

公告本

申請日期：91-9-26

案號：91122175

類別：

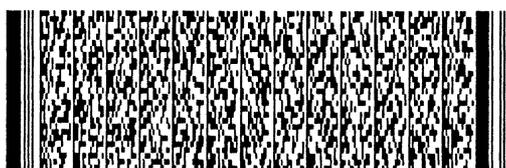
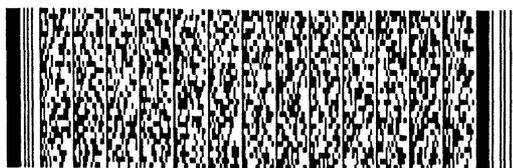
C09D183/04

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

583289

一、 發明名稱	中文	疊層膜，絕緣膜及半導體用基板
	英文	STACKED FILM, INSULATING FILM AND SUBSTRATE FOR SEMICONDUCTOR
二、 發明人	姓名 (中文)	1. 西川通則 2. 關口學 3. 馬賽厄斯·帕齊 4. 鹽田淳
	姓名 (英文)	1. Michinori NISHIKAWA 2. Manabu SEKIGUCHI (関口学) 3. Matthias PATZ 4. Atsushi SHIOTA (塩田淳)
	國籍	1. 日本 2. 日本 3. 德國 4. 日本
	住、居所	1. 日本國三重縣四日市市松本1-1-14 セントラルシティ105 2. 日本國茨城縣つくば市並木3-3-1 C-102 3. 比利時艾佛里市荷戈登街210號 4. 日本國茨城縣牛久市ひたち野東104-4-4
三、 申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. JSR股份有限公司
	姓名 (名稱) (英文)	1. JSR CORPORATION (ジェイエスアル株式会社)
	國籍	1. 日本
	住、居所 (事務所)	1. 日本國東京都中央區築地二丁目11番24號
	代表人 姓名 (中文)	1. 吉田淑則
代表人 姓名 (英文)	1. Yoshinori YOSHIDA	



申請日期：	案號：
類別：	

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中文	
	英文	
二、 發明人	姓名 (中文)	5. 山田欣司
	姓名 (英文)	5. Kinji YAMADA
	國籍	5. 日本
	住、居所	5. 日本國茨城縣つくば市梅園2-14-35
三、 申請人	姓名 (名稱) (中文)	
	姓名 (名稱) (英文)	
	國籍	
	住、居所 (事務所)	
	代表人 姓名 (中文)	
	代表人 姓名 (英文)	



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

2001/09/28 2001-303198

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)

發明領域

本發明係有關一種疊層膜，特別係有關一種對於例如半導體裝置中藉CVD(化學氣相沉積)法製成之塗覆膜具有優異黏著性之半導體用絕緣膜。

相關技藝說明

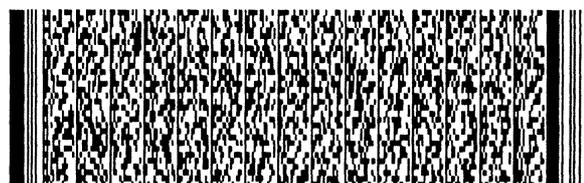
目前藉真空法例如CVD法製成之氧化矽(SiO_2)薄膜廣用於例如半導體裝置作為介電薄膜。近年來，包含四烷氧矽烷作為主要組成分之水解產物之塗覆型絕緣膜，也稱作為SOG(旋塗玻璃)薄膜用於形成更為均勻之介電薄膜。此外例如隨著半導體之集積程度加大，發展出具有較低介電常數之介電膜，包含稱做「有機SOG」之聚有機矽氧烷作為主要組成分。

特別例如隨著半導體裝置之集積程度的增高或疊層數目的增加，需要具有較低介電常數例如介電常數2.5或以下且對基板有優異黏著性之介電薄膜材料。

至於具有較低介電常數之材料，曾經提出一種組成物其包含經由烷氧矽烷於氨存在下縮合所得細粒與烷氧矽烷鹼性部分水解產物之混合物(參考JP-A-5-263045及JP-A-5-315319)；以及塗覆溶液，其係經由聚烷氧矽烷之鹼性部分水解產物於氨存在下縮合獲得(參考JP-A-11-340219及JP-A-11-340220)。但此等材料有問題，當單獨使用時對基板之黏著性低劣以及介電常數超過2.5。

發明概述

本發明係有關一種用以克服前述問題之疊層膜。特別本



五、發明說明(2)

發明之目的係提供一種半導體用絕緣膜，其對例如半導體裝置中藉CVD方法製成之作為介電膜之塗覆膜具有優異黏著性。

本發明提供一種疊層膜，包含(A)組成含碳含量60%重量比或以上之塗覆膜(此種塗覆膜後文偶爾稱作為「膜(A)」)以及(B)一種經由加熱水解縮合產物製備之薄膜，該水解縮合產物係經由至少一種選自如下通式(51)至(54)表示之化合物組成的組群中之化合物水解與縮合獲得(此塗覆膜偶爾稱做「膜(B)」)：



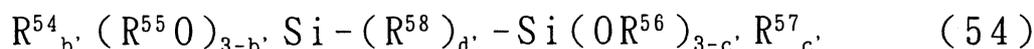
其中 R^{51} 表示一價有機基，



其中R表示氟原子或一價有機基； R^{52} 表示一價有機基；以及 a' 表示1至2之整數，



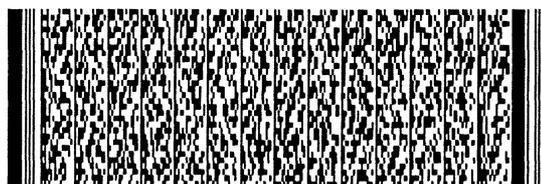
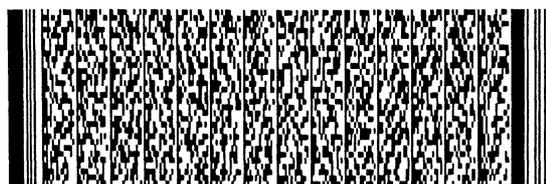
其中 R^{53} 表示一價有機基，以及



其中 R^{54} 及 R^{57} 可相同或相異且各自表示一價有機基； b' 及 c' 可相同或相異且各自表示0至2之數目； R^{58} 表示氧原子、伸苯基或 $-(\text{CH}_2)_{n'}$ -表示之基團，其中 n' 表示1至6之整數以及 d' 表示0或1。

本發明進一步提供一種包含前述疊層膜之絕緣膜。

本發明進一步提供一種使用前述絕緣膜之半導體用基板。

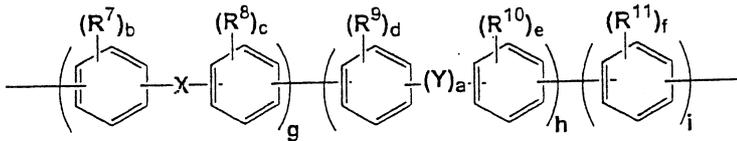


五、發明說明 (3)

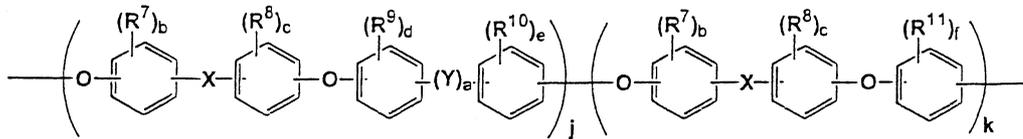
發明之詳細說明

本發明中，用以形成膜(A)之組成分(A)為具有碳含量60%重量比或以上之聚合物，且較佳為聚伸芳基或聚伸芳基醚之一。特別地，聚合物為包含至少一個選自如下通式(1)至(3)組成的組群之重複結構單元之聚合物。

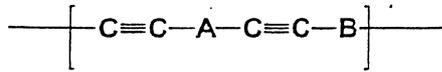
通式(1)：



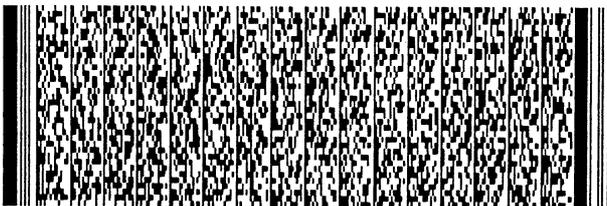
通式(2)：



通式(3)：



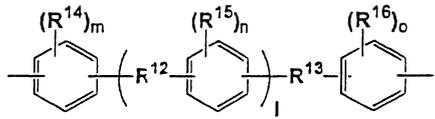
上式中 R^7 至 R^{11} 各自分別表示含1至20個碳原子之烴基、氟基、硝基，含1至20個碳原子之烷氧基、芳基或鹵原子；X表示選自 $-\text{CQQ}'-$ (其中Q及Q'可相同或相異且各自表示鹵化烷基、烷基、氫原子、鹵原子或芳基)表示之基團及伸芳基組成的組群中之至少一員；Y表示選自 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 表示之基團及伸苯基組成的組群中之至少一員； a 表示0或1； b 至 f 各自表示0至4之整



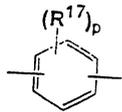
五、發明說明 (4)

數； g 為 5 至 100 莫耳%， h 為 0 至 95 莫耳%，以及 i 為 0 至 95 莫耳%，但 g 、 h 及 i 之總和為 100 莫耳%， j 為 0 至 100 莫耳% 以及 k 為 0 至 100 莫耳%，但 j 及 k 之總和為 100 莫耳%；以及 A 及 B 各自分別表示至少一個選自如下通式(4)至(6)表示之二價芳香族基組成的組群之基團。

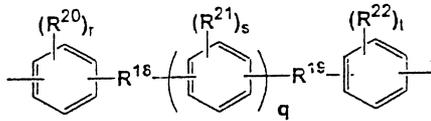
通式(4)：



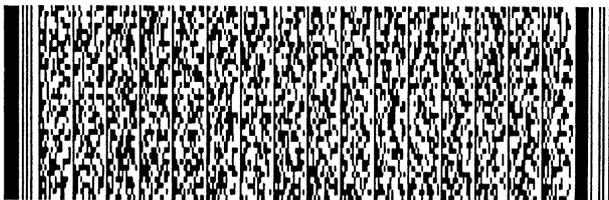
通式(5)：



通式(6)：



上式中， R^{12} 、 R^{13} 、 R^{18} 及 R^{19} 各自分別表示單鍵、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O$  $-CO-$ 、伸苯基、亞異丙基、六氟亞異丙基、二苯基亞甲基、或伸苄基； R^{14} 至 R^{16} 、 R^{17} 及 R^{20} 至 R^{22} 各自分別表示含 1 至 20 個碳原子之烴基、氰基、硝基或含 1 至 20 個碳原子之烷氧基、芳基； l 及 q 各自分別表示 0 至 3 之整數；以及 m 至 p 以及 r 至 t 各自分別表示 0 至 4 之整數。

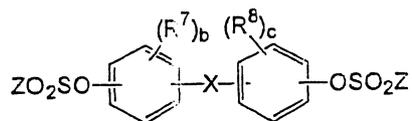


五、發明說明 (5)

聚合物(1)：

通式(1)表示之聚合物(後文稱作為「聚合物(1)」)例如可經由一種單體(含如下通式(7)表示之化合物)於含有過渡金屬化合物之催化劑系統存在下聚合製造。

通式(7)：

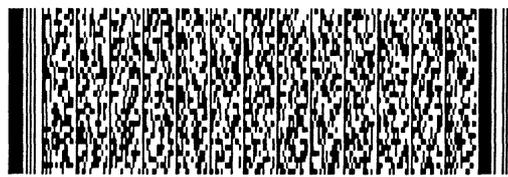
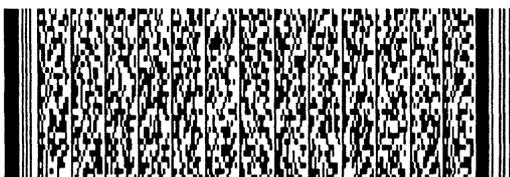


其中 R^7 及 R^8 各自分別表示含1至20個碳原子之烴基、氟基、硝基，含1至20個碳原子之烷氧基、芳基或鹵原子；X表示選自 $-\text{CQQ}'-$ (其中Q及Q'可相同或相異且各自表示鹵化烷基、烷基、氫原子、鹵原子或芳基)表示之基團與伸苐基組成的組群中之至少一員； b 及 c 各自表示0至4之整數；以及Z表示烷基、鹵化烷基或芳基。

至於通式(7)中組成X之Q及Q'，烷基例如包括甲基、乙基、異丙基、正丙基、丁基、戊基及己基；鹵化烷基包括三氟甲基及五氟乙基；芳基烷基例如包括苄基及二苄乙基；以及芳基例如包括苯基、聯苯基、甲苯基及五氟苯基。

至於通式(7)組成 $-\text{OSO}_2\text{Z}$ 之Z，烷基例如包括甲基及乙基；鹵化烷基例如包括三氟甲基及五氟乙基；以及芳基例如包括苯基、聯苯基、對甲苯基及對五氟苯基。

至於通式(7)之X，以如下通式(8)至(13)表示之二價基



五、發明說明 (6)

團為佳。其中以通式(13)表示之伸苳基為更佳。

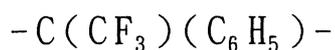
通式(8)：



通式(9)：



通式(10)：



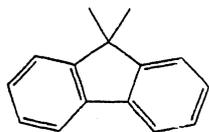
通式(11)：



通式(12)：



通式(13)：



通式(7)表示之化合物(單體)特例包括2,2-貳(4-甲基磺醯氧苯基)六氟丙烷，

貳(4-甲基磺醯氧苯基)甲烷，

貳(4-甲基磺醯氧苯基)二苯基甲烷，

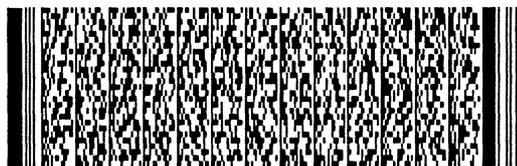
2,2-貳(4-甲基磺醯氧-3-甲基苯基)六氟丙烷，

2,2-貳(4-甲基磺醯氧-3-丙烯基苯基)六氟丙烷，

2,2-貳(4-甲基磺醯氧-3,5-二甲基苯基)六氟丙烷，

2,2-貳(4-甲基磺醯氧苯基)丙烷，

2,2-貳(4-甲基磺醯氧-3-甲基苯基)丙烷，



五、發明說明 (7)

- 2, 2- 貳(4- 甲基磺醯氧-3- 丙烯基苯基) 丙烷，
 2, 2- 貳(4- 甲基磺醯氧-3, 5- 二甲基苯基) 丙烷，
 2, 2- 貳(4- 甲基磺醯氧-3- 氟苯基) 丙烷，
 2, 2- 貳(4- 甲基磺醯氧-3, 5- 二氟苯基) 丙烷，
 2, 2- 貳(4- 三氟甲基磺醯氧苯基) 丙烷，
 2, 2- 貳(4- 三氟甲基磺醯氧-3- 丙烯基苯基) 丙烷，
 2, 2- 貳(4- 苯基磺醯氧苯基) 丙烷，
 2, 2- 貳(4- 苯基磺醯氧-3- 甲基苯基) 丙烷，
 2, 2- 貳(4- 苯基磺醯氧-3- 丙烯基苯基) 丙烷，
 2, 2- 貳(4- 苯基磺醯氧-3, 5- 二甲基苯基) 丙烷，
 2, 2- 貳(4- 苯基磺醯氧-3- 氟苯基) 丙烷，
 2, 2- 貳(對甲苯基磺醯氧苯基) 丙烷，
 2, 2- 貳(對甲苯基磺醯氧-3- 甲基苯基) 丙烷，
 2, 2- 貳(對甲苯基磺醯氧-3- 丙烯基苯基) 丙烷，
 2, 2- 貳(對甲苯基磺醯氧-3, 5- 二甲基苯基) 丙烷，
 貳(對甲苯基磺醯氧-3- 氟苯基) 丙烷，
 貳(對甲苯基磺醯氧-3, 5- 二氟苯基) 丙烷，
 9, 9- 貳(4- 甲基磺醯氧苯基) 芴，
 9, 9- 貳(4- 甲基磺醯氧-3- 甲基苯基) 芴，
 9, 9- 貳(4- 甲基磺醯氧-3, 5- 二甲基苯基) 芴，
 9, 9- 貳(4- 甲基磺醯氧-3- 丙烯基苯基) 芴，
 9, 9- 貳(4- 甲基磺醯氧-3- 苯基苯基) 芴，
 貳(4- 甲基磺醯氧-3- 甲基苯基) 二苯基甲烷，
 貳(4- 甲基磺醯氧-3, 5- 二甲基苯基) 二苯基甲烷，



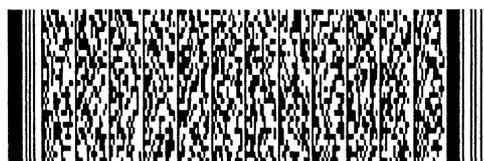
五、發明說明 (8)

- 貳(4-甲基磺醯氧-3-丙烯基苯基)二苯基甲烷，
 貳(4-甲基磺醯氧-3-氟苯基)二苯基甲烷，
 貳(4-甲基磺醯氧-3,5-二氟苯基)二苯基甲烷，
 9,9-貳(4-甲基磺醯氧-3-氟苯基)芴，
 9,9-貳(4-甲基磺醯氧-3,5-二氟苯基)芴，
 貳(4-甲基磺醯氧苯基)甲烷，
 貳(4-甲基磺醯氧-3-甲基苯基)甲烷，
 貳(4-甲基磺醯氧-3,5-二甲基苯基)甲烷，
 貳(4-甲基磺醯氧-3-丙烯基苯基)甲烷，
 貳(4-甲基磺醯氧苯基)三氟甲基苯基甲烷，
 貳(4-甲基磺醯氧苯基)苯基甲烷，
 2,2-貳(4-三氟甲基磺醯氧苯基)六氟丙烷，
 貳(4-三氟甲基磺醯氧苯基)甲烷，
 貳(4-三氟甲基磺醯氧苯基)二苯基甲烷，
 2,2-貳(4-三氟甲基磺醯氧-3-甲基苯基)六氟丙烷，
 2,2-貳(4-三氟甲基磺醯氧-3-丙烯基苯基)六氟丙烷，
 2,2-貳(4-三氟甲基磺醯氧-3,5-二甲基苯基)六氟丙烷，
 9,9-貳(4-三氟甲基磺醯氧苯基)芴，
 9,9-貳(4-三氟甲基磺醯氧-3-甲基苯基)芴，
 9,9-貳(4-三氟甲基磺醯氧-3,5-二甲基苯基)芴，
 9,9-貳(4-三氟甲基磺醯氧-3-丙烯基苯基)芴，
 9,9-貳(4-三氟甲基磺醯氧-3-苯基苯基)芴，
 貳(4-三氟甲基磺醯氧-3-甲基苯基)二苯基甲烷，
 貳(4-三氟甲基磺醯氧-3,5-二甲基苯基)二苯基甲烷，



五、發明說明 (9)

貳(4-三氟甲基磺醯氧-3-丙烯基苯基)二苯基甲烷，
 貳(4-三氟甲基磺醯氧-3-氟苯基)二苯基甲烷，
 貳(4-三氟甲基磺醯氧-3,5-二氟苯基)二苯基甲烷，
 9,9-貳(4-三氟甲基磺醯氧-3-氟苯基)芴，
 9,9-貳(4-三氟甲基磺醯氧-3,5-二氟苯基)芴，
 貳(4-三氟甲基磺醯氧苯基)甲烷，
 貳(4-三氟甲基磺醯氧-3-甲基苯基)甲烷，
 貳(4-三氟甲基磺醯氧-3,5-二甲基苯基)甲烷，
 貳(4-三氟甲基磺醯氧-3-丙烯基苯基)甲烷，
 貳(4-三氟甲基磺醯氧苯基)三氟甲基苯基甲烷，
 貳(4-三氟甲基磺醯氧苯基)，
 2,2-貳(4-苯基磺醯氧苯基)六氟丙烷，
 貳(4-苯基磺醯氧苯基)甲烷，
 貳(4-苯基磺醯氧苯基)二苯基甲烷，
 2,2-貳(4-苯基磺醯氧-3-甲基苯基)六氟丙烷，
 2,2-貳(4-苯基磺醯氧-3-丙烯基苯基)六氟丙烷，
 2,2-貳(4-苯基磺醯氧-3,5-二甲基苯基)六氟丙烷，
 9,9-貳(4-苯基磺醯氧苯基)芴，
 9,9-貳(4-苯基磺醯氧-3-甲基苯基)芴，
 9,9-貳(4-苯基磺醯氧-3,5-二甲基苯基)芴，
 9,9-貳(4-苯基磺醯氧-3-丙烯基苯基)芴，
 9,9-貳(4-苯基磺醯氧-3-苯基苯基)芴，
 貳(4-苯基磺醯氧-3-甲基苯基)二苯基甲烷，
 貳(4-苯基磺醯氧-3,5-二甲基苯基)二苯基甲烷，



五、發明說明 (10)

- 貳(4-苯基磺醯氧-3-丙烯基苯基)二苯基甲烷，
 貳(4-苯基磺醯氧-3-氟苯基)二苯基甲烷，
 貳(4-苯基磺醯氧-3,5-二氟基苯基)二苯基甲烷，
 9,9-貳(4-苯基磺醯氧-3-氟苯基)芴，
 9,9-貳(4-苯基磺醯氧-3,5-二氟基苯基)芴，
 貳(4-苯基磺醯氧苯基)甲烷，
 貳(4-苯基磺醯氧-3-甲基苯基)甲烷，
 貳(4-苯基磺醯氧-3,5-二甲基苯基)甲烷，
 貳(4-苯基磺醯氧-3-丙烯基苯基)甲烷，
 貳(4-苯基磺醯氧苯基)三氟甲基苯基甲烷，
 貳(4-苯基磺醯氧苯基)苯基甲烷，
 2,2-貳(對甲苯基磺醯氧苯基)六氟丙烷，
 貳(對甲苯基磺醯氧苯基)甲烷，
 貳(對甲苯基磺醯氧苯基)二苯基甲烷，
 2,2-貳(對甲苯基磺醯氧-3-甲基苯基)六氟丙烷，
 2,2-貳(對甲苯基磺醯氧-3-丙烯基苯基)六氟丙烷，
 2,2-貳(對甲苯基磺醯氧-3,5-二甲基苯基)六氟丙烷，
 9,9-貳(對甲苯基磺醯氧苯基)芴，
 9,9-貳(對甲苯基磺醯氧-3-甲基苯基)芴，
 9,9-貳(對甲苯基磺醯氧-3,5-二甲基苯基)芴，
 9,9-貳(對甲苯基磺醯氧-3-丙烯基苯基)芴，
 9,9-貳(對甲苯基磺醯氧-3-苯基苯基)芴，
 貳(對甲苯基磺醯氧-3-甲基苯基)二苯基甲烷，
 貳(對甲苯基磺醯氧-3,5-二甲基苯基)二苯基甲烷，



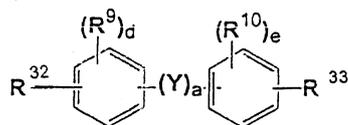
五、發明說明 (11)

貳(對甲苯基磺醯氧-3-丙烯基苯基)二苯基甲烷，
 貳(對甲苯基磺醯氧-3-氟苯基)二苯基甲烷，
 貳(對甲苯基磺醯氧-3,5-二氟苯基)二苯基甲烷，
 9,9-貳(對甲苯基磺醯氧-3-氟苯基)芴，
 9,9-貳(對甲苯基磺醯氧-3,5-二氟苯基)芴，
 貳(對甲苯基磺醯氧苯基)甲烷，
 貳(對甲苯基磺醯氧-3-甲基苯基)甲烷，
 貳(對甲苯基磺醯氧-3,5-二甲基苯基)甲烷，
 貳(對甲苯基磺醯氧-3-丙烯基苯基)甲烷，
 貳(對甲苯基磺醯氧苯基)三氟甲基苯基甲烷，以及
 貳(對甲苯基磺醯氧苯基)苯基甲烷。

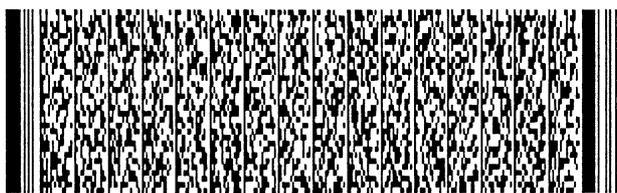
本發明中兩種或兩種以上通式(7)表示之化合物可共聚合。

本發明中，至少一種通式(7)表示之化合物可與選自如下通式(14)及(15)表示之化合物組成的組群之至少一員共聚合。

通式(14)：



其中 R^9 及 R^{10} 各自分別表示一價有機基或鹵原子； R^{32} 及 R^{33} 各自分別表示 $-OSO_2Z$ (其中 Z 表示烷基、鹵化烷基或芳基)、氟原子、溴原子或碘原子； Y 表示選自 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2$ 及伸苯基組成的組群中之至少一



五、發明說明 (12)

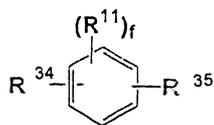
員； a 表示 0 或 1；以及 d 及 e 表示 0 至 4 之整數。

至於 R^9 及 R^{10} ，鹵原子例如包括氟原子。此外至於 R^9 及 R^{10} 之一價有機基，烷基例如包括甲基及乙基；鹵化烷基例如包括三氟甲基及五氟乙基；烯丙基例如包括丙烯基；以及芳基例如包括苯基及五氟苯基。此外至於組成 $-OSO_2Z$ 之 Z ，烷基例如包括甲基及乙基；鹵化烷基例如包括三氟甲基；以及芳基例如包括苯基、對甲苯基及對氟苯基。

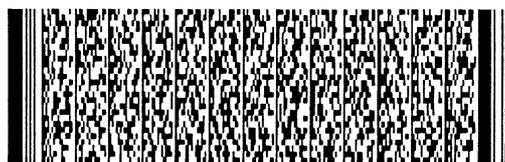
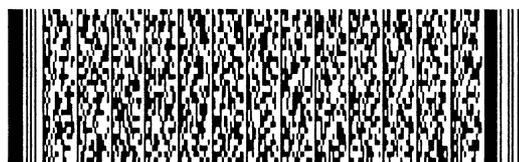
通式(14)表示之化合物例如包括 4,4'-二甲基磺醯氧聯苯，4,4'-二甲基磺醯氧-3,3'-二丙烯基聯苯，4,4'-二溴聯苯，4,4'-二碘聯苯，4,4'-二甲基磺醯氧-3,3'-二甲基聯苯，4,4'-二甲基磺醯氧-3,3'-二氟聯苯，4,4'-二甲基磺醯氧-3,3',5,5'-四氟聯苯，4,4'-二溴八氟聯苯，4,4'-甲基磺醯氧八氟聯苯，3,3'-二丙烯基-4,4'-貳(氟苯磺醯氧)聯苯，4,4'-二氯-2,2'-三氟甲基聯苯，4,4'-二溴-2,2'-三氟甲基聯苯，4,4'-二碘-2,2'-三氟甲基聯苯，貳(4-氟苯基)砜，4,4'-二氯二苯甲酮及 2,4-二氯二苯甲酮。

通式(14)表示之化合物可單獨或呈兩種或兩種以上之混合物使用。

通式(15)：



其中 R^{11} 表示一價有機基或鹵原子； R^{34} 及 R^{35} 各自分別表示

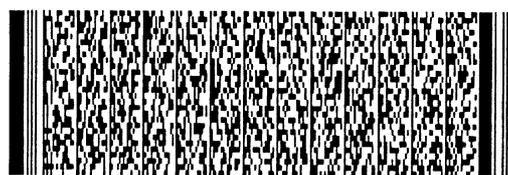
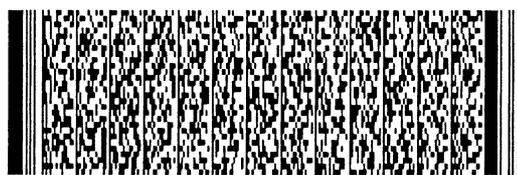


五、發明說明 (13)

-OSO₂Z (其中Z表示烷基、鹵化烷基或芳基)、氯原子、溴原子或碘原子；以及f表示0至4之整數。

至於R¹¹，鹵原子例如包括氟原子。此外至於R¹¹表示之一價有機基，烷基例如包括甲基及乙基；鹵化烷基例如包括三氟甲基及五氟乙基；烯丙基例如包括丙烯基；以及芳基例如包括苯基及五氟苯基。此外，至於組成-OSO₂Z之Z，烷基例如包括甲基及乙基；鹵化烷基例如包括三氟甲基；以及芳基例如包括苯基、對甲苯基及對氟苯基。

通式(15)表示之化合物例如包括鄰二氯苯，鄰二溴苯，鄰二碘苯，鄰二甲基磺醯氧苯，2,3-二氯甲苯，2,3-二溴甲苯，2,3-二碘甲苯，3,4-二氯甲苯，3,4-二溴甲苯，3,4-二碘甲苯，2,3-二甲基磺醯氧苯，3,4-二甲基磺醯氧苯，間二氯苯，間二溴苯，間二碘苯，間二甲基磺醯氧苯，2,4-二氯甲苯，2,4-二溴甲苯，2,4-二碘甲苯，3,5-二氯甲苯，3,5-二溴甲苯，3,5-二碘甲苯，2,6-二氯甲苯，2,6-二溴甲苯，2,6-二碘甲苯，3,5-二甲基磺醯氧甲苯，2,6-二甲基磺醯氧甲苯，2,4-二氯苯并三氟化物，2,4-二溴苯并三氟化物，2,4-二碘苯并三氟化物，3,5-二氯苯并三氟化物，3,5-二溴苯并三氟化物，3,5-二碘苯并三氟化物，1,3-二溴-2,4,5,6-四氯苯，2,4-二氯苄基醇，3,5-二氯苄基醇，2,4-二溴苄基醇，3,5-二溴苄基醇，3,5-二氯酚，3,5-二溴酚，3,5-二氯-第三-丁氧羰基氧苯基，3,5-二溴-第三-丁氧羰基氧苯基，2,4-二氯苯甲酸，3,5-二氯苯甲酸，2,4-二溴苯甲酸，3,5-二溴苯甲酸，2,



五、發明說明 (14)

4-二氯苯甲酸甲酯，3,5-二氯苯甲酸甲酯，3,5-二溴苯甲酸甲酯，2,4-二溴苯甲酸甲酯，2,4-二氯苯甲酸第三丁酯，3,5-二氯苯甲酸第三丁酯，2,4-二溴苯甲酸第三丁酯，以及3,5-二溴苯甲酸第三丁酯。其中以間二氯苯、2,4-二氯甲苯、3,5-二甲基磺醯氧甲苯、2,4-二氯苯并三氟化物及2,4-二氯苯氧苯為佳。

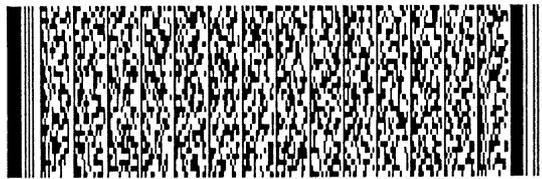
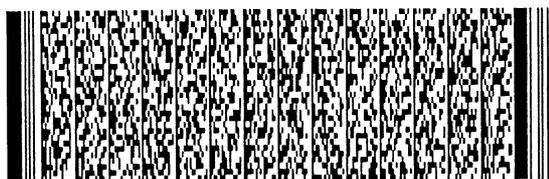
通式(15)表示之化合物可單獨或呈兩種或兩種以上之混合物使用。

至於聚合物(1)中重複出現結構單元於通式(1)之比例， g 為5至100莫耳%，且較佳5至95莫耳%； h 為0至95莫耳%，且較佳為0至90莫耳%；以及 i 為0至95莫耳%，且較佳為0至90莫耳%，但 g 、 h 及 i 之總和為100莫耳%。

當 g 低於5莫耳% (h 或 i 超過95莫耳%)時，聚合物於有機溶劑之溶解度不佳。

聚合物(1)製造期間使用之催化劑較佳為含有過渡金屬化合物之催化劑系統。此種催化劑系統含有(1)過渡金屬鹽及配位子，或帶有配位子配位於其中之過渡金屬(鹽)，以及(2)還原劑作為主要組成分。此外，可添加「鹽」至其中，俾提高聚合速率。

過渡金屬鹽例如包括鎳化合物如氯化鎳、溴化鎳、碘化鎳及乙醯基丙酮酸鎳；鈮化合物如氯化鈮、溴化鈮及碘化鈮；鐵化合物如氯化鐵、溴化鐵及碘化鐵；以及鈷化合物如氯化鈷、溴化鈷及碘化鈷。其中以氯化鎳及溴化鎳為特佳。



五、發明說明 (15)

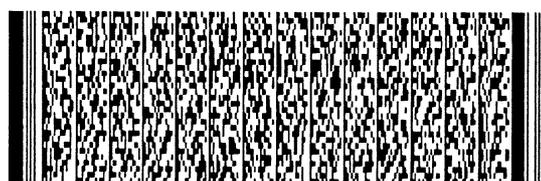
配位子例如包括三苯膦、2, 2'-聯吡啶、1, 5-環辛二烯及1, 3-貳(二苯膦基)丙烷。其中以三苯膦及2, 2'-聯吡啶為佳。此等配位子可單獨或呈兩種或兩種以上之混合物使用。

帶有配位子配位於其中之過渡金屬(鹽)例如包括氯化鎳2-三苯膦、溴化鎳2-三苯膦、碘化鎳2-三苯膦、硝酸鎳2-三苯膦、氯化鎳2, 2'-聯吡啶、溴化鎳2, 2'-聯吡啶、碘化鎳2, 2'-聯吡啶、硝酸鎳2, 2'-聯吡啶、貳(1, 5-環辛二烯)鎳、肆(三苯膦)鎳、肆(三苯基亞磷酸根)鎳及肆(三苯膦)鈮。其中以氯化鎳2-三苯膦以及氯化鎳2, 2'-聯吡啶為佳。

可用於催化劑系統之還原劑例如包括鐵、鋅、錳、鋁、鎂、鈉及鈣，以鋅及錳為較佳。還原劑可於接觸有機酸被活化後使用。

可用於催化劑系統之「鹽」例如包括鈉化合物例如氯化鈉、氟化鈉、溴化鈉、碘化鈉及硫酸鈉；鉀化合物如氯化鉀、氟化鉀、溴化鉀、碘化鉀及硫酸鉀；以及銨化合物如四乙基氯化銨、四乙基氟化銨、四乙基溴化銨、四乙基碘化銨、及四乙基硫酸銨。其中以溴化鈉、碘化鈉、溴化鉀、四乙基溴化銨以及四乙基碘化銨為佳。

至於催化劑系統使用之各種組成分之比例，相對於每莫耳通式(7)、(14)及(15)表示之化合物之總和，過渡金屬鹽或帶有一個配位子配位於其中之過渡金屬(鹽)之含量通常為0.0001至10莫耳，且較佳0.01至0.5莫耳。當過渡金



五、發明說明 (16)

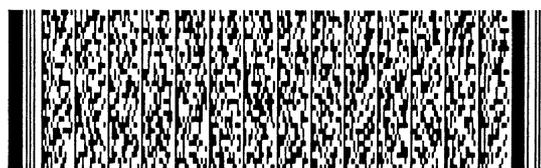
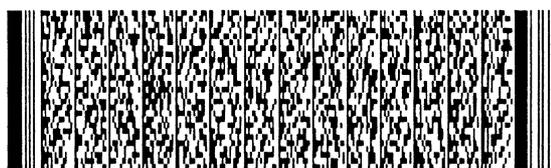
屬鹽或含有配位子配位於其中之過渡金屬(鹽)含量低於0.0001莫耳時，聚合反應無法徹底進行；而當其超過10莫耳時，分子量降低。

催化劑系統中，當使用過渡金屬鹽及配位子時，相對於每莫耳過渡金屬鹽，配位子用量通常為0.1至100莫耳，且較佳1至10莫耳。當配位子用量低於0.1莫耳時，催化活性變不足。它方面，當其超過100莫耳時，出現分子量降低問題。

相對於每莫耳通式(7)表示之化合物、通式(14)表示之化合物及通式(15)表示之化合物之和，催化劑系統中還原劑用量通常為0.1至100莫耳，且較佳1至10莫耳。當還原劑用量低於0.1莫耳時，聚合反應無法徹底進行；而當超過100莫耳時，所得聚合物之純化變困難。

當「鹽」用於催化劑系統時，相對於每莫耳通式(7)表示之化合物、通式(14)表示之化合物、及通式(15)表示之化合物之和，「鹽」用量通常為0.001至100莫耳，且較佳0.01至1莫耳。當還原劑用量低於0.001莫耳時，聚合速率提高效果可能不足；而當超過100莫耳時，所得聚合物之純化可能變困難。

本發明使用之聚合溶劑例如包括四氫呋喃、環己酮、二甲亞砷、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、1-甲基-2-吡咯啉酮、 γ -丁內酯、及 γ -丁內醯胺，而以四氫呋喃、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、及1-甲基-2-吡咯啉酮為佳。較佳聚合溶劑係於徹底脫水後使用。



五、發明說明 (17)

通式(7)表示之化合物、通式(14)表示之化合物及通式(15)表示之化合物之和於聚合溶劑之濃度通常為1至100%重量比且較佳5至40%重量比。

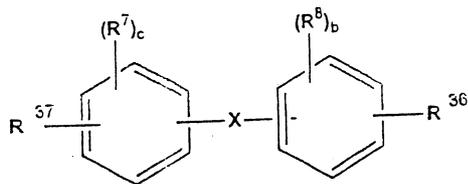
聚合反應期間之聚合溫度通常為0至200°C且較佳為50至80°C。此外，聚合時間通常為0.5至100小時且較佳為1至40小時。

聚合物(1)之重量平均分子量轉換成聚苯乙烯時通常為1,000至1,000,000。

聚合物(2)：

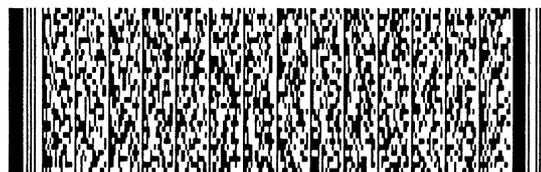
通式(2)表示之聚合物(後文稱做聚合物(2))例如可經由單體(含如下通式(16)至(18)表示之化合物)於催化劑系統存在下製造。

通式(16)：



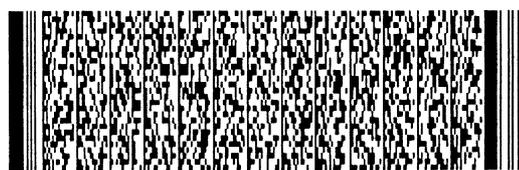
其中 R^7 及 R^8 各自分別表示含1至20個碳原子之烴基、氟基、硝基、含1至20個碳原子之烷氧基、芳基或鹵原子；X表示選自-CQQ'- (其中Q及Q'可相同或相異且各自表示鹵化烷基、烷基、氫原子、鹵原子或芳基)以及伸苄基組成的組群中之至少一員； b 及 c 各自表示0至4之整數；以及 R^{36} 及 R^{37} 各自分別表示選自羥基、鹵原子及-OM基(其中M表示鹼金屬)組成的組群中之至少一員。

通式(16)表示之化合物(單體)例如包括2,2-貳(4-羥苯



五、發明說明 (18)

基)六氟丙烷，貳(4-羥苯基)甲烷，貳(4-羥苯基)二苯基甲烷，2,2-貳(4-羥-3-甲基苯基)六氟丙烷，2,2-貳(4-羥-3-丙烯基苯基)六氟丙烷，2,2-貳(4-羥-3,5-二甲基苯基)六氟丙烷，2,2-貳(4-羥苯基)丙烷，2,2-貳(4-羥-3-甲基苯基)丙烷，2,2-貳(4-羥-3-丙烯基苯基)丙烷，2,2-貳(4-羥-3,5-二甲基苯基)丙烷，2,2-貳(4-羥-3-氟苯基)丙烷，2,2-貳(4-羥-3,5-二氟苯基)丙烷，2,2-貳(4-氯苯基)六氟丙烷，貳(4-氯苯基)甲烷，貳(4-氯苯基)二苯基甲烷，2,2-貳(4-氯-3-甲基苯基)六氟丙烷，2,2-貳(4-氯-3-丙烯基苯基)六氟丙烷，2,2-貳(4-氯-3,5-二甲基苯基)六氟丙烷，2,2-貳(4-氯苯基)丙烷，2,2-貳(4-氯-3-甲基苯基)丙烷，2,2-貳(4-氯-3-丙烯基苯基)丙烷，2,2-貳(4-氯-3,5-二甲基苯基)丙烷，2,2-貳(4-氯-3-氟苯基)丙烷，2,2-貳(4-氯-3,5-二氟苯基)丙烷，2,2-貳(4-氯苯基)六氟丙烷，貳(4-溴苯基)甲烷，貳(4-溴苯基)二苯基甲烷，2,2-貳(4-溴-3-甲基苯基)六氟丙烷，2,2-貳(4-溴-3-丙烯基苯基)六氟丙烷，2,2-貳(4-溴-3,5-二甲基苯基)六氟丙烷，2,2-貳(4-溴苯基)丙烷，2,2-貳(4-溴-3-甲基苯基)丙烷，2,2-貳(4-溴-3-丙烯基苯基)丙烷，2,2-貳(4-溴-3,5-二甲基苯基)丙烷，2,2-貳(4-溴-3-氟苯基)丙烷，2,2-貳(4-溴-3,5-二氟苯基)丙烷，貳(4-氟苯基)甲烷，貳(4-氟苯基)二苯基甲烷，2,2-貳(4-氟-3-甲基苯基)六氟丙烷，2,2-貳(4-氟-3-丙烯基苯基)六氟丙烷，2,2-貳(4-氟-3,5-二甲基苯基)六氟丙烷，2,2-貳(4-氟苯



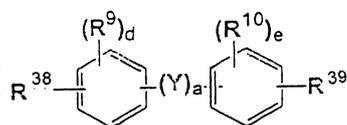
五、發明說明 (19)

基)丙烷, 2, 2-貳(4-氟-3-甲基苯基)丙烷, 2, 2-貳(4-氟-3-丙烯基苯基)丙烷, 2, 2-貳(4-氟-3, 5-二甲基苯基)丙烷, 2, 2-貳(4-氟-3-氟苯基)丙烷, 以及2, 2-貳(4-氟-3, 5-二氟苯基)丙烷。

至於前述雙酚化合物, 羥基可藉例如含鈉或鉀之鹼性化合物而以-OM基(其中M表示鹼金屬)取代。

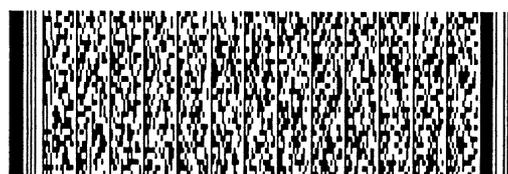
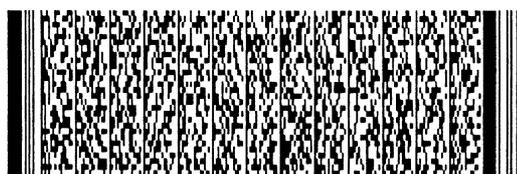
本發明中, 二或多種通式(16)表示之化合物可彼此共聚合。

通式(17) :



其中 R^9 及 R^{10} 各自分別表示含1至20個碳原子之烴基、氟基、硝基, 含1至20個碳原子之烷氧基、芳基或鹵原子; R^{38} 及 R^{39} 各自表示選自羥基、鹵原子、及-OM基(其中M表示鹼金屬)組成的組群中之至少一員; Y表示選自-O-、-CO-、-COO-、-CONH-、-S-、-SO₂-表示之基團及伸苯基組成的組群中之至少一員; a表示0或1; 以及d至e各自表示0至4之整數。

通式(17)表示之化合物例如包括4, 4'-二氯聯苯, 4, 4'-二溴聯苯, 4, 4'-二氟聯苯, 4, 4'-二碘聯苯, 4, 4'-二羥聯苯, 4, 4'-二羥-3, 3'-二丙烯基聯苯, 4, 4'-二羥-3, 3'-二甲基聯苯, 4, 4'-二羥-3, 3'-二乙基聯苯, 4, 4'-二甲基羥-3, 3', 5, 5'-四氟聯苯, 4, 4'-二溴八氟聯苯, 4, 4'-二



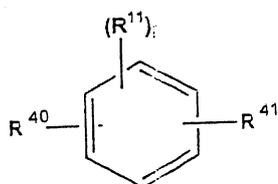
五、發明說明 (20)

經八氟聯苯，3,3'-二丙烯基-4,4'-貳(4-羥)聯苯，4,4'-二氯-2,2'-三氟甲基聯苯，4,4'-二溴-2,2'-三氟甲基聯苯，4,4'-二碘-2,2'-三氟甲基聯苯，貳(4-氯苯基)砜，貳(4-羥苯基)砜，貳(4-氯苯基)醚，貳(4-羥苯基)醚，4,4'-二氯二苯甲酮，4,4'-二羥二苯甲酮，2,4-二氯二苯甲酮，及2,4-二羥二苯甲酮。

至於前述雙酚化合物，羥基可藉含有例如鈉或鉀之鹼性化合物而以-OM基(其中M表示鹼金屬)取代。

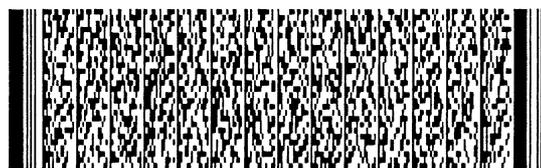
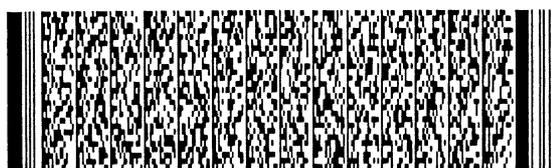
通式(17)表示之化合物可單獨或呈兩種或兩種以上之混合物使用。

通式(18)：



其中 R^{11} 表示含1至20個碳原子之羥基、氟基、硝基，含1至20個碳原子之烷氧基、芳基或鹵原子； R^{40} 及 R^{41} 各自分別表示 $-OSO_2Z$ (其中Z表示烷基、鹵化烷基或芳基)、氯原子、溴原子或碘原子；以及 f 表示0至4之整數。

通式(18)表示之化合物例如包括1,2-二羥苯，1,3-二羥苯，1,4-二羥苯，2,3-二羥甲苯，2,5-二羥甲苯，2,6-二羥甲苯，3,4-二羥甲苯，3,5-二羥甲苯，鄰二氯苯，鄰二溴苯，鄰二碘苯，鄰二甲基磺醯氧苯，2,3-二氯甲苯，2,3-二溴甲苯，2,3-二碘甲苯，3,4-二氯甲苯，3,4-二溴甲苯，3,4-二碘甲苯，2,3-二甲基磺醯氧苯，3,4-二甲基磺



五、發明說明 (21)

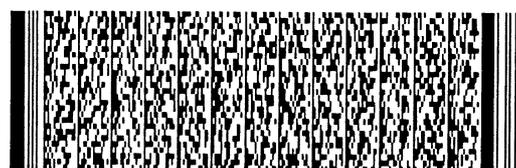
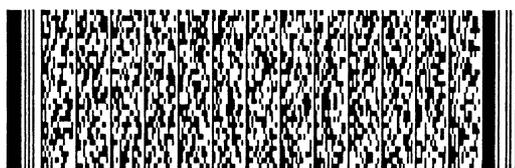
醯氧苯，間二氯苯，間二溴苯，間二碘苯，間二甲基磺醯氧苯，2,4-二氯甲苯，2,4-二溴甲苯，2,4-二碘甲苯，3,5-二氯甲苯，3,5-二溴甲苯，3,5-二碘甲苯，2,6-二氯甲苯，2,6-二溴甲苯，2,6-二碘甲苯，3,5-二甲基磺醯氧甲苯，2,6-二甲基磺醯氧甲苯，2,4-二氯苯并三氟化物，2,4-二溴苯并三氟化物，2,4-二碘苯并三氟化物，3,5-二氯苯并三氟化物，3,5-二溴三氟化物，3,5-二碘三氟化物，1,3-二溴-2,4,5,6-四氟苯，2,4-二氯苄醇，3,5-二氯苄醇，2,4-二溴苄醇，3,5-二溴苄醇，3,5-二氯酚，3,5-二溴酚，3,5-二氯-第三-丁氧羰基氧苯基，3,5-二溴-第三-丁氧羰基氧苯基，2,4-二氯苯甲酸，3,5-二氯苯甲酸，2,4-二溴苯甲酸，3,5-二溴苯甲酸，2,4-二氯苯甲酸甲酯，3,5-二氯苯甲酸甲酯，3,5-二溴苯甲酸甲酯，2,4-二溴苯甲酸甲酯，2,4-二氯苯甲酸第三丁酯，3,5-二氯苯甲酸第三丁酯，2,4-二溴苯甲酸第三丁酯，以及3,5-二溴苯甲酸第三丁酯。

式(18)表示之化合物可單獨或呈兩種或兩種以上之混合物使用。

至於聚合物(2)之重複結構單元於通式(2)所占比例， j 為0至100莫耳%以及 k 為0至100莫耳%，但 j 及 k 之總和為100莫耳%。

通式(2)表示之聚合物(2)可經由雙酚化合物及鹵化物於溶劑於鹼金屬化合物存在下加熱合成。

至於使用之雙酚化合物及鹵化物比例，雙酚化合物用量



五、發明說明 (22)

為45至55莫耳%，且較佳48至52莫耳%，以及鹵化物用量為55至45莫耳%，且較佳52至48莫耳%。當雙酚化合物用量低於45莫耳%或超過55莫耳%時，聚合物分子量幾乎不會增加，故塗覆膜之塗覆性質低劣。

合成中可使用之鹼金屬化合物例如包括氫氧化鈉、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、金屬鈉、金屬鉀及金屬鋰。

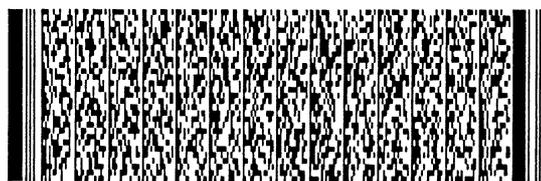
鹼金屬化合物可單獨或呈兩種或兩種以上之混合物使用。

相對於每莫耳雙酚化合物，鹼金屬化合物用量通常為100至400莫耳%，且較佳為100至250莫耳%。

為了促進反應，可使用輔催化劑。輔催化劑例如包括金屬銅、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、乙酸亞銅、乙酸銅、甲酸亞銅及甲酸銅。

相對於每莫耳雙酚化合物，輔催化劑用量通常為1至50莫耳%，且較佳1至30莫耳%。

有用之溶劑例如包括吡啶、喹啉、二苯甲酮、二苯醚、二烷氧苯(其中其烷氧基含1至4個碳原子)、三烷氧苯(其中其烷氧基含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、四亞甲砜、N-甲基-2-吡咯啉酮、N-基-2-吡咯啉酮、二甲基咪唑啉銅、 γ -丁內酯、二甲基甲醯胺及二甲基乙



五、發明說明 (23)

醯胺。

溶劑可單獨或呈兩種或兩種以上之混合物使用。

通式(2)表示之聚合物(2)合成期間，以單體重量為基準，反應濃度為2至50%重量比，反應溫度為50至250°C。

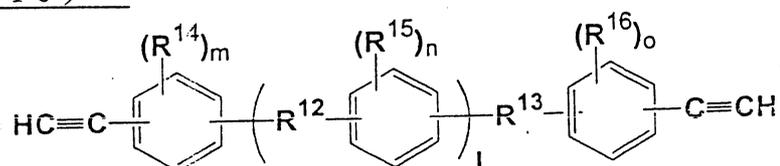
此外為了於聚合物及未反應單體合成期間去除生成的金屬鹽，較佳反應溶液經過濾，反應溶液使用聚合物之不良溶劑再沈澱，或以酸性或鹼性水溶液洗滌。

如此所得聚合物(2)藉GPC方法測得重量平均分子量通常為500至500,000，且較佳800至100,000。

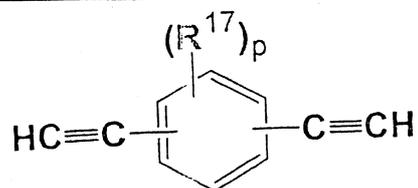
聚合物(3)：

通式(3)表示之聚合物(後文稱做「聚合物(3)」)例如可經由於催化劑存在下聚合至少一種選自如下通式(19)及(20)表示之化合物組成的組群之化合物、以及至少一種選自如下通式(21)及(22)表示之化合物組成的組群之化合物製造。

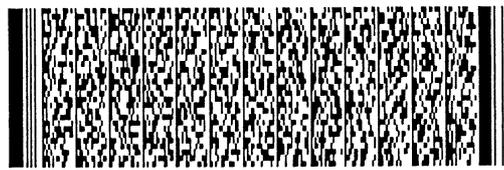
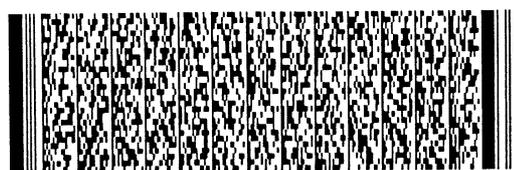
通式(19)：



通式(20)：



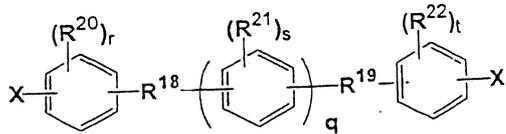
如上通式(19)及(20)中， R^{12} 至 R^{17} 以及 l 至 p 係定義如前文



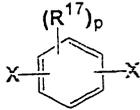
五、發明說明 (24)

之通式(3)。

通式(21)：

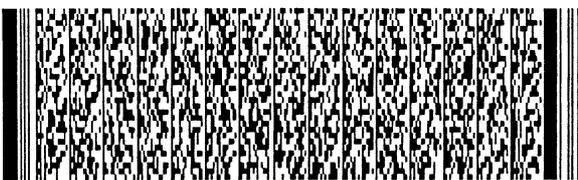


通式(22)：



上式(21)及(22)中，R¹⁷至R²²以及p至t係定義如前文之通式(3)；以及X表示鹵原子。

通式(19)表示之化合物例如包括4,4'-二乙炔基聯苯，3,3'-二乙炔基聯苯，3,4'-二乙炔基聯苯，4,4'-二乙炔基二苯基醚，3,3'-二乙炔基二苯基醚，3,4'-二乙炔基二苯基醚，4,4'-二乙炔基二苯基甲酮，3,3'-二乙炔基二苯基甲酮，3,4'-二乙炔基二苯基甲酮，4,4'-二乙炔基二苯基甲烷，3,3'-二乙炔基二苯基甲烷，3,4'-二乙炔基二苯基甲烷，4,4'-二乙炔基苯甲酸苯酯，3,3'-二乙炔基苯甲酸苯酯，3,4'-二乙炔基苯甲酸苯酯，4,4'-二乙炔基苯甲醯胺，3,3'-二乙炔基苯甲醯胺，3,4'-二乙炔基苯甲醯胺，4,4'-二乙炔基二苯基硫化物，3,3'-二乙炔基二苯基硫化物，3,4'-二乙炔基二苯基硫化物，4,4'-二乙炔基二苯基砜，3,3'-二乙炔基二苯基砜，3,4'-二乙炔基二苯基砜，2,4,4'-三乙炔基二苯基醚，9,9-貳(4-乙炔基苯基)芴，4,4''-

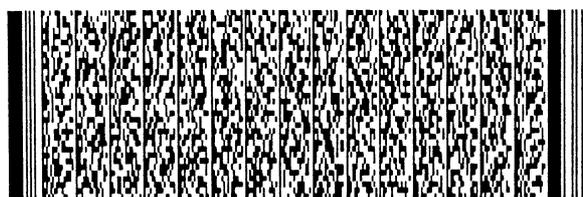


五、發明說明 (25)

二乙炔基-對聯三苯，4,4''-二乙炔基-間聯三苯，以及4,4''-二乙炔基-鄰聯三苯。該等化合物可單獨或呈兩種或兩種以上之混合物使用。

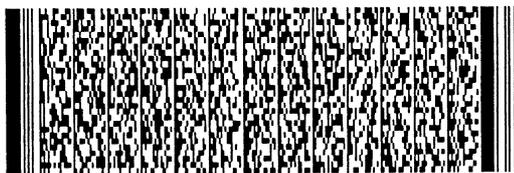
通式(20)表示之化合物例如包括1,2-二乙炔基苯，1,3-二乙炔基苯，1,4-二乙炔基苯，2,5-二乙炔基甲苯及3,4-二乙炔基甲苯。該等化合物可單獨或呈兩種或兩種以上之混合物使用。

通式(21)表示之化合物例如包括1,2-貳(2-溴苯氧)苯，1,2-貳(2-碘苯氧)苯，1,2-貳(3-溴苯氧)苯，1,2-貳(3-碘苯氧)苯，1,2-貳(4-溴苯氧)苯，1,2-貳(4-碘苯氧)苯，1,3-貳(2-溴苯氧)苯，1,3-貳(2-碘苯氧)苯，1,3-貳(3-溴苯氧)苯，1,3-貳(3-碘苯氧)苯，1,3-貳(4-溴苯氧)苯，1,3-貳(4-碘苯氧)苯，1,4-貳(3-溴苯氧)苯，1,4-貳(3-碘苯氧)苯，1,4-貳(2-溴苯氧)苯，1,4-貳(2-碘苯氧)苯，1,4-貳(4-溴苯氧)苯，1,4-貳(4-碘苯氧)苯，1-(2-溴苯甲醯基)-3-(2-溴苯氧)苯，1-(2-碘苯甲醯基)-3-(2-碘苯氧)苯，1-(3-溴苯甲醯基)-3-(3-溴苯氧)苯，1-(3-碘苯甲醯基)-3-(3-碘苯氧)苯，1-(4-溴苯甲醯基)-3-(4-溴苯氧)苯，1-(4-碘苯甲醯基)-3-(4-碘苯氧)苯，1-(3-溴苯甲醯基)-4-(3-溴苯氧)苯，1-(3-碘苯甲醯基)-4-(3-碘苯氧)苯，1-(4-溴苯甲醯基)-4-(4-溴苯氧)苯，1-(4-碘苯甲醯基)-4-(4-碘苯氧)苯，2,2'-貳(2-溴苯氧)二苯甲酮，2,2'-貳(2-碘苯氧)二苯甲酮，2,4'-貳(2-溴苯氧)二苯甲酮，2,4'-貳(2-碘苯氧)二苯甲酮，4,4'-貳(2-溴



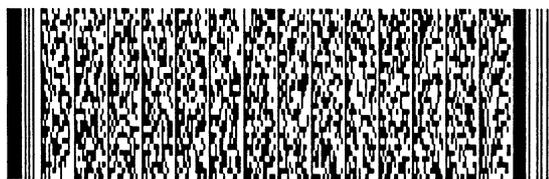
五、發明說明 (26)

苯氧)二苯甲酮, 4, 4'-貳(2-碘苯氧)二苯甲酮, 2, 2'-貳
 (3-溴苯氧)二苯甲酮, 2, 2'-貳(3-碘苯氧)二苯甲酮,
 2, 4'-貳(3-溴苯氧)二苯甲酮, 2, 4'-貳(3-碘苯氧)二苯甲
 酮, 4, 4'-貳(3-溴苯氧)二苯甲酮, 4, 4'-貳(3-碘苯氧)二
 苯甲酮, 2, 2'-貳(4-溴苯氧)二苯甲酮, 2, 2'-貳(4-碘苯
 氧)二苯甲酮, 2, 4'-貳(4-溴苯氧)二苯甲酮, 2, 4'-貳(4-
 碘苯氧)二苯甲酮, 4, 4'-貳(4-溴苯氧)二苯甲酮, 4, 4'-
 貳(4-碘苯氧)二苯甲酮, 2, 2'-貳(2-溴苯甲醯基)二苯甲
 酮, 2, 2'-貳(2-碘苯甲醯基)二苯甲酮, 2, 4'-貳(2-溴苯
 甲醯基)二苯甲酮, 2, 4'-貳(2-碘苯甲醯基)二苯甲酮, 4,
 4'-貳(2-溴苯甲醯基)二苯甲酮, 4, 4'-貳(2-碘苯甲醯基)
 二苯甲酮, 2, 2'-貳(3-溴苯甲醯基)二苯甲酮, 2, 2'-貳
 (3-碘苯甲醯基)二苯甲酮, 2, 4'-貳(3-溴苯甲醯基)二苯
 甲酮, 2, 4'-貳(3-碘苯甲醯基)二苯甲酮, 4, 4'-貳(3-溴
 苯甲醯基)二苯甲酮, 4, 4'-貳(3-碘苯甲醯基)二苯甲酮,
 2, 2'-貳(4-溴苯甲醯基)二苯甲酮, 2, 2'-貳(4-碘苯甲醯
 基)二苯甲酮, 2, 4'-貳(4-溴苯甲醯基)二苯甲酮, 2, 4'-
 貳(4-碘苯甲醯基)二苯甲酮, 4, 4'-貳(4-溴苯甲醯基)二
 苯甲酮, 4, 4'-貳(4-碘苯甲醯基)二苯甲酮, 3, 4'-貳(2-
 溴苯氧)二苯基醚, 3, 4'-貳(2-碘苯氧)二苯基醚, 3, 4'-
 貳(3-溴苯氧)二苯基醚, 3, 4'-貳(3-碘苯氧)二苯基醚,
 3, 4'-貳(4-溴苯氧)二苯基醚, 3, 4'-貳(4-碘苯氧)二苯基
 醚, 4, 4'-貳(2-溴苯氧)二苯基醚, 4, 4'-貳(2-碘苯氧)二
 苯基醚, 4, 4'-貳(3-溴苯氧)二苯基醚, 4, 4'-貳(3-碘苯



五、發明說明 (27)

氧)二苯基醚, 4, 4'-貳(4-溴苯氧)二苯基醚, 4, 4'-貳(4-碘苯氧)二苯基醚, 3, 4'-貳(2-溴苯甲醯基)二苯基醚, 3, 4'-貳(2-碘苯甲醯基)二苯基醚, 3, 4'-貳(3-溴苯甲醯基)二苯基醚, 3, 4'-貳(3-碘苯甲醯基)二苯基醚, 3, 4'-貳(4-溴苯甲醯基)二苯基醚, 3, 4'-貳(4-碘苯甲醯基)二苯基醚, 4, 4'-貳(2-溴苯甲醯基)二苯基醚, 4, 4'-貳(2-碘苯甲醯基)二苯基醚, 4, 4'-貳(3-溴苯甲醯基)二苯基醚, 4, 4'-貳(3-碘苯甲醯基)二苯基醚, 4, 4'-貳(4-溴苯甲醯基)二苯基醚, 4, 4'-貳(4-碘苯甲醯基)二苯基醚, 2, 2'-貳(4-氯苯基)亞異丙基, 2, 2'-貳(4-碘苯基)亞異丙基, 2, 2'-貳(4-溴苯基)亞異丙基, 2, 2'-貳(3-氯苯基)亞異丙基, 2, 2'-貳(3-碘苯基)亞異丙基, 2, 2'-貳(3-溴苯基)亞異丙基, 2, 2'-貳(4-氯苯基)六氟亞異丙基, 2, 2'-貳(4-碘苯基)六氟亞異丙基, 2, 2'-貳(4-溴苯基)六氟亞異丙基, 2, 2'-貳(3-氯苯基)六氟亞異丙基, 2, 2'-貳(3-碘苯基)六氟亞異丙基, 2, 2'-貳(3-溴苯基)六氟亞異丙基, 2, 2'-貳(4-氯苯基)二苯基亞甲基, 2, 2'-貳(4-碘苯基)二苯基亞甲基, 2, 2'-貳(4-溴苯基)二苯基亞甲基, 2, 2'-貳(3-氯苯基)二苯基亞甲基, 2, 2'-貳(3-碘苯基)二苯基亞甲基, 2, 2'-貳(3-溴苯基)二苯基亞甲基, 9, 9-貳(4-氯苯基)芴, 9, 9-貳(4-碘苯基)芴, 9, 9-貳(4-溴苯基)芴, 9, 9-貳(3-氯苯基)芴, 9, 9-貳(3-碘苯基)芴, 9, 9-貳(3-溴苯基)芴, 4, 4"-二氯-間聯三苯, 4, 4"-二碘-間聯三苯, 4, 4"-二溴-間聯三苯, 4, 4"-二氯-對聯三苯, 4, 4"-



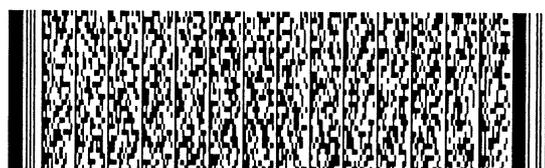
五、發明說明 (28)

二碘-對聯三苯，以及4,4"-二溴-對聯三苯。該等化合物可單獨或呈兩種或兩種以上之混合物使用。

通式(22)表示之化合物例如包括1,2-二氯苯，1,3-二氯苯，1,4-二氯苯，1,2-二碘苯，1,3-二碘苯，1,4-二碘苯，1,2-二溴苯，1,3-二溴苯，1,4-二溴苯，2,3-二氯甲苯，2,4-二氯甲苯，2,5-二氯甲苯，2,6-二氯甲苯，3,4-二氯甲苯，2,3-二碘甲苯，2,4-二碘甲苯，2,5-二碘甲苯，2,6-二碘甲苯，3,4-二碘甲苯，2,3-二溴甲苯，2,4-二溴甲苯，2,5-二溴甲苯，2,6-二溴甲苯，以及3,4-二溴甲苯。該等化合物可單獨或呈兩種或兩種以上之混合物使用。

本發明中，聚合物(3)係經由於催化劑存在下聚合通式(19)表示之化合物及/或通式(20)表示之化合物與通式(21)表示之化合物及/或通式(22)表示之化合物製造。至於使用之通式(19)表示之化合物及/或通式(20)表示之化合物對通式(21)表示之化合物及/或通式(22)表示之化合物之比例，相對於每莫耳前述化合物總量，後述化合物總量為0.8至1.2莫耳，較佳0.9至1.1莫耳，及更佳0.95至1.05莫耳。當後述化合物總量低於0.8莫耳或超過1.2莫耳時，所得聚合物分子量幾乎不會增加。

聚合物(3)之製造中，較佳前述化合物係於含過渡金屬化合物之催化劑存在下聚合。此外，更佳使用含過渡金屬及鹼性化合物之催化劑。特別以由下列組成分(a)、(b)及(c)組成之催化劑為較佳。



五、發明說明 (29)

(a) 鈮鹽以及可作為配位子鍵結至鈮之物質、或可饋進一基團(原子基團)作為配位子結合形成錯合物(包括錯合物離子)之物質(後文稱做「配位子形成材料」)，或鈮錯合物(若有所需可進一步添加配位子形成材料)。

(b) 一價銅化合物

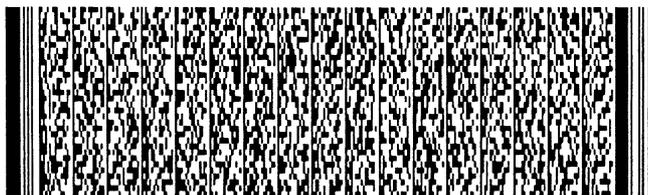
(c) 鹼性化合物

鈮鹽例如包括氯化鈮、溴化鈮、及碘化鈮。配位子形成材料例如包括三苯膦、三鄰甲苯基膦、三氰基苯基膦、以及三氰基甲基膦，以三苯膦為較佳。該等化合物可單獨使用或呈兩種或兩種以上之混合物使用。

鈮錯合物例如包括二氯貳(三苯膦)鈮，二溴貳(三苯膦)鈮，二碘貳(三苯膦)鈮，二氯貳(三鄰甲苯基膦)鈮，二氯貳(三氰基苯基膦)鈮，二氯貳(三氰基甲基膦)鈮，二溴貳(三鄰甲苯基膦)鈮，二溴貳(三氰基苯基膦)鈮，二溴貳(三氰基甲基膦)鈮，二碘貳(三鄰甲苯基膦)鈮，二碘貳(三氰基苯基膦)鈮，二碘貳(三氰基甲基膦)鈮，肆(三苯膦)鈮，肆(三鄰甲苯基膦)鈮，肆(三氰基苯基膦)鈮，以及肆(三氰基甲基膦)鈮，而以二氯貳(三苯膦)鈮及肆(三苯膦)鈮為佳。該等化合物可單獨使用或呈兩種或兩種以上之混合物使用。

一價銅化合物例如包括氯化銅(I)、溴化銅(I)、及碘化銅(I)。該等化合物可單獨使用或呈兩種或兩種以上之混合物使用。

催化劑用量如後。



五、發明說明 (30)

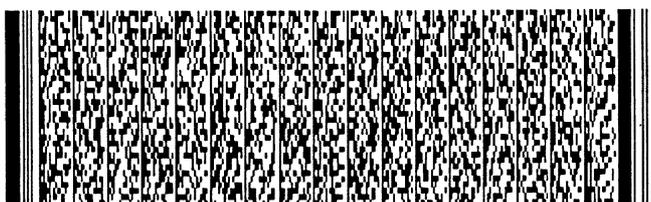
相對於每莫耳通式(19)至(22)表示之化合物之和，鈀鹽用量較佳為0.0001至10莫耳及更佳為0.001至1莫耳。當鈀鹽用量低於0.0001莫耳時，聚合反應無法徹底進行，而當用量超過10莫耳時，純化可能變困難。

相對於每莫耳通式(19)至(22)表示之化合物之和，配位子形成材料用量較佳為0.0004至50莫耳及更佳為0.004至5莫耳。當配位子形成材料用量低於0.0004莫耳時，聚合反應無法徹底進行，而當用量超過50莫耳時，純化可能變困難。

相對於每莫耳通式(19)至(22)表示之化合物之和，鈀錯合物用量較佳為0.0001至10莫耳及更佳為0.001至1莫耳。當鈀錯合物用量低於0.0001莫耳時，聚合反應無法徹底進行，而當用量超過10莫耳時，純化可能變困難。

相對於每莫耳通式(19)至(22)表示之化合物之和，一價銅化合物用量較佳為0.0001至10莫耳及更佳為0.001至1莫耳。當一價銅化合物用量低於0.0001莫耳時，聚合反應無法徹底進行，而當用量超過10莫耳時，純化可能變困難。

鹼性化合物例如包括吡啶、吡咯、哌啶、吡咯啉、哌啉、甲基吡啶、三甲基胺、三乙基胺、一乙醇胺、二乙醇胺、二甲基一乙醇胺、一甲基二乙醇胺、三乙醇胺、二氮雜雙環辛烷、二氮雜雙環壬烷、二氮雜雙環十一碳烯、四甲基氫氧化銨、二乙基胺、氨、正丁基胺、及咪唑。其中以二乙基胺、哌啶及正丁基胺為佳。該等化合物可單獨使用或呈兩種或兩種以上之混合物使用。



五、發明說明 (31)

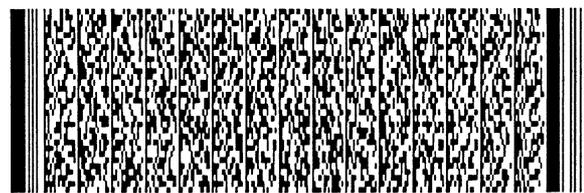
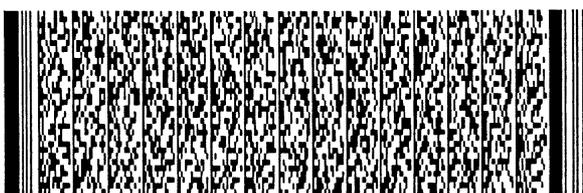
相對於每莫耳通式(19)至(22)表示之化合物之和，鹼性化合物用量較佳為1至1,000莫耳及更佳為1至100莫耳。當鹼性化合物用量低於1莫耳時，聚合反應無法徹底進行。它方面，用量超過1,000莫耳並不經濟。

根據本發明之製法中，若有所需可使用溶劑。使用之聚合溶劑並無特殊限制。溶劑例如包括以鹵素為主之溶劑如氯仿、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、氯苯及二氯苯；以芳香族烴為主之溶劑如苯、甲苯、二甲苯、三甲苯、及二乙苯；以醚為主之溶劑如乙醚、四氫呋喃、二噁烷、二乙二醇二甲醚、茴香醚、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、以及二乙二醇甲基乙基醚；以酮為主之溶劑如丙酮、甲基乙基甲酮、2-庚酮、環己酮、及環戊酮；以酯為主之溶劑如乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯及 γ -丁內酯；以及以醯胺為主之溶劑如N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、及N-甲基-2-吡咯啉酮。較佳此等溶劑係於徹底脫水及脫氧化後使用。該等溶劑可單獨使用或呈兩種或兩種以上之混合物使用。

單體(聚合組成分)於聚合溶劑之濃度較佳為1至80%重量比及更佳為5至60%重量比。

聚合溫度較佳為0至150°C及更佳為5至100°C。聚合時間較佳為0.5至100小時及更佳為1至40小時。

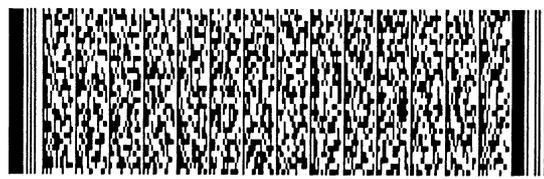
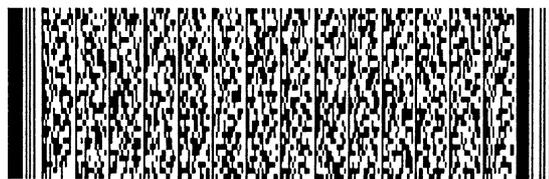
本發明中為了形成薄膜(A)，前述聚伸芳基以及聚伸芳基醚或其中任一者溶解於有機溶劑之薄膜形成塗覆溶液



五、發明說明 (32)

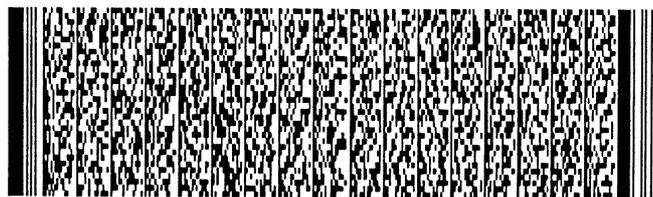
(A) 經製備且經施用至基板接著加熱。

可用於薄膜形成塗覆溶液(A)之有機溶劑例如包括以脂肪族烴為主之溶劑例如正戊烷、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；以芳香族烴為主之溶劑例如苯、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、二異丙苯及正戊基苯；一元醇如甲醇、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、庚醇-3、正辛醇、2-乙基己醇、第二辛醇、正壬醇、2,6-二甲基庚醇-4、正癸醇、第二-十一烷醇、三甲基壬醇、第二-十四烷醇、第二-十七烷醇、酚、環己醇、甲基環己醇、3,3,5-三甲基環己醇、苜醇、苜甲基甲醇、二丙酮醇、及甲酚；多元醇如乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丁二醇、戊二醇-2,4、2-甲基戊二醇-2,4、己二醇-2,5、庚二醇-2,4、2-乙基己二醇-1,3、二乙二醇、二丙二醇、三乙二醇、三丙二醇、及甘油；以酮為主之溶劑如丙酮、甲基乙基甲酮、甲基正丙基甲酮、甲基正丁基甲酮、二乙基甲酮、甲基異丁基甲酮、甲基正戊基甲酮、乙基正丁基甲酮、甲基正己基甲酮、二異丁基甲酮、三甲基壬酮、環己酮、環戊酮、2-己酮、甲基環己酮、2,4-戊二酮、乙醯基丙酮、二丙酮醇、苯乙酮及葑酮；以醚為主之溶劑如乙醚、異丙醚、正



五、發明說明 (33)

丁醚、正己醚、2-乙基己基醚、環氧乙烷、1,2-環氧丙烷、二氧戊環、4-二甲基二氧戊環、二噁烷、二甲基二噁烷、乙二醇一甲醚、乙二醇一乙醚、乙二醇二乙醚、乙二醇一正丁醚、乙二醇一正己醚、乙二醇一苯醚、乙二醇一-2-乙基丁基醚、乙二醇二丁醚、二乙二醇一甲醚、二乙二醇一乙醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇一正丁醚、二乙二醇二正丁醚、二乙二醇一正己醚、乙氧三甘醇、四乙二醇二正丁醚、丙二醇一甲醚、丙二醇一乙醚、丙二醇一丙醚、丙二醇一丁醚、二丙二醇一甲醚、二丙二醇一乙醚、三丙二醇一甲醚、四氫呋喃以及2-甲基四氫呋喃；以酯為主之溶劑如碳酸二乙酯、碳酸伸乙酯、碳酸伸丙酯、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、乙酸苯酯、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、乙酸乙二醇一甲醚、乙酸乙二醇一乙醚、乙酸二乙二醇一甲醚、乙酸二乙二醇一乙醚、乙酸二乙二醇一正丁醚、乙酸丙二醇一甲醚、乙酸丙二醇一乙醚、乙酸丙二醇一丙醚、乙酸丙二醇一丁醚、乙酸二丙二醇一甲醚、乙酸二丙二醇一乙醚、二乙酸甘醇、甲氧乙酸三甘醇、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、鄰苯二甲酸二甲



五、發明說明 (34)

酯、及鄰苯二甲酸二乙酯；含氮溶劑例如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；以及含硫溶劑例如二甲基硫化物、二乙基硫化物、噻吩、四氫噻吩、二甲亞碲、四亞甲碲、及1,3-丙烷羧內酯。

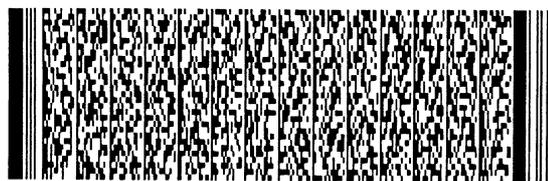
該等溶劑可單獨使用或呈兩種或兩種以上之混合物使用。

本發明中，例如膠體氧化矽、組成分(A)以外之有機聚合物、界面活性劑、矽烷偶合劑、基團引發劑、含可聚合雙鍵之化合物、以及含可聚合參鍵之化合物等組成分可進一步添加至薄膜形成塗覆溶液(A)。

有機聚合物例如包括含寡糖之化合物、以乙烯基醯胺為主之聚合物、(甲基)丙烯酸系聚合物、芳香族乙烯系化合物、樹狀聚合物、聚醯亞胺類、聚胺基酸、聚醯胺類、聚噁唑啉類、聚二噁唑類、氟碳聚合物、以及具有聚環氧烷結構之化合物。

具有聚環氧烷結構之聚合物例如為具有聚環氧甲烷結構、聚環氧乙烷結構、聚環氧丙烷結構、聚環氧四亞甲基結構或聚環氧丁烷結構之聚合物。

界面活性劑例如包括非離子性界面活性劑、陰離子性界面活性劑、陽離子性界面活性劑及親兩性界面活性劑。其額外範例包括以氟碳化合物為主之界面活性劑、以聚矽氧為主之界面活性劑、以環氧烷為主之界面活性劑以及以聚



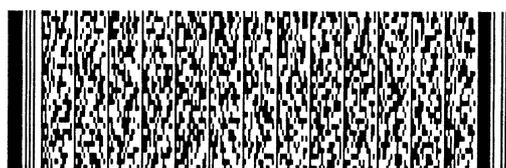
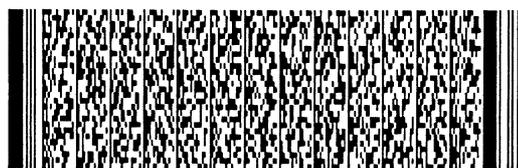
五、發明說明 (35)

(甲基)丙烯酸酯為主之界面活性劑。其中以氟碳化合物為主之界面活性劑以及以聚矽氧為主之界面活性劑為佳。

矽烷偶合劑例如包括3-縮水甘油氧丙基三甲氧矽烷，3-胺基縮水甘油氧丙基三乙氧矽烷，3-甲基丙烯醯氧丙基三甲氧矽烷，3-縮水甘油氧丙基甲基二甲氧矽烷，1-甲基丙烯醯氧-丙基甲基二甲氧矽烷，3-胺基丙基三甲氧矽烷，3-胺基丙基三乙氧矽烷，2-胺基丙基三甲氧矽烷，2-胺基丙基三乙氧矽烷，N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧矽烷，N-(2-胺基-乙基)-3-胺基丙基甲基二甲氧矽烷，3-脲基丙基三甲氧矽烷，3-脲基丙基三乙氧矽烷，N-乙氧碳基-3-胺基丙基三甲氧矽烷，N-乙氧碳基-3-胺基丙基三乙氧矽烷，N-三乙氧矽烷基丙基三伸乙基三胺，N-三乙氧矽烷基丙基三伸乙基三胺，10-三甲氧矽烷基-1,4,7-三氮雜癸烷，10-三乙氧矽烷基-1,4,7-三氮雜癸烷，乙酸9-三甲氧矽烷基-3,6-二氮雜壬酯，乙酸9-三乙氧矽烷基-3,6-二氮雜壬酯，N-苄基-3-胺基丙基三甲氧矽烷，N-苄基-3-胺基丙基三乙氧矽烷，N-苄基-3-胺基丙基三甲氧矽烷，N-苄基-3-胺基丙基三乙氧矽烷，N-貳(氧伸乙基)-3-胺基丙基三甲氧矽烷，N-貳(氧伸乙基)-3-胺基丙基三乙氧矽烷，聚(乙烷基甲氧矽氧烷)以及聚(乙烷基乙氧矽氧烷)。

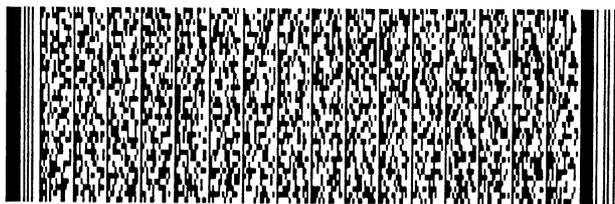
該等矽烷偶合劑可單獨使用或呈兩種或兩種以上之混合物使用。

基團引發劑例如包括有機過氧化物例如異丁醯基過氧化物， α, α' -貳(新癸醯基過氧)二異丙基苯，過氧新癸酸



五、發明說明 (36)

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，過氧二碳酸貳(4-第三丁基環己)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，二(2-乙基己基過氧)二碳酸酯，過氧新二碳酸第三己酯，過氧二碳酸二甲氧丁酯，二(3-甲基-3-甲氧丁基過氧)二碳酸酯，過氧新癸酸第三丁酯，2,4-二氯苯甲醯基過氧化物，過氧異戊酸第三己酯，過氧異戊酸第三丁酯，3,5,5-三甲基己醯基過氧化物，辛醯基過氧化物，月桂醯基過氧化物，硬脂醯基過氧化物，過氧-2-乙基己酸1,1,3,3-四甲基丁酯，丁二醯基過氧化物，2,5-二甲基-2,5-二(2-乙基己醯基過氧)己烷，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，間甲苯甲醯基及苯甲醯基過氧化物，苯甲醯基過氧化物，過氧異丁酸第三丁酯，二第三丁基過氧-2-甲基環己烷，1,1-貳(第三己基過氧)-3,3,5-三甲基環己烷，1,1-貳(第三己基過氧)環己烷，1,1-貳(第三丁基過氧)-3,3,5-三甲基環己烷，1,1-貳(第三丁基過氧)環己烷，2,2-貳(4,4-二-第三丁基過氧環己基)丙烷，1,1-貳(第三丁基過氧)環癸烷，過氧異丙基一碳酸第三己酯，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，過氧異丙基一碳酸第三丁酯，過氧-2-乙基己基一碳酸第三丁酯，過氧苯甲酸第三己酯，2,5-二甲基-2,5-二(苯甲醯基過

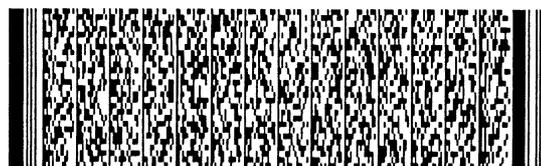


五、發明說明 (37)

氧)己烷，過氧乙酸第三丁酯，2,2-貳(第三丁基過氧)丁烷，過氧苯甲酸第三丁酯，正-丁基-4,4-貳(第三丁基過氧)戊酸酯，過氧間苯二甲酸二-第三丁酯， α, α' -貳(第三丁基過氧)二異丙基苯，二異丙基苯基過氧化物，2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧)己烷，第三丁基異丙基過氧化物，二第三丁基過氧化物，對薄荷烷氫過氧化物，2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧)己炔-3，二異丙基氫過氧化物，第三丁基三甲基矽烷基過氧化物，1,1,3,3-四甲基丁基氫過氧化物，異丙基氫過氧化物，第三己基氫過氧化物，以及第三丁基氫過氧化物；以及聯苯化合物例如二苯基，2,3-二甲基-2,3-二苯基丁烷， α, α' -二甲氧- α, α' -二苯基聯苯， α, α' -二苯基- α -甲氧聯苯， α, α' -二苯基- α, α' -二甲氧聯苯， α, α' -二甲氧- α, α' -二甲基聯苯， α, α' -二甲氧聯苯，3,4-二甲基-3,4-二苯基-正己烷以及2,2,3,3-四丁二酸腈。

基團引發劑可單獨使用或呈兩種或兩種以上之混合物使用。

含有一個可聚合雙鍵之化合物例如包括烯丙系化合物例如烯丙基苯，二烯丙基苯，三烯丙基苯，烯丙基氧苯，二烯丙基氧苯，三烯丙基氧苯， α, ω -二烯丙基氧烷類， α, ω -二烯丙基氧烯類， α, ω -二烯丙基氧炔類，烯丙基胺，二烯丙基胺，三烯丙基胺，N-烯丙基鄰苯胺甲醯亞胺，N-烯丙基均苯四甲醯亞胺，N,N'-二烯丙基脲，異氰尿酸三烯丙酯，以及2,2'-二烯丙基雙酚A；乙烯系化合物



五、發明說明 (39)

式(23)及(24)中， R^{24} 表示有價數v之芳香族基； R^{25} 表示有價數w之芳香族基； R^{23} 表示含1至3個碳原子之烷基；u表示0至5之整數；以及v及w各自分別表示2至6之整數。

通式(23)中， R^{23} 表示含1至3個碳原子之烷基，烷基例如包括甲基、乙基、正丙基、及異丙基。通式(23)之 R^{24} 及通式(24)之 R^{25} 分別表示具有價數v之芳香族基以及具有價數w之芳香族基。

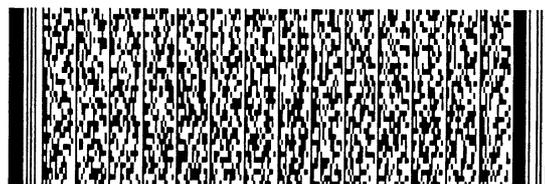
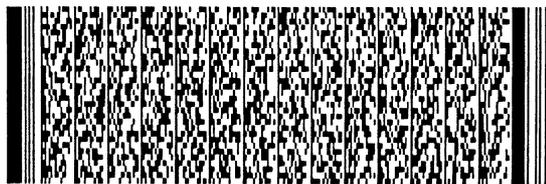
其它含有一個可聚合參鍵之化合物例如包括乙炔基苯，貳(三甲基矽烷基乙炔基)苯，參(三甲基矽烷基乙炔基)苯，貳(三甲基矽烷基乙炔基苯基)醚，以及三甲基矽烷基乙炔基苯。

含有一個可聚合參鍵之化合物可單獨使用或呈兩種或兩種以上之混合物使用。

薄膜形成塗覆溶液(A)之總固體濃度較佳為1至30%重量比，且可依據使用目的適當調整。當組成物之總固體濃度係於1至30%重量比之範圍時，塗覆膜之膜厚度係落入適當範圍，且儲存穩定性較為優異。

本發明中，用於形成薄膜(B)之水解縮合產物為至少一種選自化合物(51)至(54)組成的組群之化合物之特定水解產物及其縮合物。

本發明所述水解產物中，並非必要化合物(51)至(54)所含全部 $R^{51}O-$ 基、 $R^{52}O-$ 基、 $R^{53}O-$ 基、 $R^{55}O-$ 基、及 $R^{56}O-$ 基皆經水解。例如水解產物可為前述基團中只有一者經水解，



五、發明說明 (40)

或前述基團中二者或二者以上經水解之水解產物或其混合物。

此外，本發明所述水解縮合產物中，化合物(51)至(54)之水解產物之矽烷醇基經縮合而形成Si-O-Si鍵。本發明中，並非必要全部矽烷醇基皆經縮合。縮合產物包括其中只有部分矽烷醇基經縮合之縮合產物以及具有不同縮合程度之縮合產物之混合物。

化合物(51)：

如上通式(51)中， R^{51} 一價有機基例如包括烷基、芳基、丙烯基、及縮水甘油基。

烷基例如包括甲基、乙基、丙基及丁基。烷基較佳含1至5個碳原子，可為直鏈或分支。此外，氫原子可以氟原子取代。

通式(51)中，芳基例如包括苯基、萘基、甲苯基、乙苯基、氯苯基、溴苯基以及氟苯基。

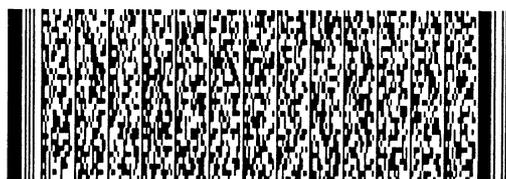
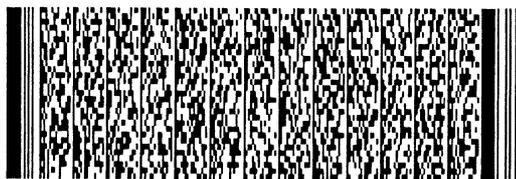
通式(51)表示之化合物之特例包括三甲氧矽烷，三乙氧矽烷，三正丙氧矽烷，三異丙氧矽烷，三正丁氧矽烷，三第二丁氧矽烷，三第三丁氧矽烷，以及三苯氧矽烷。

化合物(51)較佳為三甲氧矽烷、三乙氧矽烷、三正丙氧矽烷及三異丙氧矽烷。

該等化合物可單獨或呈二者或二者以上之混合物使用。

化合物(52)：

前述通式(52)中， R 及 R^{52} 之一價有機基例如包括烷基、芳基、烯丙基及縮水甘油基。通式(52)中， R 較佳為一價



五、發明說明 (41)

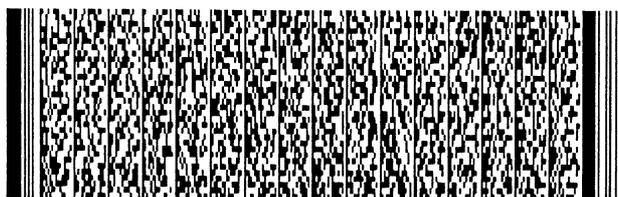
有機基，特別為烷基或苯基。

烷基例如包括甲基、乙基、丙基及丁基。烷基較佳含1至5個碳原子且可為直鏈或分支。此外氫原子可經以氟原子取代。

通式(52)中，芳基包括苯基、萘基、甲苯基、乙苯基、氯苯基、溴苯基及氟苯基。

通式(52)表示之化合物特例包括氟三甲氧矽烷，氟三乙氧矽烷，氟三正丙氧矽烷，氟三異丙氧矽烷，氟三正丁氧矽烷，氟三第二丁氧矽烷，氟三第三丁氧矽烷，氟三苯氧矽烷；

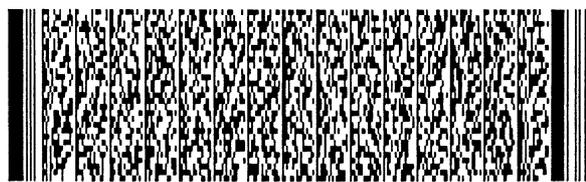
甲基三甲氧矽烷，甲基三乙氧矽烷，甲基三正丙氧矽烷，甲基三異丙氧矽烷，甲基三正丁氧矽烷，甲基三第二丁氧矽烷，甲基三第三丁氧矽烷，甲基三苯氧矽烷；乙基三甲氧矽烷，乙基三乙氧矽烷，乙基三正丙氧矽烷，乙基三異丙氧矽烷，乙基三正丁氧矽烷，乙基三第二丁氧矽烷，乙基三第三丁氧矽烷，乙基三苯氧矽烷；乙烯基三甲氧矽烷，乙烯基三乙氧矽烷，乙烯基三正丙氧矽烷，乙烯基三異丙氧矽烷，乙烯基三正丁氧矽烷，乙烯基三第二丁氧矽烷，乙烯基三第三丁氧矽烷，乙烯基三苯氧矽烷；正丙基三甲氧矽烷，正丙基三乙氧矽烷，正丙基三正丙氧矽烷，正丙基三異丙氧矽烷，正丙基三正丁氧矽烷，正丙基三第二丁氧矽烷，正丙基三第三丁氧矽烷，正丙基三苯氧矽烷；異丙基三甲氧矽烷，異丙基三乙氧矽烷，異丙基三正丙氧矽烷，異丙基三異丙氧矽烷，異丙基三正丁氧矽烷，



五、發明說明 (42)

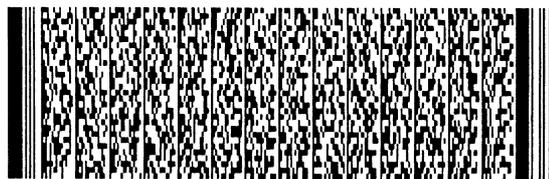
異丙基三第二丁氧矽烷，異丙基三第三丁氧矽烷，異丙基三苯氧矽烷；正丁基三甲氧矽烷，正丁基三乙氧矽烷，正丁基三正丙氧矽烷，正丁基三異丙氧矽烷，正丁基三正丁氧矽烷，正丁基三第二丁氧矽烷，正丁基三第三丁氧矽烷，正丁基三苯氧矽烷；第二丁基三甲氧矽烷，第二丁基三乙氧矽烷，第二丁基三正丙氧矽烷，第二丁基三異丙氧矽烷，第二丁基三正丁氧矽烷，第二丁基三第二丁氧矽烷，第二丁基三第三丁氧矽烷，第二丁基三苯氧矽烷；第三丁基三甲氧矽烷，第三丁基三乙氧矽烷，第三丁基三正丙氧矽烷，第三丁基三異丙氧矽烷，第三丁基三正丁氧矽烷，第三丁基三第二丁氧矽烷，第三丁基三第三丁氧矽烷，第三丁基三苯氧矽烷；苯基三甲氧矽烷，苯基三乙氧矽烷，苯基三正丙氧矽烷，苯基三異丙氧矽烷，苯基三正丁氧矽烷，苯基三第二丁氧矽烷，苯基三第三丁氧矽烷，苯基三苯氧矽烷；乙烯基三甲氧矽烷，乙烯基三乙氧矽烷， γ -胺基丙基三甲氧矽烷， γ -胺基丙基三乙氧矽烷， γ -縮水甘油氧丙基三甲氧矽烷， γ -縮水甘油氧丙基三乙氧矽烷， γ -三氟丙基三甲氧矽烷， γ -三氟丙基三乙氧矽烷；

二甲基二甲氧矽烷，二甲基二乙氧矽烷，二甲基二正丙氧矽烷，二甲基二異丙氧矽烷，二甲基二正丁氧矽烷，二甲基二第二丁氧矽烷，二甲基二第三丁氧矽烷，二甲基二苯氧矽烷；二乙基二甲氧矽烷，二乙基二乙氧矽烷，二乙基二正丙氧矽烷，二乙基二異丙氧矽烷，二乙基二正丁氧矽



五、發明說明 (43)

烷，二乙基二第二丁氧矽烷，二乙基二第三丁氧矽烷，二乙基二苯氧矽烷；二正丙基二甲氧矽烷，二正丙基二乙氧矽烷，二正丙基二正丙氧矽烷，二正丙基二異丙氧矽烷，二正丙基二正丁氧矽烷，二正丙基二第二丁氧矽烷，二正丙基二第三丁氧矽烷，二正丙基二苯氧矽烷；二異丙基二甲氧矽烷，二異丙基二乙氧矽烷，二異丙基二正丙氧矽烷，二異丙基二異丙氧矽烷，二異丙基二正丁氧矽烷，二異丙基二第二丁氧矽烷，二異丙基二第三丁氧矽烷，二異丙基二苯氧矽烷；二正丁基二甲氧矽烷，二正丁基二乙氧矽烷，二正丁基二正丙氧矽烷，二正丁基二異丙氧矽烷，二正丁基二正丁氧矽烷，二正丁基二第二丁氧矽烷，二正丁基二第三丁氧矽烷，二正丁基二苯氧矽烷；二第二丁基二甲氧矽烷，二第二丁基二乙氧矽烷，二第二丁基二正丙氧矽烷，二第二丁基二異丙氧矽烷，二第二丁基二正丁氧矽烷，二第二丁基二第二丁氧矽烷，二第二丁基二第三丁氧矽烷，二第二丁基二苯氧矽烷；二第三丁基二甲氧矽烷，二第三丁基二乙氧矽烷，二第三丁基二正丙氧矽烷，二第三丁基二異丙氧矽烷，二第三丁基二正丁氧矽烷，二第三丁基二第二丁氧矽烷，二第三丁基二第三丁氧矽烷，二第三丁基二苯氧矽烷；二苯基二甲氧矽烷，二苯基二乙氧矽烷，二苯基二正丙氧矽烷，二苯基二異丙氧矽烷，二苯基二正丁氧矽烷，二苯基二第二丁氧矽烷，二苯基二第三丁氧矽烷，二苯基二苯氧矽烷，以及二乙烯基三甲氧矽烷。



五、發明說明 (44)

化合物(52)較佳為甲基三甲氧矽烷，甲基三乙氧矽烷，甲基三正丙氧矽烷，甲基三異丙氧矽烷，乙基三甲氧矽烷，乙基三乙氧矽烷，乙烯基三甲氧矽烷，乙烯基三乙氧矽烷，苯基三甲氧矽烷，苯基三乙氧矽烷，二甲基二甲氧矽烷，二甲基二乙氧矽烷，二乙基二甲氧矽烷，二乙基二乙氧矽烷，二苯基二甲氧矽烷，以及二苯基二乙氧矽烷。

該等化合物可單獨或呈二者或二者以上之混合物使用。
化合物(53)：

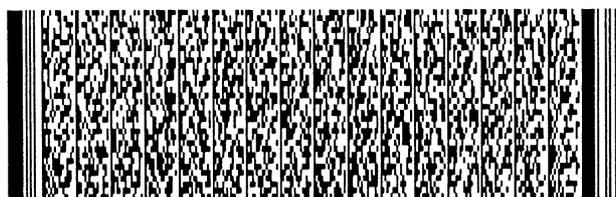
如上通式(53)中， R^{53} 表示之一價有機基為通式(52)之相同有機基。

通式(53)表示之化合物之特例包括四甲氧矽烷，四乙氧矽烷，四正丙氧矽烷，四異丙氧矽烷，四正丁氧矽烷，四第二丁氧矽烷，四第三丁氧矽烷，以及四苯氧矽烷。

化合物(54)：

如上通式(54)中， R^{54} 至 R^{57} 表示之一價有機基為通式(52)之相同有機基。

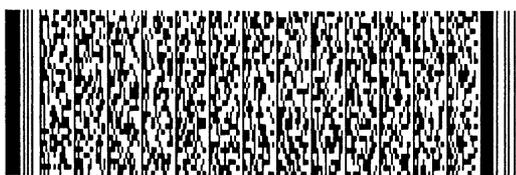
通式(54)表示之化合物其中 R^{58} 表示氧原子例如包括六甲氧二矽氧烷，六乙氧二矽氧烷，六苯氧二矽氧烷，1,1,1,3,3-五甲氧-3-甲基二矽氧烷，1,1,1,3,3-五乙氧-3-甲基二矽氧烷，1,1,1,3,3-五苯氧-3-甲基二矽氧烷，1,1,1,3,3-五甲氧-3-乙基二矽氧烷，1,1,1,3,3-五乙氧-3-乙基二矽氧烷，1,1,1,3,3-五苯氧-3-乙基二矽氧烷，1,1,1,3,3-五甲氧-3-苯基二矽氧烷，1,1,1,3,3-五乙氧-3-苯基二矽氧烷，1,1,1,3,3-五苯氧-3-苯基二矽氧烷，



五、發明說明 (45)

1, 1, 3, 3-四甲氧-1, 3-二甲基二矽氧烷, 1, 1, 3, 3-四乙氧-1, 3-二甲基二矽氧烷, 1, 1, 3, 3-四苯氧-1, 3-二甲基二矽氧烷, 1, 1, 3, 3-四甲氧-1, 3-二乙基二矽氧烷, 1, 1, 3, 3-四乙氧-1, 3-二乙基二矽氧烷, 1, 1, 3, 3-四苯氧-1, 3-二乙基二矽氧烷, 1, 1, 3, 3-四甲氧-1, 3-二苯基二矽氧烷, 1, 1, 3, 3-四乙氧-1, 3-二苯基二矽氧烷, 1, 1, 3, 3-四苯氧-1, 3-二苯基二矽氧烷, 1, 1, 3-三甲氧-1, 3, 3-三甲基二矽氧烷, 1, 1, 3-三乙氧-1, 3, 3-三甲基二矽氧烷, 1, 1, 3-三苯氧-1, 3, 3-三甲基二矽氧烷, 1, 1, 3-三甲氧-1, 3, 3-三乙基二矽氧烷, 1, 1, 3-三乙氧-1, 3, 3-三乙基二矽氧烷, 1, 1, 3-三苯氧-1, 3, 3-三乙基二矽氧烷, 1, 1, 3-三甲氧-1, 3, 3-三苯基二矽氧烷, 1, 1, 3-三乙氧-1, 3, 3-三苯基二矽氧烷, 1, 1, 3-三苯氧-1, 3, 3-三苯基二矽氧烷, 1, 3-二甲氧-1, 1, 3, 3-四甲基二矽氧烷, 1, 3-二乙氧-1, 1, 3, 3-四甲基二矽氧烷, 1, 3-二苯氧-1, 1, 3, 3-四甲基二矽氧烷, 1, 3-二甲氧-1, 1, 3, 3-四乙基二矽氧烷, 1, 3-二乙氧-1, 1, 3, 3-四乙基二矽氧烷, 1, 3-二苯氧-1, 1, 3, 3-四乙基二矽氧烷, 1, 3-二甲氧-1, 1, 3, 3-四苯基二矽氧烷, 1, 3-二乙氧-1, 1, 3, 3-四苯基二矽氧烷, 以及1, 3-二苯氧-1, 1, 3, 3-四苯基二矽氧烷。

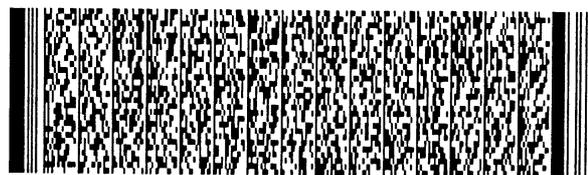
其中較佳範例為六甲氧二矽氧烷, 六乙氧二矽氧烷, 1, 1, 3, 3-四甲氧-1, 3-二甲基二矽氧烷, 1, 1, 3, 3-四乙氧-1, 3-二甲基二矽氧烷, 1, 1, 3, 3-四甲氧-1, 3-二苯基二矽氧烷, 1, 3-二甲氧-1, 1, 3, 3-四甲基二矽氧烷, 1, 3-二乙



五、發明說明 (46)

氧-1, 1, 3, 3-四甲基二矽氧烷, 1, 3-二甲氧-1, 1, 3, 3-四苯基二矽氧烷, 以及1, 3-二乙氧-1, 1, 3, 3-四苯基二矽氧烷。

通式(54)表示之化合物其中d'表示0例如包括六甲氧二矽烷, 六乙氧二矽烷, 六苯氧二矽烷, 1, 1, 1, 2, 2-五甲氧-2-甲基二矽烷, 1, 1, 1, 2, 2-五乙氧-2-甲基二矽烷, 1, 1, 1, 2, 2-五苯氧-2-甲基二矽烷, 1, 1, 1, 2, 2-五甲氧-2-乙基二矽烷, 1, 1, 1, 2, 2-五乙氧-2-乙基二矽烷, 1, 1, 1, 2, 2-五苯氧-2-乙基二矽烷, 1, 1, 1, 2, 2-五甲氧-2-苯基二矽烷, 1, 1, 1, 2, 2-五乙氧-2-苯基二矽烷, 1, 1, 1, 2, 2-五苯氧-2-苯基二矽烷, 1, 1, 2, 2-四甲氧-1, 2-二甲基二矽烷, 1, 1, 2, 2-四乙氧-1, 2-二甲基二矽烷, 1, 1, 2, 2-四苯氧-1, 2-二甲基二矽烷, 1, 1, 2, 2-四甲氧-1, 2-二乙基二矽烷, 1, 1, 2, 2-四乙氧-1, 2-二乙基二矽烷, 1, 1, 2, 2-四苯氧-1, 2-二乙基二矽烷, 1, 1, 2, 2-四甲氧-1, 2-二苯基二矽烷, 1, 1, 2, 2-四乙氧-1, 2-二苯基二矽烷, 1, 1, 2, 2-四苯氧-1, 2-二苯基二矽烷, 1, 1, 2-三甲氧-1, 2, 2-三甲基二矽烷, 1, 1, 2-三乙氧-1, 2, 2-三甲基二矽烷, 1, 1, 2-三苯氧-1, 2, 2-三甲基二矽烷, 1, 1, 2-三甲氧-1, 2, 2-三乙基二矽烷, 1, 1, 2-三乙氧-1, 2, 2-三乙基二矽烷, 1, 1, 2-三苯氧-1, 2, 2-三乙基二矽烷, 1, 1, 2-三甲氧-1, 2, 2-三苯基二矽烷, 1, 1, 2-三乙氧-1, 2, 2-三苯基二矽烷, 1, 1, 2-三苯氧-1, 2, 2-三苯基二矽烷, 1, 2-二甲氧-1, 1, 2, 2-四甲基二矽烷, 1, 2-二乙氧-1, 1, 2, 2-四甲基二矽烷, 1, 2-二苯氧-1, 1, 2,

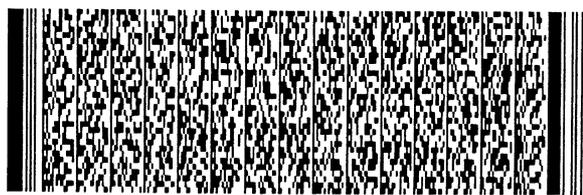


五、發明說明 (47)

2-四甲基二矽烷，1,2-二甲氧-1,1,2,2-四乙基二矽烷，1,2-二乙氧-1,1,2,2-四乙基二矽烷，1,2-二苯氧-1,1,2,2-四乙基二矽烷，1,2-二甲氧-1,1,2,2-四苯基二矽烷，1,2-二乙氧-1,1,2,2-四苯基二矽烷，以及1,2-二苯氧-1,1,2,2-四苯基二矽烷。

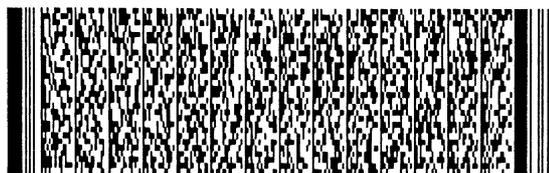
其中較佳範例為六甲氧二矽烷，六乙氧二矽烷，1,1,2,2-四甲氧-1,2-二甲基二矽烷，1,1,2,2-四乙氧-1,2-二甲基二矽烷，1,1,2,2-四甲氧-1,2-二苯基二矽烷，1,2-二甲氧-1,1,2,2-四甲基二矽烷，1,2-二乙氧-1,1,2,2-四甲基二矽烷，1,2-二甲氧-1,1,2,2-四苯基二矽烷，以及1,2-二乙氧-1,1,2,2-四苯基二矽烷。

通式(54)表示之化合物其中 R^{58} 表示 $-(CH_2)_n-$ ，例如包括貳(三甲氧矽烷基)甲烷，貳(三乙氧矽烷基)甲烷，貳(三正丙氧矽烷基)甲烷，貳(三異丙氧矽烷基)甲烷，貳(三正丁氧矽烷基)甲烷，貳(三第二丁氧矽烷基)甲烷，貳(三第三丁氧矽烷基)甲烷，1,2-貳(三甲氧矽烷基)乙烷，1,2-貳(三乙氧矽烷基)乙烷，1,2-貳(三正丙氧矽烷基)乙烷，1,2-貳(三異丙氧矽烷基)乙烷，1,2-貳(三正丁氧矽烷基)乙烷，1,2-貳(三第二丁氧矽烷基)乙烷，1,2-貳(三第三丁氧矽烷基)乙烷，1-(二甲氧甲基矽烷基)-1-(三甲氧矽烷基)甲烷，1-(二乙氧甲基矽烷基)-1-(三乙氧矽烷基)甲烷，1-(二正丙氧甲基矽烷基)-1-(三正丙氧矽烷基)甲烷，1-(二異丙氧甲基矽烷基)-1-(三異丙氧矽烷基)甲烷，1-(二正丁氧甲基矽烷基)-1-(三正丁氧矽烷基)甲



五、發明說明 (48)

烷，1-(二第二丁氧甲基矽烷基)-1-(三第二丁氧矽烷基)
 甲烷，1-(二第三丁氧甲基矽烷基)-1-(三第三丁氧矽烷
 基) 甲烷，1-(二甲氧甲基矽烷基)-2-(三甲氧矽烷基) 乙
 烷，1-(二乙氧甲基矽烷基)-2-(三乙氧矽烷基) 乙烷，
 1-(二正丙氧甲基矽烷基)-2-(三正丙氧矽烷基) 乙烷，
 1-(二異丙氧甲基矽烷基)-2-(三異丙氧矽烷基) 乙烷，
 1-(二正丁氧甲基矽烷基)-2-(三正丁氧矽烷基) 乙烷，
 1-(二第二丁氧甲基矽烷基)-2-(三第二丁氧矽烷基) 乙
 烷，1-(二第三丁氧甲基矽烷基)-2-(三第三丁氧矽烷基)
 乙烷，貳(二甲氧甲基矽烷基) 甲烷，貳(二乙氧甲基矽烷
 基) 甲烷，貳(二正丙氧甲基矽烷基) 甲烷，貳(二異丙氧甲
 基矽烷基) 甲烷，貳(二正丁氧甲基矽烷基) 甲烷，貳(二第
 二丁氧甲基矽烷基) 甲烷，貳(二第三丁氧甲基矽烷基) 甲
 烷，1,2-貳(二甲氧甲基矽烷基) 乙烷，1,2-貳(二乙氧甲
 基矽烷基) 乙烷，1,2-貳(二正丙氧甲基矽烷基) 乙烷，
 1,2-貳(二異丙氧甲基矽烷基) 乙烷，1,2-貳(二正丁氧甲
 基矽烷基) 乙烷，1,2-貳(二第二丁氧甲基矽烷基) 乙烷，
 1,2-貳(二第三丁氧甲基矽烷基) 乙烷，1,2-貳(三甲氧矽
 烷基) 苯，1,2-貳(三乙氧矽烷基) 苯，1,2-貳(三正丙氧矽
 烷基) 苯，1,2-貳(三異丙氧矽烷基) 苯，1,2-貳(三正丁氧
 矽烷基) 苯，1,2-貳(三第二丁氧矽烷基) 苯，1,2-貳(三第
 三丁氧矽烷基) 苯，1,3-貳(三甲氧矽烷基) 苯，1,3-貳(三
 乙氧矽烷基) 苯，1,3-貳(三正丙氧矽烷基) 苯，1,3-貳(三
 異丙氧矽烷基) 苯，1,3-貳(三正丁氧矽烷基) 苯，1,3-貳



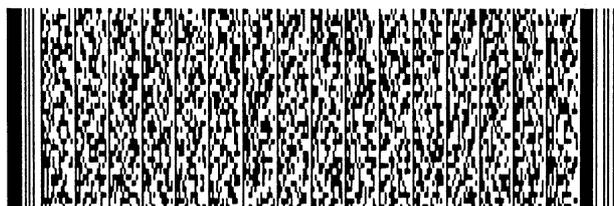
五、發明說明 (49)

(三第二丁氧矽烷基)苯，1,3-貳(三第三丁氧矽烷基)苯，1,4-貳(三甲氧矽烷基)苯，1,4-貳(三乙氧矽烷基)苯，1,4-貳(三正丙氧矽烷基)苯，1,4-貳(三異丙氧矽烷基)苯，1,4-貳(三正丁氧矽烷基)苯，1,4-貳(三第二丁氧矽烷基)苯，以及1,4-貳(三第三丁氧矽烷基)苯。

其中較佳範例為貳(三甲氧矽烷基)甲烷，貳(三乙氧矽烷基)甲烷，1,2-貳(三甲氧矽烷基)乙烷，1,2-貳(三乙氧矽烷基)乙烷，1-(二甲氧甲基矽烷基)-1-(三甲氧矽烷基)甲烷，1-(二乙氧甲基矽烷基)-1-(三乙氧矽烷基)甲烷，1-(二甲氧甲基矽烷基)-2-(三甲氧矽烷基)乙烷，1-(二乙氧甲基矽烷基)-2-(三乙氧矽烷基)乙烷，貳(二甲氧甲基矽烷基)甲烷，貳(二乙氧甲基矽烷基)甲烷，1,2-貳(二甲氧甲基矽烷基)乙烷，1,2-貳(二乙氧甲基矽烷基)乙烷，1,2-貳(三甲氧矽烷基)苯，1,2-貳(三乙氧矽烷基)苯，1,3-貳(三甲氧矽烷基)苯，1,3-貳(三乙氧矽烷基)苯，1,4-貳(三甲氧矽烷基)苯，以及1,4-貳(三乙氧矽烷基)苯。

至少一種選自化合物(51)至(54)組成的組群之矽烷化合物之水解與縮合中，相對於每莫耳至少一種選自化合物(51)至(54)組成的組群之矽烷化合物，較佳水用量大於0.5莫耳至150莫耳或以下，及特佳大於0.5莫耳至130莫耳或以下。當水添加量為0.5莫耳或以下時，塗覆膜之耐裂性低劣；而當超過150莫耳時，水解與縮合期間可能出現聚合物之沉積或膠凝。

至少一種選自化合物(51)至(54)組成的組群之矽烷化合



五、發明說明 (50)

物之水解與縮合時使用催化劑。

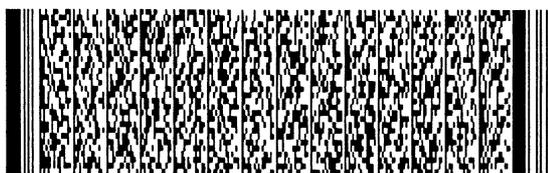
有用之催化劑包括金屬螯合化合物、酸催化劑及鹼催化劑。

金屬螯合化合物例如包括鈦螯合化合物例如三乙氧·一(乙醯基丙酮酸根)鈦，三正丙氧·一(乙醯基丙酮酸根)鈦，三異丙氧·一(乙醯基丙酮酸根)鈦，三正丁氧·一(乙醯基丙酮酸根)鈦，三第二丁氧·一(乙醯基丙酮酸根)鈦，三第三丁氧·一(乙醯基丙酮酸根)鈦，二乙氧·貳(乙醯基丙酮酸根)鈦，二正丙氧·貳(乙醯基丙酮酸根)鈦，二異丙氧·貳(乙醯基丙酮酸根)鈦，二正丁氧·貳(乙醯基丙酮酸根)鈦，二第二丁氧·貳(乙醯基丙酮酸根)鈦，二第三丁氧·貳(乙醯基丙酮酸根)鈦，一乙氧·參(乙醯基丙酮酸根)鈦，一正丙氧·參(乙醯基丙酮酸根)鈦，一異丙氧·參(乙醯基丙酮酸根)鈦，一正丁氧·參(乙醯基丙酮酸根)鈦，一第二丁氧·參(乙醯基丙酮酸根)鈦，一第三丁氧·參(乙醯基丙酮酸根)鈦，肆(乙醯基丙酮酸根)鈦，三乙氧·一(乙基乙醯乙酸根)鈦，三正丙氧·一(乙基乙醯乙酸根)鈦，三異丙氧·一(乙基乙醯乙酸根)鈦，三正丁氧·一(乙基乙醯乙酸根)鈦，三第二丁氧·一(乙基乙醯乙酸根)鈦，三第三丁氧·一(乙基乙醯乙酸根)鈦，二乙氧·貳(乙基乙醯乙酸根)鈦，二正丙氧·貳(乙基乙醯乙酸根)鈦，二異丙氧·貳(乙基乙醯乙酸根)鈦，二正丁氧·貳(乙基乙醯乙酸根)鈦，二第二丁氧·貳(乙基乙醯乙酸根)鈦，二第三丁氧·貳(乙基乙醯



五、發明說明 (51)

乙酸根)鈦，一乙氧·參(乙基乙醯乙酸根)鈦，一正丙
 氧·參(乙基乙醯乙酸根)鈦，一異丙氧·參(乙基乙醯乙
 酸根)鈦，一正丁氧·參(乙基乙醯乙酸根)鈦，一第二丁
 氧·參(乙基乙醯乙酸根)鈦，一第三丁氧·參(乙基乙醯
 乙酸根)鈦，肆(乙基乙醯乙酸根)鈦，一(乙醯基丙酮酸
 根)參(乙基乙醯乙酸根)鈦，貳(乙醯基丙酮酸根)貳(乙基
 乙醯乙酸根)鈦，以及參(乙醯基丙酮酸根)一(乙基乙醯乙
 酸根)鈦；鋇螯合化合物例如三乙氧·一(乙醯基丙酮酸
 根)鋇，三正丙氧·一(乙醯基丙酮酸根)鋇，三異丙氧·
 一(乙醯基丙酮酸根)鋇，三正丁氧·一(乙醯基丙酮酸根)
 鋇，三第二丁氧·一(乙醯基丙酮酸根)鋇，三第三丁氧·
 一(乙醯基丙酮酸根)鋇，二乙氧·貳(乙醯基丙酮酸根)
 鋇，二正丙氧·貳(乙醯基丙酮酸根)鋇，二異丙氧·貳
 (乙醯基丙酮酸根)鋇，二正丁氧·貳(乙醯基丙酮酸根)
 鋇，二第二丁氧·貳(乙醯基丙酮酸根)鋇，二第三丁氧·
 貳(乙醯基丙酮酸根)鋇，一乙氧·參(乙醯基丙酮酸根)
 鋇，一正丙氧·參(乙醯基丙酮酸根)鋇，一異丙氧·參
 (乙醯基丙酮酸根)鋇，一正丁氧·參(乙醯基丙酮酸根)
 鋇，一第二丁氧·參(乙醯基丙酮酸根)鋇，一第三丁氧·
 參(乙醯基丙酮酸根)鋇，肆(乙醯基丙酮酸根)鋇，三乙
 氧·一(乙基乙醯乙酸根)鋇，三正丙氧·一(乙基乙醯乙
 酸根)鋇，三異丙氧·一(乙基乙醯乙酸根)鋇，三正丁
 氧·一(乙基乙醯乙酸根)鋇，三第二丁氧·一(乙基乙醯
 乙酸根)鋇，三第三丁氧·一(乙基乙醯乙酸根)鋇，二乙

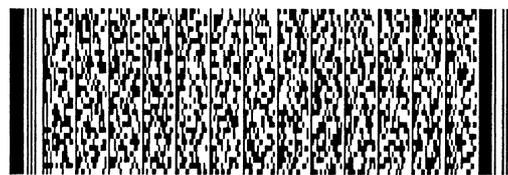
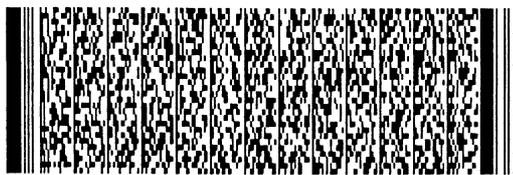


五、發明說明 (52)

氧·貳(乙基乙醯乙酸根)鋳，二正丙氧·貳(乙基乙醯乙酸根)鋳，二異丙氧·貳(乙基乙醯乙酸根)鋳，二正丁氧·貳(乙基乙醯乙酸根)鋳，二第二丁氧·貳(乙基乙醯乙酸根)鋳，二第三丁氧·貳(乙基乙醯乙酸根)鋳，一乙氧·參(乙基乙醯乙酸根)鋳，一正丙氧·參(乙基乙醯乙酸根)鋳，一異丙氧·參(乙基乙醯乙酸根)鋳，一正丁氧·參(乙基乙醯乙酸根)鋳，一第二丁氧·參(乙基乙醯乙酸根)鋳，一第三丁氧·參(乙基乙醯乙酸根)鋳，肆(乙基乙醯乙酸根)鋳，一(乙醯基丙酮酸根)參(乙基乙醯乙酸根)鋳，貳(乙醯基丙酮酸根)貳(乙基乙醯乙酸根)鋳，以及參(乙醯基丙酮酸根)一(乙基乙醯乙酸根)鋳；以及鋁螯合化合物例如參(乙醯基丙酮酸根)鋁以及參(乙基乙醯乙酸根)鋁。其中以鈦及/或鋁螯合化合物為較佳，以及以鈦螯合化合物為特佳。

該等金屬螯合化合物可單獨或呈二者或二者以上之混合物使用。

酸催化劑例如包括無機酸例如氫氯酸、硝酸、硫酸、氫氟酸、磷酸及硼酸；以及有機酸例如乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸、癸酸、草酸、順丁烯二酸、甲基丙二酸、己二酸、癸二酸、沒食子酸、丁酸、苯三酸、花生酸、史克米酸(shikimic acid)、2-乙基己酸、油酸、硬脂酸、亞麻酸、亞油酸、水楊酸、苯甲酸、對胺基苯甲酸、對甲苯磺酸、苯磺酸、一氯乙酸、二氯乙酸、三氯乙酸、三氟乙酸、甲酸、丙二酸、磺酸、鄰苯二



五、發明說明 (53)

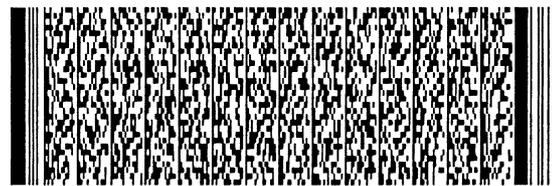
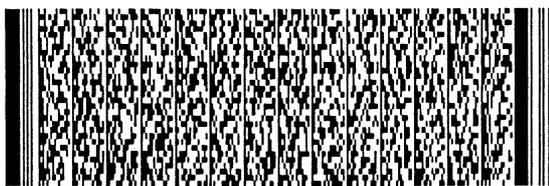
甲酸、反丁烯二酸、檸檬酸、酒石酸、丁二酸、衣康酸、中康酸、檸檬酸、蘋果酸、戊二酸水解產物、順丁烯二酐水解產物、以及鄰苯二甲酐水解產物。其中以有機羧酸為較佳。

該等酸催化劑可單獨或呈二者或二者以上之混合物使用。

鹼催化劑例如包括氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鋰、吡啶、吡咯、哌啶、吡咯啉、哌啶、甲基吡啶、一乙醇胺、二乙醇胺、二甲基一乙醇胺、一甲基二乙醇胺、三乙醇胺、二氮雜雙環辛烷、二氮雜雙環壬烷、二氮雜雙環十一碳烯、四甲基氫氧化銨、四乙基氫氧化銨、四丙基氫氧化銨、四丁基氫氧化銨、氨、甲基胺、乙基胺、丙基胺、丁基胺、戊基胺、己基胺、庚基胺、辛基胺、壬基胺、癸基胺、N,N-二甲基胺、N,N-二乙基胺、N,N-二丙基胺、N,N-二丁基胺、三甲基胺、三乙基胺、三丙基胺、三丁基胺、環己基胺、三甲基亞胺、以及1-胺基-3-甲基丁烷、二甲基甘胺酸。其中為了獲得對基板之黏著性，以有機胺類為佳，而以氨、烷基胺類及四烷基氫氧化銨類為特佳。

鹼性催化劑可單獨或呈二者或二者以上之混合物形式使用。

相對於每莫耳化合物(51)至(54)所含 $R^{51}O$ -基、 $R^{52}O$ -基、 $R^{53}O$ -基、 $R^{55}O$ -基、及 $R^{56}O$ -基表示之基團之和，催化劑用量通常為0.00001至10莫耳且較佳為0.00005至5莫耳。當催化劑用量係落入前述範圍時，反應期間聚合物極少發生



五、發明說明 (54)

沉積或膠凝。

此種情況下，為了形成薄膜(B)，用於選自化合物(52)至(54)之化合物水解之催化劑較佳為鹼性催化劑。

本發明中，薄膜(B)之製法係施用薄膜形成組成物(B)，其包含環氧矽烷水解縮合產物通常係溶解或分散於有機溶劑以及視需要使用之添加劑，接著經加熱。

有機溶劑可選自醇系溶劑、以酮為主之溶劑、以醯胺為主之溶劑、以酯為主之溶劑及質子惰性溶劑組成的組群。

該等有機溶劑中，以如下通式(100)表示之有機溶劑為特佳：



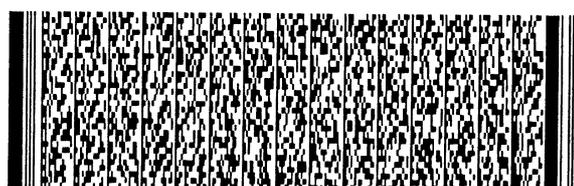
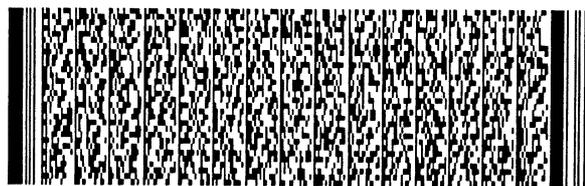
其中 R^{115} 及 R^{116} 分別為氫原子或選自含1至4個碳原子之烷基及 CH_3CO- 之一價有機基；以及 gg 表示1至2之整數。

有機溶劑可單獨或呈二者或二者以上之混合物使用。

本發明使用之薄膜形成組成物中，於化合物(51)至(54)水解及/或縮合組成烷氧矽烷水解縮合產物期間，可使用相同溶劑。

特別水或溶劑稀釋水間歇或連續添加至化合物(51)至(54)溶解於其中之溶劑。此時特定鹼性化合物可事先添加於溶劑，或可於水解期間溶解或分散於水。反應溫度通常為0至100℃，且較佳15至90℃。

薄膜形成塗覆溶液(B)之總固體濃度較佳為1至30%重量比，且係根據使用目的適當調整。當組成物之總固體濃度係於1至30%重量比範圍時，塗覆膜之膜厚度係落入適當範



五、發明說明 (55)

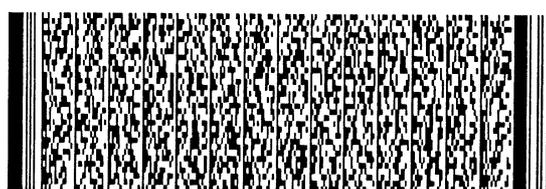
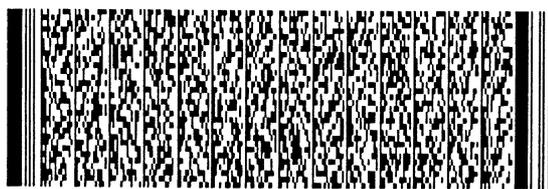
圍，且儲存安定性較為優異。

若有所需，總固體濃度之調整係使用前述有機溶劑透過濃縮或稀釋進行。

於疊層薄膜(A)與薄膜(B)時，為了達成CVD薄膜與塗覆膜間之黏著，較佳欲與CVD薄膜接觸之塗覆膜為塗覆膜(A)。

此外，較佳薄膜(A)之膜厚度係占薄膜(B)之1/10至1/1,000。當薄膜(A)之膜厚度超過薄膜(B)膜厚度之1/10時，絕緣膜之有效介電常數變大；而當其小於1/1,000時，對CVD薄膜之黏著性之改良效果變低。

CVD薄膜為含矽薄膜，且額外含有至少一種選自氧、碳、氮、及氫組成的組群之元素。此種薄膜為沉積薄膜，其製法係經由使用一種選自下列之化合物例如：四甲氧矽烷，四乙氧矽烷，甲基三甲氧矽烷，甲基三乙氧矽烷，二甲基二甲氧矽烷，二甲基二乙氧矽烷，矽烷，四甲基矽烷，三甲基矽烷，二甲基矽烷，甲基矽烷，乙基矽烷，苯基矽烷，二苯基矽烷，二矽烷基甲烷，貳(甲基矽烷基)甲烷，1,2-二矽烷基乙烷，1,2-貳(甲基矽烷基)乙烷，2,2-二矽烷基丙烷，1,3,5-三矽烷基-2,4,6-三亞甲基，1,3-二甲基二矽氧烷，1,1,3,3-四甲基二矽氧烷，三甲基矽氧烷，1,3-貳(矽烷基甲基)二矽氧烷，貳(1-甲基二矽氧烷基)甲烷，2,2-貳(1-甲基二矽氧烷基)丙烷，2,4,6,8-四甲基環肆矽氧烷，八甲基環肆矽氧烷，2,4,6-三矽烷四氫吡喃，2,5-二矽烷四氫呋喃，及其衍生物；該化合物於例



五、發明說明 (56)

如氧、一氧化碳、二氧化碳、氮、氫、水、臭氧、氦或氧化亞氮存在下接受電漿聚合反應。

施用薄膜形成組成物至基板時，可使用例如旋塗法、浸塗法、輥塗法、及噴塗法等塗覆手段。

薄膜可成形為薄膜厚度(以乾燥為基準)，單次塗覆時為約0.02至2.5微米，雙重塗覆時為約0.04至5.0微米。隨後薄膜於周圍溫度乾燥，或通常於約80至600°C溫度下加熱約5至240分鐘乾燥。如此形成玻璃狀或巨分子絕緣膜。

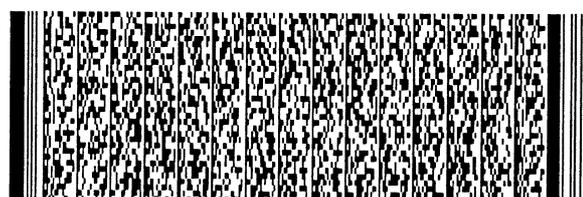
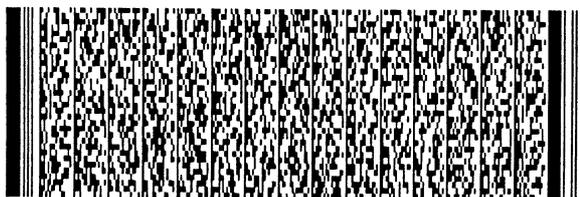
有用之加熱手段例如包括熱板、烘箱及烤爐。加熱可於大氣環境下、氮氣氣氛下或氫氣氣氛下、真空或氧氣經過控制之減壓下進行。

此外，薄膜可於使用電子束或紫外光照射時形成。

若有所需，為了調節薄膜之硬化速率，薄膜可逐步加熱，或可使用氮氣、空氣或氧氣氣氛或減壓氣氛進行。

如此所得介電膜對CVD薄膜之黏著性優異。如此可用於例如半導體裝置(包括LSI、系統LSI、DRAM、SDRAM、RDRAM及D-RDRAM)之介電薄膜、蝕刻擋止膜、保護膜例如半導體裝置之表面塗膜，使用多層光阻之半導體製備步驟之介電層、多層佈線板之介電膜、液晶顯示裝置之保護膜或絕緣膜、以及電致發光顯示裝置之保護膜或絕緣膜等用途。

本發明將參照下列實施例更特別說明。但後文說明為本發明之具體實施例之概略說明，絕不可視為本發明圍限於此。



五、發明說明 (57)

實施例及比較例中，除非另行指示，否則全部份數及百分比皆為以重量為基準。

各項評估係以下述方式進行。

塗覆膜之介電常數

組成物試樣藉旋塗法施用於8吋矽晶圓上，基板於熱板上於80℃乾燥1分鐘然後於氮氣氣氛下於200℃乾燥1分鐘。此外，基板於熱板上於氮氣氣氛下於400℃硬化22分鐘。藉氣相沉積形成鋁電極圖案於如此所得薄膜上而製備測量介電常數用之試樣。試樣使用HP16451B電極及HP4284A精密LCR計(全部皆得自橫川-惠普公司)，藉CVD方法於100千赫茲測定薄膜之介電常數。

疊層膜之黏著性：

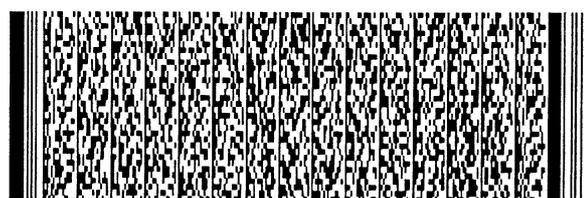
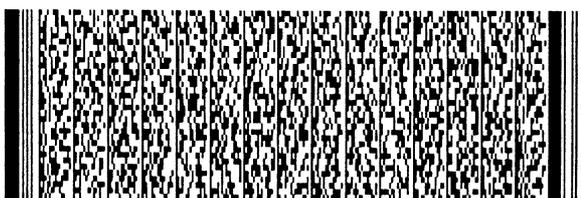
疊層膜之黏著性係以下述方式測定。基板浸泡於80℃溫水5小時，然後於100℃熱板乾燥。隨後使用環氧樹脂將鈎形接腳固定於基板最上層，接著於150℃乾燥1小時。然後鈎形接腳藉希巴恬方法進行壓延試驗，根據下述標準評估黏著性。

良好黏著性：就全部10個鈎形接腳而言，CVD薄膜與該薄膜間之界面未出現撕離。

不良黏著：CVD薄膜與該薄膜間之界面出現撕離。

合成例1

7.5克碘化鈉、1.3克無水氯化鎳、15.7克三苯膦、19.6克以乙酸活化之鋅粉及16.7克9,9-貳(甲基磺醯氧)芴饋進三頸瓶內，混合物經真空乾燥24小時。氮氣填裝於三頸



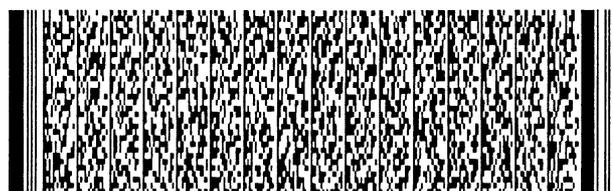
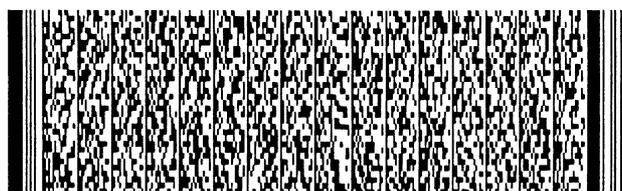
五、發明說明 (58)

瓶。加入50毫升無水N,N-二甲基乙醯胺、50毫升無水四氫吡喃、及10.8克2,4-二氯甲苯，混合物於70℃於氫氣流下攪拌。結果反應混合物變褐色。反應又於70℃持續20小時，結果所得反應混合物倒入400毫升36%鹽酸與1,600毫升甲醇混合液內回收沈澱。

如此回升之沈澱懸浮於氯仿，以2 N鹽酸水溶液萃取。然後氯仿層倒入甲醇而回收沈澱接著脫水。結果獲得白色粉狀具重量平均分子量10,300之聚合物(1)。2克此種聚合物(1)溶解於18克三甲苯獲得溶液(1)。評估塗覆膜，發現具有介電常數2.94。

合成例2

26.48克9,9-貳(4-羥苯基)芴，28.35克9,9-貳(4-羥-3-甲氧苯基)芴，45.60克無水碳酸鉀，500毫升二甲基乙醯胺及150毫升甲苯饋進1升三頸瓶內，燒瓶配備有氫氣導尿管，丁史塔克單元及冷凝器；混合物於140℃於氫氣氣氛下加熱3小時。去除鹽形成期間所形成之水及過量甲苯後，反應混合物冷卻至室溫。32.73克4,4'-二氟二苯甲酮添加至反應混合物，讓混合物於165℃反應10小時。冷卻後，反應混合物添加至5升含10%鹽酸之甲醇及接受再度沈澱。沈澱經過濾，以離子交換水徹底洗滌，然後於真空烘箱初步乾燥。結果所得沈澱再度溶解於四氫吡喃，去除不溶性物質後，殘餘物於甲醇再度沈澱。再度沈澱操作重複一次俾純化聚合物。於80℃真空烘箱乾燥12小時。結果獲得呈白粉狀態具有重量平均分子量150,000之聚合物(2)。



五、發明說明 (59)

2克此種聚合物(2)溶解於18克環己酮獲得溶液(2)。評估塗覆膜，發現具有介電常數3.13。

合成例3

120毫升四氫呋喃，3.46克肆(三苯膦)鈀，2.1克二氯貳(三苯膦)鈀，1.44克碘化銅，20毫升吡啶，及185.72克4,4'-貳(2-碘苯氧)二苯甲酮饋進1,000毫升三頸瓶，燒瓶配備有溫度計、氫氣導入管及攪拌器。額外加入65.48克4,4'-二乙炔基二苯基醚，混合物於25℃反應20小時。反應混合物使用5升乙酸再度沈澱兩次。沈澱溶解於環己酮，以超純水洗兩次，然後以5升甲醇再度沈澱。沈澱經過過濾及乾燥獲得具有重量平均分子量35,000之聚合物(3)。2克此種聚合物(3)溶解於18克環己酮獲得溶液(3)。評估塗覆膜發現具有介電常數3.06。

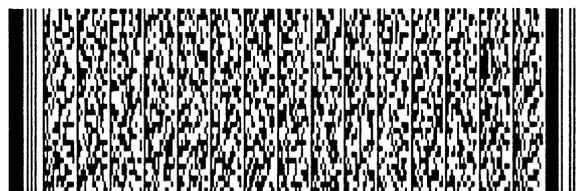
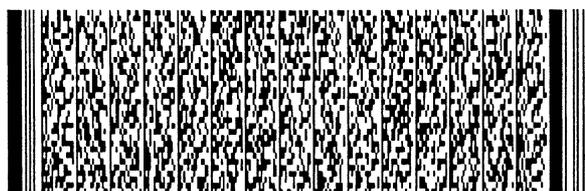
合成例4

570克經蒸餾之乙醇，160克離子交換水及30克10%四甲基氫氧化銨水溶液饋進石英製之可分離瓶，混合物經均勻攪拌。136克甲基三甲氧矽烷及209克四乙氧矽烷混合物添加至溶液，讓所得溶液反應5小時同時維持60℃。300克丙二醇一丙醚添加至反應混合物，混合物於50℃使用蒸發器濃縮至濃度變10%(轉換成完全水解縮合)。10克10%乙酸於丙二醇一丙醚溶液加至濃縮溶液獲得反應溶液(1)。

如此所得反應溶液(1)經測量發現具有介電常數2.23。

合成例5

470.9克經蒸餾乙醇，226.5克離子交換水，及10.2克



五、發明說明 (60)

10% 氫氧化鉀水溶液饋進石英製可分離瓶，混合物經均勻攪拌。44.9 克甲基三甲氧矽烷及 68.6 克四乙氧矽烷混合物以 30 分鐘時間加至溶液，所得溶液維持於 55 °C 反應 2 小時。80 克 20% 順丁烯二酸水溶液添加至反應混合物，混合物經徹底攪拌接著冷卻至室溫。400 克丙二醇一丙醚添加至所得溶液，混合物於 50 °C 使用蒸發器濃縮至濃度變 10% (轉化成完全水解縮合)。10 克 10% 順丁烯二酸於丙二醇一丙醚溶液加至濃縮溶液獲得反應溶液 (2)。

如此所得反應溶液 (2) 經測量發現具有介電常數 2.13。

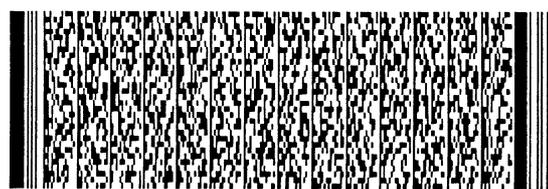
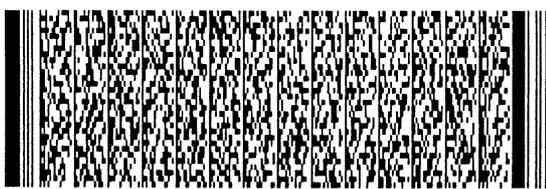
合成例 6

石英製可分離瓶內，324.40 克甲基三甲氧矽烷及 123.64 克三甲氧矽烷溶解於 298 克丙二醇一乙醚，混合物使用三一馬達攪拌，藉此將溶液溫度穩定於 55 °C。254 克含 0.20 克鄰苯二甲酸溶解於其中之離子交換水以 1 小時時間加至其中。讓混合物於 50 °C 反應 3 小時。添加 502 克丙二醇一乙醚至反應混合物，接著冷卻至室溫。502 克含甲醇及乙醇之溶液使用蒸發器於 50 °C 由反應混合物移出獲得反應溶液 (3)。

如此所得反應溶液 (3) 經測定發現具有介電常數 2.73。

合成例 7

於石英製可分離瓶內，77.04 克經蒸餾之三乙氧矽烷及 0.48 克肆(乙醯基丙酮酸根)鈦溶解於 290 克經蒸餾之丙二醇一丙醚，混合物使用三一馬達攪拌，然後溶液溫度穩定於 60 °C。84 克離子交換水以 1 小時時間添加至其中。讓混



五、發明說明 (61)

合物於60℃反應2小時。25克經蒸餾之乙醯丙酮添加至其中，所得混合物又反應30分鐘接著冷卻至室溫。使用蒸發器，149克含甲醇及水之溶液於50℃由反應混合物中移出獲得反應溶液(4)。如此所得反應溶液(4)經測量發現具有介電常數2.97。

實施例1

具有薄膜厚度1,000埃之四乙氧矽烷製成之CVD薄膜使用得自應用材料公司之普度塞(Producer)S形成於8吋矽晶圓上。此塗覆膜具有元素組成矽(32原子%)、氧(64原子%)及氫(4原子%)。

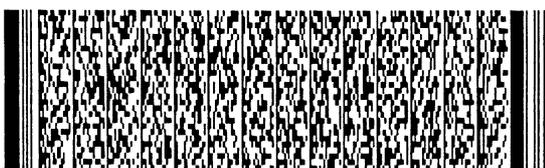
溶液(1)以薄膜厚度100埃施用於此塗覆膜上，基板於80℃乾燥1分鐘然後於200℃乾燥1分鐘。此外，反應溶液(1)以5,000埃薄膜厚度施用於此基板上，基板於80℃乾燥1分鐘然後於200℃乾燥1分鐘。結果所得基板於氮氣氣氛下於400℃熱板硬化22分鐘。

評比疊層膜之黏著性。結果觀察得CVD薄膜與塗覆膜間之界面未見撕離。

實施例2

具有薄膜厚度1,000埃之四甲基矽烷製成之CVD薄膜使用得自應用材料公司之普度塞S形成於8吋矽晶圓上。此塗覆膜具有元素組成矽(26原子%)、氧(3原子%)、碳(26原子%)及氫(45原子%)。

溶液(2)以薄膜厚度100埃施用於此塗覆膜上，基板於80℃乾燥1分鐘然後於200℃乾燥1分鐘。此外，反應溶液(2)



五、發明說明 (62)

以4,000埃薄膜厚度施用於此基板上，基板於80℃乾燥1分鐘然後於200℃乾燥1分鐘。結果所得基板於氮氣氣氛下於400℃熱板硬化22分鐘。

評比疊層膜之黏著性。結果觀察得CVD薄膜與塗覆膜間之界面未見撕離。

實施例3

具有薄膜厚度1,000埃之三甲基矽烷製成之CVD薄膜使用得自尼維洛斯(Nevellus)公司之西奎伊普司(Sequel Express)形成於8吋矽晶圓上。此塗覆膜具有元素組成矽(25原子%)、氧(4原子%)、碳(21原子%)、氮(14原子%)及氫(36原子%)。

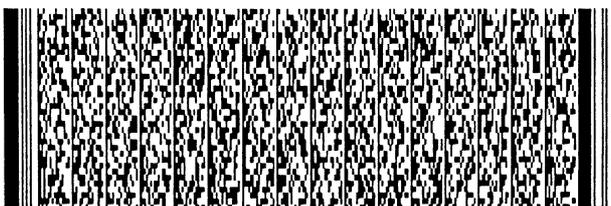
溶液(3)以薄膜厚度100埃施用於此塗覆膜上，基板於80℃乾燥1分鐘然後於200℃乾燥1分鐘。此外，反應溶液(1)以4,000埃薄膜厚度施用於此基板上，基板於80℃乾燥1分鐘然後於200℃乾燥1分鐘。結果所得基板於氮氣氣氛下於400℃熱板硬化22分鐘。

評比疊層膜之黏著性。結果觀察得CVD薄膜與塗覆膜間之界面未見撕離。

實施例4

具有薄膜厚度1,000埃之矽烷與氮製成之CVD薄膜使用得自尼維洛斯公司之西奎伊普司形成於8吋矽晶圓上。此塗覆膜具有元素組成矽(49原子%)、氧(4原子%)、碳(3原子%)、氮(40原子%)及氫(4原子%)。

溶液(3)以薄膜厚度50埃施用於此塗覆膜上，基板於80



五、發明說明 (63)

°C 乾燥1分鐘然後於200°C 乾燥1分鐘。此外，30克反應溶液(1)與5克反應溶液(3)之混合溶液以4,000埃薄膜厚度施用於此基板上，基板於80°C 乾燥1分鐘然後於200°C 乾燥1分鐘。結果所得基板於氮氣氣氛下於400°C 熱板硬化22分鐘。

評比疊層膜之黏著性。結果觀察得CVD薄膜與塗覆膜間之界面未見撕離。

實施例5

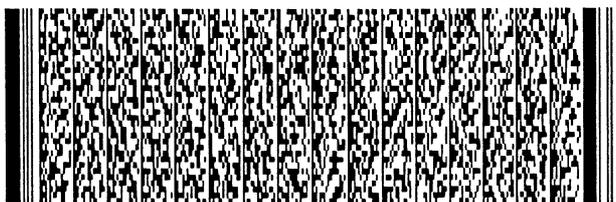
具有薄膜厚度1,000埃之矽烷與氮製成之CVD薄膜使用得自尼維洛斯公司之西奎伊普司形成於8吋矽晶圓上。此塗覆膜具有元素組成矽(49原子%)、氧(4原子%)、碳(3原子%)、氮(40原子%)及氫(4原子%)。

溶液(3)以薄膜厚度50埃施用於此塗覆膜上，基板於80°C 乾燥1分鐘然後於200°C 乾燥1分鐘。此外，30克反應溶液(1)與5克反應溶液(4)之混合溶液以4,000埃薄膜厚度施用於此基板上，基板於80°C 乾燥1分鐘然後於200°C 乾燥1分鐘。結果所得基板於氮氣氣氛下於400°C 熱板硬化22分鐘。

評比疊層膜之黏著性。結果觀察得CVD薄膜與塗覆膜間之界面未見撕離。

實施例6

反應溶液(3)以薄膜厚度50埃施用於實施例2所得基板上，基板於80°C 乾燥1分鐘，然後於200°C 乾燥1分鐘。結果所得基板於氮氣氣氛下於400°C 之熱板上硬化22分鐘。



五、發明說明 (64)

就薄膜厚度1,000埃之四乙氧矽烷製成之CVD薄膜使用得自應用材料公司之普度塞S形成於此基板上。此塗覆膜具有元素組成矽(26原子%)、氧(3原子%)、碳(26原子%)及氫(45原子%)。

疊層膜之黏著性經評比。結果CVD薄膜與塗覆膜間之界面未見撕離。

實施例7

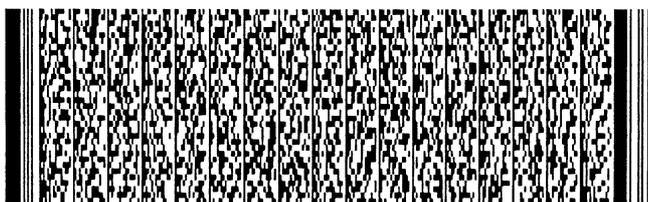
反應溶液(2)以薄膜厚度50埃施用於實施例3所得基板上，基板於80°C乾燥1分鐘，然後於200°C乾燥1分鐘。結果所得基板於氮氣氣氛下於400°C之熱板上硬化22分鐘。就薄膜厚度1,000埃之三甲基矽烷製成之CVD薄膜使用得自尼維洛斯公司之西奎伊普司形成於此基板上。此塗覆膜具有元素組成(25原子%)、氧(4原子%)、碳(21原子%)、氮(14原子%)及氫(36原子%)。

疊層膜之黏著性經評比。結果CVD薄膜與塗覆膜間之界面未見撕離。

比較例1

具有薄膜厚度1,000埃之四乙氧矽烷製成之CVD薄膜使用得自應用材料公司之普度塞S形成於8吋矽晶圓上。此塗覆膜具有元素組成矽(32原子%)、氧(64原子%)及氫(4原子%)。

反應溶液(1)以5,000埃薄膜厚度施用於此基板上，基板於80°C乾燥1分鐘然後於200°C乾燥1分鐘。結果所得基板於氮氣氣氛下於400°C熱板硬化22分鐘。



五、發明說明 (65)

評比疊層膜之黏著性。結果，就8顆釩形接腳而言，於CVD薄膜與塗覆膜間之界面觀察得撕離。

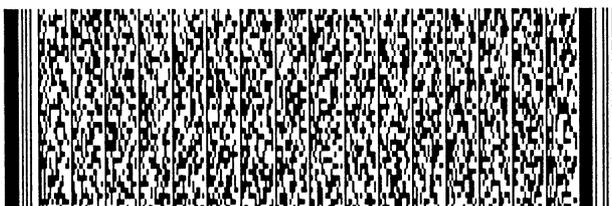
比較例2

具有薄膜厚度1,000埃之四乙氧矽烷製成之CVD薄膜使用得自應用材料公司之普度塞S形成於8吋矽晶圓上。此塗覆膜具有元素組成矽(32原子%)、氧(64原子%)及氫(4原子%)。

反應溶液(2)以5,000埃薄膜厚度施用於此基板上，基板於80℃乾燥1分鐘然後於200℃乾燥1分鐘。結果所得基板於氮氣氣氛下於400℃熱板硬化22分鐘。

評比疊層膜之黏著性。結果，就8顆釩形接腳而言，於CVD薄膜與塗覆膜間之界面觀察得撕離。

根據本發明，經由使用(A)塗覆膜其組成具有碳含量為60%重量比或以上以及烷氧矽烷水解縮合物之層疊膜，可獲得對CVD薄膜具有優異黏著性之介電膜(半導體用基板)。



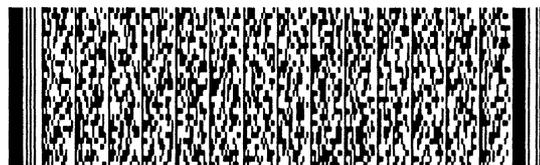
圖式簡單說明

四、中文發明摘要 (發明之名稱：疊層膜，絕緣膜及半導體用基板)

揭示一種半導體用疊層膜其對例如於半導體裝置藉CVD方法製成之塗覆膜具優異黏著性，一種具有該疊層膜之絕緣膜以及一種使用該絕緣膜之半導體用基板。疊層膜包含(A)碳含量60%重量比或以上之有機化合物薄膜以及(B)一種經由加熱水解縮合產物製備之薄膜，該水解縮合產物係經由至少一種選自後述通式(51)至(54)表示之特定化合物組成的組群之化合物水解與縮合獲得。

英文發明摘要 (發明之名稱：STACKED FILM, INSULATING FILM AND SUBSTRATE FOR SEMICONDUCTOR)

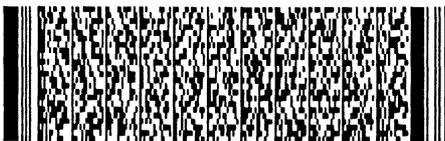
A stacked film for semiconductor having superior adhesion to a coating film formed by a CVD process in, for example, semiconductor devices, an insulating film having the stacked film and a substrate for semiconductor using the insulating film are disclosed. The stacked film comprises (A) a film of an organic compound having a carbon content of 60% by weight or more and (B) a film prepared by heating a hydrolytic condensate obtained by hydrolysis and condensation of at



四、中文發明摘要 (發明之名稱：疊層膜，絕緣膜及半導體用基板)

英文發明摘要 (發明之名稱：STACKED FILM, INSULATING FILM AND SUBSTRATE FOR SEMICONDUCTOR)

least one compound selected from the group consisting of specific compounds represented by the general formulae (51) to (54) described hereinabove.



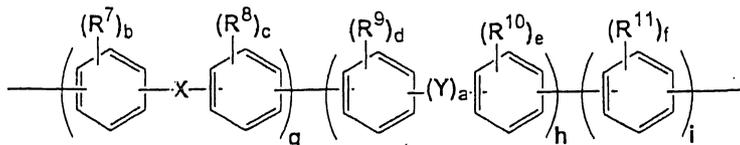
92年12月8日

六、申請專利範圍

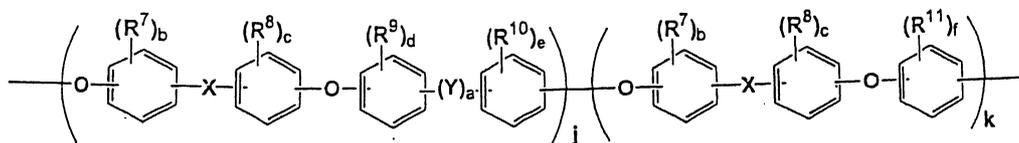
1. 一種疊層膜，包含：

(A) 具有碳含量60%重量比或以上之有機化合物薄膜，其包含至少一個選自如下通式(1)至(3)組成的組群之重複結構單元：

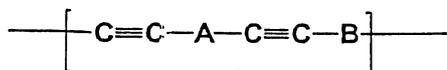
通式(1)：



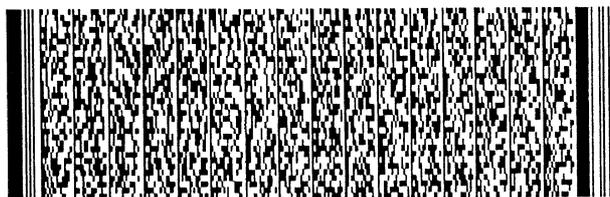
通式(2)：



通式(3)：



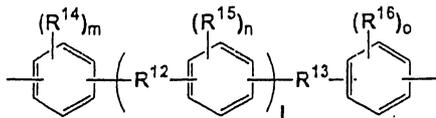
其中 R^7 至 R^{11} 各自分別表示含1至20個碳原子之烴基、氟基、硝基，含1至20個碳原子之烷氧基、芳基或鹵原子；X表示選自 $-\text{CQ}Q'-$ (其中Q及Q'可相同或相異且各自表示三氟甲基、甲基、氫原子、鹵原子或苯基)表示之基團及伸苄基組成的組群中之至少一員；Y表示選自 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 表示之基團及伸苯基組成的組群中之至少一員； a 表示0或1； b 至 f 各自表示0至4之整數； g 為5至100莫耳%， h 為0至95莫耳%，以及 i 為0至95莫耳%



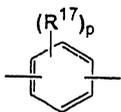
六、申請專利範圍

耳%，但 g 、 h 及 i 之總和為 100 莫耳%， j 為 0 至 100 莫耳% 以及 k 為 0 至 100 莫耳%，但 j 及 k 之總和為 100 莫耳%；以及 A 及 B 各自分別表示至少一個選自如下通式(4)至(6)表示之二價芳香族基組成的組群之基團；

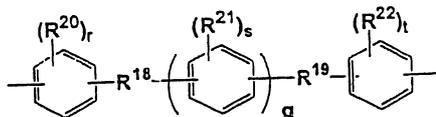
通式(4)：



通式(5)：

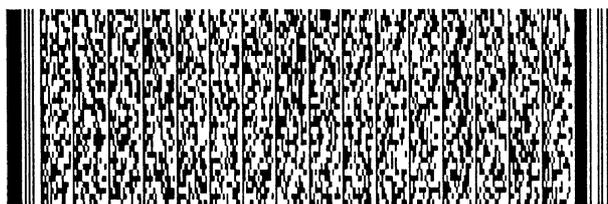


通式(6)：



其中， R^{12} 、 R^{13} 、 R^{18} 及 R^{19} 各自分別表示單鍵、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O$  $-CO-$ 、伸苯基、亞異丙基、六氟亞異丙基、二苯基亞甲基或伸苄基； R^{14} 至 R^{16} 、 R^{17} 及 R^{20} 至 R^{22} 各自分別表示含 1 至 20 個碳原子之烴基、氟基、硝基或含 1 至 20 個碳原子之烷氧基、芳基； i 及 q 各自分別表示 0 至 3 之整數；以及 m 至 p 以及 r 至 t 各自分別表示 0 至 4 之整數，以及

(B) 一薄膜，其係經由加熱一種水解縮合產物製備，該

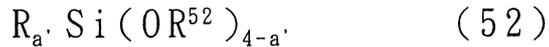


六、申請專利範圍

水解縮合產物係經由至少一種選自如下通式(51)至(54)表示之化合物組成之組群之化合物水解以及縮合獲得：



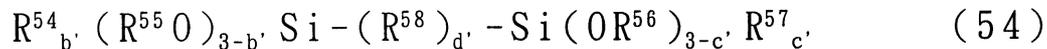
其中 R^{51} 表示一價有機基，



其中 R 表示氟原子或一價有機基； R^{52} 表示一價有機基；以及 a' 表示1至2之整數，



其中 R^{53} 表示一價有機基，以及

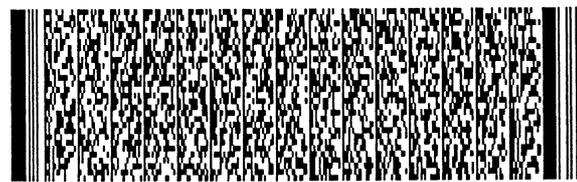
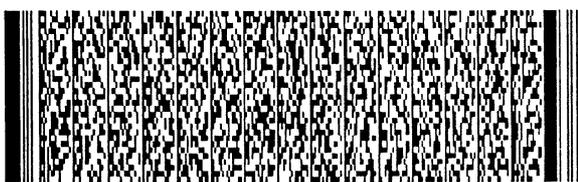


其中 R^{54} 至 R^{57} 可相同或相異且各自表示一價有機基； b' 及 c' 可相同或相異且各自表示0至2之數目； R^{58} 表示氧原子、伸苯基或 $-(\text{CH}_2)_{n'}$ 表示之基團，其中 n' 表示1至6之整數以及 d' 表示0或1。

2. 如申請專利範圍第1項之疊層膜，其中，薄膜(A)具有薄膜厚度係占薄膜(B)之薄膜厚度之1/10至1/1,000。

3. 如申請專利範圍第1項之疊層膜，其中，薄膜(B)為一種經由加熱與鹼性催化劑存在下藉水解與縮合所得之水解縮合產物製備之薄膜。

4. 一種製造疊層膜之方法，包含形成(A)一種具有碳原子含量60%重量比或以上之有機化合物薄膜於一基板上，該基板含矽以及進一步含有至少一種選自O、C、N及H組成的組群之元素；以及於薄膜(A)上形成(B)一種經由加熱水解縮合產物製備之薄膜，該水解縮合產物係經由至少一種



六、申請專利範圍

選自如下通式(51)至(54)表示之化合物組成之組群之化合物水解與縮合獲得：



其中 R^{51} 表示一價有機基，



其中 R 表示氟原子或一價有機基； R^{52} 表示一價有機基；以及 a' 表示1至2之整數，



其中 R^{53} 表示一價有機基，以及



其中 R^{54} 至 R^{57} 可相同或相異且各自表示一價有機基； b' 及 c' 可相同或相異且各自表示0至2之數目； R^{58} 表示氧原子、伸苯基或 $-(\text{CH}_2)_n-$ 表示之基團，其中 n' 表示1至6之整數以及 d' 表示0或1。

5. 如申請專利範圍第4項之製造疊層膜之方法，進一步包含形成含矽以及進一步含有至少一種選自O、C、N及H之元素之薄膜於薄膜(B)上。

6. 一種絕緣膜，包含如申請專利範圍第1項之疊層膜。

7. 一種半導體用基板，其係使用如申請專利範圍第6項之絕緣膜。

