의 온도로 냉각된다. 마지막으로, 단계 (B)의 반응 혼합물은 특히 금속 흔적(예, Pd)을 제거하기위해 이 기술분야이 숙련자에게 알려진 통상의 방법으로 정제된다.

반응 혼합물내에 존재하는 상기 단계 (B)로부터 얻어진 단량체 대 그 이량체 및 삼량체 및 올리고머의 피크 비율은 만일 단계 (B) 혼합물이 특정 용매내로 침전되는 경우에 전환된다.

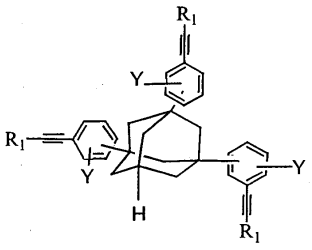
예기치않게, 아다만탄으로부터 직접 출발하는 반응 시퀀스는 단계 (A)의 반응 생성물내에 올리고머성 혹은 중합체성 내용물이 생성되는 것을 이끌며 이는 아다만탄, 할로겐 벤젠 화합물 및 제2 촉매 성분, 즉 테르트-부틸 브로마이드의 사용 비율을 통해 조절될 수 있슴을 알게되었다. 이에 상응하는 방식으로, 단계 (A)의 반응 혼합물내 벤젠 내용물은 또한 이러한 사용 비율을 통해 성공적으로 조절되며, 이는 산업적인 규모로 합성시 벤젠의 독성때문에 상당히 중요하다. 상기 올리고머성 혹은 중합체성 내용물은 상기 단량체와 동일한 제2 화학을 가능케 한다(예, 1,3,5,7-테트라키스(3'/4'-브로모페닐)아다만탄과 같이, 즉 상기 올리고머 혹은 중합체는 단계 (B)에서 말단 알킨과의 반응을 위한 단량체로 이용될 수 있다).

일 구체화로, 상기 열경화 성분 및 포로겐이 혼합된다. 사용되는 열경화 성 분의 양은 약 50-90중량%이며 사용되는 포로겐의 양은 약 10-50중량%이다. 상기 열경화 성분 및 포로겐은 서로 반응되거나 반응되지않을 수 있다. 바람직하게, 그 다음 결합 촉진제가 첨가된다.

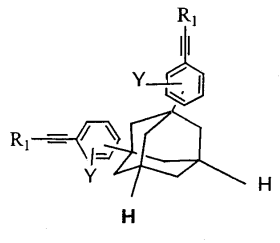
바람직하게, 다른 구체화로, 본 조성물은 화학식 XXVII



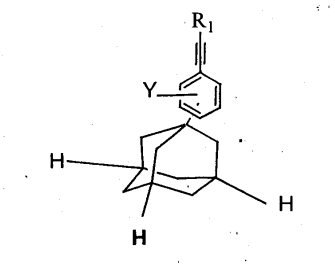
(상기 식에서 Q는 앞서 정의된 바와 같음)의 적어도 두개의 다른 이성체를 포함하여 혼합물 및 포로겐을 포함한다. 바람직하게, 상기 혼합물은 화학식 XXVIII



, 화학식 XXIX

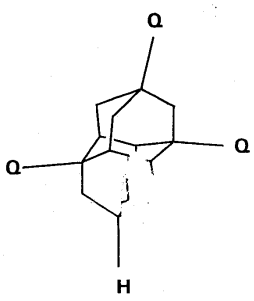


, 또는 화학식 XXX

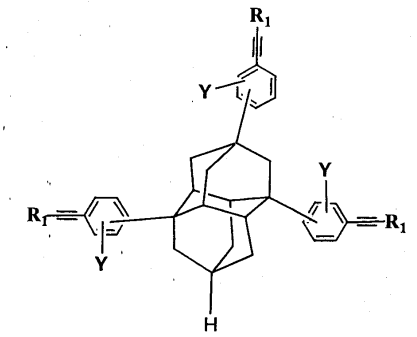


(상기 식에서, 각 Y는 동일하거나 다르며 수소, 알킬, 아릴, 아릴, 치환된 아릴, 또는 할로겐으로부터 선택되며 그리고 R_1은 동일하거나 다르며 수소, 할로겐, 알킬, 아릴, 치환된 아릴, 헤테로아릴, 아릴 에테르, 알케닐, 알키닐, 알콕실, 히드록시알킬, 히드록시아릴, 히드록시알케닐, 히드록시알키닐, 히드록실 또는 카르복실로부터 선택된다)의 적어도 두개의 다른 이성체를 포함한다.

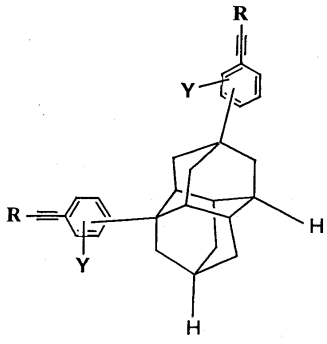
바람직하게, 상기 혼합물은 화학식 XXXI



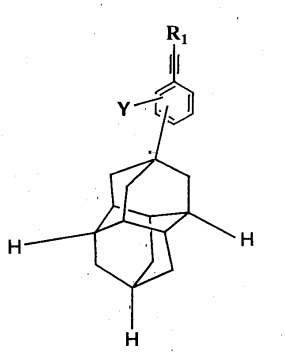
(상기 식에서 Q는 앞서 정의한 바와 같다)의 적어도 두개의 다른 이성체를 포함한다. 바람직하게, 상기 혼합물은 화학식 XXXII



, 화학식 XXXIII



, 또는 화학식 XXXIV



(상기 식에서 Y 및 R_1 은 앞서 정의한 바와 같다)의 적어도 두개의 다른 이성 체를 포함한다.

결합 촉진제 :

본 명세서에 사용된 용어 '결합 촉진제'는 열경화 성분에 첨가시 열경화 성분 단독에 비하여 기질에 대한 이들의 부착성이 향상되는 어떠한 성분을 의미한다.

본 명세서에 사용된 용어 '적어도 이작용기를 갖는 화합물'은 하기와 같이 상호작용이나 반응 혹은 결합을 형성할 수 있는 적어도 두 작용기를 갖는 어느 화합물을 의미한다. 작용기는 첨가반응, 친핵성 및 친전자성 치환 혹은 제거, 라디칼 반응 등을 포함하는 여러가지 방식으로 반응할 수 있다. 추가의 택일적인 반응은 또한 반데르 발스, 정전기 결합, 이온 결합 및 수소 결합과 같은 비-공유 결합의 형성을 포함할 수 있다.

일 구체화로, 결합 촉진제와 포로겐이 혼합된다. 결합 촉진제, 포로겐, 및 열경화 화합물을 포함하는 조성물 기준으로, 사용되는 결합 촉진제의 양은 약 3-18중량%이며 사용되는 포로겐의 양은 약 10-50중량%이다. 결합 촉진제 및 포로겐은 서로 반응하거나 반응하지않을 수 있다. 바람직하게, 그 다음 열경화 성분은 약 32-87중량%의 양으로 첨가된다 .

본 발명자들은 상기 결합 촉진제가 유리하게도 포로겐과 열경화 성분사이의 혼화성을 향상시키는 것을 발견하였다. 이론으로 한정하려는 것은 아니지만, 본 발명자들은 상기 결합 촉진제가 균질한 시스템이 형성되도록 에멀션화제로 작용하는 것으로 믿는다.

결합 촉진제는 계류중인 특허출원 60/350187(2002, 1, 15 제출) 및 10/160773(2002, 5, 30 제출)에 개시되어 있다.

결합 촉진제에서, 바람직하게 제1 작용기 및 제2 작용기중 적어도 하나는 Si 함유 기; N 함유 기; O에 결합된 C 함유 기; 히드록실기; 및 C에 이중결합된 C함유 기로부터 선택된다. 바람직하게, 상기 Si 함유 기는 Si-H, Si-O, 및 Si-N 으로부터 선택되며; 상기 N 함유 기는 C-NH_2 또는 다른 2차 및 3차 아민, 이민, 아미드 및 이미드와 같은 것들로부터 선택되며; O에 결합된 C 함유 기는 =CO, 케톤 및 알데히드와 같은 카르보닐 기, 에스테르, -COOH, 1-5 탄소원자를 갖는 알콕실, 에테르, 글리시딜 에테르; 및 에폭시로부터 선택되며; 상기 히드록실 기는 페놀이며; 그리고 C에 이중결합된 C는 알릴 및 비닐 기로부터 선택된다. 반도체용으로, 보다 바람직한 작용기는 Si 함유 기; O에 결합된 C 함유 기; 히드록실 기; 및 비닐 기를 포함한다.

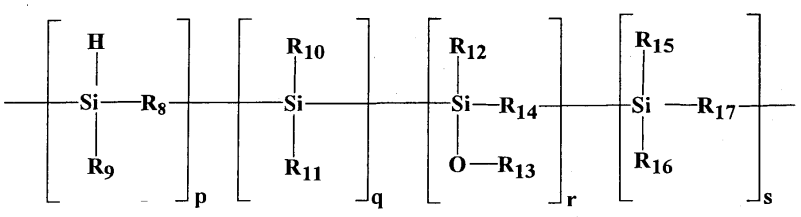
Si 함유 기를 갖는 바람직한 결합 촉진제의 일 예는 화학식 XXXVI: $(R_2)_k(R_3)_1Si(R_4)_m(R_5)_n$ (상기 식에서 R_2, R_3, R_4, 및 R_5 각각은 독립적으로 수소, 히드록실, 불포화 혹은 포화 알킬, 치환된 혹은 비치환된 알킬이며 그 치환체는 아미노 혹은 에폭시, 포화 혹은 불포화 알콕실, 불포화 혹은 포화 카르복실산 라디칼이나 아릴이며; R_2, R_3, R_4, 및 R_5 중 적어도 두개는 수소, 히드록실, 포화 혹은 불포화 알콕실, 불포화 알킬, 혹은 불포화 카르복실산 라디칼을 나타내며; 그리고 k+l+m+n≤4이다)의 실란이다. 예로 $H_2C=CHSi(CH_3)_2H$ 및 $H_2C=CHSi(R_6)_3$ (상기 식에서 R_6 은 CH_3O, C_2H_5O, AcO, $H_2C=CH$, 또는 $H_2C=C(CH_3)O$- 이다) 또는 비닐페닐메틸실란과 같은 비닐실란; 화학식 $H_2C=CHCH_2-Si(OC_2H_5)_3$ 및 $H_2C=CHCH_2-Si(H)(OCH_3)_2$ 의 알릴실란; (3-글리시독시프로필)메틸디에톡시실란 및 (3-글리시독시프로필)트리메톡시실란과 같은 글리시독시프로필실란; 화학식 $H_2C=(CH_3)COO(CH_2)_3-Si(OR_7)_3$ (상기 식에서 R7은 알킬, 바람직하게 메틸 혹은 에틸임)의 메타크릴옥시프로필실란; $H_2N(CH_2)_3Si(OCH_2CH_3)_3$, $H_2N(CH_2)_3Si(OH)_3$, 또는 $H_2N(CH_2)_3OC(CH_3)_2CH=CHSi(OCH_3)_3$ 를 포함하는 아미노프로필실란을 포함한다. 상기 언급된 실란들은 Gelest로부터 상업적으로 이용가능하다.

O에 결합된 C 함유 기를 갖는 바람직한 결합 촉진제의 예는 이에 한정하는 것은 아니지만 1,1,1-트리스-(히드록시페닐)에탄 트리-글리시딜 에테르(TriQuest로부터 상업적으로 이용가능함)를 포함하는 글리시딜 에테르이다.

O에 결합된 C 함유 기를 갖는 바람직한 결합 촉진제의 예는 적어도 하나의 카르복실산 기를 함유하는 불포화 카르복실산의 에스테르이다. 예로 삼작용성 메타크릴레이트 에스테르, 삼작용성 아크릴레이트 에스테르, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 디펜타에리쓰리톨 펜타아크릴레이트, 및 글리시딜 메타크릴레이트를 포함한다. 이들은 모두 Sartomer로부터 상업적으로 이용가능하다.

비닐 기를 갖는 바람직한 결합 촉진제의 예는 비닐 시클릭 피리딘 올리고머 혹은 중합체이며 여기서 시클릭 기는 피리딘, 방향족, 혹은 헤테로방향족이다. 유용한 예로 이에 한정하는 것은 아니나 Reilly로부터 상업적으로 이용가능한 2-비닐피리딘 및 4-비닐피리딘; 비닐 방향족; 및 이에 한정하는 것은 아니지만 비닐 퀴놀린, 비닐 카르바졸, 비닐 이미다졸 및 비닐 옥사졸을 포함하는 비닐 헤테로방향족을 포함한다.

Si 함유 기를 갖는 바람직한 결합 촉진제의 예는 동시계류중인 US 특허출원 Serial 09/471299(1999, 12, 23 제출)에 개시된 폴리카보실란이다. 상기 폴리카보실란은 화학식 XXXVII를 갖는다:



(상기 식에서 R_8, R_{14}, 및 R_{17}은 각각 독립적으로 치환된 혹은 비치환된 알킬렌, 시클로알킬렌, 비닐렌, 알릴렌, 또는 아릴렌을 나타내며; R_9, R_{10}, R_{11}, R_{10}, R_{15} 각각은 독립적으로 수소원자이거나 알킬, 알킬렌, 비닐, 시클로알킬, 알릴 또는 아릴을 포함하는 유기기를 나타내며 선형이나 분지형일 수 있으며; R_{13}은 유기실리콘, 실라닐, 실록실, 또는 유기기를 나타내며; 그리고 p, q, r, 및 s는 조건 [4≤p + q + r + s ≤100,000]을 만족하며, 그리고 q 및 r 및 s는 집합적으로 혹은 독립적으로 0일 수 있슴)

상기 유기기는 최고 18개의 탄소원자를 함유할 수 있지만 일반적으로 약 1-10 탄소원자를 함유한다. 유용한 알킬기는 $-CH_2-$ 및 $-(CH_2)_t-$(t>1)를 포함한다.

본 발명의 바람직한 폴리카보실란은 디히드리도 폴리카보실란을 포함하며 여기서 R_8은 치환된 혹은 비치환된 알킬렌이나 페닐이며, R_9 기는 수소원자이며 폴리카보실란 사슬내에 부수적인 라디칼은 없는, 즉 q, r, 및 s는 모두 0이다. 또 다른 바람직한 폴리카보실란의 그룹은 화학식 XXXVII의 R_9, R_{10}, R_{11}, R_{12}, R_{15}, 및 R_{16} 기가 2-10 탄소원자를 갖는 치환 혹은 비치환된 알케닐 기인 것들이다. 상기 알케닐 기는 에테닐, 프로페닐, 알릴, 부테닐 혹은 최고 10개의 탄소원자를 갖는 어느 다른 불포화 유기 백본 라디칼일 수 있다. 상기 알케닐 기는 천연적으로 디에닐일 수 있 으며 다른 알킬 혹은 불포화 유기 중합체 백본상에 달린 혹은 치환된 불포화 알케닐 라디칼을 포함한다. 이러한 바람직한 폴리카보실란의 예는 폴리디히드리도카보실란, 폴리알릴히드리디도카보실란 및 폴리디히드리도카보실란과 폴리알릴히드리도카보실란의 랜덤 공중합체와 같은 디히드리도 또는 알케닐 치환된 폴리카보실란을 포함한다.

보다 바람직한 폴리카보실란으로, 화학식 XXXVII의 R_9 기는 수소원자이며 R_8은 메틸렌이며 그 부가 라디칼 q, r, 및 s는 0이다. 본 발명의 다른 바람직한 폴리카보실란 화합물은 화학식 XXXVII의 폴리카보실란이며, 여기서 R_9 및 R_{16}은 수소이며, R_8 및 R_{17}은 메틸렌이며, 그리고 R_{16}은 알케닐이며, 부가 라디칼 q 및 r은 0이다. 상기 폴리카보실란은 잘 알려진 종래기술 공정으로부터 제조될 수 있으며 또는 폴리카보실란 조성물 제조업자에 의해 제공될 수 있다. 가장 바람직한 폴리카보실란으로, 화학식 XXXVII의 R_9 기는 수소원자이며; R_8은 $-CH_2-$이며; q, r, 및 s는 0이고 p는 5-25이다. 이러한 바람직한 폴리카보실란은 Starfire System, Inc로부터 얻어질 수 있다. 이러한 바람직한 폴리카보실란의 특정 예는 다음과 같다:

폴리카보실란	중량 평균 분자량(Mw)	다분산성	피크 분자량(Mp)
1	400-1,400	2-2.5	330-500
2	330	1.14	320
3(10% 알릴기 함유)	10,000-14,000	10.4-16	1160
4(75% 알릴기 함유)	2,400	3.7	410

화학식 XXXVII에서 관찰될 수 있는 바와 같이, 본 발명에 사용된 폴리카보실란은 실록실기의 형태로 산화된 라디칼(r > 0)을 함유할 수 있다. 따라서, R_{13}은 유기실리콘, 실라닐, 실록실 또는 유기기(r > 0)를 나타낸다. 산화된 형태의 폴리카보실란(r > 0)은 매우 효과적으로 작용하며 본 발명의 범위내에 포함되는 것으로 이해된다. 마찬가지로 명백하게, r이 0일 수 있으며, p, q, 및 s는 독립적으로 그 조건이 화학식 XXXVII 폴리카보실란의 라디칼 p, q, r, 및 s는 [4< p + q + r + s<100,000)]의 조건을 만족하며, 그리고 q 및 r이 집합적으로 혹은 독립적으로 0일 수 있다.

상기 폴리카보실란은 현재 다수의 제조업자로부터 상업적으로 이용가능한 출발물질로부터 통상적인 중합공정을 사용하여 제조될 수 있다. 폴리카보실란의 합성예로, 상기 출발물질은 일반적인 유기 실란 화합물로부터 제조되거나 혹은 출발물질로서 폴리실란으로부터, 비활성 분위기에서 폴리실란과 폴리보로실록산의 혼합물을 가열함으로써 그에 상응하는 중합체를 제조하거나 혹은 비활성 분위기에서 폴리실란과 저분자량 카보실란의 혼합물을 가열함으로써 그에 상응하는 중합체를 제조하거나 혹은 비활성 분위기에서 그리고 폴리보로디페닐실록산과 같은 촉매의 존재하에서 폴리실란과 저분자 카보실란의 혼합물을 가열함으로써 그에 상응하는 중합체를 제조할 수 있다. 폴리카보실란은 또한 미국 특허 5,153, 295에 보고된 Grinard Reaction에 의해 합성될 수 있다.

히드록실기를 갖는 바람직한 결합 촉진제의 예는 화학식 XXXVIII: $-[R_{18}C_6H_2(OH)(R_{19})]u-$ 의 페놀-포름알데히드 수지 또는 올리고머이며 여기서 R_{18}은 치환 혹은 비치환된 알킬렌, 시클로알킬렌, 비닐, 알릴, 또는 아릴이며; R_{19}는 알킬, 알킬렌, 비닐렌, 시클로알킬렌, 알릴렌 또는 아릴이며; 그리고 u=3-100이다. 유용한 알킬기의 예는 $-CH_2-$ 및 $-(CH_2)_v-$ 를 포함하며 여기서 v>1이다. 특히 유용한 페놀-포름알데히드 수지 올리고머는 1500의 분자량을 가지며 이는 Schenectady International Inc로부터 상업적으로 이용가능하다.

본 결합 촉진제는 바람직하게 소량, 본 발명의 열경화 조성물의 중량을 기준으로 약 0.5 내지 최고 20%의 유효량으로 첨가되며 상기 조성물의 최고 약 5.0중량%까지의 양이 일반적으로 보다 바람직하다.

상기 결합 촉진제와 열경화 성분을 혼합하고 그 조성물을 열 또는 고에너지 공급원에 적용하면 그 결과물인 조성물은 전체 중합체에 걸쳐 우수한 부착 특성을 가져 코팅제의 어느 접촉 표면에 대한 친화력을 확보한다. 본 결합 촉진제는 또한 스트리에이션 조절성, 점도 및 필름 균일성을 향상시킨다. 시각 검사는 향상된 스트리에이션 조절성을 확인한다.

본 조성물은 또한 부가적인 결합 촉진제, 소포제, 세제, 방염제, 안료, 가소제, 안정화제 및 계면활성제와 같은 첨가 성분을 포함할 수 있다.

<u>포로겐</u> :

본 명세서에 사용된 용어 '공극'은 물질내 공극 및 셀을 포함하며 그리고 그 물질내에 가스에 의해 차지된 공간을 의미하는 어느 다른 용어를 포함한다. 적절한 가스는 상대적으로 순수한 가스 및 이들의 혼합물을 포함한다. 주로 N_2와 O_2의 혼합물인 공기가 일반적으로 상기 공극내에 분포되지만 질소, 헬륨, 아르곤, CO_2 또는 CO와 같은 순수 가스가 예상된다. 공극은 전형적으로 구형이지만 택일적으로 혹은 부가적으로 관, 판, 원반, 다른 형태를 갖는 공극이나 상기 형태의 조합을 포함할 수 있으며 이는 개방되거나 닫힌 형태일 수 있다. 본 명세서에 사용된 용어 '포로겐'은 조사, 열, 화학 혹은 수분 분해성, 붕괴성, 탈중합가능하거나 이밖에 붕괴가능한 분해성 물질을 의미하며, 고체, 액체 혹은 가스성 물질을 포함한다. 분해된 포로겐은 제거가능한 형태이거나 부분 혹은 완전 가교된 매트릭스를 통해 휘발 혹은 확산될 수 있어 후속적으로 완전 경화된 매트릭스내에 공극을 형성하며, 이에 따라 매트릭스의 유전상수를 낮추며 희생 중합체를 포함한다. CO_2와 같은 초임계 물질이 포로겐 및 분해된 포로겐 프레그먼트를 제거하는데 사용될 수 있다. 바람직하게, 열 분해성 포로겐용으로서, 포로겐은 이와 혼합되는 유전 물질의 유리전이온도미만 내지 이와 혼합되는 유전 물질의 경화 온도이상의 분해온도를 갖는 물질을 포 함한다. 따라서, 상기 유전 물질 및 포로겐은 다른 물질이다. 바람직하게, 본 발명의 새로운 포로겐은 약 350℃이상의 붕괴 혹은 분해 온도를 갖는다. 바람직하게, 붕괴 혹은 분해된 포로겐은 그 포로겐과 혼합된 물질의 경화 온도이상 내지 상기 물질의 Tg미만의 온도에서 휘발된다. 바람직하게, 상기 붕괴 혹은 분해된 포로겐은 약 280℃이상의 온도에서 휘발된다.

국제 특허 공개 WO 00/31183에는 포로겐이 열경화성 벤조시클로부텐, 폴리아릴렌 또는 열경화성 퍼플루오로에틸렌 단량체에 첨가되어 이들의 공극률을 증가시키고 이에 따라 그 수지의 유전 상수를 낮추는 것을 가르치고 있으나, 이 참고문헌에는 일차 매트릭스 시스템으로 잘 작용하는 것으로 알려진 포로겐은 다른 매트릭스 시스템으로는 반드시 잘 작용하는 것은 아니라고 가르치고 있다.

적어도 두개의 융합된 방향족 고리를 포함하며 각각의 융합된 방향족 고리는 그 위에 적어도 하나의 알킬 치환체를 가지며 인접 방향족 고리상의 적어도 두개의 알킬 치환체사이에 결합이 존재하는 포로겐이 본 발명에 사용될 수 있다. 바람직한 포로겐은 미작용화된 폴리아세나프틸렌 호모중합체, 작용화된 폴리아세나프틸렌 호모중합체, 하기 기술된 폴리아세나프틸렌 공중합체, 폴리(2-비닐나프탈렌), 및 비닐 안트라센, 및 이들의 혼합물을 포함한다. 다른 유용한 포로겐은 아다만탄, 디아만탄, 풀러렌, 및 폴리노르보르넨을 포함한다. 이들 포로겐 각각은 서로 혼합되거나 혹은 폴리카프로락톤, 폴리스티렌, 및 폴리에스테르와 같은 다른 포로겐 물질과 혼합될 수 있다. 유용한 혼합물은 미작용화된

폴리아세나트릴렌 호모중합체와 폴리카프로락톤을 포함한다. 보다 바람직한 포로겐은 미작용화된 폴리아세나프틸렌 호모중합체, 작용화된 폴리아세나프틸렌 호모중합체, 폴리아세나프틸렌 공중합체, 및 폴리노르보르넨이다.

유용한 폴리아세나프틸렌 호모중합체는 바람직하게 약 300-20,000, 보다 바람직하게 약 300-10,000, 그리고 가장 바람직하게 1000-7,000범위의 중량평균분자량을 가지며 그리고 2,2'-아조비스이소부티로니트릴(AIBN), 디-테르트-부틸 아조디카르복실레이트, 디-이소프로필 아조디카르복실레이트, 디-에틸 아조디카르복실레이트, 디-벤질 아조디카르복실레이트, 디-페닐 아조디카르복실레이트, 1,1'-아조비스(시클로헥산카르보니트릴), 벤조일 퍼옥시드(BPO), t-부틸 퍼옥시드, 및 보론 트리플루오라이드 디에틸 에테레이트를 이용하여 아세나프틸렌으로부터 중합될 수 있다. 상기 폴리아세나프틸렌 호모중합체는 사슬 말단에 삼중결합 혹은 이중결합과 같은 작용성 말단기를 갖거나 또는 알릴 알코올, 프로프아르길 알코올; 부티노일; 부텐올; 또는 히드록시에틸메타크릴레이트와 같은 이중 혹은 삼중 결합으로 퀀칭된 양이온성 중합을 가질 수 있다.

유럽 특허 공개 315453에는 실리카 및 특정 금속 산화물이 탄소와 반응하여 휘발성 아산화물(sub oxides)을 형성하고 가스성 탄소 산화물과 반응하여 공극을 형성함을 가르치고 있으며 또한 탄소 공급원은 폴리아세나프틸렌을 포함하는 어느 적절한 유기 중합체를 포함하는 것으로 가르치고 있다. 그러나, 이 참고문헌은 폴리아세나프틸렌이 비-금속성 물질에 유용한 포로겐이라는 것이나 또는 폴리아세나프틸렌이 매트릭스의 유전상수를 감소시키는데 유용한 포로겐이라는 것에 대해 가르치거나 제시하고 있지 않다.

유용한 폴리아세나프틸렌 공중합체는 선형 중합체, 별모양 중합체 또는 하이퍼분지형일 수 있다. 공단량체는 폴리아세나프틸렌 호모중합체와 유사한 공중합체 배열을 형성하는 벌키 사이드 기 또는 폴리아세나프틸렌 호모중합체와 유사하지않은 공중합체 배열을 형성하는 논벌키 사이드 기를 가질 수 있다. 벌키 사이드 기를 갖는 공단량체는 비닐 피발레이트; 테르트-부틸 아크릴레이트; 스티렌; α-메틸스티렌; 테르트-부틸스티렌; 2-비닐나프탈렌; 5-비닐-2-노르보르넨; 비닐 시클로헥산; 비닐 시클로펜탄; 9-비닐안트라센; 4-비닐비페닐; 테트라페닐부타디엔; 스틸벤; 테르트-부틸스틸벤; 및 인덴을 포함하며; 그리고 바람직하게, 비닐 피발레이트이다. 히드리도폴리카보실란은 아세나프틸렌 및 적어도 하나의 상기 공단량체와 함께 부가 공-단량체 혹은 공중합체 성분으로 사용될 수 있다. 유용한 히드리도폴리카보실란의 예는 10% 혹은 75% 알릴기를 갖는다. 논벌키 사이드 기를 갖는 공단량체는 비닐 아세테이트; 메틸 아크릴레이트; 메틸 메타크릴레이트; 및 비닐 에테르를 포함하며 바람직하게는 비닐 아세테이트이다.

바람직하게, 공단량체의 양은 공중합체의 약 5-50몰%범위이다. 이러한 공중 합체는 개시제를 사용하는 자유 라디칼 중합에 의해 제조될 수 있다. 유용한 개시제는 바람직하게 2,2'-아조비스이소부티로니트릴(AIBN); 디-테르트-부틸 아조디카르복실레이트; 디-이소프로필 아조디카르복실레이트; 디-에틸 아조디카르복실레이트; 디-벤질 아조디카르복실레이트; 디-페닐 아조디카르복실레이트; 1,1'-아조비스(시클로헥산카르보니트릴); 벤조일 퍼옥시드(BPO); 및 t-부틸 퍼옥시드를 포함하며 보다 바람직하게는 AIBN이다. 공중합체는 또한 보론 트리플루오라이드 디에틸 에테레이트와 같은 개시제를 사용하는 양이온성 중합에 의해 제조될 수 있다. 바람직하게, 상기 공중합체는 약 500-15,000의 분자량을 갖는다.

아세나프틸렌과 공단량체의 공중합체 열 특성은 하기 표 5에 나타낸 바와 같다. 표 5에서, BA는 부틸 아크릴레이트를 나타내며; VP는 비닐 피발레이트를 나타내며; VA는 비닐 아세테이트를 나타내며; AIBN은 2,2'-아조비스이소부틸로니트릴을 나타내며; BF_3는 보론 트리플루오라이드 디에틸 에테레이트를 나타내며; DBADC는 디-테르트-부틸 아조디카르복실레이트를 나타내며; W1은 실온 내지 250℃에서의 중량 손실 퍼센트를 나타내며; W2는 250℃에서 10분동안의 중량 손실 퍼센트를 나타내며; W3는 250-400℃에서의 중량 손실 퍼센트를 나타내며; W4는 400℃에서 1시간동안의 중량 손실 퍼센트를 나타내며; 그리고 W5는 총 중량 손실을 나타낸다.

표 5

공단량체	공중합체	개시제	공단량체	개시제	용매	온도 (°C)	시간 (hr)	W1	W2	W3	W4	W5	Mn	Mw
BA	1	AIBN	11	1	자일렌	70	24	14.63	1.02	33.14	30.44	79.23	4797	10552
BA	2	AIBN	20	1	자일렌	70	24	1.47	0.98	37.92	35.55	75.92	4343	8103
BA	3	AIBN	30	1	자일렌	70	24	13.41	1.6	36.48	27.55	79.04	4638	7826
BA	4	AIBN	50	1	자일렌	70	24	10.01	2.96	46.92	26.51	86.40	3504	5489
VP	5	BF3	10	3	자일렌	5	2	11.93	0.58	40.06	29.33	81.90	1502	2421
VP	6	AIBN	10	1	자일렌	70	24	16.22	0.41	37.8	34.72	89.15	5442	10007
VP	7	AIBN	16	1	THF	60	12	5.32	0.66	46.55	29.59	82.12	1598	2422
VP	8	AIBN	25	1	자일렌	70	24	4.15	0.37	24.98	47.4	76.90	2657	8621
VP	9	AIBN	30	1	자일렌	70	24	14.7	0.69	33.27	39.54	88.20	5342	9303
VP	10	AIBN	40	1	자일렌	70	24	6.34	0.26	33.69	39.38	76.67	4612	7782
VP	11	AIBN	50	1	자일렌	70	24	14.12	0.32	29.01	37.86	81.31	4037	6405
VP	12	BF3	10	1	자일렌	5	2	0.84	0	55.51	39.38	95.73	2078	3229
VP	13	BF3	10	3	자일렌	5	2	2.26	0.06	47.44	28.93	78.69	1786	2821
VP	14	BF3	25	1	자일렌	5	2	0.17	0	36.99	41.17	78.33	2381	3549
VP	15	BF3	25	3	자일렌	5	2	1.33	0.03	35.28	41.08	77.72	2108	3267
VP	16	BF3	40	1	자일렌	5	2	0.23	0.04	36.46	42.17	78.90	2659	3692
VP	17	BF3	40	3	자일렌	5	2	0.28	0.01	40.23	38.98	79.50	2270	3376
VA	18	AIBN	20	2	자일렌	70	24	16.93	1.346	38.42	21.43	78.13	3404	7193
VA	19	AIBN	40	2	자일렌	70	24	15.45	1.631	31.28	31.64	80.00	3109	6141

선형 중합체, 별형상 중합체, 가교 중합 나노스피어, 블록 공중합체, 및 하 이퍼분지형 중합체와 같은 알려진 포로겐이 상기 화학식 I 또는 II의 새로운 열경화 성분과 함께 사용될 수 있다. 적절한 선형 중합체는 폴리(에틸렌 산화물) 및 폴리(프로필렌 산화물)과 같은 폴리에테르; 폴리(메틸메타크릴레이트)와 같은 폴리아크릴레이트; 폴리(프로필렌 카보네이트) 및 폴리(에틸렌 카보네이트)와 같은 지방족 폴리카보네이트; 폴리에스테르; 폴리술폰; 폴리스티렌(할로겐화 스티렌 및 히드록시-치환된 스티렌으로부터 선택된 단량체 유니트를 포함함); 폴리(α-메틸스티렌); 폴리락타이드; 및 다른 비닐 기초 중합체이다. 유용한 폴리에스테르 포로겐은 폴리카프로락톤; 폴리에틸렌 테레프탈레이트; 폴리(옥시아디폴리옥시-1,4-페닐렌); 폴리(옥시테레프탈로일옥시-1,4-페닐렌); 폴리(옥시아디폴리옥시-1,6-헥사메틸렌); 약 500-2500의 분자량을 갖는 폴리(헥사메틸렌 카르보네이트) 디올과 같은 폴리카보네이트; 및 약 300-6,500의 분자량을 갖는 폴리(비스페놀 A-co-에피클로로히드린)과 같은 폴리에테르를 포함한다. 적절한 가교된 불용성 나노스피어(나노에멀션으로 제조된)는 적절히 폴리스티렌 또는 폴리(메틸메타크릴레이트)를 포함하여 구성된다. 적절한 블록 공중합체는 폴리(스티렌-co-α-메틸스티렌), 폴리(스티렌-에틸렌 산화물), 폴리(에테르락톤), 폴리(에스테르카보네이트), 및 폴리(락톤락타이드)이다. 적절한 하이퍼분지형 중합체는 예를들어, 하이퍼분지형 폴리(카프로락톤)과 같은 하이퍼분지형 폴리에스테르 및 폴리에틸렌 산화물 및 폴리프로필렌 산화물과 같은 폴리에테르이다. 또 다른 유용한 포로겐은 에틸렌 글리콜-폴리(카프로락톤)이다. 유용한 중합체 블록은 폴리비닐피리딘, 수화 폴리비닐 방향족, 폴리아크릴로니트릴, 폴리실록산, 폴리카프로락탐, 폴리우레탄, 폴리부타디엔 및 폴리이소 프렌과 같은 폴리디엔, 폴리비닐 클로라이드, 폴리아세탈, 및 아민-캐핑된 알킬렌 산화물을 포함한다. 다른 유용한 열가소성수지 물질은 폴리이소프렌, 폴리테트라히드로퓨란, 및 폴리에틸옥사졸린을 포함한다.

공극 생성 :

본 명세서에 사용된 용어 '분해'는 공유 결합의 파괴를 가리킨다. 이러한 결합 파괴는 불균일 분해성 및 균일 분해성 파괴를 포함하는 여러가지 방식으로 일어날 수 있다. 결합 파괴는 완전할 필요는 없다. 즉 파괴가능한 모든 결합이 분할되어야 하는 것은 아니다. 또한, 결합 파괴는 다른 곳에서보다 일부 결합에서 먼저 일어날 수 있다. 예를들어, 에스테르 결합은 일반적으로 아미드 결합보다 덜 안정적이어서 보다 빠른 속도로 분할된다. 결합 파괴는 또한 서로 다른 프레그먼트의 방출을 일으킬 수 있으며 이는 분해되는 부분의 화학적 조성에 따라 달라진다.

공극 생성 공정에서, 열 분해가능한 포로겐에 대한 열 에너지는 포로겐 함유 물질에 적용되어 실질적으로 그 포로겐이 출발 성분이나 단량체내로 분해 혹은 붕괴된다. 본 명세서에 사용된, '실질적으로 분해'는 바람직하게 포로겐의 적어도 80중량%가 분해 혹은 붕괴되는 것을 의미한다. 화학식 I 및 II의 바람직한 열경화 성분에 대하여, Tg는 약 400-450℃이며 따라서, 약 350℃이상의 분해 혹은 붕괴 온도를 갖는 포로겐이 이러한 열경화 성분에 특히 유용하다. 바람직한 폴리아세나프틸렌 기초 호모중합체 혹은 공중합체 포로겐에 대해서, 본 발명자들은 열 탈착 질량 분광학과 같은 분석기술을 이용하여 포로겐이 아세나프틸렌 단량체 및 공단량체의 출발 성분내로 분해, 붕괴 혹은 탈중합되는 것을 발견하였다.

또한 열경화 성분 매트릭스에서 실질적으로 분해 혹은 붕괴된 포로겐을 휘발시켜 제거하기위해 열 에너지가 적용된다. 바람직하게, 동일한 열 에너지가 분해 및 휘발 단계에 사용된다. 휘발된 분해 포로겐의 양이 증가함에 따라 그 결과물인 열 경화 성분의 공극률이 증가한다. 상기 화학식 I 및 II의 바람직한 열경화 성분에 있어서, Tg는 약 400-450℃이며 따라서, 약 280℃이상의 휘발 온도를 갖는 실질적으로 분해된 포로겐이 이러한 열경화 성분에 특히 유용하다.

바람직하게, 상기 열경화 성분을 가교(교차-결합)하는데 사용되는 경화 온도는 또한 상기 포로겐을 실질적으로 분해하고 열경화 매트릭스에서 이를 휘발시켜 제거할 것이다. 전형적인 경화 온도 및 조건은 하기 활용 섹션에 설명될 것이다.

그 결과물인 공극은 매트릭스에 걸쳐 균일하게 혹은 불규칙적으로 분산될 수 있다. 바람직하게, 상기 공극은 매트릭스에 걸쳐 균일하게 분포된다.

택일적으로, 열 경화 성분에 해로운 영향을 주지않고 적어도 부분적으로 포로겐을 제거하는 다른 방법이나 조건이 사용될 수 있다. 바람직하게, 상기 포로겐은 실질적으로 제거된다. 전형적인 제거방법은 이에 한정하는 것은 아니지만 자외 선, x-선, 레이저 또는 적외선 방사와 같은 방사 노출; 초음파분해 또는 물리적 압력과 같은 기계적 에너지; 또는 감마선, 알파 입자, 중성 빔 또는 전자 빔과 같은 입자 방사를 포함한다.

활용 :

본 명세서에 사용된 용어 '층'은 필름 및 코팅을 포함한다.

본 명세서에 사용된 용어 '저 유전상수 중합체'는 약 3.0이하의 유전상수를 갖는 유기, 유기금속성, 혹은 무기 중합체를 가리킨다. 저 유전물질은 전형적으로 100-25,000 옹스트롬의 두께를 갖는 박층 형태로 제조되나 또한 두꺼운 필름, 블록, 실린더, 스피어 등으로 사용될 수 있다.

열경화 성분, 결합 촉진제 및 포로겐으로 이루어진 본 조성물은 물질의 유전상수를 낮추는데 유용하다. 바람직하게, 상기 유전 물질은 약 3.0이하, 보다 바람직하게 약 1.9-3.0의 유전상수 k를 갖는다. 상기 유전물질은 바람직하게 적어도 약 350℃의 유리전이온도를 갖는다.

열경화 성분, 결합 촉진제, 및 포로겐으로 이루어진 본 조성물의 층은 분무, 롤링, 디핑, 스핀 코팅, 플로우 코팅, 또는 캐스팅과 같은 해결 기술에 의해 형성될 수 있으며, 마이크로전자공학용으로는 스핀 코팅이 바람직하다. 바람직하게, 본 조성물은 용매에 용해된다. 본 조성물의 이러한 용액에 사용하기에 적절한 용매는 원하는 온도에서 휘발되는 유기, 유기금속성 혹은 무기 분자의 어느 적절한 순수 혹은 혼합물을 포함한다. 적절한 용매는 예를들어, 시클로펜타논, 시클로헥사논, 시클로헵타논 및 시클로옥타논과 같은 시클릭 케톤; 알킬이 약 1-4 탄소원자를 갖는 N-알킬피롤리돈과 같은 시클릭 아미드; 및 N-시클로헥실피롤리돈 및 이들의 혼합물과 같은 비양자성 용매를 포함한다. 결합 촉진제의 용해를 돕고 동시에 그 결과물인 용액의 점도를 코팅제 용액으로 효과적으로 조절할 수 있는한 광범위한 범위의 다른 유기 용매가 본 발명에 사용될 수 있다. 교반 및/또는 가열과 같은 여러가지 수단이 용해를 돕는데 사용될 수 있다. 다른 적절한 용매는 메티에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 디부틸 에테르, 시클릭 디메틸폴리실록산, 부티로락톤, γ-부티로락톤, 2-헵타논, 에틸 3-에톡시프로피오네이트, 폴리에틸렌 글리콜 [디]메틸 에테르, 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트(PGMEA), 및 아니솔, 메시틸렌, 자일렌, 벤젠 및 톨루엔과 같은 탄화수소 용매를 포함한다. 전형적으로, 층 두께는 0.1- 약 15미크론이다. 마이크로전자용 유전 층간으로서 층 두께는 일반적으로 2미크론미만이다.

본 발명은 전기 장치에 사용될 수 있으며 보다 상세하게는 단일 집적 회로('IC') 칩과 서로 연결된 층간 유전체로 사용될 수 있다. 집적 회로 칩은 전형적으로 그 표면에 다수의 본 발명의 층 및 다층의 금속 도체를 갖는다. 이는 또한 분리된 금속 도체사이에 본 발명 조성물의 영역(regions)을 포함하거나 또는 동일한 층내의 도체 영역 혹은 집적 회로의 수준을 포함할 수 있다.

ICs에 인스탄트 중합체 적용시, 본 발명 조성물의 용액은 예를들어, 스핀 코팅과 같은 통상의 습식 코팅을 이용하여 반도체 웨이퍼에 적용되며; 분무 코팅, 플로우 코팅 또는 딥 코팅과 같은 다른 잘 알려진 코팅 기술이 특정 경우에 사용될 수 있다. 예로서, 본 발명 조성물의 시클로헥사논 용액은 그 내부에 제조된 전기적으로 도전성인 성분을 갖는 기판상에 스핀-코팅된 다음 코팅된 기판은 열 가공된다. 인스탄트 조성물의 전형적인 배합물은 본 발명의 조성물을 주위 조건하에서 비-금속성 라이닝을 갖는 통상의 장치내에 잔류 금속 오염을 방지하기 위하여 클린-핸들링 프로토콜에 대한 엄한 조건으로 시클로헥사논 용매내에 용해시켜 제조된다. 바람직하게, 그 결과물인 용액은 총 용액 중량을 기준으로 바람직하게 열경화 성분 약 70-98중량%, 결합 촉진제 약 2-30중량%, 포로겐 약 5-25중량%, 및 용매 약 75-95중량%를 포함한다.

본 발명의 사용예는 다음과 같다. 평평하거나 지형학적 표면 혹은 기판상에 층을 형성하기위한 인스탄트 조성물의 적용은 어느 통상의 장치를 사용하여 수행될 수 있으며, 스핀 코터가 바람직하며, 그 이유는 본 발명에 사용되는 본 조성물은 이러한 코터에 적절한 조절된 점도를 갖기때문이다. 스핀 코팅도중 간단한 공기 건조와 같은 어느 적절한 수단에 의해, 주위 환경에 노출시키거나 혹은 핫 플레이트상에 최고 350℃까지 열을 가하여 용매의 증발이 이루어질 수 있다. 기판은 열경화 성분, 결합 촉진제, 및 포로겐으로 이루어진 본 발명의 바람직한 조성물이 적어도 한 층을 그 상부에 가질 수 있다.

본 발명에 사용되기에 예측되는 기판은 어느 바람직한 실질적으로 고체 물질을 포함할 수 있다. 특히 바람직한 기판층은 필름, 글래스, 세라믹, 플라스틱, 금속 혹은 코팅된 금속이나 복합 물질을 포함한다. 바람직한 구체화로, 상기 기판은 실리콘 혹은 갈륨 아세나이드 다이 또는 웨이퍼 표면, 구리, 은, 니켈 혹은 금 도금된 리드프레임에서 발견되는 것과 같은 패키징 표면, 기판 또는 패키기 연결 흔적에서 발견되는 것과 같은 구리 표면, 비아-월 혹은 보강재 경계면('구리'는 노출된 구리 및 그 산화물을 포함한다), 폴리이미드-기초 플렉스 패키지, 납 혹은 기타 금속 합금 솔더 볼 표면, 유리 및 중합체에서 발견되는 것과 중합체-기초 패키징 혹은 판 경계면을 포함한다. 유용한 기판은 실리콘, 실리콘 니트리드, 실리콘 산화물, 실리콘 옥시카바이드, 실리콘 이산화물, 실리콘 카바이드, 실리콘 옥시니트리드, 티타늄 니트리드, 탄탈륨 니트리드, 텅스텐 니트리드, 알루미늄, 구리, 탄탈륨, 유기실록산, 유기 실리콘 글래스 및 플루오르화 실리콘 글래스를 포함한다. 다른 구체화로, 상기 기판은 실리콘, 구리, 글래스 및 중합체와 같은 패키징 및 기판에 일반적인 물질을 포함한다. 본 발명은 또한 마이크로칩, 멀티칩 모듈, 라미네이티드 기판 또는 인쇄 와이어링 보드에 유전체 기판 물질로 사용될 수 있다. 본 발명 조성물로 제조된 기판은 여러가지 전기 전도체 회로를 위한 표면 패턴에 마우팅된다. 상기 기판은 비-전도성 직물 섬유 혹은 유리 천과 같은 여러가지 강화물을 포함할 수 있다. 이러한 기판은 단면 뿐만 아니라 양면일 수 있다.

본 발명의 조성물로 제조된 층은 저 유전상수, 고 내열성, 고 기계특성, 및 전기 기판 표면에 대한 우수한 부착성을 갖는다. 결합 촉진제는 분자적으로 분산되기때문에, 이러한 층은 그 하부에 있는 기판 및 SiO_2 및 Si_3N_4 캐핑 층과 같은 오버레이드 캐핑 또는 마스킹 층을 포함하는 모든 결합된 표면에 대하여 우수한 부착성을 나타낸다. 이들 층의 사용은 필름을 기판 및/또는 오버레이드 표면에 부착시키기위하여 적어도 하나의 프라이머 코팅을 적용하는 형태의 추가 공정 단계의 필요성을 제거한다.

본 발명 조성물을 전기 지형학적 기판에 적용한 후, 코팅을 중합시키기위해 코팅된 표면은 약 50℃ 내지 최고 약 450℃범위의 상승된 온도에서 베이킹 및 열 경화 공정이 이루어진다. 경화 온도는 적어도 약 300℃이며, 그 이유는 보다 낮은 온도는 그 반응을 완수하기에 불충분하기때문이다. 일반적으로, 경화는 약 375-425℃의 온도에서 수행된다. 경화는 전기로, 핫 플레이트 등과 같은 통상적인 경화 챔버에서 수행될 수 있으며 일반적으로 경화 챔저내에서 비활성(비-산화성) 분위기하에 수행된다. 전기로 혹은 핫 플레이트 경화에 부가적으로, 본 조성물은 또한 PCT/US96/08678 및 미국 특허 6,042,994; 6,080,526; 6,177,143; 및 6,235,353에 의해 가르켜진 바와 같은 자외선, 전자파 조사, 또는 전자 빔 조사에 의해 경화될 수 있다. 만일, 어느 비 산화성 혹은 환원 분위기(예, 아르곤, 헬륨, 수소 및 질소 공정 가스)가 본 발명에서 저 k 유전체 층을 달성하기위하여 결합 촉진제-개질된 열경화 성분의 경화를 수행하는데 효과적인 경우 이들이 본 발명의 실시에 이용될 수 있다.

한정하려는 것은 아니지만, 본 발명의 저 유전상수 조성물을 제조하는데 사용되는 공정은 균질한 용액의 열경화 성분, 결합 촉진제, 및 포로겐을 형성케 한다. 바람직한 실란 결합 촉진제는 유리하게도 저 유전상수 조성물에 다 기능을 제공한다. 예를들어, 본 발명 조성물의 공정은 바람직한 폴리카보실란 결합 촉진제가 포로겐 및 불포화 구조의 열경화 성분 모두와 상호작용할 수 있도록 한다. 바람직한 폴리카보실란의 실란부는 포로겐 및 열경화 성분과 상호작용하는 것으로 여겨진다. 폴리카보실란은 계면활성제 혹은 에멀션화제로 작용하여 저 유전체 조성물내에 포로겐을 열경화 성분과 함께 균일하게 분산시키는 것으로 추측된다. 균질한 필름(혹은 층)을 매우 작은 치수의 균일하게 분산된 공극으로 제공하는 조성물을 생성하는 것이 중요하다. 폴리카보실란의 실란부는 또한 기판 표면과 반응하여 주로 열경화 단량체 전구체에 대해 화학적으로 결합된 부착성 경계면을 생성한다. 그 조성에 유용한 실릴렌/실릴 라디칼은 화학적

결합에 의해 어느 접촉 경계 표면을 고착 및 고정시키위한 부착 공급원으로 작용한다는 것이 제시된 바 있다. 여러가지 성분사이의 상호작용 및 실란부의 반응이 층 형성전 배합 및 처리도중 일어날 수 있다. 상기한 바와 같이, 포로겐 및 열 경화 성분과 함께 조성물에 걸친 실란 작용기의 분산은 그 결과물인 층내에 균일한 다공성을 제공한다. 실란 작용기의 분산은 또한 반응성 라디칼 뿐만아니라, 그 하부에 있는 기판표면과 캡 또는 마스킹 층과 같은 덧층 표면 구조에 뛰어난 접착성을 형성케 한다. 본 발명자들에 의해 발견된 물질에 대하여 중요한 것은 바람직한 화학식 XXXVII 폴리카보실란 결합 촉진제는 폴리카보실란의 백본 구조에 히드리도 치환된 실리콘을 갖는다는 발견이다. 이러한 특징을 갖는 폴리카보실란은 (1) 포로겐과 균일하게 혼합되어 균질 조성물을 형성하는 것, (2) 열 경화 성분과 반응적인 것; (3) 열 경화 성분내에 포로겐을 균일하게 혼합 및 분산시켜 균일한 조성물을 제공하며 이는 최종 다공성 층내에 작은 공극의 균일한 분포를 형성케 하는 것, 그리고 (4) 향상된 부착 성능을 갖는 폴리카보실란-개질된 열 경화 성분 및 다공성 층을 생성하는 것을 가능케 한다.

상술한 바와 같이, 본 발명의 결합 촉진제-개질된 열경화 성분(a) 코팅제는 층간으로 작용하거나 다른 유전체(SiO_2) 코팅, SiO_2 개질된 세라믹 산화물층, 실리콘 함유 코팅, 실리콘 탄소 함유 코팅, 실리콘 질소 함유 코팅, 실리콘-질소-탄소 함유 코팅, 다이아몬드 유사 탄소 코팅, 티타늄 니트리드 코팅, 탄탈륨 니트리드 코팅, 텅스텐 니트리드 코팅, 알루미늄 코팅, 구리 코팅, 탄탈륨 코팅, 유기실록산, 유기 실리콘 글래스 코팅, 및 플루오르화 실리콘 글래스 코팅과 같은 다른 코팅에 의해 덮혀질 수 있다. 이러한 다층 코팅은 미국 특허 제 4,973,526에 기술되어 있다. 또한, 인스탄트 공정에서 제조되는 폴리카보실란-개질된 열경화 성분(A)은 제조된 전자 혹은 반도체 기판상의 인접 도체 경로사이의 심어진 유전체 층으로 쉽게 형성될 수 있다.

본 발명의 층은 유리하게 2.7미만, 바람직하게 2.5미만, 보다 바람직하게 2.2미만, 그리고 가장 바람직하게 2.0미만의 유전상수를 갖는다.

본 발명의 필름은 집적 회로 제조용 이중 다마스크(구리와 같은) 공정 및 경금속(알루미늄 혹은 알루미늄/텅스텐) 공정에 사용될 수 있다. 본 조성물은 에치 스톱, 하드마스크, 에어 브릿지, 또는 완성된 웨이퍼를 봉하기위한 수동 코팅제로 사용될 수 있다. 본 조성물은 Micheal E. Thomasm, 'Spin-On Stacked Films for Low K_{eff} Dielectrics', *Solid State Technology* (July 2001)에 기술된 바와 같은 원하는 모든 스핀-온 스택 힐에 사용될 수 있다. 본 발명의 층은 미국 특허 6,143,855 및 계류중인 US Serial No. 10/078919(2002, 2, 19)에 의해 기술된 바와 같은 유기실록산; Honeywell International Inc.'s 로 부터 상업적으로 이용가능한 HOSP? 제품; 미국 특허 6,372,666에 기술된 바와 같은 나노다공성 실리카; Honeywell International Inc.'s 로 부터 상업적으로 이용가능한 NANOGLASS? E 제품; WO 01/29052에 기술된 유기실세스퀴옥산; 및 WO 01/29141에 기술된 플루오로실세스퀴옥산을 포함하는 다른 층과 스택에 사용될 수 있다.

실시예

분석 시험 방법 :

양자 NMR : 분석되어지는 재료의 시료 2-5mg가 NMR 튜브내에 넣어졌다. 약 0.7ml 중수소화 클로로포름이 첨가되었다. 그 혼합물을 손으로 흔들어 그 재료를 용해하였다. 그 다음 이 시료를 Varian 400MHz NMR을 이용하여 분석하였다.

겔 투과 크로마토그래피(GPC) : Waters 996 다이오드 배열 및 Waters 410 차등 리프렉터 검출기로 Waters 2690 분리 모듈을 이용하여 분리를 수행하였다. 그 분리는 1ml/분의 클로로포름 흐름율을 갖는 두개의 PLgel 3μm Mixed-E 300 × 7.5 mm 컬럼상에서 수행되었다. 약 1mg/ml 농도의 용액 25μℓ의 주입량이 2회 운행되었다. 우수한 재현성이 관찰되었다. 상기 컬럼은 20,000-500 분자량의 상대적으로 단순분산 폴리스티렌 스탠다드로 보정되었다. 보다 낮은 분자량 스탠다드로 9개의 다른 성분이 9개의 스티렌을 갖는 올리고머를 통해 부틸 말단을 갖는 스티렌 단량체에 상응하는 것으로 분해된다. 상기 스탠다드의 피크 분자량의 로그는 용출시간의 제3 순서 폴리노미얼로 맞추어졌다. 인스트루멘탈 브로드닝(instrumental broadening)은 FWHM(Full-Width Half-Maximum)의 비율이 톨루엔의 중간 용출 시간으로 증강되었다.

하기 제조물 1 및 2의 흡광도는 약 284nm에서 최대이었다. 크로마토그램은 약 300nm이하 파장의 흡광도에서 유사한 형상을 가졌다. 그 결과는 254nm 흡광도에 대해서도 상응하는 것으로 나타났다. 피크는 이와 동시에 용출되는 폴리스티렌의 분자량에 의해 확인되었다. 이러한 값은 제조물 1 및 2 올리고머의 분자량 측정으로 간주되어서는 안된다. 시간 증가시 보다 높은 올리고머들, 삼량체, 이량체, 올리고머 및 불완전 올리고머의 연속적인 용출이 정량화될 수 있다.

각 성분은 모노분산된 종류에서 관찰되는 것보다 브로드하였다. 이 너비는 피크의 1/2 최대치에서의 분당 완전너비로부터 분석하였다. 기계적인 브로드닝을 대략적으로 계산하기 위하여, 다음과 같이 계산하며,

$$너비_{보정된} = [\ 너비_{관찰된}^{2} - 너비_{기계}^{2}\ ]^{1/2}$$

이 때, $너비_{기계}$ 는 피크의 용리시간 대 톨루엔의 용리시간의 비율에 의해 보정된 톨루엔의 관찰된 너비이다. 피크너비는 보정 곡선을 통해 분자량 너비로 전환되며 피크 분자 너비로 비율되었다. 스티렌 올리고머의 분자량은 그 크기의 제곱에 비례하기 때문에, 상대적인 분자량 너비는 2로 나누어진 상대적인 올리고머 크기 너비로 전환될 수 있다. 이 방법으로 두 종류의 분자 배열에서의 차이를 계산하였다.

^{13} C NMR : T_1 의 초기 측정값은 최대 4s를 나타내었으며, 따라서 주기시간은 정량적인 결과에 따라서 설정되었다. 모든 시료는 $CDCl_3$ 에서 용해되고 4000 스캔이 수집되었다. C, CH, CH_2 , 및 CH_3 그룹은 DEPT를 통해 할당되었다. DEPT는 41ppm에서 CH_2 를 분명히 확인하였으며 이는 아다만탄상의 미싱 암(missing arm)에 대한 3가지 네이버에 할당된다. 부착된 암에 인접한 아다만탄 CH_2 ?????는 46-48ppm을 나타내었다. 마찬가지로, 35ppm에서 4차 탄소 및 31.5ppm에서 CH_3 는 t-부틸기로 할당될 수 있다. 방향족 영역에서, 120-123.5의 피크 클러스터는 분명히 비-양자화된 방향족이었다. 화학적 전환에 기초하여, 본 발명자들은 이들을 브로모 방향족 탄소로 할당하였다. 145-155ppm 범위내 4차 방향족은 지방족 기, 즉, 이 경우에는 아다만탄에 부착된 방향족 고리 탄소로 예측되었다. 일부 분광의 ca. 14, 23, 29 및 31.5ppm에서 추가 피크가 존재하였다. 이들은 헵탄으로 할당될 수 있었으며, 이는 상기 시료를 세척하는데 사용되었다. 헵탄의 상대적인 양은 실질적으로 시료간에 다르다. 헵탄은 최종 수행을 위한 중요물질이 아니기때문에 본 발명자들은 헵탄을 정량하지않았다.

NMR 조건:

· Varian Unity Inova 400에서 취득되는 고 분해 ^{13} C NMR 분광.

· 13C 주파수: 100.572 MHz.

· WALTZ 모듈을 이용한 게이트 ^{1} H 탈결합

· 분광 폭: 25kHz

· ^{13} C - 13 μs에서 π/2 펄스.

· 주기 시간: 20초.

· # 데이타 포인트: 100032, 2초 습득 시간.

· FT에 대해서 131072 포인트로 채워진 기점.

· 1 Hz 지수 평활화.

액체 크로마토그래피-질량 분광학(LS-MS) : 이 분석은 크로마토그래픽 주입구로서 Hewlett-Packard Series 1050 HPLC 시스템을 이용하여 대기압 이온화(API) 인터페이스 유니트를 갖는 Finnigan/MAT TSQ7000 삼중 단계 4중극 질량 분광측정 시스템에서 수행되었다. 질량 분광 이온 전류 및 가변 단일 파장 UV 데이타 모두 시간-강도 크로마토그램으로 취득되었다.

크로마토그래피는 Phenomenex Luna 5-미크론 페니-헥실 컬럼(250×4.6mm)상에서 수행되었다. 시료 자동-주입물은 일반적으로 5-20마이크로리터의 농축된 용액이었으며, 테트라히드로퓨란내에 용해된 것과 테트라히드로퓨란이 함유되지않은 것 모두 사용되었다. 분석용으로 바람직한 제조물의 농축 시료 용액은 10마이크로리터 주입물에 대해 테트라히드로퓨란내에 밀리리터당 약 5밀리그램 고형 생성물로 용해되었다. 컬럼을 통과하는 이동 상 흐름은 분당 1.0밀리리터의 아세토니트릴/물이 초기에는 1분에 70/30이었으며 그 다음 점차 10분에 100% 아세토니트릴이 흐르도록 프로그램되어 이를 40분까지 유지시켰다.

대기압 화학 이온화(APCI) 질량 분광은 포지티브 및 네가티브 이온화 모두에서 별도의 실험으로 기록되었다. APCI는 아세토니트릴 매트릭스를 갖는 부가 생성물을 포함하는 수소화된 유사분자 이온을 제공하는, 이러한 최종 산물에 대한 분자 구조에 대해 보다 더 많은 정보를 제공한다. APCI 코로나 방전은 5마이크로앰프, 포지티브 이온화에 대해서 약 5kV, 그리고 네가티브 이온화에 대해서 약 4kV이었다. 가열된 모세관 라인은 200℃로 유지되었으며 기화기 셀은 400℃로 유지되었다. 4중극 질량 분석후 이온 검출 시스템은 15kV 전환 다이노드 및 1500V 전자 증폭시 전압으로 설정되었다. 일반적으로 질량 스펙트럼은 네가티브 이온화인 경우에 약 m/z 50 ~ 2000 a.m.u, 그리고 포지티브 이온화인 경우에 약 m/z 150 a.m.u로 1.0초/스캔에서 기록하였다. 독립적인 포지티브 이온 실험에서, 상기 질량범위는 저질량 조정(tune)/측정(calibration)모드로 최대 2000 a.m.u 및 고질량 조정/측정 모드로 최대 4000 a.m.u로 스캔하였

다.

시차주사열량법(DSC): DSC 측정은 조절기 및 부수의 소프트웨어와 연결된 TA Instrument 2920 시차주사열량계를 사용하여 수행하였다. 250~725℃의 온도범위를 갖는 표준 DSC 셀(비활성 분위기: 질소 50ml/min)을 사용하여 분석하였다. 액화질소를 냉각 가스 공급원으로 사용하였다. 소량의 샘플(10~12mg)을 ±0.0001g의 정확도를 갖는 Mettler Toledo Analytical 밸런스를 사용하여 오토 DSC 알루미늄 샘 플 판(Part # 990999-901)에서 조심스럽게 칭량하였다. 가스가 발산되도록 중심에 구멍을 뚫은 뚜껑을 갖는 팬을 커버링하여 샘플을 감쌌다. 샘플을 100℃/min의 속도로 0~450℃로 질소하에서 가열한 다음(사이클 1), 100℃/min의 속도로 0℃로 냉각하였다. 제 2사이클은 100℃/min의 속도로 0~450℃로 바로 수행되었다(사이클 1의 반복). 가교 온도는 제 1사이클로 측정되었다.

FTIR 분석 : FTIR 분광은 전환 모드에서 Nicolet Magna 550 FTIR 분광측정기를 사용하여 이루어졌다. 기판 백그라운드 분광은 코팅되지않은 기판상에서 이루어졌다. 필름 분광은 백그라운드로서 상기 기판을 사용하여 취해졌다. 그 다음 필름 분광은 피크 위치 및 강도 변화에 대하여 분석되었다.

유전상수: 유전상수는 경화된 층상에 얇은 알루미늄 필름을 코팅한 다음 1MHz에서 전기용량-접압 측정을 행하고 층 두께를 기준으로 k값을 계산하여 측정하였다.

유리전이온도 (Tg): 얇은 필름의 유리전이온도는 온도의 함수로서 얇은 필름 응력을 측정하여 결정되었다. 얇은 필름 응력 측정은 KLA 3220 Flexus로 수행하였다. 상기 필름 측정전에, 상기 코팅되지 않은 웨이퍼는 500℃에서 60분동안 가열냉각되어 웨이퍼 자체에서의 응력 완화로 인한 어떠한 오차를 제거하였다. 그 후, 상기 웨이퍼를 시험되는 물질과 함께 침지시키고 모든 필요한 처리단계를 거쳐 처리 하였다. 그 후, 상기 웨이퍼를 응력 거즈에 위치시키고 온도의 함수로서 웨이퍼 바우(bow)를 측정하였다. 기계는 응력 vs. 온도 그래프를 계산하며, 상기 웨이퍼 두께와 필름 두께는 알려져 있다. 결과는 그래프 형태로 표시되었다. Tg 값을 측정하기 위하여, 수평 탄젠트라인을 도시하였다(응축 vs. 온도 그래프에서 0의 기울기값). Tg값은 그래프 및 수평 탄젠트 라인이 교차되는 경우의 값이다.

최대 온도가 사용되는 제 1온도 사이클 또는 후속적인 사이클후에 Tg를 측정하는 경우, 측정 방법 그 자체가 Tg에 영향을 미칠 수 있음이 보고되어야 한다.

등온 중량 측정 분석(ITGA) 중량 손실 : 총 중량 손실은 TA Instruments 열 분석 조절기 및 이와 연결된 소프트웨어가 함께 사용되는 TA Instruments 2950 Thermogravimetric Analyzer(TGA)상에서 검출되었다. 온도 범위 25-1000℃ 및 가열 속도 0.1-100℃/분을 갖는 Platinel II Thermocouple 및 Standard Furnace가 사용되었다. 소량의 시료(7-12mg)을 TGA 발란스에서 칭량하고(분해도: 0.1?g; 정밀도: = 내지 ±0.1%), 백금 판에서 가열하였다. 시료는 100ml/분의 퍼지 속도를 갖는 질소하에서 가열되었다(가열로에는 60ml/분으로 공급되고 발란스에는 40ml/분으로 공급됨). 시료는 20℃에서 20분동안 질소하에서 평형된 다음 온도를 10℃/분의 속도로 200℃로 상승시키고 10분간 200℃로 유지시켰다. 그 다음 온도를 10℃/분의 속도로 425℃로 상승시키고 4시간동안 425℃로 유지시켰다. 4시간동안 425℃에서의 중량 손실이 계산되었다.

수축: 필름 수축은 공정 전 및 후의 필름 두께를 측정하여 결정되었다. 수축은 원래 필름 두께의 백분율로 표시되었다. 상기 필름 두께가 감소되는 경우, 수축이 명확하였다. 실질적인 두께 측정은 J.A.Woollam M-88 분광학 타원계(ellipsometer)를 사용하여 임의로 수행하였다. Cauchy 모델을 사용하여 싸이 및 델타의 베스트 피트(best fit)를 계산하였다(예를 들어, H.G Thompkins 및 William A. McGahan, John Wiley and Sons Inc., 1999 'Spectroscopic Ellipsometry and Reflectometry'에서 상세히 개시된다).

굴절율: 굴절율 측정은 J.A. Woollam M-88 분광 타원계를 이용하여 두께 측정을 함께 수행하였다. Cauchy 모델을 사용하여 싸이 및 델타의 베스트 피트를 계산하였다. 달리 명시하지 않는 한, 굴절율은 633nm의 파장에서 기록되었다(타원계는 예를 들어, H.G Thompkins 및 William A. McGahan, John Wiley and Sons Inc., 1999 'Spectroscopic Ellipsometry and Reflectometry'에 상세히 개시된다).

모듈러스 및 경도 : 모듈러스 및 경도는 인스트루먼티드 인덴테이션(instrumented indentation) 시험을 이용하여 측정되었다. 그 측정은 MTS Nanoindenter XP(MTS Systems Corp., Oak Ridge, TN)를 이용하여 수행되었다. 특히, 연속 스티프니스 측정법이 사용되었으며, 이는 로딩되지않은 곡선에서 얻어진 불연속 값의 측정보다는 모듈러스 및 경도의 정확하고 연속적인 검출을 가능케 하 였다. 상기 시스템은 72 + - 3.5 GPa의 공칭 모듈러스를 갖는 융합 실리카를 사용하여 보정되었다. 융합 실리카에 대한 모듈러스는 평균 값 500-1000nm 인덴테이션 깊이로부터 획득되었다. 얇은 필름에 대한 모듈러스 및 경도 값은 모듈러스 대 깊이의 최대치로부터 획득되었으며, 이는 전형적으로 필름 두께의 5-15%이다.

테이프 시험: 테이프 시험은 ASTM D3359-95에 주어진 지침에 따라 수행되었다. 그리드가 다음과 같이 유전체 층 내로 스크라이빙되었다. 테이프 시험은 하기 방식으로 그리드 마킹을 지나는 것으로 수행되었다: (1) 접착 테이프, 바

람직하게 Scotch 브랜드 #3m600-1.2X1296의 조각을 본 발명 층에 놓고 우수한 접착이 이루어지도록 단단히 압착시키고; 그리고 (2) 상기 테이프를 층 표면에 180° 의 각에서 신속히 벗겨내었다. 이 시료는 그 층이 웨이퍼상에 그대로 유지되는 경우 양호한 것으로 간주되고 또는 테이프와 함께 필름의 일부 혹은 전부가 따라 올라오는 경우 불량한 것으로 간주되었다.

스터드 풀 시험 : 에폭시-코팅된 스터드를 본 발명의 층을 함유하는 웨이퍼 표면에 부착시켰다. 기판 구부러짐 및 스터드 모서리에서의 과도한 압력 집중을 방지하기위해 세라믹 베이킹 플레이트가 상기 웨이퍼의 뒷면에 적용되었다. 그 다음 상기 스터드는 스탠다드 풀 프로토콜 단계를 이용하는 시험 장치에 의해 웨이퍼 표면에 일반적인 방향으로 당겨졌다. 그 다음 실패 지점에서의 적용 압력 및 그 경계면 위치를 기록하였다.

용매와의 혼화성 : 용매와의 혼화성은 용매 처리 전 및 후의 필름 두께, 굴절율, FTIR 스펙트럼 및 유전 상수를 측정하여 결정하였다. 혼화성 용매에 대해서는 현저한 변화가 관찰되지않는다.

평균 공극 크기 직경 : 다공성 시료의 N2 등온선은 77° K의 액체 N_2 조의 시료 튜브에 침지된 시료를 가지고 UHP(초고순도 산업 가스) N_2 를 사용하여 Micromeretics ASAP 2000 자동 등온 N_2 수착 기구상에서 측정되었다.

시료 제조를 위해 상기 물질은 우선 스탠다드 공정 조건으로 실리콘 웨이퍼상에 증착되었다. 각 시료에 대하여, 3개의 웨이퍼가 약 6000옹스트롬의 필름 두께로 제조되었다. 그 다음 상기 필름은 면도날로 스크래핑하여 웨이퍼로부터 제거되어 분말 시료가 생성되었다. 이들 분말 시료는 이것들을 칭량하기전에 오븐에서 180℃로 미리-건도되고, 조심스럽게 그 분말을 10mm 내부 직경 시료 튜브내로 부은 다음 180℃, 0.01 Torr에서 3시간이상 탈기시켰다.

그 다음 분석이 보다 더 긴 시간을 요구하지 않을때까지 흡착 및 탈착 N_2 수착을 5초 평형 간격으로 자동적으로 측정하였다. 등온선을 측정하는데 필요한 시간은 시료의 질량, 시료의 공극 체적, 측정된 데이타 지점의 수, 평형 간격, 및 P/Po 내성(P는 시료 튜브내 시료의 실제 압력이며, Po는 그 기구의 외부 주위 압력이다.)에 비례하였다. 상기 기구는 N_2 등온선을 측정하고 N_2 대 P/Po를 플롯팅한다.

어패런트 BET(S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller; J. Am. Chem. Soc., 60, 309-319(1938)에 개시된 고형 표면상에서의 다층 가스 흡착에 대한 Brunauer, Emmett, Teller 방법) 표면적이 R^2 피트 > 0.9999인 BET 방정식의 선형 섹션을 이용한 BET 이론을 이용하여 N_2 흡착 등온선의 보다 낮은 P/Po 영역으로부터 계산되었다.

공극 체적은 상대적인 압력 P/Po 값, 일반적으로 농축이 완료되는 그 등온선의 평평한 영역내인 P/Po ~ 0.95에서 흡착된 N_2 의 체적으로부터 계산되었으며, 흡착된 N_2 의 밀도는 액체 N_2 와 같으며 모든 공극은 이러한 P/Po에서 농축된 N_2 로 채워지는 것으로 가정하였다.

공극 크기 분포는 Kelvin 방정식을 이용하여 N_2 등온선으로부터 공극 크기 분포를 계산하는 BJH(E. P. Barret, L. G. Joyner, P.P. Halenda; J. Am. Chem. Soc., 73, 373-380(1951) 이론을 이용하여 N_2 등온선의 흡착 암으로부터 계산되었 다. 이는 증기압의 억제 곡률과 관련된 Kelvin 방정식, 및 흡착된 N_2 단층의 두께 대 P/Po를 나타내는 Halsey 방정식을 사용하여 농축된 N_2 대 P/Po의 체적을 특정 범위 공극 크기의 공극 체적으로 전환한다.

평균 원통형 공극 직경 D는 시료와 동일한 어패런트 BET 표면적 Sa(㎡/g) 및 공극 체적 Vp(cc/g)을 갖는 실린더의 직경으로, 즉, D(nm) = 4000Vp/Sa이었다.

열 탈착 질량 분광학 : 물질이 열 처리되는 동안 탈착 종을 분석함으로써 물질의 열 안정성을 측정하기위해 열 탈착 질량 분광학(TDMS)이 사용된다.

TDMS 측정은 웨이퍼 가열기 및 상기 웨이퍼의 전면에 근접한 위치에 놓인 질량 분광계가 장착된 고 진공 시스템에서 수행되었다. 상기 웨이퍼는 그 후면으로부터 웨이퍼를 가열하는 가열 램프를 이용하여 가열되었다. 상기 웨이퍼 온도는 웨이퍼의 전면부와 접촉된 열전쌍에 의해 측정되었다. 가열 램프 및 열전쌍은 여러가지 온도 램프 및 담금 주기에 대해 프로그램가능한 온도 조절기에 연결되었다. 상기 질량 분광계는 Hiden Analytical HAL IV RC RGA 301이었다. 질량 분광계 및 온도 조절기는 컴퓨터에 연결되고, 이 컴퓨터는 시간에 대한 질량 분광 및 온도 신호를 읽고 기록하였다.

TDMS 분석을 수행하기위해, 상기 물질은 우선 스탠다드 공정 방법을 사용하여 8인치 웨이퍼상에 얇은 필름으로 증착되었다. 그 다음 상기 웨이퍼는 TDMS 진공 시스템에 배치되었으며 그 시스템은 1e-7 토르 이하의 압력으로 감압하였다. 그 다음 온도 조절기를 사용하여 온도 램프를 가동하기 시작하였다. 온도 및 질량 분광 신호는 컴퓨터로 기록되었다. 분당 약 10℃의 램프 속도를 이용한 전형적인 측정시, 하나의 완전 질량 스캔 및 하나의 온도 측정치가 매 20초마다 기록되었다. 주어진 시간에서 질량 분광 및 주어진 시간에서 온도는 그 측정이 완료된 후 분석될 수 있다.

실시예 :

비교예 A:

본 발명자들은 본 발명자들의 국제 특허 공개 WO 01/78110의 실시예 5와 유사한 조성물의 유전 상수를 측정하였으며 그 유전상수는 2.7이었다.

비교예 B:

WO 00/31183은 폴리부타디엔이 포로겐으로 유용함을 가르치고있슴에도 불구하고, 본 발명자들은 계류중인 본 발명자들의 US Serial 60/350187(2002, 1, 15)과 유사한 조성물에 이를 첨가함으로써 폴리부타디엔을 포로겐으로 사용하는 시도를 하였으며, 폴리부타디엔의 분자량에 관계없이 그 조성물의 굴절률은 하기 표 6에 나타낸 바와 같이 변하지않았으며, 따라서 보다 낮은 유전상수 물질은 얻어질 수 없다는 것을 알았다.

표 6

포로겐	포로겐 %	결합 촉진제 %	용매	굴절률
폴리부타디엔 (Mw 1800)	35	6.7	자일렌	1.629
폴리(인덴-co-쿠마론)(Mw 1000)	35	6.7	시클로헥사논	1.623
폴리(인덴-co-쿠마론)(Mw 735)	35	6.7	시클로헥사논	1.602
폴리(인덴-co-쿠마론)(Mw 735)	35	6.7	자일렌	1.607
폴리(인덴-co-쿠마론)(Mw 1090)	35	6.7	시클로헥사논	1.600
폴리(인덴-co-쿠마론)(Mw 1090)	35	6.7	자일렌	1.595

제조:

제조 1 - 열경화 성분의 제조

(본 명세서에서 'P1'으로 칭함)

단계(a):

1,3,5,7-테트라키스(3'/4'-브로모페닐)아다만탄(도 3A에 나타냄);

1,3/4-비스[1',3',5'-트리스(3'/4'-브로모페닐)아다맨트-7'-일]벤젠(도 1C에 나타냄); 및

적어도 1,3-비스{3'/4'-[1',3',5'-트리스{3''/4''-브로모페닐)아다맨트-7'-일]페닐}-5,7-비스(3''/4''-브로모페닐)아다만탄(도 1C에 나타냄)의 혼합물 제조 (총괄적으로 'P1 단계 (a) 생성물')

제 1반응용기에 아다만탄(200그램), 브로모벤젠(1550밀리리터) 및 알루미늄 트리클로라이드(50그램)을 장입하였다. 상기 반응 혼합물을 자동온도 조절되는 수조에 의해 40℃로 가열하였다. tert-부틸 브로마이드(1206그램)을 4~6시간동안 천천히 반응 혼합물에 첨가하였다. 40℃에서 반응 혼합물을 밤새 교반하였다.

제 2반응 용기에 수성 염산(5% w/w) 1000밀리리터를 장입하였다. 제 1반응 용기의 장입물을 제 2반응 용기로 점차 방출하면서 반응혼합물을 외부 아이스 배스로 25~35℃로 유지하였다. 유기상(진한 갈색의 하부상)을 분리하고 물(1000밀리리터)로 세척하였다. 약 1700밀리리터의 유기상이 남았다.

제 3반응 용기에 20.4리터의 페트롤늄 에테르(대부분 끓는점이 80~110℃인 이소옥탄)를 장입하였다. 제 2반응 용기의 장입물을 1시간동안 제 3반응 용기에 천천히 가하였다. 결과 혼합물을 최소 1시간동안 교반하였다. 상기 침전물을 여과하고 필터 케이크를 상기된 페트롤늄 에테르 300밀리리터로 2회 세척하였다. 상기 세척된 필터 케이크를 40mbar의 45℃에서 밤새 건조하였다. 상기 P1 단계(a) 생성물 수득율은 407 그램 건조 중량이었다. 이 반응은 다음 도 1A~1C에 나타내었다. 도 1A는 결과 단량체를 나타낸다. 도 1B는 결과된 일반적인 이량체 및 보다 높은 차수의 생성물

을 나타내며, 도 1C는 도 1B 구조에 의해 커버되는 결과 특정한 이량체 및 삼량체를 나타낸다.

LC-MS, NMR ^{13}C 및 GPC를 포함하는 분석기술을 사용하여 생성물을 확인하였다. LC-MS는 상기 생성물이 단량체 및 올리고머 스타(star) 화합물과 아다만탄 코어의 복합체 혼합물임을 보여준다. 확인된 구조를 다음 표에 나타낸다(Ad = 아다만탄; Ph = C_6H_5; Br = 브롬; t-Bu = $-C(CH_3)_3$):

IE1 단계 (a) 생성물의 HPLC-MS 분석

HPLC-유지시간, 분	M+ 피크	제시된구조
12.8	598	$AdPh_3Br_3$
14	674	$AdPh_4Br_3$
14	676	$AdPh_3Br_4$
15.3	752	$AdPh_4Br_4$
15.8	830	$AdPh_4Br_5$
16	830	$AdPh_4Br_5$
16	810	$AdPh_3Br_5(t\text{-}Bu)$
16	828	$AdPh_5Br_4$
16.3	908	$AdPh_4Br_6$
16.5	908	$AdPh_4Br_6$
17.1	808	$AdPh_4Br_4(t\text{-}Bu)$
17.3	886	$AdPh_4Br_5(t\text{-}Bu)$
18.4	864	$AdPh_4Br_4(t\text{-}Bu)_2$
브로드 ~19+	1040	$Ad_2Ph_5Br_5$
	1114	$Ad_2Ph_7Br_4$
	1116	$Ad_2Ph_6Br_5$
	1118	$Ad_2Ph_5Br_6$
	1192	$Ad_2Ph_7Br_5$
	1194	$Ad_2Ph_6Br_6$
	1270	$Ad_2Ph_7Br_6$
	1272	$Ad_2Ph_6Br_7$
	1348	$Ad_2Ph_7Br_7$
	1426	$Ad_2Ph_7Br_8$
브로드 ~21+	1096	$Ad_2Ph_5Br_5(t\text{-}Bu)$
	1172	$Ad_2Ph_6Br_5(t\text{-}Bu)$
	1174	$Ad_2Ph_5Br_6(t\text{-}Bu)$
	1250	$Ad_2Ph_6Br_6(t\text{-}Bu)$
	1326	$Ad_2Ph_7Br_6(t\text{-}Bu)$
	1328	$Ad_2Ph_6Br_7(t\text{-}Bu)$
	1404	$Ad_2Ph_7Br_7(t\text{-}Bu)$
	1482	$Ad_2Ph_7Br_8(t\text{-}Bu)$

NMR ^{13}C 분석으로 다음 피크를 어사인하였다:

^{13}C NMR 피크 위치, ppm	구조
153.6, 151.8, 151.1, 148.3, 147.6	아다만탄에 결합된 4차 방향족 탄소
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	방향족 C-H
123.1, 123.0, 122.9, 122.6, 121.4, 121.1, 120.3	방향족 C-Br
47.7	3-치환된 아다만탄의 3개의 C-H_2
46.8	4-치환된 아다만탄의 C-H_2
41.0	치환되지 않은 아다만탄 위치에 인접한 아다만탄의 C-H_2
39.3, 39.0, 38.9, 38.4, 38.1	아다만탄의 4차(지방족) 탄소
35.2	t-부틸기의 4차(지방족) 탄소
31.4	t-부틸기의 C-H_3
30	삼-치환된 아다만탄의 C-H

GPC 분석 결과:

- 1,3,5,7-테트라키스(3'/4'-브로모페닐)아다만탄(도 3A에 나타냄)은 약 360의 피크 분자량을 가졌다.

- 1,3/4-비스[1',3',5'-트리스(3'/4'-브로모페닐)아다맨-7'-틸]벤젠(도 3C에 나타냄)은 약 620의 피크 분자량을 가졌다.

- 1,3-비스-{3'/4'-{1',3',5'-트리스(3''/4''-브로모페닐)아다맨-7'-틸]페닐}-5,7-비스(3''/4''-브로모페닐)아다만탄(도 3C에 나타냄)은 약 900의 피크 분자량(숄더(shoulder))을 가졌다.

단계 (b):

1,3,5,7-테트라키스[3',4'-(페닐에티닐)페닐]아다만탄(도 1D에 나타냄);

1,3/4-비스{1',3',5'-트리스[3'/4'-(페닐에티닐)페닐]아다맨트-7'-일}벤젠(도 1F에 나타냄); 및

최소 1,3-비스{3'/4'-[1',3',5'-트리스[3''/4''-(페닐에티닐)페닐]아다맨트-7'-일]페닐}-5,7-비스[3''/4''-(페닐에티닐)페닐]아다만탄(도 1F에 나타냄)의 혼합물 제조 (총괄적으로 'P1 단계 (b) 생성물')

질소하의 제 1반응기에 톨루엔(1500밀리리터), 트리에틸아민(4000밀리리터) 및 상기 제조된 P1 단계(a) 생성물(1000 그램 건조)을 장입하였다. 상기 혼합물을 80℃로 가열하고 비스-(트리페닐-포스핀)팔라듐(Ⅱ)디클로라이드(즉, $[Ph_3P]_2PdCl_2$)(7.5g) 및 트리-페닐포스핀(즉, $[Ph_3P]$) (15그램)을 가하였다. 10분 후에, 카파(I)이오다이드(7.5그램)을 가하였다.

3시간에 걸쳐서, 페닐아세틸렌(750그램)의 용액을 제 1 반응기에 가하였다. 80℃에서 반응 혼합물을 12시간동안 교반하여 반응을 완료하였다. 톨루엔(4750밀리리터)를 가하였다. 그 후, 용매를 감압 및 최대 섬프(sump)온도하에서 증류제거하고 반응 혼합물을 약 50℃로 냉각하였다. 상기 트리에틸암모늄 브로마이드(약 1600밀리리터)를 여과제거하였다. 필터 케이크를 톨루엔 500밀리리터로 3회 세척하였다. 유기상을 HCl(10w/w%) 1750밀리리터로 세척한 다음 물(2000밀리리터)로 세척하 였다.

상기 세척된 유기상에, 물(1000밀리리터), 에틸렌 디아민 테트라아세트산(EDTA)(100그램) 및 디메틸글리옥심(20그램)을 가하였다. 약 150밀리리터의 NH_4OH(25w/w%)를 가하여 pH를 9로 하였다. 상기 반응 혼합물을 1시간동안 교반하였다. 유기상을 분리하고 물(1000밀리리터)로 세척하였다. 딘-스탁 트랩을 이용하여, 물 발생이 없어질 때까지 아조트로프 건조하였다. 여과제 돌로미트(100그램)(상표명 Tonsil)을 가하였다. 상기 혼합물을 30분동안 100℃로 가열하였다. 돌로미트는 미세한 공극을 갖는 클로스 필터로 여과제거하였으며 잔류물을 톨루엔(200밀리리터)으로 세척하였다. 실리카(100그램)을 가하였다. 반응 혼합물을 30분동안 교반하였다. 상기 실리카를 미세한 공극을 갖는 클로스 필터로 여과하고 잔류물을 톨루엔(200밀리리터)으로 세척하였다. 2500 밀리리터의 수성 NH3(20w/w%), 및 N-아세틸시스테인 12.5g을 가하였다. 상을 분리하였다. 유기상을 HCl(10% w/w) 1000밀리리터로 세척한 다음 물 1000밀리리터로 2회 세척하였다. 상기 톨루엔을 약 120mbar의 감압하에서 증류제거하였다. 팟의 온도는 약 70℃를 초과하지 않았다. 진갈색 점성 오일(1500~1700밀리리터)이 잔류하였다. 상기팟내의 고온 매스(mass)에, 이소-부틸 아세테이트(2500밀리리터)를 가하여 진갈색 용액(4250밀리리터)을 형성하였다.

제 2반응기에 페트롤늄 에테르(주로 80~110℃의 비등 범위를 갖는 이소옥탄) 17000밀리리터를 장입하였다. 제 1반응기의 장입물을 1시간동안 제 2반응기에 가하고 밤새 교반하였다. 침전물을 여과하고 상기된 페트롤늄 에테르 500밀리리터로 4회 세척하였다. 생성물을 45℃에서 4시간동안 그리고 80℃에서 5시간동안 감압하에서 건조하였다. 상기 P1 단계(B) 생성물 수득율은 850~900그램이었다. 이 반응을 다음 도 1D~1F에 나타낸다. 도 1D는 결과 단량체를 나타낸다. 도 1E는 결과된 일반적인 이량체 및 보다 높은 차수의 생성물을 나타내며 도 1F는 도 1F구조에 의해 커버되는 결과 특정한 이량체 및 삼량체를 나타낸다.

LC-MS, NMR ^{1}H, NMR ^{13}C, GPC 및 FTIR을 포함하는 분석 기술로 생성물을 확인하였다.

LC-MS 분석은 생성물이 단량체 및 올리고머 스타 화합물과 아다만탄 코어의 복합체 혼합물임을 나타낸다. 확인된 구조를 다음 표에 나타낸다(Ad = 아다만탄 케이지; T는 톨아닐 - $PhC{\equiv}CC_6H_4$-; t-Bu = $-C(CH_3)_3$):

#	M+피크	제시된 구조
1[a]	664	AdT_3H
2[a]	840	AdT_4
3[a]	720	$Ad(H)T_3(t\text{-}Bu)$
4[a,b]	896	$AdT_4(t\text{-}Bu)$
5[a,b]	1326	Ad_2T_6
6[a,b]	1402	$Ad_2T_6(C_6H_4)$

[a] MW±100 a.u를 갖는 아날로그(+ 또는 - PhC≡C- 기)는 모든 일반적인 구조에서 관찰되었다.

[b] 미싱 톨아닐 암(missing tolanyl arm)을 갖는 아날로그(-176 a.u)가 이러한 구조에서 관찰되었다.

^{1}H NMR로 방향족 양성자(6.9-8ppm, 2.8±0.2H) 및 아다만탄 케이지 양성자(1.7-2.7ppm, 1±0.2H)를 확인하였다.

^{13}C NMR 분석으로 다음 피크를 어사인하였다:

13C NMR 피크 위치, ppm	구조
151.3, 151, 150, 149.9, 149.8, 149.3, 149.2	아다만탄 고리에 부착된 4차 방향족탄소
132-131, 128.5, 125.3, 125.2	C-H 방향족 탄소
129.6-129.1	방향족 고리 탄소
123.7-122.9, 121.8, 121.1, 120.9	아세틸렌에 부착된 4차 방향족 탄소
93.6	4차 아세틸렌 탄소(이-치환된 고리)
90.7, 90.3, 90.1, 89.7, 89.5, 89.4, 89.1, 88.8, 88.7	4차 아세틸렌 탄소
47.5, 46.7	사-치환된 아다만탄의 $C\text{-}H_2$
47.1	사-치환된 아다만탄의 $C\text{-}H_3$
41	삼-치환된 아다만탄의 $C\text{-}H_2$
39.6	삼-치환된 아다만탄의 $C\text{-}H_3$
39.5, 39.2-39.0, 38.6, 38.2, 35	사-치환된 아다만탄의 4차 탄소
32	방향족 고리상의 t-부틸기의 $C\text{-}H_3$
30	삼-치환된 아다만탄의 C-H

GPC 분석 결과:

- 1,3,5,7-테트라키스[3'/4'-(페닐에티닐)페닐]아다만탄(도 3D에 나타냄)은 약 744의 피크 분자량을 가졌다;

- 1,3/4-비스{1',3',5'-트리스[3'/4'-(페닐에티닐)페닐]아다맨트-7'-일}벤젠(도 3F에 나타냄)은 약 1300의 피크 분자량을 가졌다;

- 1,3-비스-{3'/4'-[1',3',5'-트리스[3''/4''-(페닐에티닐)페닐]아다맨트-7'-일]페닐}-5,7-비스(3''/4''-(페닐에티닐)페닐]아다만탄(도 3F에 나타냄)은 약 1680(숄더)의 피크 분자량을 가졌다.

GPC로부터, 단량체 및 소분자 대 올리고머 화합물의 비율은 50±5%였다.

FTIR은 다음과 같다:

피크 cm^{-1} (피크 강도)	구조
3050(약함)	방향족 C-H
2930(약함)	아다만탄의 지방족 C-H
2200(매우 약함)	아세틸렌

1600(매우 강함)	방향족 C=C
1500(강함)	
1450(중간)	
1350(중간)	

제조 2 - 열경화 성분의 제조

(본 명세서에서 'P2'라 함)

단계(a): 1,3,5,7-테트라키스(3'/4'-브로모페닐)아다만탄(도 1A에 나타냄);

1,3/4-비스[1',3',5'-트리스(3'/4'-브로모페닐)아다맨트-7'-일]벤젠(도 1C에 나타냄); 및

적어도 1,3-비스{3'/4'-[1',3',5'-트리스(3''/4''-브로모페닐)아다맨트-7'-일]페닐}-5,7-비스(3''/4''-브로모페닐)아다만탄(도 1C에 나타냄)의 혼합물 제조(총괄적으로 'P2 단계 (a) 생성물')

제 1반응 용기에 1,4-디브로모벤젠(587.4그램) 및 알루미늄 트리클로라이드(27.7그램)을 장입하였다. 이 반응 혼합물을 자동온도 조절되는 수조로 90℃로 가열하고 이 온도에서 교반 없이 1시간동안 그리고 추가로 교반하면서 1시간동안 유지하였다. 상기 반응 혼합물을 50℃로 냉각하였다. 아다만탄(113.1그램)을 냉각된 반응 혼합물에 가하였다. 4시간에 걸쳐서, t-부틸-브로모벤젠(796.3그램)을 반응 혼합물에 가하였다. 상기 반응 혼합물을 추가로 12시간동안 교반하였다.

제 2반응 용기에 HCl(566밀리리터, 10% 수성w/w)을 장입하였다. 50℃에서 제 1반응 용기의 장입물을 제 2반응용기로 방출시키고 외부 아이스배스로 25~35℃에서 혼합물을 유지하였다. 반응 매스는 밝은 갈색의 서스펜션이었다. 유기상은 진갈색의 하부상이었으며 반응 혼합물로부터 분리되었다. 상기 분리된 유기상을 물(380밀리리터)로 세척하였다. 세척후에, 약 800밀리리터의 유기상이 잔류하였다.

제 3반응 용기에 헵탄(5600밀리리터)을 장입하였다. 1시간동안 천천히, 상기 제 2반응 용기의 장입물을 제 3반응 용기에 가하였다. 서스펜션을 최소 4시간동안 교반하고 침전물을 여과제거하였다. 필터 케이크를 헵탄 300밀리리터로 2회 세척하였다. 상기 IE2 단계 (a) 생성물 수득율은 526.9그램(습윤) 및 470.1그램(건조)였다.

LC-MS, NMR ^{13}C 및 GPC를 포함하는 분석 기술을 사용하여 생성물을 확인하였다. LC-MS는 상기 생성물이 단량체 및 올리고머 스타 화합물과 아다만탄 코어의 복합체 혼합물임을 나타내었다. 확인된 구조를 다음 표에 나타낸다(Ad = 아다만탄; Ph = C_6H_5; Br = 브롬; t-Bu = $-C(CH_3)_3$):

IE2 단계 (b) 생성물의 HPLC-MS 분석

HPLC-유지시간, 분	M+ 피크	제시된구조
12.8	598	$AdPh_3Br_3$
14	674	$AdPh_4Br_3$
14	676	$AdPh_3Br_4$
15.3	752	$AdPh_4Br_4$
15.8	830	$AdPh_4Br_5$
16	830	$AdPh_4Br_5$
16	810	$AdPh_3Br_5(t\text{-}Bu)$
16	828	$AdPh_5Br_4$
16.3	908	$AdPh_4Br_6$
16.5	908	$AdPh_4Br_6$
17.1	808	$AdPh_4Br_4(t\text{-}Bu)$
17.3	886	$AdPh_4Br_5(t\text{-}Bu)$
18.4	864	$AdPh_4Br_4(t\text{-}Bu)_2$
브로드 ~19+	1040	$Ad_2Ph_5Br_5$
	1114	$Ad_2Ph_7Br_4$
	1116	$Ad_2Ph_6Br_5$
	1118	$Ad_2Ph_5Br_6$
	1192	$Ad_2Ph_7Br_5$
	1194	$Ad_2Ph_6Br_6$
	1270	$Ad_2Ph_7Br_6$
	1272	$Ad_2Ph_6Br_7$
	1348	$Ad_2Ph_7Br_7$
	1426	$Ad_2Ph_7Br_8$
브로드 ~21+	1096	$Ad_2Ph_5Br_5(t\text{-}Bu)$
	1172	$Ad_2Ph_6Br_5(t\text{-}Bu)$
	1174	$Ad_2Ph_5Br_6(t\text{-}Bu)$
	1250	$Ad_2Ph_6Br_6(t\text{-}Bu)$
	1326	$Ad_2Ph_7Br_6(t\text{-}Bu)$
	1328	$Ad_2Ph_6Br_7(t\text{-}Bu)$
	1404	$Ad_2Ph_7Br_7(t\text{-}Bu)$
	1482	$Ad_2Ph_7Br_8(t\text{-}Bu)$

NMR ^{13}C 분석으로 다음 피크를 어사인하였다:

13C NMR 피크 위치, ppm	구조
153.6, 151.8, 151.1, 148.3, 147.6	아다만탄에 결합된 4차 방향족 탄소
136.0, 134.5, 134.2, 133.1, 131.6, 131.1, 130.2, 130.0, 129.6, 129.3, 128.5, 129.6, 123.8	방향족 C-H
123.1, 123.0, 122.9, 122.6, 121.4, 121.1, 120.3	방향족 C-Br
47.7	삼-치환된 아다만탄의 3개의 C-H_2
46.8	사-치환된 아다만탄의 C-H_2
41.0	치환되지 않은 아다만탄 위치에 인접한 아다만탄의 C-H_2
39.3, 39.0, 38.9, 38.4, 38.1	아다만탄의 4차(지방족) 탄소
35.2	t-부틸기의 4차(지방족) 탄소
31.4	t-부틸기의 C-H_3
30	삼-치환된 아다만탄의 C-H

GPC 분석 결과:

- 1,3,5,7-테트라키스(3'/4'-브로모페닐)아다만탄(도 3A에 나타냄)은 약 360의 피크 분자량을 가졌다;

- 1,3/4-비스[1',3',5'-트리스(3'/4'-브로모페닐)아다맨트-7'-일]벤젠(도 3C에 나타냄)은 약 570의 피크 분자량을 가졌다;

- 1,3-비스-{3'/4'-[1',3',5'-트리스(3''/4''-브로모페닐)아다맨트-7'-일]페닐}-5,7-비스(3''/4''-브로모페닐)아다만탄(도 3C에 나타냄)은 약 860(숄더)의 피크 분자량을 가졌다.

단계 (b):

1,3,5,7-테트라키스[3'/4'-(페닐에티닐)페닐]아다만탄 (도 1D에 나타냄);

1,3/4-비스{1',3',5'-트리스[3'/4'-(페닐에티닐)페닐]아다맨트-7'-일}벤젠(도 1F에 나타냄); 및

최소 1,3-비스{3'/4'-[1',3',5'-트리스[3''/4''-(페닐에티닐)페닐]아다맨트-7'-일]페닐)}-5,7-비스[3''/4''-(페닐에티닐)페닐]아다만탄(도 1F에 나타냄)의 혼합물 제조(총괄적으로 'P2 단계(b) 생성물')

질소하의 제 1반응팟에 톨루엔(698밀리리터), 트리에틸아민(1860밀리리터), 및 상기 제조된 P2 단계(a) 생성물(465그램, 건조)을 장입하였다. 상기 혼합물을 80℃로 가열하였다. 팔라듐-트리페닐포스핀 복합체(즉, $[Ph(PPh_3)_2Cl_2$)(4.2그램)을 반응 혼합물에 가하였다. 10분 후에, 트리페닐포스핀(즉, PPh_3)(8.4그램)을 반응 혼합물에 가하였다. 또 다시 10분 후에, 카파(I) 아이오디드(4.2그램)를 반응 혼합물에 가하였다.

3시간에 걸쳐서, 페닐아세틸렌(348.8그램) 용액을 반응 혼합물에 가하였다. 80℃에서 반응 혼합물을 12시간동안 교반하여 반응을 완료하였다. 톨루엔(2209밀리리터)를 반응 혼합물에 가한 다음 감압 및 최대 섬프온도하에서 증류제거하였다. 상기 반응 혼합물을 약 50℃로 냉각하고 트리에틸암모늄 브로마이드를 여과하였다. 필터 케이크를 톨루엔 250밀리리터로 2회 세척하였다. 유기상을 HCl(10 w/w%)(500밀리리터) 및 물(500밀리리터)로 세척하였다.

유기상에, 물(500밀리리터), EDTA(18.6그램) 및 디메틸글리옥심(3.7그램)을 가하였다. NH_4OH(25w/w%)(약 93밀리리터)를 가하여 pH = 9를 유지하였다. 반응 혼합물을 1시간동안 교반하였다. 유기상을 불용성 물질 및 팔라듐-복합체 함유 에멀젼으로부터 분리하였다. 분리된 유기상을 물(500밀리리터)로 세척하였다. 딘-스탁 트랩을 이용하여, 물 발생이 중단될 때까지 세척된 유기상을 아조트로프 건조하였다. 여과제 돌로미트(상품명 Tonsil)(50그램)을 가하고 반응 혼합물을 30분동안 100℃로 가열하였다. 상기 돌로미트를 미세한 공극을 갖는 클로스 필터로 여과하고 유기물질을 톨루엔(200밀리리터)으로 세척하였다. 실리카(50그램)을 가하고 반응 혼합물을 30분동안 교반하였다. 상기 실리카를 미세공극을 갖는 클로스 필터로 여과하고 유기물질을 톨루엔(200밀리리터)로 세척하였다. 수성 NH_3 (20% w/w)(250밀리리터) 및 N-아세틸시스테인(12.5그램)을 가하였다. 상을 분리하였다. 상기 유기상을 HCl(10% w/w)(500밀리리터)로 세척하였다. 상기 유기물질을 물 500밀리리터로 2회 세척하였다. 상기 톨루엔을 약 120mbar의 감압하에서 증류제거하였다. 상기 팟온도는 70℃를 초과하지 않았다. 진갈색 점성오일(약 500~700밀리리터)가 잔류하였다. 팟내의 고온 매스에, 이소-부틸 아세테이트(1162 밀리리터)를 가하였다. 진갈색 용액(약 1780밀리리터)이 형성되었다.

제 2반응 팟에 헵탄(7120밀리리터)을 장입하였다. 1시간에 걸쳐서, 제 1반응 팟의 장입물을 제 2반응 팟에 가하였다. 상기 침전물은 최소 3시간동안 교반하고 여과제거하였다. 생성물을 헵탄 250밀리리터로 4회 세척하였다. 상기 생성물을 80 ℃의 40mbar의 감압하에서 건조하였다. IE2 단계 (b) 생성물 수득율은 700그램(습윤) 및 419그램(건조)였다.

LC-MS, NMR ^1H, NMR ^{13}C, GPC, 및 FTIR을 포함하는 분석 기술을 사용하여 생성물을 확인하였다.

LC-MS 분석은 생성물이 단량체 및 올리고머 스타 화합물과 아다만탄 코어의 복합체 혼합물임을 나타내었다. 확인된 구조를 다음 표에 나타낸다(Ad=아다만탄 케이지; T 는 톨아닐 - $PhC{\equiv}CC_6H_4$ - ; t-Bu = $-C(CH_3)_3$:

#	M+ 피크	제시된 구조
1[a]	664	AdT_3H
2[a]	840	AdT_4
3[a]	720	$Ad(H)T_3(t\text{-}Bu)$
4[a,b]	896	$AdT_4(t\text{-}Bu)$
5[a,b]	1326	Ad_2T_6
6[a,b]	1402	$Ad_2T_6(C_6H_4)$

[a] MW±100 a.u를 갖는 아날로그(+ 또는 - $PhC{\equiv}C$- 기)는 모든 일반적인 구조에서 관찰되었다.

[b] 미싱 톨아닐 암을 갖는 아날로그(-176 a.u)가 이러한 구조에서 관찰되었다.

^1H NMR로 방향족 양성자(6.9-8ppm, 2.8±0.2H) 및 아다만탄 케이지 양성자(1.7-2.7ppm, 1±0.2H)를 확인하였다.

^{13} C NMR 분석으로 다음 피크를 어사인하였다:

13C NMR 피크 위치, ppm	구조
151.3, 151, 150, 149.9, 149.8, 149.3, 149.2	아다만탄 고리에 부착된 4차 방향족탄소
132-131, 128.5, 125.3, 125.2	C-H 방향족 탄소
129.6-129.1	방향족 고리 탄소
123.7-122.9, 121.8, 121.1, 120.9	아세틸렌에 부착된 4차 방향족 탄소
93.6	4차 아세틸렌 탄소(이-치환된 고리)
90.7, 90.3, 90.1, 89.7, 89.5, 89.4, 89.1, 88.8, 88.7	4차 아세틸렌 탄소
47.5, 46.7	사-치환된 아다만탄의 C-H $_2$
47.1	사-치환된 아다만탄의 C-H $_3$
41	삼-치환된 아다만탄의 C-H $_2$
39.6	삼-치환된 아다만탄의 C-H $_3$
39.5, 39.2-39.0, 38.6, 38.2, 35	사-치환된 아다만탄의 4차 탄소
32	방향족 고리상의 t-부틸기의 C-H $_3$
30	삼-치환된 아다만탄의 C-H

GPC 분석 결과:

- 1,3,5,7-테트라키스[3'/4'-(페닐에티닐)페닐]아다만탄(도 3D에 나타냄)은 약 763의 피크 분자량을 가졌다;

- 1,3/4-비스{1',3',5'-트리스[3'/4'-(페닐에티닐)페닐]아다맨트-7'-일}벤젠(도 3F에 나타냄)은 약 1330의 피크 분자량을 가졌다;

- 1,3-비스-{3'/4'-[1',3',5'-트리스[3''/4''-(페닐에티닐)페닐]아다맨트-7'-일]페닐}-5,7-비스(3''/4''-(페닐에티닐)페닐]아다만탄(도 3F에 나타냄)은 약 1520(숄더)의 피크 분자량을 가졌다.

GPC로부터, 단량체 및 소분자 대 올리고머 화합물의 비율은 50±5%였다.

FTIR은 다음을 나타낸다.

피크 cm $^{-1}$ (피크 강도)	구조
3050(약함)	방향족 C-H
2930(약함)	아다만탄의 지방족 C-H
2200(매우 약함)	아세틸렌
1600(매우 강함)	방향족 C=C
1500(강함)	
1450(중간)	
1350(중간)	

제조 3

1,3,5,7-테트라키스[3',4'-(페닐에티닐)페닐]아다만탄(도 1D에 나타냄) 대 1,3/4-비스{1',3',5'-트리스[3'/4'-페닐에티닐)페닐]아다맨-7'-틸}벤젠(도 1F에 나타냄)및 최소 1,3-비스{3'/4'-[1',3',5'-트리스[3''/4''-(페닐에티닐)페닐]아다맨-7'-틸]페닐}-5,7-비스[3''/4''-(페닐에티닐)페닐]아다만탄(도 1F에 나타냄)의 비율에 대한 용매의 효과

PI 단계(a) 생성물 850 밀리리터를 4개의 동일한 부분으로 나누고 페트롤늄 에테르, 리그로인, 헵탄 및 메탄올에서의 침전에 적용하였다. 각 부분을 용매 2520ml에 침전시키고 진공여과(Buchner 깔때기 직경 185mm)시키고, 필터를 용매 150ml로 2회 세척한 다음 약 20℃에서 2시간동안, 40℃에서 밤새, 그리고 70~80℃로 진공오븐에서 일정한 중량으로 건조하였다.

탄화수소에서의 침전은 컴플리케이션(complication)없이 건조된 매우 분산된 엷은 베이지 분말이었다. 메탄올에서의 침전은 비중이 큰 갈색의 과립 고형분(입자 크기 약 1mm)이었으며, 이는 20℃에서 건조되는 경우 타르를 형성하였다. 이 생성물은 추가로 건조되었다.

반응 혼합물을 반응 도중에 그리고 침전 전에 GPC로 분석하였다. 모든 여과물 및 최종 고형분을 GPC로 분석하고 결과를 표 5에 나타낸다. 표 5에서, PPT는 침전을 나타내며, 단량체는 1,3,5,7-테트라키스(3'/4'-브로모페닐)아다만탄(도 1A에 나타냄)이며; 이량체는 1,3/4-비스[1',3',5'-트리스(3'/4'-브로모페닐)아다맨트-7'일]벤젠(도 3C에 나타냄)이며; 그리고 삼량체는 1,3-비스{3'/4'-[1',3',5'-트리스(3''/4''-브로모페닐)아다맨트-7'-일]페닐}-5,7-비스(3''/4''-브로모페닐)아다만탄(도 1C에 나타냄)이다.

표 7

PPT 전에 피크 비율 [단량체 대 이량체+삼량체)]	PPT용 용매	PPT 후에 피크 비율 [단량체 대 이량체+삼량체)]
75.0:25.0	페트롤늄 에테르	52.5:47.4
75.0:25.0	리그로인	64.0:36.0
75.0:25.0	헵탄	66.2:33.8
75.0:25.0	메탄올	75.0:25.0

이러한 결과를 요약하면, 반응 혼합물에서 단량체 대 (이량체 + 삼량체)의 피크 비율은 약 3:1이었다. 탄화수소 침전 여과물에서의 생성물 손실은 거의 단량체였으며(>90%), 세척 여과물에서의 손실은 불필요한 것이었다. 메탄올 침전 여과물에서는 어떠한 생성물도 없다. 침전 후에 단량체 대 (이량체 + 삼량체)의 비율이 증가하며(1:1 → 3:1), 여과물에서의 단량체 손실은 시퀀스: 페트롤늄 에테르, 리그로인, 헵탄 및 메탄올에서 감소된다(56→0%).

제조 4 - 열경화 성분의 제조

제조 1 생성물 혼합물에서 1,3/4-비스{1',3',5'-트리스[3'/4'-(페닐에티닐)페닐]아다맨트-7'-일}벤젠(도 1F에 나타냄)은 제조용 액체 크로마토그래피(PLC)를 사용하여 분리된다. PLC는 상기 개시된 HPLC 방법과 유사하나 보다 많은 양의 혼합물(몇 그램 ~ 몇백그램)을 분리하기 위하여 보다 큰 컬럼을 사용한다.

제조 5 - 열경화 성분의 제조

제조 1 생성물 혼합물에서 1,3-비스{3'/4'-[1',3',5'-트리스[3''/4''-(페닐에티닐)페닐]아다맨-7'-틸]페닐}-5,7-비스[3''/4''-(페닐에티닐)페닐]아다만탄(도 1F에 나타냄)은 제조용 액체 크로마토그래피(PLC)를 사용하여 분리된다.

제조 6 - 열경화 성분의 제조

화학식 XIIA, XIIB, XIIC 또는 XIID의 디아맨탄 단량체 및 화학식 XIII, XV, XXII, 및 XXV의 디아맨탄 단량체의 올리고머 또는 중합체를 다음 방법으로 제조한다. 도 2에 나타내는 바와 같이, 디아맨탄은 브롬 및 루이스 산을 사용하여 브롬화된 디아맨탄 생성물로 전환된다. 그 후, 상기 브롬화된 디아맨탄 생성물을 루이스 산 촉매의 존재하에서 브로모벤젠과 반응시켜 브로모페닐레이트된 디아맨탄을 제조한다. 그 후, 상기 브로모페닐레이트된 디아맨탄을 Sonogashira 커플링 반응으로 촉매 시스템의 존재하에서 말단 알킨과 반응시킨다. 각 단계에서의 생성물은 2001년 10월 17일에 출원된 특허 출원 PCT/US01/22204에 개시된 바와 같이 워크업한다.

제조 7 - 열경화 성분(a)의 제조

화학식 XIIA, XIIB, XIIC 또는 XIID의 디아맨탄 단량체 및 화학식 XIII, XVI, XXII, 및 XXV의 디아맨탄 단량체의 올리

고머 또는 중합체를 다음 방법으로 제조한다. 도 1A~1F에 나타낸 바와 같이, 디아맨탄은 제조 1 및 2에 개시된 바와 같이 유사한 합성 방법을 사용하여 디아맨탄의 브로모페닐레이트된 조성물로 전환된다. 도 1A ~ 1C에서, 디아맨탄은 제조 1 및 2에 개시된 바와 같이 루이스산 촉매 및/또는 실시예 2에 개시된 제 2촉매 성분의 존재하에서 치환된 할로겐 페닐 화합물과 반응된다. 단량체, 이량체, 삼량체 및 보다 높은 차수의 올리고머의 혼합물이 반응 혼합물의 워크업 후에 얻어진다. 도 1D~1F에서, 상기 브로모페닐레이트된 디아맨탄 혼합물을 촉매의 존재하에서 말단 알킨과 반응시켜 본 발명의 알킨-치환된 디아맨탄 조성물을 제조한다.

발명예 1 - 아세나프틸렌과 비닐 피발레이트의 공중합체를 포함하는 포로겐의 제조:

아세나프틸렌과 비닐 피발레이트의 공중합체를 포함하는 포로겐이 다음과 같이 제조되었다. 자성 교반기가 장착된 250-밀리리터 플라스크에 전문 등급 아세나프틸렌(75% 순도 - 순수 아세나프틸렌 0.986몰에 상응함) 20그램, 비닐 피발레이트 3.1579그램(0.0246몰), 디-테르트-부틸 아조디카복실레이트 0.5673그램(2.464밀리몰) 및 자일렌 95밀리리터를 첨가하였다. 그 혼합물을 균질 용액이 얻어질때까지 10분간 실온에서 교반하였다. 그 다음 그 반응 용액을 감암하에서 5분간 탈기하고 질소로 퍼지하였다. 이 공정은 3회 반복되었다. 그 다음 그 반응 혼합물을 질소하에서 6시간동안 140℃로 가열하였다. 상기 용액을 실온으로 냉각시키고 237밀리리터의 에탄올 액적(dropwise)에 첨가하였다. 그 혼합물을 추가 20분동안 실온에서 교반을 유지하였다. 형성된 침전물은 여과에 의해 수집되고 진공하에 건조되었다. 그 결과물인 공중합체 특성을 상기 표 5에 공중합체 18로 나열하였다. 아세나프틸렌과 비닐 피발레이트의 공중합체를 포함하는 다른 포로겐은 사용된 공단량체 퍼센트, 사용된 개시제 타입 및 퍼센트, 그리고 반응 시간 및 온도를 상기 표 5에 나타낸 바와 같이 달리한 것을 제외하고 같은 방식으로 제조되었다.

발명예 2 - 아세나프틸렌과 테르트-부틸 아크릴레이트의 공중합체를 포함하는 포로겐의 제조:

아세나프틸렌과 테르트-부틸아크릴레이트의 공중합체를 포함하는 포로겐이 다음과 같이 제조되었다. 자성 교반기가 장착된 250-밀리리터 플라스크에 전문 등급 아세나프틸렌(75% 순도 - 순수 아세나프틸렌 0.986몰에 상응함) 20그램, 테르트-부틸 아크릴레이트 2.5263그램(0.01971몰), 2,2'-아조비스이소부틸로니트릴 0.3884그램(2.365밀리몰) 및 자일렌 92밀리리터를 첨가하였다. 그 혼합물을 균질 용액이 얻어질때까지 10분간 실온에서 교반하였다. 그 다음 그 반응 용액을 감암하에서 5분간 탈기하고 질소로 퍼지하였다. 이 공정은 3회 반복되었다. 그 다음 그 반응 혼합물을 질소하에서 24시간동안 70℃로 가열하였다. 상기 용액을 실온으로 냉각시키고 230밀리리터의 에탄올 액적에 첨가하였다. 그 혼합물을 추가 20분동안 실온에서 교반을 유지하였다. 형성된 침전물은 여과에 의해 수집되고 진공하에 건조되었다. 그 결과물인 공중합체 특성을 상기 표 5에 공중합체 2로 나열하였다. 아세나프틸렌과 테르트-부틸아크릴레이트의 공중합체를 포함하는 다른 포로겐은 사용된 공단량체 퍼센트, 사용된 개시제 타입 및 퍼센트, 그리고 반응 시간 및 온도를 상기 표 5에 나타낸 바와 같이 달리한 것을 제외하고 같은 방식으로 제조되었다.

발명예 3 - 아세나프틸렌과 비닐 아세테이트의 공중합체를 포함하는 포로겐의 제조:

아세나프틸렌과 비닐 아세테이트의 공중합체를 포함하는 포로겐이 다음과 같이 제조되었다. 자성 교반기가 장착된 250-밀리리터 플라스크에 전문 등급 아세나프틸렌(75% 순도 - 순수 아세나프틸렌 0.986몰에 상응함) 20그램, 비닐 아세테이트 1.6969그램(0.01971몰), 2,2'-아조비스이소부티로니트릴 0.3884그램(2.365밀리몰) 및 자일렌 88밀리리터를 첨가하였다. 그 혼합물을 균질 용액이 얻어질때까지 10분간 실온에서 교반하였다. 그 다음 그 반응 용액을 감암하에서 5분간 탈기하고 질소로 퍼지하였다. 이 공정은 3회 반복되었다. 그 다음 그 반응 혼합물을 질소하에서 24시간동안 70℃로 가열하였다. 상기 용액을 실온으로 냉각시키고 220밀리리터의 에탄올 액적(dropwise)에 첨가하였다. 그 혼합물을 추가 20분동안 실온에서 교반을 유지하였다. 형성된 침전물은 여과에 의해 수집되고 진공하에 건조되었다. 그 결과물인 공중합체 특성을 상기 표 5에 공중합체 18로 나열하였다. 아세나프틸렌과 비닐 아세테이트의 공중합체를 포함하는 다른 포로겐은 사용된 공단량체 퍼센트를 다르게 한 것을 제외하고 같은 방식으로 제조되었으며, 그 결과물인 공중합체 특성을 상기 표 5에 공중합체 19로 나열하였다.

발명예 4 - 폴리아세타프틸렌 호모중합체를 포함하는 포로겐의 제조:

아세나프틸렌의 중합체가 다음과 같이 제조되었다. 자성 교반기가 장착된 250-밀리리터 플라스크에 전문 등급 아세나프틸렌(75% 순도 - 순수 아세나프틸렌 0.148몰에 상응함) 30그램, 디-테르트-부틸 아조디카르복실레이트 0.3404그램(1.478밀리몰) 및 자일렌 121밀리리터를 첨가하였다. 그 혼합물을 균질 용액이 얻어질때까지 10분간 실온에서 교반하였다. 그 다음 그 반응 용액을 감암하에서 5분간 탈기하고 질소로 퍼지하였다. 이 공정은 3회 반복되었다. 그 다음 그 반응 혼합물을 질소하에서 6시간동안 140℃로 가열하였다. 상기 용액을 실온으로 냉각시키고 303밀리리터의 에탄올 액적에 첨가하였다. 그 혼합물을 추가 20분동안 실온에서 교반을 유지하였다. 형성된 침전물은 여과에 의해 수집되고 진공하에 건조되었다. 그 결과물인 호모중합체 특성을 상기 표 5에 호모중합체 1로 나열하였으며, 여기서 DBADC는 디-테르트-부틸 아조디카르복실레이트를 나타내며 PDI는 다분산도(Mw/Mn)를 나타낸다. 포리아세나프틸렌 호모중합체를 포함하는 다른 포로겐은 사용된 개시제 타입 및 퍼센트, 그리고 반응 시간 및 온도를 상기 표 8에 나타낸 바와 같이 달리한 것을 제외하고 같은 방식으로 제조되었으며 여기서 하기 AIBN은 2,2'-아조비스이소부티

로니트릴을 나타낸다.

표 8

호모중합체	개시제 타입	개시제 %	용매	온도(℃)	시간(hr)	Mn	Mw	PDI
1	DBADC	1%	자일렌	140	6	3260	14469	4.44
2	DBADC	2%	자일렌	140	6	2712	11299	4.17
3	DBADC	3%	자일렌	140	6	3764	14221	3.78
4	DBADC	4%	자일렌	140	6	3283	8411	2.56
5	DBADC	6%	자일렌	140	6	2541	7559	2.97
6	DBADC	8%	자일렌	140	6	2260	6826	3.02
7	DBADC	12%	자일렌	140	6	2049	5805	2.83
8	DBADC	16%	자일렌	140	6	2082	5309	2.55
9	DBADC	20%	자일렌	140	6	1772	4619	2.61
10	DBADC	30%	자일렌	140	6	1761	3664	2.08
11	AIBN	2%	자일렌	70	24	3404	7193	2.11
12	AIBN	2%	자일렌	70	24	3109	6141	1.98
13	AIBN	2%	자일렌	70	24	3500	7295	2.08
14	AIBN	2%	자일렌	70	24	3689	6165	1.67

발명예 5 - 폴리아세나프틸렌 호모중합체, 열경화 성분, 및 폴리카보실란을 포함하는 조성물의 제조 및 발명예 6 - 폴리아세나프틸렌 호모중합체 및 열경화 성분을 포함하는 조성물의 제조

발명예 5에 대하여, 포로겐으로서 상업적으로 이용가능한 폴리나프틸렌 호모중합체(25그램), 부착제로서 폴리카보실란($CH_2SiH_2)_q$ (q는 20-30)(1.57그램)(Starfire Systems, Inc. 제공), 및 자일렌(334그램)을 칭량하여 플라스틱 병에 넣었다. 교반 막대를 병에 넣었다. 그 병을 완전히 봉하고 교반을 실행하였다. 그 용액은 실온엣 24시간동안 교반되었다. 상기 용액을 상기 제조 1 또는 2와 유사한 열경화 성분(22.43그램)을 함유하며 교반 막대가 넣어진 사전-칭량된 2-구 플라스크에 부었다. 상기 병을 자일렌(약 111그램)으로 세척하였으며 그 결과물인 자일렌 용액을 반응 혼합물의 전체 중량이 500그램에 이를때까지 상기 2-구 플라스크에 첨가하였다. 상기 플라스크를 수 응축기에 고정시키고 물을 회전시켰다.

상기 시스템은 응축기의 상부(주입구)에서부터 측면 경부(배출구)까지 30분간 N_2 (강 스트림)로 플래싱되었다. 응축기 상부의 N_2 주입구는 주입-배출구로 대체되고 측면 경부는 스토퍼로 차단되었다. 약한 N_2 스트림이 계속되었다. 상기 플라스크는 반응 플라스크를 덮기위해 (일정 교반하에서 145℃로 예비-가열된)오일 배쓰안으로 내려졌다. 교반 막대는 반응 플라스크내에서 교반되고 그 반응 혼합물은 가열되고 15.5시간동안 환류되었다. 그 다음 가열 및 교반이 정지되었다. 오일 배쓰에서 플라스크를 빼내고 그 플라스크를 실온에서 냉각하였다. 교반 막대는 자성 봉으로 제거되고 시클로헥사논으로 용매 교환이 개시되었다.

대부분의 자일렌은 점성 액체가 얻어질때까지 회전 증발기에 의해 제거되었다. 잔류 반응 혼합물은 약 60-90그램으로 칭량되었다. 그 다음 시클로헥사논 500그램을 상기 플라스크에 첨가하였다. 그 다음 다시 대부분의 자일렌은 점성 액체가 얻어질때까지 회전 증발기에 의해 제거되었다. 잔류 반응 혼합물은 약 60-90그램으로 칭량되었다. 이 공정은 모든 자일렌이 시클로헥사논으로 교환되는 것을 확실히하기위해 2회 더 반복되었다. 그 다음 그 용액을 시클로헥사논으로 희석하여 20% 고형분 농도 용액으로 제조하였다. 이 용액을 0.1㎛ 테프론 여과기를 통해 제곱인치당 20파운드미만으로 서서히 여과하였다. 상기 단계를 반복하였다. 최종 조성물은 폴리카보실란 6.7중량%, 폴리아세나프틸렌 호모중합체 50중량%를 갖는 20% 고형분이었으며, 그리고 나머지는 열경화 성분이었다.

발명예 6에 대하여, 그 조성물이 폴리아세나프틸렌 호모중합체 50중량%이고 나머지가 열경화 성분이 되도록 하기위하여 결합 촉진제가 첨가되지않은 것을 제외하고 발명예 5가 반복되었다.

발명예 7-10 - 폴리아세나프틸렌 호모중합체, 열경화 성분 및 폴리카보실란을 포함하는 조성물의 제조

발명예 7에 대하여, 사용된 폴리카보실란($CH_2SiH_2)_q$ (q는 20-30)(Starfire Systems, Inc. 제공)의 양이 2.68그램인 것을 제외하고 발명예 5가 반복되었다. 최 종 조성물은 폴리카보실란 12중량%, 폴리아세나프틸렌 호모중합체 50중량%를 갖는 20% 고형분이었으며, 나머지는 열경화 성분이었다. 발명예 8-10에 대하여, 폴리아세나프틸렌 호모중합체 중량%가 하기 표 9에 나타낸 바와 같이 달리한 것을 제외하고 발명예 7이 반복되었다.

표 9

발명예	폴리아세나프틸렌 호모중합체 중량%
8	35
9	20
10	10

발명예 11-17 - 폴리아세나프틸렌 호모중합체, 열경화 화합물 및 폴리카보실란을 포함하는 조성물의 제조

사용된 폴리카보실란($CH_2SiH_2)_q$ (q는 20-30)(Starfire Systems, Inc. 제공)의 양이 1.92그램인 것을 제외하고 발명예 5가 반복되었다. 폴리아세나프틸렌 호모중합체의 양은 하기 표 10에 나타낸 바와 같이 달리하였다.

표 10

발명예	폴리아세나프틸렌 호모중합체 중량%
11	28
12	26.8
13	27.2
14	26.5
15	25.4
16	38.3
17	30.1

발명예 18-21 - 폴리아세나프틸렌 호모중합체, 열경화 화합물 및 폴리카보실란을 포함하는 조성물의 제조

사용된 폴리아세나프틸렌 호모중합체의 양이 25중량%이고 사용된 폴리아세나프틸렌 호모중합체 타입이 하기 표 11에 나타낸 바와 같은 것을 제외하고는 발명예 7이 반복되었다.

표 11

발명예	폴리아세나프틸렌 호모중합체
18	표 4 호모중합체 1
19	표 4 호모중합체 2
20	표 4 호모중합체 3
21	표 5 호모중합체 4

발명예 22-23 - 폴리아세나프틸렌 호모중합체, 열경화 성분, 및 오르토-크레졸 노볼락의 혼합물을 포함하는 조성물의 제조

발명예 22에 대하여, 자성 교반 막대가 장착된 65-mL 플라스틱병에 상기 제조 1 또는 2와 유사한 열경화 성분(4.17그램), 결합 촉진제로서 오르토-크레졸 노볼락(0.125그램), 포로겐으로서 폴리아세나프틸렌(1.074그램), 및 시클로헥사논(24.46그램)을 첨가하였다. 그 혼합물을 실온에서 2시간동안 교반하고 형성된 균질 용액을 0.1㎛ 테프론 여과기를 통해 여과하였다. 발명예 23에 대하여, 오르토-크레졸 노볼락 6중량%가 사용된 것을 제외하고 발명예 22가 반복되었다.

발명예 24-30 - 폴리아세나프틸렌 공중합체, 열경화 화합물, 및 폴리카보실 란 을 포함하는 조성물의 제조

발명예 24에 대하여, 자성 교반 막대가 장착된 플라스틱병에 포로겐으로서 폴리아세나프틸렌 공중합체(4.48그램; 표 2의 공중합체 13), 결합 촉진제로서 폴리 카보실란($CH_2SiH_2)_q$ (q는 20-30)(0.48그램), 및 자일렌(59.4그램)을 첨가하였다. 그 용액을 실온에서 24시간동안 교반하였다. 그 다음 그 용액을 100밀리리터 3구 플라스크에 옮겼다. 상기 제조 1 또는 2와 유사한 열경화 성분(4.00그램) 및 추가 19.8그램의 자일렌을 첨가하였다. 그 용액을 5분간 질소로 플러싱하고 145℃에서 15.5시간동안 가열하였다. 그 다음 대부분의 자일렌은 점성 액체가 얻어질때까지 회전 증발기에 의해 제거되었다. 잔류 반응 혼합물은 10-12그램으로 칭량되었다. 시클로헥사논 100그램을 상기 플라스크에 첨가하였다. 그 다음 점성 액체가 얻어질때까지 대부분의 용매는 회전 증발기에 의해 제거되었다. 잔류 반응 혼합물은 약 10-12그램으로 칭량되었다. 이 공정은 모든 자일렌이 시클로헥사논으로 교환되는 것을 확실히하기위해 2회 더 반복되었다. 그 다음 그 용액을 시클로헥사논으로 희석하여 18% 고형분 농도 용액으로 제조하였다. 이 용액을 0.1㎛ 테프론 여과기를 통해 제곱인치당 20파운드미만으로 서서히 여과하였다. 상기 단계를 반복하였다. 최종 조성물은 폴리카보실란 12중량%, 폴리아세나프틸렌 공중합체 50중량%를 갖는 18% 고형분이었으며, 그리고 나머지는 열경화 성분이었다.

발명예 25-30에 대하여, 사용된 포로겐이 하기 표 12에 나타낸 바와 같은 것을 제외하고는 발명예 24가 반복되었다.

표 12

발명예	표 2 공중합체
24	7
25	11
26	9
27	6
28	4
29	3
30	1

발명예 31-32 - 폴리카프로락톤, 열경화 화합물, 및 폴리카보실란을 포함하는 조성물의 제조

발명예 31에 대하여, 사용된 용매는 자일렌이었다. 포로겐으로서 폴리카프로락톤(4.48그램), 결합 촉진제로서 폴리 카보실란($CH_2SiH_2)_q$ (q는 20-30)(0.48그램), 및 자일렌(59.4그램)을 자성 교반 막대가 장착된 플라스틱병에 첨가하였다. 그 용액을 실온에서 24시간동안 교반하였다. 그 다음 그 용액을 250밀리리터 3구 플라스크에 옮겼다. 상기 제조 1 또는 2와 유사한 열경화 성분(4.00그램) 및 추가 19.8그램의 자일렌을 첨가하였다. 그 용액을 5분간 질소로 플러싱하고 145℃에서 15.5시간동안 가열하였다. 이 용액을 0.1㎛ 테프론 여과기를 통해 제곱인치당 20파운드미만으로 서서히 여과하였다. 상기 단계를 반복하였다. 최종 조성물은 폴리카보실란 12중량%, 폴리카프로락톤 50중량%를 갖는 10% 고형분이었으며, 그리고 나머지는 열경화 성분이었다.

발명예 32에 대하여, 사용된 용매는 시클로헥사논이었다. 포로겐으로서 폴리카프로락톤(4.48그램), 폴리카보실란($CH_2SiH_2)_q$ (q는 20-30)(0.48그램), 및 자일렌 (59.4그램)을 자성 교반 막대가 장착된 플라스틱병에 첨가하였다. 그 용액을 실온에서 24시간동안 교반하였다. 그 다음 그 용액을 250밀리리터 3구 플라스크에 옮겼다. 상기 제조 1 또는 2와 유사한 열경화 성분(4.00그램) 및 추가 19.8그램의 자일렌을 첨가하였다. 그 용액을 5분간 질소로 플러싱하고 145℃에서 15.5시간동안 가열하였다. 그 다음 대부분의 자일렌은 점성 액체가 얻어질때까지 회전 증발기에 의해 제거되었다. 잔류 반응 혼합물은 10-12그램으로 칭량되었다. 시클로헥사논 100그램을 상기 플라스크에 첨가하였다. 그 다음 점성 액체가 얻어질때까지 대부분의 용매는 회전 증발기에 의해 제거되었다. 잔류 반응 혼합물은 약 10-12그램으로 칭량되었다. 이 공정은 모든 자일렌이 시클로헥사논으로 교환되는 것을 확실히하기위해 2회 더 반복되었다. 그 다음 그 용액을 시클로헥사논으로 희석하여 18% 고형분 농도 용액으로 제조하였다. 이 용액을 0.1㎛ 테프론 여과

기를 통해 제곱인치당 20파운드미만으로 서서히 여과하였다. 상기 단계를 반복하였다. 최종 조성물은 폴리카보실란 12중량%, 폴리카프로락톤 50중량%를 갖는 18% 고형분이었으며, 그리고 나머지는 열경화 성분이었다.

발명예 33-35 - 폴리카프로락톤, 열경화 화합물, 및 오르토-크레졸 노볼락의 혼합물을 포함하는 조성물의 제조

상기 제조 1 또는 2와 유사한 열경화 성분(4.00그램), 결합 촉진제로서 오르토-크레졸 노볼락(1.12그램; 분자량 1760; Schenectady International Inc. 제공), 포로겐으로서 폴리카프로락톤(2.53그램) 및 시클로헥사논 37.66그램을 자성 교반 막대가 장착된 플라스틱병에 첨가하였다. 상기 용액을 실온에서 2시간동안 교반하였다. 상기 용액을 0.1㎛ 테프론 여과기를 통해 제곱인치당 20파운드미만으로 서서히 여과하였다. 상기 단계를 반복하였다. 최종 조성물은 열경화 성분에 대하여 오르토-크레졸 노볼락 3중량%, 총 고형분에 대하여 폴리카프로락톤 35중량%를 갖는 15% 고형분이었으며, 그리고 나머지는 열경화 성분이었다.

이는 하기 표 13에 나타낸 바와 같이 반복되었다.

표 13

발명예	중량% 오르토-크레졸 노볼락
33	3.4
34	6.9
35	12.2

발명예 36-37 - 폴리아세나프틸렌 호모중합체와 폴리카프로락톤의 혼합물, 열경화 화합물, 및 폴리카보실란을 포함하는 조성물의 제조

발명예 36에 대하여, 사용된 용매는 자일렌이었다. 포로겐 혼합물로서 폴리카프로락톤(4.48그램)과 상업적으로 이용가능한 폴리아세나프틸렌 호모중합체(0.7906그램), 결합 촉진제로서 폴리카보실란$(CH_2SiH_2)_q$(q는 20-30)(0.48그램)(Starfire Systems, Inc.), 및 자일렌(64.74그램)을 자성 교반 막대가 장착된 플라스틱병에 첨가하였다. 그 용액을 실온에서 24시간동안 교반하였다. 그 다음 그 용액을 250밀리리터 3구 플라스크에 옮겼다. 상기 제조 1 또는 2와 유사한 열경화 성분(4.00그램) 및 추가의 자일렌(21.58그램)을 첨가하였다. 그 용액을 5분간 질소 로 플러싱하고 145℃에서 15.5시간동안 가열하였다. 이 용액을 0.1㎛ 테프론 여과기를 통해 제곱인치당 20파운드미만으로 서서히 여과하였다. 상기 단계를 반복하였다. 최종 조성물은 열경화 성분에 대하여 폴리카보실란 12중량%, 열경화 성분의 중량에 대하여 폴리아세나프틸렌 15중량%를 갖는 16.5% 고형분이었으며, 그리고 나머지는 열경화 성분이었다.

발명예 37에 대하여, 사용된 용매는 시클로헥사논이었다. 포로겐 혼합물로서 폴리카프로락톤(4.48그램)과 상업적으로 이용가능한 폴리아세나프틸렌 호모중합체(0.7906그램), 결합 촉진제로서 폴리카보실란$(CH_2SiH_2)_q$(q는 20-30)(0.48그램)(Starfire System, Inc. 제공), 및 자일렌(64.74그램)을 자성 교반 막대가 장착된 플라스틱병에 첨가하였다. 그 용액을 실온에서 24시간동안 교반하였다. 그 다음 그 용액을 250밀리리터 3구 플라스크에 옮겼다. 상기 제조 1 또는 2와 유사한 열경화 성분(4.00그램) 및 추가 21.58그램의 자일렌을 첨가하였다. 그 용액을 5분간 질소로 플러싱하고 145℃에서 15.5시간동안 가열하였다. 그 다음 대부분의 자일렌은 점성 액체가 얻어질때까지 회전 증발기에 의해 제거되었다. 잔류 반응 혼합물은 10-12그램으로 칭량되었다. 시클로헥사논 100그램을 상기 플라스크에 첨가하였다. 그 다음 다시 점성 액체가 얻어질때까지 대부분의 용매는 회전 증발기에 의해 제거되었다. 잔류 반응 혼합물은 약 10-12그램으로 칭량되었다. 이 공정은 모든 자일렌이 시클로헥사논으로 교환되는 것을 확실히하기위해 2회 더 반복되었다. 그 다음 그 용액을 시클로헥사논으로 희석하여 18% 고형분 농도 용액으로 제조하였다. 이 용액을 0.1㎛ 테프론 여과기를 통해 제곱인치당 20파운드미만으로 서서히 여과하였다. 상기 단계를 반복하였다.

발명예 38-41 - 폴리아세나프틸렌 호모중합체와 폴리카프로락톤의 혼합물, 열경화 화합물, 및 폴리카보실란을 포함하는 조성물의 제조

발명예 38 및 40에 대하여, 폴리카보실란의 양을 표 14에 나타낸 바와 같이 달리한 것을 제외하고 발명예 37이 반복되었다. 발명예 39 및 41에 대하여, 폴리카보실란의 양을 표 14에 나타낸 바와 같이 달리한 것을 제외하고 발명예 36이 반복되었다. 표 14에서, PAN은 폴리아세나프틸렌 호모중합체를 나타내며, PCL은 폴리카프로락톤을 나타내며, 그리고 PCS는 폴리카보실란을 나타낸다.

표 14

발명예	포로겐 혼합물내 % PAN	포로겐 혼합물내 % PCL	% PCS	용매
38	15	50	6.7	시클로헥사논
39	15	50	6.7	자일렌
40	15	50	3	시클로헥사논
41	15	50	3	자일렌

발명예 42 - 발명예 5의 필름 P 제조

발명예 5의 조성물은 이 기술분야의 숙련자에게 알려진 전형적인 코팅 조건을 사용하여 기판에 적용되었다. 그 결과물인 스핀-온 조성물은 각각 125℃, 250 ℃, 및 300℃에서 N_2 (< 50ppm O2)하에서 1분간 베이킹되었다. 가열로 경화 조건은 250℃에서 분당 5 ° K로 시작하여 N_2 (26리터/분)내에서 400℃, 60분간으로 하였다. 경화 온도 범위는 350-450℃이었다. 상기 조성물에서, 포로겐은 분해되고 분해된 포로겐은 휘발되고 이에 따라 상기 조성물내에 공극이 형성되었다. 그 결과물인 층은 상기한 바와 같은 분석 시험법에 따라 분석되고 분석된 결과물인 층 특성은 하기 표 15에 보고되었다.

표 15

파라미터	발명예 42
경화 방법	400℃/2시간
필름 두께	0.3-1.2㎛
굴절률 n(베이킹 후)	1.6600
굴절률 n(경화 후)	1.3600
두께(베이킹 후, nm)	2885.00
두께(경화 후, nm)	2874.00
수축율%(베이킹 - 경화)	-0.30
유전상수(주위)	1.93
유전상수(탈기)	1.901
모듈러스(Gpa)	2.26±0.59(1.2㎛)
경도(Gpa)	0.16±0.05(1.2㎛)
유리전이온도(℃)	>410(일차 주기)
평균 피크 공극 직경	20nm
평균 공극 크기 직경	4.1nm
공극 체적(㎤/g)	0.557
필름 질	우수
테이프 시험	양호
425℃에서 안정성	4.5%

발명예 43 - 발명예 6의 필름 제조

발명예 6의 조성물은 이 기술분야의 숙련자에게 알려진 전형적인 코팅 조건및 발명예 42의 베이킹 및 경화 조건을 사용하여 기판에 적용되었다. 상기 조성물 에서, 포로겐은 분해되고 분해된 포로겐은 휘발되고 이에 따라 상기 조성물내에 공극이 형성되었다. 그 결과물인 층은 상기한 바와 같은 분석 시험법에 따라 분석되고 분석된 결과물인 층 특성은 하기 표 16에 보고되었다.

표 16

파라미터	발명예 43
굴절률 n(베이킹 후)	1.6600
굴절률 n(경화 후)	1.4150
N^2	2.00
두께(베이킹 후, nm)	2740.74
두께(경화 후, nm)	2450.00
수축율%(베이킹 - 경화)	-10.61
필름 질	흐림(상 분리를 표시함)

발명예 43 결과는 결합 촉진제가 발명예 42에 유용함을 보여준다.

발명예 44-47 - 발명예 7-10의 필름 제조

발명예 7-10의 각 조성물은 이 기술분야의 숙련자에게 알려진 전형적인 코팅 조건 및 발명예 42의 베이킹 및 경화 조건을 사용하여 기판에 적용되었다. 각 조성물에서, 포로겐은 분해되고 분해된 포로겐은 휘발되고 이에 따라 상기 조성물내에 공극이 형성되었다. 그 결과물인 층은 상기한 바와 같은 분석 시험법에 따라 분석되고 분석된 결과물인 층 특성은 하기 표 17에 보고되었다.

주사전자현미경(SEM) 결과를 도 4 및 5에 나타낸다. 도 4는 필름의 횡단면을 보여주며 도 5는 필름의 표면을 보여준다. 포로겐의 양이 증가함에 따라, SEM에 의 해 나타낸 바와 같이 필름 표면에 작은 공극이 관찰되거나 볼 수 있었다. 따라서, 포로겐의 양이 감소함에 따라, 표면은 적은 공극률을 나타낸다. 또한, 포로겐의 양이 증가함에 따라, 횡단면 SEM에 의해 나타낸 바와 같이 평균 공극 크기가 증가하였다. 도 6은 포로겐이 약 380℃에서 분해되기 시작하였슴을 보여주는 TDMS 플롯을 갖는다.

표 17

파라미터	발명예 44	발명예 45	발명예 46	발명예 47
포로겐 함량	50%	35%	20%	10%
결합 촉진제	12%	12%	12%	12%
경화 방법	400℃/1시간	400℃/1시간	400℃/1시간	400℃/1시간
필름 두께	0.3-1.2㎛	0.3-1.2㎛	0.3-1.2㎛	0.3-1.2㎛
굴절률(RI)n(경화 후)	1.39	1.50	1.56	1.59
(RI)(RI)	1.93	2.25	2.44	2.54
수축률%(베이킹 - 경화)	11.7	10.5	6.4	4.1
유전상수(주위)	2.07	2.30	2.54	2.75
유전상수(탈기)	2.03	2.24	2.46	2.66
모듈러스(Gpa)	2.40±0.121(1.2㎛)	3.60±0.118(1.2㎛)	4.80±0.152(1.2㎛)	5.13±0.192(1.2㎛)
경도(Gpa)	0.12±0.018(1.2㎛)	0.24±0.043(1.2㎛)	0.33±0.025(1.2㎛)	0.32±0.037(1.2㎛)
평균 피크 공극 직경	12.0nm	9.0nm	5.0nm	3.0nm
평균 공극 크기 직경	5.1nm	4.0nm	2.8nm	2.7nm
공극 체적(cm^3/g)	0.669	0.511	0.315	0.233
공극률	보다 큰 공극	마크로다공성	대부분 마이크로다공성	마이크로다공성
추측된 공극률(%)	41	34	24	19
표면적(m^2/g)	521	511	450	341
테이프 시험	양호한 건조/습윤	양호한 건조/습윤	양호한 건조/습윤	양호한 건조/습윤
425℃에서 안정성	5.45%	5.07%	4.30%	4.07%

상기 결과는 첨가된 포로겐의 양이 증가함에 따라 유전상수가 감소함을 보여준다.

발명예 48-54 - 발명예 11-17 및 비교예 C의 필름 제조

발명예 11-17의 각 조성물은 이 기술분야의 숙련자에게 알려진 전형적인 코팅 조건 및 발명예 42의 베이킹 및 경화 조건을 사용하여 기판에 적용되었다. 비교예 C는 본 발명자들이 2002, 1, 15자로 제출한 계류중인 US Serial 60/350,187의 발명예와 유사한 방식으로 제조되었으며 따라서 포로겐을 함유하지않았다. 각 조성물에서, 포로겐은 분해되고 분해된 포로겐은 휘발되고 이에 따라 상기 조성물내에 공극이 형성되었다. 그 결과물인 층은 상기한 바와 같은 분석 시험법에 따라 분석되고 분석된 결과물인 층 특성은 하기 표 18에 보고되었다.

표 18

발명예 혹은 비교예	굴절률(베이킹 후)	굴절률(경화 후)	두께(옹스트롬)(베이킹 후)	두께(옹스트롬)(경화 후)	수축률%(베이킹 및 경화 후)	유전상수 k(주위)	유전상수 k(탈기)	Δk %
48	1.661	1.529	8518.23	8067.62	-5.29	2.48	2.18	-12.10
49	1.657	1.532	8057.8	7541.79	-6.40	2.51	2.42	-3.59
50	1.661	1.499	7225.37	7093.32	-1.83	2.54	2.44	-3.94
51	1.658	1.521	8659.18	8510.56	-1.72	2.51	2.43	-3.19
52	1.657	1.510	8025.79	7952.16	-0.92	2.53	2.43	-3.95
53	1.659	1.500	8633.55	7815.56	-9.47	2.42	2.33	-3.72
54	1.661	1.504	8899.51	8605.25	-3.31	2.42	2.35	-2.89
C	1.677	1.617	3152.00	3252.00	3.17	2.69	2.62	-2.60

발명예	표면적(㎡/g)	공극 체적(㎤/g)	평균 원형 공극 직경(nm)	대략적인 BJH 피크 공극 직경(nm)
48	559.00	0.427	3.10	10.00
49	568.00	0.410	2.90	10.00
50	564.00	0.436	3.10	10.00
51	443.00	0.306	2.80	8.00
52	543.00	0.425	3.10	10.00
53	612.00	0.491	3.20	8.00
54	574.00	0.461	3.20	8.00

발명예 55-58 - 발명예 18-21 및 비교예 D의 필름 제조

발명예 18-21의 각 조성물은 이 기술분야의 숙련자에게 알려진 전형적인 코팅 조건 및 발명예 42의 베이킹 및 경화 조건을 사용하여 기판에 적용되었다. 비교예 D는 본 발명자들이 2002, 1, 15자로 제출한 계류중인 US Serial 60/350,187의 발명예와 유사한 방식으로 제조되었으며 따라서 어떠한 포로겐을 함유하지않았다. 각 조성물에서, 포로겐은 분해되고 분해된 포로겐은 휘발되고 이에 따라 상기 조성물내에 공극이 형성되었다. 그 결과물인 층은 상기한 바와 같은 분석 시험법에 따라 분석되고 분석된 결과물인 층 특성은 하기 표 19에 보고되었다.

표 19

발명예 혹은 비교예	굴절률(베이킹 후)	굴절률(경화 후)	(RI)(RI)	두께(옹스트롬)(베이킹 후)	두께(옹스트롬)(경화 후)	수축률%(베이킹 및 경화 후)
55	1.655	1.548	2.395	6800.55	6916.90	1.71
56	1.657	1.543	2.381	6814.10	6885.99	1.06
57	1.657	1.549	2.400	6792.82	6871.42	1.16
58	1.655	1.567	2.456	7520.50	7394.75	-1.67
D	1.677	1.617	2.615	3152.00	3252.00	3.17

발명예	표면적(㎡/g)	공극 체적(㎤/g)	평균 원형 공극 직경(nm)	대략적인 BJH 피크 공극 직경(nm)
57	476	0.31	2.60	16.00
56	464	0.307	2.60	14.00
57	468	0.297	2.50	20.00
58	429	0.275	2.60	20.00

발명예 59-66 - 발명예 24-30의 필름 제조

발명예 24-30의 각 조성물은 이 기술분야의 숙련자에게 알려진 전형적인 코 팅 조건 및 발명예 42의 베이킹 및 경화 조건을 사용하여 기판에 적용되었다. 각 조성물에서, 포로겐은 분해되고 분해된 포로겐은 휘발되고 이에 따라 상기 조성물내에 공극이 형성되었다. 그 결과물인 층은 상기한 바와 같은 분석 시험법에 따라 분석되고 분석된 결과물인 층 특성은 하기 표 20에 보고되었다.

이 결과는 아세나프틸렌과 비닐 피발레이트 공중합체의 포로겐을 포함하는 조성물은 아세나프틸렌과 테르트-부틸 아크릴레이트 공중합체의 포로겐을 포함하는 조성물보다 낮은 유전상수를 갖는다는 것을 보여준다.

표 20

발명예	출발 조성물:발명예	굴절률(경화 후)	수축률%(베이킹 및 경화 후)	굴절률 [2]	유전상수 k(주위)
59	26	1.45	16.36	2.10	2.13
60	27	1.41	11.26	1.99	2.1
61	28	1.41	8.28	1.99	2.11
62	29	1.41	9.15	2.00	2.09
63	30	1.40	5.7	1.95	2.06
64	31	1.54	25.16	2.36	2.48
65	32	1.48	17.11	2.18	2.33
66	33	1.44	12.96	2.07	2.19

발명예	유전상수 k(탈기)	Δk %	표면적(㎡/g)	공극 체적(㎤/g)	평균 원형 공극 직경(nm)	대략적인 HJH 피크 공극 직경(nm)
59	2.09	1.88	594	0.651	4.4	11.0
60	2.06	1.90	622	0.698	4.5	14.0
61	2.07	1.90	600	0.697	4.6	12.0

62	2.05	1.91	614	0.696	4.5	11.0
63	2.02	1.94	577	0.738	5.1	16.0
64	2.42	2.42	581	0.389	2.7	피크 없슴
65	2.28	2.15	612	0.504	3.3	7.0
66	2.14	2.28	649	0.631	3.9	9.0

발명예 67-68 - 발명예 31-32의 필름 제조

발명예 31-32의 각 조성물은 이 기술분야의 숙련자에게 알려진 전형적인 코팅 조건 및 발명예 42의 베이킹 및 경화 조건을 사용하여 기판에 적용되었다. 각 조성물에서, 포로겐은 분해되고 분해된 포로겐은 휘발되고 이에 따라 상기 조성물내에 공극이 형성되었다. 그 결과물인 층은 상기한 바와 같은 분석 시험법에 따라 분석되고 분석된 결과물인 층 특성은 하기 표 21에 보고되었으며, 여기서 NM은 측정되지 않은 것을 의미하며 RI는 굴절률을 나타낸다.

포로겐의 양을 달리한 것을 제외하고 상기 과정이 반복되었다. 표 22에 나타낸 결과는 특정 열 안정성을 갖는 포로겐은 특정의 원하여지는 유전상수를 제공하도록 선택될 수 있슴을 보여준다. 표 22에서 RI는 굴절률을 나타낸다.

표 21

발명예	굴절률(베이킹 후)	굴절률(경화 후)	(RI)(RI)	두께(옹스트롬)(베이킹 후)	두께(옹스트롬)(경화 후)	수축률%(베이킹 및 경화 후)
67	1.581	1.570	2.466	10819	6275.94	-41.99
68	NM	1.571	2.468	NM	NM	NM

발명예	표면적(㎡/g)	공극 체적(㎤/g)	평균 원형 공극 직경(nm)	대략적인 BJH 피크 공극 직경(nm)
67	462	0.25	2.2	매우 작은 4nm 피크
68	99	0.089	3.6	NM

표 22

% 포로겐	Mw	굴절률(경화후)	(RI)(RI)	%두께 변화	유전상수 k(탈기)
0	-	1.613	2.60	4	2.65
27	3000	1.543	2.41	-12	2.49
27	1250	1.568	2.46	-16	-
27	530	1.594	2.54	-19	2.58
35	3000	1.495	2.28	-17	2.44
35	1250	1.556	2.42	-22	2.40
50	3000	1.465	2.15	-31	2.27
50	1250	1.497	2.24	-33	2.24

발명예 69-71 - 발명예 33-35 및 비교예 E의 필름 제조

발명예 33-35의 각 조성물은 이 기술분야의 숙련자에게 알려진 전형적인 코팅 조건 및 발명예 42의 베이킹 및 경화 조건을 사용하여 기판에 적용되었다. 비교예 E는 본 발명자들이 2002, 1, 15자로 제출한 계류중인 US Serial 60/350,187의 발명예와 유사한 방식으로 제조되었으며 따라서 본 발명의 포로겐을 함유하지않았다. 각 조성물에서, 포로겐은 분해되고 분해된 포로겐은 휘발되고 이에 따라 상기 조성물내에 공극이 형성되었다. 그 결과물인 층은 상기한 바와 같은 분석 시험법에 따라 분석되었다. 층 특성은 하기 표 23에 보고되었다.

표 23

특성	발명예 69	발명예 70	발명예 71	비교예 E
굴절률(경화후)	1.542	1.540	1.528	1.623
수축률 %(경화전)	16.5	20.4	12.3	5.6
K(주위)	2.58	2.58	2.48	2.73
K(탈기)	2.54	2.54	2.43	2.70
Δk%	1.42	1.51	2.09	1.17
평균 공극 직경(nm)	15	15	33	15
공극 체적(㎤/g)	.323	.364	.392	.257

발명예 72-77 - 발명예 38-41 및 비교예 F의 필름 제조

발명예 38-41의 각 조성물은 이 기술분야의 숙련자에게 알려진 전형적인 코팅 조건 및 발명예 42의 베이킹 및 경화 조건을 사용하여 기판에 적용되었다. 비교예 F는 본 발명자들이 2002, 1, 15자로 제출한 계류중인 US Serial 60/350,187의 발명예와 유사한 방식으로 제조되었으며 따라서 본 발명의 포로겐을 함유하지않았다. 각 조성물에서, 포로겐은 분해되고 분해된 포로겐은 휘발되고 이에 따라 상기 조성물내에 공극이 형성되었다. 그 결과물인 층은 상기한 바와 같은 분석 시험법에 따라 분석되었으며 그 결과물인 층 특성은 하기 표 24에 보고되었으며 여기서 NM은 측정되지 않은 것을 의미하며 RI는 굴절률을 나타낸다.

표 24

발명예 또는 비교예	굴절률(베이킹후)	굴절률(경화후)	(RI)(RI)	두께(옹스트롬)(베이킹후)	두께(옹스트롬)(경화후)	수축률%(베이킹 및 경화후)	유전상수 k(주위)	유전상수 k(탈기)	Δk%
72	1.592	1.549	2.400	10000.36	5980.85	-40.19	2.75	2.61	-5.09
73	NM	1.545	2.387	NM	NM	NM	NM	2.62	-3.16
74	1.595	1.565	2.450	7815.35	4632.49	-40.73	2.78	2.66	-4.32
75	1.601	1.561	2.435	2927.49	1757.16	-39.98	2.76	2.65	-3.99
76	1.603	1.524	2.322	2781.52	1798.23	-35.35	2.53	2.45	-3.16
77	1.603	1.523	2.320	2752.07	1787.38	-35.05	2.60	2.51	-3.46
F	1.677	1.617	-	3152.00	3252.00	3.17	2.69	2.62	-2.60

발명예	표면적(㎡/g)	공극 체적(㎤/g)	평균 원형 공극 직경(nm)	대략적인 BJH 피크 공극 직경(nm)
72	507	0.2683	2.1	작은 5nm 피크
73	483	0.23	1.9	넓은 20nm 피크
74	486	0.238	2.0	매우 작은 17nm 피크
75	482	0.251	2.1	매우 작은 18nm 피크
76	570	0.394	2.8	작은 8nm 피크
77	550	0.371	2.7	작은 7nm 피크

발명예 78

제조 4로부터 분리된 1,3/4-비스{1',3',5'-트리스[3'/4'-(페닐에티닐)페닐)아다맨트-7'일}벤젠(도 1F로 나타냄)을 결합 촉진제 및 포로겐과 혼합한 다음, 용매에 용해하고 실리콘 웨이퍼상에서 스피닝하고 그 다음, 필름으로 베이킹 및 결화하고 마이크로칩이나 멀티칩 모듈에 사용하였다.

발명예 79

제조 5로부터 분리된 1,3-비스{3'/4'-[1',3',5'-트리스[3'''/4'''-(페닐에티닐)페닐)아다맨트-7'일}페닐}-5,7-비스[3'''/4''''-(페닐에티닐)페닐]아다만탄(도 1F로 나타냄)을 결합 촉진제 및 포로겐과 혼합한 다음, 용매에 용해하고 실리콘 웨이퍼상에서 스피닝하고 그 다음, 필름으로 베이킹 및 결화하고 마이크로칩이나 멀티칩 모듈에 사용하였다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.
(a) 유전 물질; 및

(b) 적어도 두개의 융합된 방향족 고리를 포함하며, 여기서 각각의 상기 융합된 방향족 고리는 그 위에 적어도 하나의 알킬 치환체를 가지며 그리고 인접 방향족 고리상에 적어도 두개의 알킬 치환체 사이에 결합이 존재하는 포로겐(porogen);

을 포함하는 조성물.

청구항 2.
제 1항에 있어서, 상기 포로겐은 미작용화된 폴리아세나프틸렌 호모중합체, 작용화된 폴리아세나프틸렌 호모중합체, 폴리아세나프틸렌 공중합체, 폴리(2-비닐나프탈렌), 및 비닐 안트라센, 및 이들의 혼합물로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 3.
제 2항에 있어서, 상기 포로겐은 아세나프틸렌과 비닐 피발레이트; 테르트-부틸 아크릴레이트; 스티렌; α-메틸스티렌; 테르트-부틸스티렌; 2-비닐나프탈렌; 5-비닐-2-노르보르넨; 비닐 시클로헥사논; 비닐 시클로펜탄; 9-비닐안트라센; 4-비닐비페닐; 테트라페닐부타디엔; 스틸벤; 테르트-부틸스틸벤; 인덴; 알릴-치환된 히드리도폴리카보실란; 비닐 아세테이트; 메틸 아크릴레이트; 메틸 메타크릴레이트; 및 비닐 에테르로 구성되는 그룹으로부터 선택된 단량체로 제조된 폴리아세나프틸 렌 공중합체인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 4.
제 2항에 있어서, 상기 포로겐은 미작용화된 폴리아세나프틸렌 호모중합체, 작용화된 폴리아세나프틸렌 호모중합체, 폴리아세나프틸렌 공중합체, 및 미작용화된 폴리아세나프틸렌 호모중합체와 폴리카프로락톤의 혼합물로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 5.
제 2항 또는 제 3항에 있어서, 상기 유전물질은 유기물인 것은 특징으로 하는 조성물.

청구항 6.
제 5항에 있어서, 상기 유전물질은 페닐에티닐레이티드-방향족 단량체 또는 올리고머인 것은 특징으로 하는 조성물.

청구항 7.
제 5항에 있어서, 상기 유기 유전물질은 케이지 화합물, 바람직하게 디아만탄인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 8.
제 5항의 상기 조성물을 포함하는 스핀-온 전구체.

청구항 9.
제 8항의 상기 스핀-온 전구체로부터 제조된 열경화 매트릭스.

청구항 10.
제 9항의 상기 열경화 매트릭스를 포함하는 층.

청구항 11.
제 10항에 있어서, 상기 열경화 매트릭스는 경화되는 것을 특징으로 하는 층.

청구항 12.
제 5항의 상기 조성물을 사용하는 방법.

청구항 13.
제 12항에 있어서,

상기 포로겐을 분해하는 단계; 및

상기 분해된 포로겐을 휘발시켜 이에 따라 상기 유전물질의 유전상수를 감소시키는 단계;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 14.
제 12항에 있어서,

상기 포로겐을 분해하는 단계; 및

상기 분해된 포로겐을 휘발시켜 이에 따라 상기 유전물질내에 공극을 형성하는 단계;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 15.
제 13항에 있어서, 상기 포로겐을 분해하는 단계는 가열로, 핫 플레이트, 전 자빔, 전자파 또는 자외선 조사에 의한 경화를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 16.
제 14항에 있어서, 상기 포로겐 단계는 가열로, 핫 플레이트, 전자빔, 전자파 또는 자외선 조사에 의한 경화를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 17.
유전상수 2.7미만을 갖는 케이지 구조를 포함하는 조성물.

청구항 18.
제 17항에 있어서, 상기 케이지 구조는 디아만탄인 것을 특징으로 하는 조성물.

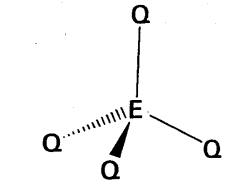
청구항 19.
제 18항의 상기 조성물을 포함하는 스핀-온 전구체.

청구항 20.
제 19항의 상기 스핀-온 전구체로부터 제조된 열경화 매트릭스.

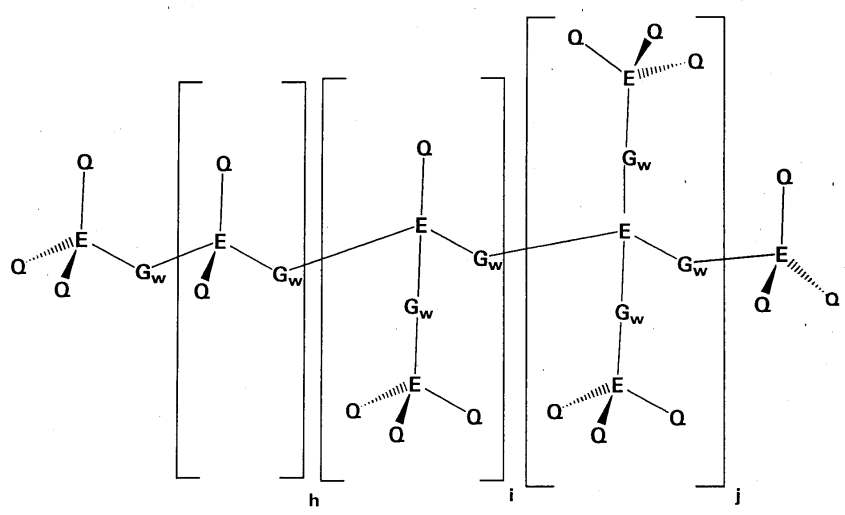
청구항 21.
제 20항의 상기 열경화 매트릭스를 포함하는 층.

청구항 22.
제 21항에 있어서, 상기 열경화 매트릭스는 경화되는 것을 특징으로 하는 층.

청구항 23.
(a) (1) 임의로 적어도 하나의 화학식 I의 단량체



및 (2) 적어도 하나의 화학식 II의 올리고머 또는 중합체



(상기 식에서 E는 케이지 화합물이며; 각 Q는 동일하거나 다르며 그리고 수소, 아릴, 분지된 아릴, 및 치환된 아릴로부터 선택되며, 여기서 그 치환체는 수소, 할로겐, 알킬, 아릴, 치환된 아릴, 헤테로아릴, 아릴 에테르, 알케닐, 알키닐, 알콕시, 히드록시알킬, 히드록시아릴, 히드록시알케닐, 히드록시알키닐, 히드록실 또는 카르복실을 포함하며; Gw는 아릴 또는 치환된 아릴이며 여기서 그 치환체는 할로겐 및 알킬을 포함하며; h는 0-10이며; i는 0-10이며; j는 0-10이며; 그리고 w는 0 또는 1이다.);를 포함하는 열경화성 성분; 및

(b) 포로겐을 포함하는 조성물.

청구항 24.
제 23항에 있어서, 상기 포로겐은 상기 열경화 성분(a)의 유리전이온도미만 그리고 상기 열경화 성분(a)의 경화 온도 이상의 분해 온도를 갖는 물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 25.
제 24항에 있어서, 상기 포로겐은 적어도 두개의 융합된 방향족 고리를 포함하며, 여기서 각각의 상기 융합된 방향족 고리는 그 위에 적어도 하나의 알킬 치환체 그리고 인접 방향족 고리상에 적어도 두개의 알킬 치환체 사이에 존재하는 결합을 갖는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 26.
제 24항에 있어서, 상기 포로겐은 미작용화된 폴리아세나프틸렌 호모중합체, 작용화된 폴리아세나프틸렌 호모중합체

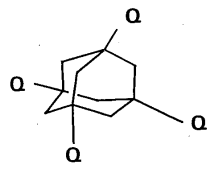
, 폴리아세나프틸렌 공중합체, 폴리노르보르넨, 폴리카프로락톤, 폴리(2-비닐나프탈렌), 비닐 안트라센, 폴리스티렌, 폴리스티렌 유도체, 폴리실록산, 폴리에스테르, 폴리에테르, 폴리아크릴레이트, 지방족 폴리카보네이트, 폴리술폰, 폴리락타이드, 및 이들의 혼합물로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 27.
제 26항에 있어서, 상기 포로겐은 아세나프틸렌과 비닐 피발레이트; 테르트-부틸 아크릴레이트; 스티렌; α-메틸스티렌; 테르트-부틸스티렌; 2-비닐나프탈렌; 5-비닐-2-노르보르넨; 비닐 시클로헥사논; 비닐 시클로펜탄; 9-비닐안트라센; 4-비닐비페닐; 테트라페닐부타디엔; 스틸벤; 테르트-부틸스틸벤; 인덴; 알릴-치환된 히드리도폴리카보실란; 비닐 아세테이트; 메틸 아크릴레이트; 메틸 메타크릴레이트; 및 비닐 에테르로 구성되는 그룹으로부터 선택된 단량체로 제조된 폴리아세나프틸렌 공중합체인 것을 특징으로 하는 조성물.

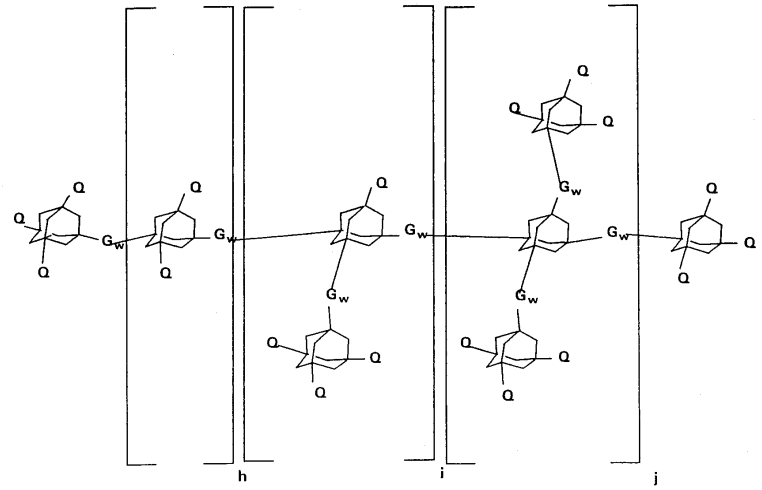
청구항 28.
제 24항에 있어서, 상기 포로겐은 미작용화된 폴리아세나프틸렌 호모중합체, 작용화된 폴리아세나프틸렌 호모중합체, 폴리아세나프틸렌 공중합체, 및 미작용화된 폴리아세나프틸렌 호모중합체와 폴리카프로락톤의 혼합물로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 29.
제 26항에 있어서,

(1) 상기 적어도 하나의 화학식 III의 디아만탄 단량체

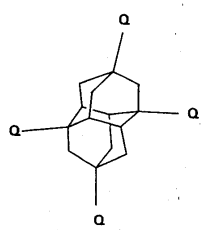


및 (2) 상기 적어도 하나의 화학식 IV의 디아만탄의 올리고머 또는 중합체

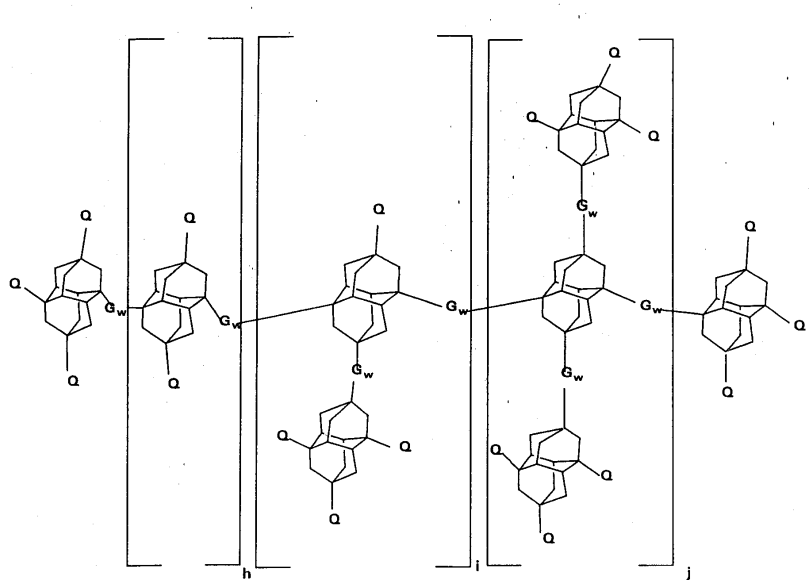


또는

(1) 상기 적어도 하나의 화학식 V의 디아만탄 단량체



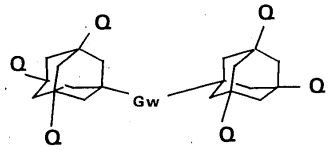
및 (2) 상기 적어도 하나의 화학식 VI의 디아만탄 단량체의 올리고머 또는 중합체



를 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

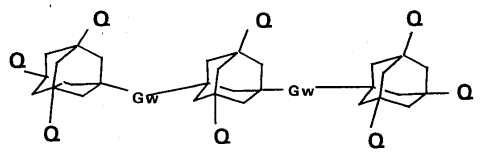
청구항 30.

제 29항에 있어서, 상기 적어도 하나의 올리고머 또는 중합체(2)는 화학식 VII의 아다만탄 이량체인 것을 특징으로 하는 조성물.



청구항 31.

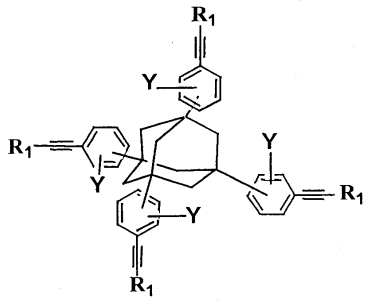
제 29항에 있어서, 상기 적어도 하나의 올리고머 또는 중합체(2)는 하기 화 학식 VIII의 아다만탄 삼량체인 것을 특징으로 하는 조성물.



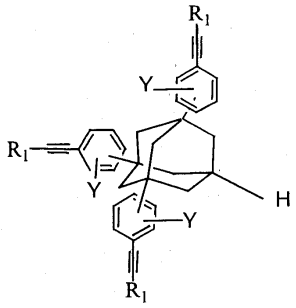
청구항 32.

제 26항에 있어서, 상기 열경화 성분(a)는

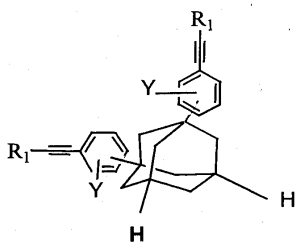
(1) 화학식 XA



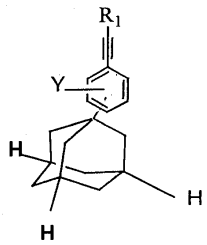
, 화학식 XB



화학식 XC

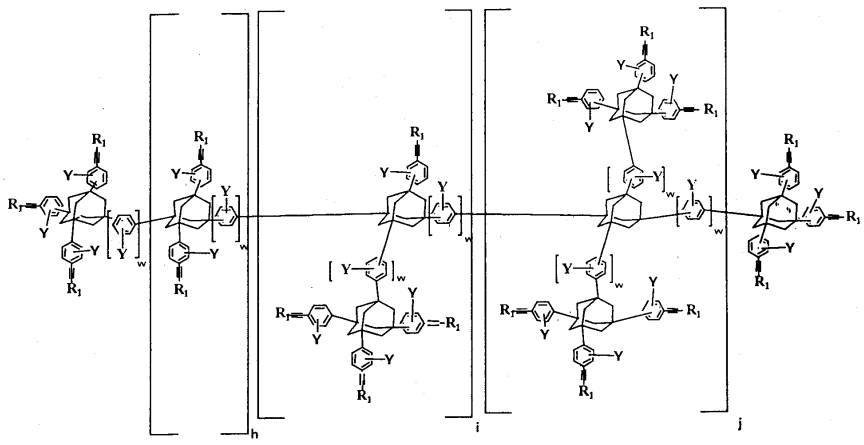


또는 화학식 XD



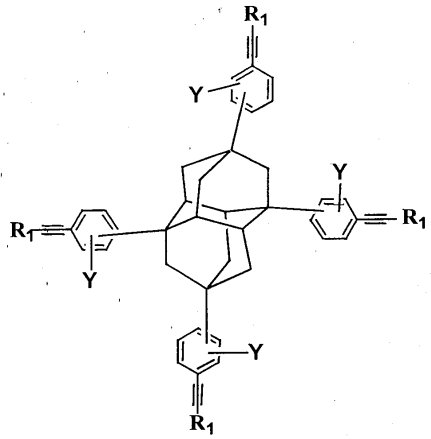
의 아다만탄 단량체 및

(2) 화학식 XI

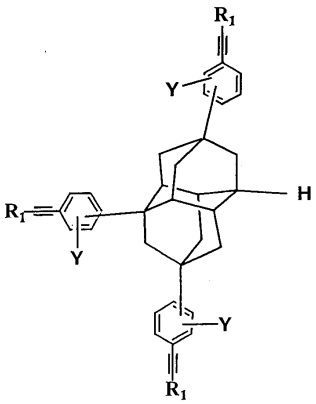


의 아다만탄 올리고머 또는 중합체

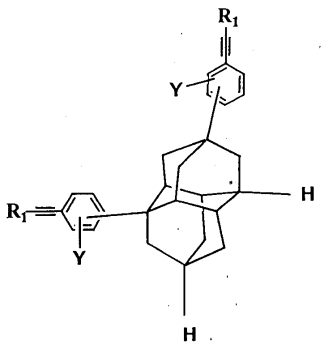
또는 (1) 화학식 XIIA



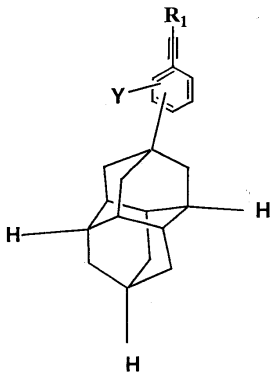
, 화학식 XII B



, 화학식 XIIC

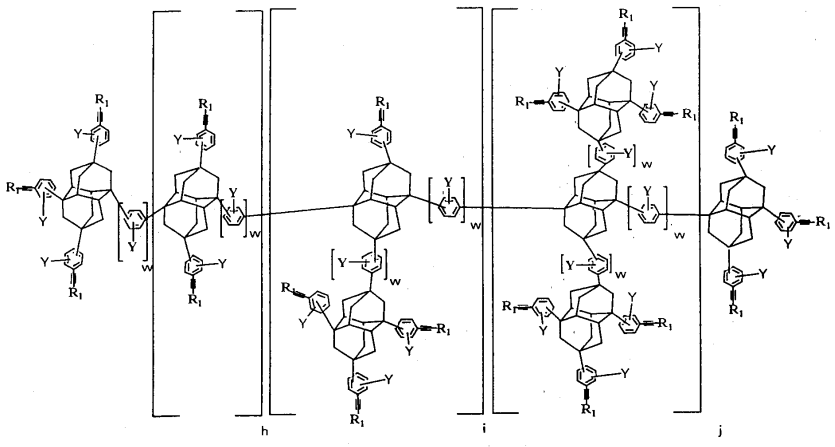


또는 화학식 XIID



의 디아만탄 단량체 및

(2) 화학식 XII



의 디아만탄 올리고머 또는 중합체를 포함하며,

여기서 상기 h는 0-10이며; i는 0-10이며; j는 0-10이며; 각 R_1은 동일하거나 다르며 수소, 할로겐, 알킬, 아릴, 치환된 아릴, 헤테로아릴, 아릴 에테르, 알케닐, 알키닐, 알콕시, 히드록시알킬, 히드록시아릴, 히드록시알케닐, 히드록시알키닐, 히드록실, 또는 카르복실로 부터 선택되며; 그리고 각 Y는 동일하거나 다르며 수소, 알킬, 아릴, 치환된 아릴 또는 할로겐으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 조성물.

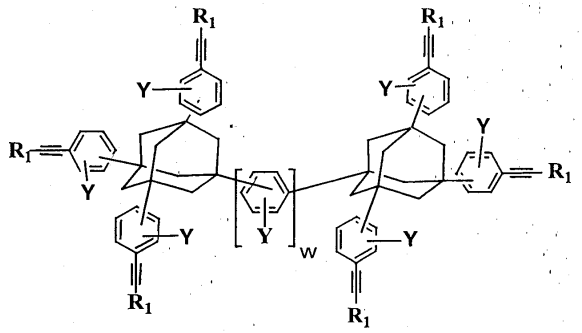
청구항 33.
제 32항에 있어서, 상기 단량체가 존재하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 34.

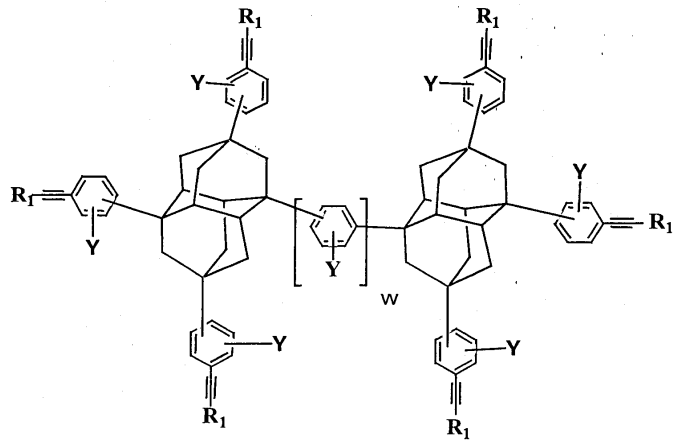
제 32항 또는 제 33항에 있어서, 상기 R_1 은 아릴 또는 치환된 아릴이며 Y는 수소, 페닐 또는 비페닐인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 35.

제 34항에 있어서, 상기 (2)아다만탄 올리고머 또는 중합체는 화학식 XVI



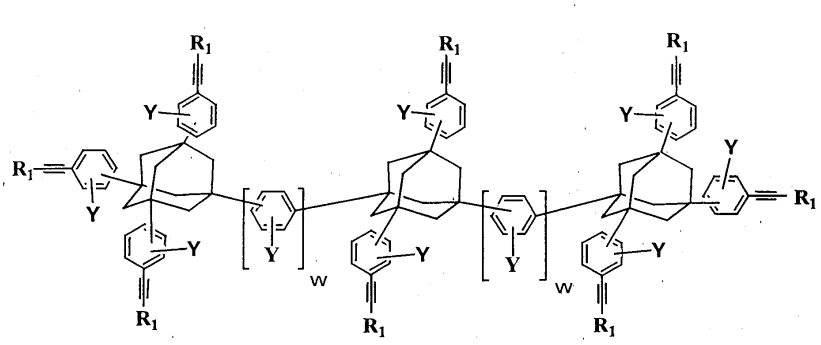
의 이량체이거나 또는 상기 (2)디아만탄 올리고머 또는 중합체는 화학식 XVII



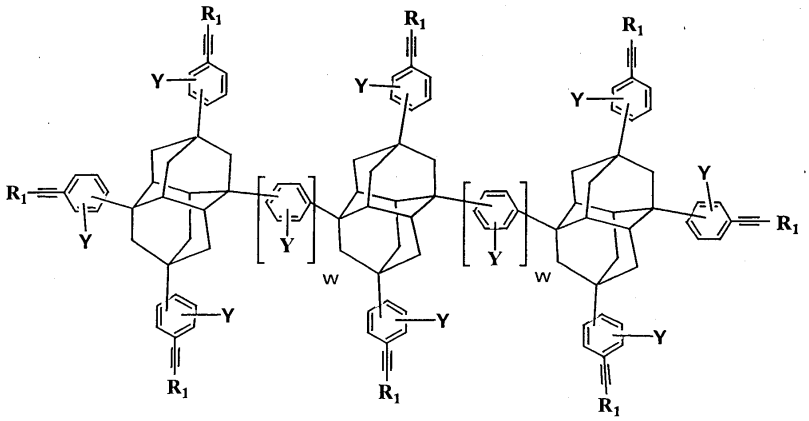
의 이량체인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 36.

제 34항에 있어서, 상기 (2)아다만탄 올리고머 또는 중합체는 화학식 XVIII



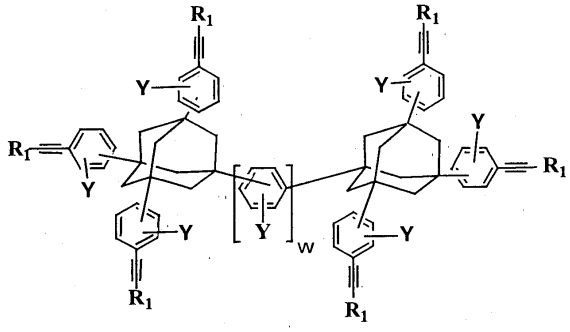
의 삼량체이거나 또는 상기 (2)디아만탄 올리고머 또는 중합체는 화학식 XIX



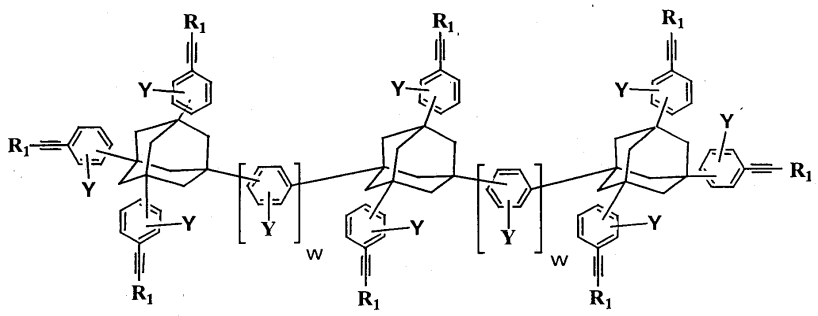
의 삼량체인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 37.

제 34항에 있어서, 상기 열경화 성분(a), 상기 올리고머 또는 중합체(2)는 화학식 XVI

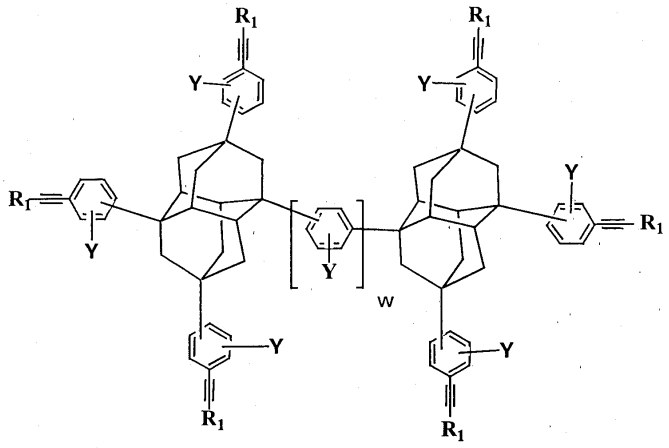


의 아다만탄 이량체와 화학식 XVIII

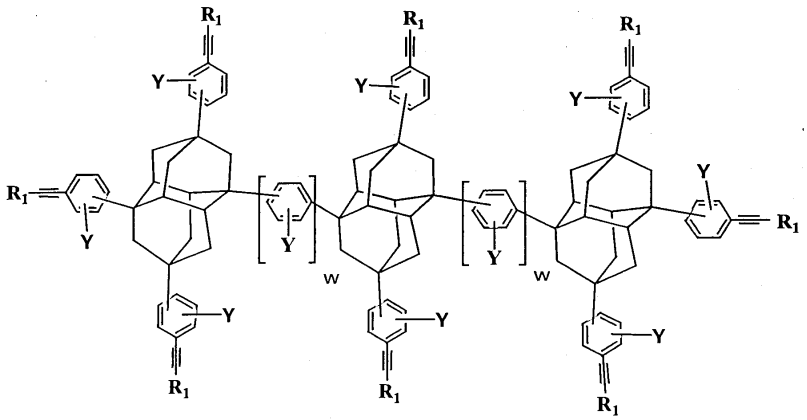


의 아다만탄 삼량체의 혼합물 또는

화학식 XVII



의 디아만탄 이량체와 화학식 XIX



의 디아만탄 삼량체의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 38.
제 37항에 있어서, 상기 열경화 성분(a), 상기 단량체(1) 및 상기 올리고머 또는 중합체(2)는 아다만탄 기초 단량체인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 39.
제 38항에 있어서, 페닐기상의 적어도 두개의 $R_1C\equiv C$기는 두개의 다른 이성체이며 그리고 상기 아다만탄 단량체의 두 브릿지헤드 탄소사이에 위치하는 페닐기중 적어도 하나는 두개의 다른 이성체로 존재하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 40.
제 39항에 있어서, 상기 적어도 두개의 이성체는 메타- 및 파라- 이성체인 것을 특징으로 하는 조성물.

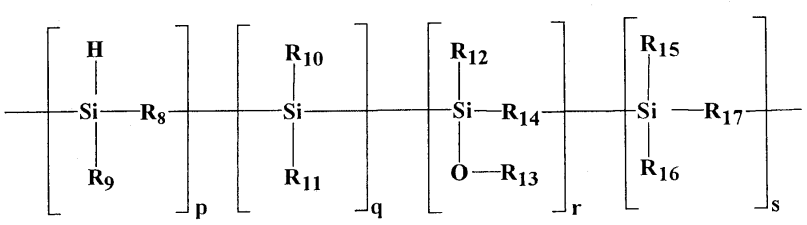
청구항 41.
제 34항에 있어서, 적어도 이작용기를 갖는 화합물을 포함하는 결합 촉진제를 더욱 포함하며, 여기서 상기 이작용기는 동일하거나 다를 수 있으며, 제1 작용기는 상기 열경화 성분(a)과 상호작용할 수 있으며 제2 작용기는 상기 조성물이 기판에 적용되는 경우 상기 기판과 상호작용할 수 있는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 42.
제 41항에 있어서, 상기 결합 촉진제는

화학식 XXXVI: $(R_2)_k(R_3)_1Si(R_4)_m(R_5)_n$ (상기 식에서 R_2, R_3, R_4, 및 R_5 각각은 독립적으로 수소, 히드록실, 불포화 혹은 포화 알킬, 치환된 혹은 비치환된 알킬이며 그 치환체는 아미노 혹은 에폭시, 포화 혹은 불포화 알콕실, 불포화 혹은 포화 카르복실산 라디칼이나 아릴이며; R_2, R_3, R_4, 및 R_5 중 적어도 두개는 수소, 히드록실, 포화 혹은 불포화 알콕실, 불포화 알킬, 혹은 불포화 카르복실산 라디칼을 나 타내며; 그리고 $k+l+m+n\leq$

4이다)의 실란;

화학식 XXXVII:



(상기 식에서 R_8, R_{14}, 및 R_{17}은 각각 독립적으로 치환된 혹은 비치환된 알킬렌, 시클로알킬렌, 비닐렌, 알릴렌, 또는 아릴렌을 나타내며; R_9, R_{10}, R_{11}, R_{10}, R_{15} 각각은 독립적으로 수소원자이거나 알킬, 알킬렌, 비닐, 시클로알킬, 알릴 또는 아릴을 포함하는 유기기를 나타내며 선형이나 분지형일 수 있으며; R_{13}은 유기실리콘, 실라닐, 실록실, 또는 유기기를 나타내며; 그리고 p, q, r, 및 s는 조건 [4≤p + q + r + s ≤100,000]을 만족하며, 그리고 q 및 r 및 s는 집합적으로 혹은 독립적으로 0일 수 있슴)의 폴리카보실란;

적어도 하나의 카르복실산기를 함유하는 불포화 카르복실산의 글리시딜 에테르, 혹은 에스테르;

비닐 시클릭 올리고머 또는 중합체(여기서 고리기는 비닐, 방향족, 또는 헤테로방향족임); 및

화학식 XXXVIII: -[$R_{18}C_6H_2(OH)(R_{19})$]u(여기서 R_{18}은 치환 혹은 비치환된 알킬렌, 시클로알킬렌, 비닐, 알릴, 또는 아릴이며; R_{19}는 알킬, 알킬렌, 비닐렌, 시클 로알킬렌, 알릴렌 또는 아릴이며; 그리고 u=3-100임)의 페놀-포름알데히드 수지 또는 올리고머;

로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 43.
제 42항에 있어서, 상기 결합 촉진제(c)는 상기 페놀-포름알데히드 수지 또는 올리고머인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 44.
제 41항의 상기 조성물 및 용매, 바람직하게 시클로헥사논을 포함하는 스핀-온 전구체.

청구항 45.
제 44항의 상기 스핀-온 전구체로부터 제조된 열경화 매트릭스.

청구항 46.
제 45항의 상기 열경화 매트릭스를 포함하는 층.

청구항 47.
제 46항에 있어서, 상기 열경화 매트릭스는 경화되는 것을 특징으로 하는 층.

청구항 48.
제 46항에 있어서, 상기 층은 2.7미만, 바람직하게 2.5미만, 보다 바람직하게 2.2미만, 그리고 가장 바람직하게 2.0미만의 유전상수를 갖는 것을 특징으로 하는 층.

청구항 49.
제 46항에 있어서, 상기 층은 20나노미터미만의 평균 공극 크기 직경을 갖는 것을 특징으로 하는 층.

청구항 50.
적어도 하나의 제 46항의 상기 층을 상부에 갖는 기판.

청구항 51.
제 50항의 상기 기판을 포함하는 마이크로칩.

청구항 52.
(a) 적어도 하나의 이작용기를 가지며, 여기서 이작용기는 동일하거나 다를 수 있으며 제1 작용기와 제2 작용기중 적어도 하나는 Si 함유 기; N 함유 기; O 함유기에 결합된 C; 히드록실기; 및 C 함유 기에 이중결합된 C로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 화합물; 및

(b) 적어도 두개의 융합된 방향족 고리를 포함하며, 여기서 각각의 융합된 방향족 고리는 그 위에 적어도 하나의 알킬 치환체를 가지며 인접 방향족 고리상에 적어도 두개의 알킬 치환체 사이에 결합이 존재하는 포로겐(porogen);

을 포함하는 조성물.

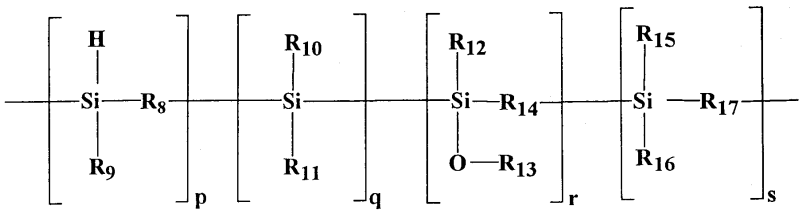
청구항 53.
제 52항에 있어서, 상기 포로겐은 미작용화된 폴리아세나프틸렌 호모중합체, 작용화된 폴리아세나프틸렌 호모중합체, 폴리아세나프틸렌 공중합체, 폴리(2-비닐 나프탈렌), 및 비닐 안트라센, 및 이들의 혼합물로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 54.
제 53항에 있어서, 상기 포로겐은 아세나프틸렌과 비닐 피발레이트; 테르트-부틸 아크릴레이트; 스티렌; α-메틸스티렌; 테르트-부틸스티렌; 2-비닐나프탈렌; 5-비닐-2-노르보르넨; 비닐 시클로헥사논; 비닐 시클로펜탄; 9-비닐안트라센; 4-비닐비페닐; 테트라페닐부타디엔; 스틸벤; 테르트-부틸스틸벤; 인덴; 알릴-치환된 히드리도폴리카보실란; 비닐 아세테이트; 메틸 아크릴레이트; 메틸 메타크릴레이트; 및 비닐 에테르로 구성되는 그룹으로부터 선택된 단량체로 제조된 폴리아세나프틸렌 공중합체인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 55.
제 54항에 있어서, 상기 결합 촉진제는

화학식 XXXVI: $(R_2)_k(R_3)_1Si(R_4)_m(R_5)_n$ (상기 식에서 R_2, R_3, R_4, 및 R_5 각각은 독립적으로 수소, 히드록실, 불포화 혹은 포화 알킬, 치환된 혹은 비치환된 알킬이며 그 치환체는 아미노 혹은 에폭시, 포화 혹은 불포화 알콕실, 불포화 혹은 포화 카르복실산 라디칼이나 아릴이며; R_2, R_3, R_4, 및 R_5 중 적어도 두개는 수소, 히드록실, 포화 혹은 불포화 알콕실, 불포화 알킬, 혹은 불포화 카르복실산 라디칼을 나타내며; 그리고 $k+l+m+n \leq 4$ 이다)의 실란;

화학식 XXXVII:



(상기 식에서 R_8, R_{14}, 및 R_{17} 은 각각 독립적으로 치환된 혹은 비치환된 알킬렌, 시클로알킬렌, 비닐렌, 알릴렌, 또는 아릴렌을 나타내며; R_9, R_{10}, R_{11}, R_{10}, R_{15} 각각은 독립적으로 수소원자이거나 알킬, 알킬렌, 비닐, 시클로알킬, 알릴 또는 아릴을 포함하는 유기기를 나타내며 선형이나 분지형일 수 있으며; R_{13} 은 유기실리콘, 실라닐, 실록실, 또는 유기기를 나타내며; 그리고 p, q, r, 및 s는 조건 $[4 \leq p + q + r + s \leq 100{,}000]$을 만족하며, 그리고 q 및 r 및 s는 집합적으로 혹은 독립적으로 0일 수 있슴)의 폴리카보실란;

적어도 하나의 카르복실산기를 함유하는 불포화 카르복실산의 글리시딜 에테르, 혹은 에스테르;

비닐 시클릭 올리고머 또는 중합체(여기서 고리기는 비닐, 방향족, 또는 헤테로방향족임); 및

화학식 XXXVIII: $-[R_{18}C_6H_2(OH)(R_{19})]u$(여기서 R_{18} 은 치환 혹은 비치환된 알킬렌, 시클로알킬렌, 비닐, 알릴, 또는 아릴이며; R_{19} 는 알킬, 알킬렌, 비닐렌, 시클로알킬렌, 알릴렌 또는 아릴이며; 그리고 u=3-100임)의 페놀-포름알데히드 수지 또 는 올리고머;

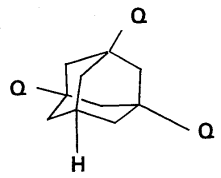
로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 56.
제 55항에 있어서, 상기 결합 촉진제(c)는 상기 페놀-포름알데히드 수지 또는 올리고머인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 57.
제 55항에 있어서, 상기 화합물(a)와 상기 포로겐(b)가 상호작용하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 58.
제 55항에 있어서, 유전물질을 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 59.
(a) 화학식 XXVII

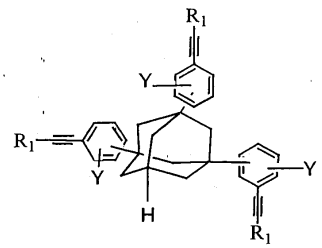


(상기 식에서 상기 E는 케이지 화합물이며; 상기 Q 각각은 동일하거나 다르며 수소, 아릴, 분지형 아릴, 및 치환된 아릴로부터 선택되며, 상기 치환체는 수소, 할로겐, 알킬, 아릴, 치환된 아릴, 헤테로아릴, 아릴 에테르, 알케닐, 알키닐, 알콕실, 히드록시알킬, 히드록시아릴, 히드록시알케닐, 히드록시알키닐, 히드록실 또는 카르복실을 포함하며, 상기 G_w 는 아릴 또는 치환된 아릴이며 여기서 그 치환체는 할로겐 및 알킬을 포함하며; h는 0-10이며; i는 0-10이며; j는 0-10이며; 그리고 w는 0 또는 1이다.);의 적어도 두개의 다른 이성체를 포함하여 이루어진 혼합물을 포함하는 열경화성 성분; 및

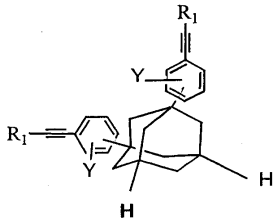
(b) 포로겐;을 포함하는 조성물.

청구항 60.
제 59항에 있어서, 상기 혼합물은

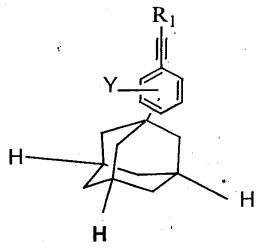
화학식 XXVIII



, 화학식 XXIX



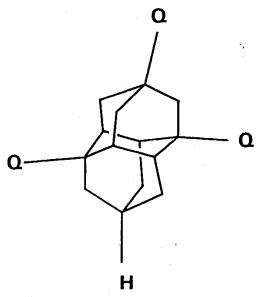
, 또는 화학식 XXX



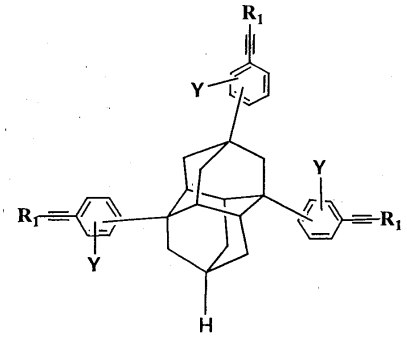
(상기 식에서, 각 Y는 동일하거나 다르며 수소, 알킬, 아릴, 아릴, 치환된 아릴, 또는 할로겐으로부터 선택되며 그리고 R1은 동일하거나 다르며 수소, 할로겐, 알킬, 아릴, 치환된 아릴, 헤테로아릴, 아릴 에테르, 알케닐, 알키닐, 알콕실, 히드록시알킬, 히드록시아릴, 히드록시알케닐, 히드록시알키닐, 히드록실 또는 카르복실로부터 선택된다)의 적어도 두 개의 다른 이성체를 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 61.
제 59항에 있어서, 상기 혼합물은

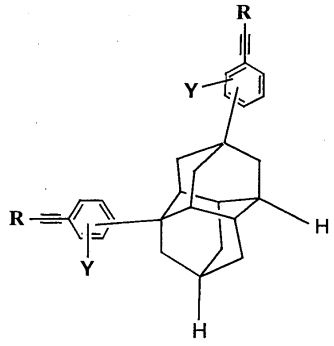
화학식 XXXI



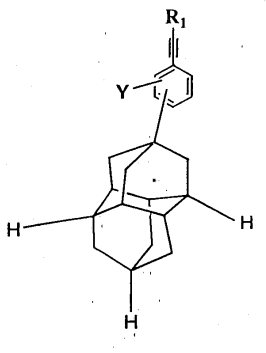
, 화학식 XXXII



, 화학식 XXXIII



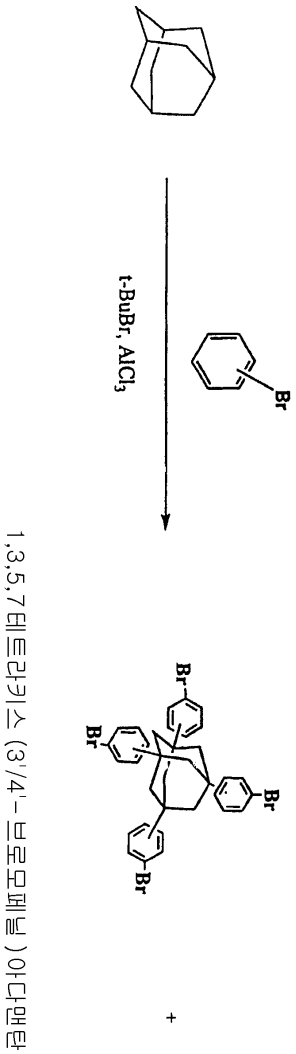
, 또는 화학식 XXXIV



(상기 식에서, 각 Y는 동일하거나 다르며 수소, 알킬, 아릴, 아릴, 치환된 아릴, 또는 할로겐으로부터 선택되며 그리고 R_1 은 동일하거나 다르며 수소, 할로겐, 알킬, 아릴, 치환된 아릴, 헤테로아릴, 아릴 에테르, 알케닐, 알키닐, 알콕실, 히드록시알킬, 히드록시아릴, 히드록시알케닐, 히드록시알키닐, 히드록실 또는 카르복실로부터 선택된다)의 적어도 두개의 다른 이성체를 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

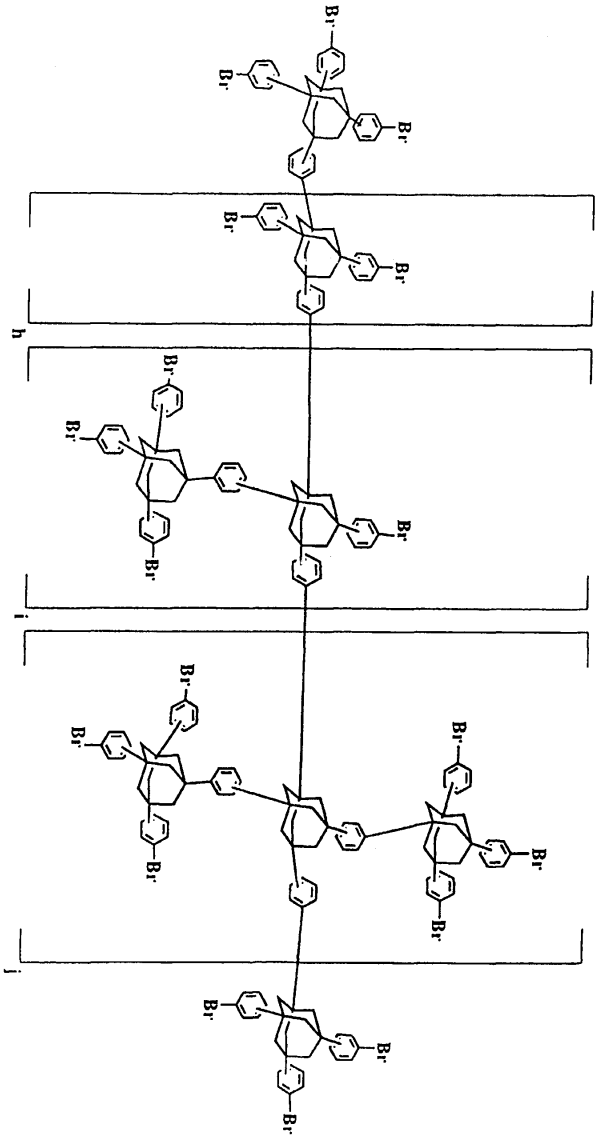
도면

도면1A

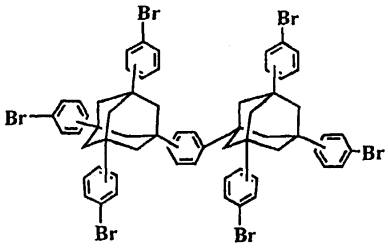


1,3,5,7-테트라키스 (3'/4'-브로모페닐) 아다만탄

도면1B

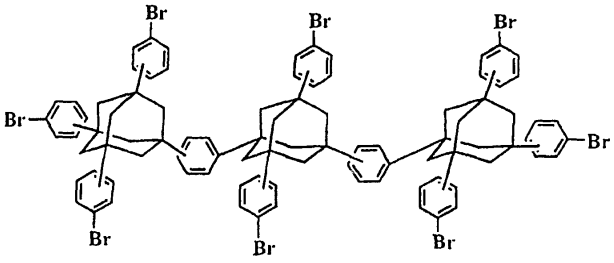


도면1C



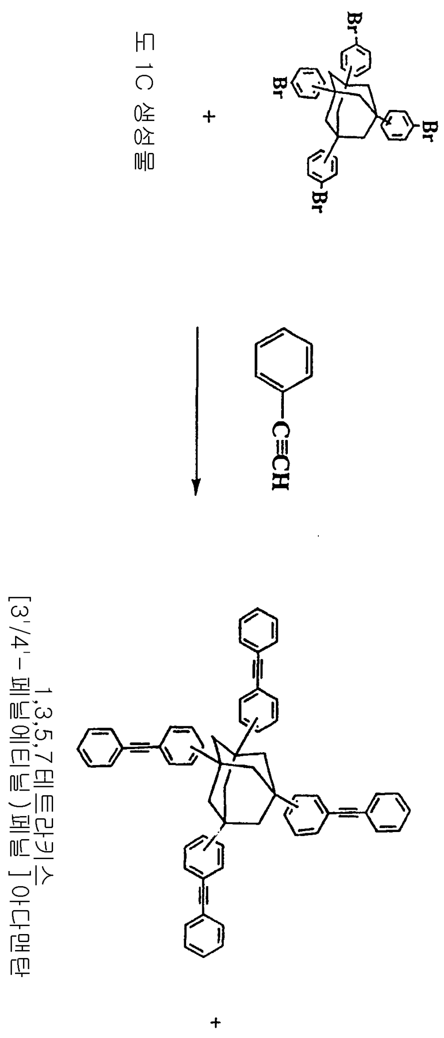
1,3/4-비스 [1',3',5'-트리스
(3"/4"-브로모페닐)아다맨트 -7'-일] 벤젠

+

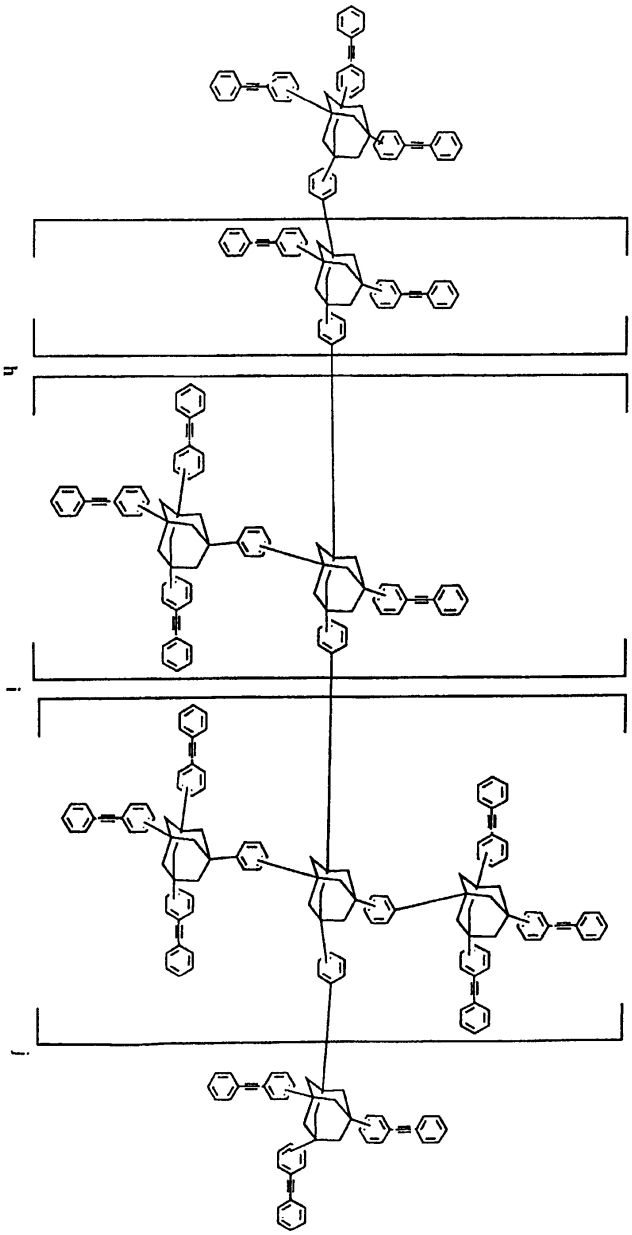


1,3-비스 {3',4'-[1",3",5"-트리스 (3"'/4"'-브로모페닐)
아다맨트 -7"-일] 페닐 } -5,7-비스 (3''''/4''''-브로모페닐)아다맨탄

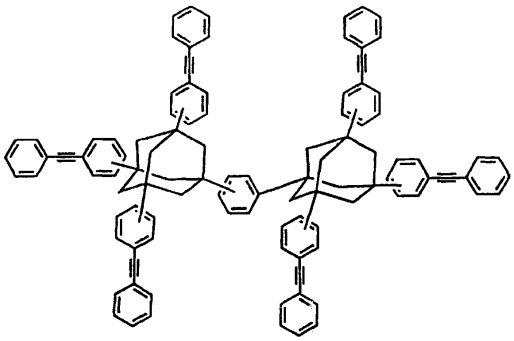
도면1D



도면1E

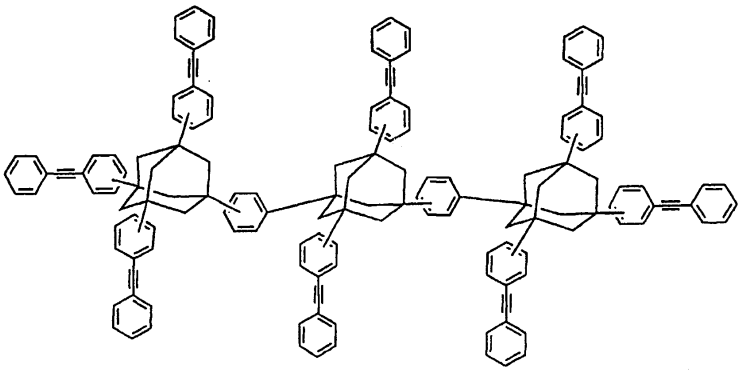


도면1F



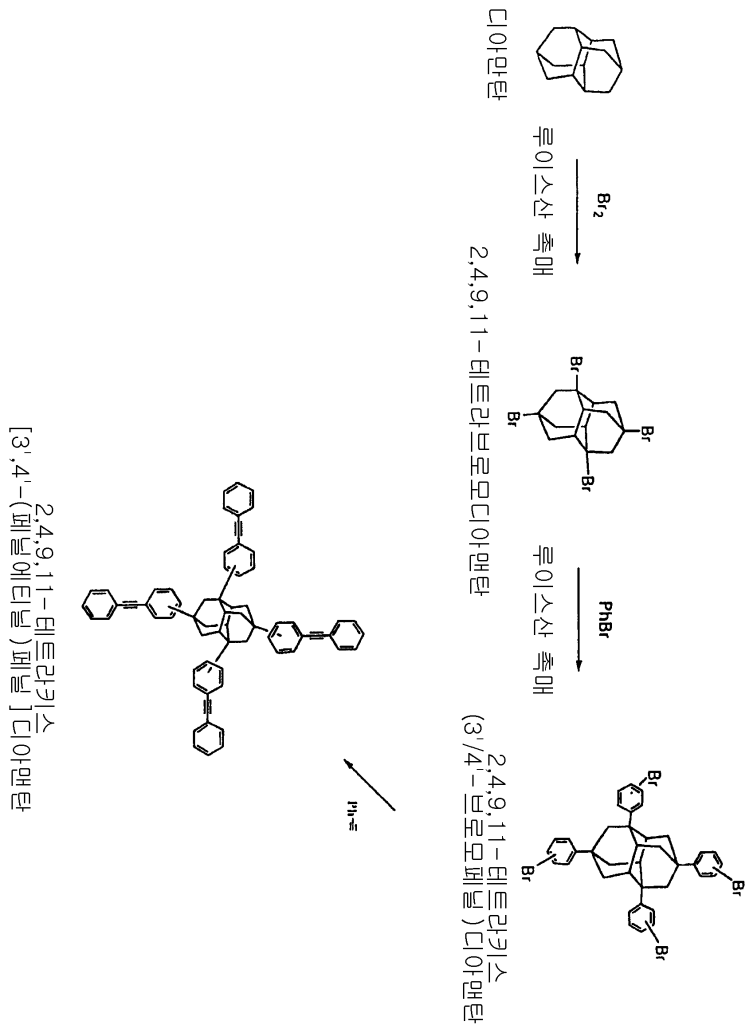
1,3/4-비스{1',3',5'-트리스
[,3",4"-(페닐에티닐)페닐]아다맨트-7'-일}벤젠

+

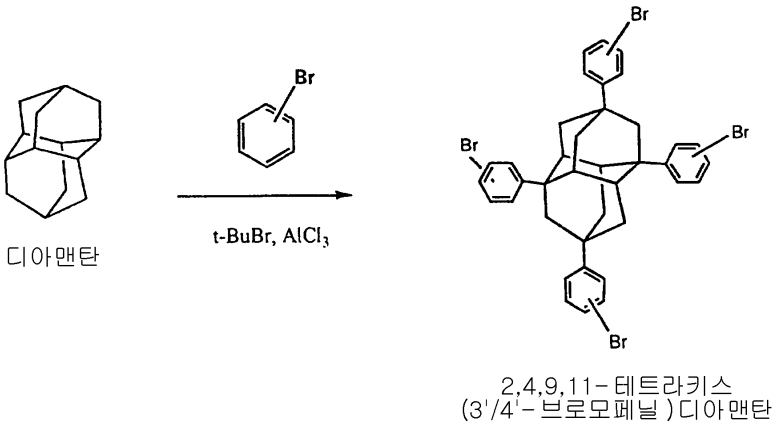


1,3-비스{3',4'-[1",3",5"-트리스[3''''/4''''-(페닐에티닐)페닐]
아다맨트-7"-일]페닐}
-5,7-비스(3''''/4''''-(페닐에티닐)페닐]아다맨탄

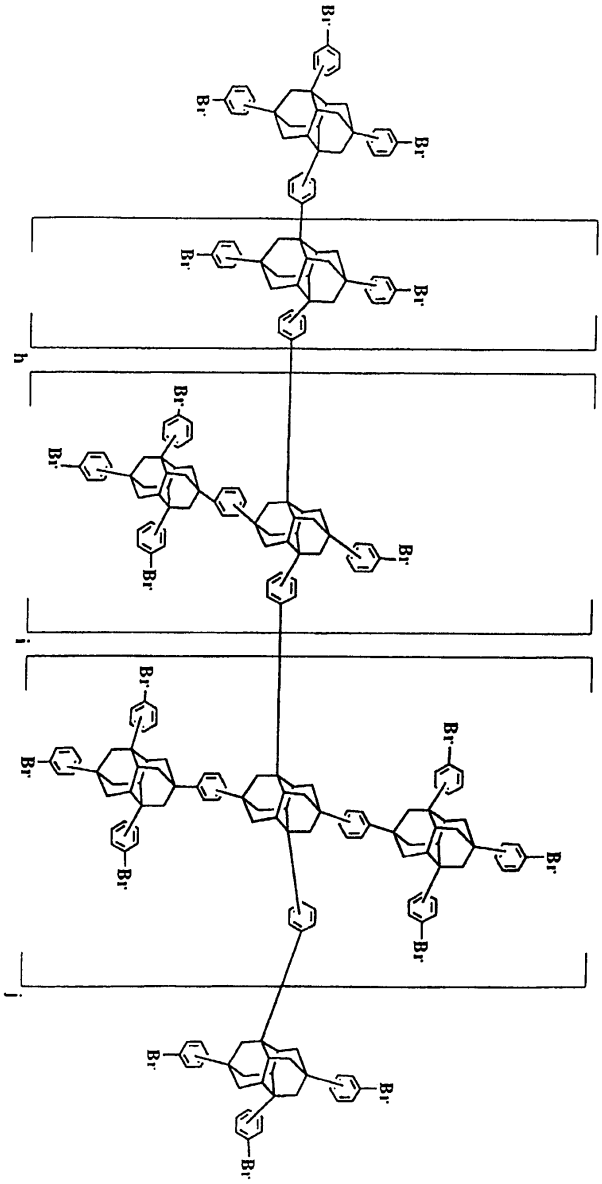
도면2


디아만탄
루이스산 촉매
Br_2
2,4,9,11-테트라브로모디아맨탄
루이스산 촉매
PhBr
2,4,9,11-테트라키스
(3'/4'-브로모페닐)디아맨탄
Ph-≡
2,4,9,11-테트라키스
[3',4'-(페닐에티닐)페닐]디아맨탄

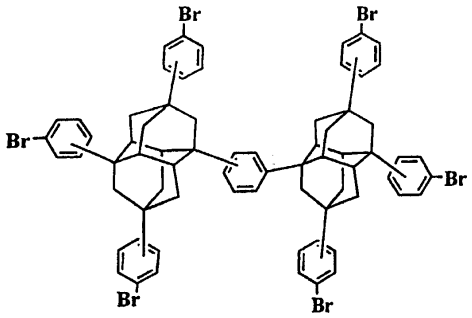
도면3A


디아맨탄
t-BuBr, $AlCl_3$
2,4,9,11-테트라키스
(3'/4'-브로모페닐)디아맨탄

도면3B

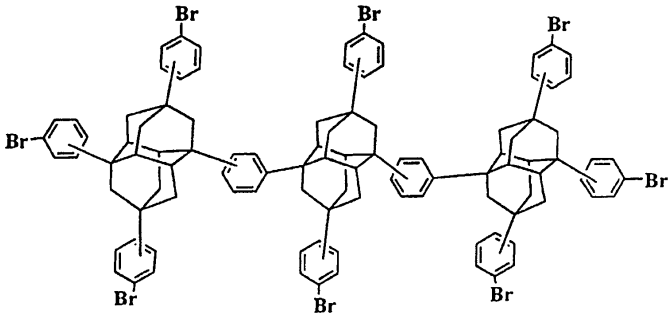


도면3C



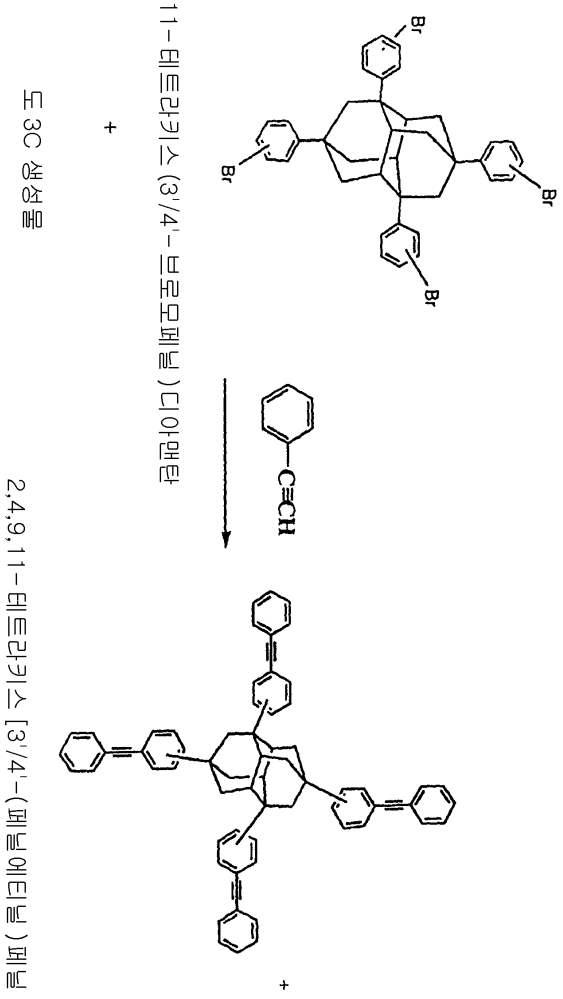
1,3/4-비스 [2',4',9'-트리스 (3",4"-브로모페닐)
디아맨트 -11'-일]벤젠

+



2,4-비스 {3',4'-[2",4",9"-트리스 (3'''/4'''-브로모페닐)
디아맨트 -11"-일]페닐 }-
9,11-비스 (3'''',4''''-브로모페닐)디아맨탄

도면3D



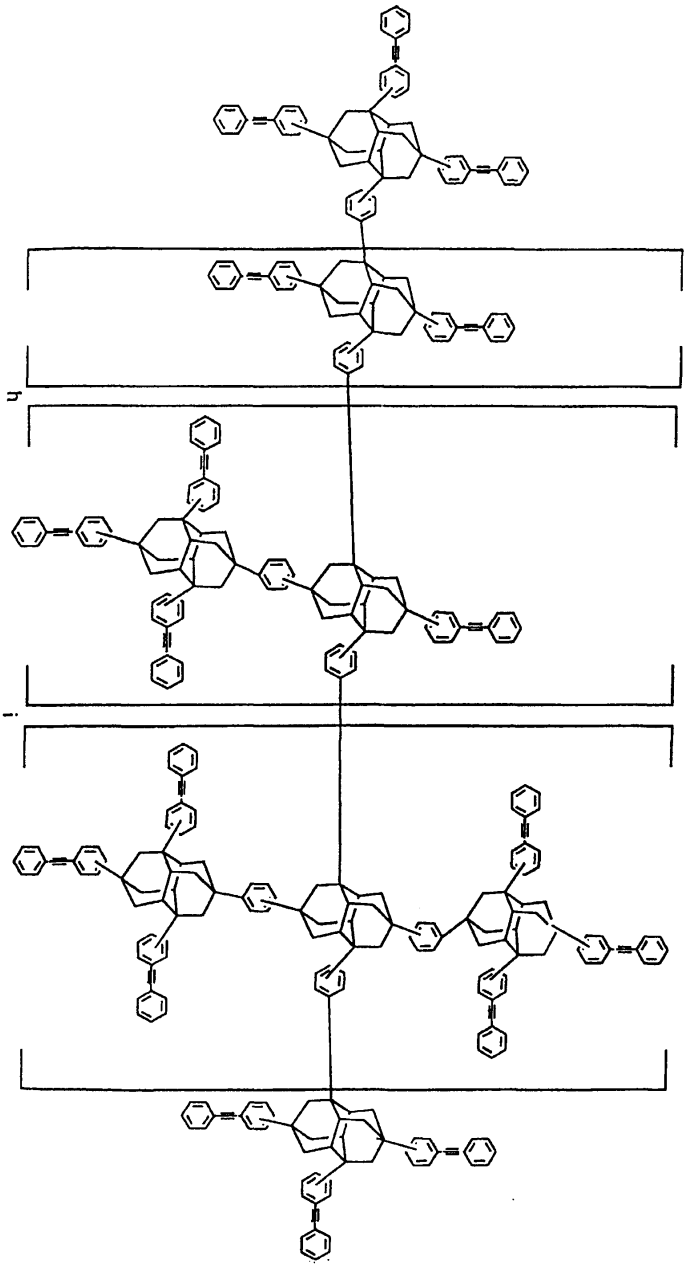
2,4,9,11-테트라키스(3'/4'-브로모페닐)디아맨탄

+

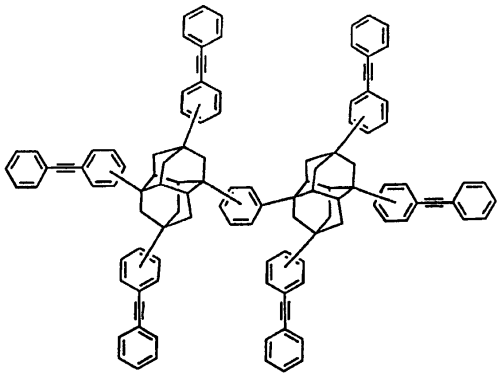
도 3C 생성물

2,4,9,11-테트라키스[3'/4'-(페닐에티닐)페닐]디아맨탄

도면3E

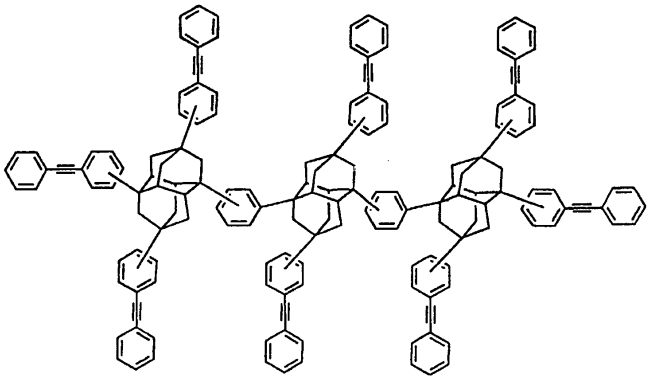


도면3F



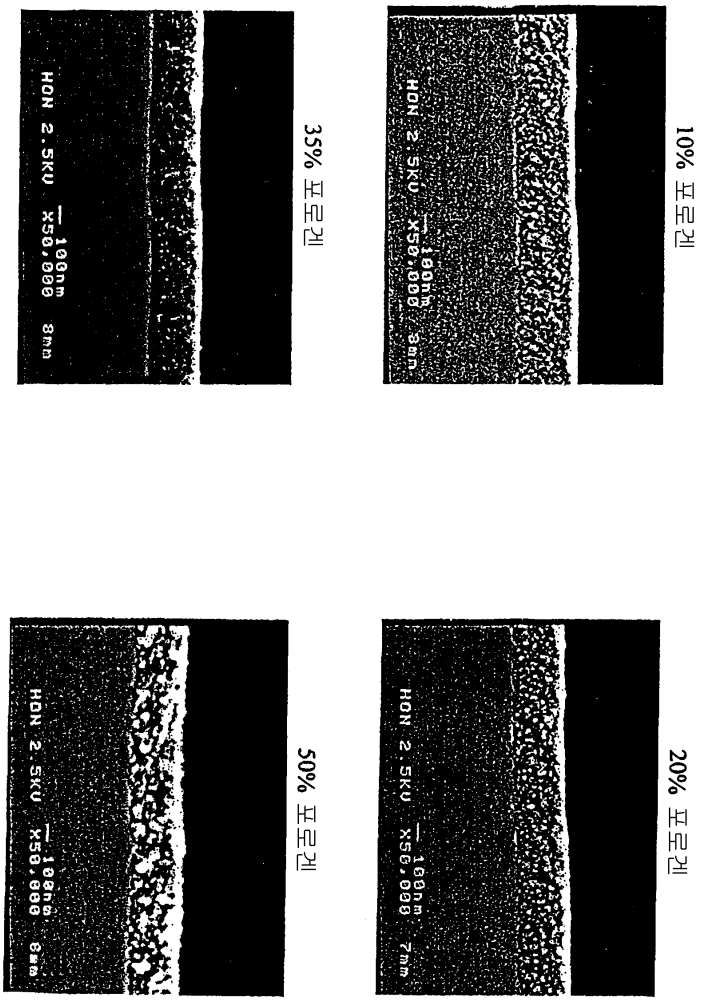
1,3/4-비스{2',4',9'- 트리스[3'',4''-(페닐에티닐)페닐]디아맨트-11'-일}벤젠

+

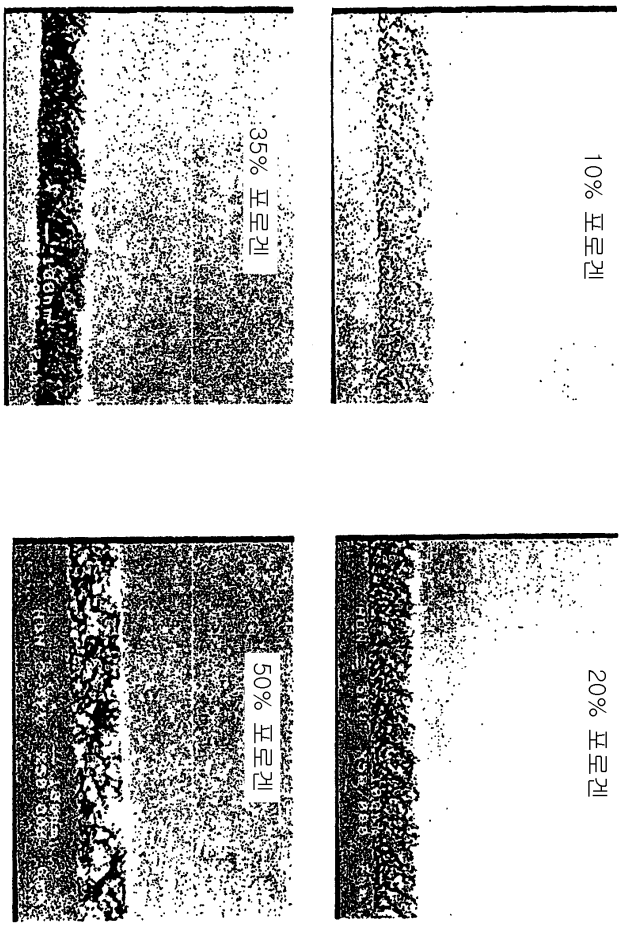


2,4-비스{3'/4'-[2'',4'',9''- 트리스[3'''/4'''-(페닐에티닐) 페닐]디아맨트-11''-일]페닐}-9,11-비스[3''''/4''''-(페닐에티닐)페닐]디아맨탄

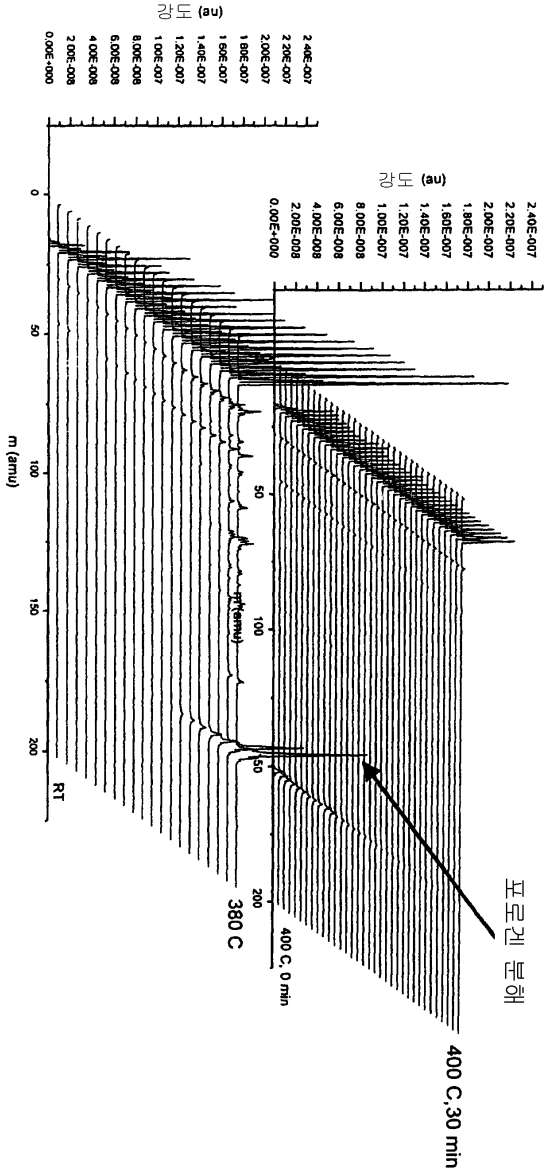
도면4



도면5



도면6


강도 (au)
0.00E-000
2.00E-008
4.00E-008
6.00E-008
8.00E-008
1.00E-007
1.20E-007
1.40E-007
1.60E-007
1.80E-007
2.00E-007
2.20E-007
2.40E-007
0
50
100
150
200
m (amu)
RT
380 C
400 C, 0 min
400 C,30 min
포로겐 분해