



(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 I515226 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：099114820

(51)Int. Cl. : *C08G73/06 (2006.01)*  
*G02B1/04 (2006.01)*  
*C08J3/24 (2006.01)*

(30)優先權：2009/05/07 日本 2009-112880  
 2009/06/15 日本 2009-142249  
 2009/07/24 日本 2009-173329  
 2009/07/29 日本 2009-176265  
 2010/03/29 日本 2010-074628  
 2010/03/29 日本 2010-074651

(71)申請人：日產化學工業股份有限公司 (日本) NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD. (JP)  
 日本

(72)發明人：西村直也 NISHIMURA, NAOYA (JP) ; 加藤拓 KATO, TAKU (JP) ; 小澤雅昭 OZAWA, MASAAKI (JP) ; 飛田將大 HIDA, MASAHIRO (JP) ; 小出泰之 KOIDE, YASUYUKI (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

JP 7-113009A

JP 2001-503077A

審查人員：趙偉志

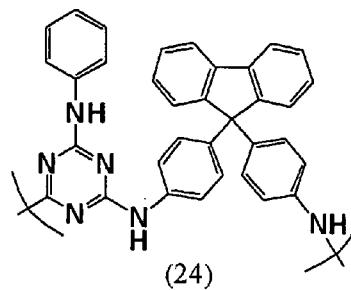
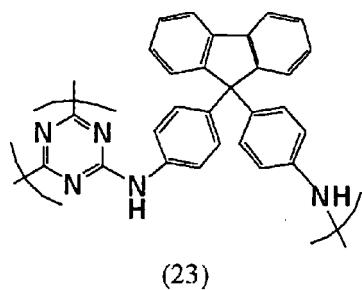
申請專利範圍項數：23 項 圖式數：120 共 223 頁

(54)名稱

含三氮唑環之聚合物及含其之膜形成用組成物

(57)摘要

本發明之含有例如下述式(23)或(24)表示之具有三氮唑環之重複單位結構的聚合物，即使不添加金屬氧化物，也可以聚合物單獨達成高耐熱性、高透明性、高折射率、高溶解性、低體積收縮。



## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係有關含三氮咜環之聚合物及含有該聚合物的膜形成用組成物。

### 【先前技術】

目前為止，有各種嘗試使高分子化合物形成高機能化。例如藉由導入芳香族環、鹵素原子、硫原子，使高分子化合物形成高折射率化的方法。其中，導入硫原子之環硫化物 (episulfide) 高分子化合物及硫胺基甲酸乙酯高分子化合物已作為眼鏡用高折射率透鏡使用。

但是聚合物單獨很難設計折射率超過 1.7 的材料，因此最可能達成更高折射率化的方法為使用無機金屬氧化物的方法已為人知。

例如使用混合矽氧烷聚合物與分散有氧化鋯或氧化鈦等之微粒子分散材料所成的混合材料，提高折射率的方法 (專利文獻 1)。

此外，也有在矽氧烷聚合物之一部份導入高折射率之縮合環狀骨架的手法 (專利文獻 2)。

另外，也有許多嘗試賦予高分子化合物耐熱性，具體而言，藉由導入芳香族環，可提高高分子化合物之耐熱性，已為人知。例如主鏈具有取代芳香烴重複單位之聚芳香烴共聚合物 (專利文獻 3)，此高分子化合物主要用於耐熱性塑膠。

三聚氰胺樹脂係三氮咁系的樹脂，已頗為人知，但是其分解溫度遠低於石墨等的耐熱性材料。

目前為止，由碳及氮所構成之耐熱性有機材料，主要使用芳香族聚醯亞胺或芳香族聚醯胺，此等材料因具有直鏈構造，因此耐熱溫度不高。

具有耐熱性之含氮高分子材料，例如有三氮咁系縮合材料（專利文獻4）。

但是近年開發液晶顯示器、有機電致發光元件（EL）顯示器、光半導體（LED）元件、固體攝像元件、有機薄膜太陽電池、色素增感太陽電池及有機薄膜電晶體（TFT）等之電子裝置時，要求高機能的高分子材料。

所要求的具體特性例如有1) 耐熱性、2) 透明性、3) 高折射率、4) 高溶解性、5) 低體積收縮率等。

但是上述眼鏡用高折射率透鏡用材料，一般缺乏耐熱性，必須在200°C以下的溫度範圍製作，不適合在大氣下，以300°C燒成等之製程。

導入芳香族環或三氮咁的高分子化合物，一般對溶劑之溶解性不足，因此不溶於安全性溶劑的光阻溶劑，而顯示高溶解性的材料，一般透明性低。

使用無機金屬氧化物的材料係存在著折射率與透明性無法同時成立的關係，因此很難保持高折射率的狀態下，提高透明性。

此材料係因含有性質不同的微粒子，因此經過蝕刻或灰化等之乾式製程時，蝕刻速度不安定，不易得到均一膜

厚的被膜，製作元件時，有製程寬容度變小的問題。

但是高分枝聚合物大致分成超分枝聚合物與樹枝狀型高分子。

超分枝聚合物係指例如使  $AB_x$  型之多官能性單體（其中，A 與 B 係互相反應的官能基、B 的數 X 係 2 以上）聚合所得之具有不規則的分枝結構的高分枝聚合物。

樹枝狀型高分子係指具有規則之分枝結構的高分枝聚合物。超分枝聚合物具有比樹枝狀型高分子更容易合成，高分子量體也容易合成的特徵。

具有三氮咜環之超分枝聚合物有作為難燃劑用途而合成的報告例（非專利文獻 1）。

[先行技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻 1]特開 2007-246877 號公報

[專利文獻 2]特開 2008-24832 號公報

[專利文獻 3]美國專利第 5886130 號說明書

[專利文獻 4]特開 2000-53659 號公報

[非專利文獻]

[非專利文獻 1]Journal of Applied Polymer Science、第 106 卷、95-102 頁（2007 年）

【發明內容】

## [發明概要]

### [發明欲解決的課題]

本發明係有鑑於這種情事而完成者，本發明之目的係提供即使不添加金屬氧化物，以聚合物單獨可達成高耐熱性、高透明性、高折射率、高溶解性、低體積收縮之含三氮咜環之聚合物及含有此聚合物的膜形成用組成物。

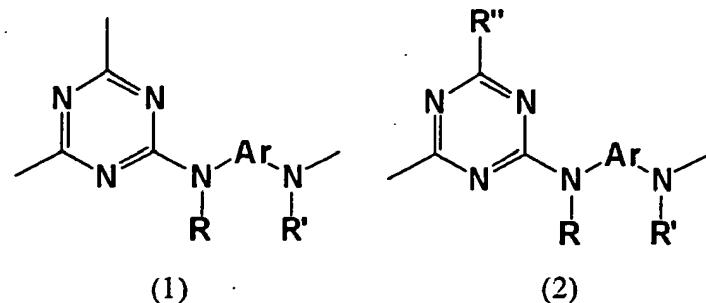
### [解 決 課 題 的 手 段 ]

本發明人等爲了達成上述目的，精心研究的結果，發現含有具有三氮呴環及芳香環之重複單位的聚合物，可以聚合物單獨達成高耐熱性、高透明性、高折射率、高溶解性、低體積收縮，適合作爲製作電子裝置時的膜形成用組成物，遂完成本發明。

換言之，本發明係

1. 一 種 含 三 氮 吩 環 之 聚 合 物 ， 其 特 徵 係 含 有 下 述 式 ( 1 ) 或 ( 2 ) 表 示 之 重 複 單 位 結 構 者 ，

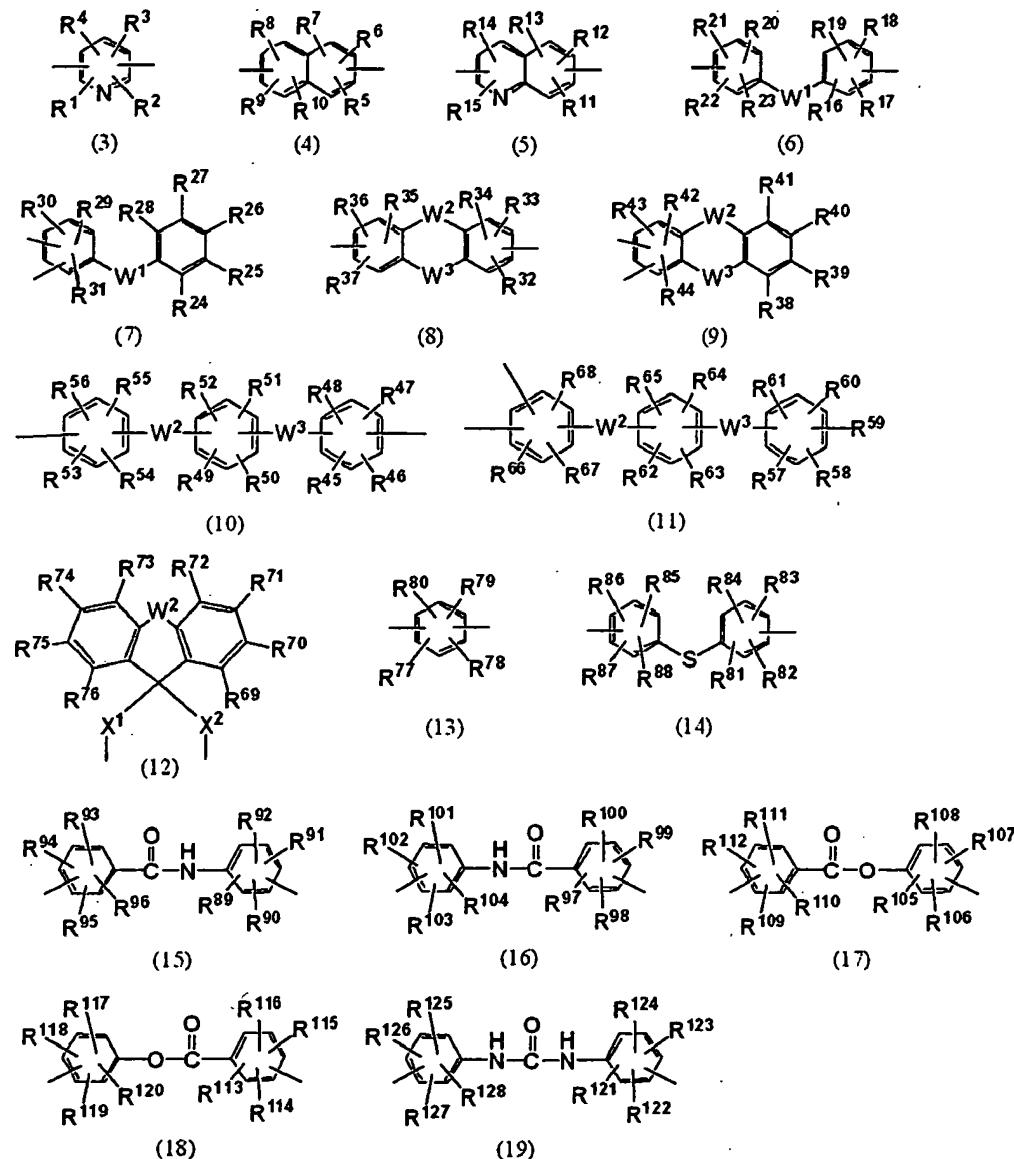
[化1]



{式中，R及R'係互相獨立表示氫原子、烷基、烷氧基、芳基、或芳烷基，R"係表示烷基、芳烷基、芳基、烷基胺基、含有烷氧基甲矽烷基之烷基胺基、芳烷基胺基、芳基胺

基、烷氧基、芳烷基氧基或芳氧基，Ar係表示選自式(3)～(19)所示之群之至少1種。

[化2]



〔式中，R<sup>1</sup>～R<sup>128</sup>係互相獨立表示氫原子、鹵素原子、羧基、磺酸基、碳數1～10之可具有分枝結構的烷基、或碳數1～10之可具有分枝結構的烷氧基，

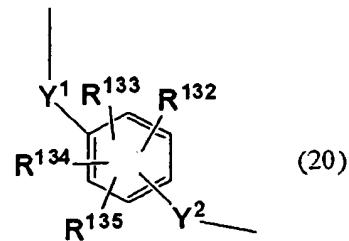
W<sup>1</sup>係表示單鍵、C=O或NR<sup>129</sup>（R<sup>129</sup>係表示氫原子或碳數1～10之可具有分枝結構的烷基），

W<sup>2</sup>及W<sup>3</sup>係互相獨立表示單鍵、CR<sup>130</sup>R<sup>131</sup>（R<sup>130</sup>及R<sup>131</sup>

係互相獨立表示氫原子或碳數1~10之可具有分枝結構的烷基（但是此等可一同形成環））、C=O、O、S、SO、SO<sub>2</sub>、或NR<sup>129</sup>（R<sup>129</sup>係表示與前述相同意義），

X<sup>1</sup>及X<sup>2</sup>係互相獨立表示單鍵、碳數1~10之可具有分枝結構之伸烷基、或式（20）

[化3]



（式中，R<sup>132</sup>~R<sup>135</sup>係互相獨立表示氫原子、鹵素原子、羧基、磺酸基、碳數1~10之可具有分枝結構之烷基、或碳數1~10之可具有分枝結構的烷氧基，

Y<sup>1</sup>及Y<sup>2</sup>係互相獨立表示單鍵或碳數1~10之可具有分枝結構之伸烷基）

表示之基）}。

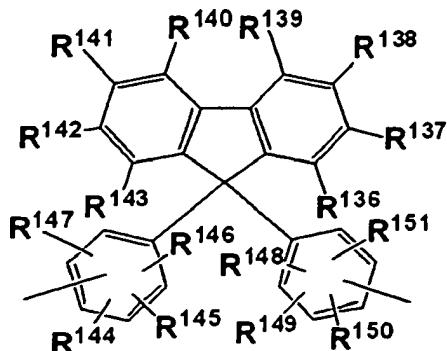
2. 如上述第1項之含三氮呂環之聚合物，其中前述Ar為選自式（6）~（12）表示之群之至少1種。

3. 如上述第1項之含三氮呂環之聚合物，其中前述Ar為選自式（8）、（9）及（12）表示之群之至少1種。

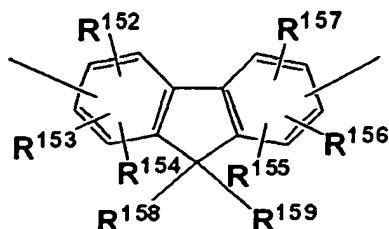
4. 如上述圍第1項之含三氮呂環之聚合物，其中前述Ar為選自式（6）、（13）及（15）~（19）表示之群之至少1種。

5. 如上述第1項之含三氮呂環之聚合物，其中前述Ar為下述式（21）或（22）表示者，

[化4]



(21)

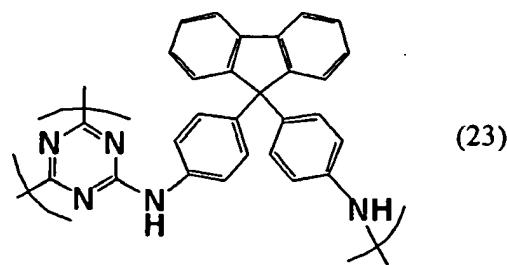


(22)

(式中，R<sup>136</sup>~R<sup>159</sup>係互相獨立表示氫原子、鹵素原子、羧基、磷酸基、碳數1~10之可具有分枝結構的烷基（但是R<sup>158</sup>及R<sup>159</sup>可一同形成環）、或碳數1~10之可具有分枝結構的烷氧基）。

6. 如上述第1項之含三氮呂環之聚合物，其中前述重複單位結構為式(23)所示者，

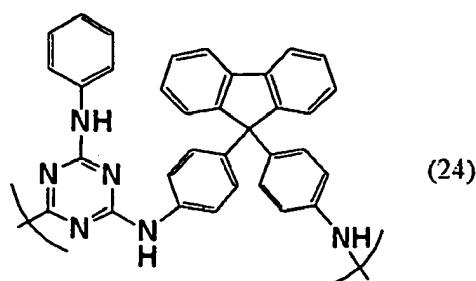
[化5]



(23)

7. 如上述第1項之含三氮呂環之聚合物，其中前述重複單位結構為式(24)所示者，

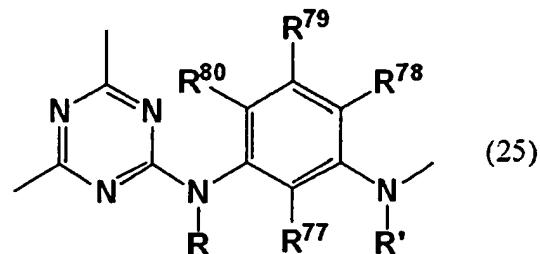
[化6]



(24)

8. 如上述第1項之含三氮呂環之聚合物，其係含有下述式(25)表示之重複單位結構，

[化7]



(式中，R、R'及R<sup>77</sup>~R<sup>80</sup>係表示與前述相同意義)。

9. 如上述第8項之含三氮呂環之聚合物，其係含有下述式(26)表示之重複單位結構，

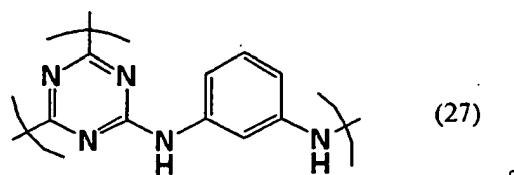
[化8]



(式中，R及R'係表示與前述相同意義)。

10. 如上述第8項之含三氮呂環之聚合物，其中前述重複單位結構為式(27)所示者，

[化9]



11. 如上述第1~10項中任一項之含三氮呂環之聚合物，其中至少1個末端為烷基、芳烷基、芳基、烷基胺基、含有烷氧基甲矽烷基之烷基胺基、芳烷基胺基、芳基胺基、烷氧基、芳烷基氧基、芳氧基、或酯基所封端。

12. 如上述第11項之含三氮咜環之聚合物，其係具有至少1個三氮咜環末端，此三氮咜環末端為烷基、芳烷基、芳基、烷基胺基、含有烷氧基甲矽烷基之烷基胺基、芳烷基胺基、芳基胺基、烷氧基、芳烷基氧基、芳氧基、或酯基所封端。

13. 一種膜形成用組成物，其特徵係含有上述第1~12項中任一項之含三氮咜環之聚合物。

14. 一種膜，其特徵係含有上述第1~12項中任一項之含三氮咜環之聚合物。

15. 一種電子裝置，其特徵係具備基材與形成於此基材上之上述第14項的膜。

16. 一種光學構件，其特徵係具備基材與形成於此基材上之上述第14項的膜。

17. 一種固體攝像元件，其特徵係具備至少一層上述第14項的膜之由電荷耦合元件或互補金屬氧化膜半導體所構成。

18. 一種固體攝像元件，其特徵係具備上述第14項的膜作為彩色濾光片上的平坦化層。

19. 一種含有三氮咜環之超分枝聚合物之製造方法，其特徵係將含有鹵化三聚氰酸或二胺基芳基化合物及有機溶劑的溶液加熱至60~150°C，此溫度下，將二胺基芳基化合物或鹵化三聚氰酸添加於前述溶液中，以一階段得到含有三氮咜環之超分枝聚合物。

20. 一種含有三氮咜環之超分枝聚合物之製造方法，

其特徵係由將鹵化三聚氰酸及二胺基芳基化合物在有機溶劑中，以-50~50°C反應的第一步驟及此步驟後接著以60~150°C反應的第二步驟所構成。

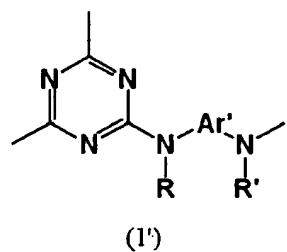
21. 一種含有三氮呴環之超分枝聚合物之製造方法，其特徵係相對於前述鹵化三聚氰酸化合物為0.05~500當量之有機單胺的存在下，使鹵化三聚氰酸化合物與二胺基芳基化合物聚合者。

22. 一種含有三氮呴環之超分枝聚合物，其特徵係藉由上述第21項之製造方法所製得。

23. 一種組成物，其特徵係含有上述第22項之含有三氮呴環之超分枝聚合物與交聯劑。

24. 一種組成物，其特徵係含有：含有下述式(1')表示之重複單位結構之含有三氮呴環之超分枝聚合物與交聯劑者，

[化10]



(式中，R及R'係互相獨立表示氫原子、烷基、烷氧基、芳基、或芳烷基，Ar'係表示含有芳香環及雜環中任一或雙方之2價有機基)。

25. 如上述第24項之組成物，其中前述Ar'為表示選自式(3)~(6')、及(7')~(19)所示之群的至少1種，

狀型、較佳為超分枝型，即可控制物性。

本發明之超分枝聚合物具有高折射率係因形成超分枝型的結構，使三氮咜環與芳基（Ar）部分密集，提高電子密度的緣故。

特別是上述R及/或R'為氫原子時，藉由形成超分枝型的結構，使三氮咜環狀之氮原子與胺部位之氫原子進行氫鍵，而三氮咜環與芳基（Ar）部分更密集，而提高電子密度。

因此，即使其分子中不具有硫原子的聚合物也顯示例如折射率1.70（550nm下測定）以上的高折射率。

此折射率的範圍係因使用的場合而異，但是下限值較佳為1.70以上，更佳為1.75以上，更佳為1.80以上。上限值無特別限制，較佳為2.00~1.95以下。

此外，即使將茀骨架等之剛直部位用於聚合物之主要的重複單位，也不會損及溶解性，可調製可溶於安全性高之光阻溶劑的清漆。

即使是高分子量的化合物，當溶解於溶劑時為低黏度，此外，具有間苯二胺部位之聚合物等因對各種有機溶劑之溶解性優異，因此使用性優異。

不含金屬氧化物，以聚合物單獨可具有高折射率，因此即使經過蝕刻或灰化等之乾式製程時，蝕刻速度固定，可得到均一膜厚的被膜，製作元件時製程寬容度變大。

本發明之含三氮咜環之聚合物係改變合成時之出發原料之單體的種類，可控制此聚合物所具有的各種物性。

本發明之含三氮咜環之聚合物的製法方法係以一階段的加熱步驟，不會凝膠化而得到聚合物。而原料之鹵化三聚氰酸化合物與二胺基芳基化合物即使 2：3 之莫耳比以外，也不會凝膠化而得到聚合物，因此可任意控制三氮咜部分與二胺部分之組成或所得之聚合物的分子量。

上述非專利文獻 1 所記載的製造方法係將鹵化三聚氰酸化合物與二胺基芳基化合物以 2：3 的莫耳比投入後，必須以三階段不同的反應溫度反應，但是此方法無法控制所得之聚合物的分子量。而且溶解於二甲基乙醯胺之鹵化三聚氰酸化合物在室溫滴下，因此聚合物容易著色。

本發明之含三氮咜環之聚合物係適合作為高耐熱性絕緣材料或要求高折射率之透鏡用構件使用。

使用具有如上述特性之本發明之含三氮咜環的聚合物製作的膜適合作為製作液晶顯示器、有機電致發光元件 (EL) 顯示器、光半導體 (LED) 元件、固體攝像元件、有機薄膜太陽電池、色素增感太陽電池及有機薄膜電晶體 (TFT) 等之電子裝置時的一構件使用。

特別是適合作為要求高折射率之固體攝像元件之構件之光二極體上之埋入膜及平坦化膜、彩色濾光片前後之平坦化膜、微透鏡、微透鏡上之平坦化膜及保護膜使用。

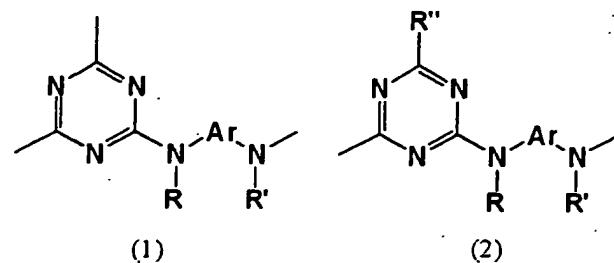
### [實施發明之形態]

以下詳細說明本發明。

本發明之含三氮咜環之聚合物係含有下述式 (1) 或

(2) 表示之重複單位結構者。

[化13]



上述式中，R及R'係互相獨立表示氢原子、烷基、烷氧基、芳基、或芳烷基，R"係表示烷基、芳烷基、芳基、烷基胺基、含有烷氧基甲矽烷基之烷基胺基、芳烷基胺基、芳基胺基、烷氧基、芳烷基氧基或芳氧基。

本發明中，烷基之碳數無特別限定，較佳為1~20，考慮進一步提高聚合物之耐熱性時，更佳為碳數1~10，更佳為1~3。其結構可為鏈狀、分枝狀、環狀。

烷基之具體例有甲基、乙基、n-丙基、異丙基、環丙基、n-丁基、異丁基、s-丁基、t-丁基、環丁基、1-甲基-環丙基、2-甲基-環丙基、n-戊基、1-甲基-n-丁基、2-甲基-n-丁基、3-甲基-n-丁基、1,1-二甲基-n-丙基、1,2-二甲基-n-丙基、2,2-二甲基-n-丙基、1-乙基-n-丙基、環戊基、1-甲基-環丁基、2-甲基-環丁基、3-甲基-環丁基、1,2-二甲基-環丙基、2,3-二甲基-環丙基、1-乙基-環丙基、2-乙基-環丙基、n-己基、1-甲基-n-戊基、2-甲基-n-戊基、3-甲基-n-戊基、4-甲基-n-戊基、1,1-二甲基-n-丁基、1,2-二甲基-n-丁基、1,3-二甲基-n-丁基、2,2-二甲基-n-丁基、2,3-二甲基-n-丁基、3,3-二甲基-n-丁基、1-乙基-n-丁基、2-乙基-n-丁基、1,1,2-三甲基-n-丙基、1,2,2-三甲基-n-丙

基、1-乙基-1-甲基-n-丙基、1-乙基-2-甲基-n-丙基、環己基、1-甲基-環戊基、2-甲基-環戊基、3-甲基-環戊基、1-乙基-環丁基、2-乙基-環丁基、3-乙基-環丁基、1,2-二甲基-環丁基、1,3-二甲基-環丁基、2,2-二甲基-環丁基、2,3-二甲基-環丁基、2,4-二甲基-環丁基、3,3-二甲基-環丁基、1-n-丙基-環丙基、2-n-丙基-環丙基、1-異丙基-環丙基、2-異丙基-環丙基、1,2,2-三甲基-環丙基、1,2,3-三甲基-環丙基、2,2,3-三甲基-環丙基、1-乙基-2-甲基-環丙基、2-乙基-1-甲基-環丙基、2-乙基-2-甲基-環丙基、2-乙基-3-甲基-環丙基等。

上述烷氧基之碳數無特別限定，較佳為1~20，考慮更提高聚合物之耐熱性時，更佳為碳數1~10，更佳為1~3。該烷基部分的結構可為鏈狀、分枝狀、環狀。

烷氧基之具體例有甲氧基、乙氧基、n-丙氧基、i-丙氧基、n-丁氧基、i-丁氧基、s-丁氧基、t-丁氧基、n-戊氧基、1-甲基-n-丁氧基、2-甲基-n-丁氧基、3-甲基-n-丁氧基、1,1-二甲基-n-丙氧基、1,2-二甲基-n-丙氧基、2,2-二甲基-n-丙氧基、1-乙基-n-丙氧基、n-己氧基、1-甲基-n-戊氧基、2-甲基-n-戊氧基、3-甲基-n-戊氧基、4-甲基-n-戊氧基、1,1-二甲基-n-丁氧基、1,2-二甲基-n-丁氧基、1,3-二甲基-n-丁氧基、2,2-二甲基-n-丁氧基、2,3-二甲基-n-丁氧基、3,3-二甲基-n-丁氧基、1-乙基-n-丁氧基、2-乙基-n-丁氧基、1,1,2-三甲基-n-丙氧基、1,2,2-三甲基-n-丙氧基、1-乙基-1-甲基-n-丙氧基、1-乙基-2-甲基-n-丙氧基

等。

上述芳基之碳數無特別限定，較佳為6~40，考慮更提高聚合物之耐熱性時，更佳為碳數6~16，更佳為6~13。

芳基之具體例有苯基、o-氯苯基、m-氯苯基、p-氯苯基、o-氟苯基、p-氟苯基、o-甲氧基苯基、p-甲氧基苯基、p-硝基苯基、p-氰基苯基、 $\alpha$ -萘基、 $\beta$ -萘基、o-聯苯基、m-聯苯基、p-聯苯基、1-蒽基、2-蒽基、9-蒽基、1-菲基、2-菲基、3-菲基、4-菲基及9-菲基等。

芳烷基之碳數無特別限定，較佳為碳數7~20，其烷基部分可為直鏈、分枝、環狀。

其具體例有苄基、p-甲基苯基甲基、m-甲基苯基甲基、o-乙基苯基甲基、m-乙基苯基甲基、p-乙基苯基甲基、2-丙基苯基甲基、4-異丙基苯基甲基、4-異丁基苯基甲基、 $\alpha$ -萘基甲基等。

烷基胺基之具體例有甲基胺基、乙基胺基、n-丙基胺基、異丙基胺基、n-丁基胺基、異丁基胺基、s-丁基胺基、t-丁基胺基、n-戊基胺基、1-甲基-n-丁基胺基、2-甲基-n-丁基胺基、3-甲基-n-丁基胺基、1,1-二甲基-n-丙基胺基、1,2-二甲基-n-丙基胺基、2,2-二甲基-n-丙基胺基、1-乙基-n-丙基胺基、n-己基胺基、1-甲基-n-戊基胺基、2-甲基-n-戊基胺基、3-甲基-n-戊基胺基、4-甲基-n-戊基胺基、1,1-二甲基-n-丁基胺基、1,2-二甲基-n-丁基胺基、1,3-二甲基-n-丁基胺基、2,2-二甲基-n-丁基胺基、2,3-二甲基-n-丁基胺基、3,3-二甲基-n-丁基胺基、1-乙基-n-丁基

胺基、2-乙基-n-丁基胺基、1,1,2-三甲基-n-丙基胺基、1,2,2-三甲基-n-丙基胺基、1-乙基-1-甲基-n-丙基胺基、1-乙基-2-甲基-n-丙基胺基等。

芳烷基胺基之具體例有苄基胺基、甲氧基羰基苯基甲基胺基、乙氧基羰基苯基甲基胺基、p-甲基苯基甲基胺基、m-甲基苯基甲基胺基、o-乙基苯基甲基胺基、m-乙基苯基甲基胺基、p-乙基苯基甲基胺基、2-丙基苯基甲基胺基、4-異丙基苯基甲基胺基、4-異丁基苯基甲基胺基、萘基甲基胺基、甲氧基羰基萘基甲基胺基、乙氧基羰基萘基甲基胺基等。

芳基胺基之具體例有苯基胺基、甲氧基羰基苯基胺基、乙氧基羰基苯基胺基、萘基胺基、甲氧基羰基萘基胺基、乙氧基羰基萘基胺基、蒽基胺基、芘基胺基、聯苯基胺基、聯三苯基胺基、茀基胺基等。

含有烷氧基甲矽烷基之烷基胺基例如有含有單烷氧基甲矽烷基之烷基胺基、含有二烷氧基甲矽烷基之烷基胺基、含有三烷氧基甲矽烷基之烷基胺基，其具體例有3-三甲氧基甲矽烷基丙基胺基、3-三乙氧基甲矽烷基丙基胺基、3-二甲基乙氧基甲矽烷基丙基胺基、3-甲基二乙氧基甲矽烷基丙基胺基、N-(2-胺基乙基)-3-二甲基甲氧基甲矽烷基丙基胺基、N-(2-胺基乙基)-3-甲基二甲氧基甲矽烷基丙基胺基、N-(2-胺基乙基)-3-三甲氧基甲矽烷基丙基胺基等。

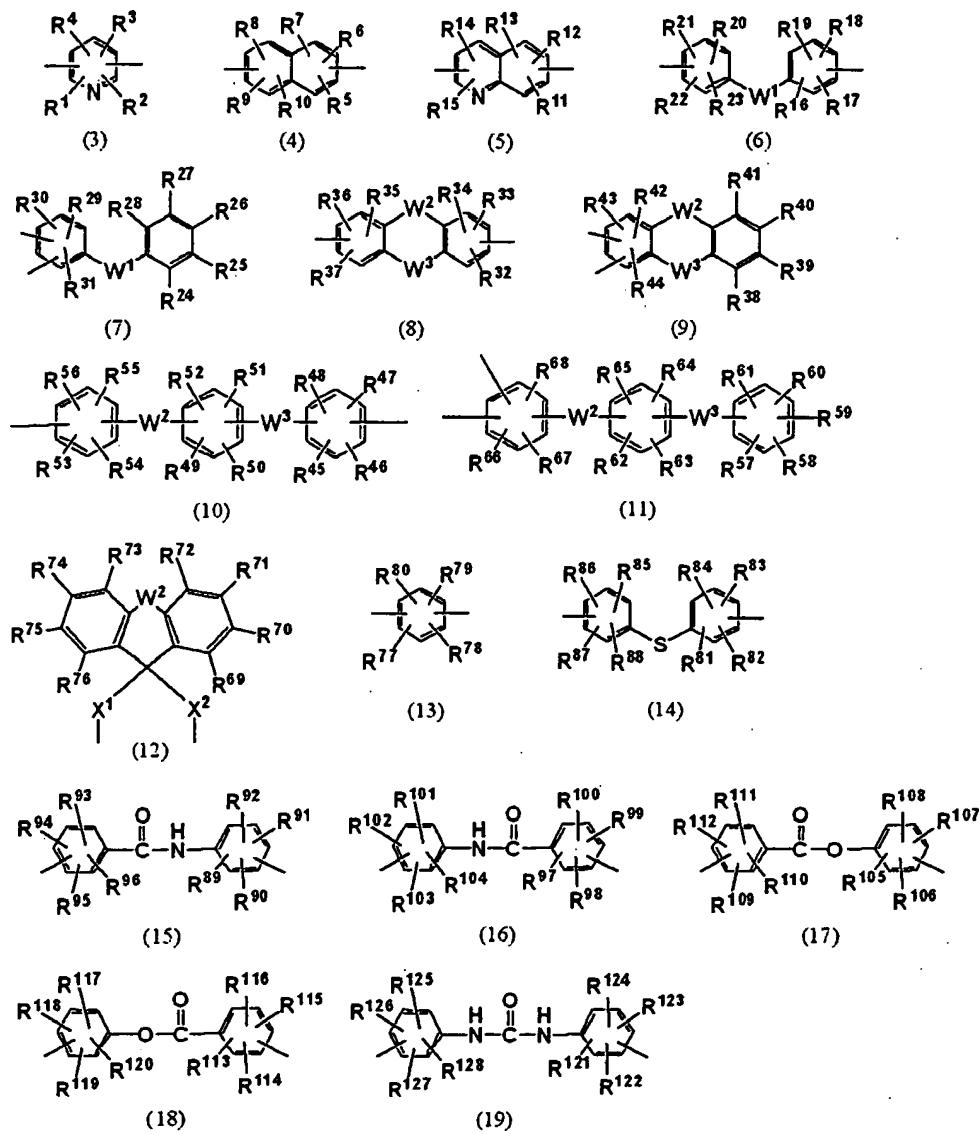
芳氧基之具體例有苯基、萘氧基、蒽氧基、芘氧基、

聯苯氧基、聯三苯氧基、茀氧基等。

芳烷基氧基之具體例有苄氧基、p-甲基苯基甲氧基、m-甲基苯基甲氧基、o-乙基苯基甲氧基、m-乙基苯基甲氧基、p-乙基苯基甲氧基、2-丙基苯基甲氧基、4-異丙基苯基甲氧基、4-異丁基苯基甲氧基、 $\alpha$ -萘基甲氧基等。

Ar係表示式(3)~(19)表示之至少1種，特別是式(6)~(19)表示之至少1種較佳，式(6)、(8)、(9)、(12)、(13)及(15)~(19)表示之至少1種更佳。

[化14]



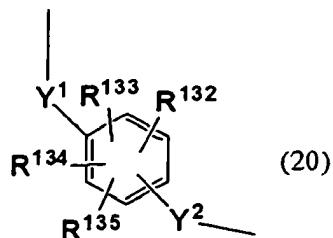
上述  $R^1 \sim R^{128}$  係互相獨立表示氫原子、鹵素原子、羧基、磺酸基、碳數 1~10 之可具有分枝結構的烷基、或碳數 1~10 之可具有分枝結構的烷氧基， $W^1$  係表示單鍵、 $C=O$  或  $NR^{129}$  ( $R^{129}$  係表示氫原子或碳數 1~10 之可具有分枝結構的烷基)， $W^2$  及  $W^3$  係互相獨立表示單鍵、 $CR^{130}R^{131}$  ( $R^{130}$  及  $R^{131}$  係互相獨立表示氫原子或碳數 1~10 之可具有分枝結構的烷基 (但是此等可一同形成環))、 $C=O$ 、 $O$ 、 $S$ 、 $SO$ 、 $SO_2$ 、或  $NR^{129}$  ( $R^{129}$  係表示與前述相同意義)。

此等之烷基、烷氧基係與上述相同者。

鹵素原子例如有氟原子、氯原子、溴原子、碘原子。

$X^1$ 及 $X^2$ 係互相獨立表示單鍵、碳數1~10之可具有分枝結構之伸烷基、或式(20)表示之基。

[化15]



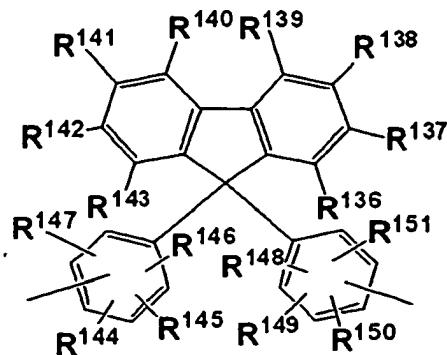
上述 $R^{132} \sim R^{135}$ 係互相獨立表示氫原子、鹵素原子、羧基、磺酸基、碳數1~10之可具有分枝結構之烷基、或碳數1~10之可具有分枝結構的烷氧基， $Y^1$ 及 $Y^2$ 係互相獨立表示單鍵或碳數1~10之可具有分枝結構之伸烷基。

此等之鹵素原子、烷基、烷氧基係與上述相同者。

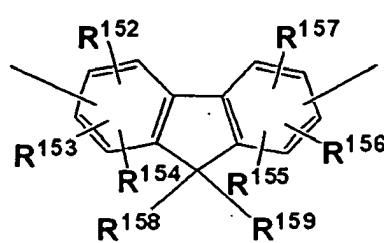
碳數1~10之可具有分枝結構之伸烷基，例如有伸甲基、伸乙基、伸丙基、三伸乙基、伸丁基、伸戊基等。

本發明之較佳的 $Ar$ 為含有茀環之2價有機基，例如有下述式(21)或(22)表示之2價有機基。

[化16]



(21)



(22)

(式中， $R^{136} \sim R^{159}$ 係互相獨立表示氫原子、鹵素原子、羧基、磺酸基、碳數1~10之可具有分枝結構的烷基（但是 $R^{158}$ 及 $R^{159}$ 可一同形成環）、或碳數1~10之可具有分枝結構的烷氧基），或碳數1~10之可具有分枝結構的烷氧基。

其中鹵素原子係與上述相同者。

碳數1~10之可具有分枝結構的烷基係與上述相同者。

$R^{158}$ 及 $R^{159}$ 一同形成的環，例如有環戊基環、環己基環等。

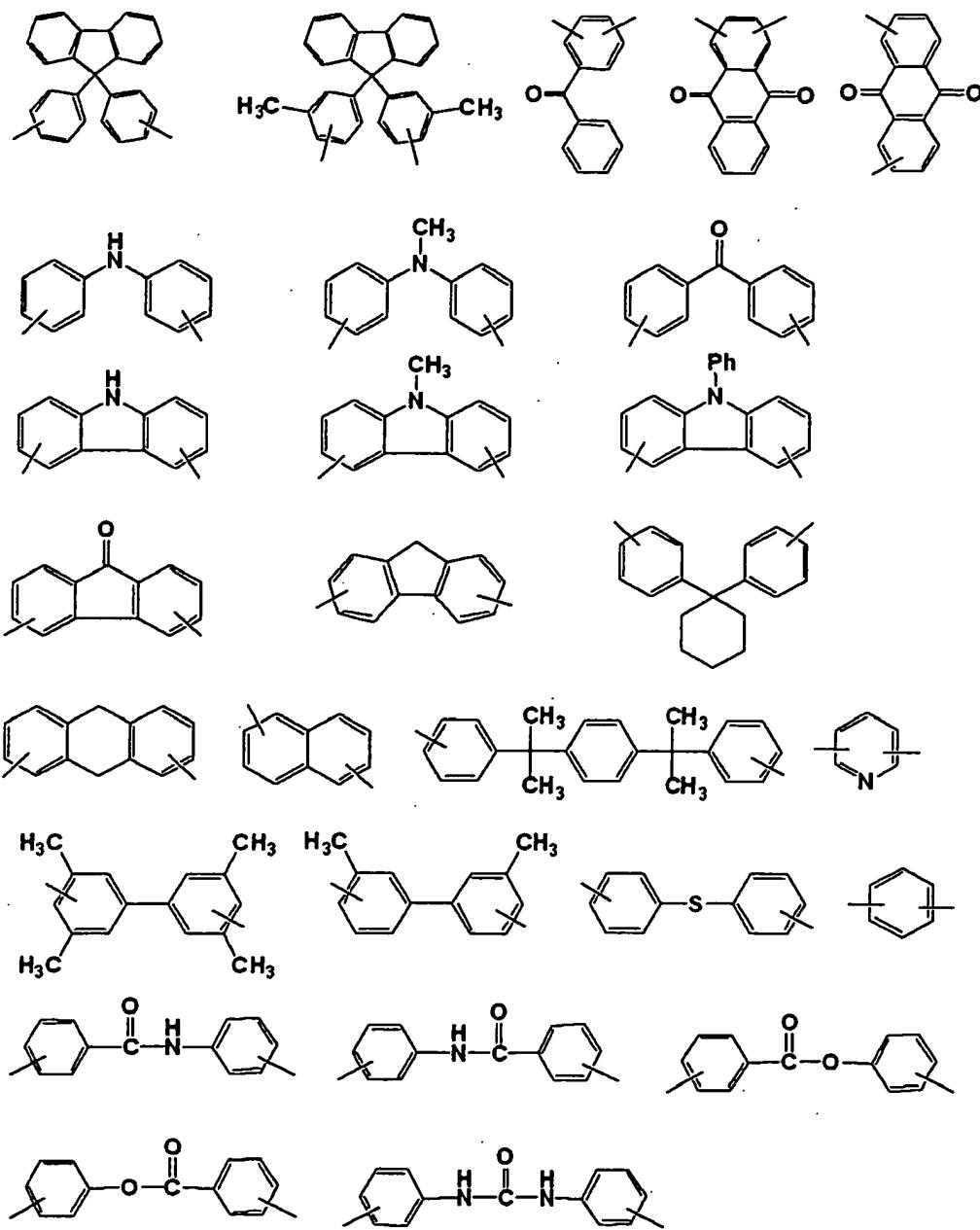
碳數1~10之可具有分枝結構的烷氧基係與上述相同者。

。

此等中， $R^{136} \sim R^{159}$ 較佳為氫原子。

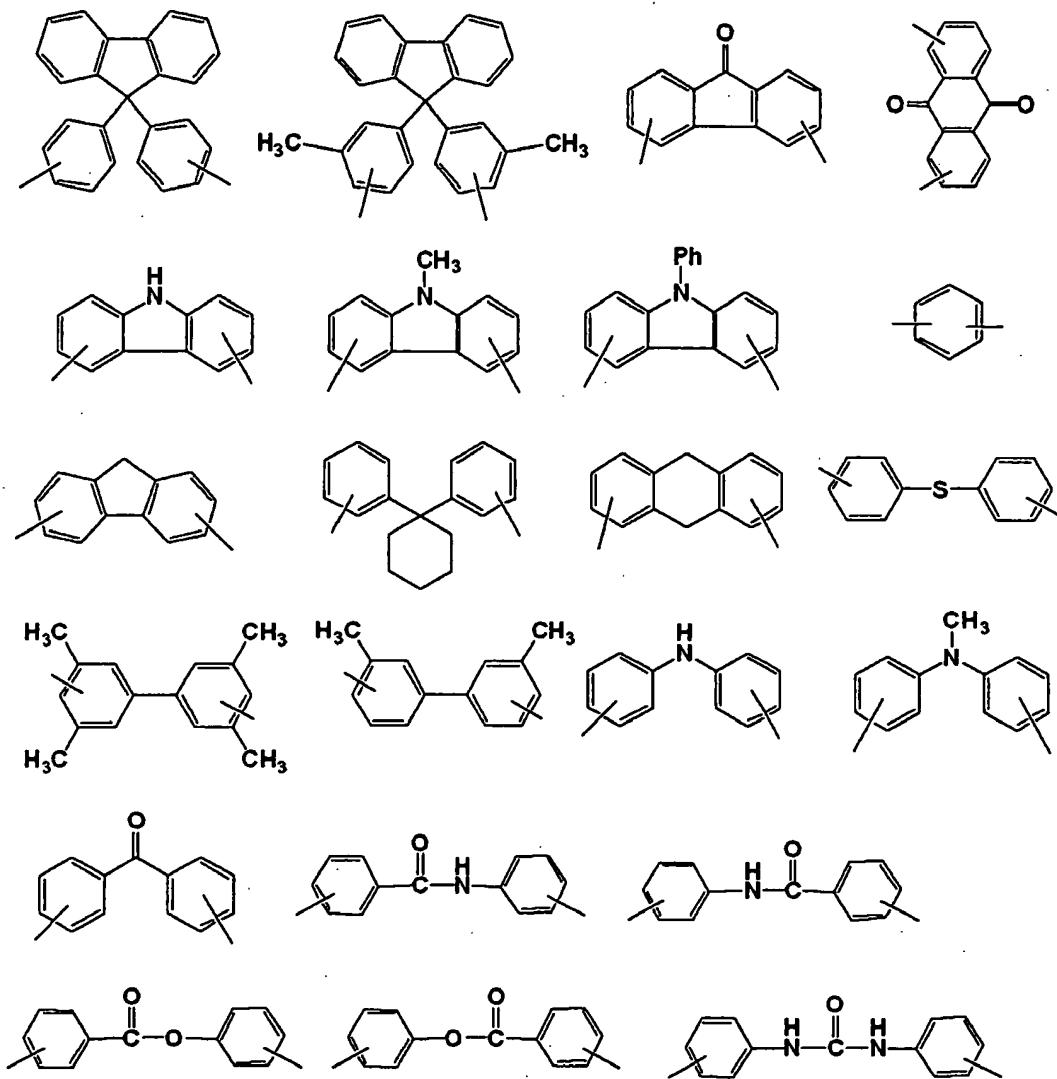
上述式(3)~(19)，(21)及(22)表示之芳基的具體例，例如有下述式表示者，但是不限於此等。

[化17]



此等中，可得到更高折射率的聚合物，因此更佳為下述式表示之芳基。

[化18]

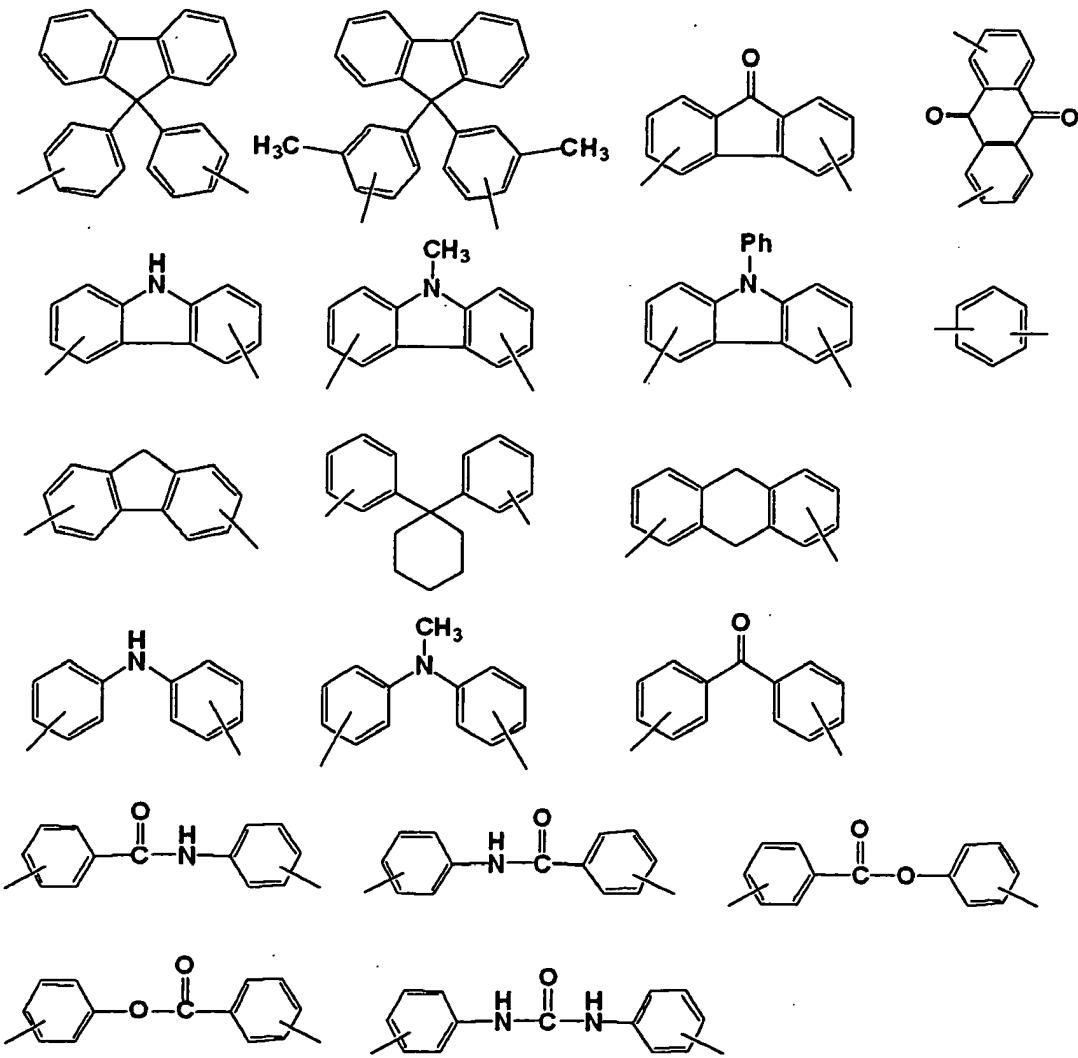


從展現高折射率的觀點，芳基（Ar）部分例如具有茀骨架或呡唑骨架等之環狀骨架之剛直結構因芳基（Ar）部分容易密集，提高電子密度，因此較適合，且單純的苯環為較小的結構，因此，芳基（Ar）部分容易密集，提高電子密度，因此較適合。

W<sup>1</sup>等之苯環的連結基例如具有高的氫鍵能之含有羰基之基或胺等之官能基與胺部位之氫原子（R及/或R'為氫原子時）形成氫鍵，芳基（Ar）部分更容易密集，提高電子密度，因此較適合。

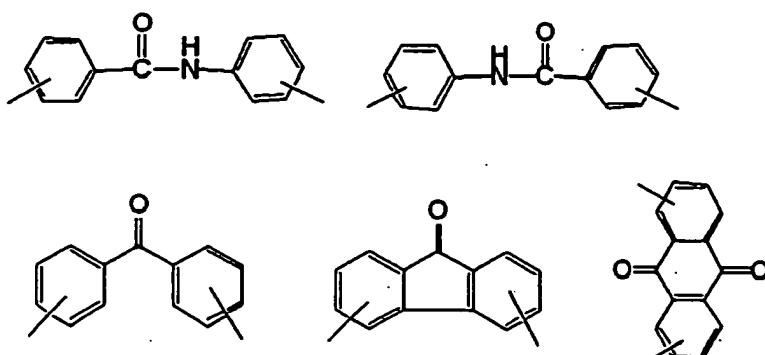
從以上的觀點，較佳為下述式表示之芳基。

[化19]



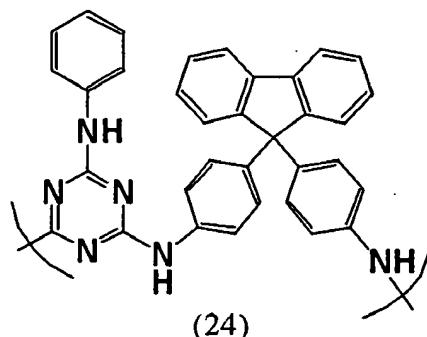
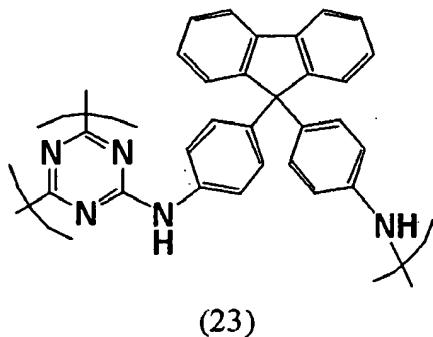
可得到更高折射率的聚合物，因此更佳為下述式表示之芳基。

[化20]



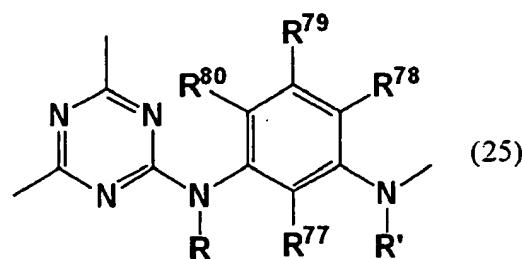
較佳之重複單位結構例如有下述式（23）或（24）表示者，但是不限於此等。

[化21]



本發明之聚合物為超分枝聚合物時，考慮進一步提高該聚合物對光阻溶劑等之安全性較高之溶劑的溶解性時，較佳為含有式（25）表示之重複單位結構者。

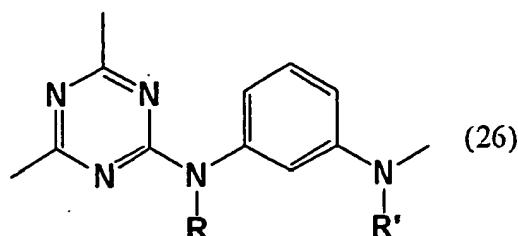
[化22]



（式中，R、R'及R<sup>77</sup>~R<sup>80</sup>係表示與前述相同意義。）

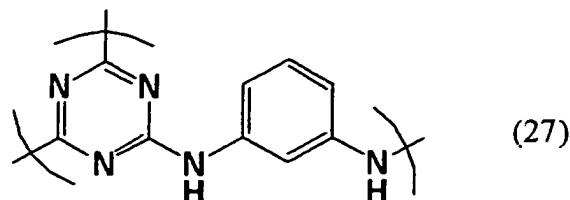
從這種觀點，特佳的重複單位結構例如有下述式（26）表示者，最佳為下述式（27）表示之高分枝聚合物（超分枝聚合物）。

[化23]



(式中、R及R'係表示與前述相同意義。)

[化24]



本發明之聚合物的重量平均分子量無特別限定，較佳為500~500,000，更佳為500~100,000，從更提高耐熱性及降低收縮率的觀點，較佳為2,000以上，從更提高溶解性，降低所得之溶液的黏度的觀點，較佳為50,000以下，更佳為30,000以下，更佳為10,000以下。

本發明之重量平均分子量係藉由凝膠滲透色譜（以下稱為GPC）分析，以標準聚苯乙烯換算所得的平均分子量。

對於本發明之含三氮呂環之聚合物的製造法舉一例說明。

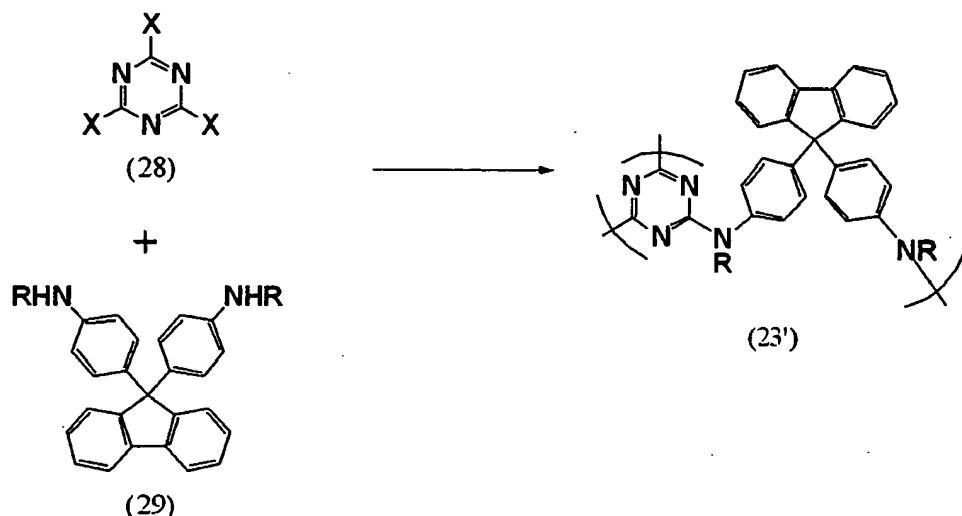
製造方法係分類為圖示（Scheme）1、2、3及4，再將各圖示分類時，以a及b等表示。

例如下述圖示1-a所示，具有重複結構（23'）之高分枝聚合物（超分枝聚合物）係將鹵化三聚氰酸（28）及具有胺基之雙胺基苯基茀化合物（29）在適當的有機溶劑中反應而得。

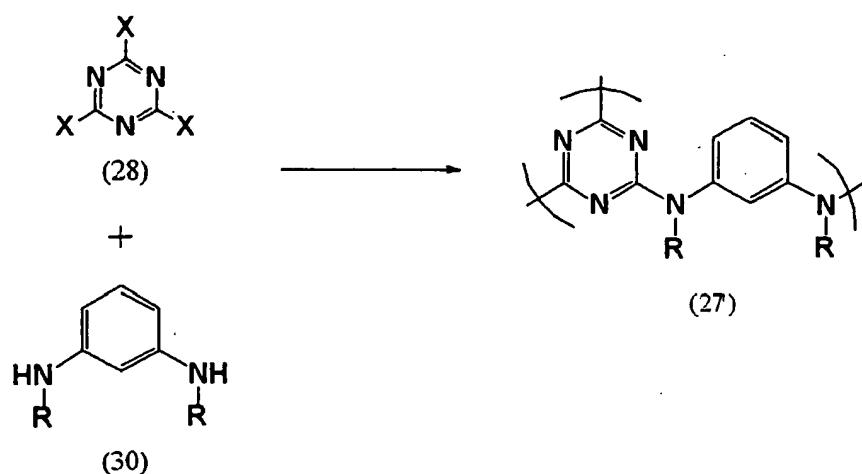
如下述圖示1-b所示，具有重複結構（27'）之高分枝聚合物（超分枝聚合物）係將鹵化三聚氰酸（28）及m-苯二胺化合物（30）在適當的有機溶劑中反應而得。

[化25]

圖示1-a



圖示1-b



(式中，X係互相獨立表示鹵素原子。R係表示與前述相同意義。)

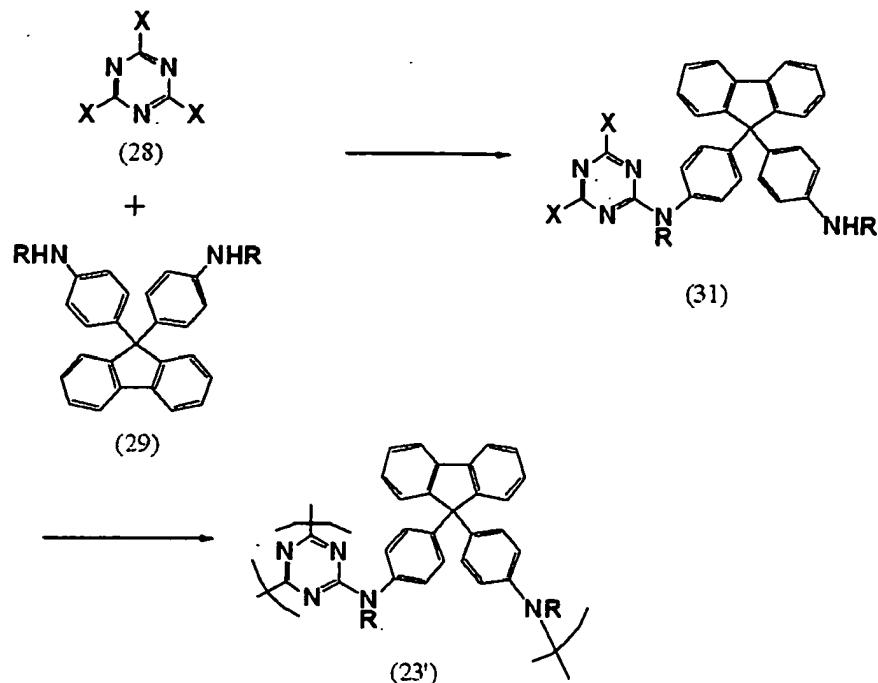
如下述圖示2-a所示，具有重複結構(23')之高分枝聚合物(超分枝聚合物)可藉由鹵化三聚氰酸(28)及具有胺基之雙胺基苯基茀化合物(29)在適當的有機溶劑中以等量使用，反應而得的化合物(31)來合成。

如下述圖示2-b所示，具有重複結構(27')之高分枝聚合物(超分枝聚合物)可藉由鹵化三聚氰酸(28)及m-

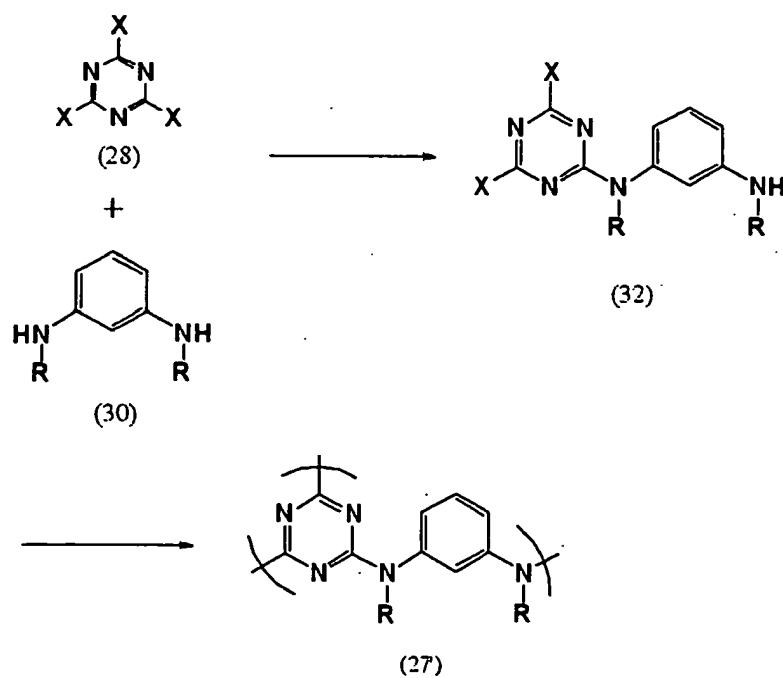
苯二胺化合物 (30) 在適當的有機溶劑中以等量使用，反應而得的化合物 (32) 來合成。

[化26]

圖示2-a



圖示2-b



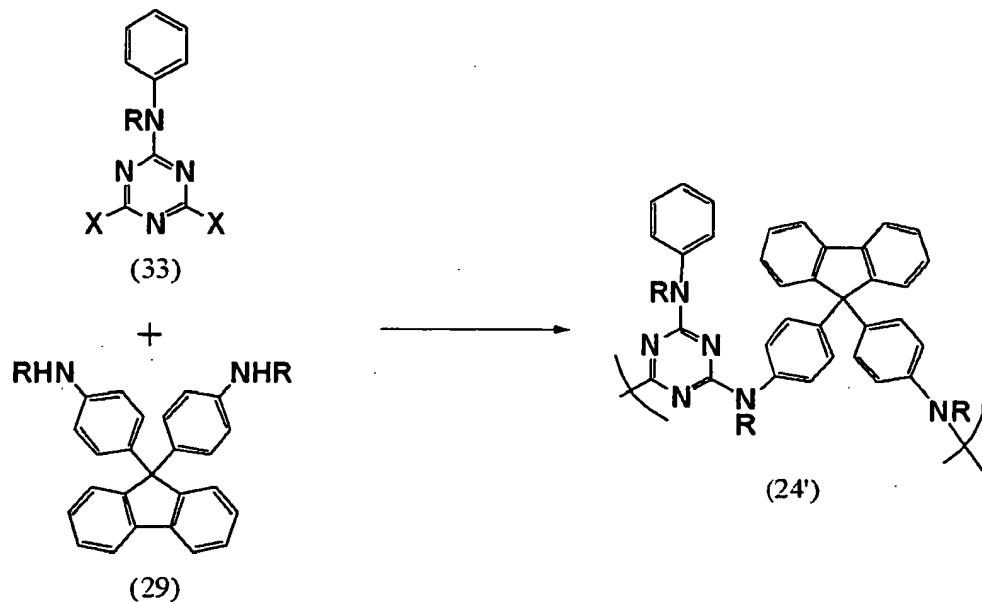
(式中，X係互相獨立表示鹵素原子。R係表示與前述相同意義。)

如下述圖示3所示，具有重複結構(24')之線狀聚合物可藉由具有苯基胺基之二鹵化三氮咁(33)及具有胺基之雙胺基苯基茀化合物(29)在適當的有機溶劑中反應而得。

上述式(28)、式(29)、式(30)、式(33)表示之化合物，例如可以Aldrich公司製或東京化成工業(股)製的市售品取得。

[化27]

圖示3



(式中，X係互相獨立表示鹵素原子。R係表示與前述相同意義。)

使用以上的方法，可廉價，簡便且安全製造本發明的聚合物。此製造方法係比合成一般的聚合物時之反應時間明顯縮短，因此，適合近年考慮環境的製造方法，可降低CO<sub>2</sub>排出量。此外，即使大幅增加製造規模，也可安定製造，不損及工業化水準之安定供給體制。

特別是考慮原料之氯化三聚氰酸之安定性及工業上的觀點，更佳為圖示2的製法。

圖示1及2的方法，其中各原料之投入量只要是可得到目的之聚合物時，可為任意，而相對於三氮唑化合物（28）1當量，較佳為二胺基化合物（29），（30）0.01~10當量。

特別是圖示1的方法，其中相對於鹵化三聚氰酸（28）2當量，較佳為避免使用3當量之二胺基化合物（29），（30）。藉由稍微改變官能基的當量，可防止凝膠化物之生成。

為了得到許多具有各種分子量之三氮唑環末端的高分枝聚合物（超分枝聚合物）時，相對於鹵化三聚氰酸（28）2當量，使用未達3當量之量的二胺基化合物（29），（30）較佳。

為了得到許多具有各種分子量之胺末端的高分枝聚合物（超分枝聚合物）時，相對於二胺基化合物（29）3當量，使用未達2當量之量的鹵化三聚氰酸（28），（30）較佳。

例如製作薄膜時，從具有優異透明性及耐光性的觀點，較佳為具有許多三氮唑環末端的高分枝聚合物（超分枝聚合物）。

如上述，藉由適當調節二胺基化合物（29），（30）或鹵化三聚氰酸（28）的量，可容易調節所得之高分枝聚合物（超分枝聚合物）的分子量。

上述有機溶劑可使用此種反應通常使用的各種溶劑，例如有四氫呋喃、二噁烷、二甲基亞礦；N,N-二甲基甲醯胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、四甲基尿素、六甲基磷胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-哌啶酮、N,N-二甲基伸乙脲、N,N,N',N'-四甲基丙二酸醯胺、N-甲基己內醯胺、N-乙醯基吡咯烷、N,N-二乙基乙醯胺、N-乙基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基丙酸醯胺、N,N-二甲基異丁基醯胺、N-甲基甲醯胺、N,N'-二甲基伸丙脲等之醯胺系溶劑及此等之混合溶劑。

其中較佳為N,N-二甲基甲醯胺、二甲基亞礦、N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基乙醯胺及此等之混合系，特佳為N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯烷酮。

圖示1及3的反應及圖示2之第2階段的反應中，反應溫度可適當地設定在使用之溶劑的熔點至溶劑的沸點的範圍即可，較佳為0~150°C，更佳為60~100°C。

特別是圖示1的反應係抑制直線性，提高分枝度的觀點，反應溫度較佳為60~150°C，更佳為80~150°C，更佳為80~120°C。

圖示2之第1階段的方法中，反應溫度可適當地設定在使用之溶劑的熔點至溶劑的沸點的範圍即可，較佳為-50~-50°C，更佳為-20~-50°C，更佳為-10~-50°C，更佳為-10~-10°C。

特別是圖示2的方法，較佳為採用以-50~-50°C反應的第1步驟與此步驟後接著以60~150°C反應的第2步驟所構成

之 2 階 段 步 驟 。

上述各反應中，各成分之調配順序為任意，但是圖示 1 之反應係將含有鹵化三聚氰酸 (28) 或二胺基化合物 (29)、(30) 及有機溶劑的溶液加熱至  $60\sim150^\circ\text{C}$ ，較佳為  $80\sim150^\circ\text{C}$ ，此溫度下，在該溶液中添加二胺基化合物 (29)、(30) 或鹵化三聚氰酸 (28) 的方法最佳。

此時，預先溶解於溶劑的成分及其後添加的成分皆可，但是在二胺基化合物 (29)、(30) 之加熱溶液中添加鹵化三聚氰酸 (28) 的方法較佳。

圖示 2 之反應中，預先溶解於溶劑的成分及其後添加的成分皆可，但是在鹵化三聚氰酸 (28) 之冷卻溶液中添加二胺基化合物 (29)、(30) 的方法較佳。

其後添加的成分可以均勻添加，或溶解於如上述之有機溶劑的溶液來添加，考慮操作之容易度或反應之控制的容易度等時，後者的方法較佳。

添加可藉由滴下等徐徐添加或全量一次添加。

圖示 1 中，以加熱的狀態下，混合兩化合物後，即使（並未以階段性提高溫度）以一階段反應時，也不會凝膠化，可得到目的之含有三氮咜環之高分枝聚合物（超分枝聚合物）。

圖示 1 的方法不限於使用上述提供芳基 (Ar) 之二胺成分的情形，可適用於使用任意之二胺基芳基化合物之超分枝聚合物的製造方法。

例如也可適用於使用上述  $\text{W}^1$  為單鍵及  $\text{C}=\text{O}$  及如

$CR^{130}R^{131}$  ( $R^{130}$  及  $R^{131}$  係與上述相同) 、  $O$  、  $SO$  、 或  $SO_2$  之提供芳基之二胺化合物的情形。

上述圖示 1 及 3 之反應及圖示 2 之第 2 階段的反應，在聚合時或聚合後可添加通常使用之各種的鹼。

此鹼的具體例有、碳酸鉀、氫氧化鉀、碳酸鈉、氫氧化鈉、碳酸氫鈉、乙醇鈉、乙酸鈉、碳酸鋰、氫氧化鋰、氧化鋰、乙酸鉀、氧化鎂、氧化鈣、氫氧化鋇、磷酸三鋰、磷酸三鈉、磷酸三鉀、氟化鉻、氧化鋁、氨、三甲胺、三乙胺、二異丙胺、二異丙基乙胺、N-甲基派啶、2,2,6,6-四甲基-N-甲基哌啶、吡啶、4-二甲基胺基吡啶、N-甲基嗎啉等。

鹼之添加量係相對於鹵化三聚氰酸 (28) ， (33) 1 當量，較佳為 1~100 當量，更佳為 1~10 當量。此等之鹼可形成水溶液後使用。

所得之聚合物中，較佳為不殘留原料成分，但是在不損及本發明的效果時，可殘留一部份的原料。

任一圖示的方法中，反應終了後，生成物可容易藉由再沉澱法等純化。

本發明中，至少 1 個三氮呂環末端之三氮呂環之鹵素原子的一部份可以烷基、芳烷基、芳基、烷基胺基、含有烷氧基甲矽烷基之烷基胺基、芳烷基胺基、芳基胺基、烷氧基、芳烷基氧基、芳氧基、酯基等所封端。

此等中，較佳為烷基胺基、含有烷氧基甲矽烷基之烷基胺基、芳烷基胺基、芳基胺基，更佳為烷基胺基、芳基

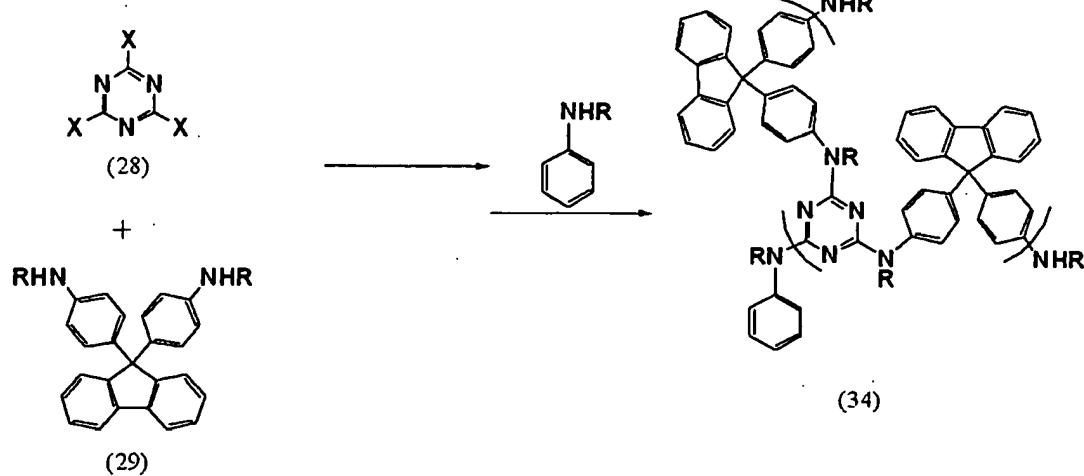
胺基，更佳為芳基胺基。

酯基例如有甲氧基羰基、乙氧基羰基等，其中烷基、芳烷基、芳基、烷基胺基、含有烷氧基甲矽烷基之烷基胺基、芳烷基胺基、芳基胺基、烷氧基、芳烷基氧基、芳氧基例如有與上述相同者。

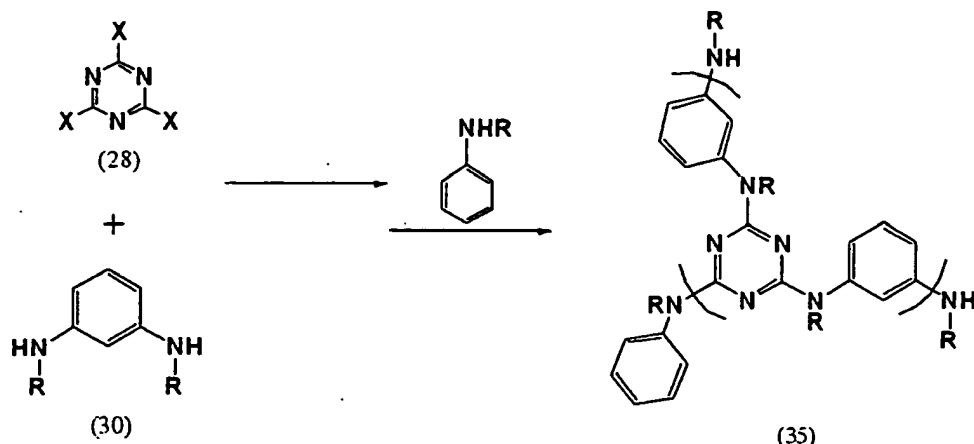
此等之基可容易藉由提供對應三氮呴環上之鹵素原子之取代基的化合物進行取代來導入，例如下述式圖示 4-a，b 所示，添加苯胺衍生物使產生反應，可得到在至少 1 個末端上具有苯基胺基的高分枝聚合物 (34)，(35)。

[化28]

圖示4-a



圖示4-b



(式中，X及R係表示與前述相同意義。)

此時，同時投入有機單胺，換言之，在有機單胺之存在下，使鹵化三聚氰酸化合物與二胺基芳基化合物反應，可得到超分枝聚合物之剛直性被緩和之分枝度較低之柔軟的超分枝聚合物。

藉由此方法所得之超分枝聚合物係成爲對溶劑之溶解性（凝集抑制）或與交聯劑之交聯性優異者，因此特別是有助於作爲與後述交聯劑組合的組成物使用。

其中，有機單胺可使用烷基單胺、芳烷基單胺、芳基單胺中任一者。

烷基胺之具體例有甲基胺、乙基胺、n-丙基胺、異丙基胺、n-丁基胺、異丁基胺、s-丁基胺、t-丁基胺、n-戊基胺、1-甲基-n-丁基胺、2-甲基-n-丁基胺、3-甲基-n-丁基胺、1,1-二甲基-n-丙基胺、1,2-二甲基-n-丙基胺、2,2-二甲基-n-丙基胺、1-乙基-n-丙基胺、n-己基胺、1-甲基-n-戊基胺、2-甲基-n-戊基胺、3-甲基-n-戊基胺、4-甲基-n-戊基胺、1,1-二甲基-n-丁基胺、1,2-二甲基-n-丁基胺、1,3-二甲基-n-丁基胺、2,2-二甲基-n-丁基胺、2,3-二甲基-n-丁基胺、3,3-二甲基-n-丁基胺、1-乙基-n-丁基胺、2-乙基-n-丁基胺、1,1,2-三甲基-n-丙基胺、1,2,2-三甲基-n-丙基胺、1-乙基-1-甲基-n-丙基胺、1-乙基-2-甲基-n-丙基胺、2-乙基-己基胺等。

芳烷基單胺之具體例有苄基胺、p-甲氧基羰基苄基胺、p-乙氧基羰基苯基苄基胺、p-甲基苄基胺、m-甲基苄基胺、o-甲氧基苄基胺等。

芳基單胺之具體例有苯胺、p-甲氧基羥基苯胺、p-乙  
氧基羥基苯胺、p-甲氨基苯胺、1-萘基胺、2-萘基胺、蒽  
基胺、1-胺基芘、4-聯苯基胺、o-苯基胺、4-胺基-p-聯三  
苯基、2-胺基茀等。

此時，有機單胺之使用量係相對於鹵化三聚氰酸化合物，較佳為0.05~500當量，更佳為0.05~120當量，更佳為0.05~50當量。

此時之反應溫度從抑制直線性，提高分枝度的觀點，反應溫度較佳為60~150°C，更佳為80~150°C，更佳為80~120°C。

但是有機單胺、鹵化三聚氰酸化合物、二胺基芳基化合物之3成分的混合可在低溫下進行，此時之溫度較佳為-50~50°C，更佳為-20~50°C，更佳為-20~10°C。低溫投入後，以一次升溫至聚合之溫度（一階段）進行反應較佳。

鹵化三聚氰酸化合物與二胺基芳基化合物之2成分的混合也可在低溫下進行，此時之溫度較佳為-50~50°C，更佳為-20~50°C，更佳為-20~10°C。低溫投入後，添加有機單胺，以一次升溫至聚合之溫度（一階段）進行反應較佳。

這種有機單胺之存在下，使鹵化三聚氰酸化合物與二胺基芳基化合物反應之反應可使用與上述同樣的有機溶劑。

圖示1~4的方法不限於使用上述提供芳基（Ar）之二胺成分的情形，可適用於使用任意二胺基芳基化合物之超

分枝聚合物的製造方法。

例如可適用於使用上述 W<sup>1</sup> 例如為單鍵及 C=O、及如 CR<sup>130</sup>R<sup>131</sup> (R<sup>130</sup>及 R<sup>131</sup>係與上述相同)、O、SO、或 SO<sub>2</sub>之提供芳基之二胺化合物的情形。

上述本發明之聚合物可作為與其他化合物混合的組成物使用，例如有與平坦劑、界面活性劑、交聯劑、樹脂等之組成物。

此等之組成物可作為膜形成用組成物使用，可適合作為溶解於各種溶劑之膜形成用組成物（也稱為聚合物清漆）使用。

溶解聚合物用的溶劑可與聚合時使用的溶劑相同或不同者。此溶劑只要是不影響與聚合物之相溶性時，無特別限定，可任意選擇1種或複數種。

這種溶劑之具體例有甲苯、p-二甲苯、o-二甲苯、m-二甲苯、乙基苯、苯乙烯、乙二醇二甲醚、丙二醇單甲醚、乙二醇單甲醚、丙二醇、丙二醇單乙醚、乙二醇單乙醚、乙二醇單異丙醚、乙二醇甲醚乙酸酯、丙二醇單甲醚乙酸酯、乙二醇乙醚乙酸酯、二乙二醇二甲醚、丙二醇單丁醚、乙二醇單丁醚、二乙二醇二乙醚、二丙二醇單甲醚、二乙二醇單甲醚、二丙二醇單乙醚、二乙二醇單乙醚、三乙二醇二甲醚、二乙二醇單乙醚乙酸酯、二乙二醇、1-辛醇、乙二醇、己二醇、丙二醇、1-甲基-2-丁醇、環己醇、二丙酮醇、糠醇、四氫糠醇、丙二醇、苄醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇、γ-丁內酯、丙酮、甲基乙

基酮、甲基異丙基酮、二乙基酮、甲基異丁基酮、甲基正丁基酮、環己酮、乙酸乙酯、乙酸異丙酯、乙酸正丙酯、乙酸異丁基、乙酸正丁酯、乳酸乙酯、甲醇、乙醇、異丙醇、*tert*-丁醇、烯丙醇、正丙醇、2-甲基-2-丁醇、異丁醇、正丁醇、2-甲基-1-丁醇、1-戊醇、2-甲基-1-戊醇、2-乙基己醇、1-辛醇、乙二醇、己二醇、丙二醇、1-甲氧基-2-丁醇、二丙酮醇、糠醇、四氫糠醇、丙二醇、苄醇、四氫呋喃、1,4-二噁烷、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑酮、二甲基亞碸、N-環己基-2-吡咯烷酮等，從聚合物之溶解性及保存安定性的觀點，更佳為丙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單丁醚、環己酮等。

此時，膜形成組成物中之固形分濃度只要是不影響保存安定性的範圍時，無特別限定，可配合目的之膜厚適當設定。具體而言，從溶解性及保存安定性的觀點，較佳為固形分濃度0.1~50質量%，更佳為0.1~20質量%。

本發明在不影響本發明效果的範圍內，可含有聚合物及溶劑以外之其他的成分，例如有平坦劑、界面活性劑、交聯劑等。

界面活性劑例如有聚氧乙烯月桂醚、聚氧乙烯硬脂醯醚、聚氧乙烯鯨蠟醚、聚氧乙烯油醚等之聚氧乙烯烷醚類；聚氧乙烯辛基酚醚、聚氧乙烯壬基酚醚等之聚氧乙烯烷基烯丙醚類；聚氧乙烯·聚氧丙烯嵌段共聚合物類；山梨糖醇酐單月桂酸酯、山梨糖醇酐單棕櫚酸酯、山梨糖醇酐

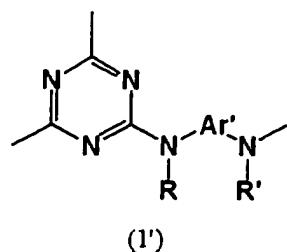
單硬脂酸酯、山梨糖醇酐單油酸酯、山梨糖醇酐三油酸酯、山梨糖醇酐三硬脂酸酯等之山梨糖醇酐脂肪酸酯類；聚氧乙烯山梨糖醇酐單月桂酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐單棕櫚酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐單硬脂酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐三油酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐三硬脂酸酯等之聚氧乙烯山梨糖醇酐脂肪酸酯類等之非離子系界面活性劑、商品名 EFtop EF301、EF303、EF352（三菱 Materia 電子化成（股）製（（股）原 Jemco 製）、商品名 Megafac F171、F173、R-08、R-30（DIC（股）製）、Fluorad FC430、FC431（住友 3M（股）製）、商品名 Asahiguad AG710，Suflon S-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106（旭硝子（股）製）等之氟系界面活性劑、有機矽氧烷聚合物 KP341（信越化學工業（股）製）、BYK-302、BYK-307、BYK-322、BYK-323、BYK-330、BYK-333、BYK-370、BYK-375、BYK-378（BYK・Japan（股）製）等。

此等界面活性劑可單獨使用或組合二種以上使用。

界面活性劑之使用量係相對於聚合物 100 質量份，較佳為 0.0001~5 質量份，更佳為 0.001~1 質量份，更佳為 0.01~0.5 質量份。

特別是含有如上述含有三氮咁環之超分枝聚合物之下述式（1'）表示之超分枝聚合物與交聯劑之組成物可作為膜形成用等的組成物使用。

[化29]



(式中，R及R'係表示與上述同樣的意義，Ar'係表示含有芳香環及雜環中任一或雙方的2價有機基)

Ar'只要是含有芳香環或雜環之2價有機基時，可為任意，較佳為如上述式(3)~(19)表示之2價有機基。也可適用於使用式(6)及(7)之W<sup>1</sup>為單鍵及C=O、及如CR<sup>130</sup>R<sup>131</sup>(R<sup>130</sup>及R<sup>131</sup>係與上述相同)、O、SO、或SO<sub>2</sub>之提供芳基之二胺化合物的情形。芳香環係含有如蒽環或茈環之縮合環，而雜環係含有喹啉環或吲哚環的縮合環。

Ar'之更佳的範圍係例如與上述Ar相同的範圍。

式(1')表示之超分枝聚合物也以上述圖示1~4的方法同樣合成。

交聯劑只要是具有可與本發明之聚合物反應之取代基的化合物時，無特別限定。

這種化合物例如有具有羥甲基、甲氧基甲基等之交聯形成取代基之三聚氰胺系化合物、取代尿素系化合物、含有環氧基或環氧丙基等之交聯形成取代基的化合物、含有嵌段化異氰酸酯的化合物、具有酸酐的化合物、具有(甲基)丙烯酸基的化合物、酚醛塑料化合物等，但是從耐熱性或保存安定性的觀點，較佳為含有環氧基、嵌段異氰酸酯基、(甲基)丙烯酸基的化合物。

嵌段異氰酸酯基係以尿素鍵交聯，具有羰基，因此折射率不會降低，故較佳。

此等的化合物係用於聚合物之末端處理時，只要具有至少1個交聯形成取代基即可，用於聚合物彼此之交聯處理時，必須具有至少2個交聯形成取代基。

環氧化合物係一分子中具有2個以上的環氧化基，且處於熱硬化時之高溫時，環氧化開環，在與本發明之聚合物之間含有加成反應，進行交聯反應者。

交聯劑之具體例有三（2,3-環氧化基丙基）三聚異氰酸酯、1,4-丁二醇二縮水甘油基醚、1,2-環氧化基-4-（環氧化基乙基）環己烷、甘油三縮水甘油醚、二乙二醇二縮水甘油醚、2,6-二縮水甘油基苯基縮水甘油醚、1,1,3-三[p-（2,3-環氧化基丙基）苯基]丙烷、1,2-環己烷二羧酸二縮水甘油酯、4,4'-甲撐雙（N,N-二縮水甘油基苯胺）、3,4-環氧化基環己基甲基-3,4-環氧化基環己烷羧酸酯、三羥甲基乙烷三縮水甘油醚、雙酚A-二縮水甘油醚、季戊四醇聚縮水甘油醚等。

市售品可使用具有至少2個環氧化基之環氧化樹脂之YH-434、YH434L（東都化成（股）製）、具有環己烯氧化物構造的環氧化樹脂之、EPOLEAD GT-401、同GT-403、同GT-301、同GT-302、CELLOXID 2021、CELLOXID3000（Daicel化學工業（股）製）、雙酚A型環氧化樹脂之epikote（現今jER）1001、同1002、同1003、同1004、同1007、同1009、同1010、同828（以上為Japan Epoxy Resin（股

）製）、雙酚F型環氧樹脂之Epikote（現今jER）807（Japan Epoxy Resin（股）製）、酚醛清漆型環氧樹脂之Epikote（現今jER）152、同154（以上為Japan Epoxy Resin（股）製）、EPPN201、同202（以上為日本化藥（股）製）、甲酚酚醛型環氧樹脂之EOCN-102、EOCN-103S、EOCN-104S、EOCN-1020、EOCN-1025、EOCN-1027（以上為日本化藥（股）製）、Epikote（現、jER）180S75（Japan Epoxy Resin（股）製）、脂環式環氧樹脂之DENACOLEX-252（nagasechemtex（股）製）、CY175、CY177、CY179（以上、CIBA-GEIGY A.G製）、aralditeCY-182、同CY-192、同CY-184（以上、CIBA-GEIGY A.G製）、EPICLON200、同400（以上、DIC（股）製）、Epikote（現今jER）871、同872（以上為Japan Epoxy Resin（股）製）、ED-5661、ED-5662（以上為Celanese coating（股）製）、脂肪族聚縮水甘油醚之DENACOLEX-611、同EX-612、同EX-614、同EX-622、同EX-411、同EX-512、同EX-522、同EX-421、同EX-313、同EX-314、同EX-321（nagasechemtex（股）製）等。

酸酐化合物例如有使2分子之羧酸產生脫水縮合的羧酸酐，處於熱硬化時之高溫時，無水物環開環，在與本發明之聚合物之間藉由加成反應，進行交聯反應者。

酸酐化合物之具體例有酞酸酐、四氫酞酸酐、六氫酞酸酐、甲基四氫酞酸酐、甲基六氫酞酸酐、納迪克酸酐、甲基納迪克酸酐、馬來酸酐、琥珀酸酐、辛基琥珀酸酐、

十二碳烯琥珀酸酐等之分子內具有1個酸酐基者；1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐、均苯四甲酸酐、3,4-二羧基-1,2,3,4-四氫-1-萘琥珀酸二酐、雙環[3.3.0]辛烷-2,4,6,8-四羧酸二酐、5-(2,5-二氧雜四氫-3-呋喃基)-3-甲基-3-環己烯-1,2-二羧酸酐、1,2,3,4-丁烷四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、3,3',4,4'-聯苯基四羧酸二酐、2,2-雙(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐、1,3-二甲基-1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐等之分子內具有2個酸酐基者等。

(甲基)丙烯酸化合物係一分子中具有2個以上(甲基)丙烯酸基，處於熱硬化時之高溫時，在與本發明之聚合物之間藉由加成反應，進行交聯反應者。

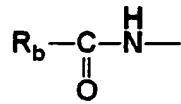
具有(甲基)丙烯酸基的化合物，例如有乙二醇二丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、乙氧基化雙酚A二丙烯酸酯、乙氧基化雙酚A二甲基丙烯酸酯、乙氧基化三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、乙氧基化三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、乙氧基化甘油三丙烯酸酯、乙氧基化甘油三甲基丙烯酸酯、乙氧基化季戊四醇四丙烯酸酯、乙氧基化季戊四醇四甲基丙烯酸酯、乙氧基化二季戊四醇六丙烯酸酯、聚甘油單環氧乙烷聚丙烯酸酯、聚甘油聚乙二醇聚丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、二季戊四醇六甲基丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二甲基丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇三甲基丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、三環癸烷二甲醇二丙

烯酸酯、三環癸烷二甲醇二二甲基丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯等。

上述具有（甲基）丙烯酸基的化合物，可以市售品取得，其具體例有NKestetA-200、A-400、A-600、A-1000、A-TMPT、UA-53H、1G、2G、3G、4G、9G、14G、23G、ABE-300、A-BPE-4、A-BPE-6、A-BPE-10、A-BPE-20、A-BPE-30、BPE-80N、BPE-100N、BPE-200、BPE-500、BPE-900、BPE-1300N、A-GLY-3E、AGLY-9E、A-GLY-20E、A-TMPT-3EO、A-TMPT-9EO、ATM-4E、ATM-35E（以上爲新中村化學工業（股）製）、KAYARAD（註冊商標）DPEA-12、同PEG400DA、同THE-330、同RP-1040（以上爲日本化藥（股）製）、M-210、M-350（以上爲東亞合成（股）製）、KAYARAD（註冊商標）DPHA、同NPGDA、同PET30（以上爲日本化藥（股）製）、NKestetA-DPH、同A-TMPT、同A-DCP、同A-HD-N、同TMPT、同DCP、同NPG、同HD-N（以上爲新中村化學工業（股）製）等。

含有嵌段化異氰酸酯的化合物係一分子中具有2個以上異氰酸酯基（-NCO）被適當的保護基嵌段的嵌段化異氰酸酯基，處於熱硬化時的高溫時，保護基（嵌段部分）產生熱解離而脫離，所產生的異氰酸酯基與樹脂之間產生交聯反應者，例如有一分子中具有2個以上（此等之基可相同或各自相異者）下述式表示之基的化合物。

[化30]



(式中， $\text{R}_b$ 係表示嵌段部的有機基。)

這種化合物係例如相對於一分子中具有2個以上異氰酸酯基的化合物，使適當的嵌段劑反應而得。

一分子中具有2個以上異氰酸酯基的化合物，例如有異氟爾酮二異氰酸酯、1,6-六亞甲基二異氰酸酯、亞甲基雙(4-環己基異氰酸酯)、三甲基六亞甲基二異氰酸酯之聚異氰酸酯或此等之二聚物、三聚物及此等與二醇類、三醇類、二胺類、或三胺類之反應物等。

嵌段劑例如有甲醇、乙醇、異丙醇、n-丁醇、2-乙氧基己醇、2-N,N-二甲基胺基乙醇、2-乙氧基乙醇、環己醇等之醇類；酚、o-硝基酚、p-氯酚、o-、m-或p-甲酚等之酚類； $\varepsilon$ -己內醯胺等之內醯胺類、丙酮肟、甲基乙基酮肟、甲基異丁基酮肟、環己酮肟、苯乙酮肟、二苯甲酮肟等之肟類；吡唑、3,5-二甲基吡唑、3-甲基吡唑等之吡唑類；十二烷硫醇、苯硫醇等之硫醇類等。

含有嵌段化異氰酸酯之化合物可以市售品取得，其具體例有B-830、B-815N、B-842N、B-870N、B-874N、B-882N、B-7005、B-7030、B-7075、B-5010(以上為三井化學聚胺基甲酸酯(股)製)、duranate(註冊商標)17B-60PX、同TPA-B80E、同MF-B60X、同MF-K60X、同E402-B80T(以上為旭化成Chemicals(股)製)、Karenz MOI-BM(註冊商標)(以上為昭和電工(股)製)等。

胺基塑膠化合物係一分子中具有2個以上甲氧基伸甲基，且處於熱硬化時之高溫時，與本發明之聚合物之間藉由脫甲醇縮合反應進行交聯反應者。

三聚氰胺系化合物例如有六甲氧基甲基三聚氰胺 CYMEL（註冊商標）303、四丁氧基甲基甘脲 同 1170、四甲氧基甲基苯並鳥糞胺 同 1123（以上為日本 Cytec Industries（股）製）等之Cymel系列、甲基化三聚氰胺樹脂之NIKALAC（註冊商標）MW-30HM、同 MW-390、同 MW-100LM、同 MX-750LM、甲基化尿素樹脂之同 MX-270、同 MX-280同 MX-290（以上為（股）三和 Chemical製）等之NIKALAC系列等。

環氧丙烷化合物係一分子中具有2個以上環氧丙基，且處於熱硬化時之高溫時，與本發明之聚合物之間藉由加成反應進行交聯反應者。

具有環氧丙基之化合物例如有含有環氧丙基之OXT-221、OX-SQ-H、OX-SC（以上為東亞合成（股）製）等。

酚醛塑料（phenoplast）化合物係、一分子中具有2個以上羥基伸甲基，且處於熱硬化時之高溫時，與本發明之聚合物之間藉由脫水縮合反應進行交聯反應者。

酚醛塑料化合物例如有2,6-二羥基甲基-4-甲基酚、2,4-二羥基甲基-6-甲基酚、雙（2-羥基-3-羥基甲基-5-甲基苯基）甲烷、雙（4-羥基-3-羥基甲基-5-甲基苯基）甲烷、2,2-雙（4-羥基-3,5-二羥基甲基苯基）丙烷、雙（3-甲醯基-4-羥基苯基）甲烷、雙（4-羥基-2,5-二甲基苯基）

甲醯基甲烷、 $\alpha, \alpha$ -雙(4-羥基-2,5-二甲基苯基)-4-甲醯基甲苯等。

酚醛塑料化合物可以市售品取得，其具體例有26DMPC、46DMOC、DM-BIPC-F、DM-BIOC-F、TM-BIP-A、BISA-F、BI25X-DF、BI25X-TPA(以上為旭有機材工業(股)製)等。

此等交聯劑可單獨使用或組合2種以上使用。交聯劑之使用量係相對於聚合物100質量份，使用1~100質量份。

其下限若考慮溶劑耐性時，較佳為10質量份，更佳為20質量份。其上限若考慮控制折射率時，較佳為50質量份，更佳為30質量份。

藉由使用交聯劑，使交聯劑與聚合物所具有之反應性的末端置換基進行反應，有時可得到提高膜密度、提高耐熱性、提高熱緩和能力等的效果。

上述其他成分可在聚合物與溶劑之混合同時添加，或其後再添加，無特別限定。

本發明之膜形成用組成物係塗佈於基材後，必要時藉由加熱可形成所要的膜。

組成物之塗佈方法可為任意方法，可採用例如有旋轉塗佈法、浸漬法、流塗法、噴墨法、噴霧法、棒塗佈法、凹版塗佈法、縫隙塗佈法、輥塗佈法、轉印印刷法、刷毛塗佈、刮板塗佈法、空氣刀塗佈法等的方法。

基材例如有矽、形成銻錫氧化物(ITO)膜的玻璃、形成銻鋅氧化物(IZO)膜的玻璃、聚對苯二甲酸乙二酯

(PET)、塑膠、玻璃、石英、陶瓷等所構成之基材，也可使用具有可撓性之撓性基材。

燒成溫度係使溶劑蒸發之目的時，無特別限定，例如可以40~400°C進行。此等的情形，為了使具有更高的均一製膜性，或在基材上進行反應之目的時，也可設定為2階段以上之溫度變化。

燒成方法無特別限定，例如可使用加熱板或烘箱，在大氣、氮等的惰性氣體、真空中等之適當的氣氛下蒸發即可。

燒成溫度及燒成時間係選擇適合目的之電子裝置之製程的條件即可，選擇所得之膜的物性值適合電子裝置之要求特性的燒成條件即可。

如此所得之本發明之聚合物所構成之膜可單獨的狀態，達成高耐熱性、高透明性、高折射率、高溶解性及低體積收縮，因此可適合作為製作液晶顯示器、有機電致發光元件（EL）顯示器、光半導體（LED）元件、固體攝像元件、有機薄膜太陽電池、色素增感太陽電池及有機薄膜電晶體（TFT）等之電子裝置時之一構件使用。

本發明之聚合物可作為與樹脂（熱可塑性樹脂或熱硬化性樹脂）之組成物使用。

樹脂之具體例無特別限定。熱可塑性樹脂例如有PE（聚乙烯）、PP（聚丙烯）、EVA（乙烯-乙酸乙烯酯共聚合物）、EEA（乙烯-丙烯酸乙酯共聚合物）等之聚烯烴系樹脂；PS（聚苯乙烯）、HIPS（高衝擊聚苯乙烯）、AS

(丙烯腈-苯乙烯共聚合物)、ABS(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚合物)、MS(甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯共聚合物)等之聚苯乙烯系樹脂；聚碳酸酯樹脂；氯乙烯樹脂；聚醯胺樹脂；聚醯亞胺樹脂；PMMA(聚甲基丙烯酸甲酯)等之(甲基)丙烯酸樹脂；PET(聚對苯二甲酸乙二酯)、聚對苯二甲酸丁二酯、聚萘酸乙二酯、聚萘酸丁二酯、PLA(聚乳酸)、聚-3-羥基丁酸、聚己內酯、聚丁烯琥珀酸酯、聚乙烯琥珀酸酯/己二酸酯等之聚酯樹脂；聚苯醚樹脂；改性聚苯醚樹脂；聚縮醛樹脂；聚碸樹脂；聚苯硫醚樹脂；聚乙烯醇樹脂；聚麩胺酸；改性澱粉；乙酸纖維素、三乙酸纖維素；甲殼質、殼聚糖；木質素等，熱硬化性樹脂例如有酚樹脂、尿素樹脂、三聚氰胺樹脂、不飽和聚酯樹脂、聚胺基甲酸酯樹脂、環氧樹脂等。

此等樹脂可單獨使用或組合2種以上使用，其使用量係相對於上述聚合物100質量份，較佳為1~10,000質量份，更佳為1~1,000質量份。

例如有與(甲基)丙烯酸樹脂之組成物係將(甲基)丙烯酸酯化合物與上述聚合物混合，使(甲基)丙烯酸酯化合物聚合而得。

(甲基)丙烯酸酯化合物例如有甲基(甲基)丙烯酸酯、乙基(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二

醇二（甲基）丙烯酸酯、新戊二醇二（甲基）丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三羥基乙基（甲基）丙烯酸酯、三環癸烷二甲醇二（甲基）丙烯酸酯、三環癸基二（甲基）丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三羥基丙基（甲基）丙烯酸酯、三-2-羥基乙基三聚異氰酸酯三（甲基）丙烯酸酯、三-2-羥基乙基三聚異氰酸酯二（甲基）丙烯酸酯、1,9-壬二醇二（甲基）丙烯酸酯、季戊四醇二（甲基）丙烯酸酯、甘油甲基丙烯酸酯丙烯酸酯、季戊四醇三（甲基）丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、（甲基）丙烯酸烯丙酯、（甲基）丙烯酸乙酯、環氧（甲基）丙烯酸酯、聚酯（甲基）丙烯酸酯、胺基甲酸酯（甲基）丙烯酸酯等。

此等之（甲基）丙烯酸酯化合物之聚合可在光自由基起始劑或熱自由基起始劑之存在下，藉由光照射或加熱來進行。

光自由基起始劑例如有苯乙酮類、二苯甲酮類、米希拉之苯甲醯苯甲酸酯、阿米羅基酯（Amyloxim ester）、二硫化四甲基秋蘭姆單及噻噁酮類等。

特佳為光開裂型之光自由基聚合起始劑。光開裂型之光自由基聚合起始劑係記載於最新UV硬化技術（159頁、發行人：高薄一弘、發行所：（股）技術情報協會、1991年發行）。

市售之光自由基聚合起始劑例如有Ciba・Japan（股）製商品名：Irgacure 184、369、651、500、819、907、784、2959、CGI1700、CGI1750、CGI1850、CG24-61、

DAROCUR 1116、1173、BASF公司製商品名：Lucirin TPO、UCB公司製商品名：ubecryl P36、fratelli·Lamberti公司製商品名：Ezacure KIP150、KIP65LT、KIP100F、KT37、KT55、KT046、KIP75/B等。

光聚合起始劑係相對於（甲基）丙烯酸酯化合物100質量份，較佳為使用0.1~15質量部之範圍，更佳為1~10質量份之範圍。

聚合用的溶劑例如有與上述膜形成用組成物所例示之溶劑同樣者。

本發明係提供重量平均分子量為500~500,000，且550nm之折射率為1.70以上，分子中不具有硫原子的聚合物。

此折射率之範圍係因使用場合而異，下限值較佳為1.70以上，更佳為1.75以上，更佳為1.80以上。上限值無特別限制為2.00~1.95以下。

此聚合物較佳為構造內不具有鹵素原子的構造。

此聚合物之構造較佳為超分枝聚合物。更佳為構造中具有含有氫原子的胺基，此氫原子之一部份與其他部位進行氫鍵的超分枝聚合物。

此氫鍵量係藉由紅外分光法計算得到，其下限較佳為0.3以上，更佳為0.4以上。

此氫鍵量係讀取氫鍵之NH之波峰之最大吸光度值( $I_H$ )與未氫鍵之NH之波峰之最大吸光度值( $I_F$ )，藉由 $I_H/I_F+I_H$ 之式子計算得到。

此聚合物較佳為含有三氮呴環的構造。

此聚合物與交聯劑之組成物可作為膜形成用等的組成物使用。

交聯劑之具體例係與上述交聯劑相同。

此組成物不需使用金屬氧化物，可適合作為製作要求高折射率之透鏡用構件或液晶顯示器、有機電致發光元件（EL）顯示器、光半導體（LED）元件、固體攝像元件、有機薄膜太陽電池、色素增感太陽電池、有機薄膜電晶體（TFT）等之電子裝置時之一構件使用。

特別是適合作為要求高折射率之固體攝像元件的構件之光二極體上之埋入膜及平坦化膜、彩色濾光片前後之平坦化膜、微透鏡、微透鏡上之平坦化膜及保護膜使用。

### 【實施方式】

#### [實施例]

以下舉實施例及比較例更具體說明本發明，但是本發明不限於下述實施例者。實施例所使用的各測定裝置係如下述。

#### [<sup>1</sup>H-NMR]

裝置：Varian NMR System 400NB (400MHz)

JEOL-ECA700 (700MHz)

測定溶劑：DMSO-d<sub>6</sub>

基準物質：四甲基矽烷（TMS）（ $\delta$  0.0 ppm）

## [ G P C ]

裝置：東曹（股）製 HLC-8200 GPC

柱：Shodex KF-804L+KF-805L

柱溫度：40°C

溶劑：四氫呋喃（以下稱為 THF）

檢出器：UV (254 nm)

檢量線：標準聚苯乙烯

## [ 紫外線可見分光光度計 ]

裝置：（股）島津製作所製 SHIMADSU UV-3600

## [ 橢圓偏振儀 ( ellipsometer ) ]

裝置：J.A. Woollam・Japan 製 多入射角分光橢圓偏振儀 VASE

## [ 差示熱天秤 ( TG-DTA ) ]

裝置：（股）理學製 TG-8120

昇溫速度：10°C / 分鐘

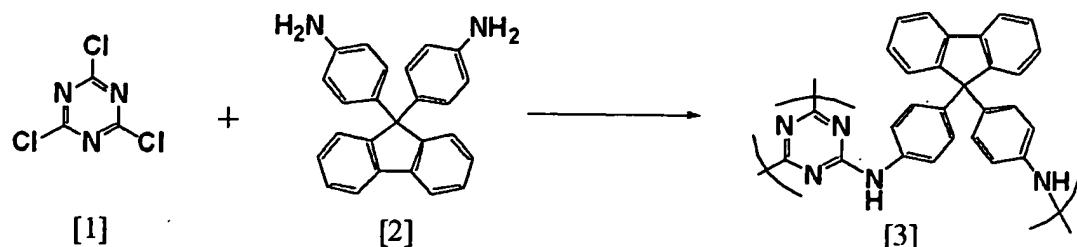
測定溫度：25~750°C

## [ 電子顯微鏡 ]

裝置：日本電子（股）製 電子顯微鏡 S-4800

## [實施例 1] 高分子化合物 [3] 之合成

[化31]



空氣下，將 9,9-雙(4-胺基苯基)苝 [2] (9.29 g、0.027 mol、Aldrich 製) 加入 200 mL 四口燒瓶，溶解於 N,N-二甲基乙醯胺（以下為 DMAc）80 mL 中，以油浴加熱至 100°C。然後，添加溶解於 DMAc 20 mL 之 2,4,6-三氯-1,3,5-三氮咜 [1] (3.69 g、0.02 mol、東京化成工業（股）製) 開始聚合。

5 分鐘後，添加苯胺 (3.34 g、0.036 mol)攪拌 10 分鐘後，停止聚合。放置冷卻至室溫後，在水 1,000 mL 溶解有碳酸鉀 (15 g、0.11 mol) 之水溶液中再沈澱。過濾沈澱物，再溶解於 THF 50 mL 中，於己烷 540 mL 與乙醇 60 mL 中再沈澱。所得之沈澱物進行過濾，使用減壓乾燥機以 40°C 乾燥 6 小時，得到目的之高分子化合物 [3] (以下簡稱為 HB-TFA90) 12.4 g。

HB-TFA90 之  $^1\text{H-NMR}$  光譜之測定結果如圖 1 所示。所得之 HB-TFA90 係具有式 (1) 表示之結構單位的化合物。HB-TFA90 之藉由 GPC 之聚苯乙烯換算，測定的重量平均分子量  $M_w$  為 9,200，多分散度  $M_w/M_n$  為 2.33。

[實施例 2]

使用 9,9-雙 (4-胺基苯基) 萘 [2] (8.37 g、0.024 mol) 、2,4,6-三氯-1,3,5-三氮咜 [1] (3.69 g、0.02 mol) 、苯胺 (5.64 g、0.06 mol) 與實施例1同樣的方法進行合成，得到分子量與實施例1不同之高分子化合物 [3] (以下簡稱為 HB-TFA56) 11.5 g。HB-TFA56 之  $^1\text{H-NMR}$  光譜之測定結果如圖 2 所示。所得之 HB-TFA56 係具有式 (1) 表示之結構單位的化合物。HB-TFA56 之藉由 GPC 之聚苯乙烯換算，測定的重量平均分子量  $M_w$  為 5,600，多分散度  $M_w/M_n$  為 2.67。

#### [實施例 3]

使用 9,9-雙 (4-胺基苯基) 萘 [2] (7.32 g、0.021 mol) 、2,4,6-三氯-1,3,5-三氮咜 [1] (3.87 g、0.01 mol) 、苯胺 (5.64 g、0.06 mol) 與實施例1同樣的方法進行合成，得到分子量與實施例1不同之高分子化合物 [3] (以下簡稱為 HB-TFA32) 10.9 g。HB-TFA32 之  $^1\text{H-NMR}$  光譜之測定結果如圖 3 所示。HB-TFA32 係具有式 (1) 表示之結構單位的化合物。HB-TFA32 之藉由 GPC 之聚苯乙烯換算，測定的重量平均分子量  $M_w$  為 3,200，多分散度  $M_w/M_n$  為 2.02。

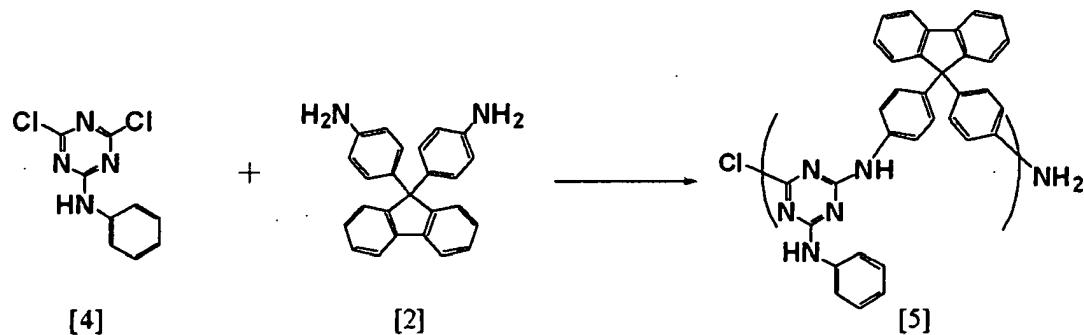
#### [實施例 4]

使用 9,9-雙 (4-胺基苯基) 萘 [2] (6.48 g、0.018 mol) 、2,4,6-三氯-1,3,5-三氮咜 [1] (4.06 g、0.022 mol) 、苯胺 (5.64 g、0.06 mol)，與實施例1同樣的方法進行合成

，得到分子量與實施例1不同之高分子化合物[3]（以下簡稱為HB-TFA20）10.8g。HB-TFA20之<sup>1</sup>H-NMR光譜之測定結果如圖4所示。HB-TFA20係具有式（1）表示之結構單位的化合物。HB-TFA20之藉由GPC之聚苯乙烯換算，測定的重量平均分子量Mw為2,000，多分散度Mw/Mn為1.58。

### [實施例5]高分子化合物[5]之合成

[化32]



使用4,6-二氯-N-苯基-1,3,5-三氮咜-2-胺[4]（6.48g、0.018 mol）、9,9-雙（4-胺基苯基）苪[2]（6.48g、0.018 mol）、苯胺（5.64g、0.06 mol）取代2,4,6-三氯-1,3,5-三氮咜進行合成，得到目的之線狀高分子化合物[5]（以下簡稱為L-TF39）10.8g。L-TF39之<sup>1</sup>H-NMR光譜之測定結果如圖5所示。所得之L-TF39係具有式（2）表示之結構單位的化合物。L-TF39之藉由GPC之聚苯乙烯換算，測定的重量平均分子量Mw為3,900，多分散度Mw/Mn為1.78。

<被膜形成用組成物之調製>

[實施例6]

空氣下，將實施例1所得之HB-TFA90 1.0000g加入

10mL 茄形燒瓶中，添加作為溶劑之環己酮 3.9950g。接著，添加商品名 Megafac R-30 (DIC (股) 製) 之 5 質量 % 環己酮溶液 0.0100g，攪拌 3 小時直到溶液成為均勻為止。攪拌後，溶質完全溶解，形成淡黃色透明溶液，得到固形分之總質量 % 為 10 質量 % 之聚合物清漆（以下簡稱為 HB-TFA90V）。

#### [實施例 7]

除了使用實施例 2 所得之 HB-TFA56 外，與實施例 6 同樣調製聚合物清漆，形成淡黃色透明溶液，得到固形分之總質量 % 為 10 質量 % 之聚合物清漆（以下簡稱為 HB-TFA56V）。

#### [實施例 8]

除了使用實施例 3 所得之 HB-TFA32 外，與實施例 6 同樣調製聚合物清漆，形成淡黃色透明溶液，得到固形分之總質量 % 為 10 質量 % 之聚合物清漆（以下簡稱為 HB-TFA32V）。

#### [實施例 9]

除了使用實施例 4 所得之 HB-TFA20 外，與實施例 6 同樣調製聚合物清漆，形成淡黃色透明溶液，得到固形分之總質量 % 為 10 質量 % 之聚合物清漆（以下簡稱為 HB-TFA20V）。

## [實施例 10]

除了使用實施例 5 所得之 L-TF39 外，與實施例 6 同樣調製聚合物清漆，形成淡黃色透明溶液，得到固形分之總質量 % 為 10 質量 % 之聚合物清漆（以下簡稱為 L-TF39V）。

實施例 6~10 所得之聚合物清漆係溶質完全溶解，且為均勻的清漆。此外，即使在 23°C 55RH% 之條件下放置 1 個月，也無溶質析出，保存安定性優異。

<被膜之製作與折 射 率 >

## [實施例 11]

將實施例 6 所得之 HB-TFA90V 使用旋轉塗佈機，以 500nm 為目標旋轉塗佈於矽基板上，然後以 150°C 之加熱板進行 2 分鐘之燒成得到被膜（以下簡稱為 HB-TFA90F1）。

## [實施例 12]

將實施例 6 所得之 HB-TFA90V 使用旋轉塗佈機，以 500nm 為目標旋轉塗佈於矽基板上，然後以 150°C 之加熱板進行 2 分鐘之燒成，接著，以 200°C 進行 5 分鐘燒成，得到被膜（以下簡稱為 HB-TFA90F2）。

## [實施例 13]

將實施例 6 所得之 HB-TFA90V 使用旋轉塗佈機，以 500nm 為目標旋轉塗佈於矽基板上，然後以 150°C 之加熱板

進行 2 分鐘之燒成，接著，以 250°C 進行 5 分鐘燒成，得到被膜（以下簡稱為 HB-TFA90F3）。

#### [ 實施例 14 ]

將 實施例 6 所得之 HB-TFA90V 使用 旋轉塗佈機，以 500nm 為目標旋轉塗佈於矽基板上，然後以 150°C 之加熱板進行 2 分鐘之燒成，接著，以 300°C 進行 5 分鐘燒成，得到被膜（以下簡稱為 HB-TFA90F4）。

#### [ 實施例 15 ]

將 實施例 7 所得之 HB-TFA56V 使用 旋轉塗佈機，以 500nm 為目標旋轉塗佈於矽基板上，然後以 150°C 之加熱板進行 2 分鐘之燒成，得到被膜（以下簡稱為 HB-TFA56F1）。

#### [ 實施例 16 ]

將 實施例 7 所得之 HB-TFA56V 使用 旋轉塗佈機，以 500nm 為目標旋轉塗佈於矽基板上，然後以 150°C 之加熱板進行 2 分鐘之燒成，接著，以 200°C 進行 5 分鐘燒成，得到被膜（以下簡稱為 HB-TFA56F2）。

#### [ 實施例 17 ]

將 實施例 7 所得之 HB-TFA56V 使用 旋轉塗佈機，以 500nm 為目標旋轉塗佈於矽基板上，然後以 150°C 之加熱板

進行 2 分鐘之燒成，接著，以 250°C 進行 5 分鐘燒成，得到被膜（以下簡稱為 HB-TFA56F3）。

● [ 實施例 18 ]

將 實施例 7 所得之 HB-TFA56V 使用 旋轉塗佈機，以 500 nm 為目標旋轉塗佈於矽基板上，然後以 150°C 之加熱板進行 2 分鐘之燒成，接著，以 300°C 進行 5 分鐘燒成，得到被膜（以下簡稱為 HB-TFA56F4）。

● [ 實施例 19 ]

將 實施例 8 所得之 HB-TFA32V 使用 旋轉塗佈機，以 500 nm 為目標旋轉塗佈於矽基板上，然後以 150°C 之加熱板進行 2 分鐘之燒成，得到被膜（以下簡稱為 HB-TFA32F1）。

● [ 實施例 20 ]

將 實施例 8 所得之 HB-TFA32V 使用 旋轉塗佈機，以 500 nm 為目標旋轉塗佈於矽基板上，然後以 150°C 之加熱板進行 2 分鐘之燒成，接著，以 200°C 進行 5 分鐘燒成，得到被膜（以下簡稱為 HB-TFA32F2）。

● [ 實施例 21 ]

將 實施例 8 所得之 HB-TFA32V 使用 旋轉塗佈機，以 500 nm 為目標旋轉塗佈於矽基板上，然後以 150°C 之加熱板

進行 2 分鐘之燒成，接著，以 250°C 進行 5 分鐘燒成，得到被膜（以下簡稱為 HB-TFA32F3）。

#### [ 實施例 22 ]

將實施例 8 所得之 HB-TFA32V 使用旋轉塗佈機，以 500 nm 為目標旋轉塗佈於矽基板上，然後以 150°C 之加熱板進行 2 分鐘之燒成，接著，以 300°C 進行 5 分鐘燒成，得到被膜（以下簡稱為 HB-TFA32F4）。

#### [ 實施例 23 ]

將實施例 9 所得之 HB-TFA20V 使用旋轉塗佈機，以 500 nm 為目標旋轉塗佈於矽基板上，然後以 150°C 之加熱板進行 2 分鐘之燒成，得到被膜（以下簡稱為 HB-TFA20F1）。

#### [ 實施例 24 ]

將實施例 9 所得之 HB-TFA20V 使用旋轉塗佈機，以 500 nm 為目標旋轉塗佈於矽基板上，然後以 150°C 之加熱板進行 2 分鐘之燒成，接著，以 200°C 進行 5 分鐘燒成，得到被膜（以下簡稱為 HB-TFA20F2）。

#### [ 實施例 25 ]

將實施例 9 所得之 HB-TFA20V 使用旋轉塗佈機，以 500 nm 為目標旋轉塗佈於矽基板上，然後以 150°C 之加熱板

進行 2 分鐘之燒成，接著，以  $250^{\circ}\text{C}$  進行 5 分鐘燒成，得到被膜（以下簡稱為 HB-TFA20F3）。

#### [ 實 施 例 26 ]

實施例 9 所得之 HB-TFA20V 使用旋轉塗佈機，以  $500\text{nm}$  為目標旋轉塗佈於矽基板上，然後以  $150^{\circ}\text{C}$  之加熱板進行 2 分鐘之燒成，接著，以  $300^{\circ}\text{C}$  進行 5 分鐘燒成，得到被膜（以下簡稱為 HB-TFA20F4）。

#### [ 實 施 例 27 ]

將實施例 10 所得之 L-TF39V 使用旋轉塗佈機，以  $500\text{nm}$  為目標旋轉塗佈於矽基板上，然後以  $150^{\circ}\text{C}$  之加熱板進行 2 分鐘之燒成，得到被膜（以下簡稱為 L-TF39F1）。

#### [ 實 施 例 28 ]

將實施例 10 所得之 L-TF39V 使用旋轉塗佈機，以  $500\text{nm}$  為目標旋轉塗佈於矽基板上，然後以  $150^{\circ}\text{C}$  之加熱板進行 2 分鐘之燒成，接著，以  $200^{\circ}\text{C}$  進行 5 分鐘燒成，得到被膜（以下簡稱為 L-TF39F2）。

#### [ 實 施 例 29 ]

將實施例 10 所得之 L-TF39V 使用旋轉塗佈機，以  $500\text{nm}$  為目標旋轉塗佈於矽基板上，然後以  $150^{\circ}\text{C}$  之加熱板進行 2 分鐘之燒成，接著，以  $250^{\circ}\text{C}$  進行 5 分鐘燒成，得到

被膜（以下簡稱為 L-TF39F3）。

[實施例 30]

將實施例 10 所得之 L-TF39V 使用旋轉塗佈機，以 500 nm 為目標旋轉塗佈於矽基板上，然後以 150 °C 之加熱板進行 2 分鐘之燒成，接著，以 300 °C 進行 5 分鐘燒成，得到被膜（以下簡稱為 L-TF39F4）。

對於上述實施例 11~30 製作的各被膜測定折射率及膜厚。結果如表 1 所示。

[表1]

	簡稱	折射率		膜厚 [nm]
		550nm	633nm	
實施例 11	HB-TFA90F1	1.7250	1.7025	531.3
實施例 12	HB-TFA90F2	1.7287	1.7086	514.5
實施例 13	HB-TFA90F3	1.7302	1.7098	510.9
實施例 14	HB-TFA90F4	1.7310	1.7106	509.8
實施例 15	HB-TFA56F1	1.7240	1.7068	522.1
實施例 16	HB-TFA56F2	1.7300	1.7125	502.5
實施例 17	HB-TFA56F3	1.7302	1.7130	499.5
實施例 18	HB-TFA56F4	1.7301	1.7126	498.5
實施例 19	HB-TFA32F1	1.7277	1.7104	539.1
實施例 20	HB-TFA32F2	1.7335	1.7160	515.9
實施例 21	HB-TFA32F3	1.7330	1.7156	511.5
實施例 22	HB-TFA32F4	1.7310	1.7135	510.0
實施例 23	HB-TFA20F1	1.7313	1.7139	541.3
實施例 24	HB-TFA20F2	1.7377	1.7200	519.3
實施例 25	HB-TFA20F3	1.7353	1.7177	514.4
實施例 26	HB-TFA20F4	1.7398	1.7221	512.0
實施例 27	L-TF39F1	1.7322	1.7149	521.7
實施例 28	L-TF39F2	1.7354	1.7178	501.9
實施例 29	L-TF39F3	1.7321	1.7147	501.1
實施例 30	L-TF39F4	1.7305	1.7131	498.6

由表 1 的結果可知實施例 11 之 HB-TFA90F1 的折射率係在波長 550 nm 時為 1.7250，在波長 633 nm 時為 1.7025，作為聚合物單體為非常高的折射率。

相較於實施例 11~14 時，可證明在大氣中，即使施加

300°C、5分鐘的燒成步驟，折射率也不會降低，熱時之折射率的安定性非常高。即使比較實施例12與實施例14的膜厚，在200°C~300°C為止之步驟間，膜厚的變化僅為514.5nm~509.8nm，因此，可知體積收縮率極低。

實施例15~18、實施例19~22、實施例23~26、實施例27~30中，也未確認燒成溫度之上昇同時有較大的折射率降低，關於體積收縮率可知為低體積收縮率。

對於聚合物之分子量之折射率的變化係相較於實施例12、實施例16、實施例20及實施例24時，折射率係在波長550nm時，分別為1.7287、1.7300、1.7335、1.7377，得知分子量較低的聚合物顯示較高折射率的傾向。

使用具有高分枝結構之聚合物的實施例19與使用具有直線構造之聚合物的實施例27比較時，折射率係在波長550nm時分別為1.7277、1.7322，得知具有直線構造之聚合物顯示較高折射率的傾向。

<被膜之製作與透過率>

[實施例31]

將實施例6所得之HB-TFA90V使用旋轉塗佈機，以500nm為目標旋轉塗佈於石英基板上，然後以150°C之加熱板進行2分鐘之燒成，得到HB-TFA90F1。測定HB-TFA90F1之透過率的結果如圖6所示。

[實施例32]

將實施例6所得之HB-TFA90V使用旋轉塗佈機，以500nm為目標旋轉塗佈於石英基板上，然後以150°C之加熱板進行2分鐘之燒成，接著，以200°C進行5分鐘燒成，得到HB-TFA90F2。測定HB-TFA90F2之透過率的結果如圖7所示。

#### [實施例33]

將實施例6所得之HB-TFA90V使用旋轉塗佈機，以500nm為目標旋轉塗佈於石英基板上，然後以150°C之加熱板進行2分鐘之燒成，接著，以250°C進行5分鐘燒成，得到HB-TFA90F3。測定HB-TFA90F3之透過率的結果如圖8所示。

#### [實施例34]

將實施例6所得之HB-TFA90V使用旋轉塗佈機，以500nm為目標旋轉塗佈於石英基板上，然後以150°C之加熱板進行2分鐘之燒成，接著，以300°C進行5分鐘燒成，得到HB-TFA90F4。測定HB-TFA90F4之透過率的結果如圖9所示。

#### [實施例35]

將實施例7所得之HB-TFA56V使用旋轉塗佈機，以500nm為目標旋轉塗佈於石英基板上，然後以150°C之加熱板進行2分鐘之燒成，得到HB-TFA56F1。測定HB-

TFA56F1之透過率的結果如圖10所示。

#### [實施例36]

將實施例7所得之HB-TFA56V使用旋轉塗佈機，以500nm為目標旋轉塗佈於石英基板上，然後以150°C之加熱板進行2分鐘之燒成，接著，以200°C進行5分鐘燒成，得到HB-TFA56F2。測定HB-TFA56F2之透過率的結果如圖11所示。

#### [實施例37]

將實施例7所得之HB-TFA56V使用旋轉塗佈機，以500nm為目標旋轉塗佈於石英基板上，然後以150°C之加熱板進行2分鐘之燒成，接著，以250°C進行5分鐘燒成，得到HB-TFA56F3。測定HB-TFA56F3之透過率的結果如圖12所示。

#### [實施例38]

將實施例7所得之HB-TFA56V使用旋轉塗佈機，以500nm為目標旋轉塗佈於石英基板上，然後以150°C之加熱板進行2分鐘之燒成，接著，以300°C進行5分鐘燒成，得到HB-TFA56F4。測定HB-TFA56F4之透過率的結果如圖13所示。

#### [實施例39]

將實施例8所得之HB-TFA32V使用旋轉塗佈機，以500nm為目標旋轉塗佈於石英基板上，然後以150°C之加熱板進行2分鐘之燒成，得到HB-TFA32F1。測定HB-TFA32F1之透過率的結果如圖14所示。

#### [實施例40]

將實施例8所得之HB-TFA32V使用旋轉塗佈機，以500nm為目標旋轉塗佈於石英基板上，然後以150°C之加熱板進行2分鐘之燒成，接著，以200°C進行5分鐘燒成，得到HB-TFA32F2。測定HB-TFA32F2之透過率的結果如圖15所示。

#### [實施例41]

將實施例8所得之HB-TFA32V使用旋轉塗佈機，以500nm為目標旋轉塗佈於石英基板上，然後以150°C之加熱板進行2分鐘之燒成，接著，以250°C進行5分鐘燒成，得到HB-TFA32F3。測定HB-TFA32F3之透過率的結果如圖16所示。

#### [實施例42]

將實施例8所得之HB-TFA32V使用旋轉塗佈機，以500nm為目標旋轉塗佈於石英基板上，然後以150°C之加熱板進行2分鐘之燒成，接著，以300°C進行5分鐘燒成，得到HB-TFA32F4。測定HB-TFA32F4之透過率的結果如圖17

所示。

#### [實施例 43]

將實施例 9 所得之 HB-TFA20V 使用旋轉塗佈機，以 500nm 為目標旋轉塗佈於石英基板上，然後以 150°C 之加熱板進行 2 分鐘之燒成，得到 HB-TFA20F1。測定 HB-TFA20F1 之透過率的結果如圖 18 所示。

#### [實施例 44]

將實施例 9 所得之 HB-TFA20V 使用旋轉塗佈機，以 500nm 為目標旋轉塗佈於石英基板上，然後以 150°C 之加熱板進行 2 分鐘之燒成，接著，以 200°C 進行 5 分鐘燒成，得到 HB-TFA20F2。測定 HB-TFA20F2 之透過率的結果如圖 19 所示。

#### [實施例 45]

將實施例 9 所得之 HB-TFA20V 使用旋轉塗佈機，以 500nm 為目標旋轉塗佈於石英基板上，然後以 150°C 之加熱板進行 2 分鐘之燒成，接著，以 250°C 進行 5 分鐘燒成，得到 HB-TFA20F3。測定 HB-TFA20F3 之透過率的結果如圖 20 所示。

#### [實施例 46]

將實施例 9 所得之 HB-TFA20V 使用旋轉塗佈機，以

500nm為目標旋轉塗佈於石英基板上，然後以150°C之加熱板進行2分鐘之燒成，接著，以300°C進行5分鐘燒成，得到HB-TFA20F4。測定HB-TFA20F4之透過率的結果如圖21所示。

#### [實施例47]

將實施例10所得之L-TF39V使用旋轉塗佈機，以500nm為目標旋轉塗佈於石英基板上，然後以150°C之加熱板進行2分鐘之燒成得到L-TF39F1。測定L-TF39F1之透過率的結果如圖22所示。

#### [實施例48]

將實施例10所得之L-TF39V使用旋轉塗佈機，以500nm為目標旋轉塗佈於石英基板上，然後以150°C之加熱板進行2分鐘之燒成，接著，以200°C進行5分鐘燒成，得到L-TF39F2。測定L-TF39F2之透過率的結果如圖23所示。

#### [實施例49]

將實施例10所得之L-TF39V使用旋轉塗佈機，以500nm為目標旋轉塗佈於石英基板上，然後以150°C之加熱板進行2分鐘之燒成，接著，以250°C進行5分鐘燒成，得到L-TF39F3。測定L-TF39F3之透過率的結果如圖24所示。

#### [實施例50]

實施例 10 所得之 L-TF39V 使用旋轉塗佈機，以 500 nm 為目標旋轉塗佈於石英基板上，然後以 150 °C 之加熱板進行 2 分鐘之燒成，接著，以 300 °C 進行 5 分鐘燒成，得到 L-TF39F4。測定 L-TF39F4 之透過率的結果如圖 25 所示。

關於實施例 31~34、實施例 35~38、實施例 39~42、實施例 43~46、及實施例 47~50 所得之被膜，比較可見光範圍之 400~800 nm 的透過率時，得知透過率不會隨著燒成溫度上升而降低，保持 90% 以上。此外，因折射率較高，因此雖然透過率波動，但是取此等透過率之平均透過率時，成為 95% 以上，顯示極佳的透明性。

#### <耐光性試驗>

耐光性試驗中之光照射係在財團法人日本耐候試驗 (weathering test) 中心進行，以照度為  $38.7 \text{ W/m}^2$  之氙弧燈為光源。

#### [實施例 51]

對於實施例 14 所製作之 HB-TFA90F4 使用上述光源進行光照射 12.5 小時。此光照射係換算成 100 萬 Lux 相當的光照射量。100 萬 Lux 係指一般為相當於屋外暴露 1 年。

測定 100 萬 Lux 照射後之被膜（以下簡稱為 HB-TFA90F4I）之折射率及膜厚的結果如表 2 所示。

[表2]

	簡稱	折射率		膜厚 [nm]
		550nm	633nm	
實施例 14	HB-TFA90F4	1.7310	1.7106	509.8
實施例 51	HB-TFA90F4I	1.7267	1.7068	508.8

如表2所示可知HB-TFA90F4係在100萬Lux之光照射下，550nm及633nm之折射率有若干降低，但是膜厚僅收縮1nm程度，具有良好的耐光性。

[實施例52]

對於實施例34所製作的HB-TFA90F4進行與實施例51同樣的光照射，測定透過率。其結果如圖26所示。

如圖26所示可知HB-TFA90F4係在100萬Lux之光照射下，可見光範圍之透過率無變化。

綜合實施例51及實施例52的結果，證明HB-TFA90F4對於100萬Lux之光照射，幾乎無折射率、透過率、膜厚之變化，具有良好的耐光性。

#### <耐熱性試驗>

[實施例53]HB-TFA90之5%重量減少測定

將實施例1所得之高分子化合物[3]3.57mg加入白金盤中，藉由TG-DTA以昇溫速度15°C/min測定。其結果如圖27所示。5%重量減少係在498°C。此外，藉由DSC測定玻璃轉化溫度，在289°C觀測到轉化點。

[實施例54]HB-TFA56之5%重量減少測定

與實施例 53 同樣測定實施例 2 所得之高分子化合物之 TG-D T A 時，5% 重量減少係在 476°C。其結果如圖 28 所示。

[實施例 55] HB-TFA32 之 5% 重量減少測定

與實施例 53 同樣測定實施例 3 所得之高分子化合物之 TG-D T A 時，5% 重量減少係在 466°C。其結果如圖 29 所示。

[實施例 56] HB-TFA20 之 5% 重量減少測定

與實施例 53 同樣測定實施例 4 所得之高分子化合物之 TG-D T A 時，5% 重量減少係在 465°C。其結果如圖 30 所示。

[實施例 57] L-TF39 之 5% 重量減少測定

與實施例 53 同樣測定實施例 5 所得之高分子化合物之 TG-D T A 時，5% 重量減少係在 465°C。其結果如圖 31 所示。

<埋入性試驗>

<埋入性試驗用組成物之調製>

[實施例 58]

空氣下，將實施例 4 所得之 HB-TFA20 2.0000g 加入 10mL 茄形燒瓶中，添加作為溶劑之環己酮 8.0000g，使用波轉子 (waverotor) 在室溫下完全溶解，調製 HB-TFA20 之 20 質量 % 環己酮溶液。接著，在此 20 質量 % 環己酮溶液 1.0000g 中添加環己酮 0.7220g 後，添加作為交聯劑之含有環氧基之化合物之 EPOLEAD GT-401 (Daicel化學工業 (

股) 製) 之 10 質量 % 環己酮溶液 0.1500g (相對於聚合物之固形分 100 質量份時為 7.5 質量份)。再添加作為密著促進劑之 3-環氧丙基丙基三甲氧基矽烷 (信越化學工業 (股) 製) 之 2 質量 % 環己酮溶液 0.1000g (相對於聚合物之固形分 100 質量份時為 1 質量份)，接著添加作為界面活性劑之商品名 MegafacR-30 (DIC (股) 製) 之 0.1 質量 % 環己酮溶液 0.2000g (相對於聚合物之固形分 100 質量份時為 0.1 質量份)，使溶液成為均勻為止攪拌 3 小時。攪拌後，溶質完全溶解，形成無色淡黃色溶液，得到固形分之總質量 % 為 10 質量 % 之聚合物清漆 (以下簡稱為 HB-TFA20SV1)。

#### [實施例 59]

空氣下，將實施例 4 所得之 HB-TFA20 2.0000g 加入 10mL 茄形燒瓶中，添加作為溶劑之環己酮 8.0000g，使用波轉子在室溫下完全溶解，調製 HB-TFA20 之 20 質量 % 環己酮溶液。接著此 20 質量 % 環己酮溶液 1.0000g 中添加環己酮 0.7220g 後，添加作為交聯劑之含有嵌段化異氰酸酯之化合物之 VESTAGON B 1065 (Degussa AG 製) 之 10 質量 % 環己酮溶液 0.1000g (相對於聚合物之固形分 100 質量份時為 5 質量份)。再添加作為密著促進劑之 2-(3,4-環氧基環己基) 乙基三甲氧基矽烷 (信越化學工業 (股) 製) 之 2 質量 % 環己酮溶液 0.1000g (相對於聚合物之固形分 100 質量份為 1 質量份)，添加作為界面活性劑之商品名 MegafacR-30 (DIC (股) 製) 之 0.1 質量 % 環己酮溶液 0.2000g (相

對於聚合物之固形分 100 質量份為 0.1 質量份），使溶液成為均勻為止攪拌 3 小時。攪拌後，溶質完全溶解，形成無色淡黃色溶液，得到固形分之總質量 % 為 10 質量 % 之聚合物清漆（以下簡稱為 HB-TFA20SV2）。

#### [ 實 施 例 60 ]

使用實施例 9 調製之 HB-TFA20V 進行埋入性試驗。埋入性試驗所使用的構造物基板其材質為矽，深度為  $1.6 \mu\text{m}$ 、Via 徑為  $400\text{nm}$ 。

將 HB-TFA20V 使用旋轉塗佈法以  $500\text{nm}$  為目標在構造物基板上製膜，使用加熱板以  $150^\circ\text{C}$ 、進行燒成 2 分鐘，接著以  $300^\circ\text{C}$  進行燒成 5 分鐘。

燒成後之經製膜的構造物基板係使用鑽石筆在基板端刻劃後，劈開基板，進行 SEM 觀察。觀察的圖像如圖 32 所示。

如圖 32 所示，HB-TFA20V 雖產生龜裂，但是材料到達 Via 之底部，因此可作為埋入材料使用。

#### [ 實 施 例 61 ]

除了使用實施例 58 所得之 HB-TFA20SV1 外，與實施例 60 同樣進行埋入性試驗。觀察的圖像如圖 33 所示。

#### [ 實 施 例 62 ]

除了使用實施例 59 所得之 HB-TFA20SV2 外，與實施例

61 同樣進行埋入性試驗。觀察的圖像如圖 34 所示。

圖 32、圖 33 及圖 34 進行比較時，得知添加交聯劑及密著促進劑者，其埋入性提高。此現象係因藉由添加交聯劑，在聚合物末端之  $\text{NH}_2$  與環氧化基或嵌段異氰酸酯進行交聯，成為高分子量體，提高龜裂耐性，藉由添加密著促進劑降低側開口 (side vent)。

如上述，藉由選擇交聯劑及密著促進劑，可控制交聯溫度或回流溫度，可控制表面能，因此對於具有各種表面之埋入基材，可選擇最佳的埋入材料。

此等埋入材料特別是適合作為固體攝像元件之光二極體上之平坦化材（埋入材）使用。

將本發明之高分枝聚合物作為光二極體上之平坦化材時，折射率高為 1.7 以上，因此以光波導的原理，可誘導光二極體發光，可將現行之 Via 徑設定為更小者，可製作高纖細的固體攝像元件。

### [實施例 63]

除了使用實施例 58 所得之 HB-TFA20SV1 外，與實施例 14 同樣使用旋轉塗佈機，以 500 nm 為目標旋轉塗佈於矽基板上，以 150 °C 之加熱板進行 2 分鐘之燒成，接著以 300 °C 進行燒成 5 分鐘得到被膜（以下稱為 HB-TF20SVF1）。

測定 HB-TF20SVF1 之折射率及膜厚時，測得 550 nm 之折射率為 1.7312，而 633 nm 之折射率為 1.7120，膜厚為 510.5 nm。

## [ 實 施 例 64 ]

除了使用實施例 59 所得之 HB-TFA20SV2 外，與實施例 14 同樣使用旋轉塗佈機，以 500 nm 為目標旋轉塗佈於矽基板上，以 150 °C 之加熱板進行 2 分鐘之燒成，接著以 300 °C 進行燒成 5 分鐘得到被膜（以下稱為 HB-TF20SVF2）。

測定 HB-TF20SVF2 之折射率及膜厚時，測得 550 nm 之折射率為 1.7443，而 633 nm 之折射率為 1.7242，膜厚為 510.5 nm。

實施例 63, 64 與實施例 26 進行比較時，即使添加交聯劑及密著促進劑也未發現折射率明顯降低。一般而言，交聯劑及密著促進劑係低折射率的材料，在本實施例之添加劑的添加範圍內，高分枝聚合物所具有的折射率不會降低，可作為高折射率材料使用。

實施例 64 係添加交聯劑及密著促進劑的情形，相較於未添加的情形時，其折射率提高。此現象係表示高分枝聚合物末端之胺基與交聯劑之反應性基交聯成為高分子量體，因此添加劑不會作為低折射率化的成分產生作用，而是作為保持或提高折射率的成分產生作用。

## [ 實 施 例 65 ]

使用實施例 1 所得之 HB-TFA90 製作硬化膜。添加作為多官能丙烯酸酯之三環癸烷二甲醇二丙烯酸酯（0.15 g、新中村化學工業（股）製）、HB-TFA90（0.15 g）、2-甲

基 -1- (4-甲基硫苯基) -2- 嘴啉基丙烷 -1- 酮 (9.0 mg、製品名 Irgacure 907、Ciba・Japan (股) 製) 後，溶解於環己酮 (2.7 g)。將該調製後的溶液使用旋轉塗佈機以 200 rpm、5 秒、以 1,000 rpm、30 秒旋轉塗佈於玻璃基板上，以 120 °C 加熱 20 分鐘除去溶劑。然後，藉由 UV 燈進行光照射 (100W 高壓水銀燈 (SEN 特殊光源 (股)、HL-100、照射時間：20 分鐘、至光源的距離：5 cm、室溫下實施) )，以 160 °C 烧成 5 分鐘，得到混合 HB-TFA90 的硬化膜。

測定所得之硬化膜的折射率，測得 550 nm 之折射率為 1.7162。

測定所得之被膜之 400~800 nm 的透過率。結果如圖 35 所示。

#### [實施例 66]

除了使用三環癸烷二甲醇二丙烯酸酯 (0.09 g)、HB-TFA90 (0.21 g) 外，與實施例 65 同樣製作硬化膜。

測定所得之硬化膜的折射率，測得 550 nm 之折射率為 1.7336。

測定所得之被膜之 400~800 nm 的透過率。結果如圖 36 所示。

實施例 65、66 與實施例 11 進行比較時，得知即使添加於低折射率之多官能丙烯酸酯系單體時，也顯示接近 HB-TFA90 單膜之高的折射率。一般而言，與多官能丙烯酸酯系單體之組成物有降低折射率的傾向，但是本發明可作為

不會導致折射率明顯降低之高折射率材料使用。

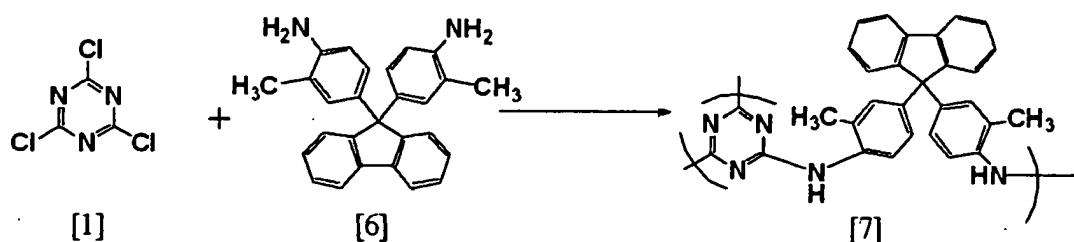
[實施例 67] 折射率及透過率測定

將實施例 1 所得之 HB-TFA 90 0.5 g 溶解於環己酮 4.5 g，得到淡黃色透明溶液。將所得之聚合物清漆使用旋轉塗佈機以 100 rpm、5 秒鐘、以 500 rpm、30 秒鐘旋轉塗佈於玻璃基板上，再以 150 °C 進行燒成 5 分鐘除去溶劑得到被膜。測定所得之被膜的折射率，測得 550 nm 之折射率為 1.7428。

此外，測定所得之被膜之 400~800 nm 的透過率。結果如圖 37 所示。

[實施例 68] 高分子化合物 [7] 之合成

[化33]



使用 9,9-雙 (4-胺基-3-甲基苯基) 萍 [6] (7.52 g, 0.02 mol, 東京化成工業 (股) 製) 取代 9,9-雙 (4-胺基苯基) 萍，將此使用與實施例 1 同樣的方法，與 2,4,6-三氯-1,3,5-三氮咜 [1] (2.74 g, 0.015 mol, 東京化成工業 (股) 製) 反應，再與實施例 1 同樣添加苯胺 (4.29 g, 0.045 mol) 進行處理，得到目的之高分子化合物 [7] (以下簡稱為 HB-TFmA) 8.80 g。HB-TFmA 之 <sup>1</sup>H-NMR 光譜如圖 38 所示。

。所得之HB-TFmA係具有式(1)表示之結構單位的化合物。HB-TFmA之藉由GPC之聚苯乙烯換算，測定的重量平均分子量 $M_w$ 為2,800，多分散度 $M_w/M_n$ 為2.09。本實施例之GPC測定條件係如下述。

#### [GPC]

裝置：東曹（股）製 HLC-8200 GPC

柱：Shodex OHpak SB-803HQ+SB-804HQ

柱溫度：40°C

溶劑：N,N-二甲基甲醯胺（以下稱為DMF）

檢出器：UV(254nm)

檢量線：標準聚苯乙烯

#### [實施例69]折射率測定

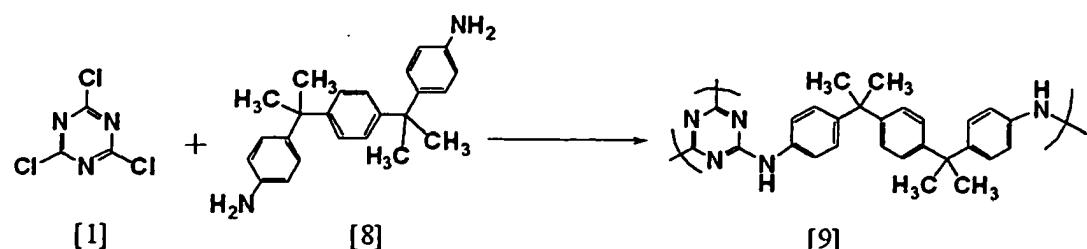
將實施例68所得之HB-TFmA 1.0g溶解於N-甲基吡咯烷酮9.0g中得到淡黃色透明溶液。將所得之聚合物清漆使用旋轉塗佈機以100rpm、5秒、以800rpm、30秒旋轉塗佈於玻璃基板上，以250°C加熱5分鐘除去溶劑得到被膜。測定所得之被膜的折射率，測得550nm之折射率為1.7105。

#### [實施例70]HB-TFmA之5%重量減少測定

與實施例53同樣測定實施例68所得之高分子化合物[7]之TG-DTA，測得5%重量減少為489°C。其結果如圖39所示。

[實施例 71] 高分子化合物 [9] 之合成

[化34]



使用  $\alpha, \alpha'$ -雙(4-胺基苯基)-1,4-二異丙基苯[8](4.59 g, 0.013 mol, 東京化成工業(股)製)取代9,9-雙(4-胺基苯基)茀, 將此使用與與實施例1同樣的方法, 與2,4,6-三氯-1,3,5-三氮咜[1](1.84 g, 0.010 mol, 東京化成工業(股)製)反應, 再與實施例1同樣添加苯胺(2.82 g, 0.03 mol)進行處理, 得到目的之高分子化合物[9](以下簡稱為HB-TBA)5.73 g。所得之HB-TBA係具有式(1)表示之結構單位的化合物。HB-TBA之藉由GPC之聚苯乙烯換算, 測定的重量平均分子量M<sub>w</sub>為15,900, 多分散度M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>為5.62。

### [實施例 72] 折射率測定

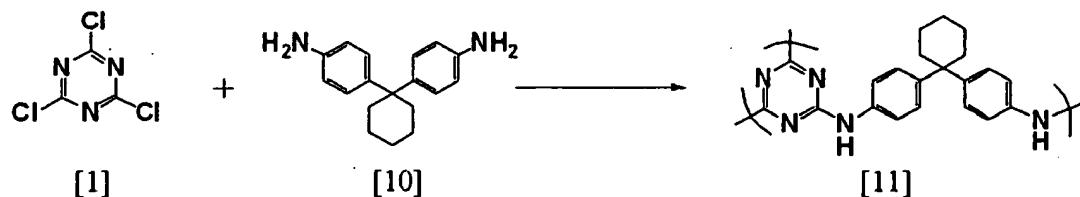
將實施例 71 所得之 HB-TBA 1.0 g 溶解於環己酮 9.0 g 中得到淡黃色透明溶液。將所得之聚合物清漆使用旋轉塗佈機以 100 rpm、5 秒、以 800 rpm、30 秒 旋轉塗佈於玻璃基板上，以 150 °C 加熱 5 分鐘除去溶劑得到被膜。測定所得之被膜的折射率，測得 550 nm 之折射率為 1.6724。

## [實施例 73] HB-TBA 之 5% 重量減少測定

與實施例 53 同樣測定實施例 71 所得之高分子化合物 [9] 之 TG-DTA，測得 5% 重量減少為 469°C。其結果如圖 40 所示。

## [實施例 74] 高分子化合物 [11] 之合成

[化35]



使用 1,1-雙 (4-胺基苯基) 環己烷 [10] (3.57 g、0.013 mol、東京化成工業（股）製) 取代 9,9-雙 (4-胺基苯基) 菲，將此與實施例 1 同樣的方法，與 2,4,6-三氯-1,3,5-三氮咜 [1] (1.85 g、0.010 mol、東京化成工業（股）製) 反應，再與實施例 1 同樣添加苯胺 (2.82 g、0.03 mol) 進行處理，得到目的之高分子化合物 [11] (以下簡稱為 HB-TCA) 4.92 g。HB-TCA 之  $^1\text{H-NMR}$  光譜如圖 41 所示。所得之 HB-TCA 係具有式 (1) 表示之結構單位的化合物。HB-TCA 之藉由 GPC 之聚苯乙烯換算，測定的重量平均分子量  $M_w$  為 3,100，多分散度  $M_w/M_n$  為 2.28。

## [實施例 75] 折射率測定

將實施例 74 所得之 HB-TCA 1.0 g 溶解於環己酮 9.0 g，得到茶色透明溶液。將所得之聚合物清漆使用旋轉塗佈機

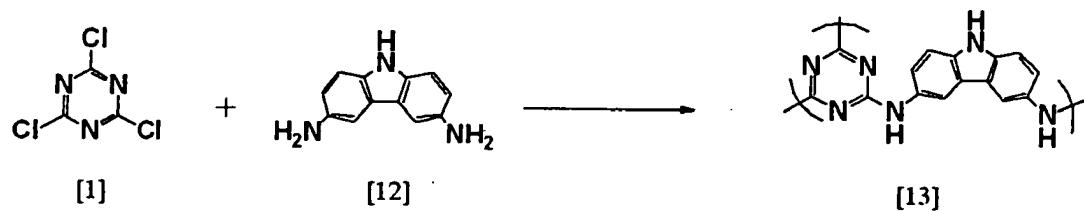
以  $100\text{ rpm}$ 、5秒、以  $800\text{ rpm}$ 、30秒旋轉塗佈於玻璃基板上，以  $150^\circ\text{C}$  加熱5分鐘除去溶劑得到被膜。測定所得之被膜的折射率，測得  $550\text{ nm}$  之折射率為  $1.7047$ 。

### [實施例 76] HB-TCA 之 5% 重量減少測定

與實施例 53 同樣測定實施例 74 所得之高分子化合物 [11] 之 TG-DTA，測得 5% 重量減少為 469 °C。其結果如圖 42 所示。

### [實施例 77] 高分子化合物 [13] 之合成

[化36]



使用 3,6-二胺基咔唑 [12] (0.52 g、0.0025 mol、東京化成工業（股）製) 取代 9,9-雙(4-胺基苯基)茀，將此與實施例 1 同樣的方法，與 2,4,6-三氯-1,3,5-三氮咜 [1] (0.56 g、0.003 mol、東京化成工業（股）製) 反應，再與實施例 1 同樣添加苯胺 (0.87 g、0.009 mol) 進行處理。藉由 DMF (13 mL) 再溶解，使再沈澱得到目的之高分子化合物 [13] (以下簡稱為 HB-TCzA) 0.87 g。所得之 HB-TCzA 之 <sup>1</sup>H-NMR 光譜如圖 43 所示。所得之 HB-TCzA 係具有式 (1) 表示之結構單位的化合物。

HB-TCzA之藉由 GPC 之聚苯乙烯換算，測定的重量平

均分子量  $M_w$  為 3,200，多分散度  $M_w/M_n$  為 2.59。GPC 測定係以實施例 68 的條件進行。

#### [實施例 78] 折射率及透過率測定

將實施例 77 所得之 HB-TcZA 0.1g 溶解於 N-甲基吡咯烷酮 0.9g，得到淡黃色透明溶液。將所得之聚合物清漆使用旋轉塗佈機以 100 rpm、5 秒、以 1,000 rpm、30 秒旋轉塗佈於石英基板上，以 150°C、1 分鐘，以 250°C、5 分鐘進行燒成，除去溶劑得到被膜。測定所得之被膜的折射率，測得 550 nm 之折射率為 1.8008。

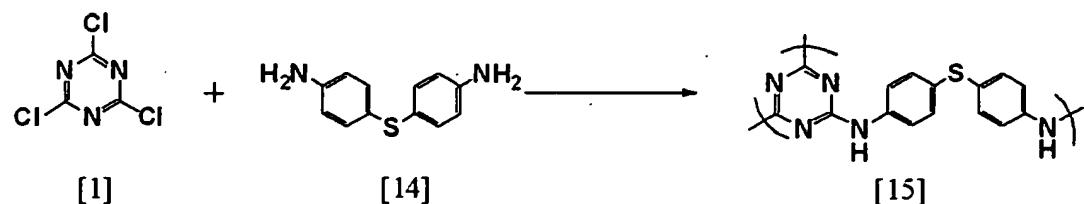
測定所得之被膜之 400~800 nm 的透過率。結果如圖 44 所示。

#### [實施例 79] HB-TCZA 之 5% 重量減少測定

與實施例 53 同樣測定實施例 77 所得之高分子化合物 [13] 之 TG-DTA，測得 5% 重量減少為 454°C。其結果如圖 45 所示。

#### [實施例 80] 高分子化合物 [15] 之合成

[化37]



使用雙(4-胺基苯基)硫化物 [14] (11.83 g, 0.06 mol)

、東京化成工業（股）製）取代9,9-雙（4-胺基苯基）茀，將此與實施例1同樣的方法，與2,4,6-三氯-1,3,5-三氮啡[1]（0.56g、0.05 mol、東京化成工業（股）製）反應，再與實施例1同樣添加苯胺（14.1g、0.15 mol）進行處理，得到目的之高分子化合物[15]（以下簡稱為HB-TTA）16.85g。HB-TTA之<sup>1</sup>H-NMR光譜之測定結果如圖46所示。所得之HB-TTA係具有式（1）表示之結構單位的化合物。HB-TTA之藉由GPC之聚苯乙烯換算，測定的重量平均分子量M<sub>w</sub>為3,100，多分散度M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>為2.30。

#### [實施例81]折射率及透過率測定

將實施例80所得之HB-TTA 1.0g溶解於N-甲基吡咯烷酮9.0g，得到紫色透明溶液。將所得之聚合物清漆使用旋轉塗佈機，以100rpm、5秒，以1,000rpm、30秒旋轉塗佈於玻璃基板上，以150°C、1分鐘、以250°C、5分鐘進行燒成，除去溶劑得到被膜。測定所得之被膜之折射率，測得550nm之折射率為1.8008。

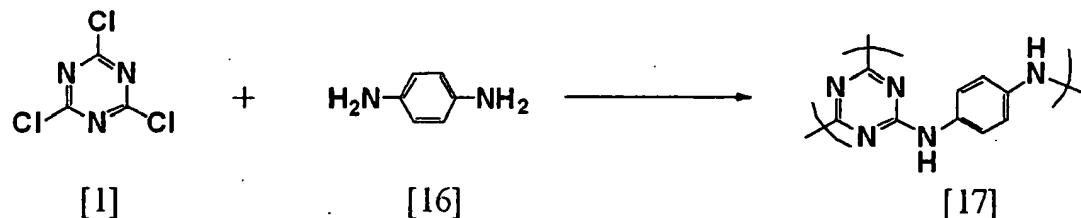
測定所得之被膜之400~800nm的透過率。結果如圖47所示。

#### [實施例82]HB-TTA之5%重量減少測定

與實施例53同樣測定實施例80所得之高分子化合物之TG-DTA，測得5%重量減少為452°C。其結果如圖48所示。

## [實施例 83]高分子化合物 [17] 之合成

[化38]



使用苯-1,4-二胺 [16] (2.70 g、0.024 mol、東京化成工業(股)製)取代9,9-雙(4-胺基苯基)苝，將此與實施例1同樣的方法，與2,4,6-三氯-1,3,5-三氮咜 [1] (3.70 g、0.02 mol、東京化成工業(股)製)反應，再與實施例1同樣添加苯胺 (8.46 g、0.09 mol) 進行處理。以DMF (40 mL) 再溶解，再沈澱得到目的之高分子化合物 [17] (以下簡稱為HB-TDA) 0.87 g。HB-TDA之<sup>1</sup>H-NMR光譜之測定結果如圖49所示。所得之HB-TDA係具有式(1)表示之結構單位的化合物。HB-TDA之藉由GPC之聚苯乙烯換算，測定的重量平均分子量M<sub>w</sub>為14,900，多分散度M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>為7.34。GPC測定係以實施例68的條件進行。

## [實施例 84] 折射率及透過率測定

將實施例83所得之HB-TDA 1.0 g溶解於N-甲基吡咯烷酮9.0 g，得到薄茶色透明溶液。將所得之聚合物清漆使用旋轉塗佈機，以100 rpm、5秒，以1,000 rpm、30秒旋轉塗佈於玻璃基板上，以150 °C、1分鐘，以250 °C、5分鐘進行燒成，除去溶劑得到被膜。測定所得之被膜的折射率，測得550 nm之折射率為1.8010。

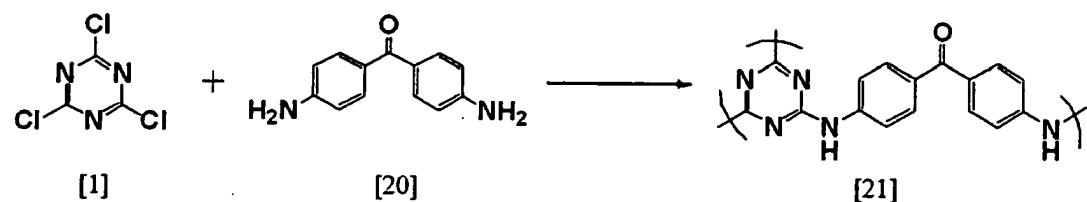
測定所得之被膜之400~800nm的透過率。結果如圖50所示。

### [實施例 85] HB-TDA 之 5% 重量減少測定

與實施例53同樣測定實施例83所得之高分子化合物之TG-DTA，測得5%重量減少為452°C。其結果如圖51所示。

### [實施例 86] 高分子化合物 [21] 之合成

[化39]



使用 4,4'-二胺基二苯甲酮 [20] (0.75 g、0.0034 mol、東京化成工業（股）製) 取代 9,9-雙(4-胺基苯基)茀，與實施例 1 同樣的方法，與 2,4,6-三氯-1,3,5-三氮咜 [1] (0.58 g、0.003 mol、東京化成工業（股）製) 反應，再與實施例 1 同樣添加苯胺 (0.87 g、0.009 mol、純正化學（股）製) 進行處理，得到目的之高分子化合物 [21] (以下簡稱為 HB-TBpA) 1.05 g。HB-TBpA 之  $^1\text{H-NMR}$  光譜之測定結果如圖 52 所示。所得之 HB-TBpA 係具有式 (1) 表示之結構單位的化合物。HB-TBpA 之藉由 GPC 之聚苯乙烯換算，測定的重量平均分子量  $M_w$  為 3,200，多分散度  $M_w/M_n$  為 2.15。

## [實施例 87] 折射率及透過率測定

將實施例 86 所得之 HB-TBpA 0.3 g 溶解於 N-甲基吡咯烷酮 2.7 g，得到淡黃色透明溶液。所得之聚合物清漆使用旋轉塗佈機，以 200 rpm、5 秒，以 2,000 rpm、30 秒旋轉塗佈於玻璃基板上，以 150 °C、2 分鐘，以 250 °C、5 分鐘進行燒成除去溶劑，得到被膜。測定所得之被膜之折射率，測得 550 nm 之折射率為 1.8929。

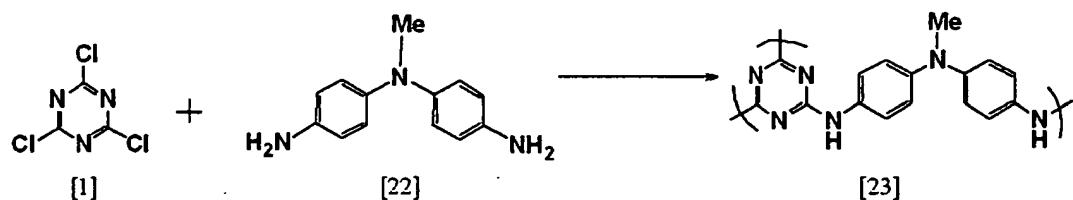
測定所得之被膜之 400~800 nm 的透過率。結果如圖 53 所示。

## [實施例 88] HB-TBpA 之 5% 重量減少測定

與實施例 53 同樣測定實施例 87 所得之高分子化合物之 TG-DTA，測得 5% 重量減少為 453 °C。其結果如圖 54 所示。

## [實施例 89] 高分子化合物 [23] 之合成

[化40]



使用 4,4'-二胺基-N-甲基二苯基胺 [22] (3.56 g、0.013 mol、依據 Macro molecules (2003), 36(9), 3115-3127 所記載的方法來製造) 取代 9,9-雙(4-胺基苯基)苪，與實施例 1 同樣的方法，與 2,4,6-三氯-1,3,5-三氮咜 [1] (1.84 g、0.010 mol、東京化成工業(股)製) 反應，再與實施例 1

同様添加苯胺 (2.80g、0.03 mol、純正化學（股）製) 進行處理。以 DMF (100mL) 再溶解，再沈澱得到目的之高分子化合物 [23] (以下簡稱為 HB-TDMA) 1.77g。HB-TDMA 之  $^1\text{H-NMR}$  光譜之測定結果如圖 55 所示。所得之 HB-TDMA 係具有式 (1) 表示之結構單位的化合物。HB-TDMA 之藉由 GPC 之聚苯乙烯換算，測定的重量平均分子量  $M_w$  為 7,800，多分散度  $M_w/M_n$  為 4.49。GPC 測定係以實施例 68 的條件進行。

#### [實施例 90] 折射率及透過率測定

將實施例 89 所得之 HB-TDMA 0.3g 溶解於 N-甲基吡咯烷酮 2.7g，得到淡黃色透明溶液。將所得之聚合物清漆使用旋轉塗佈機，以 200 rpm、5 秒，以 2,000 rpm、30 秒旋轉塗佈於玻璃基板上，再以 150°C、2 分鐘、以 250°C、5 分鐘進行燒成除去溶劑，得到被膜。測定所得之被膜的折射率，測得 550 nm 之折射率為 1.8034。

測定所得之被膜之 400~800 nm 的透過率。結果如圖 56 所示。

#### [實施例 91] HB-TDMA 之 5% 重量減少測定

與實施例 53 同樣測定實施例 89 所得之高分子化合物之 TG-DTA，測得 5% 重量減少為 462°C。其結果如圖 57 所示。

#### [實施例 92] 藉由低溫投入法之高分子化合物 [3] 之合成

在氮氣氛下，在 50mL 四口燒瓶中加入 9,9-雙（4-胺基苯基）茀[2]（3.35g、0.0096 mol、Aldrich 製），溶解於 DMAc 23g，冷卻至 -10°C。然後，將 2,4,6-三氯-1,3,5-三氮呴[1]（1.48g、0.008 mol、東京化成工業（股）製）在溫度為 0°C 以下的狀態，每次少量添加後，攪拌 30 分鐘。將此反應溶液使用傳輸管以 10 分鐘滴加於預先在 100mL 四口燒瓶中添加有 DMAc 23g，並以油浴加熱至 85°C 的槽中，再攪拌 1 小時進行聚合。

然後，添加苯胺（1.46g、0.024 mol），攪拌 1 小時停止聚合。放置冷卻至室溫後，再沈澱於離子交換水 181g 與甲醇 42g 之混合溶液溶解有 28% 氨水溶液（15g、0.024 mol）的溶液中。過濾沈澱物，再溶解於 THF 43g，再沈澱於離子交換水 215g 中。將所得之沈澱物過濾，以減壓乾燥機，以 150°C 乾燥 8 小時，得到目的之高分子化合物[3]（以下簡稱為 HB-TFA110）4.43g。

HB-TFA110 之  $^1\text{H-NMR}$  光譜之測定結果如圖 58 所示。所得之 HB-TFA110 係具有式（1）表示之結構單位的化合物。HB-TFA110 之藉由 GPC 之聚苯乙烯換算，測定的重量平均分子量  $M_w$  為 11,000，多分散度  $M_w/M_n$  為 3.30。

#### [實施例 93] 折射率及透過率測定

將實施例 92 所得之 HB-TFA110 1.0g 溶解於環己酮 9.0g，得到淡黃色透明溶液。將所得之聚合物清漆使用旋轉塗佈機以 500 rpm、5 秒，以 3,000 rpm、30 秒 旋轉塗佈於玻璃

基板上，以 150 °C、2 分鐘，以 250 °C、5 分鐘進行燒成得到被膜。測定所得之被膜之折光率，測得 550 nm 之折光率為 1.738。

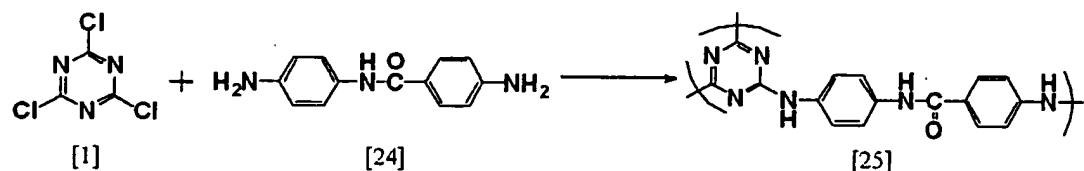
測定所得之被膜之 400~800 nm 的透過率。結果如圖 59 所示。

#### [實施例 94] HB-TFA110 之 5% 重量減少測定

將實施例 92 所得之 HB-TFA110 3.47 mg 添加於白金盤中，藉由 TG-DTA 以昇溫速度 15 °C/min 進行測定。5% 重量減少為 496 °C。其結果如圖 60 所示。

#### [實施例 95] 高分子化合物 [25] 之合成

[化41]



使用 4,4'-二胺基苯醯苯胺 [24] (4.18 g、0.0184 mol、東京化成工業（股）製）取代 9,9-雙（4-胺基苯基）茀，將此與實施例 1 同樣的方法，與 2,4,6-三氯-1,3,5-三氮咜 [1] (2.67 g、0.014 mol、東京化成工業（股）製) 反應，再與實施例 1 同樣添加苯胺 (4.00 g、0.0425 mol) 進行處理。以 DMF (80 mL) 再溶解，再沈澱得到目的之高分子化合物 [25] (以下簡稱為 HB-TAMA1) 6.30 g。

所得之 HB-TAMA 之  $^1\text{H-NMR}$  光譜如圖 61 所示。所得之 HB-TAMA 係具有式 (1) 表示之結構單位的化合物。

HB-TAMA之藉由 GPC 之聚苯乙烯換算，測定的重量平均分子量  $M_w$  為 149,000，多分散度  $M_w/M_n$  為 44.0。GPC 測定係以實施例 68 的條件進行。

#### [實施例 96] 折射率及透過率測定

將實施例 95 所得之 HB-TAMA 1 1.0 g 溶解於 9.0 g 之 N-甲基吡咯烷酮，得到淡黃色透明溶液。將所得之聚合物清漆使用旋轉塗佈機，以 200 rpm、5 秒，以 2,000 rpm、30 秒旋轉塗佈於玻璃基板上，再以 150 °C、2 分鐘，以 250 °C、5 分鐘進行燒成除去溶劑，得到被膜。測定所得之被膜之折射率，測得 550 nm 之折射率為 1.9387。

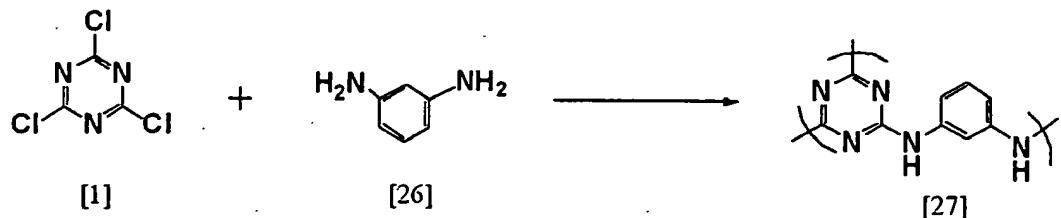
測定所得之被膜之 400~800 nm 的透過率。結果如圖 62 所示。

#### [實施例 97] HB-TAMA 1 之 5% 重量減少測定

與實施例 53 同樣測定實施例 95 所得之高分子化合物之 TG-DTA，測得 5% 重量減少係在 416 °C。其結果如圖 63 所示。

#### [實施例 98] 高分子化合物 [27] 之合成

[化42]



空氣下，在 1,000mL 四口燒瓶中加入 m-苯二胺 [26] (12.17g、0.12 mol、Aldrich 公司製)，溶解於 DMAc 121mL，以油浴加熱至 100°C。然後，添加溶解於 DMAc 261.5mL 中之 2,4,6-三氯-1,3,5-三氮咜 [1] (26.15g、0.14 mol、東京化成工業（股）製)，開始聚合。

50 分鐘後，添加苯胺 (30.6g、0.3 mol、純正化學（股）製)，攪拌 1 小時後，停止聚合。放置冷卻至室溫後，再沈澱於水 1,600mL 與甲醇 520mL 之混合溶液溶解有 28% 氨水溶液 (30.4g) 的溶液中。過濾沈澱物，再溶解於 THF 400mL、DMF 15mL，再沈澱於離子交換水 2100mL 中。將所得之沈澱物過濾，以減壓乾燥機，以 150°C 乾燥 6 小時，得到目的之高分子化合物 [27] (以下簡稱為 HB-TmDA12) 19.94g。

HB-TmDA12 之  $^1\text{H-NMR}$  光譜之測定結果如圖 64 所示。所得之 HB-TmDA12 係具有式 (25) 表示之構造單位的化合物。HB-TmDA12 之藉由 GPC 之聚苯乙烯換算，測定的重量平均分子量  $M_w$  為 1,200，多分散度  $M_w/M_n$  為 1.23。

#### [實施例 99] 折射率及透過率測定

將實施例 98 所得之 HB-TmDA12 1.0g 溶解於丙二醇單甲醚 9.0g，得到淡黃色透明溶液。將所得之聚合物清漆使用旋轉塗佈機，以 200 rpm、5 秒，以 2,000 rpm、30 秒旋轉塗佈於石英基板上，再以 150°C、2 分鐘，以 250°C、5 分鐘進行燒成，除去溶劑得到被膜。測定所得之被膜之折射

率，測得 550 nm 之折射率為 1.7752。

測定所得之被膜之 400~800 nm 的透過率。結果如圖 65 所示。

#### [實施例 100] HB-TmDA12 之 5% 重量減少測定

將實施例 98 所得之高分子化合物 [27] 3.57 mg 加入於白金盤，藉由 TG-DTA 以昇溫速度 15 °C/min 進行測定，測得 5% 重量減少係在 434 °C。其結果如圖 66 所示。

#### [實施例 101] 不同分子量之高分子化合物 [27] 之合成

藉由與實施例 98 同樣的方法，使用 m- 芬二胺 [26] (28.94 g、0.27 mol、Aldrich 公司製)、2,4,6-三氯-1,3,5-三氮咜 [1] (36.91 g、0.20 mol、東京化成工業（股）製)、苯胺 (56.53 g、0.6 mol、純正化學（股）製) 進行合成，得到目的之高分子化合物 [27] (以下簡稱為 HB-TmDA45) 49.78 g。HB-TmDA45 之 <sup>1</sup>H-NMR 光譜之測定結果如圖 67 所示。所得之 HB-TmDA45 係具有式 (25) 表示之構造單位的化合物。HB-TmDA45 之藉由 GPC 之聚苯乙烯換算，測定的重量平均分子量  $M_w$  為 4,600，多分散度  $M_w/M_n$  係 2.37。

#### [實施例 102] 折射率及透過率測定

將實施例 101 所得之 HB-TmDA45 1.0 g 溶解於環己酮 9.0 g，得到淡黃色透明溶液。將所得之聚合物清漆使用旋轉塗佈機，以 200 rpm、5 秒，以 2,000 rpm、30 秒 旋轉塗佈

於玻璃基板上，再以 150°C、2 分鐘，以 250°C、5 分鐘進行燒成，除去溶劑得到被膜。測定所得之被膜之折射率，測得 550 nm 之折射率為 1.8030。

測定所得之被膜之 400~800 nm 之透過率。結果如圖 68 所示。

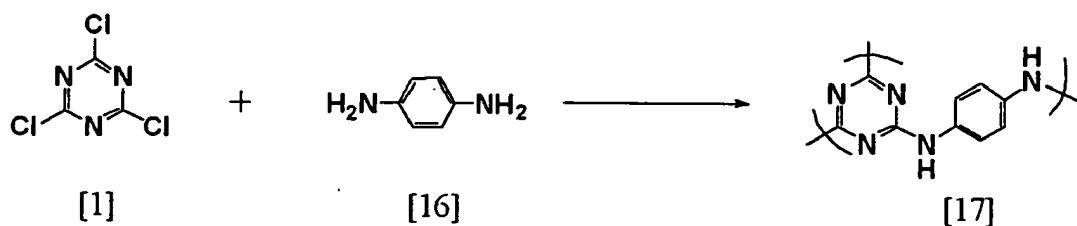
#### [實施例 103] HB-TmDA45 之 5% 重量減少測定

與實施例 100 同樣，測定實施例 101 所得之高分子化合物之 TG-DTA，測得 5% 重量減少為 453°C。其結果如圖 69 所示。

如上述得知，以式 [27] 表示之高分子化合物係作為聚合物單體為非常高折射率。

#### [實施例 104]

[化43]



與實施例 98 同樣的方法，使用 p-苯二胺 [16] (7.49 g、0.069 mol、Aldrich 製)、2,4,6-三氯-1,3,5-三氮咜 [1] (18.54 g、0.1 mol、東京化成工業（股）製)、苯胺 (28.30 g、0.3 mol、純正化學（股）製) 進行合成。藉由 DMF (260 mL) 再溶解，再沈澱得到目的之高分子化合物 [17] (以下簡稱為 HB-TpDA23) 49.78 g。HB-TpDA23 之 <sup>1</sup>H-

NMR光譜之測定結果如圖70所示。HB-TpDA之藉由GPC之聚苯乙烯換算，測定的重量平均分子量M<sub>w</sub>為2,300，多分散度M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>為1.75。GPC測定係以下述條件進行。

[GPC]

裝置：東曹（股）製 HLC-8200 GPC

柱：Shodex OHpak SB-803HQ+SB-804HQ

柱溫度：40°C

溶劑：DMF

檢出器：UV(254nm)

檢量線：標準聚苯乙烯

針對上述實施例98及實施例104所得之高分子化合物，檢討對於表1所示之各溶劑的溶解性，使用以下的基準評價。溶液係調製成為10質量%高分子化合物，而溶解性係以25°C下，1小時後，目視確認。

○：成為透明的溶液，且溶解良好

×：有沈澱物，且不溶

[表3]

	實施例98	實施例104
四氫呋喃	○	×
N-甲基吡咯烷酮	○	○
N,N-二甲基甲醯胺	○	○
N,N-二甲基乙醯胺	○	○
二甲基亞碸	○	○
甲苯	×	×
環己酮	○	×
丙二醇單甲醚	○	×
丙二醇單甲醚乙酸酯	○	×
丙二醇單乙醚	○	×
乙基乳酸酯	○	×

如表3所示，使用m-苯二胺之高分子化合物係比使用p-苯二胺之高分子化合物時，對有機溶劑之溶解性較佳，特別是對於電子裝置領域泛用之環己酮、丙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、丙二醇單甲醚乙酸酯等也溶解良好。

#### <被膜形成用組成物之調製>

##### [實施例105]

空氣下，在10mL茄形燒瓶中加入實施例101所得之HB-TmDA45 2.0000g，添加作為溶劑之環己酮8.0000g，使用波轉子在室溫下完全溶解，調製HB-TmDA45之20質量%環己酮溶液。接著，在此20質量%環己酮溶液1.0000g中添加環己酮0.9420g後，添加作為交聯劑之含有環氧基之化合物之EPOLEAD GT-401(Daicel化學工業(股)製)之10質量%環己酮溶液0.2000g(相對於聚合物之固形分100

質量份時為 10.0 質量份）。再添加作為密著促進劑之 3-環  
氧丙基丙基三甲基矽烷（信越化學工業（股）製）之 5  
質量% 環己酮溶液 0.0400g（相對於聚合物之固形分 100 質  
量份時為 1 質量份），接著添加作為界面活性劑之商品名  
MegafacR-30（DIC（股）製）之 0.5 質量% 環己酮溶液  
0.0400g（相對於聚合物之固形分 100 質量份時為 0.1 質量份  
），使溶液成為均勻為止攪拌 3 小時。攪拌後，溶質完全  
溶解，形成淡黃色透明溶液，得到固形分之總質量% 為 10  
質量% 之聚合物清漆（以下簡稱為 HB-TmDA45SV1）。

#### <被膜之製作與透過率測定>

##### [實施例 106]

將實施例 105 所得之 HB-TmDA45SV1 使用旋轉塗佈機  
，以 500 nm 為目標，旋轉塗佈於石英基板上，在大氣下，  
以 100 °C 之加熱板進行預燒成 1 分鐘，接著，大氣下，以  
300 °C 之加熱板進行 5 分鐘之本燒成，得到基板上之被膜為  
HB-TmDA45F1。HB-TmDA45F1 之透過率的測定結果如圖  
71 所示。

如圖 71 所示，得知 HB-TmDA45F1 係在大氣下，即使  
300 °C 之高溫燒成，透過率也良好。具體而言，在 400~  
800 nm 之可見光範圍，其平均透過率為 95% 以上，透明性  
非常高的膜。

#### <被膜之製作與折射率>

## [實施例 107]

使用實施例 101 所得之 HB-TmDA45，與實施例 106 同樣，使用旋轉塗佈機，以 500 nm 為目標，旋轉塗佈於矽基板上，在大氣下，以 100°C 之加熱板進行預燒成 1 分鐘，接著，大氣下，以 300°C 之加熱板進行 5 分鐘之本燒成，得到被膜（以下簡稱為 HB-TmDA45F2）。

測定 HB-TmDA45F2 之折射率及膜厚，測得 550 nm 之折射率為 1.7604，而 633 nm 之折射率為 1.7389，膜厚為 508.2 nm。

如上述，得知添加有交聯劑或密著促進劑的組成物也具有折射率在 550 nm 時，超過 1.75 之非常高的折射率。

## &lt;溶劑耐性&gt;

## [實施例 108]

對於實施例 107 所得之 HB-TmDA45F2 進行溶劑耐性試驗。HB-TmDA45F2 之本燒成後的膜厚為 508.2 nm，此為初期膜厚。將 HB-TmDA45F2 各自獨立完全浸漬於丙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚乙酸酯、環己酮、丙酮、乳酸乙酯中，放置 5 分鐘。接著，以空氣乾燥後，使用 200°C 之加熱板進行燒成 1 分鐘，使殘留溶劑完全蒸發後，測定膜厚，然後與初期膜厚比較。

初期膜厚為 100% 時，在丙二醇單甲醚中為 97.5%，在丙二醇單甲醚乙酸酯中為 99.9%，在環己酮中為 99.7%，在丙酮中為 99.6%，在乳酸乙酯中為 99.3%，得知對於各種有

機溶劑，溶劑耐性良好。

溶劑耐性試驗係指本燒成後之被膜接觸溶劑，顯示不溶化的試驗。溶劑耐性係在被膜之上再塗佈光阻等，進行圖型化之後步驟時，所需要的特性，無溶劑耐性時，會溶解於再塗佈時之光阻溶劑，而被膜與光阻產生混合，而不具有原來的特性。

<埋入性試驗>

[實施例 109]

使用實施例 105 調製的 HB-TmDA45SV1 進行埋入性試驗。埋入性試驗用的構造物基板，其材質為矽，深度為  $1.6 \mu m$ 、Via 徑為  $400 nm$ 。

將 HB-TmDA45SV1 使用旋轉塗佈法以  $500 nm$  為目標在構造物基板上製膜，使用  $100^\circ C$  之加熱板進行預燒成 1 分鐘，接著在大氣下，以  $300^\circ C$  之加熱板進行 5 分鐘之本燒成。

燒成後之經製膜的構造物基板係使用鑽石筆在基板端刻劃後，劈開基板，進行 SEM 觀察。觀察的圖像如圖 72 所示。

如圖 72 所示，埋入性良好，可作為埋入材料使用。

本發明之高分枝聚合物作為光二極體上之平坦化材時，折射率高為 1.7 以上，因此以光波導的原理，可誘導光二極體發光，可將現行之 Via 徑設定為更小者，可製作高纖細的固體攝像元件。

## [實施例 110] 藉由低溫投入法之高分子化合物 [27] 之合成

氮氣氛下，在 200mL 四口燒瓶中加入 DMAc 50.41g，以添加有氯化鈉之冰浴冷卻至 -10°C，添加 2,4,6- 三氯 -1,3,5- 三氮咜 [1] (11.06g、0.06 mol、Aldrich 公司製) 後進行溶解。然後，滴加溶解於 DMAc 41.24g 的 m- 芳二胺 [26] (8.43g、0.078 mol)。滴下後，攪拌 30 分鐘，將此反應溶液使用傳輸管滴加於預先在 300mL 四口燒瓶中添加有 DMAc 91.65g，並以油浴加熱至 110°C 的槽中，再攪拌 1 小時進行聚合。

然後，添加苯胺 (1.46g、0.024 mol)，攪拌 1 小時停止聚合。放置冷卻至室溫後，於 28% 氨水溶液 (36.43g) 與離子交換水 731g 之混合溶液中再沈澱。過濾沈澱物，以減壓乾燥機，以 120°C 乾燥 4 小時後，以 THF 95.5g、DMF 35.1g 及 28% 氨水溶液 3.64g 再溶解，於離子交換水 1365g 中再沈澱。所得之沈澱物進行過濾，以減壓乾燥機，以 120°C 乾燥 8 小時後，得到目的之高分子化合物 [3] (以下簡稱為 HB-TmDA30) 17.3g。

HB-TmDA30 之  $^1\text{H-NMR}$  光譜之測定結果如圖 73 所示。所得之 HB-TmDA30 係具有式 (1) 表示之結構單位的化合物。HB-TmDA30 之藉由 GPC 之聚苯乙烯換算，測定的重量平均分子量  $M_w$  為 3,000，多分散度  $M_w/M_n$  為 2.99。

## [實施例 111] HB-TmDA30 之 5% 重量減少測定

與實施例 100 同樣測定實施例 110 所得之高分子化合物

之 TG-DTA，測得 5% 重量減少為  $403^{\circ}\text{C}$ 。其結果如圖 74 所示。

[實施例 112] 藉由苯胺同時投入之高分子化合物 [27] 之合成  
氮氣氛下，在 500mL 四口燒瓶中加入 DMAc 300g，以  
添加有氯化鈉之冰浴冷卻至  $-10^{\circ}\text{C}$ ，添加 2,4,6-三氯-1,3,5-  
三氮咜 [1] (61.63g、0.33 mol、Aldrich 公司製) 後進行溶  
解。然後，滴加溶解於 DMAc 300g 的 m-苯二胺 [26] (97.55g、0.90 mol) 與苯胺 (15.71g、0.17 mol)。滴下後  
，攪拌 30 分鐘，將此反應溶液使用傳輸管滴加於預先在  
2,000mL 四口燒瓶中添加有 DMAc 895g，並以油浴加熱  
至  $110^{\circ}\text{C}$  的槽中，再攪拌 1 小時進行聚合。

放置冷卻至室溫後，於 28% 氨水溶液 (229.13g) 與離  
子交換水 4,000g 之混合溶液中再沈澱。過濾沈澱物，再溶  
解於 THF 550g、DMF 50.8g 及 28% 氨水溶液 20.2g 中，於離  
子交換水 4,000g 中再沈澱。所得之沈澱物進行過濾，以減  
壓乾燥機在  $120^{\circ}\text{C}$  乾燥 8 小時，得到目的之高分子化合物  
[27] (以下簡稱為 HB-TmDA18NH<sub>2</sub>) 145.5g。

HB-TmDA18NH<sub>2</sub> 之 <sup>1</sup>H-NMR 光譜之測定結果如圖 75 所  
示。在 5 ppm 附近觀測到來自於高分子化合物末端 NH<sub>2</sub> 之信  
號。所得之 HB-TmDA18NH<sub>2</sub> 係具有式 (25) 表示之構造單  
位的化合物。HB-TmDA18NH<sub>2</sub> 之藉由 GPC 之聚苯乙烯換算  
，測定的重量平均分子量  $M_w$  為 2,200，多分散度  $M_w/M_n$  為  
1.91。

[實施例 113] HB-TmDA18NH<sub>2</sub> 之 5% 重量減少測定

與實施例 100 同樣測定實施例 112 所得之高分子化合物之 TG-DTA，測得 5% 重量減少為 440°C。其結果如圖 76 所示。

[實施例 114] 藉由苯胺同時投入之分子量不同之高分子化合物 [27] 之合成

氮氣氣下，在 200mL 四口燒瓶中加入 m-苯二胺 [26]（3.25g、0.03 mol、Aldrich 製）、苯胺（0.82g、0.0085 mol），溶解於 DMAc 32mL 中，以油浴加熱至 100°C。然後，添加溶解於 DMAc 31.3mL 之 2,4,6-三氯-1,3,5-三氮咜 [1]（3.13g、0.017 mol、東京化成工業（股）製）後，開始聚合。

60 分鐘後，再添加苯胺（3.99g、0.042 mol），攪拌 60 分鐘後，停止聚合。放置冷卻至室溫後，於 28% 氨水 5.29g 與純水 240mL 之混合水溶液中再沈澱。過濾沈澱物，再溶解於 THF 60mL 與 DMF 10mL 中，於純水 420mL 中再沈澱。所得之沈澱物進行過濾，使用減壓乾燥機以 120°C 乾燥 8 小時，得到目的之高分子化合物 [27]（以下簡稱為 HB-TmDA25）4.36g。

HB-TmDA25 之 <sup>1</sup>H-NMR 光譜之測定結果如圖 77 所示。所得之 HB-TmDA25 係具有式（25）表示之構造單位的化合物。HB-TmDA25 之藉由 GPC 之聚苯乙烯換算，測定的重量

平均分子量  $M_w$  為 2,500，多分散度  $M_w/M_n$  為 1.87。

#### [實施例 115] 折射率測定

將實施例 114 所得之 HB-TmDA25 0.5g 溶解於環己酮 4.5g，得到淡黃色透明溶液。將所得之聚合物清漆使用旋轉塗佈機以 200 rpm、5 秒，以 2,000 rpm、30 秒旋轉塗佈於玻璃基板上，再以 150°C、1 分鐘，250°C、5 分鐘進行加熱除去溶劑，得到被膜。測定所得之被膜之折射率，測得 550 nm 之折射率為 1.7830。

#### [實施例 116] HB-TmDA25 之 5% 重量減少測定

與實施例 100 同樣測定實施例 114 所得之高分子化合物 [27] 之 TG-DTA，測得 5% 重量減少為 425°C。其結果如圖 78 所示。

#### [實施例 117] 藉由苯胺低溫同時投入之高分子化合物 [27] 之合成

氮氣氛下，在 500mL 四口燒瓶中加入 DMAc 223.05g，藉由丙酮-乾冰浴冷卻至 -10°C，添加 2,4,6-三氯-1,3,5-三氮咜 [1] (41.49g、0.225 mol、Evonik Degussa 公司製) 進行溶解。然後，滴加溶解於 DMAc 148.70g 中之 m-苯二胺 [26] (30.41g、0.281 mol) 及苯胺 (6.29g、0.068 mol)。滴下後，攪拌 30 分鐘，將此反應溶液藉由送液幫浦以 1 小時滴入於預先在 1,000mL 四口燒瓶中添加有 DMAc 304.17g，

並以油浴加熱至 85°C 的槽中，攪拌 1 小時進行聚合。

然後，再添加苯胺 (56.58 g、0.608 mol)，攪拌 1 小時，結束反應。放置冷卻至室溫後，於 28% 氨水溶液 (136.61 g) 與離子交換水 4314 g 之混合溶液再沈澱。過濾沈澱物，以減壓乾燥機以 150°C、乾燥 5 小時後，再溶解於 THF 407.5 g 中，再沈澱於離子交換水 2852 g 中。所得之沈澱物進行過濾，以減壓乾燥機以 150°C、乾燥 20 小時，得到目的之高分子化合物 [27] (以下簡稱為 HB-TmDA30) 55.0 g。

HB-TmDA30 之  $^1\text{H-NMR}$  光譜之測定結果如圖 79 所示。所得之 HB-TmDA30 係具有式 (25) 表示之構造單位的化合物。HB-TmDA30 之藉由 GPC 之聚苯乙烯換算，測定的重量平均分子量  $M_w$  為 3,200，多分散度  $M_w/M_n$  為 2.62。

#### [實施例 118] HB-TmDA30 之 5% 重量減少測定

與實施例 100 同樣測定實施例 117 所得之高分子化合物 [27] 之 TG-DTA，測得 5% 重量減少為 410°C。其結果如圖 80 所示。

#### [實施例 119] 藉由苯胺同時投入之高分子化合物 [27] 之合成 (改變苯胺之添加比例的例子)

氮氣氛下，在 500 mL 四口燒瓶中加入 m-苯二胺 [26] (10.81 g、0.10 mol、Aldrich 製)、苯胺 (5.40 g、0.056 mol)，溶解於 DMAc 108 mL 中，以油浴加熱至 100°C。然後，

添加溶解於 DMAc 104 mL 之 2,4,6- 三氯 -1,3,5- 三氮咜 [1] (10.48 g、0.056 mol、東京化成工業(股)製)，開始聚合。

60分鐘後，再添加苯胺 (10.72 g、0.114 mol)，攪拌60分鐘後，停止聚合。放置冷卻至室溫後，再沈澱於 28% 氨水 17.4 g 與純水 800 mL 之混合水溶液中。過濾沈澱物，再溶解於 THF 200 mL 與 DMF 30 mL 中，再沈澱於純水 1400 mL 中。所得之沈澱物進行過濾，以減壓乾燥機以 120°C、乾燥 8 小時，得到目的之高分子化合物 [27] (以下簡稱為 HB-TmDA15) 16.36 g。

HB-TmDA15 之  $^1\text{H-NMR}$  光譜之測定結果如圖 81 所示。所得之 HB-TmDA15 係具有式 (25) 表示之構造單位的化合物。HB-TmDA15 之藉由 GPC 之聚苯乙烯換算，測定的重量平均分子量  $M_w$  為 1,500，多分散度  $M_w/M_n$  為 1.47。

#### [實施例 120] 折射率測定

將實施例 119 所得之 HB-TmDA15 0.5 g 溶解於環己酮 4.5 g，得到淡黃色透明溶液。將所得之聚合物清漆使用旋轉塗佈機，以 200 rpm、5 秒，以 2,000 rpm、30 秒 旋轉塗佈於玻璃基板上，以 150°C、1 分鐘，300°C、5 分鐘進行加熱，除去溶劑得到被膜。測定所得之被膜之折射率，測得 550 nm 之折射率為 1.7830。

#### [實施例 121] 藉由苯胺低溫同時投入之高分子化合物 [27] 之

### 合成（改變苯胺之添加比例的例子）

氮氣氛下，在1,000mL四口燒瓶中加入DMAc 456.02g，藉由丙酮-乾冰浴冷卻至-10°C，添加2,4,6-三氯-1,3,5-三氮咜[1]（84.83g、0.460 mol、Evonik Degusa公司製）進行溶解。然後，滴加溶解於DMAc 304.01g中之m-苯二胺[26]（62.18g、0.575 mol）、及苯胺（14.57g、0.156 mol）。滴下後，攪拌30分鐘，將此反應溶液藉由送液幫浦以1小時滴入於預先在2,000mL四口燒瓶中添加有DMAc 621.85g，並以油浴加熱至85°C的槽中，攪拌1小時進行聚合。

然後，添加苯胺（113.95g、1.224 mol），攪拌1小時，結束反應。藉由冰浴冷卻至室溫後，滴加三乙胺（116.36g、1.15 mol），攪拌30分鐘，使鹽酸急速冷卻（quench）。然後，將析出之鹽酸鹽過濾除去。將過濾後之反應溶液再沈澱於28%氨水溶液（279.29g）與離子交換水8,820g之混合溶液中。過濾沈澱物，以減壓乾燥機以150°C、乾燥8小時後，再溶解於THF 833.1g，再沈澱於離子交換水6,665g中。所得之沈澱物進行過濾，以減壓乾燥機以150°C、乾燥25小時，得到目的之高分子化合物[27]（以下簡稱為HB-TmDA40）118.0g。

HB-TmDA40之<sup>1</sup>H-NMR光譜之測定結果如圖82所示。所得之HB-TmDA40係具有式（25）表示之構造單位的化合物。HB-TmDA40之藉由GPC之聚苯乙烯換算，測定的重量平均分子量M<sub>w</sub>為4,300，多分散度M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>為3.44。

## [實施例 122] 折射率測定

將實施例 121 所得之 HB-TmDA40 0.5 g 溶解於環己酮 4.5 g 中，得到淡黃色透明溶液。將所得之聚合物清漆使用旋轉塗佈機，以 200 rpm、5 秒，以 2,000 rpm、30 秒旋轉塗佈於玻璃基板上，以 150°C、1 分鐘，以 250°C、5 分鐘進行加熱，除去溶劑得到被膜。測定所得之被膜之折射率，測得 550 nm 之折射率為 1.790。

## [實施例 123] HB-TmDA40 之 5% 重量減少測定

與實施例 100 同樣測定實施例 121 所得之高分子化合物之 TG-DTA，測得 5% 重量減少為 419°C。其結果如圖 83 所示。

## [實施例 124] 藉由 2-乙基己基胺低溫同時投入之高分子化合物 [27] 之合成

添加 2,4,6-三氯-1,3,5-三氮咜 [1] (23.0 g、0.125 mol、東京化成工業（股）製)、m-苯二胺 [26] (48.66 g、0.45 mol、Aldrich 製) 與 2-乙基己基胺 (6.46 g、0.05 mol、東京化成工業（股）製)，與實施例 117 同樣進行低溫反應。然後，以 105°C 之反應槽進行聚合。60 分鐘後，添加 2-乙基己基胺 (37.45 g、0.325 mol、東京化成工業（股）製)，60 分鐘後，放置冷卻至室溫，藉由與實施例 117 同樣的操作進行純化，得到目的之高分子化合物 [27] (以下簡

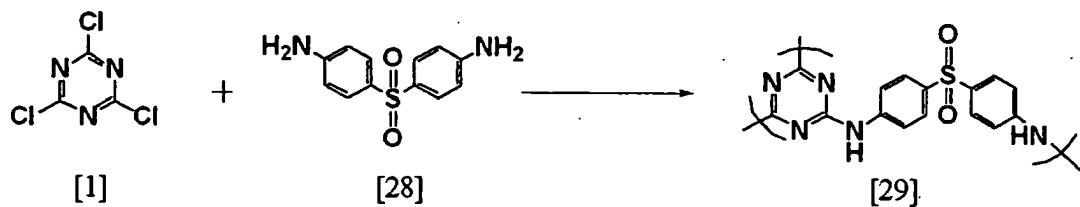
稱為 HB-TmEH ) 74.24 g 。 HB-TmEH 之  $^1\text{H-NMR}$  光譜之測定結果如圖 84 所示。所得之 HB-TmEH 係具有式 (25) 表示之構造單位的化合物。HB-TmEH 之藉由 GPC 之聚苯乙烯換算，測定的重量平均分子量  $M_w$  為 2,500，多分散度  $M_w/M_n$  為 1.59 。

將所得之 HB-TmEH 0.5 g 溶解於環己酮 4.5 g 中，得到淡黃色透明溶液。將所得之聚合物清漆使用旋轉塗佈機以 200 rpm、5 秒，以 2,000 rpm、30 秒旋轉塗佈於玻璃基板上，以 150°C、1 分鐘，以 250°C、5 分鐘進行加熱，除去溶劑，得到被膜。測定所得之被膜的折射率，測得 550 nm 之折射率為 1.8153 。

與實施例 100 同樣測定所得之高分子化合物之 TG-DTA，測得 5% 重量減少為 469°C 。其結果如圖 85 所示。

#### [實施例 125] 高分子化合物 [29] 之合成

[化44]



使用 4,4'- 磺醯基二苯胺 [28] (7.45 g、0.030 mol)、東京化成工業（股）製）取代 9,9- 雙（4- 肽基苯基）茀，使用與實施例 1 同樣的方法，與 2,4,6- 三氯 -1,3,5- 三氮咜 [1] (4.64 g、0.025 mol)、東京化成工業（股）製）反應。藉由 DMF (120 mL) 再溶解，再沈澱得到目的之高分子化合物

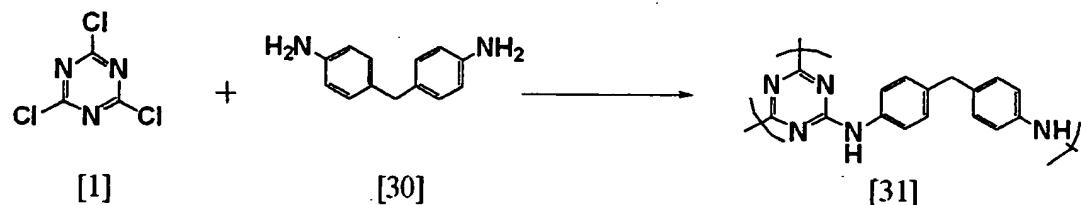
[29] (以下簡稱為 HB-TSdA) 10.30 g。HB-TSdA 之  $^1\text{H-NMR}$  光譜之測定結果如圖 86 所示。所得之 HB-TSdA 係具有式 (1) 表示之結構單位的化合物。HB-TSdA 之藉由 GPC 之聚苯乙烯換算，測定的重量平均分子量  $M_w$  為 3,200，多分散度  $M_w/M_n$  為 1.64。

#### [實施例 126] HB-TSdA 之 5% 重量減少測定

與實施例 53 同樣測定實施例 125 所得之高分子化合物之 TG-DTA，測得 5% 重量減少為 427°C。其結果如圖 87 所示。

#### [實施例 127] 高分子化合物 [31] 之合成

[化45]



使用 4,4'-二胺基二苯基甲烷 [30] (11.90 g、0.06 mol、東京化成工業（股）製) 取代 9,9-雙(4-胺基苯基) 萘，使用與實施例 1 同樣的方法，與 2,4,6-三氯-1,3,5-三氮咜 [1] (9.22 g、0.05 mol、東京化成工業（股）製) 進行反應。藉由 DMF (200 mL) 再溶解，再沈澱得到目的之高分子化合物 [31] (以下簡稱為 HB-TMA) 15.86 g。HB-TMA 之  $^1\text{H-NMR}$  光譜之測定結果如圖 88 所示。所得之 HB-TMA 係具有式 (1) 表示之結構單位的化合物。HB-TMA 之藉由 GPC

之聚苯乙烯換算，測定的重量平均分子量  $M_w$  為 4,700，多分散度  $M_w/M_n$  為 2.93。

#### [實施例 128] HB-TMA 之 5% 重量減少測定

與實施例 53 同樣測定實施例 127 所得之高分子化合物之 TG-DTA，測得 5% 重量減少為 509°C。其結果如圖 89 所示。

#### [實施例 129] 藉由將苯胺置入聚合槽之同時投入（低溫投入）之高分子化合物 [27] 之合成

氮氣氛下，在 50mL 四口燒瓶中加入 DMAc 20.27g，藉由丙酮-乾冰浴冷卻至 -10°C，添加 2,4,6-三氯-1,3,5-三氮咜 [1] (3.69g、0.02 mol、Evonik Degussa 公司製) 進行溶解。然後，滴加溶解於 DMAc 13.29g 中之 m-苯二胺 [26] (2.70g、0.025 mol)。滴下後，攪拌 30 分鐘，將此反應溶液藉由送液幫浦以 1 小時滴入於預先在 100mL 四口燒瓶中添加有二甲基乙醯胺 27.04g、及苯胺 (0.63g、0.0068 mol)，並以油浴加熱至 85°C 的槽中，攪拌 1 小時進行聚合。

然後，添加苯胺 (4.95g、0.053 mol)，攪拌 1 小時，結束反應。藉由冰浴冷卻至室溫後，滴加三乙胺 (5.07g、0.05 mol)，攪拌 30 分鐘，使鹽酸急速冷卻 (quench)。然後，將析出之鹽酸鹽過濾除去。將過濾後之反應溶液再沈澱於 28% 氨水溶液 (12.2g) 與離子交換水 387g 之混合溶液中。過濾沈澱物，使過濾物再溶解於 THF 39.3g 中，再

沈澱於離子交換水 306g 中。所得之沈澱物進行過濾，使用減壓乾燥機以 150°C、乾燥 25 小時，得到目的之高分子化合物 [27]（以下簡稱為 HB-TmDA40H）4.08g。

HB-TmDA40H 之  $^1\text{H-NMR}$  光譜之測定結果如圖 90 所示。所得之 HB-TmDA40H 係具有式 (25) 表示之構造單位的化合物。HB-TmDA40H 之藉由 GPC 之聚苯乙烯換算，測定的重量平均分子量  $M_w$  為 3,500，多分散度  $M_w/M_n$  為 2.21。

#### [實施例 130] 折射率測定

將實施例 129 所得之 HB-TmDA40H 0.5g 溶解於環己酮 4.5g，得到淡黃色透明溶液。將所得之聚合物清漆使用旋轉塗佈機，以 200 rpm、5 秒，以 2,000 rpm、30 秒旋轉塗佈於玻璃基板上，以 150°C、1 分鐘，以 250°C、5 分鐘進行加熱，除去溶劑，得到被膜。測定所得之被膜之折射率，測得 550 nm 之折射率為 1.7884。

#### [實施例 131] HB-TmDA40H 之 5% 重量減少測定

與實施例 100 同樣測定實施例 129 所得之高分子化合物之 TG-DTA，測得 5% 重量減少為 430°C。其結果如圖 91 所示。

#### [實施例 132] 藉由苯胺同時投入之高分子化合物 [25] 之合成

氮氣氣下，在 100mL 四口燒瓶中加入二甲基乙醯胺 20.1g、4,4'-二胺基苯甲醯苯胺 (6.05g、0.027 mol) 及苯

胺 (0.67 g、0.0072 mol)，藉由丙酮-乾冰浴冷卻至-10°C。然後，將2,4,6-三氯-1,3,5-三氮咜[1] (3.69 g、0.02 mol、Evonik Degussa公司製) 溶解於預先冷卻至-10°C之DMAc 30.2 g的溶液滴下。滴下後，攪拌30分鐘，將此反應溶液藉由送液幫浦以1小時滴入於預先在200mL四口燒瓶中以油浴將DMAc 41.19 g加熱至85°C的槽中，攪拌1小時進行聚合。

然後，添加苯胺 (4.96 g、0.053 mol)，攪拌1小時，結束反應。藉由冰浴冷卻至室溫後，滴加三乙胺 (5.07 g、0.05 mol)，攪拌30分鐘，使鹽酸急速冷卻 (quench)。然後，將析出之鹽酸鹽過濾除去。將過濾後之反應溶液再沈澱於28%氨水溶液 (12.3 g) 與離子交換水586.8 g之混合溶液中。過濾沈澱物，使過濾物再溶解於THF 64.84 g中，再沈澱於離子交換水586.8 g中。所得之沈澱物進行過濾，使用減壓乾燥機以150°C、乾燥25小時，得到目的之高分子化合物[25] (以下簡稱為HB-TAMA40) 6.97 g。HB-TAMA40之<sup>1</sup>H-NMR光譜之測定結果如圖92所示。所得之HB-TAMA40係具有式(1)表示之結構單位的化合物。HB-TAMA40之藉由GPC之聚苯乙烯換算，測定的重量平均分子量M<sub>w</sub>為3,200，多分散度M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>為2.40。

### [實施例133]折射率測定

將實施例132所得之HB-TAMA40 0.5 g溶解於NMP 4.5 g中，得到淡黃色透明溶液。所得之聚合物清漆使用旋

轉塗佈機以 200 rpm、5 秒，以 2,000 rpm、30 秒旋轉塗佈於玻璃基板上，以 150°C、1 分鐘，以 250°C、5 分鐘進行加熱，除去溶劑，得到被膜。測定所得之被膜之折射率，測得 550 nm 之折射率為 1.8592。

#### [實施例 134] HB-TAMA40 之 5% 重量減少測定

與實施例 53 同樣測定實施例 132 所得之高分子化合物之 TG-DTA，測得 5% 重量減少為 420°C。其結果如圖 93 所示。

<被膜形成用組成物之調製>

#### [實施例 135]

在 10 mL 之 1 口圓底燒瓶中秤取實施例 125 所得之 HB-TsDA 1.00 g，添加 N-甲基吡咯烷酮（簡稱為 NMP）9.00 g，並以 23°C 攪拌 24 小時，使完全溶解，調製 10% NMP 溶液。在 5 mL 之 1 口圓底燒瓶中秤取 HB-TsDA 之 10% NMP 溶液 0.50 g，接著添加將作為交聯劑之 NK-OLIGO UA-53H（新中村化學工業（股）製）以環己酮（簡稱為 CHN）稀釋後的 20% 溶液 0.0750 g（相對於聚合物之固形分 100 質量份為 30 質量份），再添加將作為界面活性劑之 Megafac R-30（DIC（股）製）以 CHN 稀釋後的 1% 溶液 0.0250 g（相對於聚合物之固形分 100 質量份為 0.05 質量份），再添加 CHN 0.2353 g。以 23°C 攪拌 1 小時，確認溶液成為均勻的狀態，調製固形分總量 8.0 質量% 之清漆（簡稱為 HB-TsDAV1）。

## [ 實 施 例 136 ]

除了將交聯劑由 NK-OLIGO UA-53H 變更為 B-882N (三井 Polyurethane (股) 製) 外，與實施例 135 同樣調製清漆，調製固形分總量 8.0 質量 % 之清漆 (簡稱為 HB-TSdAV2)。

## [ 實 施 例 137 ]

除了將交聯劑由 NK-OLIGO UA-53H 變更為 EPOLEAD GT-401 (Daicel 化學工業 (股) 製) 外，與實施例 135 同樣調製清漆，調製固形分總量 8.0 質量 % 之清漆 (簡稱為 HB-TSdAV3)。

## [ 實 施 例 138 ]

在 10mL 之 1 口圓底燒瓶中秤取實施例 127 所得之 HB-TMA 1.00g，添加 NMP 9.00g，以 23°C 攪拌 24 小時，使完全溶解，調製 10% NMP 溶液。在 5mL 之 1 口圓底燒瓶中秤取 HB-TMA 之 10% NMP 溶液 0.50g，接著，添加將作為交聯劑之 NK-OLIGO UA-53H (新中村化學工業 (股) 製) 以 CHN 稀釋後的 20% 溶液 0.0750g (相對於聚合物之固形分 100 質量份為 30 質量份)，再添加將作為界面活性劑之 Megafac R-30 (DIC (股) 製) 以 CHN 稀釋後的 1% 溶液 0.0250g (相對於聚合物之固形分 100 質量份為 0.05 質量份)，再添加 CHN 0.2353g。以 23°C 攪拌 1 小時，確認溶液成為均勻的狀

態，調製固形分總量 8.0 質量 % 之清漆（簡稱為 HB-TMAV1）。

[實施例 139]

除了將交聯劑由 NK-OLIGO UA-53H 變更為 B-882N（三井 Polyurethane（股）製）外，與實施例 138 同樣調製清漆，調製固形分總量 8.0 質量 % 之清漆（簡稱為 HB-TMAV2）。

[實施例 140]

除了將交聯劑由 NK-OLIGO UA-53H 變更為 EPOLEAD GT-401（Daicel化學工業（股）製）外，與實施例 138 同樣調製清漆，調製固形分總量 8.0 質量 % 之清漆（簡稱為 HB-TMAV3）。

[實施例 141]

在 10mL 之 1 口圓底燒瓶中秤取實施例 71 所得之 HB-TMdA 1.00g，添加 NMP 9.00g，以 23°C 攪拌 24 小時，使完全溶解，調製 10% NMP 溶液。在 5mL 之 1 口圓底燒瓶中秤取 HB-TMdA 之 10% NMP 溶液 0.50g，接著添加將作為交聯劑之 NK-OLIGO UA-53H（新中村化學工業（股）製）以 CHN 稀釋後之 20% 溶液 0.0750g（相對於聚合物之固形分 100 質量份為 30 質量份），添加將作為界面活性劑之 Megafac R-30（DIC（股）製）以 CHN 稀釋後之 1% 溶液 0.0250g（相對於

聚合物之固形分 100 質量份 為 0.05 質量份 ) ，再添加 CHN 0.2353 g 。以 23 °C 攪拌 1 小時，確認溶液成為均勻的狀態，調製固形分總量 8.0 質量 % 之清漆 ( 簡稱為 HB-TMdAV1 ) 。

#### [ 實施例 142 ]

除了將交聯劑由 NK-OLIGO UA-53H 變更為 B-882N ( 三井 Polyurethane ( 股 ) 製 ) 外，與實施例 141 同樣調製清漆，調製固形分總量 8.0% 之清漆 ( 簡稱為 HB-TMdAV2 ) 。

#### [ 實施例 143 ]

除了將交聯劑由 NK-OLIGO UA-53H 變更為 EPOLEAD GT-401 ( Daicel 化學工業 ( 股 ) 製 ) 外，與實施例 141 同樣調製清漆，調製固形分總量為 8.0 質量 % 之清漆 ( 簡稱為 HB-TMdAV3 ) 。

#### [ 實施例 144 ]

在 10mL 之 1 口圓底燒瓶中秤取實施例 95 所得之 HB-TAMA 1.00g ，添加 NMP 9.00g ，以 23 °C 攪拌 24 小時，使完全溶解，調製 10% NMP 溶液。在 5mL 之 1 口圓底燒瓶中秤取 HB-TAMA 1 之 10% NMP 溶液 0.50g ，接著添加將作為交聯劑之 NK-OLIGO UA-53H ( 新中村化學工業 ( 股 ) 製 ) 以 CHN 稀釋後之 20% 溶液 0.0750g ( 相對於聚合物之固形分

100 質量份為 30 質量份），添加將作為界面活性劑之 Megafac R-30 (DIC (股) 製) 以 CHN 稀釋後之 1% 溶液 0.0250g (相對於聚合物之固形分 100 質量份為 0.05 質量份)，再添加 CHN 0.2353g。以 23°C 攪拌 1 小時，確認溶液成為均勻的狀態，調製固形分總量 8.0 質量% 之清漆 (簡稱為 HB-TAMA1V1)。

#### [實施例 145]

除了將交聯劑由 NK-OLIGO UA-53H 變更為 B-882N (三井 Polyurethane (股) 製) 外，與實施例 144 同樣調製清漆，調製固形分總量 8.0 質量% 之清漆 (簡稱為 HB-TAMA1V2)。

#### [實施例 146]

除了將交聯劑由 NK-OLIGO UA-53H 變更為 EPOLEAD GT-401 (Daicel 化學工業 (股) 製) 外，與實施例 144 同樣調製清漆，調製固形分總量 8.0 質量% 之清漆 (簡稱為 HB-TAMA1V3)。

#### [實施例 147]

在 10mL 之 1 口圓底燒瓶中秤取實施例 132 所得之 HB-TAMA40 1.00g，添加 NMP 9.00g，以 23°C 攪拌 24 小時，使完全溶解，調製 10% NMP 溶液。在 5mL 之 1 口圓底燒瓶中秤取 HB-TAMA40 之 10% NMP 溶液 0.50g，接著添加將作為交

聯劑之 NK-OLIGO UA-53H (新中村化學工業(股)製) 以 CHN 稀釋後之 20% 溶液 0.0750g (相對於聚合物之固形分 100 質量份為 30 質量份) , 添加將作為界面活性劑之 Megafac R-30 (DIC(股)製) 以 CHN 稀釋後之 1% 溶液 0.0250g (相對於聚合物之固形分 100 質量份為 0.05 質量份) , 再添加 CHN 0.2353g。以 23°C 攪拌 1 小時 , 確認溶液成為均勻的狀態 , 調製固形分總量 8.0 質量% 之清漆 (簡稱為 HB-TAMA2V1) 。

#### [實施例 148]

除了將交聯劑由 NK-OLIGO UA-53H 變更為 B-882N (三井 Polyurethane(股)製) 外 , 與實施例 E1 同樣調製清漆 , 調製固形分總量 8.0 質量% 之清漆 (簡稱為 HB-TAMA2V2) 。

#### [實施例 149]

除了將交聯劑由 NK-OLIGO UA-53H 變更為 EPOLEAD GT-401 (Daicel化學工業(股)製) 外 , 與實施例 E1 同樣調製清漆 , 調製固形分總量 8.0% 之清漆 (簡稱為 HB-TAMA2V3) 。

#### [實施例 150]

在 10mL 之 1 口圓底燒瓶中秤取實施例 77 所得之 HB-TCzA 1.00g , 添加 NMP 9.00g , 以 23°C 攪拌 24 小時 , 使完

全溶解，調製 10% NMP 溶液。在 5mL 之 1 口圓底燒瓶中秤取 HB-TCzA 之 10% NMP 溶液 0.50g，接著添加將作為交聯劑之 NK-OLIGO UA-53H（新中村化學工業（股）製）以 CHN 稀釋後之 20% 溶液 0.0750g（相對於聚合物之固形分 100 質量份為 30 質量份），添加將作為界面活性劑之 Megafac R-30（DIC（股）製）以 CHN 稀釋後之 1% 溶液 0.0250g（相對於聚合物之固形分 100 質量份為 0.05 質量份），再添加 CHN 0.2353g。以 23°C 攪拌 1 小時，確認溶液成為均勻的狀態，調製固形分總量 8.0 質量% 之清漆（簡稱為 HB-TCzAV1）。

#### [實施例 151]

除了將交聯劑由 NK-OLIGO UA-53H 變更為 B-882N（三井 Polyurethane（股）製）外，與實施例 150 同樣調製清漆，調製固形分總量 8.0 質量% 之清漆（簡稱為 HB-TCzAV2）。

#### [實施例 152]

除了將交聯劑由 NK-OLIGO UA-53H 變更為 EPOLEAD GT-401（Daicel 化學工業（股）製）外，與實施例 150 同樣調製清漆，調製固形分總量 8.0 質量% 之清漆（簡稱為 HB-TCzAV3）。

#### [實施例 153]

在 10mL 之 1 口圓底燒瓶中秤取實施例 83 所得之 HB-

TDA 1.00g，添加NMP 9.00g，以23°C攪拌24小時，使完全溶解，調製10%NMP溶液。在5mL之1口圓底燒瓶中秤取HB-TDA之10%NMP溶液0.50g，接著添加將作為交聯劑之NK-OLIGO UA-53H（新中村化學工業（股）製）以CHN稀釋後之20%溶液0.0750g（相對於聚合物之固形分100質量份為30質量份），添加將作為界面活性劑之Megafac R-30（DIC（股）製）以CHN稀釋後之1%溶液0.0250g（相對於聚合物之固形分100質量份為0.05質量份），再添加CHN 0.2353g。以23°C攪拌1小時，確認溶液成為均勻的狀態，調製固形分總量8.0質量%之清漆（簡稱為HB-TDAV1）。

#### [實施例154]

除了將交聯劑由NK-OLIGO UA-53H變更為B-882N（三井Polyurethane（股）製）外，與實施例G1同樣調製清漆，調製固形分總量8.0質量%之清漆（簡稱為HB-TDAV2）。

#### [實施例155]

除了將交聯劑由交聯劑NK-OLIGO UA-53H變更為EPOLEAD GT-401（Daicel化學工業（股）製）外，與實施例G1同樣調製清漆，調製固形分總量8.0質量%之清漆（簡稱為HB-TDAV3）。

<溶劑耐性試驗>

## [實施例 156]

將實施例 135 中所調製之 HB-TSdA 之 10% NMP 溶液使用旋轉塗佈機，以 200 nm 為目標，旋轉塗佈於矽基板上，在大氣下，以 100 °C 之加熱板進行預燒成 1 分鐘，接著，大氣下，以 300 °C 之加熱板進行 5 分鐘之本燒成，得到基板上之被膜為 HB-TSdA-F。

對於所得之 HB-TSdA-F 進行溶劑耐性試驗。HB-TSdA-F 之本燒成後的膜厚為 198.5 nm，此作為初期膜厚。使 HB-TSdA-F 完全浸漬於以 7:3 (質量比) 混合丙二醇單甲醚與丙二醇單甲醚乙酸酯，形成完全均勻的稀釋劑（簡稱為稀釋劑 73），然後放置 5 分鐘。接著，以空氣乾燥後，使用 200 °C 之加熱板進行燒成 1 分鐘，使殘留溶劑完全蒸發後，測定膜厚，然後與初期膜厚比較。

初期膜厚為 100% 時，以稀釋劑 73 浸漬後成為 2.5%，得知溶劑耐性不良。

## [實施例 157]

使用實施例 135 所得之 HB-TSdAV1，實施例 156 同樣製作被膜 (HB-TCzA-F1)，進行溶劑耐性試驗。初期膜厚為 100% 時，以稀釋劑 73 浸漬後成為 100%，得知溶劑耐性良好。

## [實施例 158]

使用實施例 136 所得之 HB-TSdAV2，與實施例 156 同樣

製作被膜 (HB-TCzA-F2)，進行溶劑耐性試驗。初期膜厚為100%時，以稀釋劑73浸漬後成為100%，得知溶劑耐性良好。

[實施例159]

使用實施例137所得之HB-TSdAV3，與實施例156同樣製作被膜 (HB-TCzA-F3)，進行溶劑耐性試驗。初期膜厚為100%時，以稀釋劑73浸漬後成為100%，得知溶劑耐性良好。

[實施例160]

將實施例138中所調製之HB-TMA之10%NMP溶液使用旋轉塗佈機，以200nm為目標，旋轉塗佈於矽基板上，在大氣下，以100°C之加熱板進行預燒成1分鐘，接著，大氣下，以300°C之加熱板進行5分鐘之本燒成，得到基板上之被膜為HB-TMA-F。

對於所得之HB-TMA-F進行溶劑耐性試驗。HB-TMA-F之本燒成後的膜厚為202.5nm，此作為初期膜厚。使HB-TMA-F完全浸漬於稀釋劑73中，放置5分鐘。接著，以空氣乾燥後，使用200°C之加熱板進行燒成1分鐘，使殘留溶劑完全蒸發後，測定膜厚，然後與初期膜厚比較。

初期膜厚為100%時，以稀釋劑73浸漬後成為3.5%，得知溶劑耐性不良。

## [實施例 161]

使用實施例 138 所得之 HB-TMAV1，與實施例 160 同樣製作被膜 (HB-TMA-F1)，進行溶劑耐性試驗。初期膜厚為 100% 時，以稀釋劑 73 浸漬後成為 100%，得知溶劑耐性良好。

## [實施例 162]

使用實施例 139 所得之 HB-TMAV2，與實施例 160 同樣製作被膜 (HB-TMA-F2)，進行溶劑耐性試驗。初期膜厚為 100% 時，以稀釋劑 73 浸漬後成為 100%，得知溶劑耐性良好。

## [實施例 163]

使用實施例 140 所得之 HB-TMAV3，與實施例 160 同樣製作被膜 (HB-TMA-F3)，進行溶劑耐性試驗。初期膜厚為 100% 時，以稀釋劑 73 浸漬後成為 100%，得知溶劑耐性良好。

## [實施例 164]

將實施例 141 中所調製之 HB-TM<sub>d</sub>A 之 10% NMP 溶液使用旋轉塗佈機，以 200 nm 為目標，旋轉塗佈於矽基板上，在大氣下，以 100°C 之加熱板進行預燒成 1 分鐘，接著，在大氣下，以 300°C 之加熱板進行 5 分鐘之本燒成，得到基板上之被膜為 HB-TM<sub>d</sub>A-F。

對於所得之HB-TMdA-F進行溶劑耐性試驗。HB-TMdA-F之本燒成後的膜厚為196.6nm，此作為初期膜厚。使HB-TMdA-F完全浸漬於稀釋劑73中，放置5分鐘。接著，以空氣乾燥後，使用200°C之加熱板進行燒成1分鐘，使殘留溶劑完全蒸發後，測定膜厚，然後與初期膜厚比較。

初期膜厚為100%時，以稀釋劑73浸漬後成為1.5%，得知溶劑耐性不良。

#### [實施例165]

使用實施例141所得之HB-TMdAV1，與實施例164同樣製作被膜(HB-TMdA-F1)，進行溶劑耐性試驗。初期膜厚為100%時，以稀釋劑73浸漬後成為100%，得知溶劑耐性良好。

#### [實施例166]

使用實施例142所得之HB-TMdAV2，與實施例164同樣製作被膜(HB-TMdA-F2)，進行溶劑耐性試驗。初期膜厚為100%時，以稀釋劑73浸漬後成為100%，得知溶劑耐性良好。

#### [實施例167]

使用實施例143所得之HB-TMdAV3，與實施例164同樣製作被膜(HB-TMdA-F3)，進行溶劑耐性試驗。初期膜厚為100%時，以稀釋劑73浸漬後成為100%，得知溶劑

耐性良好。

[實施例 168]

將實施例 144 中所調製之 HB-TAMA1 之 10% NMP 溶液使用旋轉塗佈機，以 200 nm 為目標，旋轉塗佈於矽基板上，在大氣下，以 100°C 之加熱板進行預燒成 1 分鐘，接著，大氣下，以 300°C 之加熱板進行 5 分鐘之本燒成，得到基板上之被膜為 HB-TAMA1-F。

對於所得之 HB-TAMA1-F 進行溶劑耐性試驗。HB-TAMA1-F 之本燒成後的膜厚為 198.4 nm，此作為初期膜厚。使 HB-TAMA1-F 完全浸漬於稀釋劑 73 中，放置 5 分鐘。接著，以空氣乾燥後，使用 200°C 之加熱板進行燒成 1 分鐘，使殘留溶劑完全蒸發後，測定膜厚，然後與初期膜厚比較。

初期膜厚為 100% 時，以稀釋劑 73 浸漬後成為 5.6%，得知溶劑耐性不良。

[實施例 169]

使用實施例 144 所得之 HB-TAMA1V1，與實施例 168 同樣製作被膜 (HB-TAMA1-F1)，進行溶劑耐性試驗。初期膜厚為 100% 時，以稀釋劑 73 浸漬後成為 100%，得知溶劑耐性良好。

[實施例 170]

使用實施例 145 所得之 HB-TAMA1V2，與實施例 168 同樣製作被膜（HB-TAMA1-F2），進行溶劑耐性試驗。初期膜厚為 100% 時，以稀釋劑 73 浸漬後成為 100%，得知溶劑耐性良好。

[實施例 171]

使用實施例 146 所得之 HB-TAMA1V3，與實施例 168 同樣製作被膜（HB-TAMA1-F3），進行溶劑耐性試驗。初期膜厚為 100% 時，以稀釋劑 73 浸漬後成為 100%，得知溶劑耐性良好。

[實施例 172]

將實施例 147 中所調製之 HB-TAMA2 之 10%NMP 溶液，使用旋轉塗佈機，以 200 nm 為目標，旋轉塗佈於矽基板上，在大氣下，以 100°C 之加熱板進行預燒成 1 分鐘，接著，在大氣下，以 300°C 之加熱板進行 5 分鐘之本燒成，得到基板上之被膜為 HB-TAMA2-F。

對於所得之 HB-TAMA2-F 進行溶劑耐性試驗。HB-TAMA2-F 之本燒成後的膜厚為 201.5 nm，此作為初期膜厚。使 HB-TAMA2-F 完全浸漬於稀釋劑 73 中，放置 5 分鐘。接著，以空氣乾燥後，使用 200°C 之加熱板進行燒成 1 分鐘，使殘留溶劑完全蒸發後，測定膜厚，然後與初期膜厚比較。

初期膜厚為 100% 時，以稀釋劑 73 浸漬後成為 3.6%，得

知溶劑耐性不良。

[實施例 173]

使用實施例 147 所得之 HB-TAMA2V1，與實施例 172 同樣製作被膜 (HB-TAMA2-F1)，進行溶劑耐性試驗。初期膜厚為 100% 時，以稀釋劑 73 浸漬後成為 100%，得知溶劑耐性良好。

[實施例 174]

使用實施例 148 所得之 HB-TAMA2V2，與實施例 172 同樣製作被膜 (HB-TAMA2-F2)，進行溶劑耐性試驗。初期膜厚為 100% 時，以稀釋劑 73 浸漬後成為 100%，得知溶劑耐性良好。

[實施例 175]

使用實施例 149 所得之 HB-TAMA2V3，與實施例 172 同樣製作被膜 (HB-TAMA2-F3)，進行溶劑耐性試驗。初期膜厚為 100% 時，以稀釋劑 73 浸漬後成為 100%，得知溶劑耐性良好。

[實施例 176]

將實施例 150 中所調製之 HB-TCzA 之 10% NMP 溶液，使用旋轉塗佈機，以 200 nm 為目標，旋轉塗佈於矽基板上，在大氣下，以 100 °C 之加熱板進行預燒成 1 分鐘，接著，大

氣下，以  $300^{\circ}\text{C}$  之加熱板進行 5 分鐘之本燒成，得到基板上之被膜為 HB-TCzA-F。

對於所得之 HB-TCzA-F 進行溶劑耐性試驗。HB-TCzA-F 之本燒成後的膜厚為  $197.4\text{ nm}$ ，此作為初期膜厚。使 HB-TCzA-F 完全浸漬於稀釋劑 73 中，放置 5 分鐘。接著，以空氣乾燥後，使用  $200^{\circ}\text{C}$  之加熱板進行燒成 1 分鐘，使殘留溶劑完全蒸發後，測定膜厚，然後與初期膜厚比較。

初期膜厚為 100% 時，以稀釋劑 73 浸漬後成為 2.2%，得知溶劑耐性不良。

#### [實施例 177]

使用實施例 150 所得之 HB-TCzAV1，與實施例 176 同樣製作被膜 (HB-TCzA-F1)，進行溶劑耐性試驗。初期膜厚為 100% 時，以稀釋劑 73 浸漬後成為 100%，得知溶劑耐性良好。

#### [實施例 178]

使用實施例 151 所得之 HB-TCzAV2，與實施例 176 同樣製作被膜 (HB-TCzA-F2)，進行溶劑耐性試驗。初期膜厚為 100% 時，以稀釋劑 73 浸漬後成為 100%，得知溶劑耐性良好。

#### [實施例 179]

使用實施例 152 所得之 HB-TCzAV3，與實施例 176 同樣

製作被膜 (HB-TCzA-F3)，進行溶劑耐性試驗。初期膜厚為100%時，以稀釋劑73浸漬後成為100%，得知溶劑耐性良好。

#### [實施例180]

將實施例153中所調製之HB-TDA之10%NMP溶液，使用旋轉塗佈機，以200nm為目標，旋轉塗佈於矽基板上，在大氣下，以100°C之加熱板進行預燒成1分鐘，接著，在大氣下，以300°C之加熱板進行5分鐘之本燒成，得到基板上之被膜為HB-TDA-F。

對於所得之HB-TDA-F進行溶劑耐性試驗。HB-TDA-F之本燒成後的膜厚為200.1nm，此作為初期膜厚。使HB-TDA-F完全浸漬於稀釋劑73中，放置5分鐘。接著，以空氣乾燥後，使用200°C之加熱板進行燒成1分鐘，使殘留溶劑完全蒸發後，測定膜厚，然後與初期膜厚比較。

初期膜厚為100%時，以稀釋劑73浸漬後成為4.2%，得知溶劑耐性不良。

#### [實施例181]

使用實施例153所得之HB-TDAV1，與實施例180同樣製作被膜 (HB-TDA-F1)，進行溶劑耐性試驗。初期膜厚為100%時，以稀釋劑73浸漬後成為100%，得知溶劑耐性良好。

## [ 實 施 例 182 ]

使用 實 施 例 154 所 得 之 HB-TDAV2，與 實 施 例 180 同 樣 製 作 被 膜 (HB-TDA-F2)，進 行 溶 劑 耐 性 試 驗。初 期 膜 厚 為 100% 時，以 稀 釋 劑 73 浸 漬 後 成 為 100%，得 知 溶 劑 耐 性 良 好。

## [ 實 施 例 183 ]

使 用 實 施 例 155 所 得 之 HB-TDAV3，與 實 施 例 180 同 樣 製 作 被 膜 (HB-TDA-F3)，進 行 溶 劑 耐 性 試 驗。初 期 膜 厚 為 100% 時，以 稀 釋 劑 73 浸 漬 後 成 為 100%，得 知 溶 劑 耐 性 良 好。

溶 劑 耐 性 試 驗 係 指 確 認 本 燒 成 後 之 被 膜 接 觸 溶 劑，是 否 為 不 溶 化 的 試 驗。溶 劑 耐 性 係 在 被 膜 之 上 再 塗 佈 光 阻 等，進 行 圖 型 化 之 後 步 駟 時，所 需 要 的 特 性，無 溶 劑 耐 性 時，會 溶 解 於 再 塗 佈 時 之 光 阻 溶 劑，而 被 膜 與 光 阻 產 生 混 合，而 不 具 有 原 來 的 特 性。溶 劑 耐 性 需 要 100%，即 使 99.5% 也 會 在 再 塗 佈 時 產 生 混 合，成 為 增 加 基 板 面 內 之 膜 不 均 或 表 面 之 粗 糙 度 的 問 題。

如 上 述 所 示，未 添加 交 聯 劑 之 樹 脂 在 製 膜 後 之 溶 劑 耐 性 不 良，但 是 添加 交 聯 劑 後，經 過 加 热，使 與 樹 脂 之 結 合 性 基 交 聯，展 現 溶 劑 耐 性。溶 劑 耐 性 之 賦 予 可 藉 由 目 的 之 裝 置 的 製 程 來 選 擇 即 可 但 是 經 過 一 般 的 半 導 體 製 程 時，溶 劑 耐 性 100% 係 一 般 的 要 求 性 能。

## [實施例 184]

在 10mL 之 1 口 圓底燒瓶中秤取 實施例 98 所得之 HB-TmDA12 1.20g，添加 CHN 8.80g，以 23°C攪拌 24 小時，使完全溶解，調製 12%CHN 溶液。在 10mL 之 1 口 圓底燒瓶中秤取 HB-TmDA12 之 12%CHN 溶液 5.00g，接著添加將作為交聯劑之 B-882N（三井 Polyurethane（股）製）以 CHN 稀釋後之 20% 溶液 0.60g（相對於聚合物之固形分 100 質量份為 20 質量份），添加將作為界面活性劑之 Megafac R-30（DIC（股）製）以 CHN 稀釋後之 1% 溶液 0.03g（相對於聚合物之固形分 100 質量份為 0.05 質量份），再添加 CHN 0.5725g。以 23°C攪拌 1 小時，確認溶液成為均勻的狀態，調製固形分總量 12.0 質量% 之清漆（簡稱為 HB-TmDA-H1）。

## [實施例 185]

在 10mL 之 1 口 圓底燒瓶中秤取 實施例 114 所得之 HB-TmDA25 1.20g，添加 CHN 8.80g，以 23°C攪拌 24 小時，使完全溶解，調製 12%CHN 溶液。在 10mL 之 1 口 圓底燒瓶中秤取 HB-TmDA25 之 12%CHN 溶液 5.00g，接著添加將作為交聯劑之 B-882N（三井 Polyurethane（股）製）以 CHN 稀釋後之 20% 溶液 0.60g（相對於聚合物之固形分 100 質量份為 20 質量份），添加將作為界面活性劑之 Megafac R-30（DIC（股）製）以 CHN 稀釋後之 1% 溶液 0.03g（相對於聚合物之固形分 100 質量份為 0.05 質量份），再添加 CHN

0.5725g。以23°C攪拌1小時，確認溶液成為均勻的狀態，調製固形分總量12.0質量%之清漆（簡稱為HB-TmDA-I1）。

#### [實施例186]

在10mL之1口圓底燒瓶中秤取實施例95所得之HB-TAMA 1.20g，添加CHN 8.80g，以23°C攪拌24小時，使完全溶解，調製12%CHN溶液。在10mL之1口圓底燒瓶中秤取HB-TAMA之12%CHN溶液5.00g，接著添加將作為交聯劑之B-882N（三井Polyurethane（股）製）以CHN稀釋後之20%溶液0.60g（相對於聚合物之固形分100質量份為20質量份），添加將作為界面活性劑之Megafac R-30（DIC（股）製）以CHN稀釋後之1%溶液0.03g（相對於聚合物之固形分100質量份為0.05質量份），再添加CHN 0.5725g。以23°C攪拌1小時，確認溶液成為均勻的狀態，調製固形分總量12.0質量%之清漆（簡稱為HB-TAMA-J1）。

#### [實施例187]

在10mL之1口圓底燒瓶中秤取實施例132所得之HB-TAMA40 1.20g，添加CHN 8.80g，以23°C攪拌24小時，使完全溶解，調製12%CHN溶液。在10mL之1口圓底燒瓶中秤取HB-TAMA40之12%CHN溶液5.00g，接著添加將作為交聯劑之B-882N（三井Polyurethane（股）製）以CHN稀釋後之20%溶液0.60g（相對於聚合物之固形分100質量份為

20 質量份），添加將作為界面活性劑之 Megafac R-30 (DIC (股) 製) 以 CHN 稀釋後之 1% 溶液 0.03 g (相對於聚合物之固形分 100 質量份為 0.05 質量份)，再添加 CHN 0.5725 g。以 23°C 攪拌 1 小時，確認溶液成為均勻的狀態，調製固形分總量 12.0 質量% 之清漆 (簡稱為 HB-TAMA-K1)。

#### [實施例 188]

對於實施例 184 所得之 HB-TmDA-H1，使用 4 吋之矽基板，進行邊緣球狀物清洗試驗。邊緣球狀物清洗係指在基板上以旋轉塗佈形成被膜後，以清洗液除去基板之邊緣部分之被膜的步驟。

將 HB-TmDA-H1 接合於 4 吋之矽基板上，進行 (1) 轉數：30 rpm、加速度：5,000 R/S、3 秒 (預轉動)、(2) 轉數：500 rpm、加速度：5,000 R/S、1 秒 (預轉動)、(3) 轉數：1,500 rpm、加速度：5,000 R/S、40 秒 (本轉動)，接著連續進行 (4) 轉數：1,000 rpm、加速度：5,000 R/S、30 秒 (邊緣球狀物清洗)、(5) 轉數：1,000 rpm、加速度：5,000 R/S、20 秒 (邊緣乾燥)，試驗是否可清洗邊緣球狀物。清洗液係使用稀釋劑 73。

對於處理後的基板，使用光學顯微鏡以 5 倍的倍率觀察邊緣部分。觀察的結果如圖 94 所示。

#### [實施例 189]

除了使用實施例185所得之HB-TmDA-I1外，與實施例188同樣進行邊緣球狀物清洗試驗。對於處理後的基板，使用光學顯微鏡以5倍的倍率觀察邊緣部分。觀察的結果如圖95所示。

#### [實施例190]

除了使用實施例186所得之HB-TAMA-J1，清洗液使用CHN外，與實施例188同樣進行邊緣球狀物清洗試驗。對於處理後的基板，使用光學顯微鏡以5倍的倍率觀察邊緣部分。觀察的結果如圖96所示。

#### [實施例191]

除了使用實施例187所得之HB-TAMA-K1，清洗液使用CHN外，與實施例188同樣進行邊緣球狀物清洗試驗。對於處理後的基板，使用光學顯微鏡以5倍的倍率觀察邊緣部分。觀察的結果如圖97所示。

比較實施例188、實施例189、實施例190、實施例191時，使用同時投入苯胺進行聚合之聚合物的實施例189及191，得知可清洗邊緣球狀物。此結果係暗示同時添加1級胺進行聚合，使聚合物之構造產生變化，提高溶解性。

製作裝置時，一般使用塗佈、曝光裝置（clean track），但是塗佈、曝光裝置係可進行旋轉塗佈、邊緣球狀物清洗、背面清洗、燒成等一貫處理的裝置。此裝置係自動搬送基板，但是避免污染挾持基板之鑷子部分，因而必須

清洗邊緣球狀物。藉由邊緣球狀物清洗無法除去邊緣部分的被膜時，可能污染鑷子，造成顆粒的原因，降低裝置的良率。

邊緣球狀物清洗之可否係依目的之裝置的製程來選擇即可，但是經由一般的半導體製程時，一般要求可藉由邊緣球狀物清洗除去基板邊緣部分的殘膜的性能。

#### <交聯劑種之變更>

[實施例192]含有許多胺末端之高分子化合物[27]之合成

氮氣氛下，在500mL四口燒瓶中，將DMAc 280mL藉由混合有氯化鈉之冰浴冷卻至-10°C，添加2,4,6-三氯-1,3,5-三氮咜[1]（43.08g、0.23 mol、Aldrich公司製）後進行溶解。然後，滴加溶解於DMAc 390g的m-苯二胺[26]（75.80g、0.070 mol）。滴下後，攪拌30分鐘，將此反應溶液使用傳輸管滴加於預先在2000mL四口燒瓶中添加有DMAc 446g，並以油浴加熱至110°C的槽中，再攪拌1小時進行聚合。然後，添加苯胺（21.73g、0.23 mol），攪拌1小時停止聚合。放置冷卻至室溫後，於28%氨水溶液（70.83g）與離子交換水4000g之混合溶液中再沈澱。過濾沈澱物，再溶解於THF 600g與DMF 600g中，再沈澱於離子交換水3500g中。所得之沈澱物進行過濾，以減壓乾燥機，以120°C、乾燥8小時，得到目的之高分子化合物[27]（以下簡稱為HB-TmDA20NH2）70.0g。

## [實施例 193] 無交聯劑

空氣下，在 10mL 茄形燒瓶中加入實施例 192 所得之 HB-TmDA20NH<sub>2</sub> 1.0000g，添加作為溶劑之丙二醇單甲醚（簡稱 PGME）9.0000g，並使用波轉子以室溫完全溶解，調製 HB-TmDA20NH<sub>2</sub> 之 10 質量 % PGME 溶液。

## [實施例 194] 交聯劑 B-882N

空氣下，在 10mL 茄形燒瓶中添加實施例 192 所得之 HB-TmDA20NH<sub>2</sub> 2.0000g，再添加 PGME 8.0000g，使用波轉子，使在室溫完全溶解，調製 HB-TmDA20NH<sub>2</sub> 之 20 質量 % PGME 溶液。接著，在此 20 質量 % PGME 溶液 1.0000g 中添加 PGME 0.5083g 後，添加作為交聯劑之含有嵌段異氰酸酯基之化合物的 B-882N（三井 Polyurethane（股）製）之 10 質量 % PGME 溶液 0.4000g（相對於聚合物之固形分 100 質量份為 20.0 質量份）。再添加作為界面活性劑之商品名 Megafac R-30（DIC（股）製）之 1.0 質量 % PGME 溶液 0.1000g（相對於聚合物之固形分 100 質量份為 0.5 質量份），使溶液成為均勻為止攪拌 3 小時。攪拌後，溶質完全溶解，成為淡黃色透明溶液，得到固形分之總質量 % 為 12 質量 % 之聚合物清漆（以下簡稱為 HB-TmDA20NH<sub>2</sub>SV1）。

## [實施例 195] 交聯劑 GT-401

除了交聯劑為使用含有環氧基之化合物之 EPOLEAD GT-401（Daicel 化學工業（股）製）外，與實施例 194 同

樣調製清漆，得到聚合物清漆（以下簡稱為HB-TmDA20NH2SV2）。

[實施例196]交聯劑 CELLOXID 2021P

除了交聯劑為使用含有環氧基之化合物之 CELLOXID 2021（Daicel化學工業（股）製）外，與實施例194同樣調製清漆，得到聚合物清漆（以下簡稱為HB-TmDA20NH2SV3）。

[實施例197]交聯劑 EHPE 3150

除了交聯劑為使用含有環氧基之化合物之 EHPE 3150（Daicel化學工業（股）製）外，與實施例1934同樣調製清漆，得到聚合物清漆（以下簡稱為HB-TmDA20NH2SV4）。

[實施例198]交聯劑 CYMEL 303

除了交聯劑為使用含有甲氧基亞甲基之化合物之 CYMEL（註冊商標）303（日本 Cytec Industries（股）製）外，與實施例194同樣調製清漆，得到聚合物清漆（以下簡稱為HB-TmDA20NH2SV5）。

[實施例199]交聯劑 UA-53H

除了交聯劑為使用含有丙烯酸基之化合物之 UA-53H（新中村化學工業（股）製）外，與實施例194同樣調製

清漆，得到聚合物清漆（以下簡稱為 HB-TmDA20NH2SV6）。

[實施例 200]交聯劑 B-830

除了交聯劑為使用含有嵌段異氰酸酯基之化合物之 B-830（三井 Polyurethane（股）製）外，與實施例 194 同樣調製清漆，得到聚合物清漆（以下簡稱為 HB-TmDA20NH2SV7）。

[實施例 201]交聯劑 B-5010

除了交聯劑為使用含有嵌段異氰酸酯基之化合物之 B-5010（三井 Polyurethane（股）製）外，與實施例 194 同樣調製清漆，得到聚合物清漆（以下簡稱為 HB-TmDA20NH2SV8）。

[實施例 202]交聯劑 B-7075

除了交聯劑為使用含有嵌段異氰酸酯基之化合物之 B-7075（三井 Polyurethane（股）製）外，與實施例 194 同樣調製清漆，得到聚合物清漆（以下簡稱為 HB-TmDA20NH2SV9）。

[實施例 203]交聯劑 KAYARAD DPHA

除了交聯劑為使用含有丙烯酸基之化合物之 KAYARAD（註冊商標）DPHA（日本化藥（股）製）外，

與實施例194同樣調製清漆，得到聚合物清漆（以下簡稱為HB-TmDA20NH2SV10）。

[實施例204]交聯劑TM-BIP-A

除了交聯劑為使用含有羥基亞甲基之化合物之TM-BIP-A（旭有機材工業（股）製）外，與實施例194同樣調製清漆，得到聚合物清漆（以下簡稱為HB-TmDA20NH2SV11）。

[實施例205]交聯劑OXT-221

除了交聯劑為使用含有環氧丙烷骨架之化合物之OXT-221（東亞合成（股）製）外，與實施例194同樣調製清漆，得到聚合物清漆（以下簡稱為HB-TmDA20NH2SV12）。

[實施例206]交聯劑OX-SQ-H

除了交聯劑為使用含有環氧丙烷骨架之化合物之OX-SQ-H（東亞合成（股）製）外，與實施例194同樣調製清漆，得到聚合物清漆（以下簡稱為HB-TmDA20NH2SV13）。

[實施例207]交聯劑OX-SC

除了交聯劑為使用含有環氧丙烷骨架之化合物之OX-SC（東亞合成（股）製）外，與實施例194同樣調製清漆，得到聚合物清漆（以下簡稱為HB-TmDA20NH2SV14）。

## &lt;耐溶劑性試驗&gt;

## [實施例 208]

將實施例 193 所得之 HB-TmDA20NH2 之 10 質量 % PGME 溶液使用旋轉塗佈機，以 200 nm 為目標旋轉塗佈於矽基板上，大氣下，以 100°C 之加熱板進行 1 分鐘之預燒成，接著，在大氣下，以 300°C 之加熱板進行 5 分鐘之本燒成，得到基板上之被膜 HB-TmDA20NH2-F0。

對所得之 HB-TmDA20NH2-F0 進行溶劑耐性試驗。HB-TmDA20NH2-F0 之本燒成後的膜厚為 198.4 nm，此作為初期膜厚。使 HB-TmDA20NH2-F0 完全浸漬於稀釋劑 73 中，放置 5 分鐘。接著，以空氣乾燥後，以 200°C 之加熱板進行 1 分鐘燒成，使殘留溶劑完全蒸發後，測定膜厚，與初期膜厚比較。

初期膜厚為 100% 時，以稀釋劑 73 浸漬後成為 0.0%，得知溶劑耐性不良。

## [實施例 209]

使用實施例 194 所得之 HB-TmDA20NH2SV1，與實施例 208 同樣製作被膜 (HB-TmDA20NH2-F1)，進行溶劑耐性試驗。初期膜厚為 100% 時，以稀釋劑 73 浸漬後成為 100%，得知溶劑耐性良好。

## [實施例 210]

使用實施例 195 所得之 HB-TmDA20NH2SV2，與實施例 208 同樣製作被膜 (HB-TmDA20NH2-F2)，進行溶劑耐性試驗。初期膜厚為 100% 時，以稀釋劑 73 浸漬後成為 100%，得知溶劑耐性良好。

[實施例 211]

使用實施例 196 所得之 HB-TmDA20NH2SV3，與實施例 208 同樣製作被膜 (HB-TmDA20NH2-F3)，進行溶劑耐性試驗。初期膜厚為 100% 時，以稀釋劑 73 浸漬後成為 90.5%，得知溶劑耐性不良。

[實施例 212]

使用實施例 197 所得之 HB-TmDA20NH2SV4，與實施例 208 同樣製作被膜 (HB-TmDA20NH2-F4)，進行溶劑耐性試驗。初期膜厚為 100% 時，以稀釋劑 73 浸漬後成為 100%，得知溶劑耐性良好。

[實施例 213]

使用實施例 198 所得之 HB-TmDA20NH2SV5，與實施例 208 同樣製作被膜 (HB-TmDA20NH2-F5)，進行溶劑耐性試驗。初期膜厚為 100% 時，以稀釋劑 73 浸漬後成為 100%，得知溶劑耐性良好。

[實施例 214]

使用實施例 199 所得之 HB-TmDA20NH2SV6，與實施例 208 同樣製作被膜 (HB-TmDA20NH2-F6)，進行溶劑耐性試驗。初期膜厚為 100% 時，以稀釋劑 73 浸漬後成為 100%，得知溶劑耐性良好。

#### [ 實施例 215 ]

使用實施例 200 所得之 HB-TmDA20NH2SV7，與實施例 208 同樣製作被膜 (HB-TmDA20NH2-F7)，進行溶劑耐性試驗。初期膜厚為 100% 時，以稀釋劑 73 浸漬後成為 99.9%，得知溶劑耐性良好。

#### [ 實施例 216 ]

使用實施例 201 所得之 HB-TmDA20NH2SV8，與實施例 208 同樣製作被膜 (HB-TmDA20NH2-F8)，進行溶劑耐性試驗。初期膜厚為 100% 時，以稀釋劑 73 浸漬後成為 95.6%，得知溶劑耐性不良。

#### [ 實施例 217 ]

使用實施例 202 所得之 HB-TmDA20NH2SV9，與實施例 208 同樣製作被膜 (HB-TmDA20NH2-F9)，進行溶劑耐性試驗。初期膜厚為 100% 時，以稀釋劑 73 浸漬後成為 100%，得知溶劑耐性良好。

#### [ 實施例 218 ]

使用實施例 203 所得之 HB-TmDA20NH2SV10，與實施例 208 同樣製作被膜 (HB-TmDA20NH2-F10)，進行溶劑耐性試驗。初期膜厚為 100% 時，以稀釋劑 73 浸漬後成為 100%，得知溶劑耐性良好。

#### [實施例 219]

使用實施例 204 所得之 HB-TmDA20NH2SV11，與實施例 208 同樣製作被膜 (HB-TmDA20NH2-F11)，進行溶劑耐性試驗。初期膜厚為 100% 時，以稀釋劑 73 浸漬後成為 100%，得知溶劑耐性良好。

#### [實施例 220]

使用實施例 205 所得之 HB-TmDA20NH2SV12，與實施例 208 同樣製作被膜 (HB-TmDA20NH2-F12)，進行溶劑耐性試驗。初期膜厚為 100% 時，以稀釋劑 73 浸漬後成為 12.6%，得知溶劑耐性不良。

#### [實施例 221]

使用實施例 206 所得之 HB-TmDA20NH2SV13，與實施例 208 同樣製作被膜 (HB-TmDA20NH2-F13)，進行溶劑耐性試驗。初期膜厚為 100% 時，以稀釋劑 73 浸漬後成為 15.6%，得知溶劑耐性不良。

#### [實施例 222]

使用實施例 207 所得之 HB-TmDA20NH2SV14，與實施例 208 同樣製作被膜 (HB-TmDA20NH2-F14)，進行溶劑耐性試驗。初期膜厚為 100% 時，以稀釋劑 73 浸漬後成為 14.5%，得知溶劑耐性不良。

由實施例 209~222 的結果可知交聯劑中含有環氧基、嵌段異氰酸酯基、丙烯酸基、甲氧基亞甲基、羥基亞甲基，因此溶劑耐性成為 100%，而具有環氧丙烷骨架之交聯劑得知溶劑耐性不良，且交聯密度低。

此等交聯劑中，經過 300°C 燒成等之高溫製程時，或要求 100 萬 Lux 以上之耐光性時等，作為需要堅牢性及耐候性之裝置使用時，具有甲氧基亞甲基及羥基亞甲基之交聯劑可能著色、降低透過率。但是具有環氧基、嵌段異氰酸酯基、丙烯酸基之交聯劑在交聯後的構造對於熱及光為安定，作為要求堅固性及耐候性的裝置使用時，不會使被膜之透過率變差，故較佳。

#### <埋入性試驗>

#### [實施例 223]

使用實施例 196 所調製之 HB-TmDA20NH2SV1，進行埋入性試驗。埋入性試驗所使用的構造物基板其材質為矽，深度為 1.6 μm、Via 徑為 400 nm 或 750 nm。

將 HB-TmDA20NH2SV1 使用旋轉塗佈法以 500 nm 為目標在構造物基板上製膜，使用 100°C 之加熱板進行 1 分鐘之預燒成，接著在大氣下，以 300°C 之加熱板進行 5 分鐘之本

燒成。

燒成後之經製膜的構造物基板係使用鑽石筆在基板端刻劃後，劈開基板，進行 SEM 觀察。觀察 400 nm 之 Via 部分的圖像如圖 98 所示，觀察 750 nm 之 Via 部分的圖像如圖 99 所示。

#### [實施例 224]

使用實施例 195 所調製之 HB-TmDA20NH2SV2，與實施例 223 同樣進行埋入性試驗。觀察 400 nm 之 Via 部分的圖像如圖 100 所示，觀察 750 nm 之 Via 部分的圖像如圖 101 所示。

#### [實施例 225]

使用實施例 196 所調製之 HB-TmDA20NH2SV3，與實施例 223 同樣進行埋入性試驗。觀察 400 nm 之 Via 部分的圖像如圖 102 所示，觀察 750 nm 之 Via 部分的圖像如圖 103 所示。

#### [實施例 226]

使用實施例 197 所調製之 HB-TmDA20NH2SV4，與實施例 223 同樣進行埋入性試驗。觀察 400 nm 之 Via 部分的圖像如圖 104 所示，觀察 750 nm 之 Via 部分的圖像如圖 105 所示。

#### [實施例 227]

使用實施例 198 所調製之 HB-TmDA20NH2SV5，與實施例 223 同樣進行埋入性試驗。觀察 400 nm 之 Via 部分的圖像

如圖 106 所示，觀察 750 nm 之 Via 部分的圖像如圖 107 所示。

#### [ 實施例 228 ]

使用實施例 199 所調製之 HB-TmDA20NH2SV6，與實施例 223 同樣進行埋入性試驗。觀察 400 nm 之 Via 部分的圖像如圖 108 所示，觀察 750 nm 之 Via 部分的圖像如圖 109 所示。

#### [ 實施例 229 ]

使用實施例 200 所調製之 HB-TmDA20NH2SV7，與實施例 L1B 同樣進行埋入性試驗。觀察 400 nm 之 Via 部分的圖像如圖 110 所示，觀察 750 nm 之 Via 部分的圖像如圖 111 所示。

#### [ 實施例 230 ]

使用實施例 L8 所調製之 HB-TmDA20NH2SV8，與實施例 223 同樣進行埋入性試驗。觀察 400 nm 之 Via 部分的圖像如圖 112 所示，觀察 750 nm 之 Via 部分的圖像如圖 113 所示。

#### [ 實施例 231 ]

使用實施例 L9 所調製之 HB-TmDA20NH2SV9，與實施例 223 同樣進行埋入性試驗。觀察 400 nm 之 Via 部分的圖像如圖 114 所示，觀察 750 nm 之 Via 部分的圖像如圖 115 所示。

#### [ 實施例 232 ]

使用實施例 L10 所調製之 HB-TmDA20NH2SV10，與實

施例 223 同樣進行埋入性試驗。觀察 400 nm 之 Via 部分的圖像如圖 116 所示，觀察 750 nm 之 Via 部分的圖像如圖 117 所示。

如圖 98~117 所示，埋入性係依據交聯劑的種類而有一種傾向，交聯劑使用 B-5010 或 B-7075 時，得知埋入性不良。

另外，交聯劑使用 B-882N、GT-401、CELLOXID2021P、EHPE3150、Cymel303、UA-53H、B-830、DPHA、TM-BIP-A 時，得知具有良好的埋入性。

本發明之聚合物作為光二極體上之平坦化材時，折射率高為 1.7 以上，因此以光波導的原理，可誘導光二極體發光，可將現行之 Via 徑設定為更小者，可製作高纖細的固體攝像元件。

此外，配合目的之裝置，可選擇要求的性能，可控制溶劑耐性、邊緣球狀物清洗之可否、埋入性。特別是為了可具有作為固體攝像元件之光二極體上之埋入材料功能時，需要溶劑耐性為 100%、可清洗邊緣球狀物、埋入性良好，藉由使用本發明之組成物可滿足此等的要求。為了具有作為固體攝像元件之透鏡功能時，需要溶劑耐性、可清洗邊緣球狀物，藉由使用本發明之組成物，可滿足此等的要求。

### [實施例 233] 紅外線吸收光譜之測定

測定經改變二胺基芳基部分之本發明之聚合物的紅外

[圖 2]表示實施例 2 所得之高分子化合物 [3] 之  $^1\text{H-NMR}$  光譜圖。

[圖 3]表示實施例 3 所得之高分子化合物 [3] 之  $^1\text{H-NMR}$  光譜圖。

[圖 4]表示實施例 4 所得之高分子化合物 [3] 之  $^1\text{H-NMR}$  光譜圖。

[圖 5]表示實施例 5 所得之高分子化合物 [5] 之  $^1\text{H-NMR}$  光譜圖。

[圖 6]表示實施例 31 所得之被膜之透過率的圖。

[圖 7]表示實施例 32 所得之被膜之透過率的圖。

[圖 8]表示實施例 33 所得之被膜之透過率的圖。

[圖 9]表示實施例 34 所得之被膜之透過率的圖。

[圖 10]表示實施例 35 所得之被膜之透過率的圖。

[圖 11]表示實施例 36 所得之被膜之透過率的圖。

[圖 12]表示實施例 37 所得之被膜之透過率的圖。

[圖 13]表示實施例 38 所得之被膜之透過率的圖。

[圖 14]表示實施例 39 所得之被膜之透過率的圖。

[圖 15]表示實施例 40 所得之被膜之透過率的圖。

[圖 16]表示實施例 41 所得之被膜之透過率的圖。

[圖 17]表示實施例 42 所得之被膜之透過率的圖。

[圖 18]表示實施例 43 所得之被膜之透過率的圖。

[圖 19]表示實施例 44 所得之被膜之透過率的圖。

[圖 20]表示實施例 45 所得之被膜之透過率的圖。

[圖 21]表示實施例 46 所得之被膜之透過率的圖。

- [圖 22]表示實施例 47 所得之被膜之透過率的圖。
- [圖 23]表示實施例 48 所得之被膜之透過率的圖。
- [圖 24]表示實施例 49 所得之被膜之透過率的圖。
- [圖 25]表示實施例 50 所得之被膜之透過率的圖。
- [圖 26]表示實施例 52 之透過率測定結果的圖。
- [圖 27]表示實施例 53 之 TG-DTA 測定結果的圖。
- [圖 28]表示實施例 54 之 TG-DTA 測定結果的圖。
- [圖 29]表示實施例 55 之 TG-DTA 測定結果的圖。
- [圖 30]表示實施例 56 之 TG-DTA 測定結果的圖。
- [圖 31]表示實施例 57 之 TG-DTA 測定結果的圖。
- [圖 32]表示實施例 60 之埋入性試驗之 SEM 圖像的圖。
- [圖 33]表示實施例 61 之埋入性試驗之 SEM 圖像的圖。
- [圖 34]表示實施例 62 之埋入性試驗之 SEM 圖像的圖。
- [圖 35]表示實施例 65 所得之被膜之透過率的圖。
- [圖 36]表示實施例 66 所得之被膜之透過率的圖。
- [圖 37]表示實施例 67 所得之被膜之透過率的圖。
- [圖 38]表示實施例 68 所得之高分子化合物 [7] 之  $^1\text{H-NMR}$  光譜圖。
- [圖 39]表示實施例 70 之 TG-DTA 測定結果的圖。
- [圖 40]表示實施例 73 之 TG-DTA 測定結果的圖。
- [圖 41]表示實施例 74 所得之高分子化合物 [11] 之  $^1\text{H-NMR}$  光譜圖。
- [圖 42]表示實施例 76 之 TG-DTA 測定結果的圖。
- [圖 43]表示實施例 77 所得之高分子化合物 [13] 之  $^1\text{H-NMR}$  光譜圖。

NMR光譜圖。

[圖 44]表示實施例 78 所得之被膜之透過率的圖。

[圖 45]表示實施例 79 之 TG-DTA 測定結果的圖。

[圖 46]表示實施例 80 所得之高分子化合物 [15] 之  $^1\text{H}$ -NMR光譜圖。

[圖 47]表示實施例 81 所得之被膜之透過率的圖。

[圖 48]表示實施例 82 之 TG-DTA 測定結果的圖。

[圖 49]表示實施例 83 所得之高分子化合物 [17] 之  $^1\text{H}$ -NMR光譜圖。

[圖 50]表示實施例 84 所得之被膜之透過率的圖。

[圖 51]表示實施例 85 之 TG-DTA 測定結果的圖。

[圖 52]表示實施例 86 所得之高分子化合物 [21] 之  $^1\text{H}$ -NMR光譜圖。

[圖 53]表示實施例 87 所得之被膜之透過率的圖。

[圖 54]表示實施例 88 之 TG-DTA 測定結果的圖。

[圖 55]表示實施例 89 所得之高分子化合物 [23] 之  $^1\text{H}$ -NMR光譜圖。

[圖 56]表示實施例 90 所得之被膜之透過率的圖。

[圖 57]表示實施例 91 之 TG-DTA 測定結果的圖。

[圖 58]表示實施例 92 所得之高分子化合物 [3] 之  $^1\text{H}$ -NMR光譜圖。

[圖 59]表示實施例 93 所得之被膜之透過率的圖。

[圖 60]表示實施例 94 之 TG-DTA 測定結果的圖。

[圖 61]表示實施例 95 所得之高分子化合物 [25] 之  $^1\text{H}$ -NMR光譜圖。

NMR光譜圖。

[圖 62]表示實施例 96 所得之被膜之透過率的圖。

[圖 63]表示實施例 97 之 TG-DTA 測定結果的圖。

[圖 64]表示實施例 98 所得之高分子化合物 [27] 之  $^1\text{H}$ -NMR光譜圖。

[圖 65]表示實施例 99 所得之被膜之透過率的圖。

[圖 66]表示實施例 100 之 TG-DTA 測定結果的圖。

[圖 67]表示實施例 101 所得之高分子化合物 [27] 之  $^1\text{H}$ -NMR光譜圖。

[圖 68]表示實施例 102 所得之被膜之透過率的圖。

[圖 69]表示實施例 103 之 TG-DTA 測定結果的圖。

[圖 70]表示實施例 104 所得之高分子化合物 [5] 之  $^1\text{H}$ -NMR光譜圖。

[圖 71]表示實施例 106 所得之被膜之透過率的圖。

[圖 72]表示實施例 109 之埋入性試驗之 SEM 圖像的圖。

[圖 73]表示實施例 110 所得之高分子化合物 [27] 之  $^1\text{H}$ -NMR光譜圖。

[圖 74]表示實施例 111 之 TG-DTA 測定結果的圖。

[圖 75]表示實施例 112 所得之高分子化合物 [27] 之  $^1\text{H}$ -NMR光譜圖。

[圖 76]表示實施例 113 之 TG-DTA 測定結果的圖。

[圖 77]表示實施例 114 所得之高分子化合物 [27] 之  $^1\text{H}$ -NMR光譜圖。

[圖 78]表示實施例 116 之 TG-DTA 測定結果的圖。

[圖 79]表示實施例 117 所得之高分子化合物 [27] 之  $^1\text{H}$ -NMR 光譜圖。

[圖 80]表示實施例 118 之 TG-DTA 測定結果的圖。

[圖 81]表示實施例 119 所得之高分子化合物 [27] 之  $^1\text{H}$ -NMR 光譜圖。

[圖 82]表示實施例 121 所得之高分子化合物 [27] 之  $^1\text{H}$ -NMR 光譜圖。

[圖 83]表示實施例 123 之 TG-DTA 測定結果的圖。

[圖 84]表示實施例 124 所得之高分子化合物 [27] 之  $^1\text{H}$ -NMR 光譜圖。

[圖 85]表示實施例 124 之 TG-DTA 測定結果的圖。

[圖 86]表示實施例 125 所得之高分子化合物 [29] 之  $^1\text{H}$ -NMR 光譜圖。

[圖 87]表示實施例 126 之 TG-DTA 測定結果的圖。

[圖 88]表示實施例 125 所得之高分子化合物 [31] 之  $^1\text{H}$ -NMR 光譜圖。

[圖 89]表示實施例 128 之 TG-DTA 測定結果的圖。

[圖 90]表示實施例 129 所得之高分子化合物 [27] 之  $^1\text{H}$ -NMR 光譜圖。

[圖 91]表示實施例 131 之 TG-DTA 測定結果的圖。

[圖 92]表示實施例 132 所得之高分子化合物 [25] 之  $^1\text{H}$ -NMR 光譜的圖。

[圖 93]表示實施例 134 之 TG-DTA 測定結果的圖。

[圖 94]表示實施例 188 之邊緣球狀物清洗後之基板邊緣

部分之光學顯微鏡圖像的圖。

[圖 95]表示實施例 189 之邊緣球狀物清洗後之基板邊緣部分之光學顯微鏡圖像的圖。

[圖 96]表示實施例 190 之邊緣球狀物清洗後之基板邊緣部分之光學顯微鏡圖像的圖。

[圖 97]表示實施例 191 之邊緣球狀物清洗後之基板邊緣部分之光學顯微鏡圖像的圖。

[圖 98]表示觀察實施例 223 之埋入性試驗之 400 nm 之 via 部分之 SEM 圖像的圖。

[圖 99]表示觀察實施例 223 之埋入性試驗之 750 nm 之 via 部分之 SEM 圖像的圖。

[圖 100]表示觀察實施例 224 之埋入性試驗之 400 nm 之 via 部分之 SEM 圖像的圖。

[圖 101]表示觀察實施例 224 之埋入性試驗之 750 nm 之 via 部分之 SEM 圖像的圖。

[圖 102]表示觀察實施例 225 之埋入性試驗之 400 nm 之 via 部分之 SEM 圖像的圖。

[圖 103]表示觀察實施例 225 之埋入性試驗之 750 nm 之 via 部分之 SEM 圖像的圖。

[圖 104]表示觀察實施例 226 之埋入性試驗之 400 nm 之 via 部分之 SEM 圖像的圖。

[圖 105]表示觀察實施例 226 之埋入性試驗之 750 nm 之 via 部分之 SEM 圖像的圖。

[圖 106]表示觀察實施例 227 之埋入性試驗之 400 nm 之

via部分之SEM圖像的圖。

[圖 107]表示觀察實施例 227 之埋入性試驗之 750 nm 之 via部分之SEM圖像的圖。

[圖 108]表示觀察實施例 228 之埋入性試驗之 400 nm 之 via部分之SEM圖像的圖。

[圖 109]表示觀察實施例 228 之埋入性試驗之 750 nm 之 via部分之SEM圖像的圖。

[圖 110]表示觀察實施例 229 之埋入性試驗之 400 nm 之 via部分之SEM圖像的圖。

[圖 111]表示觀察實施例 229 之埋入性試驗之 750 nm 之 via部分之SEM圖像的圖。

[圖 112]表示觀察實施例 230 之埋入性試驗之 400 nm 之 via部分之SEM圖像的圖。

[圖 113]表示觀察實施例 230 之埋入性試驗之 750 nm 之 via部分之SEM圖像的圖。

[圖 114]表示觀察實施例 231 之埋入性試驗之 400 nm 之 via部分之SEM圖像的圖。

[圖 115]表示觀察實施例 231 之埋入性試驗之 750 nm 之 via部分之SEM圖像的圖。

[圖 116]表示實施例 232 之埋入性試驗之 400 nm 之 via部分之SEM圖像的圖。

[圖 117]表示觀察實施例 232 之埋入性試驗之 750 nm 之 via部分之SEM圖像的圖。

[圖 118]表示實施例 233 之改變二胺基芳基部分之聚合

物的紅外線吸收光譜圖。

[圖 119]表示實施例 233 之 NH 波峰比與折射率的關係圖。

[圖 120]表示實施例 234 所得之高分子化合物 [17] 的  $^1\text{H}$ -NMR 光譜圖。

## 公告本

## 發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：099114820

C086 13/6 (2006.01)

※申請日：099年05月07日

※IPC分類：C08J 13/6 (2006.01)

一、發明名稱：(中文／英文)

含三氮呂環之聚合物及含其之膜形成用組成物

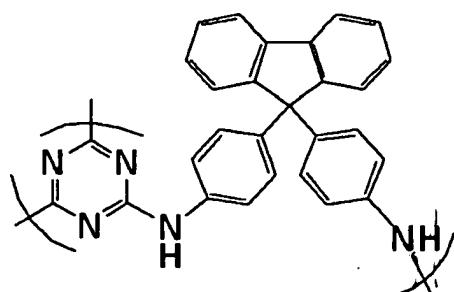
C08B 13/4 (2006.01)

H01L 13/4 (2006.01)

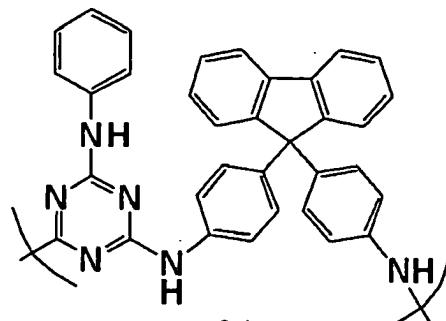
C08F 13/4 (2006.01)

## 二、中文發明摘要：

本發明之含有例如下述式(23)或(24)表示之具有三氮呂環之重複單位結構的聚合物，即使不添加金屬氧化物，也可以聚合物單獨達成高耐熱性、高透明性、高折光率、高溶解性、低體積收縮。



(23)



(24)

三、英文發明摘要：

I515226

777788

圖 1

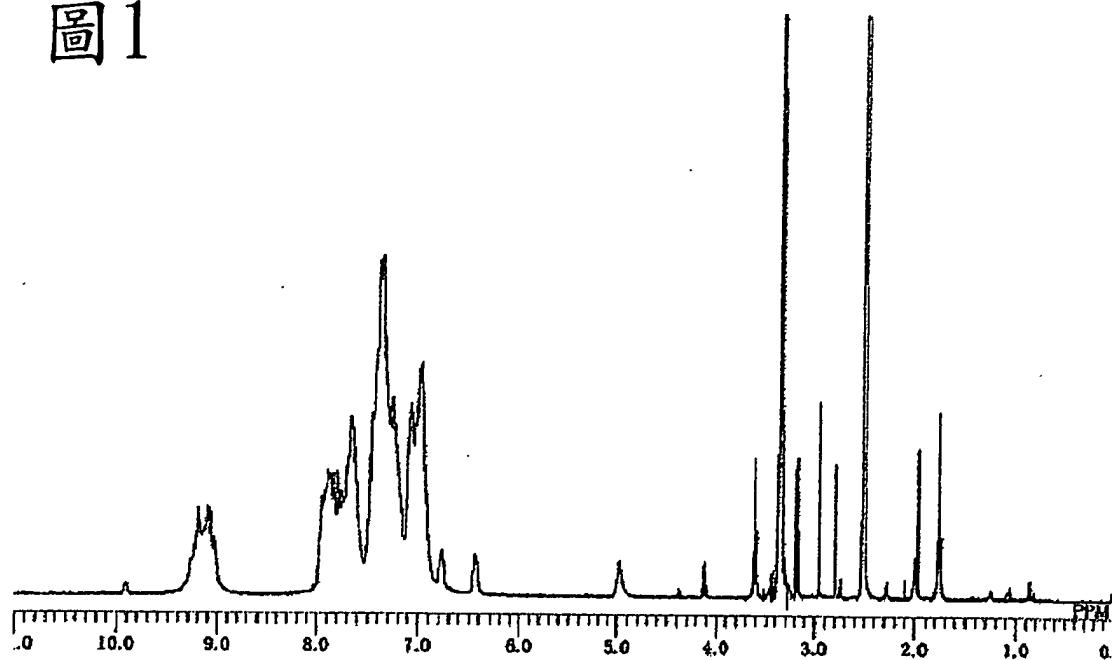
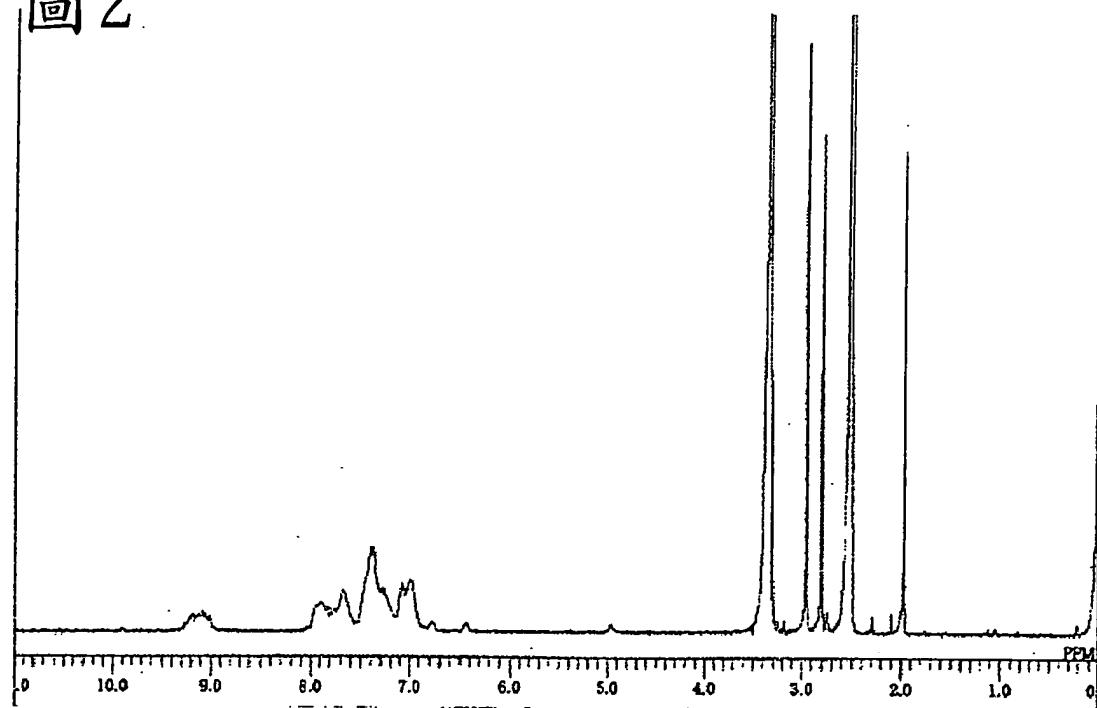


圖 2



I515226

圖 3

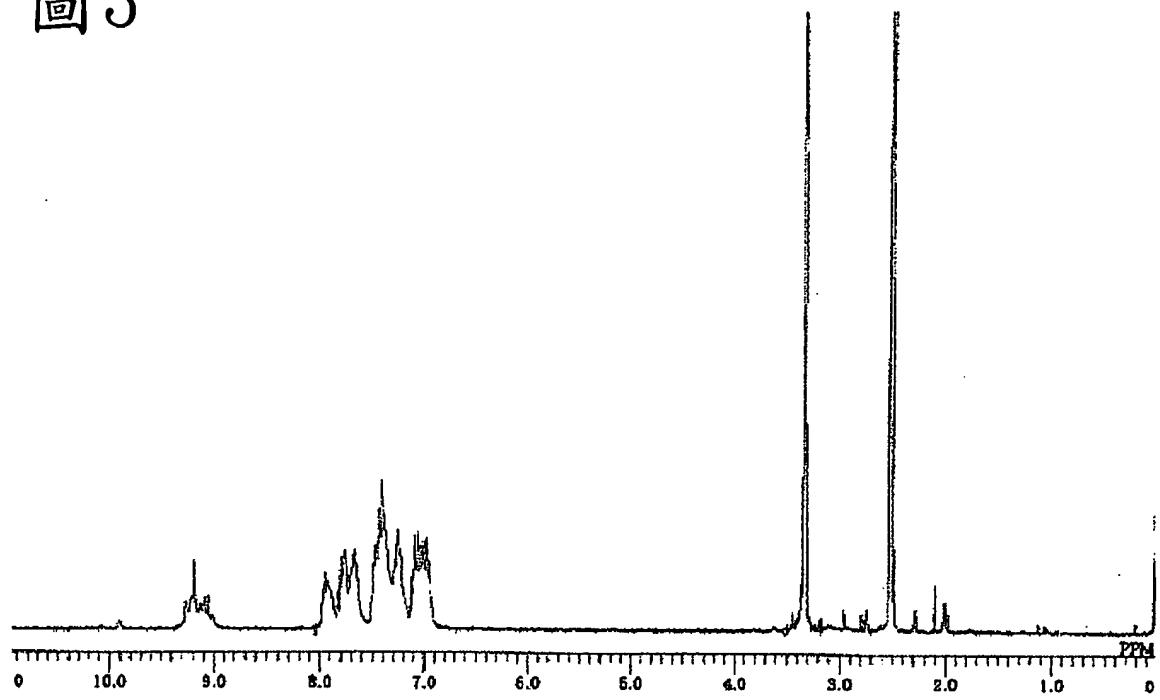
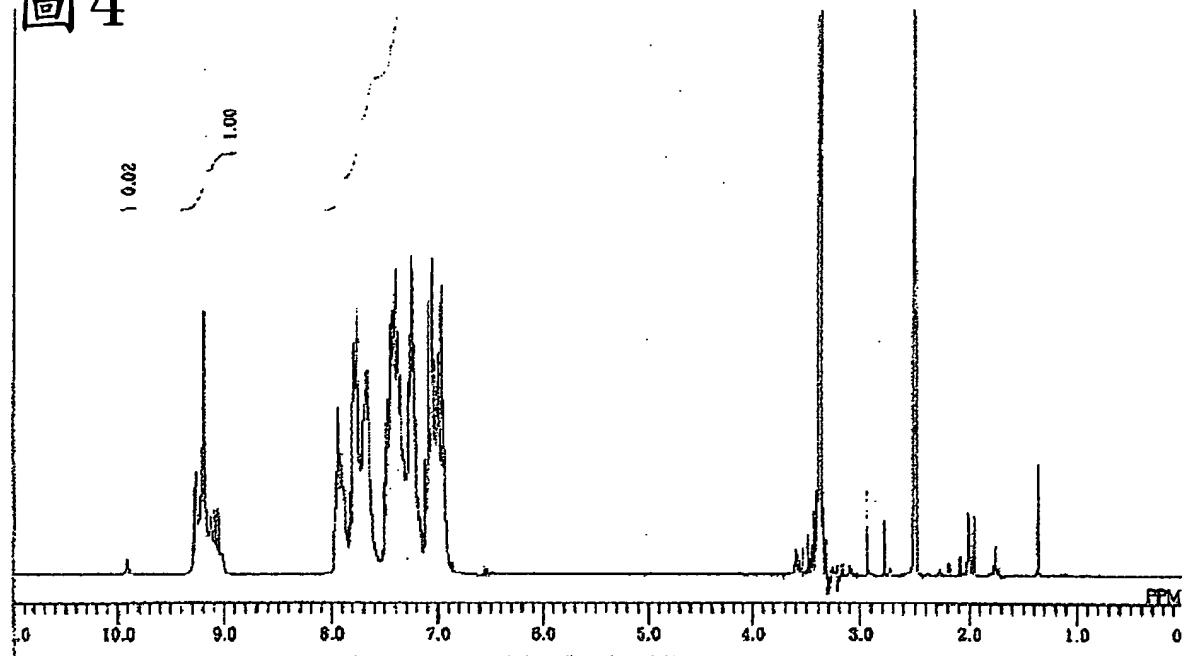


圖 4



I515226

圖 5

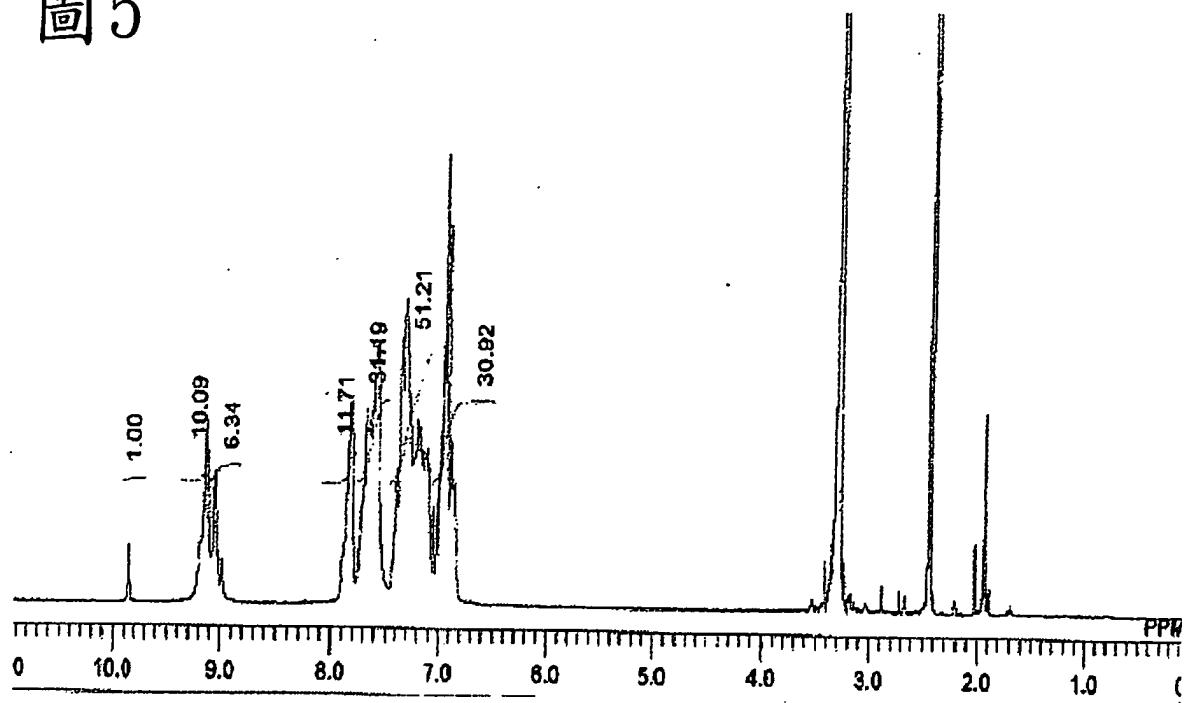


圖 6

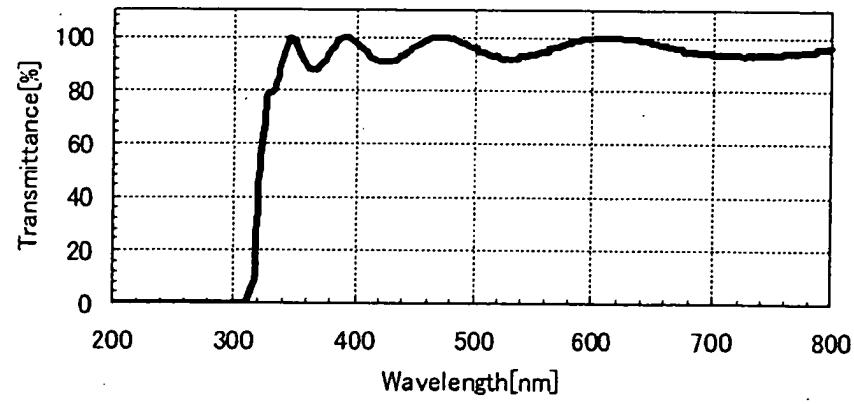


圖 7

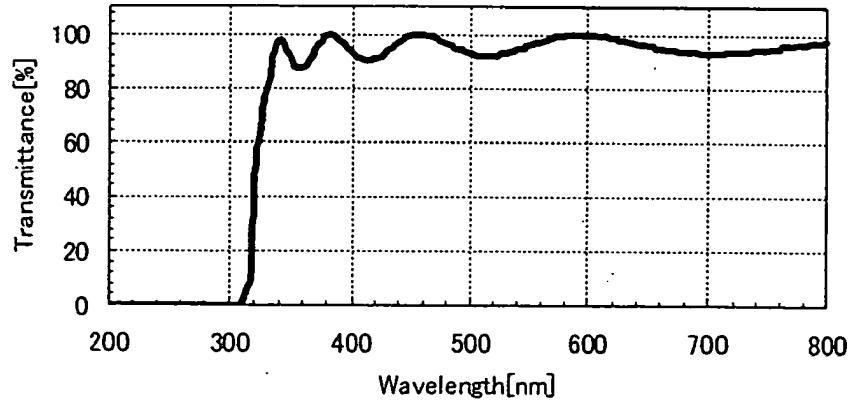


圖 8

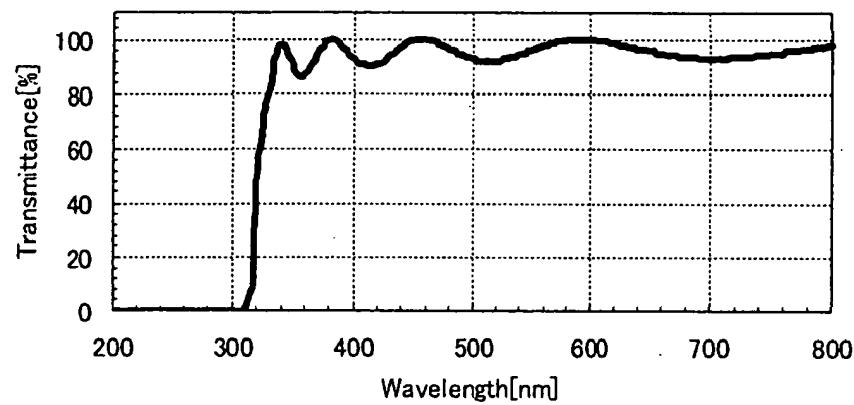


圖 9

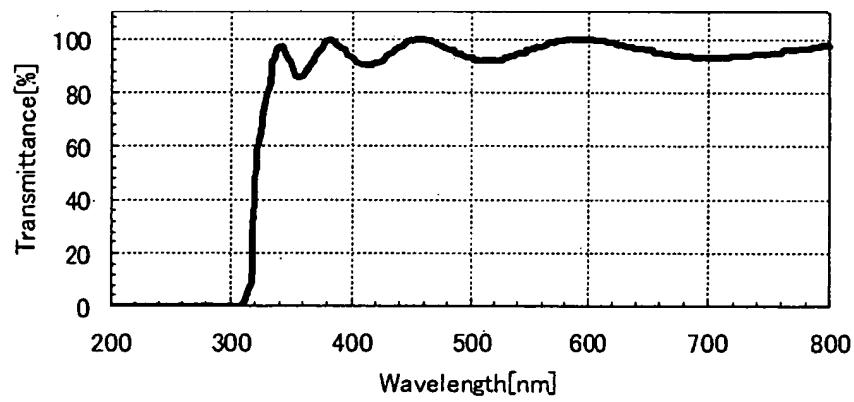


圖 10

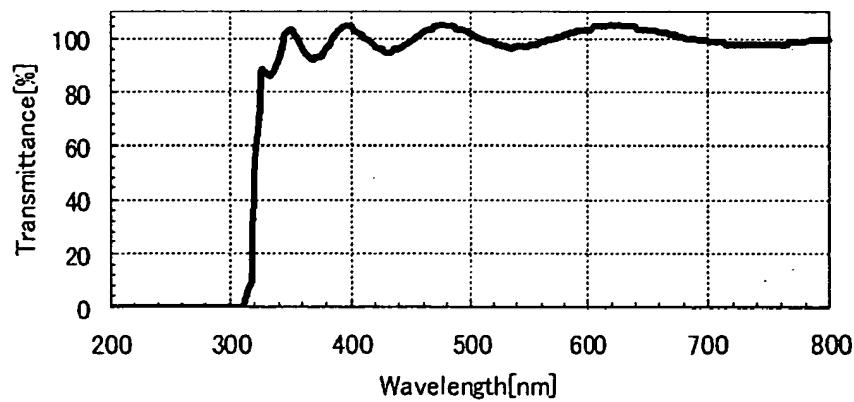


圖 11

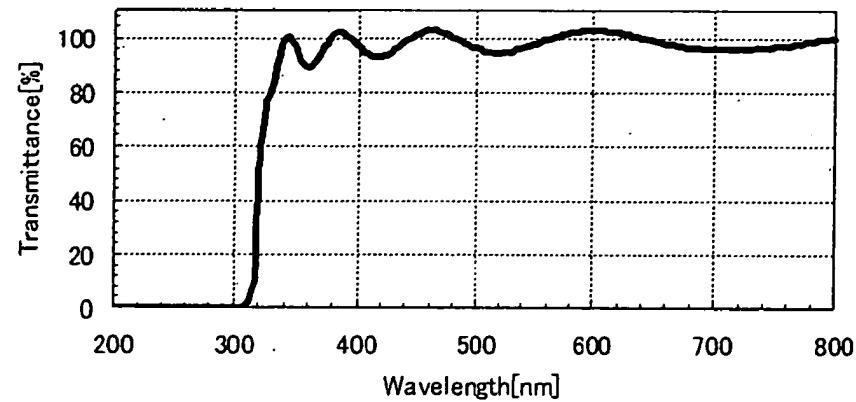


圖 12

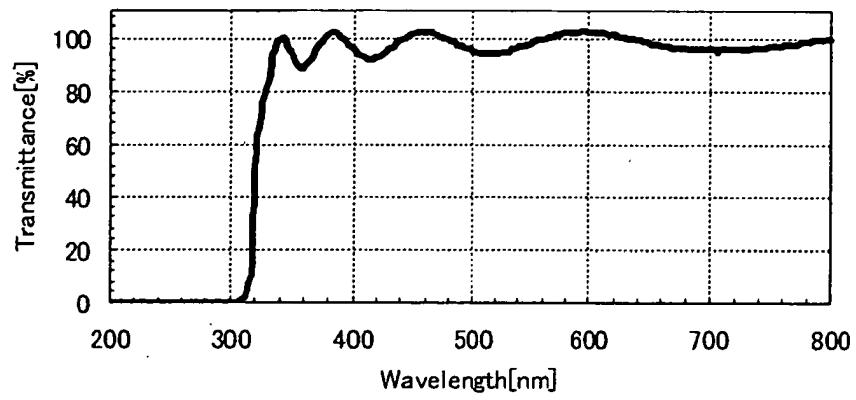
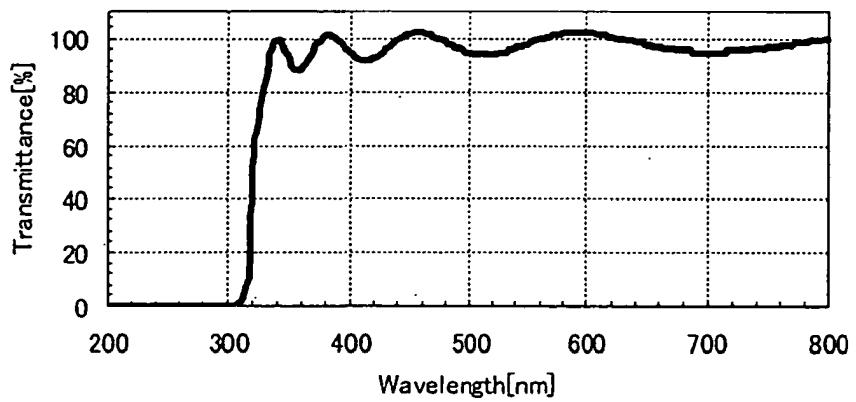


圖 13



I515226

圖 14

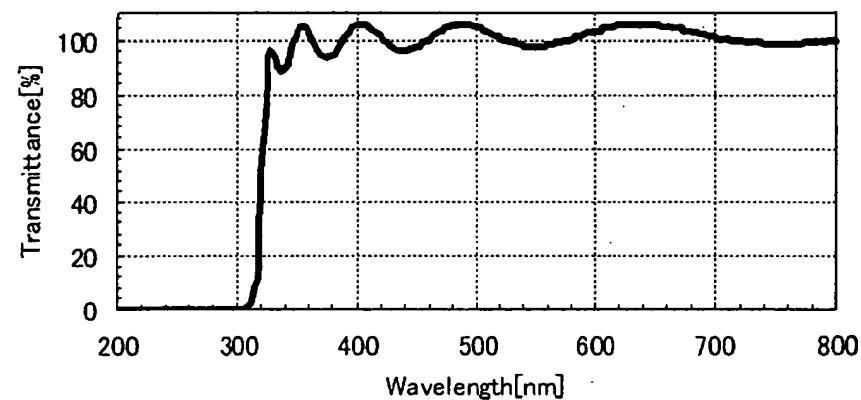


圖 15

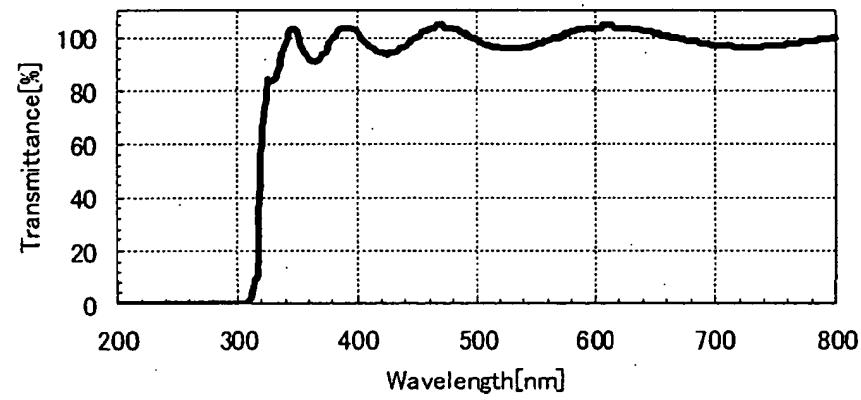
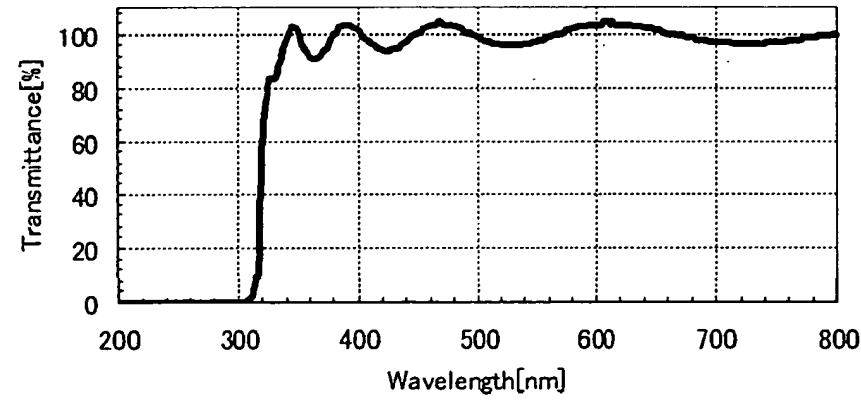


圖 16



I515226

圖 17

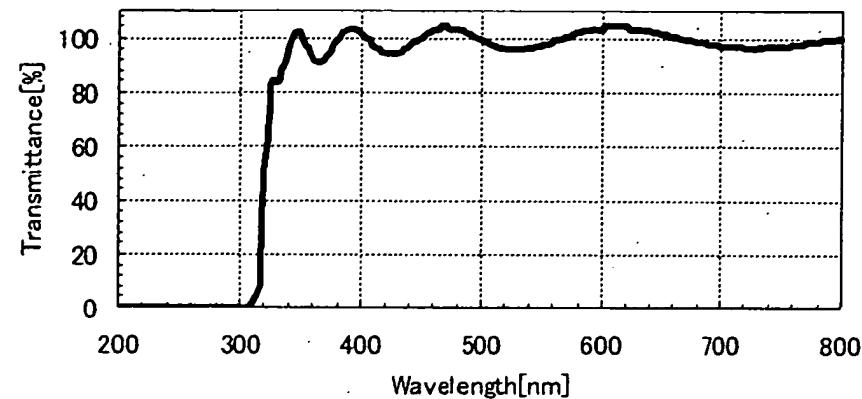


圖 18

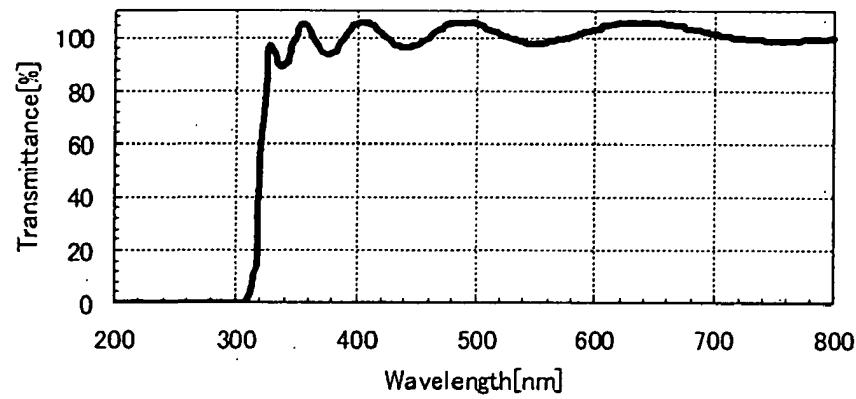


圖 19

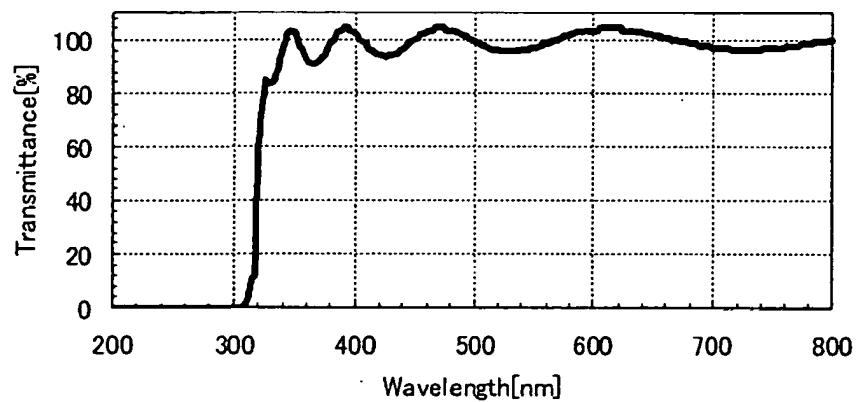


圖 20

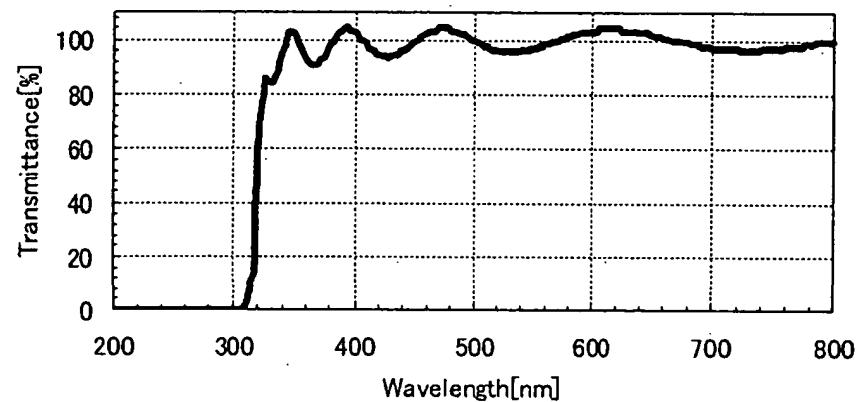


圖 21

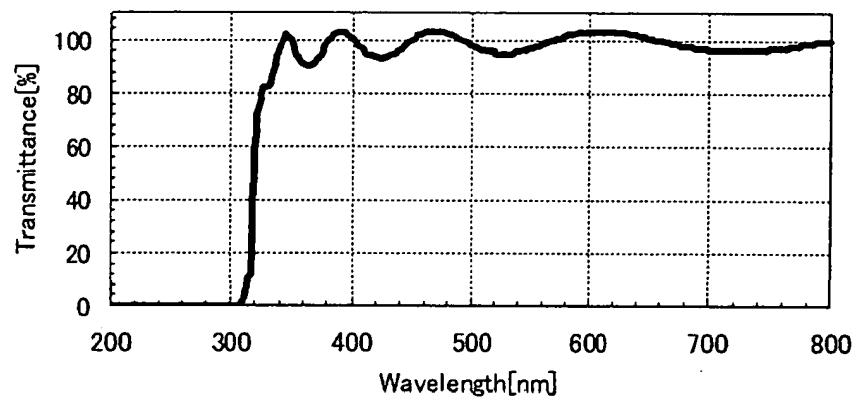


圖 22

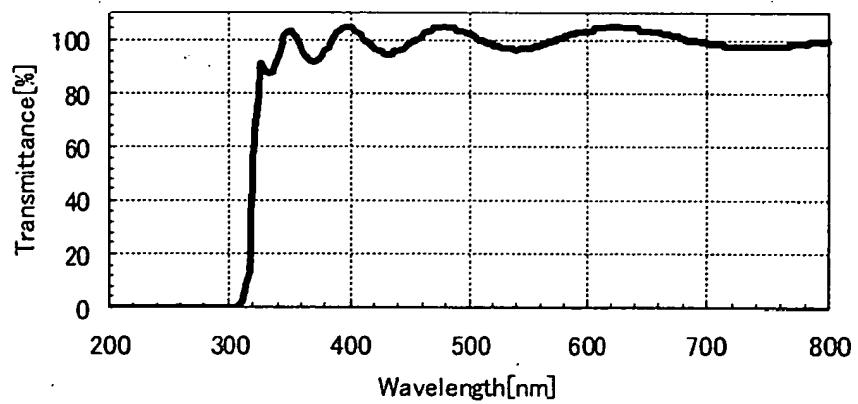


圖 23

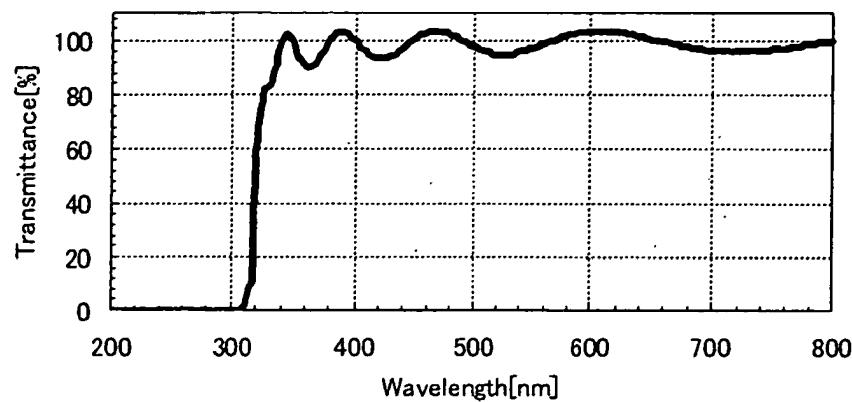


圖 24

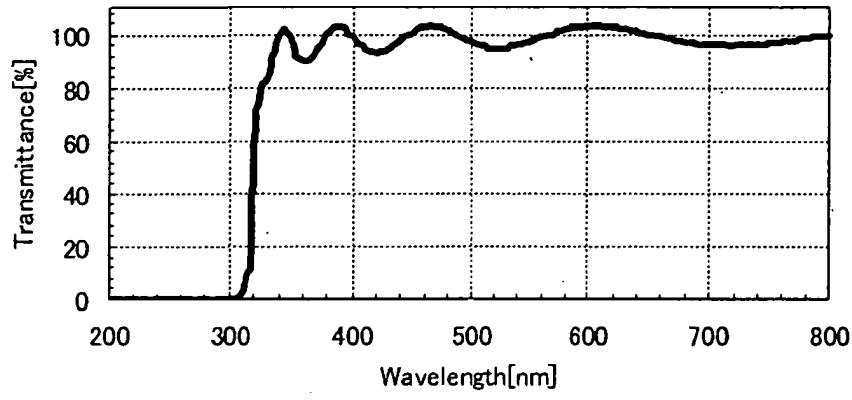


圖 25

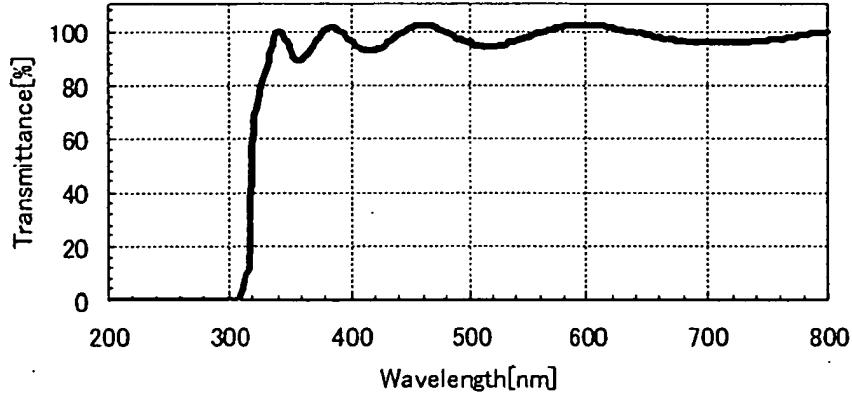


圖 26

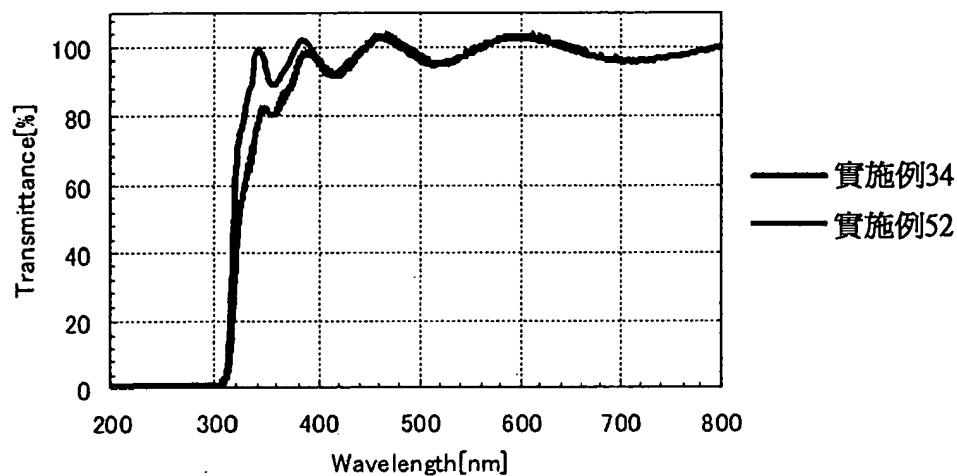


圖 27

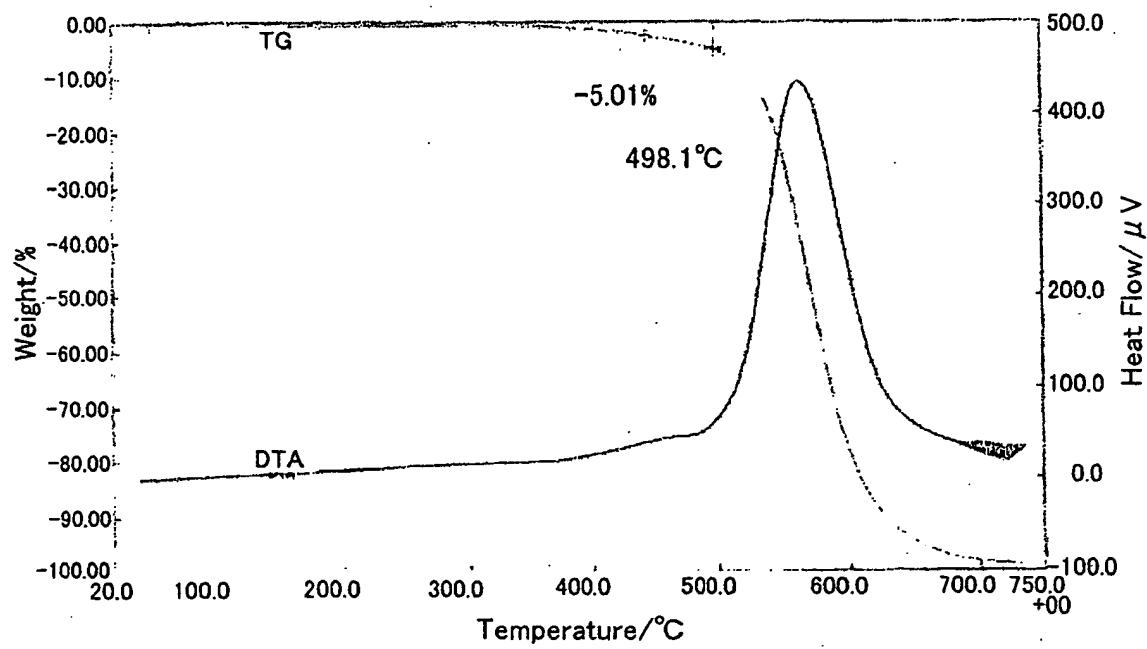


圖 28

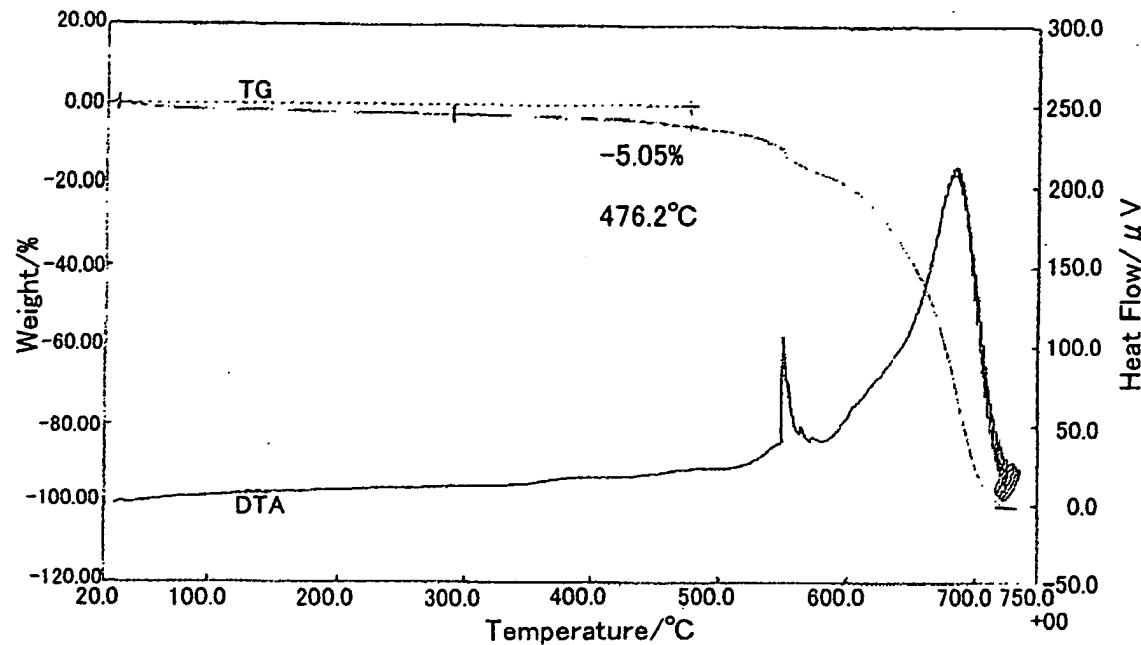


圖 29

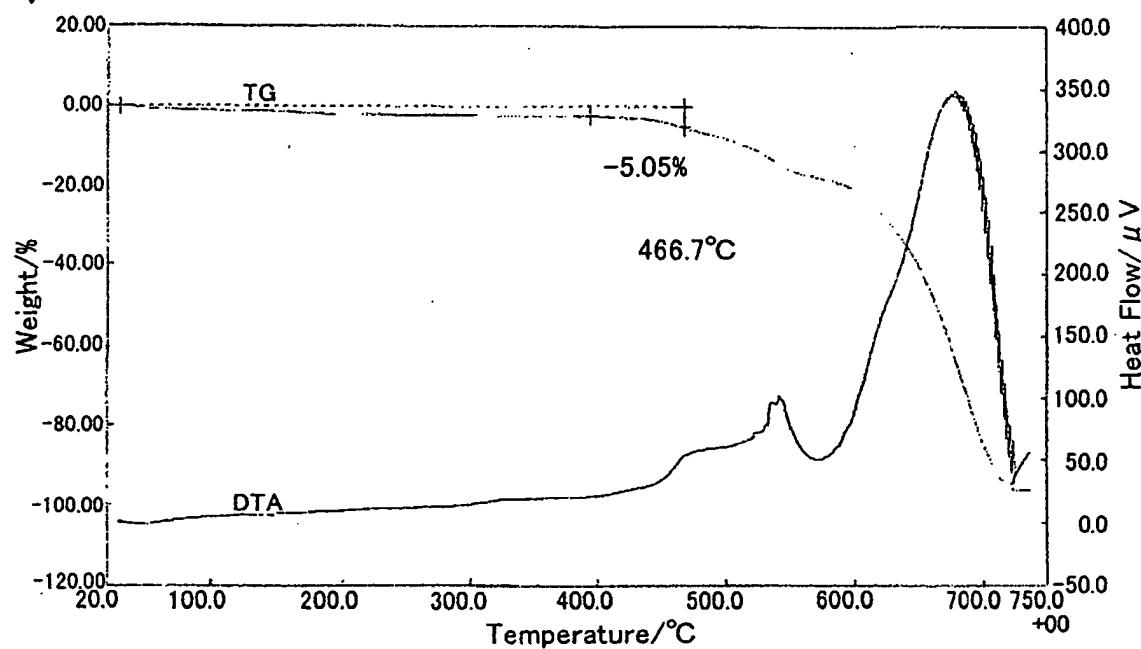


圖 30

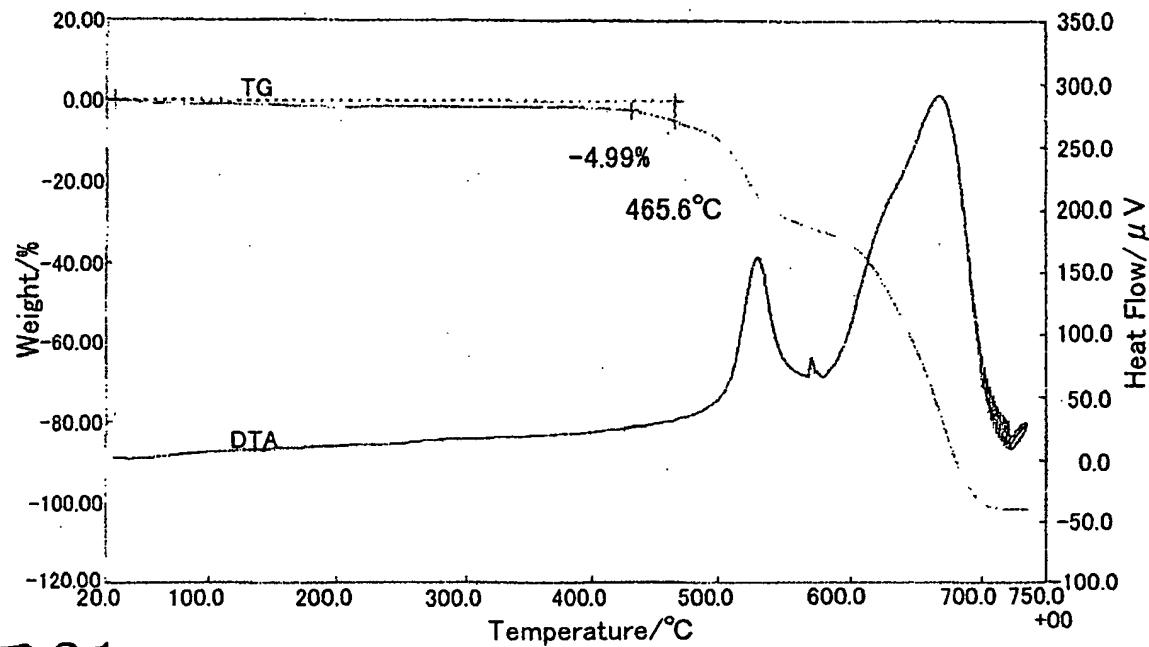


圖 31

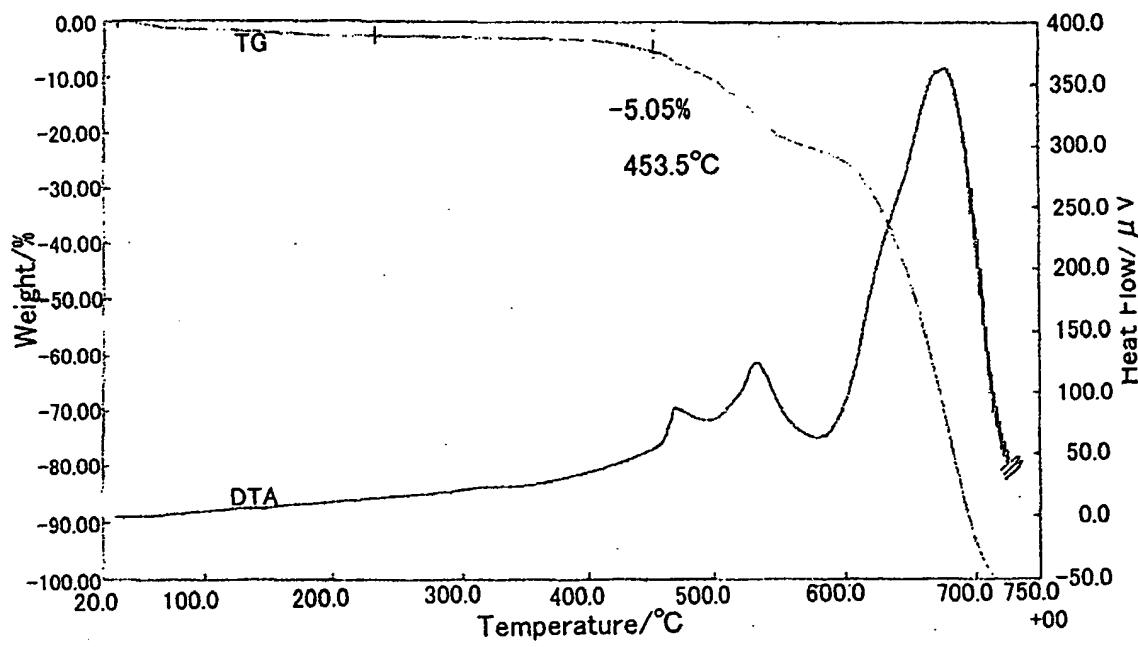




圖 35

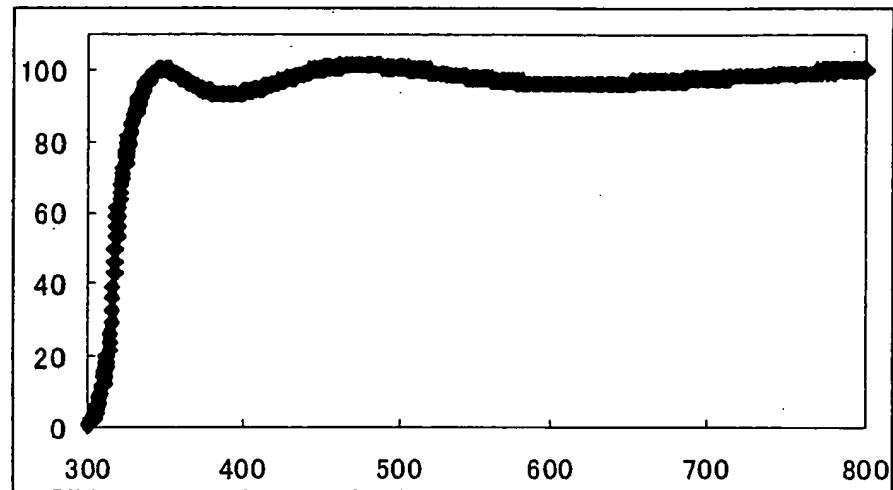


圖 36

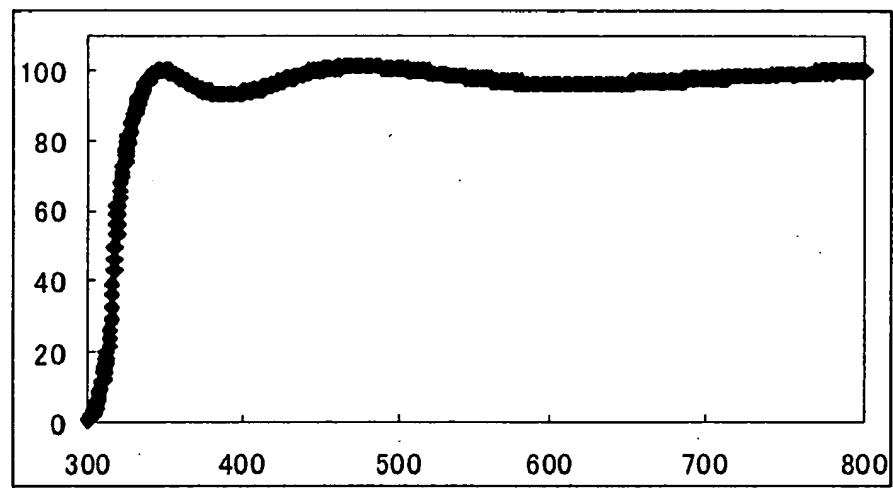
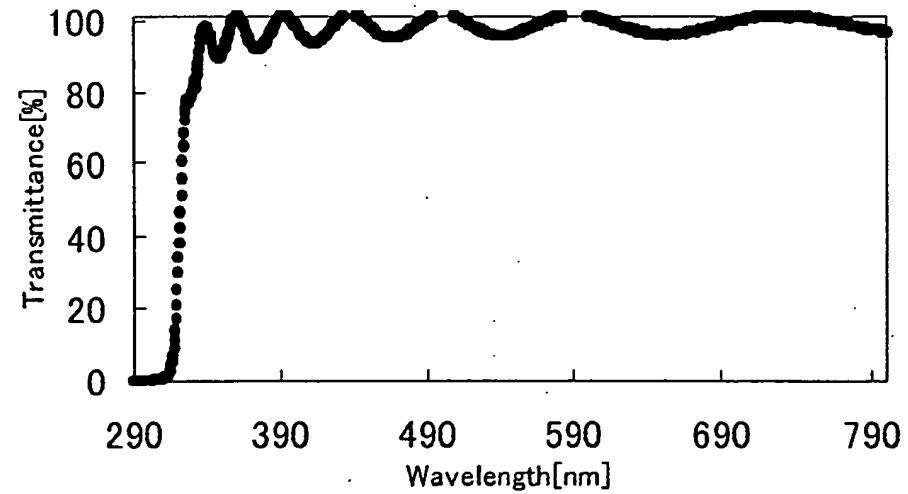


圖 37



1515226

圖 38

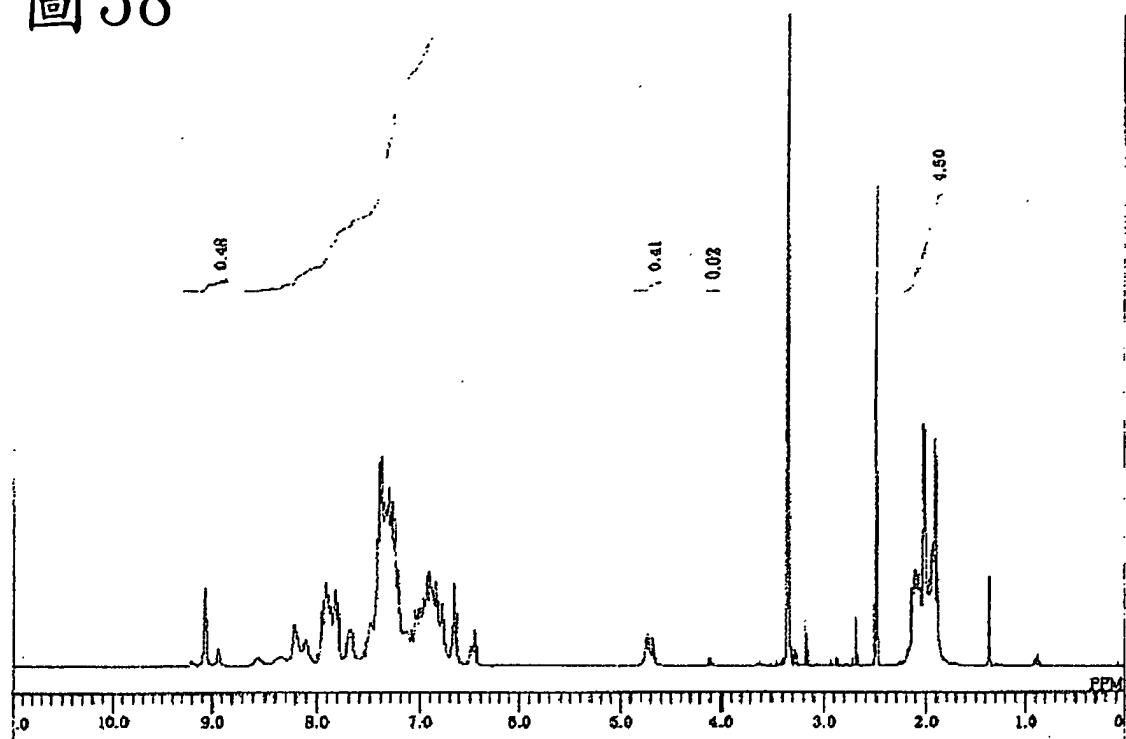


圖 39

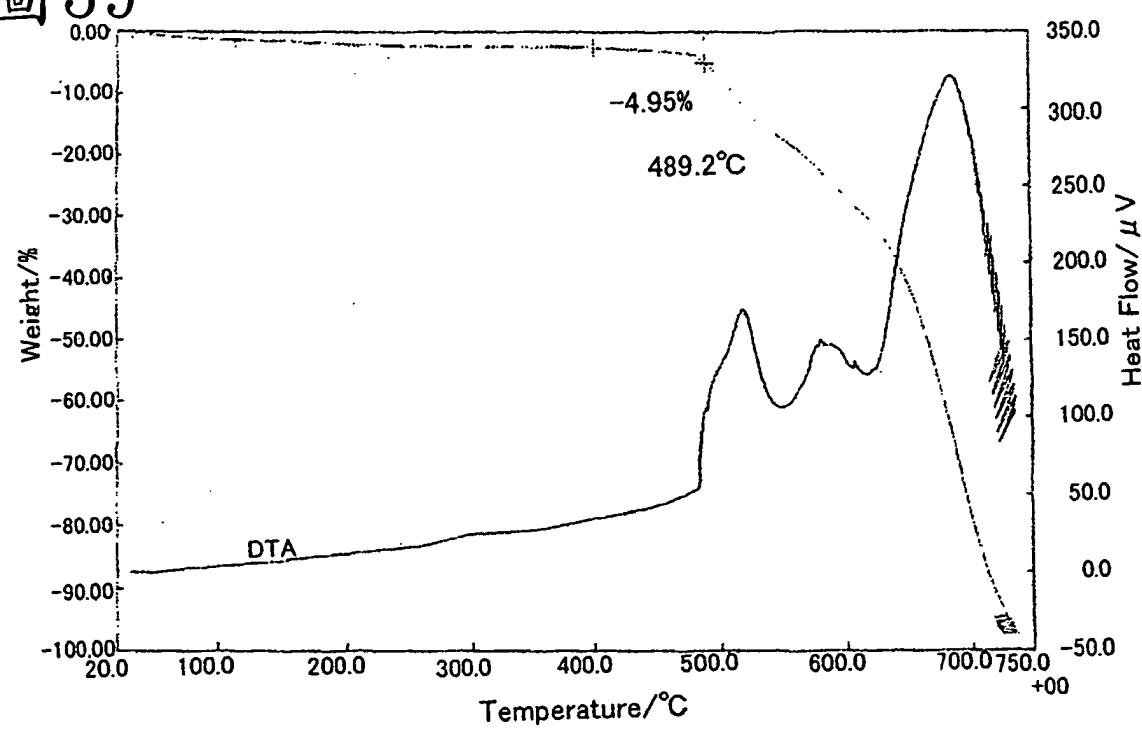


圖 40

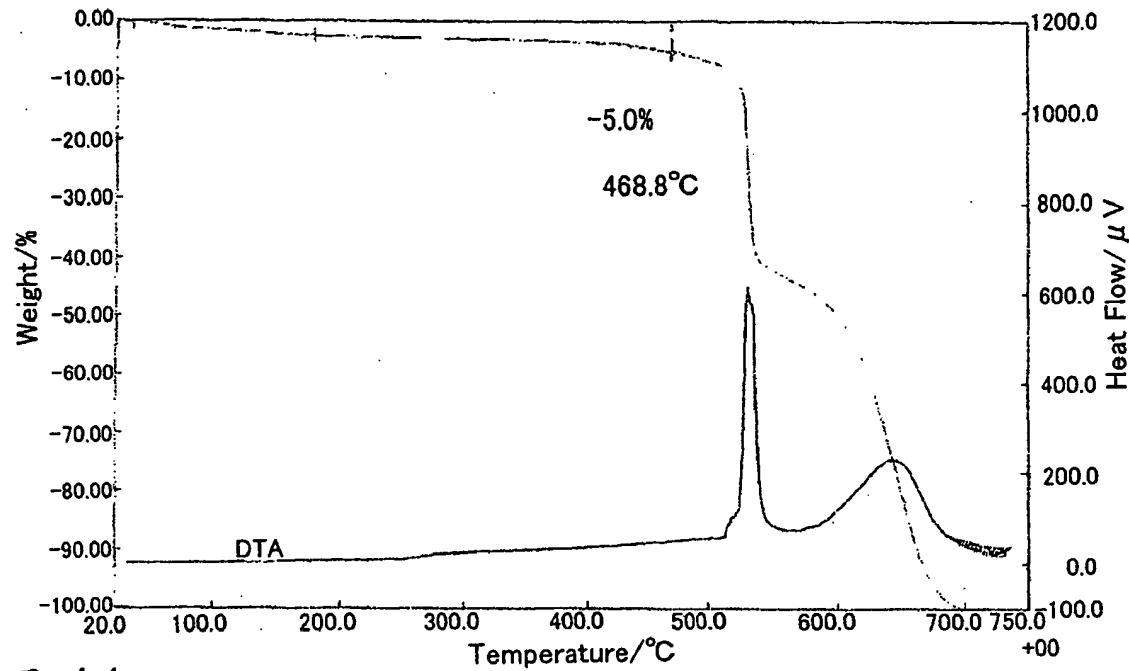


圖 41

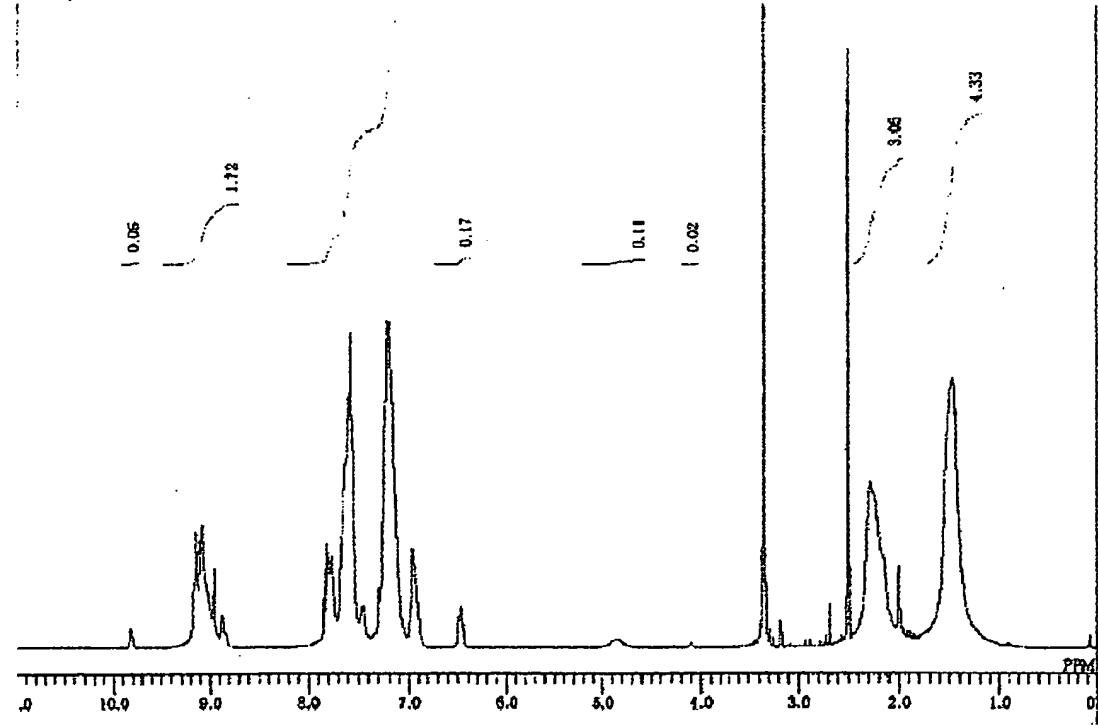


圖42

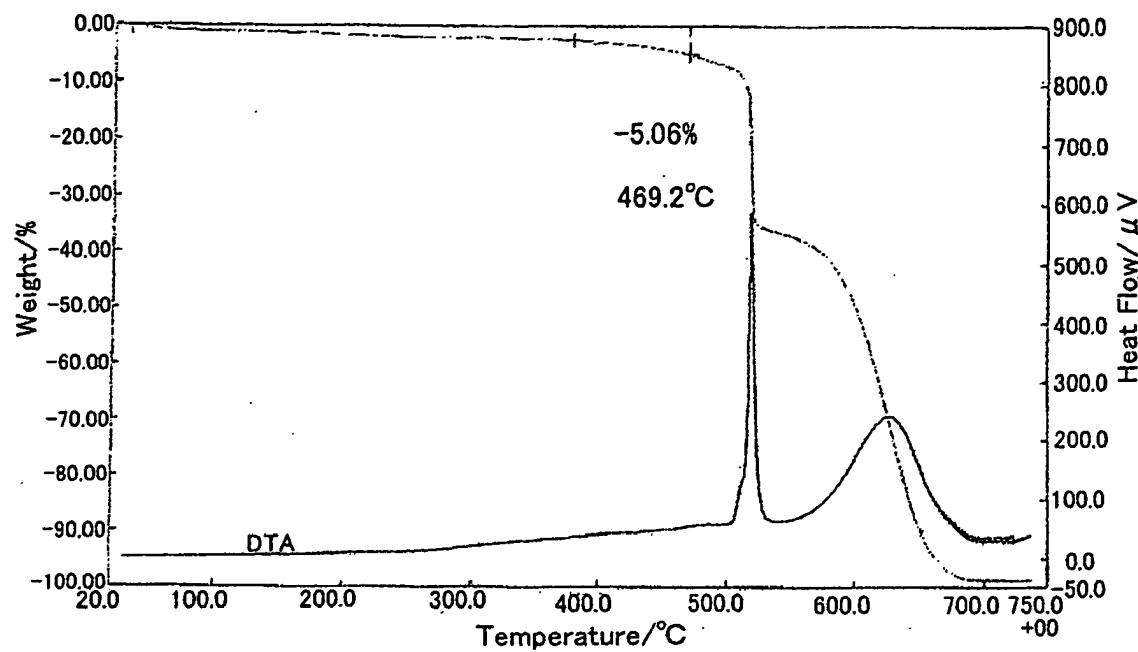


圖43

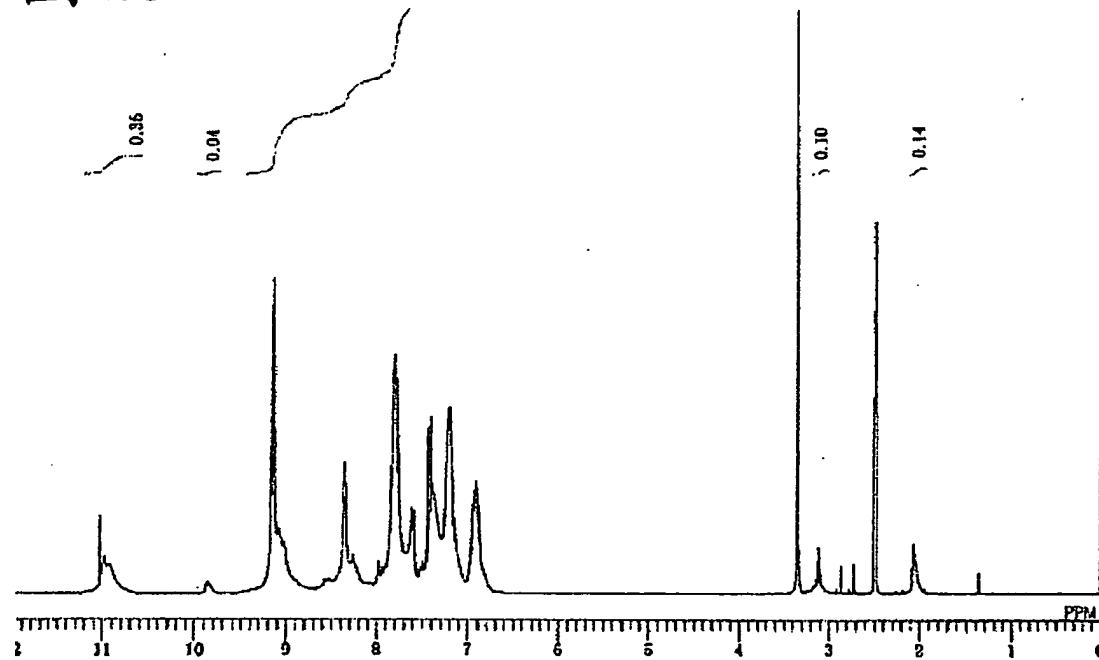


圖 44

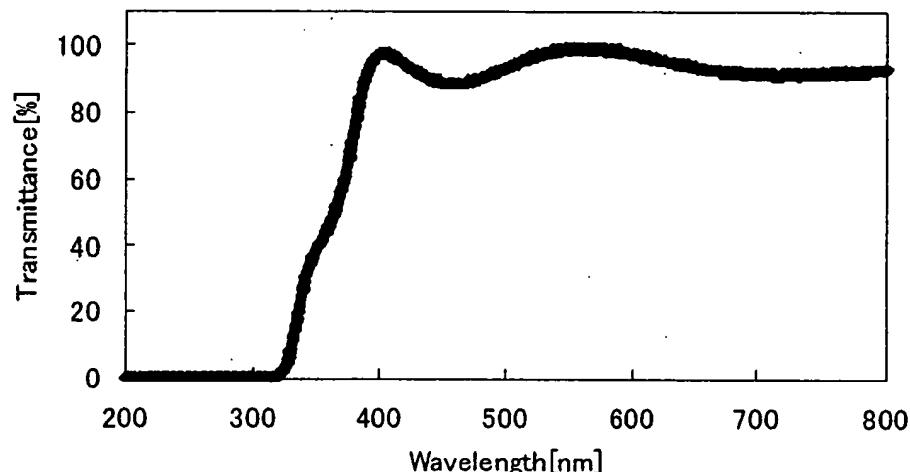
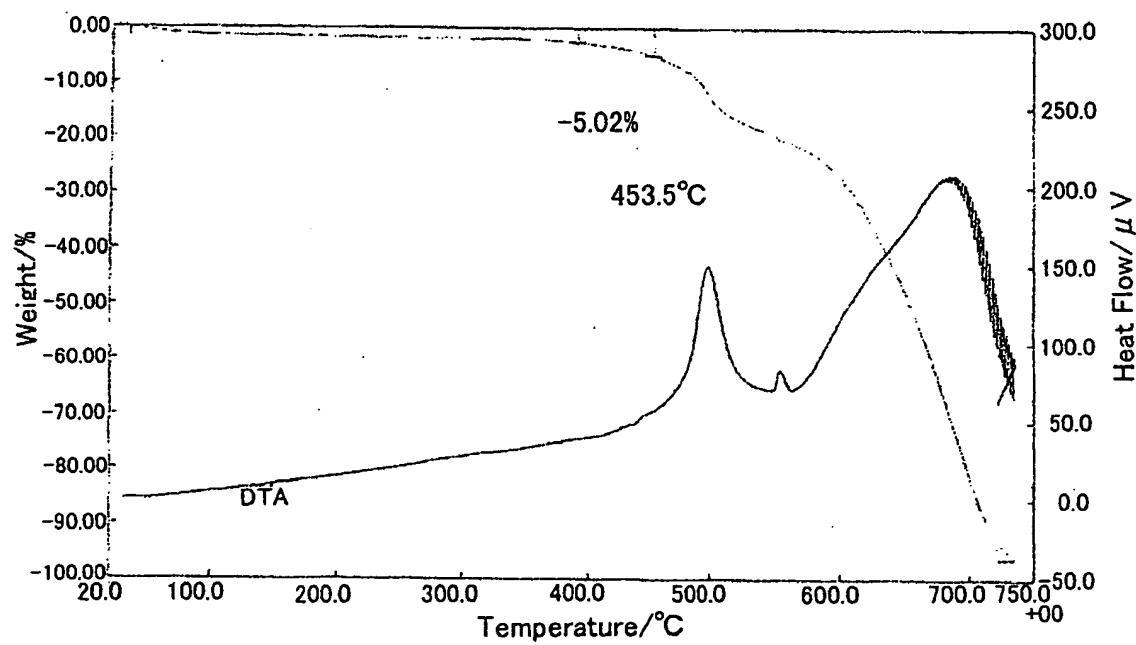


圖 45



I515226

圖 46

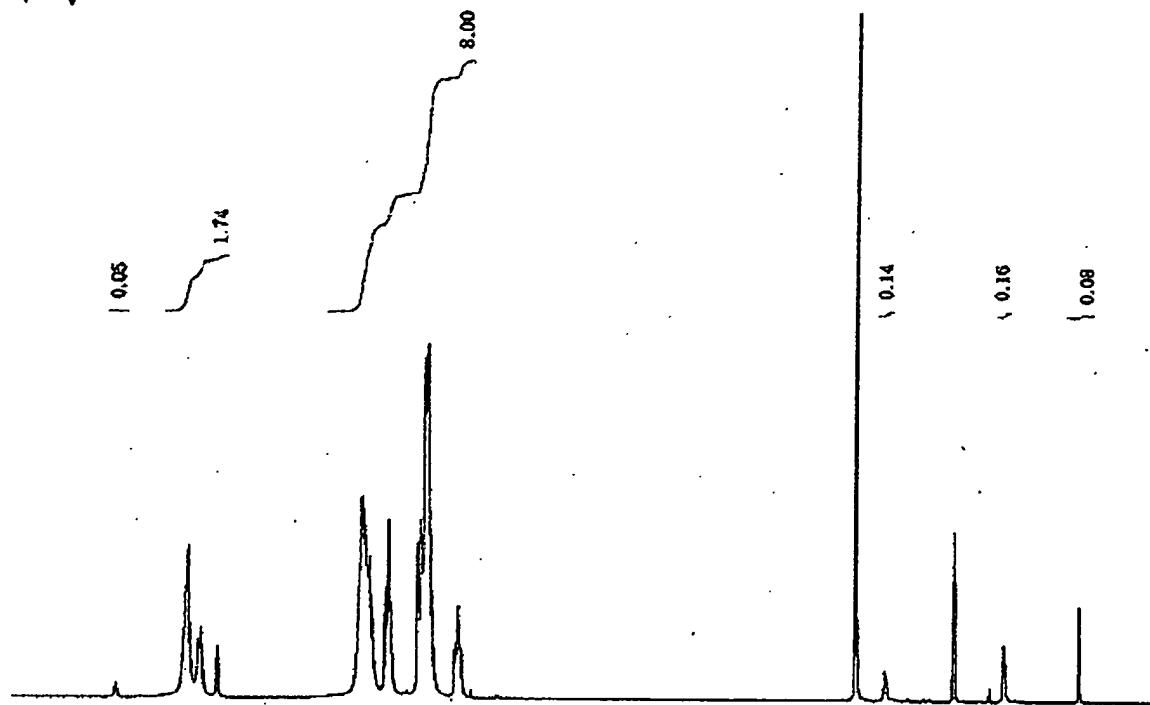


圖 47

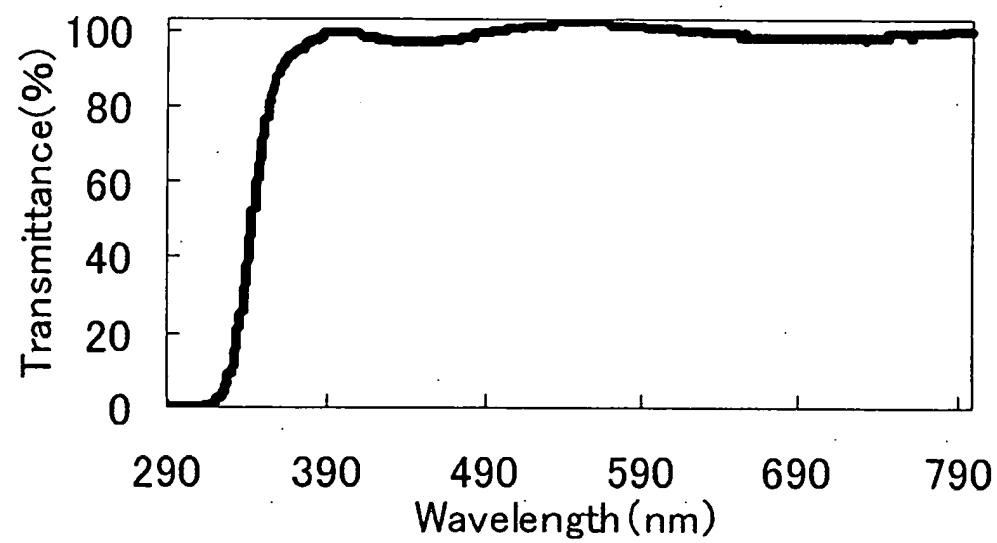


圖 48

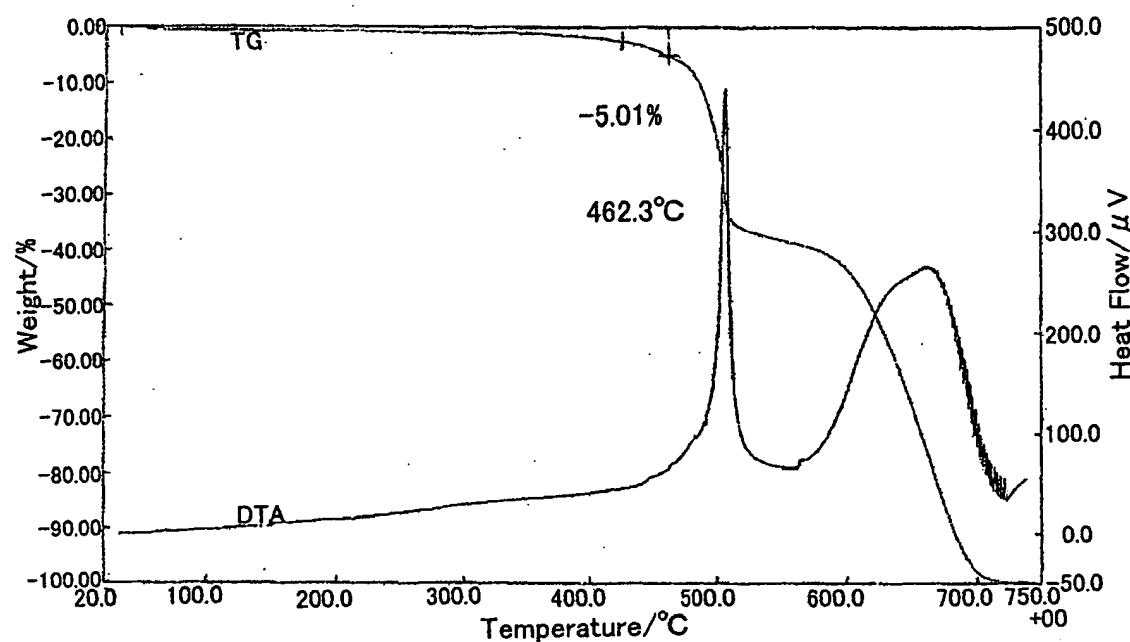


圖 49

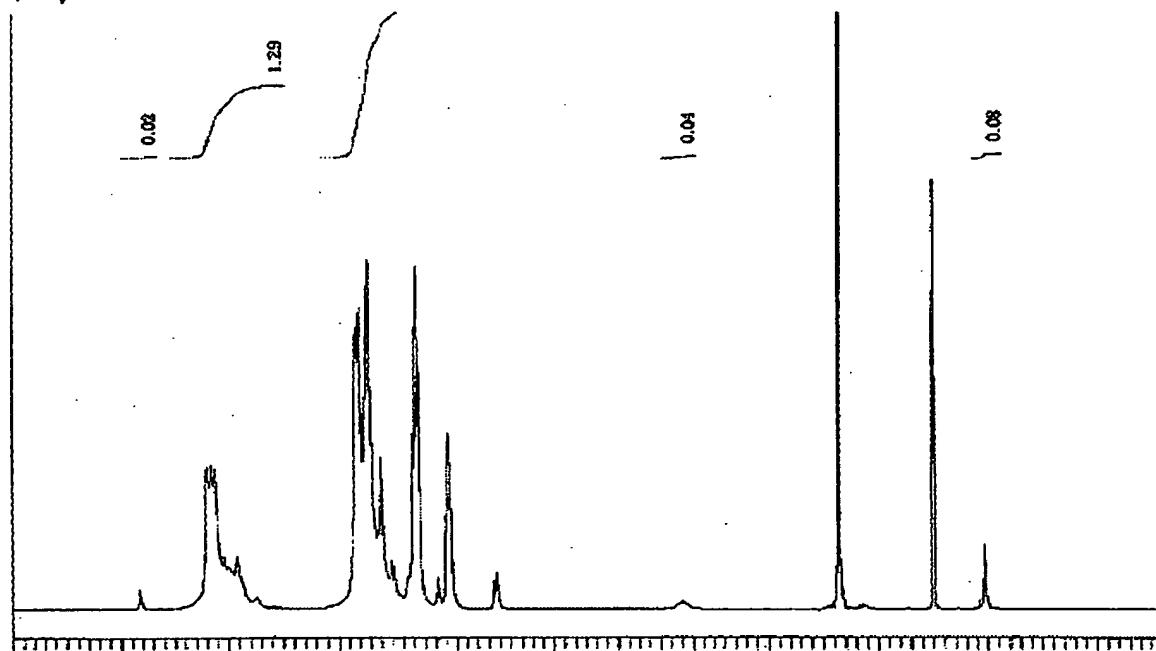


圖 50

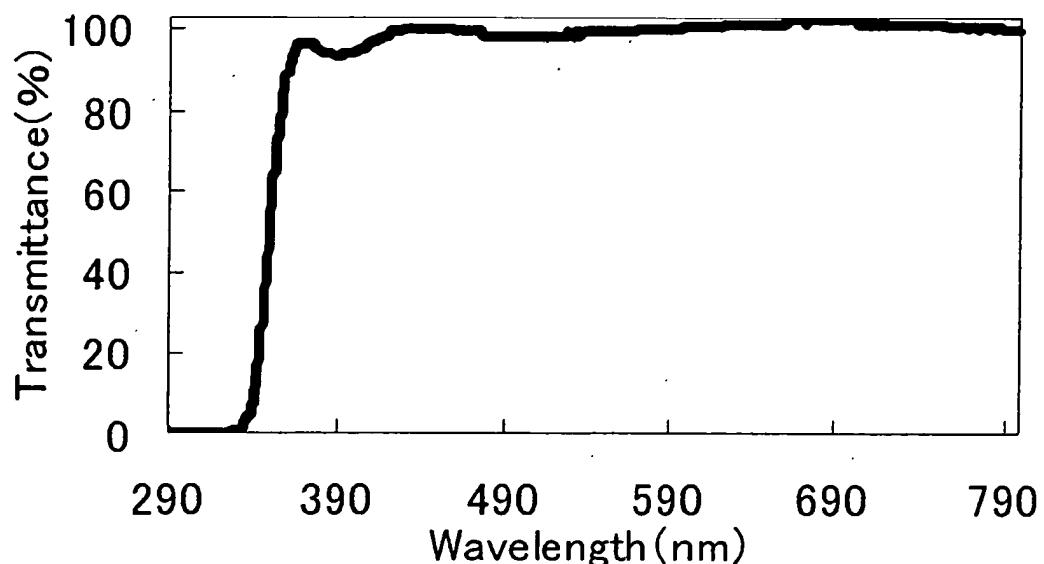
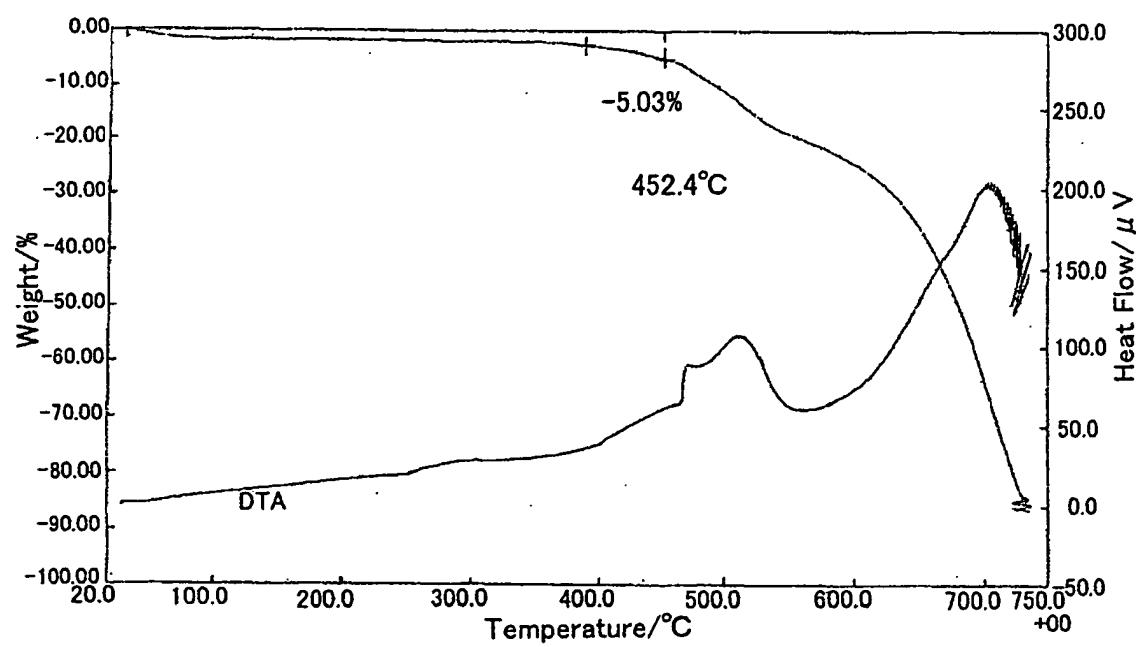


圖 51



I515226

圖 52

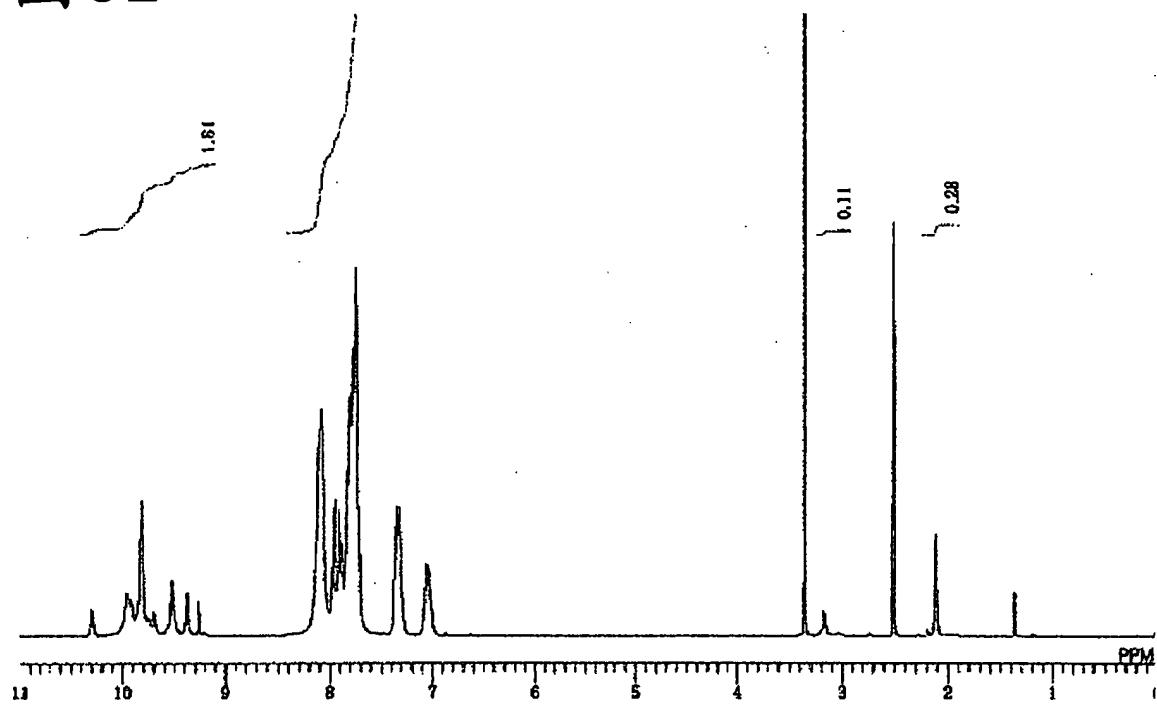


圖 53

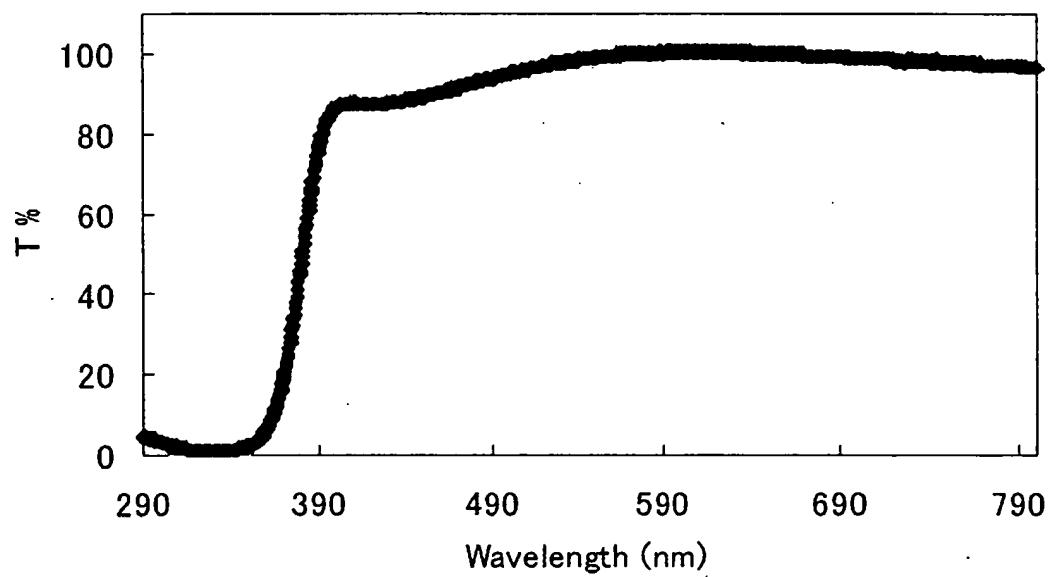


圖 54

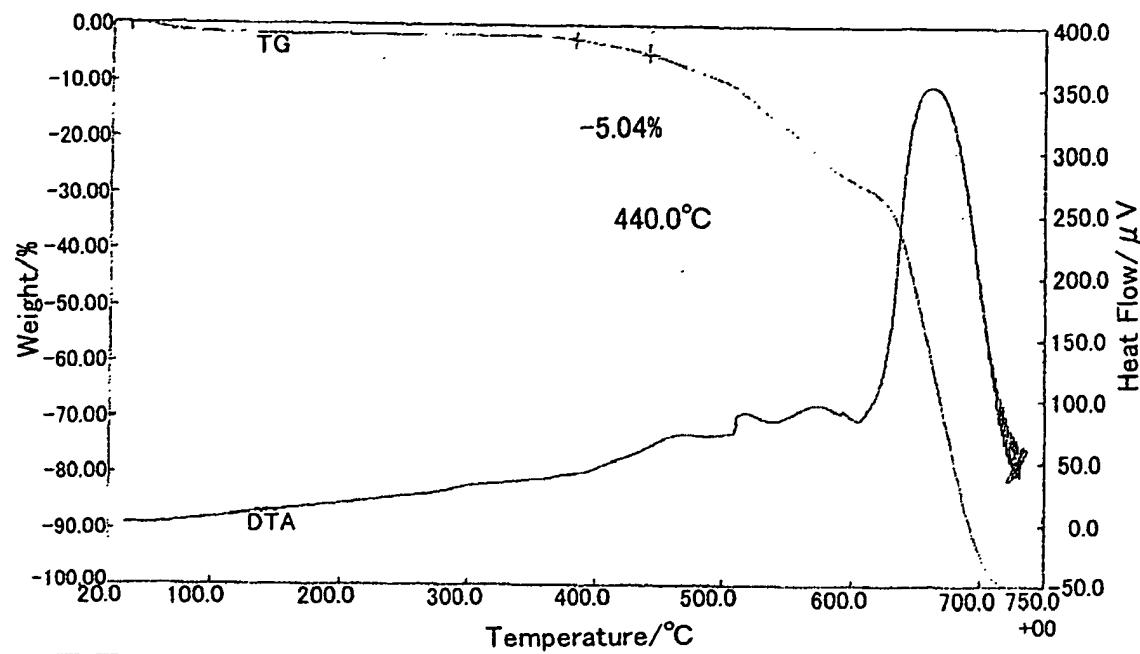


圖 55

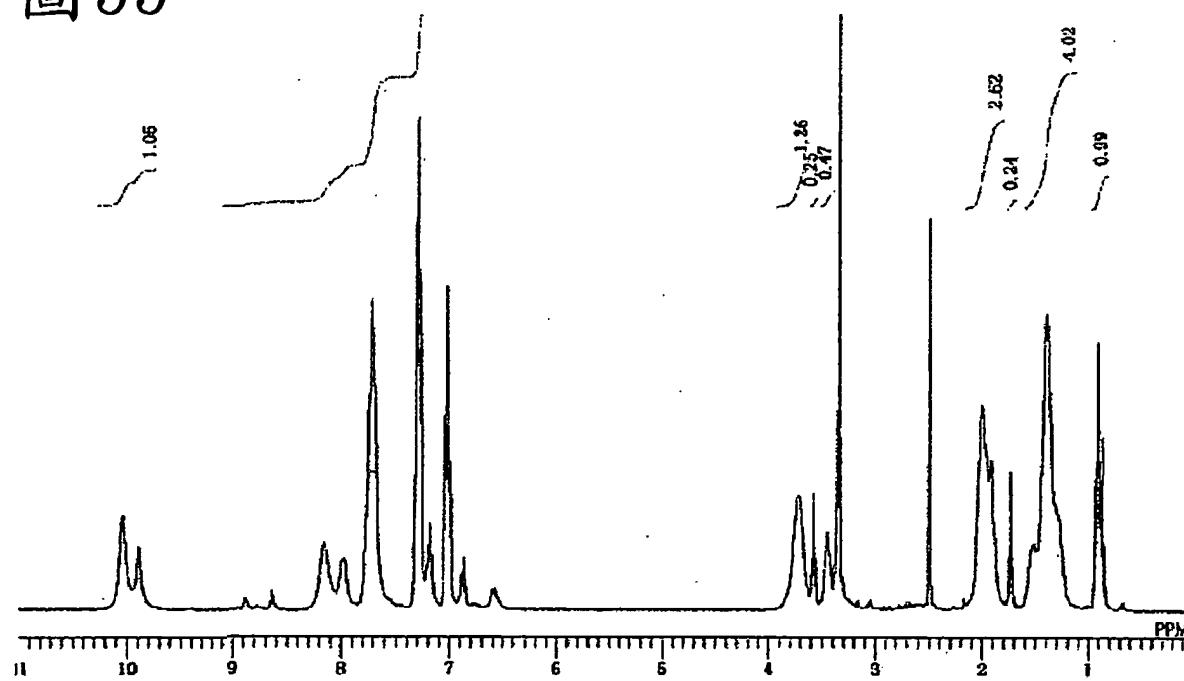


圖 56

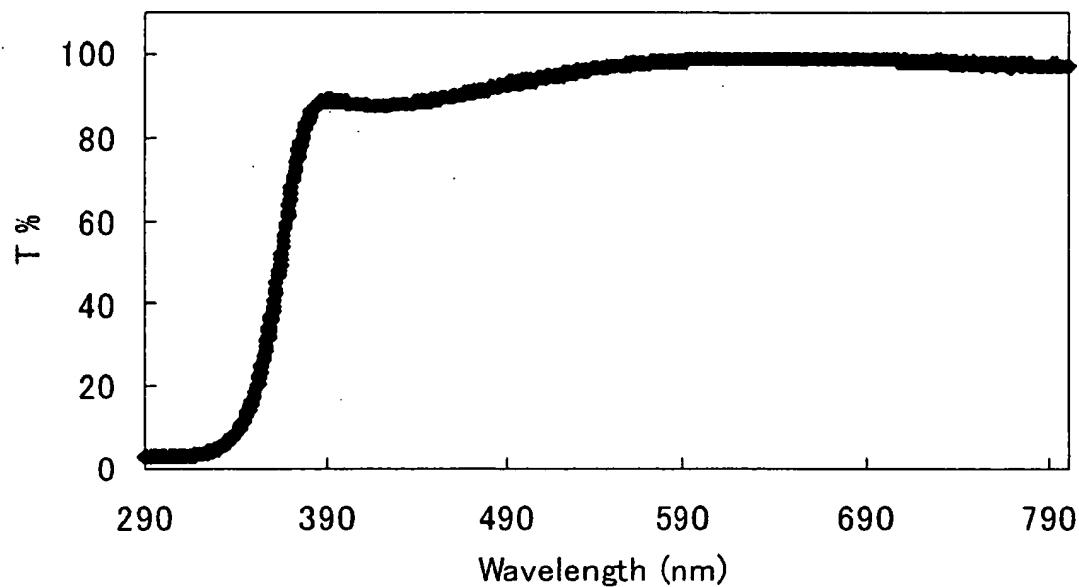


圖 57

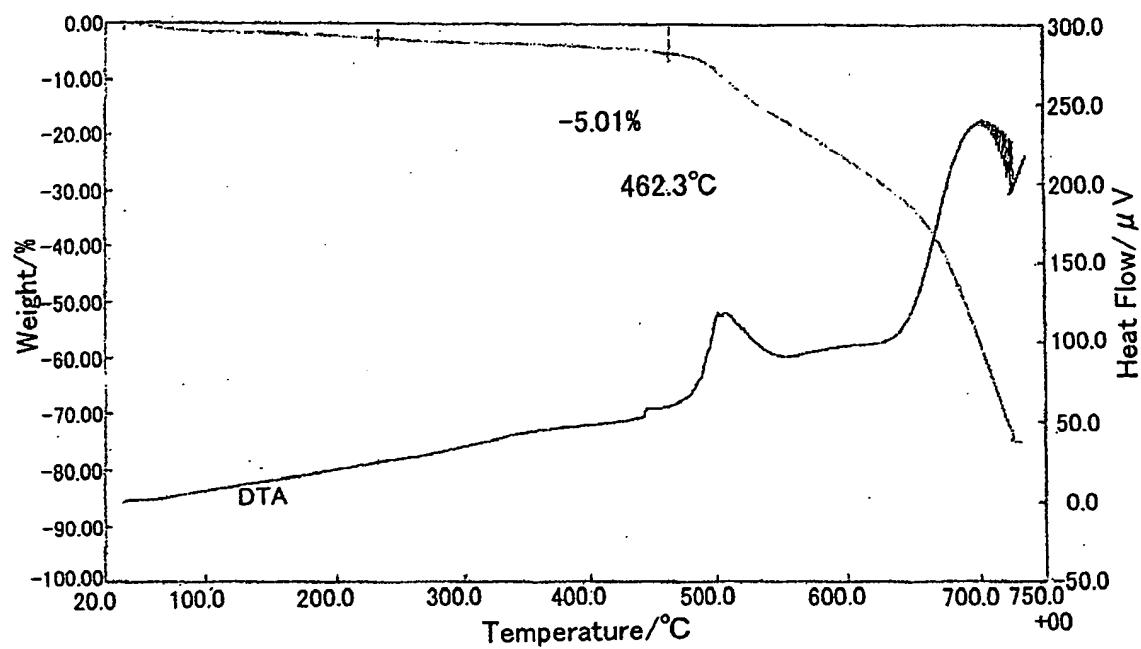


圖58

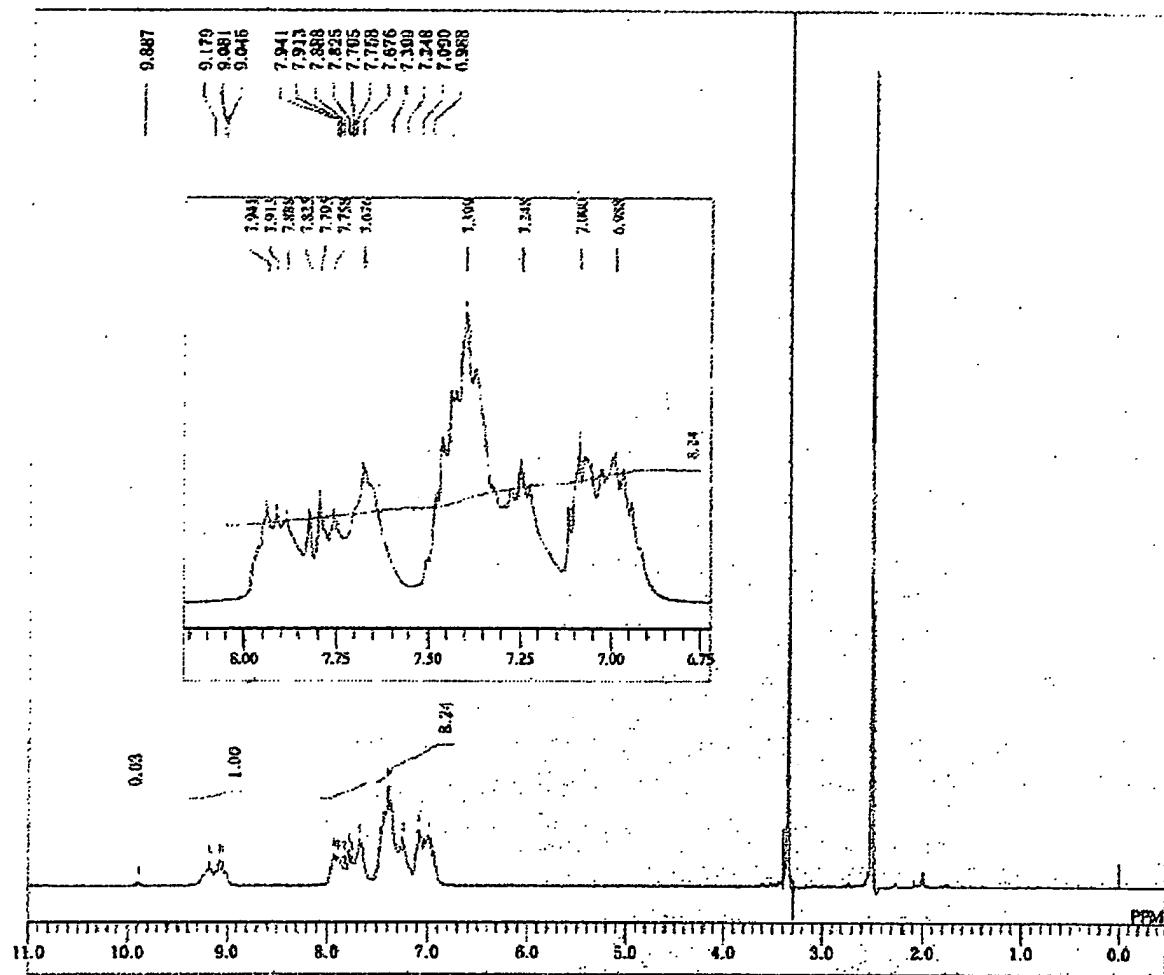


圖59

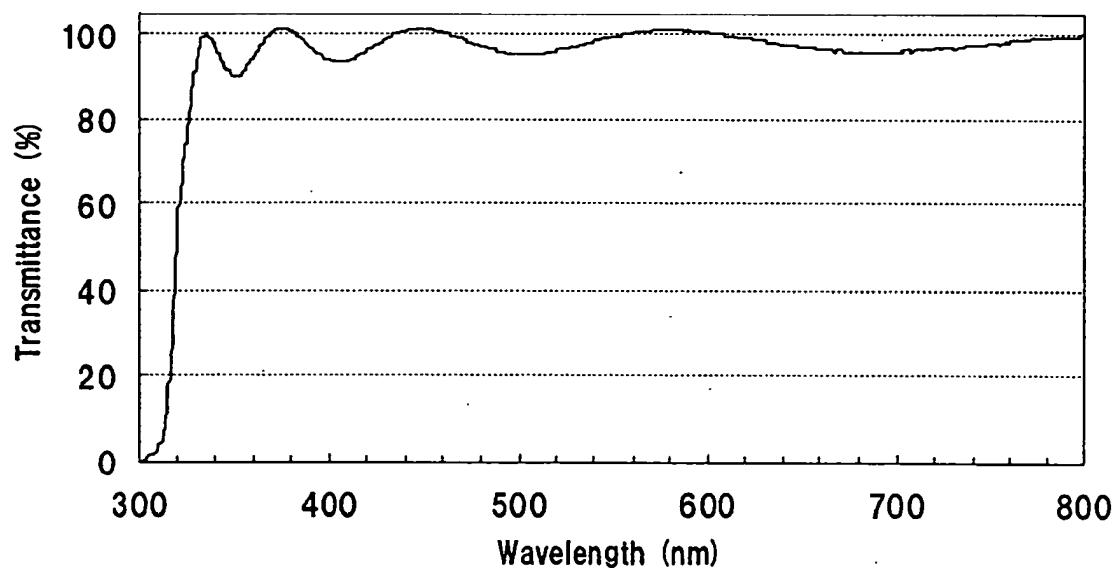


圖 60

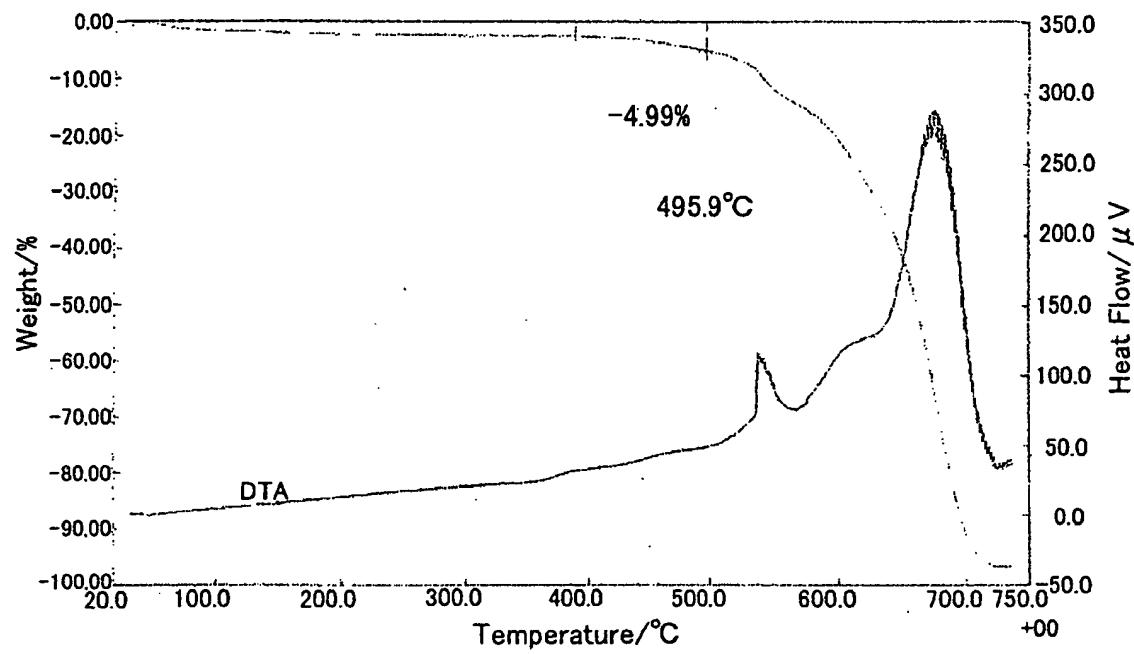


圖 61

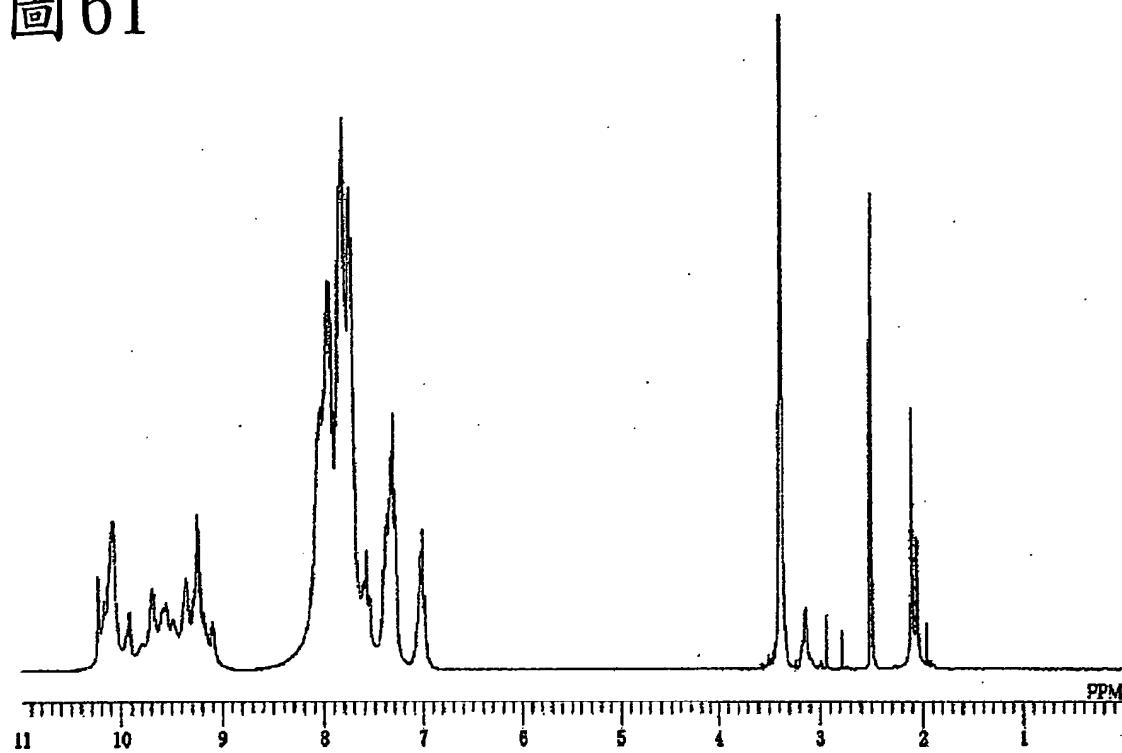


圖 62

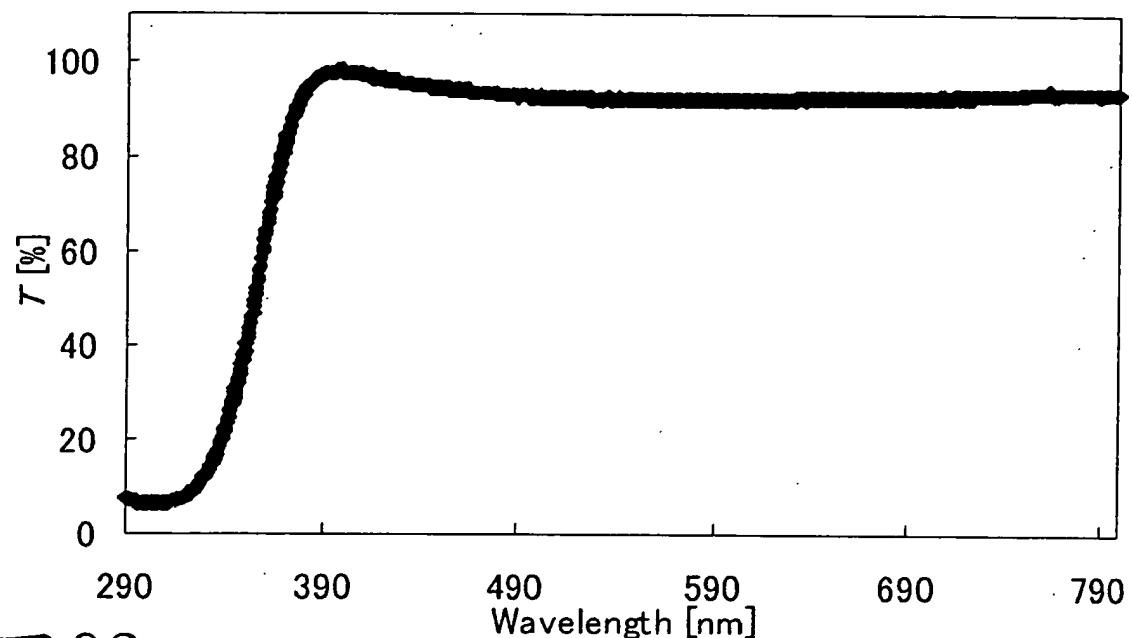
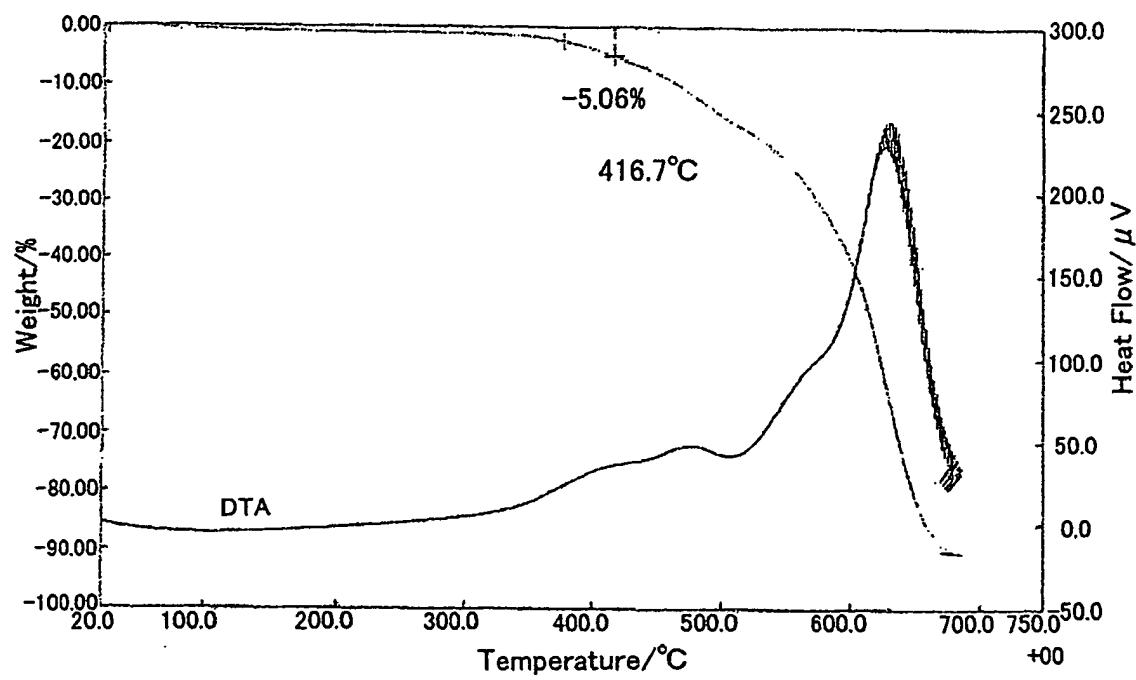


圖 63



I515226

圖 64

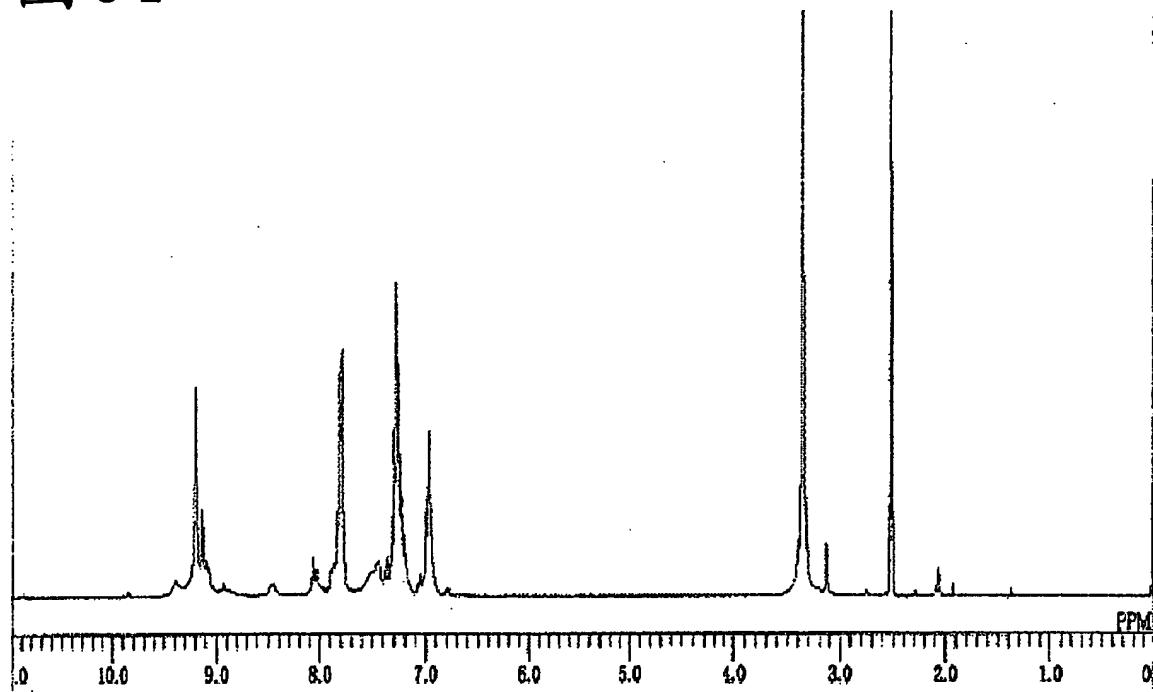


圖 65

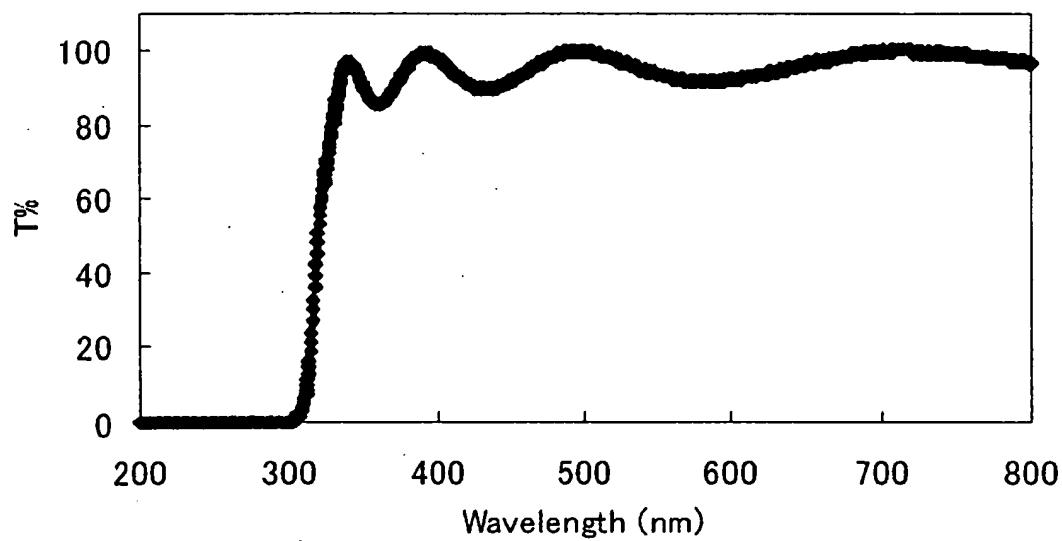


圖 66

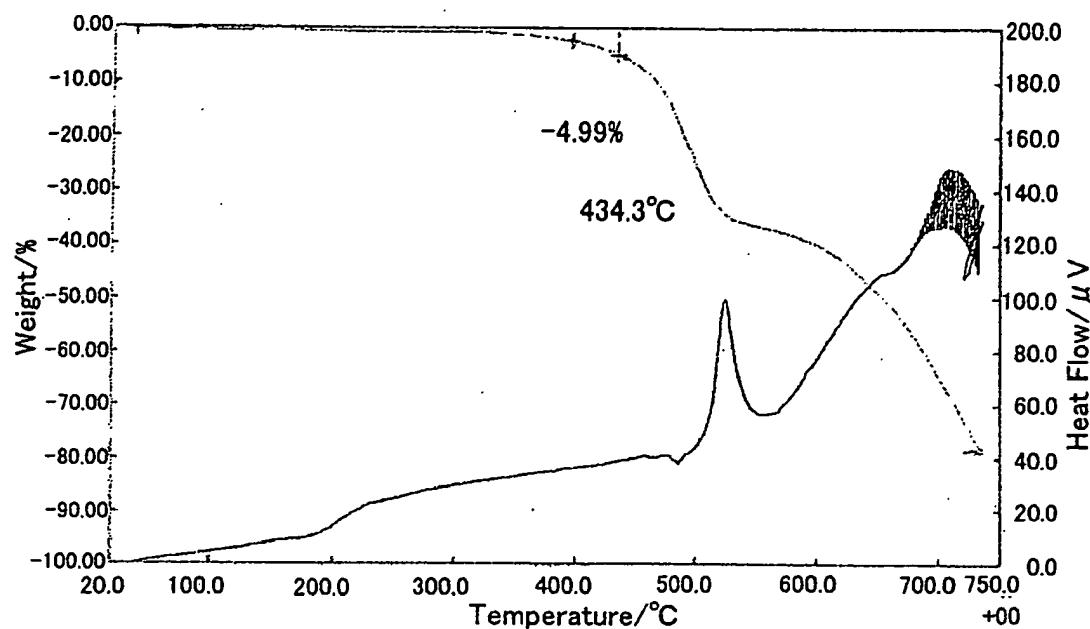


圖 67

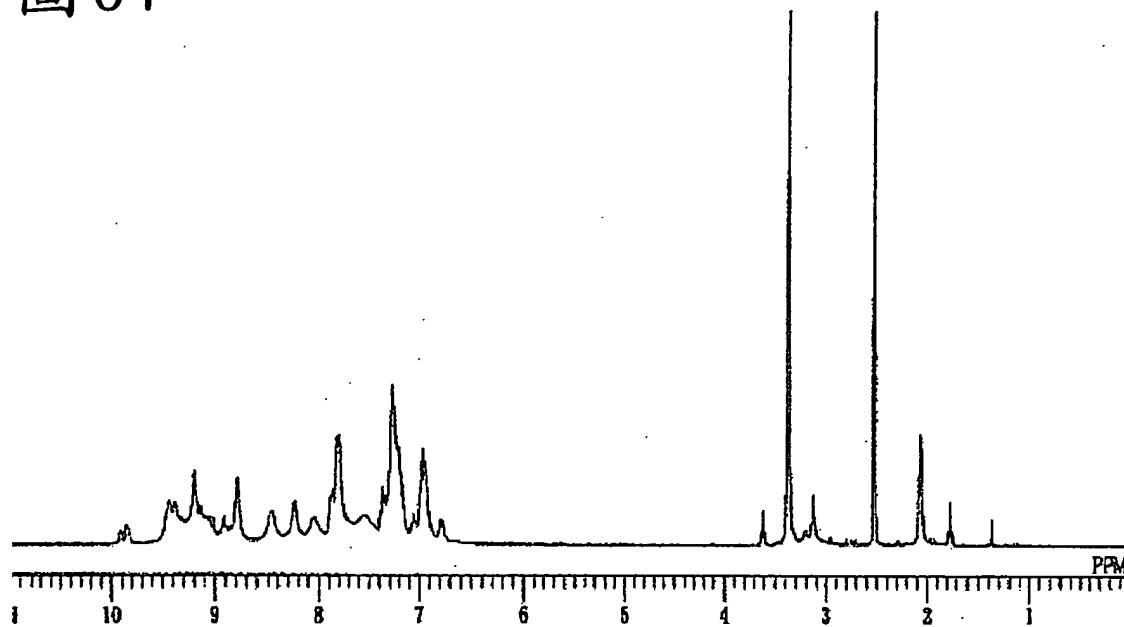


圖 68

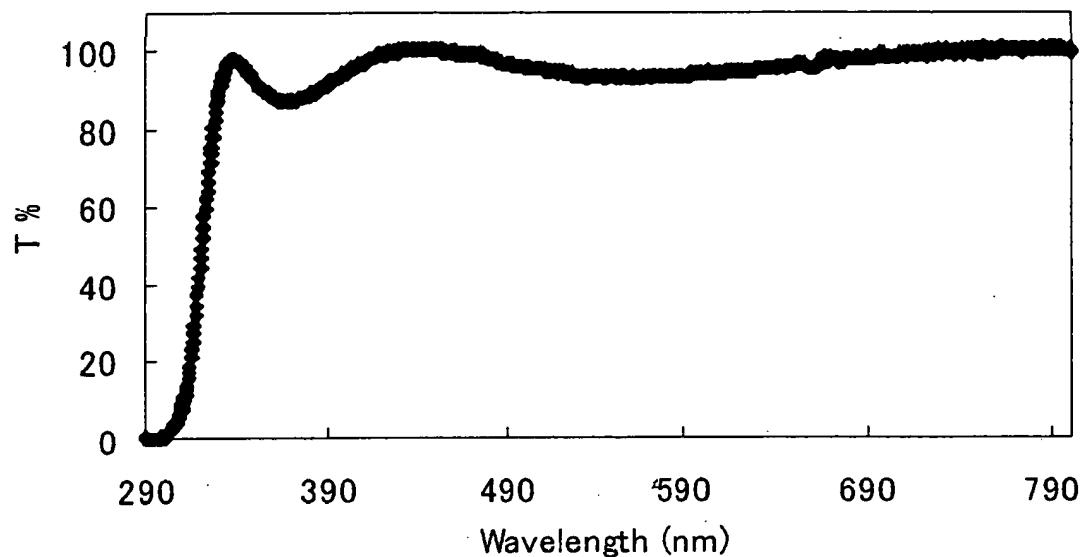


圖 69

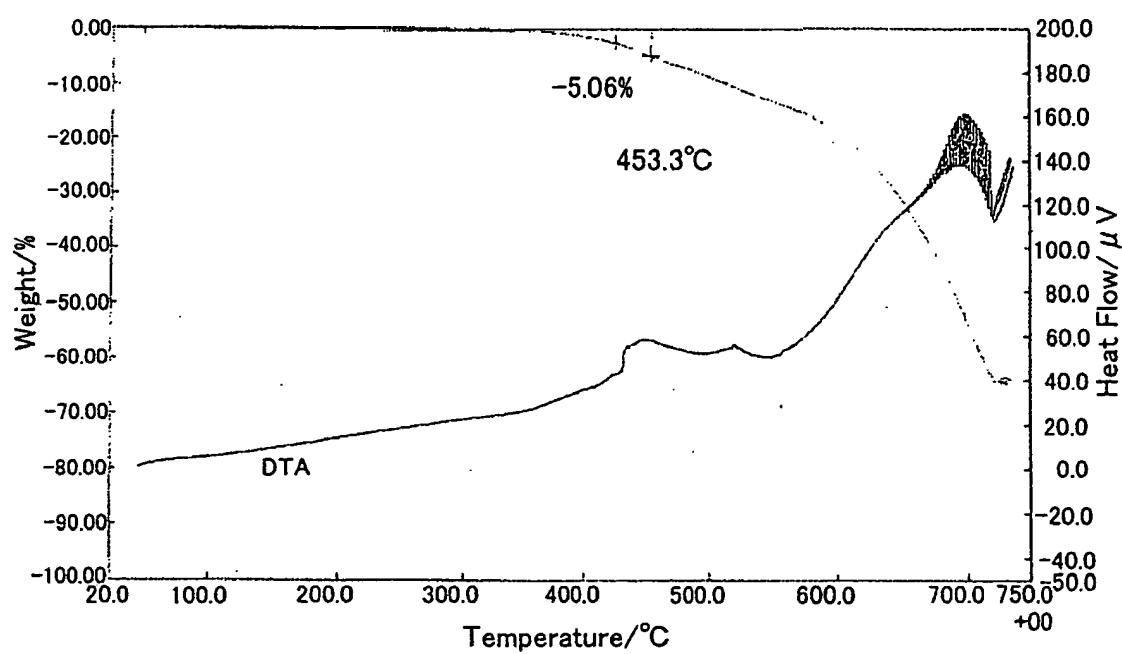




圖 73

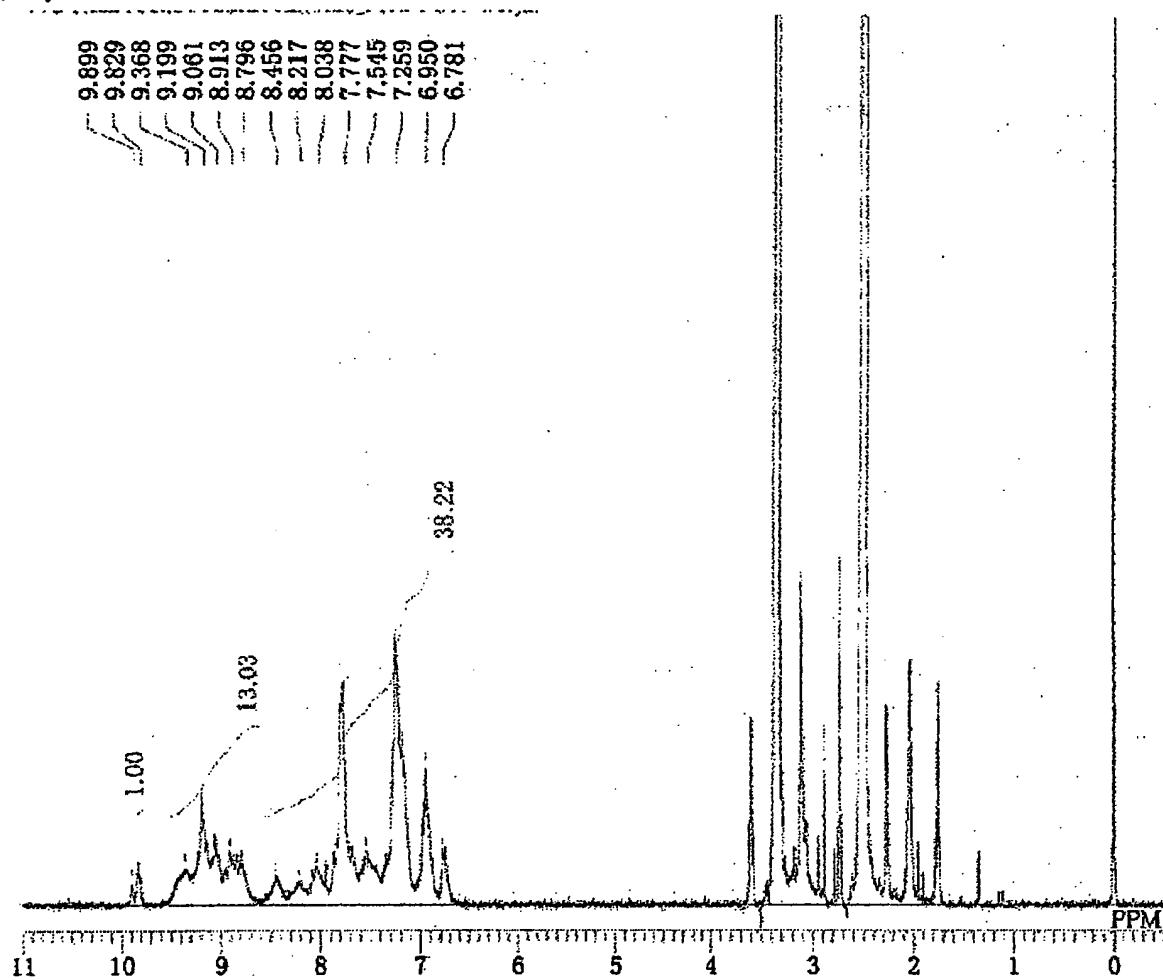


圖 74

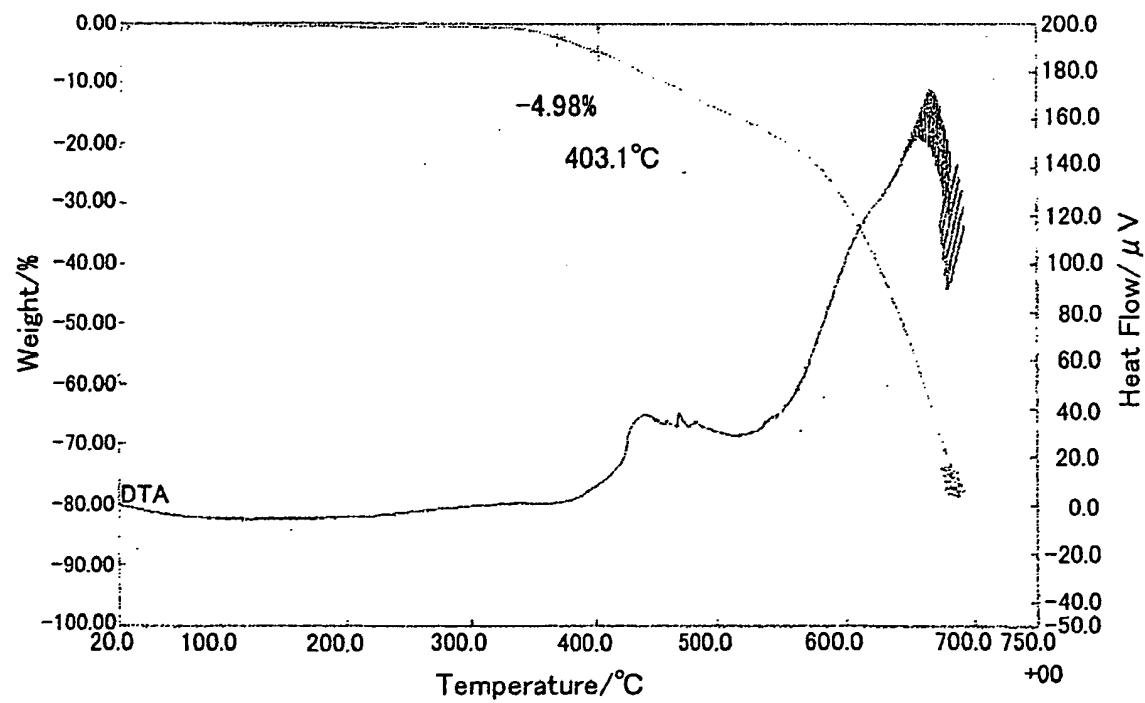


圖 75

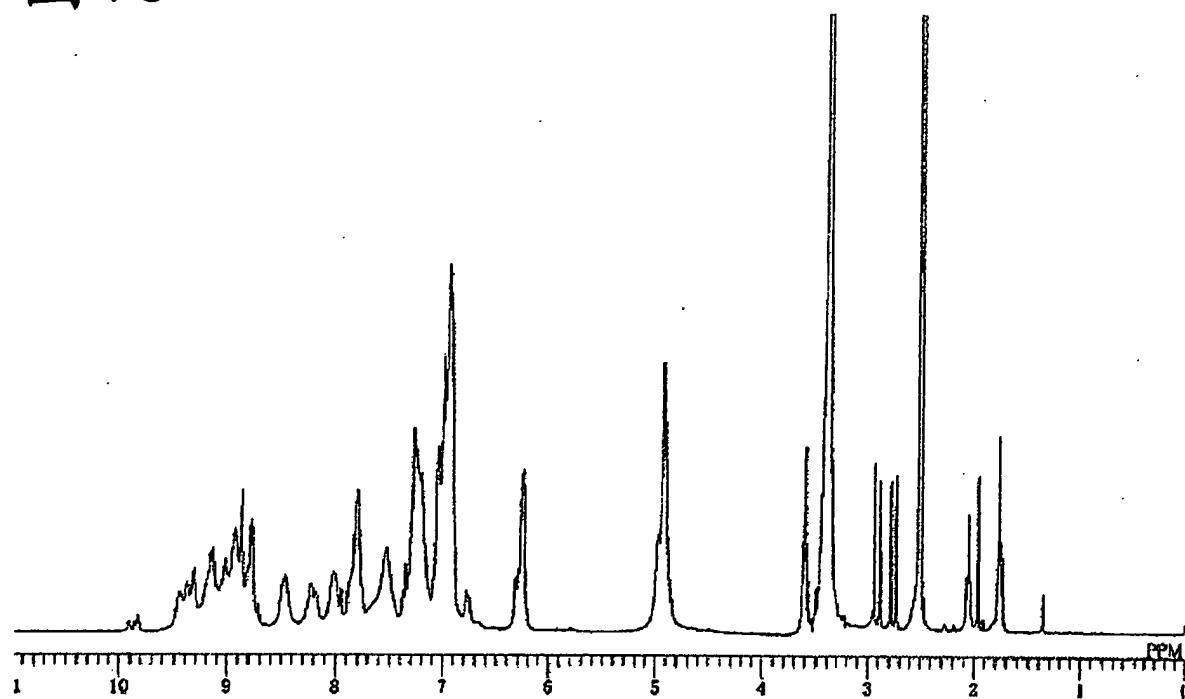


圖 76

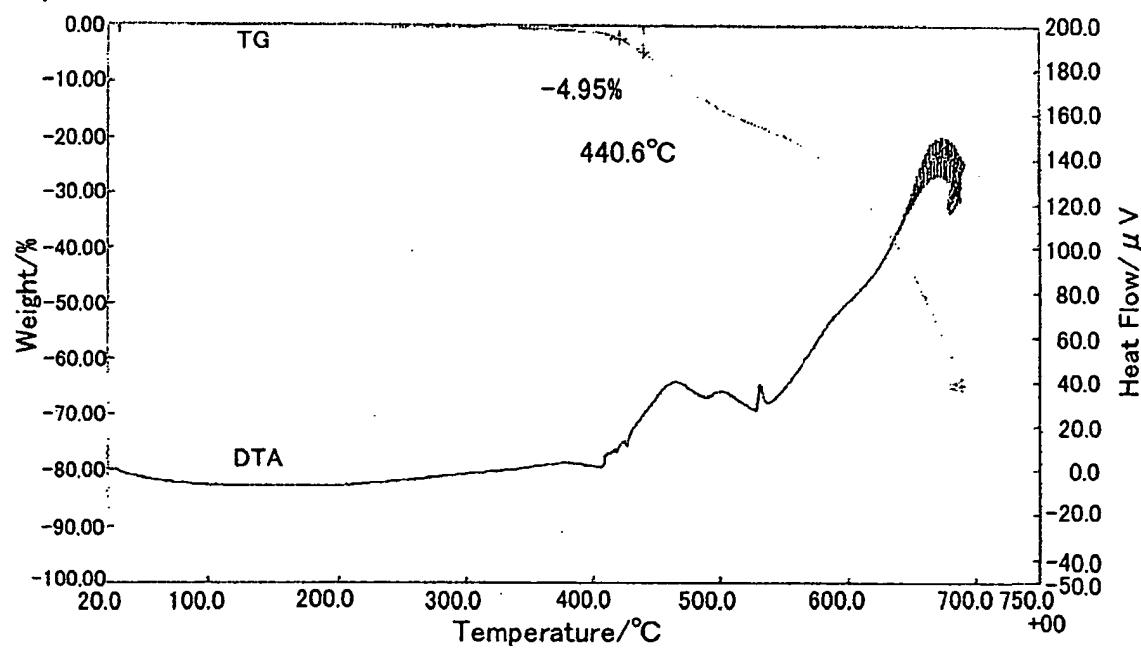


圖 77

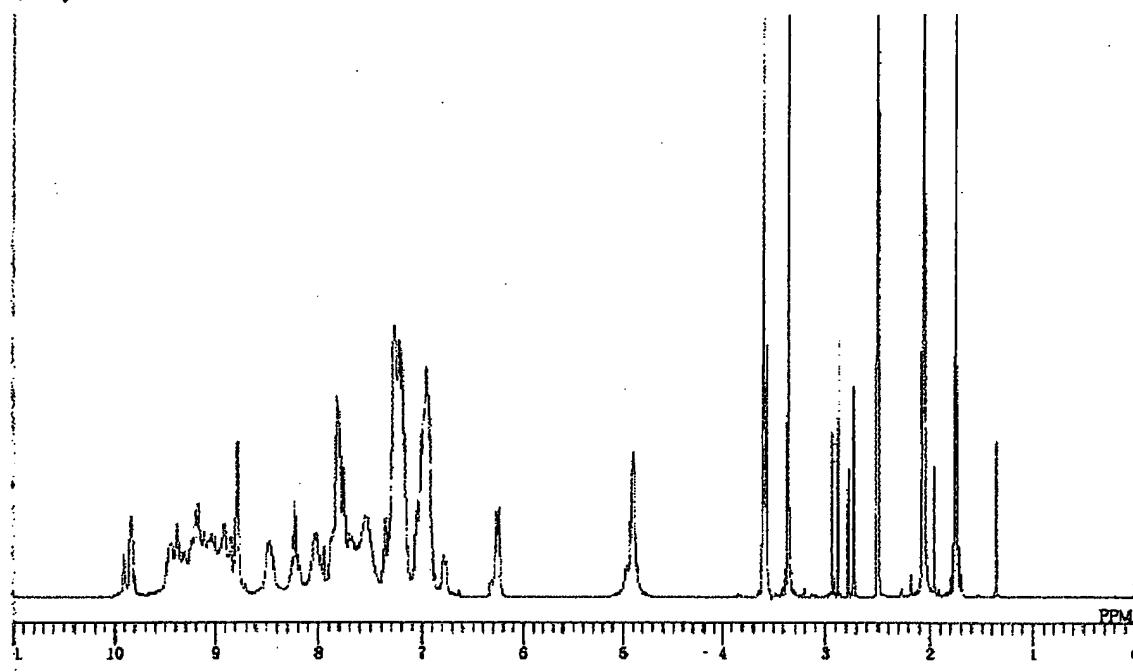


圖 78

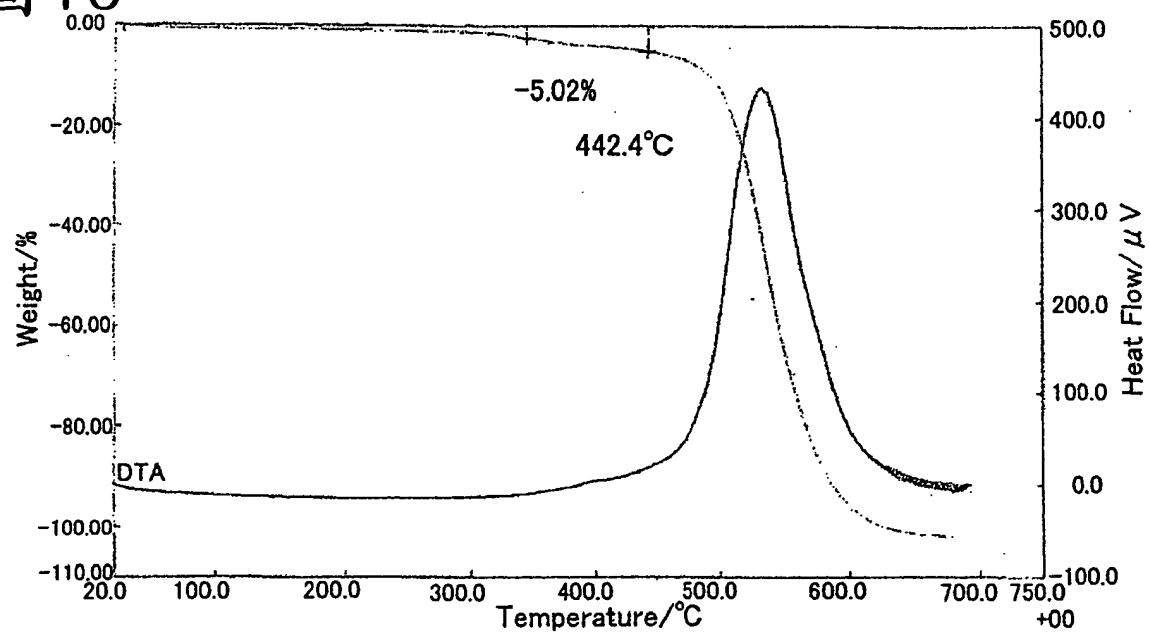


圖 79

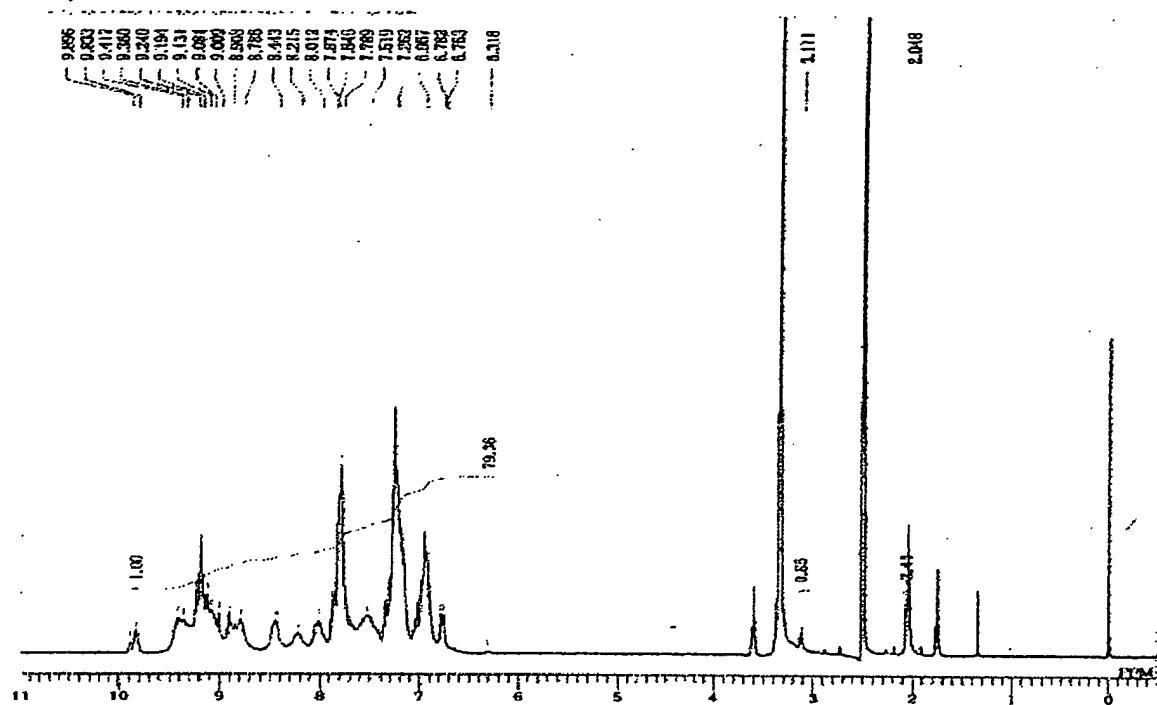
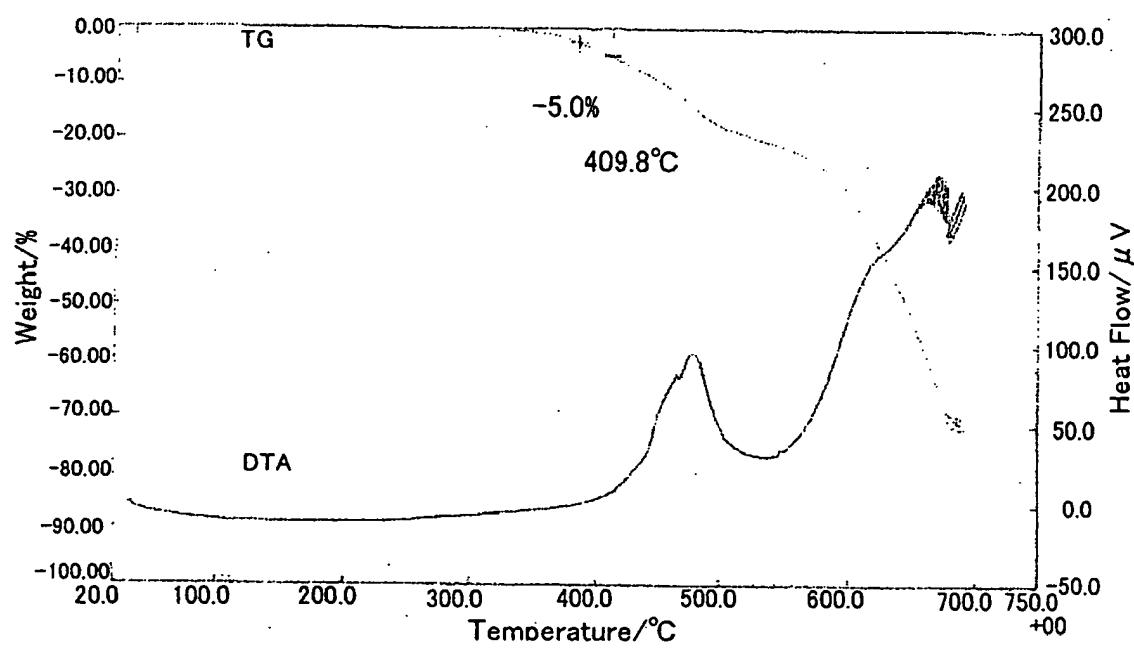


圖 80



I515226

777788

圖 81

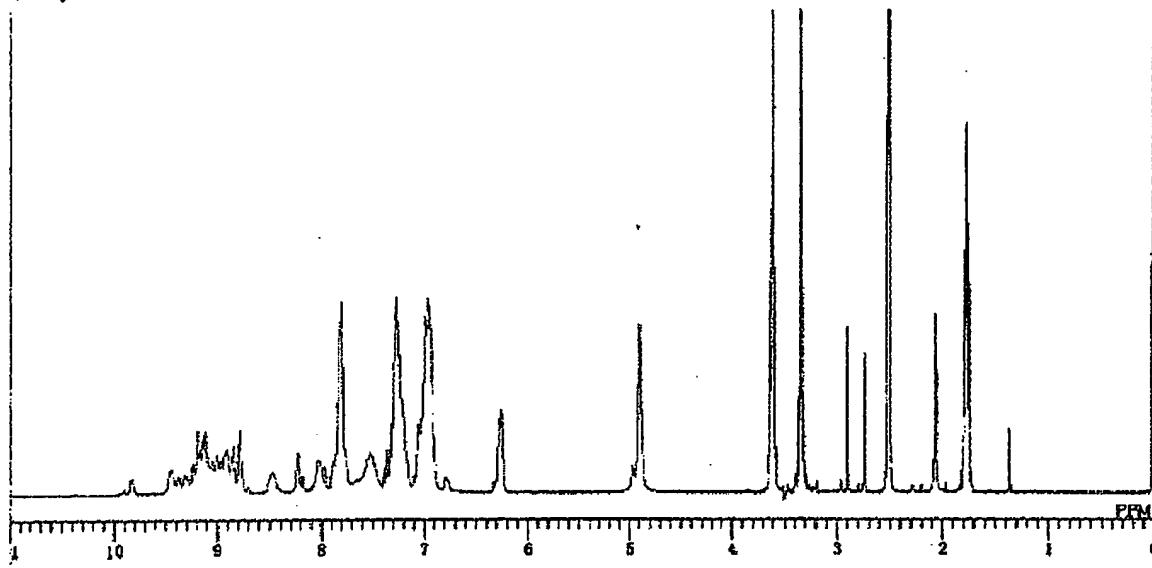


圖 82

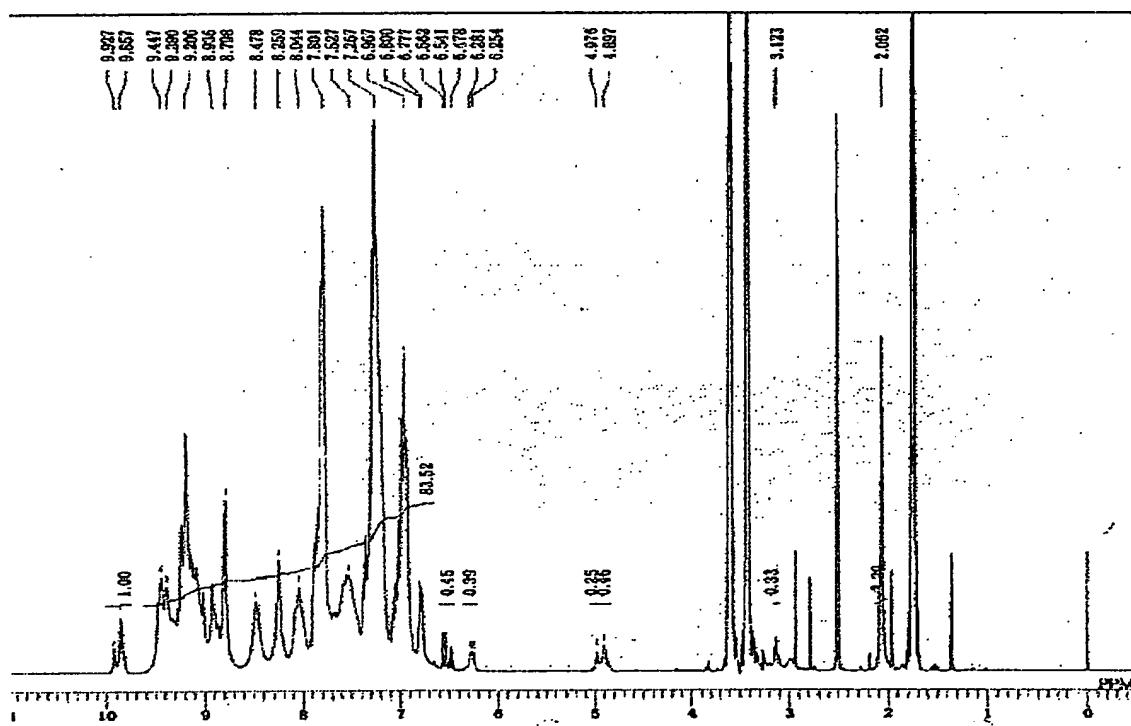


圖 83

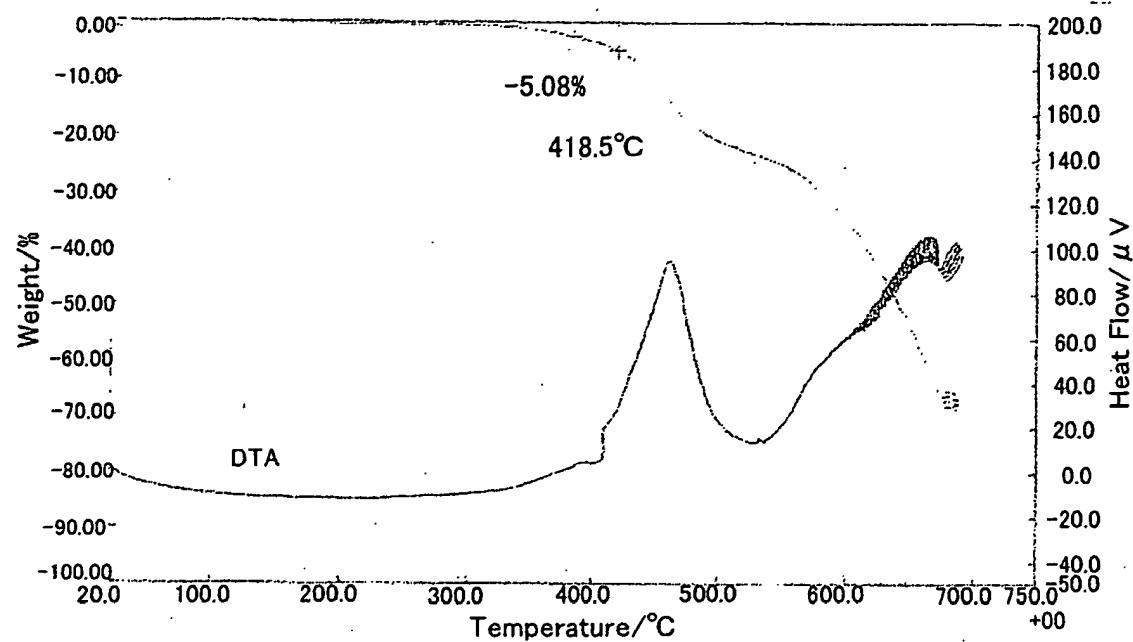


圖 84

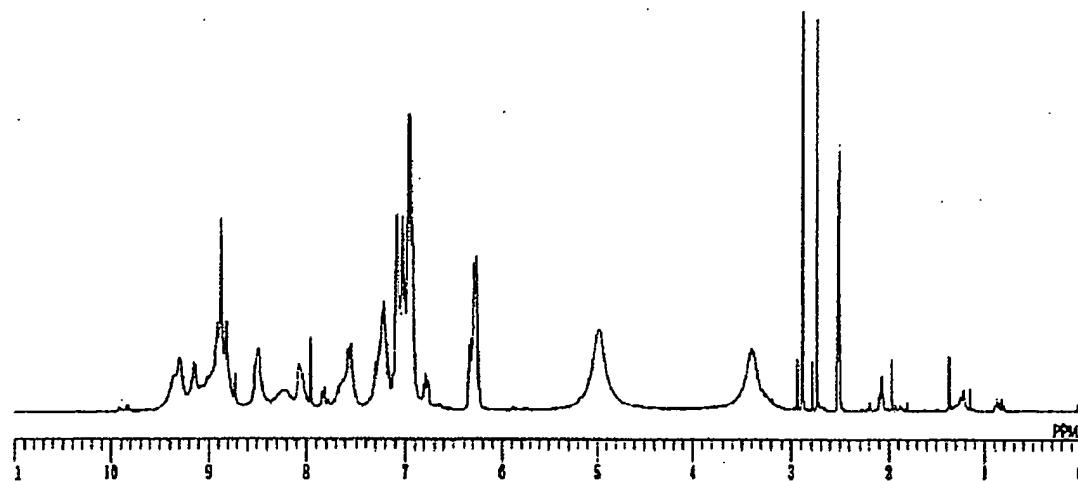


圖 85

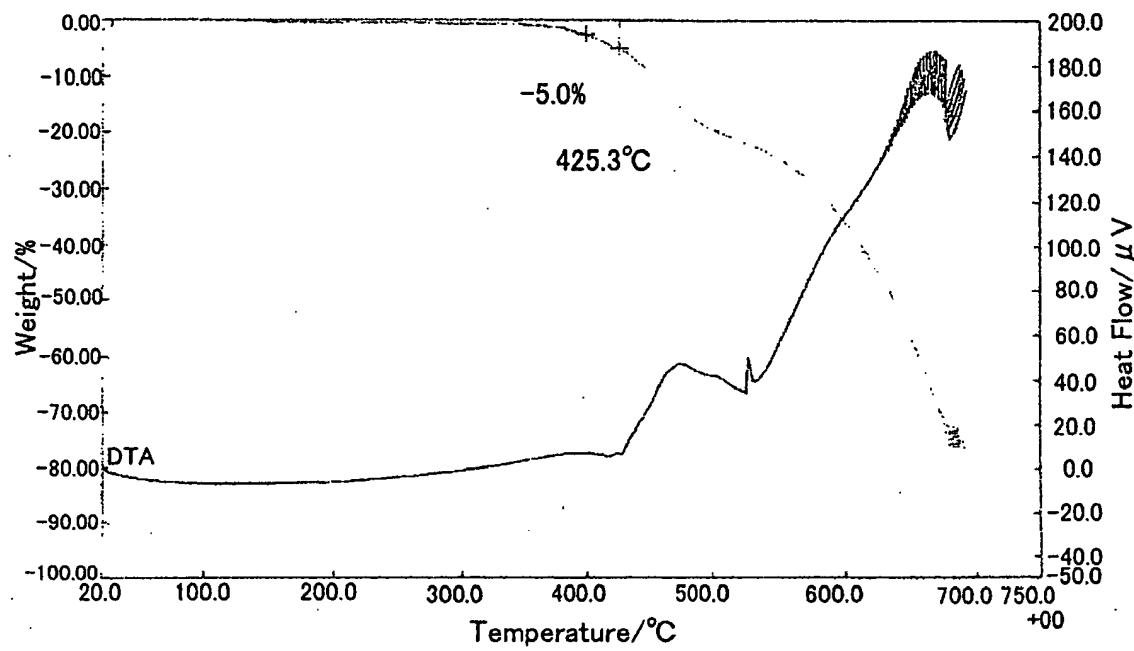


圖 86

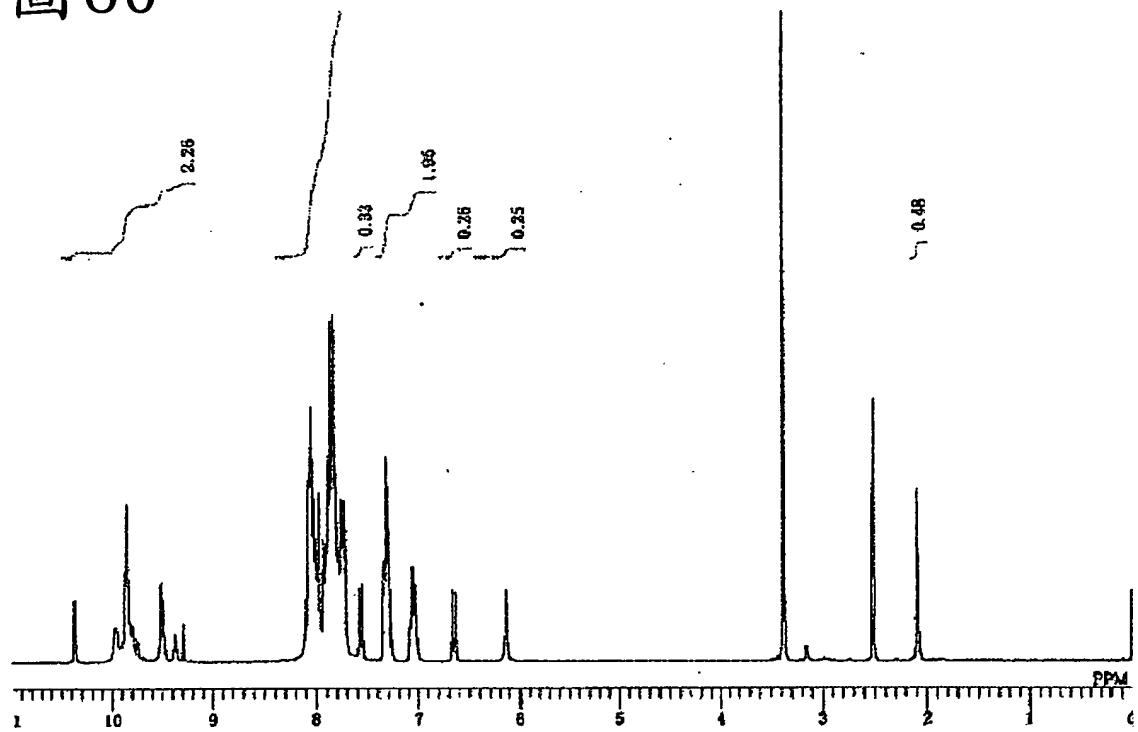


圖 87

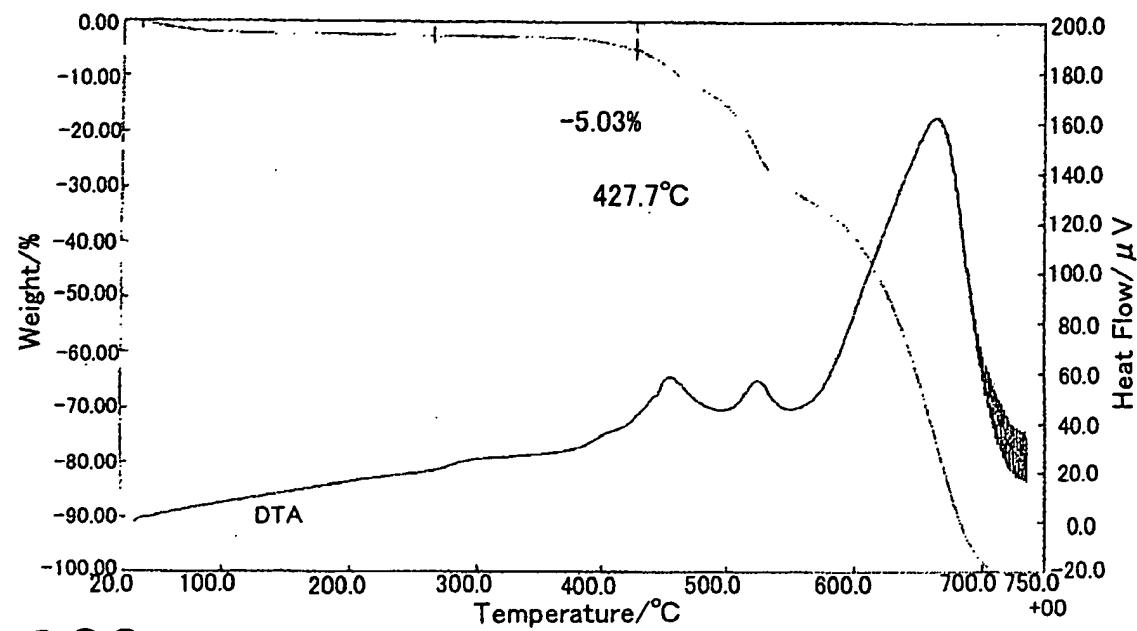


圖 88

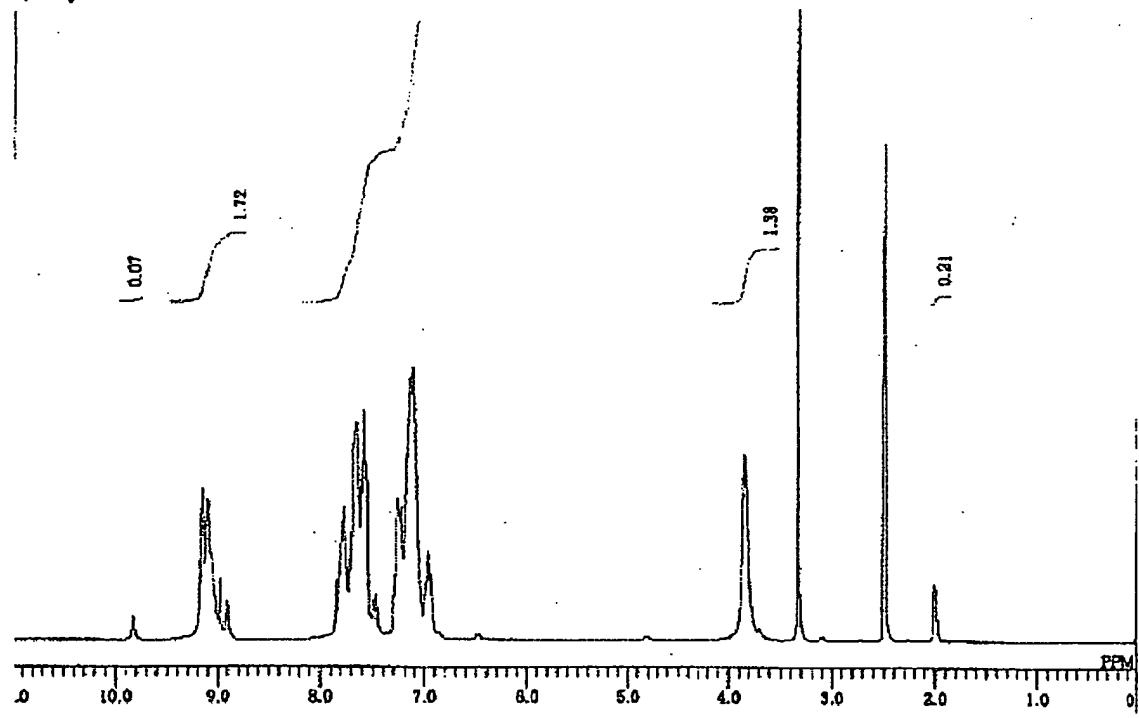


圖 89

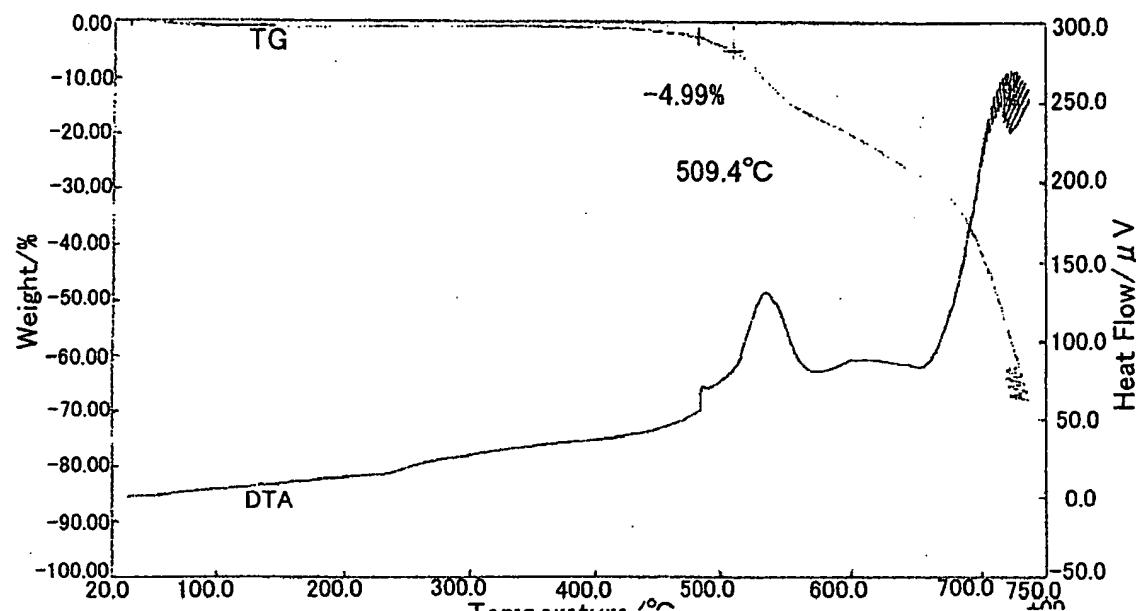


圖 90

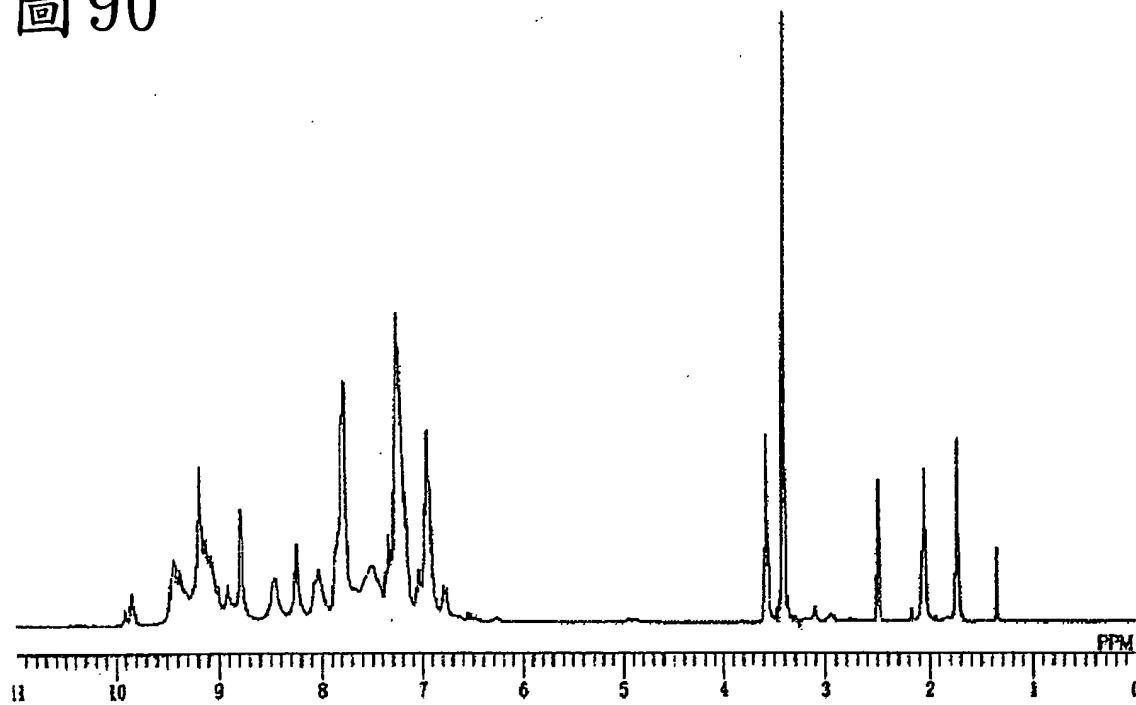


圖 91

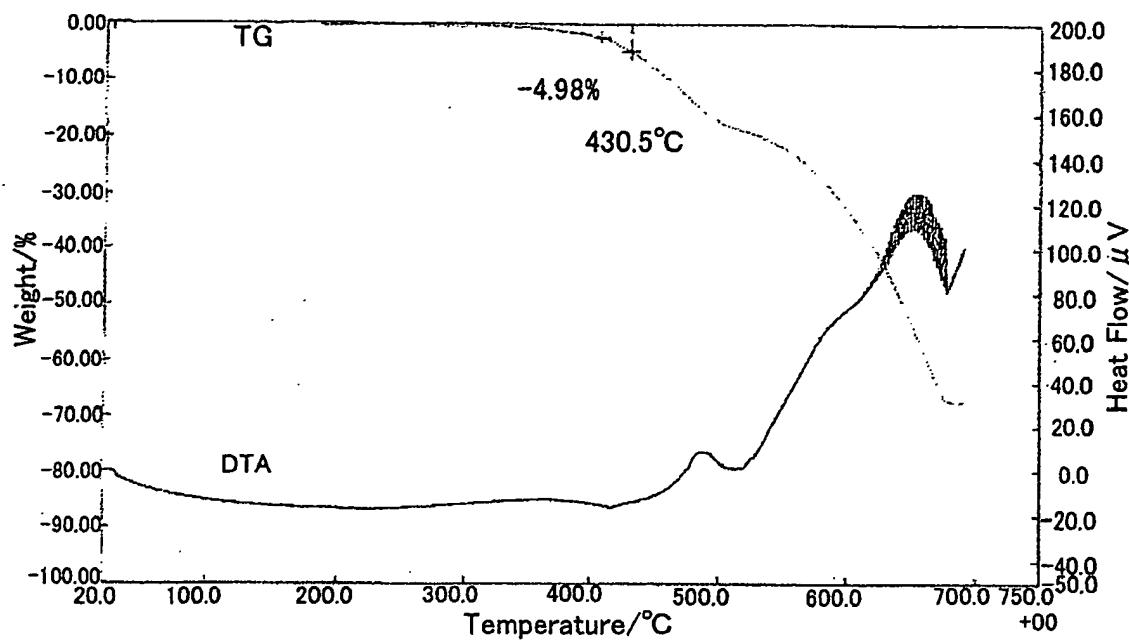


圖 92

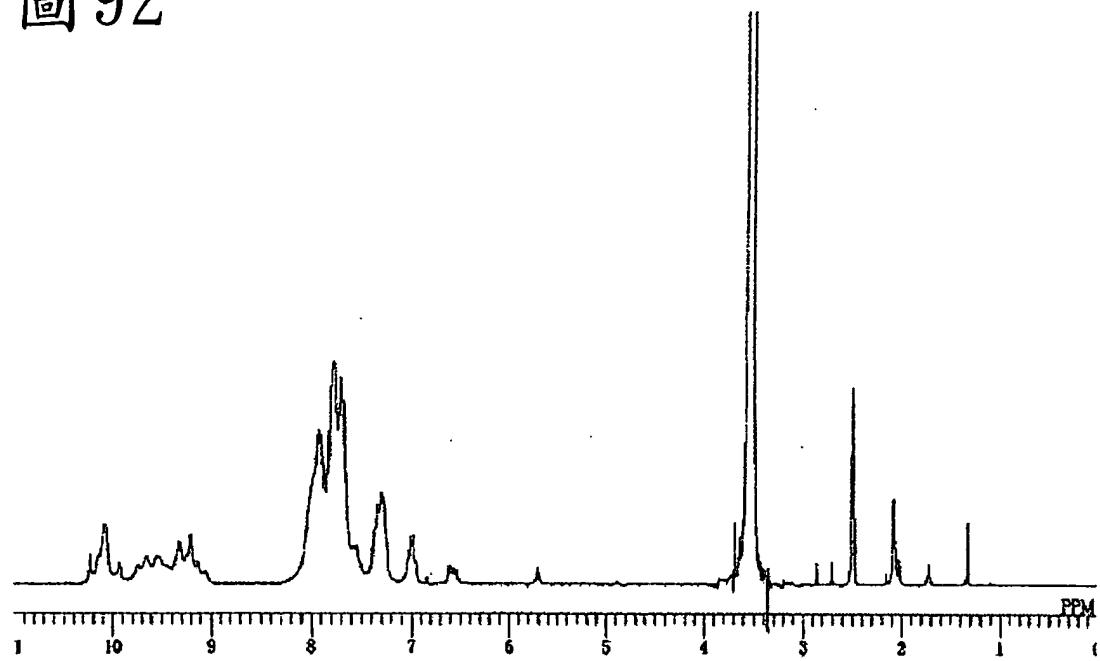




















圖119

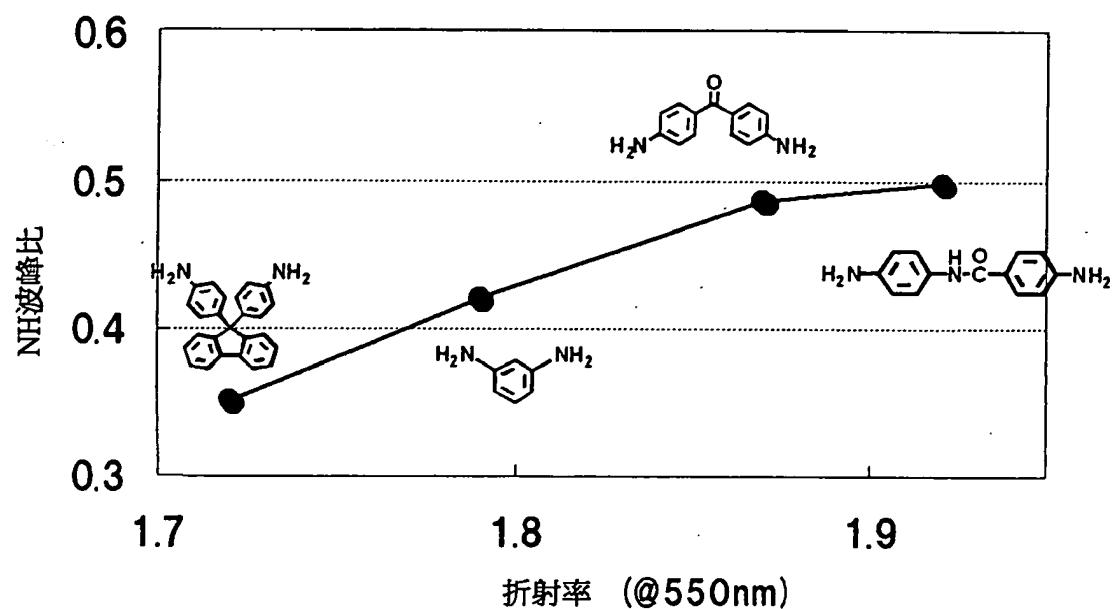
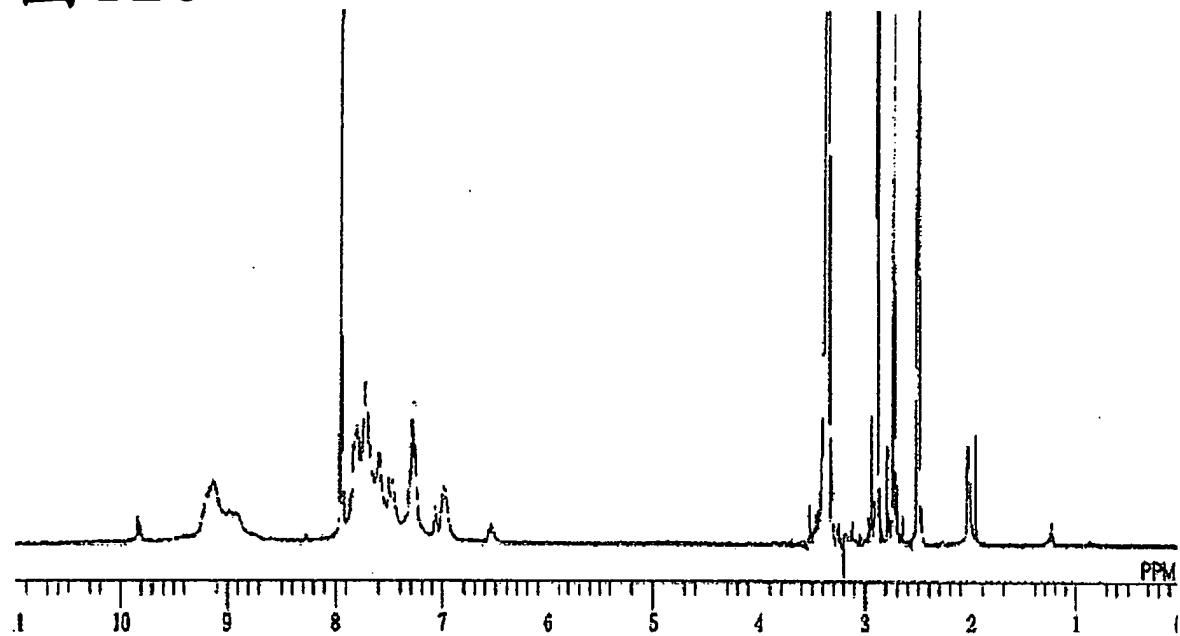


圖120

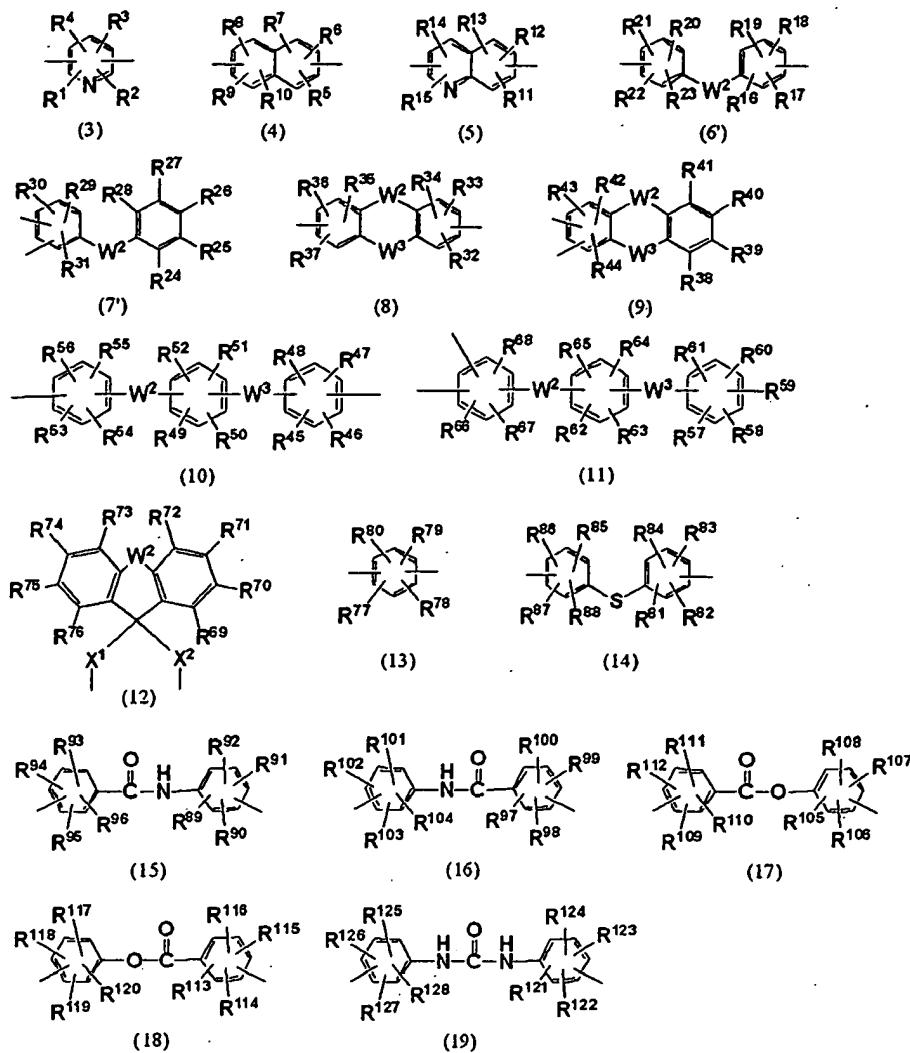


四、指定代表圖：

- (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

[化11]

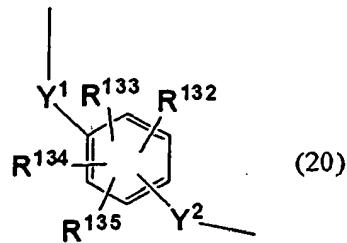


〔式中， $R^1 \sim R^{128}$  係互相獨立表示氫原子、鹵素原子、羧基、磷酸基、碳數 1~10 之可具有分枝結構的烷基、或碳數 1~10 之可具有分枝結構的烷氧基，

$W^2$  及  $W^3$  係互相獨立表示單鍵、 $CR^{130}R^{131}$  ( $R^{130}$  及  $R^{131}$  係互相獨立表示氫原子或碳數 1~10 之可具有分枝結構的烷基 (但是此等可一同形成環) ) 、 $C=O$ 、 $O$ 、 $S$ 、 $SO$ 、 $SO_2$ 、或  $NR^{129}$  ( $R^{129}$  係表示與前述相同意義) ，

$X^1$  及  $X^2$  係互相獨立表示單鍵、碳數 1~10 之可具有分枝結構的伸烷基、或式 (20)

[化12]



(式中， $R^{132} \sim R^{135}$  係互相獨立表示氫原子、鹵素原子、羧基、磺酸基、碳數 1~10 之可具有分枝結構的烷基、或碳數 1~10 之可具有分枝結構的烷氧基，

$Y^1$  及  $Y^2$  係互相獨立表示單鍵或碳數 1~10 之可具有分枝結構的伸烷基)

表示之基] }。

26. 一種聚合物，其特徵係重量平均分子量為 500~500,000，且 550 nm 之折射率為 1.70 以上，其分子中不含有硫原子者。

27. 如上述第 26 項之聚合物，其中前述聚合物為超分枝聚合物。

### 發明效果

依據本發明時，可提供即使不使用金屬氧化物，也可以單獨達成高耐熱性、高透明性、高折射率、高溶解性、低體積收縮之含三氮呂環之聚合物。

作為本發明之聚合物骨架時，1) 2 級胺作為聚合物之間隔物使用、2) 末端有 1 級胺取代，有時可維持高耐熱性、高透明性，即使使用以往被認為會損及耐熱性及透明性的單體單元時，僅將聚合物骨架改成本發明之高分枝或線

線吸收光譜。具體而言，針對實施例 95 所得之高分子化合物 [25] (醯胺系)、實施例 86 所得之高分子化合物 [21] (二苯甲酮系)、實施例 77 所得之高分子化合物 [13] (噁唑系)、實施例 101 所得之高分子化合物 [27] (m-苯二胺系)、實施例 1 所得之高分子化合物 [3] (雙胺基苯基茀系) 測定紅外線吸收光譜。所得之結果如圖 118 所示，NH 波峰比與折射率的關係如圖 119 所示。

測定係在將聚合物以 60°C、6 小時、真空乾燥後直接使用以下條件進行測定。

測定裝置：Thermo Fisher Scientific 公司製 Nicolet 6700 1 次反射 ATR 法 (使用鑽石筆)

積算次數：64 次

[實施例 234] 藉由苯胺同時投入之高分子化合物 [17] 之合成  
氮氣氛下，200mL 四口燒瓶中加入 p-苯二胺 [16] (4.52g、0.042 mol、東京化成工業 (股) 製)、苯胺 (1.10g、0.012 mol)，溶解於 DMAc 45mL 中，以油浴加熱至 100°C。然後，添加溶解於 DMAc 55mL 之 2,4,6-三氯-1,3,5-三氮呴 [1] (5.55g、0.03 mol、東京化成工業 (股) 製)，開始聚合。

30 分鐘後，添加苯胺 (7.33g、0.078 mol)，攪拌 60 分鐘，停止聚合。放置冷卻至室溫後，於 28% 氨水 9.1g 與純水 400mL 之混合水溶液中再沈澱。過濾沈澱物，再溶解於 DMF 200mL 中，於純水 800mL 中再沈澱。所得之沈澱物

進行過濾，以減壓乾燥機，以  $120^{\circ}\text{C}$ 、乾燥 8 小時，得到目的之高分子化合物 [17]（以下簡稱為 HB-TpDA600）7.58 g。

HB-TpDA600 之  $^1\text{H-NMR}$  光譜之測定結果如圖 120 所示。所得之 HB-TpDA600 係具有式（1）表示之結構單位的化合物。HB-TpDA600 之藉由 GPC 之聚苯乙烯換算，測定的重量平均分子量  $M_w$  為 66,000，多分散度  $M_w/M_n$  為 60.4。

#### [ GPC ]

裝置：東曹（股）製 HLC-8200 GPC

柱：Shodex OHpak SB-803HQ+SB-804HQ

柱溫度： $40^{\circ}\text{C}$

溶劑：DMF

檢出器：UV (254 nm)

檢量線：標準聚苯乙烯

如以上所示，本發明之聚合物係透明性與耐熱性優異，具有高的折射率，且對各種溶劑之溶解性優異，因此可用於液晶顯示元件之保護膜、TFT 陣列平坦化膜、彩色濾光片等之保護膜、間隔件材、EL 顯示器之提高光取出膜、攝像元件之提高光置入層、LED 元件之提高光取出層等。

#### 【圖式簡單說明】

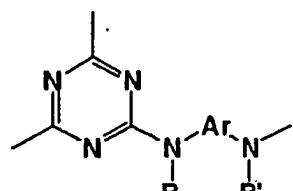
[圖 1] 表示實施例 1 所得之高分子化合物 [3] 之  $^1\text{H-NMR}$  光譜圖。

## 七、申請專利範圍：

1. 一種含三氮咜環之聚合物，其特徵係含有下述式

(1) 表示之重複單位結構者，

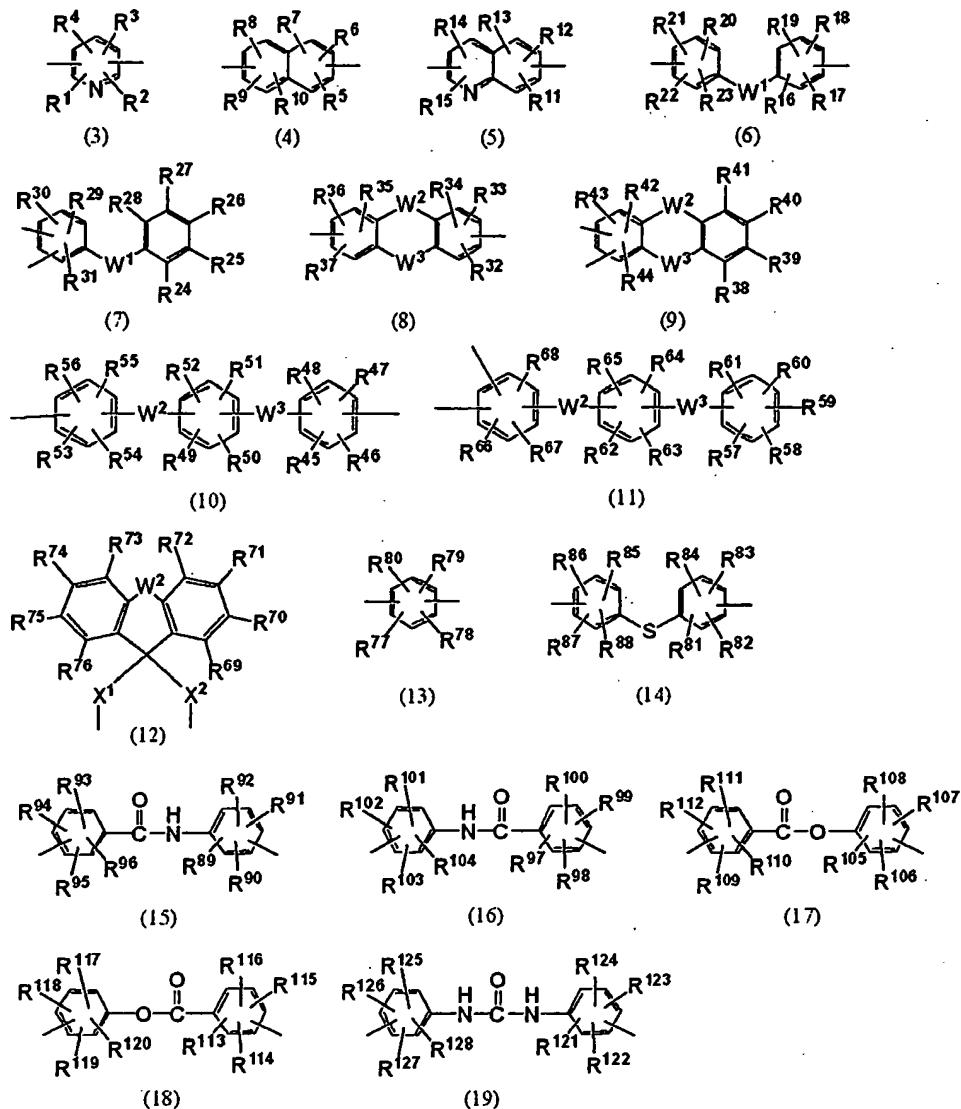
[化1]



(1)

{式中，R及R'係互相獨立表示氫原子、烷基、烷氧基、芳基、或芳烷基，Ar係表示選自式(3)~(19)所示之群之至少1種，

[化2]



(式中， $R^1 \sim R^{128}$  係互相獨立表示氫原子、鹵素原子、羧基、碳數 1~10 之可具有分枝結構的烷基、或碳數 1~10 之可具有分枝結構的烷氧基，

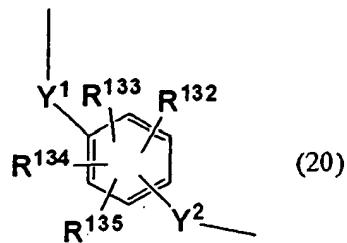
$W^1$  係表示單鍵、 $C=O$  或  $NR^{129}$  ( $R^{129}$  係表示氫原子或碳數 1~10 之可具有分枝結構的烷基)，

$W^2$  及  $W^3$  係互相獨立表示單鍵、 $CR^{130}R^{131}$  ( $R^{130}$  及  $R^{131}$  係互相獨立表示氫原子或碳數 1~10 之可具有分枝結構的烷基 (但是此等可一同形成環))、 $C=O$ 、 $O$ 、 $S$ 、 $SO$ 、

$\text{SO}_2$ 、或  $\text{NR}^{129}$  ( $\text{R}^{129}$  係表示與前述相同意義) ,

$\text{X}^1$  及  $\text{X}^2$  係互相獨立表示單鍵、碳數 1~10 之可具有分枝結構之伸烷基、或式 (20)

[化3]



(式中,  $\text{R}^{132} \sim \text{R}^{135}$  係互相獨立表示氫原子、鹵素原子、羧基、碳數 1~10 之可具有分枝結構之烷基、或碳數 1~10 之可具有分枝結構的烷氧基 ,

$\text{Y}^1$  及  $\text{Y}^2$  係互相獨立表示單鍵或碳數 1~10 之可具有分枝結構之伸烷基 )

表示之基) }。

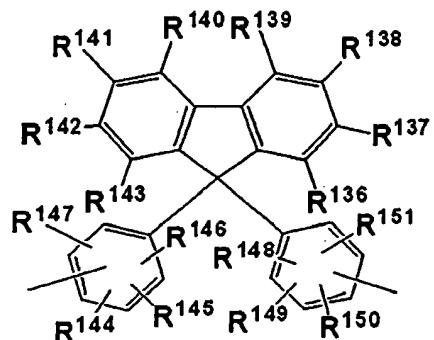
2. 如申請專利範圍第 1 項之含三氮呴環之聚合物，其中前述  $\text{Ar}$  為選自式 (6) ~ (12) 表示之群之至少 1 種。

3. 如申請專利範圍第 1 項之含三氮呴環之聚合物，其中前述  $\text{Ar}$  為選自式 (8)、(9) 及 (12) 表示之群之至少 1 種。

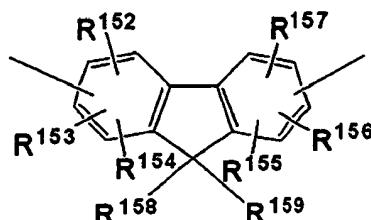
4. 如申請專利範圍第 1 項之含三氮呴環之聚合物，其中前述  $\text{Ar}$  為選自式 (6)、(13) 及 (15) ~ (19) 表示之群之至少 1 種。

5. 如申請專利範圍第 1 項之含三氮呴環之聚合物，其中前述  $\text{Ar}$  為下述式 (21) 或 (22) 表示者，

[化4]



(21)

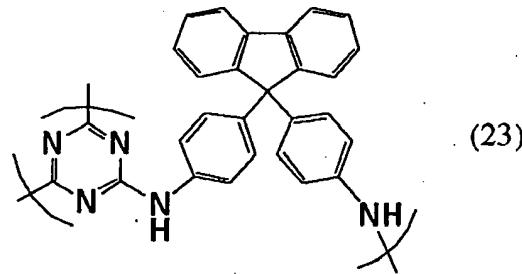


(22)

(式中， $R^{136} \sim R^{159}$  係互相獨立表示氫原子、鹵素原子、羧基、磺酸基、碳數 1~10 之可具有分枝結構的烷基（但是  $R^{158}$  及  $R^{159}$  可一同形成環）、或碳數 1~10 之可具有分枝結構的烷氧基）。

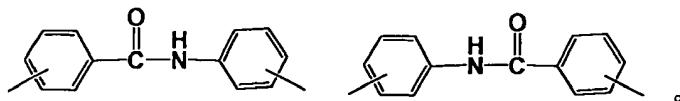
6. 如申請專利範圍第 1 項之含三氮呂環之聚合物，其中前述重複單位結構為式 (23) 所示者，

[化5]



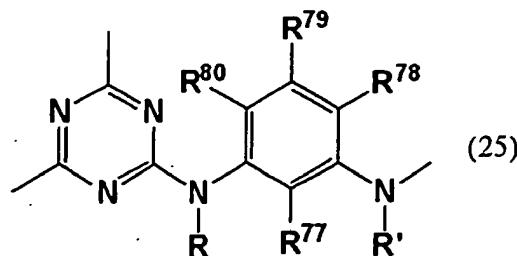
(23)

7. 如申請專利範圍第 1 項之含三氮呂環之聚合物，其中前  $Ar$  為以下述式表示之至少 1 種，



8. 如申請專利範圍第 1 項之含三氮呂環之聚合物，其係含有下述式 (25) 表示之重複單位結構，

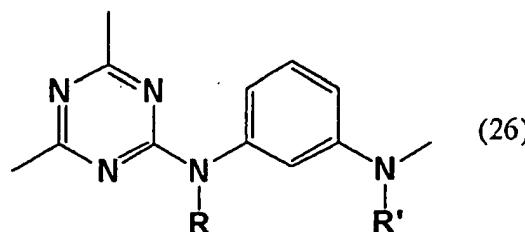
[化7]



(式中，R、R'及R<sup>77</sup>~R<sup>80</sup>係表示與前述相同意義)。

9. 如申請專利範圍第8項之含三氮咜環之聚合物，其係含有下述式(26)表示之重複單位結構，

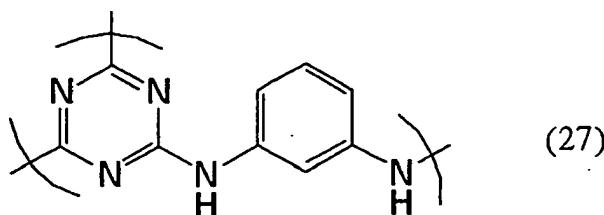
[化8]



(式中，R及R'係表示與前述相同意義)。

10. 如申請專利範圍第8項之含三氮咜環之聚合物，其中前述重複單位結構為式(27)所示者，

[化9]



11. 如申請專利範圍第1~10項中任一項之含三氮咜環之聚合物，其中至少1個末端為烷基、芳烷基、芳基、烷基胺基、含有烷氧基甲矽烷基之烷基胺基、芳烷基胺基、芳基胺基、烷氧基、芳烷基氧基、芳氧基、或酯基所封端。

12. 如申請專利範圍第 11 項之含三氮咜環之聚合物，其係具有至少 1 個三氮咜環末端，此三氮咜環末端為烷基、芳烷基、芳基、烷基胺基、含有烷氧基甲矽烷基之烷基胺基、芳烷基胺基、芳基胺基、烷氧基、芳烷基氧基、芳氧基、或酯基所封端。

13. 一種膜形成用組成物，其特徵係含有申請專利範圍第 1~12 項中任一項之含三氮咜環之聚合物。

14. 一種膜，其特徵係含有申請專利範圍第 1~12 項中任一項之含三氮咜環之聚合物。

15. 一種電子裝置，其特徵係具備基材與形成於此基材上之申請專利範圍第 14 項的膜。

16. 一種光學構件，其特徵係具備基材與形成於此基材上之申請專利範圍第 14 項的膜。

17. 一種固體攝像元件，其特徵係具備至少一層申請專利範圍第 14 項的膜之由電荷耦合元件或互補金屬氧化膜半導體所構成。

18. 一種固體攝像元件，其特徵係具備以申請專利範圍第 14 項的膜作為彩色濾光片上的平坦化層。

19. 一種如申請專利範圍第 1 項之含有三氮咜環之超分枝聚合物之製造方法，其特徵係將含有鹵化三聚氰酸或二胺基芳基化合物及有機溶劑的溶液加熱至 60~150°C，此溫度下，將二胺基芳基化合物或鹵化三聚氰酸添加於前述溶液中，以一階段得到含有三氮咜環之超分枝聚合物。

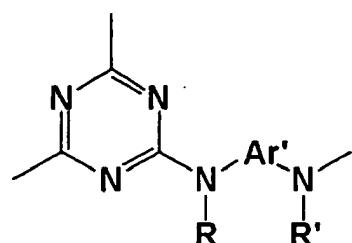
20. 一種如申請專利範圍第 1 項之含有三氮咜環之超分

枝聚合物之製造方法，其特徵係由將鹵化三聚氰酸及二胺基芳基化合物在有機溶劑中，以 -50~50°C 反應的第一步驟及此步驟後，接著以 60~150°C 反應的第二步驟所構成。

21. 一種如申請專利範圍第 1 項之含有三氮咜環之超分枝聚合物之製造方法，其特徵係相對於前述鹵化三聚氰酸化合物為 0.05~500 當量之有機單胺的存在下，使鹵化三聚氰酸化合物與二胺基芳基化合物聚合者。

22. 一種組成物，其特徵係含有：含有下述式 (1') 表示之重複單位結構之含有三氮咜環之超分枝聚合物與交聯劑者，

[化10]

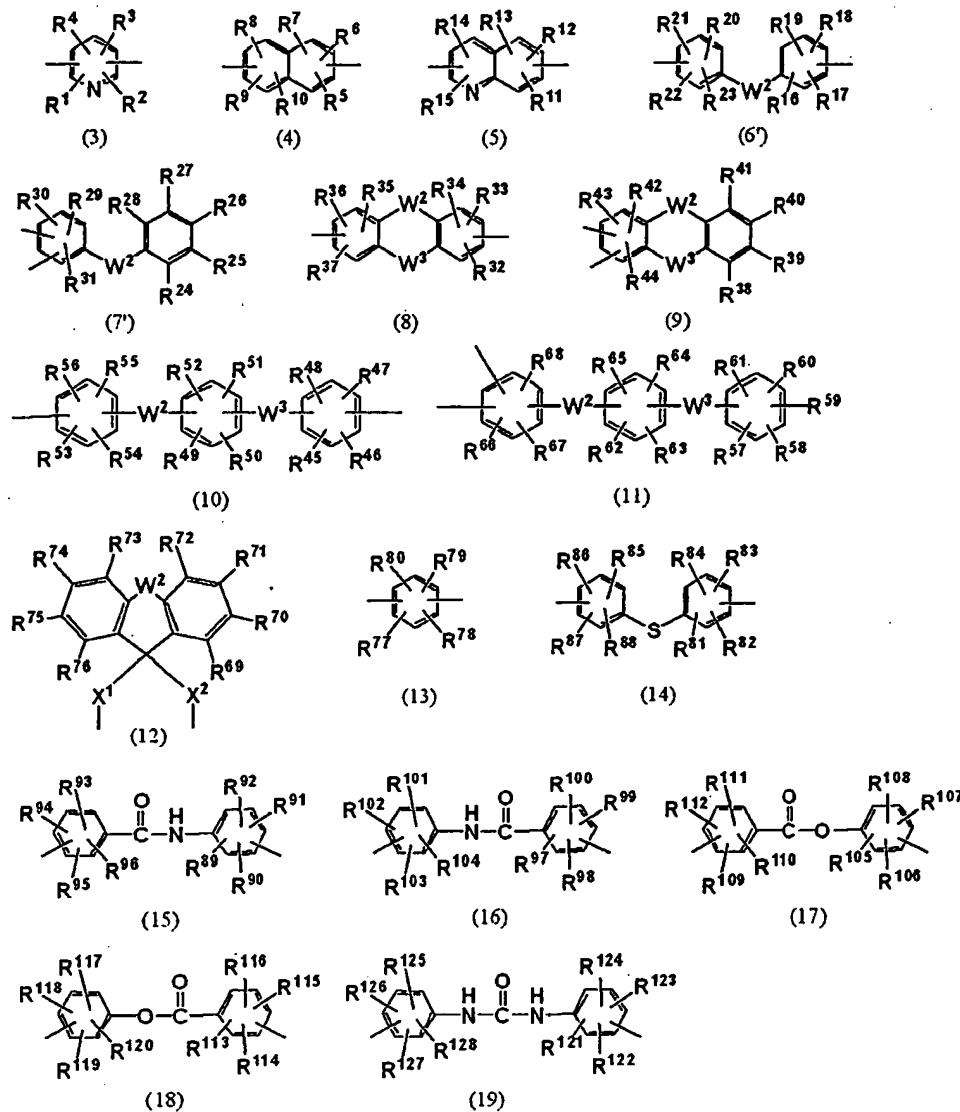


(1')

(式中，R 及 R' 係互相獨立表示氫原子、烷基、烷氧基、芳基、或芳烷基，Ar' 係表示含有芳香環及雜環中任一或雙方之 2 優有機基)。

23. 如申請專利範圍第 22 項之組成物，其中前述 Ar' 為表示選自式 (3) ~ (6') 及 (7') ~ (19) 所示之群之至少 1 種，

[化11]

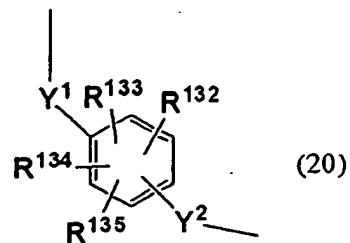


〔式中， $R^1 \sim R^{128}$ 係互相獨立表示氫原子、鹵素原子、羧基、磺酸基、碳數1~10之可具有分枝結構的烷基、或碳數1~10之可具有分枝結構的烷氧基，

$W^2$ 及 $W^3$ 係互相獨立表示單鍵、 $CR^{130}R^{131}$ （ $R^{130}$ 及 $R^{131}$ 係互相獨立表示氫原子或碳數1~10之可具有分枝結構的烷基（但是此等可一同形成環））、 $C=O$ 、 $O$ 、 $S$ 、 $SO$ 、 $SO_2$ 、或 $NR^{129}$ （ $R^{129}$ 係表示與前述相同意義），

$X^1$ 及 $X^2$ 係互相獨立表示單鍵、碳數1~10之可具有分枝結構的伸烷基、或式（20）

[化12]



(式中， $R^{132} \sim R^{135}$  係互相獨立表示氫原子、鹵素原子、羧基、礦酸基、碳數 1~10 之可具有分枝結構的烷基、或碳數 1~10 之可具有分枝結構的烷氧基，

$Y^1$  及  $Y^2$  係互相獨立表示單鍵或碳數 1~10 之可具有分枝結構的伸烷基 ) 表示之基 } 。