

本案已向

國(地區)申請專利
美國 US

申請日期
2001/03/26

案號
60/278, 904

主張優先權
有

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無



五、發明說明 (1)

[發明背景]

本發明是關於一般聚合物合成之領域。特別是，本發明是關於溶液聚合物合成之領域。

聚合物可利用多種方法（例如溶液聚合法及乳化聚合法）而製備。乳化聚合法之優點為可製備具有小的粒度及粒度多分散度趨於1之聚合物粒子。因此，可製備具有可控制均勻粒度之乳化粒子。然而乳化聚合物含有界面活性劑，典型地為離子界面活性劑。於許多聚合物應用上（例如塗料），乳化聚合反應期間所使用之離子界面活性劑不會造成問題。然而於其它應用上，例如電子工業應用上，該等離子界面活性劑則會造成問題。

聚合物於電子工業應用中之一為形成積體電路製造中所用之多孔層間介電材料。當電子元件變小時，在不降低電子性能（例如串音或電容耦合）之條件下，電子工業持續要求增加電子構件（例如積體電路、電路板、多晶片模組及晶片測試元件等）之電路密度，並亦要求增加該等構件中之信號傳播速率。完成該等目標方法之一為減少構件所用之層間或金屬間絕緣材料之介電常數。用來減少該層間或金屬間絕緣材料之介電常數的方法為將非常小且均勻分散之細孔或孔隙併入該絕緣膜中。較佳為具有小於或等於100 nm直徑之細孔或孔隙。

一種已知製造多孔介電質之方法包含於B階段之介電先驅物中分散熱可移除之例如孔形成質（porogens）之固體粒子，聚合該介電先驅物且實質上並不移除該等粒子，



五、發明說明 (2)

接者加熱該介電材料以實質上移除粒子因而在介電材料中留下孔隙或自由空間。該等孔隙會降低介電材料之介電常數，請參照例如美國專利第5,895,263號 (Carter等人)。

雖然其它製備多孔介電材料之方法為已知，但該等方法有寬的孔徑分布、太大的孔徑 (例如大於 $20\ \mu\text{m}$)、或技術於商業用途上太昂貴 (例如於超臨界條件下之液體萃取) 之問題。

溶液聚合物粒子為已知。例如，美國專利第5,863,996號 (Graham) 中揭示一種溶液聚合法包含下列之步驟：(i)於溶劑中聚合一種或多種單體，其中至少一種單體為交聯劑，而該溶劑(a)具有自整體聚合材料之溶解度參數 $2.5\ \text{cal}^{1/2}\text{ml}^{-3/2}$ 以下至整體聚合材料之溶解度參數 $1.0\ \text{cal}^{1/2}\text{ml}^{-3/2}$ 以上之溶解度參數及(b)為具有與整體聚合材料相同或相鄰之氫鍵基；步驟(ii)監測聚合反應直到獲得本文所定義之聚合材料為止；及步驟(iii)在觀察到凝膠化之前終結聚合反應。本專利係有關形成交聯、溶膠形成之粒子而不會形成凝膠，且本專利僅揭示不大於 $2\ \mu\text{m}$ 之粒度。於'996專利中並未教示如何控制粒度而此在許多應用上相當重要，亦未教示如何獲得具有特定粒度之交聯聚合物粒子。特別是，於'996專利中並未建議如何製備具有 $\leq 20\ \text{nm}$ 平均粒度之聚合物粒子。

因此，需要適合作為孔形成質之聚合材料以形成多孔材料，特別是多孔介電材料，而其中聚合粒子實質上不含



五、發明說明 (3)

離子界面活性劑且具有 ≤ 20 nm 之平均粒度。

[發明概述]

驚異地發現可製備具有 ≤ 20 nm 平均粒度之交聯溶液聚合物粒子。

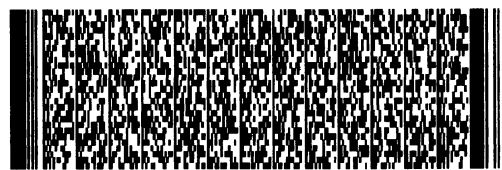
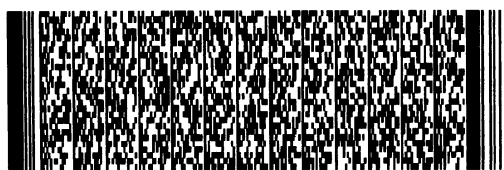
在第一方面，本發明提供一種製備多個交聯溶液聚合物粒子之方法，包括下列步驟：a) 提供包含一種或多種單體及一種或多種交聯劑之單體進料；b) 提供包含聚合引發劑之聚合引發劑進料；c) 提供含有一種或多種反應溶劑之反應容器；d) 加熱一種或多種反應溶劑至足以活化該聚合引發劑之溫度；以及e) 將該引發劑進料及該單體進料添加至該反應容器中，而其添加速率為可使一種或多種單體於一種或多種反應溶劑中之濃度實質上不變。

在第二方面，本發明提供多個交聯溶液聚合物粒子，該等粒子具有 ≤ 30 nm 之平均粒度及 1 至 15 範圍內之粒度多分散度。

在第三方面，本發明提供多個具有 ≤ 10 nm 平均粒度之交聯溶液聚合物粒子，其中該等聚合物粒子實質上不含 30 nm 或更大粒度之聚合物粒子。

在第四方面，本發明提供一種組成物，其包含一種或多種 B-階段之介電材料及多個交聯溶液聚合物，該等聚合物具有 ≤ 30 nm 之平均粒度及 1 至 15 範圍內之粒度多分散度。

在第五方面，本發明提供一種組成物，其包含一種或多種 B-階段之介電材料及多個具有 ≤ 10 nm 平均粒度之交



五、發明說明 (4)

聯溶液聚合物，其中多個聚合物粒子實質上不含 30 nm 或更大粒度之聚合物粒子。

在第六方面，本發明提供一種包含多個具有 ≤ 5 nm 平均直徑細孔之多孔介電基質材料。

在第七方面，本發明提供一種電子元件，該元件包含一層或多層之多孔介電基質材料，該材料包含多個具有 ≤ 5 nm 平均直徑之細孔。

在第八方面，本發明提供一種製造電子元件之方法，包括下列步驟：a) 於基板上沉積一層包括 B-階段介電材料之組成物而該介電材料具有多個分散其內之交聯溶液聚合孔形成質，其中該等聚合孔形成質具有 ≤ 5 nm 之平均粒度；b) 將 B-階段之介電材料固化以形成介電基質材料而實質上不會移除孔形成質；c) 使介電基質材料受到一些條件以移除至少部分之孔形成質而形成多孔介電材料層且實質上不會降解該介電材料；d) 將該介電層圖案化；e) 於該圖案化之介電層上沉積金屬膜；以及 f) 將該膜平坦化以形成電子元件。

[本發明之詳細說明]

除非文章中另有其它清楚說明，否則本說明書中所使用之下列縮寫將具有下列意義： $^{\circ}\text{C}$ = 攝氏溫度；nm = 奈米 g = 克；wt% = 重量%；GPC = 凝膠滲透層析法；L = 升；mL = 毫升；及 MAPS = (三甲氧矽烷基) 丙基甲基丙烯酸酯。

名詞" (甲基) 丙烯酸" 包含丙烯酸及甲基丙烯酸二者，而名詞" (甲基) 丙烯酸酯" 包含丙烯酸酯及甲基丙烯

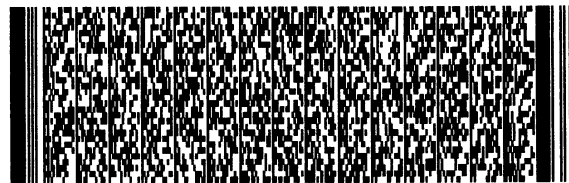
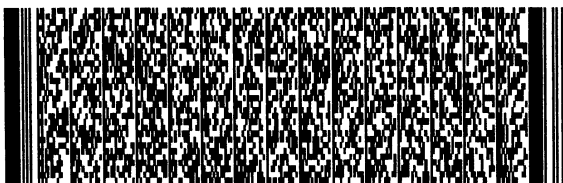


五、發明說明 (5)

酸酯二者。同樣地，名詞"(甲基)丙烯醯胺"係指丙烯醯胺及甲基丙烯醯胺二者。"烷基"包含直鏈、分支及環狀烷基。名詞"孔形成質"係指形成孔的材料，其為分散於介電材料中之聚合材料或粒子，該聚合材料或粒子隨後予以移除而於介電材料中產生細孔、孔隙或自由容積。因此，名詞"可移除之孔形成質"、"可移除之聚合物"及"可移除之粒子"於本說明書中可彼此交換使用。本說明書中之名詞"細孔"、"孔隙"及"自由容積"於本說明書中可彼此交換使用。"交聯者"及"交聯劑"於本說明書中可彼此交換使用。"聚合物"係指聚合物及低聚合物。名詞"聚合物"亦包含同元聚合物及共聚物。名詞"低聚合物"或"低聚合"係指二聚物、三聚物及四聚物等。"單體"係指任何能聚合之乙烯系或炔系不飽和化合物。該等單體可含有一個或多個雙鍵或三鍵。

名詞"B-階段"係指未經固化之介電基質材料。"未經固化"係指任何可聚合或可固化之介電材料例如利用縮合反應以形成較高分子量之材料，例如塗層或膜。該B-階段材料可為單體、低聚合物或其混合物。B-階段材料進一步意指包含聚合材料與單體、低聚合物或單體及低聚合物混合物之混合物。

粒度係利用標準動態光散射技術測定。利用LaPlace轉換法將所有相關函數轉換成流體動力大小，例如CONTIN。除非另有說明，否則所有量均為重量%及所有比例係以重量計。本發明包含所有數值範圍及可以任何順序



五、發明說明 (6)

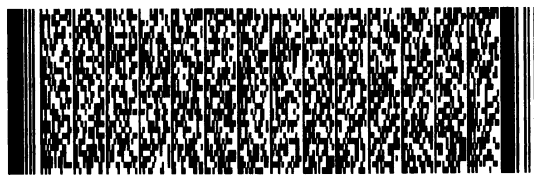
結合，但除了其數值範圍明顯地被限制加至100%之外。

本發明提供一種製備多個交聯溶液聚合物粒子之方法，包括下列步驟：a)提供包含一種或多種單體及一種或多種交聯劑之單體進料；b)提供包含聚合引發劑之聚合引發劑進料；c)提供含有一種或多種反應溶劑之反應容器；d)加熱一種或多種反應溶劑至足以活化該聚合引發劑之溫度；及e)將該引發劑進料及該單體進料添加至該反應容器中，而其添加速率為可使一種或多種單體於一種或多種反應溶劑中之濃度實質上不變。

本發明可使用多種單體。適合之單體包含，但不限於：(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯醯胺、烷基(甲基)丙烯酸酯、烯基(甲基)丙烯酸酯、芳族(甲基)丙烯酸酯、乙烯基芳族單體、含氮化合物和其硫代類似物、及經取代之乙烯單體。較佳為至少一種單體係選自(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯醯胺、烷基(甲基)丙烯酸酯、烯基(甲基)丙烯酸酯、芳族(甲基)丙烯酸酯、乙烯基芳族單體、含氮化合物和其硫代類似物、及經取代之乙烯單體。熟知此技藝者瞭解可適合使用一種以上之單體。

典型地，本發明所用之烷基(甲基)丙烯酸酯為(C₁-C₂₄)烷基(甲基)丙烯酸酯。適合之烷基(甲基)丙烯酸酯包含，但不限於，"低餾份"烷基(甲基)丙烯酸酯、"中餾份"烷基(甲基)丙烯酸酯及"高餾份"烷基(甲基)丙烯酸酯。

"低餾份"烷基(甲基)丙烯酸酯典型地為含有1至6個



五、發明說明 (7)

碳原子之烷基者。適合之低餾份烷基(甲基)丙烯酸酯包含,但不限於:甲基丙烯酸甲酯("MMA")、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯("BMA")、丙烯酸丁酯("BA")、甲基丙烯酸異丁酯("IBMA")、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸環己酯、丙烯酸環己酯及其混合物。

"中餾份"烷基(甲基)丙烯酸酯典型地為含有7至15個碳原子之烷基者。適合之中餾份烷基(甲基)丙烯酸酯包含,但不限於:丙烯酸2-乙基己基酯("EHA")、甲基丙烯酸2-乙基己基酯、甲基丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸癸酯、甲基丙烯酸異癸酯("IDMA",以分支(C_{10})烷基異構物混合物為主)、甲基丙烯酸十一酯、甲基丙烯酸十二酯(亦已知為甲基丙烯酸月桂酯)、甲基丙烯酸十三酯、甲基丙烯酸十四酯(亦已知為甲基丙烯酸肉豆蔻酯)、甲基丙烯酸十五酯及其混合物。特別有用之混合物包含甲基丙烯酸十二-十五酯("DPMA"),十二烷基、十三烷基、十四烷基及十五烷基甲基丙烯酸酯之直鏈及支鏈異構物之混合物;及甲基丙烯酸月桂-肉豆蔻酯("LMA")。

"高餾份"烷基(甲基)丙烯酸酯典型地為含有16至24個碳原子之烷基者。適合之高餾份烷基(甲基)丙烯酸酯包含,但不限於:甲基丙烯酸十六烷酯、甲基丙烯酸十七烷酯、甲基丙烯酸十八烷酯、甲基丙烯酸十九烷酯、甲基丙烯酸二十級烷酯、甲基丙烯酸二十烷酯及其混合物。特別有用之高餾份烷基(甲基)丙烯酸酯之混合物包含,但

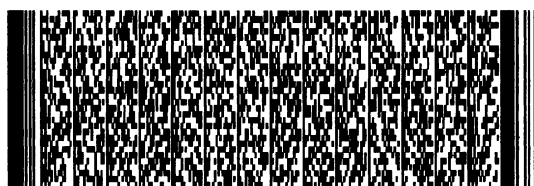
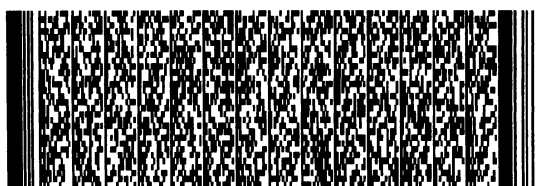


五、發明說明 (8)

不限於：甲基丙烯酸鯨蠟-二十烷酯 ("CEMA")，其為甲基丙烯酸十六烷酯、甲基丙烯酸十八烷酯、甲基丙烯酸二十級烷酯及甲基丙烯酸二十烷酯之混合物；及甲基丙烯酸鯨蠟-硬脂基酯 ("SMA")，其為甲基丙烯酸十六烷酯及甲基丙烯酸十八烷酯之混合物。

上述之中餾份及高餾份之烷基（甲基）丙烯酸酯單體通常係藉使用工業級長鏈脂族醇之標準酯化步驟而製備。該等市售之醇類為含有10及15個或16及20個碳原子之不同鏈長烷基之醇類混合物。該等醇類之實例為Vista化學公司製造的各種齊格勒(Ziegler)催化之ALFOL醇類（例如ALFOL 1618及ALFOL 1620）、Shell化學公司製造的各種齊格勒催化之NEODOL醇類（例如NEODOL 25L）及自然衍生之醇類（Proctor & Gamble公司製造的TA-1684及CO-1270）。結果，本發明目標為烷基（甲基）丙烯酸酯意指不僅包含所列舉之個別烷基（甲基）丙烯酸酯而且包含以所列舉之特定烷基（甲基）丙烯酸酯為主要量之烷基（甲基）丙烯酸酯混合物。

本發明所用之烷基（甲基）丙烯酸酯單體可為單一種單體或為烷基部分具有不同碳原子數目之混合物。此外，本發明所用之甲基丙烯醯胺及烷基（甲基）丙烯酸酯之單體可視需要經取代。適合之視需要經取代之（甲基）丙烯醯胺及烷基（甲基）丙烯酸酯之單體包含，但不限於：羥基(C_2-C_6)烷基（甲基）丙烯酸酯、二烷基胺基(C_2-C_6)-烷基（甲基）丙烯酸酯及二烷基胺基(C_2-C_6)烷基（甲基）丙



五、發明說明 (9)

烯 醯 胺。

特別有用之經取代之烷基（甲基）丙烯酸酯單體為於烷基中具有一個或多個羥基者，特別是於烷基的 β -位置（2-位置）上具有羥基者。其經取代烷基為分支或未分支之（ C_2-C_6 ）烷基之羥烷基（甲基）丙烯酸酯單體為較佳。適合之羥烷基（甲基）丙烯酸酯單體包含，但不限於：甲基丙烯酸2-羥乙酯（"HEMA"）、丙烯酸2-羥乙酯（"HEA"）、甲基丙烯酸2-羥丙酯、甲基丙烯酸1-甲基-2-羥乙酯、丙烯酸1-甲基-2-羥丙酯、丙烯酸1-甲基-2-羥乙酯、甲基丙烯酸2-羥丁酯、丙烯酸2-羥丁酯及其混合物。較佳之羥烷基（甲基）丙烯酸酯單體為HEMA、甲基丙烯酸1-甲基-2-羥乙酯、甲基丙烯酸2-羥丙酯及其混合物。後二單體之混合物通常稱為"甲基丙烯酸羥丙酯"或"HPMA"。

本發明所用其它經取代之（甲基）丙烯酸酯及（甲基）丙烯酸醯胺單體為烷基中具有二烷胺基或二烷胺基烷基者。經取代之（甲基）丙烯酸酯及（甲基）丙烯酸醯胺之實例包含，但不限於：甲基丙烯酸二甲胺基乙酯、丙烯酸二甲胺基乙酯、N,N-二甲胺基乙基甲基丙烯酸醯胺、N,N-二甲胺基丙基甲基丙烯酸醯胺、N,N-二甲胺基丁基甲基丙烯酸醯胺、N,N-二乙胺基乙基甲基丙烯酸醯胺、N,N-二乙胺基丙基甲基丙烯酸醯胺、N,N-二乙胺基丁基甲基丙烯酸醯胺、N-(1,1-二甲基-3-氧丁基)丙烯酸醯胺、N-(1,3-二苯基-1-乙基-3-氧丁基)丙烯酸醯胺、N-(1-甲基-1-苯基-3-氧丁基)甲基丙烯酸醯胺及2-羥乙基丙烯酸醯胺、胺乙基伸乙基脲之N-



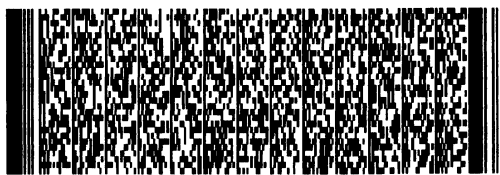
五、發明說明 (10)

甲基丙烯醯胺、N-甲基丙烯氧基乙基嗎啉、二甲胺基丙胺之N-馬來醯亞胺及其混合物。

本發明所用之其它經取代之(甲基)丙烯酸酯單體為含矽之單體，例如 γ -丙基三(C_1-C_6)烷氧基矽烷基(甲基)丙烯酸酯，例如(三甲氧基矽烷基)丙基甲基丙烯酸酯、 γ -丙基三(C_1-C_6)烷基矽烷基(甲基)丙烯酸酯、 γ -丙基二(C_1-C_6)烷氧基(C_1-C_6)烷基矽烷基(甲基)丙烯酸酯、 γ -丙基二(C_1-C_6)烷基(C_1-C_6)烷氧基矽烷基(甲基)丙烯酸酯、乙烯基三(C_1-C_6)烷氧基矽烷基(甲基)丙烯酸酯、乙烯基二(C_1-C_6)烷氧基(C_1-C_6)烷基矽烷基(甲基)丙烯酸酯、乙烯基(C_1-C_6)烷氧基二(C_1-C_6)烷基矽烷基(甲基)丙烯酸酯、乙烯基三(C_1-C_6)烷基矽烷基(甲基)丙烯酸酯及其混合物。

本發明所用作為不飽和單體之乙烯基芳族單體包含，但不限於：苯乙烯("STY")、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、p-甲基苯乙烯、乙基乙烯基苯、乙烯基萘、乙烯基二甲苯及其混合物。乙烯基芳族單體亦包含其相對應之經取代之對應物，例如鹵化衍生物(例如含一個或多個如氟、氯或溴之鹵基)；及硝基、氰基、(C_1-C_{10})烷氧基、鹵代(C_1-C_{10})烷基、羰基(C_1-C_{10})烷氧基、羧基、胺基及(C_1-C_{10})烷基胺基之衍生物等。

本發明作為不飽和單體之含氮化合物和其硫代類似物包含，但不限於：乙烯基吡啶(例如2-乙烯基吡啶或4-乙烯基吡啶)；低級烷基(C_1-C_8)取代之N-乙烯基吡啶(例如

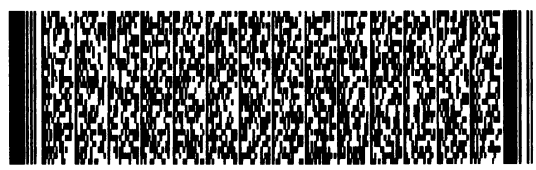


五、發明說明 (11)

2-甲基-5-乙烯基吡啶、2-乙基-5-乙烯基吡啶、3-甲基-5-乙烯基吡啶、2,3-二甲基-5-乙烯基吡啶及2-甲基-3-乙基-5-乙烯基吡啶)；甲基取代之喹啉及異喹啉；N-乙烯基己內醯胺；N-乙烯基丁內醯胺；N-乙烯基吡咯烷酮；乙烯基咪唑；N-乙烯基呋唑；N-乙烯基-琥珀醯亞胺；(甲基)丙烯腈；o-, m-, 或 p-胺基苯乙烯；馬來醯亞胺；N-乙烯基-噁唑烷酮；N,N-二甲基胺乙基-乙烯基-醚；乙基-2-氰基丙烯酸酯；乙烯基乙腈；N-乙烯基酞醯亞胺；N-乙烯基-吡咯烷酮(例如N-乙烯基-硫代-吡咯烷酮、3-甲基-1-乙烯基-吡咯烷酮、4-甲基-1-乙烯基-吡咯烷酮、5-甲基-1-乙烯基-吡咯烷酮、3-乙基-1-乙烯基-吡咯烷酮、3-丁基-1-乙烯基-吡咯烷酮、3,3-二甲基-1-乙烯基-吡咯烷酮、4,5-二甲基-1-乙烯基-吡咯烷酮、5,5-二甲基-1-乙烯基-吡咯烷酮、3,3,5-三甲基-1-乙烯基-吡咯烷酮、4-乙基-1-乙烯基-吡咯烷酮、5-甲基-5-乙基-1-乙烯基-吡咯烷酮及3,4,5-三甲基-1-乙烯基-吡咯烷酮)；乙烯基吡咯；乙烯基苯胺；及乙烯基六氫吡啶。

本發明所用作為不飽和單體之經取代乙烯單體包含，但不限於：烯丙基單體、乙酸乙烯酯、乙烯基甲醯胺、乙烯基氯、乙烯基氟、乙烯基溴、亞乙烯基氯、亞乙烯基氟及亞乙烯基溴。

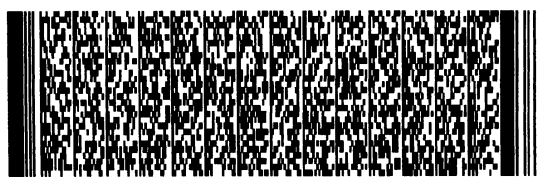
於例如特定電子方面應用之特定應用上，特別有用之單體包含含有矽烷基之單體或聚(環氧化物)單體。含有矽烷基之單體或聚(環氧化物)單體可作為單體或交聯劑



五、發明說明 (12)

或二者。任何含矽單體可用作為本發明之含矽烷基單體。該等含矽烷基單體的矽部分可具反應性或非反應性。含有"反應性"矽烷基單體之實例包含含有一個或多個烷氧基或乙醯氧基者，例如，但不限於：含有三甲氧矽烷基之單體、含有三乙氧矽烷基之單體及含有甲基二甲氧矽烷基之單體等。含有"非反應性"矽烷基單體之實例包含含有烷基、芳基、烯基或其混合物者，例如但不限於：含有三甲基矽烷基之單體、含有三乙基矽烷基之單體及含有苯基二甲基矽烷基之單體等。聚合粒子包含作為聚合單元之含有矽烷基之單體，意指包含藉由聚合含有矽烷基部分之單體而製得之該等粒子。但並未意指包含含有僅作為尾端覆蓋單元(capping units)之矽烷基部分之線型聚合物。於特定應用上，含有矽烷基之單體較佳不是矽氧烷，因此本發明聚合物粒子更佳為不含矽氧烷單體者。

含有矽烷基之適合單體包含，但不限於：乙烯基三甲基矽烷、乙烯基三乙基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、 γ -三甲氧矽烷基丙基(甲基)丙烯酸酯、二乙烯基矽烷、三乙烯基矽烷、二甲基二乙烯基矽烷、二乙烯基甲基矽烷、甲基三乙烯基矽烷、二苯基二乙烯基矽烷、二乙烯基苯基矽烷、三乙烯基苯基矽烷、二乙烯基甲基苯基矽烷、四乙烯基矽烷、烯丙氧基-第三丁基二甲基矽烷、烯丙氧基三甲基矽烷、烯丙基三乙氧基矽烷、烯丙基三異丙基矽烷、烯丙基三甲氧基矽烷、烯丙基三甲基矽烷、烯丙基三苯基矽烷、二乙氧基甲基乙烯基矽



五、發明說明 (13)

烷、二乙基甲基乙烯基矽烷、二甲基乙氧基乙烯基矽烷、二甲基苯基乙烯基矽烷、乙氧基二苯基乙烯基矽烷、甲基雙(三甲基矽烷氧基)乙烯基矽烷、三乙醯氧基乙烯基矽烷、三乙氧基乙烯基矽烷、三乙基乙烯基矽烷、三苯基乙烯基矽烷、參(三甲基矽烷氧基)乙烯基矽烷、乙烯氧基三甲基矽烷及其混合物。

形成本發明粒子之含矽烷基之單體用量，以所用單體之總重計，典型為約1至約99重量%。含矽烷基之單體較佳係以1至約80重量%，更佳以約5至約75重量%的量存在。

適合之聚(環氧化物)單體包含，但不限於，聚(環氧丙烷)單體、聚(環氧乙烷)單體、聚(環氧乙烷/環氧丙烷)單體、聚(丙二醇)(甲基)丙烯酸酯、聚(丙二醇)烷基醚(甲基)丙烯酸酯、聚(丙二醇)苯基醚(甲基)丙烯酸酯、聚(丙二醇)4-壬基酚醚(甲基)丙烯酸酯、聚(乙二醇)(甲基)丙烯酸酯、聚(乙二醇)烷基醚(甲基)丙烯酸酯、聚(乙二醇)苯基醚(甲基)丙烯酸酯、聚(丙二醇/乙二醇)烷基醚(甲基)丙烯酸酯及其混合物。較佳之聚(環氧化物)單體包含三羥甲基丙烷乙醇酯三(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷丙醇酯三(甲基)丙烯酸酯及聚(丙二醇)甲基醚丙烯酸酯等。特別適合之聚(丙二醇)甲基醚丙烯酸酯單體為具有分子量在約200至約2000範圍內者。本發明所用之聚(環氧乙烷/環氧丙烷)單體可為線型、嵌段或接枝共聚物。該等單體



五、發明說明 (14)

典型具有約1至約50，較佳約2至約50之聚合度。

以所用單體之總重計，本發明粒子所用之聚（環氧化物）單體之量典型為約1至約99重量%。聚（環氧化物）單體之量較佳為約2至約90重量%，更佳為約5至約80重量%。

本發明可使用多種交聯劑。本發明適合使用任何量之交聯劑。以聚合物之總重計，本發明聚合物典型含有至少1重量%。以聚合物之重量計，本發明粒子可有效使用高達且包含100%之交聯劑。交聯劑之量較佳為1至80%，更佳為1至60%，又更佳為1至30%。於特定聚合系統中，特別是在含矽烷基之單體系統中高量之交聯劑（例如高於約30%）會造成凝膠之形成。

本發明所用之適合交聯劑包含二、三、四或更多重官能性之乙烯系不飽和單體。本發明所用之交聯劑實例包含，但不限於：三乙烯基苯、二乙烯基甲苯、二乙烯基吡啶、二乙烯基萘、二乙烯基二甲苯；及例如乙二醇二丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、二乙二醇二乙烯基醚、三乙烯基環己烷、烯丙基甲基丙烯酸酯（"ALMA"）、乙二醇二甲基丙烯酸酯（"EGDMA"）、二乙二醇二甲基丙烯酸酯（"DEGDMA"）、丙二醇二甲基丙烯酸酯、丙二醇二丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯（"TMPTMA"）、二乙烯基苯（"DVB"）、縮水甘油甲基丙烯酸酯、2,2-二甲基丙烷1,3二丙烯酸酯、1,3-丁二醇二丙烯酸酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、二乙二醇二丙烯酸



五、發明說明 (15)

酯、二乙二醇二甲基丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇200二丙烯酸酯、四乙二醇二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、乙氧基化雙酚A二丙烯酸酯、乙氧基化雙酚A二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇600二甲基丙烯酸酯、聚(丁二醇)二丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三乙氧基三丙烯酸酯、甘油丙氧基三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、季戊四醇四甲基丙烯酸酯、二季戊四醇單羥基五丙烯酸酯、二乙烯基矽烷、三乙烯基矽烷、二甲基二乙烯基矽烷、二乙烯基甲基矽烷、甲基三乙烯基矽烷、二苯基二乙烯基矽烷、二乙烯基苯基矽烷、三乙烯基苯基矽烷、二乙烯基甲基苯基矽烷、四乙烯基矽烷、二甲基乙烯基二矽氧烷、聚(甲基乙烯基矽氧烷)、聚(乙烯基氫矽氧烷)、聚(苯基乙烯基矽氧烷)及其混合物。

本發明聚合反應可為陰離子聚合反應或自由基聚合反應。較佳為自由基聚合反應。本發明孔形成質之自由基聚合反應中所用之引發劑包含，但不限於，一種或多種：過酯類、二烷基過氧化物、烷基氫過氧化物、過硫酸鹽、偶氮引發劑及氧化還原引發劑等。特別有用之自由基引發劑包含，但不限於：苯醌過氧化物、過辛酸第三丁酯、過氧特戊酸第三戊酯、對異丙基苯氫過氧化物及偶氮化合物(例如偶氮異丁腈及2,2'-偶氮雙(2-甲基丁腈))。當使用該等自由基引發劑，部分之引發劑會併入聚合物而作



五、發明說明 (16)

為端基。較佳之自由基引發劑為過氧特戊酸第三戊酯或苯醌過氧化物。以總單體重量計，自由基引發劑之用量典型為0.05至10重量%。應了解，可使用一種以上聚合引發劑。

可視需要使用鏈轉移劑以製備本發明聚合物。適合之鏈轉移劑包含，但不限於：烷基硫醇（例如十二基硫醇）及具活化氫之芳族烴（例如甲苯）。將該等視需要之鏈轉移劑添加至單體進料。當在電子方面應用上使用本發明交聯聚合物粒子時，較佳之視需要鏈轉移劑為不含硫之鏈轉移劑。

以任何順序結合一種或多種單體和一種或多種交聯劑而製備單體進料。該單體進料可視需要包含一種或多種溶劑。較佳視需要之溶劑為可使用於反應容器中者。當使用該等溶劑時，典型使用相對較少量之溶劑，但亦可使用較多量之溶劑。

聚合引發劑進料包含一種或多種聚合引發劑。當使用分開之聚合引發劑進料時，較佳包含一種或多種溶劑。適合之溶劑為可特定使用於反應容器中者。較佳之溶劑為可使用於反應容器中者。

可將視需要之鏈轉移劑添加至單體進料、聚合引發劑進料、反應容器中之溶劑或其任何組合中。

於另一實施例中，於添加至反應容器之前可先將單體進料及聚合引發劑進料予以結合。該結合可藉由將二種進料結合成單一進料或以任何順序製備僅一進料，該進料包



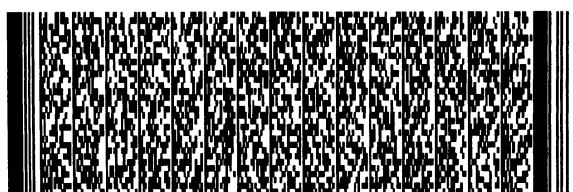
五、發明說明 (17)

含一種或多種單體、一種或多種交聯劑、聚合引發劑、視需要一種或多種溶劑及視需要鏈轉移劑。

本發明方法中，將單體進料及聚合引發劑進料二者添加至含有一種或多種有機溶劑之聚合反應容器中。於添加單體進料及聚合引發劑進料之前，可先將反應容器中之有機溶劑加熱至足以活化聚合引發劑之溫度（亦即引發聚合反應）。所使用之特定溫度係依所使用之特定聚合引發劑而定。聚合引發劑之活化或分解溫度為習知。因此，該特定溫度之選擇為熟習此技藝者所知。典型地，溶劑溫度為 50°C 至 130°C ，較佳為 55°C 至 125°C 。例如，一種或多種溶劑之溫度係選擇使聚合引發劑之半生期在1分鐘至4小時，較佳在5分鐘至60分鐘，及較佳在10分鐘至45分鐘之範圍內。一般瞭解引發劑之半生期可長於60分鐘。

本發明可使用多種溶劑。"溶劑"係指有機溶劑。溶劑實例包含，但不限於，烴類（例如烷類、氟化烴類及芳族烴類）、醚類、酮類、酯類、醇類及其混合物。特別適合之溶劑包含十二烷、1,3,5-三甲基苯、二甲苯、苯醚、 γ -丁內酯、乳酸乙酯、丙二醇單甲基醚乙酸酯、己內酯、2-庚酮、環己酮、甲基異丁基酮、二異丁基酮、丙二醇單甲基醚、癸醇及第三丁醇。

典型地，將單體進料添加至加熱之溶劑中，其添加速率為可使一種或多種單體於一種或多種反應溶劑中之濃度實質上係不變。雖然不打算侷限於理論，但咸信一種或多種單體及一種或多種交聯劑係以與添加單體至溶劑之速率



五、發明說明 (18)

實質上相同之速率進行聚合反應。因此，咸信反應溶劑中之單體濃度於聚合反應過程中不會增加。本發明聚合反應係在高度稀釋之條件下（即非常高之瞬時溶劑（instantaneous solvent）對單體之比例）進行。高度稀釋之條件可提供習知方法相當大的改進，該改進方法不需監測反應且實質上可減少或消除凝膠形成。因此，本發明聚合反應可進行至聚合反應結束並可明顯地減少凝膠形成或根本無凝膠形成。

當各別添加聚合引發劑進料時，可依各種速率添加至反應容器中。在一實施例中，以與單體進料之速率實質上相同之速率添加聚合引發劑進料。以一速率添加聚合引發劑進料，以提供至少足夠之聚合引發劑至反應容器中使一種或多種單體進行聚合反應並使一種或多種單體於反應容器中之濃度於整個聚合反應過程中實質上保持不變。

完成單體進料添加之後，將於溶劑中其他整分之一系列聚合引發劑添加至反應。典型地，將引發劑添加至反應，接者在添加下一次引發劑量之前先維持一段貯留時間使反應進行。一般是添加引發劑三次。於另一實施例中，可使用螺紋梳刀進料，以代替引發劑注料或成為引發劑注料以外之另一進料。當將引發劑進料各別添加至反應容器時，特別適合使用該螺紋梳刀進料。於添加最後引發劑量之後，維持反應混合物30分鐘至4小時以完全分解所有之引發劑並驅使反應完成。

聚合反應完成時，反應溶劑中含有多個交聯溶液聚合



五、發明說明 (19)

物粒子。可用溶液中之該等粒子或藉由習知方法予以分離。典型地，本發明交聯溶液聚合物粒子之分子量係在5,000至1,000,000，較佳在10,000至500,000，更佳在10,000至100,000之範圍內。

根據本發明，驚異地發現可製備具有廣範圍粒度之交聯溶液聚合物粒子。典型地，多個本發明聚合物粒子之平均粒度為 ≤ 100 nm，較佳為 ≤ 50 nm，更佳為 ≤ 40 nm。其它多個本發明聚合物粒子之平均粒度為 ≤ 30 nm、 ≤ 25 nm、 ≤ 20 nm、 ≤ 15 nm或 ≤ 10 nm。特別適合之多個聚合物粒子之平均粒度為 ≤ 8 nm、 ≤ 5 nm、 ≤ 3 nm或 ≤ 2 nm。根據本發明亦可製備多個具有0.75 nm至1 nm平均粒度的聚合物粒子。適合之平均粒度範圍為0.75 nm至100 nm，較佳0.75 nm至50 nm，更佳1 nm至30 nm，又更佳1 nm至20 nm，最佳1 nm至10 nm。

本發明之優點為可獲得狹窄的粒度分布。多分散度係習知多個聚合物粒子之粒度分布測量基準。根據下式由重量平均大小(d_w)及數量平均大小(d_n)來計算本文所用之多分散度("PD")：

$$PD = (d_w) / (d_n)$$

$$d_n = \sum n_i d_i / \sum n_i$$

$$d_w = \sum n_i d_i^2 / \sum n_i d_i$$

其中 n_i 為具有 d_i 粒度粒子的數目。根據本發明，可製備具有粒度多分散度在1至15，較佳1至10，更佳1至7，又更佳1至5範圍內之粒子。使用鏈轉移劑可獲得較狹窄之多分散



五、發明說明 (20)

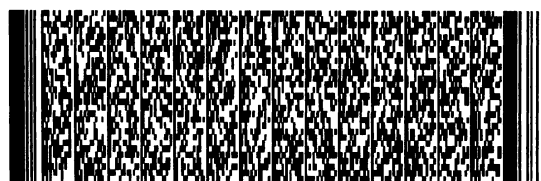
度。

根據本發明可製備具有狹窄多分散度的小聚合物粒子（例如具有平均粒度 ≤ 30 nm者）。因此，本發明提供多個交聯溶液聚合物粒子，該等粒子具有 ≤ 30 nm之平均粒度及1至15範圍內之粒度多分散度。較佳為粒子之平均粒度為 ≤ 20 nm，較佳為 ≤ 10 nm，又較佳為 ≤ 5 nm。

可製備任何大小之本發明聚合物粒子以適合所需之應用。可藉由改變聚合反應過程中之單體稀釋度、反應溫度或二者而修改或調整粒度。例如，較大粒子可藉由在聚合反應過程中增加反應容器中之單體濃度而獲得。同樣地，藉由降低單體之濃度（即增加稀釋度），可製備具有較小粒度之粒子。

本發明另一優點為可製備實質上不含大或非常大粒子之聚合物粒子。特別是，根據本發明可製備多個聚合物粒子，該等聚合物粒子實質上不含100 nm或100 nm以上粒度、50 nm或50 nm以上粒度、30 nm或30 nm以上粒度、或20 nm或20 nm以上粒度之粒子。實質上不含較大或非常大粒子之聚合物粒子在需要實質上大小均勻之小聚合物粒子應用上（例如電子工業之多孔介電材料製造上）特別有用。因此，本發明提供多個具有 ≤ 10 nm平均粒度之交聯溶液聚合物粒子，其中多個聚合物粒子實質上不含30 nm粒度之聚合物粒子。較佳粒子具有 ≤ 5 nm之平均粒度。更佳為該等粒子實質上不含20 nm粒度之聚合物粒子。

本發明聚合物粒子適合各種用途。適合之用途為任何



五、發明說明 (21)

需使用習知溶液聚合物粒子者，例如塗層（例如塗料及清漆等）；黏合劑；建造產品（例如膠泥、填隙劑及密封劑等）；磨光劑；蠟；電子方面的應用（例如光阻、電鍍光阻、鍍錫掩模、抗反射塗層及用以形成多孔材料之孔形成質）；及光電方面的應用（例如塗層、膜及用以減少材料折射率之如波導管及光學開關等）。

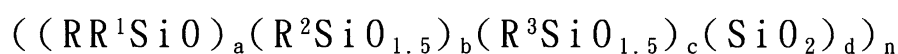
本發明交聯溶液聚合物粒子可用作孔形成質以減低介電材料，特別是低介電常數("k")材料之介電常數。低k材料為任何具有低於4之介電常數材料。本發明所用之適合介電材料包含，但不限於：無機基質材料（例如矽、硼或鋁之碳化物、氧化物、氮化物及氟氧化物）；矽酮；矽氧烷（例如矽倍半氧烷）；矽酸鹽；矽胺烷；以及有機基質材料（例如苯并環丁烯、聚（芳基酯）、聚（醚酮）、聚碳酸酯、聚醯亞胺、氟化聚醯亞胺、聚原冰片烯、聚（伸芳基醚）、聚芳族烴（例如聚萘）、聚喹啉、聚（全氟烴）（例如聚（四氟乙烯））及聚苯并噻唑）。可購得商品名為TEFLON、AVATREL、BCB、AEROGEL、XEROGEL、PARYLENE F及PARYLENE N係特別適合之介電材料。適合之矽倍半氧烷組成物包含，但不限於氫矽倍半氧烷、烷基矽倍半氧烷（例如甲基矽倍半氧烷）、芳基矽倍半氧烷（例如苯基矽倍半氧烷）及其混合物（例如烷基/氫、芳基/氫或烷基/芳基之矽倍半氧烷）。較佳之介電材料為矽倍半氧烷及更佳為氫矽倍半氧烷、甲基矽倍半氧烷、苯基矽倍半氧烷、含有氫矽倍半氧烷作為主要成分之介電材料混合



五、發明說明 (22)

物、或其混合物。該等介電材料係市售可得或可藉由已知方法製得。例如於美國專利第3,615,272號中揭示氫矽倍半氧烷之製備方法。典型地，本發明所用之矽倍半氧烷係作為低聚合物材料，通常具有8至20個重複單元。

較佳介電材料為B-階段之有機聚氧化矽材料。B-階段之有機聚氧化矽（或有機矽氧烷）意指包含矽、碳、氧及氫之化合物，並具有下式：



其中R、R¹、R²及R³係獨立選自氫、(C₁-C₆)烷基、芳基及經取代之芳基；a、c及d獨立為0至1之數目；b為0.2至1之數目；n為約3至約10,000之整數；但需a+b+c+d = 1；且需至少R、R¹、R²中之一不是氫。"經取代之芳基"係指芳基之一個或多個氫經其它取代基（例如氟基、羥基、巰基、鹵基、(C₁-C₆)烷基及(C₁-C₆)烷氧基等）取代。上式中，a、b、c及d代表每一成分之莫耳比。該等莫耳比可於0與約1之間變化。較佳a為0至約0.8。亦較佳c為0至約0.8。更佳d為0至約0.8。上式中，n係指B-階段材料中重複單元之數目。n為約3至約1000之整數。應瞭解在任何固化步驟之前，B-階段有機聚氧化矽介電基質材料可包含一個或多個羥基或烷氧基尾端覆蓋或側鍊官能基。該尾端覆蓋或側鍊官能基為熟習此技藝者所知。

當用作孔形成質時，可將本發明聚合物粒子直接添加

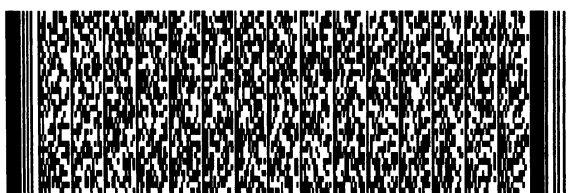


五、發明說明 (23)

至B-階段介電基質材料中或可先純化去除可影響電子元件之電子或物理性質之雜質。孔形成質粒子之純化可藉由沉澱孔形成質粒子或吸附雜質而達成。

於製備本發明介電基質材料中，首先將孔形成質分散於或溶解於B-階段介電材料中。根據本發明可結合任何量之孔形成質與B-階段介電材料。孔形成質的用量將依所使用之特定孔形成質、所使用之特定B-階段介電材料及所得多孔介電材料需降低之介電常數程度而定。典型地，以B-階段介電材料之重量計，孔形成質之用量係在1至90重量%，較佳在10至80重量%，更佳在15至60重量%，甚至更佳在20至30重量%之範圍內。典型地，首先將B-階段基質材料溶解於適合之高沸騰溶劑中而形成溶液，該溶劑例如為甲基異丁基酮、二異丁基酮、2-庚酮、 γ -丁內酯、 γ -己內酯、乳酸乙酯丙二醇單甲基醚乙酸酯、丙二醇單甲基醚、苯醚、苯甲醚、乙酸正-戊酯、乙酸正-丁酯、環己酮、N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N'-二甲基伸丙基脲、1,3,5-三甲基苯、二甲苯、或其混合物。然後將孔形成質粒子分散於或溶解於溶液中。然後藉由習知方法（例如旋轉塗布、噴霧塗布或刮片）將所得分散液沉積於基板上而形成膜或層。

較佳，當交聯溶液聚合物粒子用作為孔形成質時，其平均粒度為 ≤ 30 nm，更佳為 ≤ 20 nm，又更佳為 ≤ 10 nm，甚至更佳為 ≤ 5 nm。特別適合之粒度為 ≤ 3 nm或 ≤ 2 nm。因此，本發明進一步提供包含一種或多種B-階段介電



五、發明說明 (24)

材料及多個交聯溶液聚合物之組成物，該等溶液聚合物具有 ≤ 30 nm之平均粒度及1至15範圍內之粒度多分散度。

在另一實施例中，較佳用作孔形成質之本發明聚合物粒子實質上不含大或非常大之粒子，例如30 nm或更大，20 nm或更大或甚至20 nm或更大。因此，本發明進一步提供包含一種或多種B-階段介電材料及多個具有 ≤ 10 nm平均粒度之交聯溶液聚合物之組成物，其中多個聚合物粒子實質上不含30 nm或更大粒度之聚合物。較佳平均粒度為 ≤ 5 nm，更佳為 ≤ 3 nm，又更佳為 ≤ 2 nm。

於基板上沉積之後，將B-階段介電材料實質上固化而形成堅硬、交聯的介電基質材料而實質上不會移除孔形成質粒子。該固化步驟可利用任何習知方法包含，但不限於，加熱至引發縮合反應或用電子束照射以促進低聚合物或單體單元之自由基偶合。

一旦B-階段介電材料固化，使該膜進行一些處理以移除孔形成質但不會實質上降解該介電基質材料，即損失少於5重量%之該介電基質材料。典型地，該些條件包含使該膜曝露於熱及/或輻射，而此為熟習此技藝者所知。移除時，該孔形成質聚合物會進行解聚合或分解而形成揮發性成分或碎片，然後將該等成分或碎片自介電基質材料移除或遷移出去而產生細孔或孔隙，其中並為程序使用之載體氣體所充滿。因此，獲得具有孔隙之多孔介電材料，而孔隙之大小實質上與孔形成質之粒度相同。因此，相較於不含孔隙之材料，具有孔隙之所得介電材料有較低之介電



五、發明說明 (25)

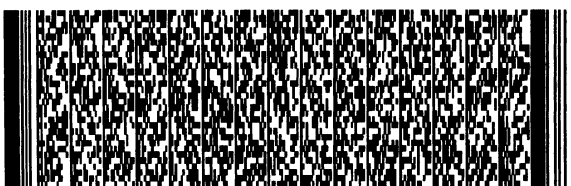
常數。

因此，本發明進一步提供一種多孔介電基質材料，包含多個具有 $\leq 5\text{ nm}$ ，較佳 $\leq 3\text{ nm}$ ，更佳 $\leq 2\text{ nm}$ 之平均直徑之細孔。然而在另一實施例中，本發明提供一種電子元件，該元件包含一層或多層多孔介電基質材料而該基質材料包含多個具有 $\leq 5\text{ nm}$ 平均直徑之細孔。

亦可後功能化(post-functionalize)本發明粒子。後功能化可具有優點，例如可利用任何習知技術進一步使孔形成質與介電材料並容。較佳當本發明聚合物粒子係作為孔形成質時，其實質上與介電材料並容。

通常作為孔形成質之本發明交聯溶液聚合物粒子須為可分散的、互溶的或於溶液中及於薄膜中實質上與宿主介電基質材料並容。為達本發明所需之優點，較佳孔形成質於溶液中須實質上係以分離、實質上不聚集或實質上不黏聚之粒子形式存在，即實質上均勻分散之細孔具有與孔形成質大小可相比之大小。此可藉由將孔形成質組成物改質使其與宿主介電基質材料"並容"而達成。於審查中相關美國專利申請案第09/460,326號(Allen等人)中即說明此種並容。

於進一步實施例中，本發明提供一種製造電子元件之方法，包括下列步驟：a)於基板上沉積一層包含B-階段介電材料之組成物而該介電材料具有多個分散其內之交聯溶液聚合孔形成質，其中該等聚合孔形成質具有 $\leq 5\text{ nm}$ 之平均粒度；b)將B-階段之介電材料固化以形成介電基質材

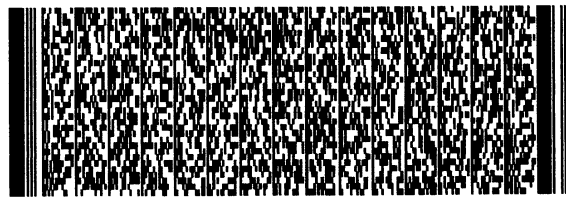
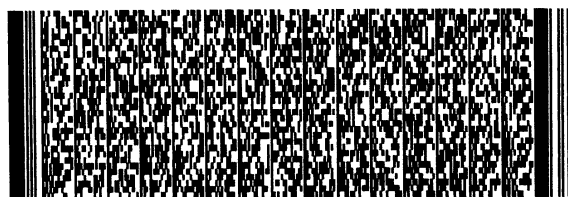


五、發明說明 (26)

料而實質上不會移除孔形成質；c)使介電基質材料進行一些處理以移除至少部分之孔形成質而形成多孔介電材料層且實質上不會降解該介電材料；d)將該介電層圖案化；e)於該圖案化之介電層上沉積金屬膜；以及f)將該膜平坦化以形成電子元件。較佳孔形成質與B-階段介電材料可實質上並容。

可利用各種習知方法（例如使用光阻）將多孔介電材料微影圖案化。在隨後之程序步驟中該圖案典型地可形成通孔及/或溝槽。該等溝槽通常延伸至基板上並與至少一個金屬通孔連接。典型地，微影圖案化步驟包含(i)以正光阻或負光阻（例如由Shipley公司（Marlborough, MA）所銷售者）塗布介電材料層；(ii)透過光罩、光阻層曝露於輻射（例如適當波長的光或電子束）而成像；(iii)對光阻層的影像進行顯影（例如使用適合之顯影劑）；及(iv)以適合之轉移技術（例如反應式離子束蝕刻）經過介電層將影像轉移至基板。視需要，在光阻塗布之前可先於介電材料上置放抗反射組成物。該等微影圖案化技術為熟習此技藝者所知。

然後在圖案化之介電層上沉積金屬膜以填滿溝槽。較佳之金屬材料包含，但不限於：銅、鎢、金、銀、鋁或其合金。利用習知技術將金屬典型地沉積在圖案化之介電層上。該等技術包含，但不限於：化學氣相沉積法（"CVD"）、電漿促進CVD、燃燒CVD（"CCVD"）、電及無電沉積法或濺鍍法等。視需要，於圖案化及蝕刻的介電材料上



五、發明說明 (27)

沉積金屬墊層（例如鎳、鉭、鈦、鎢或鉻層，包含其氮化物或其矽化物）、或例如阻障層或黏著層（如氮化矽或氮化鈦）之其他層。

將過量之金屬材料移除，例如將金屬膜平坦化，通常使所得金屬材料與圖案化之介電層的高度相同。平坦化製程典型地係利用化學/機械研磨法或選擇性濕式或乾式蝕刻法來完成。該等平坦化法為熟習此技藝者所知。

熟習此技藝者瞭解可藉由重複上述步驟而接者施用多層之介電材料（包含多層多孔介電材料）及金屬層。熟習此技藝者進一步瞭解可於任何及所有積體電路之製造方法中使用本發明組成物。

於另一實施例中，本發明提供包括多個具有 ≤ 5 nm平均直徑之聚合物粒子之光電元件。然而於另一實施例中，本發明提供包含一層或多層之多孔材料之光電元件，該多孔材料包含多個 ≤ 5 nm平均直徑之細孔。

下列實例係用以進一步說明本發明，但該些實例不擬對本發明構成侷限。

[實施例1]

丙烯酸2-乙基己酯/三羥甲基丙烷三丙烯酸酯 (EHA/TMPTMA) 共聚物係經由溶液聚合反應而形成。500 mL 反應器配備有熱電偶、溫度控制器、沖洗氣入口、具有沖洗氣出口之水冷卻回流冷凝器、攪拌器及添加漏斗。將 20.40 g 之由 18.00 g 之丙烯酸2-乙基己酯（100% 純度）、2.00 g 之三羥甲基丙烷三丙烯酸酯（100% 純度）及



五、發明說明 (28)

0.40 g之75% 溶有過氧特戊酸第三戊酯之礦油精(Luperox 554-M-75)溶液所組成之單體混合物裝填至添加漏斗。然後在加熱使反應器之內容物達到82°C之前,以氮氣沖洗含有108.73 g甲基異丁酮(MIBK)之反應器30分鐘。當反應器之內容物達到82°C時,將添加漏斗中之單體混合物歷時90分鐘均勻地添加至反應器中。單體混合物添加後30分鐘,注入三次分隔30分鐘之螺紋梳刀注料之第一次注料,其由0.40 g之75% 溶有過氧特戊酸第三戊酯之礦油精溶液及1.00 g之MIBK所組成。第三次螺紋梳刀注料結束後,反應器內容物在82°C下維持2小時以完成反應。利用gpc所形成之奈米粒子具有約2.2至5.1 nm之粒度分布。平均粒度為2.2 nm,最大粒度為5.1 nm及粒度多分散度為2.3。

[實施例2(比較例)]

丙烯酸2-乙基己酯/三羥甲基丙烷三丙烯酸酯(EHA/TMPTMA)共聚物係經由使用習知一槽反應(one-pot reaction)經由溶液聚合反應而形成。500 mL反應器配備有熱電偶、溫度控制器、沖洗氣入口、具有沖洗氣出口之水冷卻回流冷凝器及攪拌器。將128.73 g之由18.00 g之丙烯酸2-乙基己酯(100%純度)、2.00 g之三羥甲基丙烷三丙烯酸酯(100%純度)及108.73 g之甲基異丁酮(MIBK)所組成之單體混合物裝填至反應器。然後在加熱使反應器之內容物達到82°C之前,以氮氣沖洗反應器30分鐘。當反應器之內容物達到82°C時,添加0.40 g之75% 溶有過氧特戊酸第三戊酯之礦油精(Luperox 554-M-75)溶液

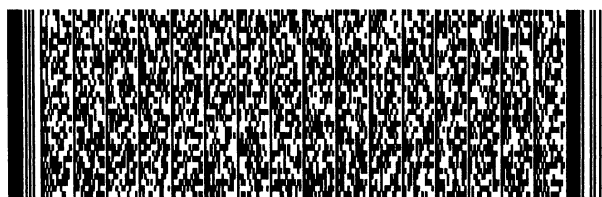


五、發明說明 (29)

作為單一注料以引發聚合反應。引發劑添加後30分鐘，注入三次分隔30分鐘之螺紋梳刀注料之第一次注料，其由0.40 g之75% 溶有過氧特戊酸第三戊酯之礦油精溶液及1.00 g之MIBK所組成。第三次螺紋梳刀注料結束後，反應器內容物在82℃下維持2小時以完成反應。利用gpc所形成之奈米粒子（比較例）具有約1.7至28.3 nm之粒度分布。平均粒度為1.7 nm，最大粒度為28.3 nm及粒度多分散度為16.6。

[實施例3至21]

根據實施例1之一般步驟製備下列交聯溶液聚合物粒子，但改變EHA對TMPTMA之比及改變反應特定反應物之理論固體百分比和其量，如表1所示。



五、發明說明 (30)

表 1

實施例	EHA/ TMPTMA 比	聚合引 發劑 (%)	固體理論 百分比	平均粒 度(nm)	最大粒 度(nm)	粒度多 分散度
3	60/40	2	15	巨凝膠	-	-
4	60/40	2	5	28.8	45.4	1.6
5	70/30	2	15	0.97	48.5	49.9
6	70/30	2	5	0.95	38.8	41
7	80/20	2	15	4.0	47.2	11.8
8	80/20	2	5	0.98	9.21	9.4
9	80/20	1	15	4.4	20.0	4.6
10	80/20	1	12.5	4.5	18.3	4.1
11	80/20	1	10	3.1	13.4	4.4
12	80/20	1	7.5	5.0	11.2	2.2
13	85/15	2	20	4.2	15.1	3.6
14	85/15	2	15	4.0	9.0	2.3
15	85/15	2	10	1.7	7.2	4.2
16	85/15	2	5	1.0	6.5	6.4
17	90/10	2	25	3.5	8.7	2.5
18	90/10	2	20	2.5	5.9	2.4
19	90/10	2	15	2.4	4.8	2.0
20	90/10	2	20	2.5	5.9	2.4
21	90/10	2	25	3.5	8.7	2.5

[實施例 22 至 32]

重複實施例 1 之步驟，但單體為 MMA 及 MAPS 而交聯劑為 DEGDMA 或 DVB。測定所得聚合物之重量平均 ("M_w") 及數量平均 ("M_n") 分子量。結果於表 2 中示出。



五、發明說明 (31)

表 2

實施例	單體比	引發劑(%)	固體理論百分比	M _w	M _n
22	MMA/MAPS/ DEGDMA 80/10/10	2	40	巨凝膠	-
23	“	2	30	巨凝膠	-
24	“	2	15	111,000	10,200
25	“	8	10.1	25,000	8600
26	“	8	5.2	19,500	8800
27	MMA/MAPS/ DVB 10/60/30	2	30	凝膠	-
28	“	2	10	95,600	12,000
29	MMA/MAPS/ DVB 20/60/20	2	30	凝膠	-
30	“	2	15	凝膠	-
31	“	2	10	469,900	30,900
32	“	2	5	110,400	19,800

[實施例 33]

以 90/10 之比使用 EHA 及 TMPTMA 並於 15% 之理論固體量下及使用 2% 之聚合引發劑，重複實施例 1 之步驟，但改變反應容器之溫度。結果於表 3 中示出。



五、發明說明 (32)

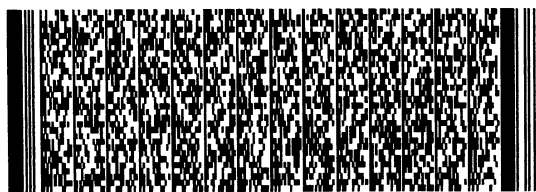
表 3

樣品	溫度(°C)	平均粒度 (nm)	最大粒度 (nm)	粒度多分散度
A	77	4.1	6.4	1.6
B	82	2.3	5.1	2.2
C	82	2.4	4.8	2.0
D	82	2.2	5.1	2.3
E	87	2.4	4.2	1.8
F	95	1.9	3.5	1.8

上述數據清楚顯示反應容器中之溶劑溫度升高時（聚合引發劑之半生期減少），所得交聯聚合物粒子之平均粒度較小且多分散度範圍較狹窄。因此，利用本發明方法可得到小且大小均勻之粒子。

[實施例 34]

重複實施例 1 之步驟，但使用不同反應物、不同反應物比例及不同反應溶劑，於每一情形下，聚合引發劑為 2%。樣品 34A 至 34C 所用之溶劑為環己酮。樣品 34D 至 34N 所用之溶劑為 MIBK。結果於表 4 中示出。



五、發明說明 (33)

表 4

樣品	單體	單體比	固體理論百分比	平均粒度(nm)	最大粒度(nm)	粒度多分散度
A	STY/DVB	90/10	15	3.1	12.8	4.2
B	“	92.5/7.5	15	12.7	19.3	1.5
C	“	95/5	15	7.2	29.2	4.0
D	EHA/TMPTMA	60/40	5	28.8	45.4	1.6
E	“	70/30	5	0.95	38.8	41.0
F	“	80/20	5	0.98	9.21	9.4
G	“	85/15	5	1.0	6.48	6.4
H	“	60/40	15	凝膠	-	-
I	“	70/30	15	0.97	48.5	50.0
J	“	80/20	15	4.0	47.2	11.8
K	“	85/15	15	4.0	9.0	2.3
L	“	90/10	15	2.2	5.1	2.3
M	“	85/15	20	4.2	15.1	3.6
N	“	90/10	20	2.5	5.9	2.4



圖式簡單說明

本 案 無 圖 式 。



四、中文發明摘要 (發明之名稱：聚合物合成法及由該聚合物合成法所製成之膜)

交聯聚合物係藉逐步方式之溶液聚合反應而製備。該等交聯聚合物適合用來製造多孔介電材料，該等多孔介電材料可用於電子元件製造上。

英文發明摘要 (發明之名稱：POLYMER SYNTHESIS AND FILMS THEREFROM)

Cross-linked polymers are prepared by solution polymerization in a step-wise manner. These cross-linked polymers are suitable for the manufacture of porous dielectric materials useful in electronic device manufacture.



71105695

91 6 1720

申請日期:

案號:

91105695

備註

類別:

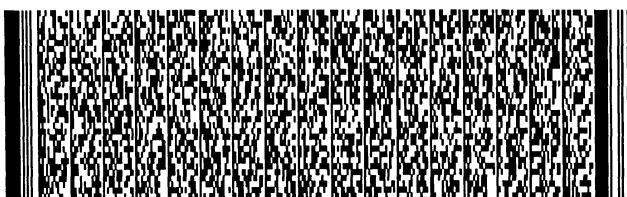
C08F 2/06, H01L 21/68

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

584639

一、 發明名稱	中文	聚合物合成法及由該聚合物合成法所製成之膜
	英文	POLYMER SYNTHESIS AND FILMS THEREFROM
二、 發明人	姓名 (中文)	1. 勞勃H·哥利 2. 麥可K·卡拉弗
	姓名 (英文)	1. ROBERT H. GORE 2. MICHAEL K. GALLAGHER
	國籍	1. 美國 2. 美國
	住、居所	1. 美國·賓州18966·南安普頓·卡許摩爾路1338號 1338 Cushmore Road, Southampton, Pennsylvania 18966, USA 2. 美國·賓州19446·蘭斯戴·威登路308號 308 Walden Lane, Lansdale, Pennsylvania 19446, USA
三、 申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 希普列公司
	姓名 (名稱) (英文)	1. SHIPLEY COMPANY, L. L. C.
	國籍	1. 美國
	住、居所 (事務所)	1. 美國·麻州01752·馬爾柏洛·森林街455號 455 Forest Street, Marlborough, Massachusetts 01752, USA
	代表人 姓名 (中文)	1. 達瑞爾·P·弗里基
	代表人 姓名 (英文)	1. DARRYL P. FRICKEY

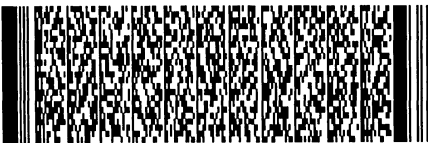


申請日期：	案號：	9/16 日 修正 補充
類別：		

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中 文	
	英 文	
二、 發明人	姓 名 (中文)	3. 游元金
	姓 名 (英文)	3. YUJIAN YOU
	國 籍	3. 中國
	住、居所	3. 美國·賓州19446·蘭斯戴·奇帕林路1號 1 Kipling Court, Lansdale, Pennsylvania 19446, USA
三、 申請人	姓 名 (名稱) (中文)	
	姓 名 (名稱) (英文)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代表人 姓 名 (中文)	
	代表人 姓 名 (英文)	



六、申請專利範圍

1. 一種製備多個交聯溶液聚合物粒子之方法，包括下列步驟：

a)提供包括一種或多種單體及一種或多種交聯劑之單體進料，其中至少一種單體係選自（甲基）丙烯酸、（甲基）丙烯醯胺、烷基（甲基）丙烯酸酯、烯基（甲基）丙烯酸酯、芳族（甲基）丙烯酸酯、乙烯基芳族單體、含氮化合物、含氮化合物之硫代類似物及經取代之乙烯單體，且其中該一種或多種交聯劑係多重官能性之乙烯系不飽和單體；

b)提供包括聚合引發劑之聚合引發劑進料；

c)提供含有一種或多種反應溶劑之反應容器；

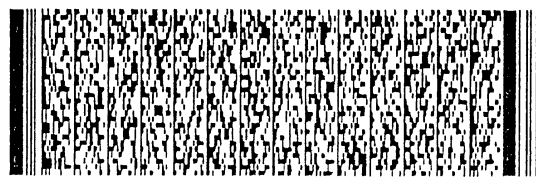
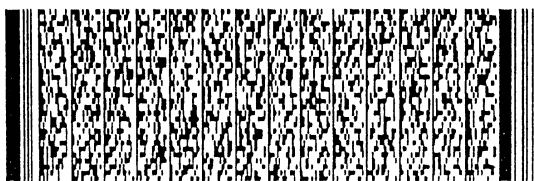
d)加熱一種或多種反應溶劑至足以活化該聚合引發劑之溫度；以及

e)將該引發劑進料及該單體進料添加至該反應容器中，而其添加速率為可使一種或多種單體於一種或多種反應溶劑中之濃度實質上係不變，其中該些交聯聚合物粒子具有 0.75nm 至 100nm 之平均粒度。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，於添加至該反應容器之前，先結合該單體進料與該聚合引發劑進料。

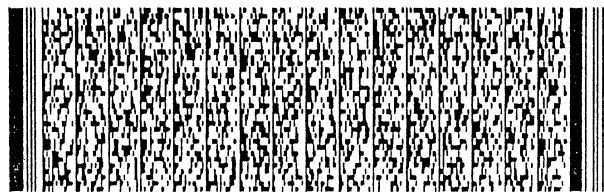
3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該聚合引發劑為自由基引發劑。

4. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中，一種或多種交聯劑係選自三乙烯基苯、二乙烯基甲苯、二乙烯基吡啶、二乙烯基萘及二乙烯基二甲苯；及例



六、申請專利範圍

如乙二醇二丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、二乙二醇二乙烯基醚、三乙烯基環己烷、烯丙基甲基丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、二乙二醇二甲基丙烯酸酯、丙二醇二甲基丙烯酸酯、丙二醇二丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、二乙烯基苯、縮水甘油甲基丙烯酸酯、2,2-二甲基丙烷1,3二丙烯酸酯、1,3-丁二醇二丙烯酸酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、二乙二醇二丙烯酸酯、二乙二醇二甲基丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇200二丙烯酸酯、四乙二醇二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、乙氧基化雙酚A二丙烯酸酯、乙氧基化雙酚A二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇600二甲基丙烯酸酯、聚(丁二醇)二丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三乙氧基三丙烯酸酯、甘油丙氧基三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、季戊四醇四甲基丙烯酸酯、二季戊四醇單羥基五丙烯酸酯、二乙烯基矽烷、三乙烯基矽烷、二甲基二乙烯基矽烷、二乙烯基甲基矽烷、甲基三乙烯基矽烷、二苯基二乙烯基矽烷、二乙烯基苯基矽烷、三乙烯基苯基矽烷、二乙烯基甲基苯基矽烷、四乙烯基矽烷、二甲基乙烯基二矽氧烷、聚(甲基乙烯基矽氧烷)、聚(乙烯基氫矽氧烷)、或聚(苯基乙烯基矽氧烷)。



六、申請專利範圍

5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該多個交聯溶液聚合物粒子具有 $\leq 30\text{nm}$ 之平均粒度及 1 至 15 之粒度多分散度。
6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該多個交聯溶液聚合物粒子具有 $\leq 10\text{nm}$ 之平均粒度，且該些聚合物粒子實質上不含 30nm 或更大粒度之聚合物粒子。
7. 如申請專利範圍第 5 或 6 項之方法，其中該多個交聯溶液聚合物粒子作為孔形成質分散於一種或多種 B-階段之介電材料內。
8. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該多個交聯溶液聚合物粒子用於形成一種多孔介電基質材料，該多孔介電基質材料包括多個具有 $\leq 5\text{nm}$ 平均直徑之細孔。
9. 如申請專利範圍第 8 項之方法，其中一種電子元件包括一層或多層之該多孔介電基質材料。

