



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I491626 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 07 月 11 日

(21)申請案號：100145935

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 12 月 13 日

(51)Int. Cl. : C08F232/08 (2006.01) C08J5/18 (2006.01)

(30)優先權：2010/12/14 美國 61/422,763

2011/12/09 美國 13/315,404

(71)申請人：普羅梅勒斯有限公司 (美國) PROMERUS LLC (US)
美國(72)發明人：大西修 ONISHI, OSAMU (JP)；羅茲 賴瑞 RHODES, LARRY (US)；田頭伸夫
TAGASHIRA, NOBUO (JP)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

(56)參考文獻：

US 2006/0020068A1

審查人員：謝欣秀

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 40 頁

(54)名稱

透明成層聚合物

TRANSPARENT LAYER FORMING POLYMER

(57)摘要

根據本發明的具體實例提供一種用以形成在多種型式的光電子顯示器之製造中有用的層/膜之聚合物。此具體實例亦提供一種用以形成此層/膜的此聚合物之組成物，其中所形成的層/膜在可見光光譜內具有高透明度。

Embodiments in accordance with the present invention provide polymers for forming layers/films useful in the manufacture of a variety of types of optoelectronic displays. Such embodiments also provide compositions of such polymers for forming such layers/films where the formed layers/films have high transparency over the visible light spectrum.

公告本**發明專利說明書**

PD1118421E

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：100145935

※ 申請日：100.12.13

※IPC 分類：C08F 237/08 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)**一、發明名稱：(中文/英文)**

透明成層聚合物

TRANSPARENT LAYER FORMING POLYMER

二、中文發明摘要：

根據本發明的具體實例提供一種用以形成在多種型式的光電子顯示器之製造中有用的層/膜之聚合物。此具體實例亦提供一種用以形成此層/膜的此聚合物之組成物，其中所形成的層/膜在可見光光譜內具有高透明度。

三、英文發明摘要：

Embodiments in accordance with the present invention provide polymers for forming layers/films useful in the manufacture of a variety of types of optoelectronic displays. Such embodiments also provide compositions of such polymers for forming such layers/films where the formed layers/films have high transparency over the visible light spectrum.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

相關申請案之相互參照

本申請案享有且主張2010年12月14日所提出之具有序號61/422763且發表名稱為”透明成層聚合物”的美國暫時性專利案之優先權。此暫時性專利其全文以參考之方式併入本文。

工藝範圍

在下文中所揭示的具體實例廣泛關於一種用以形成在多種型式的顯示器之製造中有用的層/膜之聚合物，及更特別的是，用以形成在可見光光譜中具有高透明度之此層/膜的降苜烯型式聚合物及其組成物。

【先前技術】

在液晶顯示器、有機發光二極體顯示器及其它光電子裝置之製造中，有需要形成一些不同之透明的有機及無機層。例如，LCDs典型包括濾色片層、偏光層、平整層、防刮傷層等。當用於此顯示器之製造的方法繼續發展時，使用於此等層之材料亦經常必需發展或改變，以滿足更多產生自前述提及的發展之要求的需求。因此，對可滿足此發展需求之透明層存在一需求。

【發明內容】

將參考於此之後所提供的實施例及申請專利範圍來描述根據本揭示之示範性具體實例。可由熟習該項技術者明瞭於此所描述的此示範性具體實例之多種改質、適應或變化，如其被揭示出般。將了解依賴本發明之教示

之全部此改質、適應或變化及透過這些教示已提升該技藝者，皆視為在本發明的範圍及精神內。

如於本文中所使用，冠詞“一個”、“一種”及“該”包括複數個指示對象，除非其它方面清楚及明確地限制為一個指示對象。

因為於此及在到此為止所附加的申請專利範圍中所使用之全部數字、數值及/或指出量成份、反應條件等的表示皆受到在獲得這樣的數值時所遇到的測量之多種不確定性支配，除非其它方面有指示出，否則在全部例子中全部了解為由用語“約”修飾。

如於本文中所使用，聚合物的分子量值(諸如，重量平均分子量(Mw)及數量平均分子量(Mn))係藉由凝膠滲透層析法，使用聚苯乙烯標準品測定。

如於本文中所使用及除非其它方面有描述，若提供聚合物玻璃轉換溫度(T_g)值時，它們係藉由微差掃描熱量測定法，根據美國測試及材料協會(American Society for Testing and Materials)(ASTM)編號 D3418 之方法測定。

如於本文中所使用及除非其它方面有描述，若提供聚合物分解溫度(T_d)時，將了解它們係在氮氣下藉由熱重量分析法以 $10^\circ\text{C}/\text{分鐘}$ 之加熱速率所測定的溫度，其中特定的聚合物重量百分比(重量%)已測定為已分解(藉由蒸發損失)。用語“ T_{d1} 、 T_{d5} 、 T_{d50} 及 T_{d95} ”指為該聚合物已分解 1 重量%、5 重量%、50 重量%及 95 重量%時的溫度。

若於本文中揭示一數值範圍時，此範圍係連續，包

含該範圍的最小及最大值二者和在此最小與最大值間之每個值。又進一步，若該範圍指為整數時，包括在此範圍之最小與最大值間的每個整數。此外，若提供多重範圍來描述特色或特徵時，可結合此等範圍。也就是說，除非其它方面有指示出，否則於本文中所揭示的全部範圍可被了解為包括在其中所納入之任何及全部次範圍。例如，所描述從“1至10”的範圍應該視為包括在最小值1至最大值10間之任何及全部次範圍。該範圍1至10的示範性次範圍包括(但不限於)1至6.1、3.5至7.8及5.5至10。

如於本文中所使用，措辭“透明聚合物”、“透明層”或“透明膜”將被了解為意謂著一基本上對範圍在400奈米至750奈米內之輻射(可見光範圍)透明的聚合物、層或膜。也就是說，此透明聚合物或透明層將允許在前述提及的範圍內之可見光有至少95%穿透通過其。雖然於此提到在全部可見光譜內穿透，實際的穿透%測量係在400奈米處進行，因為光在可見光譜的低端處之穿透通常比較高波長具有更多問題。

如於本文中所使用，“烴基”指為僅包含碳與氫的烴基團，其非為限制的實施例有烷基、環烷基、烯基、環烯基、炔基、芳基、芳烷基及烷芳基。

如於本文中所使用，用詞“烷基”及“環烷基”各別指為具有適當的碳鏈長度(從C₁至C₂₅)之非環狀或環狀飽和烴基。合適的烷基之非為限制的實施例包括(但不限於)-CH₃、-(CH₂)₃CH₃、-(CH₂)₄CH₃、-(CH₂)₅CH₃、-(CH₂)₉CH₃、-(CH₂)₂₃CH₃、環戊基、甲基環戊基、環己

基及甲基環己基。

如於本文中所使用，用詞“烯基”及“環烯基”各別指為具有至少一個碳對碳雙鍵及適當的碳鏈長度（從 C_2 至 C_{25} ）之非環狀或環狀飽和烴基團。非為限制的實施例尤其包括乙烯基及衍生自丙烯、丁烯、環戊烯、環己烷及異丙基異戊烯基的基團。

如於本文中所使用，用詞“芳基”指為芳香族烴基，其包括（不限於）諸如苯基、聯苯基、苄基及苊基之基團。

用詞“烷芳基”或“芳烷基”於本文中可互換地使用，及指為以至少一個烷基、環烷基、烯基或環烯基取代的芳香族烴基，例如，衍生自甲苯、丁基苯、環己基苯及 1,2-二氫-1,1'-聯苯的基團。

各別如於本文中所使用，“鹵烴基”指為至少一個氫已經由鹵素置換之任何先前描述的烴基，及“全鹵烴基”指為全部氫已經由鹵素置換的此烴基（例如五氟苯）。

如於本文中所使用，用詞“雜烴基”指為至少一個碳原子以 N、O、S、Si 或 P 置換之任何先前描述的烴基。非為限制的實施例包括雜環芳香族基團，諸如吡咯基、呋喃基及吡啶基 (pyridenyl)；和非芳香族基團，諸如環氧化物、醇類、醚類、硫醚類及矽烷基醚類。

此外，將了解用詞“烴基”係一總稱用詞，包含該更特定的用詞鹵烴基、全鹵烴基及雜烴基。再者，將了解任何此等部分可進一步經取代，及若適當的話，就碳原子數目、線性、分枝或環狀而論。合適的取代基之非為限制的實施例尤其包括烴基、環氧基、苄基、羧酸及羧

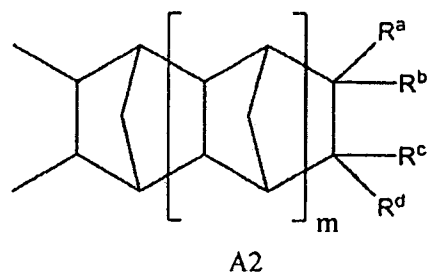
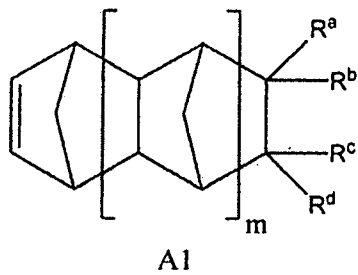
酸酯基團、醯胺類及醯亞胺類。又進一步，將了解用詞“伸煙基”指為藉由從任何前述提及的煙基移除氫原子所形成之二價基團。

於本文中所使用的用詞“降^萜烯型式”意謂著一根據下列顯示出的結構1之單體，或一從至少一種此降^萜烯型式單體形成且因此具有至少一個根據結構2的重覆單元(亦顯示在下列)之聚合材料：



將了解若描述出多種化合物作為單體及/或可聚合的單體時，此等化合物在結構上類似於上述結構1。也就是說，此等化合物具有如顯示在上述1中的可聚合雙鍵。將亦了解當聚合此等單體時，它們以“重覆單元”(其在結構上類似於上述結構2)併入聚合物結構中。也就是說，穿越結構1的雙鍵發生聚合(如顯示在結構2中般)，及所產生的聚合物通常指為乙烯基加成聚合物。

再者，於本文中所使用的用詞“降^萜烯型式單體”意謂著除了降^萜烯其自身外，任何經取代的降^萜烯或其經取代及未經取代的較高環狀衍生物。顯示在下列之式A1及A2各別係典型的此降^萜烯型式單體及衍生自此單體之降^萜烯型式重覆單元：

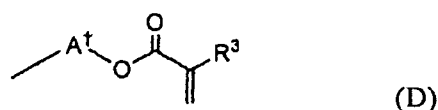
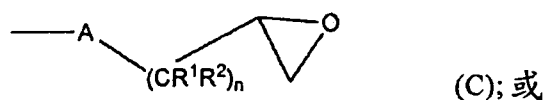
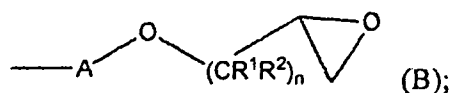


其中 m 係 0、1 或 2；及 R^a 、 R^b 、 R^c 及 R^d 之每個事件各自獨立地代表氫、烴基或另一個取代基。應注意的是，在從由式 A1 表示的單體衍生出由式 A2 表示的重覆單元時，任何 R^a 、 R^b 、 R^c 及 R^d 之取代及本質皆未經修改；因此，可說成本揭示之聚合物具體實例的重覆單元皆為未經修改的重覆單元。

根據本揭示的具體實例係針對降**萜**烯型式聚合物、包含此聚合物之組成物、及使用此聚合物組成物形成具有鉛筆硬度 4H 或較高的透明聚合物層或膜之方法，其中該層或膜在空氣中曝露於溫度 280°C 30 分鐘後，保留其於 400 奈米處的初始透明度之至少 95%；其具有高程度的熱穩定性，其中此膜在空氣中曝露於溫度 280°C 30 分鐘期間之重量損失百分比不超過 1%；及其在 40°C 下浸泡於 N-甲基-2-吡咯啉酮 (NMP) 中 10 分鐘後，在膜厚 (對 3 微米膜來說) 上顯示出不超過 2% 改變。

已發現前述提及的降**萜**烯型式聚合物包括至少二種可區別的單體型式 (其係根據式 1)。也就是說，包含可交聯的烴基懸掛基團之第一型式降**萜**烯型式單體，及包含尤其對所產生的聚合物在可見光光譜中經選擇而提供想要的高透明度之烴基的第二型式降**萜**烯型式單體。

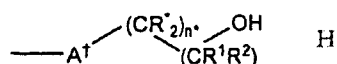
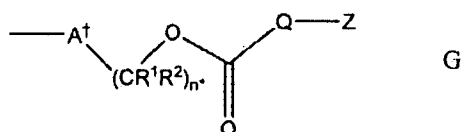
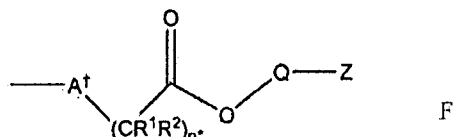
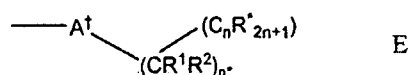
對該第一型式單體來說， R^a 、 R^b 、 R^c 及 R^d 之至少一個係根據式B、C或D之一的烴基：



其中在式B及C之每個中， n 係從1至4的整數； A (若存在的話)係選自於亞甲基、或 C_2 至 C_6 伸烷基的烴基連結基團；及 R^1 與 R^2 每個各自獨立地選自於氫、氟、甲基、全氟甲基、乙基或全氟乙基。合適的烴基連結基團 A 之非為限制的實施例包括亞甲基、伸乙基、伸丙基、伸異丙基、伸丁基、伸異丁基及伸己基。根據式B之有用的縮水甘油基烷基醚懸掛基團之非為限制的實施例包括(但不限於)縮水甘油基甲基醚、縮水甘油基乙基醚、縮水甘油基丙基醚、縮水甘油基異丙基醚、縮水甘油基丁基醚、縮水甘油基異丁基醚、縮水甘油基己基醚。根據式C之有用的烷基環氧基懸掛基團之非為限制的實施例包括(但不限於)丁基環氧基、戊基環氧基、己基環氧基及辛基環氧基。

對式D來說， $A^\dagger$ (若存在的話)係選自於亞甲基、或 C_2 至 C_6 伸烷基或醚的連結基團； R^3 代表氫、甲基、 C_2 - C_4 烴基、腈(CN)、 C_1 - C_3 全氟烴基或鹵素(F、Cl、Br)。典型的全氟烴基包括(但不限於)全氟甲基及全氟乙基。

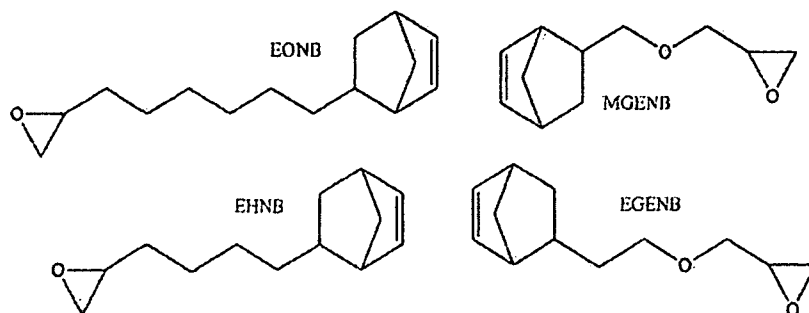
對該第二型式單體來說， R^a 、 R^b 、 R^c 及 R^d 之至少一個係根據式E、F、G或H之一的烴基：



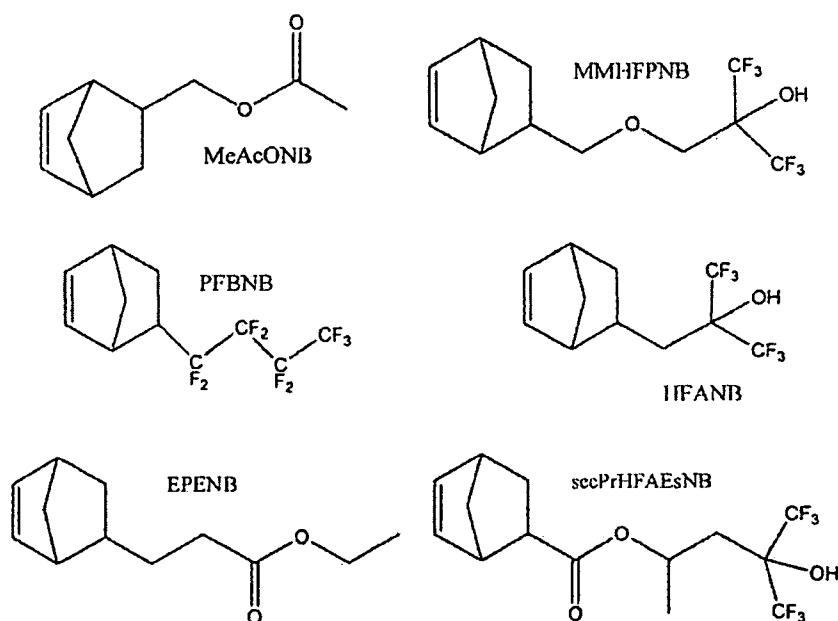
其中 $A^\dagger$ (若存在的話)係如上述所定義； n 係從1至6的整數； n^* 係從0至3的整數；每個 R^* 各自獨立地代表氫或氟； R^1 及 R^2 每個各自獨立地選自於氫、氟、甲基、全氟甲基、乙基或全氟乙基。根據式E之合適的懸掛基團之非為限制的實施例包括(但不限於) C_3 至 C_{10} 烷基及全氟烷基烴基，諸如 $-A^\dagger-C_4F_9$ 或 $-A^\dagger-C_6F_{13}$ 。根據式F及G之合適的懸掛基團之非為限制的實施例各別包括(但不限於) C_1 至 C_6 醋酸酯類及羧酸酯類，其中Q(若存在的話)係選自於 C_2 至 C_9 伸烷基及Z係選自於 $(C_nR^{*}_{2n+1})$ 或 $(CR^{*2})_n(CR^1R^2)_n$ OH之一。示範性醋酸酯類及羧酸酯類尤其包括 $-A^\dagger-CH_2-C(O)OC_2H_5$ 、 $-A^\dagger-C(CF_3)_2-C(O)OC_4H_9$ 、 $-A^\dagger-CH_2-OC(O)CH_3$ 或 $-A^\dagger-C(CF_3)_2-OC(O)C_4H_9$ 。根據式H之合適的懸掛基團之非為限制的實施例包括(但不限於) C_3 至 C_{10} 醇類、乙縮醛及醚-醇類，諸如 $-CH_2-O-CH_2-C(CF_3)_2-OH$ (其中 n^* 為0， $A^\dagger$ 係 $-CH_2-O-CH_2-$ 及 R^1 與 R^2 每個

係全氟甲基)或 $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{OH}$ (其中 n^* 為0, $\text{A}^\dagger$ 係 $-\text{CH}_2-$ 及 R^1 與 R^2 每個係全氟甲基)。

根據本揭示的示範性第一型式單體具體實例包括(但不限於):



根據本揭示的示範性第二型式單體具體實例包括(但不限於):



為了容易了解, 下列提供對四個示範性第一型式單體具體實例之每個及六個示範性第二型式單體之每個之化學名稱及相關的首字母縮略字。2-(6-(雙環[2.2.1]庚-5-烯-2-基)己基)氧 (EONB)、2-((2-(雙環[2.2.1]庚-5-烯-2-基)甲氧基)甲基)氧 (MGENB)、2-(6-(雙環[2.2.1]庚-5-

烯-2-基)丁基)氧 (EHNB)、2-((2-(雙環[2.2.1]庚-5-烯-2-基)乙氧基)甲基)氧 (EGENB)、醋酸雙環[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲酯(MeAcONB)、2-((2-(雙環[2.2.1]庚-5-烯-2-基)甲氧基)-1,1,1,3,3,3-六氟-2-甲基丙-2-醇(MMHFPNB)、5-(全氟丁基)雙環[2.2.1]庚-2-烯(PFBNB)、2-(雙環[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙-2-醇(HFANB)、3-(雙環[2.2.1]庚-5-烯-2-基)丙酸乙酯(EPENB)及雙環[2.2.1]庚-5-烯-2-羧酸-5,5,5-三氟-4-羥基-4-(三氟甲基)戊-2-基酯(secPrHFAsNB)。

如先前所提及，根據本揭示的具體實例係針對降^祐烯型式成層聚合物、包含此聚合物的組成物、及使用此聚合物組成物來形成透明聚合物層的方法。因此，將了解經由該第一型式單體之至少一種與該第二型式單體之至少一種的2,3匹配連接形成此降^祐烯型式成層聚合物具體實例，如由顯示在下列的實施例1至6所例示而作為根據本揭示的某些聚合物具體實例之非為限制的表示。

再者，將了解根據本揭示的成層組成物包括多個成層聚合物具體實例之一、鑄膜溶劑及一或多種添加劑。此成層組成物具體實例係由顯示在下列的實施例7至12所例示而作為根據本揭示的某些聚合物組成物具體實例之非為限制的表示。

關於前述提及之此聚合物組成物具體實例的鑄膜溶劑，此鑄膜溶劑包括(但不限於)*N*-甲基吡咯啉酮(NMP)、 γ -丁內酯(GBL)、*N,N*-二甲基乙醯胺(DMA)、二甲基亞砜(DMSO)、二甘醇二甲基醚、二甘醇二丁基醚、丙二醇

單甲基醚(PGME)、丙二醇單甲基醚乙酸酯(PGMEA)、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、甲基乙基酮(MEK)、甲基戊基酮(MAK)、環己酮及其混合物。

關於前述提及之此聚合物組成物具體實例的添加劑，此添加劑包括(但不限於)熱酸產生劑(TAGs)、抗氧化劑及增效劑，其中示範性TAGs尤其包括由三信化學工業有限公司(Sanshin Chemical Industry Co., Ltd.)製造的SI-45L、SI-60L、SI-80L、SI-100L、SI-110L、SI-150L、SI-145L、150及160；及由艾迪科股份(有限)公司(Adeka Corporation)製造之艾迪科歐普通(ADEKAOPTON)CP-77及CP-66，其中SI-150L係六氟銻酸二甲基(對乙醯氧基苯基)鎢(dimethyl(p-acetoxyphenyl)sulfonium hexafluoroantimonate；CAS No. 135691-31-5)、SI-100L係六氟銻酸苄基(對羥基苯基)甲基鎢(benzyl(p-hydroxyphenyl)methylsulfonium hexafluoroantimonate；CAS No. 125662-42-2)、SI-60L係六氟銻酸1-萘基甲基(對羥基苯基)甲基鎢(1-naphthylmethyl(p-hydroxyphenyl)methylsulfonium hexafluoroantimonate；CAS No. 133152-67-7)。

關於抗氧化劑/增效劑，示範性材料的商品名稱尤其包括ADK STAB AO-20 (1,3,5-參(3,5-二-三級丁基-4-羥基苄基)-1,3,5-三吡啶-2,4,6-三酮((1,3,5-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-1,3,5-triazine-2,4,6-trione)；CAS No. 27676-62-6)、ADK STAB AO-30 (4,4',4''-(丁烷-1,1,3-三基)參(2-(三級丁基)-5-甲

基 酚)

(4,4',4''-(butane-1,1,3-triyl)tris(2-(tert-butyl)-5-methylphenol); CAS No. 1843-03-4)、ADK STAB AO-40 (4,4'-(丁烷-1,1-二基)雙(2-(三級丁基)-5-甲基酚)

(4,4'-(butane-1,1-diyl)bis(2-(tert-butyl)-5-methylphenol); CAS No. 85-60-9)、ADK STAB AO-50 (3-(3,5-二-三級丁基-4-羥基苯基)丙酸十八酯 (octadecyl

3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate); CAS No. 2082-79-3)、ADK STAB AO-60 (新戊四醇肆(3-(3,5-二-三級丁基-4-羥基苯基)丙酸酯 (pentaerythritol

tetrakis(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate); 亦稱為肆(3-(3',5'-二-三級丁基-4-羥基苯基)丙酸亞甲酯)甲烷

(tetrakis[methylene-3-(3',5'-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate]methane); CAS No. 6683-19-8)、ADK STAB AO-80 (2,4,8,10-四氧螺[5.5]十一烷-3,9-二基雙(2-甲基丙烷-2,1-二基)雙(3-(3-(三級丁基)-4-羥基-5-甲基苯基)丙酸酯

(2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecane-3,9-diylbis(2-methylpropane-2,1-diyl)bis(3-(3-(tert-butyl)-4-hydroxy-5-methylphenyl)propanoate)); CAS No. 90498-90-1)、ADK STAB AO-330 (3,3'',5,5''-四-三級丁基-5'-(3,5-二-三級丁基-4-羥基苯基)-2',4',6'-三甲基-(1,1':3',1''-聯三苯)-4,4''-二醇

(3,3'',5,5''-tetra-tert-butyl-5'-(3,5-di-tert-butyl-4-hydrox

yphenyl)-2',4',6'-trimethyl-[1,1':3',1''-terphenyl]-4,4''-diol); CAS No. 1709-70-2)、蘇米里熱(Sumilizer)GM (2-三級丁基-6-(3-三級丁基-2-羥基-5-甲基苄基)-4-甲基苄基丙烯酸酯

(2-tert-butyl-6-(3-tert-butyl-2-hydroxy-5-methylbenzyl)-4-methylphenyl acrylate); CAS No. 61167-58-6)、蘇米里熱GS (2-[1-(2-羥基-3,5-二-三級戊基苄基)乙基]-4,6-二-三級戊基苄基丙烯酸酯

(2-[1-(2-hydroxy-3,5-di-tert-pentylphenyl)ethyl]-4,6-di-tert-pentylphenyl acrylate); CAS No. 123968-25-2)、蘇米里熱GA-80 (3,9-雙[2-[3-(3-三級丁基-4-羥基-5-甲基苄基)丙醯氧基]-1,1-二甲基乙基]-2,4,8,10-四氧螺[5.5]十一烷

(3,9-bis[2-[3-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)propionyloxy]-1,1-dimethylethyl]-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecane); CAS No. 90498-90-1)、蘇米里熱MDP-S (2,2'-亞甲基雙(6-三級丁基-4-甲基酚)

(2,2'-methylenebis(6-tert-butyl-4-methylphenol)); CAS No. 119-47-1)、蘇米里熱BBM-S (4,4'-亞丁基雙(6-三級丁基-3-甲基酚)

(4,4'-butylidenebis(6-tert-butyl-3-methylphenol)); CAS No. 85-60-9)、蘇米里熱WX-R (4,4'-硫基雙(6-三級丁基-3-甲基酚) (4,4'-thiobis(6-tert-butyl-3-methylphenol)); CAS No. 96-69-5)、俄加諾克斯(IRGANOX)1010 (新戊四醇肆(3-(3,5-二-三級丁基-4-羥基苄基)丙酸酯

(pentaerythritol

tetrakis(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)

propionate); 亦稱為肆(3-(3',5'-二-三級丁基-4-羥基苯基)

丙酸亞甲酯)甲烷

(tetrakis[methylene-3-(3',5'-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)

propionate]methane); CAS No. 6683-19-8)、俄加諾克斯

1035 (硫代二伸乙基雙[3-(3,5-二-三級丁基-4-羥基苯基)

丙酸酯 (thiodiethylene

bis[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate]);

CAS No. 41484-35-9)、俄加諾克斯 1076 (3-(3,5-二-三級

丁基-4-羥基苯基)丙酸十八酯 (octadecyl

3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate); CAS

No. 2082-79-3)、俄加諾克斯 1098 (N,N'-己烷-1,6-二基雙

(3-(3,5-二-三級丁基-4-羥基苯基丙醯胺))

(N,N'-hexane-1,6-diylbis(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy

phenylpropionamide))); CAS No. 23128-74-7)、俄加諾克

斯 1135 (苯丙酸, 3,5-雙(1,1-二甲基乙基)-4-羥基-C₇-C₉

分支烷基酯 (benzenepropanoic acid,

3,5-bis(1,1-dimethyl-ethyl)-4-hydroxy-C₇-C₉ branched

alkyl esters); CAS No. 125643-61-0)、俄加諾克斯 1330

(1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二-三級丁基-4-羥基苄基)苯

(1,3,5-trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenz

yl)benzene); CAS No. 1709-70-2)、俄加諾克斯 1726 (4,6-

雙(十二基硫基甲基)鄰甲酚

(4,6-bis(dodecylthiomethyl)-o-cresol); CAS No.

110675-26-8)、俄加諾克斯 1425 (磷酸鈣 (calcium phosphonate))、俄加諾克斯 1520 (2-甲基-4,6-雙(辛基磺醯基甲基)酚 (2-methyl-4,6-bis(octylsulfanylmethyl)-phenol); CAS No. 110553-27-0)、俄加諾克斯 245 (三乙二醇-雙(3-三級丁基-4-羥基-5-甲基苯基)丙酸酯 (triethylene glycol bis(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)propionate) ; CAS No. 36443-68-2)、俄加諾克斯 259 (1,6-六亞甲基-雙(3,5-二-三級丁基-4-羥基苯丙酸羥酯) (1,6-hexamethylene bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate)); CAS No. 35074-77-2)、俄加諾克斯 3114 (1,3,5-參(3,5-二-三級丁基-4-羥基苄基)-1,3,5-三吡啶-2,4,6(1H, 3H, 5H)-三酮 ((1,3,5-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-1,3,5-triazine-2,4,6(1H, 3H, 5H)-trione); CAS No. 27676-62-6)、俄加諾克斯 565 (2,6-二-三級丁基-4-(4,6-雙(辛基硫基)-1,3,5-三吡啶-2-基胺基)酚 (2,6-di-tert-butyl-4-(4,6-bis(octylthio)-1,3,5-triazin-2-ylamino)phenol); CAS No. 991-84-4)、ADK STAB PEP-4C (亞磷酸鹽穩定劑 (phosphite stabilizer))、ADK STAB PEP-8 (3,9-雙(十八基氧基)-2,4,8,10-四氧-3,9-二磷螺 [5.5]十一烷 (3,9-bis(octadecyloxy)-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-diphosphaspiro[5.5]undecane); CAS No. 3806-34-6)、ADK STAB PEP-8W (ADK STAB PEP-8及ADK STAB CA-ST之混合物

(硬脂酸鈣潤滑劑 (calcium stearate lubricant)))、ADK STAB PEP-36 (3,9-雙(2,6-二-三級丁基-4-甲基苯氧基)-2,4,8,10-四氧-3,9-二磷螺[5.5]十一烷 (3,9-bis(2,6-di-*t*-butyl-4-methylphenoxy)-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-diphosphaspiro[5.5]undecane)；亦稱為環辛戊烷-四基雙(2,6-二-三級丁基-4-甲基苯基亞磷酸酯) (cyclicneopentane tetraylbis(2,6-di-*t*-butyl-4-methylphenyl phosphite))；CAS No. 80693-00-1)、ADK STAB HP-10 (4,8-二-三級丁基-2,10-二甲基-6(辛基氧基)-12H-二苯并[d,g][1,3,2]二氧雜磷雜環戊烷 (4,8-di-*tert*-butyl-2,10-dimethyl-6-(octyloxy)-12H-dibenzo[d,g][1,3,2]dioxaphosphocine)；CAS No. 126050-54-2)、ADK STAB 2112 (參(2,4-二-三級丁基苯基)亞磷酸酯 (tris(2,4-di-*tert*-butylphenyl) phosphite)；CAS No. 31570-04-4)、ADK STAB 1178 (參(4-壬基苯基)亞磷酸酯 (tris(4-nonylphenyl) phosphite)；CAS No. 26523-78-4)、ADK STAB 1500 (四C₁₂-C₁₅烷基(丙烷-2,2-二基雙(4,1-伸苯基)雙(亞磷酸酯) (tetraC₁₂-C₁₅alkyl (propane-2,2-diylbis(4,1-phenylene)) bis(phosphite))；CAS No. 96152-48-6)、ADK STAB C (亞磷酸辛基二苯基酯 (octyl diphenyl phosphite)；CAS No. 15647-08-2)、ADK STAB 135A (亞磷酸癸基二苯基酯 (decyl diphenyl phosphite)；CAS No. 26544-23-0)、ADK STAB 3010 (亞磷酸三(癸基)酯 (tris(decyl) phosphite)；CAS No.

25448-25-3)、俄加福斯(IRGAFOS)12(參[2-[[2,4,8,10-四-三級丁基二苯并[d,f][1,3,2]二氧磷呼-6-基]氧基]乙基]胺

(tris[2-[[2,4,8,10-tetra-tert-butyl-dibenzo[d,f][1,3,2]dioxaphosphin-6-yl]oxy]ethyl]-amine); CAS No.

80410-33-9)、俄加福斯38(雙(2,4-二-三級丁基-6-甲基苯基)乙基亞磷酸酯

(bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-ethyl-phosphite)

; CAS No. 145650-60-8)、蘇米里熱TPL-R(3,3'-硫二丙酸二月桂酯(dilauryl 3,3'-thiodipropionate); CAS No.

123-28-4)、蘇米里熱TPM(3,3'-硫二丙酸肉豆蔻基酯(dimyristyl 3,3'-thiodipropionate); CAS No.

16545-54-3)、蘇米里熱TPS(3,3'-硫二丙酸二(十八基)酯(distearyl 3,3'-thiodipropionate); CAS No. 693-36-7)、

蘇米里熱TP-D(新戊四醇基四(β -月桂基硫丙酸酯)

((pentaerythrityl tetra(beta-laurylthiopropionate))); CAS No. 29598-76-3)、蘇米里熱MB(2-巯苯并咪唑

(2-mercaptobenzimidazole); CAS No. 583-39-1)、ADK STAB AO-412S(2,2-雙[[3-(十二基硫基)-1-側氧丙氧基]

甲基]丙烷-1,3-二基雙[3-(十二基硫基)丙酸酯]

(2,2-bis[[3-(dodecylthio)-1-oxopropoxy]methyl]propane-1,3-diylbis[3-(dodecylthio)propionate])、ADK STAB

AO-503(硫醚抗氧化劑(thioether antioxidant))、俄加諾克斯PS 800FD(3,3'-硫二丙酸二(十二基)酯

(didodecyl-3,3'-thiodipropionate); CAS No. 123-28-4)或

俄加諾克斯 PS 802FD (3,3'-硫二丙酸二(十八基)酯
(dioctadecyl-3,3'-thiodipropionate); CAS No.

693-36-7)), 其中上述列出的 ADK 材料係日本東京的艾迪科股份(有限)公司之產品; 上述列出的蘇米里熱材料係日本東京的住友化學有限公司(Sumitomo Chemical Co., Ltd.)之產品; 及上述列出的俄加諾克斯或俄加福斯材料係汽巴精化股份(有限)公司(Ciba Specialty Chemicals Corp.)之產品。可在到此為止所附加的附件“A”中找到上述材料之化學結構以及另一種商品名和供應者。

又進一步, 將了解實施例 1 至 12 係非為限制的實施例。也就是說, 提供此僅用以闡明根據本發明的某些具體實例已經實際上減少實行。考慮到於此上述所提供的降~~花~~烯型式單體之揭示, 一般技藝之人士將知道前述提及的實施例不僅係根據此揭示可為之可能的聚合物及/或組成物具體實例。

關於使用根據本揭示的聚合物組成物具體實例之方法, 此方法具體實例包括形成想要/適當的聚合物組成物及將此組成物塗布或鑄膜在基材上面/到基材上。此鑄膜包括用來將聚合物組成物塗布到基材上之任何適當的方法, 例如藉由旋轉塗布、噴灑塗布或刮刀方法。再者, 關於根據本揭示的成膜具體實例, 此具體實例包括塗布後烘烤(PAB)及硬化烘烤, 其中後者係在溫度足以活化存在於該聚合物組成物中之熱酸產生劑(TAG)下進行, 其中此 TAG 活化起始該聚合物的交聯, 其除了別的以外對該層/膜提供變硬。

根據本揭示的層/膜具體實例之進一步用途，參考美國專利案號 7,361,931，其描述出習知已知的平板顯示器(包括主動式矩陣液晶顯示器)具有一個對許多的顯示器畫素之每個提供一個用於切換之薄膜電晶體(TFT)的組態。該'931專利進一步描述出必需提供一遮蔽工具(一遮光工具)來防止光進入 TFTs，因此，此遮蔽工具造成該基材在上面具有不平整。熟習該項技術者應該認知到想要消除或減少此不平整，及根據本揭示的具體實例可提供此想要的結果。再者，如於本文中所闡明，此聚合物層或膜具體實例顯示出遍及可見光光譜具有高透明度、優良的熱穩定性、耐 NMP(製造此顯示器時常見的溶劑)性及硬度足以避免或最小化由處理所引起的膜或層缺陷之特徵。

【實施方式】

[實施例 1：MeOAcNB/MGENB(80：20)之聚合物合成]

將 MeOAcNB(醋酸雙環[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲酯，7.87克，47.4毫莫耳)及 MGENB(2.13克，11.8毫莫耳)溶解在甲苯(15.17克)與 MEK(1.17克)中，並將其填入至反應容器。以氮氣噴射該溶液 30分鐘以移除氧，然後將其加熱至 60℃。一旦在該溫度時，經由注射器將在 7.00克甲苯中的(η^6 -甲苯)Ni(C₆F₅)₂(0.164克，0.34毫莫耳)(在手套箱中製備)加入至該反應容器。允許在 60℃下攪拌該混合物 4.0小時，在此之後，將該溶液冷卻至室溫。以 50克甲苯稀釋該反應混合物，然後以醋酸(2.65克，44.0毫莫耳)及濃度 30%的 H₂O₂水溶液(5.02克，44.0毫莫耳)處理，

以移除 Ni 殘餘物，然後以水清洗。藉由旋轉蒸發移除溶劑以提供淡黃色固體。將該黃色固體再溶解於 THF(50 重量%)中及將其加入至己烷(20 倍過量)，以提供淡黃色粉末，其藉由過濾及在 40°C 下真空乾燥 16 小時。分離出大約 8.6 克(86%)的 MeOAcNB/MGENB 聚合物。藉由 ^{13}C NMR 測定 MeOAcNB 與 MGENB 之莫耳比率為 80 對 20。

[實施例 2：HFANB/C₄F₉NB/MGENB(60:20:20)之聚合物合成]

將 HFANB(3.13 克，11.4 毫莫耳)、C₄F₉NB(1.19 克，3.8 毫莫耳)及 MGENB(0.68 克，3.8 毫莫耳)溶解在甲苯(8.85 克)與 MEK(0.75 克)中，並將其填入至反應容器。以氮氣噴射該溶液 30 分鐘以移除氧，然後將其加熱至 60°C。一旦在該溫度時，經由注射器將在 5.40 克甲苯中的(η^6 -甲苯)Ni(C₆F₅)₂(0.184 克，0.38 毫莫耳)(在手套箱中製備)加入至該反應容器。允許在 60°C 下攪拌該混合物 14.0 小時，在此之後，將該溶液冷卻至室溫。以甲苯(20 克)及 THF(10 克)稀釋該反應混合物，然後以醋酸(3.60 克，60.0 毫莫耳)及 30% H₂O₂ 水溶液(6.81 克，60.0 毫莫耳)處理以移除 Ni 殘餘物，然後以水清洗。藉由旋轉蒸發移除溶劑以提供淡黃色固體。將該黃色固體再溶解於 THF(50 重量%)中及將其加入至己烷(20 倍過量)，以提供淡黃色粉末，其藉由過濾及在 40°C 下真空乾燥 16 小時。分離出大約 3.48 克(70%)的 HFANB/C₄F₉NB/MGENB 聚合物。

[實施例 3：HFANB/C₄F₉NB/MGENB(40:40:20)之聚合物合成]

將 HFANB(2.08 克，7.6 毫莫耳)、C₄F₉NB(2.38 克，7.6

毫莫耳)及 MGENB(0.68 克, 3.8 毫莫耳)溶解在甲苯(8.85 克)與 MEK(0.75 克)中, 並將其填入至反應容器。以氮氣噴射該溶液 30 分鐘以移除氧, 然後將其加熱至 60°C。一旦在該溫度時, 經由注射器將在 5.40 克甲苯中的(η^6 -甲苯)Ni(C₆F₅)₂(0.184 克, 0.38 毫莫耳)(在手套箱中製備)加入至該反應容器。允許在 60°C 下攪拌該混合物 14.0 小時, 在此之後, 將該溶液冷卻至室溫。以甲苯(20 克)及 THF(10 克)稀釋該反應混合物, 然後以醋酸(3.60 克, 60.0 毫莫耳)及 30% H₂O₂ 水溶液(6.81 克, 60.0 毫莫耳)處理以移除 Ni 殘餘物, 然後以水清洗。藉由旋轉蒸發移除溶劑以提供淡黃色固體。將該黃色固體再溶解於 THF(50 重量%)中及將其加入至己烷(20 倍過量), 以提供淡黃色粉末, 其藉由過濾及在 40°C 下真空乾燥 16 小時。分離出大約 3.60 克(70%)的聚合物。

[實施例 4: HFANB/MGENB(80: 20)之聚合物合成]

將 HFANB(4.30 克, 15.7 毫莫耳)及 MGENB(0.70 克, 3.9 毫莫耳)溶解在甲苯(9.25 克)與 MEK(0.75 克)中, 並將其填入至反應容器。以氮氣噴射該溶液 30 分鐘以移除氧, 然後將其加熱至 60°C。一旦在該溫度時, 經由注射器將在 5.00 克甲苯中的(η^6 -甲苯)Ni(C₆F₅)₂(0.190 克, 0.39 毫莫耳)(在手套箱中製備)加入至該反應容器。允許在 60°C 下攪拌該混合物 7.0 小時, 在此之後, 將該溶液冷卻至室溫。以 THF(20 克)稀釋該反應混合物, 然後以醋酸(3.72 克, 62.0 毫莫耳)及 30% H₂O₂ 水溶液(7.03 克, 60.0 毫莫耳)處理以移除 Ni 殘餘物, 然後以水清洗。藉由旋轉蒸

發移除溶劑以提供淡黃色固體。將該黃色固體再溶解於 THF(50 重量%)中及將其加入至己烷(20 倍過量)，以提供淡黃色粉末，其藉由過濾及在 40°C 下真空乾燥 16 小時。分離出大約 3.25 克(65%)的 HFANB/MGENB 聚合物。

[實施例 5：MeOAcNB/EONB(80：20)之聚合物合成]

將 MeOAcNB(7.51 克，45.2 毫莫耳)及 EONB(2.49 克，11.3 毫莫耳)溶解在甲苯(16.00 克)與 MEK(2.33 克)中，並將其填入至反應容器。以氮氣噴射該溶液 30 分鐘以移除氧，然後將其加熱至 60°C。一旦在該溫度時，經由注射器將在 5.00 克甲苯中的(η^6 -甲苯) $\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ (0.156 克，0.32 毫莫耳)(在手套箱中製備)加入至該反應容器。允許在 60°C 下攪拌該混合物 4.0 小時，在此之後，將該溶液冷卻至室溫。以甲苯(30 克)及 THF(20 克)稀釋該反應混合物，然後以醋酸(3.06 克，51.0 毫莫耳)及 30% H_2O_2 水溶液(5.77 克，51.0 毫莫耳)處理以移除 Ni 殘餘物，然後以水清洗。藉由旋轉蒸發移除溶劑以提供淡黃色固體。將該黃色固體再溶解於 THF(50 重量%)中及將其加入至己烷(20 倍過量)，以提供淡黃色粉末，其藉由過濾及在 40°C 下真空乾燥 16 小時。分離出大約 9.06 克(91%)的 MeOAcNB/EONB 聚合物。

[實施例 6：EPENB/MGENB(80：20)之聚合物合成]

將 EPENB(4.66 克，24.0 毫莫耳)及 MGENB(1.32 克，6.0 毫莫耳)溶解在甲苯(12.00 克)與 MEK(0.9 克)中，並將其填入至反應容器。以氮氣噴射該溶液 30 分鐘以移除氧，然後將其加熱至 60°C。一旦在該溫度時，經由注射

器將在 5.00 克甲苯中的 (η^6 -甲苯) $\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ (0.073 克, 0.15 毫莫耳)(在手套箱中製備)加入至該反應容器。允許在 60°C 下攪拌該混合物 5.0 小時, 在此之後, 將該溶液冷卻至室溫。以甲苯 (10 克) 及 THF (6 克) 稀釋該反應混合物, 然後以醋酸 (1.4 克, 23.3 毫莫耳) 及 30% H_2O_2 水溶液 (2.7 克, 23.8 毫莫耳) 處理以移除 Ni 殘餘物, 然後以水清洗。藉由旋轉蒸發移除溶劑以提供淡黃色固體。將該黃色固體再溶解於 THF (50 重量%) 中及將其加入至己烷 (20 倍過量), 以提供白色粉末, 其藉由過濾及在 40°C 下真空乾燥 16 小時。分離出大約 4.1 克 (70%) 的 EPENB/MGENB 聚合物 (GPC $M_w=78,400$, $M_n=44,000$)。

上述提供的每個聚合實施例之產率、 M_w 及 M_n 總整理在下列表 1 中。藉由標準 GPC 技術, 使用聚苯乙烯標準物來測定 M_n 及 M_w 。

表 1

聚合物實施例						
	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6
聚合產率(%)	86	70	70	65	91	70
M_w	45700	26400	18500	28300	41800	78400
M_n	30700	14800	13000	16400	23700	44000

在下列的組成物實施例 (實施例 7-12) 中, 使用三種特定的抗氧化劑/增效劑材料。每種材料的製造商和該材料的化學名稱在下列實施例中第一次使用時提供每種, 之後, 僅提供製造者的商品稱號。

雖然每種聚合物組成物 (實施例 7-12) 皆包含相同的

三種抗氧化劑/增效劑成分，應瞭解如此實施例係非為限制，這些特定成分之使用僅闡明用且應該了解僅指示出由本揭示的膜具體實例所具有之熱及光學穩定性型式，使用多於一種型式的抗氧化劑/增效劑係優良，其中此等抗氧化劑/增效劑型式包括酚樹脂、亞磷酸鹽、硫醚類及其混合物。

儘管以顯示在表 2 的實驗基體中之結果為基礎來製得此特定的抗氧化劑/增效劑成分之選擇。對每種組成物 1-22 來說，該基礎聚合物係 MeOAcNB 同元聚合物，將其鑄膜到玻璃晶圓上以形成 3 微米膜（如在 110°C 下塗布後烘烤 (PAB) 100 秒後測量）。將下述每種膜在 280°C 下加熱 30 分鐘及選擇特定三種添加劑包裹後，測量二十二個 3 微米膜、十九個樣品組成物（含有所指示出的添加劑）及三個對照組成物（不含添加劑）在 400 奈米處的透明度 %。

表2

實施例 編號	添加劑-A		添加劑-B		C		400奈米，3微米FT
	型式	phr	型式	phr	型式	phr	透明度(%)
1	-	-	-	-	-	-	18.4
2	AO-30	1	PEP-36	1	-	-	41.4
3	AO-40	1	HP-10	1	-	-	23.1
4	AO-60	1	PEP-36	1	-	-	50.1
5	AO-80	1	HP-10	1	-	-	38.4
6	AO-30	1	HP-10	1	-	-	34.5
7	AO-40	1	PEP-36	1	-	-	19.6
8	AO-60	1	HP-10	1	-	-	67.9
9	AO-80	1	PEP-36	1	-	-	63.8
10	-	-	-	-	-	-	6.5
11	AO-60	3	PEP-36	3	-	-	65.5
12	AO-80	3	PEP-36	3	-	-	25
13	AO-20	3	PEP-36	3	-	-	12.2
14	AO-330	3	PEP-36	3	-	-	26.7
15	AO-60	3	HP-10	3	-	-	59.2
16	AO-80	3	HP-10	3	-	-	39
17	AO-20	3	HP-10	3	-	-	16.6
18	AO-330	3	HP-10	3	-	-	25.4
19	-	-	-	-	-	-	10.2
20	AO-60	3	PEP-36	3	-	-	63.5
21	AO-60	3	PEP-36	3	AO-412S	1	79.9
22	AO-60	3	PEP-36	3	AO-412S	3	96

當然，由熟習該項技術者了解，在下列實施例 7-12 每個中所使用之特定的添加劑包裹僅提供用於闡明的目的。也就是說，根據小實驗設計之此成功包裹的選擇闡明可容易地決定另一種抗氧化劑/增效劑添加劑包裹而不需要過度實驗。任何此可替換的包裹係於本文所提供的教導之結果，將了解它們含有本揭示的具體實例之範圍。

[實施例 7-12：熱可硬化的組成物之製備]

對實施例 7 至 12 每個來說，使用 2.0 克從各別實施例 1 至 6 所獲得的聚合物來製備 17 重量百分比 (重量 %) 在 PGMEA 中之聚合物溶液。然後，將下列列出之調配物添加劑 (每種呈指示出的量) 加入及溶解在該聚合物溶液中，但是，對實施例 12 來說，在此之後及將該溶液過濾過 1 微米注射器過濾器。

對每個實施例來說，加入 SI-150L (如為 0.08 克 50 重量 % 的 GBL 溶液)，其中 SI-150L 係三信化學工業有限公司對六氟銻酸二甲基 (對乙醯氧基苯基) 鎂之商品名稱。對每種抗氧化劑/增效劑添加劑來說，每種添加劑所加入的量 (以克計) 指示在下列表 3 中。所使用的添加劑係 ADK STAB AO-60，艾迪科股份 (有限) 公司對 (四 {3-(3,5-二 (三級丁基)-4-羥基苯基) 丙酸新戊四醇酯}) 之商品名稱；ADK STAB PEP-36，艾迪科股份 (有限) 公司對 (3,9-雙 (2,6-二 (三級丁基)-4-甲基苯氧基)-2,4,8,10-四氧-3,9-二磷螺 (5.5) 十一烷之商品名稱；及艾迪科史戴普 AO-412S，艾迪科股份 (有限) 公司對 2,2-雙 [[3-(十二基硫基)-1-側氧丙氧基] 甲基] 丙烷-1,3-二基雙 [3-(十二基硫基) 丙酸酯] 之商品名稱。

表3

添加劑	實施例7	實施例8	實施例9	實施例10	實施例11	實施例12
AO-60	0.1	0.06	0.06	0.06	0.1	0.06
PEP-36	0.03	0.06	0.06	0.06	0.03	0.03
AO-412S	0.1	0.06	0.06	0.06	0.1	0.06

[用於經硬化的材料之評估程序]

評估上述例示之每種熱可硬化組成物之相關的透明度、熱穩定性、鉛筆硬度及NMP容許度。下列提供用於每種評估測試的一般程序與提供在表4的評估測試結果。

透明度

將每種所配製的溶液旋轉鑄膜到玻璃晶圓上以形成3微米膜。在鑄膜後，讓該膜接受在110℃下的塗布後烘烤(PAB)100秒。測量在空氣中於280℃下熱處理30分鐘前後，在400奈米處的透明度。

熱穩定性

將每種所配製的溶液旋轉鑄膜到4英吋矽晶圓上以形成3微米膜。在鑄膜後，讓該膜接受在110℃下的塗布後烘烤(PAB)100秒及隨後的硬化烘烤(在空氣中於250℃下進行30分鐘)。從矽晶圓刮除一部分的硬化膜及在上面進行TG/DTA分析。該測量條件為在N₂氣流下每分鐘10℃的溫度跳躍，結果以觀察到1%重量損失之溫度提供。

鉛筆硬度

將每種所配製的溶液旋轉鑄膜到4英吋矽晶圓上以形成3微米膜。在鑄膜後，讓該膜接受在110℃下的塗布後烘烤(PAB)100秒及隨後的硬化烘烤(在空氣中於250℃下進行30分鐘)。在硬化烘烤後，除了缺乏特定的溫度及濕度控制而使用周圍(在測試那時)溫度及濕度控制外，使用ASTM D3363的程序進行鉛筆硬度測試。

NMP(N-甲基吡咯啉酮)容許度

將每種所配製的溶液旋轉鑄膜到4英吋矽晶圓上以

形成3微米膜。在鑄膜後，讓該膜接受在110℃下的塗布後烘烤(PAB)100秒及隨後的硬化烘烤(在空氣中於250℃下進行30分鐘)。在硬化烘烤後，測量膜厚；於40℃下，將該膜浸泡在NMP中10分鐘，及再測量膜厚。將膜厚差異記錄為膜厚損失百分比。

表4

評估實施例						
測試	實施例 7	實施例 8	實施例 9	實施例 10	實施例 11	實施例 12
在加熱前之透明度(%)	100	100	100	100	100	100
透明度(在280℃30分鐘後)(%)	98	100	100	100	100	97
1%重量損失的溫度(℃)	297	290	295	290	308	313
鉛筆硬度	4H	4H	4H	4H	6H	4H
NMP容許度*(%)	<1.0	<1.0	<1.0	12	<1.0	<1.0

*：以之後/之前的膜厚計算

現在，應該認知到已經描述的聚合物、聚合物組成物及聚合物層具體實例對形成能滿足對在液晶顯示器、有機發光二極體顯示器及其它光電子裝置之製造時所使用的透明層之需求的層有用。

【圖式簡單說明】

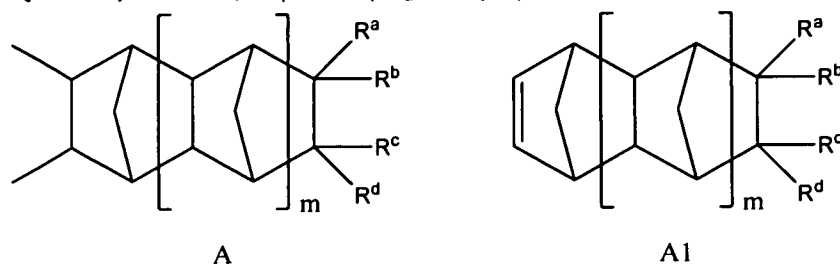
無。

【主要元件符號說明】

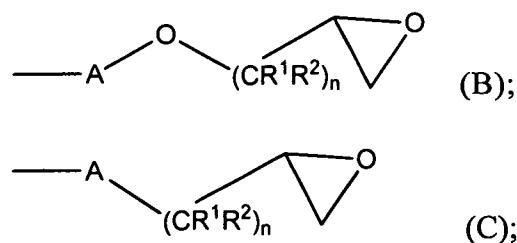
無。

七、申請專利範圍：

1. 一種成層聚合物，其實質上由一第一型式的降^萜烯型式重覆單元及一第二型式的降^萜烯型式重覆單元所組成，其每種皆由式 A 表示，此等型式之重覆單元係衍生自由式 A1 表示的降^萜烯型式單體：

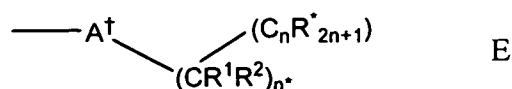


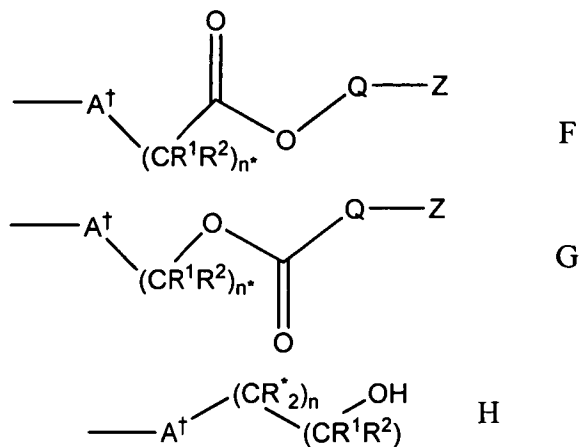
其中 m 係 0、1 或 2；對該第一型式重覆單元來說， R^a 、 R^b 、 R^c 及 R^d 之至少一個係可交聯的烴基懸掛基團 (pendent group)，烴基懸掛基團係選自由式 B 及 C 組成之基團：



其中 n 係從 1 至 4 的整數，A 係選自由亞甲基及 C_2 至 C_6 伸烷基組成之基團的選擇性連結基團， R^1 與 R^2 皆各自獨立地選自由氫、甲基或乙基組成之基團；

及對該第二型式重覆單元來說， R^a 、 R^b 、 R^c 及 R^d 之至少一個可與該第一型式重覆單元區別及係為烴基懸掛基團，其中該烴基懸掛基團係選自由式 E、F、G 及 H 組成之基團：

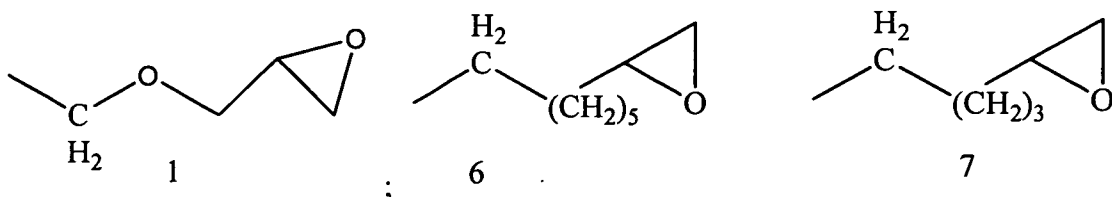




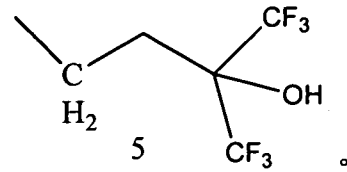
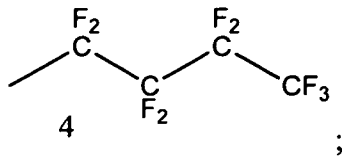
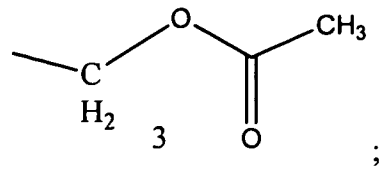
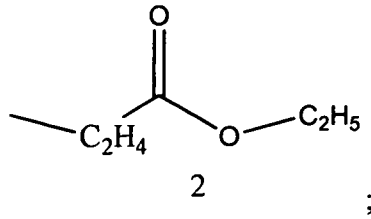
其中 $A^\dagger$ 係為選自由亞甲基、 C_2 至 C_3 伸烷基及 C_2 至 C_6 醚組成之基團的連結基團，對式 E 而言， R^* 、 R^1 與 R^2 各自為氟，及對式 F、G 及 H 而言， R^* 為氫或氟， R^1 與 R^2 各自獨立地選自由氫、氟、甲基、全氟甲基、乙基或全氟乙基組成之基團， n 係從 1 至 6 的整數及 n^* 係從 0 至 3 的整數， Z 係選自由 $(C_n R^{*}_{2n+1})$ 及 $(CR^*_2)_n (CR^1 R^2)_n OH$ 組成之基團，及 Q (若存在的話) 係選自 C_2 至 C_9 伸烷基；

及其餘 R^a 、 R^b 、 R^c 及 R^d 各自獨立地選自由氫及 C_1 至 C_6 烷基組成之基團；及其中在空氣中於 280°C 下熱處理該聚合物之 3 微米膜之曝露 30 分鐘後，該聚合物具有在於 400 奈米處其初始透明度之至少 95% 穿透。

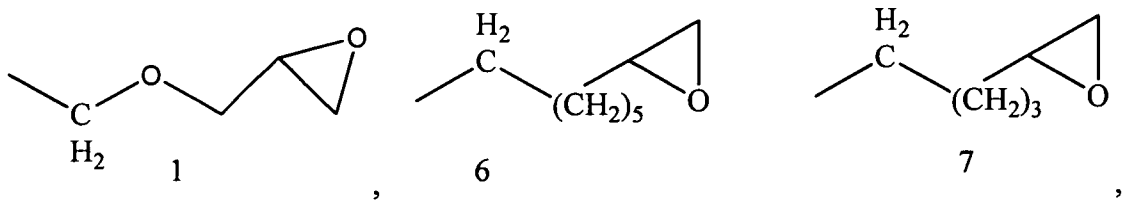
2. 如申請專利範圍第 1 項之成層聚合物，其中該可交聯的懸掛基團係由式 1、6 或 7 表示：



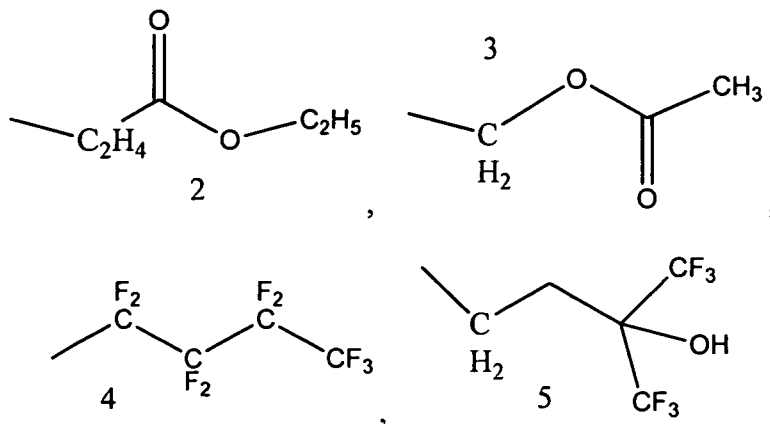
及烴基懸掛基團係由式 2、3、4 或 5 表示：



3.如申請專利範圍第1項之成層聚合物，其實質上由一具有可交聯的懸掛基團之第一型式重覆單元組成，其中該可交聯的懸掛基團係選自於由式1、6或7所表示的基團：



一選自於由式2、3、4或5表示的懸掛基團之第二型式重覆單元：



及更包含一第三型式重覆單元，其可與該第二型式重覆單元區別，其亦選自於由式 2、3、4 或 5 表示的懸掛基團。

4. 一種成層組成物，其包含如申請專利範圍第 1 項之成層聚合物，其更包含一鑄膜溶劑，其中該鑄膜溶劑係選自於下列之一或多種：*N*-甲基吡咯啉酮(NMP)、 γ -丁內酯(GBL)、*N,N*-二甲基乙醯胺(DMA)、二甲基亞砜(DMSO)、二甘醇二甲基醚、二甘醇二丁基醚、丙二醇單甲基醚(PGME)、丙二醇單甲基醚乙酸酯(PGMEA)、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、甲基乙基酮及環己酮。

5. 如申請專利範圍第 4 項之成層組成物，其包含一熱酸產生劑(TAG)及一抗氧化劑/增效添加劑，其中該熱酸產生劑(TAG)及該抗氧化劑/增效添加劑係選自由以下組成之群：

六氟銻酸二甲基(對乙醯氧基苯基)鎢
(dimethyl(p-acetoxyphenyl)sulfonium
hexafluoroantimonate)；

六氟銻酸苄基(對羥基苯基)甲基鎢
(benzyl(p-hydroxyphenyl)methylsulfonium
hexafluoroantimonate)；

六氟銻酸 1-萘基甲基(對羥基苯基)甲基鎢
(1-naphthylmethyl(p-hydroxyphenyl)methylsulfonium
hexafluoroantimonate)；

1,3,5-參(3,5-二-三級丁基-4-羥基苄基)-1,3,5-三吡啶

-2,4,6-三 酮

(1,3,5-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-1,3,5-triazinane-2,4,6-trione) ;

4,4',4''-(丁 烷-1,1,3-三 基)參(2-(三 級 丁 基)-5-甲 基 酚)
(4,4',4''-(butane-1,1,3-triyl)tris(2-(tert-butyl)-5-methylphenol)) ;

4,4'-(丁 烷-1,1-二 基)雙(2-(三 級 丁 基)-5-甲 基 酚)
(4,4'-(butane-1,1-diyl)bis(2-(tert-butyl)-5-methylphenol)) ;

3-(3,5-二-三 級 丁 基-4-羥 基 苯 基)丙 酸 十 八 酯
(octadecyl

3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate) ;

肆(3-(3',5'-二-三 級 丁 基-4-羥 基 苯 基)丙 酸 亞 甲 酯)甲
烷

(tetrakis[methylene-3-(3',5'-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate]methane) ;

2,4,8,10-四 氧 螺[5.5]十 一 烷-3,9-二 基 雙(2-甲 基 丙 烷
-2,1-二 基)雙(3-(3-(三 級 丁 基)-4-羥 基-5-甲 基 苯 基)丙
酸 酯

(2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecane-3,9-diylbis(2-methylpropane-2,1-diyl)bis(3-(3-(tert-butyl)-4-hydroxy-5-methylphenyl)propanoate)) ;

3,3'',5,5''-四-三 級 丁 基-5'-(3,5-二-三 級 丁 基-4-羥 基
苯 基)-2',4',6'-三 甲 基-(1,1':3',1''-聯 三 苯)-4,4''-二 醇
(3,3'',5,5''-tetra-tert-butyl-5'-(3,5-di-tert-butyl-4-hyd

roxyphenyl)-2',4',6'-trimethyl-[1,1':3',1''-terphenyl]-4,4''-diol) ;

2-三級丁基-6-(3-三級丁基-2-羥基-5-甲基苄基)-4-甲基苄基丙烯酸酯

(2-tert-butyl-6-(3-tert-butyl-2-hydroxy-5-methylbenzyl)-4-methylphenyl acrylate) ;

2-[1-(2-羥基-3,5-二-三級戊基苄基)乙基]-4,6-二-三級戊基苄基丙烯酸酯

(2-[1-(2-hydroxy-3,5-di-tert-pentylphenyl)ethyl]-4,6-di-tert-pentylphenyl acrylate) ;

3,9-雙[2-[3-(3-三級丁基-4-羥基-5-甲基苄基)丙醯氧基]-1,1-二甲基乙基]-2,4,8,10-四氧螺[5.5]十一烷
(3,9-bis[2-[3-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)propionyloxy]-1,1-dimethylethyl]-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecane) ;

2,2'-亞甲基雙(6-三級丁基-4-甲基酚)
(2,2'-methylenebis(6-tert-butyl-4-methylphenol)) ;

4,4'-亞丁基雙(6-三級丁基-3-甲基酚)

(4,4'-butylidenebis(6-tert-butyl-3-methylphenol)) ;

4,4'-硫基雙(6-三級丁基-3-甲基酚)

(4,4'-thiobis(6-tert-butyl-3-methylphenol)) ;

硫代二伸乙基雙[3-(3,5-二-三級丁基-4-羥基苄基)丙酸酯 (thiodiethylene

bis[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate]) ;

N,N'-己烷-1,6-二基雙(3-(3,5-二-三級丁基-4-羥基苯基丙醯胺))

(N,N'-hexane-1,6-diylbis(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionamide))) ;

苯丙酸，3,5-雙(1,1-二甲基乙基)-4-羥基-C₇-C₉分支烷基酯 (benzenepropanoic acid,

3,5-bis(1,1-dimethyl-ethyl)-4-hydroxy-C₇-C₉ branched alkyl esters) ;

4,6-雙(十二基硫基甲基)鄰甲酚

(4,6-bis(dodecylthiomethyl)-o-cresol) ;

磷酸鈣 (calcium phosphonate) ;

2-甲基-4,6-雙(辛基磺醯基甲基)酚

(2-methyl-4,6-bis(octylsulfanylmethyl)-phenol) ;

三乙二醇-雙(3-三級丁基-4-羥基-5-甲基苯基)丙酸酯 (triethylene glycol

bis(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)propionate) ;

1,6-六亞甲基-雙(3,5-二-三級丁基-4-羥基苯丙酸羥酯)

(1,6-hexamethylene bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate)) ;

2,6-二-三級丁基-4-(4,6-雙(辛基硫基)-1,3,5-三吡啶-2-基胺基)酚

(2,6-di-tert-butyl-4-(4,6-bis(octylthio)-1,3,5-triazin-2-ylamino)phenol) ;

亞磷酸鹽穩定劑 (phosphite stabilizer) ;

3,9-雙(十八基氧基)-2,4,8,10-四氧-3,9-二磷螺[5.5]十一烷

(3,9-bis(octadecyloxy)-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-diphosphaspiro[5.5]undecane) ;

硬脂酸鈣潤滑劑 (calcium stearate lubricant) ;

環辛戊烷-四基雙(2,6-二-三級丁基-4-甲基苯基亞磷酸酯) (cyclicneopentane

tetraylbis(2,6-di-*t*-butyl-4-methylphenyl phosphite)) ;

4,8-二-三級丁基-2,10-二甲基-6(辛基氧基)-12H-二苯

并[d,g][1,3,2]二氧雜磷雜環戊燒

(4,8-di-*tert*-butyl-2,10-dimethyl-6-(octyloxy)-12H-dibenzo[d,g][1,3,2]dioxaphosphocine) ;

參(2,4-二-三級丁基苯基)亞磷酸酯

(tris(2,4-di-*tert*-butylphenyl) phosphite) ;

參(4-壬基苯基)亞磷酸酯 (tris(4-nonylphenyl) phosphite) ;

四C₁₂-C₁₅烷基(丙烷-2,2-二基雙(4,1-伸苯基)雙(亞磷酸酯) (tetraC₁₂-C₁₅alkyl

(propane-2,2-diylbis(4,1-phenylene))

bis(phosphite)) ;

亞磷酸辛基二苯基酯 (octyl diphenyl phosphite) ;

亞磷酸癸基二苯基酯 (decyl diphenyl phosphite) ;

亞磷酸三(癸基)酯 (tris(decyl) phosphite) ;

參[2-[[2,4,8,10-四-三級丁基二苯并[d,f][1,3,2]二氧磷呋-6-基]氧基]乙基]胺

(tris[2-[[2,4,8,10-tetra-tert-butylidibenzo[d,f][1,3,2]dioxaphosphin-6-yl]oxy]ethyl]-amine) ;

雙(2,4-二-三級丁基-6-甲基苯基)乙基亞磷酸酯
(bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-ethyl-phosphite) ;

3,3'-硫二丙酸二月桂酯 (dilauryl
3,3'-thiodipropionate) ;

3,3'-硫二丙酸肉豆蔻基酯 (dimyristyl
3,3'-thiodipropionate) ;

3,3'-硫二丙酸二(十八基)酯 (distearyl
3,3'-thiodipropionate) ;

新戊四醇基四(β -月桂基硫丙酸酯) ((pentaerythrityl
tetra(betalaurylthiopropionate)) ;

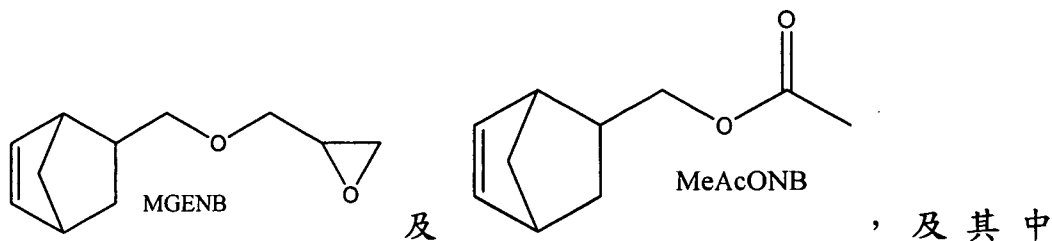
2-巯苯并咪唑 (2-mercaptobenzimidazole) ;

2,2-雙[[3-(十二基硫基)-1-側氧丙氧基]甲基]丙烷
-1,3-二基雙[3-(十二基硫基)丙酸酯]
(2,2-bis[[3-(dodecylthio)-1-oxopropoxy]methyl]propane-1,3-diylbis[3-(dodecylthio)propionate]) ; 及

硫醚抗氧化劑 (thioether antioxidant) ; 或其任何組合
中之混合物。

6. 一種成層組成物，其包含一降萜烯型式聚合物、一熱酸產生劑、環新戊烷四基雙(2,6-二(三級丁基)-4-甲基苯基亞磷酸酯)、肆[亞甲基-3-(3',5'-二(三級丁基)-4-羥基苯基)丙酸酯]甲烷及新戊四醇基四(β -月桂基硫丙酸酯)。

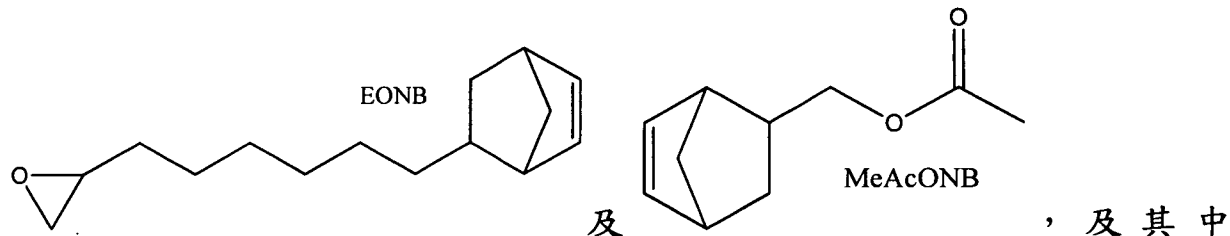
- 7.如申請專利範圍第6項之成層組成物，其中該降~~萜~~烯型式聚合物包含衍生自下列之重覆單元：



該熱酸產生劑係選自於六氟銻酸二甲基(對乙醯氧基苯基)鎢、六氟銻酸苄基(對羥基苯基)甲基鎢及六氟銻酸1-萘基甲基(對羥基苯基)甲基鎢。

- 8.如申請專利範圍第7項之成層組成物，其中該熱酸產生劑係六氟銻酸二甲基(對乙醯氧基苯基)鎢。

- 9.如申請專利範圍第6項之成層組成物，其中該降~~萜~~烯型式聚合物包含衍生自下列的重覆單元：



該熱酸產生劑係選自於六氟銻酸二甲基(對乙醯氧基苯基)鎢、六氟銻酸苄基(對羥基苯基)甲基鎢及六氟銻酸1-萘基甲基(對羥基苯基)甲基鎢。

- 10.如申請專利範圍第9項之成層組成物，其中該熱酸產生劑係六氟銻酸二甲基(對乙醯氧基苯基)鎢。