

申請日期：90.2.1

案號：90102006

類別：C05G 73/00

(以上各欄由本局填註)

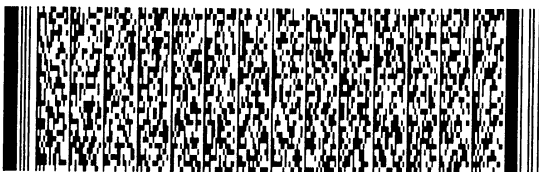
公告本

發明專利說明書

一、 發明名稱	中文	薄膜形成用組成物以及絕緣薄膜
	英文	COMPOSITION FOR FILM FORMATION AND INSULATING FILM

二、 發明人	姓名 (中文)	1. 西川通則 2. 岡田敬 3. 山田欣司
	姓名 (英文)	1. 2. 3.
	國籍	1. 日本 2. 日本 3. 日本
	住、居所	1. 日本國茨城縣つくば市梅園2-6-1-401 2. 日本國茨城縣つくば市梅園2-15-2-501 3. 日本國茨城縣つくば市梅園2-18-33-M1-2

三、 申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 捷時雅股份有限公司
	姓名 (名稱) (英文)	1. ジェイエスアル株式会社
	國籍	1. 日本
	住、居所 (事務所)	1. 日本國東京都中央区築地二丁目11番24號
	代表人 姓名 (中文)	1. 松本榮一
代表人 姓名 (英文)	1. 松本栄一	



本案已向

國(地區)申請專利

申請日期

案號

主張優先權

日本 JP

2000/02/02 2000-24658

有

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無



五、發明說明 (1)

發明之領域

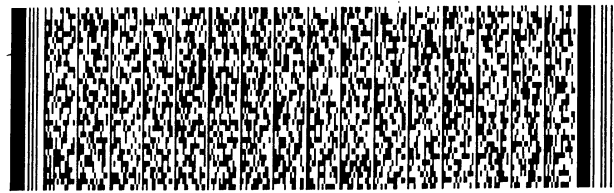
本發明係關於一種包含可溶解於有機溶劑中之聚(伸芳基醚)聚合物，且耐熱性、低介電特性、及耐龜裂性優異之薄膜形成用組成物。本發明更關於由此組成物形成之絕緣薄膜。

相關技藝之說明

在電子材料之領域中，朝向較高度積體、較大功能數、及較高性能發展之近來的進展導致在電路之間電路電阻的增加及電容的增加，且此不僅依序導致功率消耗的增加，並且導致延遲時間的增加。延遲時間的增加係造成裝置中之信號傳送速度減小及串音的主要因素。因此，須要降低寄生電阻或寄生電容。被採用於降低寄生電容，以應付較高速度裝置操作的一種措施係將電路的周圍塗布低介電層間絕緣薄膜。為使用於LCD及相關產品中，此種絕緣薄膜除了低介電特性之外，可能尚需具有透明度。

聚醯亞胺被廣泛知曉為滿足該等需求的耐熱性有機材料。然而，由於聚醯亞胺包含高度極性的醯亞胺基團，因而其不僅低介電特性及低吸水性不足，並且其有具有顏色的問題。並未製得可令人滿意的聚醯亞胺。

另一方面，已知聚伸苯基為具高耐熱性且不含極性基團的有機材料。由於此等聚伸苯基雖然有優異的耐熱性，但其於有機溶劑中之溶解度不良，因而一般將可溶解基團加入至側鏈中。此種聚伸苯基之例子包括揭示於美國專利 5,214,044、WO 96/28491、及EP 629217中之聚合物。



五、發明說明(2)

此等聚合物基本上具有聚對伸苯基結構為主要結構。雖然聚合物之結構單元係部分衍生自使用作為共單體之撓性單體，但此聚合物僅可溶解於特定的有機溶劑中，且有其之溶液由於分子之勁度而具有高黏度的問題。該等聚伸苯基之加工性完全無法令人滿意。

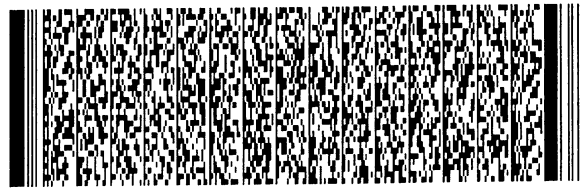
已有人對聚伸苯基聚合物之交聯進行研究，以賦予耐溶劑性，改良物理耐熱性及機械性質等等，且已知曉利用乙炔鍵之交聯反應。然而，此習知之技術有可加入交聯結構之聚伸苯基(聚伸芳基)結構及可使用於交聯之反應存在限制，且由於應將特殊的乙炔化合物使用作為起始物料，且需要於高溫進行固化，因而此加工並不適用於一般用途的問題。

再者，已有人研究經由將醚鍵加入至聚合物中，而增進聚伸芳基之加工性及溶解度的技術。然而，如此製得之聚合物的耐熱性不足。

如前所述，幾乎沒有可用於賦予可固化性之可廣泛應用之簡單方法，且可有效地完全滿足耐熱性、低介電特性、及加工性，及改良耐溶劑性、物理耐熱性、及機械性質之聚合物技術。

發明之概述

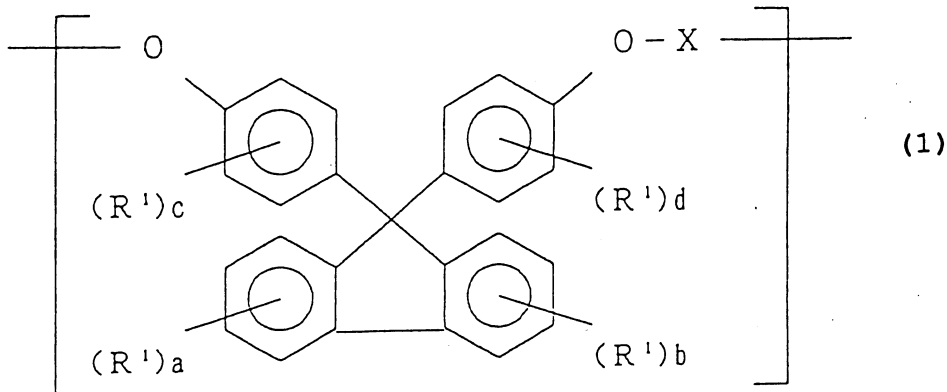
本發明之一目的為提供一種含有耐熱性、低介電特性、及耐龜裂性優異，且可改良耐溶劑性、物理耐熱性、及機械性質之可熱固化聚(伸芳基醚)聚合物之薄膜形成用組成物。



五、發明說明 (3)

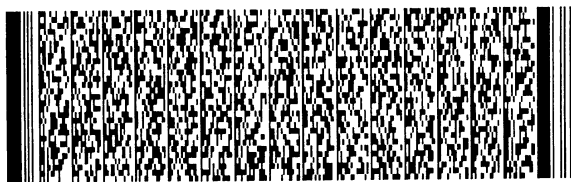
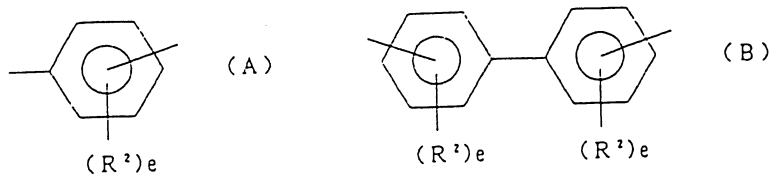
本發明之另一目的為提供一種由此組成物形成之絕緣薄膜。

本發明提供一種含有由包含由以下化學式(1)所表示之單元，且其中具有一或多個烷基之重複結構單元所組成之聚合物(以下通常將此聚合物簡稱為「聚(伸芳基醚)」)的薄膜形成用組成物：

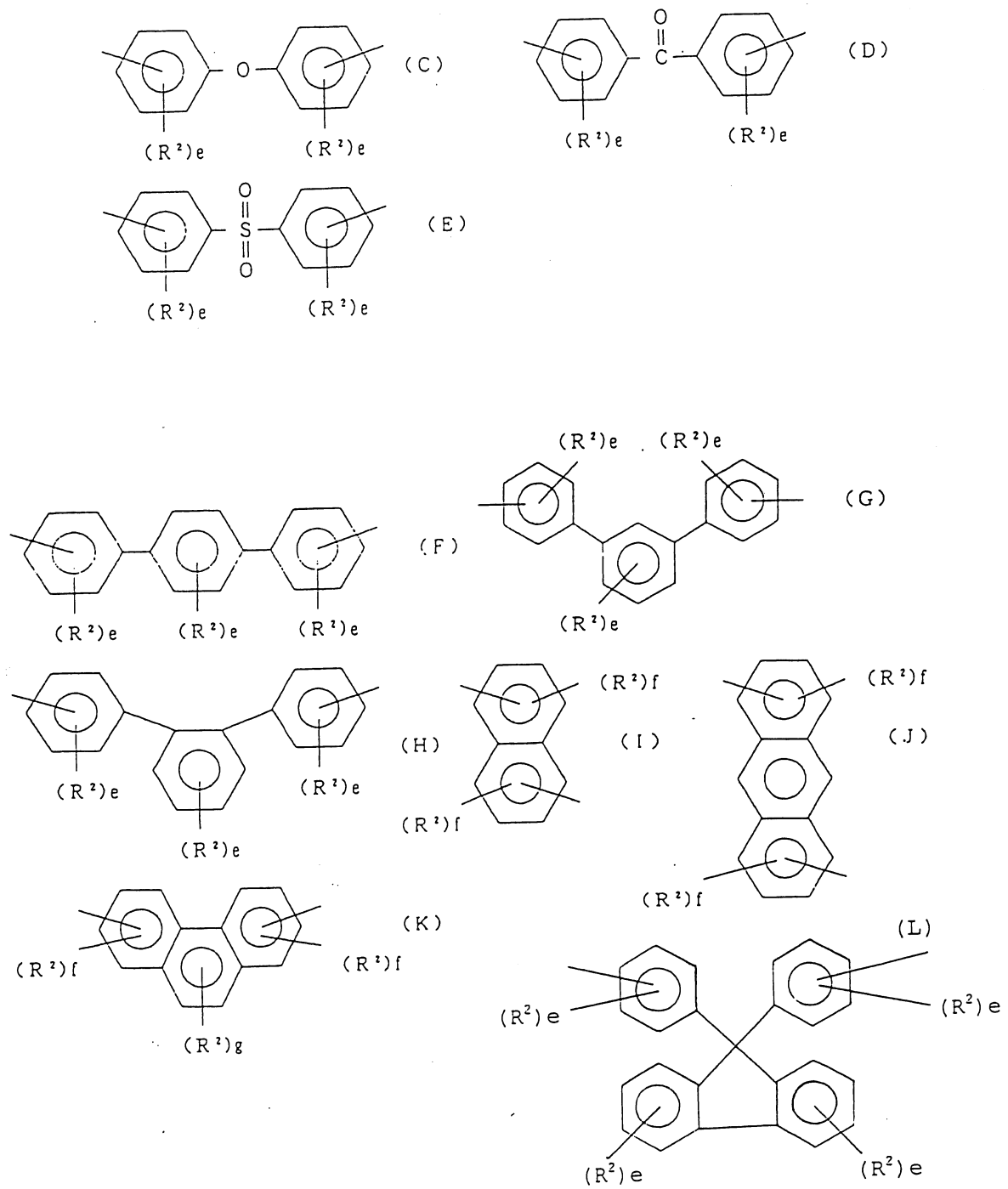


其中 R^1 為相同或不同，且各代表烷基；a至d為相同或不同，且各為0至4之整數；及X代表具有一至三個芳環之二價有機基團。

在化學式(1)中，X係選自由以下化學式(2)所表示之基團(A)至(L)的至少一基團較佳：



五、發明說明 (4)



五、發明說明 (5)

其中 R^2 為相同或不同，且各代表烷基； e 為相同或不同，且各為0至4之整數； f 為相同或不同，且各為0至3之整數；及 g 為相同或不同，且各為0至2之整數。

代表 X 之各化學式(2)為具有一或多個烷基之基團較佳。

此外，聚(伸芳基醚)以同時包含 X 為以具有一或多個烷基之化學式(2)表示之基團之至少一單元與 X 為以不具有烷基之化學式(2)表示之基團之至少一單元較佳。

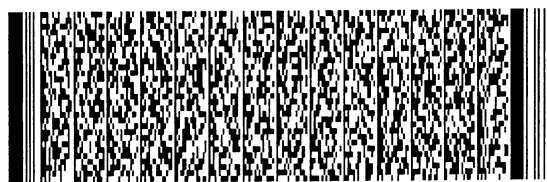
本發明更提供一種由此薄膜形成用組成物所形成之絕緣薄膜材料。

發明之詳細說明

本發明之薄膜形成用組成物包括含有含量一般為50莫耳百分比以上，以70莫耳百分比以上較佳之以化學式(1)表示之重複結構單元的聚合物。如此單元之比例低於50莫耳百分比，則此薄膜形成用組成物將產生具有不良耐熱性之薄膜。

使用於本發明之聚(伸芳基醚)係經由使具有蒽架構之化合物與具有芳環架構之化合物共聚合而形成，以致具有以化學式(1)表示之重複結構單元，且具有加入於其中某處之一或多個烷基的聚合物。此等烷基參與聚合物之交聯，因而改良耐熱性及強度。

換言之，在使用於本發明之聚(伸芳基醚)中，對於加入於其中之各烷基的位置並無特殊之限制，且烷基可出現於分子鏈中之某處。舉例來說，聚(伸芳基醚)可為包含以化學式(1)表示之重複結構單元，其中 $(a+b+c+d)$ 為1以上之



五、發明說明 (6)

聚合物。

在化學式(1)中之X係以化學式(2)表示之情況中，重複結構單元可包括X係以e至g各為0之化學式(2)所表示之單元及X係以e至g各超過1之化學式(2)所表示之單元。換言之，聚合物可為其中之X係以e至g之平均值超過1之化學式(2)所表示之聚合物。

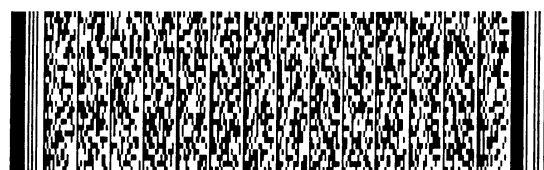
簡而言之，只要將一或多個烷基加入至使用於本發明之聚(伸芳基醚)中的某處，則此等烷基可參與聚合物之交聯，而產生具有改良耐熱性及強度之絕緣薄膜材料。

聚(伸芳基醚)具有以 $a+b+c+d$ 為1以上之化學式(1)所表示之單元，且更具有以 $a+b+c+d$ 為0之化學式(1)所表示之單元尤佳。

以化學式(1)及(2)中之 R^1 及 R^2 表示之烷基的例子包括具有1至4個碳原子之烷基，諸如甲基、乙基、丙基、及正丁基。

使用於本發明之聚(伸芳基醚)可例如，由雙酚化合物之鹼金屬鹽與二鹵化化合物之偶合反應而製得。

雙酚化合物之例子包括9,9-雙(4-羥苯基)萸、9,9-雙(4-羥基-3-甲苯基)萸、9,9-雙(4-羥基-3-乙苯基)萸、9,9-雙(4-羥基-3-丙苯基)萸、9,9-雙(4-羥基-3-丁苯基)萸、9,9-雙(4-羥基-3,5-二甲苯基)萸、9,9-雙(4-羥基-3,5-二乙苯基)萸、9,9-雙(4-羥基-3,5-二丙苯基)萸、9,9-雙(4-羥基-3,5-二丁苯基)萸、9,9-雙(4-羥苯基)-3,6-二甲基萸、9,9-雙(4-羥苯基)-4,5-二甲基萸、氫醌、



五、發明說明 (7)

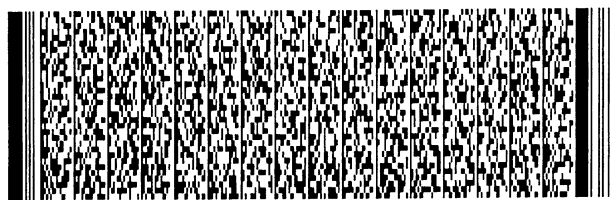
甲基氫醌、乙基氫醌、2,2'-雙酚、4,4'-雙酚、3,3'-二甲基-4,4'-二羥基聯苯、雙(2-羥苯基)醚、雙(4-羥苯基)醚、雙(4-羥基-3-甲苯基)醚、雙(2-羥苯基)酮、雙(4-羥苯基)酮、雙(4-羥基-3-甲苯基)酮、雙(4-羥苯基)砒、雙(4-羥基-3-甲苯基)砒、4,4"-二羥基-對聯三苯、4,4"-二羥基-間聯三苯、4,4"-二羥基-鄰聯三苯、1,4-二羥基萘、1,6-二羥基萘、1,7-二羥基萘、2,6-二羥基萘、2,7-二羥基萘、2,7-二羥基菲、及3,6-二羥基菲。

其中較佳者為9,9-雙(4-羥苯基)蒾、9,9-雙(4-羥基-3-甲苯基)蒾、9,9-雙(4-羥基-3-乙苯基)蒾、9,9-雙(4-羥基-3-丙苯基)蒾、9,9-雙(4-羥基-3-丁苯基)蒾、氫醌、甲基氫醌、4,4'-雙酚、雙(4-羥苯基)醚、雙(4-羥苯基)酮、雙(4-羥苯基)砒、4,4"-二羥基-對聯三苯、4,4"-二羥基-間聯三苯、1,6-二羥基萘、及1,7-二羥基萘。

具有一或多個烷基之特佳的雙酚化合物包括9,9-雙(4-羥基-3-甲苯基)蒾、9,9-雙(4-羥基-3-乙苯基)蒾、9,9-雙(4-羥基-3-丙苯基)蒾、9,9-雙(4-羥基-3-丁苯基)蒾、及甲基氫醌。

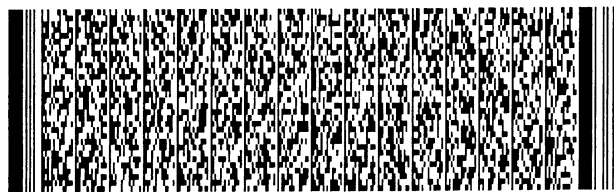
該等雙酚化合物可單獨使用，或以其兩者以上之組合使用。

二鹵化化合物之例子包括9,9-雙(4-氯苯基)蒾、9,9-雙(4-氯-3-甲苯基)蒾、9,9-雙(4-氯-3-乙苯基)蒾、9,9-雙(4-氯-3-丙苯基)蒾、9,9-雙(4-氯-3-丁苯基)蒾、9,9-雙(4-溴苯基)蒾、9,9-雙(4-氯苯基)蒾、9,9-雙(4-氯苯基)



五、發明說明 (8)

-3, 6-二甲基萘、9, 9-雙(4-氯苯基)-4, 5-二甲基萘、1, 3-二氯苯、1, 3-二溴苯、1, 3-二碘苯、1, 3-二氟苯、1, 4-二氯苯、1, 4-二溴苯、1, 4-二碘苯、1, 4-二氟苯、2, 4-二氯甲苯、2, 5-二氯甲苯、2, 4-二溴甲苯、2, 5-二溴甲苯、2, 4-二碘甲苯、2, 5-二碘甲苯、2, 4-二氟甲苯、2, 5-二氟甲苯、3, 3'-二氯聯苯、4, 4'-二氯聯苯、3, 3'-二溴聯苯、4, 4'-二溴聯苯、3, 3'-二碘聯苯、4, 4'-二碘聯苯、3, 3'-二氟聯苯、4, 4'-二氟聯苯、3, 3'-二甲基-4, 4'-二氯聯苯、雙(4-氯苯基)醚、雙(4-溴苯基)醚、雙(4-碘苯基)醚、雙(4-氟苯基)醚、雙(2-氯苯基)酮、雙(2-溴苯基)酮、雙(2-碘苯基)酮、雙(2-氟苯基)酮、雙(4-氯苯基)酮、雙(4-溴苯基)酮、雙(4-碘苯基)酮、雙(4-氟苯基)酮、雙(2-氯苯基)砜、雙(2-溴苯基)砜、雙(2-碘苯基)砜、雙(2-氟苯基)砜、雙(4-氯苯基)砜、雙(4-溴苯基)砜、雙(4-碘苯基)砜、雙(4-氟苯基)砜、4, 4'-二氯對-聯三苯、4, 4'-二溴對-聯三苯、4, 4'-二碘對-聯三苯、4, 4'-二氟對-聯三苯、4, 4'-二氯間-聯三苯、4, 4'-二溴間-聯三苯、4, 4'-二碘間-聯三苯、4, 4'-二氟間-聯三苯、4, 4'-二氯鄰-聯三苯、4, 4'-二溴鄰-聯三苯、4, 4'-二碘鄰-聯三苯、4, 4'-二氟鄰-聯三苯、1, 4-二氯萘、1, 4-二溴萘、1, 4-二碘萘、1, 4-二氟萘、1, 6-二氯萘、1, 6-二溴萘、1, 6-二碘萘、1, 6-二氟萘、1, 7-二氯萘、1, 7-二溴萘、1, 7-二碘萘、1, 7-二氟萘、2, 6-二氯萘、2, 6-二溴萘、2, 6-二碘萘、2, 6-二氟萘、2, 7-二氯萘、2, 7-二溴萘、2, 7-二碘萘



五、發明說明 (9)

萘、2,7-二氟萘、9,10-二氯蒽、9,10-二溴蒽、9,10-二碘蒽、9,10-二氟蒽、2,7-二氯菲、及3,6-二氯菲。

其中較佳者為9,9-雙(4-氯苯基)萘、9,9-雙(4-氯-3-甲基)萘、9,9-雙(4-氯-3-乙基)萘、9,9-雙(4-氯-3-丙基)萘、9,9-雙(4-氯-3-丁基)萘、1,3-二氯苯、1,3-二溴苯、1,3-二碘苯、1,3-二氟苯、1,4-二氯苯、1,4-二溴苯、1,4-二碘苯、1,4-二氟苯、2,4-二氯甲苯、2,5-二氯甲苯、2,4-二溴甲苯、2,5-二溴甲苯、2,4-二碘甲苯、2,5-二碘甲苯、2,4-二氟甲苯、2,5-二氟甲苯、3,3'-二氯聯苯、4,4'-二氯聯苯、3,3'-二溴聯苯、4,4'-二溴聯苯、3,3'-二碘聯苯、4,4'-二碘聯苯、雙(4-氯苯基)醚、雙(4-溴苯基)醚、雙(4-氯苯基)酮、雙(4-氟苯基)醚、雙(4-溴苯基)酮、雙(4-氯苯基)酮、雙(4-氯苯基)砜、雙(4-溴苯基)砜、4,4'-二氯對-聯三苯、4,4'-二溴對-聯三苯、4,4'-二氯間-聯三苯、4,4'-二溴間-聯三苯、1,4-二氯萘、1,4-二溴萘、及9,10-二氯蒽。

具有一或多個烷基之特佳的二鹵化化合物包括2,4-二氯甲苯、2,5-二氯甲苯、2,4-二溴甲苯、2,5-二溴甲苯、2,4-二碘甲苯、2,5-二碘甲苯、2,4-二氟甲苯、及2,5-二氟甲苯。

該等二鹵化化合物可單獨使用，或以其兩者以上之組合使用。

以雙酚化合物及二鹵化化合物之總和計，雙酚化合物及二鹵化化合物係以使雙酚化合物之比例一般係自30至60莫



五、發明說明 (10)

耳百分比，以自45至55莫耳百分比比較佳，及二鹵化化合物之比例一般係自70至40莫耳百分比，以自55至45莫耳百分比比較佳之使用。如雙酚化合物之使用比例低於30莫耳百分比或超過60莫耳百分比，則很難製得具有夠高分子量之聚合物，且會有所產生之組成物在形成塗膜時之塗布性差的情況發生。

可使用於合成使用於本發明之聚(伸芳基醚)之方法包括使雙酚化合物及二鹵化化合物於溶劑中在催化劑諸如，比方說，鹼金屬化合物之存在下加熱。

使用於合成之鹼金屬化合物的例子包括氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鋰、碳酸鈉、碳酸鉀、碳酸鋰、碳酸氫鈉、碳酸氫鉀、碳酸氫鋰、氫化鈉、氫化鉀、氫化鋰、鈉金屬、鉀金屬、及鋰金屬。

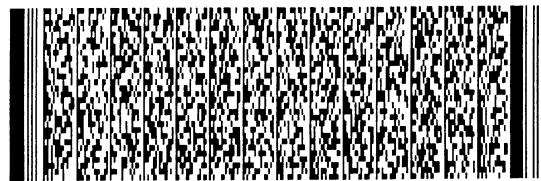
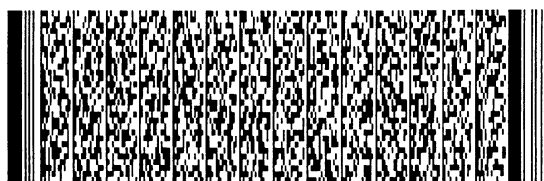
該等鹼金屬化合物可單獨使用，或以其兩者以上之組合使用。

以雙酚化合物計，鹼金屬化合物可以一般自200至800莫耳百分比之量使用，以自200至500莫耳百分比比較佳。

可使用促進劑於加速反應。其例子包括銅金屬、氯化亞銅、氯化銅、溴化亞銅、溴化銅、碘化亞銅、碘化銅、硫酸亞銅、硫酸銅、醋酸亞銅、醋酸銅、甲酸亞銅、及甲酸銅。

以雙酚化合物計，此促進劑可以一般自1至50莫耳百分比之量使用，以自1至30莫耳百分比比較佳。

使用於反應之溶劑的例子包括吡啶、喹啉、二苯甲酮、



五、發明說明 (11)

二苯醚、二烷氧苯(各烷氧基具有1至4個碳原子)、三烷氧苯(各烷氧基具有1至4個碳原子)、二苯砜、二甲亞砜、二甲砜、二乙亞砜、二乙砜、二異丙砜、四氫呋喃、四氫噻吩、四氫噻吩砜、N-甲基-2-吡咯啉酮、N-乙基-2-吡咯啉酮、二甲基咪唑啉酮、 γ -丁內酯、二甲基甲醯胺、及二甲基乙醯胺。

該等溶劑可單獨使用，或以其兩者以上之組合使用。

在合成聚(伸芳基醚)時，在使用於反應中之溶劑中之單體濃度一般以單體計係自2至50重量百分比，及反應溫度一般係自50至250°C。

將於聚(伸芳基醚)合成後製得之反應混合物過濾，及利用對聚(伸芳基醚)不良之溶劑進行再沈澱，以將由合成所產生之金屬鹽及保持未反應的單體移除較佳。

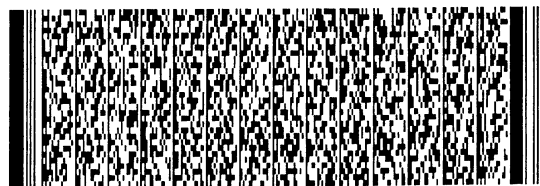
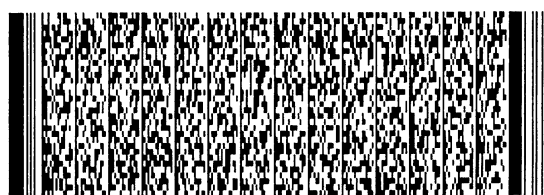
如此製得之聚(伸芳基醚)利用GPC測定，具有一般自500至100,000，以自1,000至100,000較佳之重量平均分子量。

本發明之薄膜形成用組成物係經由將聚(伸芳基醚)溶解於有機溶劑中而製得。

使用於本發明之有機溶劑的例子包括：

脂族烴溶劑諸如正戊烷、異戊烷、正己烷、異己烷、正庚烷、異庚烷、2,2,4-三甲基戊烷、正辛烷、異辛烷、環己烷、及甲基環己烷；

芳族烴溶劑諸如苯、甲苯、二甲苯、乙苯、三甲苯、甲基乙苯、正丙苯、異丙苯、二乙苯、異丁苯、三乙苯、二



五、發明說明 (12)

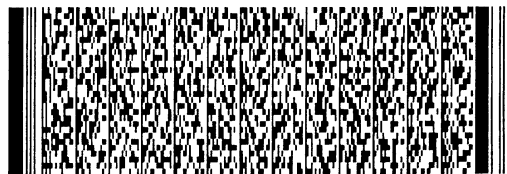
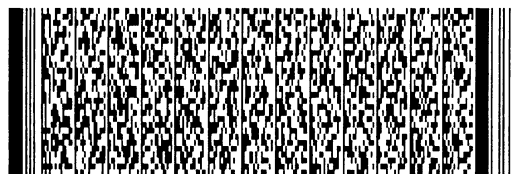
異丙苯、正戊苯、及三甲苯；

單羥醇溶劑諸如甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、異丁醇、第二丁醇、第三丁醇、正戊醇、異戊醇、2-甲基丁醇、第二戊醇、第三戊醇、3-甲氧丁醇、正己醇、2-甲基戊醇、第二己醇、2-乙基丁醇、第二庚醇、3-庚醇、正辛醇、2-乙基己醇、第二辛醇、正壬醇、2,6-二甲基-4-庚醇、正癸醇、第二-十一醇、三甲基壬醇、第二-十四醇、第二-十七醇、酚、環己醇、甲基環己醇、3,3,5-三甲基環己醇、苯甲醇、苯基甲基原醇、二丙酮醇、及甲酚；

多羥醇溶劑諸如乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丁二醇、2,4-戊二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、2,5-己二醇、2,4-庚二醇、2-乙基-1,3-己二醇、二乙二醇、二丙二醇、三乙二醇、三丙二醇、及甘油；

酮溶劑諸如丙酮、甲基乙基酮、甲基正丙基酮、甲基正丁基酮、二乙基酮、甲基異丁基酮、甲基正戊基酮、乙基正丁基酮、甲基正己基酮、二異丁基酮、三甲基壬酮、環戊酮、環己酮、2-己酮、甲基環己酮、2,4-戊二酮、丙酮基丙酮、二丙酮醇、苯乙酮、及蒽酮；

醚溶劑諸如乙醚、異丙醚、正丁醚、正己醚、2-乙基己醚、環氧乙烷、1,2-環氧丙烷、二氧五環、4-甲基二氧五環、二氧陸環、二甲基二氧陸環、乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、乙二醇二乙醚、乙二醇單正丁醚、乙二醇單正己醚、乙二醇單苯醚、乙二醇單-2-乙基丁醚、乙二醇二丁



五、發明說明 (13)

醚、二乙二醇單甲醚、二乙二醇單乙醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇單正丁醚、二乙二醇二正丁醚、二乙二醇單正己醚、乙氧三乙二醇、四乙二醇二正丁醚、丙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、丙二醇單丙醚、丙二醇單丁醚、二丙二醇單甲醚、二丙二醇單乙醚、三丙二醇單甲醚、四氫呋喃、及2-甲基四氫呋喃；

酯溶劑諸如碳酸二乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、 γ -丁內酯、 γ -戊內酯、乙酸正丙酯、乙酸異丙酯、乙酸正丁酯、乙酸異丁酯、乙酸第二丁酯、乙酸正戊酯、乙酸第二戊酯、乙酸3-甲氧丁酯、乙酸甲基戊酯、乙酸2-乙基丁酯、乙酸2-乙基己酯、乙酸苄酯、乙酸環己酯、乙酸甲基環己酯、乙酸正壬酯、乙醯乙酸甲酯、乙醯乙酸乙酯、乙二醇單甲醚乙酸酯、乙二醇單乙醚乙酸酯、二乙二醇單甲醚乙酸酯、二乙二醇單乙醚乙酸酯、二乙二醇單正丁醚乙酸酯、丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單乙醚乙酸酯、丙二醇單丙醚乙酸酯、丙二醇單丁醚乙酸酯、二丙二醇單甲醚乙酸酯、二丙二醇單乙醚乙酸酯、二乙酸乙二醇酯、乙酸甲氧三乙二醇酯、丙酸乙酯、丙酸正丁酯、丙酸異戊酯、草酸二乙酯、草酸二正丁酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸正丁酯、乳酸正戊酯、丙二酸二乙酯、酞酸二甲酯、及酞酸二乙酯；

含氮溶劑諸如N-甲基甲醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二乙基甲醯胺、乙醯胺、N-甲基乙醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基丙醯胺、及N-甲基吡咯啉酮；及



五、發明說明 (14)

含硫溶劑諸如二甲基硫、二乙基硫、噻吩、四氫噻吩、二甲亞砷、四氫噻吩砷、及1,3-丙砷。

該等有機溶劑可單獨使用，或以其兩者以上之混合物使用。

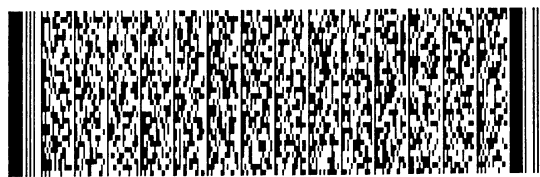
其他添加劑

可將諸如，比方說，交聯劑、偶合劑、錯合化合物、及有機聚合物之成份加至根據本發明而製得之薄膜形成用組成物中。

交聯劑

交聯劑之例子包括有機過氧化物、以即將展示於後之化學式(3)表示之化合物、具有一或多個可聚合雙鍵之化合物、及具有一或多個可聚合參鍵之化合物。

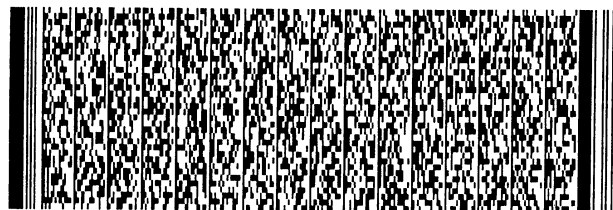
有機過氧化物之例子包括過氧化異丁醯、 α, α' -雙(新癸醯基過氧)二異丙苯、過氧新癸酸異丙苯酯、過氧二碳酸二正丙酯、過氧二碳酸二異丙酯、過氧新癸酸1,1,3,3-四甲基丁酯、過氧二碳酸雙(4-第三丁基環己基)酯、過氧新癸酸1-環己基-1-甲基乙酯、過氧二碳酸二-2-乙氧乙酯、過氧二碳酸二-2-乙基己酯、過氧新癸酸第三己酯、過氧二碳酸二甲氧丁酯、過氧二碳酸二(3-甲基-3-甲氧丁基)酯、過氧新癸酸第三丁酯、過氧化2,4-二氯苯甲醯、過氧三甲基乙酸第三己酯、過氧三甲基乙酸第三丁酯、過氧化3,5,5-三甲基己醯、過氧化辛醯、過氧化月桂醯、過氧化硬脂醯、過氧-2-乙基己酸1,1,3,3-四甲基丁酯、過氧化琥珀酸、2,5-二甲基-2,5-二(2-乙基己醯基過氧)己烷



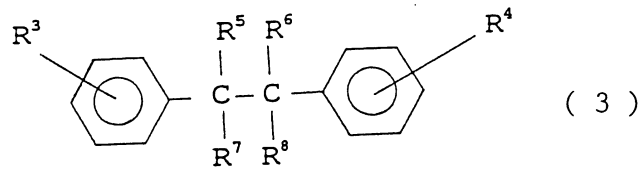
五、發明說明 (15)

、過氧-2-乙基己酸1-環己基-1-甲基乙酯、過氧-2-乙基己酸第三己酯、過氧-2-乙基己酸第三丁酯、過氧化間甲苯甲醯基苯甲醯、過氧化苯甲醯、過氧異丁酸第三丁酯、二-第三丁基過氧-2-甲基環己烷、1,1-雙(第三己基過氧)-3,3,5-三甲基環己烷、1,1-雙(第三己基過氧)環己烷、1,1-雙(第三丁基過氧)-3,3,5-三甲基環己烷、1,1-雙(第三丁基過氧)環己烷、2,2-雙(4,4-二-第三丁基過氧環己基)丙烷、1,1-雙(第三丁基過氧)環癸烷、過氧異丙基單碳酸第三己酯、過氧順丁烯二酸第三丁酯、過氧-3,3,5-三甲基己酸第三丁酯、過氧月桂酸第三丁酯、2,5-二甲基-2,5-二(間甲苯甲醯基過氧)己烷、過氧異丙基單碳酸第三丁酯、過氧-2-乙基己基單碳酸第三丁酯、過氧苯甲酸第三己酯、2,5-二甲基-2,5-二(苯甲醯基過氧)己烷、過氧乙酸第三丁酯、2,2-雙(第三丁基過氧)丁烷、過氧苯甲酸第三丁酯、4,4-雙(第三丁基過氧)戊酸正丁酯、過氧異酞酸二-第三丁酯、 α, α' -雙(第三丁基過氧)二異丙苯、過氧化二異丙苯、2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧)己烷、過氧化第三丁基異丙苯、過氧化二-第三丁基、過氫氧化對萸、2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧)-3-己炔、過氫氧化二異丙苯、過氧化第三丁基三甲矽烷基、過氫氧化1,1,3,3-四甲基丁基、過氫氧化異丙苯、過氫氧化第三己基、及過氫氧化第三丁基。

該等過氧化物可單獨使用，或以其兩者以上之組合使用。



五、發明說明 (16)



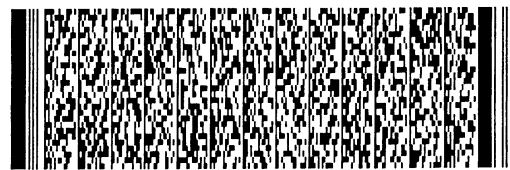
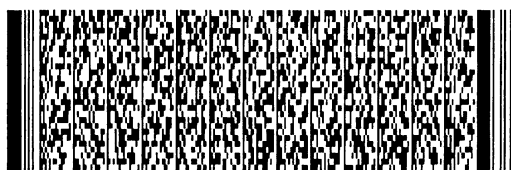
另一方面，在以化學式(3)表示之化合物中， R^3 至 R^8 各分別代表氫原子、具有1至20個碳原子之烴基、氰基、硝基、具有1至20個碳原子之烷氧基、或鹵原子。

以化學式(3)表示之化合物的例子包括雙苳、2,3-二甲基-2,3-二苳基丁烷、 α, α' -二甲氧基- α, α' -二苳基雙苳、 α, α' -二苳基- α -甲氧雙苳、 α, α' -二苳基- α, α' -二甲氧雙苳、 α, α' -二甲氧基- α, α' -二甲基雙苳、 α, α' -二甲氧雙苳、3,4-二甲基-3,4-二苳基正己烷、及2,2,3,3-四苳基琥珀腈。其中較佳者為雙苳及2,3-二甲基-2,3-二苳基丁烷。

該等以化學式(3)表示之化合物可單獨使用，或以其兩者以上之組合使用。

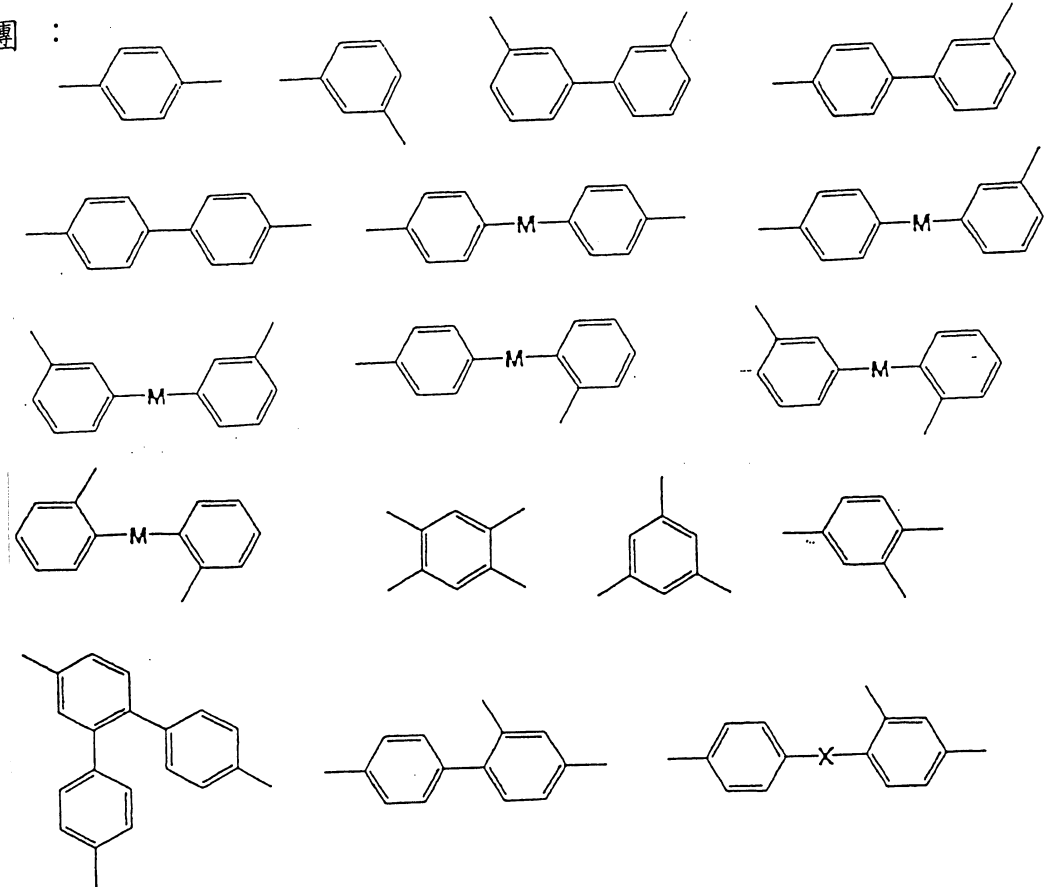
具有一或多個可聚合雙鍵之化合物的例子包括：

烯丙基化合物諸如烯丙苳、二烯丙苳、三烯丙苳、烯丙氧苳、二烯丙氧苳、三烯丙氧苳、 α, α' -二烯丙氧烷、 α, α' -二烯丙基烯、 α, α' -二烯丙基炔、烯丙胺、二烯丙胺、三烯丙胺、N-烯丙酞醯亞胺、N-烯丙苳均四醯亞胺、N,N'-二烯丙脲、異三聚氰酸三烯丙酯、及2,2'-二烯丙雙酚A；乙烯基化合物諸如苳乙烯、二乙烯基苳、三乙烯基苳、二苳乙烯、丙烯基苳、二丙烯基苳、三丙烯基



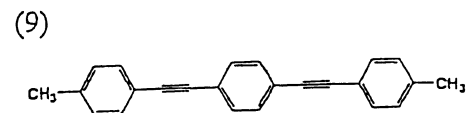
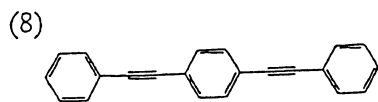
五、發明說明 (18)

數之芳基之化學式(6)中之 R^{23} 的例子及為具有自2至n之價數之芳基之化學式(7)中之 R^{24} 的例子包括由以下化學式所表示之基團：

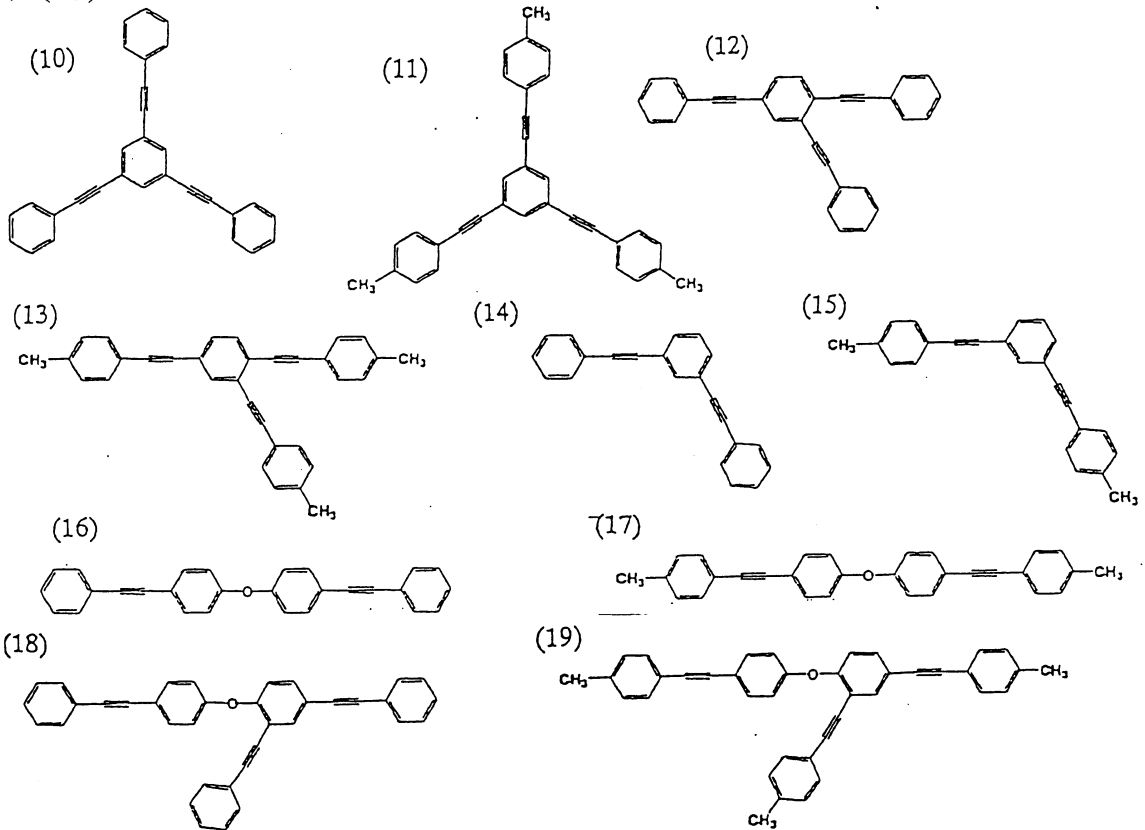


其中M代表選自-O-、-S-、-CH₂-、-C(CH₃)₂-、及萸基之至少一者。

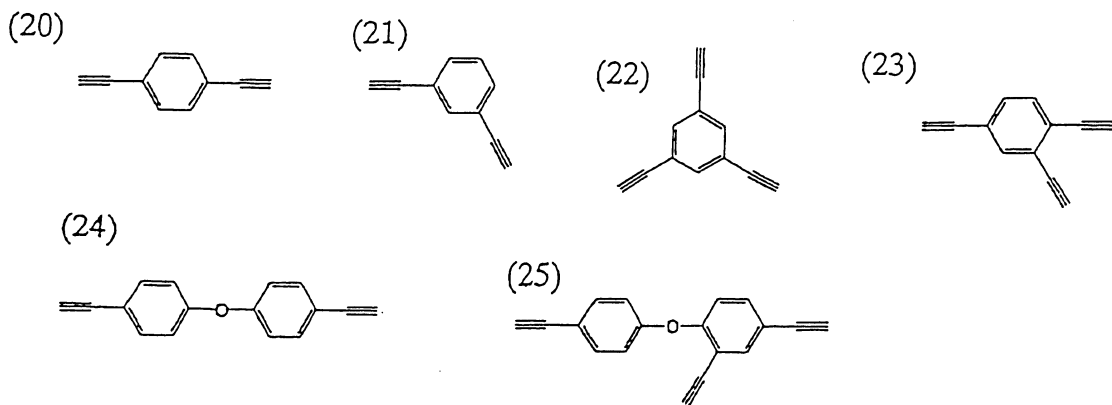
以化學式(6)表示之化合物的明確例子包括以下的化合物(8)至(19)。



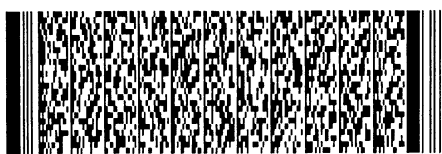
五、發明說明 (19)



以化學式(7)表示之成份(B)的明確例子包括以下的化合物(20)至(25)。



具有一或多個可聚合參鍵之化合物的其他例子包括乙炔苯、雙(三甲矽烷乙炔基)苯、參(三甲矽烷乙炔基)苯、參



五、發明說明 (20)

(三甲矽烷乙炔基)苯、雙(三甲矽烷乙炔苯基)醚、及三甲矽烷乙炔苯。

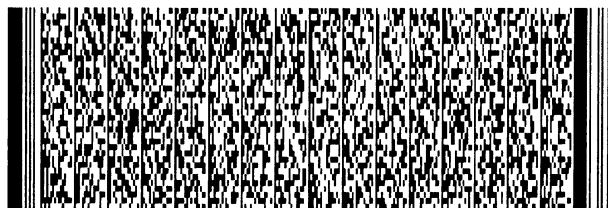
該等具有一或多個可聚合參鍵之化合物可單獨使用，或以其兩者以上之組合使用。

偶合劑

關於偶合劑，可使用具有反應性基團之矽烷偶合劑、其之水解產物及縮合物之組合、或水解產物及縮合物之任一者。

具有反應性基團之矽烷偶合劑為，例如，選自包括(1)分子中具有至少一反應性雙鍵基團或至少一反應性參鍵基團或兩者之烷氧矽烷化合物，(2)分子中具有至少一反應性雙鍵基團或至少一反應性參鍵基團或兩者之乙醯氧矽烷化合物，(3)分子中具有甲苯基之烷氧矽烷化合物，及(4)分子中具有甲苯基之乙醯氧矽烷化合物之至少一者。

具有反應性基團之矽烷偶合劑的明確例子包括乙烯基三甲氧矽烷、乙烯基三乙氧矽烷、乙烯基三正丙氧矽烷、乙烯基三異丙氧矽烷、乙烯基三正丁氧矽烷、乙烯基三異丁氧矽烷、乙烯基三-第二丁氧矽烷、乙烯基三-第三丁氧矽烷、二乙烯基二甲氧矽烷、二乙烯基二乙氧矽烷、二乙烯基二正丙氧矽烷、二乙烯基二異丙氧矽烷、二乙烯基二正丁氧矽烷、二乙烯基二異丁氧矽烷、二乙烯基二-第二丁氧矽烷、二乙烯基二-第三丁氧矽烷、三乙烯基甲氧矽烷、三乙烯基乙氧矽烷、三乙烯基正丙氧矽烷、三乙烯基異丙氧矽烷、三乙烯基正丁氧矽烷、三乙烯基異丁氧矽烷、



五、發明說明 (21)

三乙烯基-第二丁氧矽烷、三乙烯基-第三丁氧矽烷、乙烯基參(2-甲氧乙氧基)矽烷、二乙烯基雙(2-甲氧乙氧基)矽烷、三乙烯基(2-甲氧乙氧基)矽烷；

乙烯基甲基二甲氧矽烷、乙烯基甲基二乙氧矽烷、乙烯基乙基二甲氧矽烷、乙烯基乙基二乙氧矽烷、乙烯基苯基二甲氧矽烷、乙烯基苯基二乙氧矽烷、二乙烯基甲基甲氧矽烷、二乙烯基甲基乙氧矽烷、二乙烯基乙基甲氧矽烷、二乙烯基乙基乙氧矽烷、二乙烯基苯基甲氧矽烷、二乙烯基苯基乙氧矽烷；

1,3-二乙烯基四甲氧矽氧烷、1,3-二乙烯基四乙氧矽氧烷、1,3-二乙烯基-1,3-二甲基二甲氧矽氧烷、1,3-二乙烯基-1,3-二甲基二乙氧矽氧烷；乙烯基三乙醯氧矽烷、二乙烯基二乙醯氧矽烷、三乙烯基乙醯氧矽烷、乙烯基甲基二乙醯氧矽烷、乙烯基乙基二乙醯氧矽烷、乙烯基苯基二乙醯氧矽烷、二乙烯基甲基乙醯氧矽烷、二乙烯基乙基乙醯氧矽烷、二乙烯基苯基乙醯氧矽烷、1,3-二乙烯基四乙醯氧矽氧烷、1,3-二乙烯基-1,3-二甲基二乙醯氧矽氧烷；

(3-丙烯氧丙基)二甲基甲氧矽烷、(3-丙烯氧丙基)二甲基乙氧矽烷、N-3-(丙烯氧-2-羥丙基)-3-胺丙基三甲氧矽烷、N-3-(丙烯氧-2-羥丙基)-3-胺丙基三乙氧矽烷、(3-丙烯氧丙基)甲基二甲氧矽烷、(3-丙烯氧丙基)甲基二乙氧矽烷、(3-丙烯氧丙基)三甲氧矽烷、(3-丙烯氧丙基)三乙氧矽烷、3-(N-烯丙胺基)丙基三甲氧矽烷、3-(N-烯丙



五、發明說明 (22)

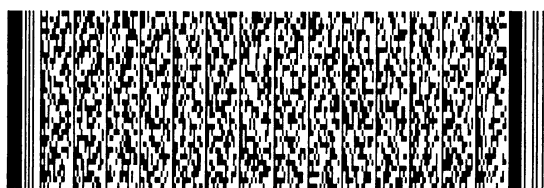
胺基)丙基三乙氧矽烷、烯丙基二甲氧矽烷、烯丙基二乙氧矽烷；

乙炔基三甲氧矽烷、乙炔基三乙氧矽烷、乙炔基三正丙氧矽烷、乙炔基三異丙氧矽烷、乙炔基三正丁氧矽烷、乙炔基三異丁氧矽烷、乙炔基三-第二丁氧矽烷、乙炔基三-第三丁氧矽烷、二乙炔基二甲氧矽烷、二乙炔基二乙氧矽烷、二乙炔基二正丙氧矽烷、二乙炔基二異丙氧矽烷、二乙炔基二正丁氧矽烷、二乙炔基二異丁氧矽烷、二乙炔基二-第二丁氧矽烷、二乙炔基二-第三丁氧矽烷、三乙炔基甲氧矽烷、三乙炔基乙氧矽烷、三乙炔基正丙氧矽烷、三乙炔基異丙氧矽烷、三乙炔基正丁氧矽烷、三乙炔基異丁氧矽烷、三乙炔基-第二丁氧矽烷、三乙炔基-第三丁氧矽烷、乙炔基參(2-甲氧乙氧基)矽烷、二乙炔基雙(2-甲氧乙氧基)矽烷、三乙炔基(2-甲氧乙氧基)矽烷；

乙炔基甲基二甲氧矽烷、乙炔基甲基二乙氧矽烷、乙炔基乙基二甲氧矽烷、乙炔基乙基二乙氧矽烷、乙炔基苯基二甲氧矽烷、乙炔基苯基二乙氧矽烷、二乙炔基甲基甲氧矽烷、二乙炔基甲基乙氧矽烷、二乙炔基乙基甲氧矽烷、二乙炔基乙基乙氧矽烷、二乙炔基苯基甲氧矽烷、二乙炔基苯基乙氧矽烷；

1,3-二乙炔基四甲氧矽氧烷、1,3-二乙炔基四乙氧矽氧烷、1,3-二乙炔基-1,3-二甲基二甲氧矽氧烷、1,3-二乙炔基-1,3-二甲基二乙氧矽氧烷；

乙炔基三乙醯氧矽烷、二乙炔基二乙醯氧矽烷、三乙炔

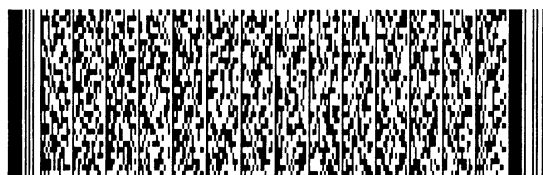


五、發明說明 (23)

基乙醯氧矽烷、乙炔基甲基二乙醯氧矽烷、乙炔基乙基二乙醯氧矽烷、乙炔基苯基二乙醯氧矽烷、二乙炔基甲基乙醯氧矽烷、二乙炔基乙基乙醯氧矽烷、二乙炔基苯基乙醯氧矽烷、1,3-二乙炔基四乙醯氧矽烷、1,3-二乙炔基-1,3-二甲基二乙醯氧矽烷；

(苯基乙炔基)三甲氧矽烷、(苯基乙炔基)三乙氧矽烷、(苯基乙炔基)三正丙氧矽烷、(苯基乙炔基)三異丙氧矽烷、(苯基乙炔基)三正丁氧矽烷、(苯基乙炔基)三異丁氧矽烷、(苯基乙炔基)三-第二丁氧矽烷、(苯基乙炔基)三-第三丁氧矽烷、雙(苯基乙炔基)二甲氧矽烷、雙(苯基乙炔基)二乙氧矽烷、雙(苯基乙炔基)二正丙氧矽烷、雙(苯基乙炔基)二異丙氧矽烷、雙(苯基乙炔基)二正丁氧矽烷、雙(苯基乙炔基)二異丁氧矽烷、雙(苯基乙炔基)二-第二丁氧矽烷、雙(苯基乙炔基)二-第三丁氧矽烷、參(苯基乙炔基)甲氧矽烷、參(苯基乙炔基)乙氧矽烷、參(苯基乙炔基)正丙氧矽烷、參(苯基乙炔基)異丙氧矽烷、參(苯基乙炔基)正丁氧矽烷、參(苯基乙炔基)異丁氧矽烷、參(苯基乙炔基)第二丁氧矽烷、參(苯基乙炔基)第三丁氧矽烷、(苯基乙炔基)參(2-甲氧乙氧基)矽烷、雙(苯基乙炔基)雙(2-甲氧乙氧基)矽烷、參(苯基乙炔基)(2-甲氧乙氧基)矽烷；

(苯基乙炔基)甲基二甲氧矽烷、(苯基乙炔基)甲基二乙氧矽烷、(苯基乙炔基)乙基二甲氧矽烷、(苯基乙炔基)乙基二乙氧矽烷、(苯基乙炔基)苯基二甲氧矽烷、(苯基乙



五、發明說明 (24)

炔基) 苯基二乙氧矽烷、雙(苯基乙炔基) 甲基甲氧矽烷、雙(苯基乙炔基) 甲基乙氧矽烷、雙(苯基乙炔基) 乙基甲氧矽烷、雙(苯基乙炔基) 乙基乙氧矽烷、雙(苯基乙炔基) 苯基甲氧矽烷、雙(苯基乙炔基) 苯基乙氧矽烷；

1,3-雙(苯基乙炔基) 四甲氧矽氧烷、1,3-雙(苯基乙炔基) 四乙氧矽氧烷、1,3-雙(苯基乙炔基)-1,3-二甲基二甲氧矽氧烷、1,3-雙(苯基乙炔基)-1,3-二甲基二乙氧矽氧烷；

(苯基乙炔基) 三乙醯氧矽烷、雙(苯基乙炔基) 二乙醯氧矽烷、參(苯基乙炔基) 乙醯氧矽烷、(苯基乙炔基) 甲基二乙醯氧矽烷、(苯基乙炔基) 乙基二乙醯氧矽烷、(苯基乙炔基) 苯基二乙醯氧矽烷、雙(苯基乙炔基) 甲基乙醯氧矽烷、雙(苯基乙炔基) 乙基乙醯氧矽烷、雙(苯基乙炔基) 苯基乙醯氧矽烷、1,3-雙(苯基乙炔基) 四乙醯氧矽氧烷、1,3-雙(苯基乙炔基)-1,3-二甲基二乙醯氧矽氧烷、雙(三甲氧矽烷基) 乙炔、雙(三乙氧矽烷基) 乙炔；

對甲苯三甲氧矽烷、對甲苯三乙氧矽烷、對甲苯三正丙氧矽烷、對甲苯三異丙氧矽烷、間甲苯三甲氧矽烷、間甲苯三乙氧矽烷、間甲苯三正丙氧矽烷、間甲苯三異丙氧矽烷；

對甲苯三乙醯氧矽烷、及間甲苯三乙醯氧矽烷。

該等具有反應性基團之矽烷偶合劑(B) 可以其兩者以上之組合使用。

除了此一具有反應性基團之矽烷偶合劑之外，尚可使用



五、發明說明 (25)

任何該等矽烷偶合劑之水解產物及其縮合物兩者，或水解產物或縮合物之任一者(以下將此等產物總稱為「水解及縮合之產物」)。

在水解／縮合選自包括以上所示之化合物(1)至(4)之至少一矽烷偶合劑時，對每莫耳的化合物(1)至(4)使用大於0.5莫耳但不大於150莫耳之量的水較佳，大於0.5莫耳但不大於130莫耳之量更佳。

在經由水解／縮合選自包括化合物(1)至(4)之至少一矽烷偶合劑而製造水解及縮合之產物時，可使用催化劑。

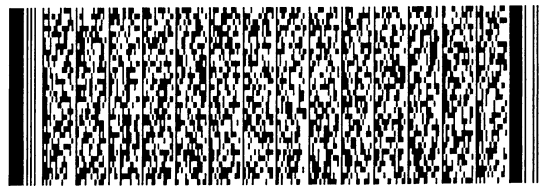
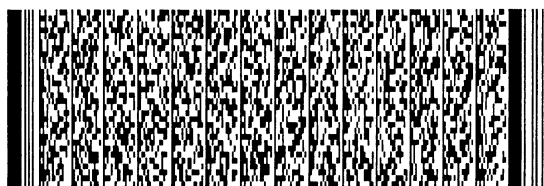
在水解／縮合選自化合物(1)至(4)之矽烷偶合劑時，將水或經溶劑稀釋的水間歇或連續地加至，例如，含有溶解於其中之矽烷偶合劑的溶劑中。可將催化劑預先加至溶劑中，或可在加入水之前將其溶解或分散於水中。此反應之溫度一般係自0至100℃，以自15至90℃較佳。

經如此由矽烷偶合劑(B)製得之水解及縮合之產物對標準聚苯乙烯計算，具有一般自300至100,000之重量平均分子量，以自300至20,000較佳。

對每100份重量之聚(伸芳基醚)之在組成物中之矽烷偶合劑的含量一般係自0.001至10份重量，以自0.005至8份重量較佳。

錯合化合物

錯合化合物係具有與銅形成錯合物之能力的化合物。此化合物為，例如，選自包括(1)具有五員雜環且不具有形成架構之芳環的雜環化合物，(2)具有五員雜環及形成架



五、發明說明 (26)

構之芳環的雜環化合物，(3)具有含三個氮原子之六員雜環的化合物，(4)聯吡啶化合物，(5)胺基酚化合物，及(6)此等化合物(1)至(5)之衍生物之至少一者。

(1)具有五員雜環且不具有形成架構之芳環的雜環化合物：

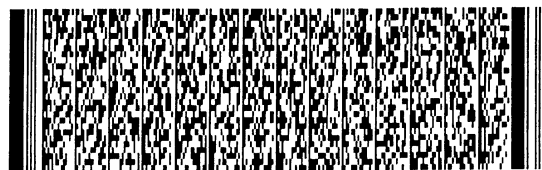
具有五員雜環且不具有形成架構之芳環之雜環化合物的例子包括7-羥基-5-甲基-1,3,4-三吡啶啉吡啶(indolizine)、3H-1,2,3-三唑[4,5-b]吡啶-3-醇、1-四唑-1-乙酸、1-(2-二甲胺乙基)-5-硫醇四唑、試鉍硫醇(bismuthiol)、4,5-二氫咪唑、腺嘌呤、1-苯基-5-硫醇基-1H-四唑、3-硫醇基-1,2,4-三唑、2-胺基-4,5-二氫基-1H-咪唑、4-胺基-1,2,4-三唑、5-胺基-1H-四唑、2-硫醇噻唑啉、鳥嘌呤、1-苯基-5-硫醇基-1H-四唑、4-胺基-3-胍基-5-硫醇基-1,2,4-三唑、3-硫醇基-4-甲基-4H-1,2,4-三唑、及1H-四唑。

(2)具有五員雜環及形成架構之芳環的雜環化合物：

具有五員雜環及形成架構之芳環之雜環化合物的例子包括苯并三唑及其衍生物諸如5-甲基-1H-苯并三唑、甲苯三唑、苯并咪唑、苯并氧二氮茂(benzofuroxane)、2,1,3-苯并噻二唑、2-硫醇苯并噻二唑、2-硫醇苯并噻二唑、2-硫醇苯并噻二唑、2-胺基苯并噻二唑、2-硫醇苯并噻二唑、及2-胺基-6-甲基苯并噻二唑。

(3)具有含三個氮原子之六員雜環的化合物：

具有含三個氮原子之六員雜環之化合物的例子包括三聚



五、發明說明 (27)

氰胺、3-胺基-5,6-二甲基-1,2,4-三吡啶、2,4-二胺基-6-二烯丙胺基-1,3,5-三吡啶、苯胍胺、及硫三聚氰酸。

(4) 聯吡啶化合物：

聯吡啶化合物的例子包括2,2'-聯吡啶、2,4'-聯吡啶、4,4'-聯吡啶、2,2'-二-4-甲基吡啶、6,6'-二-2-甲基吡啶、2,2'-聯吡啶-4,4'-二羧酸、2,2'-聯喹啉、二-2-吡啶酮、1,10-啡啉、及4,7-二甲基啡啉。

(5) 胺基酚化合物：

胺基酚化合物之例子包括2-胺基酚、3-胺基酚、4-胺基酚、2-胺基-4-甲基酚、2-胺基-5-甲基酚、4-胺基-2-甲基酚、4-胺基-3-甲基酚、及5-胺基-2-甲基酚。

(6) 以上化合物(1)至(5)之衍生物：

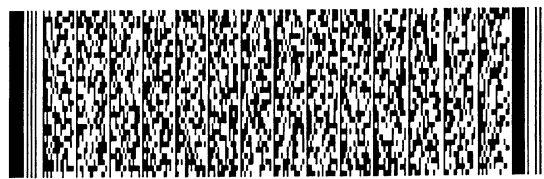
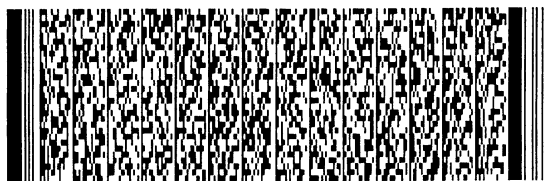
以上所示之化合物(1)至(5)之衍生物的例子包括經由將化合物(1)至(5)以選自具有1至4個碳原子之烷基、具有1至4個碳原子之鹵烷基、具有1至4個碳原子之烷氧基、鹵原子、及芳基之至少一取代基取代而形成之衍生物。

在該等錯合化合物中之特佳者為化合物(1)至(3)。

對每100份重量之聚(伸芳基醚)，錯合化合物相對於聚(伸芳基醚)之量一般係自0.001至10份重量，以自0.005至5份重量較佳。

有機聚合物

有機聚合物之例子包括具有糖鏈結構之化合物、乙烯醯胺聚合物、(甲基)丙烯酸系聚合物、芳族乙烯基化合物、枝狀體(dendrimers)、聚醯亞胺、聚(醯胺酸)、聚伸芳

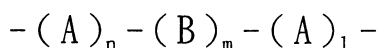
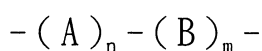


五、發明說明 (28)

基、聚醯胺、聚噻嗪啉、聚噁二唑、氟聚合物、及具有聚(氧化伸烷基)結構之化合物。

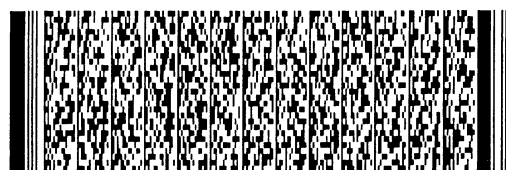
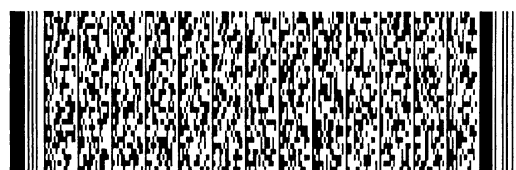
具有聚(氧化伸烷基)結構之化合物的例子包括具有聚(氧化亞甲基)結構、聚(氧化伸乙基)結構、聚(氧化伸丙基)結構、聚(氧化四亞甲基)結構、或聚(氧化伸丁基)結構之化合物。其明確例子包括醚型化合物諸如聚氧亞甲基烷基醚、聚氧伸乙基烷基醚、聚氧伸乙基烷基苄基醚、聚氧伸乙基固醇醚、聚氧伸乙基羊毛脂衍生物、烷基酚／福馬林縮合物之氧化伸乙基衍生物、聚氧伸乙基／聚氧伸丙基嵌段共聚物、及聚氧伸乙基／聚氧伸丙基烷基醚；醚-酯型化合物諸如聚氧伸乙基甘油脂肪酸酯、聚氧伸乙基脫水山梨糖醇脂肪酸酯、聚氧伸乙基山梨糖醇脂肪酸酯、及聚氧伸乙基脂肪酸烷醇醯胺硫酸酯；及醚-酯型化合物諸如聚乙二醇脂肪酸酯、乙二醇脂肪酸酯、脂肪酸單甘油酯、聚甘油脂肪酸酯、脫水山梨糖醇脂肪酸酯、丙二醇脂肪酸酯、及蔗糖脂肪酸酯。

聚氧伸乙基／聚氧伸丙基嵌段共聚物之例子包括具有由以下化學式之任一者表示之嵌段結構的化合物：



其中A係以 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 表示之基團；B係以 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ 表示之基團；n係1至90之數目；m係10至99之數目；及1係0至90之數目。

該等聚合物之較佳者為醚型化合物諸如聚氧伸乙基烷基



五、發明說明 (29)

醚、聚氧伸乙基／聚氧伸丙基嵌段共聚物、聚氧伸乙基／聚氧伸丙基烷基醚、聚氧伸乙基甘油脂肪酸酯、聚氧伸乙基脫水山梨糖醇脂肪酸酯、及聚氧伸乙基山梨糖醇脂肪酸酯。

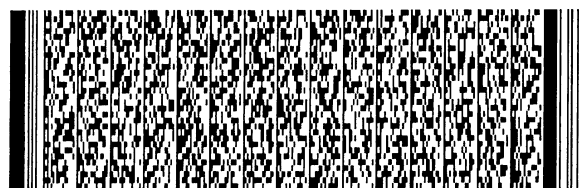
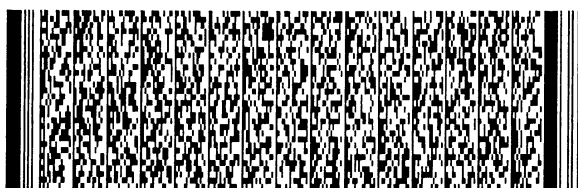
該等聚合物可單獨使用，或以其兩者以上之組合使用。本發明之薄膜形成用組成物以具有自2至30重量百分比之總固體濃度較佳。其之總固體濃度係根據其之用途而適當地調整。當組成物具有自2至30重量百分比之總固體濃度時，其不僅可產生具有適當厚度之塗膜，並且具有較佳的儲存穩定性。

為將本發明之薄膜形成用組成物塗布至基材諸如矽晶圓、 SiO_2 晶圓、或 SiN 晶圓，可使用諸如旋塗、蘸塗、輓塗、或噴塗之塗布技術。

可進行此塗布操作，以形成以乾基計，在單一塗層之情況中具有約自0.05至1.5微米，及在雙重塗層之情況中具有約自0.1至3微米之厚度的塗膜。其後可使濕塗膜在一般的溫度下乾燥，或在約自80至600°C之溫度下加熱乾燥通常約自5至240分鐘。

在此操作中，加熱可利用電熱板、烘箱、爐等等，例如，於空氣中、於氮或氫氣中、於真空中、或於具有控制氧濃度的減壓下進行。

經如此製得之層間絕緣薄膜(絕緣薄膜材料)的絕緣性質、牢度、介電特性、及耐龜裂性優異。因此，此塗膜有用於諸如供半導體裝置諸如LSI、系統LSI、DRAM、



五、發明說明 (30)

SDRAM、RDRAM、及D-RDRAM用之層間絕緣薄膜，此種層間絕緣薄膜之蝕刻止停器，保護膜諸如半導體裝置之表面塗膜，使用於使用多層抗蝕劑之半導體製程中的中間層，多層印刷電路板之層間絕緣薄膜，及液晶顯示裝置之保護或絕緣薄膜的應用。

本發明將經由參照以下實施例而更詳細說明於下。

在以下的實施例及比較實施例中，除非特別指示，否則所有「份數」及「百分比」係以重量計。利用以下方法評估於實施例及比較實施例中製得之薄膜形成用組成物。

重量平均分子量(Mw)

利用凝膠滲透層析術(GPC)在以下條件下測量。

樣品：將1克聚合物溶解於100立方公分之作為溶劑的四氫呋喃中，而製備得樣品。

標準聚苯乙烯：使用由美國壓力化學品(Pressure Chemical, U.S.A.)所製造的標準聚苯乙烯。

裝置：美國瓦特式公司(Waters Inc.)製造之供高溫用途用的高效能凝膠滲透層析儀(150-C ALC/GPC型)

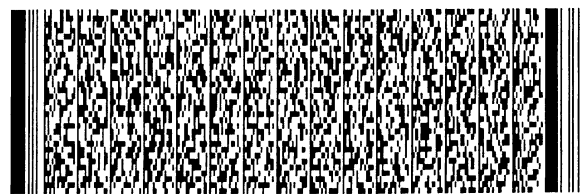
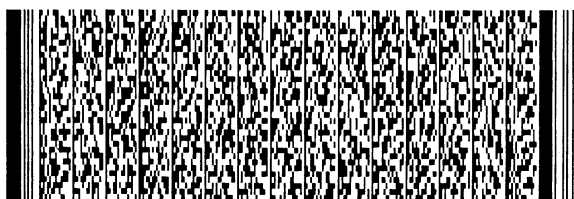
管柱：Showa Denko K.K. 製造之SHODEX A-80M(長度50公分)

測量溫度：40 °C

流率：1立方公分 / 分鐘

介電常數

經由旋塗將組成物樣品塗布至8英吋矽晶圓。使此經塗布基材先於電熱板上在80 °C下乾燥1分鐘，接著再在350 °C



五、發明說明 (31)

下乾燥2分鐘，然後在450°C的電熱板上在氮氣中燃燒5分鐘。將鋁蒸氣沈積於所產生之經塗布基材上，而製得供介電常數評估用之基材。由利用電極HP16451B及精密LCR儀HP4284A(兩者皆由惠普公司(Yokogawa-Hewlett-Packard, Ltd.)製造)在10仟赫(kHz)下測得之電容值計算塗膜之介電常數。

耐龜裂性

經由旋塗將組成物樣品塗布至8英吋矽晶圓。使此經塗布基材先於電熱板上在80°C下乾燥1分鐘，接著再在350°C下乾燥2分鐘，然後在450°C的電熱板上在氮氣中燃燒5分鐘。進行此塗布操作，以產生5微米之最終塗膜厚度。將如此製得之經塗布薄膜的基材於純水中浸泡10分鐘，並利用具有350,000勒克司(lx)之照度之供表面檢測用的燈檢查塗膜的外觀。根據以下標準評估耐龜裂性。

○：在塗布表面上未觀察到裂紋

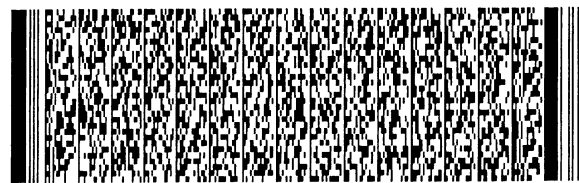
X：在塗布表面上觀察到裂紋

1%重量減少溫度(Td1)

經由旋塗將組成物樣品塗布至8英吋矽晶圓。使此經塗布基材先於電熱板上在80°C下乾燥1分鐘，接著再在350°C下乾燥2分鐘，然後在450°C的電熱板上在氮氣中燃燒5分鐘。其後將塗膜自基材剝離，並在氮氣中在10°C/分鐘之加熱速率下利用TG法檢測。

合成實施例1

將35.04克之9,9-雙(4-羥苯基)萘、16.00克之50%氫氧



五、發明說明 (32)

化鈉水溶液、及100克之二甲基乙醯胺加入至燒瓶中。使此混合物於氮氣中在140°C下加熱5小時，同時邊自系統將所產生的水蒸氣移除。於所產生之溶液中加入16.03克之2,4-二氯甲苯及2.2克之氯化亞銅。使此混合物在160°C下反應8小時，接著冷卻並過濾以自其移除不溶解物質，然後再將其倒入至甲醇中，以進行再沈澱。將此沈澱物以離子交換水充分洗滌，然後溶解於環己酮中。於將不溶解物質移除後，將溶液倒入至丙酮中，以進行再沈澱。將所得之沈澱物於60°C真空烘箱中乾燥24小時，因而製得聚合物(1)。

此聚合物具有2,300之重量平均分子量。

合成實施例2

進行與合成實施例1相同的程序，除了使用25.12克之4,4'-二氯-3,3'-二甲基聯苯替代16.03克之2,4-二氯甲苯。如此製得聚合物(2)。

此聚合物具有2,450之重量平均分子量。

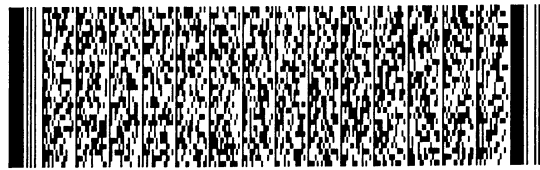
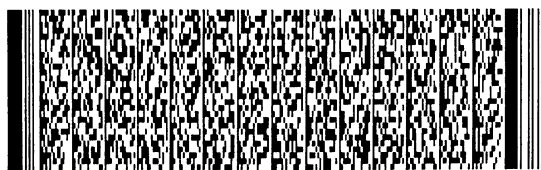
合成實施例3

進行與合成實施例1相同的程序，除了使用26.72克之雙(4-氯-3-甲苯基)醚替代16.03克之2,4-二氯甲苯。如此製得聚合物(3)。

此聚合物具有1,750之重量平均分子量。

合成實施例4

進行與合成實施例1相同的程序，除了使用27.92克之雙(4-氯-3-甲苯基)酮替代16.03克之2,4-二氯甲苯。如此製



五、發明說明 (33)

得聚合物(4)。

此聚合物具有1,950之重量平均分子量。

合成實施例5

進行與合成實施例1相同的程序，除了使用27.92克之雙(4-氯-3-甲苯基)酮替代16.03克之2,4-二氯甲苯。如此製得聚合物(5)。

此聚合物具有1,850之重量平均分子量。

合成實施例6

進行與合成實施例1相同的程序，除了使用31.52克之雙(4-氯-3-甲苯基)砒替代16.03克之2,4-二氯甲苯。如此製得聚合物(6)。

此聚合物具有2,200之重量平均分子量。

合成實施例7

進行與合成實施例1相同的程序，除了使用8.02克之2,4-二氯甲苯及7.35克之1,4-二氯苯替代16.03克之2,4-二氯甲苯。如此製得聚合物(7)。

此聚合物具有1,750之重量平均分子量。

合成實施例8

將37.8克之9,9-雙(4-羥基-3-甲苯基)萘、37.8克之碳酸鉀、及350克之二甲基乙醯胺加入至燒瓶中。使此混合物於氮氣中在150°C下加熱2小時，同時邊自系統將所產生的水蒸氣移除。於所產生之溶液中加入21.8克之雙(4-氯苯基)酮。使此混合物在165°C下反應10小時，接著冷卻並過濾以自其移除不溶解物質，然後再將其倒入至甲醇中，



五、發明說明 (34)

以進行再沈澱。將此沈澱物以離子交換水充分洗滌，然後溶解於環己酮中。於將不溶解物質移除後，將溶液倒入至甲醇中，以進行再沈澱。將所得之沈澱物於60℃真空烘箱中乾燥24小時，因而製得聚合物(8)。

此聚合物具有60,300之重量平均分子量。

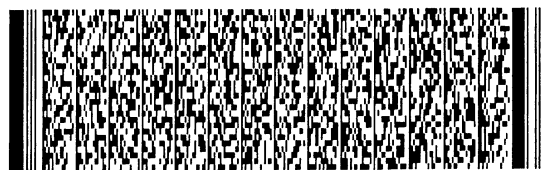
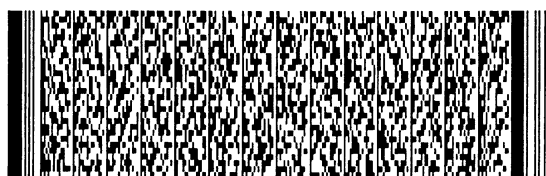
合成實施例9

將40.6克之9,9-雙(4-羥基-3-乙苯基)蒾、38.8克之碳酸鉀、及350克之二甲基乙醯胺加入至燒瓶中。使此混合物於氮氣中在150℃下加熱2小時，同時邊自系統將所產生的水蒸氣移除。於所產生之溶液中加入21.8克之雙(4-氟苯基)酮。使此混合物在165℃下反應10小時，接著冷卻並過濾以自其移除不溶解物質，然後再將其倒入至甲醇中，以進行再沈澱。將此沈澱物以離子交換水充分洗滌，然後溶解於環己酮中。於將不溶解物質移除後，將溶液倒入至甲醇中，以進行再沈澱。將所得之沈澱物於60℃真空烘箱中乾燥24小時，因而製得聚合物(9)。

此聚合物具有50,000之重量平均分子量。

合成實施例10

將17.5克之9,9-雙(4-羥苯基)蒾、18.9克之9,9-雙(4-羥基-3-甲苯基)蒾、16.00克之50%氫氧化鈉水溶液、及100克之二甲基乙醯胺加入至燒瓶中。使此混合物於氮氣中在140℃下加熱5小時，同時邊自系統將所產生的水蒸氣移除。於所產生之溶液中加入15.6克之4,4'-二溴聯苯及2.2克之氯化亞銅。使此混合物在160℃下反應8小時，接



五、發明說明 (35)

著冷卻並過濾以自其移除不溶解物質，然後再將其倒入至甲醇中，以進行再沈澱。將此沈澱物以離子交換水充分洗滌，然後溶解於環己酮中。於將不溶解物質移除後，將溶液倒入至丙酮中，以進行再沈澱。將所得之沈澱物於60℃真空烘箱中乾燥24小時，因而製得聚合物(10)。

此聚合物具有10,300之重量平均分子量。

比較合成實施例1

進行與合成實施例1相同的程序，除了使用14.70克之1,3-二氯苯替代16.03克之2,4-二氯甲苯。如此製得聚合物(11)。

此聚合物具有2,650之重量平均分子量。

比較合成實施例2

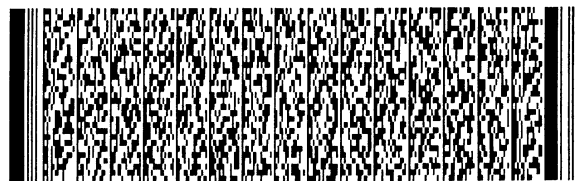
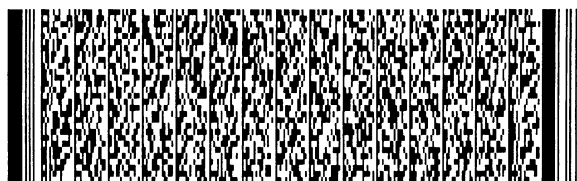
將77.04克之甲基三甲氧矽烷及2克之乙酸溶解於290克之異丙醇中。利用三一馬達(Three-One Motor)攪拌此溶液，以將溶液溫度維持於60℃。接著將84克之離子交換水於1小時內加至溶液中，並使所產生之混合物在60℃下反應2小時，因而製得液體反應混合物(1)(縮合物)。

如此製得之縮合物具有1,500之重量平均分子量。

實施例1

將2克於合成實施例1中製得之聚合物(1)溶解於18克之環己酮中。將此溶液過濾通過具有0.2微米開口直徑之由聚四氟乙烯(鐵氟龍)所製成的過濾器，而製得本發明之薄膜形成用組成物。

經由旋塗將製得之組成物塗布至矽晶圓。



五、發明說明 (36)

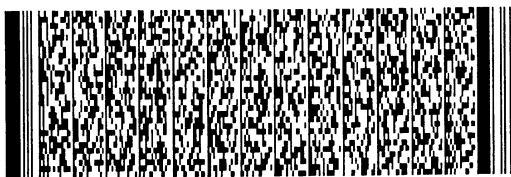
檢測製得塗膜之介電常數。結果，經測得其之介電常數為2.89，其低於3。此塗膜即使當具有5微米厚度時亦未產生裂紋，顯示其具高耐龜裂性。再者，經測得塗膜之1%重量減少溫度為492℃，顯示塗膜具有優異的耐熱性。

實施例2至10

以與實施例1相同之方式評估下表所示之組成物。

表

實施例	聚合物之種類(g)	有機溶劑 (g)	介電 常數	耐龜 裂性	Td1 (°C)
1	聚合物(1)(2 g)	環己酮(18 g)	2.89	○	492
2	聚合物(2)(2 g)	環戊酮(18 g)	2.92	○	495
3	聚合物(3)(2 g)	環己酮(18 g)	2.92	○	495
4	聚合物(4)(2 g)	環己酮(18 g)	2.95	○	467
5	聚合物(5)(2 g)	環己酮(18 g)	2.91	○	464
6	聚合物(6)(2 g)	環己酮(18 g)	2.97	○	472
7	聚合物(7)(2 g)	環己酮(18 g)	2.87	○	493
8	聚合物(8)(2 g)	環己酮(18 g)	2.92	○	487
9	聚合物(9)(2 g)	環己酮(18 g)	2.91	○	484
10	聚合物(10)(2 g)	環己酮(18 g)	2.86	○	495



五、發明說明 (37)

比較實施例1

以與實施例1相同之方式進行評估，除了使用於比較合成實施例1中製得之聚合物(11)。

此塗膜具有2.95之介電常數，且當薄膜厚度為5微米時顯現令人滿意的耐龜裂性。然而，其之1%重量減少溫度為365°C，顯示此塗膜具有不良的耐熱性。

比較實施例2

以與實施例1相同之方式進行評估，除了單獨使用於比較合成實施例2中製得之液體反應混合物(1)。

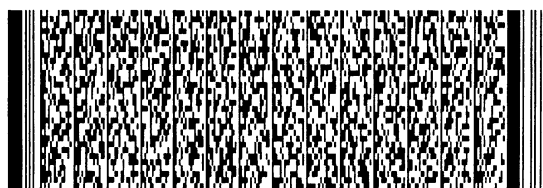
此塗膜具有2.98之介電常數及455°C之1%重量減少溫度。然而，此塗膜當具有5微米厚度時龜裂，顯示其具有不良的耐龜裂性。

實施例11

將2克於合成實施例1中製得之聚合物(1)及0.04克之乙炔基三甲氧矽烷溶解於18克之環己酮中。將此溶液過濾通過具有0.2微米開口直徑之由聚四氟乙烯(鐵氟龍，E. I. du Pont de Nemours & Co. 製造)所製成的過濾器，而製得本發明之薄膜形成用組成物。

經由旋塗將製得之組成物塗布至矽晶圓。

檢測製得塗膜之介電常數。結果，經測得其之介電常數為2.97，其低於3。經測得塗膜之2%重量減少溫度為480°C，顯示塗膜具有優異的耐熱性。再者，此塗膜當浸泡於水中時並未龜裂。經由旋塗將組成物樣品塗布至具有1,000埃之熱氧化SiO₂的8英吋矽晶圓。將此經塗布基材於



五、發明說明 (38)

電熱板上在 100°C 下燃燒1分鐘，然後再在氮氣中在 420°C 的電熱板上燃燒12分鐘。將此具有塗膜的基材於 60°C 之熱水中浸泡2小時。使用環氧樹脂將10個柱銷(stud pins)固定於經如此製得的基材上，隨後在 150°C 下乾燥1小時。使用瑟巴斯倩(Sebastian)法使該等柱銷進行拉扯試驗，並評估黏著力。結果，在所有10個柱銷之矽晶圓與塗膜之間的界面處皆未觀察到剝離。

實施例12

將2克於合成實施例1中製得之聚合物(1)及0.1克之2,3-二甲基-2,3-二苯基丁烷溶解於18克之環己酮中。將此溶液過濾通過具有0.2微米開口直徑之由聚四氟乙烯(鐵氟龍, E. I. du Pont de Nemours & Co. 製造)所製成的過濾器，而製得本發明之薄膜形成用組成物。

經由旋塗將製得之組成物塗布至矽晶圓。

檢測製得塗膜之介電常數。結果，經測得其之介電常數為2.97，其低於3。此塗膜即使當具有5微米厚度時亦未產生裂紋，顯示其具高耐龜裂性。經測得塗膜之1%重量減少溫度為 467°C ，顯示塗膜具有優異的耐熱性。再者，即使當使塗膜進行CMP時，其亦未顯現不期望的變化。

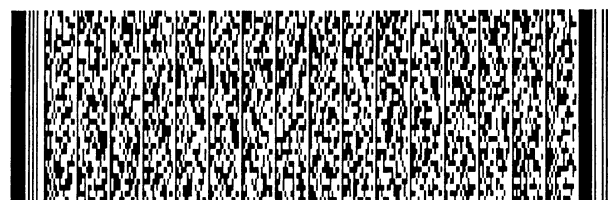
此外，將塗膜在以下的條件下CMP拋光。

料漿：矽石-過氧化氫類型

拋光壓力：400克/平方公分

拋光時間：180秒

由在CMP前後之塗膜的薄膜厚度變化及利用350,000勒克



五、發明說明 (39)

司之供表面觀察用之燈的外觀試驗，薄膜厚度變化為2%以下，且在塗膜上未觀察到刮傷或剝離。

實施例13

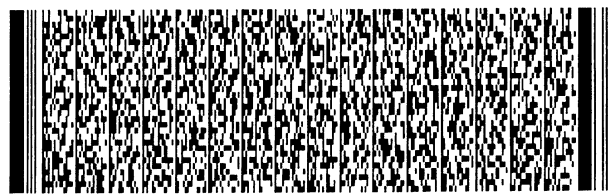
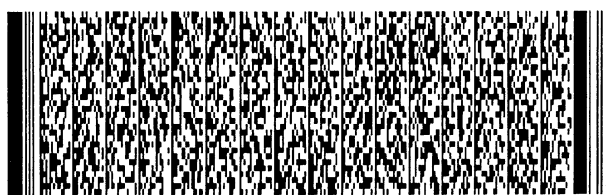
將2克於合成實施例1中製得之聚合物(1)及0.05克之7-羥基-5-甲基-1,3,4-三吡啶啉吡啉溶解於18克之 γ -丁內酯中。將此溶液過濾通過具有0.2微米開口直徑之由聚四氟乙烯(鐵氟龍, E. I. du Pont de Nemours & Co. 製造)所製成的過濾器，而製得本發明之薄膜形成用組成物。

經由旋塗將製得之組成物塗布至矽晶圓。

檢測製得塗膜之介電常數。結果，經測得其之介電常數為2.98，其低於3。經測得塗膜之2%重量減少溫度為480 $^{\circ}$ C，顯示塗膜具有優異的耐熱性。再者，評估塗膜之防止銅擴散的能力。結果，此塗膜顯現不大於利用CVD由TEOS所形成之塗膜的銅擴散量。

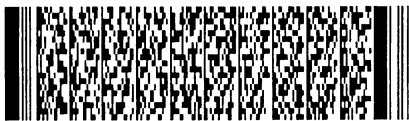
根據本發明，可經由使用含具特定結構之聚(伸芳基醚)的組成物，而提供在耐熱性、低介電特性、耐龜裂性、及其他性質之間具有優異平衡之薄膜形成用組成物(供層間絕緣薄膜形成用之材料)。

此外，經由旋塗將組成物樣品塗布至在其表面上具有厚度10毫微米之鍍銅的8英吋矽晶圓。使經塗布基材於電熱板上在100 $^{\circ}$ C下燃燒1分鐘，然後再在氮氣中在420 $^{\circ}$ C的電熱板上燃燒15分鐘。使基材再在450 $^{\circ}$ C下加熱2小時，並使用SIMS(第二離子質量光譜術)評估塗膜中之銅擴散量。評估塗膜之防止銅擴散的能力。結果，此塗膜顯現不大於利



五、發明說明 (40)

用CVD由TEOS聚合物(四乙氧矽烷聚合物)所形成之塗膜的銅擴散量。



圖式簡單說明

四、中文發明摘要 (發明之名稱：薄膜形成用組成物以及絕緣薄膜)

一種薄膜形成用組成物，包括具有由化學式(1)所表示之重複結構單元的聚合物，在此結構單元中具有一或多個烷基，及一種經由將此薄膜形成用組成物塗布至基材，並將塗膜加熱而製得之絕緣薄膜。

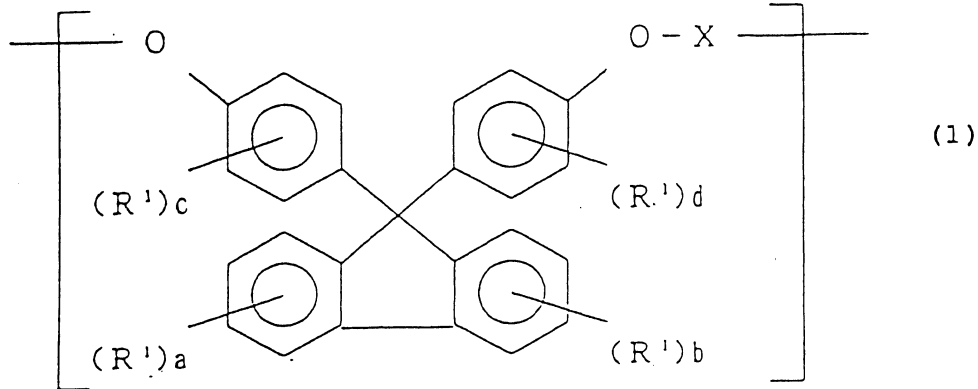
英文發明摘要 (發明之名稱：COMPOSITION FOR FILM FORMATION AND INSULATING FILM)

A composition for film formation comprising a polymer having repeating structural units represented by the formula (1), the structural unit having one or more alkyl groups therein, and an insulating film obtained by applying the composition for film formation to a substrate and heating the coating film.

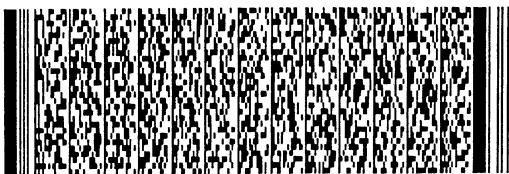
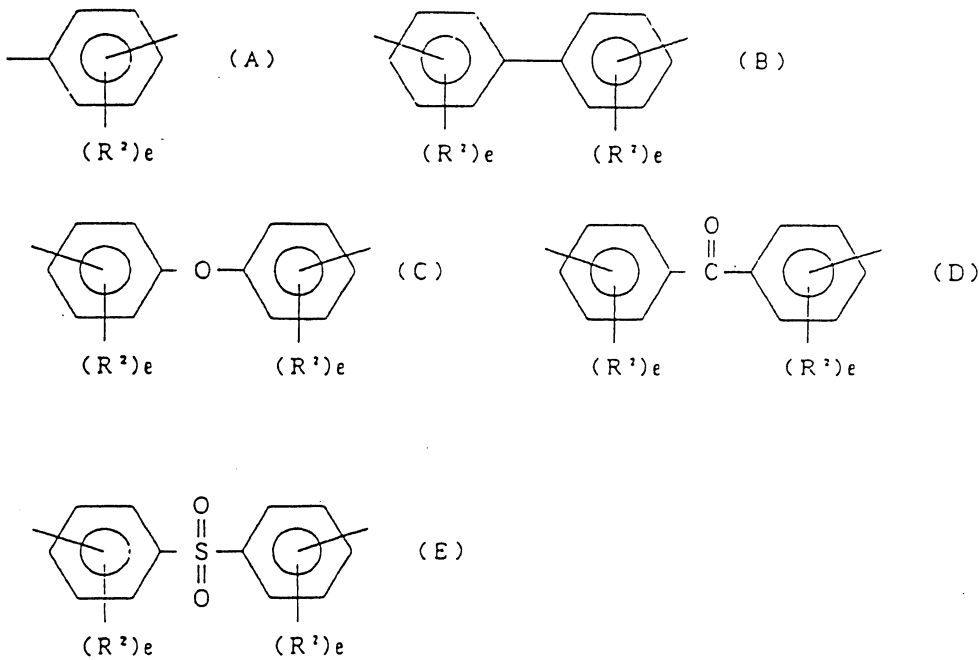


六、申請專利範圍

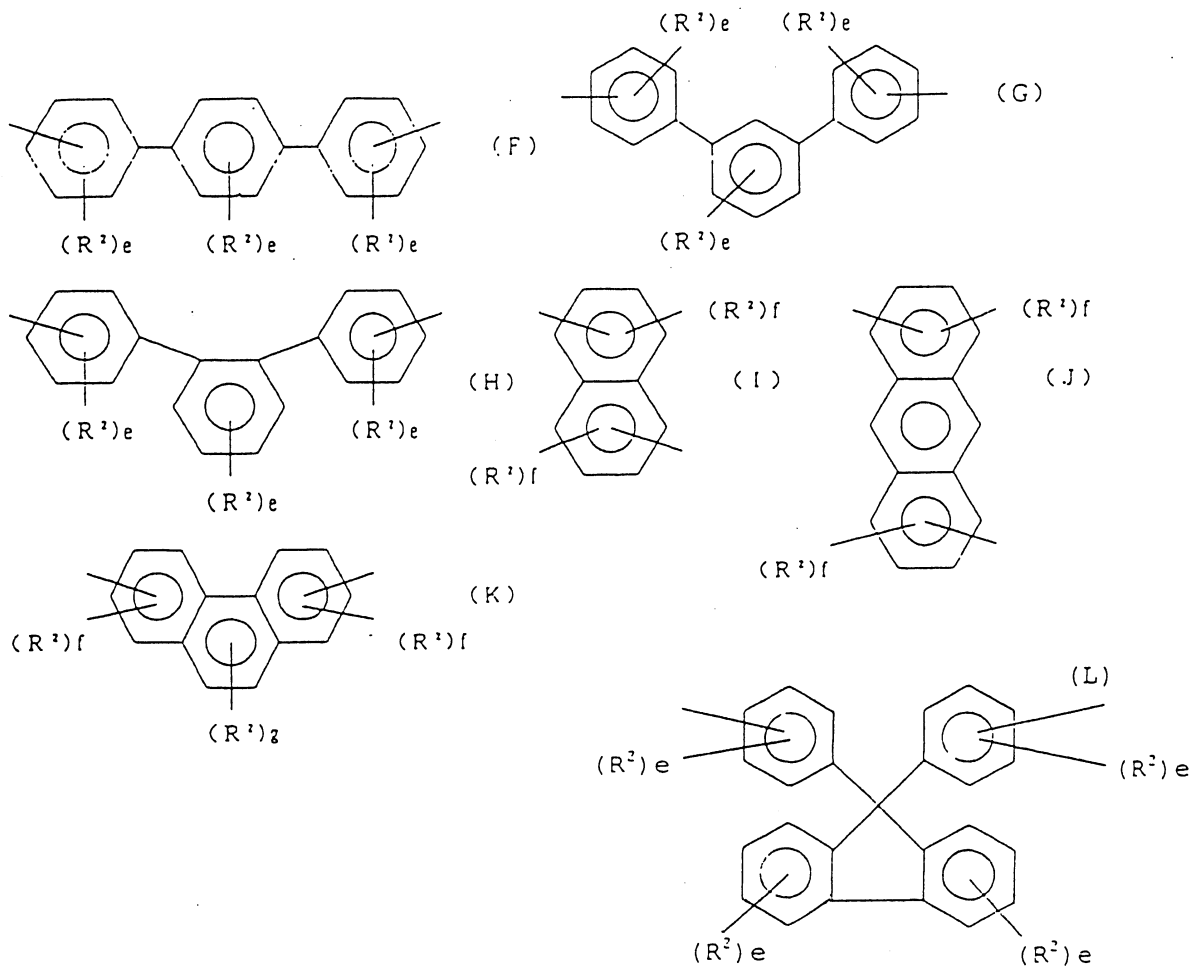
1. 一種薄膜形成用組成物，包括：具有50莫耳百分比或以上之以下化學式(1)所表示之重複結構單元的聚合物，在該結構單元中具有一或多個烷基：



其中R¹為相同或不同，且各代表烷基；其中a至d為相同或不同，且各為0至4之整數；及其中化學式(1)中之X為選自具有由以下化學式(2)表示之(A)至(L)基團之至少一基團：



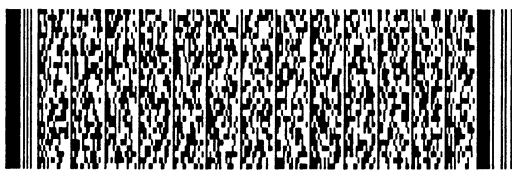
六、申請專利範圍



其中 R^2 為相同或不同，且各代表烷基；其中 e 為相同或不同，且各為0至4之整數；其中 f 為相同或不同，且各為0至3之整數；及其中 g 為相同或不同，且各為0至2之整數；及

其中該聚合物具有以 $a+b+c+d$ 為1以上之化學式(1)所表示之至少一重複結構單元。

2. 如申請專利範圍第1項之薄膜形成用組成物，其中該聚合物同時具有以 $a+b+c+d$ 為1以上之化學式(1)所表示之至少一重複結構單元及以 $a+b+c+d$ 為0之化學式(1)所表示



六、申請專利範圍

之至少一重複結構單元。

3. 如申請專利範圍第1項之薄膜形成用組成物，其中化學式(1)中之X係具有一或多個烷基之基團。

4. 如申請專利範圍第1項之薄膜形成用組成物，其中該聚合物具有以X為具有烷基之基團之化學式(1)所表示之至少一重複結構單元。

5. 如申請專利範圍第1項之薄膜形成用組成物，其中該聚合物同時包含以X為具有一或多個烷基之基團之化學式(1)所表示之至少一重複結構單元及以X為不具有烷基之基團之化學式(1)所表示之至少一重複結構單元。

6. 一種絕緣薄膜，經由將如申請專利範圍第1項之薄膜形成用組成物塗布至基材，並將塗膜加熱而製得。

