

## 第 4 章 研究結果與討論

10-57

### 4.1 一種導電性聚合物凝膠 (an electrically conductive polymeric gel) (Ikeda, Toshiki et.al.,1995)

#### 4.1.1 定義問題

問題的範圍包括：

1. 該導電性聚合物凝膠係附著於電極 (electrode) 上【claim 3】。
2. 該導電性聚合物凝膠之用途範圍包括：(1) 一種偵測元件 (a sensor element)，該偵測元件應用於一種濕度偵測器 (a humidity sensor)、壓力偵測器 (a pressure sensor);(2) 一種固態電解質 (a solid electrolyte solution)，該固態電解質應用於電容器 (electric capacitor)、電池 (battery);(3) 一種有機體電極 (an organism-use electrode)【C1 L8-15】、【C1 L23-29】。
3. 作為導電性聚合物凝膠之丙烯醯胺類化合物 (acrylamide series) 具有特徵包括：(1) 長時間低阻抗 (a low impedance for long period of time);(2) 良好的粘著能力 (a strong adhesive property)【C1 L15-20】。
4. 作為導電性聚合物凝膠之丙烯醯胺類化合物 (acrylamide series) 可以充分發揮做為心電圖監視器 (electrocardiogram) 等高精密測定用電極【C1 L38-42】。
5. 電極與有機體皮膚 (skin) 之間無法具有適當的電流接點 (electric junction); 電極與有機體皮膚 (skin) 之間不穩定的電流接點產生複雜的電位與電阻，使得電流信號無法偵測準確【C1 L42-48】。
6. 有機體電極以導電性聚合物凝膠與有機體的皮膚接觸，可以獲得良好的電流接點【C1 L42-48】。

7. 在有機體皮膚與導電性聚合物凝膠之間的電流係靠離子 (ions) 傳遞；在電極與儀器裝置之間的電流係靠自由電子 (free electrons) 傳遞；在導電性聚合物凝膠與電極之間必須無阻礙的完成離子 (ions) 與自由電子 (free electrons) 的轉換【C2 L8-14】。
8. 作為導電性聚合物凝膠之丙烯醯胺類化合物 (acrylamide series) 的特徵包括：(1) 親水性 (hydrophilic)；(2) 電解質 (electrolytic)；(3) 導電性 (electrically conductive)【C2 L15-18】。
9. 導電性聚合物凝膠與金屬無法形成良好的電流接點 (electric junction)，由於導電性聚合物凝膠與電極元件的金屬組成分之間產生電荷斥力 (electric repulsion)，使得導電性聚合物凝膠與電極之間無法完全完成離子 (ions) 與自由電子 (free electrons) 的轉換；導電性聚合物凝膠與電極之間產生的阻抗增加，無法準確量測有機體的電流現象【C2 L18-27】。
10. JP 56015728 所揭示者為一種自黏式醫療用電極 (a self adhesion type medical electrode)，該電極組成分包括一種導電性材料 (an electrically conductive material)，該導電性材料組成分包括：(1) 一種具有 70 wt.% 之甘油 (glycerin) 及氯化鈾 (thorium chloride)；(2) 一種非電解質之聚丙烯醯胺 (a nonelectrolyte polyacrylamide)；然而，該導電性材料非常硬 (hard) 且具有高的阻抗，原因是無低黏度的液體的添加，例如水【C2 L28-34】。
11. EP 0,168,917 所揭示者為一種導電性材料及使用方法，該導電性材料組成分包含一種導電性聚合物凝膠 (an electrically conductive polymer gel)，該導電性聚合物凝膠之組成分包括：(1) 蔗糖 (sucrose)；(2) 大量的水 (a large quantity of water)；(3) 聚丙烯醯胺 (polyacrylamide)；該導電性材料具有特徵包括：(1) 非電解質

(nonelectrolyte)，(2) 形狀穩定 (shape retentive)，(3) 柔軟性 (flexible)，(4) 低的阻抗【C2 L35-43】。

導電性聚合物凝膠 (an electrically conductive polymer gel) 具有待解決問題包括：(1) 蔗糖 (sucrose) 無法壓制水的蒸發，使得凝膠在短時間內會乾燥 (dries out in relatively short periods of time)，無法長時間使用；(2) 導電性聚合物凝膠的黏著力低，在使用後，當從皮膚撕下時，凝膠極易從電極元件脫落；(3) 一種含合金 (alloy) 電極的問題，該合金組成分包括：銅 (Cu)、鎳 (Ni)、鋅 (Zn)、銀 (Ag)、鍺 (Ge)，由於銅在水中會腐蝕 (corroded)，腐蝕的銅會造成高的阻抗，使得電極無法多次使用【C2 L44-59】。

#### 4.1.2 建立假說

一種導電性聚合物凝膠 (an electrically conductive polymeric gel)，其中該導電性聚合物凝膠之主要組成分包括：

1. 一種交鏈聚丙烯醯胺聚合物 (a crosslinked polyacrylamide polymer)；
2. 20 – 65 重量%之一種滲透型多價醇混合物 (a mixture of a polyhydric alcohol penetrant)；
3. 一種電解質鹽類 (an electrolytic salt)，該電解質鹽類均勻溶解於多價醇混合物中；
4. 水【claim 1】。

#### 4.1.3 檢驗假說

表 4-1.1 為該導電性聚合物凝膠之主要組成分之物理性質、結構特徵、具體種類、功能及結合關係之分析結果；圖 4-1.1 為該導電性聚合物凝膠之概念圖。

表 4-1.1 組成分之物理性質、結構特徵、具體種類、功能及結合關係

組成分	物理性質、結構特徵、具體種類、功能及結合關係
<p>一種聚合性單體 (a polymerizable monomer)</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 13 – 25 重量%之聚丙烯醯胺聚合物【claim 2】。</li> <li>- 單體混摻溶液 (monomer blending solution) 組成分包括：               <ul style="list-style-type: none"> <li>(1) 一種具聚合性單體 (polymerizable monomer)，該具聚合性單體種類包括丙烯醯胺類化合物；(2) 一種共聚物 (copolymer)；(3) 一種具交鏈性單體 (crosslinkable monomer)；(4) 一種電解質鹽 (electrolytic salts)；(5) 一種滲透性化合物 (a penetrant)；(6) 水【C4 L32-35】。</li> </ul> </li> <li>- 丙烯醯胺 (acrylamide)、甲基丙烯醯胺 (methacrylamide) 等化合物具有特徵包括：(1) 水溶性 (water soluble)；(2) 非電解質 (non-electrolytic)【C4 L53-61】。</li> <li>- 聚丙烯醯胺的需求量為 13 – 25 wt.%；若低於 13 wt.%，聚合物主鏈與凝膠的比率 (the ratio of the polymer main chain to the gel) 太低，使得凝膠無法具有充分的黏著性質；若高於 25 wt.%，黏著性質開始降低，且阻抗增加【C5 L51- C6 L5】。</li> <li>- 圖 4-1.2 為聚丙烯醯胺 (polyacrylamide) 之聚合反應。</li> <li>- 由於聚丙烯醯胺具有特徵包括：(1) 水溶性 (water soluble)；(2) 非電解質 (non-electrolytic)，使得聚丙烯醯胺與金屬電極 (metal electrode) 之間不可能產生電荷排斥作用 (electric repulsion)，因此，接點處不會增加阻抗；雖然醯胺基 (amide group) 為電中性，質子轉移 (proton shift) 仍在凝膠中進行【C20 L23-46】。</li> <li>- 圖 4-1.3 為聚丙烯醯胺與金屬電極之質子轉移反應。</li> </ul>

	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 聚丙烯醯胺具有特徵包括：(1) 低的阻抗，(2) 適合的電流接點，(3) 在接點處具低的阻抗【C20 L39-46】。</li> </ul>
<p>一種具交鏈性單體 (a crosslinkable monomer)</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 爲了使導電性聚合物凝膠具有良好的黏著性質 (a strong adhesive property)，使用一種具環氧官能基交鏈劑化合物 (an epoxy crosslinker)，該具環氧官能基交鏈劑化合物可與側鏈上的醯胺基 (amide group) 反應【C4 L41 - 44】。</li> <li>- 具交鏈性單體種類包括：N,N'-亞甲基雙丙烯醯胺 (N,N'-methylenebisacrylamide, MBA)、N,N'-亞甲基雙甲基丙烯醯胺 (N,N'-methylenebismethacrylamide)、N,N'-亞乙基雙丙烯醯胺 (N,N'-ethylenebisacrylamide)【C4 L56 - 61】。</li> <li>- 圖 4-1.4 爲 N,N'-亞甲基雙丙烯醯胺 (N,N'-methylenebisacrylamide, MBA) 之化學結構。</li> <li>- 該具交鏈性單體的需求量爲 0.001 – 0.3 wt.%；若超過 0.3 wt.%，凝膠的特徵包括：(1) 易脆 (fragile)，(2) 疏水性 (hydrophobic)，(3) 移動性差；若低於 0.001 wt.%，無法獲得凝膠 (gel)【C6 L6-32】。</li> <li>- 圖 4-1.5 爲醯胺基 (amide group) 與環氧基 (epoxy group) 之反應。</li> </ul>
<p>一種聚合反應起始劑 (a polymerization initiator)</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 起始劑種類包括：(1) 一種自由基聚合反應起始劑 (a free-radical polymerization initiator)，該起始劑種類爲一種偶氮化合物 (azo)，該偶氮化合物種類包括：azobis cyano valeric acid、azobis amidine propane 2 hydrochloride；(2) 一種氧化還原反應起始劑 (a redox initiator)，該起始劑種類包括：</li> </ul>

	<p>(a) 一種還原劑 (reducer), 該還原劑種類包括: ferrous sulfate、sodium dithionite、pyrosulfite; (b) 一種過氧化合物 (peroxide), 該過氧化合物種類包括: hydrogen peroxide、peroxo disulfate 【C5 L4-14】。</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- 起始反應所需能量可藉光照射 (light beam)、電子束 (electron beam)、紫外線照射 (ultraviolet light) 【C5 L14-16】。</li> <li>- 圖 4-1.6 為水溶性偶氮起始劑 (water soluble azo-initiator) 之化學結構。</li> </ul>
<p>一種多價醇 (a polyhydric alcohol)</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 20 – 65 重量%之多價醇 (polyhydric alcohol) 【claim 2】。</li> <li>- 為了使導電性聚合物凝膠不易乾燥 (dried out), 添加一種多價醇 (a polyhydric alcohol) 及水作為一種滲透性化合物 (a penetrant) 【C4 L35-40】。</li> <li>- 一種單糖 (a monosaccharide)、一種多糖 (a polysaccharide)、及一種多價醇 (a polyhydric alcohol); 該多價醇種類包括: 山梨糖醇 (sorbital)、乙二醇 (glycol)、甘油 (glycerin) 【C5 L1 - 3】。</li> <li>- 圖 4-1.7 為甘油 (glycerine) 之化學結構。</li> <li>- 在凝膠中, 添加多價醇 (polyhydric alcohol) 可降低凝膠乾燥的速度; 當凝膠乾燥後, 阻抗會增加 【C20 L47-55】。</li> </ul>
<p>一種電解質鹽 (an electrolytic salt)</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 2 -15 重量%之電解質鹽 【claim 2】。</li> <li>- 電解質鹽種類包括: 氯化鈉 (sodium chloride)、氯化鉀 (potassium chloride)、氯化鎂 (magnesium chloride) 【C4 L62 - 64】。</li> </ul>

水	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 20 – 65 重量%之水【claim 2】。</li> <li>- 爲了使導電性聚合物凝膠不易乾燥 (dried out)，添加一種多價醇 (a polyhydric alcohol) 及水作爲一種滲透性化合物 (a penetrant)【C4 L35-40】。</li> </ul>
一種金屬離子封裝化合物 (a metallic ion sealing compound)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 爲了使導電性聚合物凝膠具抗腐蝕性，添加一種金屬離子封裝化合物 (a metallic ion sealing compound)【C4 L46-48】。</li> <li>- benzotriazole、tolyltriazole、dicyclohexyl ammonium nitrite、cyclohexyl amine carbonate、di-isopropyl ammonium nitrite；benzotriazole 與 tolyltriazole 可防止銅 (Cu) 及鋁 (Al) 腐蝕；dicyclohexyl ammonium nitrite 可防止鐵 (Fe)、鎳 (Ni)、鉻 (Cr) 及錫 (Sn) 腐蝕；cyclohexyl amine carbonate 可防止鐵 (Fe)、及鉛 (Pb) 腐蝕；di-isopropyl ammonium nitrite 可防止鐵 (Fe) 腐蝕【C5 L28-42】。</li> </ul>

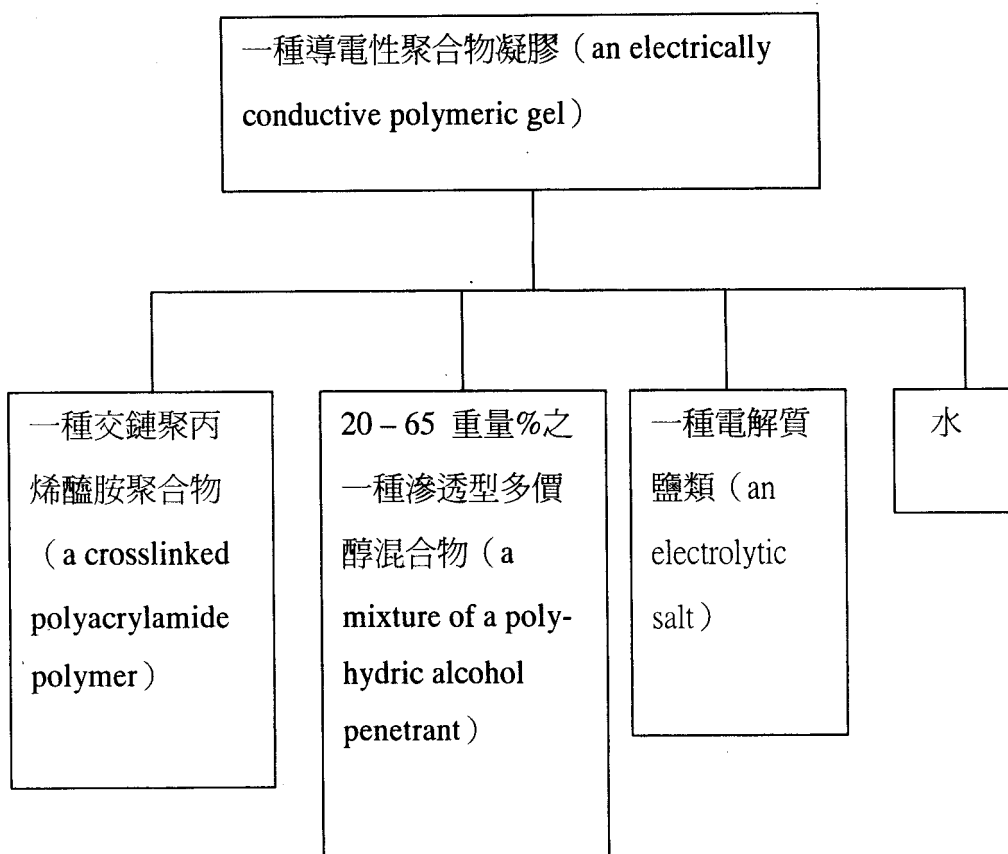


圖 4-1.1 導電性聚合物凝膠的概念圖



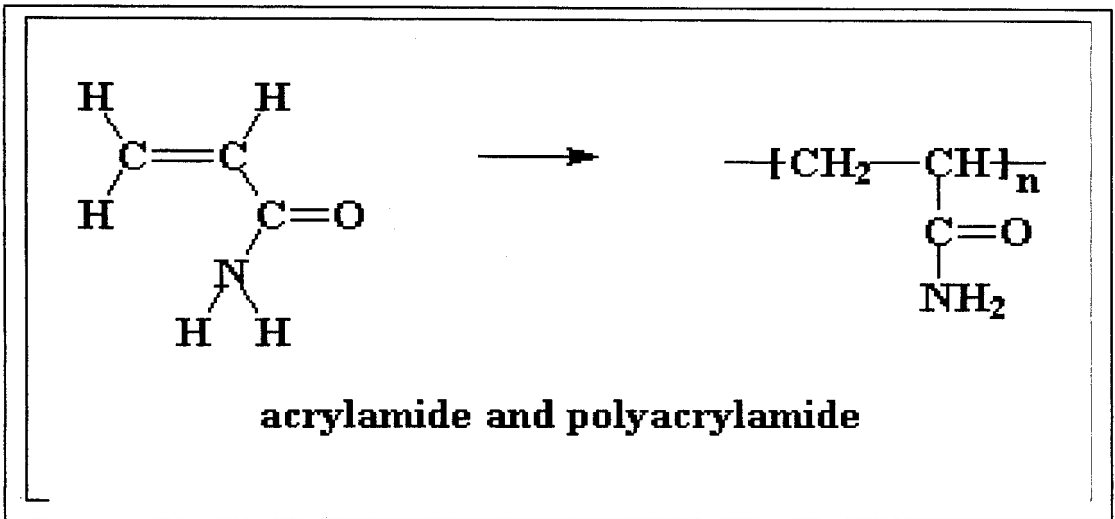


圖 4-1.2 聚丙烯醯胺 (polyacrylamide) 之聚合反應

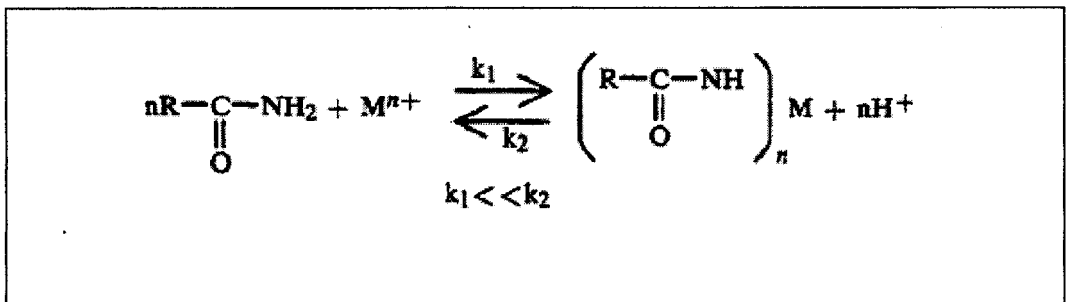


圖 4-1.3 聚丙烯醯胺與金屬電極之質子轉移反應

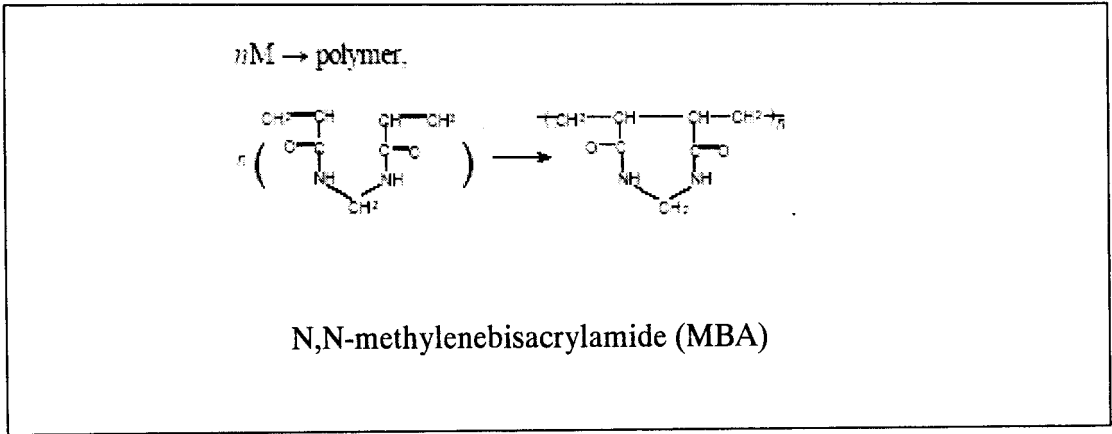


圖 4-1.4 N,N-亞甲基雙丙稀醯胺 (N,N-methylenebisacrylamide , MBA) 之化學結構

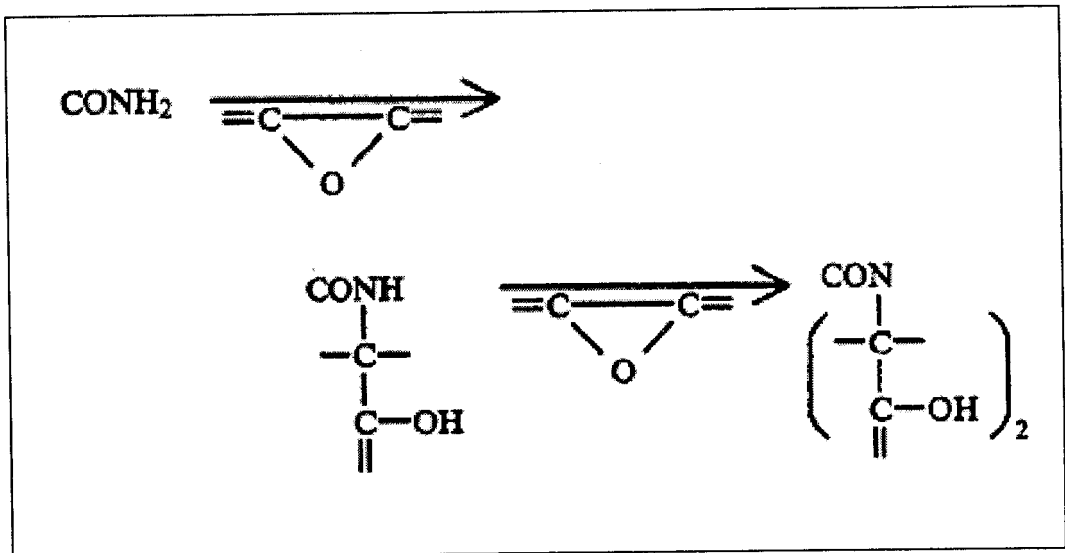
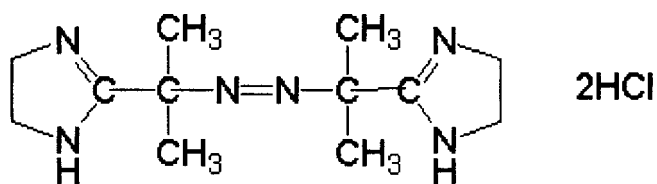
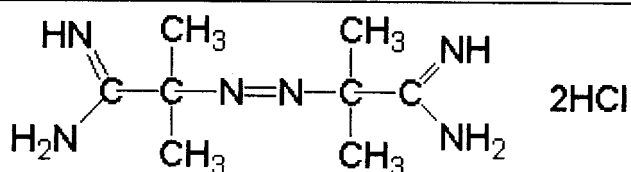


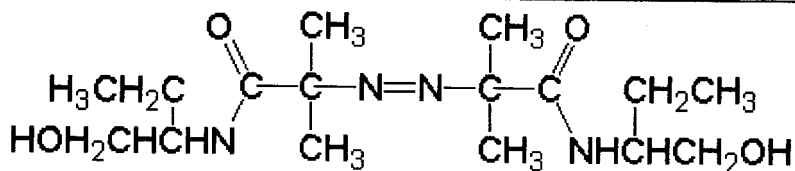
圖 4-1.5 醯胺基 (amide group) 與環氧基 (epoxy group) 之反應



**2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propane] dihydrochloride**  
 decomp. temp. = 44°C



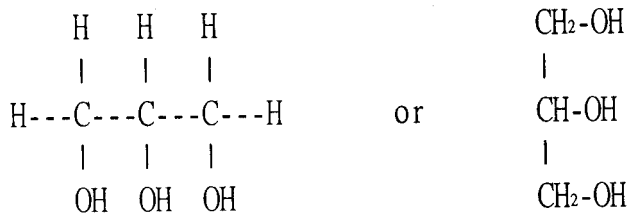
**2,2'-Azobis(2-methylpropionamide) dihydrochloride**  
 decomp. temp. = 57°C



**2,2'-Azobis{2-methyl-N-[2-(1-hydroxybutyl)]propionamide}**  
 decomp. temp. = 85°C

圖 4-1.6 水溶性偶氮起始劑 (water soluble azo-initiator) 之化學結構

Glycerine, Glycerin or Glycerol ( $C_3H_8O_3$ ) is an alcohol (hence the name *glycerol*) with three hydroxyl groups (OH):



Other synonyms of glycerine are 1,2,3-propanetriol; D-glycerol; L-glycerol; 1,2,3-Trihydroxypropane; glyceritol; glycyl alcohol; trihydroxypropane; Glycerin mist; Polyhydric alcohols; Propanetriol

圖 4-1.7 甘油 (glycerin) 之化學結構

#### 4.1.3.1 實施例 1 - 4

一種單體組成物溶液 (a monomer compound solution) 之組成分及功能包括：

組成分	功能
丙烯醯胺 (A)	一種聚合性單體 (a polymerizable monomer)
N,N-亞甲基雙丙烯醯胺 (B) (N,N-methylenebisacryl -amide , MBA)	一種具交鏈性單體 (a crosslinkable monomer)
甘油 (G) (glycerine)	一種多價醇 (a polyhydric alcohol)

氯化鈉 (S) (sodium chloride)	一種電解質鹽 (an electrolytic salt)
水	一種溶劑
potassium peroxodisulfate (C1)	一種聚合反應起始劑 (a polymerization initiator)
potassium pyrosulfate (C2)	一種聚合反應起始劑 (a polymerization initiator)

## 4.2 一種聚合物水凝膠 (a polymeric hydrogel) (Sasahara Shuichi et.al.,2004)

### 4.2.1 定義問題

問題的範圍包括：

1. 聚合物水凝膠適用於生理用電極 (bioelectrodes)、醫療用黏著劑 (medical adhesives)、超音波用耦合劑材 (coupling materials for ultrasonic measuring)、化粧品 (cosmetics)、藥品 (quasi-drug)、工業用電極 (electrodes for industrial measurements) 及工業用黏著劑 (industrial adhesives) 【0001】。
2. 生理用電極 (bioelectrodes) 使用一種導電性聚合物水凝膠 (conductive polymeric hydrogel), 該導電性聚合物水凝膠之組成分包括：(1) 一種交鏈電解質聚合物 (crosslinking electrolytic polymers), 該交鏈電解質聚合物種類包括聚丙烯酸 (polyacrylic acid), (2) 一種濕潤劑 (a wetting agent), 及 (3) 水；在聚合物水凝膠中，聚合物基材 (a polymer matrix) 的結構特徵包括：(1) 具親水性 (hydrophilic), (2) 具水浸透性 (permeability of water), (3) 含有水，由於含有水極易添加電解質，可降低阻抗 (impedance)，提昇電

極性能【0002】。

3. 以前，導電性聚合物水凝膠使用在生理表面，由於凝膠與皮膚表面之皮脂 (sebum) 及角質 (keratins) 接觸，使得凝膠的黏附力 (sticking force) 降低，因此使用後即必須丟棄；只使用一次就丟棄，不符合經濟考量；【0003】。
4. 矽膠 (silicone gel) 及聚胺酯 (polyurethane) 等親油性凝膠 (oleophilic gel) 具有低的親水性 (low hydrophilic) 及耐水洗的物理化學性質 (physicochemical properties withstanding water washing)；然而，該親油性凝膠使用在生物體上，由於水份浸透性極低，由於蒸發產生的水氣會產生發疹；由於該親油性凝膠能添加之電解質量極少，不適用於導電方面之用途【0004】。
5. JP 2001000406 所揭示者為一種導電性聚合物凝膠電極 (electroconductive polymer gel electrode) 及其用途，根據摘要 (abstract) 所記述，該導電性聚合物凝膠電極的結構特徵包括：(1) 能重復使用之生理性用途之電極，該電極表面可用水清洗，(2) 能維持黏附性 (adhesiveness)；該導電性聚合物凝膠電極的組成分包括：(1) 18 - 25 wt.% 之交鏈性聚合物 (a cross-linked synthetic polymer)，(2) 12 - 30 wt.% 之水，(3) 25 - 65 wt.% 之多價醇 (a polyhydric alcohol)，(4) 1 - 13 wt.% 之電解質鹽 (an electrolyte salt)，(5) 一種導電性聚合物凝膠 (an electroconductive polymer gel)，該導電性聚合物凝膠含有 20 - 30 wt.% 的水；然而，實際上，每次水洗，凝膠中所含的多價醇 (a polyhydric alcohol) 會慢慢的溶出，逐漸地凝膠的保水力會下降，同時，也會降低柔軟性 (flexibility) 及黏著力 (sticking force) 【0005】、【0006】。

#### 4.2.2 建立假說

一種聚合物水凝膠 (a polymeric hydrogel)，其特徵係在非離子性聚合性單體 (a nonionic polymerizable monomer) 上共聚合交聯性單體 (a crosslinking monomer) 所形成之聚合物基材 (a polymer matrix) 中含有濕潤劑 (a wetting agent) 與水者；該濕潤劑為 50 重量 % 以上含 3 價以上多價醇單體 (a polyhydric alcohol monomer) 之多價醇單體聚合的聚合物所構成，該聚合物之平均分子量為 150 - 4,000，為水溶性 (a water-soluble)，且具有  $3[(\text{聚合物之醚基 (ether group) 數}) + (\text{聚合物之羥基 (hydroxyl group) 數})] \geq (\text{聚合物之碳原子數})$  之性質【claim 1】。

#### 4.2.3 檢驗假說

表 4-2.1 為該聚合物水凝膠 (a polymeric hydrogel) 之組成分之物理性質、結構特徵、具體種類、功能及結合關係之分析結果；圖 4-2.1 為該聚合物水凝膠 (a polymeric hydrogel) 之概念圖。

表 4-2.1 組成分之物理性質、結構特徵、具體種類、功能及結合關係

組成分	物理性質、結構特徵、具體種類、功能及結合關係
一種聚合物基材 (a polymer matrix)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 該聚合物基材為一種交鏈聚合物 (a crosslinked polymer) 【claim 1】。</li> <li>- 該聚合物基材係由：(1) 一種非離子性聚合性單體 (a nonionic polymerizable monomer)，及 (2) 一種交鏈性單體 (a crosslinking monomer) 等組成分共聚合 (copolymerization) 所製得【claim 1】。</li> <li>- 該聚合物基材含水量為 13 重量%或以下，該水含有溶解的電解質鹽類 (electrolyte salt) 【claim 9】。</li> </ul>

	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 該聚合物基材包含一種濕潤劑 (a wetting agent) 及水【0008】。</li> <li>- 若該聚合物基材係由離子性聚合性單體 (an ionic polymerizable monomer) 所聚合而成，在聚合物水凝膠側鏈 (side chain) 之離子基 (ionic group) 呈離子化狀態 (ionized)，聚合物基材為帶正電或帶負電之任一種帶電狀態；因此，聚合物基材之直鏈間會有排斥 (a property of repelling each other) 的特性，該聚合物基材與大量水接觸時，短時間內，該聚合物基材網狀構造會擴張，該聚合物基材會吸收大量的水，水凝膠變化大，造成水凝膠的穩定性變差；該水凝膠進行電的測定或治療時，該水凝膠會受電場之影響應；該水凝膠之離子基會與添加的電解質相互產生作用，造成電解質添加困難【0012】、【0013】。</li> <li>- 若該聚合物基材濃度為 5 – 50 wt.%；若低於 5 wt.%，無法充分保持溶劑，而容易滲出，使得水凝膠潤度不夠；若超過 50 wt.%，聚合時因發熱過度，恐怕會超過溶劑之沸點，另外，在沸騰時會混入氣泡【0034】。</li> </ul>
<p>一種濕潤劑 (a wetting agent)</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 濕潤劑為一種聚合物 1，該聚合物 1 為由至少 50 wt.% 之一種三價以上之多價醇單體 (a trihydric or more alcohol monomer) 聚合產生【claim 1】、【claim 2】、【0008】、【0009】。</li> <li>- 該聚合物 1 為水溶性 (a water-soluble)【claim 1】、【0008】。</li> <li>- 該聚合物 1 的平均分子量為 150 – 4,000【claim 1】、【0008】。</li> <li>- 該聚合物 1 符合一種關係式，該關係式為 <math>3[(\text{聚合物 1 之醚基 (ether group) 數}) + (\text{聚合物 1 之羥基 (hydroxyl group) 數})] \geq (\text{聚合物 1 之碳原子數})</math>【claim 1】、【0008】。</li> </ul>



	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 該聚合物 1 含有 6 – 12 個羥基【claim 4】。</li> <li>- 該聚合物 1 在常溫 (room temperature) 下為液體【claim 5】。</li> <li>- 該三價以上之多價醇單體 (a trihydric or more alcohol monomer) 種類包括：甘油 (glycerin)、季戊四醇 (pentaerythritol)、山梨糖醇 (sorbitol)、山梨糖醇酐 (sorbitan)、及糖類 (saccharide)【claim 6】。</li> <li>- 該濕潤劑的需要量為 10 – 80 重量%，該重量%計算係以聚合物水凝膠 (polymeric hydrogel) 總重量為基準【claim 7】、【0036】。</li> <li>- 該濕潤劑之一部分也可能使用多價醇單體，但吸水時，為了降低濕潤劑流出，多價醇單體之使用量以不超過濕潤劑之 50wt.% 為宜；多價醇單體之使用量超過濕潤劑之 50wt.%，吸水時之流出量增加【0033】。</li> <li>- 圖 4-2.2 為甘油 (glycerin) 之化學結構。</li> <li>- 圖 4-2.3 polyglycerol – 3 之化學結構。</li> </ul>
水	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 水的需要量為 5 – 50 重量%，該重量%計算係以聚合物水凝膠 (polymeric hydrogel) 總重量為基準【claim 8】。</li> </ul>
一種非離子性聚合性單體 (a nonionic polymerizable monomer)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 該 1 wt.% 之非離子性聚合性單體水溶液的 pH 為 4 – 9【0011】。</li> <li>- 該非離子性聚合性單體種類包括：(1) 一種丙烯酸酯類化合物 (esters of acrylic acid)，其中該丙烯酸酯類化合物種類包括：(聚) 乙二醇 (甲基) 丙烯酸酯 ((poly) ethyleneglycol (meth) acrylate)、(聚) 丙二醇 (甲基) 丙烯酸酯 ((poly) propyleneglycol (meth) acrylate)、(聚) 甘油 (甲基) 丙烯酸酯 ((poly) glycerin (meth) acrylate)；(2) 一種 (甲基)</li> </ul>

	<p>           丙烯醯胺類化合物 ((meth) acrylamides); (3) 一種 N-取代基 (甲基) 丙烯醯胺類化合物 (N-substituted (meth) acrylamide), 其中 N-取代基 (甲基) 丙烯醯胺類化合物種類包括: N-甲基 (甲基) 丙烯醯胺 (N-methyl (meth) acrylamide)、N-乙基 (甲基) 丙烯醯胺 (N-ethyl (meth) acrylamide)、N-丙基 (甲基) 丙烯醯胺 (N-substituted (meth) acrylamide)、N-丁基 (甲基) 丙烯醯胺 (N-butyl (meth) acrylamide)、N,N-二甲基 (甲基) 丙烯醯胺 (N,N-dimethyl (meth) acrylamide)、二丙酮丙烯醯胺 (diacetoneacrylamide);         </p> <p>           (4) 一種 N-乙烯基醯胺衍生物 (N-vinylamide derivatives), 該 N-乙烯基醯胺衍生物種類包括: N-乙烯基吡咯烷酮 (N-vinylpyrrolidone)、N-乙烯基甲醯胺 (N-vinylformamide)、N-乙烯基乙醯 (N-vinylacetoamide);         </p> <p>           該非離子性聚合性單體可以使用上述二種以上組合【0011】。         </p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- 圖 4-2.4 為 Polyethoxy (5) methacrylate (HEMA-5 ) 及 Polyethoxy (10) methacrylate ( HEMA-10 ) 之化學結構。</li> <li>- 圖 4-2.5 聚丙烯酸甲酯 (poly (meth) acrylate) 及聚甲基丙烯酸甲酯 (poly methyl (meth) acrylate) 之化學結構。</li> </ul>
<p>           一種交鏈性單體 (a crosslinking monomer)         </p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 該交鏈性單體係使用分子內具有二個以上聚合性二價結合之單體 (a monomer having two or more double bonds having a polymerizable property), 該交鏈性單體為一種多官能基 (甲基) 丙烯醯胺 (polyfunctional (meth) acrylamides), 該多官能基 (甲基) 丙烯醯胺種類包括: 亞甲基雙 (甲基) 丙烯</li> </ul>

	<p>醯胺 (methylenebis (meth) acrylamides)、亞乙基雙 (甲基) 丙烯醯胺 (ethylenebis (meth) acrylamides)、(聚) 乙二醇二 (甲基) 丙烯酸酯 ((poly) ethyleneglycol di (meth) acrylate)、(聚) 丙二醇二 (甲基) 丙烯酸酯 ((poly) propyleneglycol di (meth) acrylate)、甘油三 (甲基) 丙烯酸酯 (glycerin tri (meth) acrylate) 【0014】。</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- (甲基) 丙烯酸酯 ((meth) acrylate) 【0014】。</li> <li>- 四芳氧基乙烷 (tetraaryloxy ethane) 【0014】。</li> <li>- 二芳基銨氯化物 (diaryl ammonium chloride) 【0014】。</li> <li>- 該交鏈性單體之添加量, 相對於聚合物基材之總量, 為 0.05 – 10 wt.% 【0035】。</li> <li>- 圖 4-2.6 為 N,N-亞甲基雙丙烯醯胺 (N,N-methylene-bisacrylamide , MBA) 之化學結構。</li> </ul>
<p>一種三價以上之多價醇單體 (a trihydric or more alcohol monomer)</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 該三價以上之多價醇單體與聚合物基材、溶劑電荷作用效應 (electrostatic interactions) 增加; 因此, 該多價醇單體由水凝膠流失的量會減少; 在聚合物未反應之羥基 (unreacted hydroxyl group) 可提高濕潤性能 (wetting performance) 【0024】。</li> <li>- 若濕潤劑是由分子量低於 150 之聚合物, 在凝膠吸水時, 及聚合物基材網狀構造擴張之際, 該濕潤劑極易從從聚合物基材網狀構造中流失; 由於濕潤劑與聚合物基材是以氫鍵結合, 且分子量低使得空間阻礙 (steric hindrance) 降低, 在吸收水份時, 氫鍵會被水所切斷, 濕潤劑進行水合作用 (hydration), 使得濕潤劑極易從聚合物基材網狀構造中流失</li> </ul>

	<p><b>【0029】。</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- 若濕潤劑是由分子量高於 40,000 之聚合物，即是該聚合物為液態，但是因為該聚合物黏度太高，即便使用水或液態聚合性單體（a polymerizable liquid monomer）稀釋，凝膠組成物溶液無分充分的降低，在操作性變差的同時，凝膠成型時會混入氣泡（air bubbles），脫泡作業（deaerating）也可能變得困難 <b>【0030】。</b></li> <li>- 分子量大於 150 之多價醇單體種類包括：（1）一種單糖（monosaccharide），例如葡萄糖（glucose）；（2）一種雙糖（disaccharides），例如蔗糖（sucrose）<b>【0031】。</b></li> </ul>
<p>一種光聚合起始劑（a photopolymerization initiator）</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 1-羥基-環己基苯基酮（1-hydroxy-cyclohexylphenyl ketone）<b>【Example 1-3】。</b></li> <li>- 圖 4-2.7 為環己基苯基酮（cyclohexyl phenyl ketone）之光化學反應式。</li> </ul>

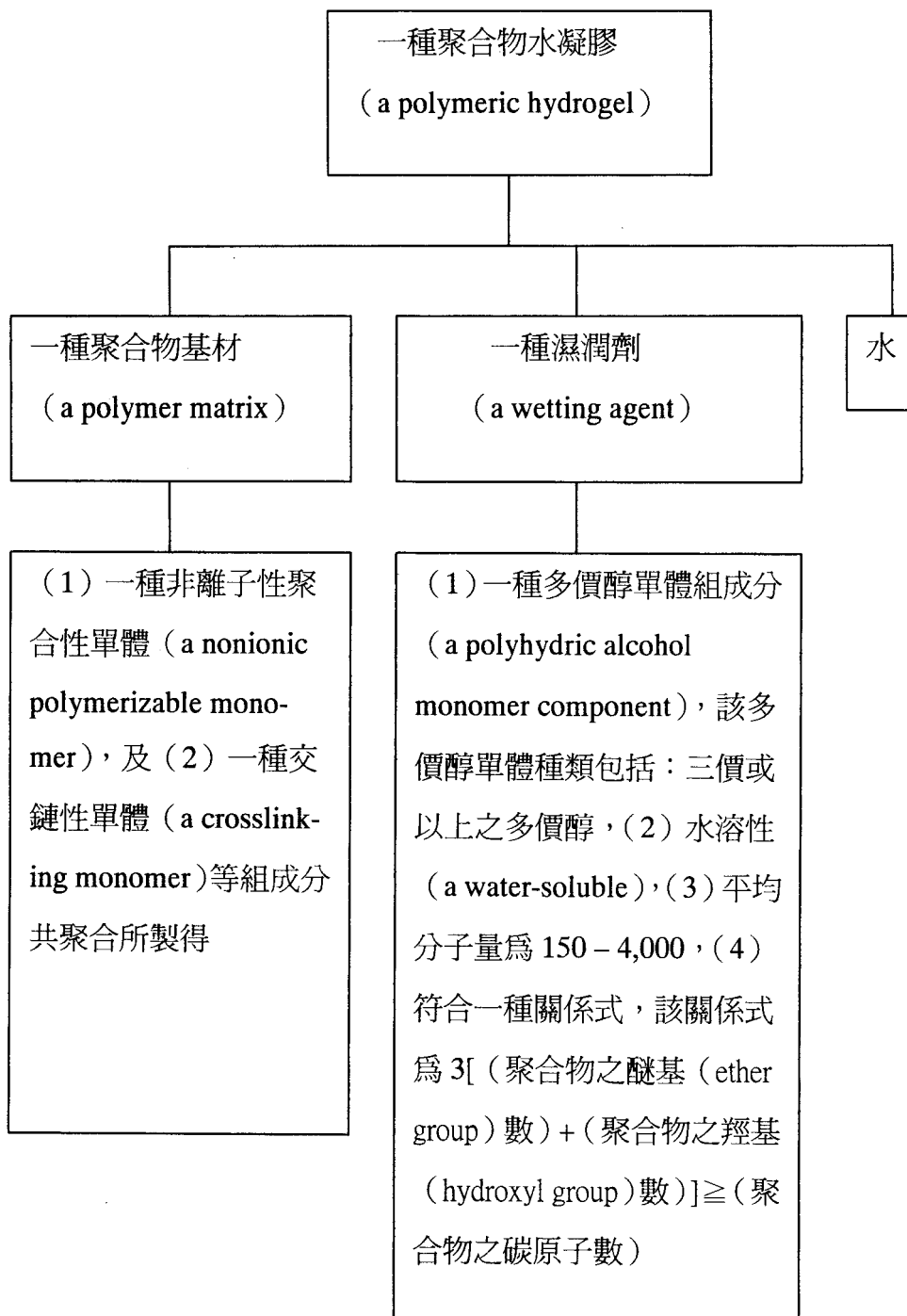
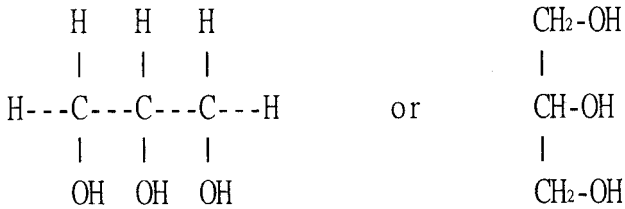


圖 4-2.1 聚合物水凝膠 (a polymeric hydrogel) 之概念圖

Glycerine, Glycerin or Glycerol (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>) is an alcohol (hence the name *glycerol*) with three hydroxyl groups (OH):



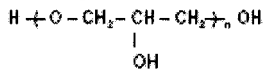
Other synonyms of glycerine are 1,2,3-propanetriol; D-glycerol; L-glycerol; 1,2,3-Trihydroxypropane; glyceritol; glyceryl alcohol; trihydroxypropane; Glycerin mist; Polyhydric alcohols; Propanetriol

圖 4-2.2 甘油 (glycerin) 之化學結構

Polyglycerol-3 is a clear yellowish viscous liquid with an average molecular weight of 250. It is water soluble and is less hygroscopic than glycerol or diglycerol. Its main application is the conversion to esters for use as emulsifiers in food and cosmetics.

Identification  
 Description                      Yellowish viscous liquid  
 INCI name                         Polyglycerin-3  
 Molecular weight                 Average 250

Chemical structure  
 Linear oligomers have the following structure:



where n averages 3

圖 4-2.3 polyglycerol - 3 之化學結構

## HEMA-5 Polyethoxy (5) methacrylate and HEMA-10 Polyethoxy (10) methacrylate

CAS No. 25736-86-1

**HEMA-5** and **HEMA-10** allow the preparation of polymers with varying surface activity and solubility by providing strongly hydrophilic groups pendant to the polymer backbone.

Solution polymerisation in water with acrylic or methacrylic acid results in water soluble polymers useful as dispersants or anti-scalants.

In emulsion polymerisation, incorporation of **HEMA-5** or **HEMA-10** through the methacrylate functionality modifies the particle surface providing a water soluble pendant nonionic chain able to enhance latex stability, particularly when used in conjunction with other nonionic surfactants.

### Structure

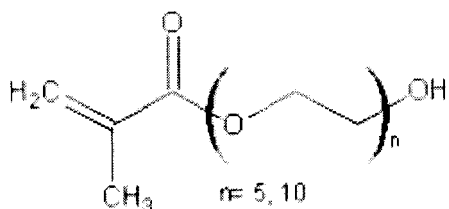


圖 4-2.4 Polyethoxy (5) methacrylate( HEMA-5 ) 及 Polyethoxy (10) methacrylate ( HEMA-10 ) 之化學結構

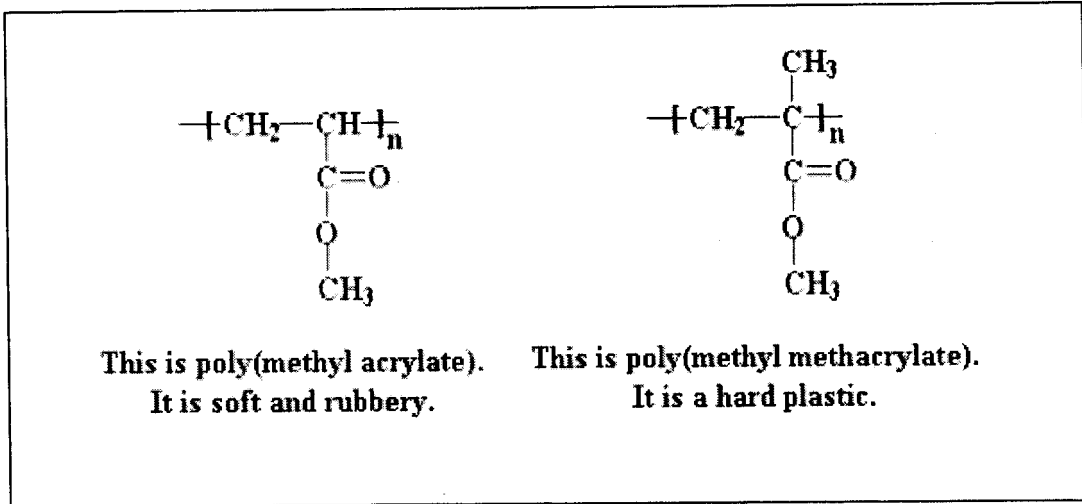


圖 4-2.5 聚丙烯酸甲酯 (poly(meth)acrylate) 及聚甲基丙烯酸甲酯 (poly methyl (meth)acrylate) 之化學結構

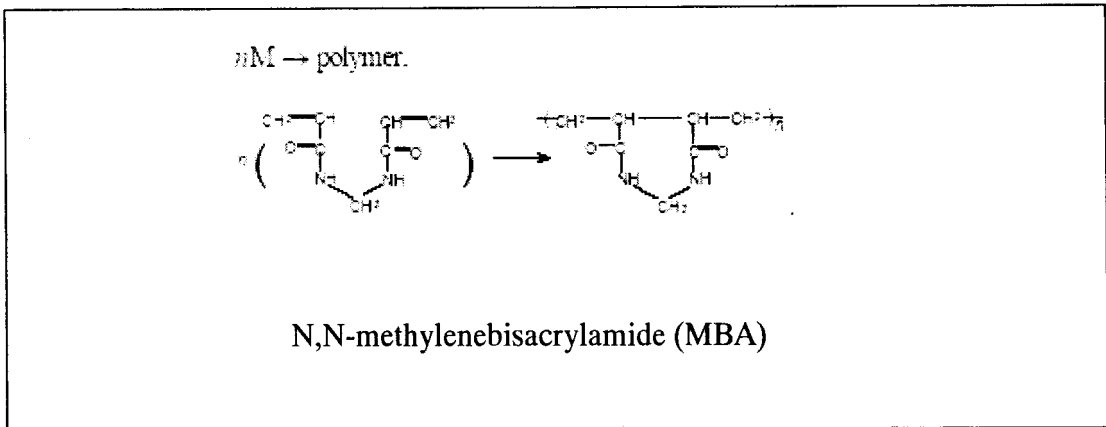


圖 4-2.6 N,N-亞甲基雙丙稀醯胺 (N,N-methylenebisacrylamide, MBA) 之化學結構



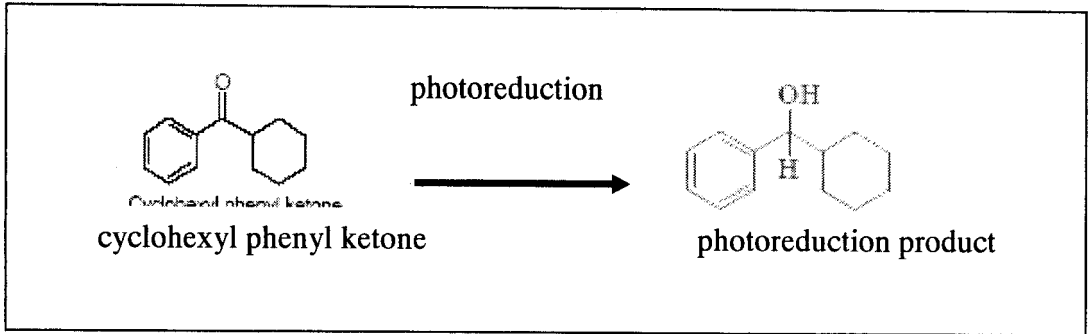


圖 4-2.7 環己基苯基酮 (cyclohexyl phenyl ketone) 之光化學反應式

#### 4.2.3.1 實施例 - 1

反應步驟包括：

1. 一種單體組成物溶液 (a monomer compound solution) 之組成分及功能包括：

組成分	功能
18 重量 % 之丙烯醯胺 (M1) (acrylamide)	做為非離子性聚合性單體 (a nonionic polymerizable monomer)
2 重量 % 之聚甲基丙烯酸乙二醇酯 (M3) (polyethyleneglycol methacrylate)	做為非離子性聚合性單體 (a nonionic polymerizable monomer) ; ( - CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O - ) <sub>n</sub> , n = 2
0.06 重量 % 之 N,N-亞甲基雙丙烯醯胺 (C1) (N,N-	做為交鏈單體 (a crosslinking monomer)

methylenebisacrylamide )	
2 重量 %之氯化鈉 (N) (sodium chloride)	做為電解質鹽 (an electrolyte salt)
50 重量 %之聚甘油 (6 量體)(G1)(polyglycerin ( hexamer))	做為濕潤劑 (a wetting agent)
10 重量 %之聚乙二醇 (G3) (polyethyleneglycol)	做為濕潤劑 (a wetting agent)
17.94 重量 %之水	做為溶劑

組成分經溶解攪拌後，可得到一種單體組成物溶液 (a monomer compound solution)。

2. 於 100 重量%之單體組成物溶液中，加入 0.3 重量%之 1-羥基-環己基苯基酮 (1-hydroxy-cyclohexylphenyl ketone)，攪拌溶解，該 1-羥基-環己基苯基酮係作為光聚合起始劑 (photopolymerization initiator)。
3. 調整溫度至 4°C 後，該單體組成物溶液在聚對苯二甲酸乙酯薄膜 (polyethylene terephthalate film) 上展開。
4. 以 50 mV/cm<sup>2</sup> 強度之紫外線照射 60 秒，進行交聯聚合反應 (crosslinking polymerization reaction)，可製得厚度為 1.0 mm 之薄片狀黏著聚合物水凝膠。

#### 4.2.3.2 實施例 - 2

一種單體組成物溶液 (a monomer compound solution) 之組成分及

功能包括：

組成分	功能
15 重量 % 之丙烯醯胺 (M1) (acrylamide)	做為非離子性聚合性單體 (a nonionic polymerizable monomer)
5 重量 % 之二甲基丙烯醯胺 (M2) (N,N-dimethylacrylamide)	做為非離子性聚合性單體 (a nonionic polymerizable monomer)
0.05 重量 % 之 N,N-亞甲基雙丙烯醯胺 (C1) (N,N-methylenebisacrylamide)	做為交鏈單體 (a crosslinking monomer)
0.05 重量 % 之聚二甲基丙烯酸乙二酸酯 (C2) (polyethyleneglycol dimethacrylate)	做為交鏈單體 (a crosslinking monomer) ; $(-CH_2CH_2O-)_n$ , $n = 4$
2 重量 % 之氯化鈉 (N) (sodium chloride)	做為電解質鹽 (an electrolyte salt)
40 重量 % 之聚甘油 (6 量體) (G1) (polyglycerin (hexamer))	做為濕潤劑 (a wetting agent)
10 重量 % 之聚甘油 (10 量體) (G2) (polyglycerin	做為濕潤劑 (a wetting agent)

( decamer ))	
10 重量 %之聚乙二醇 ( G3 ) ( polyethyleneglycol )	做爲濕潤劑 ( a wetting agent )
17.9 重量 %之水	做爲溶劑

#### 4.2.3.3 實施例 - 3

一種單體組成物溶液 ( a monomer compound solution ) 之組成分及功能包括：

組成分	功能
20 重量 % 之丙烯醯胺 ( M1 ) ( acrylamide )	做爲非離子性聚合性單體 ( a nonionic polymerizable monomer )
0.1 重量 % 之 N,N-亞甲基雙丙烯醯胺 ( C1 ) ( N,N-methylenebisacrylamide )	做爲交鏈單體 ( a crosslinking monomer )
2 重量 % 之氯化鈉 ( N ) ( sodium chloride )	做爲電解質鹽 ( an electrolyte salt )
40 重量 % 之聚甘油 ( 6 量體 ) ( G1 ) ( polyglycerin ( hexamer ) )	做爲濕潤劑 ( a wetting agent )
10 重量 % 之聚甘油 ( 10 量體 ) ( G2 ) ( polyglycerin ( decamer ) )	做爲濕潤劑 ( a wetting agent )

10 重量 %之甘油 (G6) (glycerin)	做爲濕潤劑 (a wetting agent)
17.9 重量 %之水	做爲溶劑

#### 4.2.3.4 US 5,421,982 與 EP 1,437,380 A1 技術內容的對照

US 5,421,982 與 EP 1,437,380 A1 技術內容的對照結果如下：

	EP 1,437,380 A1	US 5,421,982
系統功能	該聚合物水凝膠 (a polymeric hydrogel) 係作爲生理用電極或醫療用黏著材料【claim 10】。	【claim 3】。
claim 1	一種聚合物水凝膠 (a polymeric hydrogel)，其特徵係在非離子性聚合性單體 (a nonionic polymerizable monomer) 上共聚合交聯性單體 (a crosslinking monomer) 所形成之聚合物基材 (a polymer matrix) 中含有濕潤劑 (a wetting agent) 與水者；該濕潤劑爲 50 重量 % 以上含 3 價以上多價醇單體 (a polyhydric alcohol monomer) 之多價醇單體聚合的聚合物所構成，該聚合物之平均分子量爲 150 – 4,000，爲水溶性 (a water-soluble)，且具有 3[ (聚合物之醚基	(1) 一種交鏈聚合物，功能爲黏著性質、低組抗；組成分：(a) 一種非離子性聚合性單體，(b) 一種交鏈性單體，(c) 一種聚合反應起始劑【claim1】、【C4 L32-35】、【C20 L23-46】。 (2) 一種多價醇混合物，功能爲使凝膠 (gel) 不易乾燥【C20 L47-55】；種類：一種單糖 (a monosaccharide)、一種多糖 (a polysaccharide)；使用份量：20-65 重量%【C5 L1-3】、【claim 2】。 (3) 水，功能爲用以溶解電解

	<p>(ether group) 數) + (聚合物之羥基 (hydroxyl group) 數) ] ≥ (聚合物之碳原子數) 之性質；</p> <p>水為在聚合物基材中溶解電解質鹽</p> <p><b>【claim 9】、【實施例 1-3】。</b></p>	<p>質鹽及使凝膠 (gel) 不易乾燥</p> <p><b>【C4 L35-40】。</b></p> <p>(4) 一種電解質鹽，功能為導電性；種類：氯化鈉<b>【claim 1】</b>、<b>【C4 L62-64】。</b></p>
claim 2	<p>一種聚合物水凝膠 (a polymeric hydrogel)，其特徵係在非離子性聚合性單體 (a nonionic polymerizable monomer) 上共聚合交聯性單體 (a crosslinking monomer) 所形成之聚合物基材 (a polymer matrix) 中含有聚合多價醇單體之聚合物所形成之聚合物之至少 50 重量%，且含有濕潤劑 (a wetting agent) 與水者所構成者；該聚合物水凝膠，浸漬 5 分鐘時相對於浸漬前本身重量增加在 50 重量%以下，浸漬 5 分鐘後接著乾燥時，相對於浸漬前本身重量減少在 10 重量%以下。</p>	<p>範圍與 claim 1 相同。</p>
claim 3 (claim 1-2)	<p>濕潤劑 (a wetting agent) 係聚合 3 價以上多價醇單體 (a polyhydric alcohol monomer) 之多價醇單體聚</p>	<p>一種多價醇混合物，功能為使凝膠 (gel) 不易乾燥</p> <p><b>【C20 L47-55】；種類：一種</b></p>

	合的聚合物。	單糖 (a monosacharride)、一種多糖 (a polysaccharide); 使用份量: 20-65 重量% 【C5 L1-3】、【claim 2】。
claim 4 (claim 1-2)	聚合含有 3 價以上多價醇單體 (a polyhydric alcohol monomer) 之多價醇單體聚合物, 該聚合物含有 6-12 個羥基。	一種多價醇混合物, 功能為使凝膠 (gel) 不易乾燥 【C20 L47-55】; 種類: 一種多糖 (a polysaccharide); 使用份量: 20-65 重量% 【C5 L1-3】、【claim 2】。
claim 5 (claim 1-2)	聚合含有 3 價以上多價醇單體 (a polyhydric alcohol monomer) 之多價醇單體聚合物, 在常溫中為液體。	
claim 6 (claim 1-2)	3 價以上多價醇單體 (a polyhydric alcohol monomer) 係選自由甘油、季戊四醇、山梨糖醇、山梨糖醇酐及糖類所組成者。	
claim 7 (claim 1-2)	濕潤劑 (a wetting agent) 佔聚合物水凝膠 (a polymeric hydrogel) 10-80 重量 %。	一種多價醇混合物, 使用份量: 20-65 重量% 【claim 2】。
claim 8 (claim 1-2)	水佔聚合物水凝膠 (a polymeric hydrogel) 5-50 重量 %。	水使用份量: 20-65 重量% 【claim 2】。

claim 9 (claim 1-2)	水為在聚合物基材中溶解有 13 重量%以下之的電解質鹽	電解質鹽使用份量:2-15 重量% 【claim 2】。
claim 10 (claim 1-2)	該聚合物水凝膠 ( a polymeric hydrogel ) 係作為生理用電極或醫療用黏著材料。	【claim 3】。

### 4.3 一種矽烷組成物 ( a high order silane composition ) ( Aoki, Takashi et.al.,2003 )

#### 4.3.1 定義問題

問題的範圍包括：

1. 矽烷組成物 ( silane composition ) 及矽膜 ( silicon film ) 應用在積體電路 ( integrated circuits )、薄膜電晶體 ( thin film transistors )、光電變換 ( photoelectric converters ) 以及感光體 ( photoreceptors )【0002】。
2. 矽薄膜圖案 ( patterning of silicon thin films ) 在基板表面上形成，通常藉真空處理過程，該真空處理過程為一種化學蒸氣沉積 ( chemical vapor deposition, CVD )，不需要的矽薄膜部分藉由光刻 ( photolithography ) 處理去除；然而，真空處理過程需要大規模的裝置，且浪費原料；由於原料為氣體，造成處理工作困難，及產生大量廢棄物【0004】。
3. 液化 ( liquefied ) 之氣體原料 ( gaseous raw material ) 會吸附在冷卻的基板上 ( cooled substrate )，並與具化學活性的原子態氫 ( chemically active atomic hydrogen ) 進行反應，形成矽系薄膜 ( a silicon-based thin film )；然而，上述步驟產生的問題包括：(1) 矽烷原料 ( the raw



- material silane) 需要不斷的進行氣化 (vaporized) 及冷卻 (cooled) 的步驟, (2) 需要複雜的儀器設備, (3) 控制膜厚度困難【0005】。
4. 將液體之矽烷 (a liquid silane) 塗佈在基板上, 並藉加熱或紫外線 (UV) 照射, 形成矽薄膜; 然而, 上述步驟產生的問題包括: (1) 使用低分子量的原料 (a low-molecular-weight material), (2) 系統不穩定, (3) 處理工作困難 (handling is problematic), (4) 使用的溶液對基板之濕潤能力 (wettability) 不佳, 造成塗佈困難, (5) 低分子量的原料的沸點 (boiling point) 低, 使得溶液加熱蒸發的速率大於矽薄膜形成的速率; 因此, 解決上述問題的方法包括: 增加分子量; 增加分子量所產生的效應包括: (1) 增加濕潤能力 (wettability), (2) 提昇沸點 (boiling point), (3) 增加安全性【0006】。
  5. 含有觸媒的聚矽烷溶液進行熱分解 (thermal decomposition) 或光分解 (photo decomposition), 可增強聚矽烷溶液的濕潤能力 (wettability); 該觸媒的種類包括: 鎳 (nickel); 然而, 上述方法產生的問題包括: 造成矽膜明顯的劣解 (degraded)【0007】。
  6. 直接合成高分子量 (high molecular weight) 的矽烷化合物, 在合成及精製步驟都有問題產生; 熱聚合 (thermal polymerization) 僅能製得低產率的  $\text{Si}_9\text{H}_{20}$ ;  $\text{Si}_9\text{H}_{20}$  分子量太小, 且無法解決濕潤能力 (wettability) 的問題【0008】。
  7. 含有 n 型或 p 型的摻質 (n-type or p-type dopant) 的矽膜 (silicon film) 的製造方法包括: (1) 摻質 (dopant) 摻入方式為一種離子植入法 (ion implantation), (2) 矽膜 (silicon film) 矽經由聚矽烷溶液 (polysilane solution) 所形成, (3) 摻質 (dopant) 摻入於矽烷溶液溶液中; 然而, 上述方法產生的問題包括: (1) 使用低分子量聚矽烷, 該低分子量聚矽烷會在加熱時蒸發 (evaporates), 造成聚矽

烷的濃度減少，(2) 摻質 (dopant) 也會蒸發 (evaporates)，因此，很難控制摻質 (dopant) 的濃度【0009】。

#### 4.3.2 建立假說

一種高級矽烷組成物 (a high order silane composition)，其中該組成物之組成分包括：一種聚矽烷 (polysilane)，該聚矽烷係由具有光聚合性的液體狀之矽烷化合物 (a photopolymerizable like-liquid silane) 在紫外線 (ultraviolet light) 照射下，進行光聚合反應 (photopolymerization) 【claim 1】。

#### 4.3.3 檢驗假說

表 4-3.1 為該矽烷組成物之組成分之物理性質、結構特徵、具體種類、功能及結合關係之分析結果；圖 4-3.1 為該矽烷組成物 (silane composition) 之概念圖。

表 4-3.1 組成分之物理性質、結構特徵、具體種類、功能及結合關係

組成分	物理性質、結構特徵、具體種類、功能及結合關係
一種聚矽烷 (a polysilane)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 聚矽烷 (polysilane) 係由具有光聚合性 (photopolymerizable) 的矽烷 (silane)，在紫外線照射下，進行光聚合反應所製得 (photopolymerization) 【claim 1】。</li> <li>- 聚矽烷 (polysilane) 係由具有光聚合性 (photopolymerizable) 的矽烷溶液 (silane solution)，在紫外線照射下，進行光聚合反應所製得 (photopolymerization) 【claim 2】。</li> <li>- 該聚矽烷 (polysilane) 在其常壓下之沸點 (boiling point) 較其分解溫度 (decomposition point) 為高 【claim 3】、【0014】。</li> </ul>

	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 該聚矽烷 (polysilane) 最後形成一種矽薄膜 (silicon film) 【claim 12】。</li> <li>- 圖 4-3.2 為聚矽烷的化學結構。</li> <li>- 圖 4-3.3 分別為聚矽烷共聚物的化學結構。</li> <li>- 在塗佈在基板上時，該聚矽烷 (polysilane) 必須具有相當大的分子量 (higher molecular weight)，才能解決濕潤能力 (wettability)、沸點 (boiling point) 及安全性 (safety) 等問題 【0010】。</li> </ul>
<p>一種矽烷 (a silane)</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 具有光聚合性 (photopolymerizable) 的矽烷 (silane) 分子具有至少一個環狀結構 (cyclic structure) 【claim 8】、【0019】。</li> <li>- 具有光聚合性 (photopolymerizable) 的矽烷 (silane) 的化學結構可表示為 <math>\text{Si}_n\text{X}_{2n}</math>，其中 X 為氫或鹵原子，n 為大於或等於 3 的整數 【claim 9】、【0020】。</li> <li>- 該矽烷種類包括：環戊矽烷 (cyclopentasilane, <math>\text{Si}_5\text{H}_{10}</math>)，該環五矽烷具有環狀的矽鏈 (cyclic silicon chain) 或五環矽化合物 (five-membered ring) 【0011】。</li> <li>- 該矽烷在紫外線照射下，可進行光聚合反應【0012】、【0013】。</li> <li>- 圖 4-3.4 為環己矽烷 (cyclohexasilane) 的製備反應；癸異丙基 - 雙環[2.2.0] 環己矽烷 (decaisopropyl-bicyclo[2.2.0] hexasilane) 在 <math>\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2</math> 的作用下，進行 Si-Si 鍵分解反應 (Si-Si bond cleavage reaction)，所得產物包括：順式及反式環己矽烷異構物 (cis- and trans-cyclohexasilane isomer)，其中順式及反式環己矽烷具有不同的紫外線吸收光譜 (different absorptions in the UV spectra)。</li> </ul>

一種溶劑 (a solvent)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 聚矽烷組成物 (polysilane composition) 含有一種溶劑 (solvent)，該溶劑的沸點 (boiling point) 低於聚矽烷的分解溫度 (decomposition point) 【claim 4】、【0015】。</li> <li>- 該紫外線的波長範圍不會分解 (decompose) 矽烷組成物所使用的溶劑 (solvent) 【claim 5】。</li> </ul>
一種 III B 或 VB 族元素 (a group III B or VB element)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 聚矽烷組成物 (polysilane composition) 另含有一種 III B 或 VB 族元素 (group III B or VB element)，該 III B 或 VB 族元素摻入後，進行紫外線照射 【claim 10】、【claim 11】、【0021】、【0022】。</li> </ul>
紫外線 (ultraviolet light)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 該紫外線的波長範圍不會分解 (decompose) 矽烷組成物所使用的溶劑 (solvent) 【claim 5】。</li> <li>- 該紫外線的波長範圍為至少 250 nm 【claim 6】、【0017】。</li> <li>- 該紫外線的波長範圍不會使溶劑 (solvent) 分解 【0017】。</li> </ul>
紫外線照射時間	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 紫外線照射時間為 0.1 秒 - 120 分鐘 【claim 7】、【0018】。</li> </ul>

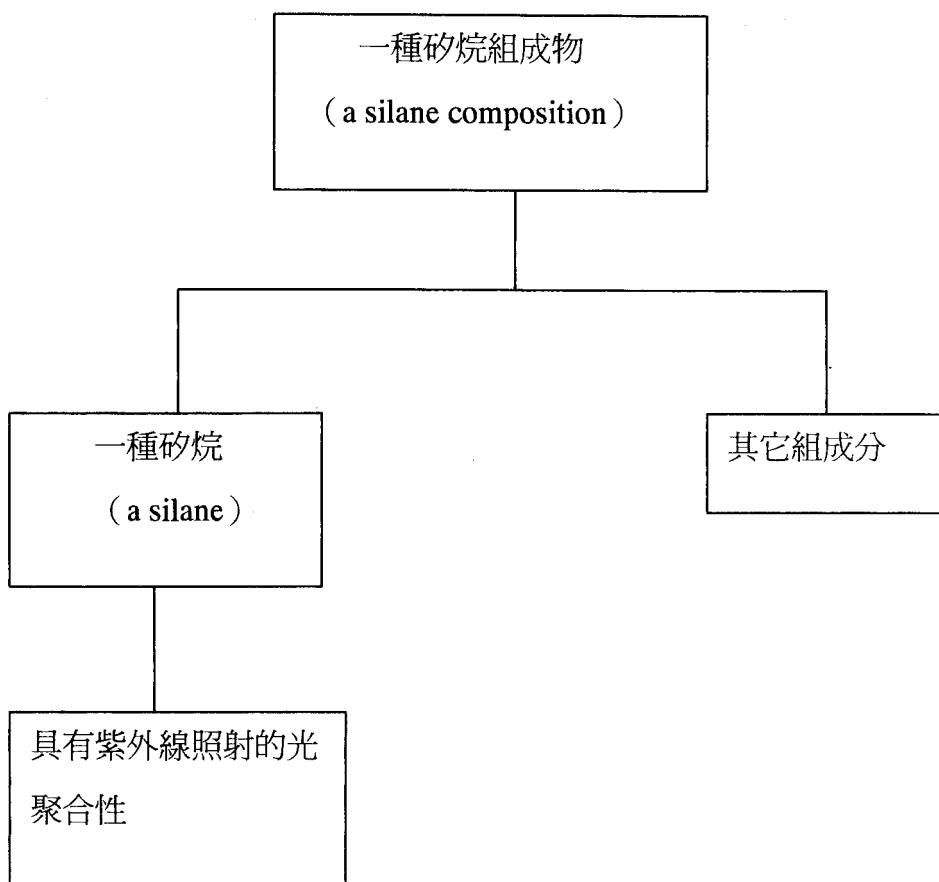


圖 4-3.1 矽烷組成物 (silane composition) 的概念圖

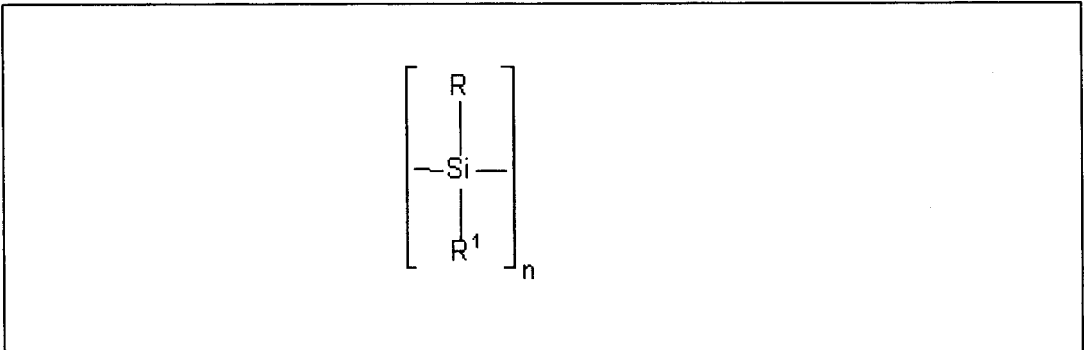


圖 4-3.2 聚矽烷的化學結構

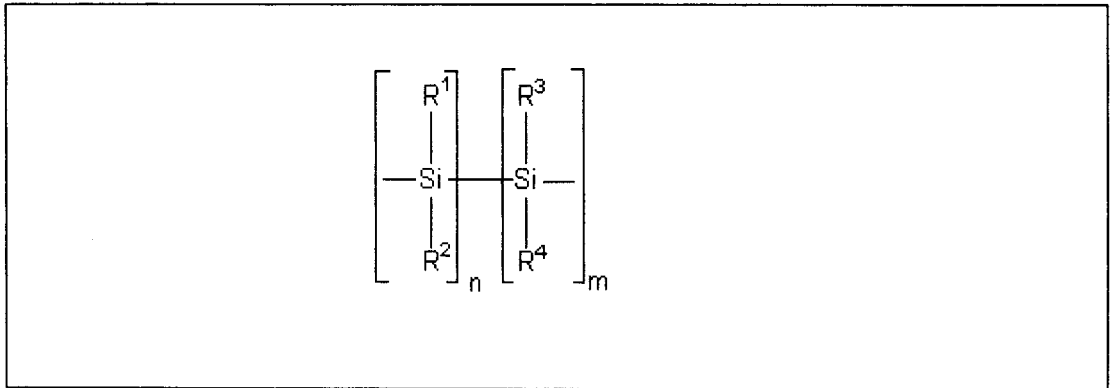


圖 4-3.3 聚矽烷共聚物的化學結構

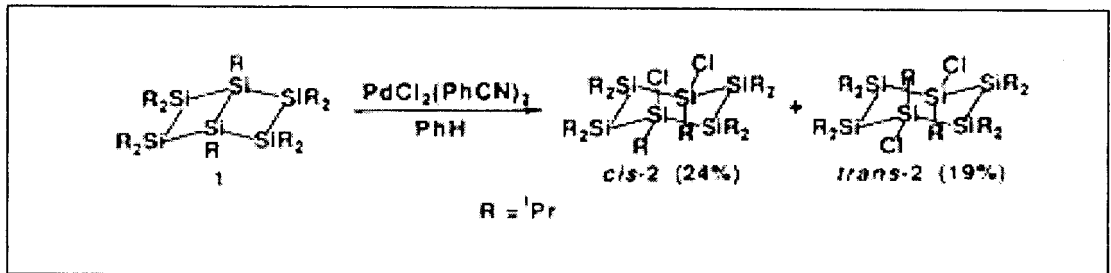


圖 4-3.4 環己矽烷 (cyclohexasilane) 的製備反應

#### 4.3.3.1 實施例 1-5

反應步驟包括：

1. 製備一種溶液：在 20ml 玻璃燒杯中，3 g 環己矽烷 (cyclohexasilane) 溶在 10ml 苯 (benzene) 中。
2. 照射紫外線：該溶液在攪拌下，以 20 mW/cm<sup>2</sup>、308nm 之 UV 波長、及 5 分鐘，使用 0.5 μm 濾器過濾，製得高級矽烷組成物 (a high order silane composition)。
3. 塗佈在基板上：該高級矽烷組成物為塗佈溶液 (coating solution)，使用旋塗法 (spin coating method) 及 1000 rpm 的條件下，塗佈在石英基板上 (quartz substrates)。
4. 烘烤該塗佈溶液：烘烤該塗佈溶液製得褐色非晶系矽膜 (a brown amorphous silicon film)，其中烘烤條件 (baking conditions) 包括：
  - (1) 100°C 30 min.， 350°C 10 min.；首先在 100°C 下，加熱以除去苯溶劑，在 350°C 烘烤成褐色非晶系矽膜；
  - (2) 100°C 30 min.， 500°C 10 min.；首先在 100°C 下，加熱以除去苯溶劑，在 500°C 烘烤成褐色非晶系矽膜；
  - (3) 350°C 10 min.；無除去苯溶劑的步驟，使得苯溶劑之碳原子殘留在矽膜中；
  - (4) 500°C 10 min.；
  - (5) 溫度以 50°C/min.的條件，增加至 500°C。

#### 4.3.3.2 實施例 6-11

反應步驟包括：

1. 製備一種溶液：在 50ml 玻璃燒杯中，5 g 環戊矽烷 (cyclopentasilane) 溶在 20ml 二甲苯 (xylene) 中。

2. 照射紫外線：該溶液在攪拌下，照射紫外線的條件包括：

- (1) 436 nm, 10 min., 20 nW/cm<sup>2</sup> ;
- (2) 436 nm, 20 min., 20 nW/cm<sup>2</sup> ;
- (3) 254 nm, 10 min., 15 nW/cm<sup>2</sup> ;
- (4) 254 nm, 20 min., 15 nW/cm<sup>2</sup> ;
- (5) 172 nm, 10 min., 10 nW/cm<sup>2</sup> ;
- (6) 172 nm, 20 min., 10 nW/cm<sup>2</sup> ;

照射後，使用 0.5 μm 濾器過濾，製得高級矽烷組成物 (a high order silane composition)。

3. 塗佈在基板上：該高級矽烷組成物為塗佈溶液 (coating solution)，使用旋塗法 (spin coating method) 及 1500 rpm 的條件下，塗佈在石英基板上 (quartz substrates)。
4. 減壓及烘烤該塗佈溶液：將塗佈有該高級矽烷組成物之基板，在 5 Torr. 的減壓條件下，在 120°C 下，加熱 30 min. 以除去二甲苯溶劑，並在 500°C 下，加熱 10 min. 製得褐色非晶系矽膜 (a brown amorphous silicon film)。

#### 4.3.3.3 實施例 14-17

反應步驟包括：

1. 製備一種溶液：在 20ml 玻璃燒杯中，5 g 螺[4,4]壬矽烷 (spiro[4,4]nonasilane) 溶在 20ml 環己烷 (cyclohexane) 中。
2. 照射紫外線：該溶液在攪拌下，摻入一種添加劑 (additives)，該添加劑的種類包括：B<sub>5</sub>H<sub>9</sub>、B<sub>10</sub>H<sub>14</sub>、P (黃磷)、PH<sub>3</sub> 等；照射紫外線的條件為 254 nm, 30 min., 20 nW/cm<sup>2</sup>；照射後，使用 0.5 μm 濾器過濾，製得高級矽烷組成物 (a high order silane composition)。



3. 塗佈在基板上：該高級矽烷組成物為塗佈溶液（coating solution），使用旋塗法（spin coating method）及 2000 rpm 的條件下，塗佈在基板上。
4. 烘烤該塗佈溶液：首先在 110°C 下，加熱 20min.，以除去溶劑，在 400°C 下，加熱 10min.，製得摻雜矽膜（a doped silicon film）。

#### 4.3.3.4 US 2003/0229190 A1 與 EP 1085560 A1 技術內容的對照

US 2003/0229190 A1 與 EP 1085560 A1 技術內容的對照結果如下：

	US 2003/0229190 A1	EP 1085560 A1
claim 1	<p>一種矽烷組成物</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 一種矽烷（a silane）                (1)該矽烷化合物在紫外線照射下可進行光聚合反應；</li> <li>2. 一種溶劑（a solvent）。</li> </ol>	<p>【0033】、 P10 EXAMPLE 8 - 9。</p>
claim 2	<p>一種矽烷組成物</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 一種矽烷（a silane）                (1)該矽烷化合物在紫外線照射下可進行光聚合反應；</li> <li>2. 一種溶劑（a solvent）。</li> </ol>	<p>【0030】、 P10 EXAMPLE 8 - 9。</p>
claim 3 (claim 1, or 2)	<p>一種矽烷組成物</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 一種矽烷（a silane）                (1)該矽烷化合物在紫外線照射下可進行光聚合反應，                (2)該矽烷化合物在常壓下之沸點高於其分解溫度（根據實施例，該矽烷化合物種類包括：環己矽烷 </li> </ol>	<p>【0020】。</p>

	<p><u>(cyclohexa silane)</u>、<u>環戊矽烷</u></p> <p><u>(cyclopentasilane)</u>、<u>螺[4,4]壬矽烷</u></p> <p><u>(spiro[4,4] nonasilane))</u>；<u>甲矽烷基</u></p> <p><u>環己矽烷 (silylcyclohexasilane)</u> 等。</p> <p>2. 一種溶劑 (a solvent)。</p>	
claim 4 (claim 3)	<p>一種矽烷組成物</p> <p>1. 一種矽烷 (a silane)</p> <p>(1) 該矽烷化合物在紫外線照射下可進行光聚合反應，</p> <p>(2) 該矽烷化合物在常壓下之沸點高於其分解溫度；</p> <p>2. 一種溶劑 (a solvent)</p> <p>(1) <u>該溶劑之沸點低於矽烷化合物之分解溫度 (根據實施例，該溶劑種類包括：苯 (benzene)、二甲苯 (xylene)、環己烷 (cyclohexane) 等)</u>。</p>	<b>【0030】</b> 。
claim 5 (claim 2 - 4)	<p>一種矽烷組成物</p> <p>1. 一種矽烷 (a silane)</p> <p>(1) 該矽烷化合物在紫外線照射下可進行光聚合反應，</p> <p>(2) 該矽烷化合物在常壓下之沸點高於其分解溫度；</p> <p>2. 一種溶劑 (a solvent)</p>	<b>【0030】</b> 。

	<p>(1) 該溶劑之沸點低於矽烷化合物之分解溫度，</p> <p>(2) 該溶劑不會吸收紫外線波長。</p>	
claim 6 (claim 1 - 5)	<p>一種矽烷組成物</p> <p>1. 一種矽烷 (a silane)</p> <p>(1) 該矽烷化合物在紫外線照射下可進行光聚合反應，該紫外線波長為大於 <u>250 nm</u> ，</p> <p>(2) 該矽烷化合物在常壓下之沸點高於其分解溫度；</p> <p>2. 一種溶劑 (a solvent)</p> <p>(1) 該溶劑之沸點低於矽烷化合物之分解溫度，</p> <p>(2) 該溶劑不會吸收紫外線波長。</p>	
claim 7 (claim 1 - 6)	<p>一種矽烷組成物</p> <p>1. 一種矽烷 (a silane)</p> <p>(1) 該矽烷化合物在紫外線照射下可進行光聚合反應，該紫外線波長為大於 <u>250 nm</u> ，該紫外線照射時間為 <u>0.1 秒 - 120 分鐘</u> ，</p> <p>(2) 該矽烷化合物在常壓下之沸點高於其分解溫度；</p> <p>2. 一種溶劑 (a solvent)</p>	

	<p>(1) 該溶劑之沸點低於矽烷化合物之分解溫度，</p> <p>(2) 該溶劑不會吸收紫外線波長。</p>	
claim 8 (claim 1 - 7)	<p>一種矽烷組成物</p> <p>1. 一種矽烷 (a silane)</p> <p>(1) 該矽烷化合物在紫外線照射下可進行光聚合反應，該紫外線波長為大於 250 nm，該紫外線照射時間為 0.1 秒 - 120 分鐘，</p> <p>(2) 該矽烷化合物在常壓下之沸點高於其分解溫度，</p> <p>(3) <u>該矽烷化合物分子內具有至少一個環狀結構；</u></p> <p>2. 一種溶劑 (a solvent)</p> <p>(1) 該溶劑之沸點低於矽烷化合物之分解溫度，</p> <p>(2) 該溶劑不會吸收紫外線波長。</p>	<b>【0020】。</b>
claim 9 (claim 1 - 8)	<p>一種矽烷組成物</p> <p>1. 一種矽烷 (a silane)</p> <p>(1) 該矽烷化合物在紫外線照射下可進行光聚合反應，該紫外線波長為大於 250 nm，該紫外線照射時間為 0.1 秒 - 120 分鐘，</p> <p>(2) 該矽烷化合物在常壓下之沸點高</p>	<b>【0012】、【0018】、【0019】、0020】。</b>

	<p>於其分解溫度，</p> <p>(3)該矽烷化合物分子內具有至少一個環狀結構，</p> <p>(4)該矽烷化合物的化學結構可表示為 <math>\text{Si}_n\text{X}_{2n}</math>，其中 X 為氫或鹵原子，n 為大於或等於 3 的整數；</p> <p>2. 一種溶劑 (a solvent)</p> <p>(1) 該溶劑之沸點低於矽烷化合物之分解溫度，</p> <p>(2) 該溶劑不會吸收紫外線波長。</p>	
<p>Claim 10 (claim 1 - 9)</p>	<p>一種矽烷組成物</p> <p>1. 一種矽烷 (a silane)</p> <p>(1)該矽烷化合物在紫外線照射下可進行光聚合反應，該紫外線波長為大於 250 nm，該紫外線照射時間為 0.1 秒 - 120 分鐘，</p> <p>(2)該矽烷化合物在常壓下之沸點高於其分解溫度，</p> <p>(3)該矽烷化合物分子內具有至少一個環狀結構，</p> <p>(4)該矽烷化合物的化學結構可表示為 <math>\text{Si}_n\text{X}_{2n}</math>，其中 X 為氫或鹵原子，n 為大於或等於 3 的整數；</p> <p>2. 一種溶劑 (a solvent)</p>	<p>【0011】。</p>

	<p>(1) 該溶劑之沸點低於矽烷化合物之分解溫度，</p> <p>(2) 該溶劑不會吸收紫外線波長；</p> <p>3. 一種 III B 或 VB 族元素 (a group III B or VB element)</p> <p>(1) <u>照射紫外線後，添加該 III B 或 VB 族元素 (根據實施例，該 III B 或 VB 族元素種類包括：B<sub>5</sub>H<sub>9</sub>、B<sub>10</sub>H<sub>14</sub>、P (黃磷)、PH<sub>3</sub>等)。</u></p>	
<p>claim 11 (claim 1 - 9)</p>	<p>一種矽烷組成物</p> <p>1. 一種矽烷 (a silane)</p> <p>(1) 該矽烷化合物在紫外線照射下可進行光聚合反應，該紫外線波長為大於 250 nm，該紫外線照射時間為 0.1 秒 - 120 分鐘，</p> <p>(2) 該矽烷化合物在常壓下之沸點高於其分解溫度，</p> <p>(3) 該矽烷化合物分子內具有至少一個環狀結構，</p> <p>(4) 該矽烷化合物的化學結構可表示為 Si<sub>n</sub>X<sub>2n</sub>，其中 X 為氫或鹵原子，n 為大於或等於 3 的整數；</p> <p>2. 一種溶劑 (a solvent)</p>	<p>【0024】、 EXAMPLE 8。</p>

	<p>(1) 該溶劑之沸點低於矽烷化合物之分解溫度，</p> <p>(2) 該溶劑不會吸收紫外線波長；</p> <p>3. 一種Ⅲ B 或 VB 族元素 (a group III B or VB element)</p> <p>(1) <u>照射紫外線前，添加該Ⅲ B 或 VB 族元素。</u></p>	
claim 12 (claim 1 - 11)	<p>一種矽烷組成物</p> <p>1. 一種矽烷 (a silane)</p> <p>(1) 該矽烷化合物在紫外線照射下可進行光聚合反應，該紫外線波長為大於 250 nm，該紫外線照射時間為 0.1 秒 - 120 分鐘，</p> <p>(2) 該矽烷化合物在常壓下之沸點高於其分解溫度，</p> <p>(3) 該矽烷化合物分子內具有至少一個環狀結構，</p> <p>(4) 該矽烷化合物的化學結構可表示為 <math>Si_n X_{2n}</math>，其中 X 為氫或鹵原子，n 為大於或等於 3 的整數，</p> <p>(5) <u>該矽烷化合物使用為形成矽膜；</u></p> <p>2. 一種溶劑 (a solvent)</p> <p>(1) 該溶劑之沸點低於矽烷化合物之分解溫度，</p>	【0018】。

	<p>(2) 該溶劑不會吸收紫外線波長；</p> <p>3. 一種Ⅲ B 或VB 族元素 (a group III B or VB element)</p> <p>(1) 照射紫外線前或後，添加該Ⅲ B 或VB 族元素。</p>	
--	--	--