

公告本

FP8950C

申請日期	86.11.6
案 號	86116589
類 別	

A4
C4

修正
9004-30

493106

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	光可界定的介電組成物
	英 文	PHOTODEFINABLE DIELECTRIC COMPOSITIONS
二、發明 創作人	姓 名	1. 羅勃 A. 夏克 (Robert A. Shick) 2. 夏庫馬賈西拉曼 (Saikumar Jayaraman) 3. 艾德基德艾利克 (Edmund Elec) 4. 布林 L. 古德達爾 (Brian L. Goodall) 1-4 皆屬美國
	國 籍	
	住、居所	1. 美國俄亥俄州 44136 斯全菲帕美拉道 10375 號 2. 美國俄亥俄州 44224 卡亞霍格艾美利卡道 4188 號 304 室 3. 美國俄亥俄州 44313 艾克隆威勒菲 2A 1251 號 4. 美國俄亥俄州 44333 艾克隆卡羅飛西爾路 3959 號
三、申請人	姓 名 (名稱)	固特里茲公司 The B.F. Goodrich Company
	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國北卡羅萊納州 28217-4578 夏樂蒂 帝柏拉西路寇里思姆廣場 4 號
	代 表 人 姓 名	布萊恩 M. 寇爾高斯基 (Brian M. Kolkowski)

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

裝
訂
線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

美 國 (地 區) 申 請 專 利 , 申 請 日 期 : 案 號 : , ☒有 ☐無主張優先權
1996年11月 4日 60/030,410號 (主 張 優 先 權)

有關微生物已寄存於： , 寄存日期： , 寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明(1)

1. 技術範疇

本發明關係於多環聚合物及其在光可界定之介電組成物中之用途。更特別者，本發明是指包含一種多環加成聚合物和一種陽離子性光起始劑所成之光敏感性介電組成物。多環聚合物含有重複側附的甲矽烷官能基，並且由至少含有一個原冰片烯部份，被甲矽烷基所取代的多環烯烴單體聚合而成。與聚合物主幹微結構結合之側附甲矽烷官能基提供優越的基質接著性質和交聯位置，以供集積電路在製造和包封中的介電膜作選擇性的利用。

2. 背景

無機材料之如二氧化矽和氮化矽曾經習用於微電子工業作為集積電路製造中之絕緣和鈍化材料。然而，為了獲得更小，更快，和更有力的裝置，需要優勢的新材料提高這些裝置的功能和有效率的製造。

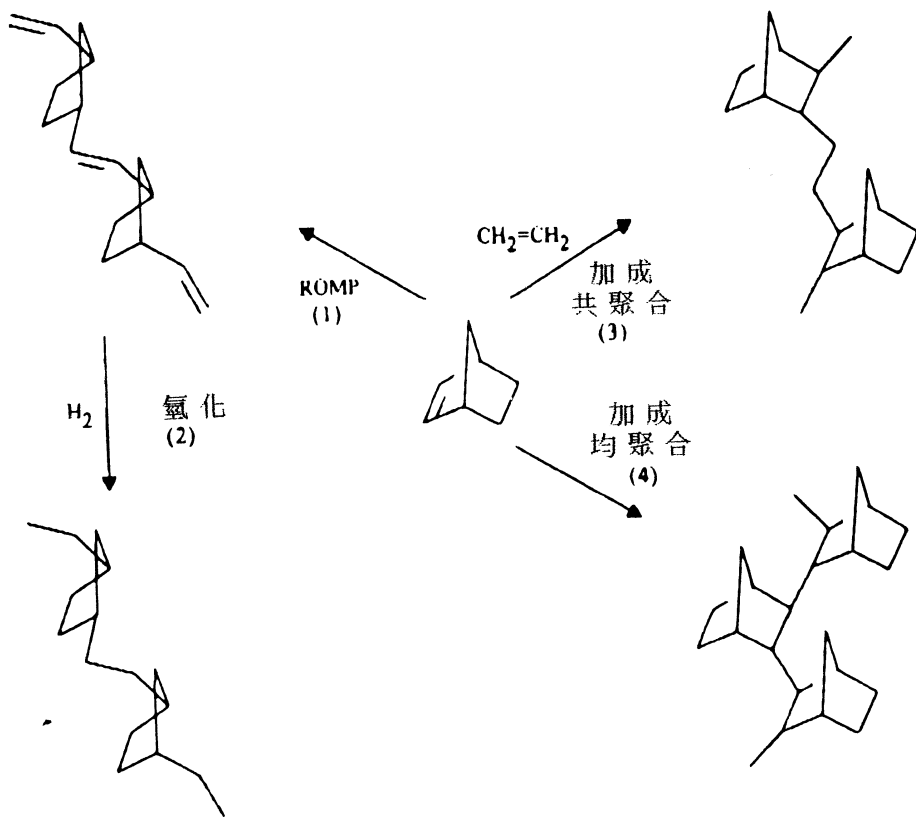
為迎合這些被提昇的功能和製造準據，具備低介電常數，低吸濕性，良好基質接著性，耐化學性，高玻璃轉移溫度（例如 $T_g > 250^\circ\text{C}$ ），韌性，高的熱和熱氧化穩定性，以及良好的光學性質等特徵之高性能聚合物，相當有利於增加獲利之動力。此等聚合物在多晶片模組（MCM）和集積電路（IC）的構造和製造被用作介電塗層與薄膜。集積電路（IC）是在系列電子裝置的製造中被視為最高等級，將依序交替和互相連接各類導電、半導體和非導電層於適當的基質上（例如矽晶圓），被選擇印製紋路以形成電路，互相連接產生特定的電功能。本發明中

五、發明說明(2)

所致力者為在下面基質上選擇形成介電(亦即非導電性)層。在IC上介電層之選擇性紋樣可以根據各種業者公知之光微影成像技術進行。其中之一種方法,以光敏感性聚合物膜施於所用基質表面並予乾燥。然後以含有所需資訊之光罩緊接置於光阻膜上。以包括紫外光, e^- 電子束, X光, 或離子束等若干種影像照射形式之一, 經由掩複之光罩照射光阻。在曝於輻射時, 聚合物膜發生化學變化(交聯)並附帶使溶解度改變。在照射之後, 將基質浸入顯影溶液, 使選擇性移除膜上未交聯或未曝光區域。

日本公司申請案第7-104474號授予日本Zeon公司(NZ1474)所揭示者, 是著意於多環烯烴(例如含原冰片烯部份之多環單體所衍生之聚合物)。因為其烴含量高, 多環烯烴具有低介電常數和低的水汽親和力。現在, 有若干途徑可聚合環狀烯烴單體, 如原冰片烯或其他更高級而含原冰片烯官能基之多環單體者。包括: (1)開環複分解聚合(ROMP-Ring-opening metathesis polymerization); (2)ROMP之後繼予氫化; (3)加成共聚合(Ziegler型與乙烯之共聚物); 和(4)加成均聚合。上列各途徑產生具有特定結構之聚合物如下列所示:

五、發明說明 (3)



如上所示，由 ROMP 催化所成之聚合物含有之重複單元比起始單體減少一個環體單元，此所謂開環重複單元是連結於 ROMP 聚合物之不飽和骨幹特徵之中。ROMP 催化所成聚合物可以易予認定須承受骨幹不飽和之先天缺點，降低聚合物之熱氧化穩定性。ROMP 催化所成之聚合物是以熱塑體和熱固體 ($T_g < 240^\circ C$) 存在。ROMP 催化而成之熱固體曾被藉由反應射出成形 (RIM) 而生產電路板基質，揭示於授予 Tenney 等人之美國專利第 5,011,730 號。然而，如上所論，這些聚合物先天上承受熱氧化的不穩定性以及不足之低 T_g 。尤其，以 RIM 法加工之聚合物件是由含有鉬或鎢觸媒以及鹵化有機鉛共觸媒的反應性單

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(4)

體溶液在模具中直接聚合而成。不產生中間物樹脂或黏著物。因此，所有的反應物和反應副產物，包括觸媒金屬殘餘物和鹵化化合物均留存於加工成品中而為污染物。若不先予破壞則無法將污染物從已加工物件中除去。金屬殘留物有害而影響聚合物的電性絕緣性質，而且鹵化物能夠與水汽化合而成腐蝕性的鹵化氫。

為克服 ROMP 催化所成熱塑體的缺點，曾經建議氫化聚合物以產生比較穩定的骨幹。然而在穩定性之所得卻是熱性質之所失。氫化通常減低 ROMP 聚合物之 T_g 大約 50°C 。尤其，用兩步驟方法（ROMP 繼之以氫化）之成本，聚合物先天的脆性，和聚合物熱功能之降低（ $T_g < 180^\circ\text{C}$ ）等等限制了基於 ROMP 之熱塑體在商業上的威力。

代替兩步驟 ROMP 氫化途徑以製造環烯烴聚合物者齊格勒（Ziegler）或加成共聚合途徑。加成共聚物之衍生自較高多環單體如四環十二烯和乙烯而用均性鈷觸媒者，為商業上之製法，並以 Apel[®] 為商標供應。然而，這種催化途會遭受許多限制，如低的觸媒活性和極大的寡聚物組份（Benedikt, G. M.; Goodall, B. L.; Marchant, N. S.; Rhodes, L. F. Proceedings of the Worldwide Metallocene Conference (MetCon '94), 觸媒顧問公司, Houston, TX, 1994）。

鈷觸媒的各種限制，使 Walter Kaminsky 教授（德國漢堡大學）所開發具較高活性的鈷基二茂鉻金屬聚合觸媒，發展出產生具有狹窄分子量分佈之高分子量多環加

五、發明說明 (5)

成共聚物 (Plastics News, 二月 27, 1995, 第 24 頁), 由於在高的多環 (原冰片烯) 濃度而降低活性, 加成共聚物常遭遇與 ROMP 催化而成聚合物相似的不合適 T_g ($T_g < 240^\circ\text{C}$)。即使這些聚合物展現改良之穩定性, 仍為脆弱且對烴或鹵烴溶劑之耐性不佳。

原冰片烯之均聚物曾利用 Kaminsky 之鎢基二茂鉻金屬觸媒聚合。然而這些聚合物難以處理, 亦即結晶不溶於一般溶劑, 且在分解之前無轉移 (玻璃或熔融) 現象 (Kaminsky, W.; Bark, A.; Drake, I. Stud. Surf. Sci. Catal. 1990, 56, 425)。

加成的原冰片烯均聚物也曾藉鈀基觸媒系統聚合 ($[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]_2$), 如 Christof Mchler 和 Wilhelm Riss (Makromol. Chem., Rapid Commun. 12, 255-259 (1991)) 所報導。然而這些聚合物不溶於一般烴溶劑如環己烷、甲苯、二甲苯等。

為使聚合物可被考慮適於微電子之應用, 聚合物必須能夠被塗覆於基質表面上。實際上聚合物是從溶液被澱積於所需的基質表面。溶劑之選擇十分重要, 在微電子工業中是嚴格避免用鹵化溶劑。簡言之, 聚合物必須被溶解於非鹵化有機溶劑。鈀催化之環成成聚合物在一般非鹵化有機溶劑中不具備所希望之溶解 (Sen, A.; Lai, T.-W.; Thomas R. R.; J. Organomet. Chem., 358 (1988) 567-588)。

除了溶解度之準則以外, 聚合物必須展現對各種不同

五、發明說明 (t)

基質有令人滿意之接著性，例如對無機基質之如矽，二氧化矽、氮化矽、礬土、銅、鋁；貴金屬之如金、銀、和鉑，以及接合層金屬如鈦、鎳、鉭，和鉻，以及其本身之以聚合物用於多層物者。良好的接著性必須經過溫度的嚴格循環（亦即降溫和昇溫），以及通過不同的濕度狀況。良好的接著性也必須維持於裝置加工和組裝的溫度。

在微電子工業中需要一種聚合物，對熱穩定，不腐蝕，有低介電常數而且具有耐溶劑，高玻璃轉移溫度，良好機械功能，在非鹵化溶劑中可溶解，和良好接著性能夠直接施加於其下之基質上。

對加成聚合而成的聚環烯烴之具有先天性低水汽親和力和電絕緣性質者，希望改良其物理性質（例如玻璃轉移溫度、韌性、耐溶劑性、溶解度等）以及接著性質，使聚合物能夠被利用於電的用途。

以官能取代基配入烴聚合物骨幹中，曾為改良聚合物的化學和物理性質的有用方法。然而已知含有官能取代基之聚合物，因為官能基有毒害觸媒之傾向難以製備。在官能取代基（特別是氮和氧原子）上的自由電子對因與活性觸媒位置錯合而被鈍化。所以，觸媒活性減小而單體的聚合作用被抑止。

先前所企圖以過渡金屬催化而加成聚合有官能基取代的多環烯烴單體所得聚合物只有低分子量。在授予 Union Carbide 的美國專利第 3,330,815 號 (UC'815) 中，例如

五、發明說明(2)

企圖以鈹金屬催化而聚合有官能基取代之多環單體，產生低分子量之聚合物，已在其揭示之實施例中被證明。在10,000Mn以上之分子量無法以UC'815專利所揭示之觸媒系統獲得。

為克服聚合有官能基單體之困難（由於觸媒系統之鈍化），曾有建議用所需官能取代基與聚合物作後反應以將此部份配入聚合物中。日本Zeon'474即為有關含環烯烴聚合物成份和光起始劑成份（例如光酸（Photoacid）產生劑）之光敏感樹脂組成物。環烯烴聚合物成份是用含可水解部份之甲矽烷基予官能基化。此項揭示主要有關用甲矽烷基使經氫化開環複分解聚合之環烯烴被官能基化。甲矽烷官能基是用自由基或氫甲矽烷化反應而被接枝引入ROMP骨幹上。在這些具體例中，ROMP骨幹可以在接枝反應之前或之後被氫化。

日本Zeon'474也揭示環烯烴單體和含甲矽烷基之第二單體之共聚合。共聚反應是在有ROMP觸媒存在時進行，產生一種有甲矽烷官能基化之開環聚合物。甲矽烷官能基化之開環聚合物隨後被氫化以飽和原本骨幹之不飽和。

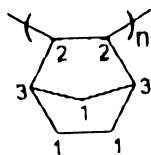
如上所論，經氫化之ROMP聚合多環物，有Tg較低（<190℃）且主幹聚合物需要至少兩步之方法而製成等缺點。再者，後官能基化接枝反應在聚合環化物主幹上，甲矽烷取代基之量和位置不能控制而無可選擇。

在同一揭示中之另一具體例中，衍生自環烯烴和 α -烯烴之如乙烯者，在呈有過渡金屬／鋁觸媒系統所催化

五、發明說明(3)

之加成共聚物中，或衍生自環烯烴在呈有過渡金屬／鋁或鈦觸媒系統所催化之加成共聚物中，藉用接枝反應以甲矽烷取代基作後官能基化。雖然上述加成聚合物主幹之先天缺點為：(i) 環烯烴／乙烯共聚物之低 T_g 和 (ii) 鈦催化之環加成聚合物之不穩定性，另一缺點為後官能基化接枝反應之先天缺點。在多環 ROMP 聚合物之後官能基化時，主幹上的官能基之量和位置不能受控制。最後之結果是甲矽烷基可以位於主幹上之任何可以發生接枝反應之地方。NZ'474 特別教示，所揭示之環加成聚合物用習知產生自由基之機轉使甲矽烷基行後官能基化。假如環加成聚合物衍生自最簡單的多環單體（例如原冰片烯），甲矽烷官能基將有可能接枝至聚合物主幹上之所有有形成自由基之位置（Koch, V. R.; Gleicher, G. J.; J. Amer. Chem. Soc., 93:7, 1657-1661 (1971)）。

。所以甲矽烷官能基可以接枝至任何或所有已編碼之位置，如下圖所示（數字較低者指為接枝位置之可能性較高）。

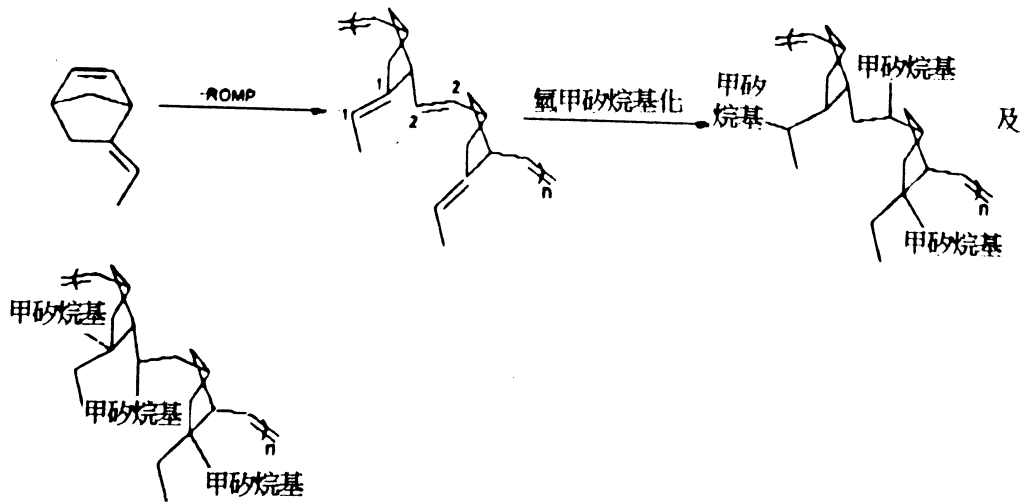


雖然接枝位置機率有所分級，接枝生成物將含有一種由多種接枝生成物所成之混合物，每一生成物在如上所指之編碼位置上有一或多處含有甲矽烷官能基。自由基接枝加成聚合物的主要缺點是在接枝反應中，主幹有發生

五、發明說明(9)

分裂或剪斷之傾向。在重複單元附著位置上(上式位置2)所產生之自由基可以造成鏈的剪斷。

日本公開申請案第5-214079號，授予日本Zeon(NZ'079)，指示：含有開環之環狀聚合物主幹，曾被用甲矽烷基部份藉氫甲矽烷基化，跨於聚合物主幹中的碳-碳雙鍵，而作後官能基化。雖然氫甲矽烷基化技術比在上述自由基「以獵槍散射式」之後官能基化之方式更能選定位置，然而氫甲矽烷基化反應並非完全可以選定位置。如下之圖解所示，ROMP聚合物在主幹中含有不飽和性。為引進一側附之甲矽烷基於環狀重複單元上，必須引入一個含有碳-碳不飽和性的側附取代基作為氫甲矽烷基化之位置。然而，如下所示，主幹以及側附之不飽和取代基接受氫甲矽烷基化反應。各碳1-1和2-2之一將被氫甲矽烷化如圖解中所示。



如上所述，環之主幹之氫甲矽烷化較之NZ'474所揭示之自由基接枝技術更為明確。然而，可以易於看出氫甲矽

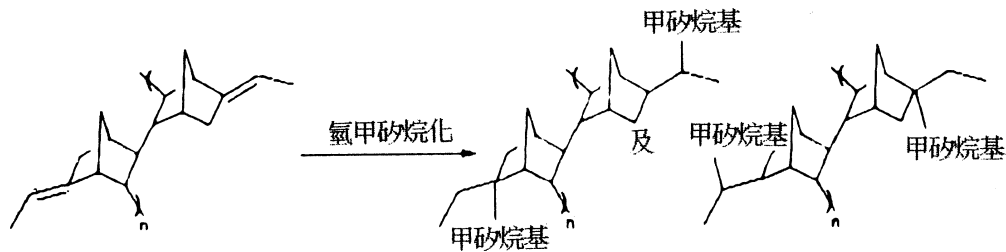
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (10)

烷化是發生於跨過任何碳-碳雙鍵。尤其不可能確定預知跨過碳-碳不飽和中之各碳原子；何者將被氫甲矽烷化：顯然，反應對比較活潑之碳原子有利（除去位阻因素等）。可能之情形是得到氫甲矽烷化各種生成物的混合物。

日本 Zeon '079 也揭示環狀加成聚合物可被氫甲矽烷化。然而，此項揭示並未提供例證或說明其為如何完成。只能假設



氫甲矽烷化是指向跨過碳-碳不飽和鍵近於環狀重複單元者，如上式所示。加成聚合物之氫甲矽烷化比 ROMP 聚合物之氫甲矽烷化更為明確，其為假定在重複單元與重複單元間，加成聚合物主幹未有如同在 ROMP 主幹先天所已有之不飽和鍵。然而，上述所論之 ROMP 聚合物，並未特別將甲矽烷基之附著指向在側面取代基的相鄰不飽和碳原子。又將造成各種氫甲矽烷化生成物之混合物。

Minami 等人於美國專利第 5,179,171 (Minami '171) 揭示含多環重複單元之共聚物曾經被用官能取代基作後續改變。在所揭示之共聚物中為衍生自以馬來酸酐，乙烯基三乙氧基矽烷，和甲基丙烯酸縮水甘油酯等接枝至多環主幹上。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明()

官能取代基或部位（亦即含有可用自由基聚合官能基的單體）是使官能部份與基本聚合物在有自由基起始劑時被接枝至多環共聚物上。如上所論，自由基部份（由含官能基之單體形成）攻擊在聚合物主幹上以及多環重複單元上易於接近之氫（橋頭各氫除外），並接枝至此等位置之各個碳原子。再者，自由基接枝之缺點為無法控制取代基於何處接枝。尤其，僅只少量的自由基部份（通常少於2莫耳%）接至聚合物上。在反應介質中如有過量之自由基部份可能形成鏈剪斷，導致形成較低分子量之聚合物鏈。其間也有使接枝部份形成勻聚合之趨勢而取代接枝於基本聚合物。此外，已知有接枝單體在接枝位置形成分支的寡聚體，降低所需官能性之成效。

Minami'171主張所揭示乙烯／環烯烴共聚物之後續改變獲致高Tg聚合物（20至250℃）。然而，在各實施例中所報數據則出現疑義。實施例33至39之馬來酐、乙烯基三乙氧基矽烷，和甲基丙烯酸縮水甘油酯接枝共聚物比其未接枝之對應物在Tg方面平均出現增加2℃。若加計試驗誤差，在所提報Tg值中此項些微之整體增加，充其量為零或微不足道。反之，Minami'171之揭示並未獲得高Tg之聚合物。事實上，各實施例中所提報之最高Tg只是160℃。其間並無揭示建議以加成聚合甲矽烷基取代之多環單體而提供具有優良物理和接著性質之聚合物，特別是接著於銅和貴金屬基質者。在各實施例中所提報數據也指示乙烯基三乙氧基矽烷部份之接枝，其最高

五、發明說明(12)

配入量少於0.1莫耳%。

鑒於先前技術之缺失，需要有一種光可界定之介電聚合物組成物，其中之聚合物成份在選擇位置上具有官能性取代基而能夠直接從官能性單體之前置物聚合而成。

發明概要

因此，本發明之總目標為提供光可界定之聚合物組成物，具有低介電常數，低濕汽吸收，高玻璃轉移溫度，高的熱和熱氧化穩定性、耐化學侵蝕、韌性，和良好的可溶性接著性質。

本發明之另一目的為提供光可界定之聚合物組成物，用於需要印飾介電物以供連接微電子裝置之構成與封裝，作為有效之介電塗層和薄膜，其如用於集積電路，多電片模組和其他高密度連接。

本發明之另一目的為提供光可界定之聚合物組成物，接著於微電子基質而不需偶合劑。

本發明之又另一目的為提供光可界定之聚合物組成物，妥善接於銅、銀、和金基質。

本發明再有另一目的，提供一種光可界定而含有甲矽烷官能取代基且直接附設多環烯烴重複單元上之多環烯烴加成聚合物。

本發明之另一目的為提供一種有特定微結構安排之光可界定多環烯烴加成聚合物。

本發明仍有另一目的，提供催化反應混合物，能抗拒官能基的鈍化。

五、發明說明 (13)

本發明之一項特別目的，提供控制聚合物微結構之觸媒系統。

本發明此等目的以及其他目的是以提供一種光可界定之介電組成物而完成，其為包含一種含有具備側附甲矽烷基和光起始劑成份之多環重複單元。此加成聚合物成份獲自聚合一種反應混合物，其中含有至少一種甲矽烷官能基之多環烯烴單體，溶劑，單一或多成份的觸媒系統，各系統含鎳金屬離子源與有機金屬輔觸媒和一第三成份中之一種或兩者；以及一種適當之鏈轉移劑 (CTA-Chain transfer agent)，選自一種化合物，在其兩相鄰兩碳原子間具有一終端的烯烴雙鍵，其中該相鄰之碳原子至少有一個具有兩個氫原子附於其上。

詳細說明

本發明關於一種負片光可界定之介電組成物，包含一種多環加成聚合物，含有沿聚合物主幹重複出現之甲矽烷側基和一種光敏感之交聯起始劑。甲矽烷基含有可水解之取代基，在水解之後對聚合物現出接著和固化（交聯）之性質。含起始劑之聚合物組成物被以薄膜塗覆於基質上，在受控制情況下烘烤，依紋式形態曝於光輻射，再在受控狀況下作適當的後續烘烤而完成最後的固化。薄膜中曾經曝於光輻射之部份，含有可水解取代基而重複出現之側附甲矽烷基進行水解反應而成一己交聯之接著膜。未曝光區域（即膜中未交聯區域）則用適合之溶劑顯像劑選擇除去。

五、發明說明 (14)

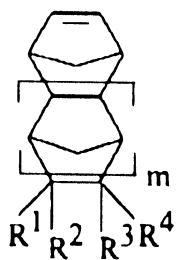
本發明之聚合物含有多環的重複單元，其一部份被甲矽烷官能基取代。必要之聚合物製自以如下所述之甲矽烷基所取代之多環單體，經過一種加成機轉而聚合。

「多環」一詞（原冰片烯型或原冰片烯官能性）意指至少含有一個原冰片烯官能基，如下所示：



本發明最簡單之多環單體為雙環單體，雙環[2,2,1]庚-2-烯，一般稱之為原冰片烯。側附之甲矽烷官能基是以含一或多個甲矽烷所取代之多環單體之反應介質，予以聚合而引進入聚合物鏈，如下之式 I 所示，與一或多個如式 II 所示，由氫二價碳基取代之多環單體結合。
單體

在本發明中實際可用之甲矽烷官能多環單體為選自下式所代表之一或多種單體：



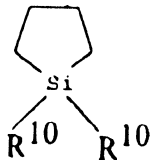
I

其中 R^1 和 R^4 獨立代表氫；線型或分支的 (C_1 至 C_{20}) 烷基； R^1 與 R^4 和兩個其所附於環上的碳原子結合，成為一個 4 至 8 個碳原子之飽和環基。由 R^1 和 R^4 所成之環基至少被 R^2 和 R^3 之一所取代。其定義說明如後。 R^1 和 R^4 取代基在與所依附兩個在環上的碳原子結合時，

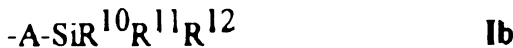
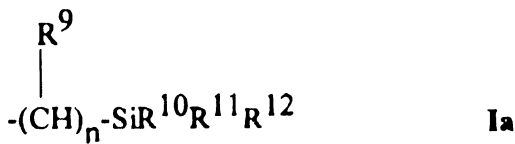
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

五、發明說明 (15)

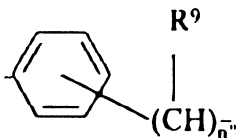
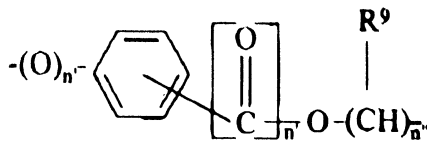
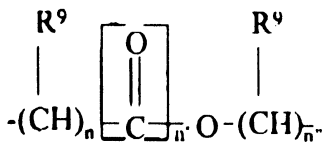
也可代表之基為：



其中 R¹⁰ 定義如後； R² 和 R³ 獨立代表氫； 線型或分支之 (C₁ 至 C₂₀) 烷基， 或下列之基：



其中 A 為一二價基， 選自如下者：

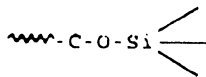


在如上二價式中所示， 甲矽烷取代基在基之 n'' 終端部份， R⁹ 獨立為氫、 甲基、 或乙基； R¹⁰、 R¹¹ 和 R¹² 獨立代表線型或分支的 (C₁ 至 C₂₀) 烷基， 線型或分支之 (C₁ 至 C₂₀) 烷氧基， 線型或分支的 (C₁ 至 C₂₀) 烷基羰氧基， 例如乙醯氧基， 以及被取代或未被取代之 (C₆ 至 C₂₀) 鹵氧基； m 為 0 至 4 之數； n 為由 0 至 5 之數； n' 為 0 或 1； 且 n'' 為由 0 至 10 之數 (1 至 10 為佳)。 取代基 R² 和 R³

五、發明說明 (16)

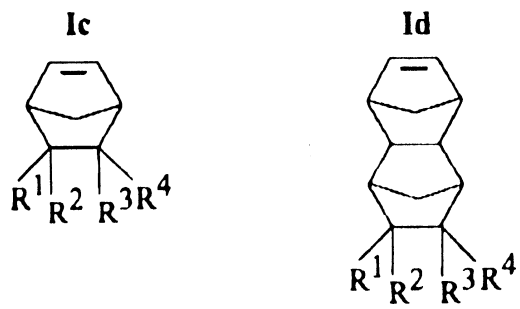
受限於一項條件，為 R^2 和 R^3 中至少有一必須選自上述界定之 I a 或 I b 所代表之基，較佳 R^{10} 至 R^{12} 中至少有一含有一個矽-氧鍵；並有一額外條件；如 R^1 和 R^4 共同形成一個飽和的環基， R^2 和 R^3 (在環形環上之取代基) 中僅只有一能夠代表甲矽烷基。更佳者， R^{10} 、 R^{11} 、或 R^{12} 中至少有一選自線型或分支之 (C_1 至 C_{10}) 烷氧基，已被取代和未被取代之芳氧基，如苯氧基；鹽氧基之甲鹽氧基、乙鹽氧基、和丙鹽氧基。再更佳者， R^{10} 、 R^{11} 和 R^{12} 為相同並選自甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、和戊氧基。更佳者，取代基之由結構 I a 所代表者，其中之 n 為 0，且 R^{10} 、 R^{11} 、和 R^{12} 為乙氧基，即 R^2 及 / 或 R^3 為三乙氧基甲矽烷取代基。當 R^2 及 / 或 R^3 為一甲矽烷基， R^1 及 / 或 R^4 較佳為氫。

在式 I a 中顯然當 n 為 0 時，甲矽烷官能基經過一矽-碳鍵直接連接於多環單體 (或聚合物重複單元)，其中該矽-碳鍵是由多環物環上之碳原子 (即環上之碳原子) 所供給。當式 I a 和 I b 中之 n 和 n'' 分別為 0 以外之正數，則顯然甲矽烷基是經過含碳-矽鍵之一部而連接至多環物環 (或重複單元)。甲矽烷基之欠佳者為以含有如下碳-氧-矽鍵之部份連接至多環物之環上，



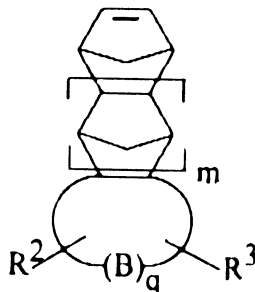
在上式 I 中， m 較佳為 0 或 1，如結構 I c 和 I d 所示，分別表示如下：

五、發明說明 (17)



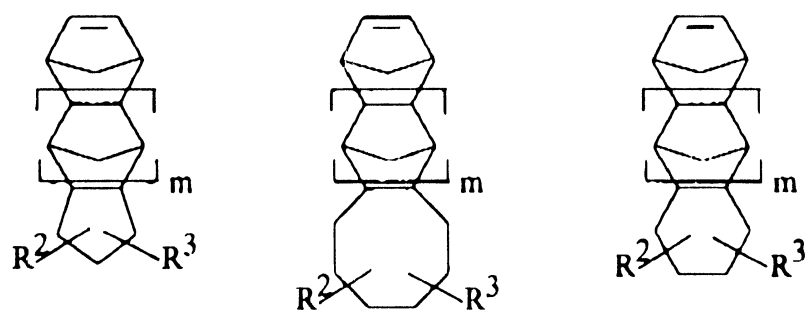
其中 R^1 至 R^4 定義如前。單體中之 m 為 0 者，即 Ic 之單體為特佳。如上所示， R^2 和 R^3 中至少有一必須是如上所定義之甲砂烷基。當 R^2 和 / 或 R^3 為甲砂烷基，則 R^1 及 / 或 R^4 較佳為氫。

如上所論，取代基 R^1 和 R^4 共同與其所附著之兩個在環上之碳原子形成一個飽和而有 4 至 8 個碳原子的環基。一般而言此等單體以如下之結構代表：



其中 B 為 $-CH_2-$ 基而 q 為 2 至 6 之數。顯然在 $-CH_2-$ 基中由 B 代表之碳原子，被 R^2 或 R^3 所取代時（即 R^2 與 R^3 不為氫），則 $-CH_2-$ 基少去一個氫原子附於其上。

代表性之結構如下所示：



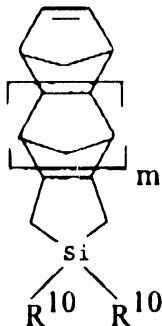
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (18)

取代基 R^1 和 R^4 也可與兩個其在環上所附之碳原子共同形成如下所示結構所代表之單體：

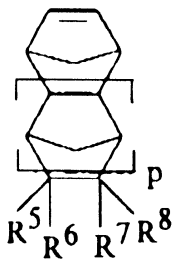


其中 R^2 、 R^3 、 R^{10} 和 m 之定義如前，並受上述之優先和條件所限制。

在本說明書全文之中，「取代」一詞意指包括線型和分支的氫二價碳取代基，如 (C_1 至 C_{10}) 烷基，(C_2 至 C_{10}) 烯基，(C_1 至 C_{10}) 炔基；羥基和線型與分支的羥烷基、胺基，和線型與分支的胺烷基。

式 I 單體之實例包括 5-三乙氧基甲矽烷基原冰片烯，5-三甲氧基甲矽烷基原冰片烯，5-甲基二甲氧基甲矽烷基原冰片烯，5-二甲基甲氧基甲矽烷基原冰片烯和 5-二甲基乙氧基甲矽烷基原冰片烯。

本發明實際可用由氫二價碳基所取代之多環單體為選自下式所代表之單體：



II

其中 R^5 、 R^6 、 R^7 、與 R^8 獨立代表氫，線型和分支的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

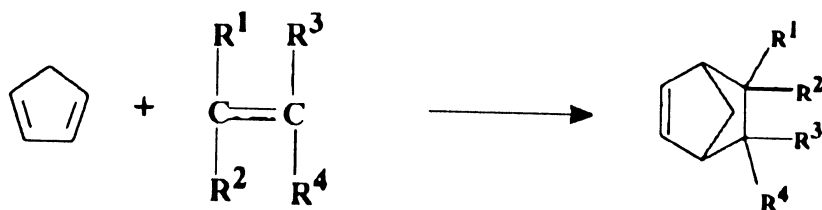
五、發明說明 (19)

(C₁ 至 C₂₀) 烷基，氫二價碳基所取代和未取代之 (C₅ 至 C₁₂) 環烷基，氫二價碳基所取代和未取代之 (C₆ 至 C₄₀) 芳香基，氫二價碳基所取代和未取代之 (C₇ 至 C₁₅) 芳烷基，(C₃ 至 C₂₀) 炔基，線型和分支的 (C₃ 至 C₂₀) 烯基，或乙烯基；R⁵ 和 R⁶ 或 R⁷ 和 R⁸ 中任一基可以被合併形成 (C₁ 至 C₁₀) 之亞烷基，R⁵ 和 R⁶ 在與其所附而在環上之兩個碳原子共同代表飽和和不飽和而含 4 至 12 個碳原子之環基，或含 6 至 17 個碳原子之芳環；而且 p 為 0、1、2、3、或 4。至於「氫二價碳基」，意指取代基為氫或單獨為碳與氫原子所構成。

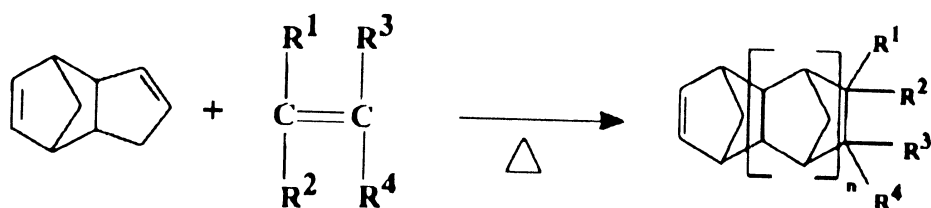
氫二價碳基所取代之單價，其實例包括 2-原冰片烯，5-甲基-2-原冰片烯，5-己基-2-原冰片烯，5-癸基-2-原冰片烯，5-苯基-2-原冰片烯，5-萘基-2-原冰片烯，5-亞乙基-2-原冰片烯，乙烯基原冰片烯，二環戊二烯，二氫二環戊二烯，四環十二碳烯，甲基四環十二碳烯，四環十二碳二烯，亞乙基四環十二碳烯，苯基四環十二碳烯，環戊二烯之三聚體（例如對稱和不對稱之三聚體）。

製備本發明之甲矽烷官能基（式 I）或氫二價碳基所取代（式 II）之多環單體之經濟途徑是依賴 Diels-Alder 反應，在其中環戊二烯（CPD）或已取代之 CPD 是與適合之親二烯物在昇高溫度時形成一經取代之多環加成物，通常以下列反應式表示：

五、發明說明(20)



其他多環加成物可以在有適合之親二烯物存在時以二環戊二烯(DCPD)熱解而製備。反應以初步熱解DCPD成CPD，繼而使CPD與親二烯物以Diels-Alder加成而生加成物如下所示：

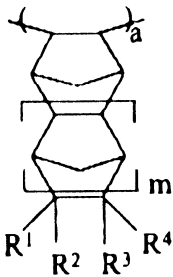


其中 R^1 至 R^4 獨立代表甲矽烷基或氫二價碳基如上列式 I 和 II 所界定。

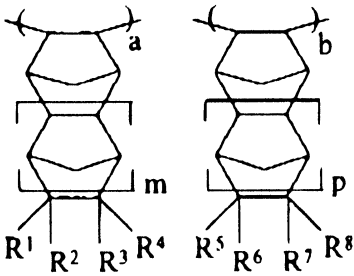
聚合物

一或多種如式 I 所示之甲矽烷基取代之多環單體可以單獨聚合，或與如式 II 所示之氫二價碳基所取代之多環單體結合。因此，本發明企求含隨機重複單元之加成均聚物和共聚物，衍生自式 I 所代表之單體或多數單體；以及含隨機重複單元之加成共聚物，衍生自式 I 和 II 所代表之單體（等）。在結構上，上述之聚合物可以被代表如下：

五、發明說明 (21)



III



IV

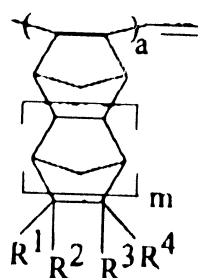
其中 R^1 至 R^8 , m 和 p 之定義如前 , a 和 b 代表在聚合物鏈中衍生自各特定單體之重複單元。

式 III 和 IV 所示之聚合物可以隨意用烯屬端基終結。當式 I 之多環單體與式 II 所述單體任意結合而被聚合於存在有本發明之 CTA 等之時 , 可以獲得有烯屬端基獨佔性地附於其終端之聚合物。例如 , 當乙烯被作 CTA (鏈轉移劑) 時而獲得式 III a 和 IV a 之聚合物。

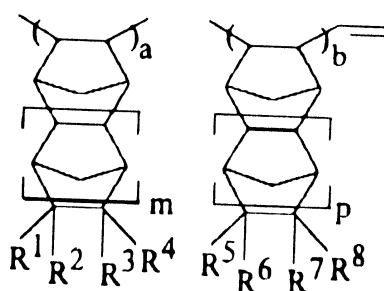
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (22)



IIIa



IVa

在式 III a 和 IV a 中， R^1 至 R^8 ， m ， p ， a ，和 b 均定義如前。從以上之討論顯然前述之聚合物（除結構 I 和 I a 之均聚物外）為含依統計決定重複單元之共聚物，因此，重複單元可為沿聚合物鏈以任何隨機次序，或依特定次序而作嵌塊共聚物之安排。尤其，顯然也應在結構 III a 至 IV a 中以烯屬端基附著至甲矽烷基所取代之多環重複單元，或以氫二價碳基所取代之多環重複單元，依隨在聚合物鏈終端上之多環重複單元。

「衍生」意指聚合物的重複單元是從選自式 I 之多環單體中之至少一種，隨意與式 II 單體中之至少一種合併而聚合（形成）。此種聚合物可以在有本發明觸媒系統存在時作加成聚合。

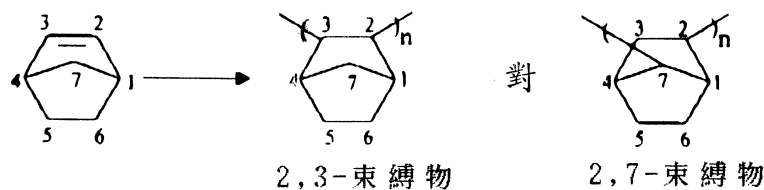
本發明之各聚合物可依其溶解度特徵予以區分。一般上，本發明用鎳所催化而成之聚合物為在室溫易溶於於

五、發明說明(23)

如環己烷或甲苯之碳氫化合物。已知根據先前技術之文獻所載，鈀所催化之聚合物明顯較難溶解。通常，這些聚合物必須在有任何明顯溶解度出現之前用如鄰-二氯苯之氯化芳香溶劑中加熱。雖不欲以任何特定理論予以限定，咸信在鎳所催化之聚合物與先前用鈀所催化之聚合物，兩者在溶解度上之差異全係由於聚合物微結構差異之機率所致。

本發明聚合物包含多環重複單元，連接至含於多環單體原冰片烯部份之中跨過雙鍵而形成之2,3-鍵。

雖然不欲受本發明特定微結構之安排或特定理論之限制，咸信微結構之差異可歸因於不同的規則性（例如二等規對二雜規對二間規結構）及／或在聚合物主幹中重複單元的束縛。在本發明用鎳催化之聚合物顯示多種重複單元的鍵結。這些聚合物包含2,3-重複單元束縛物之外另含2,7-束縛物。



其他重複單元之鍵結也可以用鎳催化成聚合物。再者，非本發明之理論所預期而限制，相信將重複單元插入成長中之聚物鏈可以用Wagner-Meerwein型重排作用而生成有不同重複單元鍵結之微結構。原冰片烯核之Wagner-Meerwein重排作用已在文獻中充份記載，例如見於S. Winstear和D. Trifan, Journal of the

五、發明說明 (54)

American Society, 74, 154(1952)。

所以，本發明聚合物所含之重複單元鍵結，除 2,3-束縛，2,5-束縛，2,6-束縛或，2,7-束縛之外，亦含前述各聚合物鍵之各種混合物。在同一聚合物主幹上具有不同束縛鍵結，以及其任何其他重排之微結構之聚合物亦在本發明範圍之內。編碼系統可被認知是基於多環重複單元之最簡單者。實際的編碼賦與可以隨重複單元之複雜性而調整，如各種取代基編號之層階，在環中不飽和的相關位置，和單元中環狀結構的數目。其重要者為各鍵結彼此之相關位置。

如以下將予討論者，不同重複單元之束縛組織可受所用觸媒所控制（例如鎳金屬週圍的配基，溶劑，以及所用相對陰離子）。

本發明聚合物含有約 0.1 至 100 莫耳百分比之甲矽烷官能之多環重複單元，較佳為自約 1 至 50 莫耳百分比，更佳為自約 3 至 25 莫耳百分比，且最佳自約 5 至 20 莫耳百分比。

本聚合物具有優良之物理性質，例如低吸濕性（ <0.1 重量百分比），低介電常數（ <2.6 ），低介電損耗（.001），優良韌性（最高 10 百分比或較高之斷裂應變，是用 BF Goodrich Portable Universal Tester™ 所量測），在一般非鹵化有機溶劑如環己烷、甲苯、二甲苯、苯烷等中之良好溶解度，在鋁礬土、矽石，尤其在銅、銀、和金上的優良接著性質。

五、發明說明 (25)

本聚合物顯現寬廣的 T_g 範圍，自約 100°C 至約 400°C 。通常 T_g 範圍為自約 250°C (即 251) 至 390°C 。較佳至少自 275°C ，更佳至少自 300°C ，及最佳至少自 340°C 。

令人驚奇者，發明人等已發現本發明之甲矽烷官能之加成聚合物緊黏接著於銅和銀、鉑、金等貴金屬。尤其，吾人也已發現本聚合物隨著甲矽烷官能度之增加而變韌，此官能度在固化時具交聯劑之作用。此兩種現象與業者之教示相反。習知上甲矽烷官能度如完全對於銅和貴金屬如金者，其鍵結極差。此外，增加之交聯密度將增加聚合物之脆性，亦屬熟知者。

非本發明之理論所預期者；吾人相信聚合物主幹之多環性質與側附於多環重複單元上之甲矽烷官能性結合而產生一種協同韌化效果，並使聚合物強韌地接著於各種金屬和無機基質。尤其，吾人相信其為聚合物主幹的區域和立體化學，決定甲矽烷基官能度的分佈和取向，其又進而支配聚合物之接著性質。

吾人亦已發現聚合物之韌性可以利用由如 5-丁基原冰片烯和 5-己基原冰片烯等 5-烷基原冰片烯單體所衍生重複單元之配合而獲改良。

觸媒系統

上述聚合物系統是由反應混合物聚合而成，至少包含一種甲矽烷官能之多環單體，溶劑，和一種觸媒系統，包含鎳離子源，並依需要選用鏈轉移劑。觸媒系統可以單成份鎳基觸媒或多成份鎳基觸媒進行。

五、發明說明 (26)

單成份系統

本發明單成分觸媒系統包含一種鎳陽離子絡合物和一種以下式代表之弱配位相對陰離子：



陽離子絡合物 相對陰離子

其中 L 代表一含 1, 2, 或 3 π 鍵之配合基；X 代表含 1 σ - 鍵和在 0 至 3 間之 π - 鍵；y 為 0, 1, 或 2, 且 CA 為弱配位之相對陰離子。

「弱配位相對陰離子」指僅弱配位於陽離子之陰離子，其間保留充份的不穩定以被一中性路易斯鹼置換。更特別者，此詞指一陰離子，當在本發明之觸媒系統中作為穩定之陰離子而作用時，不致將其陰離子性之取代基或碎片轉移，因而形成一中性生成物。相對陰離子為非氧化性，非還原性，非親核性，而為比較惰性。

L 為一中性配合基配合於鎳陽離子絡合物。換言之，此配合基為比較惰性而易被在成長中聚合物鏈中插入之單體從金屬陽離子絡合物中所置換。可適合之含 π - 鍵配合基包括 (C₂ 至 C₁₂) 單烯烴 (例如 2, 3-二甲基-2-丁烯) 二烯烴 (C₄ 至 C₁₂) (例如原冰片二烯) 和 (C₆ 至 C₂₀) 芳香物。較佳之配合基 L 為一整合之二配位基環 (C₆ 至 C₁₂) 二烯烴，例如環辛二烯 (COD) 或二苯並 COD，或芳香化合物如苯，甲苯，或萘。

配位基 X 選自 (i) 對在陽離子絡合物中之鎳提供單一

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (27)

鎳-碳 σ -鍵 (無 π 鍵) 之部份, 或 (ii) 對在陽離子絡合物中之鎳提供單一鎳-碳 σ -鍵和 1 至 3 個 π -鍵之部份。在狀況 (i) 之部份被一個單一之鎳-碳 σ -鍵連結至鎳且無 π -鍵。在此例 (i) 所界定之代表性配合基包括 (C_1 至 C_{10}) 烷基部份, 選自甲基, 乙基, 線型及分支部份如丙基, 丁基, 戊基, 新戊基, 己基, 庚基, 辛基, 壬基, 和癸基, 以及 (C_7 至 C_{15}) 芳烷基如苯甲基。在如上所定義之狀況 (ii), 陽離子有一氫二價碳基直接以單一之鎳-碳 σ -鍵, 而且也以至少一個而不多於三個之 π -鍵結合於鎳。氫二價碳基是指以提供一個碳-鎳 σ -鍵和一至三個烯烴 π -鍵之可以為共軛或非共軛者使能穩定鎳陽離子絡合物之基。代表性之氫二價碳基為 (C_3 至 C_{20}) 烯基, 其可為非環狀, 單環, 或多環而能被取代以線型和分支之 (C_1 至 C_{20}) 烷氧基, (C_6 至 C_{15}) 芳氧基或鹵基 (例如 Cl 和 F)。

較佳之 X 為單一烯丙基配位基, 或其正則形式, 提供一個 σ -鍵和一個 π -鍵; 或為一化合物對鎳提供至少一個烯烴之 π -鍵, 和一個出自末梢碳原子而至鎳之 σ 鍵, 與任一烯烴碳原子以至少兩個碳-碳單鍵隔間而為狀況 (iii)。

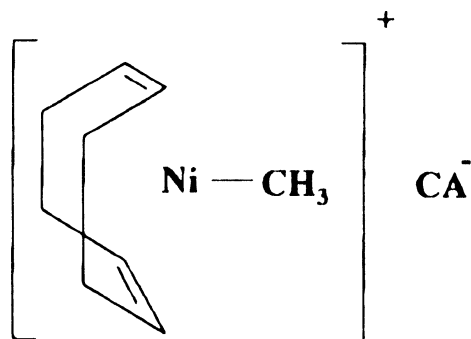
熟習此項技術者應易予明瞭: 當配位基 L 或 X 不存在, 鎳陽離子絡合物將被進行反應於其中之溶劑所稍捆縛。代表性之溶劑包括而不受限於鹵化烴, 如四氯化碳, 氯仿, 二氯甲烷, 1,2-二氯乙烷和芳香溶劑如苯, 甲苯

五、發明說明 (28)

， 苯 ， 氯 苯 ， 和 硝 基 苯 等 等 。 適 當 之 溶 劑 將 詳 述 如 下 。

本發明單成份觸媒系統之鎳陽離子絡合物所選擇狀況如下所示。

結構 VI 表示狀況 (i) ， 其中配位基 X 為一甲基，經單一鎳-碳 σ -鍵連結，而配合基 L 為 COD ， 經兩個烯屬 π -鍵稍弱配位。



VII

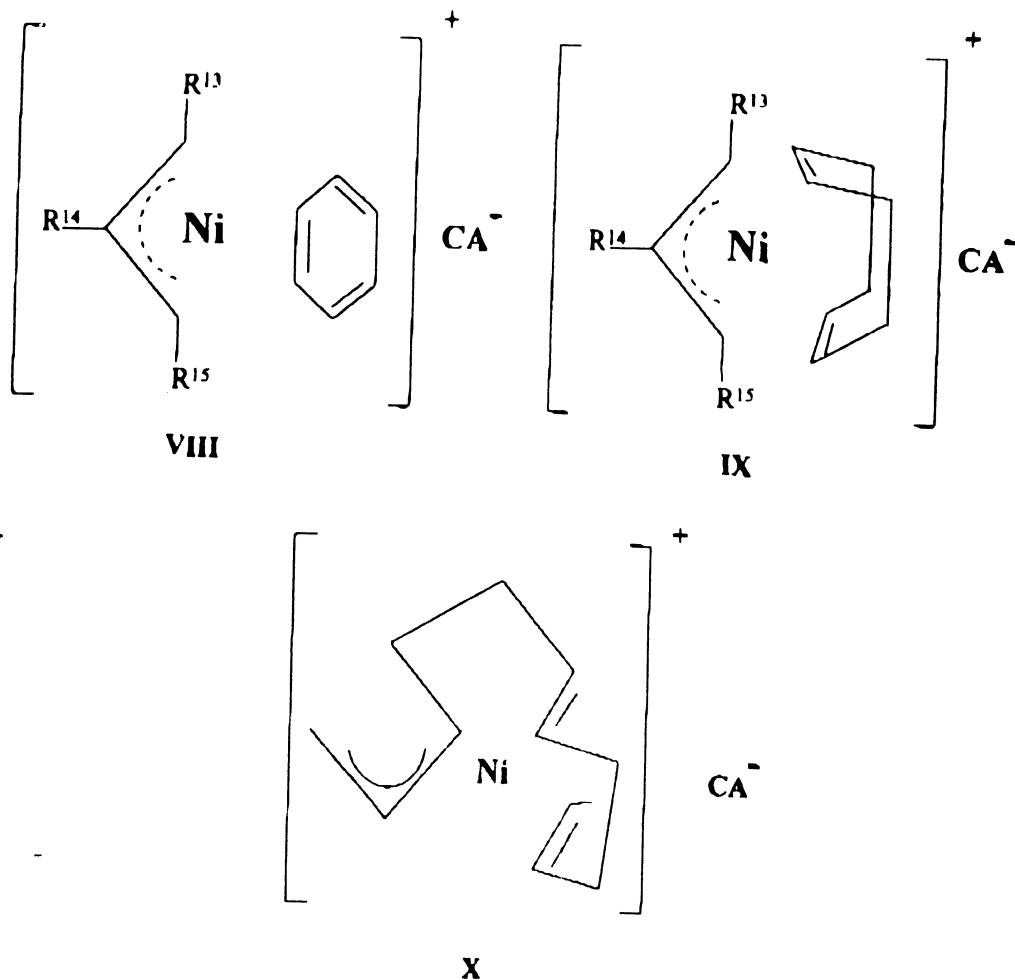
結構 VII ， IX ， 和 X 如下舉狀況 (ii) 之各實例。其中 X 為一個烯丙基，經單一之鎳-碳 σ -鍵和至少一個但不多於三個之 π -鍵而連結至鎳原子。

在結構 VII 中，L 不存在，但一芳香基提供三個 π -鍵輕弱配位於鎳原子；X 為一烯丙基，提供單個之鎳-碳 σ -鍵和一個烯屬 π -鍵至鎳原子。

在結構 IX 中，L 為 COD 而 X 為烯丙基，提供一個鎳-碳 σ -鍵和一個烯屬 π -鍵至鎳原子。

結構 X 表示一個狀況，其中之配位基 X 為一不飽和烴基，提供一個鎳-碳 σ -鍵，一個共軛 π -鍵和兩個額外 π -鍵至鎳原子，L 不存在。

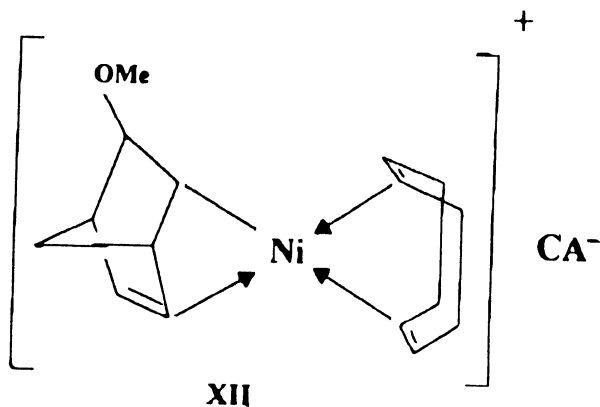
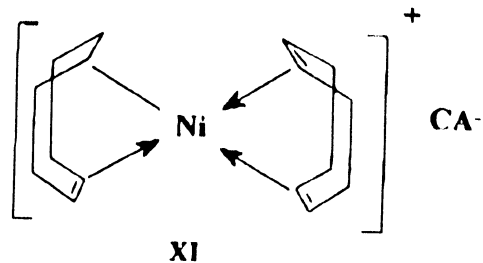
五、發明說明 (29)



取代基 R^{13} , R^{14} , R^{15} 將詳述於後。

結構 XI 和 XII 表示狀況 (iii) 之各實例，其中 L 為 COD，而 X 為一配位基，提供至少一個烯屬 π -鍵至鎳原子，和從一末梢碳原子，與任一烯屬碳原子以至少兩個碳-碳單鍵間隔，提供一 σ -鍵至鎳原子。

五、發明說明 (30)



以上所述鎳陽離子絡合物與一個弱配位或非配位之相對陰離子 CA^- 絡合，後者比較惰性，為一良親核體，在溶劑中提出陽離子絡合物所需之溶解度。適當的陰離子設計，其關鍵為需要易變化，而且在觸媒之最後形式中與陽離子鎳絡合物反應為穩定而惰性，使單成份觸媒可溶於本發明之溶劑中。陰離子在與水或 Brønsted 酸反應中穩定，在陰離子之外部無酸性質子（亦即陰離子絡合物與強酸或鹼無作用），具有觸媒系統之穩定陰離子所必須之品質。陰離子性質之對最大不穩定性為重要者，包括整個的大小，和形狀（即曲率之大半徑）與親核性。

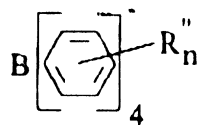
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明 (31)

通常，適合之陰離子可以是任何穩定的陰離子，使觸媒被溶於選擇之溶劑，而且具有如下之特質：(1)陰離子應與前述路易斯酸，Brønsted酸，可還原的路易斯酸，質子化的路易斯酸，銻和銀陽離子形成穩定的鹽；(2)陰離子上的負電荷應在陰離子的外框上移位，或定位於陰離子的芯內；(3)陰離子應係比較不良的親核劑；以及(4)陰離子應非強還原或氧化劑。

合於上列標準之陰離子可以選自包括Ga，Al或B的四氟化物；P，Sb，或As的六氟化物；全氟-乙酸酯，丙酸酯和丁酸酯，含水過氯酸鹽；甲苯磺酸酯，和三氟甲基磺酸酯；以及已被取代之四苯基硼酸酯，其中苯環被氟或三氟甲基部份所取代。相對陰離子經選擇之實例，包括 BF_4^- ， PF_6^- ， $\text{AlF}_3\text{O}_3\text{SCF}_3^-$ ， SbF_6^- ， $\text{SbF}_5\text{SO}_3\text{F}^-$ ， AsF_6^- ，三氟乙酸酯(CF_3CO_2^-)，五氟丙酸酯($\text{C}_2\text{F}_5\text{CO}_2^-$)，七氟丁酸酯($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CO}_2^-$)，過氯酸鹽($\text{ClO}_4^- \cdot \text{H}_2\text{O}$)，對-甲苯-磺酸酯($\text{P-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$)和由下式代表之四苯基硼酸酯：



其中 R'' 獨立代表氫，氟和三氟甲基，且 n 為1至5。

上述結構VII和IX中在烯丙基上之取代基 R^{13} ， R^{14} ，和 R^{15} 各自獨立為氫，分支或不分支之(C_1 至 C_5)烷基如甲基，乙基，正-丙基，異丙基，和第三-丁基，(C_6 至 C_{14})芳基，如苯基和萘基，(C_7 至 C_{10})芳烷基如苯甲基

五、發明說明 (32)

， $-\text{COOR}^{16}$ ， $-(\text{CH}_2)_n \text{OR}^{16}$ ， Cl 和 $(\text{C}_5 \text{ 至 } \text{C}_8)$ 環脂肪物，其中 R^{16} 為 $(\text{C}_1 \text{ 至 } \text{C}_5)$ 烷基，如甲基，乙基，正-丙基，異丙基，正-丁基和異-丁基，且 n 為 1 至 5。

可隨意者， R^{13} ， R^{14} ，和 R^{15} 中之任二者可以連合形成一個環型或多環型之環狀結構。環型環狀結構可為碳環或雜環。較佳者， R^{13} ， R^{14} ，和 R^{15} 中任二者，與其所依附之各碳原子，共同形成 5 至 20 個原子之環。

多成份系統

本發明多成份系統觸媒系統具體例，包含一鎳離子源，與一有機金屬共觸媒和一第三成份兩者或其中之一結合。共觸媒選自有機鋁化合物，二烷基鋁氫化物，二烷基鋅化合物，二烷基鎂化合物，和烷基鋰化合物。

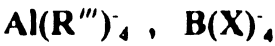
對鎳化合物並無限制，只要能提供有觸媒活性的鎳離子源即可。較佳者，鎳化合物為可溶性，且可使在反應介質中溶解。

鎳化合物含有離子性及／或中性配位基聯結於鎳原子上。離子性和中性配位基可以選自各種單配位基，雙配位基，或多配位基等部份和彼等之結合。

能夠結合於鎳以形成鎳化合物之離子配位基之代表物係陰離子配位基，其選自各鹵化物如氯化物，溴化物，碘化物或氟化物離子；假鹵化物如氰化物，氰酸鹽，硫氰酸鹽，氫化物，陰碳離子如分支和不分支之 $(\text{C}_1 \text{ 至 } \text{C}_{40})$ 烷基陰離子，苯基陰離子；亞茂基陰離子； π -烯丙基； β -二醯基化合物之烯醇酯如乙醯丙酮化 (4-戊二

五、發明說明 (33)

酸酯)，2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酸酯，和鹵化之乙醯丙酮酸酯如1,1,1,5,5,5-六氟-2,4-戊二酸酯，1,1,1-三氟-2,4-戊二酸酯，碳之酸性氧化物陰離子如羧酸酯和鹵化羧酸酯（例如乙酸酯，2-乙基己酸酯，新癸酸酯，三氟乙酸酯等）和氮之氧化物（如硝酸鹽，亞硝酸鹽等），鉍之氧化物（如鉍酸鹽），鋁之氧化物（如鋁酸鹽等），矽之氧化物（如矽酸鹽等），磷之氧化物（如磷酸鹽，亞磷酸鹽，磷等），硫之氧化物（如硫酸鹽之Triflate，對-甲苯磺酸酯，亞硫酸鹽等）；炔化物；醯胺；亞醯胺；氧化物；磷化物；硫化物；（C₆至C₂₄）芳氧化物，（C₁至C₂₀）烷氧化物，氫氧化物，羥基（C₁至C₂₀）烷基；兒茶酚；草酸酯；螯合之烷氧化物和芳氧化物。鎳化合物也可以含有絡合物陰離子如PF₆⁻，AlF₂O₃SCF₃⁻，SbF₆⁻和由下式所代表之化合物：



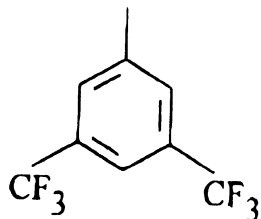
其中R'''和X獨立代表一個選自Cl，F，I，和Br之鹵素原子，或一個經取代或未取代之氫二價碳基。氫二價碳基之代表者為（C₁至C₂₅）烷基，如甲基，乙基，丙基，丁基，戊基，己基，庚基，辛基，壬基，癸基，十一烷基，十二烷基，十三烷基，十四烷基，十五烷基，十六烷基，十七烷基，十八烷基，十九烷基，廿烷基，廿一烷基，廿二烷基，廿三烷基，廿四烷基，廿五烷基，以及其中之異構物；（C₂至C₂₅）烯基，如乙烯基，烯丙基，丁烯基，戊烯基，乙炔基，辛炔基，壬炔基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

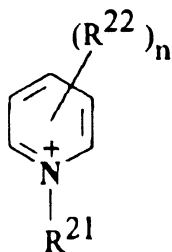
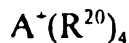
五、發明說明 (34)

，癸烯基，十一烯基，十二烯基，十三烯基，十四烯基，十五烯基，十六烯基，十七烯基，十八烯基，十九烯基，廿五烯基，以及其間之異構物；(C₆至C₂₅)芳基如苯基，甲苯基，二甲苯基，萘基，等；(C₇至C₂₅)芳烷基如苯甲基，苯乙基，苯丙基，苯丁基，苯己基，萘辛基等；(C₃至C₈)環烷基如環丙基，環丁基，環戊基，環己基，環庚基，環辛基，2-原冰片烯，2-原冰片烯基等。除上述定義外，X代表下基：



「經取代之氫二價碳基」意指前已界定之氫二價碳基之中有一或多個氫原子已被如Cl, F, Br和I之鹵素原子（例如在過氟苯基之中）；羥基；胺基；烷基；硝基；硫醇基所取代。

鎳化合物也可以含有陽離子如有機銨，有機鉦，有機鎂，和如下式所代表之吡啶根(pyridinium)化合物



其中A代表氮，砷，和磷，而R²⁰基可以獨立選自氫，分支或未分支之(C₁至C₂₀)烷基，分支或未分支之(C₂

五、發明說明 (ㄅ)

C₂₀) 烯基，和 (C₅ 至 C₁₆) 環烷基，例如環戊基，環己基，環庚基，環辛基等。R²¹ 和 R²² 為獨立選自氫，分支或未分支之 (C₂ 至 C₅₀) 烷基，線型和分支的 (C₂ 至 C₅₀) 烯基和 (C₅ 至 C₁₆) 環烷基，如上所界定者；而且 n 為 1 至 5，較佳 n 為 1，2，或 3，最佳 n 為 1。R²² 基較佳為附於吡啶環上之第 3，4，和 5 之位置。

須予指明者含於 R²⁰ 基中之碳原子總數增加在有機介質中如有機溶劑和多環單體中之過渡金屬化學物有較佳之溶解度。較佳之 R²⁰ 基選自 (C₁ 至 C₁₈) 烷基，其中整個 R²⁰ 之碳原子總數為 15 至 72，較佳為 25 至 48，更佳為 21 至 42。R²¹ 基較佳為選自線型和分支的 (C₁ 至 C₅₀) 烷基，更佳為 (C₁₀ 至 C₄₀) 烷基。R²² 較佳選自線型和分支的 (C₁ 至 C₄₀) 烷基，更佳為 (C₂ 至 C₃₀) 烷基。

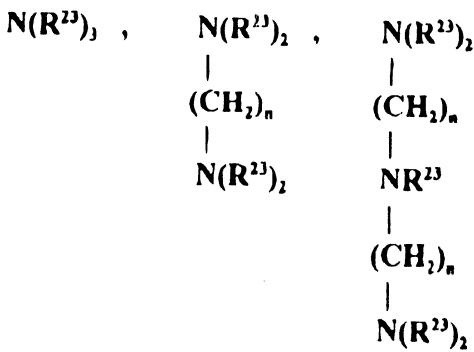
有機鉍陽離子之特定實例包括十三基鉍，甲基三辛基鉍，三(三癸基)鉍和三辛基鉍。有機鉀和有機磷陽離子之特定例子包括三(十二烷基)鉀和磷，甲基三辛基鉀和磷，三(三癸基)鉀和磷，和三辛基鉀和磷。特定之吡啶根陰離子包括廿烷基-4-(1-丁基戊基)吡啶根，廿二烷基-4-(13-廿五基)吡啶根和廿烷基-4-(1-丁基戊基)吡啶根。

合用之中性配位基，其能結合於鎳者為烯烴類；乙炔；一氧化碳；氧化氮，氮化合物如氨，烷基異氰化物，烷基異氰酸鹽，烷基異硫氰酸鹽，吡啶和吡啶衍生物

(例如 1,10-二氮雜菲，2,2'-二吡啶基)，1,4-二甲基-

五、發明說明 (30)

1,3-重氮丁二烯，1,4-二芳基-1,3-重氮丁二烯和如下式所代表之胺：



其中 R²³ 獨立為氫二價碳基或經取代之氫二價碳基，如前所界定而 n 為 2 至 10 者。脲類，腈類之如乙腈，苯並腈和其間之鹵化衍生物；有機醚之如二甘醇之二甲基醚，二噁烷，四氫呋喃，呋喃二烯丙基醚，二乙基醚，環醚之如二甘醚環狀寡聚物；有機硫化物如硫醚（二乙硫）；肼；胂；膦之如三芳基膦（例如三苯基膦），三烷基膦（如三甲基，三乙基，三丙基，三（廿五烷），和其鹵化衍生物），雙（二苯基膦基）乙烷，雙（二苯基膦基）丙烷，雙（二甲基膦基）丙烷，雙（二苯基膦基）丁烷，(S)-(-)2,2'-雙（二苯基膦基）-1,1'-雙苯基，(R)-(+)-2,2'-雙（二苯基膦基）-1,1'-雙苯基，及雙（2-二苯基膦基乙基）苯基膦；膦氧化物，膦鹵化物；下式所代表之亞磷酸：



其中 R²³ 獨立代表氫二價碳基或經取代之氫二價碳基，如前所界定；鹵氧化磷；磷酸酯，亞磷酸酯，次磷酸酯

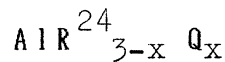
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(37)

， 酮 ， 亞 礪 如 (C₁ 至 C₂₀) 烷 基 亞 礪 ； (C₆ 至 C₂₀) 芳 基 亞 礪 ， (C₇ 至 C₄₀) 烷 芳 基 亞 礪 等 等 。 應 該 認 知 前 述 中 性 配 位 基 可 被 利 用 作 為 可 選 擇 之 第 三 成 份 ， 如 下 所 述 。

適 於 作 為 鎳 離 子 源 的 含 鎳 化 合 物 之 實 例 包 括 ； 乙 醯 α 羥 基 異 丁 酸 鎳 ， 羧 酸 鎳 ， 二 甲 基 乙 二 肟 鎳 ， 乙 基 己 酸 鎳 ， NiCl₂ (PPh₃)₂ ， NiCl₂ (PPh₂CH₂)₂ ， (P(環 己 基)₃)HNi(Ph₂P(C₆H₄)CO₂(PPh₃)(C₆H₅))Ni(Ph₂PCH=C(O)Ph)， 雙 (2,2,6,6-四 甲 基 -3,5-庚 烷 二 酸)鎳 (Ⅱ)， 六 氟 乙 酸 α 羥 基 異 丁 酸 鎳 (Ⅲ)四 水 合 物 ， 二 茂 絡 鎳 ， 乙 酸 鎳 (Ⅱ)， 溴 化 鎳 ， 氯 化 鎳 ， 二 氯 己 基 乙 酸 鎳 ， 乳 酸 鎳 ， 氧 化 鎳 ， 四 氟 硼 酸 鎳 ， 雙 (烯 丙 基)鎳 ， 及 雙 (環 戊 二 烯)鎳 。 本 發 明 多 成 份 觸 媒 系 統 之 有 機 鋁 成 份 是 以 下 式 所 代 表 ；



其 中 R²⁴ 獨 立 代 表 線 型 和 分 支 的 (C₁ 至 C₂₀) 烷 基 ， (C₆ 至 C₂₄) 芳 基 ， (C₇ 至 C₂₀) 芳 烷 基 ， (C₉ 至 C₁₀) 環 烷 基 ； Q 為 鹵 素 根 或 假 鹵 素 根 而 選 自 氯 ， 氟 ， 溴 ， 碘 ， 線 型 和 分 支 的 (C₁ 至 C₂₀) 烷 氧 基 ， (C₆ 至 C₂₄) 芳 氧 基 ； 而 且 x 為 0 至 2.5 ， 較 佳 為 0 至 2 。

代 表 性 之 有 機 鋁 化 合 物 包 括 三 烷 基 鋁 ， 如 三 甲 基 鋁 ， 三 乙 基 鋁 ， 三 丙 基 鋁 ， 三 異 丙 基 鋁 ， 三 異 丁 基 鋁 ， 三 -2-甲 基 丁 基 鋁 ， 三 -3-甲 基 丁 基 鋁 ， 三 -2-甲 基 戊 基 鋁 ， 三 -3-甲 基 戊 基 鋁 ， 三 -4-甲 基 戊 基 鋁 ， 三 -2-甲 基 己 基 鋁 ， 三 -3-甲 基 己 基 鋁 ， 三 辛 基 鋁 ， 三 -2-原 冰 片 基 鋁 ，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (38)

等等；鹵化二烷基鋁如氯化二甲基鋁，氯化二己基鋁，氯化二異丙基鋁，氯化二異丁基鋁等；二鹵化單烷基鋁如二氯化甲基鋁，二氯化乙基鋁，二碘化乙基鋁，二氯化丙基鋁，二氯化異丙基鋁，二氯化丁基鋁，二氯化異丁基鋁等；和倍半鹵化烷基鋁如倍半氯化甲基鋁，倍半氯化乙基鋁，倍半氯化丙基鋁，倍半氯化異丁基鋁等。

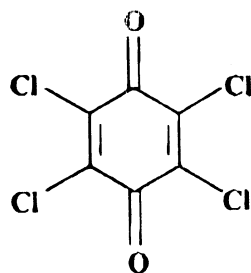
氯化二烷基鋁選自線型和分支的 (C_1 至 C_{10}) 二烷基鋁，以氯化二異丁基鋁為較佳之氯化二烷基鋁化合物。

二烷基鋅化合物為選自線型和分支的 (C_1 至 C_{10}) 二烷基鋅化合物而以二乙基鋅為較佳。二烷基鎂化合物為選自線型和分支的 (C_1 至 C_{10}) 二烷基鎂而以二丁基鎂為最佳。烷基鋰選自線型和分支的 (C_1 至 C_{10}) 烷基鋰化合物，而以丁基鋰為較佳之烷基鋰。

在本發明之實際情形中，獲自鎳離子源之觸媒系統，與選自一組共觸媒化合物之一種成份，和第三成份化合物兩者或其中之一，同被運用。

第三成份之實例為路易斯酸如 BF_3 醚酸酯， $TiCl_4$ ， SbF_5 ，三(全氟苯基)硼，三(3,5-二(三氟甲基)苯基)硼， BCl_3 ， $B(OCH_2CH_3)_3$ ，強的布忍斯特酸如六氟銻酸 ($HSbF_6$)， HPF_6 水合物，三氟乙酸 (CF_3CO_2H)，及 $FSO_3H \cdot SbF_5$ ， $H_2C(SO_2CF_3)_2CF_3SO_3H$ ，和對甲苯磺酸；鹵化化合物如六氯丙酮，六氟丙酮，3-丁烯酸-2,2,3,4,4-五氟丁基酯，六氟戊二酸，六氟異丙醇，和氯醚，即，

五、發明說明 ()



電子給予體如磷和亞磷酸酯，和烯屬的電子給予體如選自(C₄至C₁₂)脂肪族和(C₆至C₁₂)環脂族二烯烴，其如丁二烯，環辛二烯，和原冰片二烯。

強Bronsted酸的酸性可以測定其Hammet酸性函數H₀而表示。Hammet酸性函數之定義見於Advanced Inorganic Chemistry, F. A. Cotton與G. Wilkinson編，Wiley-Interscience, 1988, 第107頁。

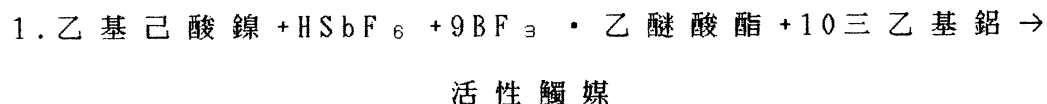
如上所述之中性配位基可被用於具有給予電子之性質之適當第三成份。

本發明之一個具體例中，多成份觸媒系統可用一方法製備，其中包括混合各觸媒成份，亦即鎳化合物，共觸媒化合物，和第三成份（如果使用），使共同在碳氫或鹵碳氫溶劑中，然後混合此預混合之觸媒系統於含至少一甲矽烷官能之多環單體之反應介質中。或改以，（假如採用適當之第三成份），任何兩個觸媒成份可以在碳氫或鹵碳氫溶劑中預混合，然後引入反應介質。其餘觸媒成份可以在加入預混合成份之前或其後加至反應介質之中。

在本發明多成份觸媒系統之一具體例中，一種典型之觸媒系統包含一鎳鹽，例如乙基己酸鎳、一有機鋁化合物，例如三乙基鋁，和各第三成份之混合物，例如BF₃乙醚酸酯和六氟銻酸(HSbF₆)，較佳之Al/BF₃乙

五、發明說明(40)

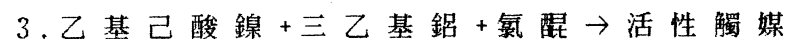
醚酸酯 / Ni / 酸莫耳比為 10 / 9 / 1 / 0.5-2。反應程式如下所記：



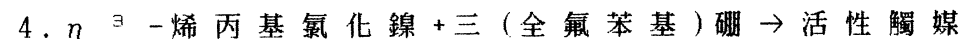
在本發明多成份系統之另一具體例中，觸媒系統包含一鎳鹽，例如乙基己酸鎳，一有機鋁化合物，例如三乙基鋁，和一第三成份路易斯酸，例如三(全氟苯基)硼，反應程式如下：



在本發明多成份系統觸媒之另一具體例中，第三成份為一鹵化化合物，選自各種鹵化活化劑。典型之觸媒系統含有一鎳鹽，一有機鋁，和一第三成份鹵化化合物，如下所示：



在本發明多成份系統觸媒之再另一具體例中，觸媒系統包含一鎳鹽(例如 n^3 -烯丙基溴化鎳二聚物)和路易斯酸(例如三(全氟苯基)硼，如下所示：



吾人已發現本發明單和多成份觸媒系統兩者之鎳陽離子絡合物之選擇影響所得聚合物之物理性質。如前所討論，吾人已發現鈮所催化而成之聚合物在常用有機溶劑中顯然比鎳所催化而成之聚合物較少可溶。通常，鈮所催化成之聚合物必須在達到明顯溶解度之前加熱於如間

五、發明說明 (41)

-三氯苯或三氯苯等氯化溶劑之中。在鮮明的對比中，本發明用鎳所催化之聚合物通常在室溫（即 25℃）可溶於如環己烷之常用非鹵化碳氫溶劑。吾人相信溶解度之不同是由於兩種聚合物間在微結構上所具有之可能差異。

令人驚奇者，吾人曾發現上列具體例 2（下稱 II 型觸媒）之多成份觸媒系統，當被用於聚合一種單體混合物，包含至少 1 莫耳百分比本發明之有三烷氧基甲矽烷官能基之多環單體（例如 5-三乙氧基甲矽烷原冰片烯），促成具有特定微結構之聚合物。非本發明之理論所能預期，吾人相信三烷氧基甲矽烷官能基之單體與作為第三成份之三（全佛苯基）硼結合而與鎳金屬作用，決定了聚合物的微結構。被 II 型觸媒系統催化而成之聚合物含有吾人相信將為獨特的 2,7-束鎳的重複單元。

如前所說明，不同的重複單元束縛構形可以用觸媒系統予以控制。例如，當使原冰片烯與 5-三乙氧基甲矽烷基原冰片烯共聚合時，吾人觀察到鈹觸媒習於促成獨為 2,3 束縛之原冰片烯單元而展現若干程度的無規性，而且顯示除非在氯化芳香族溶劑中昇高溫度否則溶解度相較不良。當採用較多之三乙氧基甲矽烷基原冰片烯（≥ 8%莫耳），則所得聚合物在二氯甲烷中的溶解度顯現增大。如果用鎳催化共聚此相同之兩種單體，微結構深賴於路易斯酸及／或相對離子的選擇。例如，當鎳鹽被用作觸媒而有三乙基鋁存在作為共觸媒和強路易斯酸時，吾人發現微結構是由路易斯酸之選擇所決定。當採用 $\text{BF}_3 \cdot \text{乙醚酸酯}$ ，所得共聚物實際上全為 2,3-束縛而明顯

五、發明說明 (42)

為無規。當採用三全氟苯基硼時，所得共聚物出現獨為 2,7 束縛所佔有。兩種共聚物可溶於甲苯等，而 2,7 束縛之聚合物溶液展示顯著較高的溶液黏度。

利用本發明之單一和多成份觸媒之反應，是在不致負面干擾觸媒系統且為單體溶劑之一種有機溶劑中進行。有機溶劑之實例為脂肪族（非極性）碳氫化合物如戊烷，己烷，庚烷，辛烷和癸烷；脂環碳氫化合物如環戊烷與環己烷；芳香族碳氫化合物如苯，氯苯，間-二氯苯，甲苯，和二甲苯；鹵化（極性）碳氫化合物如二氯甲烷，氯仿，四氯化碳，氯乙烷，1,1-二氯乙烷，1,2-二氯乙烷，1,2-二氯乙烯，1-氯丙烷，2-氯丙烷，1-氯丁烷，2-氯丁烷，1-氯-2-甲基丙烷，和1-氯戊烷。

反應溶劑之選用是基於若干因素，包括觸媒之選用和希望聚合反應是以汙漿或溶液方法進行？對本發明所載之大部份觸媒，較佳之溶劑為鹵化碳氫化合物如二氯甲烷和1,2-二氯乙烷和芳香族碳氫化合物如氯苯，簡單的碳氫化合物由於使有官能基之NB型單體所得轉化率低而少受青睞。令人驚訝者，吾人已發現某些觸媒系統，最顯著者為基於鎳化合物和鹵化烷基鋁之多成份觸媒，尤其是二鹵化單烷基鋁（例如二氯化乙基鋁），以及上列Ⅱ型觸媒，當在諸如庚烷，環己烷，和甲苯等簡單碳氫化合物中進行時，均產生優異之結果（和高的單體轉化率）。

單體總量對單與多成份觸媒所用鎳金屬之莫耳比，可在 20:1 至 100,000:1 之間，較佳為 100:1 至 20,000:1，而

五、發明說明 (43)

最佳為 200:1 至 10,000:1。

在多成份觸媒系統中，共觸媒金屬（例如鋁，鋅，鎂和鋰）對鎳金屬之莫耳比範圍由少於或等於至 100:1，較佳為少於或等於 30:1，最好是少於或等於 20:1。

所用第三成份對鎳金屬之莫耳比範圍為自 0.25:1 至 20:1。當 Brønsted 酸被用作第三成份時，酸對鎳金屬之範圍小於或等於 4:1，較佳小於或等於 2:1。

本發明之聚合反應之溫度進行於自 -100℃ 至 120℃ 之典型範圍，較佳為 -60℃ 至 90℃，最佳為 -10℃ 至 80℃。

本發明之最佳溫度是依附於若干變數，首要為觸媒之選用和反應稀釋劑之選用。所以，對於任何既定聚合反應，最佳溫度將考慮此等變數而以實驗決定。

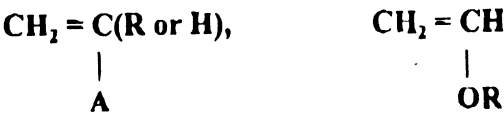
為控制用本發明單或多成份觸媒系統所進行聚合反應的速率，選擇適當之單體對觸媒莫耳比，反應器可被冷卻以緩和反應，而且反應可以進行於高沸點溶劑之中。高沸點溶劑指溶劑之沸點高於聚合之溫度。如果以加壓反應槽用於某些聚合反應，上列考慮不須列計。

以本發明方法所得聚合物之分子量 (Mn) 範圍，為產自約 10,000 至約 1,000,000，較佳為自約 20,000 至約 700,000，且最佳為自約 30,000 至約 500,000。

分子量可以控制於變更觸媒對單體之比率，亦即變更起始劑對單體之比率。較低分子量之聚合物和寡聚物也可以形成於自約 500 至約 500,000 之範圍，是在有鏈轉移劑存在之中進行聚合。大單體或寡聚物含有自 4 至 50 個重複單元者可以製自有 CTA（鏈轉移劑）存在之中，

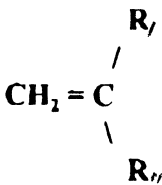
五、發明說明 (44)

CTA 是選自在相鄰碳原子間有一終結的烯屬雙鍵之化合物，其中相鄰之碳原子至少有一具有兩個氫原子附於其上。CTA 不含苯乙烯（非苯乙烯），乙烯基醚（非乙烯基醚）和共軛二烯。非苯乙烯和非乙烯基醚意指此等化合物具有下示之結構而被排除於本發明之鏈轉移劑之外：

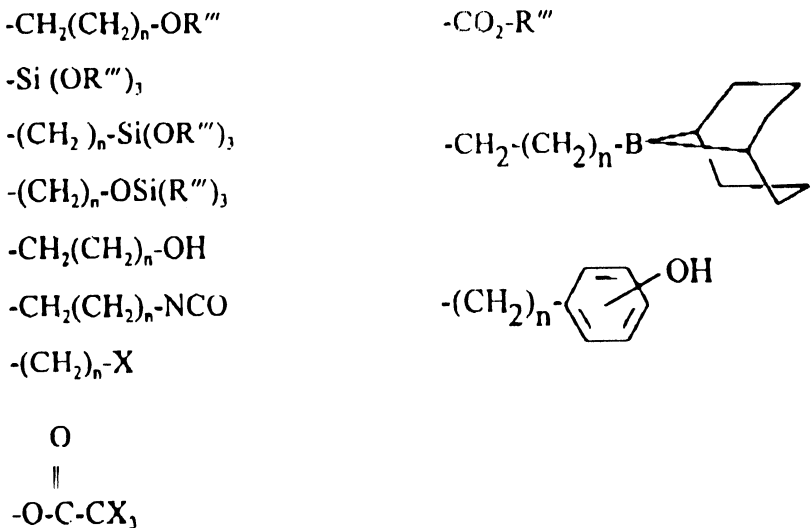


其中 A 為一芳香族取代基而 R 為氫二價碳基。

本發明較佳之 CTA 化合物以下式代表：



其中 R₁ 和 R₂ 獨立代表氫，分支或不分支之 (C₁ 至 C₄₀) 烷基，分支或不分支之 (C₂ 至 C₄₀) 烯基，鹵素，或下式列之基



其中 R''' 為分支或不分支之 (C₁ 至 C₁₀) 烷基，較佳為甲基或乙基，分支或不分支之 (C₃ 至 C₉₀) 烯基，已取代或未

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(45)

取代之($C_6 - C_{15}$)芳基，其中如該取代基出現，是選自分支或不分支之($C_1 - C_{10}$)烷基或鹵烷基，和鹵素，X為氯，氟，溴或碘，n為0至20，較佳為1至5。

在上列之鏈轉移劑中， α -烯烴之具有2至10個碳原子者為較佳，例如乙烯，丙烯，4-甲基-1-戊烯，1-己烯，1-癸烯，1,7-辛二烯，和1,6-辛二烯，或異丁烯。

對任何既定結果之最佳條件，須由熟悉此技術者考慮上列各因素而以實驗決定，其間為若干一般性原則，可以便於作適當之利用。吾人已知通常 α -烯烴（例如乙烯，丙烯，1-己烯，1-癸烯，4-甲基-1-戊烯）為最有效之鏈轉移劑，而1,1-雙取代之烯烴（例如異丁烯）較不有效。換言之，如擬達成一種既定分子量時，異丁烯之濃度必須遠高於選用乙烯者，而其他事項則為相同。苯乙烯類之烯烴，共軛二烯，和乙烯基醚由於已有所述之觸媒聚合之傾向而非有效之鏈轉移劑。

CTA 可用之量，相對於NB型單體之總莫耳數，其範圍自約0.10莫耳%至50莫耳%以上。較佳者，所用CTA在0.10至10莫耳%，更佳自0.1至5.0莫耳%。如上所討論，根據觸媒形式和敏感性，CTA效率和所預期之端基，CTA之濃度可以超過50莫耳%（基於存在NB-官能基單體之總數），例如60至80莫耳%。較高之CTA濃度（例如大於100莫耳%）可能需要用於達成本發明之低分子量具體例，其如在寡聚物和大單體之應用。須予指出其為重要且令人驚訝者，其至如此高之CTA濃度（異

五、發明說明 (46)

丁烯除外) 不致被共聚入聚合物主幹，但能插入於各聚合物鏈上作為終端基。除了鏈轉移，本發明供給一種方法用以將一終結之 α -烯屬端基置於聚合物鏈之末端。

如前所討論，在有本發明之CTA存在時所產生之聚合物具有烯屬端基附於其終端上，如以上之結構 III a 和 IV a 所示。

製自本發明有此類CTA存在時之聚合物，具有自約5,000至約500,000範圍之分子量(Mn)，較佳自約10,000至約300,000，最佳自約20,000至約200,000。

本發明之光可界定組成物含有上述甲矽烷官能基化之加成聚合之多環成份，溶劑，和光起始劑成份。任何適當之光起始劑可被採用，只要能引發水解和隨後之固化和甲矽烷官能基化多環聚合物之基質接著即可。芳香族雙疊氮化物，產生二胺之化合物，以及產生光酸之化合物為可用之光起始劑實例。

芳族雙疊氮化物之實例為4,4'-二疊氮基Calchone, 2,6-雙(4'-疊氮基苯亞甲基)4-甲基環己酮，4,4'-二疊氮基二苯基醚，4,4'-二疊氮基苯並酚，4,4'-二疊氮基二苯基，2,2'-二疊氮基芪，4,4'-二疊氮基-3,3'-二甲基二苯基，2,7-二疊氮基芴，和4,4'-二疊氮基二苯基甲烷。上述組成之一或多種可被採用。

產生二胺之化合物，其實例為芳香族或脂肪族的間-硝基苯甲氧羰基之胺基甲酸酯，2,6-二硝基苯甲氧羰基之胺基甲酸酯，以及 α, α -二甲基-3,5-二甲氧基苯甲

五、發明說明(47)

羰基之胺基碳酸酯，為當被用光照射時產生二胺之化合物。實際之例為苯胺，環己基胺，吡啶，六伸甲基二胺，三乙烯四胺，1,3-(二胺基甲基)環己烷，4,4'-二胺基二苯基醚，4,4'-二胺基二苯基甲烷，伸苯基二胺，間-硝基苯甲氧羰基之胺基甲酸酯，2,6-二硝基苯甲氧羰基之胺基甲酸酯，以及 α, α -二甲基-3,5-二甲氧基苯甲氧羰基之胺基甲酸酯，此等組合物之一或多種可被用作適用之光起始劑。

光酸之實例為鎢鹽，鹵化有機化合物，醌二疊氮化合物， α, α -雙(磺基)重氮基甲烷化合物， α -羰基- α -磺基重氮基甲烷化合物，碘化合物，有機酸酯化合物，有機酸醯胺化合物，有機酸亞醯胺化合物等。鎢鹽之實際例為未被取代或對稱或不對稱而取代以烷基，烯基，芳烷基，芳基，重氮鹽之附有離環基者，鉍鹽，碘鎢鹽，鉭鹽，鎂鹽，鉀鹽，氧鎢鹽等。此等鎢鹽之相對陰離子並無限制，只要是能夠形成相對陰離子的化合物即可。其實例為硼酸，砷酸，磷酸，銻酸，磺酸，羧酸，以及其間之鹵化物。對於鹵化之有機化合物無特別限制，只要是有機化合物的鹵化物即可，並且可以採用各種習用之化合物。實際之例包括含鹵素之噁二唑化合物，含鹵素之三嗪化合物，含鹵素之乙醯苯化合物，含鹵素之二苯甲酮化合物，含鹵素之亞碲化合物，含鹵素之碲化合物，含鹵素之噻唑化合物，含鹵素之噁唑化合物，含鹵素之三唑化合物，含鹵素之2-吡喃酮化合物，含鹵素之

五、發明說明 (48)

脂肪族碳氫化合物，含鹵素芳香族碳氫化合物，其他含鹵素雜環化合物，鹵化磷基化合物等。含鹵素阻焰劑，其如三(2,3-二溴丙基)phosphenate，三(2,3-二溴-3-氯丙基)phosphenate，氯四溴乙烷，六氯苯，六溴苯，六溴環十二烷，六溴雙苯基-三溴苯基芳基醚，四氯雙酚A，四溴雙酚A，雙(溴乙基醚)四溴雙酚A，雙(氯乙基醚)四氯雙酚A，三(2,3-二溴丙基)異氰尿酸酯，2,2-雙(4-羥基-3,5-二溴苯基)丙烷，2,2-雙(4-羥基乙氧基-2,4-二溴苯基)丙烷等；以及有機氮化合物等，其如二氯二苯基三氯乙烷，六氯化苯，五氯酚，2,4,6-三氯苯基-4-硝基苯基醚，2,4-二氯苯基-3'-甲氧基-4'-硝基苯基醚，2,4-二氯苯氧基乙酸酯，4,5,6-四氯硫，2,4,5,4'-四氯二苯基砒。間-醌二疊氮化合物之實例為1,2-苯醌二疊氮基-4-磺酸酯，1,2-萘醌二疊氮基-4-磺酸酯，1,2-萘醌-二疊氮基-5-磺酸酯，1,2-萘醌二疊氮基-6-磺酸酯，2,1-萘醌二疊氮基-4-磺酸酯，2,1-萘醌二疊氮基-5-磺酸酯，2,1-萘醌二疊氮基-6-磺酸酯，其他醌二疊氮基衍生物磺酸酯，1,2-苯醌二疊氮基-4-磺酸氯，1,2-萘醌二疊氮基-4-磺酸氯，1,2-萘醌二疊氮基-5-磺酸氯，1,2-萘醌二疊氮基-6-磺酸氯，2,1-萘醌二疊氮基-4-磺酸氯，2,1-萘醌二疊氮基-5-磺酸氯，2,1-萘醌二疊氮基-6-磺酸氯，及其他醌二疊氮衍生物之磺酸氯。 α, α -雙(磺基)重氮基甲烷化合物之實例為未被取代或對稱或不對稱而已取代之 α, α -雙(磺基)重氮

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(49)

基甲烷之附有烷基，烯基，芳烷基，芳基，或雜環基等者。 α -羥基- α -磺基重氮基甲烷化合物之實例為未被取代或對稱或不對稱而已被取代之 α -羥基- α -磺基重氮基甲烷之附有烷基，烯基，芳烷基，芳基，或雜環基者。磺化合物之實例為未被取代或對稱或不對稱而已被取代之磺化合物或二磺化合物等之附有烷基，烯基，芳烷基，芳基或雜環基者，有機酸酯之實例為未被取代或對稱或不對稱而已被取代之羧酸酯，磺酸酯等之附有烷基，烯基，芳烷基，芳基或雜環基者。有機酸鹽胺基之實例為未被取代或對稱或不對稱而已被取代之羧酸鹽胺，磺鹽胺等之附有烷基，烯基，芳烷基，芳基，或雜環基者。有機亞鹽胺之實例為未被取代或對稱或不對稱而已被取代之羧酸亞鹽胺，磺酸亞鹽胺等之附有烷基，烯基，芳烷基，芳基，或雜環基者。一或多種光酸光起始劑可以被利用於本組成物。

所用光起始劑成份之用量範圍為每100重量份甲矽烷官能基化聚合物自約0.1至100重量份，較佳為0.1至10重量份。

在本發明之一具體例中，光可界定之組成物作為從溶液所成之塗層被澱積於所需之基質上。本聚合物（特別是由鎳催化之Ⅱ型組成物）在有機溶劑中具有良好之溶解度，並且可以用業者習知之方法，如旋轉塗覆，浸塗，刷塗，輥塗，噴塗，溶液模鑄，流化床澱積，電鍍，真空澱積，擠押塗覆，幕塗(Curtain coating)，凸

五、發明說明 (50)

塗 (Meniscus coating) 等。通常，旋轉塗覆因其簡單而有高度均勻性而為較佳。鑄膜在各項性質之中具有超越之性質者如韌性，在溶劑中耐龜裂和接著性。。含 2,7-束縛之聚合物組成物在膜須提高其機械完整性時為較佳。

對於旋轉塗覆，聚合物光從反應介質中被分離，並予純化以除去用過之觸媒系統成份。經純化之聚合物然後再溶於非鹵化之有機溶劑。須注意本發明聚合物也可以溶於鹵化之溶劑，然而這些溶劑在微電子工業中是避免使用。適合之溶劑包括環己烷，甲苯，二甲苯和苯烷。聚合物溶液在溶劑中之固含量較佳為 5 至 50 重量 %。最好之固含量自 5 至 30 重量 % 之範圍。溶液黏度可為自 10 至 50,000 厘泊 (cp) 之範圍。光起始劑和所需之添加物如光敏感劑，貯存穩定劑等可於此時加至旋塗溶液。光起始劑敏感劑包括多環芳香族物如芘和 Perlene。光酸起始劑之敏感化載於美國專利第 4,250,053；4,371,605；和 4,491,628 等號，於此提供參考。

然後模鑄溶液被旋轉塗覆於所需基質上，旋轉速率自 200 至 5,000 轉 / 分鐘 (rpm)，為時自 20 至 200 秒。膜之厚度為旋轉速率與時間之函數。通常，膜具 0.2 至 50 微米之厚度，雖然採用其他塗覆技術時，膜之厚度可能較厚以至達 500 微米。經過旋轉之膜被昇高溫度加熱至約 90°C 至 150°C，歷經約 1 至 10 分鐘之短時間。此膜經過光罩用電束或電磁輻射如 X 光，紫外或可見輻射成像。適當之輻射源包括汞，汞 / 氬，和 氬燈，X 光或電子束

五、發明說明 (51)

。輻射被對射線敏感之光起始劑吸收，然後變為活性而引起在甲矽烷基之矽原子上之可水解取代基之水解作用，隨後使聚合物固化並接著於基質上。如果用較佳之光酸起始劑，光酸（在曝於輻射時）在聚合物之曝光區域產生自由酸。自由酸催化在甲矽烷基之矽原子上之可水解基分裂，引發聚合物之固化，在曝光區域將聚合物從溶劑可溶解之狀態轉化至溶劑不能溶解之狀態。可溶解區域（聚合物之未曝光區域）易用適當之溶劑顯影劑予以除去。如果需要，膜可以在約 90℃ 至 200℃ 之溫作後續固化，其時間通常短於 1 小時。鑄膜在各項性質中具有優越之性質，如韌性，對溶劑耐龜裂，以及接著性。

以下各實施例係供舉例說明，無論如何非作限制之用。

分子量測定

例示聚合物之分子量以相對於聚原冰片烯標準而測定，標準是根據 W0 95/14048 (1995 年五月廿六日公告)，用該公告之觸媒 A [η^3 -丁烯基] (環辛-1,5-二烯) 鎳，與癸烯-1 作為鏈轉移劑以控制分子量。所得樣品之絕對分子量用粒度排近色層分析法 (SEC-size exclusion chromatography) 與低角度雷射光散射 (LALLS)。所得分子量數據被用於構成一校正曲線，以供分子量測定並與習用聚苯乙烯標準比較。運用此項程序，已校正之 PNB 分子量大概比聚苯乙烯標準分子量高出 1.6 倍。經校正分子量數據列於下表：

五、發明說明 (52)

分子 量	分子 量
聚 苯 乙 烯 標 準	聚 原 冰 片 烯 標 準
3,040,000	5,000,000
330,000	540,000
66,000	103,000
9,200	14,800
255	400

接 著 試 驗

以下概述本發明聚合物膜／塗層對被利用於微電子工業之一般基質之接著現象而進行試驗之接著試驗。

矽基質用矽晶圓（4吋直徑）在1100℃經12小時製成典型1000至2000埃矽石層。金屬基質是以金屬層施於經氧化之矽晶圓之表面。此係將所需之金屬（例如鋁，銅，銀，金）澱塗於矽基質之表面至約1000至3000埃之厚度。一種適當之接合層可以依所需用於矽基質與金屬表面層之間以助接著。對於銅，銀，和金基質之例示中，一種鈦接合層（60至100埃厚）被用於二氧化矽基質和金屬層之間。

本發明聚合物溶液是以試驗之聚合物溶於溶劑（例如氯苯，苯）而製成。基質被置於旋轉塗覆裝置之真空夾頭之中央。然後於700至3000rpm旋轉基質30秒。經過塗覆之基質被加熱至90至95℃，為時20至30分鐘（空氣中）以驅除大部份溶劑。然後將已塗覆之基質置於氮氣沖刷之爐中，逐漸加熱（5℃／分鐘）至最後溫度為250至

五、發明說明(53)

350℃。一經到達，維持最後溫度一小時以固化聚合物。此最後固化溫度隨所需固化程度而定。然後使已經固化之膜冷卻至室溫。固化程序並非完善而其他時間／溫度組合對適應各實施例具有相似之意義。

聚合物膜之一小時區域（大約1平方公分）被用鑽石刻刀刻劃。以一片Scotch™牌膠帶（Magic™牌第810號，由3M公司製售）貼於已刻劃區域並於隨後揭起。以顯微鏡審視已刻劃區域有無膜層被除去。如被刻劃範圍未被膠帶除去則試樣通過接著試驗。

膜之厚度和折射率量測

膜厚和折射率（穿電TE. Transverse electric）和穿磁（TM-Transverse magnetic）是以稜鏡耦合器系統（2010型，Meticon公司，Pennington, N.J.）用HeNe雷射（632.8nm）和一立方鉛稜鏡同時量測折射率（TE和TM）與膜厚而測出。所得數值為TE模式和 Δn 。 Δn （TE與TM之差）為試樣之雙折射值。

光蝕刻製紋

為測定本發明聚合物能否克服光蝕刻方法的粗糙狀況，並量測其介電常數，經聚合物塗覆之金屬基質被製作紋樣如下。

經由已固化聚合物塗覆之金屬基質（矽-二氧化矽-金屬-聚合物）製備如上述供接著試驗者。以所需金屬（例如Al, Cu, Ag, Au）於聚合物層頂上濺鍍至1000至3000埃之厚度（矽-二氧化矽-金屬-聚合物-金屬）。然

五、發明說明 (54)

後用一光阻劑 (Microposit® SC1827, Shipley公司供應) 旋塗於基質上, 所用旋塗程序如上述說明 (在圖解下方之步驟1, 並用Shipley之顯影劑Microposit® 344顯影)。經過光阻塗覆之基質 (矽-二氧化矽-金屬-聚合物-金屬-光阻) 在熱板上軟烘於90至95℃ 2分鐘。待顯影 (即待除去) 之光阻區域曝於UV光 (步驟2)。
Microposit® 354顯影劑是被用於除去已曝光之光阻以曝露其下之金屬 (步驟3)。然後將基質於熱板烘於115至120℃ 2分鐘。至此經過曝光之金屬基質被蝕刻而達其下之聚合物層。各種金屬有特定之蝕刻溶液如下:

Al-PAN (16份磷酸, 1份乙酸, 和1份硝酸與1份水)

Au-I₂/KI (等莫耳濃度, 1莫耳濃度)

Cu-H₂SO₄/H₂O (稀) (2%, 溶液)

Ag-NH₄OH/H₂O₂ (稀) (2%過氧化溶液, 1莫耳濃度NH₄OH)

Ti-HF/NH₄F (稀) (等莫耳濃度, 1莫耳濃度)

隨著蝕刻步驟之後, 所餘光阻劑被用丙酮, 甲醇, 異丙醇, 或市售光阻剝除劑除去。

用Hewlett-Packard LCR量側儀 (型號4263A) 探入聚合物以至其下之金屬 (基面) 而量測電容和電導性, 亦即探頭被置於成紋金屬表面而其他探頭被置於基面上。電容器之直徑被量出以計算電容讀數之電容率和損耗因數。這些數值常以介電常數提報。量測之頻率為10仟赫而偏壓為1伏特。

五、發明說明 (55)

觸媒 A

將六氟銻酸 (HSbF_6 , 0.708克 , 3 毫莫耳) 置於乾燥 , 充氮之 Teflon[®] 瓶中 , 附一 Teflon[®] 蓋 / 閥而內容一磁攪拌棒。將瓶於酒精 / 乾冰中冷卻 , 並加入乙基己酸鎳 (Ni在礦油精中為 8 重量% , 3.8 毫升 , 3 毫莫耳) , 使內容物被加熱至室溫。所得觸媒作為「觸媒 A」。觸媒 A 可在冷凍櫃中貯存數天而在使用時未明顯變壞。觸媒 B。

對容有雙 (環辛-1,5-二烯) 鎳 (2.75克 , 10毫莫耳) 之燒瓶 , 加入丁烯溴 (1.35克 , 10毫莫耳) 和丁二烯 (2.5克) 於甲苯 (24毫升) 之溶液。獲得深紅色之溴化 (丁烯基) 鎳二聚體溶液。在室溫減壓下 2 小時後溶劑被除去。對所得粉劑加入有 1,5-環辛二烯 (3.6毫升) 在四氫呋喃 (32毫升) 之溶液。在冷卻至 0°C 之後加入六氟磷酸鉍 (3.5克 , 10毫莫耳) 至所成之混合物中 , 然後加熱至室溫並攪拌一小時。

溶劑在減壓下除去 , 並加入二氯甲烷 (24毫升) 。不溶之溴化鉍被過濾 (在氮氣中) 除去 , 使生成物在二氯甲烷中成為溶液。減少溶液容量 , 然後加入二乙基醚而得觸媒 B { [η^3 -丁烯基) (環辛-1,5-二烯) 鎳] 六氟磷酸酯 } (1.3克) , 為橙色結晶。

溶液 C

以 10 克獲自 Aldrich 化學公司之聚丁二烯 (分子量 M_n 420,000 , 由於丁二烯之 1,2 結合之乙烯基為 9%) 溶於

五、發明說明 (56)

200 毫升二氯甲烷中。溶液經過 4A 篩並用氮沖刷而乾燥。

溶液 D

用三乙氧基矽烷使 1,2-聚丁二烯官能基化，在甲苯中成 50 重量%，甲苯購自 United Chemical Technologies (產品 #PS078.5)。

觸媒 E

此項合成依照 T. M. G. Carneiro 等人, Quimica Nova, 1988, 11, 215 之文獻方法。以 PPh_3 (5.0 克, 19.1 毫莫耳) 在甲苯 (150 毫升) 中之汙漿和內鹽 (Ylid) PhC(=O)CHPPh_3 , (7.3 克, 19.1 毫莫耳) 加至一已冷卻 (0°C) 之 Ni(COD)_2 (5.3 克, 19.1 毫莫耳) 在甲苯 (80 毫升) 中之汙漿中。加畢, 此混合物變成紅棕色汙漿。使混合物加熱至室溫並再攪拌 21 小時。然後此混合物被加熱 2 小時至 50°C 。再冷卻至室溫並再攪拌 16 小時。然後過濾此混合物而得紅棕色濾液, 除去溶劑後產生棕色殘留物。溶解此殘留物於甲苯 (50 毫升), 在加入己烷 (50 毫升) 後形成褐色沉澱。將此混合物貯於冷凍櫃過夜而生金褐色固體 (觸媒 E) $(\text{PPh}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NiPCH}=\text{C(=O)Ph}$, 經過濾, 用己烷清洗, 並乾燥, 產品 10.5 克 (79%)。

觸媒 F

對含有雙 (環辛-1,5-二烯) 鎳 (2.75 克, 10 毫莫耳) 之燒瓶加入丁烯溴 (1.35 克, 10 毫升) 和丁二烯 (2.5 克) 在甲苯 (24 毫升) 中之溶液。得溴化 (丁烯基) 鎳

五、發明說明 (57)

二聚體之深紅溶液。二小時後在室溫以減壓除去溶劑而得自由流動深紅-棕色固體之觸媒。

觸媒 G

以 5 克 (27 毫莫耳) 之 2,2,6,6-四甲基庚烷-3,5-二酮 (DPM) 溶於 13.5 毫升乙醇中。於此溶液加入 3.9 克 (13.5 毫莫耳) 之 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在 35 毫升 50% 水性乙醇所成之溶液。對此所得正在攪拌中之溶液加入 1.1 克 (13.5 毫莫耳) 氫氧化鈉在 35 毫升 50% 乙醇中之溶液。立即過濾得薄荷綠色固體 ($\text{Ni}(\text{DPM})_2$ 之二水物)。過濾固體，用 50% 乙醇水液清洗，風乾過夜。在 110°C 烘爐中乾燥固體直至恆重 (約 10 小時) 以除去絡合物中之水份。得紫色粉狀物，產率 4.6 克 (80%)。從二氯乙烷中再結晶得紫色晶體，產率 1.9 克 (33%)。

比較例 1

於 3 公升玻璃聚合皿上裝置機械攪拌器及葉片，加入原冰片烯 (210 克，2.23 莫耳) 及 1-癸烯 (5.3 毫升，0.28 莫耳) 和二氯乙烷 (2 公升)。對此經攪拌之溶液在室溫中加入觸媒 (觸媒 B，0.205 克，0.558 毫莫耳)。聚合立即發生於溫度昇至 54°C 之時。

聚合 1 小時後，聚合物成「蛋糕」狀，加入甲醇予以終結。用過濾將聚合物分離，在過量甲醇清洗後於 80°C 真空過夜乾燥而得共聚生成物 (195 克，93% 產率)。GPC 分析顯示共聚物之分子量 (M_w) 為 153,000 (M_n 60,200)。

五、發明說明 (58)

具有已熱成長之二氧化矽層之矽晶圓，以 2,000rpm 旋塗以比較例 1 (20.79 片烯聚合物之溶液 (20.79 重量 % 於氯苯中為， $\eta = 80$ 厘泊)。繼而固化得 8.2 微米之聚合物膜。

膜自晶圓上之脫層現象發生於浸入沸水 1.5 分鐘再浸入液氮 1.5 分鐘之後，。聚合物折射率為 1.521 (TE 模式) 而雙折射 $\Delta n = 0.0004$ 。因為聚合物在曝於 (15 秒) 光阻顯影劑 (稀氫氧化鈉) 時脫層，因而不可能作光蝕刻。聚合物之電容率為 2.5 (用鋁影罩電容器軟烘於 90℃ 30 分鐘)。

比較例 2

對 100 毫升玻璃小瓶裝置 Teflon 塗覆之攪拌棒，加入原冰片烯 (4.6 克，48.8 毫莫耳)，氯苯 (35 毫升) 和三乙氧基甲矽烷基原冰片烯 (1.12 毫升，4.24 毫莫耳)。對此經攪拌之溶液在室溫加入乙基己酸鈹 (0.13 毫升之在環己烷之 0.1M 溶液，13 微莫耳)，繼之加入三 (五氟苯基) 硼 (117 微莫耳，在石油英)。使反應進行過夜，然後注入甲醇以扼殺反應。所生成聚合物不溶於環己烷和熱的 α -二氯苯等。

比較例 3

對裝有 Teflon[®] 塗覆之攪拌棒之 100 毫升玻璃小瓶加入原冰片烯 (5 克，53.1 毫莫耳)，二氯甲烷 (35 毫升) 和三乙氧基原冰片烯 (5.0 毫升，19.1 毫莫耳)。對此經攪拌之溶液在室溫中加入乙基己酸鈹 (0.9 毫升，

五、發明說明 (59)

0.029M 鋇在二氯乙烷中之溶液，26微莫耳），及二乙基鋁氯（0.07毫升，在己烷中之3.4莫耳濃度之溶液，238微莫耳）。使反應進行一週，然後注入甲醇扼殺反應。用過量甲醇清洗聚合物後乾燥。共聚物之產率為5.8克。GPC分析顯示共聚物之分子量（ M_w ）為124,000而聚合擴散性為5.8。質子NMR數據指出共聚物大約含有28莫耳%之三乙氧基甲矽烷基原冰片烯和72莫耳%之原冰片烯。

聚合物溶液（7.3重量%於氯苯中）以旋轉塗覆於二氧化矽和鋁之基質上（750rpm，經固化之膜厚為4.5微米）。折射率為1.506（TE模式）， $\Delta n=0.0024$ 。電容率2.9。高電容率數值是由於聚合物中高量殘餘觸媒和大粒不純物。大粒不純物經測定應係不溶解之聚合物，更說明用鋇催化之聚合物之不良溶解性（甚至在氯化溶劑之中）。

實施例 1-5

對裝有Teflon®塗覆之攪拌棒之100毫升玻璃小瓶加入原冰片烯（4.0克，42.4毫莫耳），二氯甲烷（40毫升），三乙氧基甲矽烷基原冰片烯（2.8毫升，10.6毫莫耳）和1-己烯（用量如下表所示）。對此已攪拌之溶液在室溫中加入觸媒A（0.012毫克，13微莫耳），三氟乙硼·乙醚酸酯（0.015毫升，117毫莫耳）和最後加入三乙基鋁（0.077毫升在環己烷之1.7莫耳濃度之溶液，130微莫耳）。18小時後此反應被傾倒所成溶液進入大

五、發明說明 (60)

量經攪拌之醇中而終止，過濾，用過量甲醇清洗，並在加熱之真空爐（80℃）中過夜乾燥而得生成物。

實施例	1-己烯	1-己烯	轉化率		
編號	(毫升,毫莫耳)	(對單體之莫耳%)	(%)	M _w	M _n
1	0.0	0	56	462,000	136,000
2	0.0165,0.133	0.25	61	334,000	104,000
3	0.066,0.53	1	64	159,000	57,000
4	0.132,1.06	2	74	102,000	39,000
5	0.264,2.12	4	59	103,000	24,000

對從實施例 1 和 5 回收之聚合物之質子 NMR 光譜以含氘氯仿記錄。在 3.8ppm 之單共振被設定為在三乙氧基甲矽烷基原冰片烯單體上之乙氧基之伸甲基質子 (-CH₂-)，由此訊號之積分可以決定在所得共聚物中三乙氧基甲矽烷基原冰片烯所配入之程度。在實施例 1 中，共聚物組成原冰片烯／三乙氧基甲矽烷基原冰片烯為 83／17；而在實施例 5 中共聚物組成為 82.5：17.5。另在實施例 5 所得共聚物之 NMR 光譜中展現在 5.3-6.2ppm 區段中之共振顯示衍生自 1-己烯鏈轉移劑之烯屬終端基）。

實施例 6-10

對裝有經 Teflon[®] 塗覆攪拌棒之 100 毫升玻璃瓶加入

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (b1)

原冰片烯 (40克 , 42.4毫莫耳) , 二氯甲烷 (40毫升) , 三乙氧基甲矽烷基原冰片烯 (2.8毫升 , 10.6毫莫耳) 和 1-己烯 (用量如下表) 。對此經過攪拌之溶液在室溫中加入乙基己酸鎳 (0.01毫升 , 8 重量 % 之鎳在礦油精中之溶液 , 13微莫耳) , 三 (五氟苯基) 硼 (在石油英中 , 117 微莫耳) 及最後之三乙基鋁 (0.077毫升 , 在環己烷之 1.7莫耳濃度溶液 , 130 微莫耳) 。使反應進行 18 小時 , 將反應中之溶液傾入大量攪拌過之甲醇中以終結反應 , 用過量甲醇清洗 , 在真空爐 (80℃) 中加熱過夜而乾燥而得生成物。

實施例 編號	1-己烯 (毫升,毫莫耳)	1-己烯 (對單體之莫耳%)	轉化率 (%)	M _w	M _n
6	0.0	0	45	n.d.	n.d.
7	0.0165,0.133	0.25	58	n.d.	n.d.
8	0.066,0.53	1	43	1,134,000	343,000
9	0.132,1.06	2	34	1,068,000	312,000
10	0.264,2.12	4	25	766,000	240,000

從實施例 10 所得聚合物之質子 NMR 光譜用含氘氯仿記錄。在 3.8 ppm 之單共振被設定為在三乙氧基甲矽烷基原冰片烯單體上伸甲基質子 (-CH₂ -) , 從該訊號之積分可

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (b>)

以決定在所得共聚物中三乙氧基甲矽烷基原冰片烯所配入程度。在實施例 10 中，共聚物組成為 85:15 之原冰片烯 / 三乙氧基甲矽烷基原冰片烯。在實施例 6 和 7 所得共聚物，因形成黏性溶液而無法獲得可依賴之 GPC 數據。

實施例 11

對裝有用 Teflon[®] 塗覆之攪拌棒之 100 毫升玻璃瓶加入原冰片烯 (4.12 克, 43.8 毫莫耳)，二氯乙烷 (35 毫升)，亞乙基原冰片烯 (0.35 毫升, 2.65 毫莫耳)，三乙氧基甲矽烷基原冰片烯 (0.35 毫升, 1.3 毫莫耳) 和癸基原冰片烯 (1.44 毫升, 5.3 毫莫耳)。對此經過攪拌之溶液在室溫中加入乙基己酸鎳 (0.01 毫升, 8% 之礦油精中 8% 之鎳溶液, 13.0 微莫耳) 和乙基二氯化鋁 (0.04 毫升, 在己烷中為 3.4 毫莫耳濃度之溶液, 150 微莫耳)。使反應進行二小時，然後注入甲醇以扼殺反應。用過量甲醇清洗聚合物並予乾燥。共聚物之產率為 1.7 克。GPC 分析知聚合物之分子量 (Mw) 為 72,000 而聚合擴散性為 2.4。質子 NMR 確定生成物為所有四種單體之共聚物。

實施例 12

對裝有經 Teflon[®] 塗覆攪拌棒之 100 毫升玻璃瓶加入原冰片烯 (4.12 克, 43.8 毫莫耳)，二氯乙烷 (35 毫升)，亞乙基原冰片烯 (0.35 毫升, 2.65 毫莫耳)，和三乙氧基甲矽烷基原冰片烯 (0.35 毫升, 1.3 毫莫耳)。對此已過攪拌之溶液在室溫中加入 1:1 毫莫耳 / 毫莫耳在二氯

五、發明說明(63)

甲烷(0.1莫耳濃度)中之乙基己酸鋁和二甲基苯胺鎘四(五氟苯基)硼(13.0微莫耳),和三乙基鋁(0.09毫升,0.65毫莫耳)。使反應進行一小時,然後注入甲醇以扼殺反應。用過量甲醇清洗聚合物並予乾燥。三共聚物之產率為1.3克。GPC分析顯示聚合物分子量(M_w)為64,000而聚合擴散性為2.15。質子NMR確定生成物為所有三種單體之三共聚物。

將聚合物之溶液(在氯苯中17.2重量%)被旋轉塗覆(1250rpm)於二氧化矽和鉛的基質上(經固化之膜厚為2.5微米)。折射率1.536(TE模式) $\Delta n=0.0005$ 。聚合物通過在兩種基質上的膠帶試驗。在曝於沸水(1.5分鐘)並繼之以液氮(1.5分鐘)後聚合物無脫層情形。電容率為3.1是由於聚合物中殘存觸媒而較高。

實施例 13

對裝有經Teflon[®]塗覆之攪拌棒之100毫升玻璃瓶加入原冰片烯(4.7克,49.8毫莫耳),二氯乙烷(35毫升)和三乙氧基甲矽烷基原冰片烯(0.7毫升,2.7毫莫耳)。對此已攪拌之溶液在室溫加入觸媒A(0.012克,13微莫耳),三氟化硼·乙醚酸酯(0.015毫升,117微莫耳)及最後之三乙基鋁(1.3毫升,為0.1莫耳濃度在庚烷中之溶液,130微莫耳)。

60分鐘後反應被注入甲醇(3毫升)所終結。然後用過量甲醇清洗聚合物並在加熱真空爐中過夜烘乾而得生成物(4.6克,85%轉化)。GPC分析表示共聚物分子量

五、發明說明(04)

(M_w) 為 491,000 (M_n 為 116,000) , 顯示玻璃轉移溫度為 373℃。質子 NMR 表明共聚物組成為 95:5 之原冰片烯 / 三乙氧基-甲矽烷基原冰片烯。

實施例 14

對裝有由 Teflon® 塗覆之攪拌棒之 100 毫升玻璃瓶加入原冰片烯 (4.6 克, 48.8 毫莫耳), 二氯乙烷 (50 毫升) 和三乙氧基甲矽烷基原冰片烯 (0.97 毫升, 3.7 毫莫耳)。對此經攪拌之溶液於 60℃ 加入觸媒 A (0.012 克, 13 微莫耳), 三氟化硼·乙醚酸酯 (0.015 毫升, 117 微莫耳) 和最後加入的三乙基鋁 (0.077 毫升, 為 1.7 莫耳濃度在庚烷中之溶液, 130 微莫耳)。

反應 60 分鐘後注入甲醇 (3 毫升) 終止反應。然後用過量甲醇清洗聚合物並於加熱之真空爐中過夜烘乾, 得生成物 (3.9 克, 70%)。GPC 分析表現共聚物分子量 (M_w) 為 68,100 (M_n 為 34,900)。

實施例 15

對裝有由 Teflon® 塗覆之攪拌棒之 100 毫升玻璃瓶加入原冰片烯 (4.6 克, 48.8 毫莫耳), 二氯乙烷 (50 毫升) 和三乙氧基甲矽烷基原冰片烯 (1.12 毫升, 4.24 毫莫耳)。對此經攪拌之溶液在室溫加入觸媒 A (0.012 克, 13 微莫耳), 三氟化硼·乙醚酸酯 (0.015 毫升, 117 微莫耳) 和最後加入的三乙基鋁 (0.077 毫升, 為 1.7 莫耳濃度在環己烷中之溶液, 130 微莫耳)。

反應 60 分鐘後注入甲醇 (3 毫升) 終止反應。然後用

五、發明說明(05)

過量甲醇清洗聚合物並於加熱之真空爐中過夜烘乾，得生成物（4.0克，70%）。GPC分析表現共聚物分子量（ M_w ）為346,000（ M_n 為128,000）。質子NMR數據指出共聚物含有7.2%之三乙氧基甲矽烷基原冰片烯（13.6重量%）和92.8%原冰片烯。

將聚合物溶液以旋轉塗覆於金，鋁，和二氧化矽基質。聚合物在所有基質上通過膠帶試驗。在曝於沸水15小時後金基質上聚合物不脫層。折射率1.514（TE模式）。 $\Delta n=0.0014$ 。電容率2.4-2.5。

實施例 16

對裝有塗覆Teflon®之攪拌棒之100毫升玻璃瓶加入原冰片烯（4.6克，48.8毫莫耳），二氯乙烷（50毫升），三乙氧基甲矽烷基原冰片烯（1.12毫升，4.24毫莫耳）和亞乙基原冰片烯（0.35毫升，2.65毫莫耳）。對此經過攪拌之溶液在室溫加入觸媒A（0.012克，13微莫耳），三氟化硼·乙醚酸酯（0.015毫升，117微莫耳）和最後加入三乙基鋁（0.077毫升，為1.7莫耳濃度於環己烷中之溶液，130微莫耳）。

60分鐘後注入甲醇（3毫升）終止反應。然後用過量甲醇清洗聚合物，並在加熱真空爐過夜乾燥，得生成物（2.8克）。

實施例 17

對裝有塗覆Teflon®之攪拌棒之100毫升玻璃瓶加入原冰片烯（4.6克，48.8毫莫耳），單氯苯（50毫升）

五、發明說明(66)

，和三乙氧基甲矽烷基原冰片烯（1.12毫升，4.24毫莫耳）。對此經攪拌之溶液於室溫加入觸媒A（0.012克，13微莫耳），三氟化硼·乙醚酸酯（0.015毫升，117微莫耳）及最後加入三乙基鋁（0.077毫升，為1.7莫耳濃度在環己烷之溶液，130微莫耳）。

60分鐘後注入甲醇（3毫升）終止反應。然後用過量甲醇清洗聚合物並於加熱之真空爐中過夜乾燥，得生成物（4.1克，71%）。

實施例 18

對裝有塗覆Teflon®之攪拌棒之100毫升玻璃瓶加入原冰片烯（4.6克，48.8毫莫耳），單氯苯（50毫升），和三乙氧基甲矽烷基原冰片烯（1.12毫升，4.24毫莫耳）。對此經攪拌之溶液於60℃加入觸媒A（0.012克，13微莫耳），三氟化硼·乙醚酸酯（0.015毫升，117微莫耳）及最後加入三乙基鋁（0.077毫升，為1.7莫耳濃度在環己烷中之溶液，130微莫耳）。

60分鐘後注入甲醇（3毫升）終止反應。然後用過量甲醇清洗聚合物並於加熱之真空爐中過夜乾燥，得生成物（4.0克，70%）。

實施例 19

對裝有用Teflon®塗覆之攪拌棒之500毫升玻璃瓶加入原冰片烯（18.4克，195毫莫耳），二氯乙烷（163毫升），三乙氧基甲矽烷基原冰片烯（4.44毫升，16.9毫莫耳）。對此經攪拌之溶液於50℃加入觸媒A（0.048克

五、發明說明 (〇7)

， 52微莫耳) ， 三氟化硼 · 乙醚酸酯 (0.01毫升， 468微莫耳) ， 及最後加入三乙基鋁 (0.31毫升， 為 1.7莫耳濃度在環己烷中之溶液， 520微莫耳) 之混合物， 其為已在二氯乙烷中 (2 毫升) 預先混合 30秒。

60分鐘後， 反應被注入甲醇 (10毫升) 而終止。然後用過量甲醇清洗聚合物， 並在真空爐中加熱過夜乾燥而獲生成物 (8.1克) 。

實施例 20

對裝有塗覆 Teflon® 攪拌棒之 100 毫升玻璃瓶加入原冰片烯 (91克， 0.96莫耳) ， 三乙氧基甲矽烷基原冰片烯 (21.8毫升， 83.2毫莫耳) ， 和單氯苯 (405毫升)

。對此已攪拌之溶液在室溫加入觸媒 A (0.17毫升， 0.104毫莫耳) ， 三氟化硼 · 乙醚酸酯 (0.12毫升， 0.936毫莫耳) 及最後之三乙基鋁 (0.62毫升， 1.7莫耳濃度在環己烷中之溶液， 1.04毫莫耳) 。

60分鐘後反應被終止於注入甲醇 (30毫升) 。黏稠之聚合物黏劑被 1 公升環己烷稀釋， 然後在過量丙酮中沉澱， 用過量丙酮清洗聚合物， 並在加熱真空爐 (90℃) 中乾燥過夜而得生成物 (81.0克， 72%) 。GPC 分析顯示共聚物具有之分子量 (M_w) 為 955,000 (M_n 298,000) 。質子 NMR 數據指出共聚物含 7.8%三乙氧基甲矽烷基原冰片烯和 92.2%原冰片烯。

實施例 21

對裝有 Teflon® 塗覆之攪拌棒之 100 毫升玻璃瓶加入

五、發明說明(08)

原冰片烯(4.6克, 48.8毫莫耳), 單氯苯(50毫升), 和三乙氧基甲矽烷基原冰片烯(1.12毫升, 4.24毫莫耳)和異丁烯(0.3克, 5.3毫莫耳)。對此已攪拌之溶液在室溫加入觸媒A(0.012克, 13微莫耳), 三氟化硼·乙醚酸酯(0.015毫升, 117微莫耳)和最後之三乙基鋁(0.077毫升, 為1.7莫耳濃度在環己烷中之溶液)。

60分鐘後, 反應被注入甲醇(3毫升)所終止。然後用過量甲醇清洗聚合物, 並在加熱之真空爐中乾燥而獲生成物(4.9克)。GPC分析顯示共聚物具有分子量(M_w)為107,500(M_n 46,100)。質子NMR指出共聚物含有大約6.7%之三乙氧基甲矽烷基原冰片烯。

實施例 22

對裝有塗覆Teflon®之攪拌棒之100毫升玻璃瓶加入原冰片烯(4.6克, 48.8毫莫耳), 單氯苯(50毫升), 三乙氧基甲矽烷基原冰片烯(1.12毫升, 4.24毫莫耳), 和丁二烯(0.3克, 5.3毫莫耳)。對此經攪拌之溶液在室溫加入觸媒A(0.012克, 13微莫耳), 三氟化硼·乙醚酸酯(0.015毫升, 117微莫耳)及最後加入之三乙基鋁(0.077毫升, 為1.7莫耳濃度在環己烷中之溶液, 130微莫耳)。

在60分鐘後, 注入甲醇扼殺反應。用過量甲醇清洗聚合物並於加熱真空爐中過夜乾燥而得生成物(5.0克), GPC分析顯示共聚物分子量(M_w)為26,100(M_n 12,200)。

五、發明說明 (69)

實施例 23

對裝有塗覆 Teflon® 之攪拌棒之 100 毫升玻璃瓶加入原冰片烯 (4.6克, 48.8毫莫耳), 單氯苯 (40毫升), 三乙氧基甲矽烷基原冰片烯 (1.12毫升, 4.24毫莫耳), 和溶液 D (0.67毫升)。對此經攪拌之溶液在室溫加入觸媒 A (0.012克, 13微莫耳), 三氟化硼·乙醚酸酯 (0.015毫升, 117微莫耳), 及最後加入之三乙基鋁 (0.077毫升, 1.7莫耳濃度, 在環己烷中之溶液, 130微莫耳)。

反應 60 分鐘之後, 注入甲醇 (3 毫升) 予終止反應。用過量甲醇清洗聚合物, 並在加熱真空爐中過夜乾燥, 獲生成物 (5.6克, 93%轉化率)。GPC 分析顯示共聚物分子量 (M_w) 為 384,000 (M_n 103,000)。

實施例 24

對裝有經 Teflon® 塗覆之攪拌棒之 100 毫升玻璃瓶加入原冰片烯 (9.2克, 97.6毫莫耳), 單氯苯 (50毫升), 三乙氧基甲矽烷基原冰片烯 (2.2毫升, 8.48毫莫耳) 和溶液 E (1.36克)。對此已攪拌之溶液在室溫加入觸媒 A (0.012克, 13微莫耳), 三氟化硼·乙醚酸酯 (0.015毫升, 117微莫耳) 和最後加入之三乙基鋁 (0.077毫升, 為 1.7莫耳濃度在環己烷中之溶液, 130微莫耳)。

60 分鐘後注入甲醇 (3 毫升) 終止反應。然後用過量甲醇清洗聚合物, 並在加熱之真空爐中過夜乾燥, 得生

五、發明說明(70)

成物(11.7克)。GPC分析表示共聚物之分子量(M_w)為369,000(M_n 84,000)。

實施例 25

對裝有經Teflon[®]塗覆之攪拌棒之100毫升玻璃瓶加入原冰片烯(5克, 53.1毫莫耳), 甲苯(35毫升)和三乙氧基甲矽烷基原冰片烯(1.24毫升, 4.7毫莫耳)。對此經攪拌之溶液於室溫加入觸媒A(0.012克, 13微莫耳), 三(五氟苯基)硼(117微莫耳於石油英中)及最後加入之三乙基鋁(0.077毫升, 為1.7莫耳濃度在環己烷中之溶液, 130微莫耳)。在加入三烷基鋁時發生發熱反應。使反應進行60分鐘, 然後注入甲醇扼殺反應。用過量甲醇清洗聚合物並予乾燥。共聚物產量為6.2克。GPC分析表現共聚物分子量(M_w)為2,550,000(M_n 222,000)。

實施例 26

對裝有已塗Teflon[®]之攪拌棒之100毫升玻璃瓶加入原冰片烯(4.6克, 48.8毫莫耳), 甲苯(35毫升)和三乙氧基甲矽烷基原冰片烯(1.12毫升, 4.24毫莫耳)。對此已攪拌之溶液在室溫加入乙基己酸鎳(0.01毫升為8重量%鎳在礦油精中之溶液, 13微莫耳), 三(五氟苯基)硼(117微莫耳, 在石油英中)及最後加入三乙基鋁(0.077毫升, 為1.7莫耳濃度在環己烷中之溶液, 130微莫耳)。在加入三烷基鋁時發生發熱反應而造成非常黏之溶液。使反應進行60分鐘, 然後注入甲醇終

五、發明說明(21)

止反應。用過量甲醇清洗聚合物並予乾燥。共聚物產量為 6.0 克。GPC 分析顯示共聚物分子量 (M_w) 為 1,440,000 (M_n 201,000)。

實施例 27

對裝有塗覆 Teflon® 之攪拌棒之 100 毫升玻璃瓶加入原冰片烯 (4.6 克, 48.8 毫莫耳), 環己烷 (30 毫升) 和三乙氧基甲矽烷基原冰片烯 (1.12 毫升, 4.24 毫莫耳)。對此已攪拌之溶液在室溫加入乙基己酸鎳 (0.01 毫升之 8 重量% 在礦油精中之溶液, 13 微莫耳)。三 (五氟苯基) 硼 (13 微莫耳, 在石油英中), 及於最後加入三乙基鋁 (0.077 毫升之 1.7 莫耳濃度在環己烷中之溶液, 130 微莫耳)。在加入三烷基鋁時發生發熱反應。使反應進行 60 分鐘, 然後注入甲醇扼殺反應。用過量甲醇清洗聚合物並予乾燥。共聚物產量為 1.2 克 (21% 轉化)。GPC 分析顯示共聚物分子量 (M_w) 為 1,856,000。

實施例 28

對裝有塗覆 Teflon® 之攪拌棒之 100 毫升玻璃瓶加入原冰片烯 (4.6 克, 48.8 毫莫耳), 環己烷 (30 毫升) 和三乙氧基甲矽烷基原冰片烯 (1.12 毫升, 4.24 毫莫耳)。對此已攪拌之溶液在室溫加入乙基己酸鎳 (0.01 毫升之 8 重量% 鎳在礦油精中之溶液, 13 微莫耳)。三 (五氟苯基) 硼 (13 微莫耳, 在石油英中) 及於最後加入三乙基鋁 (0.023 毫升在環己烷中之 1.7 莫耳濃度之溶液,

五、發明說明(72)

40微莫耳)。使反應進行60分鐘，然後注入甲醇扼殺反應。用過量甲醇清洗聚合物並予乾燥。共聚物之產率為0.8克(14%轉化)。GPC分析顯示共聚物分子量(MW)為2,934,000。

實施例 29

對裝有塗覆Teflon®之攪拌棒之100毫升玻璃瓶加入原冰片烯(4.6克, 48.8毫莫耳)，甲苯(30毫升)，三乙氧基甲矽烷基原冰片烯(1.12毫升, 4.24毫莫耳)，和溶液D(0.77毫升)。對此經攪拌之溶液在室溫加入乙基己酸鎳(0.01毫升之8重量%鎳在礦油精中之溶液, 13微莫耳)，三(五氟苯基)硼(117微莫耳，在石油英中)及最後加入之三乙基鋁(0.077毫升之1.7莫耳濃度在環己烷中之溶液, 130微莫耳)。在加入三烷基鋁時發生放熱反應。使反應進行60分鐘，然後注入甲醇扼殺反應。用過量甲醇清洗聚合物並予乾燥。共聚物產量為4.5克。

實施例 30

對裝有塗覆Teflon®之攪拌棒之100毫升玻璃瓶加入原冰片烯(5克, 53.1毫莫耳)，環己烷(35毫升)，三乙氧基甲矽烷基原冰片烯(1.24毫升, 4.69毫莫耳)，和溶液C(0.77毫升)。對此經攪拌之溶液在室溫加入乙基己酸鎳(0.01毫升之8重量%鎳在礦油精中之溶液, 13微莫耳)，三(五氟苯基)硼(117微莫耳，在石油英中)，及最後加入之三乙基鋁(0.077毫升之1.7

五、發明說明(73)

莫耳濃度在環己烷中之溶液，130微莫耳)。在加入三烷基鋁時發生放熱反應。使反應進行60分鐘，然後注入甲醇扼殺反應。用過量甲醇清洗聚合物並予乾燥。共聚物產量為5.1克。

實施例 31

對裝有塗覆 Teflon® 之攪拌棒之100毫升玻璃瓶加入原冰片烯(4.6克，48.9毫莫耳)，環己烷(30毫升)，三乙氧基甲矽烷基原冰片烯(1.12毫升，4.2毫莫耳)，和異丁烯(0.3克，5.37毫莫耳)。對此經攪拌之溶液在室溫加入乙基己酸鎳(0.01毫升之8重量%鎳在礦油精中之溶液，13微莫耳)，三(五氟苯基)硼(117微莫耳，在石油英中)及最後加入之三乙基鋁(0.077毫升之1.7莫耳濃度在環己烷中之溶液，130微莫耳)。在加入三烷基鋁時發生放熱反應。使反應進行60分鐘，然後注入甲醇扼殺反應。用過量甲醇清洗聚合物並予乾燥。共聚物產量為2.7克。

實施例 32

對裝有塗覆 Teflon® 之攪拌棒之100毫升玻璃瓶加入原冰片烯(4.6克，48.8毫莫耳)，環己烷(35毫升)，三乙氧基甲矽烷基原冰片烯(1.12毫升，4.24毫莫耳)，和5-癸基原冰片烯(1.6毫升，5.9毫莫耳)。對此經攪拌之溶液在室溫加入觸媒A(0.012克，13微莫耳)，三氟化硼·乙醚酸酯(0.015毫升，117微莫耳)，及最後加入之三乙基鋁(0.077毫升之1.7莫耳濃度在環己烷

五、發明說明(74)

中之溶液，130微莫耳)。在加入三烷基鋁時發生放熱反應。使反應進行60分鐘，然後注入甲醇扼殺反應。用過量甲醇清洗聚合物並予乾燥。共聚物產量為6.3克。GPC分析顯示具有分子量(M_w)為681,000，且聚合分散性為3.1。

實施例 33

對裝有塗覆Teflon®之攪拌棒之100毫升玻璃瓶加入原冰片烯(4.6克，48.8毫莫耳)，氯苯(35毫升)，三乙氧基甲矽烷基原冰片烯(1.12毫升，4.24毫莫耳)，和三異丁烯(0.5克，3.6毫莫耳)。對此經攪拌之溶液在室溫加入觸媒A(0.012克，13微莫耳)，三氟化硼·乙醚酸酯(0.015毫升，117微莫耳)，及最後加入之三乙基鋁(0.077毫升之1.7莫耳濃度在環己烷中之溶液，130微莫耳)。在加入三烷基鋁時發生放熱反應。使反應進行一小時，然後注入甲醇扼殺反應。用過量甲醇清洗聚合物並予乾燥。共聚物產量為4.5克。GPC分析顯示聚合物之分子量(M_w)為681,000，且聚合分散性為3.6。

實施例 34

對裝有塗覆Teflon®之攪拌棒之100毫升玻璃瓶加入原冰片烯(4.6克，48.8毫莫耳)，氯苯(35毫升)，三乙氧基甲矽烷基原冰片烯(1.12毫升，4.24毫莫耳)，和三異丁烯(0.5毫升，3.6毫莫耳)。對此經攪拌之溶液在室溫加入乙基己酸鎳(0.01毫升8重量%鎳在礦

五、發明說明(75)

油精中之溶液，13微莫耳)，三(五氟苯基)硼(117微莫耳，在石油英中)，及最後加入之三乙基鋁(0.077毫升之1.7莫耳濃度在環己烷中之溶液，130微莫耳)。在加入三烷基鋁時發生放熱反應。使反應進行60分鐘，然後注入甲醇扼殺反應。用過量甲醇清洗聚合物並予乾燥。共聚物產量為5.1克。GPC分析顯示聚合物分子量(M_w)為589,000，且聚合分散性為2.1。

實施例 35

對裝有塗覆Teflon[®]之攪拌棒之100毫升玻璃瓶加入原冰片烯(4.6克，48.8毫莫耳)，氯苯(35毫升)，三乙氧基甲矽烷基原冰片烯(1.12毫升，4.24毫莫耳)，和丁二烯(0.15克，2.8微莫耳)。對此經攪拌之溶液在室溫加入乙基己酸鎳(0.01毫升8重量%鎳在礦油精中之溶液，13微莫耳)，三(五氟苯基)硼(117微莫耳，在石油英中)，及最後加入之三乙基鋁(0.077毫升之1.7莫耳濃度在環己烷中之溶液，130微莫耳)。在加入三烷基鋁時發生放熱反應。使反應進行60分鐘，然後注入甲醇扼殺反應。用過量甲醇清洗聚合物並予乾燥。共聚物產量為3.5克。GPC分析顯示共聚物分子量(M_w)為120,000(M_n 18,900)。GPC數據顯示共聚物。顯然在性質上為雙模式。

實施例 36

對裝有塗覆Teflon[®]之攪拌棒之100毫升玻璃瓶加入原冰片烯(1.8克，19.1毫莫耳)，環己烷(20毫升)，

五、發明說明(76)

三乙氧基甲矽烷基原冰片烯(3.00毫升, 11.5毫莫耳)
。對此經攪拌之溶液在室溫加入乙基己酸鎳(0.01毫升
8重量%鎳在礦油精中之溶液, 13微莫耳), 三(五氟
苯基)硼(117微莫耳, 在石油英中), 及最後加入之
三乙基鋁(0.077毫升之1.7莫耳濃度在環己烷中之溶液
, 130微莫耳)。在加入三烷基鋁時發生放熱反應。使
反應進行60分鐘, 然後注入甲醇扼殺反應。用過量甲醇
清洗聚合物並予乾燥。共聚物產量為3.3克。

實施例 37

對裝有塗覆Teflon®之攪拌棒之100毫升玻璃瓶加入
原冰片烯(1.25克, 13.3毫莫耳), 單氯苯(30毫升)
, 三乙氧基甲矽烷基原冰片烯(10.4毫升, 40.0毫莫耳)
。對此經攪拌之溶液在室溫加入觸媒A(0.012克, 13微
莫耳), 三氟化硼·乙醚酸酯(0.015毫升, 117微莫耳)
, 及最後的三乙基鋁(0.077毫升, 1.7莫耳濃度在環己
烷中之溶液, 130微莫耳)。然後注入甲醇扼殺反應。
用過量甲醇清洗聚合物並予乾燥。共聚物產量為2.4克
。質子NMR顯示所得共聚物含58莫耳%原冰片烯單元和
42莫耳%三乙氧基甲矽烷基原冰片烯單元。

實施例 38

對裝有塗覆Teflon®之攪拌棒之100毫升玻璃瓶加入
原冰片烯(2.5克, 26.6毫莫耳), 單氯苯(30毫升),
三乙氧基甲矽烷基原冰片烯(7.0毫升, 26.6毫莫耳)
。對此經攪拌之溶液在室溫加入乙基己酸鎳(0.01毫升

五、發明說明 (77)

， 8 重量 % 鎳在礦油精中之溶液， 13微莫耳)， 三（五氟苯基）硼（117微莫耳，在石油英中），及最後之三乙基鋁（0.077毫升，1.7莫耳濃度在環己烷中之溶液，130微莫耳）。在加入三烷基鋁時發生放熱反應。使反應進行18小時，然後注入甲醇扼殺反應。用過量甲醇清洗聚合物並予乾燥。共聚物產量為0.8克。質子NMR顯示所得共聚物含58莫耳%原冰片烯單元和42莫耳%三乙氧基甲矽烷基原冰片烯單元。

實施例 39

對裝有塗覆Teflon®之攪拌棒之100毫升玻璃瓶加入原冰片烯（4.6克，48.8毫莫耳），二氯乙烷（20毫升），三乙氧基甲矽烷基原冰片烯（11.2毫升，4.24毫莫耳），和乙烯基環己烯環氧化物（1.0毫升，7.7毫莫耳）。對此經攪拌之溶液在室溫加入乙基己酸鎳（0.01毫升，8重量%鎳在礦油精中之溶液，13微莫耳），三（五氟苯基）硼（117微莫耳，在石油英中），及最後加入之三乙基鋁（0.077毫升之1.7莫耳濃度在環己烷中之溶液，130微莫耳）。反應進行60分鐘，然後注入甲醇扼殺反應。用過量甲醇清洗聚合物並予乾燥。共聚物產量為2.4克。GPC分析顯示聚合物之分子量（Mw）為1,120,000，質子NMR顯示生成物為含所有三種單體之三共聚物。

實施例 40

對裝有塗覆Teflon®之攪拌棒之100毫升玻璃瓶加入原冰片烯（4.6克，48.8毫莫耳），環己烷（25毫升），

五、發明說明 (78)

三乙氧基甲矽烷基原冰片烯 (1.12 毫升 , 4.24 毫莫耳) , 和 乙 烯 基 環 己 烯 環 氧 化 物 (1.0 毫 升 , 7.7 毫 莫 耳) 。 對 此 經 攪 拌 之 溶 液 在 室 溫 加 入 乙 基 己 酸 鎳 (0.01 毫 升 , 8 重 量 % 鎳 在 礦 油 精 中 之 溶 液 , 13 微 莫 耳) , 三 (五 氟 苯 基) 硼 (117 微 莫 耳 , 在 石 油 英 中) , 及 最 後 加 入 之 三 乙 基 鋁 (0.077 毫 升 之 1.7 莫 耳 濃 度 在 環 己 烷 中 之 溶 液 , 130 微 莫 耳) 。 反 應 進 行 60 分 鐘 , 然 後 注 入 甲 醇 扼 殺 反 應 。 用 過 量 甲 醇 清 洗 聚 合 物 並 予 乾 燥 。 共 聚 物 產 量 為 2.6 克 。 GPC 分 析 顯 示 聚 合 物 之 分 子 量 (M_w) 為 477,000 (M_n 19,000) 。 質 子 NMR 顯 示 生 成 物 為 含 所 有 三 種 單 體 之 三 共 聚 物 。

實施例 41

對 裝 有 塗 覆 Teflon® 之 攪 拌 棒 之 100 毫 升 玻 璃 瓶 加 入 原 冰 片 烯 (4.6 克 , 48.8 毫 莫 耳) , 環 己 烷 (35 毫 升) , 三 乙 氧 基 甲 矽 烷 基 原 冰 片 烯 (1.12 毫 升 , 4.24 毫 莫 耳) , 和 乙 基 乙 烯 基 醚 (2.0 毫 升 , 20.9 毫 莫 耳) 。 對 此 經 攪 拌 之 溶 液 在 室 溫 加 入 乙 基 己 酸 鎳 (0.01 毫 升 , 8 重 量 % 鎳 在 礦 油 精 中 之 溶 液 , 13 微 莫 耳) , 三 (五 氟 苯 基) 硼 (117 微 莫 耳 , 在 石 油 英 中) , 及 最 後 加 入 之 三 乙 基 鋁 (0.077 毫 升 之 1.7 莫 耳 濃 度 在 環 己 烷 中 之 溶 液 , 130 微 莫 耳) 。 使 反 應 進 行 60 分 鐘 , 然 後 注 入 甲 醇 扼 殺 反 應 。 用 過 量 甲 醇 清 洗 聚 合 物 並 予 乾 燥 。 共 聚 物 產 量 為 4.2 克 。 GPC 分 析 顯 示 聚 合 物 分 子 量 (M_w) 為 1,146,000 , 而 聚 合 擴 散 性 廣 闊 。

五、發明說明 (79)

實施例 42

對裝有塗覆 Teflon[®] 之攪拌棒之 100 毫升玻璃瓶加入原冰片烯 (4.6 克, 48.8 毫莫耳), 環己烷 (35 毫升), 三乙氧基甲矽烷基原冰片烯 (1.12 毫升, 4.24 毫莫耳), 和乙基乙烯基醚 (0.5 毫升, 5.2 毫莫耳) 。對此經攪拌之溶液在室溫加入乙基己酸鎳 (0.01 毫升, 8 重量 % 鎳在礦油精中之溶液, 13 微莫耳), 三 (五氟苯基) 硼 (117 微莫耳, 在石油英中), 及最後加入之三乙基鋁 (0.077 毫升之 1.7 莫耳濃度在環己烷中之溶液, 130 微莫耳) 。反應進行 60 分鐘, 然後注入甲醇扼殺反應。用過量甲醇清洗聚合物並予乾燥。共聚物產量為 6.1 克。GPC 分析顯示聚合物分子量 (Mw) 為 69,400, 而聚合擴散性為 2.8 。

實施例 43

對裝有塗覆 Teflon[®] 之攪拌棒之 100 毫升玻璃瓶加入原冰片烯 (4.6 克, 48.8 毫莫耳), 氯苯 (30 毫升), 三乙氧基甲矽烷基原冰片烯 (1.12 毫升, 4.24 毫莫耳), 和正-丁基乙烯基醚 (0.5 毫升, 3.9 微莫耳) 。對此經攪拌之溶液在室溫加入乙基己酸鎳 (0.01 毫升, 8 重量 % 鎳在礦油精中之溶液, 13 微莫耳), 三 (五氟苯基) 硼 (117 微莫耳, 在石油英中), 及最後加入之三乙基鋁 (0.077 毫升之 1.7 莫耳濃度在環己烷中之溶液, 130 微莫耳) 。使反應進行 60 分鐘, 然後注入甲醇扼殺反應。用過量甲醇清洗聚合物並予乾燥。共聚物產量為 3.1 克。

五、發明說明(80)

實施例 44

對裝有塗覆 Teflon[®] 之攪拌棒之 100 毫升玻璃瓶加入原冰片烯 (4.6克, 48.8毫莫耳), 氯苯 (35毫升), 三乙氧基甲矽烷基原冰片烯 (1.12毫升, 4.24毫莫耳), 和正-丁基乙烯基醚 (2.5毫升, 3.9毫莫耳)。對此經攪拌之溶液在室溫加入乙基己酸鎳 (0.01毫升, 8 重量% 鎳在礦油精中之溶液, 13微莫耳), 三(五氟苯基)硼 (117微莫耳, 在石油英中), 及最後加入之三乙基鋁 (0.077毫升之 1.7莫耳濃度在環己烷中之溶液, 130微莫耳)。使反應進行 60分鐘, 然後注入甲醇扼殺反應。用過量甲醇清洗聚合物並予乾燥。共聚物產量為 1.9 克。

實施例 45

對裝有塗覆 Teflon[®] 之攪拌棒之 100 毫升玻璃瓶加入原冰片烯 (4.6克, 48.8毫莫耳), 環己烷 (40毫升), 三乙氧基甲矽烷基原冰片烯 (3.00毫升, 11.5毫莫耳)。對此經攪拌之溶液在室溫加入乙基己酸鎳 (0.01毫升, 8 重量% 鎳在礦油精中之溶液, 13微莫耳), 三(五氟苯基)硼 (117微莫耳, 在石油英中), 及最後加入之三乙基鋁 (0.077毫升之 1.7莫耳濃度在環己烷中之溶液, 130微莫耳)。使反應進行 18小時, 然後注入甲醇扼殺反應。用過量甲醇清洗聚合物並予乾燥。共聚物產量為 2.8 克, (57%), GPC 分析顯示聚合物分子量 (M_w) 為 610,000, 質子 NMR 顯示共聚物含 30.5莫耳% 之三乙氧基甲矽烷基原冰片烯單元。

五、發明說明(81)

實施例 46

對裝有塗覆 Teflon® 之攪拌棒之 100 毫升玻璃瓶加入原冰片烯 (2.0 克, 21.2 毫莫耳), 氯苯 (40 毫升), 三乙氧基甲矽烷基原冰片烯 (3.00 毫升, 11.5 毫莫耳)。對此經攪拌之溶液在室溫加入乙基己酸鎳 (0.01 毫升, 8 重量% 鎳在礦油精中之溶液, 13 微莫耳), 三 (五氟苯基) 硼 (117 微莫耳, 在石油英中), 及最後加入之三乙基鋁 (10.077 毫升之 1.7 莫耳濃度在環己烷中之溶液, 130 微莫耳)。使反應進行 60 分鐘, 然後注入甲醇扼殺反應。用過量甲醇清洗聚合物並予乾燥。共聚物產量為 1.6 克。GPC 分析顯示聚合物分子量 (Mw) 為 368,000, 聚合擴散性為 4.4。

實施例 47

對裝有塗覆 Teflon® 之攪拌棒之 100 毫升玻璃瓶加入原冰片烯 (4.6 克, 48.8 毫莫耳), 氯苯 (40 毫升), 三乙氧基甲矽烷基原冰片烯 (1.12 毫升, 4.24 毫莫耳), 和 1-己烯 (0.066 毫升, 0.53 毫莫耳)。對此經攪拌之溶液在室溫加入乙基己酸鎳 (0.01 毫升, 8 重量% 鎳在礦油精中之溶液, 13 微莫耳), 三 (五氟苯基) 硼 (117 微莫耳, 在石油英中), 及最後加入之三乙基鋁 (10.077 毫升之 1.7 莫耳濃度在環己烷中之溶液, 130 微莫耳)。在加入三烷基鋁時發生放熱反應。使反應進行 60 分鐘, 然後注入 2,4-戊烷二酮扼殺反應。用過量甲醇清洗聚合物並予乾燥。共聚物產量為 5.9 克, (95%) GPC 分析

五、發明說明(82)

顯示共聚物分子量 (M_w) 為 359,000, 而聚合擴散度為 3.7。

實施例 48

對裝有塗覆 Teflon[®] 之攪拌棒之 100 毫升玻璃瓶加入原冰片烯 (2.5克, 26.5毫莫耳), 環己烷 (35毫升), 三乙氧基甲矽烷基原冰片烯 (6.9毫升, 26.5毫莫耳)。
。對此經攪拌之溶液在室溫加入乙基己酸鎳 (0.01毫升, 8 重量% 鎳在礦油精中之溶液, 13微莫耳), 三(五氟苯基)硼 (117微莫耳, 在石油英中), 及最後加入之三乙基鋁 (0.077毫升之 1.7莫耳濃度在環己烷中之溶液, 130微莫耳)。使反應進行 48 小時, 然後注入甲醇扼殺反應。用過量甲醇清洗聚合物並予乾燥。共聚物產量為 0.9 克。

實施例 49

對裝有塗覆 Teflon[®] 之攪拌棒之 100 毫升玻璃瓶加入原冰片烯 (4.6克, 48.8毫莫耳), 單氯苯 (35毫升), 三乙氧基甲矽烷基原冰片烯 (1.12毫升, 4.24毫莫耳)。
。對此經攪拌之溶液加入觸媒 B (4.6毫克, 13微莫耳)。
。使反應進行 24 小時, 然後注入甲醇扼殺反應。用過量甲醇清洗共聚物並予乾燥。共聚物產量為 0.7 克。質子 NMR 顯示共聚物含 8 莫耳% 之三乙氧基甲矽烷基原冰片烯單元。GPC 指出分子量 (M_w) 為 330,000 而聚合擴散度為 2.5。

實施例 50

五、發明說明(83)

對裝有塗覆 Teflon® 之攪拌棒之 100 毫升玻璃瓶加入原冰片烯 (4.0 克, 42.4 毫莫耳), 環己烷 (35 毫升), 三乙氧基甲矽烷基原冰片烯 (2.8 毫升, 10.6 毫莫耳)。
。對此經攪拌之溶液在室溫加入乙基己酸鎳 (0.02 毫升, 8 重量% 鎳在礦油精中之溶液, 26 微莫耳), 繼以三(五氟苯基)硼 (234 微莫耳, 在石油英中) 和二乙基鋅 (260 微莫耳), 在碳氫化合物稀釋劑中於室溫預混拌 5 分鐘後加入。使反應進行 24 小時, 然後注入甲醇扼殺反應。用過量甲醇清洗聚合物並予乾燥。共聚物產量為 1.6 克。GPC 研究顯示共聚物具有高分子量 (Mw1,274,000)。

實施例 51

對裝有塗覆 Teflon® 之攪拌棒之 100 毫升玻璃瓶加入原冰片烯 (4.0 克, 42.4 毫莫耳), 環己烷 (35 毫升), 三乙氧基甲矽烷基原冰片烯 (2.8 毫升, 10.6 毫莫耳)。
。對此經攪拌之溶液在室溫加入乙基己酸鎳 (0.02 毫升, 8 重量% 鎳在礦油精中之溶液, 26 微莫耳), 繼以三(五氟苯基)硼 (234 微莫耳, 在石油英中), 三乙基鋁 (130 微莫耳) 和二乙基鋅 (130 微莫耳) 加入, 後三種成份於室溫在少量碳氫化合物稀釋劑中先經預混。其間發生快速之放熱反應。使反應進行 60 分鐘, 然後注入甲醇扼殺反應。用過量甲醇清洗聚合物並予乾燥。共聚物產量為 2.5 克。GPC 研究顯示共聚物具有高的分子量 (Mw1,241,000)。

五、發明說明(84)

實施例 52

對裝有塗覆 Teflon® 之攪拌棒之 100 毫升玻璃瓶加入原冰片烯 (4.0克, 42.4毫莫耳), 環己烷 (35毫升), 三乙氧基甲矽烷基原冰片烯 (2.8毫升, 10.6毫莫耳)。

。對此經攪拌之溶液在室溫加入乙基己酸鎳 (0.02毫升, 8 重量% 鎳在礦油精中之溶液, 26微莫耳), 繼以三 (五氟苯基) 硼 (234微莫耳, 在石油英中), 三乙基鋁 (33微莫耳) 和二乙基鋅 (97微莫耳) 加入, 後三成成份先在少量碳氫稀釋劑中預混。其間發生快速之放熱反應。使反應進行 60分鐘, 然後注入甲醇扼殺反應。用過量甲醇清洗聚合物並予乾燥。共聚物產量為 4.6 克。GPC 研究顯示共聚物具有高的分子量 ($M_w 1,213,000$) 而聚合擴散度為 3.2。

實施例 53-54

對裝有塗覆 Teflon® 之攪拌棒之 100 毫升玻璃瓶加入原冰片烯 (4.0克, 42.4毫莫耳), 環己烷 (35毫升), 三乙氧基甲矽烷基原冰片烯 (2.8毫升, 10.6毫莫耳), 和乙烯 (用量如下表, 引入之乙烯氣體是在大氣壓力和室溫用玻璃針筒之氣體)。

。對此經攪拌之溶液在室溫加入乙基己酸鎳 (0.02毫升, 8 重量% 鎳在礦油精中之溶液, 26微莫耳), 及由三 (五氟苯基) 硼 (234微莫耳, 在石油英中) 和三乙基鋁 (0.16毫升, 1.7莫耳濃度, 在環己烷中之溶液, 260微莫耳) 所成之混合物。

反應進行 18小時, 傾倒所得溶液入大量被攪拌之甲醇中

五、發明說明 (85)

而終止反應，過濾用過量甲醇清洗聚合物並在加熱之真空爐（80℃）中乾燥過夜。獲得生成物。

實施例編號	乙烯（氣體-毫升）	產量（克）	M _w	M _n
53	10	2.3	233,000	41,400
54	5	2.8	359,000	83,100

實施例 55-56

對裝有塗覆 Teflon® 之攪拌棒之 100 毫升玻璃小瓶加入原冰片烯（4.0克，42.4毫莫耳），稀釋劑（35毫升）和三乙氧基甲矽烷基原冰片烯（2.8毫升，10.6毫莫耳）。對此經攪拌之溶液加入觸媒 A（0.024克，26微莫耳）三氟化硼·乙醚酸酯（0.03毫升，234微莫耳）和最後加入之三乙基鋁（0.16毫升，1.7莫耳濃度在環己烷中之溶液，260 微莫耳）。60分鐘後反應被終止，係以所得溶液（如為實施例 55，聚合物先溶於 THF 成為均勻溶液）傾入大量被攪拌之甲醇，過濾，用過量甲醇清洗，並於加熱之真空爐（80℃）過夜乾燥以得生成物。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明 (86)

實施例

編 號	稀釋劑	聚合型式	轉化率	M _w	M _n
55	二氯乙烷	不均性 (生成物沉澱)	79	244,100	52,100
56	二氯甲烷	溶液	67	271,000	97,300

實施例 57

對裝有 Teflon[®] 塗覆之攪拌棒之 100 毫升玻璃瓶加入原冰片烯 (4.0 克, 42.4 毫莫耳), 二氯乙烷 (40 毫升) 及三乙氧基甲矽烷基原冰片烯 (2.8 毫升, 10.6 毫莫耳) 。對此經攪拌之溶液在室溫加入由乙基己酸鎳 (0.01 毫升, 8 重量 % 鎳在礦油精中之溶液, 13 微莫耳) 和三氟乙酸 (13 微莫耳) 等成之反應生成物, 繼加入由三 (五氟苯基) 硼 (117 微莫耳, 在石油英中) 和三乙基鋁 (0.077 毫升, 1.7 莫耳濃度在環己烷中之溶液, 130 微莫耳) 之混合物。反應進行 18 小時, 然後注入甲醇扼殺反應。用過量甲醇清洗聚合物而後乾燥。共聚物產量為 2.3 克。GPC 顯示共聚物有高的分子量 (M_w392,000) 和 4.2 之聚合擴散度。

實施例 58-59

對裝有塗覆 Teflon[®] 之攪拌棒之 100 毫升玻璃小瓶加入原冰片烯 (4.0 克, 42.4 毫莫耳), 稀釋劑 (35 毫升) 和三乙氧基甲矽烷基原冰片烯 (2.8 毫升, 10.6 毫莫耳) 。對此經攪拌之溶液在室溫加入觸媒 A (0.012 克, 13 微

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(37)

莫耳) 三氟化硼·乙醚酸酯(0.015毫升, 117微莫耳, 在石油英中) 和三乙基鋁(0.077毫升, 1.7莫耳濃度在環己烷中之溶液, 130微莫耳)。60分鐘後反應被終止於將所得均勻溶液傾入大量已攪拌之甲醇中, 過濾, 用過量甲醇清洗, 在加熱真空爐(80℃)中過夜乾燥。

實施例

共聚物中三乙氧基甲矽烷基

編號	稀釋劑	產量(克)	原冰片烯之含量程度(¹ H-NMR)	Mw	Mw
58	甲苯	4.5	19.2	1,335,000	401,100
59	單氯苯	5.3	17.9	未測出	未測出

實施例 60

對裝有塗覆 Teflon® 之攪拌棒之 100 毫升玻璃小瓶加入原冰片烯(4.0克, 42.4毫莫耳), 單氯苯(35毫升)和三乙氧基甲矽烷基原冰片烯(2.8毫升, 10.6毫莫耳)。對此經攪拌之溶液在室溫加入觸媒 A(0.012克, 13微莫耳) 三氟化硼·乙醚酸酯(0.015毫升, 117微莫耳) 和最後加入之二乙基鋅(0.195毫升, 1.0莫耳濃度在環己烷中之溶液, 195微莫耳)。反應進行 18 小時, 然後注入甲醇扼殺反應。用過量甲醇清洗聚合物並予乾燥。共聚物產量為 1.2 克。

實施例 61-66

對裝有塗覆 Teflon® 之攪拌棒之 100 毫升玻璃小瓶加

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

五、發明說明 (88)

入原冰片烯 (4.0克 , 42.4毫莫耳) , 稀釋劑 (35毫升) 和三乙氧基甲矽烷基原冰片烯 (2.8毫升 , 10.6毫莫耳) 。對此經攪拌之溶液在室溫加入觸媒 (26微莫耳) , 繼加第二成份如下表所示。在指定時間用過量二氯苯之二氯甲烷稀釋反應混合物 (獲得均勻溶液) 並傾倒所得溶液進入大量已攪拌之丙酮中而終止反應 , 過濾 , 用過量丙酮清洗 , 並在加熱真空爐 (80℃) 中過夜乾燥而得生成物。

實施例	第二成份		稀釋劑	時間	產量	
編號	觸媒型式	(型式,微莫耳)	(型式,毫升)	(小時)	(克)	Mw
61	E	B (C ₆ F ₅) ₃ , 234	甲苯, 35	22	4	732,600
62	F	AgSbF ₆ , 30	二氯乙烷, 35	1	1.2	
63	F	B (C ₆ F ₅) ₃ , 117	二氯乙烷, 35	1	4.3	
64	F	B (C ₆ F ₅) ₃ , 117	二氯甲烷, 35	3	3.0	
65	乙基己酸鎳	B (C ₆ F ₅) ₃ , 234	環己烷, 35	18	1.9	
66	乙基己酸鎳	B (C ₆ F ₅) ₃ , 234	二氯乙烷, 35	18	4.3	

實施例 67-68

對裝有 Teflon[®] 塗覆之攪拌棒之 100 毫升玻璃瓶加入原冰片烯 (4.0克 , 42.4毫莫耳) , 環己烷 (35毫升) , 及三乙氧基甲矽烷基原冰片烯 (2.8毫升 , 10.6毫莫耳) 和氫 (在實施例 67 中 , 10psig (錶示磅 / 平方吋) ; 在實

五、發明說明(89)

施例 68 中，溶液先被氫飽和，然後施加 10psig 壓力)。對此已攪拌之溶液在室溫加入乙基己酸鎳 (0.02 毫升，8 重量 % 鎳在礦油精中之溶液，26 微莫耳) 和由三(五氟苯基)硼 (234 微莫耳，在石油英中) 與三乙基鋁 (0.16 毫升，1.7 莫耳濃度在環己烷中之溶液，260 微莫耳) 之混合物。反應進行 2 小時 (實施例 67) 或 18 小時 (實施例 68)，反應被終止於傾倒所得溶液進入大量已攪拌之甲醇。過濾，用過量甲醇清洗，在加熱的真空爐 (80℃) 中過夜乾燥而獲生成物。共聚物產量為 2.5 克 (實施例 67) 和 4.6 克 (實施例 68)。

實施例 69

對裝有塗覆 Teflon® 之攪拌棒之 100 毫升玻璃小瓶加入原冰片烯 (18.4 克，195 毫莫耳)，單氯苯 (100 毫升) 和三乙氧基甲矽烷基原冰片烯 (4.44 毫升，16.9 毫莫耳)。對此已攪拌之溶液於室溫加入觸媒 A (0.085 克，52 微莫耳)，三氟化硼·乙醚酸酯 (0.06 毫升，468 微莫耳) 和最後的三乙基鋁 (0.31 毫升，1.7 莫耳濃度，在環己烷中之溶液，520 微莫耳)。

60 分鐘後用甲苯 (300 毫升) 稀釋反應混合物，然後沉澱於過量之丙酮中並過濾。用過量之冰醋酸和丙酮清洗聚合物，在加熱之真空爐 (120℃) 中過夜乾燥，得生成物 (21.2 克，94%)。GPC 分析表現共聚物之分子量 (M_w) 為 690,560 (M_n 156,330)。質子 NMR 數據指出聚合物含大約 7.8% 之三乙氧基甲矽烷基原冰片烯。

五、發明說明(90)

對金之接著

三種市售高功能聚合物，Pyralin 2540聚亞醯胺（杜邦），Ul-tradel 7501聚亞醯胺（Amoco）和 Cyclotene CY3022-57BCB（Dow Chemical公司）被用與本實施例製備之聚合物就對金的接著作比較。各聚合物以旋轉塗覆之基質製作如下：

矽晶圓被濺鍍以一層鈦。對鈦層濺鍍一層大約2400埃之金而得一鍍金基質。此等金基質存於無塵室之乾燥箱內備用。

聚亞醯胺(Pyralin 2540)

一種胺官能基矽烷之接著促進劑溶液（VH-651，杜邦供應）是以混合三滴VM-651於100毫升脫離子水中而製備。以3毫升此溶液置於上述所製備金基質之一上，旋轉於5000rpm歷經30秒。3毫升聚亞醯胺溶液（15重量%，在正-甲基-吡咯烷酮溶劑中，4000至7000厘泊）被置於有接著促進劑塗覆之基質上，以48,000rpm旋轉30秒。然後將已塗覆之基質軟烘於120℃空氣中30分鐘。然後將經聚亞醯胺塗覆之基質置於沖氣爐中，並依以下程序固化：

- a. 2℃/分鐘而至200℃，保持1小時
- b. 2℃/分鐘而至365℃，保持1小時
- c. 冷卻至25℃

聚亞醯胺(Ultradel 7501)

一種胺官能基矽烷（A/B 2000，由Amoco供應）是以

五、發明說明(91)

混合5毫升之3-胺基丙基三乙氧基矽烷與750毫升二甲苯混合而製備。24小時後將1至3毫升接著促進劑置於上述製作之金基質上。然後旋轉基質於4,000rpm 30秒。已塗覆之基質在100℃熱板上烘30秒。3毫升聚亞醯胺溶液(12重量%,在 γ -丁內酯丁內酯溶劑中),並旋轉於2,700rpm 60秒。經聚合物塗覆之基質在100℃熱板上軟烘10分鐘。經聚合物塗覆之基質曝於紫外光,在100℃熱板上烘10分鐘,並用Ultradel B 760D顯影劑顯影。

然後經聚合物塗覆之基質被置於沖氣爐中並固化如下:

- a. 5℃/分鐘而至80℃,保持1小時
- b. 5℃/分鐘而至160℃,保持1小時
- c. 5℃/分鐘而至200℃,保持1小時
- d. 5℃/分鐘而至300℃,保持1小時
- e. 冷卻至25℃

BCB(Cyclotene CY3022-57)

3毫升BCB溶液(在259厘泊溶劑某中,55重量%)被置於如上所製金基質上。然後旋轉基質於1,500rpm 30秒。經聚合物塗覆之基質被置於沖氣爐中並依如下程序固化:

- a. 5℃/分鐘而至250℃
- b. 冷卻至25℃

本聚合物溶液(9.9重量%,在某中)5毫升被置於上述所製備之金基質上。以1,500rpm旋轉基質30秒。然後將已塗覆之基質置於沖氣爐中,以5℃/分鐘昇至250℃

五、發明說明 (92)

並保持 1 小時予以固化。已固化之基質被冷卻至 25℃。

量測各膜厚度並予記錄。經塗覆之各基質接受膠帶試驗。經塗覆之基質也接受剝脫試驗。在此試驗中，經塗覆之基質被刻劃而形成一邊緣使膜可被剝離基質表面。如果膜不能被除去，則記為「合格」。如果有任何聚合物被除去，則此試件被記為「不合格」。結果報告如下：

聚 合 物	膠 厚 (微 米)	膠 帶 試 驗	剝 脫 試 驗
聚 亞 醯 胺 -2540 *	4.202±0.059	不 合 格	不 合 格
聚 亞 醯 胺 -7501 *	4.667±0.027	合 格	不 合 格
BCB *	5.332±0.052	不 合 格	不 合 格
本 發 明 聚 合 物	3.213±0.032	合 格	合 格

* 市 售 聚 合 物

實 施 例 70

對裝有塗覆 Teflon® 之攪拌棒之 1 公升圓底燒瓶加入原冰片烯 (91.94 克， 997 毫莫耳)，二氯乙烷 (350 毫升) 和三乙氧基甲矽烷基原冰片烯 (22.24 毫升， 85 毫莫耳)。對此已攪拌之溶液於室溫加入已與三氟化硼·乙醚酸酯 (0.30 毫升， 2.34 毫莫耳) 和最後之三乙基鋁 (1.54 毫升， 1.7 毫莫耳濃度在環己烷中之溶液， 2.60 毫莫耳) 預混之觸媒 A (0.40 克， 260 微莫耳)。

60 分鐘後反應被用甲醇 (5 毫升) 所終止。聚合物被分成若干份供各種不同加工程序而予評估。首先將汙漿傾入甲醇中，過份並用過量甲醇清洗並乾燥，測量 NMR 和 GPC 數據。GPC 分析顯示共聚物之分子量 (Mw) 為

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(93)

828,000 (M_n 168,330)。質子NMR數據指出聚合物含有大約8.3%之三乙氧基甲矽烷基原冰片烯。聚合物被分成若干份並再溶解於甲苯中。溶液中之一份被簡單再沉澱於過量乙醇中並予過濾。另兩甲苯溶液在再沉澱之前先經微濾器過濾，最後之試樣通過各種等級之礬土過濾。

聚合物溶液(12.3重量%，在苯中)在金、銅、和鋁基質上被旋轉塗覆(1,250rpm，經固化之膜厚度6.5微米)。聚合物溶液含有250ppm和55ppm之殘餘Al和Ni(用X光螢光分析量測)。聚合物通過膠紙試驗。經聚合物處理之金和銅基質曝於沸水1.5小時而無脫層現象(通過膠紙試驗)。折射率1.516(TE模式)， $\Delta n = 0.0005$ 。電容率2.5。

兩種膜層試件由聚合物試樣從上述某溶液鑄於玻璃板上而製備。一膜件被乾燥於250℃而另一在300℃。各膜曝於各種溶劑和光蝕刻溶液而就龜裂作評估，亦即由吸著溶劑而引起應力龜裂。乾燥於250℃之膜在丙酮，甲醇，異丙醇，水性鹼(pH6.4)，2% HCl，15% HCl，PAN蝕刻溶液，或稀氫氧化銨溶液中無龜裂。在300℃乾燥之膜在丙酮，甲醇，異丙醇，或稀氟化氫溶液中無龜裂。

聚合物之第二試樣從甲苯中被再沉澱。被沉澱之聚合物在氯苯中製成溶液(9.3重量%)，並旋轉塗覆於鋁，金和銀的基質上(1,800rpm，固化膜厚為2.2微米)。聚合物溶液中含殘餘鋁和鎳含量分別為33ppm和4ppm(用X-光螢光法測定)。聚合物膜在所有基質上通過膠

五、發明說明 (94)

條試驗。折射率 1.518 (ET 模式) , $\Delta n=0.0008$ 。電容率 2.5。

聚合物之第三試樣從甲苯中兩次再沉澱。經兩次再沉澱之聚合物被製成溶液 (9.7 重量%, 在氯苯中) , 並旋轉塗覆於鋁, 銀和金基質上 (700rpm, 固化膜厚 4.3 微米)。聚合物溶液含殘餘鋁和鎳分別為 35ppm 和 7ppm (用 X-光螢光法測定)。所有經塗覆之基質全部通過膠帶試驗。折射率 1.518 (ET 模式) , $\Delta n=0.0008$ 。電容率 2.5。

聚合物之第四試樣被酸洗於乙酸中。聚合物溶液在氯苯 (10.9 重量%) 和某 (10.0 重量%) 而被製備。溶液各被旋轉塗覆於鋁, 銀, 金, 和銅之各基質上 (氯苯溶液以 1,250rpm 旋轉, 固化膜厚為 3.1 微米; 某溶液以 1,000 rpm 旋轉, 固化膜厚為 2.1 微米)。由某溶液所製之膜比由氯苯溶液製成之膜呈現較佳之表面均勻性。聚合物溶液分別含 33ppm 和 4ppm 之殘餘鋁和鎳。所有經塗覆之基質通過膠帶試驗。折射率 1.516 (TE 模式) 。 $\Delta n=0.0030$ 。電容率 2.5。

實施例 71

對裝有塗覆 Teflon® 之攪拌棒之 100 毫升玻璃瓶加入原冰片烯 (4.7 克, 49.8 毫莫耳), 二氯乙烷 (30 毫升) 和三乙氧基甲矽烷基原冰片烯 (0.7 毫升, 2.66 毫莫耳)。對此已攪拌之溶液在室溫加入觸媒 (乙基己酸鎳和二甲基苯胺鎘四 (五氟苯基) 硼酸酯 (13 微莫耳) 之

五、發明說明(95)

等莫耳混合物，繼加三乙基鋁（650微莫耳，淨）。60分鐘後反應被加入甲醇所終止，然後過濾聚合物，用過量甲醇清洗，在加熱真空爐（80℃）中過夜乾燥，獲生成物（1.15克）。質子NMR數據指出聚合物含大約3%之三乙氧基甲矽烷基原冰片烯。折射率經測為1.52（TE模式）。

實施例 72

對裝有塗覆Teflon®之攪拌棒之100毫升玻璃瓶加入原冰片烯（4.7克，49.8毫莫耳），二氯乙烷（40毫升）和三乙氧基原冰片烯（0.7毫升，2.66毫莫耳）。對此已攪拌之溶液在室溫加入觸媒A（0.012克，13微莫耳），三氟化硼·乙醚酸酯（0.15毫升，1.17毫莫耳）和最後的三乙基鋁（0.077毫升，1.7毫莫耳濃度在環己烷中之溶液，130微莫耳）。

60分鐘後用氯苯（100毫升）稀釋聚合物之汙漿，通過所得溶液並沉澱於過量之甲醇中。用過量甲醇清洗所得共聚物，在加熱之真空爐（80℃）中乾燥過夜而獲生成物（4.0克）。GPC分析顯示共聚物具有470,000之分子量（ M_w ），（ M_n 184,000）。

聚合物溶液（12.8重量%，在氯苯中）被旋轉塗覆（800rpm，固化膜厚為5.4微米）於金，鋁，和二氧化矽基質上。聚合物在所有基質上通過膠帶試驗。在沸水（曝露1.5分鐘）繼於液氮（曝露2分鐘）之熱沖擊試驗之後，聚合物未從基質上被除去。電容率2.4。折射

五、發明說明(96)

率 1.516 (TE 模式) , $\Delta n = 0.0012$ 。

實施例 73

對含有磁攪拌器和原冰片烯 (4.49克, 0.0478莫耳) 與三乙氧基甲矽烷基原冰片烯 (1.39毫升, 0.00531莫耳) 之混合物之乾燥 100 毫升玻璃瓶中, 在氬氣氛下加入環己烷 (50 毫升), 繼加乙基己酸鎳 (0.013 毫莫耳), 三-五氟苯基硼 (0.117 莫耳) 和三乙基鋁 (0.130 毫莫耳)。反應在室溫下攪拌 15 小時中進行, 其後注入 5 毫升乙醇至溶液中而終止。然後聚合物溶液被環己烷稀釋, 並用過量丙酮沉澱。過濾經沉澱之聚合物, 用丙酮清洗, 在真空下乾燥過夜。聚合物產量為 3.8 克。用 GPC 測得聚合物特性, 得分子量資訊, 並用 $^1\text{H-NMR}$ 得共聚物組成。結果見表 1。

實施例 74

對含磁攪拌器和原冰片烯 (8.49克, 0.090 莫耳) 與三乙氧基甲矽烷基原冰片烯 (5.56 毫升, 0.0159 莫耳) 混合物之乾燥 100 毫升玻璃瓶中, 在氬氣氛下加入環己烷 (75 毫升), 繼加乙基己酸鎳 (0.026 毫莫耳), 三-五氟苯基硼 (0.234 毫莫耳) 和三乙基鋁 (0.260 毫莫耳)。反應在室溫下攪拌 15 小時中進行, 其後注入 5 毫升乙醇至溶液中而被終止。然後用環己烷稀釋聚合物溶液, 並用過量丙酮沉澱。過濾經沉澱之聚合物, 用丙酮清洗, 在真空下乾燥過夜。聚合物產量為 6.8 克。用 GPC 測得聚合物特性獲得分子量資訊, 並用 $^1\text{H-NMR}$ 求得共

五、發明說明 (97)

聚物組成。結果見表 1。

實施例 75

對含磁攪拌器和原冰片烯 (7.99克, 0.0848莫耳) 與三乙氧基甲矽烷基原冰片烯 (5.6毫升, 0.0212莫耳) 混合物之乾燥 100 毫升玻璃瓶中, 在氬氣氛下加入環己烷 (75 毫升), 繼加乙基己酸鎳 (0.026 毫莫耳), 三-五氟苯基硼 (0.234 毫莫耳) 和三乙基鋁 (0.260 毫莫耳)。反應在室溫攪拌 15 小時中進行, 其後注入 5 毫升乙醇至溶液中而予終止。然後用環己烷稀釋聚合物溶液, 並用過量丙酮沉澱。過濾經沉澱之聚合物, 用丙酮清洗, 在真空下乾燥過夜。聚合物產量為 6.3 克。用 GPC 測得聚合物特性得分子量資訊, 並用 $^1\text{H-NMR}$ 求得共聚物組成。結果見表 1。

實施例 76

對含磁攪拌器和原冰片烯 (7.49 克, 0.0796 莫耳) 與三乙氧基甲矽烷基原冰片烯 (6.95 毫升, 0.0265 莫耳) 混合物之乾燥 100 毫升玻璃瓶中, 在氬氣氛下加入環己烷 (75 毫升), 繼加乙基己酸鎳 (0.026 毫莫耳), 三-五氟苯基硼 (0.234 毫莫耳) 和三乙基鋁 (0.260 毫莫耳)。反應在室溫攪拌 15 小時中進行, 其後注入 5 毫升乙醇至溶液中而被終止。然後用環己烷稀釋聚合物溶液, 並用過量丙酮沉澱。過濾經沉澱之聚合物, 用丙酮清洗, 在真空下乾燥過夜。聚合物產量為 4.5 克。用 GPC 測得聚合物特性獲得分子量資訊, 並用 $^1\text{H-NMR}$ 求得共聚物

五、發明說明 (98)

組成。結果見表 1。

實施例 77

對含磁攪拌器和原冰片烯 (3.99克, 0.0424莫耳), 1-己烯 (0.18克, 2.12毫莫耳) 與三乙氧基甲矽烷基原冰片烯 (2.78毫升, 0.0106莫耳) 混合物之乾燥 100 毫升玻璃瓶中, 在氬氣氛下加入環己烷 (75毫升), 繼加乙基己酸鎳 (0.13毫莫耳), 三-五氟苯基硼 (0.117毫莫耳) 和三乙基鋁 (0.130毫莫耳)。反應在室溫攪拌 15小時中進行, 其後注入 5 毫升乙醇至溶液中而予終止。然後用環己烷稀釋聚合物溶液, 並用過量丙酮沉澱。過濾經沉澱之聚合物, 用丙酮清洗, 在真空下乾燥過夜。聚合物產量為 2.9克。用 GPC 測得聚合物特性得分子量資訊, 並用 $^1\text{H-NMR}$ 求得共聚物組成。結果見表 1。

實施例 78

對含磁攪拌器和原冰片烯 (3.99克, 0.0424莫耳), 1-己烯 (0.18克, 2.12 毫莫耳) 與三乙氧基甲矽烷基原冰片烯 (2.78毫升, 0.0106莫耳) 混合物之乾燥 100 毫升玻璃瓶中, 在氬氣氛下加入環己烷 (75毫升), 繼加乙基己酸鎳 (0.026毫莫耳), 三-五氟苯基硼 (0.234毫莫耳) 和三乙基鋁 (0.260毫莫耳)。反應在室溫攪拌 15小時中進行, 其後注入 5 毫升乙醇至溶液中而以終止。然後用環己烷稀釋聚合物溶液, 並用過量丙酮沉澱。過濾經沉澱之聚合物, 用丙酮清洗, 在真空下乾燥過夜。聚合物產量為 5.4克。用 GPC 測得聚合物特性獲分

五、發明說明 (99)

子量資訊，並用 ¹ H-NMR求得共聚物組成。結果見表 1。

表1

實施例 編 號	所加莫耳%		由 ¹ H-NMR所得 聚合物中TESNB 莫耳%	GPC分子量 (克／莫耳) (25℃，氯苯)		
	NB	TESNB		M _n (1000)	M _w (1000)	聚合擴散率
73	90	10	10.4	344	1177	3.4
74	85	15	14.9	185	1173	6.3
75	80	20	18.8	265	1164	4.3
76	75	25	22.4	245	1205	2.6
77	80	20	18.0	391	1204	3.0
78	80	20	18.5	148	478	3.2

NB=Norbornene=原冰片烯

TESNB=Triethoxysilylnorborene=三乙氧基甲矽烷基原冰片烯

實施例 73至 78各聚合物在氯仿中之稀溶液（10%，在氯仿中）被鑄於玻璃板上，並使在室溫緩慢乾燥 15小時。然後將聚合物鑄膜（100至 200微米厚）從玻璃板移去並加熱 1 小時至 180℃，繼而以 5℃ /分鐘加熱於膜至 300℃。在氮氣氛中保持此 300℃ 之溫度 1 小時使完全除去溶劑。然後將膜冷卻至室溫，然後切成動力學分析

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(100)

(DMA) 之試樣。

實施例 77 和 78 說明用 1-己烯作鏈轉移劑控制聚合物分子量的效果。明顯可見在相同反應條件下，增加觸媒濃度結合 1-己烯，結果形成聚合物分子量降低。而且在實施例 77 和 78 中覺察單體/觸媒比例降低可獲較高的聚合物產量。

動力學分析用流阻計固體分析儀(Rheometrics solid analyzer)(RSA II)在自 -150°C 至 400°C 溫度範圍(加熱速率為 $2^{\circ}\text{C}/\text{分}$)，於 1 赫恆定頻率，在氮氣氛中施行於以上各聚合物。發現各實施例根據 $\tan\delta$ 之峰值有單一之玻璃轉移溫度，在 355°C 附近，並發現與矽烷量無關。各試樣之玻璃模數在由 2 至 3GPa 之範圍。

實施例 79

對含磁攪拌器和原冰片烯(3.99克，0.0424莫耳)，1-己烯(0.134克，1.54毫莫耳)和三乙氧基甲矽烷基原冰片烯(2.78毫升，0.0106莫耳)混合物之100毫升乾燥玻璃瓶，在氬氣氛下加入環己烷(75毫升)，繼加乙基己酸鎳(0.026毫莫耳)，三-五氟苯基硼(0.234毫莫耳)和三乙基鋁(0.260毫莫耳)。反應在攪拌中進行15小時，隨後注入5毫升乙醇至溶液中而予以終止。用環己烷稀釋聚合物溶液，用過量丙酮沉澱。經沉澱之聚合物被過濾，用丙酮清洗，在真空中乾燥過夜。產得聚合物發現為6.1克，聚合物經再測其特性，分子量資訊， $M_n = 156,000$ ， $M_w = 641,000$ 而聚合擴散性為4.1。

五、發明說明(101)

聚合物試樣之聚合物膜之電容率為 2.59 ± 0.08 。

實施例 80

對含磁攪拌器和原冰片烯（11.99克，0.1273莫耳），1-己烯（0.804克，9.56毫莫耳）和三乙氧基甲矽烷基原冰片烯（8.4毫升，0.0318莫耳）混合物之100毫升乾燥玻璃瓶，在氬氣氛下加入環己烷（175毫升），繼加乙基己酸鎳（0.078毫莫耳），三-五氟苯基硼（0.702毫莫耳）和三乙基鋁（0.780毫莫耳）。反應在攪拌中進行15小時，隨之注入5毫升乙醇至溶液中予以終止。用環己烷稀釋聚合物溶液，用過量丙酮沉澱。經沉澱之聚合物被過濾，用丙酮清洗，在真空中乾燥過夜。產得聚合物發現為11.2克，聚合物經再測其特性，獲分子量資訊， $M_n = 45,000$ ， $M_w = 273,000$ 而聚合擴散性為5.9。

用在基質上造成電容器結構以量測吸濕現象，並在氮氣下150℃烘烤後立即測其電容。在25℃和45℃相對濕度中貯存12小時及1個月後再測其電容器值。一個月後之電容值變化僅為 $0.6 \pm 0.3\%$ 。因為聚合物之介電常數經測得為2.6，而水之介電常數為78，電容器中1%之變化相當於吸濕0.013重量。通常聚亞醯胺之吸濕性為自0.5至3重量%。

實施例 81

對含有磁攪拌器和原冰片烯（119.6克，1.27莫耳），和三乙氧基甲矽烷基原冰片烯（81.6毫升，0.3182莫耳）之100毫升乾燥玻璃瓶，在氬氣氛下加入二氯甲烷（1000

五、發明說明 (102)

毫升)，繼加觸媒 A (1.199克，1.2毫莫耳)，三氟化硼·乙醚酸酯 (0.90毫升，6.99毫莫耳) 和三乙基鋁 (4.78毫升，1.70毫莫耳濃度在環己烷中之溶液，8.0毫莫耳)。使反應在攪拌中於室溫進行 15 小時，其後注入 25 毫升乙醇至溶液中而以終止。然後用環己烷稀釋聚合物溶液，並用過量丙酮沉澱。過濾經沉澱之聚合物，用丙酮清洗，在真空中乾燥過夜。產得之聚合物經發現為 124.1 克 (62% 轉化率)。聚合物經 GPC 測定特定，得分子量資訊， $M_n = 65,000$ ， $M_w = 306,000$ 而聚合擴散性為 4.6。

實施例 82

對含有磁攪拌器和原冰片烯 (59.44 克，0.631 毫莫耳)，1-己烯 (5.93 克，9.56 毫莫耳) 和三乙氧基甲矽烷基原冰片烯 (40.57 毫升，0.159 毫莫耳) 混合物之 5 公升乾燥反應瓶，在氬氣氛下加入環己烷 (1.1 毫升)，繼加乙基己酸鎳 (2.6 毫莫耳)，三-五氟苯基硼 (27 毫莫耳) 和三乙基鋁 (19.9 毫莫耳)。反應在攪拌中室溫進行 15 小時，其後為除去觸媒經由注射筒加入溶於 100 毫升氯仿中之 8-羥基喹啉 (11.0 克)，攪拌 15 小時。反應於注入 5 毫升乙醇進入溶液中而以終止。然後用環己烷稀釋聚合物溶液，經硅藻土過濾並沉澱於過量丙酮中 (10 倍於聚合物溶液容積)。過濾經沉澱之聚合物，用丙酮清洗，在真空中乾燥過夜。再溶解聚合物於環己烷並再沉澱於甲醇中。經沉澱之聚合物在室溫真空下乾燥 24 小時

五、發明說明 (105)

。聚合物產量為32克。聚合物特性經GPC測定獲分子
資訊， $M_n = 156,000$ ， $M_w = 434000$ 而聚合擴散性為2.8。
殘餘於聚合物之鎳和鋁經原子吸收光譜法分析覺察如下：

經過8-羥基喹啉處理後

分析金屬	處理前金屬量 (ppm)	金屬量 (ppm)
鎳	320	2.6
鋁	2217	35

以乾燥之聚合物 (32克) 溶於400毫升某中，經0.5微
米之細孔濾碟 (millipore filter capsule) 過濾，再經
0.2微米之濾碟。

製備聚合物溶液 (在某中8重量%)，並旋轉塗於二
氧化矽晶圓上 (1000rpm，固化厚度為2.65微米；及
2,000rpm，固化厚度為1.47微米)。基質於250℃固化
。固化後，經塗覆之基質在沖氮爐中於250℃1小時，
測其電容率為 2.57 ± 0.03 ，損耗為 0.001 ± 0.001 。對
300℃固化之基質 (在沖氮爐中1小時)，其電容率為
 2.10 ± 0.04 ，損耗為 0.002 ± 0.002 。折射率測得為
 1.505 ± 0.0001 (TE模式) 而 Δn 為 0.0031 ± 0.0001 ，雙
折射極低，因此勻均性良好。最佳之聚亞醯胺在相似條
件下表現雙折射值為0.080左右 (Colburn等人，J.
Polym. Sci. B. 32, 1271(1994))。

上述聚合物溶液也可用於塗覆鋁，金，銀，和銅之基
質。

聚合物對鋁之接著，經用在250℃和300℃固化之膜作

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(106)

膠帶試驗，測得結果優良，包括在鋁上旋轉和濺鍍鋁於聚合物兩者。甚至在沸水中2小時後，再經膠紙試驗，所有試樣均無任何明顯脫層。這些試樣在熱沖擊試驗中，以聚合物／鋁基質曝於沸水1分鐘，然後立即置入液氮1分鐘，如此重複十個循環，無脫層被發現，而且所有經過熱沖擊之試樣均通過膠帶試驗。

聚合物對金基質之接著，用膠帶試驗測試在250℃，300℃，350℃，和400℃固化之膜，結果優良。以金濺鍍於在250℃和300℃固化之聚合物膜上亦通過膠帶試驗。在濺鍍程序之後立即旋塗於金上之聚合物膜，在沸水中曝露2小時，無脫層並通過膠帶試驗。尚未見有提出聚亞胺醯胺或某並環丁烯在曝於沸水後對金保持接著之報告實例。

此聚合物對銀之接著優良（固化於350℃之膜通過膠帶試驗），甚至在沸水中1小時之後仍繼續通過膠帶試驗。

對銅的接著，是在對用10%硫酸溶液清潔過之濺鍍銅再用脫離子水清洗1分鐘之後予以測定。然後用乾氮氣流將銅乾燥，將聚合物旋塗於其上。然後將試樣在300℃固化1小時。膜通過了膠帶試驗，並在曝於沸水兩小時後繼續通過膠帶試驗。

由某溶液旋塗，並經250℃和300℃乾燥之膜在丙酮，甲醇，異丙醇，顯影劑（水性鹼，pH=14），2% HCl，15% HCl，PAN蝕刻劑，氫氟酸溶液（稀），和氫氧化銨

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (105)

溶液 (稀) 中均無龜裂。

優良之交聯可見於經 300℃ 及以上溫度處理之膜。自由存在之 300℃ 固化膜在溶劑中不再被溶解。多層之處理隨第一層之固化溫度而定。後續各層之澱積，所具厚度接近其下層者，顯示與其下層之交聯密度相關。

第一層固化溫度	厚度 (第1層)	厚度 (1+2層)	(1+2層) / 第1層
室溫 (大約 25℃)	3.04微米	3.4 微米	1.12
100℃, 熱板	1.99微米	2.93微米	1.47
150℃, 熱板	1.25微米	2.36微米	1.89
300℃, N ₂	3.04微米	5.97微米	1.96

完善之層加性將產生 2X 之總厚度，而且對在氮氣中 300℃ 之固化最為接近。

實施例 83

對含有磁攪拌漿和原冰片烯 (147克, 2.03莫耳) 與三乙氧基甲矽烷基原冰片烯 (35.5毫升, 0.128莫耳) 混合物之 5 公升乾燥玻璃反應器，在氬氣氛下加入二氯乙烷 (1300毫升)，繼加觸媒 A (0.65克, 1.2毫莫耳)，三氟化硼·乙醚酸酯 (0.63毫升, 4.9毫莫耳) 和三乙基鋁 (3.2毫升, 1.7莫耳濃度在環己烷中之溶液, 8.0毫莫耳)。反應在室溫於攪拌中進行 3 小時，其後注入 25 毫升乙醇至溶液中而被終止。然後用環己烷稀釋聚合物溶液，並用過量丙酮沉澱。經沉澱之聚合物被過

五、發明說明 (106)

濾，用丙酮清洗，在真空中乾燥過夜。發現聚合物產量為133.8克（75%轉化率）。聚合物經GPC測定特性而得分子量 $M_w = 550,000$ 。

聚合物之溶液（12.5重量%，在某中，50厘泊）被旋轉塗於金上（2,000rpm，固化厚度1.15微米），鋁上（2,000rpm，固化厚度1.13微米）和在銅上（1,000rpm，固化厚度1.60微米）。所有試樣在爐內於氮氣氛中以250℃固化。各經塗覆之基質接受光蝕刻法。量測電容率之值測得如下：

金 2.48 ± 0.03 而損耗為 0.001 ± 0.0007

鋁 2.45 ± 0.06 而損耗為 0.004 ± 0.0003

銅 2.50 ± 0.15 而損耗為 0.002 ± 0.0002

實施例 84

對含有磁攪拌器和原冰片烯（3.99克，0.0424莫耳）和三乙氧基甲矽烷基原冰片烯（2.78毫升，0.0106莫耳）混合物之100毫升乾燥玻璃瓶加入環己烷（75毫升），並於室溫攪拌溶液。對此於氮氣氛中加入乙基己酸鎳（0.026毫莫耳），三-五氟苯基硼（0.234毫莫耳）和三乙基鋁（0.260毫莫耳）。反應在攪拌中進行3小時，其後注入5毫升乙醇進入溶液中予以終止。用環己烷稀釋聚合物溶液，並用過量丙酮沉澱。已沉澱之聚合物被過濾，用丙酮清洗，在真空下過夜乾燥。聚合物產量為5.0克。用GPC測聚合物特性得分子量資訊，並用

五、發明說明 (107)

¹ H-NMR得共聚物組成。結果見表 2。

實施例 85

對含有磁攪拌器和原冰片烯 (3.99克, 0.0424莫耳) 和三乙氧基甲矽烷基原冰片烯 (2.78毫升, 0.0106莫耳) 混合物之100毫升乾燥玻璃瓶, 加入環己烷 (75毫升) 將溶液加熱至 40℃。對此在氬氣氛下加入乙基己酸鎳 (0.026毫莫耳), 三-五氟苯基硼 (0.234毫莫耳) 和三乙基鋁 (0.260毫莫耳)。反應在 40℃ 於攪拌中進行 3 小時, 其後注入 5 毫升乙醇於溶液中予以終止。然後用環己烷稀釋聚合物溶液, 並用過量丙酮沉澱。已沉澱之聚合物被過濾, 用丙酮清洗, 並在真空下過夜乾燥。聚合物產量為 5.3克。聚合物用 GPC 測定特性獲得分子量資訊, 並用 ¹ H-NMR求得共聚物組成。結果見表 2。

實施例 86

對含有磁攪拌器和原冰片烯 (3.99克, 0.0424莫耳) 和三乙氧基甲矽烷基原冰片烯 (2.78毫升, 0.0106莫耳) 混合物之100毫升乾燥玻璃瓶, 加入環己烷 (75毫升) 將溶液加熱至 55℃。對此在氬氣氛下加入乙基己酸鎳 (0.026毫莫耳), 三-五氟苯基硼 (0.234毫莫耳) 和三乙基鋁 (0.260毫莫耳)。反應在 55℃ 於攪拌中進行 3 小時, 其後注入 5 毫升乙醇於溶液中予以終止。然後用環己烷稀釋聚合物溶液, 並用過量丙酮沉澱。已沉澱之聚合物被過濾, 用丙酮清洗, 並在真空下過夜乾燥。聚合物產量為 6.0克。聚合物經 GPC 測定特性獲得分子

五、發明說明 (108)

量資訊，並用 $^1\text{H-NMR}$ 求得共聚物組成。結果見表 2。

實施例 87

對含有磁攪拌器和原冰片烯（3.99克，0.0424莫耳）和三乙氧基甲矽烷基原冰片烯（2.78毫升，0.0106莫耳）混合物之100毫升乾燥玻璃瓶，加入環己烷（75毫升）將溶液加熱至70℃。對此在氬氣氛下加入乙基己酸鎳（0.026毫莫耳），三-五氟苯基硼（0.234毫莫耳）和三乙基鋁（0.260毫莫耳）。反應在70℃於攪拌中進行3小時，其後注入5毫升乙醇於溶液中予以終止。然後用環己烷稀釋聚合物溶液，並用過量丙酮沉澱。已沉澱之聚合物被過濾，用丙酮清洗，並在真空下過夜乾燥。聚合物產量為6.55克。聚合物經GPC測定特性獲得分子量資訊，並用 $^1\text{H-NMR}$ 求得共聚物組成。結果見表 2。

實施例 88

對含有磁攪拌器和原冰片烯（3.99克，0.0424莫耳），1-己烯（0.22克，2.65毫莫耳）和三乙氧基甲矽烷基原冰片烯（2.78毫升，0.0106莫耳）混合物之100毫升乾燥玻璃瓶，加入環己烷（75毫升）將溶液加熱至70℃。對此在氬氣氛中加入乙基己酸鎳（0.026毫莫耳），三-五氟苯基硼（0.234毫莫耳）和三乙基鋁（0.260毫莫耳）。反應在70℃於攪拌中進行3小時，其後注入5毫升乙醇於溶液中予以終止。然後用環己烷稀釋聚合物溶液，並用過量丙酮沉澱。過濾已沉澱之聚合物，用丙酮清洗，並在真空下過夜乾燥。聚合物產量為6.55克

五、發明說明 (109)

。聚合物經 GPC 測定特性獲得分子量資訊，並用 ¹H-NMR 求得共聚物組成。結果見表 2。

為製得聚原冰片烯共聚物薄膜，聚原冰片烯／三乙氧基甲矽烷基原冰片烯共聚物被溶於氯仿，將溶液經 3 微米濾器過濾。濾得溶液鑄於玻璃板上，在室溫乾燥 48 小時。將膜置真空爐中於 130℃ 加熱 5 小時。試樣再於氮氣氛之熱管中乾燥於 300℃ 1 小時。所有薄膜被發現為強韌，而且透明。

表2

實施例 編號	反應溫度	聚合物 產率 (%)	由 ¹ -NMR 得 聚合物中莫耳數 (%)	GPC 分子量 (克/莫耳)		
				25℃, 在氯苯中		
				M _n (1000)	M _w (1000)	PD
84	25℃	74	22.4	177	761	4.2
85	40	79	-	201	731	3.6
86	55	90	23	77	576	7.4
87	70	96	24	75	438	5.9
88	70	80	23.4	71	324	4.5

反應溫度對聚合物產率和分子量之影響見上表 2。數據明白表示反應產率由溫度控制。幾乎全量之轉化可以獲自 70℃ 左右。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (110)

薄膜之應力-應變分析是以獲自實施例 85 至 88 之聚合物實施。聚合物膜之鑄作如實施例 73 至 78。應力-應變分析是在 BFGoodrich Portable Universal Tectester™ 於 0.1 吋 / 分鐘之應變速率進行。測得斷裂延伸率從 4 至 10% 之範圍，並發覺隨共聚物中三乙氧基甲矽烷基原冰片烯之莫耳 % 增加而增大，如表 3 所示。

表 3

實施例編號	共聚物中 TESNB [*] 之莫耳 %	斷裂延伸率 %
85	10.5	4
86	14.9	7
87	18.8	8
88	22.4	10

^{*} TESNB = 三乙氧基甲矽烷基原冰片烯

測得獲自實施例 85 至 88 聚合物之熱膨脹係數，係用 Perkin Elmer 熱分析儀之膨脹模式，由 50 至 300℃，加熱速率為 30℃ / 分鐘，在氮氣氛中進行，察得熱膨脹係大約為 50 ± 15 ppm / 10℃ (10⁻⁶ / °C)。

實施例 89

對含有磁攪拌器和癸基原冰片烯 (11.16 克，0.0477 莫耳) 和三甲基甲矽烷基原冰片烯 (1.36 克，0.00531 莫耳) 混合物之 100 毫升乾燥玻璃瓶加入環己烷 (50 毫升)，繼加乙基己酸鎳 (0.026 毫莫耳)。此試樣被加熱至 70℃，此時在氬氣氛中加入三-五氟苯基硼 (0.234 毫莫耳) 及三乙基鋁 (0.260 毫莫耳)。反應在室溫於

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (111)

攪拌中進行24小時，其後注入5毫升乙醇至聚合物溶液中予以終止。然後用環己烷稀釋聚合物溶液，並用過量丙酮沉澱。已沉澱之聚合物被過濾，用丙酮清洗，在真空中過夜乾燥。聚合物產量為10.1克。聚合物經GPC測定特性獲得分子量資料，(M_n)為51,800克/莫耳，

(M_w)為1,401,000克/莫耳，聚合物擴散性為2.7。

動力學分析用Rheometrics solid analyzer(RSA II)在-150℃至200℃之溫度範圍中(加熱速率為2℃/分鐘)，在氮氣氛下以恆定頻率為1赫施於聚合物。察得兩處轉移，高的玻璃轉移溫度在140℃左右而低的玻璃轉移溫度為-50℃。若與具有脂肪族取代基或側鏈之多環單體共聚合，聚合物之 T_g 可被控制。

實施例 90

對含有磁攪拌器和癸基原冰片烯(9.923克，0.0424莫耳)和三甲基甲矽烷基原冰片烯(2.8毫升，0.0106莫耳)混合物之100毫升乾燥玻璃瓶加入環己烷(50毫升)，繼加入乙基己酸鎳(0.026毫莫耳)。加至此試樣至70℃，此時在氬氣氛下加入三-五氟苯基硼(0.234毫莫耳)和三乙基鋁(0.260毫莫耳)。反應在室溫於攪拌中進行12小時，其後注入5毫升乙醇於聚合物溶液中予以終止。然後用環己烷稀釋聚合物溶液，並用過量丙酮沉澱。過濾已沉澱之聚合物，用丙酮清洗，並於真空中過夜乾燥。聚合物產量為7.3克。用GPC測試聚合物特性獲其分子量資料，並用 1H -NMR求得共聚物組成

五、發明說明 (112)

物。聚合物分子量為 40,000 克 / 莫耳 (M_n)，和 109,000 克 / 莫耳 (M_w)，而聚合擴散性為 2.7。

實施例 91

對含有磁攪拌器和原冰片烯 (7.99 克, 0.0848 莫耳)，雙 (2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酸)鎳 (II) (5.6 毫克, 0.013 毫莫耳)，和三乙氧基甲矽烷基原冰片烯 (5.6 毫升, 0.0212 莫耳) 之混合物之 100 毫升乾燥玻璃瓶加入環己烷 (75 毫升)，繼於氬氣氛中加入三-五氟苯基硼 (0.13 毫莫耳, 2.25 毫升之 3 重量% 在 Isopar E 中之溶液)。反應在室溫於攪拌中進行 15 小時，其後注入 5 毫升乙醇進入溶液中而予終止。然後用環己烷稀釋聚合物溶液，並用過量丙酮沉澱。過濾已沉澱之聚合物，用丙酮清洗，在真空下過夜乾燥。聚合物產量為 6.6 克。聚合物用 GPC 測得分子量，結果如下表。

實施例 92

對含有磁攪拌器和原冰片烯 (7.99 克, 0.0848 莫耳)，雙 (2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酸)鎳 (II) (5.6 毫克, 0.013 毫莫耳)，和三乙氧基甲矽烷基原冰片烯 (5.6 毫升, 0.0212 莫耳) 之混合物之 100 毫升乾燥玻璃瓶加入環己烷 (75 毫升)，繼於氬氣氛中加入 1-己烯 (0.045 克, 0.53 毫莫耳) 及三-五氟苯基硼 (0.13 毫莫耳, 2.25 毫升之 3 重量% 在 Isopar E 中之溶液)。反應在室溫於攪拌中進行 15 小時，其後注入 5 毫升乙醇進入溶液中

五、發明說明 (113)

而予終止。然後用環己烷稀釋聚合物溶液，並用過量丙酮沉澱。過濾已沉澱之聚合物，用丙酮清洗，在真空中過夜乾燥。聚合物產量為4.0克。聚合物用GPC測得分子量，結果如下表。

實施例 93

對含有磁攪拌器和原冰片烯（7.99克，0.0848莫耳），雙（2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酸）鎳（II）（5.6毫克，0.013毫莫耳），和三乙氧基甲矽烷基原冰片烯（5.6毫升，0.0212莫耳）之混合物之100毫升乾燥玻璃瓶加入環己烷（75毫升），繼於氬氣氛中加入1-己烯（0.13克，1.59毫莫耳）三-五氟苯基硼（0.13毫莫耳，2.25毫升之3重量%在Isopar E中之溶液）。反應在室溫於攪拌中進行15小時，其後注入5毫升乙醇進入溶液中而予終止。然後用環己烷稀釋聚合物溶液，並用過量丙酮沉澱。過濾已沉澱之聚合物，用丙酮清洗，在真空下過夜乾燥。聚合物產量為3.7克。聚合物用GPC測得分子量，結果如下表。

實施例 94

對含有磁攪拌器和原冰片烯（7.99克，0.0848莫耳），雙（2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酸）鎳（II）（5.6毫克，0.013毫莫耳），和三乙氧基甲矽烷基原冰片烯（5.6毫升，0.0212莫耳）之混合物之100毫升乾燥玻璃瓶加入環己烷（75毫升），繼於氬氣氛中加入1-己烯（0.61克，7.3毫莫耳）三-五氟苯基硼（0.13毫莫耳，2.25毫升

五、發明說明 (114)

之 3 重量 % 在 Isopar E 中之溶液)。反應在室溫於攪拌中進行 15 小時，其後注入 5 毫升乙醇進入溶液中而予終止。然後用環己烷稀釋聚合物溶液，並用過量丙酮沉澱。過濾已沉澱之聚合物，用丙酮清洗，在真空下過夜乾燥。聚合物產量為 3.0 克。聚合物用 GPC 測得分子量，結果如下表。

實施例 95

對含有磁攪拌器和原冰片烯 (7.99 克, 0.0848 莫耳)，雙 (2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酸鎳)(II) (5.6 毫克, 0.013 毫莫耳)，和三乙氧基甲矽烷基原冰片烯 (5.6 毫升, 0.0212 莫耳) 之混合物之 100 毫升乾燥玻璃瓶加入環己烷 (75 毫升)，繼於氬氣氛中加入三-五氟苯基硼 (0.13 毫莫耳, 0.2 毫升之 3 重量 % 在 Isopar E 中之溶液)。反應在室溫於攪拌中進行 15 小時，其後注入 5 毫升乙醇進入溶液中而予終止。然後用環己烷稀釋聚合物溶液，並用過量丙酮沉澱。過濾已沉澱之聚合物，用丙酮清洗，在真空下過夜乾燥。聚合物產量為 0.9 克。聚合物用 GPC 測得分子量，結果如下表。

實施例 96

對含有磁攪拌器和原冰片烯 (7.99 克, 0.0848 莫耳)，雙 (2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酸鎳)(II) (5.6 毫克, 0.013 毫莫耳)，和三乙氧基甲矽烷基原冰片烯 (5.6 毫升, 0.0212 莫耳) 之混合物之 100 毫升乾燥玻璃瓶加入環己烷 (75 毫升)，繼於氬氣氛中加入三-五氟苯基硼

五、發明說明 (115)

(0.039毫莫耳，0.7毫升之3重量%在Isopar E中之溶液)。反應在室溫於攪拌中進行15小時，其後注入5毫升乙醇進入溶液中而予終止。然後用環己烷稀釋聚合物溶液，並用過量丙酮沉澱。過濾已沉澱之聚合物，用丙酮清洗，在真空下過夜乾燥。聚合物產量為4.5克。聚合物用GPC測得分子量，結果如下表。

實施例 97

對含有磁攪拌器和原冰片烯(7.99克，0.0848莫耳)，雙(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酸)鎳(II)(5.6毫克，0.013毫莫耳)，和三乙氧基甲矽烷基原冰片烯(5.6毫升，0.0212莫耳)之混合物之100毫升乾燥玻璃瓶加入環己烷(75毫升)，繼於氬氣氛中加入三-五氟苯基硼(0.078毫莫耳，1.35毫升之3重量%在Isopar E中之溶液)。反應在室溫於攪拌中進行15小時，其後注入5毫升乙醇進入溶液中而予終止。然後用環己烷稀釋聚合物溶液，並用過量丙酮沉澱。過濾已沉澱之聚合物，用丙酮清洗，在真空下過夜乾燥。聚合物產量為5.3克。聚合物用GPC測得分子量，結果如下表。

實施例 98

對含有磁攪拌器和原冰片烯(7.99克，0.0848莫耳)，雙(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酸)鎳(II)(11毫克，0.026毫莫耳)，和三乙氧基甲矽烷基原冰片烯(5.6毫升，0.0212莫耳)之混合物之100毫升乾燥玻璃瓶加入環己烷(75毫升)，繼於氬氣氛中加入三-五氟苯基硼

五、發明說明 (116)

(0.26毫莫耳，5.5毫升之3重量%在Isopar E中之溶液)。反應在室溫於攪拌中進行15小時，其後注入5毫升乙醇進入溶液中而予終止。然後用環己烷稀釋聚合物溶液，並用過量丙酮沉澱。過濾已沉澱之聚合物，用丙酮清洗，在真空下過夜乾燥。聚合物產量為6.4克。聚合物用GPC測得分子量，結果如下表。

實施例 99

對含有磁攪拌器和原冰片烯(7.99克，0.0848毫莫耳)，雙(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酸)鎳(II)(7.65毫克，0.018毫莫耳)，和三乙氧基甲矽烷基原冰片烯(5.6毫升，0.0212毫莫耳)之混合物之100毫升乾燥玻璃瓶加入環己烷(75毫升)，繼於氬氣氛中加入三-五氟苯基硼(0.18毫莫耳，3.8毫升之3重量%在Isopar E中之溶液)。反應在室溫於攪拌中進行15小時，其後注入5毫升乙醇進入溶液中而予終止。然後用環己烷稀釋聚合物溶液，並用過量丙酮沉澱。過濾已沉澱之聚合物，用丙酮清洗，在真空下過夜乾燥。聚合物產量為6.1克。聚合物用GPC測得分子量，結果如下表。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (17)

實施例91-99

實施例	原冰片烯 TESNB 1-己烯			單體/Ni/B	M _n 10 ³	M _w 10 ³	聚合擴散性
	莫耳數	莫耳數	莫耳數				
91	80	20	0	4000/1/10	650	1500	2.3
92	80	20	1	4000/1/10	470	1060	2.2
93	80	20	3	4000/1/10	275	650	2.3
94	80	20	5	4000/1/10	206	505	2.4
95	80	20	0	4000/1/1	413	990	2.3
96	80	20	0	4000/1/3	473	1130	2.4
97	80	20	0	4000/1/6	441	1275	2.8
98	80	20	0	2000/1/10	245	898	3.4
99	80	20	0	3000/1/1	263	920	3.4

下列各例說明本發明光可界定組成物之製備，成像和顯影。

A. 製備光可界定之介電溶液，單獨膜之曝光與顯影。

聚合物被溶於環己烷（固體15重量%），加入1至10重量%（基於聚合物）之一種鎘鹽光起始劑。溶液經過0.45微米濾器過濾，並鑄於表面玻璃上成為100微米厚之膜。將鑄膜置於真空中以100℃烘烤60分鐘。

膜之局部用鋁箔遮蓋並曝於由Electro-Lite 4000 Modular Light Curing System（λ_{最大} = 365nm（微毫米））輻射之紫外光。

已曝光之膜被浸入非極性溶劑中，其如氯仿或環己烷

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (118)

，而經30至180秒以產生負像。

B. 光可界定介電溶液之製備，旋轉塗膜之曝光與顯影。

將聚合物溶於環己烷（15重量%固體），加入鎘鹽配方，GE9380C，5重量%（以聚合物為基礎）。溶液經過0.2微米濾器過濾並旋轉塗於矽晶圓上，速率為3000rpm。經塗覆之晶圓在90至100℃乾燥5分鐘。

將膜經一石英罩曝於由Electro-Lite 4000 Modular Light Curing System之輻射紫外光（ $\lambda_{\text{最大}} = 365$ 微毫米）。

晶圓被浸入非極性溶劑，如環己烷者。予以顯影而產生負像。

實施例 100

原冰片烯-共-三乙氧基甲矽烷基原冰片烯（80/20莫耳%之原冰片烯/三乙氧基甲矽烷基原冰片烯）用Ⅱ型觸媒在碳氫稀釋劑中製備。觸媒包含己酸鎳，三（全氟苯基）硼，和三乙基鋁成1:9:10之莫耳比。各單體之莫耳比為2000:1。聚合物被純化以除去反應雜基，然後溶於環己烷（15重量%固體）。雙（4-十二烷基苯基）碘鎘六氟銻酸酯（用2-異丙基噻噸酮敏化之GE9380C光起始劑溶液），用對聚合物1重量%，加於聚合物溶液。溶液經0.45微米之濾器過濾。鑄於表面玻璃上之膜緩慢蒸發溶劑。膜再在真空下於100℃乾燥60分鐘而產生100微米厚之膜。使此膜曝於365nm之輻射，劑量為2500與5500mJ/cm²（毫焦耳/平方公分）。膜被浸於環己烷60

五、發明說明(119)

秒而顯影產生負像。

實施例 101

原冰片烯-共-三乙氧基甲矽烷基原冰片烯(80/20莫耳%之原冰片烯/三乙氧基甲矽烷基原冰片烯)如實施例100被製備。所得共聚物被溶於環己烷(固體15重量%)。以四苯硫基-二苯基銻六氟磷酸酯(Sartomer CD-1011配方之光起始劑溶液),對聚合物用5重量%,加至聚合物溶液。溶液經0.45微米濾器過濾。在表面玻璃上鑄成之膜緩慢蒸發溶劑。膜又再在100℃於真空中乾燥60分鐘而產生100微米厚之膜。此膜曝於365nm輻射,劑量為2500和5500毫焦耳/平方公分。膜被浸於環己烷60秒而顯影成負像。

實施例 102

原冰片烯-共-三乙氧基甲矽烷基原冰片烯(80/20莫耳%之原冰片烯/三乙氧基甲矽烷基原冰片烯)是以如實施例100所述者製成。將共聚物溶於苯烷(固體15重量%),以雙(4-十二烷基苯基)碘鎢六氟銻酸酯(用2-異丙基噻噸酮敏化之GE9380C配方之光起始劑溶液),對聚合物為5重量%,加於聚合物溶液。溶液經過0.45微米之濾器過濾。將溶液以3000rpm旋轉塗覆於矽晶圓而製得介電聚合物薄膜為2.5微米。將膜於100℃烘烤5分鐘,曝於350nm輻射,劑量為2500毫焦耳/平方公分。經過曝光之膜於90℃加熱5分鐘,然後浸入環己烷60秒以顯影,得一負像。

五、發明說明 (120)

實施例 103

原冰片烯-共-三乙氧基甲矽烷基原冰片烯 (80/20莫耳% 之原冰片烯/三乙氧基甲矽烷基原冰片烯) 是被聚合物如實施例 100。將共聚物溶於苯烷 (固體 15 重量%)。以 4-苯硫基-二苯基銻六氟磷酸酯 (Sartomer CD-1011 配成之光起始劑)，為聚合物之 5 重量%，加至聚合物溶液。溶液經過 0.45 微米濾器過濾。以 3000rpm 旋轉塗覆溶於矽晶圓上而製得 2.5 微米之膜。將膜烘於 100℃ 5 分鐘，並曝於 350nm 輻射，劑量為 2500 毫焦耳/平方公分。經曝光之膜於 90℃ 加熱 5 分鐘，然後浸入環己烷顯影 60 秒而得負像。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

四、中文發明摘要(發明之名稱：光可界定的介電組成物)

本發明關於一種光可界定之介電組成物，包含一種光起始劑和一種多環加成聚合物，含有具有側附甲矽烷官能基之重複單元，官能基中有可水解之取代基。在曝光於輻射源時，光起始劑催化可水解基水解以有效固化聚合物，並將聚合物接著至所需之基質上。

英文發明摘要(發明之名稱：PHOTODEFINABLE DIELECTRIC COMPOSITIONS)

The present invention relates to a photodefinable dielectric composition comprising a photoinitiator and a polycyclic addition polymer comprising repeating units that contain pendant silyl functionalities containing hydrolyzable substituents. Upon exposure to a radiation source the photoinitiator catalyzes the hydrolysis of the hydrolyzable groups to effect the cure of the polymer and adhesion of the polymer to desired substrates.

六、申請專利範圍

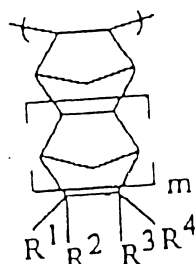
第 86116589 號「光可界定的介電組成物」專利案

(91 年 4 月修正)

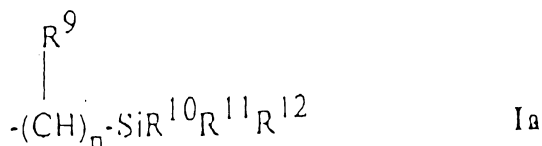
六、申請專利範圍：

1. 一種光可界定之介電組成物，包含：

- a) 一種含多環重複單元之加成聚合物，其中該佔 3 到 25 莫耳百分比之重複單元係具有側附之甲矽烷官能基；和
- b) 一種選自於雙疊氮化合物、產生二胺之化合物及產生光酸之化合物之光起始劑成份，以每 100 重量分之該加成聚合物計，其係存在從 0.1 到 100 重量分範圍之量，其中該重複單元所含側附之甲矽烷官能基為如下式所代表：



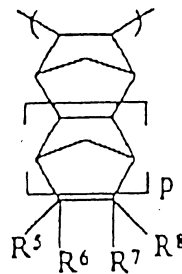
其中 R¹ 和 R⁴ 獨立代表氫，線型或分支之 (C₁ 至 C₂₀) 烷基，R² 和 R³ 獨立代表氫，線型或分支之 (C₁ 至 C₂₀) 烷基或如下之基：



六、申請專利範圍

附帶條件為 R^2 和 R^3 中之一個或兩者係獨立的選自式 Ia 之基，其中 R^9 為氫、甲基、或乙基； R^{10} 、 R^{11} 、和 R^{12} 獨立代表線型或分支之 (C_1 至 C_5) 烷基、線型或分支之 (C_1 至 C_5) 烷氧基、以及經取代或未被取代之 (C_6 至 C_{20}) 芳氧基；

其中光可界定之介電組成物進一步包含如下式所代表之重複單元：



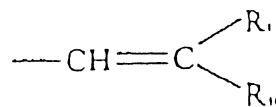
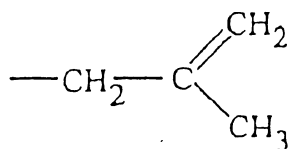
其中 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 獨立代表氫、線型和分支之 (C_1 至 C_{20}) 烷基、烴基所取代或未取代之 (C_5 至 C_{12}) 環烷基、(C_6 至 C_{40}) 芳香基、(C_7 至 C_{15})、芳烷基、(C_3 至 C_{20}) 炔基、線型和分支之 (C_3 至 C_{20}) 烯基或乙烯基；任何 R^5 與 R^6 或 R^7 與 R^8 可以合併形成 (C_1 至 C_{10}) 亞烷基，當 R^5 和 R^8 與其所依附之兩個在環上之碳原子合併時，可以代表飽和不飽和而含 4 至 12 個碳原子之環狀基或含 6 至 17 個碳原子之芳香族環；而且 p 為 0 至 5 之數；其中該加成聚合物具有 250°C 和以上之 T_g ；而 R^{10} 至 R^{12} 中至少有一為線型或分支之 (C_1 至 C_5) 烷氧基或鹵素。

2. 如申請專利範圍第 1 項之光可界定之介電組成物，另含一種溶劑。
3. 如申請專利範圍第 2 項之光可界定之介電組成物，其所具

六、申請專利範圍

有固體含量為自 5 至 50 重量百分比（聚合物在溶劑中）。

4. 如申請專利範圍第 2 項之光可界定之介電組成物，其所具有之溶液黏度為自 10 至 50,000 厘泊。
5. 如申請專利範圍第 1 項之光可界定之介電組成物，係具有由 251 至 400°C 範圍之 T_g 。
6. 如申請專利範圍第 1 項之光可界定之介電組成物，其中 R^{10} 至 R^{12} 為相同，而且係選自由甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基和戊氧基所組成的群類中。
7. 如申請專利範圍第 6 項之光可界定之介電組成物，其中 R^{10} 至 R^{12} 各為乙氧基。
8. 如申請專利範圍第 7 項之光可界定之介電組成物，其中該甲矽烷官能基為三乙氧基甲矽烷基或三氯甲矽烷基。
9. 如申請專利範圍第 7 或 8 項之光可界定之介電組成物，其中 R^9 為氫，而且 n （在甲矽烷取代基中）為 0 或 1。
10. 如申請專利範圍第 1 項之光可界定之介電組成物，其中該聚合物係以如下結構所代表之烯烴端基予以終結：



其中 R' 和 R'' 獨立代表氫、分支或不分支之 (C_1 至 C_{40}) 烷基、分支或不分支之 (C_2 至 C_{40}) 烯基。

其中 R''' 為分支或不分支之 (C_1 至 C_{10})、分支或不分支之 (C_3 至 C_9) 烯基、已取代或未取代之 (C_6 至 C_{15}) 芳香基、其中如

六、申請專利範圍

該等取代基存在時，其係選自分支或不分支之(C₁至C₁₀)烷基或鹵烷基、和鹵素，X 為氟、氯、溴或碘，且 n 為 0 至 20。

11. 如申請專利範圍第 10 項之光可界定之介電組成物，其中 R' 為氫而 R'' 為氫或(C₁至C₁₀)烷基。
12. 如申請專利範圍第 11 項之光可界定之介電組成物，其中 R'' 選自甲基、乙基、丙基、丁基、戊基和己基之組合。