

Новые конденсационные полимеры с низкой диэлектрической проницаемостью

А.Л.Русанов, Т.А.Стадник, К.Мюллен

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28, факс (095) 135–5085*

*Институт Макса Планка по исследованию полимеров
55128 Майнц, Аккерманвег, 10, Германия, факс +49(6131)37–9100*

Рассмотрены факторы, определяющие диэлектрические свойства среды, а также основные подходы к созданию пленочных материалов с пониженной диэлектрической проницаемостью на основе конденсационных полимеров, содержащих фторированные и (или) алициклические звенья, и полимерных нанопен.
Библиография — 147 ссылок.

Оглавление

I. Введение	760
II. Факторы, влияющие на диэлектрическую проницаемость полимеров	760
III. Конденсационные полимеры с низкой диэлектрической проницаемостью	761
IV. Термостойкие полимерные пены	769
V. Заключение	770

I. Введение

В последнее время все более актуальной становится проблема создания пленочных материалов с пониженной диэлектрической проницаемостью (ДП), которые могут использоваться в качестве межслойных диэлектриков (МСД) в пакетах мультиинтегральных схем.^{1,2} Известно,^{3,4} что скорость распространения электрических импульсов обратно пропорциональна $\epsilon^{1/2}$ (ϵ — ДП среды). Кроме того, минимальное расстояние между линиями в интегральных схемах лимитируется «шумами», возникающими вследствие зависимо от ДП изолирующего материала «перекрестного эффекта» — токов, наведенных в проводниках вблизи линий активного сигнала. Поэтому при уменьшении ϵ сокращается время технологического цикла и появляется возможность повышения плотности интегральных схем. Одним из наиболее широко используемых материалов для МСД является диоксид кремния, для которого в зависимости от содержания влаги ϵ изменяется от 4 до 10. Материалы с пониженными по

сравнению с SiO_2 значениями ϵ разделяются на четыре основные группы:⁴

- модифицированный фтором SiO_2 ($\epsilon = 3.0–4.0$);
- органические полимеры ($\epsilon = 2.0–3.0$);
- нанопены органических полимеров ($\epsilon = 1.1–3.0$);
- аэрогели SiO_2 ($\epsilon = 1.1–4.0$).

Дополнительные требования к материалам для МСД накладываются условиями технологии производства и работы элементов схем. Это — высокие термические и механические характеристики в сочетании с низким тепловым расширением и остаточным напряжением термического цикла. В наибольшей степени этим требованиям отвечают конденсационные органические полимеры. Анализу основных достижений в этих направлениях и посвящен данный обзор.

II. Факторы, влияющие на диэлектрическую проницаемость полимеров

На диэлектрическую проницаемость полимеров в основном влияют их свободный объем,⁵ поляризуемость⁶ и гидрофобность.⁷

Увеличение свободного объема может рассматриваться как замена части полимера ($\epsilon \approx 3$) на воздух ($\epsilon = 1$); как следствие, происходит уменьшение ДП материала.

Значение ϵ любого материала пропорционально суммарной поляризуемости (α), с ростом α растет и ϵ . Суммарная поляризуемость включает компоненты трех типов поляризации: электронной (α_e), атомной (α_a) и поляризации вследствие ориентации диполей (α_0)^{5–8}

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_a + \alpha_0.$$

Суммарная ДП также складывается из инкрементов, связанных с каждым видом поляризации

$$\epsilon = \epsilon_e + \epsilon_a + \epsilon_0.$$

А.Л.Русанов. Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией высокомолекулярных соединений ИНЭОС РАН. Телефон: (095)135–6372, e-mail: alrus@ineos.ac.ru
Область научных интересов: химия ароматических гетероцепных и гетероциклических полимеров.
Т.А.Стадник. Младший научный сотрудник того же института. Область научных интересов: фторированные полиимиды.
К.Мюллен. Профессор, содиректор Института Макса Планка по исследованию полимеров. Телефон: (6131)37–9150, e-mail: mullen@mpip-mainz.mpg.de
Область научных интересов: химия ароматических низкомолекулярных соединений, олигомеров и полимеров.

Дата поступления 23 ноября 1998 г.

Электронная поляризация обусловлена небольшим отклонением от равновесного распределения электронов по отношению к положительно заряженным ядрам, с которыми они ассоциированы.^{5–8} Поскольку сюда включено только движение электронов, этот процесс может происходить очень быстро, и обычно его временная постоянная составляет $\sim 10^{-13}$ с. При оптических частотах, когда может происходить только оптическая поляризация, действует уравнение Максвелла

$$\varepsilon = n^2,$$

где n — показатель преломления.

Атомная поляризация является результатом изменения расположения атомных ядер под воздействием электрического поля. Этот тип поляризации характеризуется типичной временной постоянной $\sim 10^{-13}$ с. Вклад α_0 в суммарную поляризацию для твердых органических веществ составляет $\sim 10\%$ от величины α_e .^{5–8}

Поляризация, обусловленная ориентацией диполей, является следствием перераспределения зарядов, т.е. переориентирования группы атомов с постоянным дипольным моментом в пространстве под действием электрического поля. Поскольку переориентацию претерпевают большие по массе частицы, процесс протекает медленнее электронной или атомной поляризации и даже в газовой фазе характеризуется временной постоянной $\sim 10^{-9}$ с. В данном случае необходимо преодолеть большую инерцию для изменения направления движения в каждом цикле осцилляции электрического поля. В жидкой, а еще в большей степени в твердой фазах действуют межмолекулярные фрикционные силы, что также замедляет процесс и уменьшает значения α_0 , характерные для статических условий.

Поляризация вследствие переориентации диполей часто вносит основной вклад в формирование величин ε жидкостей и газов, однако в твердых телах зачастую более существенным является вклад α_e . Естественно, мобильность диполей в твердых телах, зависящая от частоты и температуры измерений, возрастает выше температуры стеклования T_g , хотя значительные движения диполей могут происходить и ниже T_g вследствие β -переходов.⁸

Диэлектрические свойства полимеров зависят также от их гидрофобности,^{7,9,10} так как ориентация диполей воды протекает очень легко и может сохраняться вплоть до высоких частот электрического поля (10^{13} Гц для свободной воды). Кроме того, полимер, содержащий влагу, может рассматриваться как композиционный материал, для одного из компонентов которого $\varepsilon = 80$,⁷ что вносит существенный вклад в аддитивное значение ε материала.

Следовательно, гидрофобность полимера может играть важную роль в формировании электрофизических свойств материалов.

Вклады перечисленных выше факторов в значения ДП полимеров могут существенно различаться при переходе от одной структуры к другой. Так, вклад свободного объема в ДП полиимидов может изменяться от 25 до 94% в зависимости от структуры полимеров.⁵

III. Конденсационные полимеры с низкой диэлектрической проницаемостью

Наиболее перспективными материалами для создания МСД являются ароматические гетеро- и особенно карбоцепные полимеры (КП). Наибольшее внимание исследователей привлекли гидрофобные и неполяризуемые фторсодержащие КП, а также полимеры с алициклическими фрагментами. Зависимость ε от частоты измерений, температуры и влажности среды создает определенные трудности в установлении четкой зависимости ДП от строения полимеров; тем не менее имеющиеся экспериментальные данные позволяют выявить основные закономерности и зависимости в изучении связи

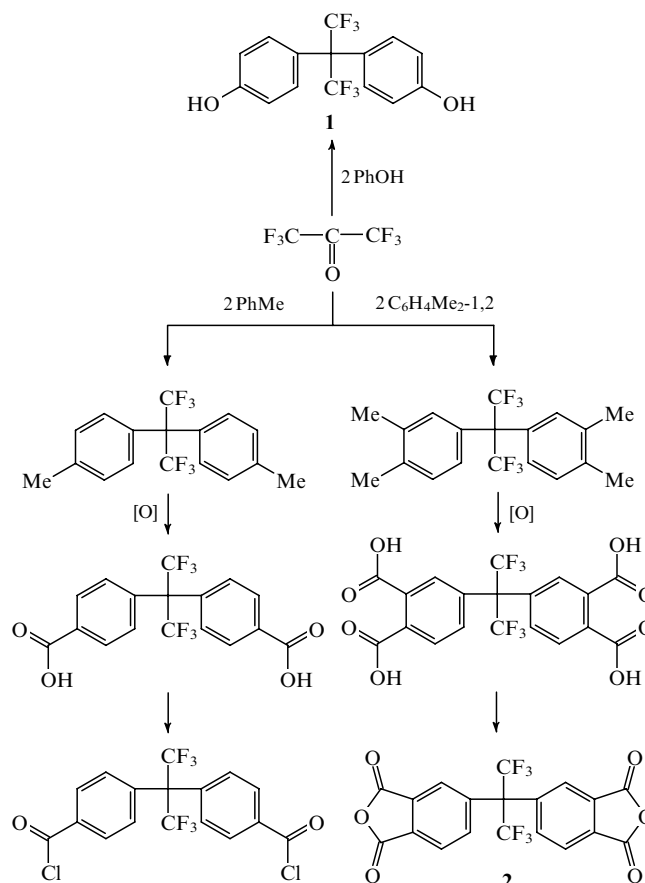
строение–ДП для значительного ряда КП. Поскольку в большинстве анализируемых в обзоре работ речь идет о пленкообразующих (т.е. высокомолекулярных) системах, влияние степени полимеризации на свойства материалов не рассматривалось.

1. Фторсодержащие конденсационные полимеры

Введение фтора в макромолекулы КП приводит к увеличению их гидрофобности и свободного объема при одновременном уменьшении поляризуемости.⁷ В ряду различных подходов к введению фтора в макромолекулы наибольшее распространение получило использование мономеров с гексафторпропан-2,2-диальными группами (ГФПГ).^{11–16}

Первые представители мономеров, содержащих ГФПГ, — 1,1,1,3,3,3-гексафтор-2,2-бис(4-гидроксифенил)пропан (**1**), 1,1,1,3,3,3-гексафтор-2,2-бис(4-карбоксифенил)пропан и его дихлорангидрид, а также диангидрид 1,1,1,3,3,3-гексафтор-2,2-бис(3,4-дикарбоксифенил)пропана (**2**) — были синтезированы на основе гексафторацетона по схеме 1.

Схема 1



Эти мономеры используют непосредственно для получения ароматических КП или применяют для синтеза более сложных ГФПГ-содержащих мономеров.¹⁴ Наряду с ГФПГ в макромолекулы были введены трифторметильные,^{17–20} другие перфторалкильные^{17,21} заместители и перфторароматические фрагменты.^{17,22–24}

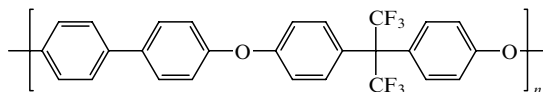
Среди фторсодержащих ароматических конденсационных полимеров с пониженной ДП основное внимание исследователей привлекли простые ароматические полиэфир (ПАПЭ) и полиимиды.

Наиболее распространенным методом синтеза ПАПЭ является нуклеофильное ароматическое полизамещение^{25–27} с использованием в качестве исходных соединений бисфенолятов и активированных диалогенароматических или динитроароматических соединений.

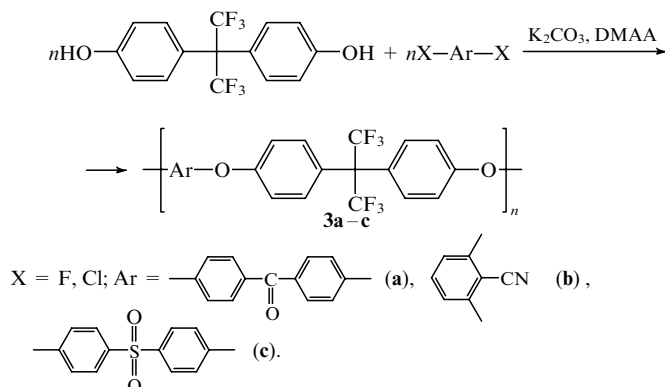
Таблица 1. Влагопоглощение и ДП фторсодержащих ПАПЭ 3.²²

Полимер	Влагопоглощение, %	ε	
		$r = 0$	влажная среда
3a	0.91	2.94	3.25 ($r = 57.5\%$)
3b	0.78	2.99	3.39 ($r = 67.3\%$)
3c	1.21	3.03	3.63 ($r = 69.0\%$)

Первый фторсодержащий ПАПЭ



является продуктом поликонденсации динатриевой соли соединения **1** с 4,4'-дибромбифенилом.²⁸ Фторсодержащие ПАПЭ общей формулы **3** были получены при взаимодействии дикалиевой соли соединения **1** с 4,4'-дифторбензофеноном, бис(4-хлорфенил)сульфоном и 2,6-дифторбензонитрилом^{22, 29, 30}



Диэлектрическая проницаемость ПАПЭ **3a-c**, характеризующихся влагопоглощением $\sim 0.9\%$, изменяется от 2.94 до 3.03 при относительной влажности (r), равной нулю (табл. 1). Сравнительно высокие значения ε для ПАПЭ **3a-c** обусловлены наличием в их молекуле таких поляризующихся групп, как карбонильная, сульфоновая и нитрильная.

Взаимодействием дикалиевой соли соединения **1** с мономерами на основе бис(4-фторбензофенона), содержащими амидные, амидоимидные, нитрильные, 1,3,4-оксадиазольные и пиридинозные фрагменты, в соответствии со схемой 2 (см.³¹) синтезированы ПАПЭ **4a-c**, относящиеся к классу полиэфиркетонов (ПЭК), интенсивно исследуемые в последние годы.³²

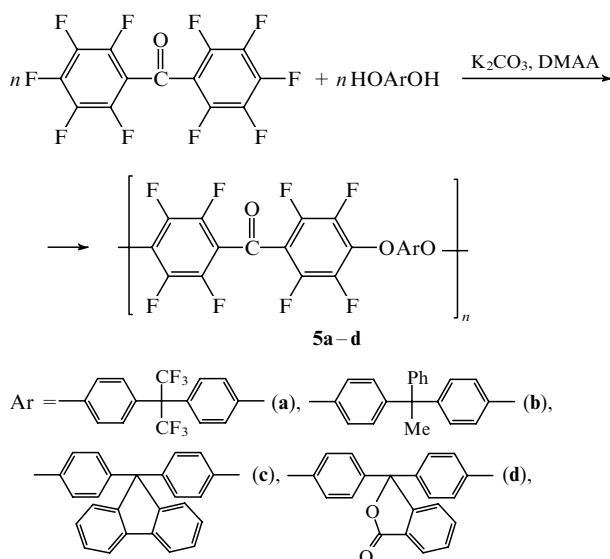
Таблица 2. Температуры стеклования (T_g), деградации (T_d) и ДП фторсодержащих ПЭК **4**.³¹

Полимер	T_g , °C	T_d , °C	ε	
			$r = 0$	влажная среда
4a	162	497	3.02	3.51 ($r = 70\%$)
4b	176	498	3.09	3.53 ($r = 70\%$)
4c	146	409	3.11	4.73 ($r = 54\%$)
4d	185	458	3.51	4.54 ($r = 54\%$)
4e	164	366	3.54	4.15 ($r = 52\%$)

Пленки на основе этих полимеров эластичны и термостойки. При $r = 0$ для ПЭК **4a-e** диэлектрическая проницаемость изменяется от 3.02 до 3.54 (измерения при частоте электрического поля $\nu = 10$ кГц) (табл. 2). Зависимость ε от r для ПЭК **4a** представлена на рис. 1.

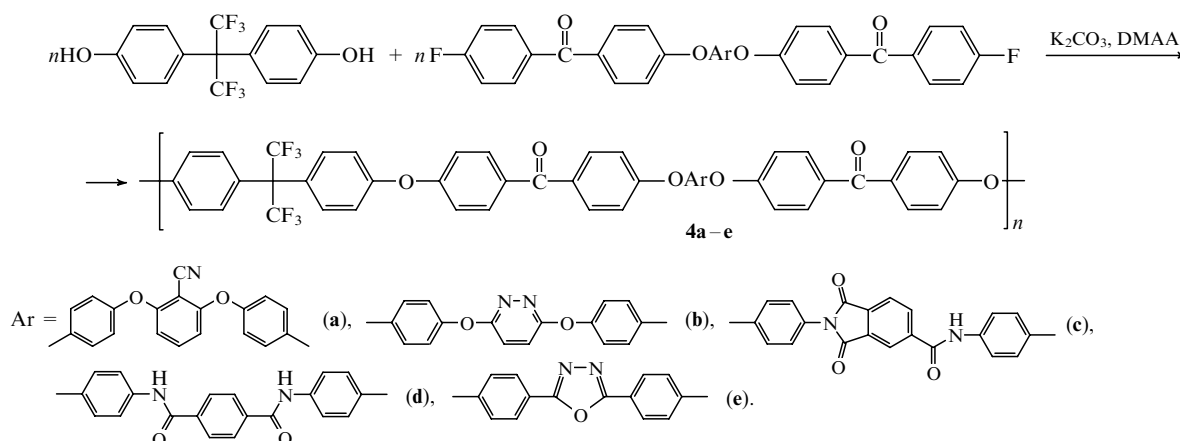
Значительно лучше характеристики полимеров, при получении которых в качестве электрофильного мономера использовали декафторбензофенон. Так, ПЭК, содержащие перфторароматические фрагменты и полученные в соответствии со схемой 3 (см.³³).

Схема 3



обладают довольно высокой термостойкостью, а значения ε изменяются от 2.68 до 2.98 при $r = 0$ и от 2.79 до 3.10 при $r = 68\%$ (табл. 3). Зависимость ε от r для ПЭК **5a-d** приведена на рис. 2. При сравнении рис. 1 и 2 видно, что с ростом r значения ε для фторсодержащих ПАПЭ и ПЭК повышаются,

Схема 2



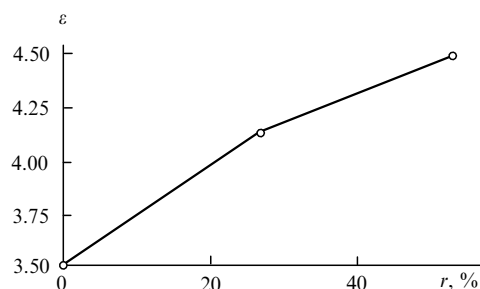
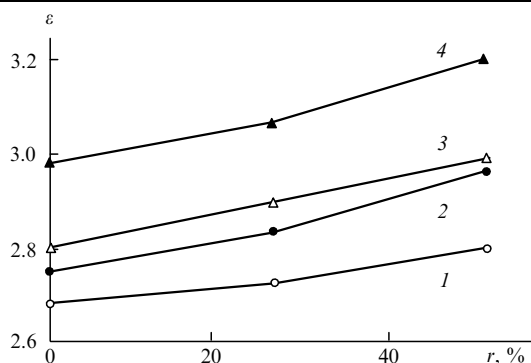


Рис. 1. Зависимость ДП от относительной влажности для ПЭК 4а.

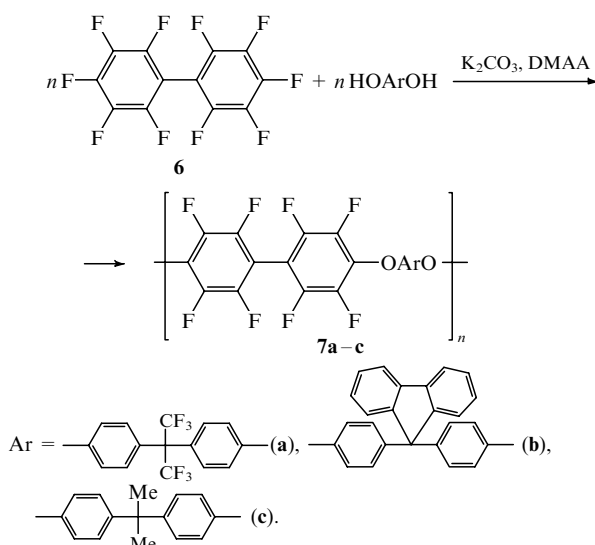
Рис. 2. Зависимость ДП фторсодержащих ПЭК 5а (1), 5б (2), 5с (3), 5д (4) от относительной влажности.³³

причем для полимеров с высоким влагопоглощением — сильно.

Для уменьшения ДП этих полимеров из их макромолекул необходимо удалить полярные карбонильные группы; с этой целью вместо декафторбензофенона в реакциях синтеза ПАПЭ используют такие перфторированные ароматические углеводороды, как гексафторбензол^{34–37} и особенно декафторбифенил (6).^{22–24, 38–45}

Синтез ПАПЭ на основе соединения 6 был осуществлен в соответствии со схемой 4.^{22, 24}

Схема 4



Для получения полимеров с концевыми нонафторбифенильными группами использовали небольшой избыток соединения 6. Некоторые характеристики фторированных ПАПЭ 7а,б приведены в табл. 4.

Простые ароматические полиэфиры с общей формулой 7 являются линейными или слегка разветвленными (вслед-

Таблица 3. Температуры стеклования, деструкции и ДП фторированных ПЭК 5.³³

Полимер	T_g , °C	T_d (воздух), °C	ε	
			$r = 0$	$r = 68\%$
5а	155	425	2.68	2.79
5б	175	442	2.75	2.95
5с	223	436	2.80	3.00
5д	215	359	2.98	3.10

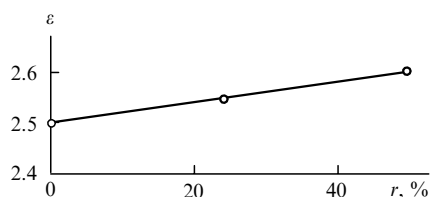
Таблица 4. Электрические и механические свойства ПАПЭ на основе декафтордифенила.⁴⁰

Свойство	Полимер	
	7а	7б
T_g , °C	189	260
Влагопоглощение, %	0.1	0.15
ε ($v = 10$ кГц)		
$r = 0$	2.50	2.62
$r = 60\%$	2.62	2.66
Коэффициент термического расширения	76	65
α , м.д. · (°C) ⁻¹		
T_d (ДТГА), °C		
на воздухе	500	500
в атмосфере азота	510	540
Потеря массы при 1000°C на воздухе, %	60	37.5
Изотермические потери массы на воздухе, %		
3 ч при 400°C	2.5	2.7
3 ч при 450°C	19.8	3.6
Удлинение при разрыве Δl , %	85.0	36.0

ствие взаимодействия с бисфенолятами более чем двух атомов фтора) полимерами, растворимыми в ДМАА, ТГФ, бис-2-этоксипропановом эфире и метилизобутилкетоне. Полимер из растворов или компрессионным прессованием этих ПАПЭ были получены прочные прозрачные пленки, свободные от кетонных, сульфоновых, нитрильных и других полярных групп. Такие пленки имеют низкие значения ε (≤ 2.8) и влагопоглощения ($\leq 0.1\%$) и отличаются высокими термическими и механическими характеристиками. В качестве примера на рис. 3 приведена зависимость ε от r для ПАПЭ 7а.

Фторированные ПАПЭ были использованы для получения семейства полимеров марки FLARE с низкими значениями ε и влагопоглощения. Например, для FLARE™ 1.0 и FLARE™ 1.51 значения ε составляют 2.43 и 2.52, а коэффициенты термического расширения 73 и 33 м.д. · (°C)⁻¹ соответственно.⁴⁵

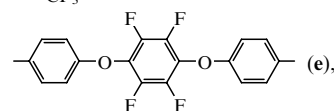
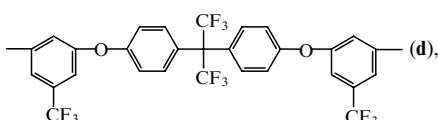
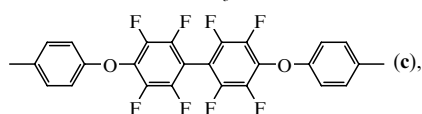
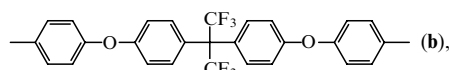
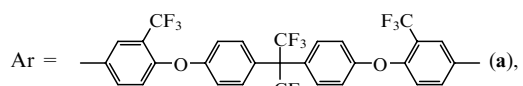
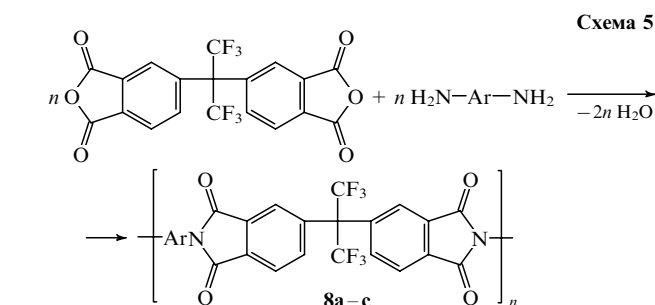
Из фторсодержащих полимеров внимание исследователей привлекли также полиимиды. Недостатком систем на основе полиимидов для получения материалов с низкой ДП является наличие в каждом элементарном звене четырех карбонильных групп, однако возможность модификации их структуры (включая введение фтора) в широких пределах в сочетании с высокими термическими и механическими свой-

Рис. 3. Зависимость ДП от относительной влажности для ПАПЭ 7а.⁴⁰

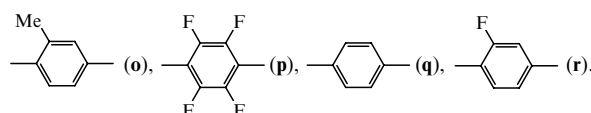
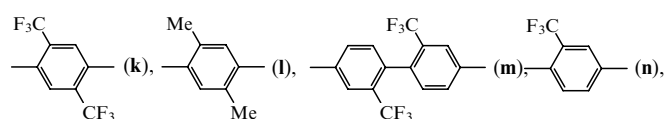
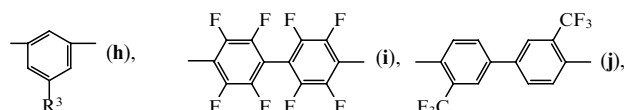
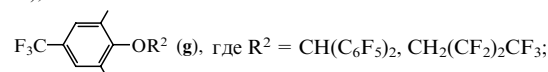
ствами делают полиимиды достаточно привлекательными объектами для этой цели. Полиимиды, используемые в микроэлектронике, имеют $\varepsilon = 2.9 - 3.4$. Снижение ДП достигается за счет введения в макромолекулы атомов фтора,^{5-8, 22, 46-84} чаще всего в виде ГФПГ^{5-8, 11-16, 61, 63, 80, 81, 83} и трифторметильных заместителей.^{74-79, 82, 83}

В основном для синтеза фторсодержащих полиимидов используют диангидрид **2**; это обусловлено относительной доступностью этого мономера, а также пониженной ДП полимеров на его основе по сравнению с аналогичными полимерами на основе других диангидридов (см. ниже).

Взаимодействие **2** с различными фторсодержащими диаминами было проведено в соответствии со схемой 5.^{21, 22, 63}



где $\text{R}^1 = \text{CF}(\text{CF}_3)[\text{OCF}(\text{CF}_3)]_m\text{O}(\text{CF}_2)_5\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2]_n\text{CF}(\text{CF}_3)$ ($m + n = 3$);

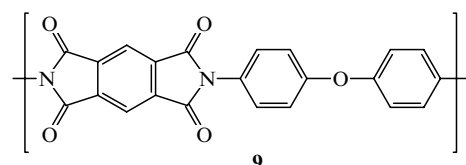


Влагопоглощение и значения ДП полученных полиимидов приведены в табл. 5. Для сравнения в таблице представлены

Таблица 5. Содержание фтора, влагопоглощение и ДП полиимидов **8** и **9**.

Полимер	[F], %	Влаго- погло- щение, %	ε		Ссылки
			$r = 0$	влажная среда	
8a	32.0	0.79	2.71	3.04 ($r = 56.8\%$)	22, 30
8b	24.6	0.85	2.72	3.02 ($r = 56.8\%$) 2.96 ($r = 50.0\%$)	22, 30 63
8c	28.9	0.71	2.74	2.99 ($r = 54.5\%$) 2.78 ($r = 50.0\%$)	22, 30 63
9	0	2.77	3.10	3.71 ($r = 58.2\%$)	22, 30

также соответствующие характеристики полиимида, наиболее широко используемого в микроэлектронике в качестве изолятора, — поли(дифениленоксидпиромеллитимида) **9**.⁸⁵



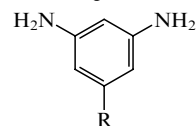
Видно, что значения параметров полиимидов на основе **2** меньше, чем параметры полиимида **9**, не содержащего атомов фтора. Для полиимидов общей формулы **8** структура диаминов мало влияет на влагопоглощение, ДП и изменение ДП в зависимости от относительной влажности, однако наиболее привлекательным при $r = 0$ представляется полимер **8a**, для которого $\varepsilon = 2.71$. Идентичными характеристиками обладает изомерный ему полиимид **8d**.⁸³

Фторсодержащие диамины **8e-g** использовали в поликонденсации с **2**,⁶³ в результате чего получены полиимиды с высоким содержанием фтора. Диэлектрические свойства таких полиимидов приведены в табл. 6.

Для всех полиимидов наибольшие значения ε в изученном температурном интервале отмечали при 300°C, что обусловлено повышенной подвижностью молекул полиимида при этой температуре, превышающей T_g рассматриваемых полимеров.

Аналогичное явление отмечено⁵⁵ при изучении полиимидов на основе соединения **2** и октафторбензидина. Анализ данных табл. 6 позволил сделать вывод о том, что для понижения значения ε более эффективно введение атомов фтора в ароматические кольца макромолекул, чем в алифатические фрагменты.⁶³

В результате взаимодействия **2** и фторсодержащих замещенных *m*-фенилендиамина



$\text{R} = \text{SF}_5$ (a), CF_3 (b), OCH_2CF_3 (c), $\text{CH}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{C}_3\text{F}_7$ (d), H (e),

были получены полиимиды **8h**, характеризующиеся низкими значениями ε (табл. 7), уменьшающимися в ряду заместителей R : $\text{H} > \text{CH}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{C}_3\text{F}_7 > \text{OCH}_2\text{CF}_3 > \text{CF}_3 > \text{SF}_5$.

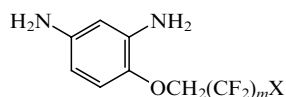
Таблица 6. Содержание фтора и ДП фторсодержащих полиимидов **8e-g**.⁶³

Полиимид	[F], %	ε ($v = 100$ кГц, $r = 50\%$)			
		25°C	100°C	250°C	300°C
8e	24.61	2.83	2.81	2.89	2.95
8f	48.06	2.93	2.91	2.82	3.00
8g	38.87	2.93	2.98	2.90	3.08

Таблица 7. Диэлектрическая проницаемость полиимидов **8h**.

R	ε	ν ($r = 50\%$), кГц	Ссылки
SF ₅	2.51	10 ⁶	66
CF ₃	2.58	10 ⁶	74
OCH ₂ CF ₃	2.60	1	59
CH ₂ C(CF ₃) ₂ C ₃ F ₇	2.70	3 · 10 ³	68
H	3.00	1	59

Для полиимидов на основе **2** и *m*-фенилендиаминов, содержащих фторированные алкоксильные заместители^{59, 84}



$m = 3, 6, 7, 10$; X = H, F,

значения ε ниже, чем для полиимидов на основе **2** и незамещенного *m*-фенилендиамина (рис. 4); с увеличением содержания фтора в этих полимерах значение ε уменьшается, достигая 2.6.

Эти результаты могут быть объяснены уменьшением межцепного взаимодействия в полиимиде;⁵⁰ увеличение длины фторированной алкоксильной группы приводит к стерическому затруднению межцепного взаимодействия, что, в свою очередь, уменьшает ε .

Введение фторированных алкоксильных групп связано с двумя противоположными аспектами влияния атомов фтора на ДП. С одной стороны, фтор имеет низкую электронную поляризуемость,⁸⁶ вследствие чего уменьшается ДП полиимиды. С другой стороны, значительное сродство к электрону, обусловленное высокой электроотрицательностью атомов фтора,⁸⁷ может способствовать образованию дополнительных постоянных диполей на метиленовых фрагментах фторированных алкоксильных групп и/или бензольных циклов, связанных с фторированными алкоксильными группами. Эти диполи увеличивают ориентационную поляризацию и ДП. В полиимиде вклад этих дополнительных постоянных диполей в ДП меньше по сравнению с вкладами межцепных взаимодействий и электронной поляризации.⁸⁶

Пониженное водо- и влагопоглощение фторсодержащих полиимидов обуславливают стабильность их диэлектрических показателей. Так, после выдержки пленок при 25°C и $r = 70\%$ в течение 5 сут рост ε составил 0.1 (с 2.6 до 2.7) для полимера **8h** с R = CH₂C(CF₃)₂C₃F₇ (см. табл. 7), что свидетельствует о значительном влиянии влагопоглощения на ДП полимеров.⁵⁹ Следует отметить, что стабильность ДП — одно из наиболее важных качеств, которыми должны обладать МСД, используемые в микроэлектронике.⁸⁷

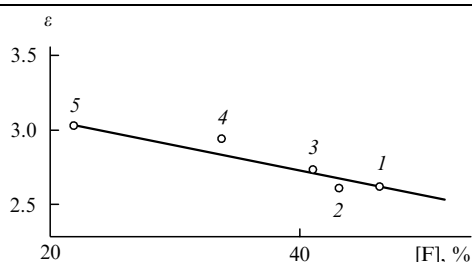


Рис. 4. Зависимость ДП ($\nu = 1$ кГц) от содержания фтора в полиимиде с общей формулой **8h**.

R: 1 — OCH₂(CF₂)₁₀H; 2 — OCH₂(CF₂)₇F; 3 — OCH₂(CF₂)₆F; 4 — OCH₂(CF₂)₃F; 5 — H.

Таблица 8. Диэлектрическая проницаемость полиимидов **8i–r**.

Полиимид	ε (1 кГц)	
	$r = 0$	$r = 40\%$
8i	2.55	2.73
8j	2.56	—
8k	2.59	2.87
8l	2.68	2.90
8m	2.71	2.89
8n	2.72	3.05
8o	2.74	3.21
8p	2.75	3.16
8q	2.81	3.22
8r	2.85	3.19

Детальное изучение взаимосвязи строения полиимидов и их ДП предпринято авторами работ^{7, 8}. Полиимиды **8i–r** были получены на основе диангида **2** и различных диаминов, содержащих и не содержащих атомы фтора в бензольных циклах и боковых группах.

Значения ε для таких полиимидов приведены в табл. 8. При всех условиях измерений наблюдается одна и та же тенденция — уменьшение ДП полиимидов с ростом содержания фтора в этих полимерах. Некоторые отклонения от этой тенденции обусловлены, в частности, тем, что метилсодержащие полимеры с низким содержанием фтора являются частично алифатическими, что уменьшает ДП.⁷ Следует также отметить, что асимметричное расположение фторсодержащих фрагментов в аминных остатках приводит к повышению ДП полиимидов, содержащих то же число фторированных фрагментов, но расположенных симметрично.⁷ Анализ результатов, приведенных в табл. 8, указывает на уменьшение ДП полиимидов в не прямой зависимости от строения диамина в следующем ряду: **8r** > **8q** > **8o** > **8p** > **8n** > **8l** > **8m** > **8k** > **8i**.

В работах^{59, 66, 68, 74} исследовано влияние строения диангида на свойства полиимидов. Изучались физические свойства (в том числе ДП) полиимидов общей формулы **10–12**. Результаты представлены в табл. 9. В соответствии с данными, приведенными в таблице, значения ε уменьшаются в следующем ряду: **10e** > **10d** > **10c** > **10b** > **10a**.

Иная зависимость найдена⁶⁶ при анализе свойств полиимидов общей формулы **11**.

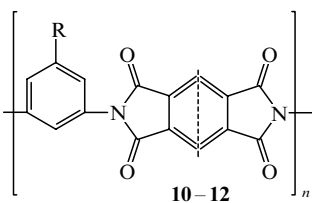
Некоторые характеристики этих полимеров представлены в табл. 10. Видно, что значения ε уменьшаются в ряду **11h** = **11g** > **11f** > **11e** > **11d** > **11c** > **11b** > **11a**. Величины ε для SF₅-содержащих полиимидов, приведенные в табл. 10, весьма низки: при частоте 10 ГГц они изменяются от 2.51 до 3.00, т.е. примерно на 0.2 меньше значений ε для соответствующих полиимидов на основе *m*-фенилендиамина.

Сопоставимые по структуре полиимиды, содержащие пентафторсульфидные (см. табл. 10) и трифторметилные

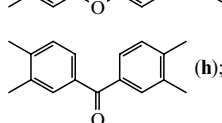
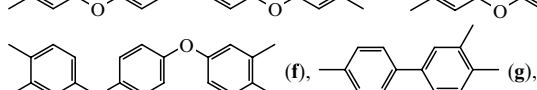
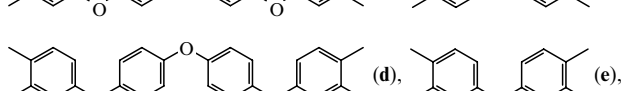
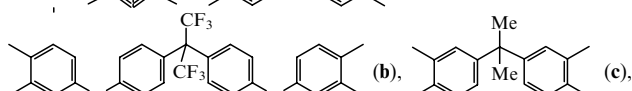
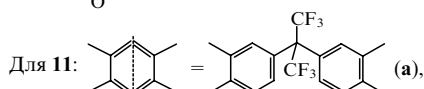
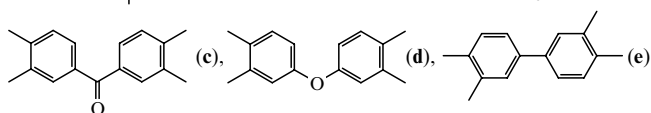
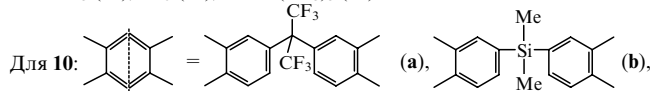
Таблица 9. Характеристическая вязкость ($\eta_{\text{лог}}$), температура стеклования и ДП полиимидов **10**.

Полиимид	$\eta_{\text{лог}}$, дл · г ⁻¹	T_g , °C	ε ($\nu = 10$ ГГц)
10a	0.70	297	2.58
10b	0.64	263	2.75
10c	0.53	294	2.90
10d	0.34	274	2.91
10e	0.89	329	3.02

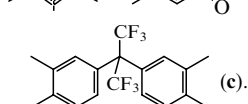
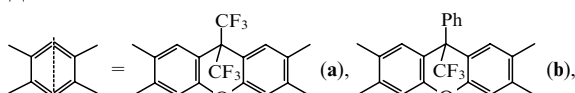
Примечание. Полиимиды **10a–10d** растворяются в ДМАА и *m*-крезоле; пленкообразование из растворов ДМАА и *m*-крезола имеет место для полиимидов **10a**, **10c–10e**.



R = CF₃ (**10**), SF₅ (**11**), CH₂C(CF₃)₃ (**12**).



Для **12**:

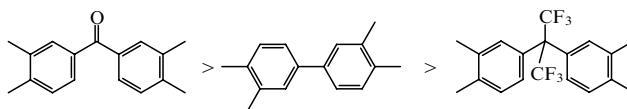


(см. табл. 9) заместители, имеют близкие значения ϵ ; в ряде случаев полиимиды, содержащие пентафторсульфидные заместители, характеризуются меньшими значениями ϵ , что связано с большим содержанием фтора в этих системах.

Таблица 10. Характеристическая вязкость, температура стеклования, температура потери 10% массы (ДТГА) и ДП для фторсодержащих полиимидов **11**.

Полиимид	$\eta_{\text{лог}}$, дл·г ⁻¹	T_g , °C	$T_{10\%}$, °C	ϵ ($\nu = 10$ ГГц)
11a	0.35	305	476	2.51
11b	0.44	243	480	2.61
11c	0.38	300	426	2.68
11d	0.45	235	457	2.80
11e	0.48	287	470	2.82
11f	0.40	263	471	2.83
11g	0.44	344	471	3.00
11h	0.40	308	461	3.00

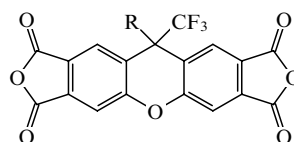
Для полиимидов на основе *m*-фенилендиаминов с фторированными алкоксигруппами значения ϵ уменьшаются в ряду диангидридных каркасов:⁵⁹



Во всех проанализированных случаях полиимиды на основе **2**, содержащие объемные ГФПГ, имеют наименьшие значения ϵ по сравнению с полиимидами других диангидридов тетракарбоновых кислот. Именно на основе **2** фирма «Hoechst» разработала полиимидные пленки с $\epsilon < 3.0$ (для пленки «Hoechst Sixef» $\epsilon = 2.6$) и низким ($\sim 0.5\%$) влагопоглощением.⁶¹

В более поздних работах^{67, 88–90} было показано, что значительно лучшая комбинация механических и электрических свойств полиимидов может быть достигнута путем введения фторсодержащих групп в жесткие «стержневидные» мономеры; пленки таких полимеров имеют низкие коэффициенты термического расширения, типичные для металлов и керамики.^{91–93}

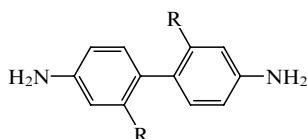
Для получения жесткоцепных фторированных полиимидов были использованы диангидриды ксантен-2,3,6,7-тетракарбоновых кислот (см.^{94, 95})



R = CF₃ (a), Ph (b).

Взаимодействием этих диангидридов с рядом упомянутых выше фторсодержащих диаминов получены полиимиды **12**, сочетающие низкие значения ϵ (ниже, чем у полиимидов на основе **2**), низкие коэффициенты термического расширения и хорошую растворимость в органических растворителях. Свойства некоторых полиимидов этого типа приведены в табл. 11.⁶⁸

Полиимиды с еще более низкими коэффициентами термического расширения получены при взаимодействии диангидридов ксантен-2,3,6,7-тетракарбоновых кислот с «жесткими» фторсодержащими ароматическими диаминами — бис(фторалкил)- и бис(фторалкокси)бензидинами:

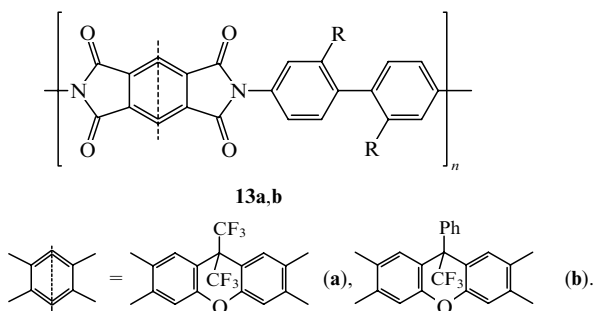


R = CF₃, OCF₃, OCF₂CF₂H.

Полученные жесткоцепные полиимиды имеют формулу

Таблица 11. Толщина пленки (d), прочность на разрыв (σ), удлинение при разрыве, модуль эластичности (η), коэффициент термического расширения, влагопоглощение и ДП для пленок на основе фторсодержащих полиимидов **12**.⁶⁸

Полиимид	d , мкм	σ , МПа	Δl , %	η , ГПа	α , м.д.·(°C) ⁻¹	Влагопоглощение, % ($r = 85\%$)	ϵ ($\nu = 1$ МГц, $r = 0$)
12a	10.5	116	28	2.0	70	0.6	2.3
12b	13.6	115	25	1.9	67	1.1	2.5
12c	14.6	72	6	1.7	86	0.5	2.7



Некоторые характеристики таких фторсодержащих полиимидов приведены в табл. 12.^{69, 70}

Таблица 12. Содержание фтора, прочность на разрыв, удлинение при разрыве, модуль эластичности, коэффициент термического расширения, влагопоглощение и ДП для фторсодержащих полиимидов 13.⁶⁹

R	[F], %	σ , МПа	Δl , %	η , ГПа	α , м.д. · (°C) ⁻¹	Влагопоглощение, % ($r = 85\%$)	ε ($v = 1$ МГц, $r = 0$)
Полиимид 13a							
CF ₃	30.7	200	6	6.1	6	1.2	2.4
						1.4	2.7
OCF ₃	29.4	411	18	5.1	10	0.8	2.8
O(CF ₂) ₂ H	31.7	294	15	5.3	10	0.7	3.0
Полиимид 13b							
CF ₃	22.8	197	8	5.0	6.2	1.9	2.7
OCF ₃	21.8	143	7	3.4	36	—	2.6
O(CF ₂) ₂ H	24.77	249	19	4.0	40	0.8	3.1

Полимеры на основе диамин с заместителями OCF₃ характеризуются низкими значениями ε , влагопоглощения и коэффициента термического расширения, и в то же время обладают высокой термостойкостью. Такие полиимиды весьма перспективны как материалы следующего поколения в микроэлектронике.

Наряду с фторсодержащими ПАПЭ и полиимидами для создания материалов с низкой ДП использовали и другие типы фторсодержащих ароматических полимеров. Типич-

Таблица 13. Диэлектрическая проницаемость полиимидов 14.⁹⁹

Полиимид	ε	
	$r = 0$	$r = 70\%$
14a	2.88	3.70
14b	3.01	4.29
14c	3.21	4.80
14d	3.21	4.45

ными представителями таких полимеров являются полибензоксазолы (ПБО) 14 (схема 6).^{96–98}

Несмотря на то, что введение бензоксазольных циклов в макромолекулы полиимидов не привело к уменьшению ДП последних (табл. 13),⁹⁹ высокофторированные ПБО^{100, 101} представляются весьма перспективными полимерами для создания материалов с низкой ДП. Во всяком случае, для некоторых фторированных ПБО во влажном состоянии $\varepsilon = 2.8$ (см.^{102, 103}), а в публикации¹⁰⁴ содержится упоминание о ПБО с $\varepsilon = 2.2–2.4$.

Другим многообещающим классом гетероциклических полимеров являются полифенилхиноксалины (ПФХ) с общей формулой 15.^{105–107} Информация, относящаяся к диэлектрическим свойствам ПФХ, весьма ограничена,^{1, 108} однако тот факт, что даже не содержащий фтора ПФХ, полученный в соответствии со схемой 7, имеет (в зависимости от температуры и частоты измерения) $\varepsilon = 2.70–3.05$ (см. табл. 14), позволяет сделать оптимистические выводы относительно ДП фторсодержащих ПФХ. В настоящее время имеются реальные возможности для создания ПФХ, содержащих фтор как в фенильных группах,¹⁰⁹ так и в составе гексафторпропан-2,2-диильных «мостиков».¹¹⁰

Таблица 14. Температура измерения, частота и диэлектрическая проницаемость ПФХ с общей формулой 15.¹

T , °C	ν , кГц	ε
45	$2 \cdot 10^1$	2.86
45	$2 \cdot 10^3$	2.70
100	$2 \cdot 10^1$	3.05
100	$2 \cdot 10^3$	2.82

Схема 6

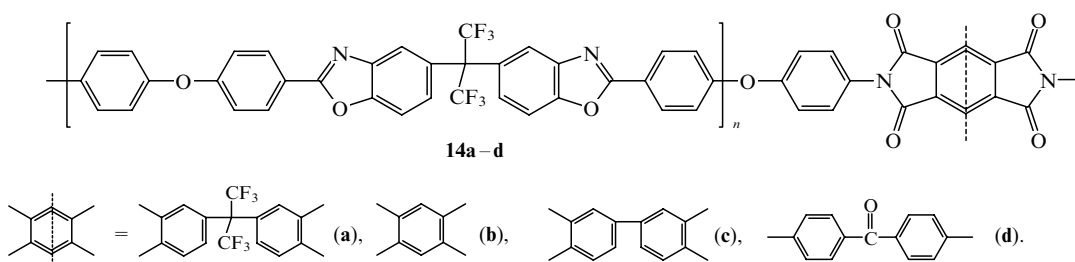
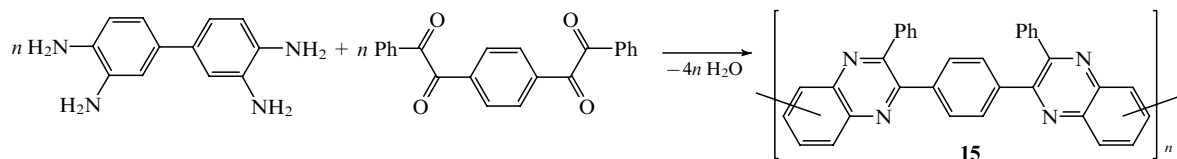


Схема 7



2. Полимеры с алициклическими звеньями

При переработке фторсодержащих полимеров существует вероятность выделения HF, поэтому в последние годы все большее внимание исследователей привлекают КП, свободные от фтора, но содержащие алициклические фрагменты (АЦФ), способствующие понижению ДП. Среди АЦФ наибольшее распространение получили адамантан и его производные.¹¹¹ В частности, в работах^{112–116} описан синтез ряда адамантансодержащих диаминов — исходных соединений в синтезе полиимидов. Синтез полиимидов был осуществлен двухстадийным методом, включающим низкотемпературное взаимодействие адамантансодержащих диаминов с диангидами тетракарбоновых кислот и последующую твердофазную термообработку полученных таким образом полиамидокислот в соответствии со схемой 8.

Схема 8

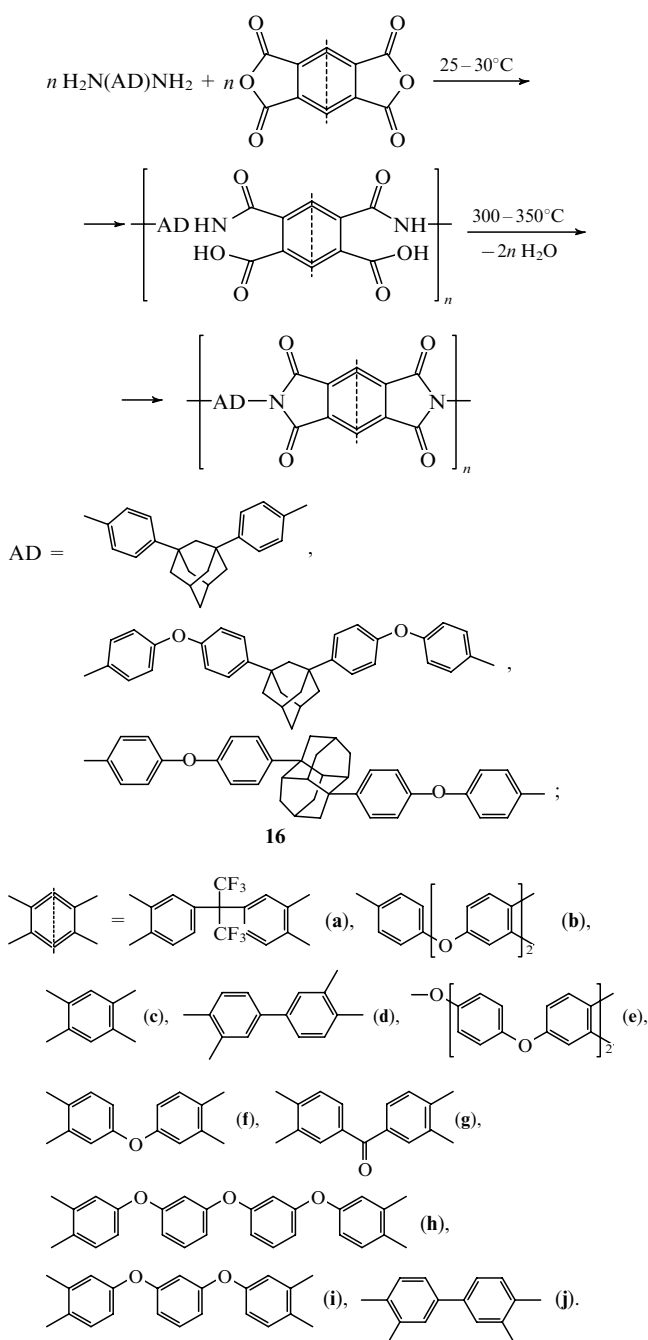


Таблица 15. Характеристическая вязкость (30°C, *N*-метилпирролидон), температура стеклования, коэффициент термического расширения, влагопоглощение и ДП полиимидов **16**.¹¹⁴

Полиимид	$\eta_{\text{лог}}$, дл · г ⁻¹	T_g , °C (ДСК)	α , м.д. · (°C) ⁻¹	Влаго- поглощение ($r = 85\%$)	ε ($v = 1$ кГц, $r = 0$)
16a	0.63	349	57.5	0.122	2.58
16b	0.43	292	67.1	0.149	2.65
16c	—	394	67.8	0.133	2.66
16d	—	—	72.4	0.149	2.66
16e	0.80	267	74.9	0.163	2.67
16f	0.52	319	56.5	0.137	2.69
16g	—	341	41.6	0.264	2.74

Наряду с двухстадийным методом синтеза ПИ, в ряде случаев была проведена одностадийная высокотемпературная (200°C) полициклоконденсация в *m*-крезоле с использованием изохинолина в качестве катализатора. Как правило, это приводило к получению более высокомолекулярных полиимидов.

После введения адамантансодержащих фрагментов растворимость некоторых полиимидов в органических растворителях улучшается, уменьшается окрашиваемость по сравнению с ароматическими полиимидами и понижаются значения ДП. Наименьшие значения ε имеют полиимиды на основе 4,9-бис[4-(4-аминофенокси)фенил]диадмантана общей формулы **16**.¹¹⁴ Некоторые характеристики этих полиимидов приведены в табл. 15.

Наряду с синтезом полиимидов диадмантансодержащие мономеры были использованы также для синтеза полибенз-азолов.¹¹⁷

IV. Термостойкие полимерные пены

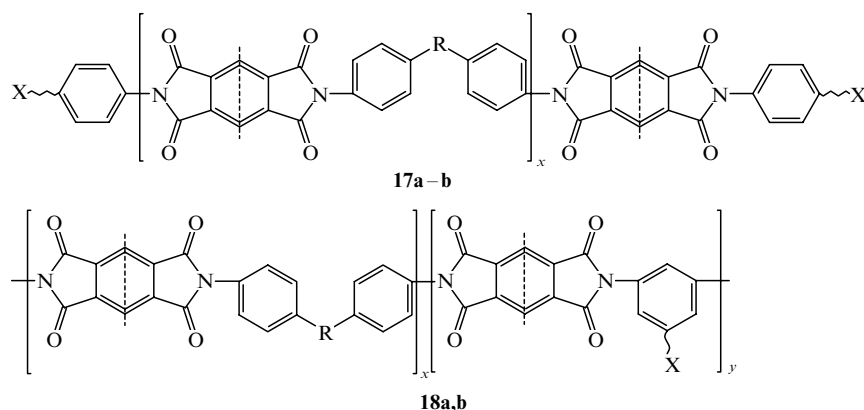
Альтернативным рассмотренным выше подходам к созданию полимерных материалов с низкой ДП является использование термостойких полимерных пен.^{1, 118–132} Пены были получены из микрофазноразделенных блок- или привитых сополимеров, состоящих из термостойких и термически лабильных блоков, причем последние являлись диспергированной фазой.¹ Термически деструктируемый блок должен представлять собой функциональный олигомер строго определенной структуры; кроме того, он должен количественно разлагаться на нереакционноспособные частицы, легко диффундирующие через стеклообразную полимерную матрицу. Температура деструкции нестабильных блоков должна быть достаточно высокой, допускающей получение стандартных пленок с удалением растворителя; в то же время она должна быть значительно ниже температуры стеклования полиимидного блока (чтобы избежать разрушения пены).¹²¹ Таким образом, разница между температурой деструкции нестабильного блока и температурой стеклования полимерной матрицы определяет «окно перерабатываемости» материала. При нагревании термически нестойкие блоки разлагаются, образуя поры, размер и форма которых определяются морфологией исходных сополимеров.

Пены этого типа, имеющие поры размером порядка нанометра, называются нанопенами.¹ Уменьшение ДП достигается путем замещения части полимера с $\varepsilon = 3.2$ на воздух с $\varepsilon = 1$ (см.¹).

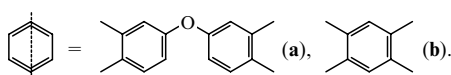
Выбор в качестве термостойких полимерных матриц различных полиимидов,^{118–130} ПФХ¹ и ПБО¹³¹ определялся их высокой термо- и теплостойкостью в сочетании с растворимостью (по крайней мере, на стадии фторполимеров) в органических растворителях.

В качестве термически нестойких блоков наиболее часто используют полипропиленоксид (ППО),^{1, 118–122, 124, 125, 128, 129, 131}

Схема 9



R = 9,9-флуоренилен, X — ППО;



полиметилметакрилат (ПММА),^{1, 124} полистирол,^{123, 125} поли- α -метилстирол^{123, 125, 127} и алифатические полиэфиры.¹²⁶

Примерами такого рода систем являются аморфные полиимиды на основе кардового диамина — 9,9-бис(4'-аминофенил)флуорена — с терминальными (17) или латеральными (18) блоками ППО (схема 9).^{118, 121}

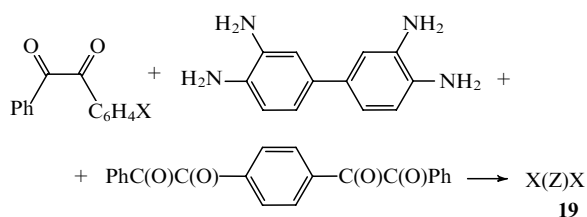
В синтезе полиимида **17a,b** вторым аминным компонентом служил ППО-эфир 4-аминобензойной кислоты; в случае **18a,b** часть кардового диамина заменяли на ППО-эфир 3,5-диаминобензойной кислоты. Пленки растворимых полимеров **17a** и **18a** получали из их растворов, в то время как пленки нерастворимых полимеров **17b** и **18b** готовили на стадии растворимой полиаминокислоты с последующей термической циклизацией. Условия этой стадии (300°C, 5–10 ч) обеспечивали образование нанопен как полиамида **17**, так и полиамида **18**.

Плотность полимеров отчетливо свидетельствует об образовании вспененных структур; если плотность полиимидов-матриц равна 1.28 г·см⁻³, то плотности нанопен составляют 1.09–1.27 г·см⁻³ (см.¹²¹). Таким образом, объемная доля пор составляет от 15 до 1%.

Таблица 16. Плотность, температура измерения, частота и ДП гомополимерного ПФХ и его вспененных сополимеров.¹

ρ , г·см ⁻¹	T , °C	ν , кГц	ε
<i>Сополимер ПФХ–ППО</i>			
1.16	45	20	2.38
	45	$2 \cdot 10^3$	2.31
	100	20	2.36
	100	$2 \cdot 10^3$	2.31
<i>Сополимер ПФХ–ПММА</i>			
1.19	45	20	2.55
	45	$2 \cdot 10^3$	2.51
	100	20	2.54
	100	$2 \cdot 10^3$	2.50
<i>Гомополимер ПФХ</i>			
1.32	45	20	2.86
	45	$2 \cdot 10^3$	2.70
	100	20	3.05
	100	$2 \cdot 10^3$	2.82

Нанопены на основе сополимеров ПФХ (матрица) и ППО или ПММА (терминальные блоки) получены с использованием в синтезе мономер-олигомерного подхода по схеме:



X = ППО (a), ПММА (b); Z = ПФХ.

С целью деструкции терминальных блоков пленки сополимеров **19a,b** нагревали на воздухе в течение 9 ч при 275°C и 5 ч при 340°C соответственно. При этом плотность вспененных полимеров доходила до 1.16–1.19 г·см⁻³, что значительно меньше плотности гомополимера ПФХ (1.32 г·см⁻³). Соответственно, на 10–12% объемы пленок состояли из пустот. В табл. 16 приведены некоторые характеристики вспененных полимеров. Как видно из таблицы, ε уменьшается с 2.7 для гомополимера ПФХ до 2.31 для вспененных сополимеров **19a**.

Полученные результаты однозначно подтверждают эффективность рассматриваемого подхода к созданию материалов с низкими ДП.

V. Заключение

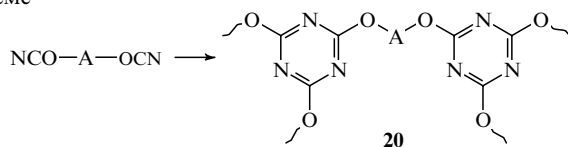
Проанализированные в обзоре данные свидетельствуют о существенном прогрессе в деле создания полимеров и полимерных материалов с низкой ДП. В настоящее время полиимиды в наибольшей степени отвечают требованиям, предъявляемым к диэлектрическим материалам, используемым в микроэлектронике,¹³² однако требования ужесточаются, что стимулирует дальнейший поиск материалов.

Компьютерный расчет различных структур полимеров показал,¹³³ что значительного прогресса можно ожидать при использовании вместо гетероцепных и гетероциклических полимеров фенилзамещенных полифениленов, свободных от полярных групп типа C=O, C=N и т.д., присутствующих в полигетероариленах.

Подобные полимеры были получены при взаимодействии фенилзамещенных бисциклопентадиенонов и диэти-

нилариленов по реакции Дильса–Альдера,^{134–137} причем наряду с простейшими системами, содержащими только ароматические циклы,¹³⁴ получены полифенилены с алифатическими^{135, 136} и гексафторизопропилиденовыми группами.¹³⁷ Вероятно, на основе различных модификаций этих систем будут получены полимерные материалы с $\varepsilon = 2.50–2.60$.

Еще одним перспективным направлением исследований в области создания материалов с низкой ДП представляется синтез «сшитых» полициклотримеров фторированных циануратов^{140, 138–142} Для этих полимеров, полученных по схеме¹⁴⁰



$A = \text{CH}_2(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2$; $n = 3, 4, 6, 10$,

указывается¹⁴⁰ рекордное для гомогенных систем значение $\varepsilon \approx 2.27$. С учетом эффективности подхода, связанного с созданием нанопен, можно ожидать, что на основе **20** могут быть получены материалы с уникально низкой ДП. С этой же целью проводят исследования в области малеимидов, норборненов, бензоциклобутенов и пропаргильных соединений.^{143–147}

Литература

- J. Hedrick, J. Labadie, T. Russell, D. Hofar, V. Wakharkar. *Polymer*, **34**, 4717 (1993)
- C. Pan, T. Ali, Y. Ling C. Chiang. *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, **37** (1), 152 (1996)
- R. R. Tummala, E. J. Rymaszewski. *Microelectronics Packaging Handbook. Ch. 1*. Van Nostrand Reinhold, New York, 1989
- C. Chiang, A. S. Mack, C. Pan, Y. L. Ling, D. F. Fraser. In *Low Dielectric Constant Materials. Synthesis and Application in Microelectronics. Vol. 381* (Eds T. M. Lu, S. P. Murarka, T. S. Kuan, C. H. Ting). 1995. P. 123
- G. Hougham, G. Tesoro, A. Viehbeck. *Macromolecules*, **29**, 3453 (1996)
- G. Hougham, G. Tesoro, A. Viehbeck, J. D. Chapple-Sokol. *Macromolecules*, **27**, 5964 (1994)
- G. Hougham, G. Tesoro, I. Shaw. *Macromolecules*, **27**, 3642 (1994)
- G. Hougham, G. Tesoro, A. Viehbeck, J. D. Chapple-Sokol. *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, **34**, 375 (1993)
- E. Sacher, J. R. Susko. *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 2355 (1979)
- C. R. Moylan, M. E. Best, M. J. Ree. *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **29**, 87 (1991)
- В. В. Коршак, И. Л. Кнунянц, А. Л. Русанов, Б. Р. Лившиц. *Успехи химии*, **56**, 489 (1987)
- А. Л. Русанов, Д. С. Тугуши, В. В. Коршак. *Успехи химии политеариленов*. ТГУ, Тбилиси, 1988. С. 79
- P. E. Cassidy, T. M. Aminabhavi, J. M. Farley. *J. Macromol. Sci. Rev., Macromol. Chem., Phys.*, **29**, 365 (1989)
- P. E. Cassidy. *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, **31** (1), 338 (1990)
- P. E. Cassidy. *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem., Phys.*, **34** (1), 1 (1994)
- W. K. Appel, B. A. Blech, M. Stotbe. In *Organofluorine Chemistry: Principles and Commercial Applications*. (Ed. R. E. Banks). Plenum Press, 1994. P. 413
- A. C. Misra, G. Tesoro, G. Hougham, S. M. Pendharkar. *Polymer*, **33**, 1078 (1992)
- R. A. Buchanan, R. F. Mundhenke, H. C. Lin. *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, **32** (2), 193 (1991)
- G. Maier, S. Banerjee, R. Hecht, J. M. Schneider. *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, **39** (2), 798 (1998)
- S. Sasaki, S. Nishi. In *Polyimides. Fundamentals and Applications*. (Eds M. G. Ghosh, K. L. Mittal). Marcel Dekker, New York, 1995. P. 71
- B. C. Auman. *Math. Res. Soc. Proc.*, **337**, 705 (1994)
- F. W. Mercer, T. D. Goodman. *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, **32** (2), 188 (1991)
- R. Kellman, R. F. Williams, G. Dimotsis, D. J. Gerbi, J. C. Williams. *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.*, **326**, 128 (1987)
- F. W. Mercer, T. D. Goodman. In *Proceedings of the 1990 International Electronics Packaging Conference. (Abstracts of Reports)*. Orlando, FL, 1990. P. 1042
- A. S. Hay. *Adv. Polym. Sci.*, **4**, 496 (1967)
- S. Maiti, B. Mandal. *Prog. Polym. Sci.*, **12**, 111 (1986)
- А. Л. Русанов, Т. Такекоши. *Успехи химии*, **60**, 1449 (1991)
- Пат. 4108837 США; *Chem. Abstr.*, **90**, P88260 (1979)
- Заявка 0245529 Япония
- F. W. Mercer, T. D. Goodman. In *Proceedings of the 1990 International Packaging Society Conference (Abstracts of Reports)*. International Packaging Society, Wheaton, IL, 1990. P. 1042
- F. W. Mercer, M. T. McKenzie, G. Merlino, M. M. Fone. *J. Appl. Polym. Sci.*, **56**, 1397 (1995)
- U. L. Rao. *J. Macromol. Sci., Rev., Macromol. Chem. Phys.*, **35**, 661 (1995)
- F. W. Mercer, M. M. Fone, V. N. Reddy, A. A. Goodwin. *Polymer*, **38**, 1989 (1997)
- R. Kellman, D. J. Gerbi, R. F. Williams, J. L. Morgan. *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, **21** (2), 164 (1980)
- R. F. Williams, J. C. McPheeter, D. J. Gerbi. *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr., Div. Polym. Chem.*, **22**, 383 (1981)
- D. J. Gerbi, R. F. Williams, R. Kellman, J. L. Morgan. *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, **22**, 385 (1981)
- D. J. Gerbi, G. Dimotsis, J. L. Morgan, R. F. Williams, R. Kellman. *J. Polym. Sci., Polym. Lett.*, **23**, 555 (1985)
- Пат. 5114780 США (1992)
- Пат. 5115082 США (1992)
- F. W. Mercer, T. D. Goodman, J. Wojtowicz, D. Duff. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **30**, 1767 (1992)
- F. W. Mercer, D. Duff, J. Wojtowicz, T. D. Goodman. *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **66**, 198 (1992)
- A. N. K. Lau, L. P. Vo. *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **69**, 242 (1993)
- N. H. Hendricks, W. B. Wan, A. R. Smith. In *Proceedings of the International VMIC Speciality Conference on Dielectrics. (Abstracts of Reports)*. Santa Clara, CA, 1995. P. 13
- N. H. Hendricks, K. S. Y. Lau, A. R. Smith, W. B. Wan. In *Proceedings of the Materials Research Society Symposium*. San Francisco, CA, 1995. P. 21
- N. H. Hendricks, K. S. Y. Lau. *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, **37**, 150 (1996)
- A. K. St. Clair, T. L. St. Clair, K. I. Shevket. *Proc. Am. Chem. Soc., Div. Polym. Mater. Sci. Eng.*, **51**, 62 (1984)
- A. K. St. Clair, W. S. Slemp. *J. Soc. Am. Plast. Eng.*, **21** (4), 28 (1985)
- Пат. 4603061 США (1979)
- A. K. St. Clair, T. L. St. Clair, W. S. Slemp. *Recent Advances in Polyimides: Synthesis, Characterization and Applications*. (Eds W. Weber, M. Gurta), Plenum, New York, 1987. P. 16
- A. K. St. Clair, T. L. St. Clair, W. P. Winfree. *Proc. Am. Chem. Soc., Div. Polym. Mater. Sci. Eng.*, **59**, 28 (1988)
- G. R. Husk, P. E. Cassidy, K. L. Gebert. *Macromolecules*, **21**, 1234 (1988)
- D. L. Goff, E. L. Yuan. *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **59**, 186 (1988)
- D. L. Goff, E. L. Yuan, H. Long, H. J. Neuhaus. *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.*, **93**, 407 (1989)
- D. A. Scola, R. A. Pike, J. H. Vontell, J. P. Pinto, C. M. Brunette. In *Polyimides-Materials, Chemistry and Characterization*. (Eds C. Feger, M. M. Khojasteh, J. E. McGrath). Elsevier, Amsterdam, 1989. P. 303
- G. Hougham, G. Tesoro, J. Shaw. In *Polyimides-Materials, Chemistry and Characterization*. (Eds C. Feger, M. M. Khojasteh, J. E. McGrath). Elsevier, Amsterdam, 1989. P. 478
- D. M. Stoakley, A. K. St. Clair, R. M. Baucom. *Soc. Am. Plast. Eng. Quarterly*, **21** (1), 3 (1989)
- D. M. Stoakley, A. K. St. Clair. *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.*, **407**, 86 (1989)
- T. Matsuura, S. Nishi, M. Ishizawa, Y. Yamada, Y. Hasuda. *Pacific Polym. Prepr.*, **87–88**, 1 (1989)
- T. Ichino, S. Sasaki, T. Masuura, S. J. Nishi. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **28**, 323 (1990)

60. A.K.St.Clair, W.S.Slemp. *Proceedings of The 23rd International SAMPE Technology Conference*, **23**, 817 (1991)
61. M.Haider, E.Chenevey, R.H.Vora, W.Cooper, M.Glick, M.Jaffe. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **35**, 227 (1991)
62. W.M.Robertson, G.Arjavalingam, G.Hougham, G.V.Kopesay, D.Edelstein, M.H.Ree, J.D.Chapple-Sokol. *Electron. Lett.*, **28** (1), 62 (1992)
63. M.Bruma, J.W.Fitch, P.E.Cassidy. *J. Macromol. Sci. Rev., Macromol. Chem., Phys.*, **C36**, 119 (1996)
64. F.W.Mercer, M.T.McKenzie. *High Perform. Polym.*, **5**, 97 (1993)
65. D.M.Stoakley, A.K.St.Clair, C.I.Croall. *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, **34** (1), 381 (1993)
66. A.K.St.Clair, T.L.St.Clair, J.S.Trasher. *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, **34** (1), 385 (1993)
67. B.C.Auman, S.Trofimenko. *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, **34** (2), 244 (1992)
68. B.C.Auman, D.P.Higley, K.V.Sherer. *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, **34** (1), 389 (1993)
69. A.E.Feiring, B.C.Auman, E.R.Wonchoba. *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, **34** (1), 393 (1993)
70. A.E.Feiring, B.S.Auman, E.R.Wonchoba. *Macromolecules*, **26**, 2779 (1993)
71. B.C.Auman, A.J.McKerrow, J.Leu, P.S.Ho. *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, **37** (1), 142 (1996)
72. S.Sasaki. *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, **37** (1), 150 (1996)
73. J.S.Critchley, P.A.Graton, M.A.White, J.S.Pippett. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **10**, 1789 (1972)
74. M.K.Gerber, J.R.Pratt, A.K.St.Clair, T.L.St.Clair. *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, **31** (1), 340 (1990)
75. F.W.Harris, S.L.C.Pratt, C.C.Tso. *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, **31** (1), 342 (1990)
76. F.W.Harris, S.L.C.Hsu, C.J.Lee, B.S.Lee, F.Arnold, S.Z.D.Cheng. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **3**, 227 (1991)
77. S.Susuki, T.Matsuura, S.Nishi, S.Ando. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **49**, 227 (1991)
78. T.Matsuura, Y.Hasuda, S.Nishi, N.Yamada. *Macromolecules*, **24**, 5001 (1991)
79. S.J.Havens, P.M.Hergenrother. *High. Perform. Polym.*, **5** (1), 15 (1993)
80. Г.С.Матвелашвили, В.М.Власов, А.Л.Русанов, Г.В.Казакова, Н.А.Анисимова, О.Ю.Рогожников. *Высокомолекулярные соединения*, **B35**, 293 (1993)
81. Г.С.Матвелашвили, А.Л.Русанов, В.М.Власов, Г.В.Казакова, О.Ю.Рогожников. *Высокомолекулярные соединения*, **B37**, 1941 (1995)
82. А.Л.Русанов, З.Б.Шифрина, Т.Н.Колосова, Г.В.Казакова, Г.С.Матвелашвили, В.М.Власов, О.Ю.Рогожников. *Высокомолекулярные соединения*, **B38**, 1900 (1996)
83. A.L.Rusanov, A.A.Askadskii, L.G.Komarova, T.S.Sheveleva, M.P.Prigozhina, V.M.Vlasov, O.Yu.Rogozhnikova. In *Polyimides and Other Low K Dielectrics (Abstracts of Reports of the 6th International Conference)*, McAfee, NJ, 1997. P. 37
84. S.A.Shevelev, M.D.Dutov, M.A.Korolev, O.Yu.Sapozhnikov, A.L.Rusanov, L.G.Komarova, M.P.Prigozhina, A.A.Askadskii. *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, **39** (2), 851 (1998)
85. D.D.Denton, D.R.Day, D.F.Priore, S.D.Senturia, E.S.Anolick, D.J.Scheider. *J. Electr. Matr.*, **14**, 119 (1985)
86. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. (Ed. R.C.Weast). CRC Press, Boca Raton, FL, 1987. P. E-68
87. L.Pauling. *The Nature of the Chemical Bond*. Cornell University, New York, 1960
88. B.C.Auman. In *Proceedings of the 4th International Conference on Polyimides. (Abstracts of Reports)*. Ellenville, New York, 1991. P. 1-5
89. S.Trofimenko. In *Proceedings of the 4th International Conference on Polyimides. (Abstracts of Reports)*. Ellenville, New York, 1991. P. 1-3
90. B.C.Auman, S.Trofimenko. *Am. Chem. Soc. PMSE Prepr.*, **66**, 253 (1992)
91. S.Numata, S.Oolara, K.Fujisaki, J.Imaizumi, N.Kinjo. *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, 101 (1986)
92. S.Numata, N.Kinjo. *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 906 (1988)
93. S.Numata, K.Fujisaki, N.Kinjo. *Polymer*, **28**, 2282 (1987)
94. Пат. 5051520 США; *Chem. Abstr.*, **116**, 256229 (1992)
95. Пат. 5145999 США; *Chem. Abstr.*, **118**, 192518 (1993)
96. C.J.J.Arnold. *J. Polym. Sci., Macromol. Rev.*, **14**, 265 (1979)
97. P.E.Cassidy. *Thermally Stable Polymers*. Marcel Dekker, New York, 1980
98. B.A.Reinhart. *Polym. Commun.*, **31**, 453 (1990)
99. F.W.Mercer, M.T.McKenzie. *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, **34**, 395 (1993)
100. Y.Maruyama, Y.Oishi, M.A.Kakimoto, Y.Imai. *Macromolecules*, **21**, 2305 (1988)
101. W.D.Joseph, J.C.Abed, R.Mercier, J.E.McGrath. *Polymer*, **35**, 5046 (1994)
102. H.Ahne, R.Rubner, R.Sezi. *Appl. Surf. Sci.*, **106**, 311 (1996)
103. R.Sezi, H.Ahne, R.Gestigkeit, E.Kuhn, R.Leuschner, E.Rissel, E.Schmidt. *Appl. Surf. Sci.*, (1999) (in the press)
104. T.D.Dang, P.T.Mather, M.D.Alexander Jr., R.J.Spry, F.E.Arnold. *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, **39**, 804 (1998)
105. P.M.Hergenrother, H.H.Levine. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **5**, 1453 (1967)
106. P.M.Hergenrother. *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem.*, **1**, C6 (1971)
107. P.M.Hergenrother. *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 1779 (1974)
108. А.Л.Русанов, М.Л.Кештов, Н.М.Беломойна, А.К.Микитаев. *Высокомолекулярные соединения*, **A39**, 1584 (1997)
109. A.L.Rusanov, M.L.Keshtov, N.M.Belomoina, A.A.Askadskii. In *Polyimides and Other Low K Dielectrics (Abstracts of Reports of the 6th International Conference)*, McAfee, NJ, 1997. P. 57
110. A.L.Rusanov, A.M.Berlin, N.M.Belomoina, M.L.Keshtov, O.N.Budylnina. In *Polyimides and Other Low K Dielectrics (Abstracts of Reports of the 6th International Conference)*, McAfee, NJ, 1997. P. 03
111. А.П.Хардин, С.С.Радченко. *Успехи химии*, **51**, 480 (1982)
112. Y.T.Chern, W.H.Chung. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **34**, 117 (1996)
113. Y.T.Chern, H.C.Shine. *Macromolecules*, **30**, 4646 (1997)
114. Y.T.Chern, H.C.Shine. *Macromolecules*, **30**, 5766 (1997)
115. Y.T.Chern. *Macromolecules*, **31**, 5837 (1998)
116. Y.T.Chern, H.C.Shine. *Macromol. Phys. Chem.*, **199**, 963 (1998)
117. T.D.Dang, T.G.Archibald, A.A.Malic, F.O.Bonsa, K.Baum, L.S.Ton, F.E.Arnold. *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, **32** (3), 199 (1991)
118. J.L.Hedrick, Y.Charlier. *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, **35** (1), 345 (1994)
119. S.Jayaraman, S.Srinivas, G.L.Wilkes, J.E.McGrath, J.L.Hedrick, W.Volsen, J.Labadie. *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, **35** (1), 347 (1994)
120. P.Lakshmanan, J.E.McGrath, K.Carter, J.Labadie. *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, **35**, 713 (1994)
121. Y.Charlier, J.L.Hedrick, T.P.Russell, A.Jonas, W.Volsen. *Polymer*, **36**, 987 (1995)
122. J.L.Hedrick, T.P.Russell, J.Labadie, M.Lucas, S.Swanson. *Polymer*, **36**, 2685 (1995)
123. J.L.Hedrick, C.J.Hawker, R.Di Pieyro, R.Jerome, Y.Charlier. *Polymer*, **36**, 4855 (1995)
124. J.E.McGrath, S.K.Jayaraman, P.Lakshmanan, J.C.Abed, F.Afchar-Taromi. *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, **37** (1), 136 (1996)
125. R.D.Miller, K.R.Carter, H.J.Cha, R.A.Di Pietro, C.J.Howker, B.L.Hsu, J.W.Labadie, T.P.Russell, M.I.Sanchez, W.Volsen, D.Yoom. *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, **37** (1), 148 (1996)
126. K.R.Carter, R.Richter, T.P.Russell, M.I.Sanchez, R.A.Di Pietro, S.Swanson. *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, **37** (1), 156 (1996)
127. J.L.Hedrick, R.A.Di Pietro, C.J.G.Plummer, J.Hilborn, R.Jerome. *Polymer*, **37**, 5229 (1996)
128. J.L.Hedrick, Y.Charlier, R.A.Di Pietro, S.Jayaraman, J.E.McGrath. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **34**, 2867 (1996)
129. K.R.Carter, R.A.Di Pietro, J.L.Hedrick, R.D.Miller, P.T.Furuta. *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, **38** (1), 987 (1997)
130. J.L.Hedrick, K.R.Carter, M.I.Sanchez, R.A.Di Pietro, S.Swanson, S.Jayaraman, J.G.McGrath. *Macromol. Chem. Phys.*, **198**, 549 (1997)
131. J.C.Abed, S.Jayaraman, P.Lakshmanan, J.E.McGrath, M.I.Sanchez, J.W.Labadie. *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, **34** (2), 830 (1994)
132. C.E.Sroog. *J. Polym. Sci., Macromol. Rev.*, **11**, 161 (1976)

133. A.A.Askadskii, A.L.Rusanov. In *Polyimides and Other Low K Dielectrics (Abstracts of Reports of the 6th International Conference)*, McAfee, NJ, 1997. P. 12
134. J.K.Stille, F.W.Harris, R.O.Rakutis, H.J.Mukamal. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **4**, 791 (1966)
135. T.X.Neenam, U.Kumar, T.M.Miller. *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, **35** (1), 391 (1994)
136. U.Kumar, T.X.Neenam. *Macromolecules*, **28**, 124 (1995)
137. A.L.Rusanov, M.L.Keshtov, N.M.Belomoina, A.A.Askadskii, A.N.Schegolikhin. *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, **39** (2), 794 (1998)
138. I.Chien, M.Nguyen. *Electron. Eng.*, **41**, 109 (1995)
139. D.Soane, Z.Martynenko. *Polymers in Microelectronics*. Elsevier, New York. 1989
140. L.J.Buckley, A.W.Show. *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, **37** (1), 158 (1996)
141. A.W.Show, L.J.Buckley, J.P.Armestead. *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, **39** (2), 788 (1998)
142. J.L.Hedrick, T.P.Russell, J.C.Hedrick, J.G.Hilborn. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **34**, 2879 (1996)
143. G.D.Lyle, J.S.Senger, D.H.Chen, S.Kilie, D.Wn, D.K.Mohanty, J.E.McGrath. *Polymer*, **30**, 978 (1989)
144. M.Cizmecioğlu, A.Gupta. *Soc. Am. Plast. Eng. Quarterly*, **13** (3), 16 (1982); *Chem. Abstr.*, **97**, 24619 (1982)
145. C.B.Delano, E.S.Harrison. *Natl. Soc. Am. Plast. Eng. Symp. Exhib.*, **20**, 243 (1975); *Chem. Abstr.*, **83**, 164941 (1975)
146. M.Mallet, F.Darmory. *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr., Div. Org. Coat. Plast.*, **34**, 173 (1974)
147. T.T.Serafini, P.Delvigs, G.R.Lightsey. *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 215 (1972)

NEW CONDENSATION POLYMERS HAVING LOW DIELECTRIC CONSTANTS

A.L.Rusanov, T.A.Stadnik, K.Müllen

*A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences
28, Ul. Vavilova, 117813 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)135-5085
Max-Planck-Institute of Polymer Research
10, Ackermanweg, 55128 Mainz, Germany, Fax +49(6131)37-9100*

The factors determining the dielectric properties of the medium and general approaches to the development of polymeric materials with low dielectric constants based on condensation polymers containing fluorinated and/or alicyclic chains and polymeric nanofoams are analysed.

Bibliography — 147 references.

Received 23th November 1998