

УДК 541.64:539.2

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОПОРИСТЫХ СТРУКТУР В ТЕПЛОСТОЙКИХ ПОЛИМЕРНЫХ ДИЭЛЕКТРИКАХ ДЛЯ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ

© 2003 г. Ю. И. Матвеев*, А. А. Аскадский**

* Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

** Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 25.02.2003 г.
Принята в печать 28.05.2003 г.

Проанализирована проблема получения теплостойких полимерных материалов с температурой стеклования $T_g > 400^\circ\text{C}$ и малой величиной диэлектрической проницаемости $\epsilon < 2.5$. С этой целью проведен компьютерный синтез полимеров разных классов, свойства которых попадают в рассматриваемый интервал T_g и ϵ . Найдено, что для существующих классов полимеров синтез таких структур невозможен. Изготовление их возможно только путем создания нанопористых структур. В связи с этим рассмотрена проблема устойчивости нанопор при их содержании в материале более 50%. Показано, что устойчивость нанопористых структур обеспечивается путем сшивания теплостойких полимеров. В случае стабилизации нанопор можно в принципе получить диэлектрики с ϵ до 1.2.

ВВЕДЕНИЕ

Использование полимерных материалов в микроэлектронике предъявляет ряд жестких требований к физическим свойствам полимеров, которые обусловлены как технологией их изготовления (температурой напыления металла), так и работой самих микросхем (временем задержки сигнала) [1]. При этом основное требование сводится к получению полимеров с температурой начала интенсивной термической деструкции выше 425°C , температурой стеклования $T_g > 400^\circ\text{C}$ и диэлектрической проницаемостью $\epsilon < 2.5$. В результате работ, которые интенсивно велись в этом направлении [1], был синтезирован ряд линейных полимеров разных классов, которые, однако, не обладают совокупностью требуемых свойств – высокой теплостойкостью ($T_g > 400^\circ\text{C}$) и низкой диэлектрической проницаемостью, приближающейся к 2.5.

Сейчас, как отмечено выше, на очереди стоит задача создания полимерных материалов с $\epsilon < 2.5$. Дальнейшее уменьшение диэлектрической проницаемости предполагается достигнуть путем введения газовых полостей в матрицу линейного полимера (получения нанопен). Однако при решении этой задачи возникает ряд проблем, свя-

занных со стабилизацией полостей. Обычно полости вводят с помощью блок-сополимеров (или привитых сополимеров), один из блоков (или привитых цепей) которого состоит из полимера (например, полипропиленоксида (ППО)) с более низкой температурой деструкции, чем у основного полимера.

В процессе деструкции ППО образуются вещества (например, ацетон), которые вызывают пластификацию полимерной матрицы в окрестностях пор. В результате происходит их склонение, если доля пор превышает некоторую предельную величину. Избавиться от этого нежелательного явления можно, на наш взгляд, двумя способами: подбором химического строения линейного полимера матрицы таким образом, чтобы продукты деструкции не растворяли полимера матрицы, сшиванием молекул линейного полимера и подавлением диффузии образующихся низкомолекулярных веществ. И в том, и в другом случае происходит изменение параметра растворимости полимера (параметра Гильдебранда), в результате которого нарушаются условия растворимости. Детальный анализ растворимости полимеров в зависимости от их химического строения, степени полимеризации и ориентации проведен в работах [2, 3]. Преимущество сшивания заключается в том, что накладываются менее же-

E-mail: igm@ineos.ac.ru (Матвеев Юрий Игнатьевич).

сткие требования на параметр растворимости сетчатого полимера. Даже если сшитый полимер будет обладать термодинамическим сродством к продуктам деструкции, то при этом произойдет только набухание полимера, уменьшение размера пор, а не движение молекул и схлопывание пор, как в случае линейного полимера.

В статье проанализирована достижимость сформулированных выше требований по теплостойкости и диэлектрической проницаемости для линейных полимеров (задача будет решена на основании компьютерного синтеза); рассмотрено влияние пористой структуры полимера на его диэлектрическую проницаемость; определены условия устойчивости пор и достижимая при этом диэлектрическая проницаемость нанопены.

КОМПЬЮТЕРНЫЙ СИНТЕЗ ПОЛИМЕРНЫХ СТРУКТУР С ЗАДАННЫМИ СВОЙСТВАМИ

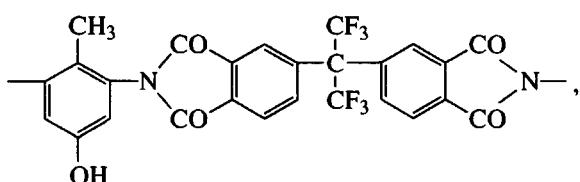
Чтобы выяснить принципиальную возможность получения линейных полимеров, сочетающих упомянутые выше свойства, был проведен компьютерный синтез полимеров разных классов. Предварительно была проверена применимость разработанных ранее расчетных схем для полимеров, приведенных в работе [1]. Компьютерное моделирование выполнено с помощью программы CHEOPS, version 4.0 ("MillionZillion Software Company", США). Используя эту программу, можно рассчитать около 60 физических характеристик линейного полимера или полимерной сетки, изображенной на экране дисплея. Кроме того, программа позволяет провести компьютерный синтез полимеров разных классов, обладающих заданными физическими свойствами, интервалы которых введены в компьютер пользователем. Программа детально описана в работах [4–6].

Результаты проведенного анализа для полимеров, взятых из работы [1], показывают, что с обычной для таких расчетов точностью экспериментальные данные совпадают с расчетными величинами.

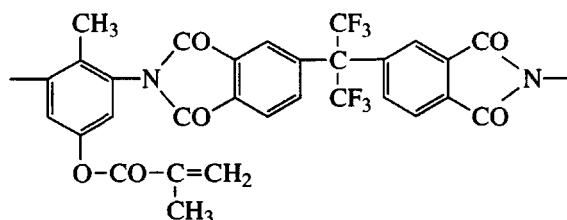
Для компьютерного синтеза полимеров были выбраны следующие классы соединений: полиииды, полифенилхиноксалины, простые полиэфиры, фторированные полиэфиры, фторированные полиииды, полибензоксазолы, фтори-

рованные полиолефины. Интервалы заданных свойств показаны в табл. 1. Видно, что если обеспечивается заданная температура стеклования $T_g > 400^\circ\text{C}$, диэлектрическая проницаемость не может быть ниже 2.5 ни для одного из анализируемых классов. При этом можно получить множество фторированных полимеров с $\epsilon < 2.5$, но их температура стеклования далека от 400°C .

Как было отмечено выше, сшивание полимерных макромолекул матрицы позволяет повысить теплостойкость (T_g) смеси (матрица + поры) и стабилизировать нанопоры. В качестве полимеров матрицы рассмотрим линейный полииид [7]

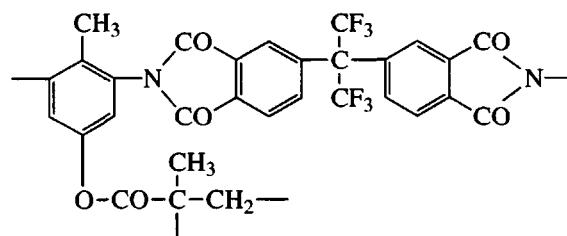


а также модифицированный линейный полииид, способный к сшивке



(полииид получается обработкой исходного полииимида хлорангидридом метакриловой кислоты).

Он способен к сшивке с образованием четырехфункциональной сетки



Расчеты основных физических характеристик этих полииидов, выполненные с помощью программы CHEOPS, приведены в табл. 2. Найденные значения характерных температур T_g (температуры стеклования) и T_d (температуры интенсивной термической деструкции), диэлектрической проницаемости ϵ соответствуют экспериментальным величинам [7]. Так как при синтезе полииидов обычно получаются макромолекулы с не-

Таблица 1. Результаты компьютерного синтеза полимеров разных классов с заданными интервалами температуры стеклования и диэлектрической проницаемости

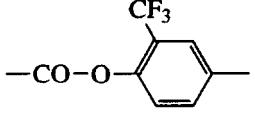
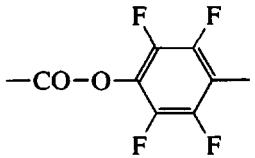
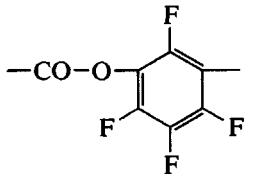
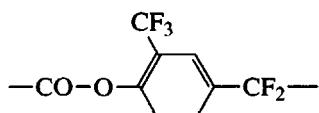
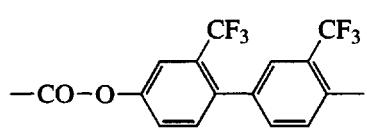
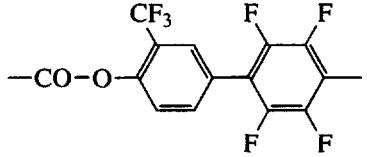
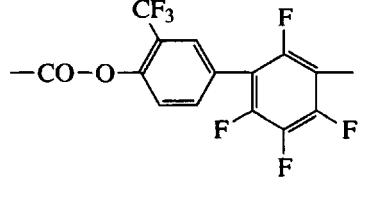
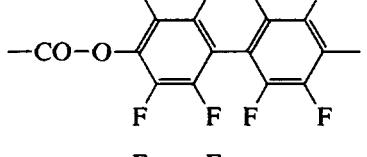
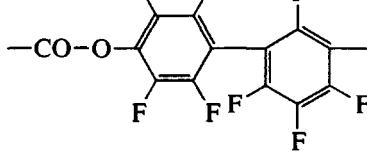
Полимер	T_g , К	ϵ
Фторированные полиэфиры		
Содержащие 2 базовых фрагмента		
	507	2.92
	517	2.96
	440	2.96
Содержащие 3 базовых фрагмента		
	416	2.75
	529	2.72
	536	2.73
	488	2.73
	543	2.75
	493	2.75

Таблица 1. Продолжение

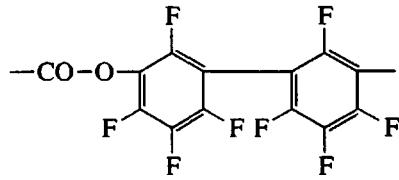
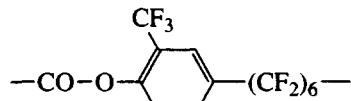
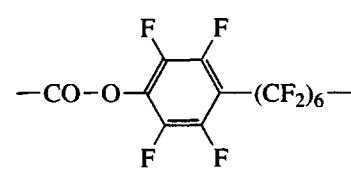
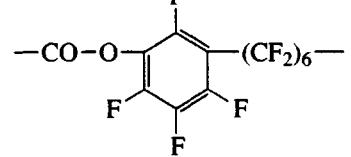
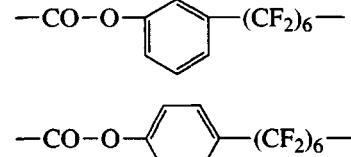
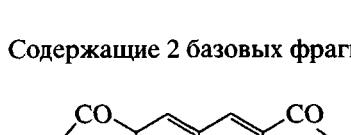
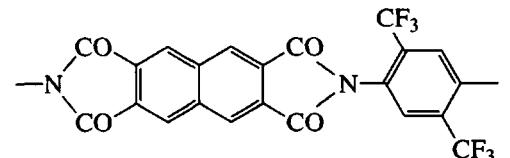
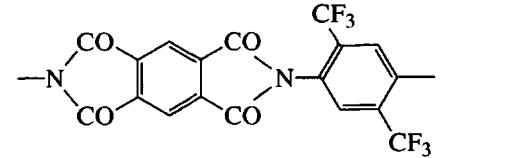
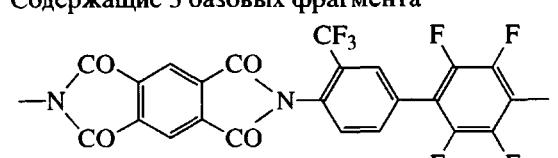
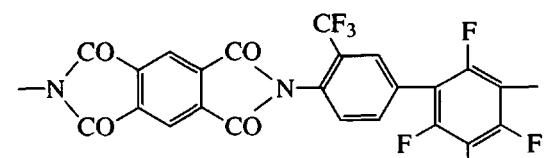
Полимер	T_g , K	ϵ
	450	2.75
Содержащие 8 базовых фрагментов		
	296	2.35
	292	2.35
	280	2.34
	269	2.37
	280	2.38
Фторированные полиимиды		
Содержащие 2 базовых фрагмента		
	734	3.11
	770	3.16
Содержащие 3 базовых фрагмента		
	732	3.07
	674	3.07

Таблица 1. Продолжение

Полимер	T_g , K	ϵ
	752	3.10
	709	3.05
	724	3.06
	715	3.05
	688	3.10
	695	3.03
Содержащие 4 базовых фрагмента		
	683	2.99
	675	2.85
	686	2.86
	699	2.88

Таблица 1. Продолжение

Полимер	T_g , K	ϵ
	673	2.86
	683	2.87
	680	2.99
	691	3.00
Содержащие 5 базовых фрагментов		
	674	2.85
	681	2.96
Содержащие 9 базовых фрагментов		
	674	2.85
	674	2.85
	674	2.85

Таблица 1. Окончание

Полимер	T_g , K	ϵ
	674	2.85
Фторированные полиолефины		
	381	2.15
	375	2.14
Полибензимидазолы		
	696	2.90
	679	2.88

большой степенью полимеризации $N \sim 30\text{--}50$, т.е. системы, для которых высокоэластическое состояние не достигается, необходимо учесть влияние N на характерные температуры. Выполним оценки влияния N на T_g исходного полииамида. Поскольку у этого полииамида $N \ll N_c$, его, в соответствии с работой [8], можно отнести к стеклам Рауза. Расчеты при $N = 40$ дают $T_R = 588$ K (T_R – температура стеклования Рауза), т.е. реальные температуры стеклования

линейного полииамида на 54° ниже максимально достижимой величины T_g .

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ ПОРИСТЫХ СТРУКТУР

Пористые полимеры можно рассматривать как мелкодисперсную смесь двух веществ: полимера с диэлектрической проницаемостью ϵ_p и пор

Таблица 2. Основные физические характеристики полимеров

Полимер	N_c	M_r	σ , мН/м	δ_p , $(\text{Дж}/\text{см}^3)^{0.5}$	E	T_g , K	T_d , K
Исходный линейный полииамид	843	546	34.7	21.7	3.05	642	674
Модифицированный линейный полииамид	789	614	36.2	20.0	3.02	571	670
Сетчатый полииамид	–	614	37.0	20.3	3.05	648	680
ППО	159	58.1	27.3	18.2	2.54	228	615

с $\epsilon_g = 1$. Диэлектрическую проницаемость смеси ϵ_m , все частицы которой изотропны, а разница между диэлектрическими проницаемостями полимера и пор произвольна, определим в случае малой объемной доли пор ξ , согласно работе [9], из выражения

$$\epsilon_m = \epsilon_p + \xi \frac{3(1 - \epsilon_p)\epsilon_p}{1 + 2\epsilon_p}, \quad (1)$$

которое дает следующие значения ϵ_m : для исходного линейного полииамида при $\epsilon_p = 3.05$ и $\xi = 0.16$, $\epsilon_m = 2.63$; для модифицированного линейного полииамида при $\epsilon_p = 3.02$ и $\xi = 0.16$, $\epsilon_m = 2.6$.

Однако для вычисления ϵ_m в области больших концентраций пор необходимо модифицировать уравнение (1). Чтобы получить выражение для ϵ_m во всем диапазоне изменения концентраций пор ($0 \leq \xi \leq 1$), запишем уравнение (1) в следующем виде:

$$\epsilon_m = \epsilon_p + \xi \frac{3(1 - \epsilon_p)\epsilon_p}{1 + 2\epsilon_p} + f(\xi) \quad (2)$$

Здесь $f(\xi)$ некоторая функция от ξ , вид которой определим из условия, чтобы выражение для ϵ_m описывало предельные переходы при $\xi = 0$ и $\xi = 1$. Так как при $\xi = 0$, $\epsilon_m = \epsilon_p$, функция $f(\xi) = \xi^n \phi(\xi)$, где $n \geq 1$. При $\xi = 1$, $\epsilon_m = 1$ и $\phi(1) = (1 - \epsilon_p)^2 / (1 + 2\epsilon_p)$.

Выражение (1) уже учитывает вклад в ϵ_m членов, пропорциональных ξ . Полагая, что $f(\xi)$ вносит вклад в ϵ_m , пропорциональный ξ^2 (более высокого порядка малости при малых ξ), уравнение для ϵ_m в окончательном виде можно записать

$$\epsilon_m = \epsilon_p + \xi \frac{3(1 - \epsilon_p)\epsilon_p}{1 + 2\epsilon_p} + \xi^2 \frac{(1 - \epsilon_p)^2}{1 + 2\epsilon_p} \quad (3)$$

В общем случае при ϵ_g , отличной от единицы, в выражении (3) следует заменить единицу на ϵ_g .

С помощью формулы (3) оценим, какая должна быть концентрация пор ξ , чтобы получить $\epsilon_m = 1.5$. Для исходного линейного полииамида $\xi = 0.695$, для модифицированного линейного полииамида $\xi = 0.689$, т.е. эти величины значительно больше тех значений ξ линейных полимеров ($\xi = 0.3$), при которых обеспечивается устойчивость пор [1].

Выполненные выше оценки были сделаны при условии, что в процессе деструкции образуются газы с $\epsilon_g = 1$. Реально при деструкции получаются

жидкие вещества (например, ацетон), которые могут существенно повлиять на ϵ_g . Оценим влияние ацетона на ϵ_m . Возьмем для ацетона $\epsilon_g = 1.85$ (диэлектрическая проницаемость в оптическом диапазоне). Выбор такого значения ϵ_g для ацетона продиктован тем, что современные микросхемы работают на очень высоких частотах, равных ~1 ГГц. В случае, когда поры полностью заполнены ацетоном, при $\xi = 0.695$ и $\epsilon_p = 3.05$ получим $\epsilon_m = 2.18$. Однако реально (даже при $\xi = 0.18$) диэлектрическая проницаемость нанопены ϵ_m снижается значительно по сравнению с ϵ_p . Последнее свидетельствует о том, что ацетон оказывает слабое влияние на ϵ_g (его содержание намного меньше по сравнению с газообразными продуктами), и все его отрицательное воздействие сводится только к дестабилизации пор.

УСТОЙЧИВОСТЬ ПОР В СЕТЧАТЫХ СТРУКТУРАХ

Как отмечалось в работе [1], при попытке создать пористые диэлектрики с $\epsilon_m = 1.5$ с помощью термической деструкции боковых цепей ППО возникла следующая трудность. При деструкции ППО образуется ацетон, который частично растворяет стенки пор и при определенной объемной доле пор (не более 30%) приводит к потере их устойчивости (схлопыванию).

Чтобы выяснить, при каких температурах ацетона происходит его проникновение в стенки пор, воспользуемся критерием растворимости [2] с учетом влияния степени полимеризации на него [3], а также температурной зависимостью параметров растворимости полимера и ацетона (Приложение А). В процессе деструкции ППО в полимерной матрице образуются полости с $R = 10$ нм [1], заполненные ацетоном. Давление паров ацетона определяется силами поверхностного натяжения и равно $p = 2\sigma/R \sim 6.94$ МПа в случае исходного линейного полииамида. Соответствующая ему критическая температура T_c ацетона будет равна 585 К [10] и $\delta_s(T_d) \sim 2.86$ (Дж/см³)^{0.5}. Это означает, что в процессе образования пор пары ацетона не будут проникать в полимер и растворять его. При охлаждении нанопены до комнатной температуры начнут выполняться условия растворимости, и глубина проникновения ацетона будет определяться его количеством, конденсировавшимся на стенах пор. При этом растворение ацетона будет происходить в ограниченном диапазоне температур и ММ полимера.

Используемые полиииды из-за их малой степени полимеризации (~30–50) не обладают высокоэластическим состоянием. Оценка их растворимости в ацетоне показывает, что при получающейся степени полимеризации рассмотренные нами фторированные полиииды могут растворяться в ацетоне. Так, исходный линейный полииид, согласно расчетам, растворяется при $M < 5 \times 10^4$, а модифицированный линейный полииид – при $M < 7 \times 10^4$. Соответственно стенки пор становятся тоньше в процессе деструкции ППО, и под действием сил поверхностного натяжения пора теряет устойчивость. Один из путей подавления растворимости полииида ацетоном – увеличение его степени полимеризации. Однако возможности синтеза полииидов с более высокой степенью полимеризации ограничены. Другой способ – сшивка макромолекул. При этом в случае сшивки модифицированного полииида первоначально происходит рост длины макромолекул (при слабой степени сшивки), а потом их сшивание.

Рассмотрим следующую модель пористой структуры. Будем считать, что она образована полимерными шарами с пустотами объема V_g . Тогда объемная доля пор $\xi = V_g/V_\Sigma$, где $V_\Sigma = V_p + V_g$, V_p – объем полимерного шарового слоя. Устойчивость полимерного шарового слоя (оболочки) определим из условия [11]

$$\frac{2\sigma}{R_g} = \frac{Eh^2}{R_g^2(1+h/(2R_g))^2} \quad (4)$$

или

$$h/R_g \sim (2\sigma/(ER_g))^{0.5}$$

В случае исходного линейного полииида $\sigma = 34.7$ дин/см, $E \sim 3 \times 10^{10}$ дин/см², $R_g = 10$ нм, $h/R_g = 4.56 \times 10^{-2}$ и максимальная объемная доля пор равна

$$\xi_{\max} = (1 + h/R_g)^{-3} = 0.87 \quad (5)$$

Найденное значение h/R_g соответствует идеальному случаю, когда ацетон не растворяет стенок пор. В дальнейшем его будем обозначать h_0/R_g , где h_0 есть предельная толщина стенки поры, когда она еще сохраняет устойчивость.

Реально в случае линейных полимеров при $\xi = 0.3$ величина $h/R_g = 0.49$. Последнее означает, что большая часть стенки поры $\Delta h/R_g = 0.44$ ($\Delta h = h - h_0$) растворяется, переходит в вязкотекущее

состояние, и поверхностное натяжение удерживает только тонкий шаровой слой, находящийся в стеклообразном состоянии. Поэтому при $\xi > 0.3$ пора теряет устойчивость. Расчеты растворимости рассматриваемых полииидов показывают, что уже при $N > 100$ в случае линейного полииида и при $N > 114$ в случае модифицированного полииида они в ацетоне не растворяются. Вся стена поры будет находиться в стеклообразном состоянии, и объемную долю пор можно довести до ξ_{\max} , т.е. требуемое условие по ξ для получения $\varepsilon_m = 1.5$ будет выполняться.

Однако синтез полииидов с $N > 50$ связан с определенными трудностями. Рассмотрим другой путь увеличения степени полимеризации – сшивание полимерных цепей. В данном случае при малой степени сшивки можно добиться удлинения полимерной цепи и даже выполнения условия по минимальной степени полимеризации N_{\min} , при которой полииид не растворяется в ацетоне. Дальнейшее увеличение степени сшивки приводит (наряду с некоторым ростом степени полимеризации) к образованию пространственной сетки по всему объему полимерной системы. Рассмотрим другой предельный случай, когда степень полимеризации цепи такова, что она меньше N_{\min} , но образуется сетка. Оценки влияния сетки на растворимость полимера и коэффициент диффузии растворителя через сетку показывают, что при достижимых степенях сшивки сетка слабо влияет на условие растворимости. Основной эффект может быть достигнут уменьшением коэффициента диффузии растворителя в процессе деструкции ППО.

Оценим влияние сетки на коэффициент диффузии и перенос растворителя в шаровом полимерном слое. Так как длина диффузационной волны значительно меньше радиуса кривизны поры, воспользуемся одномерным решением [12, 13]. Тогда количество вещества Q , проникшее в стенку поры, можно записать как

$$Q = c_0 h S \left\{ 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(2k+1)^2} \exp \left[-\frac{(2k+1)^2}{h^2} \pi^2 D t \right] \right\}, \quad (6)$$

где S – площадь поверхности поры (умножение на S позволяет учесть поток паров через всю поверхность поры).

В рассматриваемом решении предполагается, что образование ацетона произошло за время $\Delta t \ll t^*$, где t^* – время деструкции ППО. Полагая,

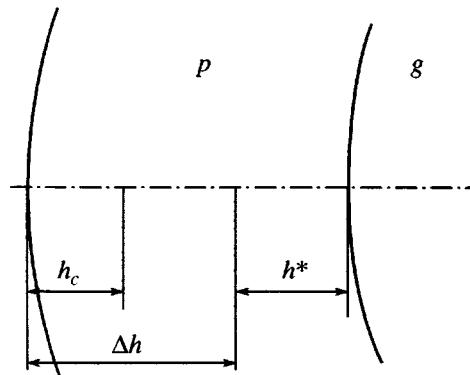


Рис. 1. Схематическое изображение поры и основных ее геометрических размеров. Пояснения в тексте.

что при $t > \Delta t$ основной вклад в Q вносит первый член суммы, запишем

$$Q = c_0 h S \left(1 - \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2}{h^2} D t\right) \right) \quad (7)$$

Из уравнения (7) найдем глубину проникновения паров h^* в стенку поры за t^* (время деструкции ППО). $Q^* = c_0 h^* S$ и

$$h^* = h \left(1 - \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2}{h^2} D t^*\right) \right) \quad (8)$$

При сшивании (число сшивок n) линейного полимера D изменяется, согласно работе [13], как $D_n/D_l = 1/n$. Тогда

$$h - h^* = \frac{8}{\pi^2} h \exp\left(-\frac{\pi^2}{nh^2} D_l t^*\right),$$

т.е. чем выше число сшивок n , тем больше разница $h - h^*$ и тем большая объемная доля пор может быть введена.

Величину $\pi^2 D_l t^*/h^2$ можно найти из условия $n = 1$ и $h - h^* = h_c$. Тогда $\ln(\pi^2 h_c/(8h)) = -\pi^2 D_l t^*/h^2$ и

$$\frac{\Delta h}{h} = \left(\frac{8}{\pi^2} \right)^{1-1/n} \left(\frac{h_c}{h} \right)^{1/n}, \quad (9)$$

где Δh – часть толщины стенки поры, куда не проникает ацетон, $\Delta h = h - h^*$.

Выражение (9) можно преобразовать к следующему виду:

$$\frac{\Delta h}{R_g} = \left[\frac{8}{\pi^2} (\xi^{-1/3} - 1) \right]^{1-1/n} \left(\frac{h_c}{R_g} \right)^{1/n} \quad (10)$$

$$(h/R_g = \xi^{-1/3} - 1).$$

Определим Δh при $\xi = 0.67$, соответствующей $\epsilon_m = 1.5$. $\Delta h/R_g = 0.11$ при $N = 50$, $n = 16$ ($\beta = 0.3$), $\Delta h/R_g = 0.092$ при $n = 3.5$ ($\beta = 0.05$), т.е. при изменении степени сшивки $\beta = (n-1)/N$ в разумных пределах обеспечивается $\Delta h > h_c$ (рис. 1). Даже если учесть, что при сшивании модуль упругости стеклообразного состояния уменьшается [14], условие устойчивости пор все равно выполняется при $\xi = 0.67$.

Условие устойчивости пор выполняется при изменении объемной доли пор ξ от 0.67 до 0.8, т.е. сшивание полииамидов позволяет даже получить диэлектрики с $\epsilon_m < 1.5$. Следует заметить, что во всех проведенных выше расчетах полагалось, что σ/E от температуры и степени сшивки не зависит, а количество ацетона в порах таково, что суммарная диэлектрическая проницаемость смеси веществ поры по порядку величины приближается к единице.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, сшивание макромолекул полииамида позволяет решить проблему стабилизации пор путем, во-первых, удлинения цепей и, во-вторых, образования пространственной сетки. Эти два способа модификации материала дают возможность приблизить характеристики исходного полииамида к характеристикам полимера, у которого ММ достаточно высока для появления высокоэластического состояния. Предложенный подход может быть использован для анализа устойчивости нанопен, когда в качестве матрицы используются другие полимеры.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ПАРАМЕТРЫ РАСТВОРИМОСТИ ПОЛИМЕРОВ И НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ

Чтобы найти температурные зависимости параметров растворимости полимеров и низкомолекулярных веществ, допустим, что поверхностное натяжение полимера или низкомолекулярного вещества γ пропорционально квадрату его параметра растворимости [15], т.е. $\gamma \propto \delta^2$, а температурная зависимость поверхностного натяжения задается, согласно работе [16], выражением

$$\gamma = \gamma_0 (1 - T/T_c)^{11/9}, \quad (A1)$$

где γ_0 – поверхностное натяжение при $T = 0$ К, а T_c – критическая температура полимера или жидкости.

Обычно параметр растворимости вычисляется с помощью метода атомных констант при $T = 298$ К [15], так как эти константы найдены из экспериментальных данных, полученных при указанной температуре. Используя уравнение (A1), можно вывести выражение для зависимости параметра растворимости от температуры

$$\frac{\delta(T)}{\delta(298)} = \left(\frac{1 - T/T_c}{1 - 298/T_c} \right)^{11/18} \quad (\text{A2})$$

Для полимеров $T_c \sim 1000$ К [15], поэтому уравнение (A2) может быть переписано в виде

$$\delta_p(T)/\delta_p(298) = 1.24(1 - T/1000)^{11/18} \quad (\text{A3})$$

В случае низкомолекулярных веществ критическая температура T_c меняется в широких пределах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Maier G. // Progr. in Polym. Sci. 2001. V. 26. № 1. P.3.
2. Аскадский А.А., Матвеев Ю.И., Матевосян М.С. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 10. С. 2157.
3. Матвеев Ю.И., Аскадский А.А. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 3. С. 436.
4. Аскадский А.А., Клинских А.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 1. С. 83.
5. Аскадский А.А., Кондращенко В.И. Компьютерное материаловедение полимеров. М.: Научный мир, 1999. Т. 1.
6. Askadskii A.A. Computational Materials Science of Polymers. Cambridge: Int. Sci. Publ., 2003.
7. Русанов А.Л., Комарова Л.Г., Пригожина М.П., Шевелев С.А., Шахнес А.Х., Воробьев С.С. // Высокомолек. соед. Б. 2001. Т. 43. № 8. С. 1430.
8. Матвеев Ю.И., Аскадский А.А. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 1. С. 63.
9. Ландау Л.Д., Лишинц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982.
10. Физические величины: Справочник / Под ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. М.: Энергоатомиздат, 1991.
11. Тимошенко С.П. Устойчивость упругих систем. М.: Гостехиздат, 1946.
12. Чалых А.Е. Диффузия в полимерных системах. М.: Химия, 1987.
13. Рейтлингер С.А. Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974.
14. Перепечко И.И. Акустические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1973.
15. Polymer Handbook / Ed. by Brandrup J., Immergut E.H. New York; Chichester; Brisbane; Toronto; Singapore: Wiley, 1989.
16. Wu S. Polymer Interface and Adhesion. New York: Marcel Dekker, 1982.

Preparation of Nanoporous Structures in Heat-Resistant Polymer Dielectrics for Microelectronics

Yu. I. Matveev* and A. A. Askadskii**

*Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia

**Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia

Abstract—The problem of the preparation of heat-resistant polymer materials with the glass transition temperature of $T_g > 400^\circ\text{C}$ and a low dielectric constant $\epsilon (< 2.5)$ was analyzed. For this purpose, the computer synthesis of various polymers with the properties falling into this range of T_g and ϵ was performed. It was found that, for existing classes of polymers, the synthesis of such structures is unfeasible. They can be manufactured only as nanoporous structures. In this connection, the problem of stability of nanopores at their content in the material exceeding 50% was discussed. It was shown that the stability of nanoporous structures is provided by crosslinking of heat-resistant polymers. In the case of stabilization of nanopores, in principle, it is possible to prepare dielectrics with ϵ up to 1.2.