

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本；2003/12/19；2003-423047

2.

3.

4.

5.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於絕緣膜之形成方法，更詳言之，係關於適用為半導體元件中之層間絕緣膜等方面的絕緣膜及其形成方法暨膜形成用組成物。

【先前技術】

習知，半導體元件等的層間絕緣膜，係大多採用依照CVD(Chemical Vapor Deposition)法等真空製程所形成的氧化矽(SiO_2)膜。

然而，近年在以形成具有更均勻膜厚之層間絕緣膜為目的下，亦有使用通稱SOG(Spin on Glass)膜之以四烷氧基矽烷之水解生成物為主成分的塗佈型絕緣膜。況且，隨半導體元件等的高積體化，亦有進行通稱有機SOG之以聚有機矽氧烷為主成分的低介電常數層間絕緣膜之開發。

進而隨半導體元件等的更加高積體化、多層化，將要求更優越的導體間電絕緣性，所以，便演變成渴求保存安定性良好、更低介電常數(Low-k)，且漏電流特性優越的層間絕緣膜。

但是，在半導體裝置的佈線層形成方面，當採取雙重鑲嵌構造之佈線的情況時，形成介層洞(via hole)的層係形成以聚矽氧烷系絕緣膜為代表的Low-k絕緣膜，而形成溝渠的層則相同的，形成屬於Low-k絕緣膜的有機系絕緣膜。當在有機系絕緣膜中形成溝渠的情況時，係使用氟、 H_2/N_2 等氣體施行反應性離子蝕刻(RIE)，但是此時形成於

下方的聚矽氧烷系絕緣膜，將因遭受蝕刻而發生損傷情況。若此種損傷發生在絕緣膜中的話，將發生絕緣膜的介電常數上昇，且絕緣膜對蝕刻處理、灰化處理或濕式洗淨等製程的耐性降低的問題。此現象將導致佈線特性降低，而損及半導體裝置的信賴性。

【發明內容】

本發明之目的係在於提供一種頗適用於渴望高積體化與多層化的半導體元件等方面，具低介電常數，且可形成對蝕刻處理、灰化處理或濕式洗淨等製程的耐性等方面均優越的絕緣膜之形成方法及絕緣膜。

本發明之另一目的在於提供一種頗適用於該絕緣膜之形成方法的膜形成用組成物。

本發明的絕緣膜之形成方法，係包含有：

在基材上形成聚矽氧烷系絕緣膜的步驟；

在上述聚矽氧烷系絕緣膜上，形成聚碳矽烷系絕緣膜的步驟；以及

在上述聚碳矽烷系絕緣膜上，形成有機系絕緣膜的步驟；之絕緣膜之形成方法，

其中，

上述聚矽氧烷系絕緣膜係

將從依下述一般式(1)~(3)所示化合物的組群中，至少選擇1種的矽烷化合物，施行水解縮合而形成，

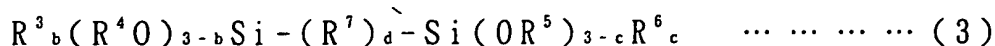


(式中，R係指氫原子、氟原子或一價有機基；R¹係指一

價有機基；a係指1~2整數。）



(式中， R^2 係指一價有機基。)

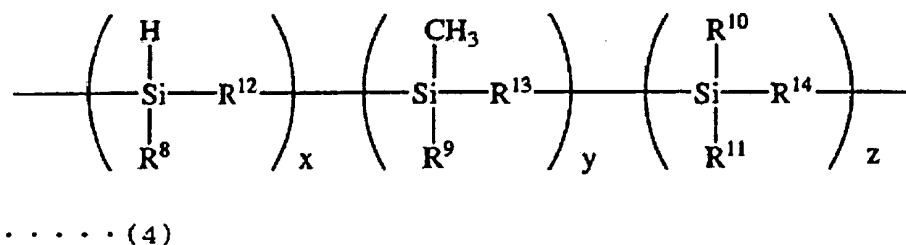


[式中， $\text{R}^3\sim\text{R}^6$ 係指相同或互異且分別為一價有機基；b與c係指相同或互異的0~2數值； R^7 係指氧原子、伸苯基或 $-(\text{CH}_2)_m-$ 所示的基(其中，m係指1~6整數)；d係指0或1。]

上述聚碳矽烷系絕緣膜係

將下述一般式(4)所示聚碳矽烷化合物，溶解於溶劑中而所獲得溶液進行塗佈後，再將塗膜施行加熱而形成。

【化1】



(式中， $\text{R}^8\sim\text{R}^{11}$ 係指相同或互異的氫原子、鹵原子、羥基、烷氧基、磺酸基、甲磺酸基、三氟甲磺酸基、一價有機基； $\text{R}^{12}\sim\text{R}^{14}$ 係指相同或互異的取代或非取代伸烷基、烯基、炔基、伸芳香基(arylene)。x、y、z係指0~10,000整數，且滿足 $10 < x+y+z < 20,000$ 的條件。)

本發明的絕緣膜係包含有：

在基材上所形成的聚矽氧烷系絕緣膜；

在上述聚矽氧烷系絕緣膜上所形成的聚碳矽烷系絕緣

膜；以及

在上述聚碳矽烷系絕緣膜上所形成的有機系絕緣膜；之絕緣膜，

其中，

上述聚矽氧烷系絕緣膜係

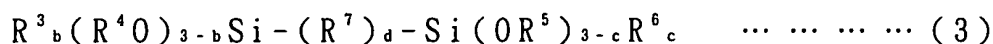
將從下述一般式(1)~(3)所示化合物的組群中至少選擇1種的矽烷化合物，施行水解縮合而形成，



(式中，R係指氫原子、氟原子或一價有機基；R¹係指一價有機基；a係指1~2整數。)



(式中，R²係指一價有機基。)

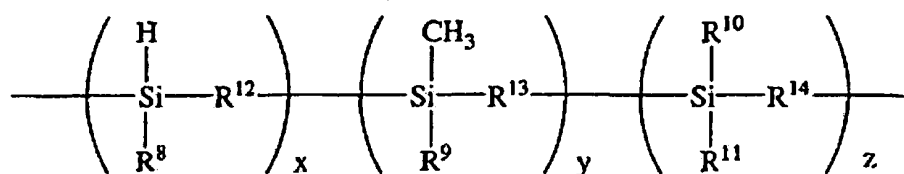


[式中，R³~R⁶係指相同或互異且分別為一價有機基；b與c係指相同或互異的0~2數值；R⁷係指氧原子、伸苯基或-(CH₂)_m-所示的基(其中，m係指1~6整數)；d係指0或1。]

上述聚碳矽烷系絕緣膜係

將下述一般式(4)所示聚碳矽烷化合物，溶解於溶劑中而所獲得溶液進行塗佈後，再將塗膜施行加熱而形成。

【化2】



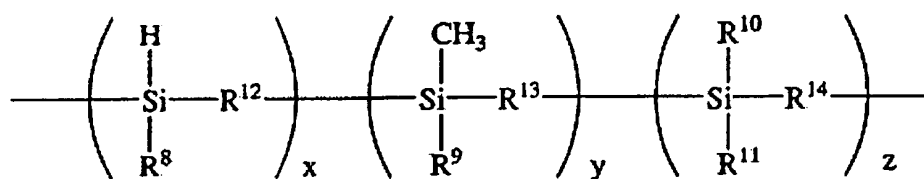
.....(4)

(式中， $R^8 \sim R^{11}$ 係指相同或互異的氫原子、鹵原子、羥基、烷氧基、磺酸基、甲磺酸基、三氟甲磺酸基、一價有機基； $R^{12} \sim R^{14}$ 係指相同或互異的取代或非取代伸烷基、烯基、炔基、伸芳香基。x、y、z 係指 0~10,000 整數，且滿足 $10 < x+y+z < 20,000$ 的條件。)

本發明的組成物係供本發明的絕緣膜之形成方法中，所使用聚碳矽烷系絕緣膜的膜形成用組成物，

將下述一般式(4)所示聚碳矽烷化合物，溶解於溶劑中所形成。

【化 3】



.....(4)

(式中， $R^8 \sim R^{11}$ 係指相同或互異的氫原子、鹵原子、羥基、烷氧基、磺酸基、甲磺酸基、三氟甲磺酸基、一價有機基； $R^{12} \sim R^{14}$ 係指相同或互異的取代或非取代伸烷基、烯基、炔基、伸芳香基。x、y、z 係指 0~10,000 整數，且滿足 $10 < x+y+z < 20,000$ 的條件。)

依照本發明的絕緣膜之形成方法，在形成所謂 Low-k 膜的聚矽氧烷系絕緣膜之後，藉由形成聚碳矽烷系絕緣膜，在有機系絕緣膜施行 RIE 之際，蝕刻之影響將不致直接影響及聚矽氧烷系絕緣膜，所以將不致對聚矽氧烷系絕緣膜造成損傷。在聚矽氧烷系絕緣膜與有機系絕緣膜之間所插

入的聚碳矽烷系絕緣膜，即便暴露於電漿中仍不易遭受損傷，絕緣性、機械強度等較不易受影響。

所以，依照本發明的絕緣膜之形成方法，便可在保持著聚矽氧烷系絕緣膜之低介電常數的情況下，形成例如對雙重鑲嵌構造形成之際所施行 RIE 等處理，具耐性的絕緣膜。結果，便可形成信賴性較高的佈線層。本發明的絕緣膜係僅要含有聚矽氧烷系絕緣膜、聚碳矽烷系絕緣膜及有機系絕緣膜的話便可，亦可更進一步具有除此以外的絕緣膜。

本發明的絕緣膜如上述係屬低介電常數，且製程耐性優越，因而頗適用為如半導體元件的層間絕緣膜。特別係在採取雙重鑲嵌構造的佈線層之形成方面仍頗適用。

以下，針對本發明的絕緣膜之形成方法、絕緣膜及膜形成用組成物，進行更詳細的說明。

本發明的絕緣膜之形成方法係包含有：在基材上形成聚矽氧烷系絕緣膜的步驟、在上述聚矽氧烷系絕緣膜上形成聚碳矽烷系絕緣膜的步驟、以及在上述聚碳矽烷系絕緣膜上形成有機系絕緣膜的步驟。另外，在本發明中，所謂「塗膜」係指將膜形成用組成物塗佈於基材上，並藉由去除有機溶劑而形成的膜。

1. 聚矽氧烷系絕緣膜之形成方法

1.1. 用以形成聚矽氧烷系絕緣膜的成分((A)成分)

在本發明的絕緣膜之形成方法中，所謂「(A)成分」係將從下述一般式(1)所示化合物(以下稱「化合物 1」)、下

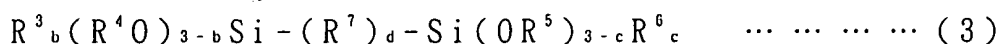
述一般式(2)所示化合物(以下稱「化合物2」)及下述一般式(3)所示化合物(以下稱「化合物3」)的組群中，至少選擇1種的矽烷化合物，施行水解縮合而所獲得的聚矽氧烷化合物。另外，在以下的說明中，當稱(A)成分之時，亦涵蓋將上述聚矽氧烷化合物溶解或分散於有機溶劑中的情況。



(式中，R係指氫原子、氟原子或一價有機基；R¹係指一價有機基；a係指1~2整數。)



(式中，R²係指一價有機基。)



[式中，R³~R⁶係指相同或互異且分別為一價有機基；b與c係指相同或互異的0~2數值；R⁷係指氧原子、伸苯基或-(CH₂)_m-所示的基(其中，m係指1~6整數)；d係指0或1。]

1.1.1.1. 化合物1

在上述一般式(1)中，R, R¹所示一價有機基可舉例如：^{c1}_{c1}烷基、芳香基、烯丙基、縮水甘油基等。其中，在一般式(1)中，R¹之一價有機基係特別以烷基或苯基為佳。其中，烷基有如：甲基、乙基、丙基、丁基等，最好為碳數1~5，該等烷基可為鏈狀亦可為分支，而且氫原子亦可被氟原子等所取代。在上述一般式(1)中，芳香基可舉例如：苯基、萘基、甲苯基、乙苯基、氟苯基、溴苯基、氯苯基等。

化合物 1 之具體例，可舉例如：甲基三甲氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、甲基三正丙氧基矽烷、甲基三異丙氧基矽烷、甲基三正丁氧基矽烷、甲基三第二丁氧基矽烷、甲基三第三丁氧基矽烷、甲基三苯氧基矽烷、乙基三甲氧基矽烷、乙基三乙氧基矽烷、乙基三正丙氧基矽烷、乙基三異丙氧基矽烷、乙基三正丁氧基矽烷、乙基三第二丁氧基矽烷、乙基三第三丁氧基矽烷、乙基三苯氧基矽烷、正丙基三甲氧基矽烷、正丙基三乙氧基矽烷、正丙基三正丙氧基矽烷、正丙基三異丙氧基矽烷、正丙基三正丁氧基矽烷、正丙基三第二丁氧基矽烷、正丙基三第三丁氧基矽烷、正丙基三苯氧基矽烷、異丙基三甲氧基矽烷、異丙基三乙氧基矽烷、異丙基三正丙氧基矽烷、異丙基三異丙氧基矽烷、異丙基三正丁氧基矽烷、異丙基三第二丁氧基矽烷、異丙基三第三丁氧基矽烷、異丙基三苯氧基矽烷、正丁基三甲氧基矽烷、正丁基三乙氧基矽烷、正丁基三正丙氧基矽烷、正丁基三異丙氧基矽烷、正丁基三正丁氧基矽烷、正丁基三第二丁氧基矽烷、正丁基三第三丁氧基矽烷、正丁基三苯氧基矽烷、第二丁基三甲氧基矽烷、第二丁基三異丙氧基矽烷、第二丁基三正丙氧基矽烷、第二丁基三異丙氧基矽烷、第二丁基三正丁氧基矽烷、第二丁基三第二丁氧基矽烷、第二丁基三第三丁氧基矽烷、第二丁基三苯氧基矽烷、第三丁基三甲氧基矽烷、第三丁基三乙氧基矽烷、第三丁基三正丙氧基矽烷、第三丁基三異丙氧基矽烷、第三丁基三正丁氧基矽烷、第三丁基三第二丁氧基矽烷、第三

丁基三第三丁氧基矽烷、第三丁基三苯氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷、苯基三乙氧基矽烷、苯基三正丙氧基矽烷、苯基三異丙氧基矽烷、苯基三正丁氧基矽烷、苯基三第二丁氧基矽烷、苯基三第三丁氧基矽烷、苯基三苯氧基矽烷、二甲基二甲氧基矽烷、二甲基二乙氧基矽烷、二甲基二正丙氧基矽烷、二甲基二異丙氧基矽烷、二甲基二正丁氧基矽烷、二甲基二第二丁氧基矽烷、二甲基二第三丁氧基矽烷、二甲基二苯氧基矽烷、二乙基二甲氧基矽烷、二乙基二乙氧基矽烷、二乙基二正丙氧基矽烷、二乙基二異丙氧基矽烷、二乙基二正丁氧基矽烷、二乙基二第二丁氧基矽烷、二乙基二第三丁氧基矽烷、二乙基二苯氧基矽烷、二正丙基二甲氧基矽烷、二正丙基二乙氧基矽烷、二正丙基二正丙氧基矽烷、二正丙基二異丙氧基矽烷、二正丙基二正丁氧基矽烷、二正丙基二第二丁氧基矽烷、二正丙基二第三丁氧基矽烷、二正丙基二苯氧基矽烷、二異丙基二甲氧基矽烷、二異丙基二乙氧基矽烷、二異丙基二正丙氧基矽烷、二異丙基二異丙氧基矽烷、二異丙基二正丁氧基矽烷、二異丙基二第二丁氧基矽烷、二異丙基二第三丁氧基矽烷、二異丙基二苯氧基矽烷、二正丁基二甲氧基矽烷、二正丁基二乙氧基矽烷、二正丁基二正丙氧基矽烷、二正丁基二異丙氧基矽烷、二正丁基二正丁氧基矽烷、二正丁基二第二丁氧基矽烷、二正丁基二第三丁氧基矽烷、二正丁基二苯氧基矽烷、二第二丁基二甲氧基矽烷、二第二丁基二乙氧基矽烷、二第二丁基二正丙氧基矽烷、二第二丁

基二異丙氧基矽烷、二第二丁基二正丁氧基矽烷、二第二丁基二第二丁氧基矽烷、二第二丁基二第三丁氧基矽烷、二第二丁基二苯氧基矽烷、二第三丁基二甲氧基矽烷、二第三丁基二乙氧基矽烷、二第三丁基二正丙氧基矽烷、二第三丁基二異丙氧基矽烷、二第三丁基二正丁氧基矽烷、二第三丁基二第二丁氧基矽烷、二第三丁基二第三丁氧基矽烷、二第三丁基二苯氧基矽烷、二苯基二甲氧基矽烷、二苯基二乙氧基矽烷、二苯基二正丙氧基矽烷、二苯基二異丙氧基矽烷、二苯基二正丁氧基矽烷、二苯基二第二丁氧基矽烷、二苯基二第三丁氧基矽烷、二苯基二苯氧基矽烷、二乙烯基三甲氧基矽烷、 γ -胺基丙基三甲氧基矽烷、 γ -胺基丙基三乙氧基矽烷、 γ -環氧丙氧基(glycid oxy)丙基三甲氧基矽烷、 γ -環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷、 γ -三氟丙基三甲氧基矽烷、 γ -三氟丙基三乙氧基矽烷。該等可單獨使用 1 種或同時使用 2 種以上。

化合物 1 較佳的化合物，係為如：甲基三甲氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、甲基三正丙氧基矽烷、甲基三異丙氧基矽烷、乙基三甲氧基矽烷、乙基三乙氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷、苯基三乙氧基矽烷、二甲基二甲氧基矽烷、二甲基二乙氧基矽烷、二乙基二甲氧基矽烷、二乙基二乙氧基矽烷、二苯基二甲氧基矽烷、二苯基二乙氧基矽烷、四甲氧基矽烷、四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷、四正丙氧基矽烷、四異丙氧基矽烷、四正丁氧基矽烷、四第二丁氧基矽烷、四第三

丁氧基矽烷、四苯氧基矽烷等。

1.1.2. 化合物 2

在一般式(2)中， R^2 之一價有機基可舉例如在上述一般式(1)中所例示的相同基。

化合物 2 之具體例，可舉例如：四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷、四正丙氧基矽烷、四異丙氧基矽烷、四正丁氧基矽烷、四第二丁氧基矽烷、四第三丁氧基矽烷、四苯氧基矽烷等，特別佳的化合物有如：四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷。該等可單獨使用 1 種或同時使用 2 種以上。

1.1.3. 化合物 3

在一般式(3)中， $d=0$ 的化合物可舉例如：六甲氧基二矽烷、六乙氧基二矽烷、六苯氧基二矽烷、1,1,1,2,2-五甲氧基-2-甲基二矽烷、1,1,1,2,2-五乙氧基-2-甲基二矽烷、1,1,1,2,2-五苯氧基-2-甲基二矽烷、1,1,1,2,2-五甲氧基-2-乙基二矽烷、1,1,1,2,2-五乙氧基-2-乙基二矽烷、1,1,1,2,2-五苯氧基-2-乙基二矽烷、1,1,1,2,2-五甲氧基-2-苯基二矽烷、1,1,1,2,2-五乙氧基-2-苯基二矽烷、1,1,1,2,2-五苯氧基-2-苯基二矽烷、1,1,2,2-四甲氧基-1,2-二甲基二矽烷、1,1,2,2-四乙氧基-1,2-二甲基二矽烷、1,1,2,2-四苯氧基-1,2-二甲基二矽烷、1,1,2,2-四甲氧基-1,2-二乙基二矽烷、1,1,2,2-四乙氧基-1,2-二乙基二矽烷、1,1,2,2-四苯氧基-1,2-二乙基二矽烷、1,1,2,2-四甲氧基-1,2-二苯基二矽烷、1,1,2,2-四乙氧基-1,2-二苯基二矽烷、1,1,2,2-四苯氧基-1,2-二苯基二矽

烷、1,1,2-三甲氧基-1,2,2-三甲基二矽烷、1,1,2-三乙氧基-1,2,2-三甲基二矽烷、1,1,2-三苯氧基-1,2,2-三甲基二矽烷、1,1,2-三甲氧基-1,2,2-三乙基二矽烷、1,1,2-三乙氧基-1,2,2-三乙基二矽烷、1,1,2-三苯氧基-1,2,2-三乙基二矽烷、1,1,2-三甲氧基-1,2,2-三苯基二矽烷、1,1,2-三乙氧基-1,2,2-三苯基二矽烷、1,1,2-三苯氧基-1,2,2-三苯基二矽烷、1,2-二甲氧基-1,1,2,2-四甲基二矽烷、1,2-二乙氧基-1,1,2,2-四甲基二矽烷、1,2-二苯氧基-1,1,2,2-四甲基二矽烷、1,2-二甲氧基-1,1,2,2-四乙基二矽烷、1,2-二乙氧基-1,1,2,2-四乙基二矽烷、1,2-二苯氧基-1,1,2,2-四乙基二矽烷、1,2-二甲氧基-1,1,2,2-四苯基二矽烷、1,2-二乙氧基-1,1,2,2-四苯基二矽烷、1,2-二苯氧基-1,1,2,2-四苯基二矽烷等。

該等之中較佳的例子，有如：六甲氧基二矽烷、六乙氧基二矽烷、1,1,2,2-四甲氧基-1,2-二甲基二矽烷、1,1,2,2-四乙氧基-1,2-二甲基二矽烷、1,1,2,2-四甲氧基-1,2-二苯基二矽烷、1,2-二甲氧基-1,1,2,2-四甲基二矽烷、1,2-二乙氧基-1,1,2,2-四甲基二矽烷、1,2-二甲氧基-1,1,2,2-四苯基二矽烷、1,2-二乙氧基-1,1,2,2-四苯基二矽烷等。

再者，在一般式(3)中， R^1 為 $-(CH_2)_n-$ 所示基的化合物可舉例如：雙(三甲氧基矽烷基)甲烷、雙(三乙氧基矽烷基)甲烷、雙(三正丙氧基矽烷基)甲烷、雙(三異丙氧基矽烷基)甲烷、雙(三正丁氧基矽烷基)甲烷、雙(三第二丁氧基矽烷

基)甲烷、雙(三第三丁氧基矽烷基)甲烷、1,2-雙(三甲氧基矽烷基)乙烷、1,2-雙(三乙氧基矽烷基)乙烷、1,2-雙(三正丙氧基矽烷基)乙烷、1,2-雙(三異丙氧基矽烷基)乙烷、1,2-雙(三正丁氧基矽烷基)乙烷、1,2-雙(三第二丁氧基矽烷基)乙烷、1,2-雙(三第三丁氧基矽烷基)乙烷、1-(二甲氧基甲矽烷基)-1-(三甲氧基矽烷基)甲烷、1-(二乙氧基甲矽烷基)-1-(三乙氧基矽烷基)甲烷、1-(二正丙氧基甲矽烷基)-1-(三正丙氧基矽烷基)甲烷、1-(二異丙氧基甲矽烷基)-1-(三異丙氧基矽烷基)甲烷、1-(二正丁氧基甲矽烷基)-1-(三正丁氧基矽烷基)甲烷、1-(二第二丁氧基甲矽烷基)-1-(三第二丁氧基矽烷基)甲烷、1-(二第三丁氧基甲矽烷基)-1-(三第三丁氧基矽烷基)甲烷、1-(二甲氧基甲矽烷基)-2-(三甲氧基矽烷基)乙烷、1-(二乙氧基甲矽烷基)-2-(三乙氧基矽烷基)乙烷、1-(二正丙氧基甲矽烷基)-2-(三正丙氧基矽烷基)乙烷、1-(二異丙氧基甲矽烷基)-2-(三異丙氧基矽烷基)乙烷、1-(二正丁氧基甲矽烷基)-2-(三正丁氧基矽烷基)乙烷、1-(二第二丁氧基甲矽烷基)-2-(三第二丁氧基矽烷基)乙烷、1-(二第三丁氧基甲矽烷基)-2-(三第三丁氧基矽烷基)乙烷、雙(二甲氧基甲矽烷基)甲烷、雙(二乙氧基甲矽烷基)甲烷、雙(二正丙氧基甲矽烷基)甲烷、雙(二異丙氧基甲矽烷基)甲烷、雙(二正丁氧基甲矽烷基)甲烷、雙(二第二丁氧基甲矽烷基)甲烷、雙(二第三丁氧基甲矽烷基)甲烷、1,2-雙(二甲氧基甲矽烷基)乙烷、1,2-雙(二乙氧基甲矽烷基)乙烷、1,2-雙(二正丙氧

基甲矽烷基)乙烷、1,2-雙(二異丙氧基甲矽烷基)乙烷、1,2-雙(二正丁氧基甲矽烷基)乙烷、1,2-雙(二第二丁氧基甲矽烷基)乙烷、1,2-雙(二第三丁氧基甲矽烷基)乙烷、1,2-雙(三甲氧基矽烷基)苯、1,2-雙(三乙氧基矽烷基)苯、1,2-雙(三正丙氧基矽烷基)苯、1,2-雙(三異丙氧基矽烷基)苯、1,2-雙(三正丁氧基矽烷基)苯、1,2-雙(三第二丁氧基矽烷基)苯、1,2-雙(三第三丁氧基矽烷基)苯、1,3-雙(三甲氧基矽烷基)苯、1,3-雙(三乙氧基矽烷基)苯、1,3-雙(三正丙氧基矽烷基)苯、1,3-雙(三異丙氧基矽烷基)苯、1,3-雙(三正丁氧基矽烷基)苯、1,3-雙(三第二丁氧基矽烷基)苯、1,3-雙(三第三丁氧基矽烷基)苯、1,4-雙(三甲氧基矽烷基)苯、1,4-雙(三乙氧基矽烷基)苯、1,4-雙(三正丙氧基矽烷基)苯、1,4-雙(三異丙氧基矽烷基)苯、1,4-雙(三正丁氧基矽烷基)苯、1,4-雙(三第二丁氧基矽烷基)苯、1,4-雙(三第三丁氧基矽烷基)苯等。

該等之中，較佳的例子有如：雙(三甲氧基矽烷基)甲烷、雙(三乙氧基矽烷基)甲烷、1,2-雙(三甲氧基矽烷基)乙烷、1,2-雙(三乙氧基矽烷基)乙烷、1-(二甲氧基甲矽烷基)-1-(三甲氧基矽烷基)甲烷、1-(二乙氧基甲矽烷基)-1-(三乙氧基矽烷基)甲烷、1-(二甲氧基甲矽烷基)-2-(三甲氧基矽烷基)乙烷、1-(二乙氧基甲矽烷基)-2-(三乙氧基矽烷基)乙烷、雙(二甲氧基甲矽烷基)甲烷、雙(二乙氧基甲矽烷基)甲烷、1,2-雙(二甲氧基甲矽烷基)乙烷、1,2-雙(二乙氧基甲矽烷基)乙烷、1,2-雙(三甲

氧基矽烷基)苯、1,2-雙(三乙氧基矽烷基)苯、1,3-雙(三甲氧基矽烷基)苯、1,3-雙(三乙氧基矽烷基)苯、1,4-雙(三甲氧基矽烷基)苯、1,4-雙(三乙氧基矽烷基)苯等。

上述化合物 1~3 可單獨使用 1 種或同時使用 2 種以上。

當使化合物 1~3 所示化合物進行水解、部分縮合之際，最好在一般式(1)~(3)中， R^1O- 、 R^2O- 、 R^4O- 及 R^5O- 所示基平均 1 莫耳，採用 0.3~10 莫耳的水。當上述矽氧烷化合物屬於縮合物的情況時，最好為聚苯乙烯換算重量平均分子量 500~10,000。另外，在本發明中所謂「完全水解縮合物」係指矽氧烷化合物成分中， R^1O- 、 R^2O- 、 R^4O- 及 R^5O- 所示基，進行 100%水解並形成 OH 基，並完全進行縮合者。

1.1.4. 觸媒

在本發明的絕緣膜之形成方法中，於(A)成分中配合需要亦可含有觸媒。此觸媒可舉例如：有機酸、無機酸、有機鹼、無機鹼、金屬螯合物等。

有機酸可舉例如：醋酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸、癸酸、草酸、順丁烯二酸、甲基丙二酸、己二酸、癸二酸、沒食子酸、酪酸、苯六甲酸、花生油酸、莽草酸、2-乙基己酸、油酸、硬脂酸、亞麻油酸、次亞麻酸、水楊酸、苯甲酸、對氨基苯甲酸、對甲苯磺酸、苯磺酸、單氯醋酸、二氯醋酸、三氯醋酸、三氟醋酸、蟻酸、丙二酸、磺酸、酞酸、反丁烯二酸、檸檬酸、酒石酸等。

無機酸可舉例如：鹽酸、硝酸、硫酸、氟酸、磷酸等。

無機鹼可舉例如：氫、氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鋇、氫

氧化鈣等。

有機鹼可舉例如：甲醇胺、乙醇胺、丙醇胺、丁醇胺、N-甲基甲醇胺、N-乙基甲醇胺、N-丙基甲醇胺、N-丁基甲醇胺、N-甲基乙醇胺、N-乙基乙醇胺、N-丙基乙醇胺、N-丁基乙醇胺、N-甲基丙醇胺、N-乙基丙醇胺、N-丙基丙醇胺、N-丁基丙醇胺、N-甲基丁醇胺、N-乙基丁醇胺、N-丙基丁醇胺、N-丁基丁醇胺、N,N-二甲基甲醇胺、N,N-二乙基甲醇胺、N,N-二丙基甲醇胺、N,N-二丁基甲醇胺、N,N-二甲基乙醇胺、N,N-二乙基乙醇胺、N,N-二丙基乙醇胺、N,N-二丁基乙醇胺、N,N-二甲基丙醇胺、N,N-二乙基丙醇胺、N,N-二丙基丙醇胺、N,N-二丁基丙醇胺、N,N-二甲基丁醇胺、N,N-二乙基丁醇胺、N,N-二丙基丁醇胺、N,N-二丁基丁醇胺、N-甲基二甲醇胺、N-乙基二甲醇胺、N-丙基二甲醇胺、N-丁基二甲醇胺、N-甲基二乙醇胺、N-乙基二乙醇胺、N-丙基二乙醇胺、N-丁基二乙醇胺、N-甲基二丙醇胺、N-乙基二丙醇胺、N-丙基二丙醇胺、N-丁基二丙醇胺、N-甲基二丁醇胺、N-乙基二丁醇胺、N-丙基二丁醇胺、N-丁基二丁醇胺、N-(胺基甲基)甲醇胺、N-(胺基甲基)乙醇胺、N-(胺基甲基)丙醇胺、N-(胺基甲基)丁醇胺、N-(胺基乙基)甲醇胺、N-(胺基乙基)乙醇胺、N-(胺基乙基)丙醇胺、N-(胺基乙基)丁醇胺、N-(胺基丙基)甲醇胺、N-(胺基丙基)乙醇胺、N-(胺基丙基)丙醇胺、N-(胺基丙基)丁醇胺、N-(胺基丁基)甲醇胺、N-(胺基丁基)乙醇胺、N-(胺基丁基)丙醇胺、N-(胺基丁基)丁醇胺、甲氧基甲胺、甲氧基

乙胺、甲氧基丙胺、甲氧基丁胺、乙氧基甲胺、乙氧基乙胺、乙氧基丙胺、乙氧基丁胺、丙氧基甲胺、丙氧基乙胺、丙氧基丙胺、丙氧基丁胺、丁氧基甲胺、丁氧基乙胺、丁氧基丙胺、丁氧基丁胺、甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、N,N-二甲胺、N,N-二乙胺、N,N-二丙胺、N,N-二丁胺、三甲胺、三乙胺、三丙胺、三丁胺、氫氧化四甲銨、氫氧化四乙銨、氫氧化四丙銨、氫氧化四丁銨、四甲基乙二胺、四乙基乙二胺、四丙基乙二胺、四丁基乙二胺、甲胺基甲胺、甲胺基乙胺、甲胺基丙胺、甲胺基丁胺、乙胺基甲胺、乙胺基乙胺、乙胺基丙胺、乙胺基丁胺、丙胺基甲胺、丙胺基乙胺、丙胺基丙胺、丙胺基丁胺、丁胺基甲胺、丁胺基乙胺、丁胺基丙胺、丁胺基丁胺、吡啶、吡咯、六氫吡啶、吡咯啉、六氫吡啶、甲基吡啶、嗎啉、甲基嗎啉、重氮雙環辛烷(diazabicyclooctane)、重氮雙環壬烷、重氮雙環十一烷等。

金屬螯合物可舉例如：三乙氧基・單(乙醯基丙酮酸酯(acetate))鈦、三正丙氧基・單(乙醯基丙酮酸酯)鈦、三異丙氧基・單(乙醯基丙酮酸酯)鈦、三正丁氧基・單(乙醯基丙酮酸酯)鈦、三第二丁氧基・單(乙醯基丙酮酸酯)鈦、三第三丁氧基・單(乙醯基丙酮酸酯)鈦、二乙氧基・雙(乙醯基丙酮酸酯)鈦、二正丙氧基・雙(乙醯基丙酮酸酯)鈦、二異丙氧基・雙(乙醯基丙酮酸酯)鈦、二正丁氧基・雙(乙醯基丙酮酸酯)鈦、二第二丁氧基・雙(乙醯基丙酮酸酯)鈦、二第三丁氧基・雙(乙醯基丙酮酸酯)鈦、單乙氧基・

三(乙醯基丙酮酸酯)鈦、單正丙氧基·三(乙醯基丙酮酸酯)鈦、單異丙氧基·三(乙醯基丙酮酸酯)鈦、單正丁氧基·三(乙醯基丙酮酸酯)鈦、單第二丁氧基·三(乙醯基丙酮酸酯)鈦、單第三丁氧基·三(乙醯基丙酮酸酯)鈦、四(乙醯基丙酮酸酯)鈦、三乙氧基·單(乙醯乙酸乙酯)鈦、三正丙氧基·單(乙醯乙酸乙酯)鈦、三異丙氧基·單(乙醯乙酸乙酯)鈦、三正丁氧基·單(乙醯乙酸乙酯)鈦、三第二丁氧基·單(乙醯乙酸乙酯)鈦、三第三丁氧基·單(乙醯乙酸乙酯)鈦、二乙氧基·雙(乙醯乙酸乙酯)鈦、二正丙氧基·雙(乙醯乙酸乙酯)鈦、二異丙氧基·雙(乙醯乙酸乙酯)鈦、二正丁氧基·雙(乙醯乙酸乙酯)鈦、二第二丁氧基·雙(乙醯乙酸乙酯)鈦、二第三丁氧基·雙(乙醯乙酸乙酯)鈦、單乙氧基·三(乙醯乙酸乙酯)鈦、單正丙氧基·三(乙醯乙酸乙酯)鈦、單異丙氧基·三(乙醯乙酸乙酯)鈦、單正丁氧基·三(乙醯乙酸乙酯)鈦、單第二丁氧基·三(乙醯乙酸乙酯)鈦、單第三丁氧基·三(乙醯乙酸乙酯)鈦、四(乙醯乙酸乙酯)鈦、單(乙醯基丙酮酸酯)三(乙醯乙酸乙酯)鈦、雙(乙醯基丙酮酸酯)雙(乙醯乙酸乙酯)鈦、三(乙醯基丙酮酸酯)單(乙醯乙酸乙酯)鈦等鈦螯合化合物；

三乙氧基·單(乙醯基丙酮酸酯)鋁、三正丙氧基·單(乙醯基丙酮酸酯)鋁、三異丙氧基·單(乙醯基丙酮酸酯)鋁、三正丁氧基·單(乙醯基丙酮酸酯)鋁、三第二丁氧基·單(乙醯基丙酮酸酯)鋁、三第三丁氧基·單(乙醯基丙酮酸酯)鋁、二乙氧基·雙(乙醯基丙酮酸酯)鋁、二正丙氧基·雙(乙

醯基丙酮酸酯)鋅、二異丙氧基·雙(乙醯基丙酮酸酯)鋅、
 二正丁氧基·雙(乙醯基丙酮酸酯)鋅、二第二丁氧基·雙(乙
 醯基丙酮酸酯)鋅、二第三丁氧基·雙(乙醯基丙酮酸酯)
 鋅、單乙氧基·三(乙醯基丙酮酸酯)鋅、單正丙氧基·三(乙
 醯基丙酮酸酯)鋅、單異丙氧基·三(乙醯基丙酮酸酯)鋅、
 單正丁氧基·三(乙醯基丙酮酸酯)鋅、單第二丁氧基·三(乙
 醯基丙酮酸酯)鋅、單第三丁氧基·三(乙醯基丙酮酸酯)
 鋅、四(乙醯基丙酮酸酯)鋅、三乙氧基·單(乙醯乙酸乙酯)
 鋅、三正丙氧基·單(乙醯乙酸乙酯)鋅、三異丙氧基·單(乙
 醯乙酸乙酯)鋅、三正丁氧基·單(乙醯乙酸乙酯)鋅、三第
 二丁氧基·單(乙醯乙酸乙酯)鋅、三第三丁氧基·單(乙醯
 乙酸乙酯)鋅、二乙氧基·雙(乙醯乙酸乙酯)鋅、二正丙氧
 基·雙(乙醯乙酸乙酯)鋅、二異丙氧基·雙(乙醯乙酸乙酯)
 鋅、二正丁氧基·雙(乙醯乙酸乙酯)鋅、二第二丁氧基·
 雙(乙醯乙酸乙酯)鋅、二第三丁氧基·雙(乙醯乙酸乙酯)
 鋅、單乙氧基·三(乙醯乙酸乙酯)鋅、單正丙氧基·三(乙
 醯乙酸乙酯)鋅、單異丙氧基·三(乙醯乙酸乙酯)鋅、單正
 丁氧基·三(乙醯乙酸乙酯)鋅、單第二丁氧基·三(乙醯乙
 酸乙酯)鋅、單第三丁氧基·三(乙醯乙酸乙酯)鋅、四(乙
 醯乙酸乙酯)鋅、單(乙醯基丙酮酸酯)三(乙醯乙酸乙酯)
 鋅、雙(乙醯基丙酮酸酯)雙(乙醯乙酸乙酯)鋅、三(乙醯基
 丙酮酸酯)單(乙醯乙酸乙酯)鋅等鋅螯合化合物；

三(乙醯基丙酮酸酯)鋁、三(乙醯乙酸乙酯)鋁等之鋁螯
 合化合物等。

該等觸媒的使用量係相對於化合物(1)~(3)總量 1 莫耳，通常為 0.0001~1 莫耳，最好為 0.001~0.1 莫耳。

1.2. 膜形成用組成物之製造方法

供形成聚矽氧烷系絕緣膜用的膜形成用組成物(以下亦稱「組成物 1」)之製造方法，係將從上述化合物 1 至化合物 3 中至少選擇 1 種矽烷化合物，並在上述觸媒、水、及後述有機溶劑存在下，進行水解縮合。

此水解縮合係通常在 20~180℃ 中施行 10 分鐘~48 小時，最好在 30~150℃ 中施行 10 分鐘~24 小時左右。反應係在開放容器或密閉容器中，通常於 0.05~3MPa 程度的壓力下實施。

依此所獲得組成物 1 的總固形份濃度，最好為 0.5~30 重量%，係可配合使用目的而進行適當調整。藉由將本發明的膜形成用組成物之總固形份濃度設定為 0.5~30 重量%，便可使絕緣膜膜厚成為適當範圍，亦將使保存安定性變得更佳。另外，此總固形份濃度的調整，配合需要的話，亦可施行濃縮以及利用有機溶劑進行稀釋。

再者，組成物 1 的製造方法，最好將最終組成物的 pH 調整至 7 以下。

調整 pH 的方法有如以下(I)~(V)的方法。

(I) 添加 pH 調整劑的方法

(II) 在常壓或減壓下，從組成物中餾除氫氧化四烷基銨的方法

(III) 藉由將氮、氫等氣體進行發泡，而從組成物中去

除氫氧化四烷基銨的方法

(IV)利用離子交換樹脂，從組成物中去除氫氧化四烷基銨的方法

(V)利用萃取或洗淨，將氫氧化四烷基銨去除於系統外的方法等。該等方法可分別使用或組合使用。

(I)方法中可使用的 pH 調整劑有如：無機酸、有機酸。

無機酸可舉例如：鹽酸、硝酸、硫酸、氟酸、磷酸、硼酸、草酸等。

再者，有機酸可舉例如：醋酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸、癸酸、草酸、順丁烯二酸、甲基丙二酸、己二酸、癸二酸、沒食子酸、酪酸、苯六甲酸、花生油酸、莽草酸、2-乙基己酸、油酸、硬脂酸、亞麻油酸、次亞麻酸、水楊酸、苯甲酸、對氨基苯甲酸、對甲苯磺酸、苯磺酸、單氯醋酸、二氯醋酸、三氯醋酸、三氟醋酸、蟻酸、丙二酸、磺酸、酞酸、反丁烯二酸、檸檬酸、酒石酸、琥珀酸、反丁烯二酸、衣康酸、甲延胡索酸、檸檬康酸、蘋果酸、戊二酸之水解物、順丁烯二酸酐之水解物、酞酸酐之水解物等。

該等化合物可單獨使用 1 種或同時使用 2 種以上。

最終的膜形成用組成物之 pH 將調整至 7 以下，最好為 1~6。依此利用上述 pH 調整劑將 pH 調整至上述範圍內，便將獲得提昇所得組成物之貯藏安定性的效果。

pH 調整劑的使用量係使組成物之 pH 在上述範圍內的量，其使用量可適當選擇。

1. 2. 1. 有機溶劑

再者，上述水解縮合可在有機溶劑存在下實施。

該有機溶劑有如從醇系溶劑、酮系溶劑、醃胺系溶劑、酯系溶劑及非質子系溶劑之組群中，至少選擇 1 種。

其中，醇系溶劑可舉例如：甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、異丁醇、第二丁醇、第三丁醇、正戊醇、異戊醇、2-甲基丁醇、第二戊醇、第三戊醇、3-甲氧基丁醇、正己醇、2-甲基戊醇、第二己醇、2-乙基丁醇、第二庚醇、庚醇-3、正辛醇、2-乙基己醇、第二辛醇、正壬醇、2,6-二甲基庚醇-4、正癸醇、第二-十一烷醇、三甲基壬醇、第二-十四烷醇、第二-十七烷醇、苯酚、環己醇、甲基環己醇、3,3,5-三甲基環己醇、苜醇、二丙酮醇等之單醇系溶劑；

乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丁二醇、戊二醇-2,4、2-甲基戊二醇-2,4、己二醇-2,5、庚二醇-2,4、2-乙基己二醇-1,3、二乙二醇、二丙二醇、三乙二醇、三丙二醇等之多元醇系溶劑；乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、乙二醇單丙醚、乙二醇單丁醚、乙二醇單己醚、乙二醇單苯基醚、乙二醇單-2-乙基丁醚、二乙二醇單甲醚、二乙二醇單乙醚、二乙二醇單丙醚、二乙二醇單丁醚、二乙二醇單己醚、丙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、丙二醇單丙醚、丙二醇單丁醚、二丙二醇單甲醚、二丙二醇單乙醚、二丙二醇單丙醚等之多元醇部分醚系溶劑；等。

該等醇系溶劑可單獨使用 1 種或同時使用 2 種以上。

酮系溶劑可舉例如：丙酮、甲乙酮、甲基正丙酮、甲基

正丁酮、二乙酮、甲基異丁酮、甲基正戊酮、乙基正丁酮、甲基正己酮、二異丁酮、三甲基壬酮、環己酮、2-己酮、甲基環己酮、2,4-戊二酮、丙酮基丙酮(acetonylacetone)、苯乙酮、小茴香酮(fenchone)等，此外尚可舉例如：乙醯基丙酮、2,4-己二酮、2,4-庚二酮、3,5-庚二酮、2,4-辛二酮、3,5-辛二酮、2,4-壬二酮、3,5-壬二酮、5-甲基-2,4-己二酮、2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮、1,1,1,5,5,5-六氟-2,4-庚二酮等 β -二酮類等。

該等酮系溶劑可單獨使用1種或同時使用2種以上。

醯胺系溶劑可舉例如：甲醯胺、N-甲基甲醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N-乙基甲醯胺、N,N-二乙基甲醯胺、乙醯胺、N-甲基乙醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-乙基乙醯胺、N,N-二乙基乙醯胺、N-甲基丙醯胺、N-甲基吡咯啉酮、N-甲醯基嗎啉、N-甲醯基六氫吡啶、N-甲醯基吡咯啉、N-乙醯基嗎啉、N-乙醯基六氫吡啶、N-乙醯基吡咯啉等。

該等醯胺系溶劑可單獨使用1種或同時使用2種以上。

酯系溶劑可舉例如：二乙基碳酸酯、碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二乙酯、醋酸甲酯、醋酸乙酯、 γ -丁內酯、 γ -戊內酯、醋酸正丙酯、醋酸異丙酯、醋酸正丁酯、醋酸異丁酯、醋酸第二丁酯、醋酸正戊酯、醋酸第二戊酯、醋酸3-甲氧基丁酯、醋酸甲基戊酯、醋酸2-乙基丁酯、醋酸2-乙基己酯、醋酸苜酯、醋酸環己酯、醋酸甲基環己酯、醋酸正壬酯、乙醯醋酸甲酯、乙醯醋酸乙酯、醋酸乙二醇單甲醚酯、醋酸乙二醇單乙醚酯、醋酸二乙二醇單甲醚酯、

醋酸二乙二醇單乙醚酯、醋酸二乙二醇單正丁醚酯、醋酸丙二醇單甲醚酯、醋酸丙二醇單乙醚酯、醋酸丙二醇單丙醚酯、醋酸丙二醇單丁醚酯、醋酸二丙二醇單甲醚酯、醋酸二丙二醇單乙醚酯、二醋酸乙二醇酯、醋酸甲氧基三甘醇酯、丙酸乙酯、丙酸正丁酯、丙酸異戊酯、草酸二乙酯、草酸二正丁酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸正丁酯、乳酸正戊酯、丙二酸二乙酯、酞酸二甲酯、酞酸二乙酯等。

該等酯系溶劑可單獨使用 1 種或同時使用 2 種以上。

非質子系溶劑可舉例如：乙腈、二甲亞砜、N, N, N', N'-四乙基磺醯胺、六甲基磷酸三醯胺、N-甲基嗎啉酮、N-甲基吡咯、N-乙基吡咯、N-甲基- Δ^3 -吡咯啉、N-甲基六氫吡啶、N-乙基六氫吡啶、N, N-二甲基六氫吡啶、N-甲基咪唑、N-甲基-4-六氫吡啶酮、N-甲基-2-六氫吡啶酮、N-甲基-2-吡咯啶酮、1, 3-二甲基-2-咪唑酮、1, 3-二甲基四氫-2(1H)-嘧啶酮等。

該等非質子系溶劑可單獨使用 1 種或同時使用 2 種以上。

該等有機溶劑中，特別以醇類為佳。上述有機溶劑可單獨使用 1 種或混合使用 2 種以上。

1.3. 聚矽氧烷系絕緣膜之成膜方法

聚矽氧烷系絕緣膜係藉由將上述組成物 1 塗佈於基材上，經去除溶劑之後，再利用對塗膜施行加熱而硬化便可形成。首先，組成物 1 對基材的塗佈方法，可舉例如：旋塗機、浸塗、滾筒摻合、噴塗法等。此時的膜厚係乾燥膜厚，

在單次塗敷時便為厚度 $0.01 \sim 1.5 \mu\text{m}$ 程度，在 2 次塗敷時則為 $0.02 \sim 3 \mu\text{m}$ 程度的塗膜。

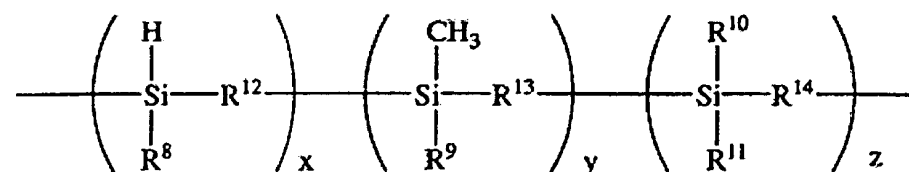
施行加熱的方法，例如在 $60 \sim 600^\circ\text{C}$ 左右的溫度中，通常經 1 分鐘 $\sim$ 240 分鐘左右程度的加熱便可使塗膜乾燥。此情況時，加熱方法可使用加熱板、烤箱、高溫爐等，而加熱環境則可在大氣下、氮環境下、氬環境下、真空下、控制著氧濃度的減壓下等環境中實施。此外，亦可利用照射電子束、紫外線而形成塗膜，此情況下，將可縮短乾燥時間係屬較佳方式。

2. 聚碳矽烷系絕緣膜之形成方法

2.1. 供形成聚碳矽烷系絕緣膜用的成分 ((B) 成分)

(B) 成分係下述一般式 (4) 所示聚碳矽烷化合物 (以下亦稱「化合物 4」)。另外，在以下說明中，當稱 (B) 成分之時，亦涵蓋上述聚碳矽烷化合物溶解或分散於有機溶劑中的情況。

【化 4】



..... (4)

在上述一般式 (4) 中， $\text{R}^8 \sim \text{R}^{11}$ 係指氫原子、鹵原子、羥基、烷氧基、磺酸基、甲磺酸基、三氟甲磺酸基、一價有機基。一價有機基係可與例如在化合物 (1) 中所例示之基為相同者。另外， $\text{R}^8 \sim \text{R}^{11}$ 可為相同的基亦可為互異的基。

$R^{12} \sim R^{14}$ 係指取代或非取代的伸烷基、烯基、炔基、伸芳香基。另外， $R^{12} \sim R^{14}$ 可為相同的基亦可為互異的基。

伸烷基可舉例如：亞甲基、伸乙基、三亞甲基、四亞甲基等。

烯基可舉例如：乙烯基、丙烯基等。

炔基可舉例如：乙炔基等。

芳香基可舉例如：伸苯基、亞萘基等。

x 、 y 、 z 係 0~10,000 整數，最好為 $10 < x+y+z < 20,000$ ，尤以滿足 $500 < x+y+z < 10,000$ 條件的數值為佳。當低分子量聚碳矽烷的情況時，揮發成分將變多，在成膜過程中將發生各種問題。

聚碳矽烷系化合物可舉例如：聚烯丙基氫化碳矽烷、聚二甲基碳矽烷、聚二甲氧基碳矽烷、聚甲基氫化碳矽烷、聚二氫化碳矽烷等。

2.2. 膜形成用組成物之製造方法

供形成聚碳矽烷系絕緣膜用之膜形成用組成物（以下亦稱「組成物 2」）之製造方法，係將上述化合物 4 溶解於溶劑中而獲得。

依此所獲得組成物 2 的總固形份濃度，最好為 0.1~25 重量%，配合使用目的適當的調整。藉由組成物 2 總固形份濃度在上述範圍，絕緣膜膜厚便將成為適當範圍，保存安定性亦將更優越。另外，此總固形份濃度的調整係若必要的話，可施行濃縮及利用有機溶劑進行稀釋。組成物 2 的比例最好聚碳矽烷化合物為 0.1~20 重量%，溶劑為 99.9~80

重量%。聚碳矽烷系化合物的比例若在此範圍內，便可形成頗適於將所獲得組成物利用旋塗法進行塗佈的組成物。

組成物 2 係配合需要，可含有界面活性劑、pH 調整劑、均塗劑等添加劑。

2.2.1. 有機溶劑

供調製組成物 2 用的有機溶劑，可舉例如：酮系溶劑、酯系溶劑、醇系溶劑、芳香族系溶劑等。

酮系溶劑可舉例如：丙酮、甲乙酮、甲基正丙酮、甲基正丁酮、二乙酮、甲基異丁酮、甲基正戊酮、乙基正丁酮、甲基正己酮、二異丁酮、三甲基壬酮、環己酮、2-己酮、甲基環己酮、2,4-戊二酮、丙酮基丙酮、苯乙酮、小茴香酮等，此外尚有如：乙醯基丙酮、2,4-己二酮、2-庚酮、2,4-庚二酮、3,5-庚二酮、2,4-辛二酮、3,5-辛二酮、2,4-壬二酮、3,5-壬二酮、5-甲基-2,4-己二酮、2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮、1,1,1,5,5,5-六氟-2,4-庚二酮等 β -二酮類等。

酯系溶劑可舉例如：二乙基碳酸酯、碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二乙酯、醋酸甲酯、醋酸乙酯、 γ -丁內酯、 γ -戊內酯、醋酸正丙酯、醋酸異丙酯、醋酸正丁酯、醋酸異丁酯、醋酸第二丁酯、醋酸正戊酯、醋酸第二戊酯、醋酸 3-甲氧基丁酯、醋酸甲基戊酯、醋酸 2-乙基丁酯、醋酸 2-乙基己酯、醋酸苄酯、醋酸環己酯、醋酸甲基環己酯、醋酸正壬酯、乙醯醋酸甲酯、乙醯醋酸乙酯、醋酸乙二醇單甲醚酯、醋酸乙二醇單乙醚酯、醋酸二乙二醇單甲醚酯、

醋酸二乙二醇單乙醚酯、醋酸二乙二醇單正丁醚酯、醋酸丙二醇單甲醚酯、醋酸丙二醇單乙醚酯、醋酸丙二醇單丙醚酯、醋酸丙二醇單丁醚酯、醋酸二丙二醇單甲醚酯、醋酸二丙二醇單乙醚酯、二醋酸二乙醇酯、醋酸甲氧基三甘醇酯、丙酸乙酯、丙酸正丁酯、丙酸異戊酯、草酸二乙酯、草酸二正丁酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸正丁酯、乳酸正戊酯、丙二酸二乙酯、酞酸二甲酯、酞酸二乙酯等。

醇系溶劑可舉例如：乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、乙二醇單丙醚、乙二醇單丁醚、乙二醇單己醚、乙二醇單苯基醚、乙二醇單-2-乙基丁醚、二乙二醇單甲醚、二乙二醇單乙醚、二乙二醇單丙醚、二乙二醇單丁醚、二乙二醇單己醚、丙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、丙二醇單丙醚、丙二醇單丁醚、二丙二醇單甲醚、二丙二醇單乙醚、二丙二醇單丙醚等多元醇部分醚系溶劑等。

芳香族系溶劑可舉例如：苯、甲苯、二甲苯、均三甲苯等。

2.2.2. 界面活性劑

界面活性劑有如：非離子系界面活性劑、陰離子系界面活性劑、陽離子系界面活性劑、兩性界面活性劑等，此外尚有如：氟系界面活性劑、矽酮系界面活性劑、聚環氧烷系界面活性劑、聚(甲基)丙烯酸酯系界面活性劑等，最好為如：氟系界面活性劑、矽酮系界面活性劑。

氟系界面活性劑可舉例如：1,1,2,2-四氟辛基(1,1,2,2-四氟丙基)醚、1,1,2,2-四氟辛基己醚、八乙二

醇二(1,1,2,2-四氟丁基)醚、六乙二醇(1,1,2,2,3,3-六氟戊基)醚、八丙二醇二(1,1,2,2-四氟丁基)醚、六丙二醇二(1,1,2,2,3,3-六氟戊基)醚、全氟十二烷基磺酸鈉、1,1,2,2,8,8,9,9,10,10-十氟十二烷、1,1,2,2,3,3-六氟癸烷、N-[3-(全氟辛烷磺醯胺)丙基]-N,N'-二甲基-N-羧基亞甲基銨甜菜鹼、全氟烷基磺醯胺丙基三甲基銨鹽、全氟烷基-N-乙基磺醯基甘胺酸鹽、磷酸雙(N-全氟辛基磺醯基-N-乙胺基乙基)、單全氟烷基乙基磷酸酯等，由在末端、主鏈及側鏈的至少任一部位處具有氟烷基或氟伸烷基之化合物所構成的氟系界面活性劑。

再者，市售品則有如依美佳伐克 F1,42D、同 F172、同 F173、同 F183[以上均為大日本油墨化學工業(股)製]、艾伏得布 EF301、同 303、同 352[新秋田化成(股)製]、伏蘿拉得 FC-430、同 FC-431[住友 3M(股)製]、亞撒佳德 AG710、薩福隆 S-382、同 SC-101、同 SC-102、同 SC-103、同 SC-104、同 SC-105、同 SC-106[旭硝子(股)製]、BM-1000、BM-1100[裕商(股)製]、NBX-15[尼歐斯(股)]等名稱之市售的氟系界面活性劑。該等之中，特別以美佳伐克 F172, BM-1000, BM-1100, NBX-15 為佳。

矽酮系界面活性劑可採用如：SH7PA、SH21PA、SH30PA、ST94PA[均為東麗·道康尼克·矽利康(股)製]等。該等之中最好為上述 SH28PA、SH30PA。

界面活性劑的使用量係相對於(B)成分 100 重量份，通常為 0.00001~1 重量份。

該等可單獨使用 1 種或同時使用 2 種以上。

除上述添加物之外，尚可含有均塗劑等。

2.3. 聚碳矽烷系絕緣膜之形成方法

聚碳矽烷系絕緣膜係將上述組成物 2 塗佈於 1.3. 中所述聚矽氧烷系絕緣膜上，並去除溶劑之後，對塗膜加熱經硬化而形成。組成物 2 之塗佈方法有如：旋塗、浸塗、滾筒摻合、噴塗、掃描塗佈、狹縫式模具塗佈等。

聚碳矽烷系絕緣膜膜厚，係當對聚碳矽烷系絕緣膜上所形成的有機系絕緣膜，利用如 RIE 施行蝕刻處理之際，若位於較該聚碳矽烷系絕緣膜更下方位置的聚矽氧烷系絕緣膜，不致遭受蝕刻處理損傷程度的話便可。若考慮此點的話，聚碳矽烷系絕緣膜膜厚，例如乾燥膜厚最好為 0.5~100nm，尤以 1~10nm 為佳。為能形成所需膜厚的聚碳矽烷系絕緣膜，例如調整組成物 2 黏度、或適當選擇塗佈次數的話便可。

施行用以硬化(cure)的塗膜加熱，最好將聚碳矽烷系化合物利用聚合，在適於三次元交聯的溫度中實施，最好在 60℃ 以上，尤以在 80~600℃ 左右的溫度中實施為佳。加熱時間並無特別的限制，通常為 1 分鐘~240 分鐘程度。塗膜的加熱方法可使用加熱板、烤箱、高溫爐等，而加熱環境則可在大氣下、氮環境下、氬環境下、真空下、控制著氧濃度的減壓下等環境中實施。

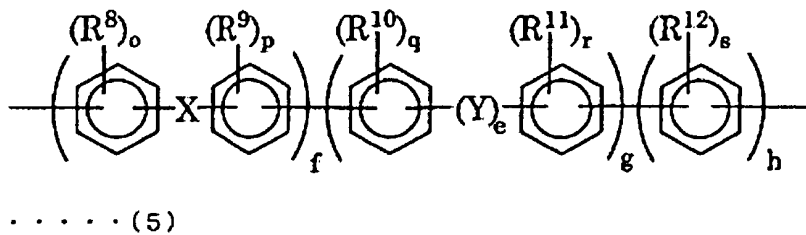
3. 有機系絕緣膜之形成方法

3.1. 供形成有機系絕緣膜用的成分

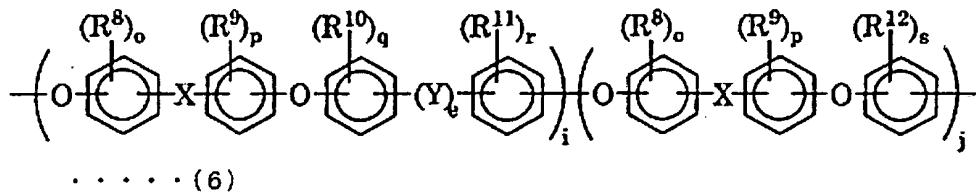
本發明的有機系絕緣膜係以從聚伸芳香基化合物、聚亞芳香醚、聚噁唑啉、及具有聚苯環丁烯骨架的聚合物中，至少選擇 1 種為主成分的膜。

該等聚合物可例示包含有由下述一般式(5)~(7)、(11)及(16)中，至少選擇 1 種重複構造單位所構成的聚合物者。

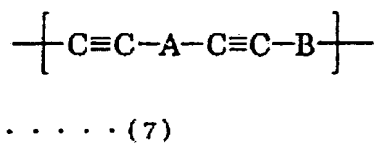
【化 5】



【化 6】



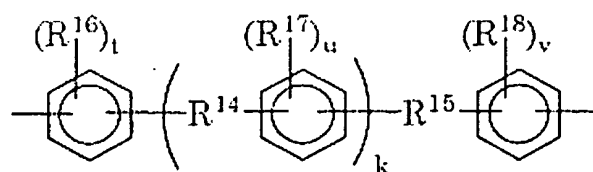
【化 7】



(式(5)~(7)中， $R^8 \sim R^{12}$ 係分別獨立，且碳數 1~20 之烴基、氰基、硝基、碳數 1~20 之烷氧基、芳香基、或鹵原子；X 係指由 $-\text{CQQ}'-$ (其中，Q、Q' 係指可為相同亦可為互異的鹵化烷基、烷基、氫原子、鹵原子、或芳香基) 所示基及亞芴基所構成組群中，至少選擇 1 種；Y 係指從 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、及伸苯基的組群中，至少選

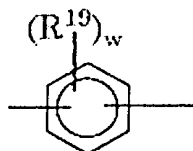
擇 1 種；e 係指 0 或 1；o~s 係指 0~4 整數；f 係指 5~100 莫耳%；g 係指 0~95 莫耳%；h 係指 0~95 莫耳%(f+g+h=100 莫耳%)；i 係指 0~100 莫耳%；j 係指 0~100 莫耳%(但，i+j=100 莫耳%)；A 與 B 係指分別獨立，且由下述一般式(8)~(10)所示二價芳香族基所構成組群中，至少選擇 1 種的基。

【化 8】



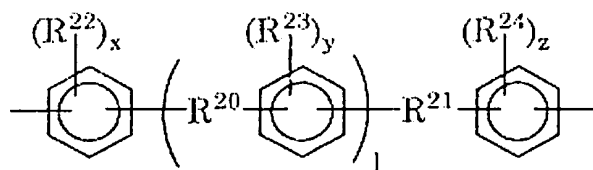
.....(8)

【化 9】



.....(9)

【化 10】



.....(10)

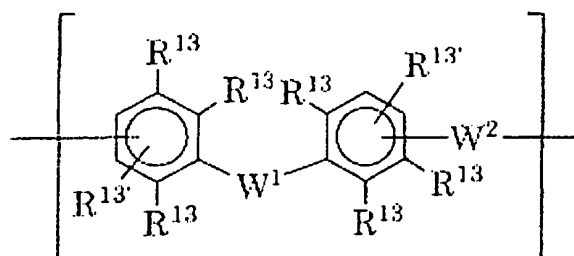
(式(8)~(10)中、R¹⁴、R¹⁵、R²⁰及 R²¹係指獨立，且由單鍵、-O-、-CO-、-CH₂-、-COO-、-CONH-、-S-、-SO₂-、伸苯基、異亞丙基、六氟異亞丙基、二苯基亞甲基、亞苄基、或式

【化 11】



所示基； $R^{16} \sim R^{18}$ 、 R^{19} 及 $R^{22} \sim R^{24}$ 係指獨立，且碳原子數 1~20 之烴基、氰基、硝基、碳原子數 1~20 之烷氧基、或芳香基；
 k 係指 0~3 整數； l 係指 2~3 整數； $t \sim z$ 係指獨立的 0~4 整數。）

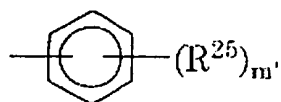
【化 12】



..... (11)

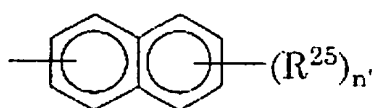
(式 (11) 中， R^{13} 、 $R^{13'}$ 係指氫原子或下述一般式 (12) 與 (13) 所示芳香族基的組群中，至少選擇 1 種的基； W^1 、 W^2 係指由下述一般式 (14) 與 (15) 所示二價芳香族基的組群中，至少選擇 1 種的基。)

【化 13】



..... (12)

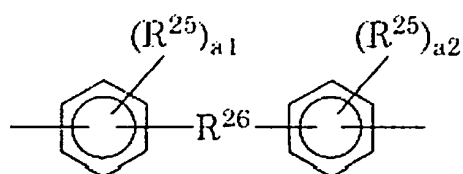
【化 14】



..... (13)

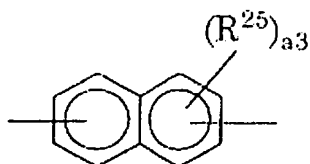
(式(12)與(13)中， R^{25} 係指鹵原子、碳原子數1~20烴基、鹵化烷基、碳原子數1~20烷氧基、苯氧基或芳香基； m' 係指0~5整數； n' 係指0~7整數。)

【化 15】



.....(14)

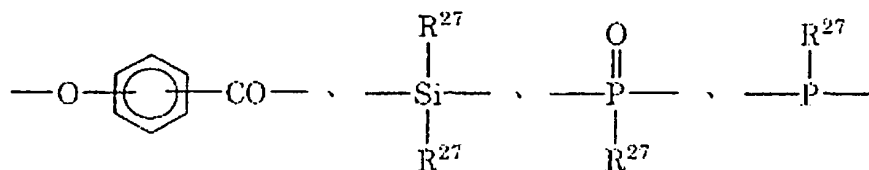
【化 16】



.....(15)

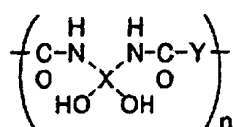
(式(14)與(15)中， R^{25} 係指鹵原子、碳原子數1~20烴基、鹵化烷基、碳原子數1~20烷氧基、苯氧基或芳香基； R^{26} 係指單鍵、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、伸苯基、異亞丙基、六氟異亞丙基、二苯基亞甲基、甲基苯基亞甲基、三氟甲基甲基亞甲基、三氟甲基苯基亞甲基、亞苄基、或式

【化 17】



所示基；上述式中， R^{27} 係指獨立的氫原子、碳原子數1~4
 烴基、或苯基； a_1 、 a_2 係指獨立的0~4整數； a_3 係指0~6
 整數。）

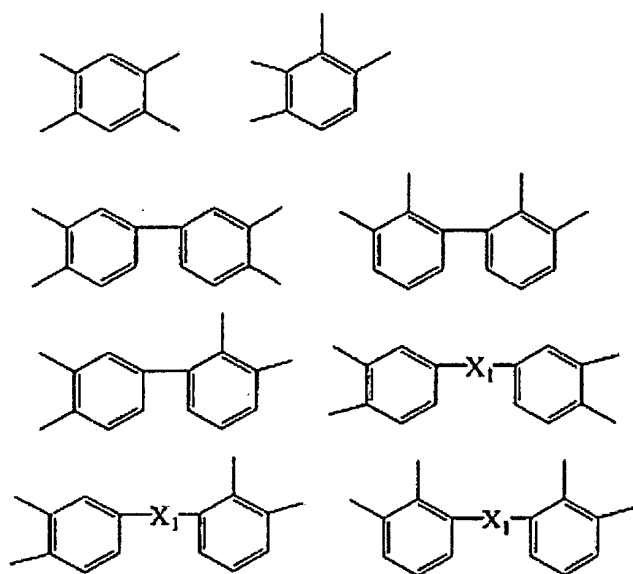
【化 18】



.....(16)

(在式(16)中， n 係指2~1000整數； X 係選擇自式(17)；
 Y 係選擇自式(18)或式(19)。）

【化 19】



.....(17)

(在式(17)中， X^1 係指選擇自下式的構造，該等構造中
 苯環上氫原子中至少1個，亦可由選擇自甲基、乙基、丙
 基、異丙基、丁基、異丁基、第三丁基、及苯基所構成組
 群中的一價有機基進行取代。)

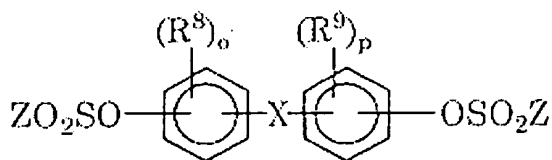
【 “ ” ” 】

3」)，係將從上述一般式(5)~(7)、(11)及(16)所示聚合物中，至少選擇1種，溶解或分散於溶劑中而獲得。首先，針對一般式(5)~(7)、(11)及(16)所示聚合物之製造方法進行說明。

3.2.1. 化合物 5

一般式(5)所示聚合物(化合物 5)係例如將下述一般式(20)所示化合物 20 當作單體，藉由在含過渡金屬化合物的觸媒系統存在下進行聚合，便可進行製造。

【化 23】

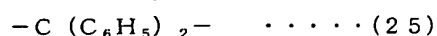
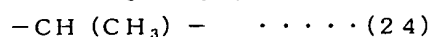
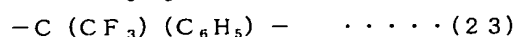
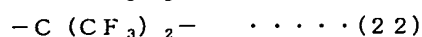


.....(20)

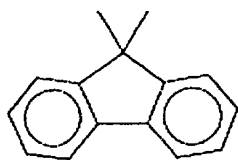
(式(20)中， R^8, R^9 係指分別獨立，且碳數 1~20 烴基、氟基、硝基、碳數 1~20 烷氧基、芳香基、或鹵原子； X 係指由 $-\text{CQQ}'-$ (其中， Q, Q' 係可為相同亦可為互異之鹵化烷基、烷基、氫原子、鹵原子、或芳香基)所示基及亞苐基所構成組群中，至少選擇 1 種； o, p 係指 0~4 整數； Z 係指烷基、鹵化烷基或芳香基。)

上述一般式(20)中構成 X 的 Q, Q' 之中，烷基係可舉例如：甲基、乙基、異丙基、正丙基、丁基、戊基、己基等；鹵化烷基係可舉例如：三氟甲基、五氟乙基等；芳香烷基係可舉例如：苄基、二苯基甲基等；芳香基係可舉例如：苯基、聯苯基、甲苯基、五氟苯基等。

再者，上述式(20)中構成 $-OSO_2Z$ 的 Z ，係烷基有如：甲基、乙基等；鹵化烷基有如：三氟甲基、五氟乙基等；芳香基有如：苯基、聯苯基、對甲苯基、對五氟苯基等。上述一般式(20)中的 X ，最好為下述一般式(21)~(26)所示二價基。該等之中，尤以一般式(26)所示亞芴基為佳。



【化 24】



$\dots\dots(26)$

上述一般式(20)所示化合物20(單體)之具體例，可舉例如：2,2-雙(4-甲基磺醯氧基(sulfonyloxy)苯基)六氟丙烷、雙(4-甲基磺醯氧基苯基)甲烷、雙(4-甲基磺醯氧基苯基)二苯基甲烷、2,2-雙(4-甲基磺醯氧基-3-甲基苯基)六氟丙烷、2,2-雙(4-甲基磺醯氧基-3-丙烯基苯基)六氟丙烷、2,2-雙(4-甲基磺醯氧基-3,5-二甲基苯基)六氟丙烷、2,2-雙(4-甲基磺醯氧基苯基)丙烷、2,2-雙(4-甲基磺醯氧基-3-甲基苯基)丙烷、2,2-雙(4-甲基磺醯氧基-3-丙烯基苯基)丙烷、2,2-雙(4-甲基磺醯氧基-3,5-二甲基苯基)丙烷、2,2-雙(4-甲基磺醯氧基-3-氟苯基)丙烷、2,2-雙(4-甲基磺醯氧基-3,5-二氟苯基)丙烷、2,2-雙(4-三氟甲基磺醯氧基苯基)丙烷、2,2-雙(4-三氟甲基磺醯氧基-3-丙烯基

苯基)丙烷、2,2-雙(4-苯基磺醯氧基苯基)丙烷、2,2-雙(4-
 苯基磺醯氧基-3-甲基苯基)丙烷、2,2-雙(4-苯基磺醯氧基
 -3-丙烯基苯基)丙烷、2,2-雙(4-苯基磺醯氧基-3,5-二甲
 基苯基)丙烷、2,2-雙(4-苯基磺醯氧基-3-氟苯基)二苯基
 甲烷、2,2-雙(對甲苯基磺醯氧基苯基)丙烷、2,2-雙(對甲
 苯基磺醯氧基-3-甲基苯基)丙烷、2,2-雙(對甲苯基磺醯氧
 基-3-丙烯基苯基)丙烷、2,2-雙(對甲苯基磺醯氧基-3,5-
 二甲基苯基)丙烷、2,2-雙(對甲苯基磺醯氧基-3-甲基苯基)
 丙烷、2,2-雙(對甲苯基磺醯氧基-3,5-二甲基苯基)丙烷、
 2,2-雙(對甲苯基磺醯氧基-3-丙烯基苯基)丙烷、雙(對甲
 苯基磺醯氧基-3-氟苯基)丙烷、雙(對甲苯基磺醯氧基
 -3,5-二氟苯基)丙烷、9,9-雙(4-甲基磺醯氧基苯基)萸、
 9,9-雙(4-甲基磺醯氧基-3-甲基苯基)萸、9,9-雙(4-甲基
 磺醯氧基-3,5-二甲基苯基)萸、9,9-雙(4-甲基磺醯氧基
 -3-丙烯基苯基)萸、9,9-雙(4-甲基磺醯氧基-3-苯基苯基)
 萸、雙(4-甲基磺醯氧基-3-甲基苯基)二苯基甲烷、雙(4-
 甲基磺醯氧基-3,5-二甲基苯基)二苯基甲烷、雙(4-甲基磺
 醯氧基-3-丙烯基苯基)二苯基甲烷、雙(4-甲基磺醯氧基
 -3-氟苯基)二苯基甲烷、雙(4-甲基磺醯氧基-3,5-二氟苯
 基)二苯基甲烷、9,9-雙(4-甲基磺醯氧基-3-氟苯基)萸、
 9,9-雙(4-甲基磺醯氧基-3,5-二氟苯基)萸、雙(4-甲基磺
 醯氧基苯基)甲烷、雙(4-甲基磺醯氧基-3-甲基苯基)甲
 烷、雙(4-甲基磺醯氧基-3,5-二甲基苯基)甲烷、雙(4-甲
 基磺醯氧基-3-丙烯基苯基)甲烷、雙(4-甲基磺醯氧基苯基)

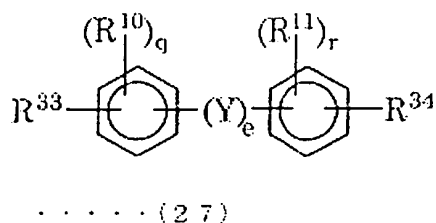
三 氟 甲 基 苯 基 甲 烷、雙(4-甲 基 磺 醯 氧 基 苯 基)苯 基 甲 烷
2, 2-雙(4-三 氟 甲 基 磺 醯 氧 基 苯 基)六 氟 丙 烷、雙(4-三 氟 甲
基 磺 醯 氧 基 苯 基)甲 烷、雙(4-三 氟 甲 基 磺 醯 氧 基 苯 基)二 苯
基 甲 烷、2, 2-雙(4-三 氟 甲 基 磺 醯 氧 基-3-甲 基 苯 基)六 氟 丙
烷、2, 2-雙(4-三 氟 甲 基 磺 醯 氧 基-3-丙 烯 基 苯 基)六 氟 丙
烷、2, 2-雙(4-三 氟 甲 基 磺 醯 氧 基-3, 5-二 甲 基 苯 基)六 氟 丙
烷、9, 9-雙(4-三 氟 甲 基 磺 醯 氧 基 苯 基)萸、9, 9-雙(4-三 氟
甲 基 磺 醯 氧 基-3-甲 基 苯 基)萸、9, 9-雙(4-三 氟 甲 基 磺 醯 氧
基-3, 5-二 甲 基 苯 基)萸、9, 9-雙(4-三 氟 甲 基 磺 醯 氧 基-3-
丙 烯 基 苯 基)萸、9, 9-雙(4-三 氟 甲 基 磺 醯 氧 基-3-苯 基 苯 基)
萸、雙(4-三 氟 甲 基 磺 醯 氧 基-3-甲 基 苯 基)二 苯 基 甲 烷、雙
(4-三 氟 甲 基 磺 醯 氧 基-3, 5-二 甲 基 苯 基)二 苯 基 甲 烷、雙
(4-三 氟 甲 基 磺 醯 氧 基-3-丙 烯 基 苯 基)二 苯 基 甲 烷、雙(4-
三 氟 甲 基 磺 醯 氧 基-3-氟 苯 基)二 苯 基 甲 烷、雙(4-三 氟 甲 基
磺 醯 氧 基-3, 5-二 氟 苯 基)二 苯 基 甲 烷、9, 9-雙(4-三 氟 甲 基
磺 醯 氧 基-3-氟 苯 基)萸、9, 9-雙(4-三 氟 甲 基 磺 醯 氧 基-
3, 5-二 氟 苯 基)萸、雙(4-三 氟 甲 基 磺 醯 氧 基 苯 基)甲 烷、
雙(4-三 氟 甲 基 磺 醯 氧 基-3-甲 基 苯 基)甲 烷、雙(4-三 氟 甲
基 磺 醯 氧 基-3, 5-二 甲 基 苯 基)甲 烷、雙(4-三 氟 甲 基 磺 醯 氧
基-3-丙 烯 基 苯 基)甲 烷、雙(4-三 氟 甲 基 磺 醯 氧 基 苯 基)三
氟 甲 基 苯 基 甲 烷、雙(4-三 氟 甲 基 磺 醯 氧 基 苯 基)、2, 2-雙
(4-苯 基 磺 醯 氧 基 苯 基)六 氟 丙 烷、雙(4-苯 基 磺 醯 氧 基 苯 基)
甲 烷、雙(4-苯 基 磺 醯 氧 基 苯 基)二 苯 基 甲 烷、2, 2-雙(4-
苯 基 磺 醯 氧 基-3-甲 基 苯 基)六 氟 丙 烷、2, 2-雙(4-苯 基 磺 醯

氧基-3-丙烯基苯基)六氟丙烷、2,2-雙(4-苯基磺醯氧基-3,5-二甲基苯基)六氟丙烷、9,9-雙(4-苯基磺醯氧基苯基)萘、9,9-雙(4-苯基磺醯氧基-3-甲基苯基)萘、9,9-雙(4-苯基磺醯氧基-3,5-二甲基苯基)萘、9,9-雙(4-苯基磺醯氧基-3-丙烯基苯基)萘、9,9-雙(4-苯基磺醯氧基-3-苯基苯基)萘、雙(4-苯基磺醯氧基-3-甲基苯基)二苯基甲烷、雙(4-苯基磺醯氧基-3,5-二甲基苯基)二苯基甲烷、雙(4-苯基磺醯氧基-3-丙烯基苯基)二苯基甲烷、雙(4-苯基磺醯氧基-3-氟苯基)二苯基甲烷、雙(4-苯基磺醯氧基-3,5-二氟苯基)二苯基甲烷、9,9-雙(4-苯基磺醯氧基-3-氟苯基)萘、9,9-雙(4-苯基磺醯氧基-3,5-二氟苯基)萘、雙(4-苯基磺醯氧基苯基)甲烷、雙(4-苯基磺醯氧基-3-甲基苯基)甲烷、雙(4-苯基磺醯氧基-3,5-二甲基苯基)甲烷、雙(4-苯基磺醯氧基-3-丙烯基苯基)甲烷、雙(4-苯基磺醯氧基苯基)三氟甲基苯基甲烷、雙(4-苯基磺醯氧基苯基)苯基甲烷、2,2-雙(對甲苯基磺醯氧基苯基)六氟丙烷、雙(對甲苯基磺醯氧基苯基)甲烷、雙(對甲苯基磺醯氧基苯基)二苯基甲烷、2,2-雙(對甲苯基磺醯氧基-3-甲基苯基)六氟丙烷、2,2-雙(對甲苯基磺醯氧基-3-丙烯基苯基)六氟丙烷、2,2-雙(對甲苯基磺醯氧基-3,5-二甲基苯基)六氟丙烷、9,9-雙(對甲苯基磺醯氧基苯基)萘、9,9-雙(對甲苯基磺醯氧基-3-甲基苯基)萘、9,9-雙(對甲苯基磺醯氧基-3,5-二甲基苯基)萘、9,9-雙(對甲苯基磺醯氧基-3-丙烯基苯基)萘、9,9-雙(對甲苯基磺醯氧基-3-苯基苯基)萘、雙(對甲苯基

磺醯氧基-3-甲基苯基)二苯基甲烷、雙(對甲苯基磺醯氧基-3,5-二甲基苯基)二苯基甲烷、雙(對甲苯基磺醯氧基-3-丙烯基苯基)二苯基甲烷、雙(對甲苯基磺醯氧基-3-氟苯基)二苯基甲烷、雙(對甲苯基磺醯氧基-3,5-二氟苯基)二苯基甲烷、9,9-雙(對甲苯基磺醯氧基-3-氟苯基)萸、9,9-雙(對甲苯基磺醯氧基-3,5-二氟苯基)萸、雙(對甲苯基磺醯氧基苯基)甲烷、雙(對甲苯基磺醯氧基-3-甲基苯基)甲烷、雙(對甲苯基磺醯氧基-3,5-二甲基苯基)甲烷、雙(對甲苯基磺醯氧基-3-丙烯基苯基)甲烷、雙(對甲苯基磺醯氧基苯基)三氟甲基苯基甲烷、雙(對甲苯基磺醯氧基苯基)苯基甲烷等。在本發明中，亦可將上述一般式(20)所示化合物 20 的 2 種以上進行共聚合。

在本發明中，亦可將上述一般式(20)所示化合物 20 中至少 1 種，與由下述一般式(27)及一般式(28)所示化合物所構成組群中至少選擇 1 種，進行共聚合。

【化 25】



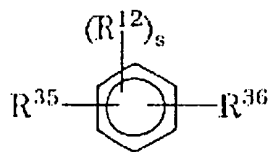
(式(27)中， R^{10} , R^{11} 係指分別獨立的碳數 1~20 烴基、氟基、硝基、碳數 1~20 烷氧基、芳香基、或鹵原子； R^{33} , R^{34} 係指 $-OSO_2Z$ (其中， Z 係指烷基、鹵化烷基或芳香基。)、氯原子、溴原子、或碘原子； Y 係指由 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、

-CONH-、-S-、-SO₂-、及伸苯基的組群中，至少選擇 1 種；
e 係指 0 或 1；q, r 係指 0~4 整數。）

在上述一般式(27)中，R¹⁰, R¹¹ 中，鹵原子有如：氟原子等；在一價有機基方面，烷基有如：甲基、乙基等；鹵化烷基有如：三氟甲基、五氟乙基等；烯丙基有如：丙烯基等；芳香基有如：苯基、五氟苯基等。此外，R³³, R³⁴ 中構成 -OSO₂Z 的 Z 方面，烷基有如：甲基、乙基等；鹵化烷基有如：三氟甲基等；芳香基有如：苯基、對甲苯基、對氟苯基等。

上述一般式(27)所示化合物，可舉例如：4,4'-二甲基磺醯氧基聯苯、4,4'-二甲基磺醯氧基-3,3'-二丙烯基聯苯、4,4'-二溴聯苯、4,4'-二碘聯苯、4,4'-二甲基磺醯氧基-3,3'-二甲基聯苯、4,4'-二甲基磺醯氧基-3,3'-二氟聯苯、4,4'-二甲基磺醯氧基-3,3',5,5'-四氟聯苯、4,4'-二溴八氟聯苯、4,4'-二甲基磺醯氧基八氟聯苯、3,3'-二烯丙基-4,4'-雙(4-氟苯磺醯氧基)聯苯、4,4'-二氟-2,2'-三氟甲基聯苯、4,4'-二溴-2,2'-三氟甲基聯苯、4,4'-二碘-2,2'-三氟甲基聯苯、雙(4-氟苯基)砜、4,4'-二氯二苯基酮、2,4-二氯二苯基酮等。上述一般式(27)所示化合物可單獨使用 1 種、或組合 2 種以上使用。

【化 26】



..... (28)

(式(28)中， R^{12} 係指碳數1~20烴基、氟基、硝基、碳數1~20烷氧基、芳香基、或鹵原子； R^{35} , R^{36} 係指 $-OSO_2Z$ (其中， Z 係指烷基、鹵化烷基、或芳香基。)、氟原子、溴原子、或碘原子； s 係指0~4整數。)

上述一般式(28)中，在 R^{12} 中，鹵原子有如：氟原子等；一價有機基方面，烷基有如：甲基、乙基等；鹵化烷基有如：三氟甲基、五氟乙基等；烯丙基有如：丙烯基等；芳香基有如：苯基、五氟苯基等。此外， R^{35} , R^{36} 中構成 $-OSO_2Z$ 的 Z 方面，烷基有如：甲基、乙基等；鹵化烷基有如：三氟甲基等；芳香基有如：苯基、對甲苯基、對氟苯基等。

上述一般式(28)所示化合物亦可舉例如：鄰二氟苯、鄰二溴苯、鄰二碘苯、鄰二甲基磺醯氧基苯、2,3-二氟甲苯、2,3-二溴甲苯、2,3-二碘甲苯、3,4-二氟甲苯、3,4-二溴甲苯、3,4-二碘甲苯、2,3-二甲基磺醯氧基苯、3,4-二甲基磺醯氧基苯、間二氟苯、間二溴苯、間二碘苯、間二甲基磺醯氧基苯、2,4-二氟甲苯、2,4-二溴甲苯、2,4-二碘甲苯、3,5-二氟甲苯、3,5-二溴甲苯、3,5-二碘甲苯、2,6-二氟甲苯、2,6-二溴甲苯、2,6-二碘甲苯、3,5-二甲基磺醯氧基甲苯、2,6-二甲基磺醯氧基甲苯、2,4-二氟苯并三氟酸酯、2,4-二溴苯并三氟酸酯、2,4-二碘苯并三氟酸酯、3,5-二氟苯并三氟酸酯、3,5-二溴三氟酸酯、3,5-二碘苯并三氟酸酯、1,3-二溴-2,4,5,6-四氟苯、2,4-二氟苯醇、3,5-二氟苯醇、2,4-二溴苯醇、3,5-二溴苯醇、3,5-二氟苯酚、3,5-二溴苯酚、3,5-二氟第三丁氧基羧基苯、3,5-

二溴第三丁氧基羧基苯、2,4-二氯苯甲酸、3,5-二氯苯甲酸、2,4-二溴苯甲酸、3,5-二溴苯甲酸、2,4-二氯苯甲酸甲酯、3,5-二氯苯甲酸甲酯、3,5-二溴苯甲酸甲酯、2,4-二溴苯甲酸甲酯、2,4-二氯苯甲酸第三丁酯、3,5-二氯苯甲酸第三丁酯、2,4-二溴苯甲酸第三丁酯、3,5-二溴苯甲酸第三丁酯等，最好為如：間二氯苯、2,4-二氯甲苯、3,5-二甲基磺醯氧基甲苯、2,4-二氯苯并三氟酸酯、2,4-二氯二苯基酮、2,4-二氯苯氧基苯等。上述一般式(28)所示化合物可單獨使用1種、或組合使用2種以上。

化合物5中的重複構造單位比例，係於上述一般式(5)中，f為5~100莫耳%，最好為5~95莫耳%，g為0~95莫耳%，最好為0~90莫耳%，h為0~95莫耳%，最好為0~90莫耳%(但，f+g+h=100莫耳%)。當f未滿5莫耳%(g或h超過95莫耳%)時，將有聚合物對有機溶劑的溶解性惡化之情況發生。

在製造化合物5之際所使用的觸媒最好為含有過渡金屬化合物的觸媒系，此觸媒系有如：(I)過渡金屬鹽及配位基，或經配位著配位基的過渡金屬(鹽)、以及(II)以還原劑為必要成分，為提昇聚合速度而添加「鹽」。其中，過渡金屬鹽可舉例如：氯化鎳、溴化鎳、碘化鎳、乙醯基丙酮酸鎳等鎳化合物；氯化鈮、溴化鈮、碘化鈮等鈮化合物；氯化鐵、溴化鐵、碘化鐵等鐵化合物；氯化鈷、溴化鈷、碘化鈷等鈷化合物等。該等之中，特別以氯化鎳、溴化鎳等為佳。

再者，配位基可舉例如：三苯膦、2,2'-聯吡啶、1,5-環辛二烯、1,3-雙(二苯膦)丙烷等，最好為三苯膦、2,2'-聯吡啶。上述配位基可單獨使用1種、或組合2種以上使用。此外，預先配位著配位基的過渡金屬(鹽)，可舉例如：氯化鎳 2-三苯膦、溴化鎳 2-三苯膦、碘化鎳 2-三苯膦、硝酸鎳 2-三苯膦、氯化鎳 2,2'-聯吡啶、溴化鎳 2,2'-聯吡啶、碘化鎳 2,2'-聯吡啶、硝酸鎳 2,2'-聯吡啶、雙(1,5-環辛二烯)鎳、四(三苯膦)鎳、四(三苯基磷酸酯)鎳、四(三苯膦)鈮等，最好為氯化鎳 2-三苯膦、氯化鎳 2,2'-聯吡啶。

在此種觸媒系中可使用的上述還原劑，可舉例如：鐵、鋅、錳、鋁、鎂、鈉、鈣等，最好為鋅、錳。該等還原劑係利用接觸於酸或有機酸，便可更加活化並使用。此外，在此種觸媒系中可使用的「鹽」，可舉例如：氟化鈉、氯化鈉、溴化鈉、碘化鈉、硫酸鈉等鈉化合物；氟化鉀、氯化鉀、溴化鉀、碘化鉀、硫酸鉀等鉀化合物；氟化四乙銨、氯化四乙銨、溴化四乙銨、碘化四乙銨、硫酸四乙銨等銨化合物等，最好為溴化鈉、碘化鈉、溴化鉀、溴化四乙銨、碘化四乙銨。

此種觸媒系中的各成分使用比例，係過渡金屬鹽或配位著配位基的過渡金屬(鹽)，相對於上述一般式(20)、上述一般式(27)、及上述一般式(28)所示化合物總量1莫耳，通常為0.0001~10莫耳，最好為0.01~0.5莫耳。若未滿0.0001莫耳，聚合反應將未充分的進行，反之，若超過10莫耳，分子量將降低。在此種觸媒系中，當採用過渡金屬

鹽與配位基的情況時，此配位基的使用比例係相對於過渡金屬鹽 1 莫耳，通常為 0.1~100 莫耳，最好為 1~10 莫耳。若未滿 0.1 莫耳，觸媒活性將嫌不足，反之，若超過 100 莫耳，將有分子量降低的問題。此外，觸媒系中的還原劑使用比例，係相對於上述一般式(20)所示化合物、上述一般式(27)所示化合物及上述一般式(28)所示化合物的總量 1 莫耳，通常為 0.1~100 莫耳，最好為 1~10 莫耳。若未滿 0.1 莫耳，聚合將無法充分的進行，反之，若超過 100 莫耳，所獲得聚合物的精製較為困難。

再者，當觸媒系中使用「鹽」的情況時，其使用比例係相對於上述一般式(20)所示化合物、上述一般式(27)所示化合物及上述一般式(28)所示化合物之總量 1 莫耳，通常為 0.001~100 莫耳，最好為 0.01~1 莫耳。若未滿 0.001 莫耳，提昇聚合速度的效果將嫌不足，反之，若超過 100 莫耳，所獲得聚合物的精製較為困難。

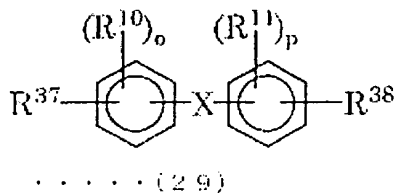
本發明中可使用的聚合溶劑，可舉例如：四氫呋喃、環己酮、二甲亞碲、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、1-甲基-2-吡咯啉酮、 γ -丁內酯、 γ -丁內醯胺等，最好為四氫呋喃、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、1-甲基-2-吡咯啉酮。該等聚合溶劑最好經充分乾燥之後再使用。聚合溶劑中的上述一般式(20)所示化合物、一般式(27)所示化合物及一般式(28)所示化合物之總量濃度，通常為 1~100 重量%，最好為 5~40 重量%。此外，上述聚合物進行聚合時的聚合溫度，通常為 0~200℃，最好為 50~80℃。另

外，聚合時間係通常為 0.5~100 小時，最好為 1~40 小時。而且，上述化合物 5 的聚苯乙烯換算重量平均分子量，通常為 1,000~1,000,000。

3.2.2. 化合物 6

一般式 (6) 所示聚合物 (以下稱「化合物 6」)，例如將含有下述一般式 (29)~(31) 所示化合物的單體，在觸媒系存在下進行聚合便可製得。

【化 27】



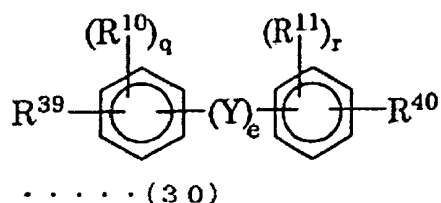
(式 (29) 中， R^{10} , R^{11} 係分別獨立的碳數 1~20 烴基、氰基、硝基、碳數 1~20 烷氧基、芳香基或鹵原子；X 係指從 -CQQ'- (其中，Q, Q' 係可為相同亦可為互異的鹵化烷基、烷基、氫原子、鹵原子或芳香基) 所示基、及亞苄基所構成組群中，至少選擇 1 種；o、p 係指 0~4 整數； R^{37} , R^{38} 係指由氫氧基、鹵原子、-OM' 基 (M' 係鹼金屬) 所構成組群中，至少選擇 1 種。)

上述一般式 (29) 所示化合物 (單體) 的具體例，可舉例如：2,2-雙(4-羥基苯基)六氟丙烷、雙(4-羥基苯基)甲烷、雙(4-羥基苯基)二苯基甲烷、2,2-雙(4-羥基-3-甲基苯基)六氟丙烷、2,2-雙(4-羥基-3-丙烯基苯基)六氟丙烷、2,2-雙(4-羥基-3,5-二甲基苯基)六氟丙烷、2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥基-3-甲基苯基)丙烷、2,2-雙(4-

羥基-3-丙烯基苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥基-3,5-二甲基苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥基-3-氟苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥基-3,5-二氟苯基)丙烷、2,2-雙(4-氟苯基)六氟丙烷、雙(4-氟苯基)甲烷、雙(4-氟苯基)二苯基甲烷、2,2-雙(4-氟-3-甲基苯基)六氟丙烷、2,2-雙(4-氟-3-丙烯基苯基)六氟丙烷、2,2-雙(4-氟-3,5-二甲基苯基)六氟丙烷、2,2-雙(4-氟苯基)丙烷、2,2-雙(4-氟-3-甲基苯基)丙烷、2,2-雙(4-氟-3-丙烯基苯基)丙烷、2,2-雙(4-氟-3,5-二甲基苯基)丙烷、2,2-雙(4-氟-3-氟苯基)丙烷、2,2-雙(4-氟-3,5-二氟苯基)丙烷、2,2-雙(4-氟苯基)六氟丙烷、雙(4-溴苯基)甲烷、雙(4-溴苯基)二苯基甲烷、2,2-雙(4-溴-3-甲基苯基)六氟丙烷、2,2-雙(4-溴-3-丙烯基苯基)六氟丙烷、2,2-雙(4-溴-3,5-二甲基苯基)六氟丙烷、2,2-雙(4-溴苯基)丙烷、2,2-雙(4-溴-3-甲基苯基)丙烷、2,2-雙(4-溴-3-丙烯基苯基)丙烷、2,2-雙(4-溴-3,5-二甲基苯基)丙烷、2,2-雙(4-溴-3-氟苯基)丙烷、2,2-雙(4-溴-3,5-二氟苯基)丙烷、雙(4-氟苯基)甲烷、雙(4-氟苯基)二苯基甲烷、2,2-雙(4-氟-3-甲基苯基)六氟丙烷、2,2-雙(4-氟-3-丙烯基苯基)六氟丙烷、2,2-雙(4-氟-3,5-二甲基苯基)六氟丙烷、2,2-雙(4-氟苯基)丙烷、2,2-雙(4-氟-3-甲基苯基)丙烷、2,2-雙(4-氟-3-丙烯基苯基)丙烷、2,2-雙(4-氟-3,5-二甲基苯基)丙烷、2,2-雙(4-氟-3-氟苯基)丙烷、2,2-雙(4-氟-3,5-二氟苯基)丙烷等。上述雙酚化合物亦可利用含有鈉、鉀等的鹼性化合物，將氫氧基取代為-OM'基(M'為鹼金

屬)。在本發明中，亦可使上述一般式(29)所示化合物 2 種以上進行共聚合。

【化 28】

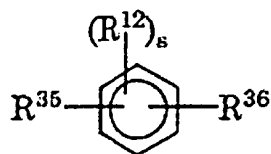


(式(30)中， R^{10} 、 R^{11} 係指分別獨立的碳數 1~20 烴基、氟基、硝基、碳數 1~20 烷氧基、芳香基、或鹵原子； R^{39} 、 R^{40} 係指氫氧基、鹵原子、 $-OM'$ 基(M' 係鹼金屬)所構成組群中，至少選擇 1 種； Y 係指由 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 及伸苯基的組群中，至少選擇 1 種； e 係指 0 或 1； q 、 r 係指 0~4 整數。)

上述一般式(30)所示化合物可舉例如：4,4'-二氯聯苯、4,4'-二溴聯苯、4,4'-二氟聯苯、4,4'-二碘聯苯、4,4'-二羥基聯苯、4,4'-二羥基-3,3'-二丙烯基聯苯、4,4'-二羥基-3,3'-二甲基聯苯、4,4'-二羥基-3,3'-二乙基聯苯、4,4'-二甲基羥基-3,3',5,5'-四氯聯苯、4,4'-二溴八氯聯苯、4,4'-二羥基八氯聯苯、3,3'-二烯丙基-4,4'-雙(4-羥基)聯苯、4,4'-二氯-2,2'-三氯甲基聯苯、4,4'-二溴-2,2'-三氯甲基聯苯、4,4'-二碘-2,2'-三氯甲基聯苯、雙(4-氯苯基)砒、雙(4-羥基苯基)砒、雙(4-氯苯基)醚、雙(4-羥基苯基)醚、4,4'-二氯二苯基酮、4,4'-二羥基二苯基酮、2,4-二氯二苯基酮、2,4-二羥基二苯基酮等。上述雙酚化合物亦可利用含有鈉、鉀等的鹼性化合物，將氫氧

基取代為 $-OM'$ 基 (M' 為鹼金屬)。上述一般式 (30) 所示化合物可單獨使用 1 種，或組合 2 種以上使用。

【化 29】



..... (31)

(式 (31) 中， R^{12} 係指碳數 1~20 烴基、氰基、硝基、碳數 1~20 烷氧基、芳香基、或鹵原子； R^{35} , R^{36} 係指 $-OSO_2Z$ (其中， Z 係指烷基、鹵化烷基、或芳香基。)、氯原子、溴原子、或碘原子； s 係指 0~4 整數。)

上述一般式 (31) 所示化合物可舉例如：1,2-二羥基苯、1,3-二羥基苯、1,4-二羥基苯、2,3-二羥基甲苯、2,5-二羥基甲苯、2,6-二羥基甲苯、3,4-二羥基甲苯、3,5-二羥基甲苯、鄰二氯苯、鄰二溴苯、鄰二碘苯、鄰二甲基磺醯氧基苯、2,3-二氯甲苯、2,3-二溴甲苯、2,3-二碘甲苯、3,4-二氯甲苯、3,4-二溴甲苯、3,4-二碘甲苯、2,3-二甲基磺醯氧基苯、3,4-二甲基磺醯氧基苯、間二氯苯、間二溴苯、間二碘苯、間二甲基磺醯氧基苯、2,4-二氯甲苯、2,4-二溴甲苯、2,4-二碘甲苯、3,5-二氯甲苯、3,5-二溴甲苯、3,5-二碘甲苯、2,6-二氯甲苯、2,6-二溴甲苯、2,6-二碘甲苯、3,5-二甲基磺醯氧基甲苯、2,6-二甲基磺醯氧基甲苯、2,4-二氯苯并三氟酸酯、2,4-二溴苯并三氟酸酯、2,4-二碘苯并三氟酸酯、3,5-二氯苯并三氟酸酯、3,5-二溴三氟酸酯、3,5-二碘苯并三氟酸酯、1,3-二溴-2,4,5,6-

四氯苯、2,4-二氯苄醇、3,5-二氯苄醇、2,4-二溴苄醇、3,5-二溴苄醇、3,5-二氯苯酚、3,5-二溴苯酚、3,5-二氯第三丁氧基羰氧基苯、3,5-二溴第三丁氧基羰氧基苯、2,4-二氯苯甲酸、3,5-二氯苯甲酸、2,4-二溴苯甲酸、3,5-二溴苯甲酸、2,4-二氯苯甲酸甲酯、3,5-二氯苯甲酸甲酯、3,5-二溴苯甲酸甲酯、2,4-二溴苯甲酸甲酯、2,4-二氯苯甲酸第三丁酯、3,5-二氯苯甲酸第三丁酯、2,4-二溴苯甲酸第三丁酯、3,5-二溴苯甲酸第三丁酯等。上述雙酚化合物亦可利用含有鈉、鉀等的鹼性化合物，將氫氧基取代為 $-OM'$ 基(M' 為鹼金屬)。上述一般式(31)所示化合物可單獨使用1種、或組合2種以上使用。一般式(6)所示化合物6中的重複構造單位比例，在上述一般式(6)中， I 為0~100莫耳%， j 為0~100莫耳%(但， $I+j=100$ 莫耳%)。

一般式(6)所示化合物6的合成方法，例如將雙酚化合物與二鹵化化合物，在鹼金屬化合物存在下，藉由在溶劑中進行加熱便可獲得。上述雙酚化合物與二鹵化化合物的使用比例，係雙酚化合物為45~55莫耳%，最好為48~52莫耳%，而二鹵化化合物為55~45莫耳%，最好為52~48莫耳%。若雙酚化合物的使用比例未滿45莫耳%、或超過55莫耳%，聚合物的分子量將不易上昇，將有塗膜塗佈性不佳的情況發生。此時所使用的鹼金屬化合物，可舉例如：氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鋰、碳酸鈉、碳酸鉀、碳酸鋰、碳酸氫鈉、碳酸氫鉀、碳酸氫鋰、氫化鈉、氫化鉀、氫化鋰、金屬鈉、金屬鉀、金屬鋰等。該等可單獨使用1種，

亦可同時使用 2 種以上。鹼金屬化合物的使用量係相對於雙酚化合物，通常為 100~400 莫耳%，最好為 100~250 莫耳%。此外，為求促進反應，亦可使用如：金屬銅、氯化亞銅、氯化銅、溴化亞銅、溴化銅、碘化亞銅、碘化銅、硫酸亞銅、硫酸銅、醋酸亞銅、醋酸銅、蟻酸亞銅、蟻酸銅等輔助觸媒。此輔助觸媒的使用量係相對於雙酚化合物，通常為 1~50 莫耳%，最好為 1~30 莫耳%。

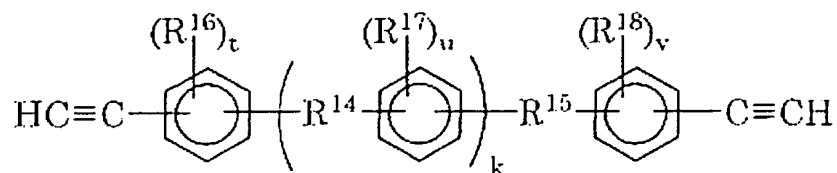
反應中所使用的溶劑，可使用如：吡啶、喹啉、二苯基酮、二苯基醚、二烷氧基苯（烷氧基的碳數為 1~4）、三烷氧基苯（烷氧基的碳數為 1~4）、二苯砜、二甲亞砜、二甲砜、二乙亞砜、二乙砜、二異丙砜、四氫呋喃、四氫噻吩、環丁砜、N-甲基-2-吡咯啉酮、N-乙基-2-吡咯啉酮、二甲基咪唑酮、 γ -丁內酯、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺等。該等可單獨使用 1 種，亦可同時使用 2 種以上。在合成一般式(6)所示化合物 6 之際的反應濃度，係在以單體重量為基準之下為 2~50 重量%，反應溫度則為 50~250℃。此外，為將聚合物合成時所產生的金屬鹽或未反應單體予以去除，最好過濾反應溶液，或將反應溶液利用對聚合物屬於貧溶劑的溶劑進行再沈殿，或利用酸性、鹼性水溶液進行洗淨。依此所獲得化合物 6，依 GPC 法所測得重量平均分子量，通常為 500~500,000，最好為 800~100,000。

3.2.3. 化合物 7

一般式(7)所示聚合物（以下稱「化合物 7」），例如將由下述一般式(32)與一般式(33)所示化合物所構成組群中，

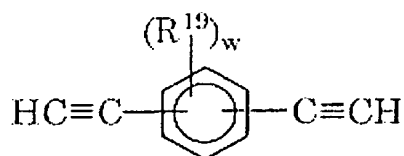
至少選擇 1 種的化合物，及由下述一般式 (34) 及一般式 (35) 所示化合物所構成組群中，至少選擇 1 種的化合物，在觸媒存在下進行聚合便可製得。

【化 30】



..... (32)

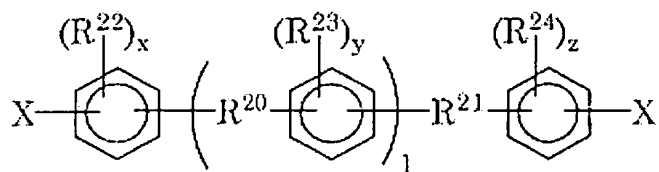
【化 31】



..... (33)

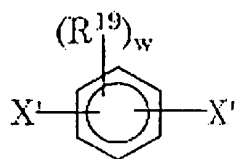
(式 (32), (33) 中， $\text{R}^{14} \sim \text{R}^{19}$ 及 k, t, u, v, w 係如同上述一般式 (8) 與上述一般式 (9) 中的相關定義。)

【化 32】



..... (34)

【化 33】



..... (35)

(式(34), (35)中, $R^{1'}$ ~ $R^{2'}$ 及 l, w, x, y, z 係如同上述一般式(9)及上述一般式(10)所相關的定義; X' 係指鹵原子。)

上述一般式(32)所示化合物可舉例如: 4, 4'-二乙炔基聯苯、3, 3'-二乙炔基聯苯、3, 4'-二乙炔基聯苯、4, 4'-二乙炔基二苯基醚、3, 3'-二乙炔基二苯基醚、3, 4'-二乙炔基二苯基醚、4, 4'-二乙炔基二苯基酮、3, 3'-二乙炔基二苯基酮、3, 4'-二乙炔基二苯基酮、4, 4'-二乙炔基二苯基甲烷、3, 3'-二乙炔基二苯基甲烷、3, 4'-二乙炔基二苯基甲烷、4, 4'-二乙炔基苯甲酸苯基酯、3, 3'-二乙炔基苯甲酸苯基酯、3, 4'-二乙炔基苯甲酸苯基酯、4, 4'-二乙炔基苯甲醯苯胺、3, 3'-二乙炔基苯甲醯苯胺、3, 4'-二乙炔基苯甲醯苯胺、硫化 4, 4'-二乙炔基二苯、硫化 3, 3'-二乙炔基二苯、硫化 3, 4'-二乙炔基二苯、4, 4'-二乙炔基二苯碲、3, 3'-二乙炔基二苯碲、3, 4'-二乙炔基二苯碲、2, 4, 4'-三乙炔基二苯基醚、9, 9-雙(4-乙炔基苯基)蒽、4, 4''-二乙炔基對聯三苯、4, 4''-二乙炔基間聯三苯、4, 4''-二乙炔基鄰聯三苯基等。該等化合物可單獨使用 1 種, 亦可同時使用 2 種以上。

上述一般式(33)所示化合物可舉例如: 1, 2-二乙炔基苯、1, 3-二乙炔基苯、1, 4-二乙炔基苯、2, 5-二乙炔基甲苯、3, 4-二乙炔基甲苯等。該等化合物可單獨使用 1 種、或同時使用 2 種以上。

上述一般式(34)所示化合物可舉例如: 1, 2-雙(2-溴苯氧基)苯、1, 2-雙(2-碘苯氧基)苯、1, 2-雙(3-溴苯氧基)

苯、1,2-雙(3-碘苯氧基)苯、1,2-雙(4-溴苯氧基)苯、1,2-雙(4-碘苯氧基)苯、1,3-雙(2-溴苯氧基)苯、1,3-雙(2-碘苯氧基)苯、1,3-雙(3-溴苯氧基)苯、1,3-雙(3-碘苯氧基)苯、1,3-雙(4-溴苯氧基)苯、1,3-雙(4-碘苯氧基)苯、1,4-雙(3-溴苯氧基)苯、1,4-雙(3-碘苯氧基)苯、1,4-雙(2-溴苯氧基)苯、1,4-雙(2-碘苯氧基)苯、1,4-雙(4-溴苯氧基)苯、1,4-雙(4-碘苯氧基)苯、1-(2-溴苯甲酰基)-3-(2-溴苯氧基)苯、1-(2-碘苯甲酰基)-3-(2-碘苯氧基)苯、1-(3-溴苯甲酰基)-3-(3-溴苯氧基)苯、1-(3-碘苯甲酰基)-3-(3-碘苯氧基)苯、1-(4-溴苯甲酰基)-3-(4-溴苯氧基)苯、1-(4-碘苯甲酰基)-3-(4-碘苯氧基)苯、1-(3-溴苯甲酰基)-4-(3-溴苯氧基)苯、1-(3-碘苯甲酰基)-4-(3-碘苯氧基)苯、1-(4-溴苯甲酰基)-4-(4-溴苯氧基)苯、1-(4-碘苯甲酰基)-4-(4-碘苯氧基)苯、2,2'-雙(2-溴苯氧基)二苯基酮、2,2'-雙(2-碘苯氧基)二苯基酮、2,4'-雙(2-溴苯氧基)二苯基酮、2,4'-雙(2-碘苯氧基)二苯基酮、4,4'-雙(2-溴苯氧基)二苯基酮、4,4'-雙(2-碘苯氧基)二苯基酮、2,2'-雙(3-溴苯氧基)二苯基酮、2,2'-雙(3-碘苯氧基)二苯基酮、2,4'-雙(3-溴苯氧基)二苯基酮、2,4'-雙(3-碘苯氧基)二苯基酮、4,4'-雙(3-溴苯氧基)二苯基酮、4,4'-雙(3-碘苯氧基)二苯基酮、2,2'-雙(4-溴苯氧基)二苯基酮、2,2'-雙(4-碘苯氧基)二苯基酮、2,4'-雙(4-溴苯氧基)二苯基酮、2,4'-雙(4-碘苯氧基)二苯基酮、4,4'-雙(4-溴苯氧基)二苯基酮、4,4'-雙(4-碘苯

氧基)二苯基酮、2,2'-雙(2-溴苯甲醯基)二苯基酮、2,2'-雙(2-碘苯甲醯基)二苯基酮、2,4'-雙(2-溴苯甲醯基)二苯基酮、2,4'-雙(2-碘苯甲醯基)二苯基酮、4,4'-雙(2-溴苯甲醯基)二苯基酮、4,4'-雙(2-碘苯甲醯基)二苯基酮、2,2'-雙(3-溴苯甲醯基)二苯基酮、2,2'-雙(3-碘苯甲醯基)二苯基酮、2,4'-雙(3-溴苯甲醯基)二苯基酮、2,4'-雙(3-碘苯甲醯基)二苯基酮、4,4'-雙(3-溴苯甲醯基)二苯基酮、4,4'-雙(3-碘苯甲醯基)二苯基酮、2,2'-雙(4-溴苯甲醯基)二苯基酮、2,2'-雙(4-碘苯甲醯基)二苯基酮、2,4'-雙(4-溴苯甲醯基)二苯基酮、2,4'-雙(4-碘苯甲醯基)二苯基酮、4,4'-雙(4-溴苯甲醯基)二苯基酮、4,4'-雙(4-碘苯甲醯基)二苯基酮、3,4'-雙(2-溴苯氧基)二苯基醚、3,4'-雙(2-碘苯氧基)二苯基醚、3,4'-雙(3-溴苯氧基)二苯基醚、3,4'-雙(3-碘苯氧基)二苯基醚、3,4'-雙(4-溴苯氧基)二苯基醚、3,4'-雙(4-碘苯氧基)二苯基醚、4,4'-雙(2-溴苯氧基)二苯基醚、4,4'-雙(2-碘苯氧基)二苯基醚、4,4'-雙(3-溴苯氧基)二苯基醚、4,4'-雙(3-碘苯氧基)二苯基醚、4,4'-雙(4-溴苯氧基)二苯基醚、4,4'-雙(4-碘苯氧基)二苯基醚、3,4'-雙(2-溴苯甲醯基)二苯基醚、3,4'-雙(2-碘苯甲醯基)二苯基醚、3,4'-雙(3-溴苯甲醯基)二苯基醚、3,4'-雙(3-碘苯甲醯基)二苯基醚、3,4'-雙(4-溴苯甲醯基)二苯基醚、3,4'-雙(4-碘苯甲醯基)二苯基醚、4,4'-雙(2-溴苯甲醯基)二苯基醚、4,4'-雙(2-碘苯甲醯基)二苯基醚、4,4'-雙(3-溴苯甲醯基)二苯基醚、4,4'-雙(3-

碘苯甲醯基)二苯基醚、4,4'-雙(4-溴苯甲醯基)二苯基醚、4,4'-雙(4-碘苯甲醯基)二苯基醚、2,2'-雙(4-氯苯基)二苯基次甲基(methyldiene)、2,2'-雙(4-碘苯基)二苯基次甲基、2,2'-雙(4-溴苯基)二苯基次甲基、2,2'-雙(3-氯苯基)二苯基次甲基、2,2'-雙(3-碘苯基)二苯基次甲基、2,2'-雙(3-溴苯基)二苯基次甲基、9,9-雙(4-氯苯基)蒾、9,9-雙(4-碘苯基)蒾、9,9-雙(4-溴苯基)蒾、9,9-雙(3-氯苯基)蒾、9,9-雙(3-碘苯基)蒾、9,9-雙(3-溴苯基)蒾、4,4"-二氯間聯三苯、4,4"-二碘間聯三苯、4,4"-二溴間聯三苯、4,4"-二氯對聯三苯、4,4'-二碘對聯三苯、4,4"-二溴對聯三苯基等。該等化合物可單獨使用1種，亦可同時使用2種以上。

上述一般式(35)所示化合物可舉例如：1,2-二氯苯、1,3-二氯苯、1,4-二氯苯、1,2-二碘苯、1,3-二碘苯、1,4-二碘苯、1,2-二溴苯、1,3-二溴苯、1,4-二溴苯、2,3-二氯甲苯、2,4-二氯甲苯、2,5-二氯甲苯、2,6-二氯甲苯、3,4-二氯甲苯、2,3-二碘甲苯、2,4-二碘甲苯、2,5-二碘甲苯、2,6-二碘甲苯、3,4-二碘甲苯、2,3-二溴甲苯、2,4-二溴甲苯、2,5-二溴甲苯、2,6-二溴甲苯、3,4-二溴甲苯等。該等化合物可單獨使用1種，亦可同時使用2種以上。

在本發明中，化合物7係將上述一般式(32)所示化合物及/或一般式(33)所示化合物、與上述一般式(34)所示化合物及/或一般式(35)所示化合物，在觸媒存在下進行聚合便可製得；此時，上述一般式(32)所示化合物及/或一般式(33)

所示化合物、與上述一般式(34)所示化合物及/或一般式(35)所示化合物的使用比例，係相對於前者化合物總量 1 莫耳，後者化合物的總量為 0.8~1.2 莫耳，最好為 0.9~1.1 莫耳，尤以 0.95~1.05 為佳。若後者化合物總量未滿 0.8 莫耳的情況時，或超越 1.2 莫耳的情況時，所獲得聚合物的分子量將不易上昇。

化合物 7 的製造最好將上述一般式(32)~(35)所示化合物，在含有過渡金屬化合物的觸媒存在下進行聚合。甚至，最好為含有過渡金屬化合物與鹼性化合物的觸媒，尤以由下述(a)成分、(b)成分及(c)成分所構成者為佳。

(a)鈮鹽及相對於鈮以配位基鍵結、或供應以配位基鍵結的基(原子團)，而能形成錯合物(包括錯離子)的物質(以下稱「配位基形成體」)、或鈮錯合物(配合必要亦可更添加配位基形成體)

(b)一價銅化合物

(c)鹼性化合物

(a)成分中，鈮鹽可舉例如：氯化鈮、溴化鈮、碘化鈮等。該等化合物可單獨使用 1 種，亦可同時使用 2 種以上。該等鈮鹽的使用比例係相對於上述一般式(32)~(35)所示化合物的總量 1 莫耳，最好為 0.0001~10 莫耳，尤以 0.001~1 莫耳為佳。若未滿 0.0001 莫耳，聚合將無法充分的進行，反之，若超過 10 莫耳，精製將變為較困難。

(a)成分中，配位基形成體可舉例如：三苯膦、三鄰甲苯膦、三氟基苯膦、三氟基甲膦等。其中，最好為三苯膦。

該等化合物可單獨使用 1 種，亦可同時使用 2 種以上。配位基形成體的使用比例係相對於上述一般式(32)~(35)所示化合物總量 1 莫耳，最好為 0.0004~50 莫耳，尤以 0.004~5 莫耳為佳。若未滿 0.0004 莫耳，聚合將無法充分的進行，反之，若超過 50 莫耳，精製將變為困難。

(a)成分中，鈹錯合物可舉例如：二氯雙(三苯膦)鈹、二溴雙(三苯膦)鈹、二碘雙(三苯膦)鈹、二氯雙(三鄰甲苯膦)鈹、二氯雙(三氰基苯膦)鈹、二氯雙(三氰基甲膦)鈹、二溴雙(三鄰甲苯膦)鈹、二溴雙(三氰基苯膦)鈹、二溴雙(三氰基甲膦)鈹、二碘雙(三鄰甲苯膦)鈹、二碘雙(三氰基苯膦)鈹、二碘雙(三氰基甲膦)鈹、四(三苯膦)鈹、四(三鄰甲苯膦)鈹、四(三氰基苯膦)鈹、四(三氰基甲膦)鈹等。其中，最好為二氯雙(三苯膦)鈹、四(三苯膦)鈹。該等化合物可單獨使用 1 種，亦可同時使用 2 種以上。其中，鈹錯合物的使用比例，係相對於上述一般式(32)~(35)所示化合物總量 1 莫耳，最好為 0.0001~10 莫耳，尤以 0.001~1 莫耳為佳。若未滿 0.0001 莫耳，聚合將無法充分的進行，反之，若超過 10 莫耳，精製將變為困難。

(b)一價銅化合物可舉例如：氯化銅(I)、溴化銅(I)、碘化銅(I)等。該等化合物可單獨使用 1 種，亦可同時使用 2 種以上。其中，(b)一價銅化合物的使用比例係相對於上述一般式(32)~(35)所示化合物總量 1 莫耳，最好為 0.0001~10 莫耳，尤以 0.001~1 莫耳為佳。若未滿 0.0001 莫耳，聚合將無法充分的進行，反之，若超過 10 莫耳，精

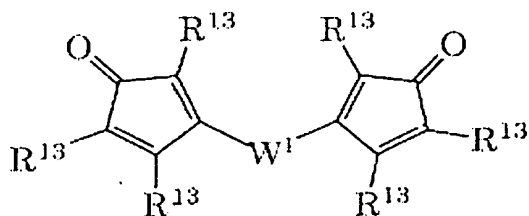
製將變為困難。

(c)鹼性化合物可舉例如：吡啶、吡咯、六氫吡啶、吡咯啉、六氫吡啉、甲吡啶、三甲胺、三乙胺、單乙醇胺、二乙醇胺、二甲基單乙醇胺、單甲基二乙醇胺、三乙醇胺、重氮雙環辛烷、重氮雙環壬烷、重氮雙環十一烷烯、氫氧化四甲銨、二乙胺、氨、正丁胺、咪唑等。其中，最好為如：二乙胺、六氫吡啶、正丁胺。該等化合物可單獨使用 1 種，亦可同時使用 2 種以上。其中，(c)鹼性化合物的使用比例係相對於上述一般式(32)~(35)所示化合物總量 1 莫耳，最好為 1~1000 莫耳，尤以 1~100 莫耳為佳。若未滿 1 莫耳，聚合將無法充分的進行，反之，若超過 100 莫耳，將無經濟效益可言。

3.2.4. 化合物 8

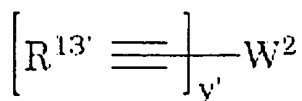
一般式(11)所示聚合物(以下稱「化合物 8」)，係例如將下述一般式(36)、與下述一般式(37)及(38)所示化合物，進行反應便可製得。

【化 34】



..... (36)

【化 35】



..... (37)

【化 36】



.....(38)

(式(36)~(38)中， R^{13} , $R^{13'}$ 係指從氫原子或上述一般式(12)與(13)所示芳香族基的組群中，至少選擇1種的基； W^1 , W^2 係指從上述一般式(14)與(15)所示二價芳香族基所構成組群中，至少選擇1種的基。)

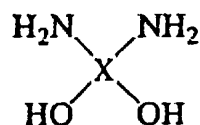
一般式(11)所示化合物8係將一般式(36)之環戊二酮基與一般式(37)及(38)之乙炔基，利用進行 Diels-Alder 反應便可獲得。

化合物8的數平均分子量(Mn)係大於3,500，最好大於4,000，尤以未滿6,400為佳，更以未滿6,000為佳。此外，化合物8的重量平均分子量(Mw)係大於500，最好大於8,000，最好未滿15,000，尤以未滿12,000為佳。更進一步，化合物8最好具有未滿約2.5，尤以未滿約2.3的多分散性(Mw/Mn)為佳。

3.2.5. 化合物9

一般式(16)所示聚合物(以下稱「化合物9」)，係藉由使以下一般式(39)~(41)化合物進行反應而獲得。

【化 37】



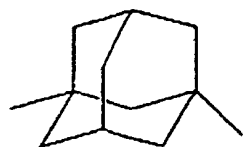
.....(39)

(式(39)中，X係指選擇自上式(17)中的1個構造。)



(式(40)中，Y係指選擇自上式(18)或(19)中的1個構造。)

【化 38】



$\cdots\cdots(41)$

一般式(39)所示化合物可舉例如：2,4-二胺基間苯二酚、4,6-二胺基間苯二酚、2,2-雙(3-胺基-4-羥基苯基)丙烷、2,2-雙(4-胺基-3-羥基苯基)丙烷、3,3'-二胺基-4,4'-二羥基聯苯、4,4'-二胺基-3,3'-二羥基聯苯、3,3'-二胺基-4,4'-二羥基聯苯、4,4'-二胺基-3,3'-二羥基聯苯、9,9-雙-{4-((4-胺基-3-羥基)苯氧基)苯基}蒾、9,9-雙-{4-((3-胺基-4-羥基)苯氧基)苯基}蒾、9,9-雙-{4-((4-胺基-3-羥基)苯氧基-3-苯基)苯基}蒾、9,9-雙-{4-((3-胺基-4-羥基)苯氧基-3-苯基)苯基}蒾、3,3'-二胺基-4,4'-二羥基二苯基醚、4,4'-二胺基-3,3'-二羥基二苯基醚等，惟未必僅限於該等。此外，亦可組合該等2種以上的二胺基苯酚化合物使用。

一般式(40)所示化合物可舉例如：4-甲基間苯二甲酸、4-苯基間苯二甲酸、4-第三丁基間苯二甲酸、4-三甲基矽烷基間苯二甲酸、4-金剛烷基間苯二甲酸、5-甲基間苯二

甲酸、5-苯基間苯二甲酸、5-第三丁基間苯二甲酸、5-三甲基矽烷基間苯二甲酸、5-金剛烷基間苯二甲酸、2-甲基對苯二甲酸、2-苯基對苯二甲酸、2-第三丁基對苯二甲酸、2-三甲基矽烷基對苯二甲酸、2-金剛烷基對苯二甲酸、4,4'-雙(2-甲基)苯基二羧酸、4,4'-雙(3-甲基)苯基二羧酸、4,4'-雙(2-第三丁基)苯基二羧酸、4,4'-雙(3-第三丁基)苯基二羧酸、4,4'-雙(2-三甲基矽烷基)苯基二羧酸、4,4'-雙(3-三甲基矽烷基)苯基二羧酸、4,4'-雙(2-金剛烷基)苯基二羧酸、4,4'-雙(3-金剛烷基)苯基二羧酸、6-甲基萘基-1,4-二羧酸、6-第三丁基萘基-1,4-二羧酸、6-三甲基矽烷基萘基-1,4-二羧酸、6-金剛烷基萘基-1,4-二羧酸、4-甲基萘基-2,6-二羧酸、4-第三丁基萘基-2,6-二羧酸、4-三甲基矽烷基萘基-2,6-二羧酸、4-金剛烷基萘基-2,6-二羧酸等，惟未必僅限於該等。此外，亦可組合該等化合物之中2種以上使用。

本發明所使用之含有一般式(41)所示構造的二羧酸，可舉例如：1,3-金剛烷二羧酸、2,5-二甲基金剛烷-1,3-二羧酸、2,5-二苯基金剛烷-1,3-二羧酸、2,5-雙(第三丁基)金剛烷-1,3-二羧酸等，惟未必僅限於該等。此外，亦可組合該等化合物中之2種以上使用。

化合物9之調製方法係可利用週知酸氯化法、活性酯法，或在聚磷酸、二環己基羧二醯亞胺等脫水縮合劑存在下，依縮合反應所施行的合成方法等。

在本發明中，最好一般式(39)所示二胺基苯酚化合物(M

莫耳)、與一般式(40)所示二羧酸(N莫耳)的莫耳比(N/M),在0.5~0.9範圍內進行反應,而形成具有分支構造的聚合物。若莫耳比(N/M)大於0.9,恐將因二羧酸的龐大取代基而導致低介電率化效果降低的情況發生,反之,若莫耳比(N/M)小於0.5,所獲得聚合物的分子量將無法提昇,將殘留未反應的二胺基苯酚化合物,恐將在有機絕緣膜的成膜中造成問題,或形成脆弱有機絕緣膜的問題。

聚合方法之一例係針對利用酸氯化法製造聚合物的情況進行說明。例如,在N,N-二甲基甲醯胺等觸媒存在下,將一般式(40)所示二羧酸(例如5-第三丁基間苯二甲酸)、與過量亞硫醯(二)氯,在室溫至75℃中進行反應,並利用加熱與減壓餾除過剩亞硫醯(二)氯之後,將殘渣利用己烷等溶劑進行再結晶,便獲得氯化5-第三丁基間苯二甲酸。接著,將一般式(39)所示二胺基苯酚化合物(例如2,2-雙(3-胺基-4-羥基苯基)丙烷),通常溶解於N-甲基-2-吡咯啉酮、N,N-二甲基乙醯胺等極性溶劑中,並在其中將預先調製得的上述二羧酸之氯化化合物,在三乙胺等酸受體存在下,於室溫至-30℃中進行反應,便可獲得以一般式(16)所示聚苯并噁唑先質為主構造,由聚合物所構成的化合物9。

再者,改由一般式(40)所示二羧酸化合物的活性酯化合物取代上述酸氯化化合物,與二胺基苯酚化合物進行反應,仍可獲得化合物9。

在本發明供有機系絕緣膜用之膜形成用組成物的形成

步驟中，配合必要可使用溶劑。聚合溶劑並無特別限制，可舉例如：氯仿、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、氯苯、二氯苯等鹵系溶劑；苯、甲苯、二甲苯、均三甲苯、二乙基苯等芳香族烴系溶劑；二乙醚、四氫呋喃、二噁烷、雙(2-甲氧乙)醚、茴香醚、二乙二醇二甲基醚、二乙二醇二乙基醚、二乙二醇甲基乙基醚等之醚系溶劑；丙酮、甲乙酮、2-庚酮、環己酮、環戊酮等酮系溶劑；醋酸甲酯、醋酸乙酯、醋酸丙酯、醋酸丁酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、 γ -丁內酯等之酯系溶劑；N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯啉酮等醯胺系溶劑等。該等溶劑最好使用經充分乾燥且經脫氧者。該等溶劑可單獨使用1種，亦可同時使用2種以上。聚合溶劑中的單體(聚合成分)濃度，最好為1~80重量%，尤以5~60重量%為佳。此外，聚合溫度最好為0~150℃，最好為5~100℃。另外，聚合時間最好為0.5~100小時，尤以1~40小時為佳。

在本發明中，為形成有機系絕緣膜，將上述化合物5~9的組群中至少選擇1種聚合物，溶解於有機溶劑中便可獲得組成物3，再將此組成物3塗佈於基板而形成塗膜，再對此塗膜進行加熱。藉此便可獲得有機系絕緣膜。在此可使用於組成物3的有機溶劑，可舉例如：正戊烷、異戊烷、正己烷、異己烷、正庚烷、異庚烷、2,2,4-三甲基戊烷、正辛烷、異辛烷、環己烷、甲基環己烷等脂肪族烴系溶劑；苯、甲苯、二甲苯、乙基苯、三甲基苯、甲基乙基苯、正丙苯、異丙苯、二乙基苯、異丁基苯、三乙基苯、二異丙

苯、正戊基苯、三甲基苯等芳香族烴系溶劑；甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、異丁醇、第二丁醇、第三丁醇、正戊醇、異戊醇、2-甲基丁醇、第二戊醇、第三戊醇、3-甲氧基丁醇、正己醇、2-甲基戊醇、第二己醇、2-乙基丁醇、第二庚醇、庚醇-3、正辛醇、2-乙基己醇、第二辛醇、正壬醇、2,6-二甲基庚醇-4、正癸醇、第二-十一烷醇、三甲基壬醇、第二-十四烷醇、第二-十七烷醇、苯酚、環己醇、甲基環己醇、3,3,5-三甲基環己醇、苜醇、苯基甲基甲醇、二丙酮醇、甲酚等單醇系溶劑；乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丁二醇、戊二醇-2,4、2-甲基戊二醇-2,4、己二醇-2,5、庚二醇-2,4、2-乙基己二醇-1,3、二乙二醇、二丙二醇、三乙二醇、三丙二醇、甘油等多元醇系溶劑；丙酮、甲乙酮、甲基正丙酮、甲基正丁酮、二乙酮、甲基異丁酮、甲基正戊酮、乙基正丁酮、甲基正己酮、二異丁酮、三甲基壬酮、環己酮、環戊酮、2-己酮、甲基環己酮、2,4-戊二酮、丙酮基丙酮、二丙酮醇、苯乙酮、小茴香酮等酮系溶劑；乙醚、異丙醚、正丁醚、正己醚、2-乙基己醚、環氧乙烷、1,2-環氧丙烷、二茂烷、4-甲基二茂烷、二噁烷、二甲基二噁烷、乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、乙二醇二乙醚、乙二醇單正丁醚、乙二醇單正己醚、乙二醇單苯基醚、乙二醇單-2-乙基丁醚、乙二醇二丁醚、二乙二醇單甲醚、二乙二醇單乙醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇單正丁醚、二乙二醇二正丁醚、二乙二醇單正己醚、乙氧基三甘醇、四乙二醇二正丁醚、丙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、

丙二醇單丙醚、丙二醇單丁醚、二丙二醇單甲醚、二丙二醇單乙醚、三丙二醇單甲醚、四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃等醚系溶劑；碳酸二乙酯、醋酸甲酯、醋酸乙酯、 γ -丁內酯、 γ -戊內酯、醋酸正丙酯、醋酸異丙酯、醋酸正丁酯、醋酸異丁酯、醋酸第二丁酯、醋酸正戊酯、醋酸第二戊酯、醋酸3-甲氧基丁酯、醋酸甲基戊酯、醋酸2-乙基丁酯、醋酸2-乙基己酯、醋酸苜酯、醋酸環己酯、醋酸甲基環己酯、醋酸正壬酯、乙醯醋酸甲酯、乙醯醋酸乙酯、醋酸乙二醇單甲醚酯、醋酸乙二醇單乙醚酯、醋酸二乙二醇單甲醚酯、醋酸二乙二醇單乙醚酯、醋酸二乙二醇單正丁醚酯、醋酸丙二醇單甲醚酯、醋酸丙二醇單乙醚酯、醋酸丙二醇單丙醚酯、醋酸丙二醇單丁醚酯、醋酸二丙二醇單甲醚酯、醋酸二丙二醇單乙醚酯、二醋酸甘醇酯、醋酸甲氧基三甘醇酯、丙酸乙酯、丙酸正丁酯、丙酸異戊酯、草酸二乙酯、草酸二正丁酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸正丁酯、乳酸正戊酯、丙二酸二乙酯、酞酸二甲酯、酞酸二乙酯等酯系溶劑；N-甲基甲醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二乙基甲醯胺、乙醯胺、N-甲基乙醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基丙醯胺、N-甲基吡咯啉酮等含氮系溶劑；硫化二甲基、硫化二乙基、噻吩、四氫噻吩、二甲亞碲、四氫噻吩碲、1,3-丙烷磺內酯等含硫系溶劑等。該等溶劑可單獨使用1種，或組合2種以上使用。

再者，本發明的膜形成用組成物，亦可更添加膠體狀氧化矽、供形成有機系絕緣膜用的化合物5~9以外之有機聚

合物、界面活性劑、矽烷偶合劑、自由基發生劑、含有聚合性雙鍵的化合物、聚合性三鍵等成分。

3.3. 有機系絕緣膜之成膜方法

有機系絕緣膜之形成係將上述組成物 3 塗佈於基材，經去除溶劑之後，藉由將塗膜進行加熱而硬化便可形成。首先，組成物 1 對基材的塗佈方法有如旋塗、浸塗、滾筒摻合、噴塗等。此時的膜厚可形成乾燥膜厚，單次塗敷的厚度為 1~1000nm 左右，2 次塗敷的厚度為 2~2000nm 左右的塗膜。

加熱的方法係例如在 60~600℃ 左右的溫度中，通常進行 1 分鐘~240 分鐘左右的加熱，便可使塗膜乾燥。此情況下，加熱方法可使用如加熱板、烤箱、高溫爐等，加熱環境可在大氣下、氮環境下、氬環境下、真空下、控制著氧濃度的減壓下等環境中實施。此外，照射電子束、紫外線亦可形成塗膜，此情況下，將可縮短乾燥時間係屬較佳狀況。

在形成該等積層絕緣膜之時，分別將聚矽氧烷層、聚碳矽烷層、有機膜在半硬化狀態下進行積層之後，藉由將 3 層統籌一次硬化，便可縮短製程時間。

4. 絕緣膜

本發明之絕緣膜係依上述絕緣膜之形成方法所獲得的絕緣膜。換句話說，至少積層著聚矽氧烷系絕緣膜、聚碳矽烷系絕緣膜及有機系絕緣膜的多層絕緣膜。此絕緣膜係在所謂 Low-k 膜的聚矽氧烷系絕緣膜、與有機系絕緣膜之間，存在著聚碳矽烷系絕緣膜。聚碳矽烷系絕緣膜即使暴

露於依 RIE 等所施行的蝕刻處理處理環境中之情況時，遭受蝕刻損傷的情況仍較少。因而，有機系絕緣膜下層的聚矽氧烷系絕緣膜便不致發生蝕刻損傷情況。所以，本發明的絕緣膜係在保持著聚矽氧烷系絕緣膜之低介電常數的情況下，亦對蝕刻處理、灰化處理或濕式洗淨等製程具有優越的耐性等。

再者，本發明之絕緣膜係含有具雙重鑲嵌構造佈線層的半導體裝置；當形成介層洞部的層採用聚矽氧烷系絕緣膜，而形成溝渠部的層採用有機系絕緣膜之情況時，將特別具優點。此態樣中，首先為形成溝渠部而施行有機系絕緣膜的蝕刻處理，在此蝕刻處理中，於下層的聚矽氧烷系絕緣膜中將發生蝕刻處理損傷情況。但是，依照本發明，藉由將聚矽氧烷系絕緣膜介設於有機系絕緣膜、與聚矽氧烷系絕緣膜之間，便可保護聚矽氧烷系絕緣膜。所以，依照本發明絕緣膜，便可提供具有更高信賴性佈線層的半導體裝置。

本發明之絕緣膜係可有效使用於如：LSI、系統 LSI、DRAM、SDRAM、RDRAM、D-RDRAM 等半導體元件用層間絕緣膜、半導體元件表面被覆膜等保護膜、多層佈線基板的層間絕緣膜、液晶顯示元件用保護膜、或抗絕緣膜等用途方面。

【實施方式】

5. 實施例

其次，針對本發明舉實施例進行更具體的說明。另外，

實施例與比較例中之「份」及「%」在無特別限制的前提下，分別指重量份及重量%。其中，以下記載係概括的描述本發明態樣，惟本發明並未限定於該等記載。

5.1. 聚碳矽烷溶液之調製

5.1.1. 調製例 1

將市售聚碳矽烷(商品名「NIPUSI Type-s」、可從日本碳股份有限公司取得的聚二甲基矽烷之碳矽烷化聚合物)，在丙二醇單丙醚與環己酮之混合溶液(重量比為丙二醇單丙醚：環己酮=50:50)中，溶解成固形份含有量 2% 的狀態，而獲得膜形成用組成物(A)。

5.1.2. 調製例 2

將聚烯丙基二氫化碳矽烷(商品名「SP-10」、可從斯達發亞公司取得的聚二甲基矽烷之碳矽烷化聚合物)，在丙二醇單丙醚與 2-庚酮的混合溶液(重量比為丙二醇單丙醚：環己酮=50:50)中，溶解成固形份含有量 2% 的狀態，而獲得膜形成用組成物(B)。

5.2. 絕緣膜之形成

5.2.1. 實施例 1

首先，依下述方法取得聚矽氧烷化合物。在石英製可分離燒瓶中，裝入蒸餾乙醇 570g、離子交換水 160g 及 10% 氫氧化四甲銨水溶液 30g，並均勻攪拌。其次，在此溶液中添加甲基三甲氧基矽烷 136g 與四乙氧基矽烷 209g 的混合物。在將溶液保持於 55℃ 的狀態下，施行 2 小時反應。接著，在此溶液中添加丙二醇單丙醚 300g，然後，採用 50

℃ 的蒸發器將溶液濃縮至 10% (換算成完全水解縮合物)，之後，添加醋酸的 10% 丙二醇單丙醚溶液 10g，而獲得塗佈液。將此塗佈液利用 $0.2\mu\text{m}$ 孔徑的鐵氟龍 (註冊商標) 製之過濾器進行過濾，而獲得聚矽氧烷化合物之膜形成用組成物 (C)。

將此膜形成用組成物 (C) 利用旋塗機塗佈於 8 英吋矽晶圓上，並在 400°C 中施行燒成，而獲得 Low-k 膜的聚矽氧烷系絕緣膜 (膜厚 400nm 、介電率 2.3)。

接著，在此聚矽氧烷系絕緣膜上，利用旋塗機塗佈著膜形成用組成物 (A)，並在 80°C 中施行 1 分鐘、在 200°C 中施行 1 分鐘的乾燥，而形成保護層的聚碳矽烷系絕緣膜 (膜厚 10nm)。

其次，在此聚碳矽烷系絕緣膜上形成有機系絕緣膜。當形成此有機系絕緣膜之際，首先利用下述方法，調製得供有機系絕緣膜用的膜形成用組成物 (D)。

在具備有溫度計、氫氣導入管、攪拌裝置的 $1,000\text{ml}$ 之三口燒瓶中，添加入四氫呋喃 120ml 、四三苯膦鉀 3.46g 、二氯雙三苯膦鉀 2.1g 、碘化銅 $1,4,4\text{g}$ 、六氫吡啶 20ml 、及 4,4'-雙(2-碘苯氧基)二苯基酮 185.72g 。其次，添加 4,4'-二乙炔基二苯基醚 65.48g 並在 25°C 中施行 20 小時反應。將此反應液利用醋酸 5 公升重複 2 次再沈殿之後，再溶解於環己酮中並利用超純水進行 2 次洗淨。其次，利用甲醇 5 公升施行再沈殿，並將所獲得沈殿物進行過濾、乾燥，而獲得重量平均分子量 35,000 的聚合物。將此聚合

物 20g 溶解於環己酮 180g 中，而獲得膜形成用組成物(D)。

另外，上述聚合物的重量平均分子量(Mw)係依下述條件，利用凝膠滲透層析儀(GPC)法進行測定。

試料：將四氫呋喃使用為溶劑，並將聚合物 1g 溶解於 100cc 四氫呋喃中而調製得。

標準聚苯乙烯：使用美國布雷俠化學公司製的標準聚苯乙烯。

裝置：美國渥達斯公司製之高溫高速凝膠滲透層析儀(型號：150-CALC/GPC)

管柱：昭和電工(股)製 SHODEX A-80M(長度 50cm)

測定溫度：40℃ 流速：

將此膜形成用組成物(D)利用旋塗法塗佈於聚矽烷系絕緣膜上。然後，在 400℃ 中施行 1 小時的燒成，而形成有機系絕緣膜。

依此的話，便獲得由 3 層絕緣膜的積層體所構成的實施例 1 之絕緣膜。

5.2.2. 實施例 2

將與如同實施例 1 中所獲得的膜形成用組成物(C)，利用旋塗機塗佈於 8 英吋矽晶圓上，在 80℃ 中施行 1 分鐘的乾燥，接著在 200℃ 中施行 1 分鐘的乾燥，而獲得未硬化的聚矽氧烷系絕緣膜(膜厚 400nm)。

其次，在此未硬化聚矽氧烷系絕緣膜上，利用旋塗機塗佈著膜形成用組成物(A)，在 80℃ 中施行 1 分鐘的乾燥，接著在 200℃ 中施行 1 分鐘的乾燥，而形成保護層的聚矽

矽烷系絕緣膜(膜厚 10nm)。

其次，將膜形成用組成物(D)利用旋塗法塗佈於聚碳矽烷系絕緣膜上。然後，在 400℃ 中施行 1 小時的燒成，而形成有機系絕緣膜。

依此的話，便獲得由 3 層絕緣膜的積層體所構成的實施例 2 之絕緣膜。

5.2.3. 實施例 3

將與如同實施例 1 中所獲得的膜形成用組成物(C)，利用旋塗機塗佈於 8 英吋矽晶圓上，在 80℃ 中施行 1 分鐘的乾燥，接著在 200℃ 中施行 1 分鐘的乾燥，而獲得未硬化的聚矽氧烷系絕緣膜(膜厚 400nm)。

其次，在此未硬化聚矽氧烷系絕緣膜上，利用旋塗機塗佈著膜形成用組成物(B)，在 80℃ 中施行 1 分鐘的乾燥，接著在 200℃ 中施行 1 分鐘的乾燥，而形成保護層的聚碳矽烷系絕緣膜(膜厚 10nm)。

其次，將膜形成用組成物(D)利用旋塗法塗佈於聚碳矽烷系絕緣膜上。然後，在 400℃ 中施行 1 小時的燒成，而形成有機系絕緣膜。

依此的話，便獲得由 3 層絕緣膜的積層體所構成的實施例 3 之絕緣膜。

5.2.4. 比較例 1

將實施例 1 中所獲得膜形成用組成物(C)，利用旋塗機塗佈於 8 英吋矽晶圓上，並在 400℃ 中施行燒成，而獲得聚矽氧烷系絕緣膜(膜厚 400nm、介電率 2.3)。

其次，將膜形成用組成物(D)利用旋塗法塗佈於聚矽氧烷系絕緣膜上。然後，在400℃中施行1小時的燒成，而形成有機系絕緣膜。在此比較例1中並未形成保護層的聚矽氧烷系絕緣膜，而獲得由2層絕緣層所構成的絕緣膜。

5.3. 絕緣膜之評估

5.3.1. 介電常數之測定

對所獲得絕緣膜利用沈積法形成鋁電極圖案，而製成介電常數測定用樣本。針對各樣本，依頻率100kHz的頻率，採用橫河・修雷得帕佳德(股)製的HP16451B電極及HP4284A精密LCR計，依照CV法測定介電常數。測定結果如表1所示。

5.3.2. 膜厚之評估

採用N&K科技公司製、n&k分析儀1500多層解析模型，計算出由積層體所構成的絕緣膜之各層膜厚。依此所計算出的各層膜厚，便使用於5.2.3.的求取介電常數方面。

5.3.3. 聚矽氧烷系絕緣膜之介電常數計算

另外，測定在矽晶圓上已成膜的有機系絕緣膜之介電常數，經積層後，有機系絕緣膜亦具有此介電常數。採用此介電常數值，從利用多層解析所獲得各層膜厚、及積層體的介電常數測定結果，採用串聯電容器模型計算出聚矽氧烷系絕緣膜的介電常數。測定結果如表1所示。

5.3.4. 膜之藥液耐性(製程耐性)

將各實施例1~3與比較例1中所獲得晶圓積層體，裁剪為2mm×10mm尺寸而形成樣本。將此樣本在室溫中，於0.2%

稀氟酸水溶液中浸漬 1 分鐘。利用 SEM 觀察樣本的截面，觀察聚矽氧烷系絕緣膜是否有因稀氟酸而蝕刻。測定結果如表 1 所示。

5.3.5. RIE 耐性評估

針對由各實施例 1~3 與比較例 1 所獲得的絕緣膜，在 400℃、1 小時、氮環境下施行燒成之後，將各積層膜採用東京電子公司製之電漿蝕刻處理裝置，在採用氮或氧的有機 Low-k 膜蝕刻處理條件下暴露，利用暴露前後的矽氧烷 Low-k 膜之介電率變化來評估 RIE 耐性。另外，暴露前後的聚矽氧烷系絕緣膜介電常數，將測定結果表示於表 1 中。

5.3.6. 破壞韌性測定

採用 4 點彎曲法，測定實施例 1~3 與比較例 1 所獲得絕緣膜的聚矽氧烷系絕緣膜與有機絕緣膜界面之黏著強度。測定結果如表 2 所示。

【表 1】

	蝕刻處理氣體	聚矽氧烷系絕緣膜之介電常數	因稀氟酸所造成的蝕刻處理損傷
實施例 1	無	2.29	無
實施例 1	氮	2.33	無
實施例 1	氧	2.35	無
實施例 2	無	2.3	無
實施例 2	氮	2.37	無
實施例 2	氧	2.4	無
實施例 3	無	2.31	無
實施例 3	氮	2.36	無
實施例 3	氧	2.38	無
比較例 1	無	2.27	有
比較例 1	氮	2.89	有
比較例 1	氧	3.56	無

【表 2】

	破壞韌性 (J/m^2)
實施例 1	6
實施例 2	8.7
實施例 3	10.5
比較例 1	4.8

在實施例 1~3 之絕緣膜中，聚碳矽烷系絕緣膜形成於聚矽氧烷系絕緣膜上，而聚碳矽烷系絕緣膜具有聚矽氧烷系絕緣膜之保護層的機能。所以，如表 1 所示，在實施例 1~3 的絕緣膜中，當將聚碳矽烷系絕緣膜形成於聚矽氧烷系絕緣膜上的情況時，並未發現介電常數上昇及遭受氟酸蝕刻的情況。依此確認到依照實施例 1~3 的絕緣膜，便可抑制當對聚矽氧烷系絕緣膜上方所形成的有機系絕緣膜，施行蝕刻處理之際發生損傷情形（因蝕刻處理中所使用電漿造成的損傷）。

相對於此，在比較例 1 的絕緣膜中，因為並未形成聚碳矽烷系絕緣膜，因而如表 1 所示，確認到除將因蝕刻處理而發生損傷，且介電常數將上昇。

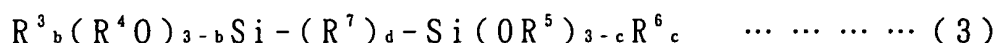
再者，如表 2 所示，實施例 1~3 的絕緣膜在相較於比較例 1 的絕緣膜之下，確認到破壞韌性較良好，且密接強度將提昇。

五、中文發明摘要：

本發明的絕緣膜之形成方法，係包含有：在基材上形成聚矽氧烷系絕緣膜的步驟；在上述聚矽氧烷系絕緣膜上，形成聚碳矽烷(poly carbosilane)系絕緣膜的步驟；以及在上述聚碳矽烷系絕緣膜上，形成有機系絕緣膜的步驟之絕緣膜之形成方法，其中，

上述聚矽氧烷系絕緣膜係

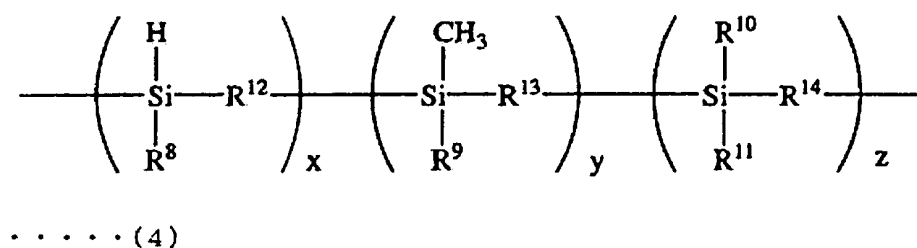
將從依下述一般式(1)~(3)所示化合物的組群中，至少選擇1種的矽烷化合物，施行水解縮合而形成，



上述聚碳矽烷系絕緣膜係

將下述一般式(4)所示聚碳矽烷化合物，溶解於溶劑中而所獲得溶液進行塗佈後，再將塗膜施行加熱而形成。

【化 42】



六、英文發明摘要：

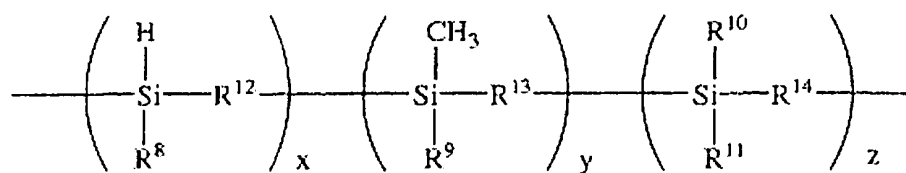
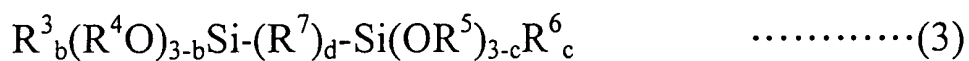
七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 () 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



..... (4)

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：93139354

※ 申請日期：93/12/17

※IPC 分類：H01B 3/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

絕緣膜及其形成方法

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

JSR 股份有限公司 / JSR CORPORATION (JSR 株式会社)

代表人：(中文/英文)

吉田淑則 / Yoshinori YOSHIDA

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都中央區築地五丁目 6 番 10 號

6-10, Tsukiji 5-chome, Chuo-ku, Tokyo, Japan

國 籍：(中文/英文)

日本 / Japan

三、發明人：(共 1 人)

姓 名：(中文/英文)

鹽田淳 / Atsushi SHIOTA (塩田淳)

國 籍：(中文/英文)

日本 / Japan

十、申請專利範圍：

1. 一種絕緣膜之形成方法，係包含有下述步驟：

在基材上形成聚矽氧烷系絕緣膜的步驟；

在上述聚矽氧烷系絕緣膜上，形成聚碳矽烷 (poly carbosilane) 系絕緣膜的步驟；以及

在上述聚碳矽烷系絕緣膜上，形成有機系絕緣膜的步驟；其特徵為，

上述聚矽氧烷系絕緣膜係

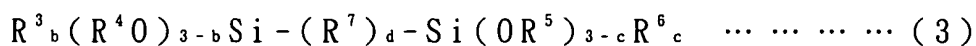
將從依下述一般式(1)~(3)所示化合物的組群中所選出之至少1種的矽烷化合物，施行水解縮合而形成；



(式中，R係指氫原子、氟原子或一價有機基；R¹係指一價有機基；a係指1~2整數；)



(式中，R²係指一價有機基；)

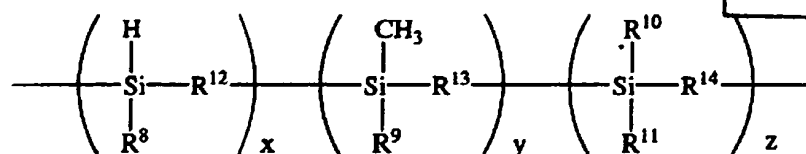


[式中，R³~R⁶係相同或互異，分別為一價有機基；b與c係指相同或互異的0~2之數；R⁷係指氧原子、伸苯基或-(CH₂)_m-所示的基(其中，m係指1~6之整數)；d係指0或1；]

上述聚碳矽烷系絕緣膜係

將下述一般式(4)所示聚碳矽烷化合物溶解於溶劑中所獲得之溶液進行塗佈後，再將塗膜施行加熱而形成；

101年09月07日修正替換頁



.....(4)

(式中， $\text{R}^8 \sim \text{R}^{11}$ 係指相同或互異，為氫原子、鹵原子、羥基、烷氧基、磺酸基(sulfo group)、甲磺酸基、三氟甲磺酸基、一價有機基； $\text{R}^{12} \sim \text{R}^{14}$ 係指相同或互異，為取代或非取代之伸烷基、烯基、炔基、伸芳香基； x 、 y 、 z 係指0~10,000之整數，且滿足 $10 < x+y+z < 20,000$ 的條件)。

2. 如申請專利範圍第1項之絕緣膜之形成方法，其中，上述有機系絕緣膜係在將具有全芳香族高分子(polyarylene)、聚芳香基醚、聚呋唑啉、及聚苯并環丁烯骨架的聚合物之至少1種溶解或分散於溶劑中而獲得的溶液進行塗佈之後，再將塗膜施行加熱而形成。

3. 一種絕緣膜，係包含有下述構成：

在基材上所形成的聚矽氧烷系絕緣膜；

在上述聚矽氧烷系絕緣膜上所形成的聚碳矽烷系絕緣膜；以及

在上述聚碳矽烷系絕緣膜上所形成的有機系絕緣膜；其特徵為，

上述聚矽氧烷系絕緣膜係

將從下述一般式(1)~(3)所示化合物的組群中所選出之至少1種的矽烷化合物，施行水解縮合而形成；



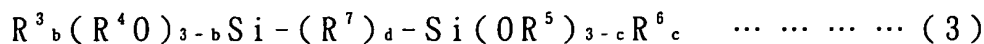
(式中， R 係指氫原子、氟原子或一價有機基； R^1 係指一

10年09月07日修正替換頁

價有機基；a係指1~2之整數；)



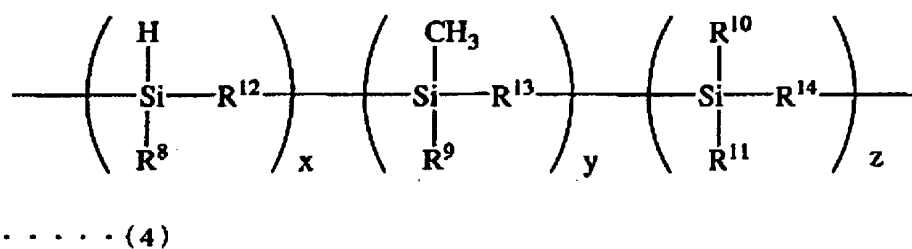
(式中， R^2 係指一價有機基；)



[式中， $\text{R}^3\sim\text{R}^6$ 係相同或互異，分別為一價有機基；b與c係指相同或互異的0~2之數； R^7 係指氧原子、伸苯基或 $-(\text{CH}_2)_m-$ 所示的基(其中，m係指1~6之整數)；d係指0或1；]

上述聚矽烷系絕緣膜係

將下述一般式(4)所示聚矽烷化合物溶解於溶劑中所獲得之溶液進行塗佈後，再將塗膜施行加熱而形成；



(式中， $\text{R}^8\sim\text{R}^{11}$ 係相同或互異，為氫原子、鹵原子、羥基、烷氧基、磺酸基、甲磺酸基、三氟甲磺酸基、一價有機基； $\text{R}^{12}\sim\text{R}^{14}$ 係相同或互異，為取代或非取代之伸烷基、烯基、炔基、伸芳香基；x、y、z係指0~10,000之整數，且滿足 $10 < x+y+z < 20,000$ 的條件)。

4.如申請專利範圍第3項之絕緣膜，其中，上述有機系絕緣膜係在將全芳香族高分子、聚芳香基醚、聚吡啶、及聚苯并環丁烯的至少1種溶解或分散於溶劑中而獲得的溶液進行塗佈之後，再將塗膜施行加熱而形成。