

公告本

89. 6. - 3 修正
年 月 日
補充

附件三

申請日期	89. 4. 15
案 號	87105695
類 別	C08G 73/10

A4
C4

438838

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明名稱	中 文	電絕緣材料及其製造方法
	英 文	AN ELECTRIC INSULATING MATERIAL AND A PROCESS FOR MANUFACTURING THE SAME
二、發明人	姓 名	(1)松原稔 (2)井上靖健 (3)角田真由美 (4)後藤幸平 (5)伊果·羅茲漢斯基
	國 籍	(1)(2)(3)(4)日本國 (5)蘇俄
	住、居所	(1)日本國茨城縣つくば(筑波)市千現1-23-5-102 (2)日本國茨城縣土浦市川口2-13-28-311 (3)日本國茨城縣土浦市川口2-13-28-315 (4)日本國茨城縣つくば(筑波)市松代5-2-16-401 (5)日本國茨城縣土浦市川口2-13-28-307
三、申請人	姓 名 (名稱)	JSR股份有限公司
	國 籍	日本國
	住、居所 (事務所)	日本國東京都中央區築地二丁目11番24號
	代 表 人 姓 名	松本栄一

裝 訂 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

日本國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： 有 無主張優先權

1997年 10月 15日 特願平 9-282412 (主張優先權)

1997年 4月 30日 特願平 9-124775 (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

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

發明背景發明領域

本發明有關一種包括由聚醯亞胺所製得之電絕緣材料作為結構成分之電子零件，及製造該電子零件之方法。更詳言之，本發明有關一種包括具有優異耐熱性及低介電常數之電絕緣材料作為結構成分之電子零件，及製造該電子零件之方法。

背景技藝之敘述

使用於各種電零件及電子零件之半導體裝置，例如LSI（大型積體電路），由於精密製程技術之進步，而在高積體、多功能、及高性能方面有穩固之進步。結果，電路電阻（下文間或稱為“寄生電阻”）與電容器之容量（下文稱為“寄生電容”）增加。隨著此等寄生電阻與電容之增加，不僅電力消耗增加，對輸入訊號反應延遲之時間亦增加。此為半導體裝置低訊號速度之主要原因，因而產生待解決之問題。

減少上述寄生電阻與電容曾被提出作為防止此種訊號速度降低之措施。被提出之一方法為以具有低介電常數之絕緣膜覆蓋線間或線周圍間之空間，藉以獲得高速度之訊號。

特定實例為以具有低介電常數之有機膜取代二氧化矽（ SiO_2 ）所形成之無機膜，此無機膜為在層間所使用之習用絕緣膜。此種有機膜之材料必須具有優異之電絕緣性及低介電常數以符合半導體裝置中之高速度訊號。此種材料亦

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明(2)

必須具有優異之耐熱性，而於製造固定基材之方法或於晶片結合與接腳黏結之階段之薄膜形成步驟中，經得起熱處理(加熱步驟)。

在此，已知氟樹脂例如聚四氟乙烯(PTF)為具有低介電常數之有機膜材料。然而此等氟樹脂不溶於一般有機溶劑。氟樹脂之其他缺點為其可加工性拙劣及其處理特性不佳。此外，由於氟樹脂必須形成特定配方以供電子零件之各種應用，因此具有經濟上之缺點。所以，氟樹脂之使用領域極為有限。

又，聚醯亞胺樹脂已廣知為高耐熱性有機材料。有一種已知之具有特別高耐熱性之聚醯亞胺樹脂，係藉由使作為胺化合物之9,9-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]芴與作為酸酐之苯均四酸二酐、3,3',4,4'-聯苯基四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯基四羧酸二酐、或3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐反應所獲得者(聚合物科學雜誌，A部份：聚合物化學，第31冊，第2153至2163頁(1993年))。

雖然此等聚醯亞胺樹脂具有高耐熱性，其介電常數在2.9至3.5之範圍內，尚不能滿足供具有高速度訊號傳輸效能之半導體使用之層絕緣膜之要求。

此種聚醯亞胺樹脂之另一問題為其於有機溶劑中溶解度不良。不僅難以自該樹脂製備均勻薄膜，該樹脂亦僅呈現不良之可操作性及處理特性。

鑑於此情況，本發明已告完成。詳言之，本發明之完成乃基於發現藉由使特定之芳族二胺化合物與特定之芳族

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (3)

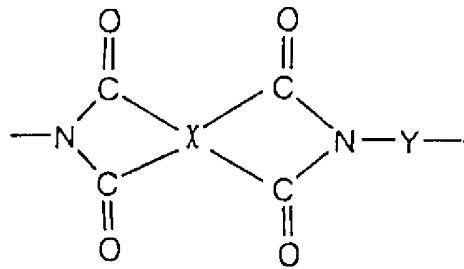
四羧酸化合物反應所獲得之聚醯亞胺具有低比介電常數、優異之耐熱性及於溶劑中之優異溶解度。

因此，本發明之目的為提供一種包括由具有低介電常數（比介電常數）、高耐熱性、以及於各種溶劑中之優越溶解度與優異之平衡性質之聚醯亞胺所形成電絕緣材料之電子零件。

發明概述

藉由提供包括作為結構成分之由含有下列通式 (1) 所示重複單元之聚醯亞胺（下文稱為“本發明之聚醯亞胺”）所形成之電絕緣材料（下文稱為“本發明之絕緣材料”）之電子零件，而於本發明中達成上述目的：

[式 (1)]



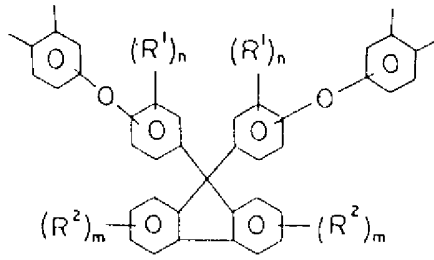
其中 X 表示選自下列 X1 至 X6 之基，Y 表示選自下列 Y1 至 Y3 之基，但 X 與 Y 之至少一者具有芳骨架，X1 至 X4 中之 R1 至 R9 及 Y1 與 Y3 分別表示烷基、芳基、芳烷基、或鹵化烷基，重複個數 n、m、p、q、s、t、w、及 z 示 0 至 2 之整數，及重複個數 r 示 1 至 2 之整數。

[式 (X1)]

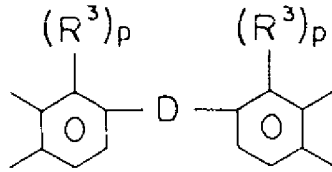
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂

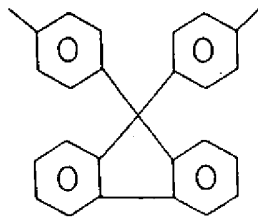
五、發明說明(4)



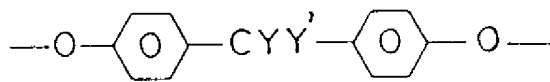
[式(X2)]



其中符號D表示由式 -CYY'-所示之基，其中Y與Y'分別表示
烷基或鹵化烷基；下式表示之基：



下式表示之基：



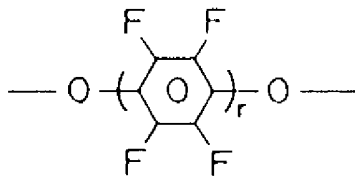
或下式表示之基：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

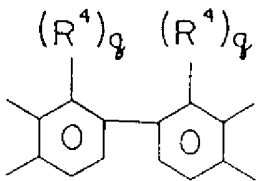
裝

訂

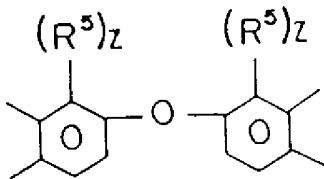
五、發明說明 (5)



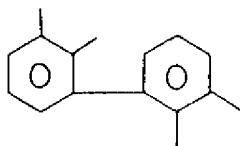
[式 (X3)]



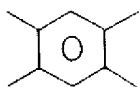
[式 (X4)]



[式 (X5)]



[式 (X6)]



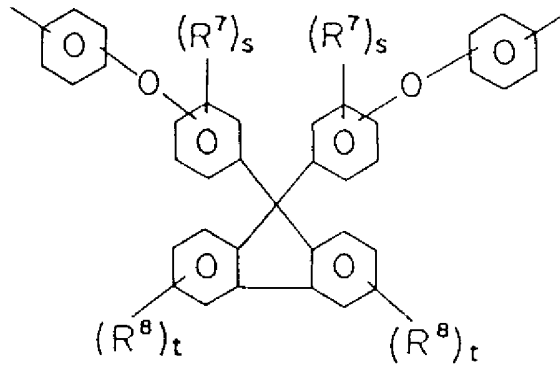
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

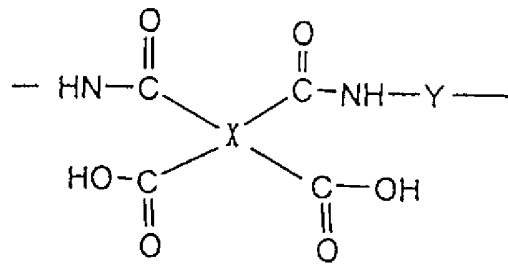
訂

五、發明說明 (6)

[式 (Y1)]

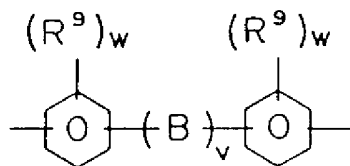


[式 (Y2)]

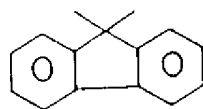


其中符號 A 表示 -O-、-C(CH₃)₂- 或 -C(CF₃)₂- 基及重複個數 u 示 0 或 1 之整數；及

[式 (Y3)]



其中符號 B 表示 -C(CH₃)₂-、-C(CF₃)₂-、-O-、



或

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (7)



基，及重複個數 v 示 0 或 1 之整數。

於本發明電子零件之製造中，在通式 (1) 中所欲為 X 為選自由 $X1$ 至 $X6$ 所組成組群之至少一基，及 Y 為 $Y1$ 與 $Y2$ 之二者或任一者。此選擇確保能製造呈現更高耐熱性、更改良之介電特性 (低介電常數)、及於溶劑中更高之溶解度之聚醯亞胺。

於本發明電子零件之製造中，在通式 (1) 中較佳為 X 係選自 $X1$ 至 $X6$ 之至少一基，及 Y 為 $Y1$ 。

此選擇確保能製造呈現更高耐熱性、更特別改良之介電特性 (低介電常數)、及於溶劑中更高之溶解度之聚醯亞胺。

於本發明電子零件之製造中，在通式 (1) 中，較佳為 X 係選自 $X1$ 、 $X2$ 、及 $X5$ 之至少一基，及 Y 為 $Y1$ 。此選擇確保能製造呈現更高耐熱性、更特別改良之介電特性 (低介電常數)、及於溶劑中特別更高之溶解度之聚醯亞胺。

於本發明電子零件之製造中，在通式 (1) 中，較佳為 X 為 $X1$ 及 Y 為選自 $Y1$ 至 $Y3$ 之至少一基。此選擇確保能製造呈現更高耐熱性、更特別改良之介電特性 (低介電常數)、及於溶劑中特別更高之溶解度之聚醯亞胺。

於本發明電子零件之製造中，較佳為通式 (1) 中之 Y 包

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

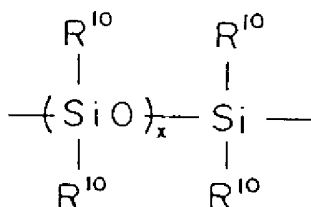
裝

訂

五、發明說明 (8)

含下列之 Y4 基：

[式 (Y4)]



其中 R10 表示烷基或芳基，及重複個數 x 示 1 至 100 之整數。藉由將矽氧烷化合物引進聚醯亞胺之分子中，而顯著改良此等膜對半導體基材之黏著。

於本發明電子零件之製造中，較佳為聚醯亞胺之固有黏度（在 30℃、濃度 0.5 g/dl 下，於 N-甲基吡咯烷酮溶劑中測量）在 0.05 至 10 dl/g 之範圍內。藉由將聚醯亞胺之固有黏度設計於此範圍內，能達成更優異之耐熱性。

於本發明電子零件之製造中，較佳為聚醯亞胺之氟含量在 0.1 至 30 重量 % 之範圍內。若聚醯亞胺中氟含量在此界定範圍內，可獲得較低之介電常數而維持優異之耐熱性。此外，具有上述氟含量之聚醯亞胺尚呈現於溶劑中之較高溶解度。

於本發明電子零件之製造中，聚醯亞胺可含有比例為 50 莫耳 % 或更少，較佳為 10 莫耳 % 或更少，及更佳為 5 莫耳 % 或更少之下列通式 (2) 所示之重複單元：

[式 (2)]

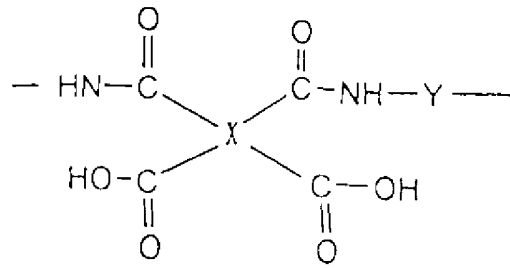
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(9)



其中 X 及 Y 與先前式 (1) 所界定者相同。

於本發明電子零件之製造中，聚醯亞胺之介電常數（頻率：1MHz）較佳為 2.95 或更小。當聚醯亞胺之介電常數在此範圍內時，能夠獲得優異之高頻率性質，藉以確保半導體裝置中充分高速之訊號傳輸。

於本發明電子零件之製造中，較佳為本發明之電絕緣材料形成層絕緣膜或平化膜。

於本發明電子零件之製造中，較佳為電子零件係半導體裝置。

本發明之另一具體實施例乃有關一種製造上述電子零件之方法，包括下列步驟 (A) 至 (C)：

(A) 合成含有由通式 (1) 所表示之上述重複單元之聚醯亞胺及添加溶劑至所得之聚醯亞胺以製備聚醯亞胺溶液之步驟；

(B) 於基材上層壓聚醯亞胺溶液之步驟；及

(C) 使層壓聚醯亞胺溶液乾燥而形成電絕緣零件之步驟。

於本發明電子零件之製造中，溶劑較佳為選自由 N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、γ-丁內酯、乳酸乙酯、丙酸甲氧甲酯、丙二醇一甲基醚乙

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (10)

酸酯、及環己酮所組成組群之至少一者。此等溶劑之使用確保能製造更緊密且均勻之聚醯亞胺膜，因而有優異之機械性質，亦能獲得較高之耐熱性。

由下列之敘述將更完整呈現本發明之其他與進一步之目的、特徵及優點。

圖式簡要說明

- 第 1 圖為實例 1 所製聚醯胺酸之 IR 圖。
- 第 2 圖為實例 1 所製聚醯亞胺樹脂之 IR 圖。
- 第 3 圖為實例 2 所製聚醯胺酸之 IR 圖。
- 第 4 圖為實例 2 所製聚醯亞胺樹脂之 IR 圖。
- 第 5 圖為實例 3 所製聚醯胺酸之 IR 圖。
- 第 6 圖為實例 3 所製聚醯亞胺樹脂之 IR 圖。
- 第 7 圖為實例 4 所製聚醯胺酸之 IR 圖。
- 第 8 圖為實例 4 所製聚醯亞胺樹脂之 IR 圖。
- 第 9 圖為實例 5 所製聚醯胺酸之 IR 圖。
- 第 10 圖為實例 5 所製聚醯亞胺樹脂之 IR 圖。
- 第 11 圖為實例 6 所製聚醯胺酸之 IR 圖。
- 第 12 圖為實例 6 所製聚醯亞胺樹脂之 IR 圖。
- 第 13 圖為實例 8 所製聚醯胺酸之 IR 圖。
- 第 14 圖為實例 8 所製聚醯亞胺樹脂之 IR 圖。
- 第 15 圖為實例 9 所製聚醯胺酸之 IR 圖。
- 第 16 圖為實例 9 所製聚醯亞胺樹脂之 IR 圖。
- 第 17 圖為實例 10 所製聚醯亞胺樹脂之 IR 圖。

發明詳細說明及較佳具體實施例

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (11)

現在將詳細說明本發明之電子零件與方法之具體實施例。

1. 電子零件

對於本發明之電子零件並無限制，只要此等電子零件含有本發明之絕緣材料作為結構成分之至少一部份或全部。較佳為電子零件為均使用於半導體裝置、高頻電路板材料、可撓性印刷電路板材料、TAB帶材料、及膜載體基材中之含有本發明絕緣材料之層絕緣膜、平化膜、電容絕緣膜之任一者。

形成本發明電絕緣材料之本發明聚醯亞胺之實例包含下列所示之聚醯亞胺樹脂及為聚醯亞胺樹脂之先質之聚醯胺酸、或此等化合物之任一者（此等化合物間或僅稱為“聚醯亞胺”）。

(1) 聚醯亞胺合成法 1

當合成聚醯亞胺（聚醯亞胺樹脂及聚醯胺酸）時，可使用上述 X1 至 X6 所表示之芳族四羧酸化合物及 Y1 至 Y3 所表示之芳族二胺化合物。更詳言之，較佳使用下列所示之芳族四羧酸化合物與芳族二胺化合物。

① X1

由 X1 所示芳族四羧酸化合物之實例為式 (3) 所示之 9,9-雙 [4-(3,4-二羧基苯氧基) 苯基] 芴二酐，及式 (4) 所示之 9,9-雙 [4-(3,4-二羧基苯氧基)-3-苯基苯基] 芴二酐，或此等化合物之衍生物。

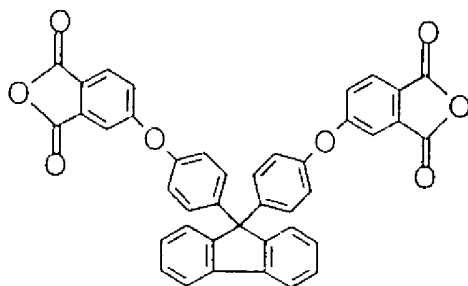
[式 (3)]

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

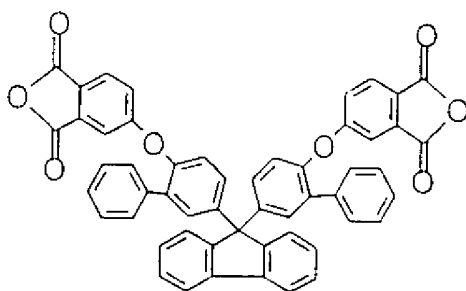
裝

訂

五、發明說明 (12)



[式 (4)]



式 (3) 所示之 9,9-雙 [4-(3,4-二羧基苯氧基) 苯基] 芴二酐，及式 (4) 所示之 9,9-雙 [4-(3,4-二羧基苯氧基)-3-苯基 [苯基] 芴二酐 為所欲作為本發明中所使用之芳族四羧酸化合物者，此乃因為此等化合物得以製造具有較低介電常數與高耐熱性之聚醯亞胺之故。

由 X1 所表示之此等芳族四羧酸化合物可獨立使用或組合二或更多種使用。

◎ X2

芳族四羧酸化合物之實例包含由式 (5) 所表示之 2,2-雙 (3,4-二羧基苯基) 六氟丙烷二酐或其衍生物、由式 (6) 所表示之 4,4'-雙 (3,4-二羧基苯氧基) 八氟聯苯基二酐或其衍生物、由式 (7) 所表示之 2,2-雙 [4-(3,4-二羧基苯氧基) 苯基] 六氟丙烷二酐及其衍生物、由式 (8) 所表示之 1,4

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

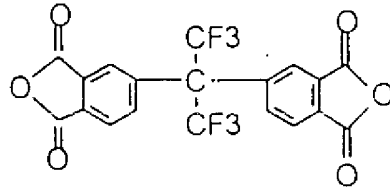
裝

訂

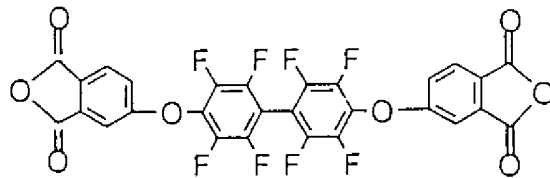
五、發明說明 (13)

-雙 (3,4-二羧基苯氧基) 四氟苯二酐或其衍生物、及由式 (9) 所表示之 9,9-雙 [4-(3,4-二羧基苯基) 苯基] 芴二酐或其衍生物。

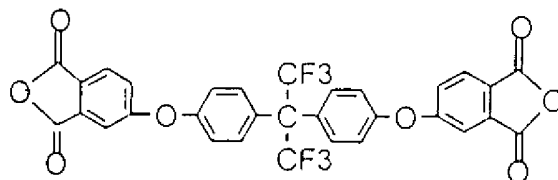
[式 (5)]



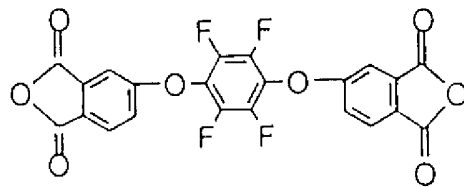
[式 (6)]



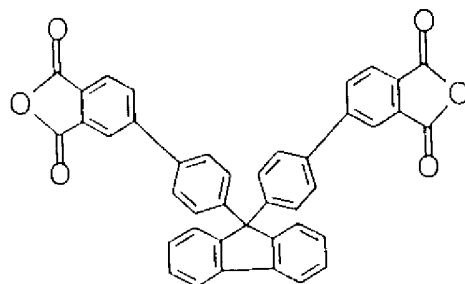
[式 (7)]



[式 (8)]



[式 (9)]



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (14)

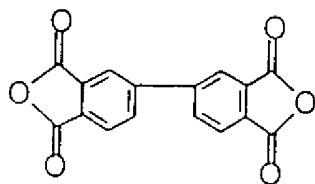
此等化合物中，鑑於欲製備具有較低介電常數之聚醯亞胺，尤其是由式(5)所表示之2,2-雙(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐或由式(7)所表示之2,2-雙[4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基]六氟丙烷二酐為所欲作為本發明所使用之芳族四羧酸化合物。

由X2所表示之此等芳族四羧酸化合物可獨立使用或組合二或更多種使用。

③ X3

由X3所表示之芳族四羧酸化合物之實例包含式(10)所示之3,3',4,4'-聯苯基四羧酸二酐及其衍生物：

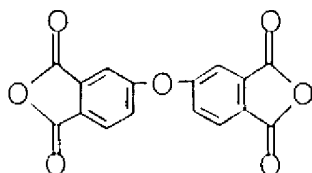
[式(10)]



④ X4

由X4所表示之芳族四羧酸化合物之實例包含式(11)所示之雙(3,4-二羧基苯基)醚二酐及其衍生物：

[式(11)]



⑤ X5

由X5所表示之芳族四羧酸化合物之實例包含式(12)所

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

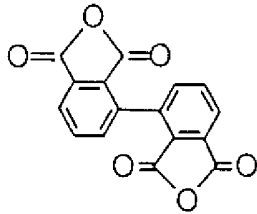
裝

訂

五、發明說明 (15)

示之 2,2',3,3'-聯苯基四羧酸二酐及其衍生物：

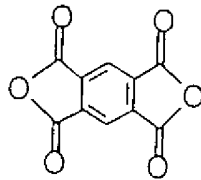
[式 (12)]



⑥ X6

由 X6 所表示之芳族四羧酸化合物之實例包含式 (13) 所示之苯均四酸二酐及其衍生物：

[式 (13)]



⑦ Y1

芳族二胺化合物之實例包含由式 (14) 所表示之 9,9-雙 [4-(4-胺基苯氧基) 苯基] 芴或其衍生物、由式 (15) 所表示之 9,9-雙 [4-(4-胺基-2-甲基苯氧基) 苯基] 芴或其衍生物、由式 (16) 所表示之 9,9-雙 [4-(4-胺基-2-三氟甲基苯氧基) 苯基] 芴或其衍生物、由式 (17) 所表示之 9,9-雙 [4-(4-胺基-2-甲基苯氧基)-3-甲基苯基] 芴或其衍生物、由式 (18) 所表示之 9,9-雙 [4-(4-胺基-2-三氟甲基苯氧基)-3-甲基苯基] 芴或其衍生物、由式 (19) 所表示之 9,9-雙 [4-(

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

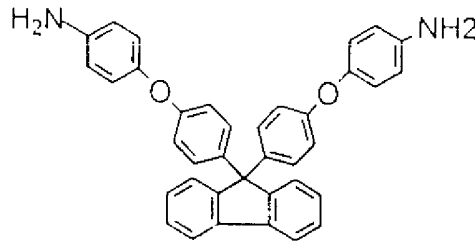
裝

訂

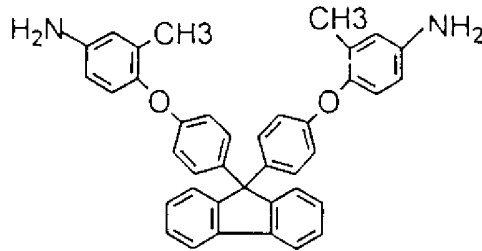
五、發明說明 (16)

4-胺基-2-三氟甲基苯氧基)-3,5-二甲基苯基]芴或其衍生物、由式(20)所表示之9,9-雙[4-(4-胺基苯氧基)-3-苯基苯基]芴或其衍生物、及由式(21)所表示之9,9-雙[4-(4-胺基-2-三氟甲基苯氧基)-3-苯基苯基]芴或其衍生物。

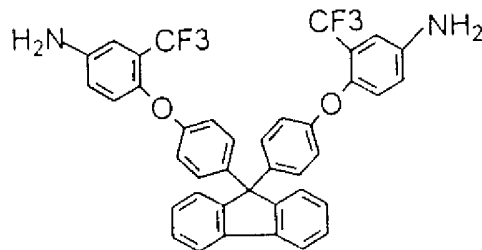
[式(14)]



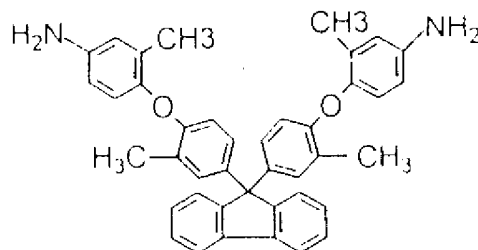
[式(15)]



[式(16)]



[式(17)]



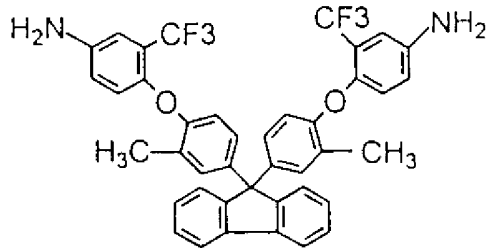
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

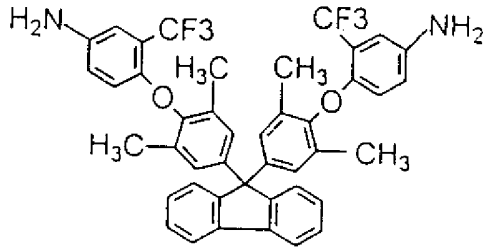
訂

五、發明說明 (17)

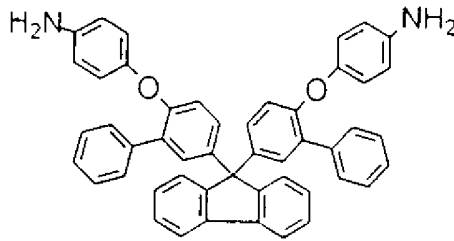
[式 (18)]



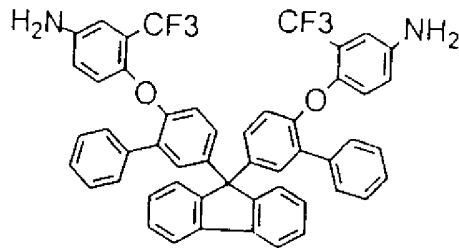
[式 (19)]



[式 (20)]



[式 (21)]



由 Y1 所表示之此等芳族二胺化合物可獨立使用或組合二或更多種使用。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

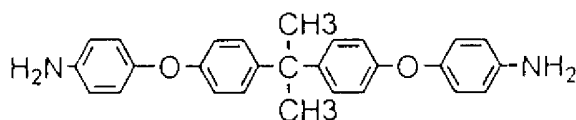
五、發明說明 (18)

於此等化合物中，鑑於欲製備具有較低介電常數及鑑於改良溶劑中之溶解度，尤其以由式 (14) 所表示之 9,9-雙 [4-(4-胺基苯氧基) 苯基] 芴、由式 (16) 所表示之 9,9-雙 [4-(4-胺基-2-三氟甲基苯氧基) 苯基] 芴、由式 (20) 所表示之 9,9-雙 [4-(4-胺基苯氧基)-3-苯基苯基] 芴、及由式 (21) 所表示之 9,9-雙 [4-(4-胺基-2-三氟甲基苯氧基)-3-苯基苯基] 芴為所欲使用者。

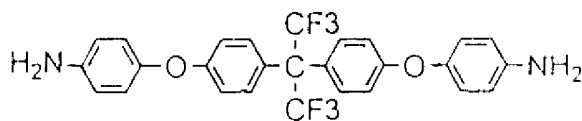
ⓐ Y2

由 Y2 所表示之芳族二胺化合物之實例包含由式 (22) 所表示之 2,2-雙 [4-(4-胺基苯氧基) 苯基] 丙烷或其衍生物、由式 (23) 所表示之 2,2-雙 [4-(4-胺基苯氧基) 苯基]-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷或其衍生物、及由式 (24) 所表示之 4,4-雙 [4-(4-胺基苯氧基) 八氟聯苯或其衍生物。

[式 (22)]



[式 (23)]



[式 (24)]

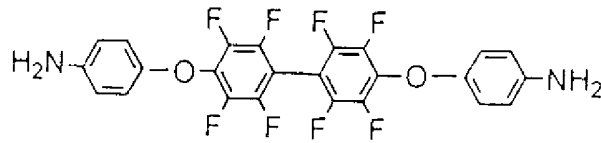
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

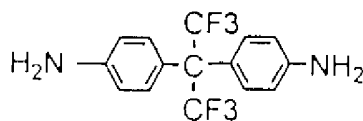
五、發明說明(19)



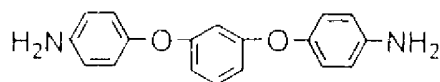
◎ Y3

芳族二胺化合物之實例包含由式(25)所表示之2,2-雙(4-胺基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷或其衍生物、由式(26)所表示之雙(4-胺基苯氧基)-1,3-苯或其衍生物、由式(27)所表示之9,9-雙(4-胺基苯基)芴或其衍生物、由式(28)所表示之9,9-雙(4-胺基-3-甲基苯基)芴或其衍生物、由式(29)所表示之2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺或其衍生物、及由式(30)所表示之4,4'-氧基二苯胺(間或縮寫為"ODA")或其衍生物。

[式(25)]



[式(26)]



[式(27)]

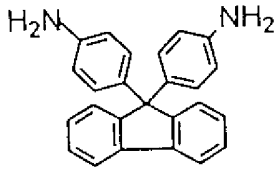
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

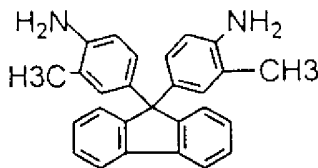
訂

線

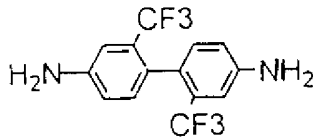
五、發明說明(20)



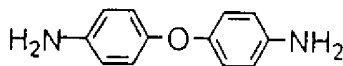
[式(28)]



[式(29)]



[式(30)]



(2) 聚醯亞胺合成法 2

於合成供本發明電子零件使用之聚醯亞胺時，所欲為式(1)中之Y含有如上述之Y4所表示之基。此種於聚醯亞胺分子中矽氧烷化合物之導入，改良了此等膜(如：絕緣膜、平化膜、電容絕緣膜等)對半導體基材之黏著。

可用以將Y4所表示之基導入聚醯亞胺分子之矽氧烷化

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (21)

合物如：1,3-雙(3-胺基丙基)四甲基矽氧烷、1,3-雙(3-胺基苯基)四甲基矽氧烷、 α 、 ω -雙(3-胺基丙基)聚二甲基矽氧烷($n=5$)、 α 、 ω -雙(3-胺基丙基)聚二甲基矽氧烷($n=9$)、 α 、 ω -雙(3-胺基苯基)聚二甲基矽氧烷($n=5$)、 α 、 ω -雙(3-胺基苯基)聚二甲基矽氧烷($n=9$)。

於合成聚醯亞胺時，所欲為使此等矽氧烷化合物及與芳族二胺化合物組合之芳族四羧酸化合物反應。此等矽氧烷化合物可獨立使用或組合二或多種使用。

雖然Y4所表示之基之含量並無限制，但所欲為由Y4所表示之基之含量，以含有Y4所示基之聚醯亞胺中之100莫耳%胺成分為準，在1至30莫耳%之範圍內。若由Y4所表示之基之含量少於1莫耳%，則可能無法呈現其添加效應。於另一方面，超過30莫耳%之含量可能導致降低聚醯亞胺之玻璃轉移溫度及5 wt%熱分解之溫度。

因此，聚醯亞胺中由Y4所表示之基之含量較佳在3至20莫耳%及更佳在5至15莫耳%之範圍內。

於合成供本發明電子零件所用之聚醯亞胺時，所欲者為由通式(2)所表示之重複單元之含量以總重複單元之100莫耳%為準，為50莫耳%或更少。若由通式(2)所表示之重複單元之含量超過50莫耳%，則所得聚醯亞胺之玻璃轉移溫度與5 wt%熱分解之溫度易降低。此外，進一步地，難以形成稠密之薄膜。

因此，由通式(2)所表示之重複單元之含量以總重複單元之100莫耳%為準，較佳為40莫耳%或更少，及更佳

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (22)

為 30 莫耳 % 或更少。

(3) 聚醯亞胺之添加劑

所欲為添加矽烷偶合劑至本發明電子零件所使用之聚醯亞胺中。添加矽烷偶合劑至聚醯亞胺顯著改良此種膜（如：層絕緣膜、平化膜、及電容絕緣膜）對半導體裝置之基底之黏著。

對於矽烷偶合劑之種類並無特別限制。例如下列矽烷偶合劑可予以單獨使用或組合二或多種使用。

γ -胺基丙基三甲氧基矽烷、 γ -胺基丙基三乙氧基矽烷、 γ -胺基丙基二甲氧基甲基矽烷、 γ -胺基丙基二乙氧基甲基矽烷、 γ -縮水甘油氧丙基三甲氧基矽烷、 γ -縮水甘油氧丙基三乙氧基矽烷、 γ -縮水甘油氧丙基二甲氧基甲基矽烷、及 γ -縮水甘油氧丙基二乙氧基甲基矽烷。

對於矽烷偶合劑之含量並無限制。例如，所欲為矽烷偶合劑之含量以聚醯亞胺之 100 重量份為準，在 0.1 至 30 重量份之範圍內。若矽烷偶合劑之含量少於 0.1 重量份，則其添加之效應易不良，然而若含量超過 30 重量份，則矽烷偶合劑難與聚醯亞胺均勻混合。因此，矽烷偶合劑之含量以 100 重量份之聚醯亞胺為準，較佳在 0.5 至 20 重量份及更佳在 1.0 至 10 重量份之範圍內，以產生更顯著之添加效應及使其容易混合及分散。

又所欲者為添加溶劑至供本發明電子零件所使用之聚醯亞胺中，以形成聚醯亞胺溶液（間或稱為“聚醯亞胺清漆”）。此種添加溶劑至聚醯亞胺，使得半導體中之層絕緣膜

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (23)

、平化膜、與電容絕緣膜形成更均勻及稠密之薄膜。自此種聚醯亞胺溶液形成聚醯亞胺薄膜，顯著改良此等薄膜對半導體基材之黏著。

(4) 聚醯亞胺之特徵

所欲者為供本發明電子零件所使用之聚醯亞胺滿足下列①至⑥之特性：

- ① 固有黏度 (30℃, 0.5 g/dl之濃度下, 於N-甲基-2-吡咯烷酮溶劑中測量) 在0.05至10 dl/g之範圍內,
- ② 玻璃轉移溫度在230℃或更高之範圍內,
- ③ 5wt% 熱分解溫度 (以10℃/分鐘之溫度上升, 於氮氣中) 在400℃或更高之範圍,
- ④ 比介電常數 (於1MHz之頻率) 在2.9或更低之範圍內,
- ⑤ 體積電阻係數在 1×10^{15} 或更大之範圍, 及
- ⑥ 當聚醯亞胺含有氟時, 氟含量在0.1至30wt%之範圍。

茲更詳細敘述聚醯亞胺之此等特性如下：

① 固有黏度

於溫度30℃, 0.5 g/dl之濃度下, 使用N-甲基-2-吡咯烷酮 (下文間或縮寫為NMP) 作為溶劑所測量之聚醯亞胺之固有黏度較佳在0.05至10 dl/g之範圍內。

若固有黏度少於0.05dl/g, 則分子量可能太小, 及耐熱性 (熱分解溫度) 傾向於減少。此外, 成膜能力易變差, 導致不良之塗覆能力。於另一方面, 固有黏度超過10dl/g之聚醯亞胺為傾向呈現處理性與使用性降低之巨分子化合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (24)

因此，從平衡之耐熱性與處理性之觀點而言，聚醯亞胺固有黏度之更佳範圍為 0.1 至 4dl/g。

② 玻璃轉移溫度 (T_g)

所欲者為聚醯亞胺之玻璃轉移溫度為 230℃ 或更高，及更佳為在 240 至 600℃ 之範圍內。若聚醯亞胺之玻璃轉移溫度少於 230℃，則材料於高溫處理時（例如，於需要耐焊接性之製程中），易發生熱扭變。自聚醯亞胺比熱之轉移點 [其係使用 DSC (差示掃描熱量計) 裝置所測得] 決定聚醯亞胺之玻璃轉移溫度。

③ 5wt% 熱分解溫度

較佳為聚醯亞胺具有 400℃ 或更高之 5wt% 熱分解溫度，特別佳為 430℃ 或更高。若聚醯亞胺之 5wt% 熱分解溫度少於 400℃，則於高溫處理（例如：焊接）時，易產生裂解氣體。此外，於焊接部份可能發生焊劑之剝離與熔脹。於高溫條件（通常在 400℃ 或更高之溫度）在佈線操作期間聚醯亞胺可能分解。

藉由使用 TGA 於氮氣中以 10℃ / 分鐘之速率加熱而測量聚醯亞胺之 5wt% 熱分解溫度。假設於測量起始時所測樣品之重量為 100wt%，5wt% 熱分解溫度係界定為所測之樣品重量減少 5wt%（即，於加熱期間樣品重量變為 95wt% 時）之溫度。

④ 比介電常數 (1MHz)

較佳為聚醯亞胺之比介電常數（於 1MHz 之頻率）為 2.9 或更低，更佳為 2.8 或更低，以 2.70 之比介電常數為理想

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (25)

。大於 2.9 之聚醯亞胺之比介電常數不為所欲，因為對抗高頻時會有不良之電絕緣性質對抗高頻。例如，無法解決由於低介電性質之問題，如：有關妨礙佈線操作與熱產生之問題。

比介電常數 (ϵ) 之測定如下。詳言之，將聚醯亞胺樣品插在介電常數測量儀器之電極間，藉由施加 1MHz 之高頻，以測量聚醯亞胺之靜電電容。自下式計算比介電常數 (ϵ)：

$$\epsilon = C \times d / (\epsilon_0 \times S)$$

其中 C 為靜電電容，d 為聚醯亞胺樣品之厚度， ϵ_0 為真空下之介電常數，及 S 示電極面積。

⑤ 體積電阻係數

聚醯亞胺之體積電阻係數較佳為 1×10^{15} 或更大，及更佳為 1×10^{16} 或更大。

若聚醯亞胺之體積電阻係數小於 1×10^{15} ，則電絕緣性質可為不良，所以產物不適合使用作為電子零件。

藉由將聚醯亞胺樣品插在體積電阻計之電極間及施加 100V 之高壓達 30 秒，而測量聚醯亞胺之體積電阻係數。

⑥ 氟含量

當聚醯亞胺含有氟時 (下文稱為含氟之聚醯亞胺)，氟含量 (下文稱為氟原子含量) 較佳在 0.1 至 30wt% 之範圍。若氟原子含量少於 0.1wt%，則比介電常數傾向於增加。於另一方面，當氟原子含量大於 30wt% 時，不僅聚醯亞胺之耐熱性變差，且於加熱期間亦容易產生氟氣體或氟化氫

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (26)

氣體。甚且，處理性 [如：對電子零件基材 (層壓基材) 之黏著及塗覆能力] 傾向於變差。

因此，鑑於含氟聚醯亞胺之比介電常數值與耐熱性間之平衡，含氟聚醯亞胺樹脂之氟原子含量應在 1 至 25wt% 之範圍內。

藉由 NMR 使用三氟甲苯作為標準材料，測定聚醯亞胺之氟原子含量。

(5) 聚醯亞胺之形式 -

對於本發明電子零件中作為電絕緣材料之聚醯亞胺之形式並無特定限制。可使用聚醯亞胺作為，例如，半導體設置或多晶片模組 (MCM) 內部接線層間之絕緣膜、作為電絕緣膜 (如：供電容用之絕緣膜)、作為平化膜以使佈線多層平化、供佈線用之表面保護塗層、及作為供可撓性電路用之基材。因此，聚醯亞胺可呈任何形式，例如膜、片、固體小粒、或膏。因為本發明之電子零件具有低比介電常數，所以此等零件特別適合使用作為薄膜，例如，作為需要低介電性質之層間之絕緣膜及平化膜。

較佳為本發明電子零件於組成物之全部 100wt% 中含有至少 5wt% 之聚醯亞胺。若聚醯亞胺之含量少於 5wt%，則比介電常數可能變大，耐熱性易減低。為確保優異之介電常數及耐熱性，聚醯亞胺之含量應為 10wt% 或更多，及較佳為 50wt% 或更多。

① 半導體層間之絕緣膜 (層絕緣膜)

以保護性塗層 (如：氧化矽膜) 塗覆具有半導體 IC 安裝

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (27)

於其上之矽基材與半導體基材(如：金屬板或陶瓷板)，但特定電路零件除外。於曝露之電路部份形成由鋁等所組成之供佈線用之導體層。

將聚醯亞胺溶液塗覆於半導體基材上，於基材上藉由旋轉法(輻塗法)等形成此等導體層(佈線)。然後，藉由熱處理移除溶劑，以製造於層之間作為絕緣膜聚醯亞胺膜。

依據習用之方法可於絕緣膜上提供穿孔或形成個別佈線，藉以產生半導體積體電路之多層結構。

② 供半導體用之平化膜

當產生具有多層結構之半導體 IC 時，經常在位於垂直方向之線間形成平化膜，以於垂直方向均勻形成分別之佈線。詳言之，如上述，於線之間之層絕緣膜上形成具有均勻厚度之平化膜。然後，研磨此平化膜之表面部份，以產生平滑表面。可於此平化膜上提供具有均勻厚度之其他佈線。甚且，藉由提供此等平化膜能夠確保在垂直方向之線之間絕佳之電絕緣。

由於供本發明電子零件使用之聚醯亞胺之低介電常數、優異之耐熱性、及能夠製造薄膜，所以適合使用作為平化膜。

③ 多層撓性電路板

將本發明之含氟聚醯亞胺溶液(清漆)連續塗敷於不鏽鋼帶，例如，使用 T 模等。其次，於預定之熱處理條件下(通常在 200 至 300℃ 之溫度)使含氟聚醯亞胺溶液中所含之溶劑蒸發，以製造含氟聚醯亞胺樹脂之膜(通常膜厚為 2 至

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (28)

100 μ m)。

然後，使用乾式方法，例如，藉由於真空條件下之濺鍍技術，或於藉由濕式方法之鍍槽中，在含氟聚醯亞胺膜上鍍銅，藉以製造銅疊層撓性基材。

其次，於銅疊層撓性基材上再次層疊含氟聚醯亞胺溶液，以製造聚醯亞胺膜。以此方式可製造多層撓性電路板。

上述聚醯亞胺為製造需要低介電性質之多層撓性基材之理想材料。

2. 製造電子零件之方法

製造本發明電子零件之方法包含下列步驟 (A) 至 (C)。

(A) 含有上述通式 (1) 所表示之重複單元之聚醯亞胺溶液之製備步驟。

(B) 將聚醯亞胺溶液塗敷於基材上之步驟。

(C) 藉由將聚醯亞胺溶液乾燥以形成電絕緣材料之步驟。

① 步驟 (A)

首先，藉由使上述芳族二胺化合物與芳族四羧酸二酐化合物於溶劑中反應，而製備具有由上述通式 (2) 所示之重複單元之聚醯胺酸。

其次，使用加熱醯亞胺化法或化學醯亞胺化法將聚醯胺酸醯亞胺化，以製造含有由上述通式 (1) 所示之重複單元之聚醯亞胺 (聚醯亞胺溶液)。

可使用將聚醯胺酸溶液加熱之方法作為加熱醯亞胺化法。可使用供製備聚醯胺酸所用之相同有機溶劑作為製備

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (29)

聚醯胺酸溶液之溶劑。

使用加熱醯亞胺化法時，可藉由將聚醯胺酸溶液加熱而獲得聚醯亞胺粉末或溶液。所用之加熱溫度通常在 80 至 300℃，較佳在 100 至 200℃ 之範圍內。

為了易移除副產物水，可於脫水劑（其可為，當自系統移除時，能夠與水共沸蒸餾及與水分離之成分）之存在下進行加熱醯亞胺化法。芳族烴如苯、甲苯、及二甲苯為此種脫水劑之實例。此外，可使用三級胺作為觸媒以加速加熱醯亞胺化法中之脫水-環化反應。所使用作為觸媒之此種三級胺包含脂族三級胺如三甲胺、三乙胺、三正丙胺、三異丙胺、及三正丁胺；芳族三級胺如 N,N-二甲基苯胺及 N,N-二乙基苯胺；及雜環三級胺如吡啶、喹啉、及異喹啉。對於所使用觸媒之量並無特別限制。通常，可應用以聚醯胺酸之 100 重量份計，10 至 400 重量份之範圍內之量。

現在敘述化學醯亞胺化法，於環化劑存在下，使溶液中之聚醯胺酸脫水及環化成聚醯亞胺，以獲得粉末狀或溶液形式之聚醯亞胺。可使用製備聚醯胺酸時之相同有機溶劑作為此方法中之溶劑。

於化學醯亞胺化法中，使用酸酐如乙酸酐、丙酸酐、及乳酸酐作為環化劑。可個別使用或組合使用二或多種此等環化劑。對於所使用環化劑之量並無特別限制。通常，對於一莫耳由通式 (2) 所表示之重複單元而言，其量為 2 至 100 莫耳，較佳為 2 至 50 莫耳之量。

於化學醯亞胺化法中所使用之反應溫度在 0 至 200℃ 之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (30)

範圍內。於化學醃亞胺化法中亦可使用與加熱醃亞胺化法中所使用之相同三級胺作為觸媒。

所欲者為移除加熱或化學醃亞胺化法中所使用之觸媒與環化劑。詳言之，能藉由將所得聚醃亞胺溶液冷凝之方法、以與醃亞胺化反應所用溶劑不溶混之液體萃取之方法、或添加聚醃亞胺溶液至對聚醃亞胺為不良之溶劑中以回收聚醃亞胺粉末之方法，以移除溶劑，接著使粉末再溶解於溶劑中。

再者，於步驟(A)中，可添加上述芳族二胺化合物與芳族四羧酸二酐化合物以外之二胺化合物與酸酐化合物，以控制反應速率及調整所得聚醃亞胺化合物之性質。

由步驟(A)所獲得之產物包含大量作為聚醃亞胺先質之聚醃胺酸。因此，有時稱完成步驟(A)後所獲得之聚醃亞胺溶液為聚醃胺酸溶液。

聚醃亞胺之合成反應較佳於選自由N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲醃胺、N,N-二甲基乙醃胺、 γ -丁內酯、乳酸乙酯、甲基丙酸甲氧酯、丙二醇一甲基醚乙酸酯、及環己酮所組成組群之至少一種溶劑存在下進行。

此等溶劑為供包括聚醃胺酸之聚醃亞胺用之良好溶劑。此外，尚可使用於溶劑中合成之聚醃亞胺，以聚醃亞胺溶液本身，供製造電子零件之用。因此，從製程上的優點之觀點而言，使用此等溶劑之聚醃亞胺之合成亦為所欲者。

又，於聚醃亞胺之合成中習用之化合物，如：N-甲基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (31)

甲氧基乙醯胺、N-二甲基甲氧基乙醯胺、N-二乙基甲氧基乙醯胺、N-甲基己內醯胺、1,2-二甲氧基乙烷、二乙二醇二甲基醚、四氫呋喃、1,3-二噁烷、1,4-二噁烷、吡啶、皮考啉、二甲基砒、及四甲基尿素，可個別使用或與上述之溶劑組合使用。

甚且，所欲者為在合成後添加至少一種上述之溶劑至聚醯亞胺（其可含有聚醯胺酸）。於此例中，所添加之溶劑量，以100重量份之聚醯亞胺計之，較佳在150至3000重量份之範圍內。添加此範圍內之溶劑不僅確保能製造擁有適合黏度之聚醯亞胺溶液，且亦容易操作（如：乾燥）。

鑑於獲得稠密且薄之膜，藉由摻合溶劑所獲得之聚醯亞胺溶液之黏度應在10至100,000cps（於25℃測量）之範圍內，及更佳為100至5,000cps。

② 步驟 (B)

可依據習用之方法於一般使用條件下進行聚醯亞胺溶液於基材上之疊層（塗敷），無任何特定限制，但所欲者為使用旋轉塗覆機等均勻層疊聚醯亞胺溶液層，以形成半導體裝置中之層絕緣膜、平化膜、或電容絕緣膜。

於步驟 (B) 中，可使用聚醯胺酸溶液代替聚醯亞胺溶液。在此情況下，於步驟 (C) 進行醯亞胺化。

③ 步驟 (C)

聚醯亞胺溶液疊層之乾燥以形成由聚醯亞胺組成之電絕緣膜，可依據習用方法，於一般使用條件下進行之。詳言之，藉由加熱醯亞胺化法使含有聚醯胺酸之聚醯亞胺溶

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (32)

液乾燥，而最終於半導體裝置中形成層絕緣膜、平化膜、或電容絕緣膜。較佳在100至400℃之溫度範圍加熱。

於使用化學醃亞胺化法形成此等薄膜之情形時，所欲者為在0至200℃處理溶液之前，添加環化劑至聚醃亞胺溶液中。

於例示具體實施例之下列敘述中，本發明之其他特徵將趨明顯，此等具體實施例係供說明本發明，非欲限制本發明。

實例

實例 1

(聚醃亞胺之合成)

將276.8g之N,N-二甲基甲醃胺放置於裝備著攪拌器、迴流冷凝器、及氮氣導入管之反應容器中，使26.633g(50毫莫耳)9,9-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]芴完全溶解於其中。於添加22.213g(50毫莫耳)之2,2-雙(3,4-二羧基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷二酐後，使用攪拌器於室溫攪拌混合物達5小時，以製造含氟聚醃胺酸溶液。使用N,N-二甲基甲醃胺作為溶劑於30℃，0.5g/dl之濃度下，測量此含氟聚醃胺酸溶液之固有黏度，以確認固有黏度為0.80dl/g之適當值。又，如第1圖所示，以FT-IR方法測量所得之溶液。

然後，將80ml二甲苯添加至此含氟聚醃胺酸溶液中，及於200℃之溫度下迴流加熱達3小時，藉以自含氟聚醃胺酸製造含氟聚醃亞胺溶液。藉由共沸蒸餾移除縮聚合反應

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

2016-3 修正
年 月 日 補充

五、發明說明 (33)

所產生之水。

於確認水之移除後，藉由蒸餾法自含氟聚醯亞胺溶液中移除過量之二甲苯。

再次添加 N,N-二甲基甲醯胺作為溶劑，以獲得具有取代溶劑之含氟聚醯亞胺溶液。使用 N,N-二甲基甲醯胺作為溶劑於 30℃，0.5 g/dl 之濃度下，測量此聚醯亞胺溶液之固有黏度，以確認固有黏度為 0.81 dl/g 之適當值，如此確認高聚合物之製造。又，如第 2 圖所示，以 FT-IR 方法測量所得之溶液。

(聚醯亞胺於溶劑中之溶解度)

將 N,N-二甲基甲醯胺添加至所得之含氟聚醯亞胺溶液中，以調整聚醯亞胺之濃度至 3wt%。將具有經調整聚醯亞胺濃度之含氟聚醯亞胺溶液裝填至 10 倍體積之甲醇中，以使聚醯亞胺沉澱。過濾並乾燥經沉澱之聚醯亞胺，以獲得聚醯亞胺粉末。確認此粉末可完全溶解於 N-甲基吡咯烷酮。使用二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、及 γ-丁內酯取代 N-甲基吡咯烷酮，以確認聚醯亞胺粉末亦可完全溶解於此等溶劑中。

對下文實例 2 至 10 中所獲得之聚醯亞胺粉末亦進行聚醯亞胺粉末之此溶解度試驗，以確認此等實例中所獲得之聚醯亞胺粉末可完全溶解於 N-甲基吡咯烷酮、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、及 γ-丁內酯之有機溶劑中。

(聚醯亞胺膜之製備)

依據下列方法自含氟聚醯亞胺酸溶液或聚醯亞胺溶液製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (34)

備第一、第二、及第三含氟聚醯亞胺樹脂之聚醯亞胺膜。

(1) 藉由旋轉塗覆(旋轉塗覆方法)將含氟聚醯胺酸溶液塗敷至SUS304基材。將塗覆膜逐漸自室溫加熱至80℃、140℃、200℃、250℃、及300℃，而於各溫度停留20分鐘，以獲得厚度11.2 μm 之含氟聚醯亞胺樹脂之第一聚醯亞胺膜。

(2) 藉由旋轉塗覆(輥塗)方法將含氟聚醯亞胺溶液塗敷至SUS304基材。將塗覆膜逐漸自室溫加熱至80℃、140℃、及200℃，而於各溫度停留20分鐘，以獲得厚度30 μm 之含氟聚醯亞胺樹脂之第二聚醯亞胺膜。

(3) 將含氟聚醯胺酸溶液澆鑄在玻璃板上及逐漸加熱至80℃、140℃、200℃、250℃、及300℃，而於各溫度停留20分鐘，以獲得厚度45 μm 之含氟聚醯亞胺樹脂之第三聚醯亞胺膜。

(聚醯亞胺膜之評估)

(1) 比介電常數(ϵ)之測量

藉由在第一聚醯亞胺膜上掩蔽沉積製造金電極，而製備供測量比介電常數之試片。使用此試片依據下列方法測量比介電常數(ϵ)。

詳言之，使用Yokogawa-Hewlett-Packard股份有限公司所製造之LCR計4284A測量由含氟聚醯亞胺樹脂所製之聚醯亞胺膜於1MHz之靜電電容。將此靜電電容應用至前述之式子，而決定比介電常數(ϵ)。

結果，確認由含氟聚醯亞胺樹脂所製之第一聚醯亞胺

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (35)

膜之比介電常數為 2.82 之充分低值。

以如第一聚醯亞胺膜之相同方式測量第二聚醯亞胺膜之比介電常數，以確認此第二及第三聚醯亞胺膜亦具有 2.82 之值。對第三聚醯亞胺膜進行相同測量，以顯示此等膜均具有相同值之比介電常數。因此，於下列評估中僅使用第三聚醯亞胺膜。

(2) 體積電阻之測量

使用體積電阻測量儀器 (Advantest 公司製造，R8340A Ultrahigh Resistance Meter) 測量由含氟聚醯亞胺樹脂在玻璃基材上所製之第三聚醯亞胺膜 (厚度 $30 \mu\text{m}$) 之體積電阻，以顯示第三聚醯亞胺膜具有 $6 \times 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ 之體積電阻係數值。

(3) 玻璃轉移溫度 (T_g) 之測量。

使用差示掃描熱量計 (DSC)，於氮氣氛下以 $20^\circ\text{C}/\text{分鐘}$ 之溫度上升速率，測量由含氟聚醯亞胺樹脂在玻璃基材上所製之第三聚醯亞胺膜之玻璃轉移溫度，以顯示第三聚醯亞胺膜具有 293°C 之玻璃轉移溫度 (T_g)。

(4) 5wt% 熱分解溫度 (T_d5) 之測量

使用熱重力分析儀 (TGA) 藉由以 $10^\circ\text{C}/\text{分鐘}$ 之速率於氮氣中加熱樣品，而測量由含氟聚醯亞胺樹脂在玻璃基材上所製之第三聚醯亞胺膜之 5wt% 熱分解溫度 (T_d5)。以加熱時，樣品之重量減少 5wt% 時之溫度，決定 5wt% 熱分解溫度 (T_d5)，假設樣品之重量在測量開始時為 100wt%。

結果，含氟聚醯亞胺膜之 5wt% 熱分解溫度 (T_d5) 為

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (36)

534°C。

(5) 氟含量之測量

將含氟聚醯亞胺樹脂溶解於 d6DMSO 後，以 NMR 方法測量氟含量，使用三氟甲基苯作為標準物質。

結果，含氟聚醯亞胺之氟含量為 12.1wt%。

實例 2 至 10

以如實例 1 之相同方式合成聚醯胺，但使用如表 1 所示之芳族二胺化合物與四羧酸二酐。以如實例 1 之相同方式測量所得聚醯亞胺（第三聚醯亞胺膜）之固有黏度 (η_{inh})、比介電常數 (ϵ)、玻璃轉移溫度 (T_g)、5wt% 熱分解溫度 (T_{d5})、及體積電阻，所獲得之結果示於表 1。又，如第 3 圖至第 17 圖所示，以 FT-IR 方法測量數種溶液及聚合物。

更詳言之，於實例 2 中，使用 26.633 g 之 9,9-雙 [4-(4-胺基苯氧基)苯基] 芴作為表現 Y1 建構之芳族二胺化合物，及使用 32.131 g 之 9,9-雙 [4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基] 芴二酐作為表現 X1 建構之四羧酸二酐。

於實例 3 中，使用 2.633 g 之 9,9-雙 [4-(4-胺基苯氧基)苯基] 芴作為表現 Y1 建構之芳族二胺化合物，及使用 3.974 g 之 9,9-雙 [4-(3,4-二羧基苯氧基)-3-苯基苯基] 芴二酐作為表現 X1 建構之四羧酸二酐。

於實例 4 中，使用 2.633 g 之 9,9-雙 [4-(4-胺基苯氧基)苯基] 芴作為表現 Y1 建構之芳族二胺化合物，及使用 3.142 g 之 2,2-雙 [4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基]-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷二酐作為表現 X1 建構之四羧酸二酐。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (37)

於實例 5 中，使用 3.424 g 之 9,9-雙 [4-(4-胺基苯氧基)-3-苯基苯基] 芴作為表現 Y1 建構之芳族二胺化合物，及使用 2.221 g 之 2,2-雙 [(3,4-二羧基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷二酐] 作為表現 X2 建構之四羧酸二酐。

於實例 6 中，使用 3.424 g 之 9,9-雙 [4-(4-胺基苯氧基)-3-苯基苯基] 芴作為表現 Y1 建構之芳族二胺化合物，及使用 3.142 g 之 2,2-雙 [(3,4-二羧基苯氧基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷二酐] 作為表現 X2 建構之四羧酸二酐。

於實例 7 中，使用 4.104 g 之 9,9-雙 [4-(4-胺基-2-三氟甲基苯氧基)-3-苯基苯基] 芴作為表現 Y1 建構之芳族二胺化合物，及使用 3.213g 之 9,9-雙 [4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基] 芴二酐作為表現 X1 建構之四羧酸二酐。

於實例 8 中，使用 4.104 g 之 9,9-雙 [4-(4-胺基-2-三氟甲基苯氧基)-3-苯基苯基] 芴作為表現 Y1 建構之芳族二胺化合物，及使用 3.074g 之 9,9-雙 [4-(3,4-二羧基苯氧基)-3-苯基苯基] 芴二酐作為表現 X1 建構之四羧酸二酐。

於實例 9 中，使用 4.104 g 之 9,9-雙 [4-(4-胺基-2-三氟甲基苯氧基)-3-苯基苯基] 芴作為表現 Y1 建構之芳族二胺化合物，及使用 3.142g 之 2,2-雙 [(3,4-二羧基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷二酐] 作為表現 X2 建構之四羧酸二酐。

於實例 10 中，使用 4.104 g 之 9,9-雙 [4-(4-胺基-2-三氟甲基苯氧基)-3-苯基苯基] 芴作為表現 Y1 建構之芳族二胺化合物，及使用 3.142g 之 2,2-雙 [4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基]-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷二酐作為表現 X2 建構之四

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (38)

羧酸二酐。

比較例 1

於比較例 1 中，評估市售聚醯亞胺膜 (Capton™, Du Pont de Nemours & Co. 所製)。結果示於表 1。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(39)

表1

	芳族二胺化合物	芳族四羧酸二酐	n_{inh} (dl/g)	T _g (°C)	Td ₅ (°C)	氟含量 (wt%)	ϵ (1MHz)	體積電阻係數 ($\Omega \cdot cm$)	
實 例	1	9,9-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]芴	2,2-雙(3,4-二羧基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷二酐	1.31	293	534	12.1	2.82	6×10^{16}
	2	9,9-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]芴	9,9-雙[4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基]芴二酐	0.47	284	543	-	2.77	6×10^{16}
	3	9,9-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]芴	9,9-雙[4-(3,4-二羧基苯氧基)-3-苯基苯基]芴二酐	0.51	266	525	-	2.77	5×10^{16}
	4	9,9-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]芴	2,2-雙[4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基]-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷二酐	0.58	260	547	10.1	2.70	6×10^{16}
	5	9,9-雙[4-(4-胺基苯氧基)-3-苯基苯基]芴	2,2-雙(3,4-二羧基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷二酐	0.89	268	539	10.4	2.65	4×10^{16}
	6	9,9-雙[4-(4-胺基苯氧基)-3-苯基苯基]芴	2,2-雙(3,4-二羧基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷二酐	0.64	239	548	8.9	2.55	5×10^{16}
	7	9,9-雙[4-(4-胺基-2-三氟甲基苯氧基)-3-苯基苯基]芴	9,9-雙[4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基]芴二酐	0.34	263	558	8.0	2.61	6×10^{16}
	8	9,9-雙[4-(4-胺基-2-三氟甲基苯氧基)-3-苯基苯基]芴	9,9-雙[4-(3,4-二羧基苯氧基)-3-苯基苯基]芴二酐	0.35	253	554	7.2	2.60	6×10^{16}
	9	9,9-雙[4-(4-胺基-2-三氟甲基苯氧基)-3-苯基苯基]芴	2,2-雙[(3,4-二羧基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷二酐	0.67	269	538	18.5	2.16	6×10^{16}
	10	9,9-雙[4-(4-胺基-2-三氟甲基苯氧基)-3-苯基苯基]芴	2,2-雙[4-(3,4-二羧基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷二酐	0.41	238	549	16.1	2.35	6×10^{16}
比較 例	1	市售 (杜邦股份有限公司APTON)	不溶	350	545		3.50	1×10^{16}	

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (40)

實例 11

以 γ -丁內酯取代實例 1 中含氟聚醯亞胺溶液之溶劑，以製造具有固體濃度 5wt% 之含氟聚醯亞胺溶液。將量為含氟聚醯亞胺樹脂之 5wt% 之 N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷 (其為矽烷偶合劑) 添加至此溶液中。

藉由旋轉塗覆方法將添加有此偶合劑之聚醯亞胺溶液塗敷至具有以蒸鍍沉積之鋁之矽晶圓上。然後使其上層疊著含氟聚醯亞胺樹脂之矽晶圓在乾淨之烘箱中於 100℃ 加熱 10 分鐘，於 150℃ 加熱 10 分鐘，及於 200℃ 加熱 10 分鐘。如下述評估如此獲得之厚度 3 μ m 之聚醯亞胺膜。

(1) 比介電常數之測量

測量聚醯亞胺膜之比介電常數 (1MHz)，而測得低比介電常數為 2.82。於可控制溫度之烘箱中於 300℃、在氮氣中加熱此膜。確認加熱前後之比介電常數之偏差在 3% 內。

(2) 膜厚度之測量

使用接觸指型校準器測量所得聚醯亞胺膜 5cm²面積之膜厚。塗覆區域之膜厚偏差 (差異) 為 1% 或更小，確認聚醯亞胺膜既平坦且均勻。

(3) 黏著試驗

於聚醯亞胺膜上進行依據 JIS K 5400 之橫割黏著試驗，以確認於 100 個方塊中無剝離之方塊，顯示聚醯亞胺膜對矽晶圓絕佳之黏著。

(4) PCT 試驗

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (41)

於 121℃、100% 濕度，及 2 大氣壓之條件下，藉由壓力鍋試驗 (PCT 試驗) 測試聚醯亞胺膜之濕耐熱性。然後依據 JIS K 5400 使樣品進行橫割黏著試驗。

結果，100 個方塊中無任何方塊發生剝離，亦未觀察到龜裂。測量 PCT 試驗後聚醯亞胺膜之比介電常數，發現試驗後介電常數之偏差極小，即，在試驗前之介電常數之 3% 內。

(5) 蝕刻特性之評估

藉由旋轉塗覆將如上述添加有矽烷偶合劑之含氟聚醯亞胺溶液塗覆於矽晶圓上，乾燥，及於 100℃ 予以熱處理 10 分鐘，於 150℃ 熱處理 10 分鐘，然後於 200℃ 熱處理 10 分鐘，以製造厚度 3 μm 之聚醯亞胺膜。

將酚醛清漆型正阻劑塗敷於聚醯亞胺膜表面，至 1.5 μm 之厚度，接著經由光罩曝露在紫外線照射中，及使用鹼性顯影液顯影，以獲得阻劑圖形。然後，使用具有 O₂/CF₄=75/25 組成之蝕刻氣體對聚醯亞胺膜乾蝕刻。

結果，藉由光學顯微鏡確認形成由含氟之聚醯亞胺樹脂所組成之具有 1 μm 之 L&S (線 / 間隔 = 50 / 50) 之聚醯亞胺膜圖形。

如此證實本發明之含氟聚醯亞胺適合供製造需要高精度之圖形之用，例如，作為用以製備可撓性電路板之電子材料。

亦依據上述方法評估於實例 1 中所獲得之未添加矽烷偶合劑之含氟聚醯亞胺溶液之蝕刻特性。詳言之，藉由將

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(42)

含氟聚醯亞胺溶液旋轉塗覆於矽晶圓上而製造厚度 $3\mu\text{m}$ 之聚醯亞胺膜。於聚醯亞胺膜上形成具有厚度 $1.5\mu\text{m}$ 酚醛清漆型正阻劑之阻劑圖形。使用具有 $\text{O}_2/\text{CF}_4=75/25$ 組成之蝕刻氣體進行乾蝕刻。

結果，藉由光學顯微鏡確認形成具有 $1\mu\text{m}$ 之L&S(線/間隔=50/50)(即，線寬為 $0.5\mu\text{m}$ 及間隔寬為 $0.5\mu\text{m}$)之聚醯亞胺膜圖形。

如上述，作為電絕緣材料用之本發明之聚醯亞胺呈現低介電常數、優異之耐熱性、對基材優越之黏著、及絕佳之表面光滑性。再者，確認聚醯亞胺可充分地溶解於一般有機溶劑中。

因此含氟聚醯亞胺樹脂為供作半導體裝置與多晶片模組(MCM)中之層絕緣膜或平化膜用之適合之電絕緣材料。

包括由特定芳族二胺化合物與特定芳族四羧酸二酐所合成之本發明聚醯亞胺之電或電子產品，呈現低介電常數及能以高速回應半導體裝置中之訊號，此乃因包含由通式(1)所示之重複單元之故。

再者，包含由通式(1)所示之重複單元，能確保聚醯亞胺呈現高耐熱性、可充分地溶解於各種溶劑中、容易處理與製造成電或電子產品。

甚且，由於在各種一般溶劑中優異之溶解度，優越之表面光滑性及蝕刻特性，本發明之含氟聚醯亞胺容易處理，所以，例如，在作為半導體裝置之層絕緣膜或平化膜用時，聚醯亞胺能產生高可信度之半導體裝置，及能對應至

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(43)

增加之速度。

很明顯地，鑑於上述教示，本發明之多種改良及變異係屬可能。因此了解在所附之申請專利範圍之範圍內，可以如本文特定敘述以外之不同方法實施本發明。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

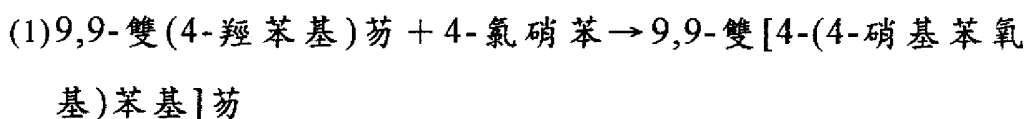
表 1

單體	化學命名	商業獲得/申請人製得	性質
二胺	9,9-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]芴 (編號 1)	根據下列參考文獻由申請人製得： 1) H. E. Kuenzel 等人 Ger. Offen. 2009739(1971) 2) C. P. Yang 等人 J. Polym. Sci., 31, 2153(1993)	白色結晶 熔點：177 至 178°C
	9,9-雙[4-(4-胺基苯氧基)-3-苯基苯基]芴 (編號 2)	根據上列參考文獻由申請人製得	白色結晶 熔點：189 至 191°C
	9,9-雙[4-(4-胺基-2,3-二氟甲基苯氧基)-3-苯基苯基]芴 (編號 3)	根據上列參考文獻由申請人製得	白色結晶 熔點：257°C
四羧酸二酐	2,2-雙(3,4-二羧基苯基)-1,1,3,3,3-六氟丙烷二酐	由 Central Glass Co., Ltd. 商業獲得 (電話：+81-3-3259-7324)	
	9,9-雙[4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基]芴二酐 (編號 4)	根據上列參考文獻由申請人製得	白色結晶 熔點：253°C
	9,9-雙[4-(3,4-二羧基苯氧基)-3-苯基苯基]芴二酐 (編號 5)	根據上列參考文獻由申請人製得	白色結晶 熔點：>300°C

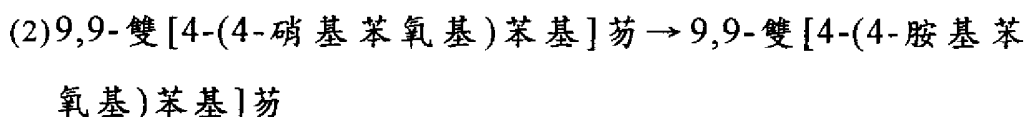
修正
補充 本
89. 6. - 3
年 月 日

1. 9,9-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]芴

此單體可由上述參考文獻 2) 輕易製得，簡述如下：

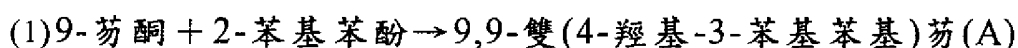


此反應為威廉森醚反應法 (Williamson's ether reaction)，即鹵化物與酚鹽化合物之反應 (產率 85%)

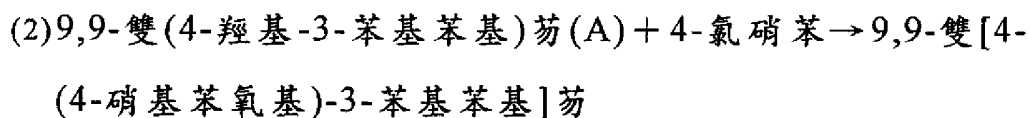


此反應使用 Pd/C 觸媒，使硝基轉化為胺基之加氫還原反應 (產率 90%)

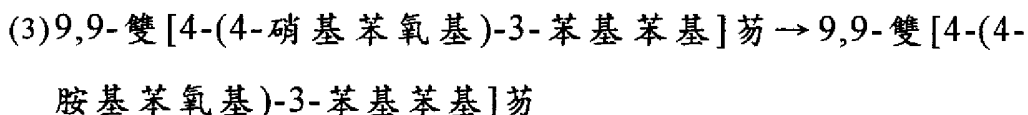
2. 9,9-雙[4-(4-胺基苯氧基)-3-苯基苯基]芴



此反應為酮基之加成縮合反應 (產率 64%)

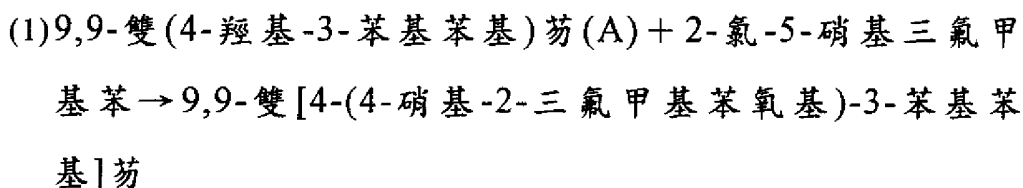


此反應為以硝基取代酚鹽基之製醚反應 (產率 62%)



此反應使用 Pd/C 觸媒，使硝基轉化為胺基之加氫還原反應 (產率 90%)

3. 9,9-雙[4-(4-胺基-2-三氟甲基苯氧基)-3-苯基苯基]芴



此反應為威廉森醚反應法，即鹵化物與酚鹽化合物之反

應 (產率 85%)

(2) 9,9-雙[4-(4-硝基-2-三氟甲基苯氧基)-3-苯基苯基]芴 →

9,9-雙[4-(4-胺基-2-三氟甲基苯氧基)-3-苯基苯基]芴

此反應使用 Pd/C 觸媒，使硝基轉化為胺基之加氫還原

反應 (產率 90%)

4. 9,9-雙[4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基]芴二酐

(1) 4-氟酞酸酐 + 9,9-雙(4-羥基)芴 → 9,9-雙[4-(3,4-二羧

基苯氧基)苯基]芴二酐

此反應為以酚鹽基取代氟原子之取代反應 (產率 55%)

5. 9,9-雙[4-(3,4-二羧基苯氧基)-3-苯基苯基]芴二酐

(1) 4-硝酞酸酐 + 苯胺 → N-苯基-4-硝基酞醯亞胺

此反應為醯亞胺化反應 (產率 90%)

(2) 9,9-雙(4-羥基-3-苯基苯基)芴(A) + N-苯基-4-硝基酞醯

亞胺 → 9,9-雙[4-(3,4-二羧基苯氧基)-3-苯基苯基]芴二

酐

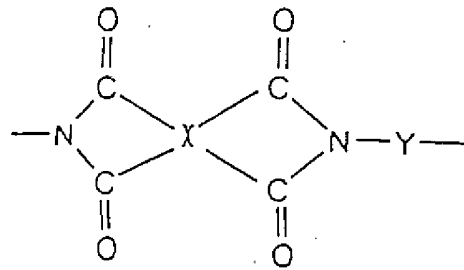
此反應為以硝基取代酚鹽基之製醚反應、水解反應及脫

水反應 (產率 71%)

四、中文發明摘要 (發明之名稱：電絕緣材料及其製造方法)

本發明提供電絕緣材料及製造該電絕緣材料之方法。該電絕緣材料呈現高耐熱性及低介電常數作為結構成分。電絕緣材料係由含有下列通式(1)所示之重複單元之聚醯亞胺所形成。

[式(1)]



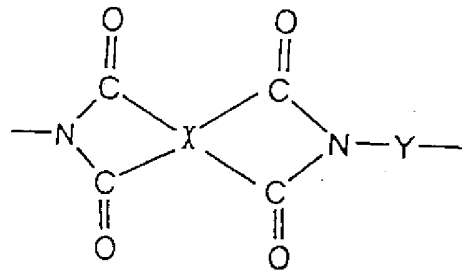
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要 (發明之名稱：AN ELECTRIC INSULATING MATERIAL AND A PROCESS FOR MANUFACTURING THE SAME)

An electric insulating material and a process for manufacturing the electric insulating material are provided. The electric insulating material exhibits a high heat resistance and low dielectric constant as a structural component. The electric insulating material is formed of a polyimide containing a recurring unit represented by the following general formula (1).

[Formula (1)]



訂

錄

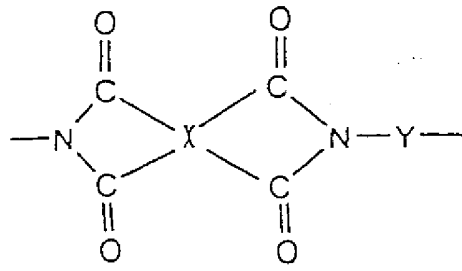
附件一

申請專利範圍修正本

(89年6月3日)

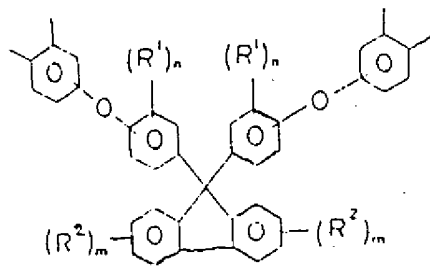
1. 一種電絕緣材料，係由含有下列通式(1)所示重複單元之聚醯亞胺所形成：

[式(1)]

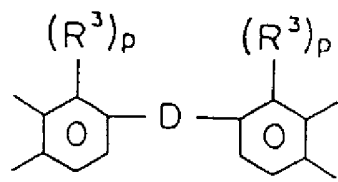


其中 X 表示選自下列 X1 至 X6 之基，Y 表示選自下列 Y1 至 Y3 之基，但 X 與 Y 之至少一者具有芴骨架，X1 至 X4 中之 R1 至 R9 及 Y1 與 Y3 分別表示烷基、芳基、芳烷基、或鹵化烷基，重複個數 n、m、p、q、s、t、w 及 z 示 0 至 2 之整數，及 r 示 1 至 2 之整數，

[式(X1)]

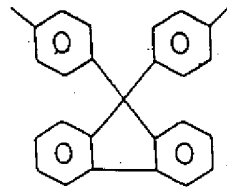


[式(X2)]

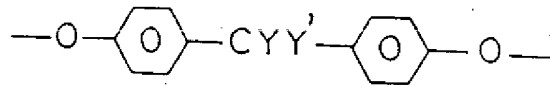


經濟部中央標準局員工福利委員會印製

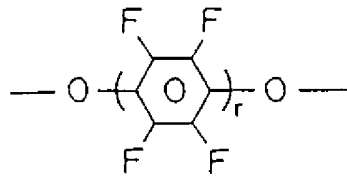
其中符號 D 表示由式 -CYY'- 所示之基，其中 Y 與 Y' 分別表示烷基或鹵化烷基；下式表示之基：



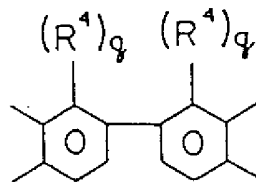
下式表示之基：



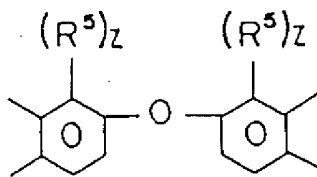
或下式表示之基：



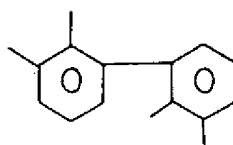
[式 (X3)]



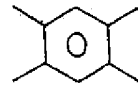
[式 (X4)]



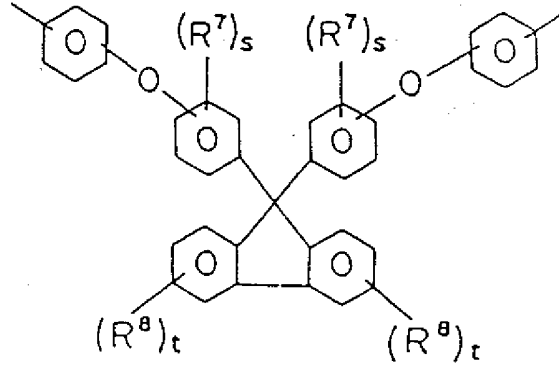
[式 (X5)]



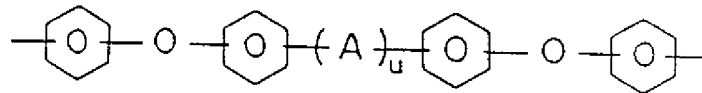
[式 (X6)]



[式 (Y1)]

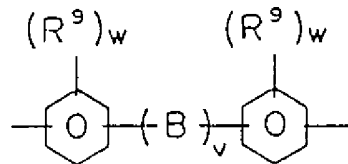


[式 (Y2)]

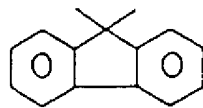


其中符號 A 表示 $-O-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 或 $-C(CF_3)_2-$ 基及重複個數 u 示 0 或 1 之整數；及

[式 (Y3)]



其中符號 B 表示 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-O-$ 、



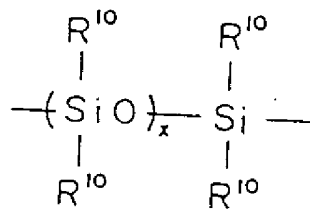
或



及重複個數 v 示 0 或 1 之整數。

2. 如申請專利範圍第 1 項之電絕緣材料，其中於通式 (1) 中，X 為選自由 X1 至 X6 所組成組群之至少一基，及 Y 為 Y1 與 Y2 之二者或任一者。
3. 如申請專利範圍第 1 項之電絕緣材料，其中於通式 (1) 中，X 為選自 X1 至 X6 之至少一基，及 Y 為 Y1。
4. 如申請專利範圍第 1 項之電絕緣材料，其中於通式 (1) 中，X 為選自 X1、X2、與 X5 之至少一基，及 Y 為 Y1。
5. 如申請專利範圍第 1 項之電絕緣材料，其中於通式 (1) 中，X 為 X1，及 Y 為選自 Y1 至 Y3 之至少一基。
6. 如申請專利範圍第 1 項之電絕緣材料，其中通式 (1) 中之 Y 包含下列之 Y4 基：

[式 (Y4)]



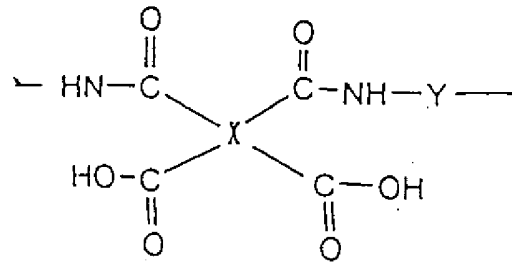
其中 R¹⁰ 表示烷基或芳基，及重複個數 x 示 1 至 100 之整數。

7. 如申請專利範圍第 1 項之電絕緣材料，其中聚醯亞胺之固有黏度 (在 30℃、濃度 0.5g/dl 下，於 N-甲基吡咯烷酮溶劑中測量) 在 0.05 至 10dl/g 之範圍內。
8. 如申請專利範圍第 1 項之電絕緣材料，其中聚醯亞胺之氟含量在 0.1 至 30 重量 % 之範圍內。
9. 如申請專利範圍第 1 項之電絕緣材料，其中聚醯亞胺含有比例為 50 莫耳 % 或更少之下列通式 (2) 所示之重

經濟部中央標準局員工福利委員會印製

複單元：

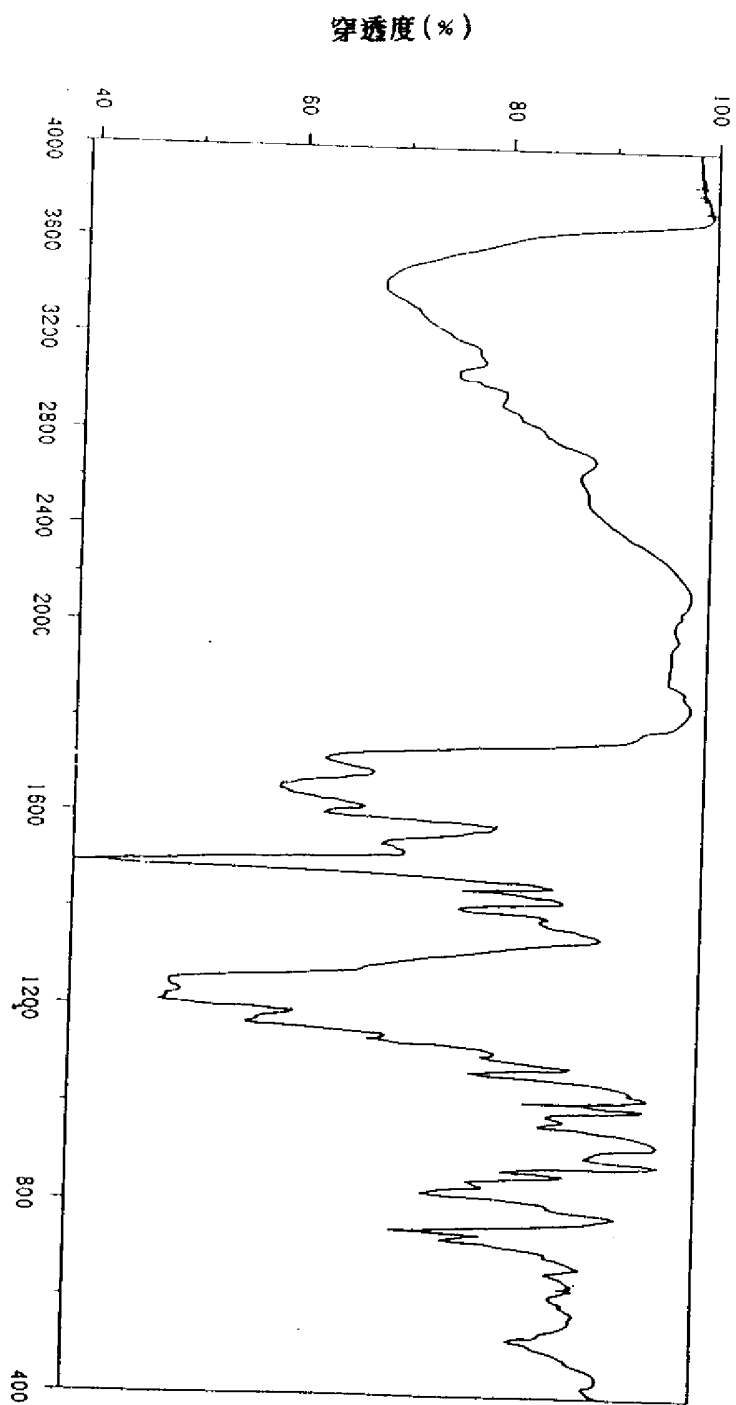
[式(2)]



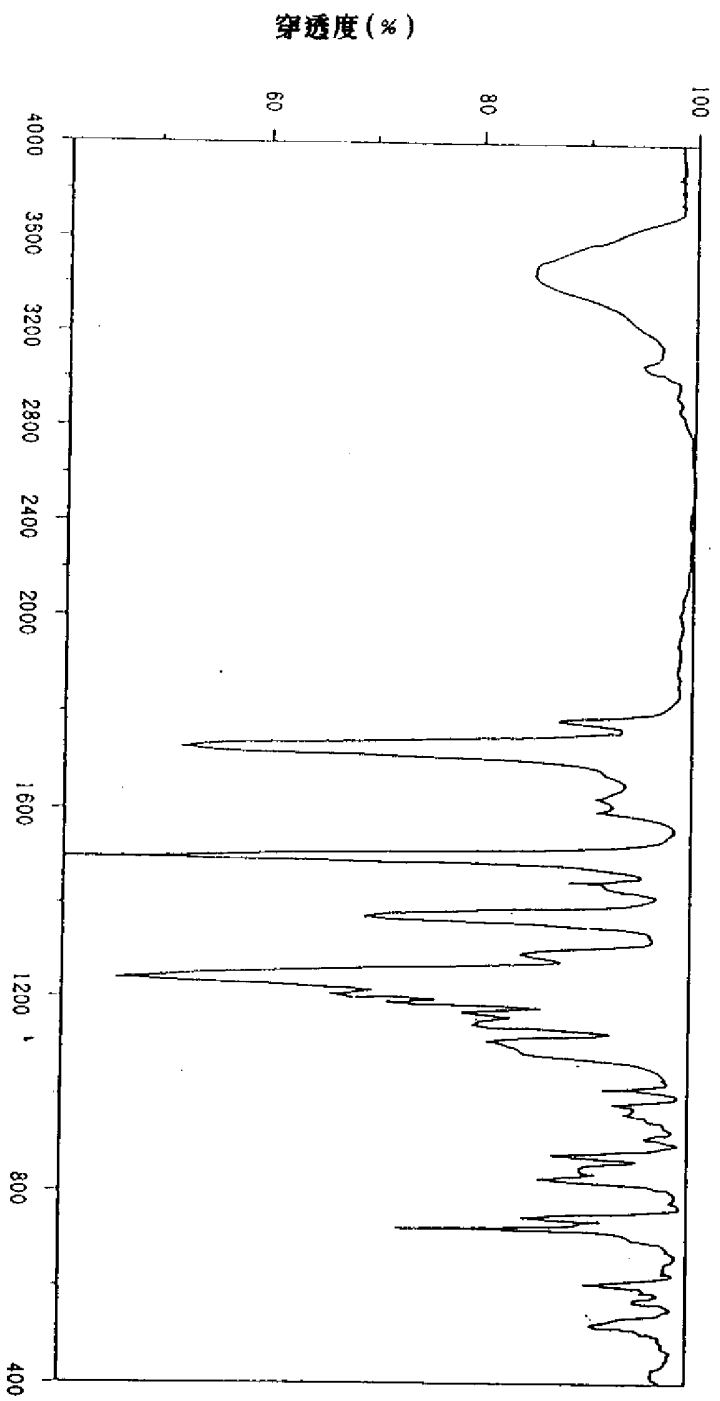
其中 X 及 Y 與先前式 (1) 所界定者相同。

10. 如申請專利範圍第 1 項之電絕緣材料，其中聚醯亞胺之介電常數 (頻率：1MHz) 為 2.95 或更小。
11. 如申請專利範圍第 1 項之電絕緣材料，其中該電絕緣材料形成層絕緣膜或平化膜。
12. 如申請專利範圍第 1 項之電絕緣材料，其中該電子零件為半導體裝置。
13. 一種製造電絕緣材料之方法，包括下列步驟 (A) 至 (C)：
 - (A) 製備含有由申請專利範圍第 1 項之通式 (1) 所表示之重複單元之聚醯亞胺溶液之步驟；
 - (B) 將聚醯亞胺溶液塗敷於基材上之步驟；及
 - (C) 使聚醯亞胺溶液乾燥而形成電絕緣材料之步驟。
14. 如申請專利範圍第 13 項之方法，其中聚醯亞胺溶液包括溶劑如選自由 N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、γ-丁內酯、乳酸乙酯、丙酸甲氧甲酯、丙二醇一甲基醚乙酸酯、及環己酮所組成組群之至少一者。

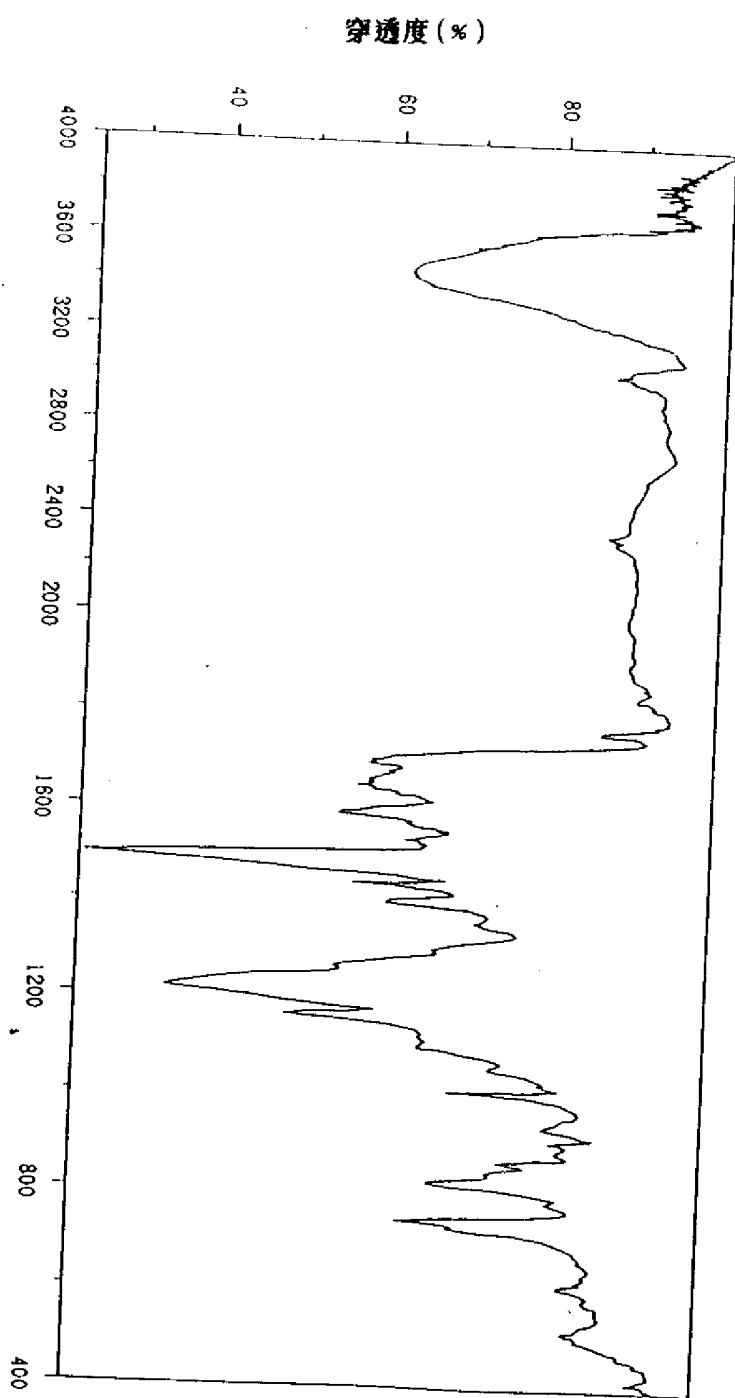
公告本



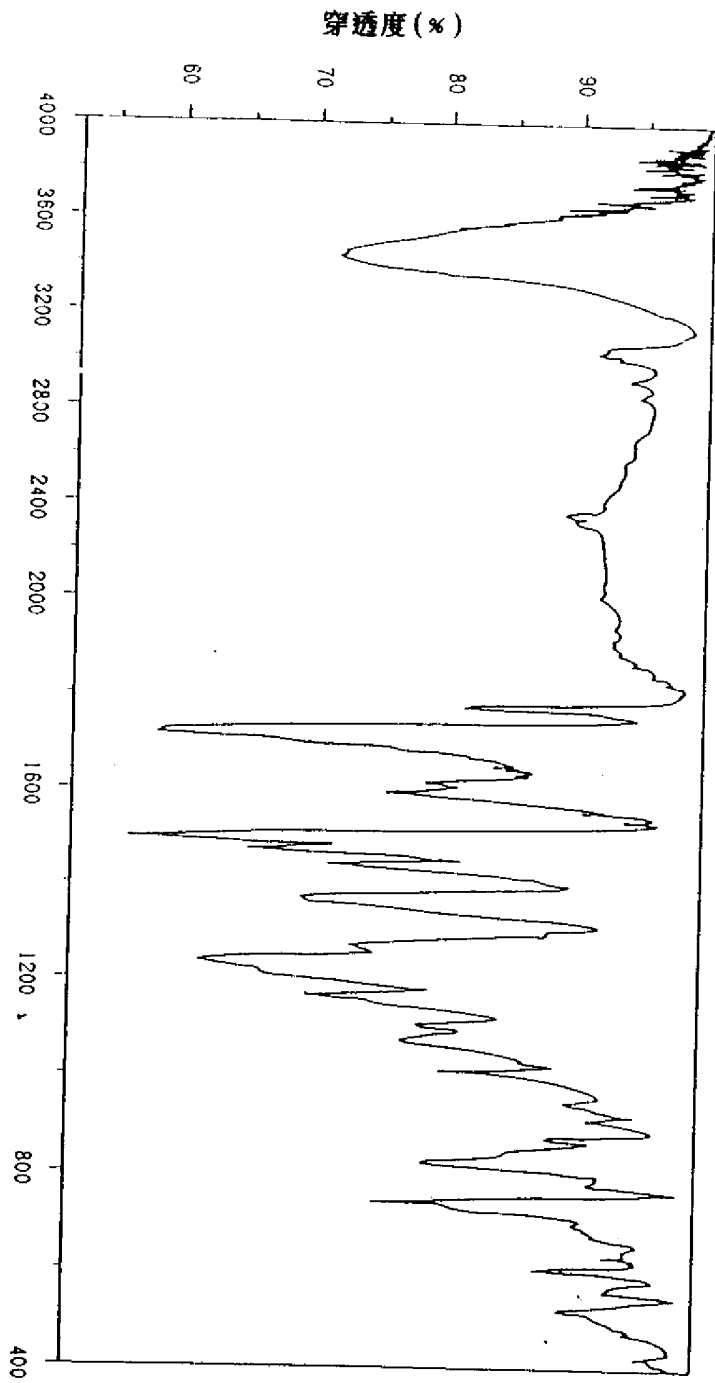
第 1 圖



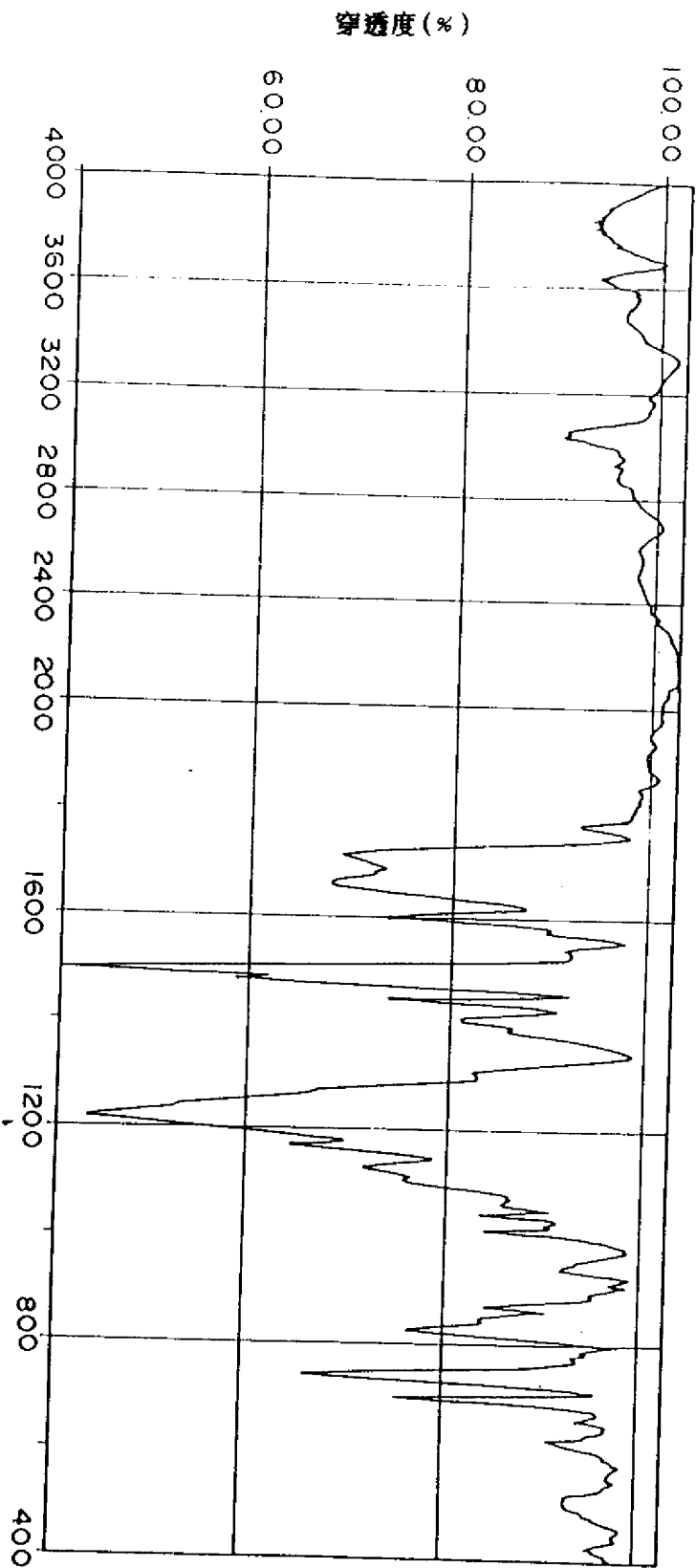
第 2 圖



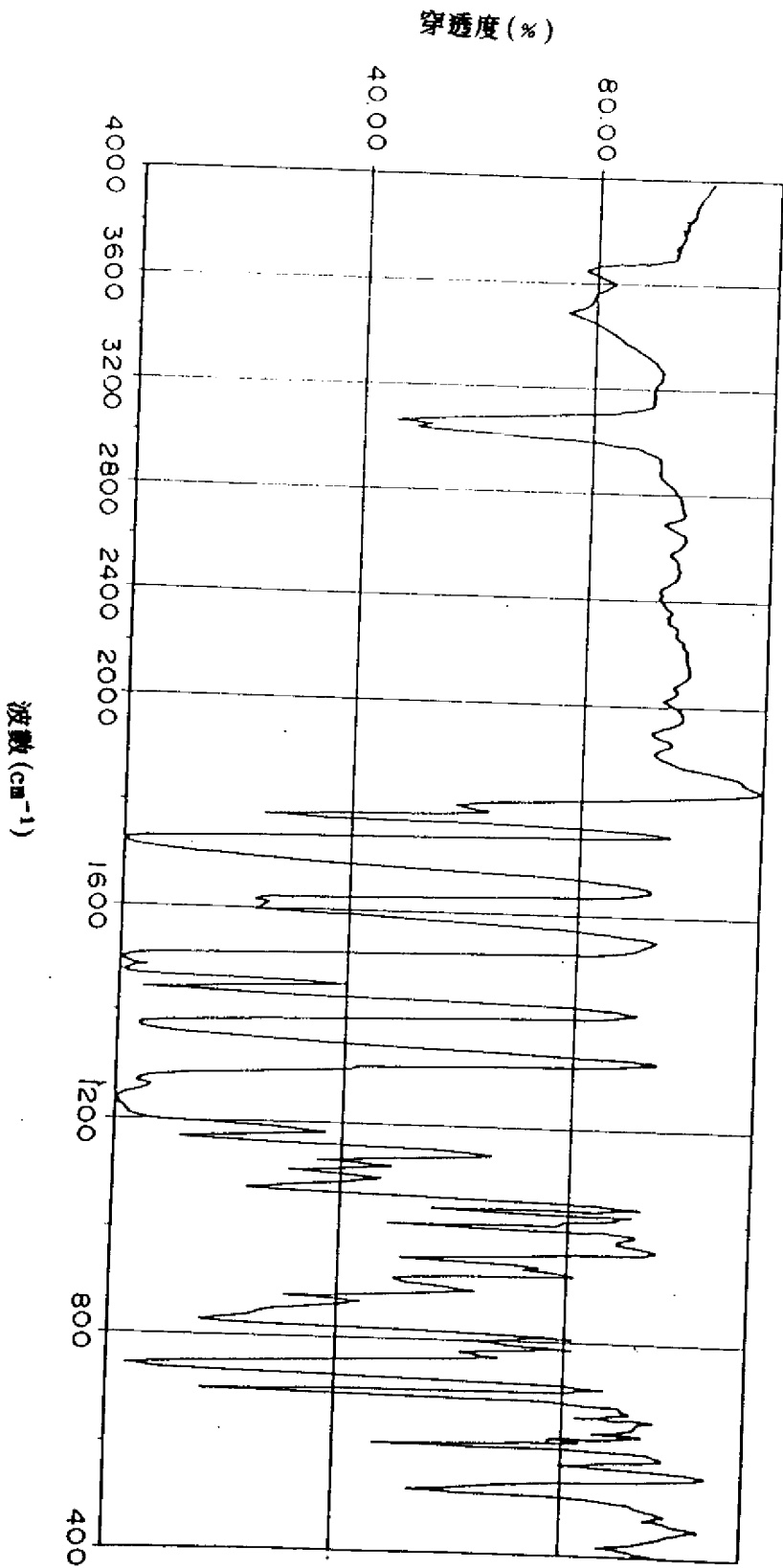
第 3 圖



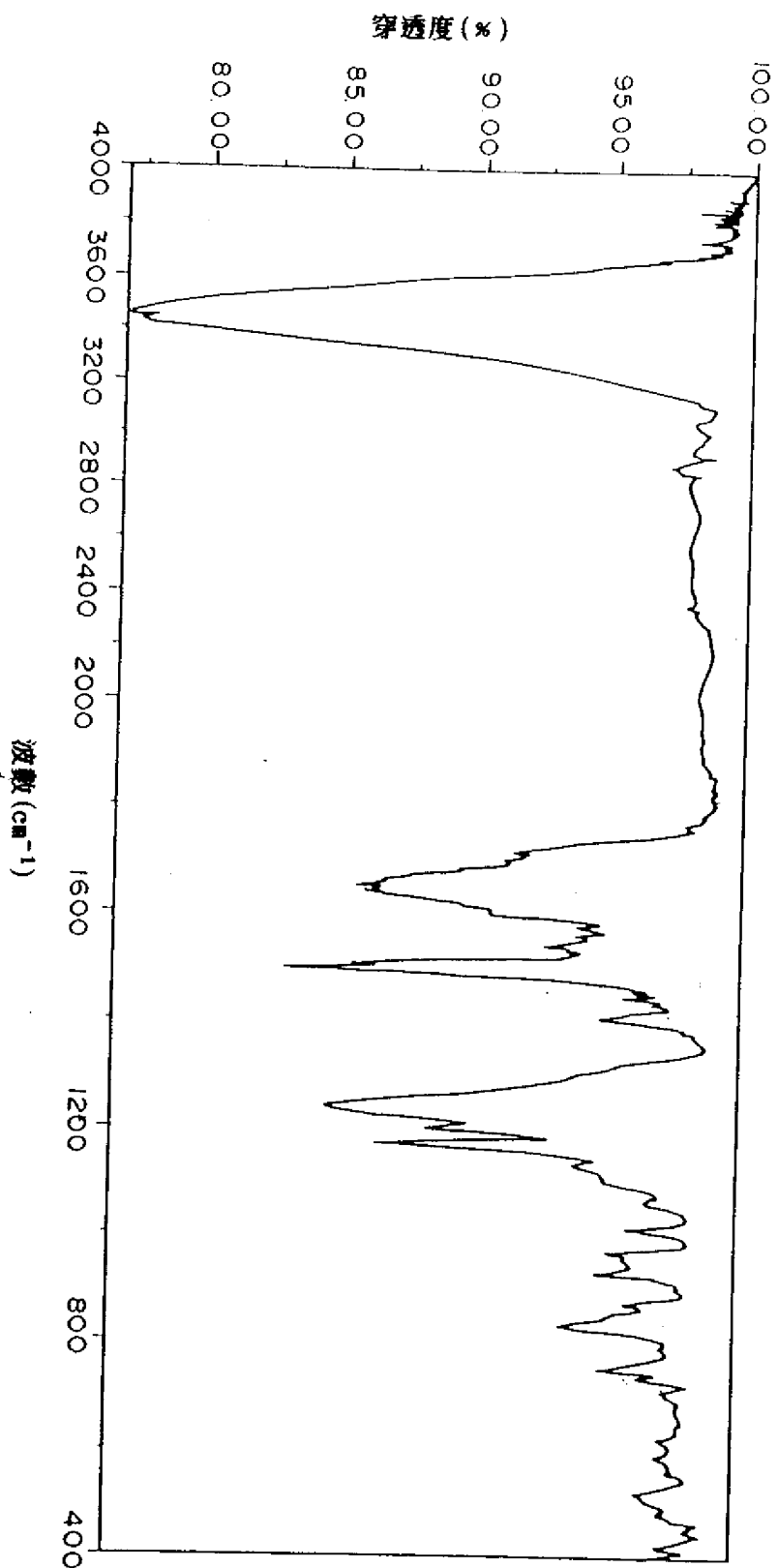
第 4 圖



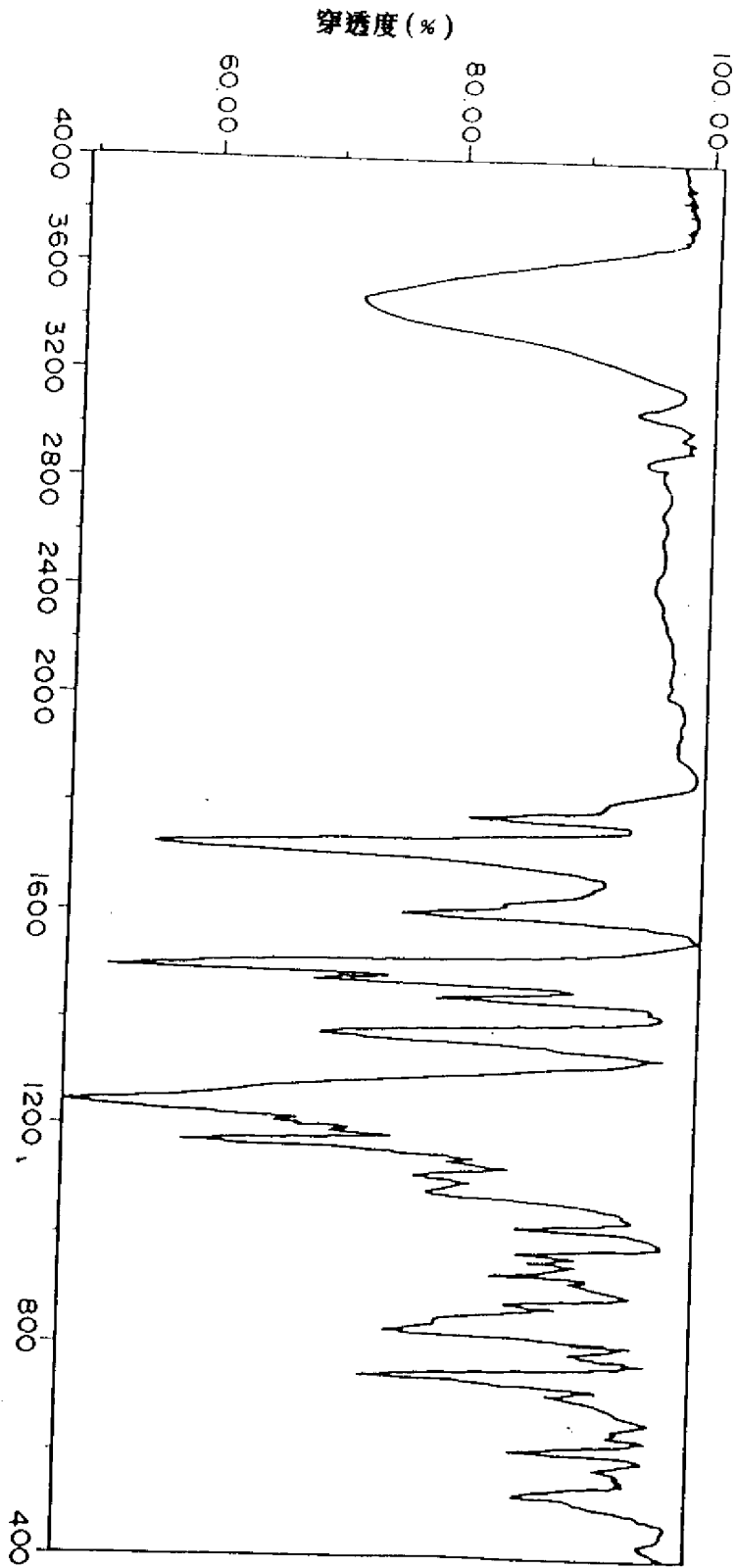
第 5 圖



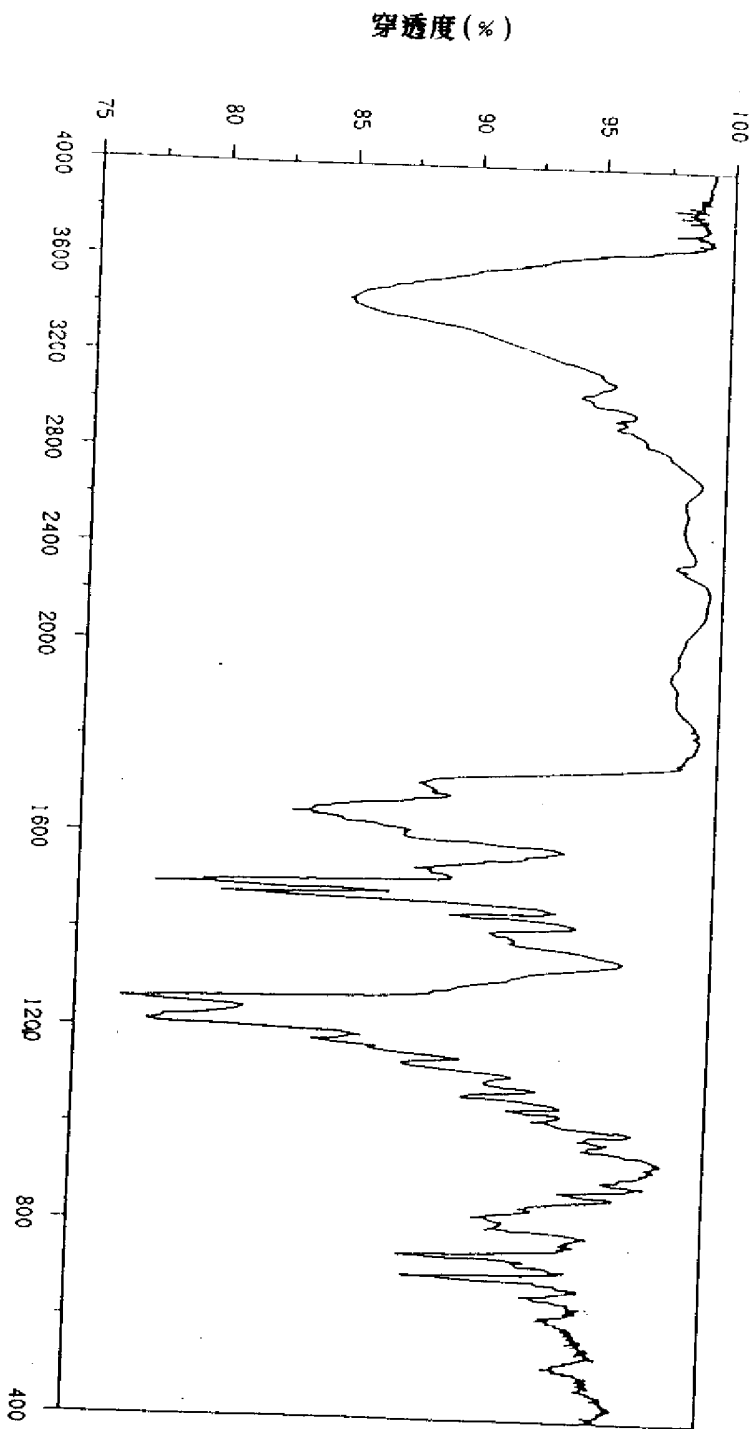
第 6 圖



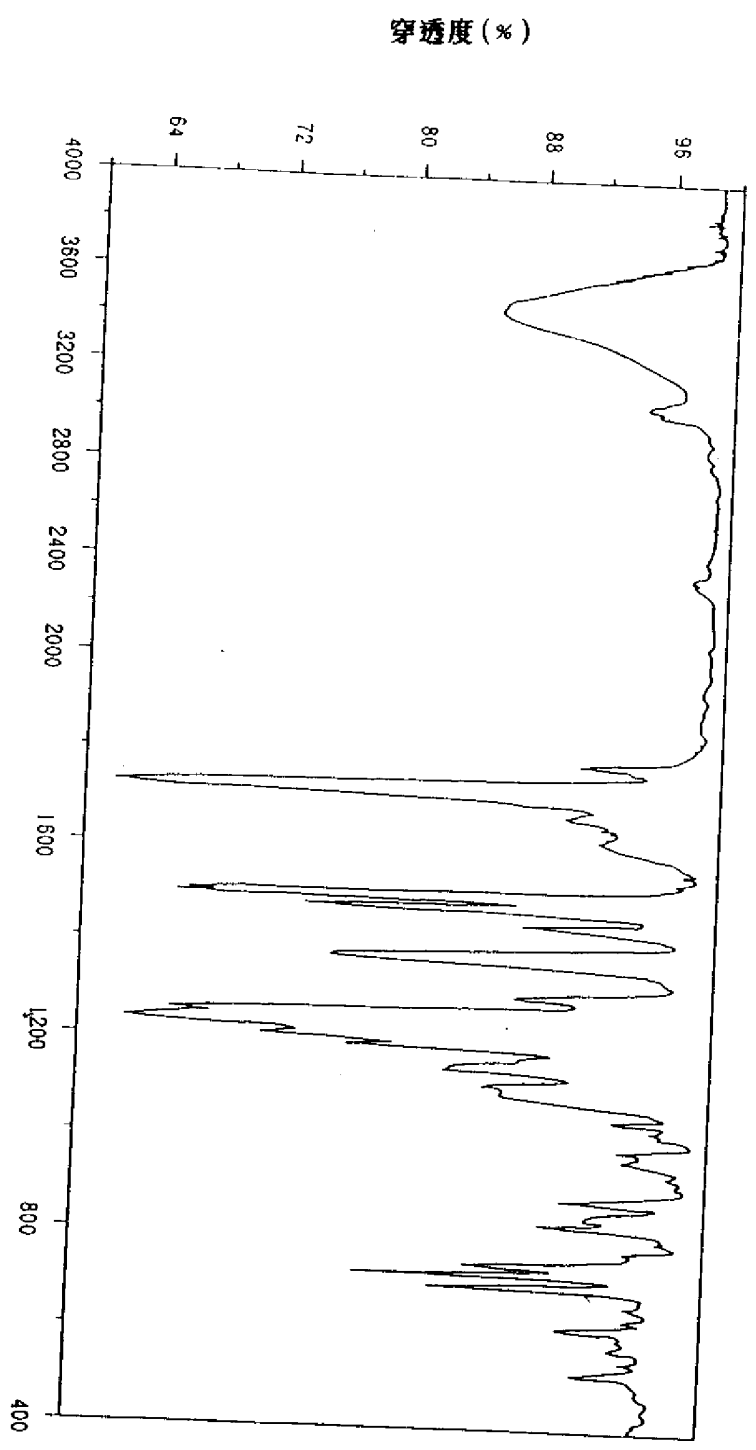
第7圖



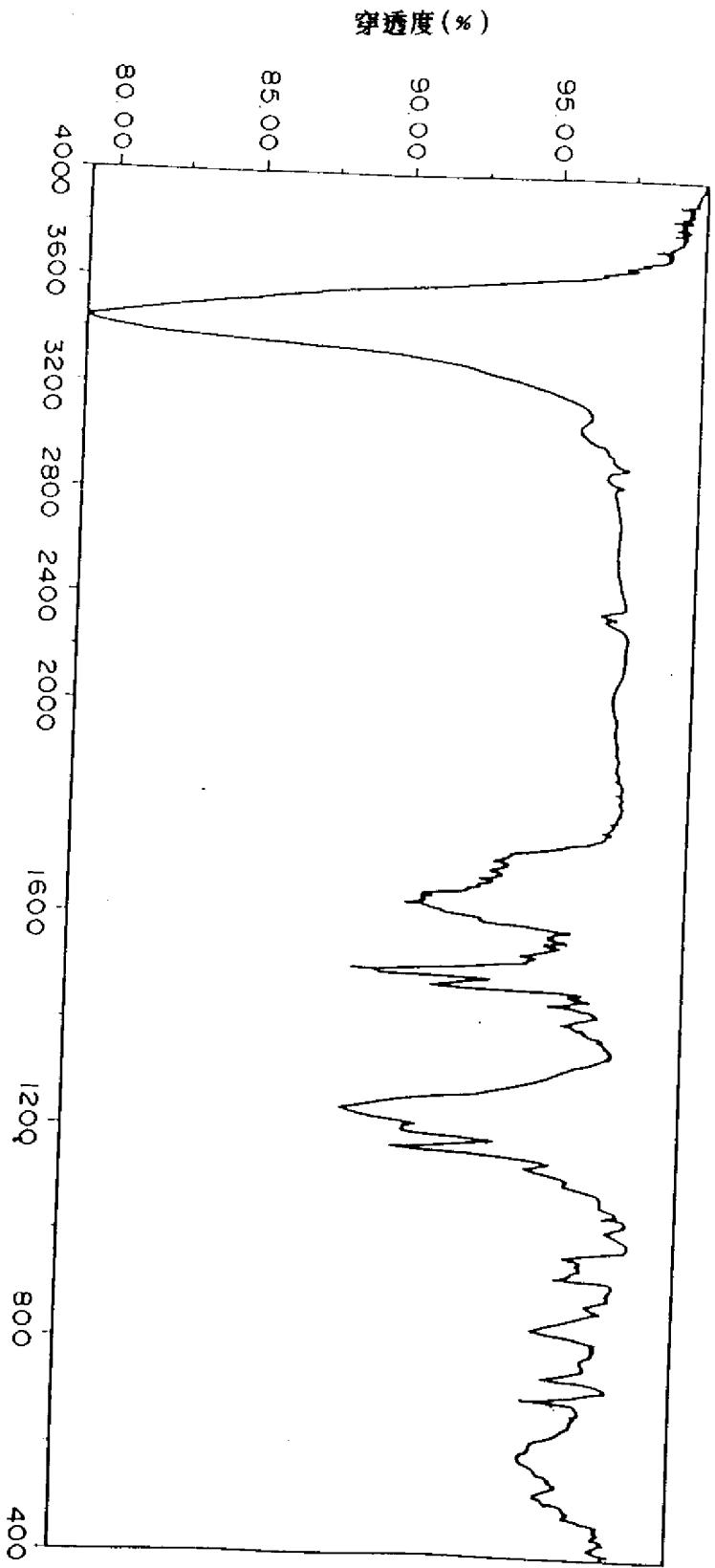
第 8 圖



第 9 圖

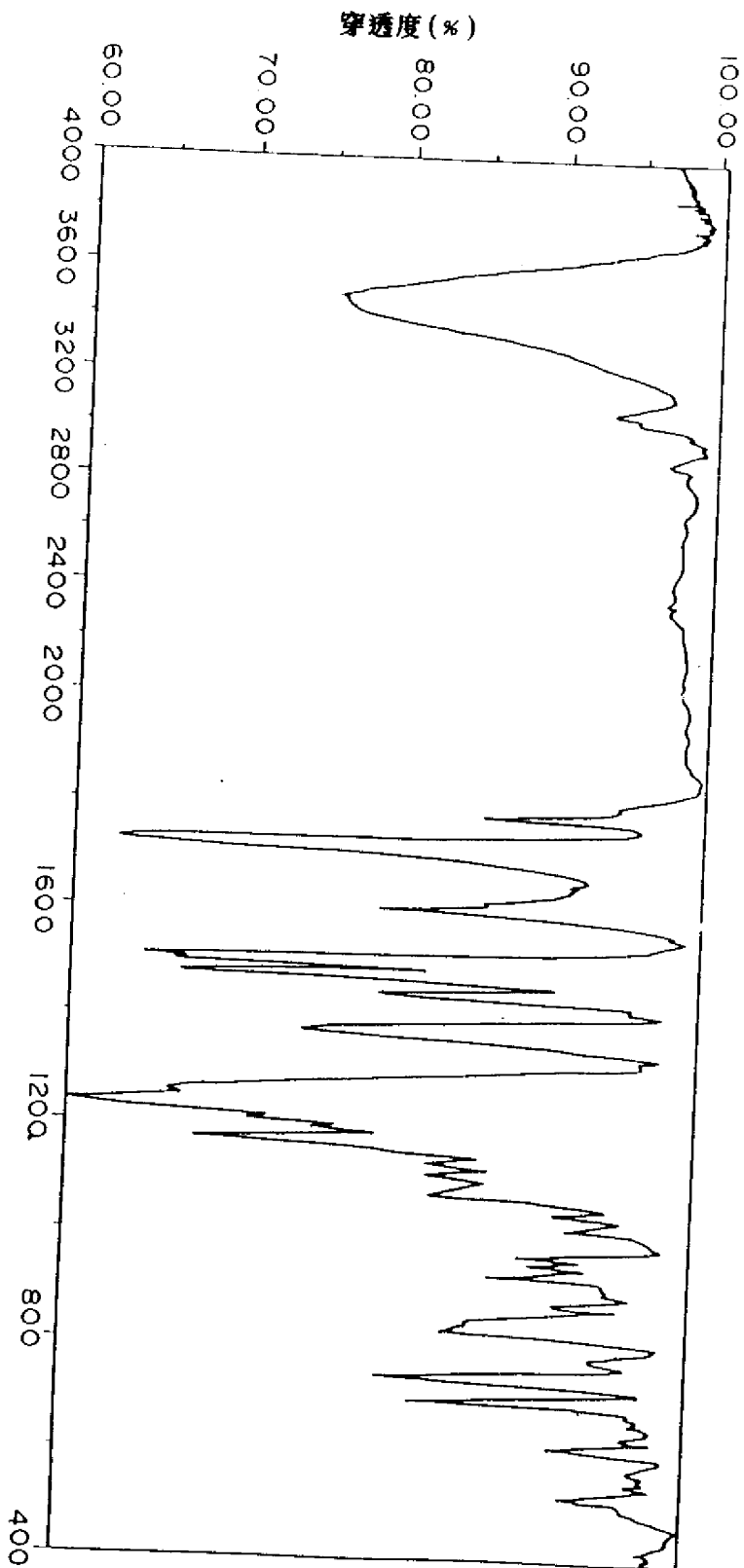


第10圖



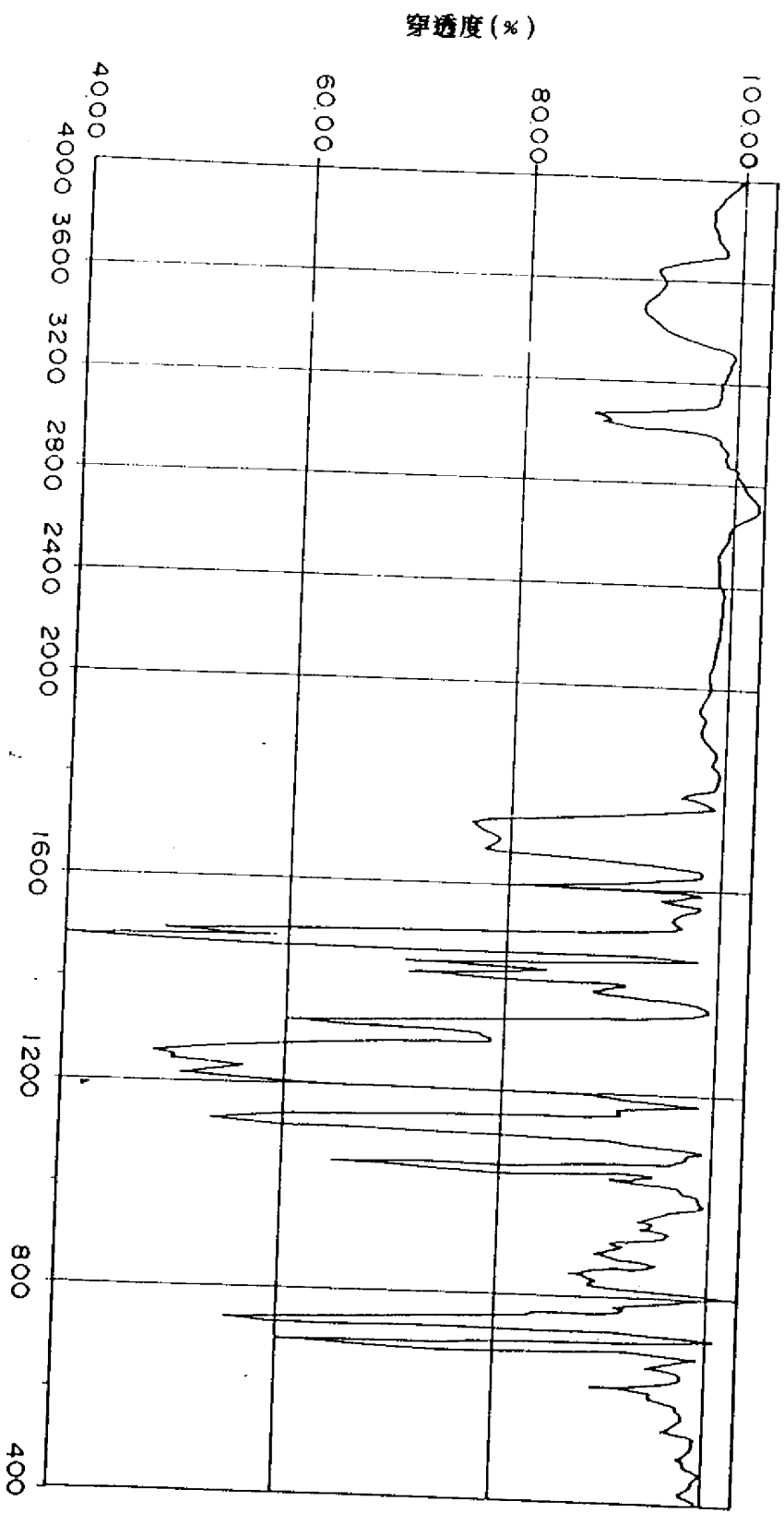
第11圖

糖 438838



第12圖

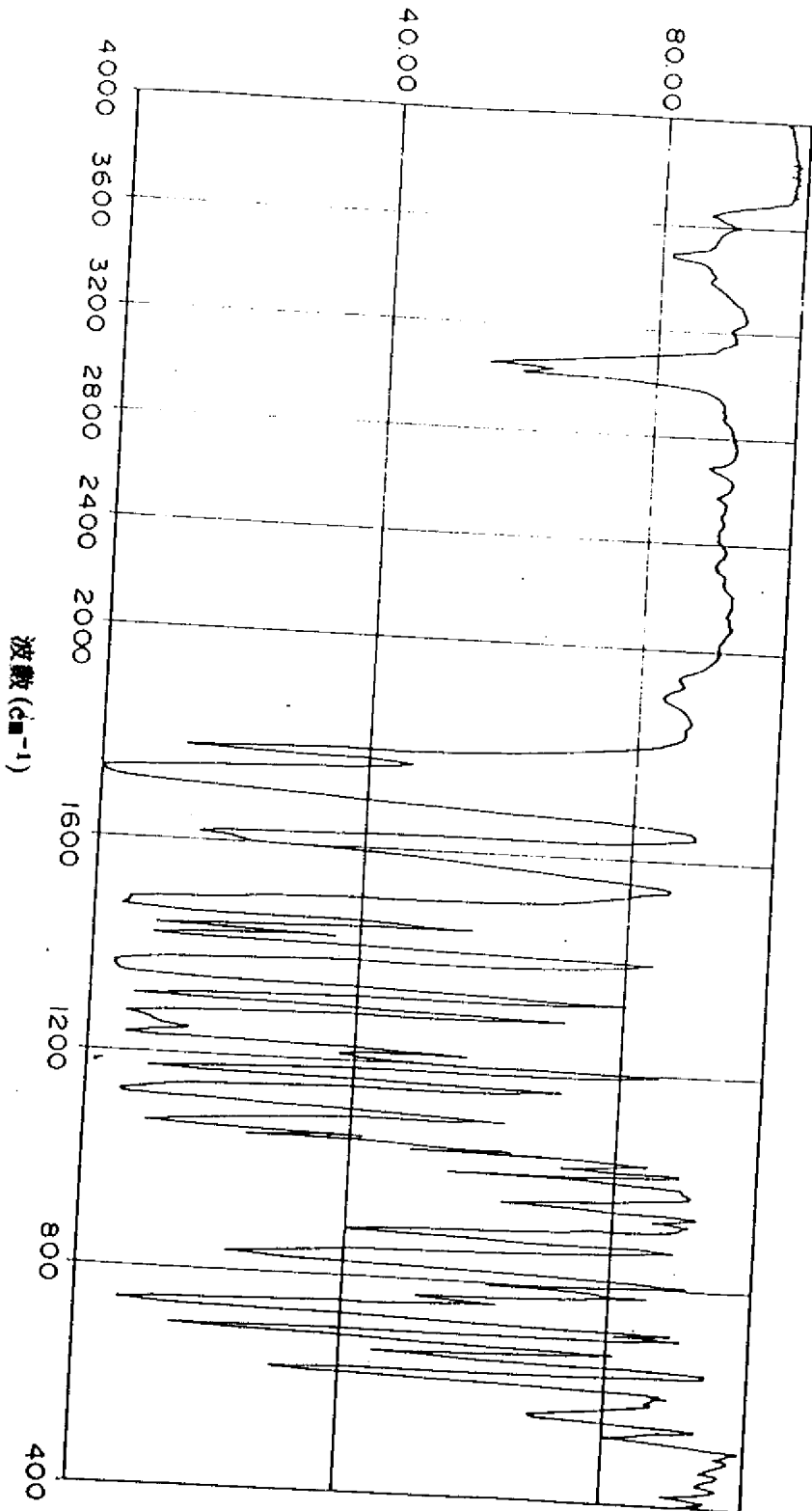
10
20
30
40
50



第13圖

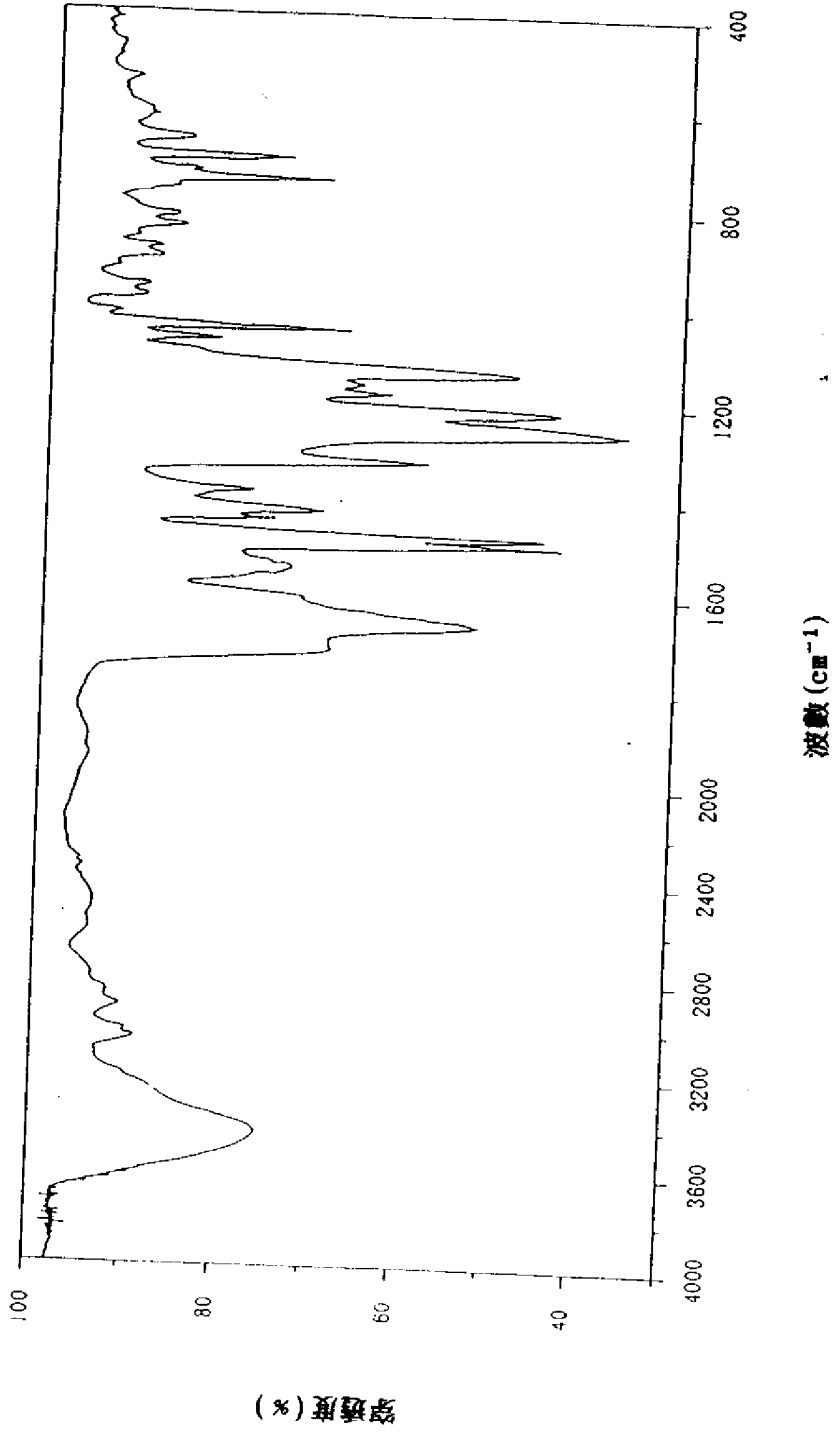
0.7

穿透度(%)



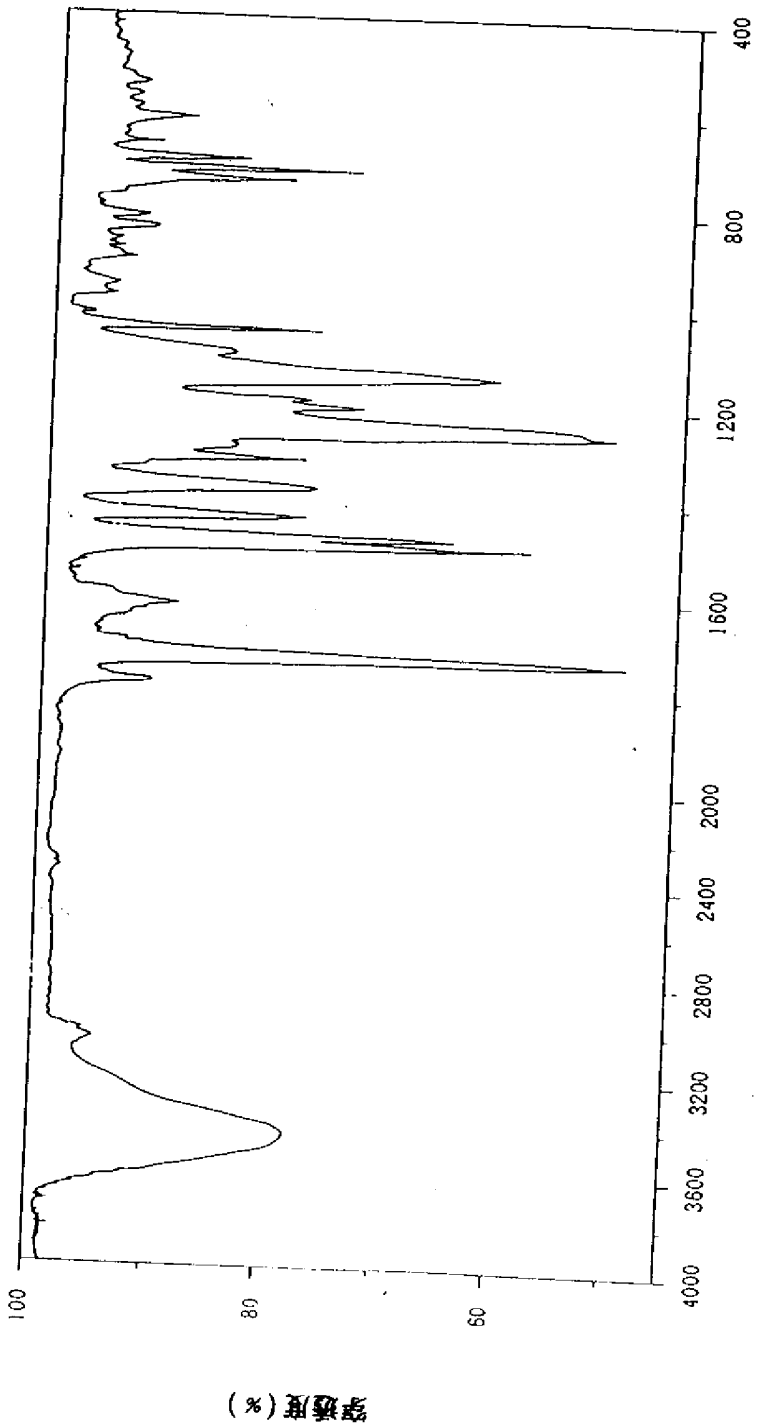
第14圖

438838



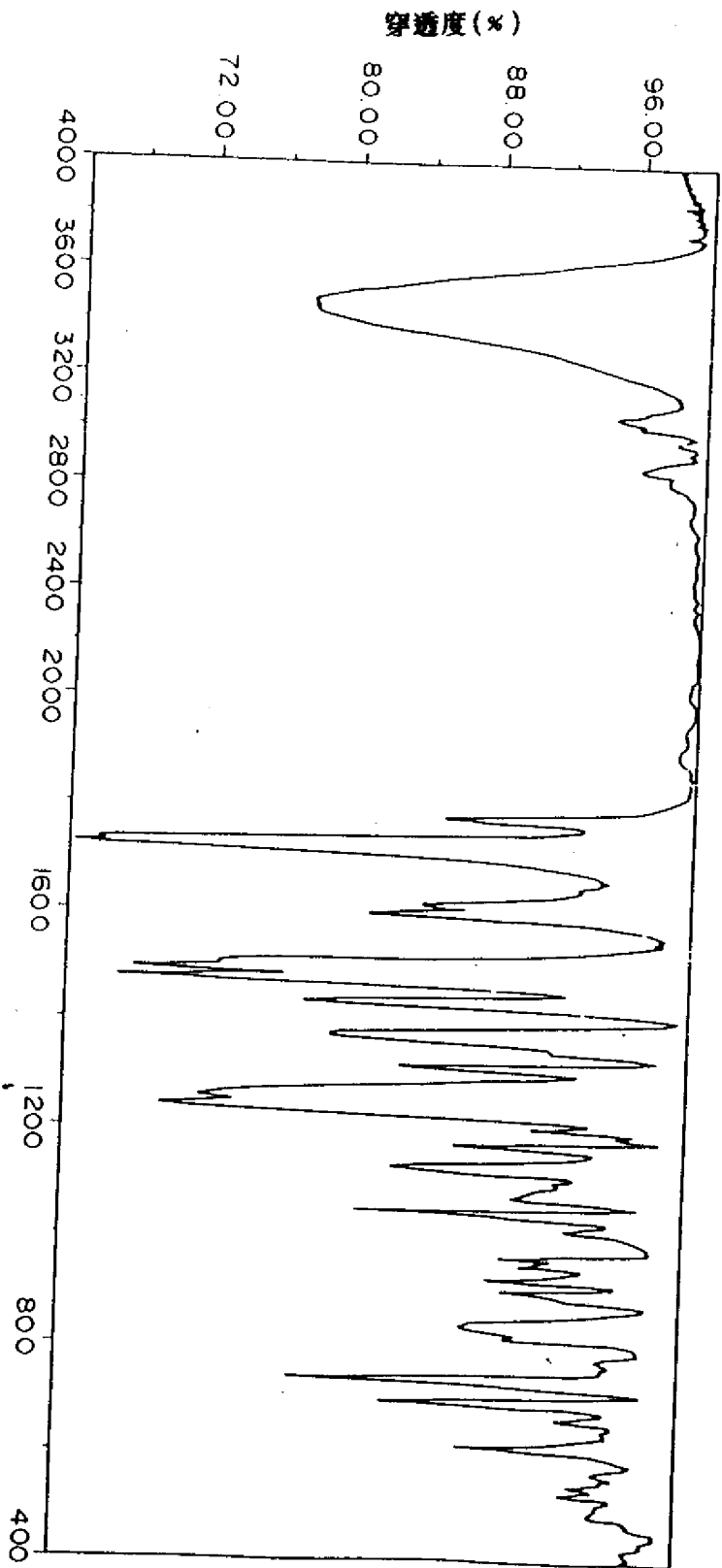
第15圖

AG 483338



波數 (cm⁻¹)

第16圖



第17圖

公告本

89. 6. - 3 修正
年 月 日 補充

附件三

申請日期	89. 4. 15
案 號	87105695
類 別	C08G 73/10

A4
C4

438838

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明名稱	中 文	電絕緣材料及其製造方法
	英 文	AN ELECTRIC INSULATING MATERIAL AND A PROCESS FOR MANUFACTURING THE SAME
二、發明人	姓 名	(1)松原稔 (2)井上靖健 (3)角田真由美 (4)後藤幸平 (5)伊果·羅茲漢斯基
	國 籍	(1)(2)(3)(4)日本國 (5)蘇俄
	住、居所	(1)日本國茨城縣つくば(筑波)市千現1-23-5-102 (2)日本國茨城縣土浦市川口2-13-28-311 (3)日本國茨城縣土浦市川口2-13-28-315 (4)日本國茨城縣つくば(筑波)市松代5-2-16-401 (5)日本國茨城縣土浦市川口2-13-28-307
三、申請人	姓 名 (名稱)	JSR股份有限公司
	國 籍	日本國
	住、居所 (事務所)	日本國東京都中央區築地二丁目11番24號
	代 表 人 姓 名	松本栄一

裝 訂 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

2016-3 修正
年 月 日
補充

五、發明說明 (33)

所產生之水。

於確認水之移除後，藉由蒸餾法自含氟聚醯亞胺溶液中移除過量之二甲苯。

再次添加 N,N-二甲基甲醯胺作為溶劑，以獲得具有取代溶劑之含氟聚醯亞胺溶液。使用 N,N-二甲基甲醯胺作為溶劑於 30℃，0.5 g/dl 之濃度下，測量此聚醯亞胺溶液之固有黏度，以確認固有黏度為 0.81 dl/g 之適當值，如此確認高聚合物之製造。又，如第 2 圖所示，以 FT-IR 方法測量所得之溶液。

(聚醯亞胺於溶劑中之溶解度)

將 N,N-二甲基甲醯胺添加至所得之含氟聚醯亞胺溶液中，以調整聚醯亞胺之濃度至 3wt%。將具有經調整聚醯亞胺濃度之含氟聚醯亞胺溶液裝填至 10 倍體積之甲醇中，以使聚醯亞胺沉澱。過濾並乾燥經沉澱之聚醯亞胺，以獲得聚醯亞胺粉末。確認此粉末可完全溶解於 N-甲基吡咯烷酮。使用二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、及 γ-丁內酯取代 N-甲基吡咯烷酮，以確認聚醯亞胺粉末亦可完全溶解於此等溶劑中。

對下文實例 2 至 10 中所獲得之聚醯亞胺粉末亦進行聚醯亞胺粉末之此溶解度試驗，以確認此等實例中所獲得之聚醯亞胺粉末可完全溶解於 N-甲基吡咯烷酮、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、及 γ-丁內酯之有機溶劑中。

(聚醯亞胺膜之製備)

依據下列方法自含氟聚醯亞胺酸溶液或聚醯亞胺溶液製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

表 1

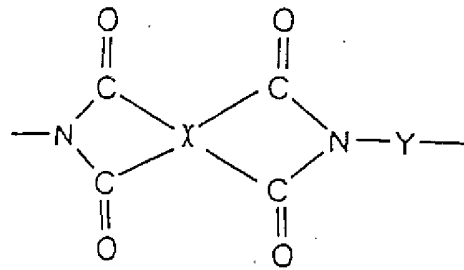
單體	化學命名	商業獲得/申請人製得	性質
二胺	9,9-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]芴 (編號 1)	根據下列參考文獻由申請人製得： 1) H. E. Kuenzel 等人 Ger. Offen. 2009739(1971) 2) C. P. Yang 等人 J. Polym. Sci., 31, 2153(1993)	白色結晶 熔點：177 至 178°C
	9,9-雙[4-(4-胺基苯氧基)-3-苯基苯基]芴 (編號 2)	根據上列參考文獻由申請人製得	白色結晶 熔點：189 至 191°C
	9,9-雙[4-(4-胺基-2,3-二氟甲氧基)苯基]-3-苯基芴 (編號 3)	根據上列參考文獻由申請人製得	白色結晶 熔點：257°C
四羧酸二酐	2,2-雙(3,4-二羧基苯基)-1,1,3,3,3-六氟丙烷二酐	由 Central Glass Co., Ltd. 商業獲得 (電話：+81-3-3259-7324)	
	9,9-雙[4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基]芴二酐 (編號 4)	根據上列參考文獻由申請人製得	白色結晶 熔點：253°C
	9,9-雙[4-(3,4-二羧基苯氧基)-3-苯基芴]芴二酐 (編號 5)	根據上列參考文獻由申請人製得	白色結晶 熔點：>300°C

修正
補充 本
89. 6. - 3
年 月 日

四、中文發明摘要(發明之名稱：電絕緣材料及其製造方法)

本發明提供電絕緣材料及製造該電絕緣材料之方法。該電絕緣材料呈現高耐熱性及低介電常數作為結構成分。電絕緣材料係由含有下列通式(1)所示之重複單元之聚醯亞胺所形成。

[式(1)]



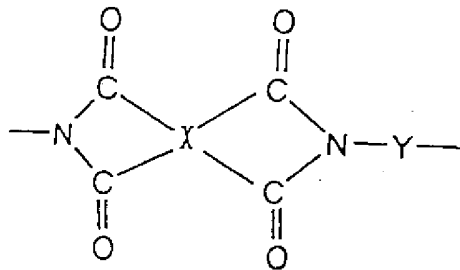
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要(發明之名稱：AN ELECTRIC INSULATING MATERIAL AND A PROCESS FOR MANUFACTURING THE SAME)

An electric insulating material and a process for manufacturing the electric insulating material are provided. The electric insulating material exhibits a high heat resistance and low dielectric constant as a structural component. The electric insulating material is formed of a polyimide containing a recurring unit represented by the following general formula (1).

[Formula (1)]



訂

錄

第 87105695 號 專利 申請 案

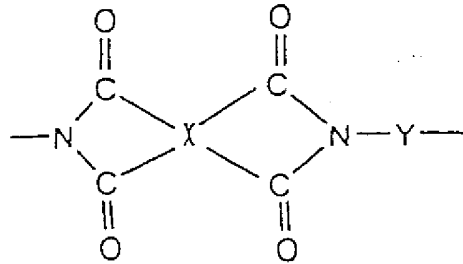
申請 專利 範圍 修正 本

(89 年 6 月 3 日)

附
件
一

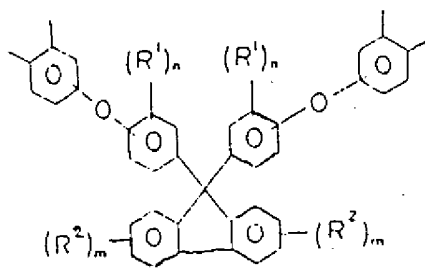
1. 一種電絕緣材料，係由含有下列通式(1)所示重複單元之聚醯亞胺所形成：

[式(1)]

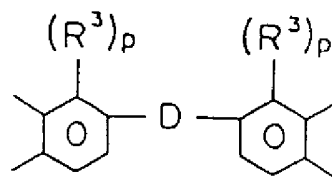


其中 X 表示選自下列 X1 至 X6 之基，Y 表示選自下列 Y1 至 Y3 之基，但 X 與 Y 之至少一者具有芴骨架，X1 至 X4 中之 R1 至 R9 及 Y1 與 Y3 分別表示烷基、芳基、芳烷基、或鹵化烷基，重複個數 n、m、p、q、s、t、w 及 z 示 0 至 2 之整數，及 r 示 1 至 2 之整數，

[式(X1)]



[式(X2)]



經濟部中央標準局員工福利委員會印製