

http://pmse.scu.edu.cn

低介电树形聚合物材料的应用进展

毕研刚¹, 滕福爱², 高政纲², 曾庆云¹, 豆帆², 崔淑英¹, 徐晶¹, 李晓珂¹
傅天林¹, 豆聪¹, 洪海哲¹, 刘海燕¹, 邹丽丽¹, 周小平¹

(1. 烟台希尔德材料科技有限公司 烟台市彩色显示与摄像芯片光刻胶材料重点实验室, 山东 烟台 264006;

2. 山东凯瑞尔光电科技有限公司, 山东 烟台 264006)

摘要: 树形聚合物因其独特的重复性支链结构, 增加了材料的自由体积, 有利于降低材料的介电常数。树形聚合物支链或端基引入苯基、环烷基和杂环等低极性官能团或 Si—C 和 C—F 等低极性化学键均有利于制备低介电常数材料。低介电树形聚合物的重复性结构单元使得该类材料具有良好的溶解性、成膜性和耐温性能等。随着电子行业发展需求的不断提高, 低介电树形聚合物材料表现出更广泛的应用价值。文中分五部分综述了低介电树形聚合物的研究进展: 树形聚合物在光刻胶中的应用; 树形聚合物在黏结剂中的应用; 树形聚合物在绝缘材料中的应用; 树形聚合物在耐热材料中的应用; 树形聚合物在阻燃材料中的应用。

关键词: 树形聚合物; 低介电常数; 光刻胶; 黏结剂; 耐热材料; 阻燃材料

中图分类号:

文献标识码: A

文章编号: 1000-7555(2024)12-000

树形聚合物(Dendritic polymers, DP)是一类具有高度支化结构的新型高分子材料, 按照其结构的支化度(D)可分为树枝状聚合物($D=1$)和超支化聚合物($D<1$)^[1-4]。DP 结构内部有大量的空腔, 外部有多个具有反应活性的基团。与传统线性聚合物相比, DP 的黏度更低, 溶解性更好, 成膜能力更强^[5,6], 在光电器件、自组装、生物医学、刺激响应材料和催化剂等领域具有更广阔的应用前景^[7,8]。

介电常数(k), 亦称为相对介电常数, 是物质介电常数与自由空间介电常数之比^[9,10]。低介电材料是指 $k<4.2$ 的材料^[11]。一般, 有 2 种方法可用于降低材料的介电常数^[12,13]: 其一, 形成孔状或介孔结构, 增加材料的自由体积以降低其单位体积内分子的数量; 其二, 分子结构中引入 Si—C, C—C, C—F 键等低极性化学键。树形聚合物分子内部具有大量空腔, 增加了其自由体积, 同时其端基反应活性基团也可用

以引入低极性的化学键, 此两方面皆有利于设计具有低介电常数的树形聚合物^[14,15]。

低介电树形聚合物能够减小微电子器件的电容, 提高信号传输速度并降低能量损耗^[16,17]。因此, 本文结合低介电树形聚合物的结构设计、合成工艺、改性方法等方面的研究工作, 综述了其在光刻胶、黏结剂、绝缘、耐热和阻燃材料等 5 个方面的应用进展, 并展望了低介电树形聚合物的应用前景。

1 树形聚合物在光刻胶中的应用

树形聚合物具有优异的溶解性能、端基反应活性和成膜性能, 且黏度较低^[18], 在新型低介电光刻胶的制备和应用中发挥了重要作用^[18,19]。

树形聚合物的支链构象灵活, 有利于液态双光子聚合(TPP)印刷的再现性, 其柔性链段可提高打印膜的抗开裂弹性, 端官能团化的聚倍半硅氧烷

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0241

收稿日期: 2023-12-08

基金项目: 烟台开发区科技领军项目(2022RC003)

通讯联系人: 豆帆, 主要从事纳米光电材料的制备和性能研究, E-mail: dfshield@126.com;

崔淑英, 主要从事有机绝缘膜材料的制备和性能研究, E-mail: sukyoung@126.com

(POSS), 具有低极性的 Si—O 键, 内部为笼型等空间结构, 外部为支链状结构, 是常用的低介电树脂聚合物。Bauer 等^[18,19]将三支链长臂丙烯酸酯加入至超支化结构的丙烯酸-POSS 基光刻胶中用作洗脱剂, 通过调节体系中自由基的浓度和树脂的黏度, 控制了 TPP 打印时的精细特征。材料中的超支化丙烯酸-POSS 结构, 有利于降低材料的介电常数, 提高材料的耐温性能。

树形聚合物结构中引入低极性化学键或官能团可获得较低的介电常数。Yang 等^[20]分别将对溴苯乙

烯和 3-氯丙烯与甲基二氯硅烷反应, 形成 AB₂ 型化合物, 再利用其自身及苯并环丁烯硅烷结构中的 Si—H 键可以与 C=C 双键发生加成反应的特点, 合成了 2 种介电常数分别为 2.49 和 2.75 (10 MHz) 的超支化聚碳硅烷, 并将其用作负性光刻胶, 如 Fig.1 所示。该光刻胶结构中苯环的电子由于共振效应分布的更均匀; 而 Si—C 共价键中 2 种原子的原子半径较大且电负性差异小, 极化效应小。因此, 苯环和 Si—C 键的引入皆有利于降低材料整体的极化程度, 使得材料具有较低的介电常数。此外, 聚合的支化结构和更

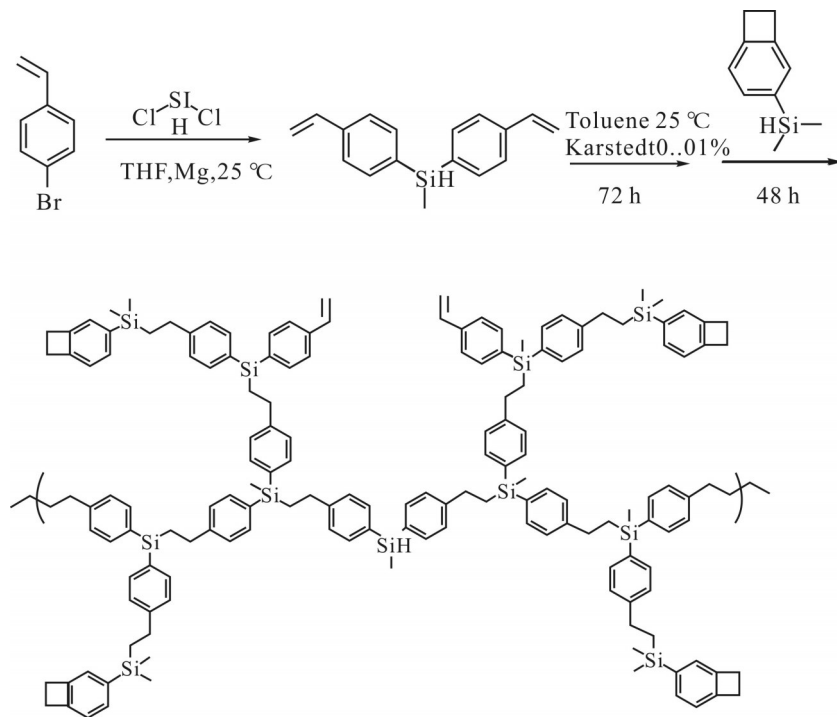


Fig. 1 Synthetic route of low dielectric hyperbranched polymers with benzene ring and Si—C bond^[20]

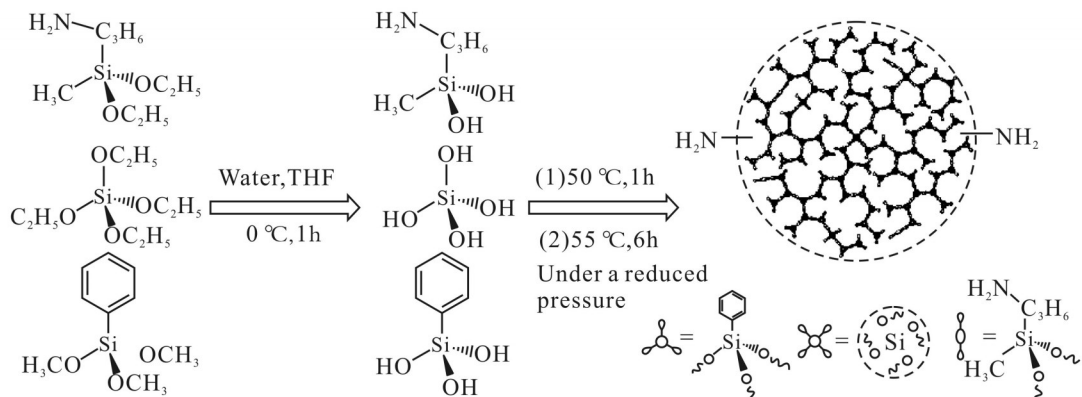


Fig. 2 Synthetic route of amine-functionalized hyperbranched polysiloxane^[21]

多的C=C双键,有利于其与活性引发剂发生交联反应,从而具有良好的成膜性和热稳定性。

树形分子中的多分支结构增加了其自由体积,也有利于降低材料的介电常数。Lian等^[21]将硅酯单体水解,得到具有缩合反应特性的硅氧烷,经脱水缩合后得到端氨基结构的超支化聚硅氧烷,并将其用于改性2,4,6-三氨基嘧啶(TAP)与4,4'-(六氟亚丙基)二邻苯二甲酸酐共聚的聚酰亚胺,制得一系列具有低介电常数的超支化聚酰亚胺光刻胶,如图2所示。该光刻胶的介电常数随TAP比重的增加而降低(3.3降至2.8,1 MHz),这说明除了苯环和Si—C键外,TAP等具有杂环结构的物质也能降低材料的介电常数。

树形聚合物不含水和挥发性单体,其结构中的重复单元增加了其溶解性,有利于获得低黏度光刻胶溶液,便于材料的涂膜等工艺。Khan等^[22]利用多种含有苯环或Si元素的单官能单体或双官能单体制备了乙烯基侧基超支化聚(甲基)丙烯酸酯,并用于开发新型紫外压印光刻胶。压印材料含有摩尔分数 $\leq 12\%$ 乙烯基侧基的超支化聚合物时即可成功压印100 nm图案,克服了传统聚合物抗压印剂流动性差,曝光时间长等缺点,结构中引入的苯环和Si—C键有利于降低材料的介电常数。

熊小梅等^[23]通过巯基链转移聚合法成功合成了带有大量苯环结构的超支化聚(甲基)丙烯酸酯

(HBP),利用甲基丙烯酸缩水甘油醚中的环氧基与羧基的开环反应,在HBP中引入了更多的双键,增加了其光敏性,缩短了显影时间。

Schmidt等^[24]将2种光固化超支化丙烯酸酯用于快速单层膜制造,与环氧负性光刻胶(SU-8)相比,其厚度高达850 μm ,纵横比为7.7,内应力降低5.5倍,加工时间缩短6倍,该膜可用于生产微型电池设备用高性能阀门。

极紫外(EUV)光刻技术要求图案的高保真度,采用具有电子云均匀分布的环烷结构的低介电树脂材料,有利于实现EUV分辨率 $< 14\text{ nm}$ 以下的需求。Kudo等^[25]通过 A_n ($n=3,8,18$ 和 21) + B_2 型羟基与双键的加聚反应合成了带有大量苯环和杂环结构的超支化聚缩醛,并将其用于极紫外光刻胶,如图3所示。该聚合物的支化结构导致树脂具有较低的密度;缩醛基可在较低的曝光剂量下断链,降低了刻蚀图案的粗糙度;其苯环和杂环结构能提高图案的分辨率和耐温性,并有利于降低材料的介电常数。

Liu等^[26]以异佛尔酮二异氰酸酯、二乙醇胺、聚乙二醇(PEG-400)、丙烯酸羟乙酯和2,2-二羟甲基丙酸为原料,合成了带有大量环状结构的紫外光固化超支化聚氨酯。该聚合物可用作印刷电路板的负性光刻胶,分辨率可达到10 μm 。

树形聚合物具有大量支链结构,可以提高材料的自由体积,有利于降低材料的介电常数和黏度。

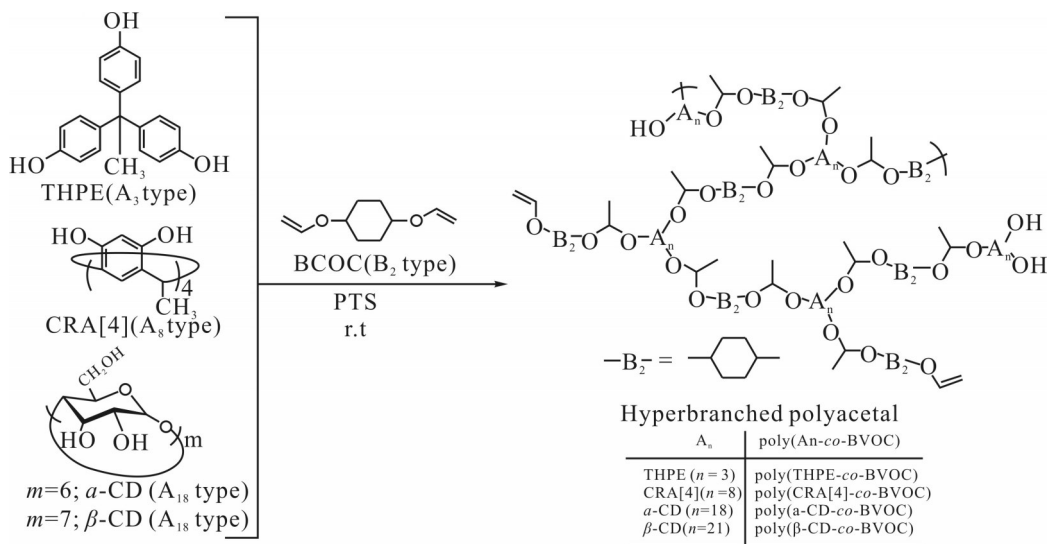


Fig. 3 Synthesis of hyperbranched polyacetals by polyaddition of THPE, CRA^[4], α -CD, and β -CD with BVOC^[25]

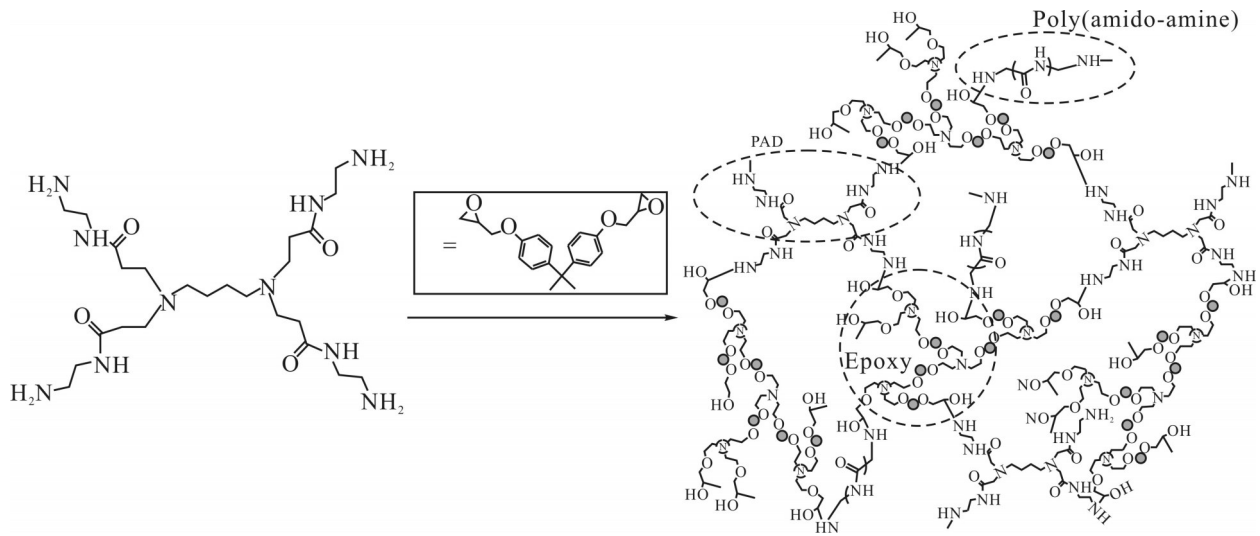


Fig. 4 Curing reaction of hyperbranched epoxy with G1 PAMAM^[28]

此外,树形聚合物结构中引入大量的苯环、环烷基、杂环和POSS等结构或低极性化学键可以进一步降低材料的介电常数。此外,树形聚合物具有大量的活性端基,有利于材料成膜性能的提高。

2 树形聚合物在黏合剂中的应用

树形聚合物改性的环氧树脂是常用的高韧性黏合剂材料,适用于覆铜层压板、微电子器件等电子设备的制造。柔性链封端的树形聚合物与环氧树脂(EP)交联时可形成互穿的三维网络,能增加材料的自由体积,使得环氧树脂具有较好的韧性、黏结强度、力学强度、低介电常数和低介电损耗等性能。

Wang等^[27]以季戊四醇和二羟甲基丙酸为原料,设计并制备了一种具有柔性链封端的超支化聚酯,可以用作环氧树脂的增韧剂,使其冲击强度达到29.8 kJ/mm²,环氧树脂的 k 值降低至2.73(10 MHz)。

Karak等^[28]以第1代(G1)树枝状聚酰胺-胺(PAMAM)为固化剂,如图4所示,在室温条件下,固化超支化环氧树脂得到的热固性材料具有力学强度高、黏合强度大、介电常数低(3.16~3.36, 1 MHz)、热稳定性好、耐候性优异和耐湿性好等优点,在电气包装和微电子器件中有潜在的应用价值。

Karak等^[17]使用质量分数10%季戊四醇与双酚A的二缩水甘油醚发生原位缩聚反应制备的超支化环氧树脂($D=0.78$),黏度低(2.99 Pa·s),热固后具有

优异的拉伸强度(51 MPa)、断裂伸长率(37.5%)、韧性(1432 MPa)、黏合强度(3429 MPa)、热稳定性(~300 °C)、低介电常数(1.8, 1 MHz)、低介电损耗(0.009)和低吸湿率(0.09%)。

树形聚合物的端基具有大量的反应活性基团,可以与环氧树脂的环氧基发生开环反应,增加了材料的交联密度,起到了增韧剂或固化剂等作用。同时,其独特的高支化度结构,可以有效提高材料的自由体积,有效抑制环氧基团开环后形成的羟基在高频率下发生摩尔极化的现象,从而可以降低环氧树脂的介电常数,使其可以应用于具有更高性能要求的电子器件中。

3 树形聚合物在绝缘材料中的应用

树形聚合物的结构中存在大量的自由空间,可以有效降低材料的介电常数,减少了电子的移动,减缓了电荷的积累,从而提高了材料的绝缘性能。同时,设计特定的封端基团可以有效解决绝缘材料在主体树脂中的分散性,以满足快速发展的微电子行业对高性能绝缘材料的强烈需求。

Huang等^[29]利用咪喃官能化马来酰亚胺制备了具有低介电常数(2.78~2.85, 5 MHz)的超支化自交联聚合物。该聚合物形成的薄膜显示出高耐溶剂性,高玻璃化转变温度(298 °C)、高热稳定性(>340 °C)和高断裂强度(34.4 MPa)和良好的绝缘性

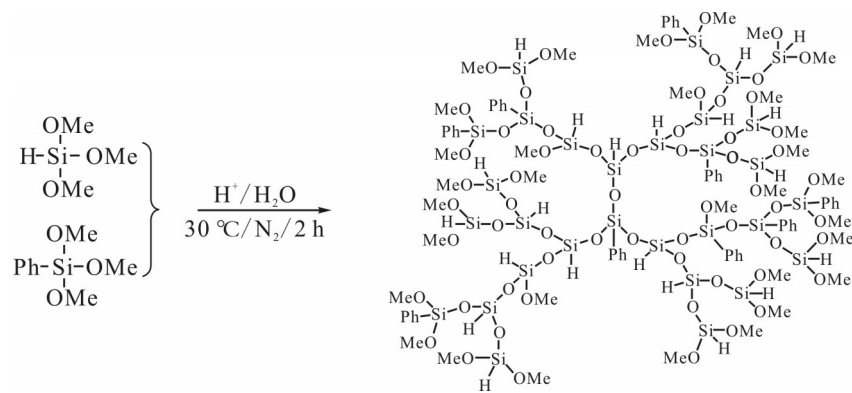


Fig. 5 Synthesis of hyperbranched polysiloxane^[33]

能。他们推测,该材料在固化过程中会形成更多的环状结构,从而可以提高材料的绝缘性、耐溶剂性、玻璃化转变温度和热稳定性等性能,同时可以降低材料的介电常数。

含硅材料的结构中含有大量低极性共价键,电子在这些共价键中移动相对较难,因此其介电常数较低。其中,六方氮化硼(h-BN)具有高导热和电绝缘性,常用于填底工艺。Yang等^[30]首先通过KH550将h-BN表面处理进行羟基化反应,再利用羧基超支化聚合物(CHBP)通过酰胺化反应成功接枝到h-BN表面,增强了其在EP中的分散性和相容性。含有质量分数20% BN-CHBP的EP复合材料的导热系数达到0.88 W/(m·K),比纯环氧树脂提高了311.7%。Gu等^[31]通过将超支化聚硼硅氮烷(hb-PBSZ)掺入双酚A 氰酸酯(BADCy)基质中,含有质量分数4% hb-PBSZ的改性BADCy树脂具有较低的介电常数(2.37, 1 MHz)和良好的绝缘性能。

树形聚合物末端接枝三乙氧基硅烷可以有效提高其透明度,增强与二氧化硅的氢键作用,有利于提高二氧化硅在介质中的分散性,改善复合材料的耐热性能。Kim等^[32]通过溶胶-凝胶反应,首先开发了端三乙氧基硅烷基超支化聚酰亚胺,再利用三乙氧基的反应活性特点制备了新型三元聚酰亚胺-二氧化硅复合材料,该系列材料具有优异的低介电常数(2.19, 0.1 MHz)、高光学透明性(96%, 450 nm)和良好的热稳定性。因此,该聚合物薄膜可用于绝缘先进微电子设备的层间电介质。

Zhang等^[33]利用硅氧烷的反应活性特点开发了含有苯基的超支化聚硅氧烷树脂,如图5所示,该

新型有机硅树脂固化后具有较低的介电常数(2.96, 1 Hz)、优异的热性能和良好的频率稳定性,可用于微电子和信号通信等尖端领域行业。

充气纳米孔的形成是一种制备绝缘材料的关键技术。Kim等^[34]利用有机硅氧烷可以与羟基发生反应的特点制备了有机硅改性的星形聚己内酯(*m*-PCL),并将其添加到聚甲基倍半硅氧烷(M-POSS,介电常数为2.7~2.9)中制成充气纳米孔材料。*m*-PCL的端基化学结构与M-POSS相似,在复合材料中与M-POSS混合良好。通过在高温进一步煅烧,制备了纳米孔均匀分布的M-POSS复合膜。研究表明,*m*-PCL与M-POSS的化学键合有效地抑制了M-POSS和*m*-PCL在固化过程中的相分离。

4 树形聚合物在耐热材料中的应用

低介电性耐热材料也是树形聚合物的研究热点之一,当在结构中引入苯环等刚性基团或硅元素时,有利于提高材料的耐热性能。此外,超支化结构的硅氧烷和碳硅烷可在分子尺度发生交联反应,形成的膜材料兼具高耐热性和低介电常数的优势。

Li等^[35]通过格氏试剂和(氯甲基)三甲氧基硅烷生成AB₃型物质,经加热后,利用溶胶-凝胶法直接自聚合反应生成了具有超支链结构的硅氧烷/碳硅烷杂化低聚物。再利用溴代苯并环丁烯进行端基取代反应,最终固化形成的交联树脂的介电常数约为2.60(10 MHz),热分解温度达480 °C,比聚碳硅烷的热稳定性更高。

Zhou等^[36]使苯醇与带有双键的超支化聚硅氧烷发生酯交换反应得到Vi-HPSi,再与不饱和聚酯

(UP)发生自由基聚合反应,得到结构中含有大量苯环的高性能树脂。与UP树脂相比,具有质量分数20% Vi-HPSi 的高性能树脂的初始降解温度为331 °C,比UP树脂提高了约80 °C,因此,该耐高温的低介电性树脂可用于制造更高效率和更小尺寸的电动机。

先进透波复合材料要求树脂具有低介电常数、优异的加工性能、高热稳定性以及良好的黏合能力。低介电树脂形聚合物具有绝缘性和耐高温性,能有效的减少电器设备中的电容效应和信号衰减,适用于开发先进透波复合材料。Li等^[37]将端氨基超支化聚硅氧烷(HBPSi)在185 °C原位反应接枝到苯基乙炔基封端的聚酰亚胺(PI)链上。含质量分数10% HBPSi 的PI树脂的 D_k 从3.29降低到2.19,界面剪切强度为37.64 MPa,比纯树脂PI-6(27.34 MPa)提高了37.6%,搭接剪切强度为10.48 MPa,比纯树脂PI-6(6.98 MPa)高50%,玻璃化转变温度为309 °C。Yang等^[38]将端氨基超支化聚硅氧烷(HBPSi)改性PI得到聚酰亚胺纤维PI/HBPSi复合材,该材料兼具超高力学性能、抗紫外线性及表面活性。由于HBPSi的介电限制效应和聚合物链的自由体积增加,该复合材料的介电常数随着HBPSi的增加而显著降低。与纯PI相比,含质量分数20% HBPSi的复合材料的 D_k 从3.6降低到2.6(10 MHz),拉伸强度最大提高了19%(3.44 GPa),模量提高了37%(115.2 GPa),界面

剪切强度增加了30%。

超支化结构的硅氧烷和碳硅烷在合成过程中其硅氧烷基结构易发生水解和聚合反应,可以通过羟基或卤素等活性官能团加以取代,得到具有苯环封端的超支化硅氧烷,能进一步提高材料的耐高温性能,同时降低其介电常数。此外,当超支化硅氧烷端基为氨基等反应活性基团时,可以原位改性聚酰亚胺,利用超支化硅氧烷的介电限制效应及其多个支链结构增加材料的自由体积,能显著降低材料的介电常数,同时提高材料的力学性能。

5 树脂形聚合物在阻燃材料中的应用

电子信息产品发展趋势是频率更高和速度更快,而尺寸趋向于更小。因此,高频覆铜层压板等微电子行业对材料的阻燃性、热稳定性、力学性能及介电常数等提出了更高的要求。Zhang等^[39]利用9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)的磷杂菲结构中的P—H键可以与C=C双键发生加成反应的特点,制备了具有活性氨基的超支化聚硅氧烷(a-PHSi)。他们通过硅氧烷的酯交换反应将a-PHSi接枝在玻纤上,再用双马来酰亚胺/二烯丙基双酚A(BD)与端活性氨基发生反应,得到改性玻纤复合材料。研究表明,当a-PHSi与BD的质量比为5/100时,复合材料具有最高的阻燃性,其极限氧指数提高了64%,峰值热释放率降低了39.6%。该系列

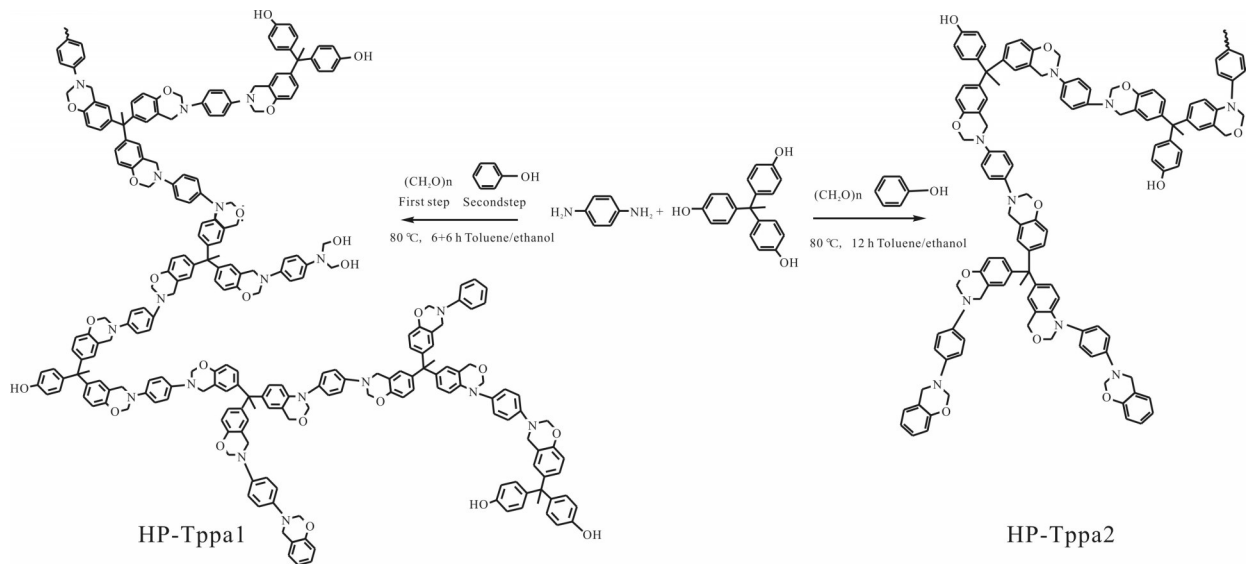


Fig. 6 One-pot synthetic route and proposed structure of HB-Tppas^[40]

材料的介电常数在3.5~4之间,相对较高的介电常数可能是由以下2个竞争因素引起的,一方面,由于a-PHSi链的Si—O链和超支化结构引起的自由体积增加,降低了a-PHSi的介电常数;另一方面,超支化结构a-PHSi带来更多的Si—OH端基,从而增加了材料的介电常数。

Cai等^[40]以1,1,1-三(4-羟基苯基)乙烷(THPE)、对苯二胺(PPA)、多聚甲醛为原料,制备了具有低介电常数($k=2.15\sim 2.27$,20 MHz)的新型芳香族超支化苯并恶嗪HB-Tppa,如图6所示。差示扫描量热仪(DSC)表明,HB-Tppa具有高玻璃化转变温度($T_g \geq 320\text{ }^\circ\text{C}$);其总放热和放热量值分别在5.4~11.7 kJ/g和41.5~50.5 J/(g·K),说明该类型聚合物可用作新一代集成电路的阻燃材料。

6 总结与展望

树形聚合物具有的多个支链可以在分子内部形成空腔结构,从而提高分子的自由体积;树形聚合物的活性端基经反应可引入低极性的苯基、环烷基、杂环和POSS等基团或Si—C、Si—O等化学键,可以进一步降低材料的介电常数,优化材料的综合性能。因此,树形聚合物在设计制备低介电常数材料时具有独特的优势。此外,树形聚合物的支链结构和活性端基提高了其与溶剂的相容性,降低了体系的黏度,提高了其成膜性和分散性等,在固化过程中提高了材料的交联密度,从而提高了材料抗冲击强度和断裂强度等力学性能。因此,低介电树形聚合物在微电子器件等高性能电子信息产品中有着广阔的应用前景。本文结合低介电树形化合物的结构设计、合成工艺、改性方法等方面的工作进展,综述了其在微电子行业各种材料中的应用研究进展。随着更高端微电子器件与电子信息设备发展的需求,拓宽低介电树形聚合物的研究和应用的关键性问题是通过对结构设计、工艺改进等方法进一步降低其生产成本。

参考文献:

[1] Zhong D, Wu C, Jiang Y, *et al.* High-speed and large-scale intrinsically stretchable integrated circuits[J]. *Nature*, 2024, 627: 313-320.

[2] Liang H, Zhang Y, He E, *et al.* "Cloth- to- Clothes- Like" fabrication of soft actuators[J]. *Advanced Materials*, 2024, 36: 2400286.

[3] Li W, Hu Z, Xu L, *et al.* Rotaxane-branched dendrimers with enhanced photosensitization[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 39: 16748-16756.

[4] Liu J, Wu W. Dendronized hyperbranched polymer: a new architecture for second-order nonlinear optics[J]. *Symmetry*, 2022 (14): 821-822.

[5] Liu X, Lin W, Astruc D, *et al.* Syntheses and applications of dendronized polymers[J]. *Progress in Polymer Science*, 2019, 96: 43-105.

[6] Wang X L, Tao P P, Wang Q Q, *et al.* Trends in photoresist materials for extreme ultraviolet lithography: a review[J]. *Materials Today*, 2023, 67: 299-319.

[7] Iwai K, Yamagishi H, Herzberger C, *et al.* Single-crystalline optical microcavities from luminescent dendrimers[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59: 12674-12679.

[8] Viltres H, López Y C, Leyva C, *et al.* Polyamidoamine dendrimer-based materials for environmental applications: a review[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, 334: 116017.

[9] Xia W, Yin Y, Xing J, *et al.* The effects of double-shell organic interfaces on the dielectric and energy storage properties of the P(VDF-CTFE)/BT@HBP@PDA-Ag nanocomposite films[J]. *Results in Physics*, 2018, 11: 877-884.

[10] Liao P, Ye H, Xu L. High energy capability in poly(vinylidene fluoride-co-chlorotrifluoroethylene) nanocomposite incorporated with Ag@polyaniline@covalent organic framework core-shell nanowire[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024, 665: 613-621.

[11] Shamiryan D, Abell T, Iacopi F, *et al.* Low-k dielectric materials [J]. *Materialstoday*, 2004, 1: 34-39.

[12] Peng J, Pu W, Lu S, *et al.* Inorganic low k cage-molecular crystals [J]. *Nano Letters*, 2021, 21: 203-208.

[13] Kosaka M, Nakano T, Kanaori K, *et al.* Preparation of molecularly well-defined silicone resins based on trifluoropropyl-substituted trisilanol and their thermal, mechanical, and UV-resistance properties[J]. *Polymer Journal*, 2024, 56: 481-489.

[14] Sunder A, Mülhaupt R, Haag R, *et al.* Hyperbranched polyether polyols a modular approach to complex polymer architectures[J]. *Advanced Materials*, 2000, 3: 235-239.

[15] Li X, Huang Y, Ye X, *et al.* Low dielectric resins derived from hyperbranched carbosilane oligomers functionalized by benzocyclobutene groups[J]. *Designed Monomers and Polymers*, 2021, 1: 362-370.

[16] Caminade A, Ouali A, Laurent R G, *et al.* The dendritic effect

- illustrated with phosphorus dendrimers[J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44: 3890-3899.
- [17] De B, Karak N. Ultralow dielectric, high performing hyperbranched epoxy thermosets: synthesis, characterization and property evaluation[J]. *RSC Advances*, 2015, 5: 35080-35088.
- [18] Colombo P, Franchin G. Improving glass nanostructure fabrication[J]. *Science*, 2023, 380: 895-896.
- [19] Bauer J, Crook C, Baldacchini T. A sinterless, low-temperature route to 3D print nanoscale optical-grade glass[J]. *Science*, 2023, 380: 960-966.
- [20] Long Q, Li X, Huang Y, *et al.* The low dielectric constant hyperbranched polycarbosilane derived resins with spacing groups[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2022, 139: 52611-52614.
- [21] Lian R, Lei X, Chen Y, *et al.* Hyperbranched-polysiloxane-based hyperbranched polyimide films with low dielectric permittivity and high mechanical and thermal properties[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 136: 47771.
- [22] Khan A, Malkoch M, Montague M F, *et al.* Synthesis and characterization of hyperbranched polymers with increased chemical versatility for imprint lithographic resists[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2008, 46: 6238-6254.
- [23] 熊小梅, 刘敬成, 刘仁, 等. GMA 改性超支化聚合物的合成及在光致抗蚀剂中的应用_熊小梅[J]. *高分子材料科学与工程*, 2013, 29(5): 9-12.
- Xiong X M, Liu J C, Liu R, *et al.* Synthesis of glycidyl methacrylate modified hyperbranched polymers and their application in photoresist[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2013, 29(5): 9-12.
- [24] Schmidt L E, Yi S, Jin Y, *et al.* Acrylated hyperbranched polymer photoresist for ultra- thick and low- stress high aspect ratio micropatterns[J]. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2008, 18: 45022.
- [25] Kudo H, Matsubara S, Yamamoto H, *et al.* Synthesis of hyperbranched polyacetals via $a_n + b_n$ -type polyaddition ($n=3, 8, 18$ and 21): candidate resists for extreme ultraviolet lithography [J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2015, 53: 2343-2350.
- [26] Liu J, Lin L, Jia X, *et al.* Synthesis and properties of UV-curable hyperbranched polyurethane and its application in the negative-type photoresist[J]. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, 2014, 29: 208-212.
- [27] Wang Z, Zhang X, Weng L, *et al.* Low dielectric constant and high toughness epoxy resin based on hyperbranched polyester grafted by flexible chain modified[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2019, 30: 5936-5946.
- [28] De B, Karak N. A room temperature cured low dielectric hyperbranched epoxy adhesive with high mechanical strength[J]. *Journal of Chemical Sciences*, 2014, 126: 587-595.
- [29] Huang C H, Liu Y L. Self-crosslinkable polymers from furan-functionalized Meldrum's acid and maleimides as effective precursors of free-standing and flexible crosslinked polymer films showing low dielectric constants[J]. *Polymer Chemistry*, 2020, 11: 1606-1613.
- [30] Yang M, Hu D, Guo Y, *et al.* Glucose-assisted exfoliation of hexagonal boron nitride nanosheets and modification with hyperbranched polymers for thermally conductive epoxy composites: implications for thermal management[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2022, 5: 16315-16324.
- [31] Gu J, Xu S, Zhuang Q, *et al.* Hyperbranched polyborosilazane and boron nitride modified cyanate ester composite with low dielectric loss and desirable thermal conductivity[J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2017, 24: 784-790.
- [32] Kim S, Ando S, Wang X. Ternary composites of linear and hyperbranched polyimides with nanoscale silica for low dielectric constant, high transparency, and high thermal stability [J]. *RSC Advances*, 2015, 5: 40046-40054.
- [33] Zhang B, Zhuo D, Gu A, *et al.* Preparation and properties of addition curable silicone resins with excellent dielectric properties and thermal resistance[J]. *Polymer Engineering and Science*, 2012, 2: 259-267.
- [34] Kim J, Nam D, Oh W. Refractive indexes of porous thin films prepared from organic-templated polymethylsilsequioxanes[J]. *Transaction on Electrical and Electronic Materials*, 2014, 15: 305-308.
- [35] Li X, Huang Y, Ye X, *et al.* A facile way via integrating sol-gel and Grignard reaction to prepare siloxane/carbosilane hybridized benzocyclobutene resins with hyperbranched structure, low dielectric constant, and high thermal stability[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 137: 49074.
- [36] Zhou C, Liang G, Gu A. Thermally resistant unsaturated polyester resin with low dielectric loss based on special benzyl alcohol terminated hyperbranched polysiloxane for producing high efficiency motors using vacuum pressure impregnation technique[J]. *RSC Advances*, 2016, 6: 6672-6678.
- [37] Li X, Zhu X, Dong J, *et al.* Preparation of low-dielectric permittivity polyimide resins with high surface activity from chemically bonded hyperbranched polysiloxane[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2021, 39: 1200-1210.
- [38] Yang C, Dong J, Fang Y, *et al.* Novel Low- κ polyimide fibers with simultaneously excellent mechanical properties, UV-resistance and surface activity by chemically bonded

- hyperbranched polysiloxane[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 5: 1229-1238.
- [39] Zhang Z, Yuan L, Liang G, *et al.* Fabrication and origin of flame retarding glass fiber/bismaleimide resin composites with high thermal stability, good mechanical properties, and a low dielectric constant and loss for high frequency copper clad laminates[J]. *RSC Advances*, 2016, 6: 19638-19646.
- [40] Cai W, Wen H, Wang Z, *et al.* Design, synthesis, flame retardancy and dielectric properties of novel aromatic hyperbranched benzoxazine[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2022, 170: 105098.

Progress on Application of Low Dielectric Dendrimers

Yangang Bi¹, Fuai Teng², Zhenggang Gao², Qingyun Zeng¹, Fan Dou², Sukyoung Choi¹, Jing Xu¹, Xiaoke Li¹, Tianlin Fu¹, Cong Dou¹, Haizhe Hong¹, Haiyan Liu¹, Lili Zou¹, Xiaoping Zhou¹

(1. *Key Laboratory for the photoresist of color display and camera chip in Yantai, Yantai Shield Materials Technology Co., Ltd., Yantai 264006, China*; 2. *Shandong Carrier Optoelectronic Technology Co., Ltd., Yantai 264006, China*)

ABSTRACT: Dendrimers performed potential advantages in constructing low dielectric constant (low- k) materials owing to the enhanced molecular free volume in their unique branched structure. Moreover, the chains or terminals of dendrimers could be designed as low polar functional groups such as phenyl, cycloalkyl and heterocycle or as low polar chemical bonds including Si—C and C—F. Furthermore, the low-k dendrimers show good solubility, excellent film-forming property and temperature resistance due to their repetitive units. Low-k dendrimers have promising applications in high-performance electronic products. Herein, the application of low-k dendrimers was summarized as follows: photoresist, binder, insulating materials, heat-resistant materials and flame retardant materials.

Keywords: dendrimers; low dielectric constant; photoresist; binder; heat-resistant material; flame retardant material