



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103250099 A

(43) 申请公布日 2013.08.14

(21) 申请号 201180046667.X *C07C 39/17*(2006.01)
(22) 申请日 2011.09.28 *C07C 309/71*(2006.01)
(30) 优先权数据 *G03F 7/40*(2006.01)
61/387,096 2010.09.28 US
(85) PCT申请进入国家阶段日
2013.03.28
(86) PCT申请的申请数据
PCT/US2011/053793 2011.09.28
(87) PCT申请的公布数据
W02012/044719 EN 2012.04.05
(71) 申请人 普罗米鲁斯有限责任公司
地址 美国俄亥俄
申请人 住友电木株式会社
(72) 发明人 A·贝尔 濑户圭太郎 真壁裕明
(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专
利商标事务所 11038
代理人 任宗华
(51) Int. Cl.
G03F 7/023(2006.01)

权利要求书3页 说明书44页

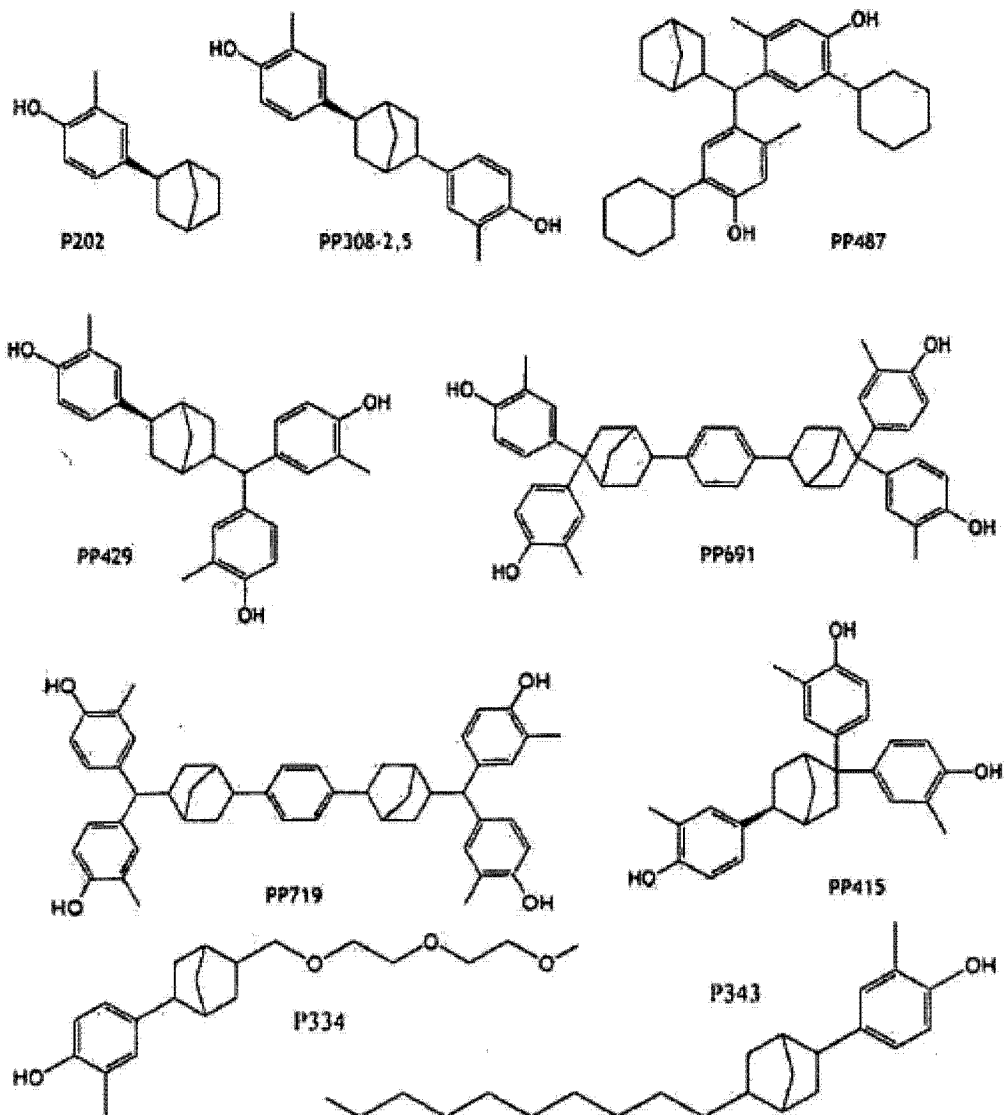
(54) 发明名称

降冰片烷-基 PAC BALLAST 和包含该 PAC 的正色调光敏树脂组合物

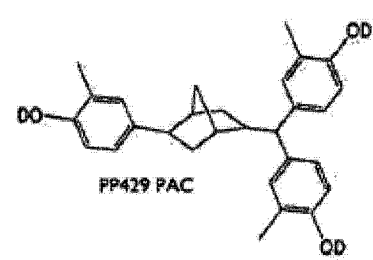
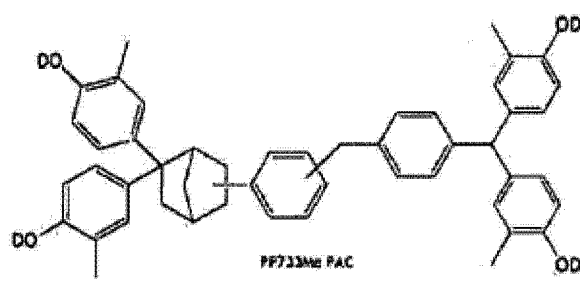
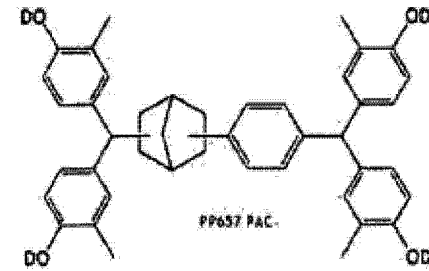
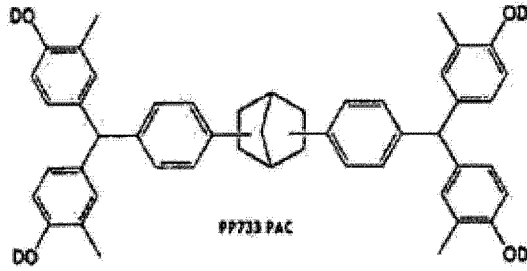
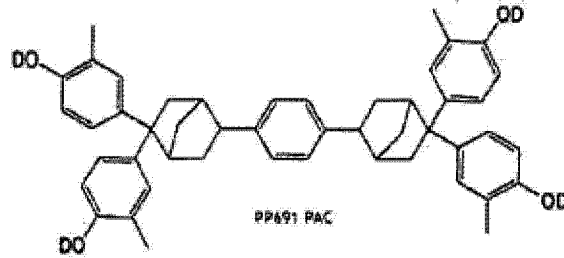
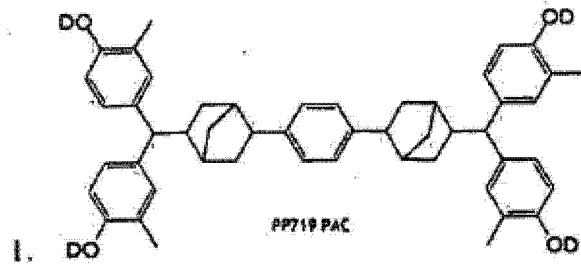
(57) 摘要

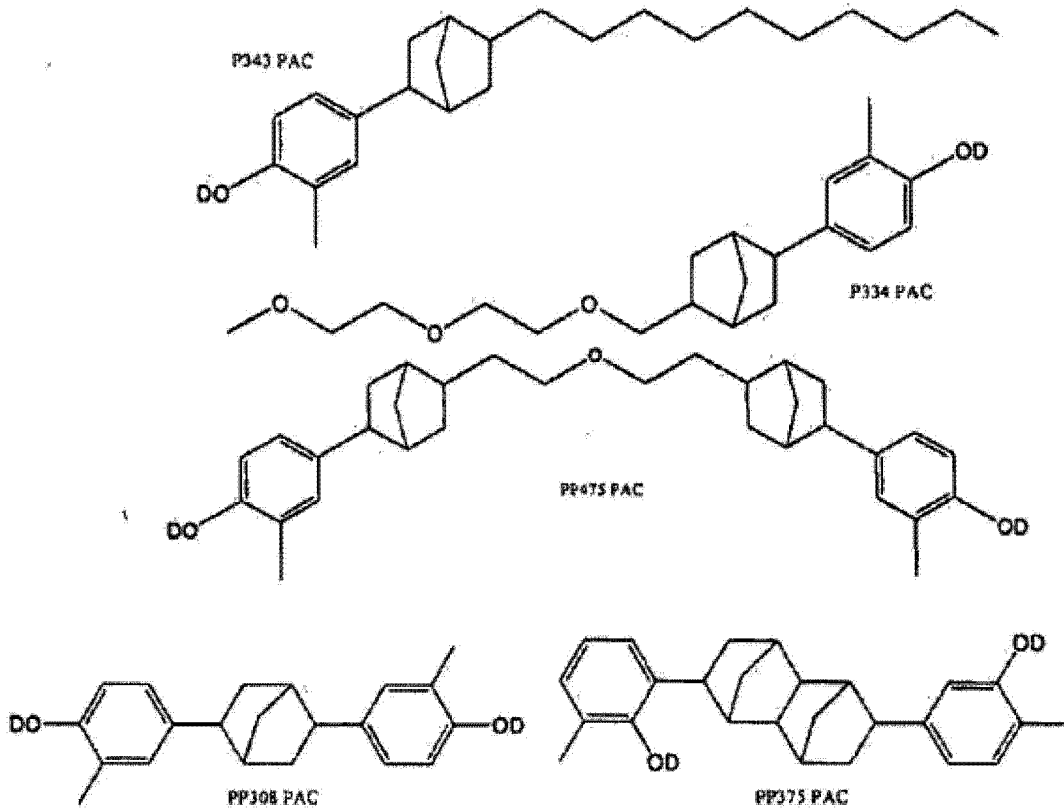
本发明的实施方案提供降冰片烷-类 ballast 材料,由这一 ballast 材料衍生的降冰片烷-类光活性化合物,和包括这一降冰片烷-类光活性化合物和 PBO 或 PNB 树脂之一的碱可溶的正色调聚合物组合物。

1. 一种降冰片烷 - 类 ballast 化合物, 它包括以下表示的芳基醇化合物之一 :



2. 一种降冰片烷 - 类光活性化合物, 它包括以下表示的化合物之一 :





其中 OD 是或者羟基或磺酸酯。

3. 一种正色调光敏树脂组合物,它包括 PBO 碱可溶树脂 (A) 或 PNB 碱可溶树脂 (A*) 之一;

光活性化合物 (B),它包括含一个或更多个芳基氢氧化物基的 NBane- 类 ballast 化合物,其中一个到所有这一芳基氢氧化物中的氢被下述磺酸或它们各自的酰氯之一取代,形成其酯:

1,2- 萘醌 -2- 二叠氮基 -5- 磺酸,1,2- 萘醌 -2- 二叠氮基 -4- 磺酸,或 2- 二叠氮基 -4- 氢磺酰基环己 -3- 烯酮 ;和
铸塑溶剂。

4. 权利要求 3 的正色调光敏树脂组合物,其中光活性化合物 (B) 选自权利要求 2 的降冰片烷 - 类光活性化合物。

5. 权利要求 4 的正色调光敏树脂组合物,其中碱可溶的树脂是 PBO 碱可溶的树脂。

降冰片烷 - 基 PAC BALLAST 和包含该 PAC 的正色调光敏树脂组合物

技术领域

[0001] 本发明一般地涉及包括光活性化合物 (PAC) 的正色调光敏树脂组合物, 和由它或使用它形成的结构, 和更具体地, 本发明涉及这种树脂组合物, 它包括由降冰片烷 - 基 ballast (NBane- 类 ballast) 材料制造的 PACs, 制造这种 ballast 材料和 PAC 材料的方法, 和由它或使用它形成的结构。

[0002] 详细说明

[0003] 聚酰亚胺 (PI), 聚苯并噁唑 (PBO) 和聚降冰片烯 (PNB) 树脂通常是在制造半导体器件中形成表面防护层或层间电介质所使用的已知的材料。为了有效地集成这些树脂到标准 (normal) 的半导体加工中, 已发现, 有利的是提供正色调水性可显影的光敏树脂组合物形式的这种树脂。按照这一方式, 避免了使用光致抗蚀剂材料的单独的图案和蚀刻工艺, 以形成这些树脂的构图层。

[0004] 尽管各类这种 PI, PBO 和 PNB 光敏树脂组合物是已知的, 但近年来, 小型化和高度集成的半导体器件对树脂组合物供应商提出了兼有较低树脂固化温度和提高的可成像性的材料的要求。

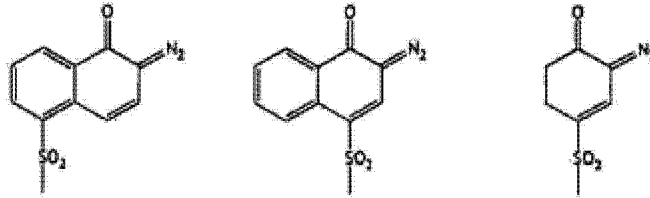
[0005] 已表明可通过在其内掺入光活性化合物 (PAC), 制造上述树脂中的光敏树脂组合物。例如, 在 Hiroaki Makabe 的标题为 "Positive photosensitive resin composition, cured layer, protecting layer, insulating layer and semiconductor device and display therewith" 的美国专利 No. 7, 781, 131 ('131 专利) 中, 使用重氮醌 - 基 PAC 提供可使用碱性水溶液显影的正性光敏 PBO 树脂组合物。'131 专利中的前述重氮醌化合物基 PAC 衍生于包括一个或更多个酚类部分的 ballast 材料, 所述这些部分与 1, 2- 萘醌 -2- 二叠氨基 -5- 磺酸, 1, 2- 萘醌 -2- 二叠氨基 -4- 磺酸或类似物反应。当这些 PACs 与例如聚苯并噁唑树脂前体, 合适的铸塑溶剂, 和具有醇羟基的环状化合物混合时, 提供能在基底上铸塑形成薄膜的光敏树脂组合物。一当形成这样的膜, 则可通过采用合适波长的光化辐射线, 成像式曝光该铸塑的树脂膜, 和随后除去因这种曝光变得可溶的薄膜区域, 使图像显影。这一图像形成工艺是众所周知的且讨论于美国专利 No. 7, 781, 131 专利中。

[0006] 一当形成这一图像, 则美国专利 No. 7, 781, 131 专利公开了在固化工艺过程中, 使用适合于引起这种闭环的升高的温度, 通过闭环, 如何使 PBO 树脂前体脱水, 从而形成具有高耐热性的聚苯并噁唑树脂。然而, 近年来显著的小型化和半导体芯片的高度集成降低了耐热性, 尤其储存芯片的耐热性, 并增加了对提供增加的图像分辨率和对比度的 PACs 的需求。关于耐热性, 美国专利 No. 7, 781, 131 专利提供了实施方案, 所述实施方案包括能在合适地低的温度下固化, 和在这种固化之后, 提供优良的热稳定性的 PBO 树脂前体。本申请提供降冰片烷 - 基 ballasts 的实施方案, 该实施方案能形成为在 PBO 树脂组合物内以及在合适的 PNB 树脂组合物内提供所需增加的图形分辨率和对比度的 PAC。

[0007] 更具体地, 本发明的实施方案使用加氢芳基化学, 生成降冰片烷 - 芳基醇连接

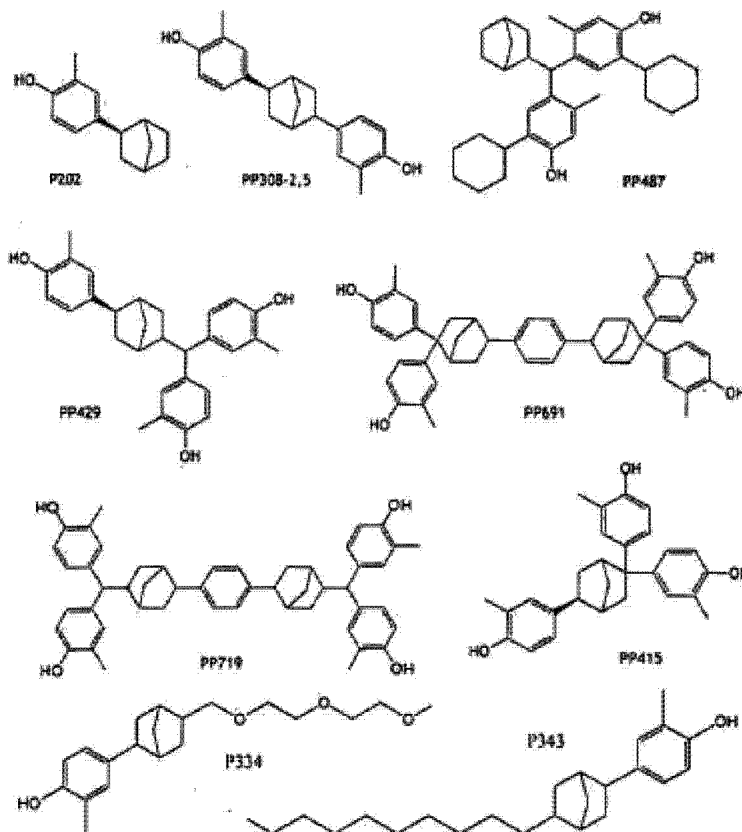
键并将降冰片烷或类似单元连接到彼此上。这些实施方案提供的苯酚降冰片烷 / 多环结构然后通过下述磺酸之一或者它们各自的酰氯反应，形成其酯，从而容易转化成有用的 PAC：其结构分别如下所示的 1,2-萘醌-2-二叠氮基-5-磺酸，1,2-萘醌-2-二叠氮基-4-磺酸或 2-重氮-4-氢磺酰基环己-3-烯酮：

[0008]



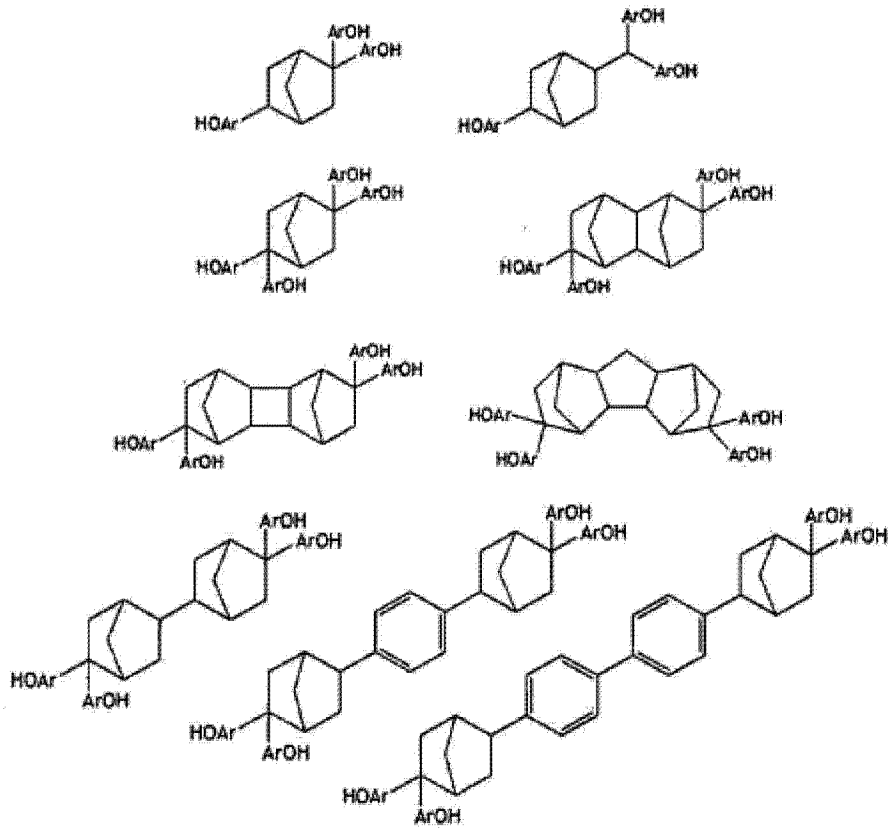
[0009] 提供的一些例举的包括根据本发明的 NBane- 类 ballast 和 NBane- 类 PAC 实施方案的降冰片烷-类部分（也称为 NBane- 类多元醇，NBane- 类芳基醇，或 NBane- 类 ballast 部分）的酚类结构。另外，还提供制造这些结构的一些例举方法和使这些 NBane- 类多元醇结构反应形成前述 NBane- 类 PAC 的例举方法。这种 NBane- 类 ballast 部分包括，但不限于下述例举的结构：

[0010]

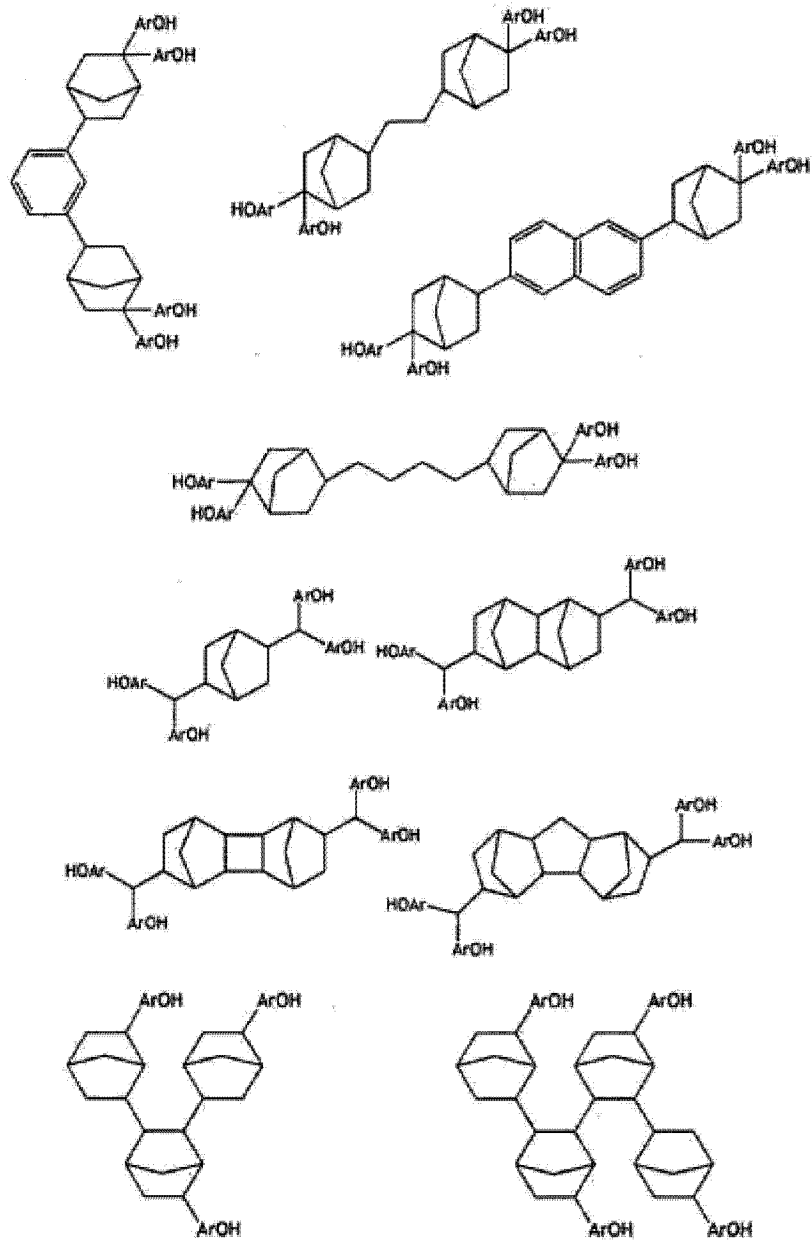


[0011] 其他 NBane- 类 ballast 部分包括，但不限于：

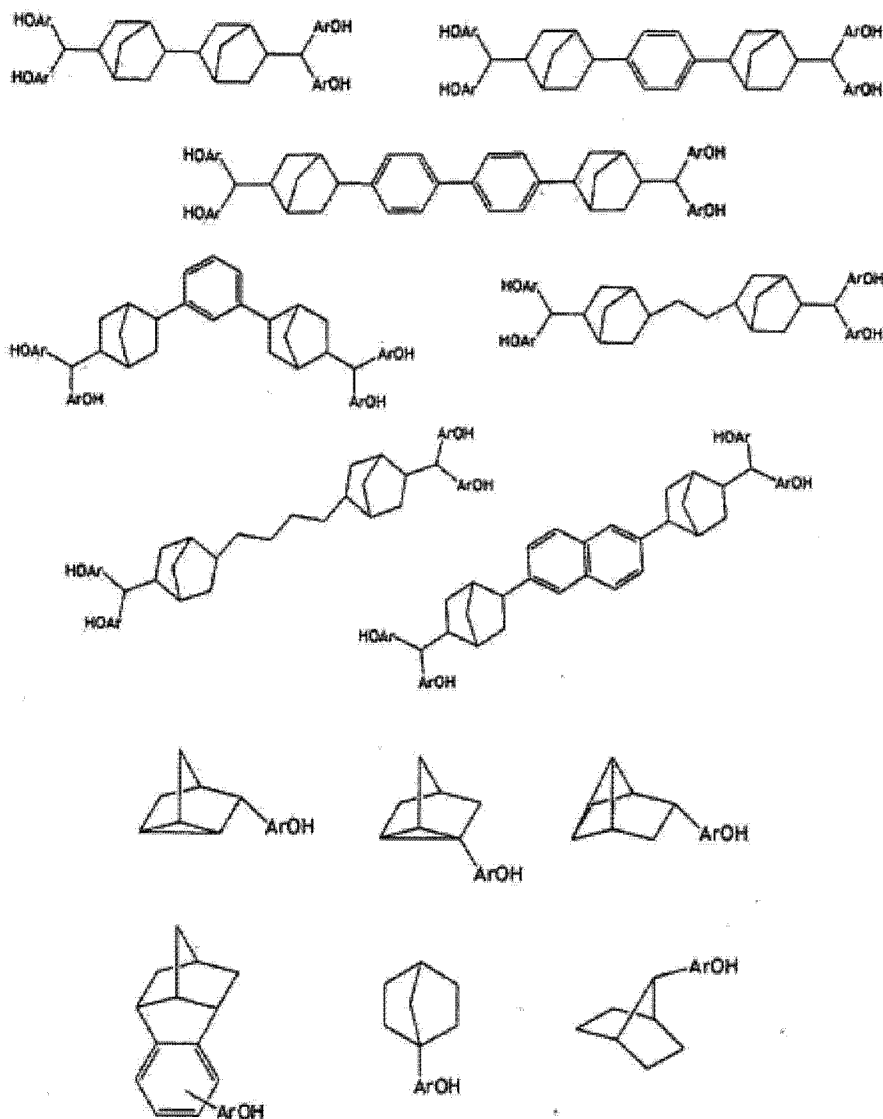
[0012]



[0013]



[0014]



[0015] 其中 ArOH 要理解为代表取代或未取代的芳基氢氧化物 (aryl hydroxide) 部分 (也称为芳基醇 (arylo1)), 和对于具有超过 1 个 ArOH 的每一结构来说, 要理解为这种过量的 ArOHs 是任选的。

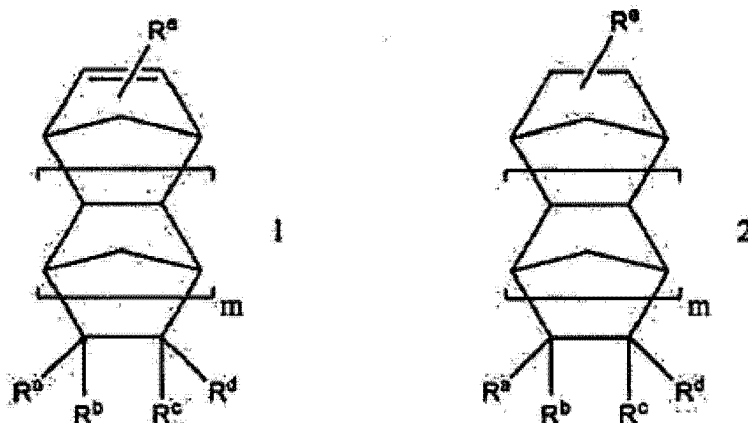
[0016] 尽管以下提供上述几个 NBane- 类芳基醇的制备方法的具体实例, 但一般地, 大多数合成路线始于形成芳基醇和降冰片烯酮 (norbornenone), 降冰片烯醛, 亚苯基 (降冰片酮 (norbornanone)), 降冰片烯-亚烷基-降冰片烯 (其中亚烷基表示大于或等于 2 个碳的烷基链), 降冰片烯-芳基 (环烷基)-降冰片烯 (其中芳基 (环烷基) 表示或者芳基或者环烷基), 或降冰片烯二聚体。在这种 NBane- 类起始材料为醛或酮的情况下, 可实现芳基醇加成到羰基键上, 在每一羰基处提供二-芳基醇的结果, 从而形成 NBane- 类芳基醇。在这种降冰片烯-类起始材料不存在羰基的情况下, 可添加一个或更多个这样的羰基, 和如上所述 形成 NBane- 类芳基醇。或替代地, 可在存在的任何 C=C 键上, 例如借助加氢芳基化反应加成芳基醇。按照这一方式, 可有利地采用基本上任何数量的芳基醇取代基, 形成 NBane- 类芳基醇, 并因此不同于美国专利 No. 3, 517, 071 (' 071 专利) 的教导, 该专利仅仅教导了形成二苯酚部分, 其中单一碳原子共价键合到两个苯酚部分上。这一单一碳原子是在多环结构内的碳之一或不是在多环结构内, 即共价键合到多环碳上的亚甲基。美国专利

3, 517, 071 专利涉及制备偕联苯酚 (geminal diphenol) 部分, 它可用于制备具有改进的温度性能和在挥发性溶剂内溶解性的聚合物。

[0017] 进一步地, 本发明的实施方案区别于美国专利 3, 517, 071 专利的公开内容在于, 可看出 NBane- 类多元醇, 例如 PP429 和 PP691 (以上提供了它们的结构) 提供单一的芳基醇取代和联苯酚取代的亚甲基 (在前者内) 和两个降冰片烷结构 (在后者内) 二者, 它们各自具有通过芳基连接基连接到彼此上的偕联苯酚取代度。关于 PP429, 美国专利 3, 517, 071 专利没有教导或者甚至暗示提供除了偕二芳基醇取代以外的任何芳基醇取代的方法, 因此, PP429 与本发明专利的教导和公开内容不同。关于 PP691, 尽管这一结构仅仅包括以上提及的降冰片烷的偕二芳基醇取代, 但这一结构还包括与第二联苯酚取代的降冰片烷相连的芳族连接基, 和因此也不同于美国专利 3, 517, 071 专利的教导与公开内容。

[0018] 要理解, 此处, 以上和以下所使用的提到降冰片烯- 类部分, 起始材料或结构是指根据以下所示的结构 1 的多环结构, 其中 m 是整数 0-3, R^a, R^b, R^c 或 R^d 中的至少一个不是氢, 和 R^e 是以下定义的 W 或 W^* 。进一步要理解, 此处, 以上和以下所使用的提到降冰片烷多元醇, ballast 或 PAC 是指包括根据以下所示的结构 2 的至少一个多环结构的这一材料, 其中 m 是针对结构 1 所定义的, 和 R^a, R^b, R^c 或 R^d 中的至少一个是取代或未取代的芳基醇, 和 R^e 是以下定义的 W 或 W^* 。

[0019]



[0020] 此外, 尽管提供了由 NBane- 类芳基醇形成 PAC 的具体实例, 但一般地, 通过首先形成具体的 NBane- 类芳基醇与适量前述磺酸或其类似的酰氯之一的溶液, 然后添加过量的有机胺, 例如三乙胺, 然后加入到这一溶液中, 从而进行反应。要理解, 适量磺酸或酰氯是所需量的酯形成的函数。一般地, 在室温或接近室温下进行这样的反应, 并得到特征在于转化成磺酸酯的多种苯酚的产物混合物。

[0021] 基于反应位点或者通过立体异构体, 降冰片基单元被芳基醇取代可以使得生成的分子或者对称或者不对称。认为, 有利的是这种 NBane- 类多元醇包括许多异构体, 因为所形成的 PAC 可能在各种树脂组合物内赋予改进的溶解度。同样, 降冰片烯片段的内/外-取代可导致非对映异构体的混合物, 这也认为可能在本发明的光敏树脂组合物实施方案内赋予所得 PAC 改进的溶解度。

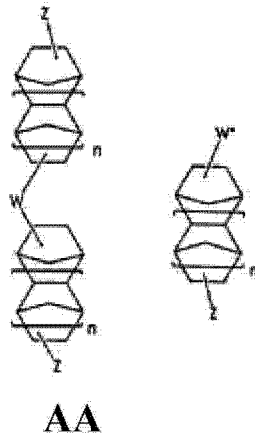
[0022] 因此, 本发明的 NBane- 类 ballast 实施方案包括具有或者一个降冰片烷- 类结构或者大于一个降冰片烷- 类结构的 NBane- 部分。在存在大于一个降冰片烷- 类结构的情况下, 这些结构通过一个或更多个共价键或者通过一个或更多个以下定义的连接基相连。此

外,在存在大于一个降冰片烷-类结构的情况下,这些结构中的至少一个包括一个或更多个芳基醇取代基。

[0023] 在一些这样的实施方案中,每一芳基醇取代基也可包括选自卤素, C_1-C_6 烷基, C_3-C_{12} 环烷基和取代或未取代的苯基中的一个或更多个其他取代基。

[0024] 仍然进一步地,可用下述降冰片烷-类结构之一表示本发明的一些降冰片烷-类 ballast 实施方案:

[0025]



[0026] 其中对于每一化学式来说,每一 n 独立地选自整数 0-3; Z 表示 1-4 个取代或未取代的 $ArOH$ 取代基(芳基醇);化学式 AA 中的 W 是或者共价键或者选自 C_1-C_{12} 烷基,醚或聚醚, C_3-C_{12} 环烷基,芳基或烷芳基,或者一个或更多个降冰片烷-类部分中的二价连接基,在化学式 BB 中的 W^* 是任选的,和若存在的话,是单价的,且可一般地描述为 C_1-C_{12} 烷基,醚或聚醚, C_3-C_{12} 环烷基,芳基或烷芳基,或一个或更多个降冰片烷-类部分;和更特别地 W^* 可以是 $-(CH_2)_n^*CH_3$, $-(CH_2)_nPh$, $-(CH_2)_sO(CH_2CH_2O)_tH$, $-(CH_2)_sOCH_2C(H)(O)CH_2$, $-(CH_2)_sC(H)(O)CH_2$, $-(CH_2)_sO(CH_2CH_2O)_tC(O)CH_3$, $-(CH_2)_s(O)CH_3$, $-(CH_2)_sO(CH_2CH_2O)_t^*CH_3$, $-(CH_2)_sOCH_2CH_2OCH_2C(CF_3)_2OH$, $-(CH_2)_sC(CF_3)_2OH$, $-(CH_2)_sOCH_2C(CF_3)_2OH$, $-(CH_2)_sCO_2Et$, $-(CH_2)_sCO_2H$, $-(CH_2)_sC_6H_4OH$, $-(CH_2)_sC(O)C_6H_4OH$, $-(CH_2)_sC(O)NHC_6H_4OH$, 和 $-(CH_2)_sN(H)S(O)_2CF_3$; 其中 n 和 n^* 分别是 0-6 或 0-11 的整数; s 是 1-6 的整数;和 t 是 0 或 3 和 t^* 是 2 或 3。

[0027] 包括在本发明的 ballast 实施方案内的例举的 NBane-型 ballast 包括,但不限于: 4-(5-己基双环 [2.2.1] 庚-2-基)-2-甲基苯酚, 4-(5-己基双环 [2.2.1] 庚-2-基)-2-异丙基苯酚, 2-环己基-4-(5-己基双环 [2.2.1] 庚-2-基)-5-甲基苯酚, 4-(5-癸基双环 [2.2.1] 庚-2-基)-2-甲基苯酚, 4-(5-癸基双环 [2.2.1] 庚-2-基)-2-异丙基苯酚, 2-环己基-4-(5-癸基双环 [2.2.1] 庚-2-基)-5-甲基苯酚, 4-(5-2,5,8,11-四 oxado 癸基双环 [2.2.1] 庚-2-基)-2-甲基苯酚, 4-(5-2,5,8,11-四 oxado 癸基双环 [2.2.1] 庚-2-基)-2-异丙基苯酚, 4-(5-2,5,8,11-四 oxado 癸基双环 [2.2.1] 庚-2-基)-2-环己基-5-甲基苯酚, 2-甲基-4-(5-苯基双环 [2.2.1] 庚-2-基)苯酚, 2-异丙基-4-(5-苯基双环 [2.2.1] 庚-2-基)苯酚, 2-环己基-4-(5-苯基双环 [2.2.1] 庚-2-基)苯酚, 3-(5-(4-羟基-3-甲基苯基)双环 [2.2.1] 庚-2-基)丙酸乙酯, 3-(5-(4-羟基-3-异丙基苯基)双环 [2.2.1] 庚-2-基)丙酸乙酯, 3-(5-(3-环己基-4-羟基苯基)双环 [2.2.1] 庚-2-基)丙酸乙酯, 4-(双环 [2.2.1] 庚-2-基)-2-甲

基苯酚, 4-(双环 [2.2.1] 庚-2-基)-2-异丙基苯酚, 4-(5-((2-甲氧基乙氧基)甲基)双环 [2.2.1] 庚-2-基)-2-甲基苯酚, 2-异丙基-4-(5-((2-甲氧基乙氧基)甲基)双环 [2.2.1] 庚-2-基)苯酚, 2-环己基-4-(5-((2-甲氧基乙氧基)甲基)双环 [2.2.1] 庚-2-基)-5-甲基苯酚, 4-(5-((2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)甲基)双环 [2.2.1] 庚-2-基)-2-甲基苯酚, 2-异丙基-4-(5-((2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)甲基)双环 [2.2.1] 庚-2-基)苯酚, 2-环己基-4-(5-((2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)甲基)双环 [2.2.1] 庚-2-基)-5-甲基苯酚, 2-甲基-4-(5-(3,3,3-三氟-2-羟基-2-(三氟甲基)丙基)双环 [2.2.1] 庚-2-基)苯酚, 2-异丙基-4-(5-(3,3,3-三氟-2-羟基-2-(三氟甲基)丙基)双环 [2.2.1] 庚-2-基)苯酚, 2-环己基-4-(5-(3,3,3-三氟-2-羟基-2-(三氟甲基)丙基)双环 [2.2.1] 庚-2-基)苯酚, 4-(5-苄基双环 [2.2.1] 庚-2-基)-2-甲基苯酚, 4-(5-苄基双环 [2.2.1] 庚-2-基)-2-异丙基苯酚, 4-(5-(2-甲基双环 [2.2.1] 庚烷)双环 [2.2.1] 庚-2-基)-2-环己基苯酚, 4-(双环 [2.2.1] 庚-2-基)-2-环己基苯酚, 4-(5-苄基双环 [2.2.1] 庚-2-基)-2-甲基苯酚, 4-(5-(2-甲基双环 [2.2.1] 庚烷)双环 [2.2.1] 庚-2-基)-2-异丙基苯酚, 4-(5-(2-甲基双环 [2.2.1] 庚烷)双环 [2.2.1] 庚-2-基)-2-环己基苯酚, 4-(十氢-1,4:5,8-二桥亚甲基萘-2-基)-2-甲基苯酚, 4-(十氢-1,4:5,8-二桥亚甲基萘-2-基)-2-异丙基苯酚, 4-(十氢-1,4:5,8-二桥亚甲基萘-2-基))-2-环己基苯酚, 4-(5-(4-羟基苄基)双环 [2.2.1] 庚-2-基)-2-甲基苯酚, 4-(5-(4-羟基苄基)双环 [2.2.1] 庚-2-基)-2,5-二甲基苯酚, 2-环己基-4-(5-(甲氧基甲基)双环 [2.2.1] 庚-2-基)-5-甲基苯酚, 4-(5-(甲氧基甲基)双环 [2.2.1] 庚-2-基)-2-甲基苯酚, 2-甲基-4-(5-((环氧乙烷-2-基甲氧基)甲基)双环 [2.2.1] 庚-2-基)苯酚, 2-环己基-5-甲基-4-(5-((环氧乙烷-2-基甲氧基)甲基)双环 [2.2.1] 庚-2-基)苯酚, 2-甲基-4-(5-(6-(环氧乙烷-2-基)己基)双环 [2.2.1] 庚-2-基)苯酚, 2-环己基-5-甲基-4-(5-(6-(环氧乙烷-2-基)己基)双环 [2.2.1] 庚-2-基)苯酚, 2-环己基-4-(5-(甲氧基甲基)双环 [2.2.1] 庚-2-基)-5-甲基苯酚, 4-(5-(羟基甲基)双环 [2.2.1] 庚-2-基)-2-甲基苯酚, 5-(5-环己基-4-羟基-2-甲基苯基)双环 [2.2.1] 庚-2-基)甲基乙酸酯, 和 (5-(4-羟基-3-甲基苯基)双环 [2.2.1] 庚-2-基)甲基乙酸酯。

[0028] 4,4'-(双环 [2.2.1] 庚-2-基亚甲基)双(2-甲基苯酚), 4,4'-(双环 [2.2.1] 庚-2,2-二基)双(2-甲基苯酚), 4,4'-(((5S)-5-苄基双环 [2.2.1] 庚-2-基)亚甲基)双(2-甲基苯酚), 4,4'-(((5S)-5-苄基双环 [2.2.1] 庚-2,2-二基)双(2-甲基苯酚), 4,4'-((5-苄基双环 [2.2.1] 庚-2-基)亚甲基)双(2-异丙基-5-甲基苯酚), 4-(2-(4-羟基-3-异丙基-5-甲基苯基)-5-苄基双环 [2.2.1] 庚-2-基)-2-异丙基-5-甲基苯酚, 4,4'-((5-苄基双环 [2.2.1] 庚-2-基)亚甲基)双(2-环己基-5-甲基苯酚), 2-环己基-4-(2-(3-环己基-4-羟基-5-甲基苯基)-5-苄基双环 [2.2.1] 庚-2-基)-5-甲基苯酚, 4,4'-(双环 [2.2.1] 庚-2,5-二基)双(2-甲基苯酚), 4,4'-(双环 [2.2.1] 庚-2,5-二基)双(2-异丙基苯酚), 4,4'-(四环 [6.2.1.13,6.0.2,7] 十二烷-2,7-二基)双(2-甲基苯酚), 4,4'-(四环 [6.2.1.13,6.0.2,7] 十二烷-2,7-二基)双(2-异丙基苯酚), 4,4'-(双环 [2.2.1] 庚-2,5-二基)双(2-环己基-5-甲基苯酚), 4,4'-(四环 [6.2.1.13,6.0.2,7] 十二

烷-2,7-二基)双(2-环己基-5-甲基苯酚),4,4'-(5,5'-(2,2'-氧双(乙-2,1-二基))双(双环[2.2.1]庚-5,2-二基))双(2-环己基苯酚),4,4'-(5,5'-(2,2',-氧双(乙-2,1-二基))双(双环[2.2.1]庚-5,2-二基))双(2-异丙基苯酚),4,4'-(5,5'-(2,2'-氧双(乙-2,1-二基))双(双环[2.2.1]庚-5,2-二基))双(2-甲基苯酚),4,4'-(5,5'-(丁-1,4-二基)双(双环[2.2.1]庚-5,2-二基))双(2-甲基苯酚),4,4'-(5,5'-(丁-1,4-二基)双(双环[2.2.1]庚-5,2-二基))双(2-异丙基苯酚),2-环己基-4-(5-(4-(5-(3-环己基-4-甲基苯基)双环[2.2.1]庚-2-基)丁基)双环[2.2.1]庚-2-基)苯酚,4,4'-(四环[6.2.1.13,6.0.2,7]十二烷-2-基亚甲基)双(2-甲基苯酚),4,4'-(四环[6.2.1.13,6.0.2,7]十二烷-2-基亚甲基)双(2-异丙基苯酚),4,4'-(四环[6.2.1.13,6.0.2,7]十二烷-2-基亚甲基)双(2-环己基-5-甲基苯酚),4,4'-(5,5'-(1,4-亚苯基)双(双环[2.2.1]庚-5,2-二基))双(2-甲基苯酚),4,4'-(5,5'-(1,4-亚苯基)双(双环[2.2.1]庚-5,2-二基))双(2-异丙基苯酚),4,4'-(5,5'-(1,4-亚苯基)双(双环[2.2.1]庚-5,2-二基))双(2-环己基苯酚),4,4'-(5,5'-(联苯基-4,4'-二基)双(双环[2.2.1]庚-5,2-二基))双(2-甲基苯酚),4,4'-(5,5'-(联苯基-4,4'-二基)双(双环[2.2.1]庚-5,2-二基))双(2-异丙基苯酚),4,4'-(5,5'-(联苯基-4,4'-二基)双(双环[2.2.1]庚-5,2-二基))双(2-环己基苯酚),4,4'-(五环[8.2.1.14,7.02,9.08,3]十四烷-2,8-基)双(2-甲基苯酚),4,4'-(五环[8.2.1.14,7.02,9.08,3]十四烷-2,8-基)双(2-异丙基苯酚),4,4'-(五环[8.2.1.14,7.02,9.08,3]十四烷-2,8-基)双(2-环己基-5-甲基苯酚),4,4'-(十二氢-1,4:5,8-二桥亚甲基亚联苯基-2,6-二基)双(2-甲基苯酚),4,4'-(十二氢-1,4:5,8-二桥亚甲基亚联苯基-2,6-二基)双(2-异丙基苯酚),和4,4'-(十二氢-1,4:5,8-二桥亚甲基亚联苯基-2,6-二基)双(2-环己基-5-甲基苯酚)。

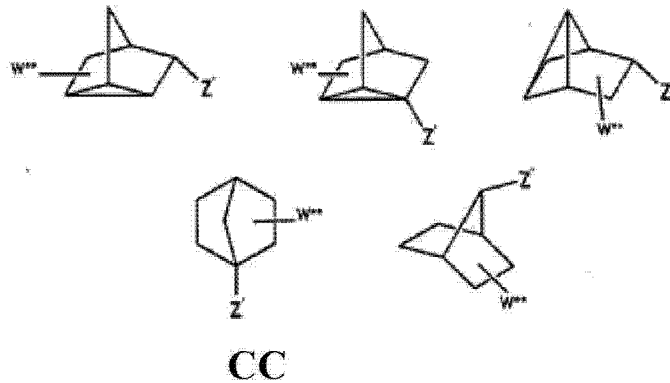
[0029] 进一步地,4,4'-(5-(4-羟基-3-甲基苯基)双环[2.2.1]庚-2-基)亚甲基)双(2-甲基苯酚),4,4'-(5-(4-羟基-3-异丙基苯基)双环[2.2.1]庚-2-基)亚甲基)双(2-异丙基苯酚),4,4'-(5-(3-环己基-4-羟基苯基)双环[2.2.1]庚-2-基)亚甲基)双(2-甲基苯酚),4,4'-(5-(4-羟基苯基)双环[2.2.1]庚-2-基)亚甲基)双(2-甲基苯酚),4,4',4''-(双环[2.2.1]庚-2,2,5-三基)三(2-甲基苯酚),4,4',4''-(双环[2.2.1]庚-2,2,5-三基)三(2-异丙基苯酚),4,4'-(5-(3-环己基-4-羟基苯基)双环[2.2.1]庚-2,2-二基)双(2-甲基苯酚),4,4'-(5-(4-羟基苯基)双环[2.2.1]庚-2,2-二基)双(2-甲基苯酚),5'-(5-(4-羟基苯基)双环[2.2.1]庚-2-基)-3,3''-二甲基-[1,1':3',1''-三联苯基]-4,4''-二醇,和5'-(5-(4-羟基苯基)双环[2.2.1]庚-2-基)-3,3''-二甲基-[1,1':3',1''-三联苯基]-4,4''-二醇。

[0030] 和仍然进一步地,4,4',4'',4'''-5,5'-(1,4-亚苯基)双(双环[2.2.1]庚-5,2-二基))双(甲烷三基)四(2-甲基苯酚),4,4',4'',4'''-5,5'-(1,4-亚苯基)双(双环[2.2.1]庚-5,2-二基))双(甲烷三基)四(2-环己基-5-甲基苯酚),4,4',4'',4'''-5,5'-(1,4-亚苯基)双(双环[2.2.1]庚-5,2-二基))双(甲烷三基)四(2-异丙基苯酚),4,4',4'',4'''-5,5'-(1,4-亚

苯基)双(双环[2.2.1]庚-5,2-二基))双(甲烷三基)四(2,5-二甲基苯酚),4,4',4'',4'''-5,5'-(1,4-亚苯基)双(双环[2.2.1]庚-5,2,2-三基))四(2-甲基苯酚),4,4'-(5-(4-(5-(5-环己基-4-羟基-2-甲基苯基)-5-(3-环己基-4-羟基苯基)双环[2.2.1]庚-2-基)苯基)双环[2.2.1]庚-2,2-二基)双(2-环己基-5-甲基苯酚),4,4',4'',4''''-5,5'-(1,4-亚苯基)双(双环[2.2.1]庚-5,2,2-三基))四(2,5-二甲基苯酚),和5'-(5-(双(4-羟基-2,5-二甲基苯基)甲基)双环[2.2.1]庚-2-基)-3,3''-二甲基-[1,1':3',1''-三联苯基]-4,4''-二醇。

[0031] 在本发明的一些NBane-类ballast实施方案中,降冰片烷-类化合物包括以下所示的降冰片烷-类结构CC之一:

[0032]



[0033] 其中Z'表示芳基醇或如所示的共价键合的其他芳族取代基,和其中W**包括在W*的定义内,且可进一步是一种或更多种额外的芳族取代基,若存在的话,这些额外的芳族取代基共价键合到另一降冰片烷的环碳上或者共价键合到另一降冰片烷的环碳上的烷基取代基上。

[0034] 在本发明的一些降冰片烷-类芳基醇实施方案中,每一降冰片烷-类部分用以下结构表示:

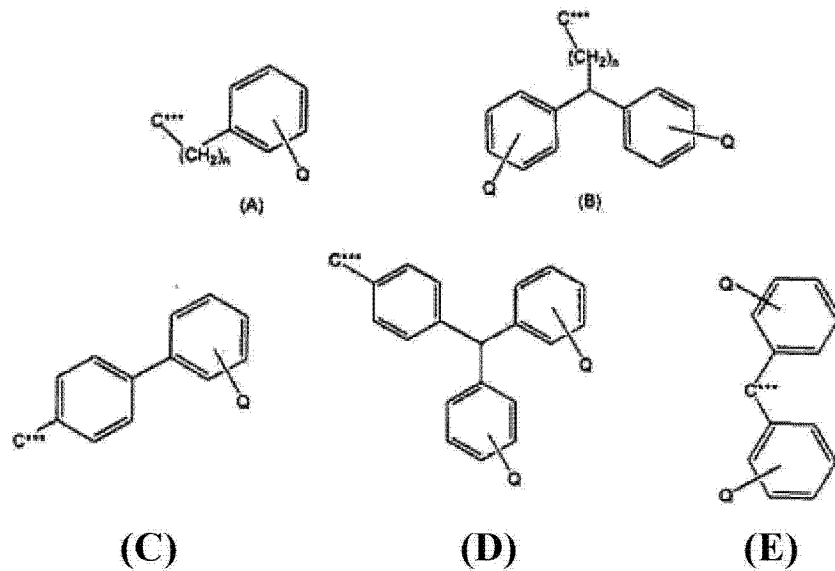
[0035]



[0036] 其中X是CH₂-CH₂或O之一。

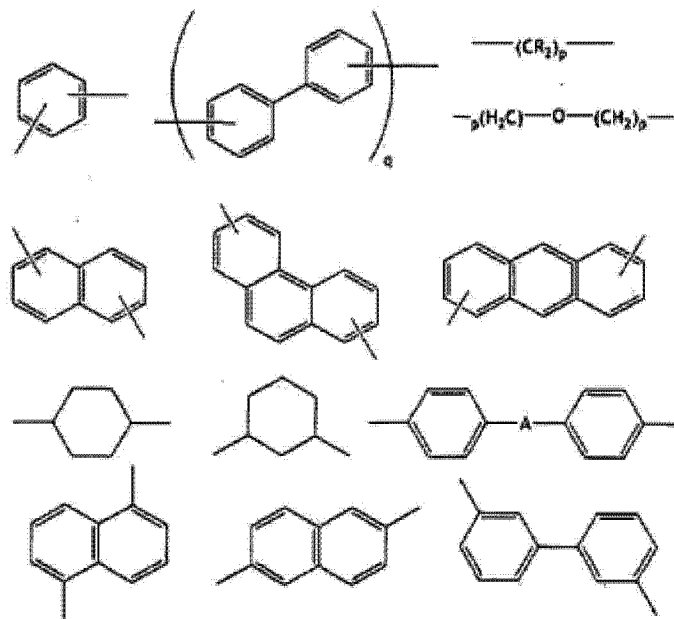
[0037] 在其中降冰片烷化合物用结构AA, BB或任何结构CC之一表示的本发明的一些降冰片烷-类化合物实施方案中,用Z和Z'表示的基团独立地共价键合,正如以下的结构A, B, C, D或E中的一个或多个表示的,其中C***表示降冰片烷环中的碳原子,和Q表示独立地选自-OH, 卤素, C₁-C₆烷基, C₃-C₁₂环烷基, 芳基和烷芳基中的1-5个取代基, n为0-4, 和条件是这些取代基中的至少一个是-OH, 和这种芳基醇取代基的总数为奇数:

[0038]



[0039] 在其中降冰片烷化合物用结构 AA, W 表示的本发明的一些降冰片烷 - 类化合物实施方案中, 如果没有共价键合的话, 则选自下述结构之一:

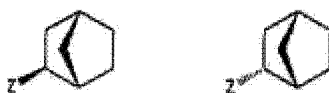
[0040]



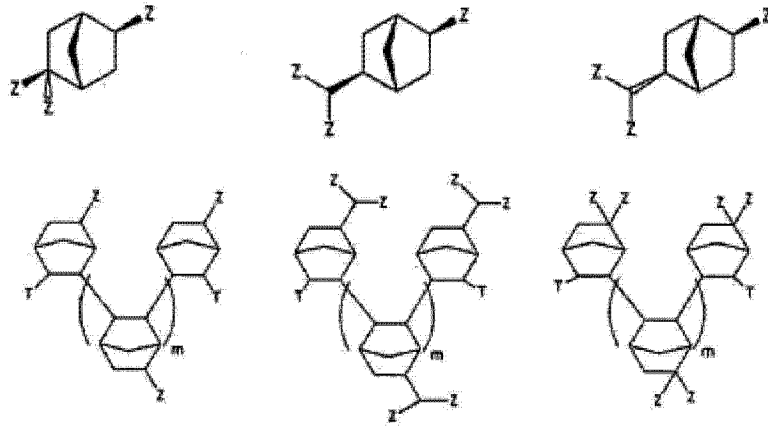
[0041] 其中 p 是 1-10 的整数, q 是 1-3 的整数, y 为 1 或 2, R 是氢或 C₁-C₄ 烷基, 和 A 选自 O, C(O), CH₂, C(CH₃)₂, C(CF₃)₂ 或 SO₂。

[0042] 在本发明的一些降冰片烷 - 类化合物实施方案中, 降冰片烷 - 类化合物选自下述部分:

[0043]



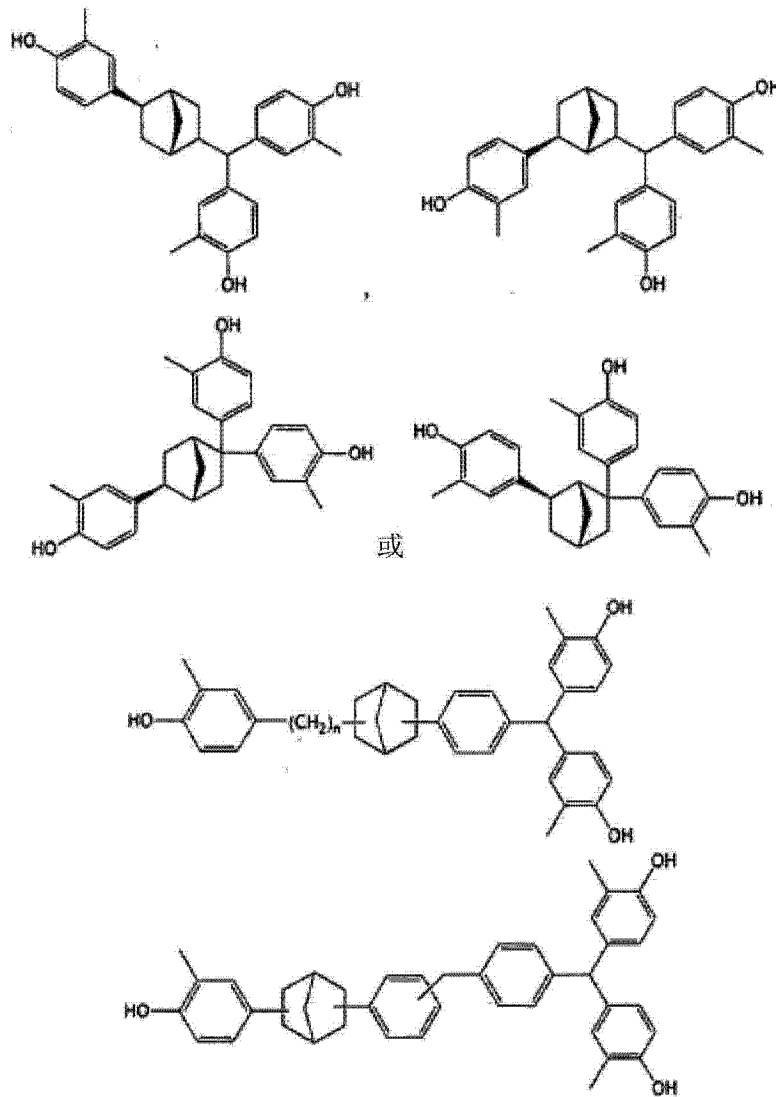
[0044]



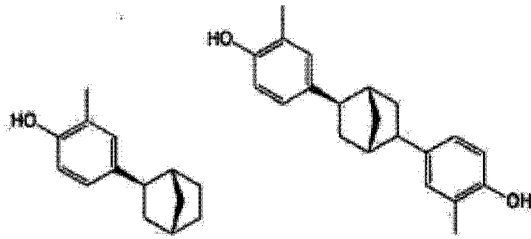
[0045] 其中 Z 如上所定义, 且表示或者 1 或者 3 个取代或未取代的芳基醇取代基, m 为 1-30, 和 T 是或者氢或者来自链转移剂的残基。

[0046] 在本发明的再一 NBane- 类 ballast 实施方案中, 这种降冰片烷- 类化合物选自下述之一:

[0047]



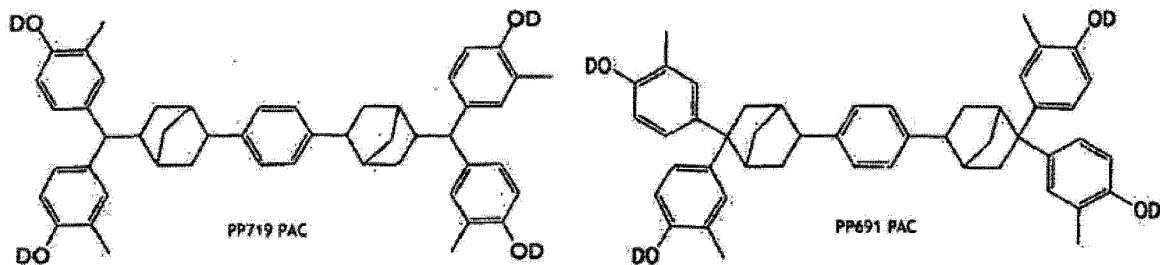
[0048]



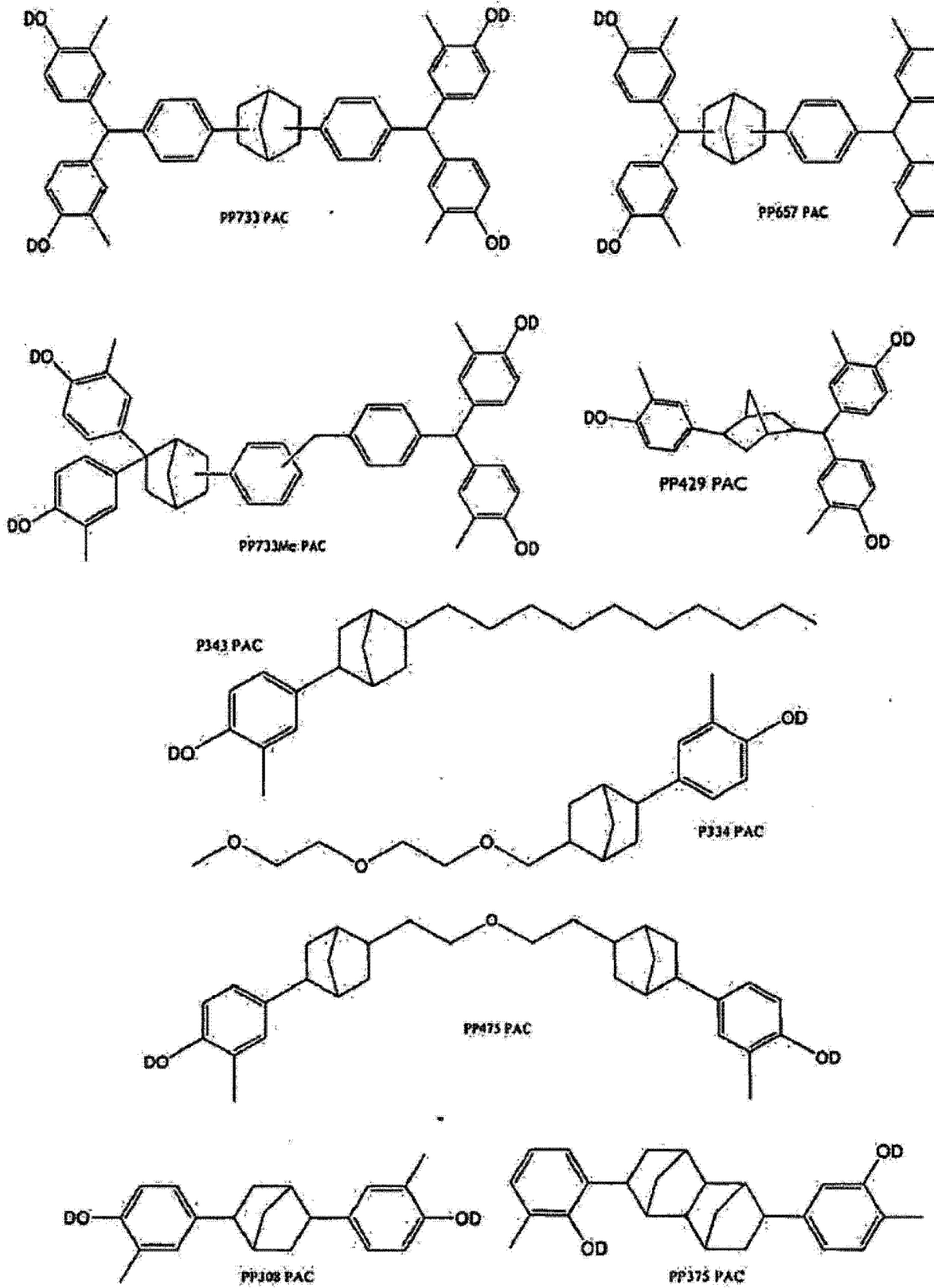
[0049] 应当意识到,根据前述美国专利 No. 7, 781, 131 专利的教导,如上所述,根据本发明的 NBane- 型 ballast 实施方案的 NBane- 类部分转化成 PACs,和使用这种 PACs,形成根据本发明的光敏树脂组合物实施方案,其中这种组合物中的树脂组分,聚苯并噁唑树脂或聚降冰片烯-类树脂之一如下文所述。再进一步地,要理解,本发明的实施方案包括通过这种光敏树脂组合物实施方案形成的薄膜和结构,其中如此处所述,这种组合物引入有由 NBane- 类芳基醇(或 NBane- 类 ballast)形成的 PAC。

[0050] 以下更加充分地描述了根据本发明的例举的 PAC 实施方案,但这些实施方案包括,但不限于下述结构,其中 OD 是或者羟基或者磺酸酯:

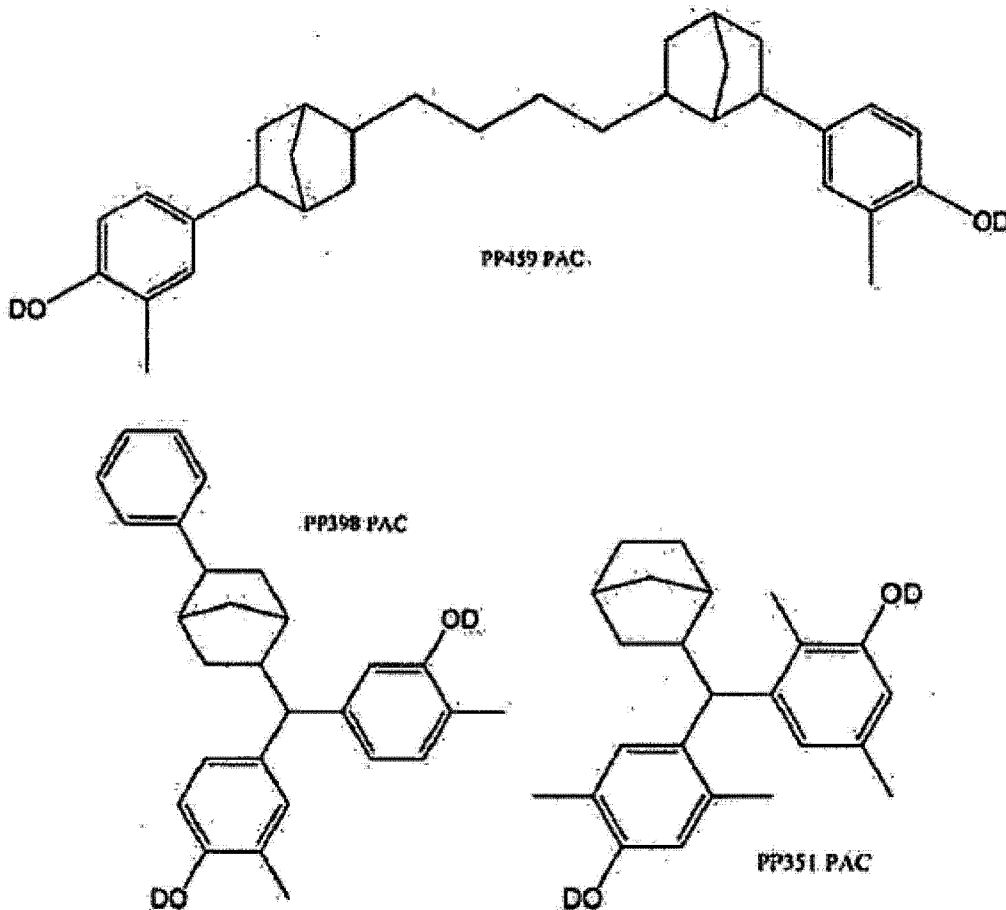
[0051]



[0052]



[0053]



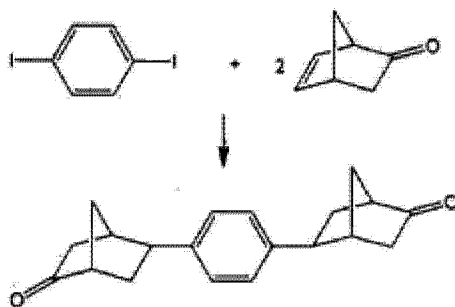
[0054] NBane- 类 ballast 前体

[0055] 提供实施例 A 和 B, 阐述可用于制备 NBane- 类 ballast 前体部分的方法。这些实例是非限定性的, 仅仅起到辅助理解本发明的一些实施方案的作用。

[0056] 实施例 A :

[0057] 5,5'-(1,4-亚苯基)双(双环[2.2.1]庚-2-酮)

[0058]



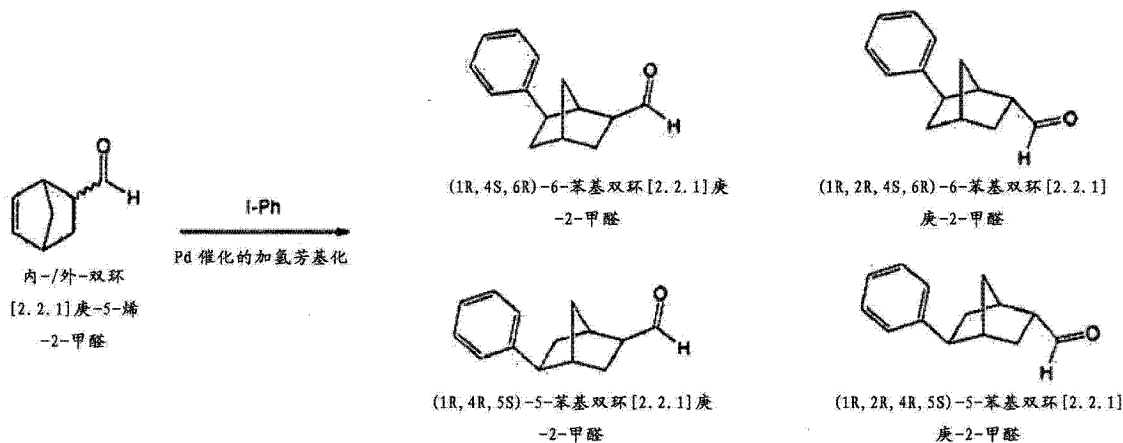
[0059] 在氮气下, 将 1,4-二碘苯 (60.0g, 0.182mol), (三-邻-甲基膦)₂PdCl₂ (1.44g; 1.83mmol), 和双环[2.2.1]庚-2-烯-5-酮 (59.3g, 0.55mol) 引入到合适尺寸和配备的反应容器内。添加 DMF (600mL) 到这混合物中。连续添加三乙胺 (152mL, 1.09mol) (温度下降到 16℃) 和甲酸 (98%) (34mL, 0.90mol) (温度上升到 34℃) 到这一反应混合物中。在油浴中缓慢地加热该反应混合物到 70℃。引发反应并将混合物温度升高到 102℃。混合物几乎立即从黄变橙, 和观察到放出气体。在 70℃ 的温度下搅拌反应混合物过夜。在这一反应时间最后, 反应混合物为黄色, 和观察到存在金属钯。将炽热的

反应混合物过滤通过硅胶塞 (silicagel plug), 和当滤液冷却时, 形成白色固体。通过过滤收集这一固体 (10.6g)。接下来, 从这一滤液中蒸发约 15% 的溶剂, 引起额外量的产物在室温下从溶液中沉淀 (4.5g)。通过 GC 分析, 这两种样品的纯度为 99% (15.1g 28% 产率)。

[0060] 实施例 B:

[0061] 6- 苯基降冰片烷 -2- 甲醛和 5- 苯基降冰片烷 -2- 甲醛

[0062]



[0063] 在氮气下, 将双(三-邻-甲基膦)二氯化钯 (3.9g, 5.0mmol) 引入到合适尺寸和配备的反应容器中。添加碘代苯 (117.5g, 0.576mol), 内-, 外-降冰片烯-2-甲醛 (56.3g, 0.46mol), 530ml 二甲基甲酰胺 (DMF) 和三乙胺 (139.1g, 1.38mol)。当在 11 分钟内逐滴添加甲酸 (53.0g, 1.15mol) 时, 搅拌该混合物。反应温度从 18°C 升高到 42°C。开始加热。在 51°C 下, 开始放热反应。在反应进入回流的同时, 温度在 14 分钟内快速攀升到 104°C。反应混合物的颜色从亮黄色变为橙色到黑色。在 20 分钟反应时间之后的 GC 分析表明所有降冰片烯甲醛被消耗。将反应混合物倾倒在 2500ml 蒸馏水内。用 3x500ml MTBE 提取该含水混合物。将提取物过滤通过硅藻土垫 (Celite pad), 除去钯粒。用 8x500ml 15% 含水 LiCl 洗涤 MTBE 提取物, 除去 DMF。在硫酸钠上干燥 MTBE 溶液, 过滤, 并旋转蒸发, 得到 92.3g 棕色液体, 通过 GC 分析纯度为 88.2%。NMR 分析表明四个 CHO 信号。

[0064] 将该油状物溶解在二氯甲烷中, 并通过旋转蒸发该混合物至干, 吸附到 120g 氧化硅上。将其干燥地负载在 1280g 氧化硅上并用 2-2.5L 部分的溶剂梯度洗脱, 其中洗脱始于 100% 庚烷和一直到 1%EtOAc/庚烷。第 17-25 部分 (具有 1%EtOAc/庚烷) 得到纯度为 96.5%(GC) 的 66g 油状物。NMR 分析表明仅仅三个 CHO 信号。通过 10 英寸的玻璃螺旋填充的柱子, 真空蒸馏该油状物。在 117.0-123.8°C (1.20-1.30Torr) 下收集纯度为 98.6% 的 8.27g 的初馏物, 在 112.3-118.7°C (1.05-1.30Torr) 下收集三个部分, 总计 50.91g (55% 产率)。通过 GC 分析, 纯度为 99.4-99.7%。

[0065] 应当理解, 鉴于上述实验细节和结果, 通过卤代芳基 (例如, 碘代苯) 或卤代芳基醇 (例如, BrPhOH), 钯催化的加氢芳基化单取代的 2-降冰片烯, 例如以上的内-/外-2-NBCHO 导致在上述反应流程中描绘的四个区域异构体。此处例举的苯基的加成在或者外-或内-官能团的 syn- 或者在外-或内-官能团的 anti- 处发生, 但总是在双键的外-面上, 结果得到所示的特定区域异构体。因此, 为了控制根据本发明实施方案的降冰片烷衍生的苯酚, 多酚或 PAC 的物理性能 (即熔点或在加工溶剂和配方内的溶解度), 加氢芳

基化是生成具有外-芳基（或芳基醇）官能度的区域异构体混合物的有用方法。

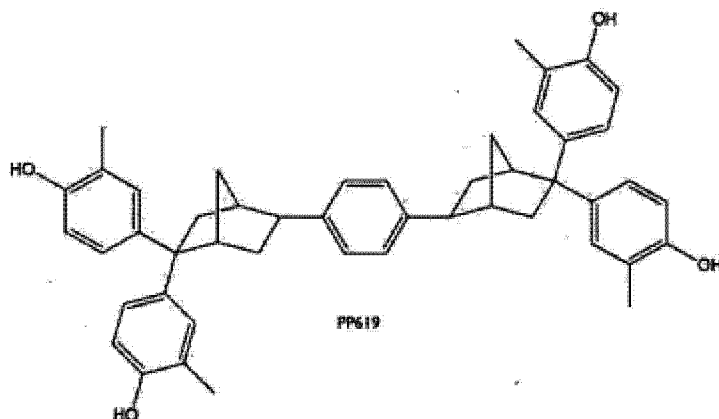
[0066] 降冰片烷 Ballast 的合成

[0067] 在以下提供的实施例 1-14 每一个中，提供称为 NBane- 类 ballast 部分的合成路线。要理解，这些实施例是非限定性的，且作为阐述制备 NBane- 类 ballast 部分可获得的数种合成路线形式提供并辅助理解本发明的一些实施方案。

[0068] 实施例 1

[0069] 4,4'-(5-(4-(5,5-双(4-羟基-3-甲基苯基)双环[2.2.1]庚-2-基)苯基)双环[2.2.1]庚-2,2-二基)双(2-甲基苯酚)(PP691)

[0070]

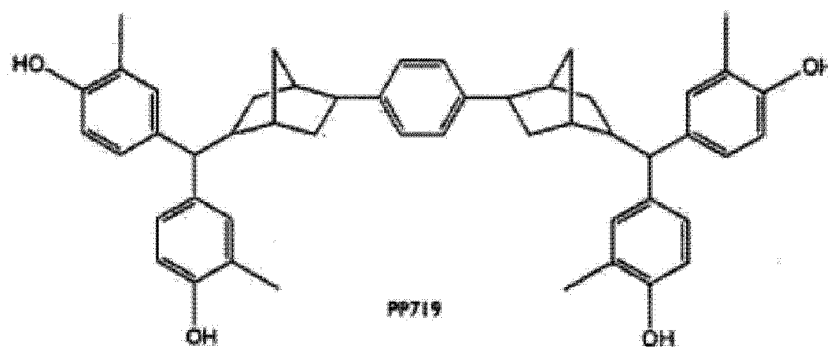


[0071] 将邻-甲酚 (200mL, 1.93mol), 5,5'-(1,4-亚苯基)双(双环[2.2.1]庚-2-酮) (15.1g; 51.2mmol) 和十二烷-1-硫醇 (催化剂) (0.365g; 1.80mmol) 加入到合适尺寸和配备的反应容器中。在油浴中加热该混合物到 40°C, 并将氯化氢 (HCl) 气体鼓泡通过该反应混合物。在 HCl 气体存在下, 在 40°C 下继续该反应过夜 (16 小时)。之后, 在容器内形成粉红色沉淀, 并通过终止 HCl 气体的流动, 终止反应。添加约 1 升己烷到该反应混合物中, 并过滤反应混合物, 得到粉红色粉末 (约 110g)。用甲苯 (500mL) 提取该粉红色粉末, 除去邻-甲酚, 然后将该粉红色粉末溶解在二乙醚中, 并使溶液流过硅胶塞。在蒸发二乙醚之后, 获得红色粘稠的油状物。用己烷研制这一物质, 生成粉红色沉淀, 然后将其溶解在甲醇中, 并用己烷和庚烷的混合物提取三次。蒸发甲醇得到 37g 固体产物 (浅粉色), 用 100mL 甲苯研制, 通过过滤收集, 然后真空干燥。通过 ESI-MS 和质子 NMR, 证实 PP691 形式的产物的确认。在 95% 的纯度下, 产物 PP691 的产率为 36.7g。

[0072] 实施例 2:

[0073] 4,4'-((5-(4-(5-(双(4-羟基-3-甲基苯基)甲基)双环[2.2.1]庚-2-基)苯基)双环[2.2.1]庚-2,2-基)亚甲基)双(2-甲基苯酚)(PP719)

[0074]

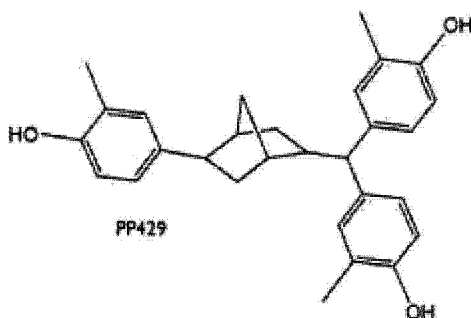


[0075] 称取 1,4-二碘苯 (7.51g; 22.8mmol), (三-邻-甲基膦)₂PdCl₂ (0.713g, 0.907mmol), 4,4'-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基亚甲基)双(2-甲基苯酚) (21.8g; 68.0mmol) 和 DMF (100mL), 并加入到配有搅拌和回流冷凝器的合适尺寸的反应容器中, 并在氮气氛围下放入。然后在搅拌下添加三乙胺 (19.0mL, 136mmol) 和甲酸 (4.40mL, 117mmol) 到这一混合物中。使用油浴, 加热该混合物到 75°C。在加热过程中, 混合物从黄色变为橙色, 且变得透明。反应混合物的温度因反应放热导致升高到 119°C, 和溶液变得较暗, 且放出气体。在油浴中, 在 75°C 下, 允许该反应混合物搅拌过夜 (16 小时)。使得获得的反应混合物是透明黄色溶液且存在黑色的钯粒。用乙酸乙酯 (100mL) 稀释该反应混合物并通过硅胶塞过滤。用水洗涤滤液, 并在无水硫酸镁上干燥所得有机层。用中压柱色谱法纯化粗混合物, 并且洗脱溶液逐渐从 100% 己烷变化为 100% 乙酸乙酯。这一分离导致分离 9.5g PP719 (60% 产率; 95% 纯度)。通过 LC-MS (ESI) 和质子 NMR, 证实 PP719 形式的产物的确认。

[0076] 实施例 3:

[0077] 4,4'-(5-(4-羟基-3-甲基苯基)双环[2.2.1]庚-2-基)亚甲基)双(2-甲基苯酚) (PP429)

[0078]



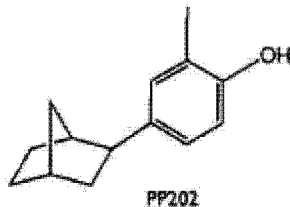
[0079] 在氮气氛围下, 将 4-溴-2-甲基苯酚 (4.69g, 25.1mmol), (三-邻-甲基膦)₂PdCl₂ (0.377g; 0.480mmol), 和 4,4'-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基亚甲基)双(2-甲基苯酚) (5.14g; 16.0mmol) 加入到合适尺寸和配备的反应容器中。添加 DMF (80mL) 到这一反应物混合物中, 得到悬浮液。添加三乙胺 (11.0mL, 78.9mmol) 和甲酸 (2.30mL, 60.9mmol) 到这一悬浮液中, 然后在油浴中加热到 75°C。反应混合物从其起始橙色悬浮液变为浅黄色且变得透明。在反应过程中, 反应混合物的温度升高到 82°C, 并变得较暗, 且非常缓慢地放出气体。在起始放热反应停止之后, 在 75°C 下搅拌反应混合物过夜。之后, 反应混合物为透明、浅黄色的溶液且具有黑色颗粒。用乙酸乙酯 (80mL) 稀释冷却的反应混合物, 并用水 (160mL) 洗涤, 除去 DMF。在无水硫酸镁上干燥有机层。通过制备型 TLC, 使用己烷/乙酸乙酯混合物 (50:50) 作为显色剂 (developer), 纯化粗混合物, 得到 3.7g 4,4'-(5-(4-羟基

基-3-甲基苯基)双环[2.2.1]庚-2-基)亚甲基)-双(2-甲基苯酚)(54%产率)。通过 LC-MS(ESI)和质子 NMR,证实 PP429 形式的产物的确认。

[0080] 实施例 4:

[0081] 4-(双环[2.2.1]庚-2-基)-2-甲基苯酚(PP202)的合成

[0082]



[0083] 在氮气下,将 4-溴-2-甲基苯酚(3.54g,19.0mmol),(三-邻-甲基苯基)₂PdCl₂(0.291g,0.370mmol),和降冰片烯(1.62grams,17.2mmol)加入到合适尺寸和配备的反应容器中。添加 DMF(70mL)到这一反应混合物中,形成悬浮液,然后添加三乙胺(5.66g,56.0mmol)和甲酸(2.20g,47.7mmol)。在添加甲酸之后,观察到变为黄色悬浮液的反应混合物的温度升高到约 32°C。当在油浴中加热该混合物到 75°C 时,悬浮液在约 72°C 下变为暗色。然后在反应容器浸渍在 75°C 油浴内的情况下,允许反应混合物搅拌过夜。在冷却之后,反应混合物为黄色透明溶液且具有黑色颗粒。用乙酸乙酯稀释该混合物,通过硅胶塞过滤,并用水洗涤。分离有机层,并在无水硫酸镁上干燥。通过旋转蒸发提掉产物溶液,得到油状物。通过 GC-MS 分析粗产物,证实 PP202,(4-(双环[2.2.1]庚-2-基)-2-甲基苯酚)(46%产率)。

[0084] 实施例 5:

[0085] 4,4'-(双环[2.2.1]庚-2,5-二基)双(2-甲基苯酚)(PP308)

[0086]

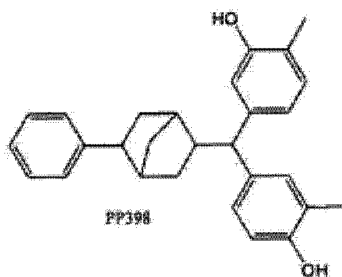


[0087] 在氮气下,将 4-溴-2-甲基苯酚(2.03g,10.8mmol),(三-邻-甲基苯基)₂PdCl₂(0.0422g,0.0537mmol),和降冰片二烯(0.257g,2.79mmol)加入到合适尺寸和配备的反应容器中。添加 DMF(36mL),三乙胺和甲酸至其观察变为黄色悬浮液。然后在油浴内加热该混合物到 75°C。一经这样加热,则反应混合物变为黄色溶液,出现黑色颗粒,并观察到非常缓慢的气体放出。在这一温度下搅拌该反应混合物过夜。在冷却之后,用乙酸乙酯稀释该反应混合物,并用水洗涤。分离有机层,并在无水硫酸镁上干燥。通过 GC-MS 分析粗产物,证实 PP308-2,5,(4,4'-(双环[2.2.1]庚-2,5-二基)双(2-甲基苯酚))(43%产率)。

[0088] 实施例 6:

[0089] 4-((3-羟基-4-甲基苯基)(5-苯基双环[2.2.1]庚-2-基)甲基)-2-甲基苯酚(PP398)

[0090]



[0091] 将内-,外-6-苯基降冰片烷-2-甲醛和内-,外-5-苯基降冰片烷-2-甲醛的混合物 (39.87g, 0.20mol) 加入到合适尺寸和配备的反应容器中。添加邻-甲酚 (275g, 2.54mol), 并在 75°C 油浴中加热该容器。当反应混合物达到 25°C 时, 将 1-十二烷硫醇 (4.8ml) 注射到反应混合物中, 和当混合物温度达到 50°C 时, 将 HCl 气体缓慢地鼓泡到反应混合物内。混合物立即变为粉红色, 然后在 10 分钟内温热到约 75°C, 此刻取出等分液, 并通过 HPLC 分析。分析表明所有醛类被消耗。终止 HCl 的添加和加热。添加总计 1.8g HCl。

[0092] 然后将反应混合物倾倒在 1000ml 蒸馏水内, 和分离所得的相。用 500ml 二氯甲烷提取水相, 并合并有机部分和用 500ml 部分的盐水洗涤到 pH 7。在硫酸钠上干燥之后, 过滤有机溶液, 并通过旋转蒸发除去溶剂, 获得 307.2g 油状物。HPLC 分析表明 82.4% 邻-甲酚和 15.1% PP398。在 0.87-1.05Torr 和 65-75°C 下旋转蒸发油状物, 除去 197g 邻-甲酚, 并留下 100.3g 浅紫罗兰色糖浆状物 (syrup)。HPLC 分析发现 32.2% 邻-甲酚, 64.1% PP398 异构体和 3.3% 较高保留时间的副产物。高真空下的进一步的旋转蒸发除去约 3g 残留邻-甲酚。

[0093] 将糖浆状物溶解在向其中添加了 253g 二氧化硅的二氯甲烷中。然后旋转蒸发所得浆液至干。然后将干燥的二氧化硅干燥负载在 1240g 二氧化硅上, 并用溶剂梯度洗脱, 所述溶剂梯度始于 100% 庚烷并转到 100% 二氯甲烷。采用 50:50 二氯甲烷/庚烷, 除去邻-甲酚。在 100% 二氯甲烷下, 获得下述结合的部分:

[0094]

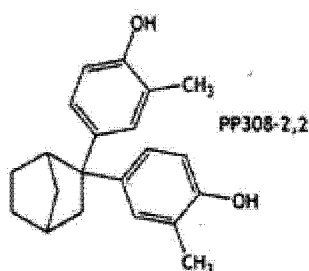
1	18.44g	白色晶体	95.6%	3 种异构体	
2	57.70g	白色晶体	99.3%	3 种异构体	73% 产率
3	0.65g	白色粉末	97.2%	3 种异构体	

[0095] 第 2 部分被视为纯产物。第 1 和 3 部分与 18g 95.9-97.5% 纯度的来自在先初馏物的物质结合, 并用庚烷/二氯甲烷梯度洗脱通过 800g 二氧化硅。这得到额外 5.74g 99.1% PP398 异构体。

[0096] 实施例 7:

[0097] 4,4'-(双环[2.2.1]庚-2,2-二基)双(2-甲基苯酚)

[0098]

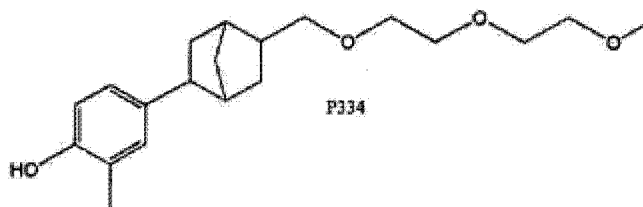


[0099] 向合适尺寸和配备的反应容器中加入在 10mL MeOH 和 1-十二烷硫醇 (1.09mL, 0.0045mol) 内的邻-甲酚 (44g, 0.406mol)。加热混合物到 40 °C, 并用滴液漏斗加入在 5mL MeOH 内的 2-降冰片酮 (5g, 0.045mol) 和在 5mL MeOH 内的邻-甲酚 (5g, 0.046mol)。在 40 °C 下, 在 45 分钟内逐滴添加邻-甲酚, 同时在搅拌下引入 HCl 气体。在添加之后, HCl 气体鼓泡另外 45 分钟, 和观察到白色沉淀, 且颜色从暗橙色变为浅粉色。在 40 °C 下搅拌反应混合物另外 17 小时, GC 分析表明没有起始物质 2-降冰片酮。冷却混合物到室温, 并使用旋转蒸发器除去 MeOH, 和用 50mL CH₂Cl₂ 洗脱。过滤白色沉淀, 并用 (3x50mL) CH₂Cl₂ 洗涤, 和真空干燥 6 小时, 得到 10.5g (75% 产率) 白色固体形式的产物, 通过 HPLC 分析, 纯度 >99.9%。¹HNMR, ¹³CNMR 和 MS 与该结构一致。

[0100] 实施例 8

[0101] 2-甲基-4-{6-[[2-(2-甲氧基乙氧基)-乙氧基]甲基}双环[2.2.1]庚-2-基}苯酚 (P334)

[0102]



[0103] 向合适尺寸和配备的反应容器中加入 9.13g 4-碘-2-甲基苯酚 (IMePhOH, 0.039mol), 8.83g 5-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]甲基}双环[2.2.1]庚-2-烯 (TONNB) (0.039mol), 0.27g Pd(Ph₃P)₂Cl₂ (3.9mmol, 1mol%), 11.82g 三乙胺 (0.117mol), 和 60ml 二甲基甲酰胺 (DMF)。磁搅拌该混合物, 得到橙-棕色浆液。通过移液管快速添加甲酸 (4.49g, 0.0975mol)。温度从 19 °C 升高到 34 °C, 且反应混合物变为浅橙色溶液。开始外部加热。在 15 分钟之后和在 70 °C 下, GC 分析表明 35.1%IMePhOH, 63.1%TONNB, 和 1.5%P334 (TONNB-甲酚) 的总计 4 种异构体。在 70 °C 下, 放热引起反应温度升高到 82 °C, 且放出二氧化碳, 和溶液变为亮黄色。在约 2 小时之后, 反应混合物变为橄榄色, 且黑色 Pd 颗粒沉淀。GC 分析表明没有 IMePhOH, 1.5%TONNB, 和 94.2%P334 (4 种异构体)。然后冷却反应混合物到 34 °C, 但然后经 24 分钟再加热到 82 °C, 以确保所有 IMePhOH 被消耗。冷却反应到 70 °C, 过滤通过 Celite ® 过滤助剂, 除去 Pd 颗粒, 并用约 50ml MTBE 漂洗。用 100ml 蒸馏水处理滤液, 然后用 10ml 3.5N HCl 酸化, 使 pH 到 5。分离各相, 并用 3x50ml MTBE 提取水相。合并 MTBE 洗液和有机部分, 并用 3x40ml 5% 含水 LiBr 洗涤。LiBr 洗涤得到 pH 从 3 到 2。用 50ml 盐水洗涤有机相, 直到获得 pH3, 然后在硫酸钠上干燥, 过滤, 并通过旋转蒸发除去溶剂, 得到 12.4g 亮棕色油状物。GC 分析发现 1.2%TONNB 和 96.1% 异构体之比为 34:12:44:10 的 P334。

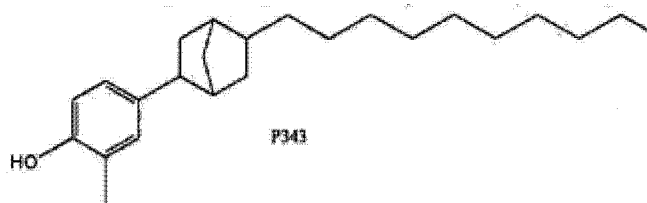
[0104] 将 P334 溶解在庚烷和二氯甲烷中, 与 38g 二氧化硅混合, 并通过旋转蒸发除去溶剂, 直到获得干粉。将粉末装在在 320g 二氧化硅上, 并使用 100% 庚烷先开始洗脱。用 100% 庚烷到 20%EtOAc/庚烷的溶剂梯度洗脱 TONNB 和其他显现的杂质。用 30%EtOAc/庚烷洗脱 TONNB-甲酚, 得到 10.2g (78% 产率) 无色油状物。GC 分析得到 100% 的纯度。异构体之比为 35:12:43:10。数据: 在 DB5 柱上进行 GC 分析: 30m, 0.32mm ID, 0.25 μm 薄膜。梯度: 在

15°C/min 下, 75°C 到 200°C, 然后在 40°C/min 下加热到 300°C。注射器: 250°C。检测仪: 350°C (FID), 停留时间 8.244min (IMePhOH), 9.199min (TONNB), 14.036min, 14.209min, 14.555min, 14.465min. (TONNB- 甲酚异构体)。采用 50%EtOAc/ 庚烷, 在硅胶上 TLC 分析。

[0105] 实施例 9:

[0106] 2- 甲基 -4- {6- 壬基双环 [2.2.1] 庚 -2- 基} 苯酚 (P343)

[0107]



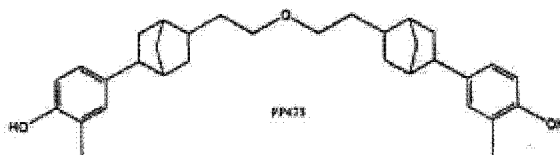
[0108] 向合适尺寸和配备的反应容器中加入 11.70g 4- 碘 -2- 甲基苯酚 (IMePhOH, 0.05mol), 11.70g 2- 癸基降冰片烯 (DecNB, 0.05mol), 0.35g Pd(Ph₃P)₂Cl₂ (5mmol, 1mol%), 15.15g 三乙胺 (0.15mol), 和 58ml 二甲基甲酰胺。磁搅拌该混合物, 得到棕褐色浆液, 并通过移液管快速添加甲酸 (5.75g, 0.125mol)。温度从 21°C 升高到 37°C, 且反应混合物变为橙色溶液。施加外热。在 56°C 下, 开始放热, 从而引起升温到 67°C 且放出二氧化碳, 和溶液变为黄色。在 70°C 下约 7 小时之后, 猝灭样品 (在 1ml 水内约 0.5ml 反应混合物), 分析表明约 0%IMePhOH, 3.9%DecNB, 和 92.5%P343 (4 种异构体)。冷却反应混合物到 47°C, 过滤通过 Celite® 过滤助剂, 除去 Pd 颗粒, 并用约 50ml MTBE 漂洗。用 100ml 蒸馏水处理滤液, 然后用 10ml 3.5N HCl 酸化到 pH 4。分离各相, 并用 4x30ml MTBE 提取水相。合并 MTBE 和 有机部分, 并用 3x40ml 15% 含水 LiBr 洗涤。LiBr 洗涤得到 pH=10。然后在硫酸钠上干燥有机相, 过滤, 并通过旋转蒸发除去溶剂, 得到 16.32g 油状物。GC 分析发现 4.2%DecNB 和异构体之比为 28:12:48:12 的 89.2%P343。

[0109] 然后将 P343 溶解在庚烷中, 与 35g 二氧化硅混合, 并旋转蒸发浆液成干粉。将粉末负载在 381g 二氧化硅上, 并首先用 100% 庚烷, 然后用 EtOAc/ 庚烷的混合物洗脱 P343。在戊烷内结合数个部分, 然后通过旋转蒸发除去溶剂, 得到 9.83g (57%) 99.7% 异构体之比为 33:13:44:10 的 P343。

[0110] 实施例 10:

[0111] 4,4' -((氧基双(乙-2,1-二基))双(双环[2.2.1]庚-5,2-二基))双(2-甲基苯酚) (PP475)

[0112]



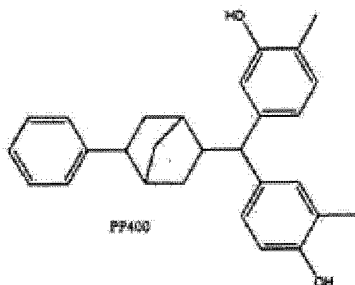
[0113] 向合适尺寸和配备的反应容器中加入在 380ml DMF 内的 4- 碘 -2- 甲基苯酚 (75.7g, 323mmol)。在室温下, 向其中添加 Pd(PPh₃)₄ (3.56g, 3.08mmol), 得到浅黄色溶液。然后添加 5,5' -((氧基双(乙-2,1-二基))双(双环[2.2.1]庚-2-烯)) (39.8g, 154mmol), 100ml 二甲基甲酰胺 (DMF), 和三乙胺 (65ml, 462mmol), 并当在 5 分钟内逐滴添加甲酸 (17.7g, 14.5ml 385mmol) 时, 搅拌该混合物。反应温度从 20°C 上升到 25°C,

之后施加外热。在 70°C 下,开始放热反应,和温度在 10 分钟内快速攀升到 82°C,并伴随着颜色从浅黄色变换为橙色到黑色。通过 GC 监控反应,和在 75°C 下搅拌 96 小时之后,等分试样的 GC 分析表明反应完全。允许反应混合物冷却到室温,并倾倒在 2000mL 蒸馏水内。用 (3x1500mL) MTBE 提取含水混合物,将提取物过滤通过 Celite[®] 过滤助剂垫,除去钯颗粒,然后用 (2x1L) 水, (2x1L) 盐水和 (2x1L) 5% 含水 LiCl 洗涤,除去残留的 DMF。在硫酸钠上干燥所得 MTBE 溶液,过滤,并旋转蒸发该溶剂,得到 94g 棕色液体。将 94g 粗 PP475 吸附在 120g 二氧化硅上,并在用庚烷 -EtOAc 混合物洗脱的额外 1kg 二氧化硅上进行色谱分析。浓缩的纯化部分得到 43g (59% 产率) 澄清粘稠油状物形式的 PP475,通过 NMR 测量的其纯度 >98.0%。NMR 和 MS 与所需的结构一致。

[0114] 实施例 11:

[0115] 4-((3-羟基-4-甲基苯基)(5-苯基双环[2.2.1]庚-2-基)甲基)-2-甲基苯酚 (PP400)

[0116]



[0117] PhNBaneCHO: 将双(三-邻-甲基苯基膦)氯化钯 (3.9g, 5.0mmol) 加入到合适尺寸和配备的反应容器中。添加碘代苯 (117.5g, 0.576mol), 内-/外-降冰片烯-2-甲醛 (56.3g, 0.46mol), 530ml 二甲基甲酰胺 (DMF), 和三乙胺 (139.1g, 1.38mol), 并当在 11 分钟内逐滴添加甲酸 (53.0g, 1.15mol) 时,搅拌该混合物。反应温度从 18°C 上升到 42°C,之后施加外热。在 51°C 下,开始放热反应,和在反应进行回流的同时,温度在 14 分钟内升高到 104°C。在回流过程中,反应混合物的颜色从亮黄色变为橙色到黑色,和在 20 分钟的反应时间之后获取的等分试样的 GC 分析表明所有降冰片烯甲醛被消耗。将反应混合物倾倒在 2500ml 蒸馏水中,并用 (3x500ml) 甲基叔丁基醚 (MTBE) 提取含水混合物。将提取物过滤通过 Celite[®] 过滤助剂垫,除去钯颗粒,并用 (8x500ml) 5% 含水 LiCl 洗涤提取物,除去残留的 DMF。分离 MTBE 相,然后在硫酸钠上干燥,过滤,并旋转蒸发,得到 92.3g 棕色液体,通过 GC 分析表明纯度为 88.2%。NMR 分析表明四个 CHO 信号。

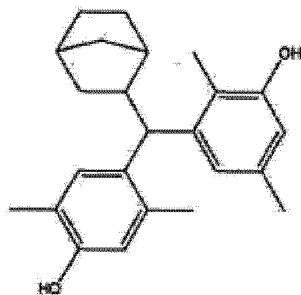
[0118] 将该油状物溶解在二氯甲烷中,并通过旋转蒸发该混合物至干,吸附在 120g 二氧化硅上。将其干燥地负载在 1280g 二氧化硅上,并用 2-2.5L 部分的溶剂洗脱,其梯度始于 100% 庚烷并达到 1%EtOAc/庚烷。第 17-25 部分(具有 1%EtOAc/庚烷)得到 66g(GC) 纯度为 96.5% 的油状物。NMR 分析表明仅仅三个 CHO 信号。真空蒸馏该油状物通过 10 英寸的玻璃螺旋-填充的柱子。在 117-124°C (1.20-1.30Torr) 下收集 8.27g 纯度为 98.6% 的初馏物。在 1129-119°C (1.05-1.30Torr) 下收集总计 50.91g (55% 产率) 的三个部分。通过 GC 分析纯度为 99.4-99.7%。数据:在 EC5 柱子上进行 GC 分析:30m, 0.32mm ID, 0.25 μm 薄膜。梯度:在 15°C/min 下 75°C 加热到 200°C,然后在 40°C/min 下加热到 300°C。注射器:250°C。检测仪:350°C (FID), 停留时间:10.450 和 10.646 分钟,

[0119] PhNBaneCH(C₆H₂-2,5-Me₂-OH)₂: 向合适尺寸和配备的反应容器中加入在 45mL MeOH 和 1-十二烷硫醇 (1.3mL, 5.5mmol) 内的 2,5-二甲基苯酚 (22.6g, 185mmol)。观察到轻微吸热 (18°C 变为 5°C)。用滴液漏斗加入在 10mL MeOH 内的 Ph-NBaneCHO (11g, 54.9mmol) 和在 10mL MeOH 内的 2,5-二甲基苯酚 (11g, 90mmol), 然后在 30 分钟的时间段内, 在搅拌下引入 HCl 气体的同时, 逐滴添加该溶液。在添加过程中, 反应温度上升到 50°C。在添加之后, 将 HCl 气体鼓泡另外 1 小时, 且反应混合物从透明变为浅蓝色。在 50°C 下搅拌反应混合物另外 3 小时。GC 分析表明没有起始物质 Ph-NBaneCHO。冷却该混合物到室温, 并在旋转蒸发下除去 MeOH, 得到蓝色油状物。将粗的蓝色油状物溶解在 200mL EtOAc 中, 并用水和盐水洗涤。在硫酸钠上干燥有机相, 过滤, 并浓缩, 得到 48g 蓝色油状物形式的粗产物。通过 Kugelrohr 蒸馏 (100-120°C 烘箱温度, 0.1-0.4Torr 高真空), 进一步纯化 48g 粗产物, 得到 31.3g 浅蓝色固体形式的产物。用 100mL DCM 研制 31.3g 该物质, 并过滤, 得到 7.5g (32% 产率) 通过 HPLC 分析纯度为 99.7% 的产物。浓缩滤液, 并得到额外 26.1g 粗产物, 对其也进行 kugelrohr 蒸馏 (110-150°C 烘箱温度, 0.6-0.8Torr 高真空), 得到 19.3g 灰白色固体形式的产物。将 19.3g 粗产物吸附在 20g 二氧化硅上, 并在用庚烷 /EtOAc 混合物洗脱的额外 120g 二氧化硅上色谱分析。浓缩的纯化部分得到 12.2g (52% 产率) 灰白色粉末形式的产物, 通过 HPLC 分析, 其纯度 >99.9%。这一反应结合的产率为 84%。NMR 和 MS 与该结构一致。

[0120] 实施例 12:

[0121] 3-(双环 [2.2.1] 庚-2-基 (4-羟基-2,5-二甲基苯基) 甲基)-2,5-二甲基苯酚 (PP350)

[0122]



PP350

[0123] NBCH(C₆H₂-2,5-Me₂-OH)₂ 向合适尺寸和配备的反应容器中加入在 50mL MeOH 内的 KOH (4.6g, 81.8mmol)。加热该混合物到 65-66°C, 并在 66°C 下添加在 20mL MeOH 内溶解的 2,5-二甲基苯酚 (20g, 163.7mmol)。然后用滴液漏斗加入在 10mL MeOH 内的外-/内-NBCHO (10g, 81.8mmol)。在缓慢地添加 NBCHO 溶液之后, 回流该反应混合物, 并通过 TLC 和 HPLC 监控。在添加醛溶液的过程中没有观察到显著的放热, 和反应混合物的颜色从浅黄色变为暗棕色。通过获取等分试样, 并用 1N HCl 溶液猝灭, 和用 EtOAc 提取, 并检测 TLC/HPLC, 从而周期性监控反应。在回流 7 天之后, 所有醛被消耗, 但通过 TLC/HPLC 观察到未反应的苯酚, 和粗的 LCMS 表明 >89% 的产物且具有约 10% 未反应苯酚。允许反应混合物冷却到室温, 并用 4NHCl 酸化, 和用 200mL CH₂Cl₂ 洗脱。过滤 KCl 沉淀, 并浓缩滤液, 得到 33.5g 棕色糊状物形式的粗产物。将 33.5g 粗产物溶解在 500mLEtOAc 中, 并用水, 盐水洗涤, 在硫

酸钠上干燥,过滤,并浓缩,得到 32.7g 粗产物。

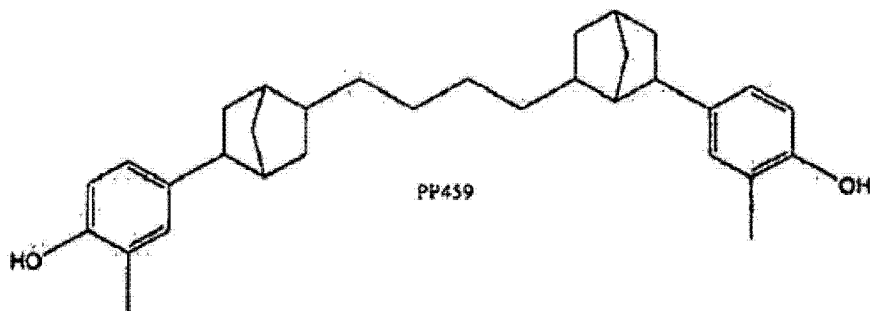
[0124] 将 32.7g 粗产物吸附在 33g 二氧化硅上,并在用庚烷 (1L),在庚烷内的 5%EtOAc(8L),在庚烷内的 7%EtOAc(10L),在庚烷内的 10%EtOAc(6L),在庚烷内的 12%EtOAc(4L),在庚烷内的 15%EtOAc(2L)和在庚烷内的 20%EtOAc(2L)洗脱的额外 330g 二氧化硅上色谱分析。浓缩的纯化部分得到 13.2g 浅黄色固体形式的产物,通过从炽热甲苯中重结晶,进一步纯化,得到 10.7g(37.5%产率)产物,通过 HPLC 分析,其纯度为 98.7%。NMR 和 MS 与所需的结构一致。

[0125] NBaneCH(C₆H₂-2,5-Me₂-OH)₂ 向 250mL 玻璃 Parr 压力瓶中加入在 60mL EtOAc 内的 10.7g(30.7mmol)NBCH(C₆H₂-2,5-Me₂-OH)₂。然后,在氮气覆盖下添加 654mg(0.307mmol)10%Pd/C(50%湿)。用氮气冲刷反应混合物 2 次,并加入在 35psi 下的氢气,和在 Parr 摇动器上室温下搅拌 3 小时。用氮气冲刷反应混合物,并过滤通过 celite 和 MgSO₄ 的垫子。浓缩滤液,并在高真空下干燥,得到 10.65g(98.9%产率)白色粉末形式的产物,通过 HPLC 分析,其纯度为 99.4%。MS 和 NMR 与所需的结构一致。产物的熔点为 192-194°C。

[0126] 实施例 13:

[0127] 4-(5-(4-(6-(4-羟基-3-甲基苯基)双环[2.2.1]庚-2-基)丁基)双环[2.2.1]庚-2-基)-2-甲基苯酚

[0128]



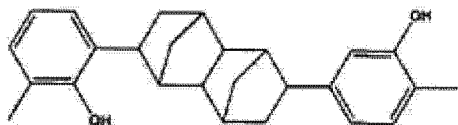
[0129] 在氮气下,向合适尺寸和配备的反应容器中加入在 40mL DMF 内的 4-碘-2-甲基苯酚 (10.14g, 43.3mmol),然后在室温下添加 Pd(PPh₃)₄(477mg, 0.412mmol),从而得到浅黄色溶液。然后添加 NB(CH₂)₄NB(5g, 20.6mmol),25ml 二甲基甲酰胺 (DMF),和三乙胺 (10mL, 72.2mmol)。当在 5 分钟内逐滴添加甲酸 (2.37g, 1.94mL, 51.6mmol) 时,搅拌该混合物。反应温度从 20°C 升高到 25°C,之后施加外热。在 70°C 下,开始放热反应,并且温度在 10 分钟内攀升到 85°C。反应混合物的颜色从浅黄色变为橙色到黑色。通过 GC 监控反应,和在 75°C 下搅拌 72 小时之后,通过 GC 分析的等分试样表明反应完全。

[0130] 允许反应混合物冷却到室温,并将其倾倒在 100mL 蒸馏水内。用 (3x300mL)MTBE 提取该含水混合物,并将结合的提取物过滤通过 Celite 垫,除去钯颗粒。然后用水,盐水和 5% 含水 LiCl 洗涤提取物,除去残留的 DMF。然后在硫酸钠上干燥 MTBE 溶液,过滤,并旋转蒸发,得到 13.1g 棕色液体。将 13.1g 粗产物吸附在 13g 二氧化硅上,并在用庚烷/EtOAc 混合物洗脱的额外 130g 二氧化硅上色谱分析。浓缩的纯化部分得到 4.6g(49%产率)澄清粘稠油状物形式的产物,通过 NMR 分析,其纯度 >98.0%。NMR 和 MS 与所需的结构一致。

[0131] 实施例 14:

[0132] 5-(6-(2-羟基-3-甲基苯基)十氢-1,4:5,8-二桥亚甲基萘-2-基)-2-甲基苯酚 (PP375)

[0133]



PP375

[0134] 向合适尺寸和配备的反应容器中加入在 13mL DMF 内的 4-溴-2-甲基苯酚 (2.5g, 13.2mmol), 然后在室温下添加 Pd(P(邻-甲苯基)₃)₂Cl₂ (110.3mg, 0.12mmol), 从而得到浅黄色溶液。然后添加 TDD (1g, 6.3mmol), 6ml 二甲基甲酰胺 (DMF), 和三乙胺 (2.65mL, 18.95mmol)。当在 5 分钟内逐滴添加甲酸 (727mg, 0.6mL 15.8mmol) 时, 搅拌该混合物。反应温度从 20°C 升高到 25°C, 之后施加外热。在 70°C 下, 开始放热反应。在 10 分钟内温度升高到 80°C, 且反应混合物的颜色从浅黄色变为橙色到棕色。通过 GC 监控反应, 和在 75°C 下搅拌 96 小时之后, 通过 GC 分析的等分试样表明反应完全。

[0135] 允许反应混合物冷却到室温并将其倾倒在 50mL 蒸馏水中。用 MTBE 提取含水混合物, 和结合的提取物过滤通过 Celite 垫, 除去钯颗粒。然后用水, 盐水和 5% 含水 LiCl 洗涤 MTBE 提取物, 除去残余的 DMF。然后在硫酸钠上干燥 MTBE 溶液, 过滤, 并旋转蒸发, 得到 2g 棕色液体。将 2g 粗产物吸附在 2g 二氧化硅上, 并在用戊烷 /EtOAc 混合物洗脱的额外 20g 二氧化硅上色谱分析。浓缩的纯化部分得到 600mg (25% 产率) 澄清粘稠油状物形式的产物, 通过 NMR 分析, 其纯度 >98%。NMR 和 MS 与所需的结构一致。

[0136] PAC 合成

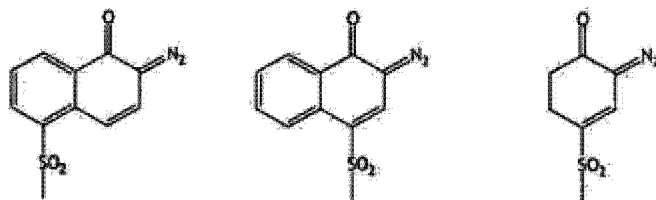
[0137] 如前所述, 通过使芳基醇与下述磺酸或它们各自的酰氯之一反应, 形成其酯, 通过将类似的 NBane- 类芳基醇部分转化成 PAC 形式, 制备根据本发明的 NBane- 类 PAC 材料实施方案:

[0138] 1,2-萘醌-2-二叠氮基-5-磺酸,

[0139] 1,2-萘醌-2-二叠氮基-4-磺酸 or

[0140] 2-重氮-4-氢磺酰基环己-3-烯酮, 其结构分别如下所示:

[0141]



[0142] 尽管一般地, 特定水平的 DNQ 取代的目标在于这种转化, 但如以下的 PAC 形成实施例中阐述的, 可选择试剂和反应条件。

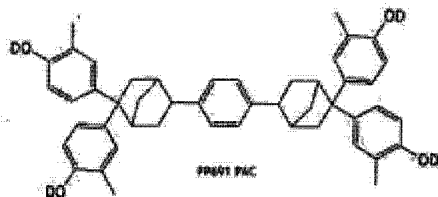
[0143] 实施例 PAC-1 (Q-1)

[0144] PP691 PAC 88% 目标取代

[0145] 向合适尺寸和配备的反应容器中加入 4.75g (0.0069mol) PP691 和 6.50g (0.024mol) 1,2-萘醌 (naphoquinone)-二叠氮基-4-磺酰氯和 63.75g 丙酮。搅拌

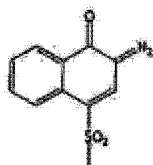
该混合物,产生均匀的溶液,并在连续搅拌下冷却到室温。接下来,在维持温度小于 35℃的同时,缓慢地添加三乙胺 / 丙酮的混合物 (2.69g, 0.027mol 三乙胺) 到该溶液中。在添加三乙胺之后,搅拌该反应混合物额外 3 小时,之后添加 0.36g (0.006mol) 乙酸,猝灭该反应。在搅拌该混合物额外 30 分钟之后,过滤该混合物,并添加滤液到丙酮 / 水 (4g/358g) 的混合物中,和允许这一混合物搅拌额外 1 小时。通过过滤收集所得的沉淀,用水洗涤,然后真空干燥。获得 8.11g 下式所示的 PAC (PAC-1),产率 81.3%。通过 HPLC 分析,发现 PAC 是 13% 二酯,30% 三酯和 42% 四酯。通过高效液相色谱分析,发现所得光敏剂由 15% 单酯,43% 二酯和 36% 三酯组成。通过 ¹H-NMR 分析表明预期的结构。

[0146]



[0147] 其中 D 表示氢原子或下式所示的基团,其中 D 的重量百分数为 72%,和余量是氢原子。

[0148]

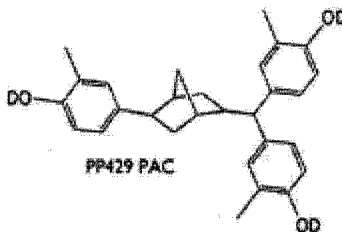


[0149] 实施例 PAC-2 (Q-2)

[0150] PP429 PAC 88% 目标取代

[0151] 向合适尺寸和配备的反应容器中加入 2.82g (0.0066mol) PP429, 4.68g (0.0174mol) 1,2-萘醌-二叠氨基-4-磺酰氯和 42.50g 丙酮。在搅拌混合物成均匀溶液之后,在室温下,通过水浴冷却反应溶液。然后,在维持温度小于 35℃的同时,缓慢地逐滴添加三乙胺 / 丙酮 (1.94g (0.0191mol) / 1.37g) 的混合物。在室温下搅拌 3 小时之后,添加 0.26g (0.0044mol) 乙酸到该反应混合物中中和。在搅拌进一步 30 分钟之后,过滤反应混合物,并将其倾倒在纯水 / 乙酸 (241g/2g) 的混合物中。在搅拌 1 小时之后,收集所得沉淀,充分地用纯水洗涤并真空干燥。获得 5.61g 下式所示的光敏剂 (PAC) (产率: 85.1%, PAC-2)。通过 HPLC 分析,发现所得光敏剂由 47% 二酯和 31% 三酯组成。¹H-NMR 分析表明了预期的结构。

[0152]



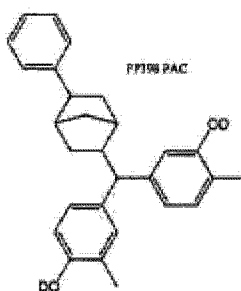
[0153] 其中 D 表示氢原子或实施例 PAC1 所示的基团,其中 D 的重量百分数为 68%,和余量是氢原子。

[0154] 实施例 PAC-3(Q-3)

[0155] PP398 88% 取代目标

[0156] 向合适尺寸和配备的反应容器中加入 4.50g(0.0113mol) PP398, 5.35g(0.0199mol) 1,2-萘醌-二叠氨基-4-磺酰氯和 55.79g 丙酮。在搅拌该混合物成均匀溶液之后,在室温下通过水浴冷却反应溶液。然后,在维持温度小于 35°C 的同时,缓慢地逐滴添加三乙胺/丙酮(2.22g(0.0219mol)/2.17g)的混合物。在室温下搅拌 3 小时之后,添加 0.30g(0.0050mol) 乙酸到该反应混合物中中和。在搅拌进一步 30 分钟之后,过滤反应混合物,并将其倾倒在纯水/乙酸(313g/3g)混合物中。在搅拌 1 小时之后,收集所得沉淀,充分地用纯水洗滌并真空干燥。获得 5.24g 下式所示的光敏剂(PAC)(产率:64.7%, PAC-3)。通过 HPLC 分析,发现所得光敏剂由 22% 二酯和 75% 三酯组成。¹H-NMR 分析表明了预期的结构。

[0157]



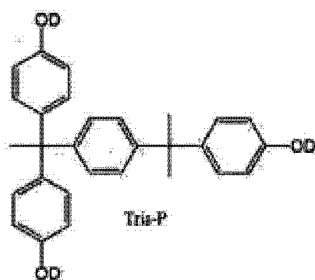
[0158] 其中 D 表示氢原子或实施例 PAC1 所示的基团,其中 D 的重量百分数为 86%,和余量是氢原子。

[0159] 实施例 PAC4

[0160] TrisP-PA88% 取代目标

[0161] 向合适尺寸和配备的反应容器中加入 4.19g(0.010mol) TrisP-PA(Honshu Chemical Industry co.), 7.01g(0.026mol) 1,2-萘醌-二叠氨基-4-磺酰氯和 63.46g 丙酮。在搅拌该混合物成均匀溶液之后,在室温下通过水浴冷却反应溶液。然后在维持温度小于 35°C 的同时,缓慢地逐滴添加三乙胺/丙酮的混合物(2.90g(0.029mol)/2.04g)。在室温下搅拌 3 小时之后,添加 0.39g(0.007mol) 乙酸到该反应混合物中中和。在搅拌进一步 30 分钟之后,过滤该反应混合物并将其倾倒在纯水/乙酸(360g/4g)的混合物中。在搅拌 1 小时之后,收集所得沉淀,充分地用纯水洗滌和真空干燥。获得 8.95g 下式所示的重氮醌化合物(PAC-4)(产率:91.0%)。通过高效液相色谱分析,发现所得光敏剂由 15% 单酯,43% 二酯和 36% 三酯组成。¹H-NMR 分析表明了预期的结构。

[0162]



[0163] 其中 D 表示氢原子或实施例 PAC1 所示的基团,其中 D 的重量百分数为 69%,和余量

是氢原子。

[0164] 实施例 PAC5:

[0165] PP415 PAC 88% 目标取代

[0166] 向合适尺寸和配备的反应容器中加入 4.06g(0.0098mol) PP415, 6.94g(0.0258mol) 1,2-萘醌-二叠氨基-4-磺酰氯和 172.33g 丙酮。在搅拌该混合物成均匀溶液之后,在室温下通过水浴冷却反应溶液。然后在维持温度小于 35°C 的同时,缓慢地逐滴添加三乙胺 / 丙酮 (2.88g(0.0284mol)/13.40g) 的混合物。在室温下搅拌 3 小时之后,添加 0.39g(0.0065mol) 乙酸到该反应混合物中中和。在搅拌进一步 30 分钟之后,过滤该反应混合物,并将其倾倒在纯水 / 乙酸 (891g/9g) 的混合物中。在搅拌 1 小时之后,收集所得沉淀,充分地用纯水洗滌并真空干燥。获得 5.16g 光敏剂 PAC-4 (产率:65.4%)。通过 HPLC 分析发现所得光敏剂由 40% 二酯和 35% 三酯组成。

[0167] 实施例 PAC6:

[0168] PP415 PAC 67% 目标取代

[0169] 向合适尺寸和配备的反应容器中加入 PP415 (17.0g; 41mmol) 和丙酮 (860mL)。将所得浆液置于氮气覆盖下并搅拌,直到固体溶解。添加 6-重氮-5,6-二氢-5-氧代-1-萘磺酰氯 (22.03g; 82mmol) 到反应容器中,并搅拌该溶液,直到溶液均匀。将三乙胺 (TEA, 9.11g, 90mmol) 加入到滴液漏斗中,并在 12 分钟的时间段内以逐滴的方式加入到反应容器内。在 TEA 的添加过程中,没有控制反应容器的温度。

[0170] 在 3 小时之后,在布氏漏斗上过滤该反应混合物,除去沉淀的盐,并用丙酮 (100mL) 洗滌收集的固体。将丙酮加入到该滤液中。采用磁搅拌器搅拌合并的有机相,并添加去离子水 (8.5mL)。1 小时之后,添加冰醋酸 (5mL)。在搅拌额外 35 分钟之后,在 1 小时的时间段内,添加该溶液到水 (2550g) 和甲醇 (850g) 的剧烈搅拌的混合物中。搅拌该含水溶液进一步 10 分钟,并通过真空过滤回收固体产物,和用去离子水 (2L) 洗滌。在烘箱内,在 40°C 下真空干燥产物 24 小时。获得 34g (94% 产率) 黄色粉末。发现所得光活性化合物含有 10.88% 单酯,40.74% 二酯和 47.98% 三酯。

[0171] 实施例 PAC7:

[0172] PP719 PAC 88% 目标取代

[0173] 向合适尺寸和配备的反应容器中加入 3.24g(0.0045mol) PP719 和 4.26g(0.016mol) 1,2-萘醌-二叠氨基-4-磺酰氯和 43.5g 丙酮。搅拌该混合物,得到均匀溶液,并在连续搅拌下冷却到室温。接下来,在维持温度小于 35°C 的同时,缓慢地添加三乙胺 / 丙酮 (1.77g, 0.017mol 三乙胺) 的混合物到该溶液中。在添加三乙胺之后,搅拌该反应混合物额外 3 小时,之后添加 0.24g(0.004mol) 乙酸,猝灭该反应。在搅拌混合物额外 30 分钟之后,过滤该混合物,和添加滤液到丙酮 / 水 (2g/239g) 的混合物中,并允许这一混合物搅拌额外 1 小时。通过过滤收集所得沉淀,用水洗滌,然后真空干燥。获得 5.60g PAC, 产率 84%。

[0174] 通过高效液相色谱分析 (HPLC), 发现 PAC 是 15% 二酯, 36% 三酯, 和 42% 四酯。¹H-NMR 分析表明了预期的结构。

[0175] 实施例 PAC8:

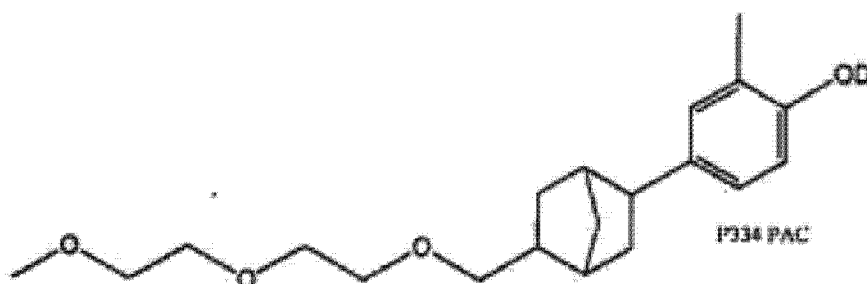
[0176] PP691 PAC 88% 目标取代

[0177] 向合适尺寸和配备的反应容器中加入 4.75g(0.0069mol)PP691 和 6.50g(0.024mol)1,2-萘醌-二叠氨基-4-磺酰氯和 63.75g 丙酮。搅拌该混合物,产生均匀溶液,并在连续搅拌下冷却到室温。接下来,在维持温度小于 35℃的同时,缓慢地添加三乙胺/丙酮(2.69g,0.027mol 三乙胺)的混合物到该溶液中。在添加三乙胺之后,搅拌该反应混合物额外 3 小时,之后添加 0.36g(0.006mol)乙酸,猝灭该反应。在搅拌该混合物额外 30 分钟之后,过滤该混合物和滤液加入到丙酮/水(4g/358g)的混合物中,并允许搅拌这一混合物额外 1 小时。通过过滤收集所得沉淀,用水洗涤,然后真空干燥。获得 8.11g PAC,产率 81.3%。通过 HPLC 分析发现 PAC 是 13% 二酯,30% 三酯和 42% 四酯。¹H-NMR 分析表明了预期的结构。

[0178] 实施例 PAC9:

[0179] P334 PAC 100% 目标取代

[0180]



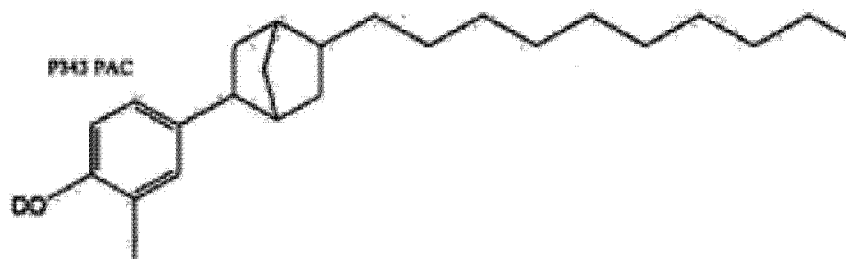
[0181] 将 2-重氮-1-萘酚-5-磺酰氯(8.11g,0.035mol)加入到合适尺寸和配备的反应容器中。添加 60ml 丙酮,并磁搅拌该混合物。将 P334(NBTON-甲酚)(10.10g,0.03mol)溶解在 50ml 丙酮中,并加入到该反应混合物内。在 20℃下,所有残留的固体溶解,得到红色溶液。采用干冰浴,冷却混合物到约 -5℃,从而引起沉淀。逐滴添加三乙胺(3.33g,0.033mol)。2 分钟之后,添加所有三乙胺,并且反应温度升高到 -0.9℃。除去干冰浴,并允许混合物温热到环境温度。在温热过程中,允许混合物搅拌额外 2.75hr,然后过滤,除去任何固体。旋转蒸发丙酮滤液成 17.93g 油状物。

[0182] 将油状物溶解在 100ml MTBE 内,并用 130ml 10%NH₄OH 处理 45 分钟,分离,并用盐水和水洗 MTBE 相到 pH8。在硫酸钠上干燥合并的有机相,过滤,并旋转蒸发成 9.45g 棕黄色油状物。将油产品负载在 200g 二氧化硅上并用 100%MTBE 冲刷,和在头两个 500ml 部分中用小量产物洗脱 TONNB-甲酚。在随后的 12x500ml 部分内收集 PAC567,旋转蒸发之后,得到 14.49g 红色油状物。HPLC 分析表明总计纯度为 96.6% 的两个信号。然后将该物质再溶解在 150ml EtOAc 内,并用 EtOAc 冲刷通过 200g 二氧化硅。在头 3x500ml 部分内收集所有物质,旋转蒸发成 17.4g 油状物,用二氯甲烷处理并旋转蒸发到 0.56Torr,得到 14.44g 红-橙色的油状物(85%产率)。NMR 分析表明 0.9wt%EtOAc 和 0.6wt%CH₂Cl₂ 残留。HPLC 分析表明在 53.7% 和 45.9% 下的两个区域异构体组分,总计 99.6%P334 PAC。

[0183] 实施例 PAC10:

[0184] P343 PAC 100% 目标取代

[0185]



[0186] 将 2-重氮-1-萘酚-5-磺酰氯 (NAC-5) (8.48g, 0.0315mol) 置于配有氮气入口, 滴液漏斗和热电偶套管的四颈 250-ml 烧瓶中。添加 50ml 丙酮, 并磁搅拌该混合物。将 DecNB-甲酚 (9.83g, 0.0287mol) 溶解在 60ml 丙酮中, 并加入到 NAC-5/丙酮混合物内。在 21°C 下, 所有残留的 NAC-5 固体溶解, 得到红色溶液。冷却该混合物到 0°C。逐滴添加三乙胺 (3.50g, 0.0347mol), 从而引起立即沉淀。在 3 分钟之后, 添加所有三乙胺, 且反应温度升高到 3°C。除去冰浴, 并允许混合物温热到环境温度。在 15 分钟之后, 和在 18.8°C 下, TLC 分析 (50%EtOAc/庚烷, 在二氧化硅上) 示出了起始物质和产物二者。在 28°C 下 1.3 小时之后, 过滤反应混合物, 除去 3.03g 沉淀的三乙基氯化铵 ([Et₃NH]Cl)。用丙酮漂洗盐和反应烧瓶, 使最终溶液体积为 200ml。当添加 100ml 蒸馏水时, 搅拌滤液, 从而引起产物成油状物出来 (oil out)。添加 2.1ml 乙酸, 然后添加两个额外的 100ml 部分的水, 但仍然保持油状物。水相的 pH 为 3。从油状物中淹析掉水相, 并用 50ml, 然后用 4x25ml 二氯甲烷提取油状物。添加二氯甲烷提取物到该油状物中, 然后用 2x100ml 盐水洗涤所得溶液到 pH3。在硫酸钠上干燥提取物, 过滤, 并旋转蒸发成 16.77g 油状物。进一步在 0.51-0.9Torr 下旋转蒸发油状物 2.5 小时, 得到 16.19g (98% 产率) 油状物。HPLC 分析表明 92.6%DecNBArOQ 和 5.7%NAC-5。

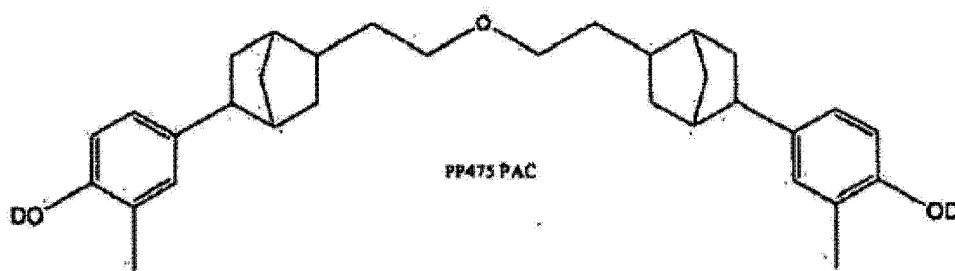
[0187] 将油状物溶解在 150ml 二氯甲烷中, 并用 100ml 10%NH₄OH 洗涤, 除去 NAC-5。在多次盐水和水洗实现 pH 8 之后, 在硫酸钠上干燥二氯甲烷溶液, 过滤, 并旋转蒸发成 16.80g 油状物。NMR 分析表明该物质含有 6.8wt%CH₂Cl₂ 和小量 NAC-5。

[0188] 将 16.8g 油状物溶解在具有小量庚烷的二氯甲烷中, 采用 150ml 10%NH₄OH 搅拌该溶液约 1 小时。在用水和盐水洗涤综合加工 (workup) 之后, 在硫酸钠上干燥有机部分, 过滤, 并旋转蒸发成 15.24g 油状物。NMR 分析发现不具有 NAC-5 和具有 5-6wt%CH₂Cl₂。用庚烷超声化该油状物, 产生黄色悬浮液, 过滤, 得到 11.06g 黄色固体。将该固体悬浮在戊烷内, 超声化, 和再次过滤, 得到 11.0g (67% 产率) 微细的黄色固体, mp87-88°C (油状物, 没有观察到鼓泡)。HPLC 分析得到 99.4% 的纯度。数据: 在 Restek Pinnacle C18, 150x4.6mm 上进行 HPLC 分析; 流动相: 在 H₂O+0.1%HCO₂H 内的甲醇。梯度: 在 20 分钟内 25% 至 100%, 且 10 分钟保持在 100% 下; 流速: 1.5mL/min, 在 254nm (VWD) 下检测。停留时间: 24.113 分钟。

[0189] 实施例 PAC11:

[0190] P475 PAC 100% 目标取代

[0191]



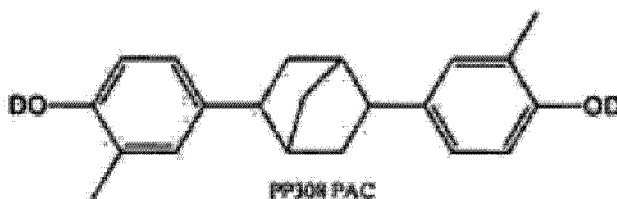
[0192] 向合适尺寸和配备的反应容器中加入在 24mL 丙酮内溶解的 2-重氮-1-萘酚-5-磺酰氯 (6.5g, 24.1mmol) 和在 24mL 丙酮内溶解的 P343 ($C_6H_3-2-Me-OH$) (5.7g, 12.1mmol)。在搅拌 15 分钟之后,观察到暗橙色的溶液。冷却混合物到 8°C,并用滴液漏斗加入三乙胺 (3.5mL, 25.3mmol)。逐滴添加三乙胺,并允许反应混合物温热到室温。室温下搅拌浆液 1 小时,过滤,和 Et_3NHC1 盐,并用丙酮洗涤。浓缩滤液,并将残渣溶解在 100mL $EtOH+5mL$ 丙酮内,和保持在制冷器内过夜以供结晶。

[0193] 当没有观察到晶体时,浓缩该溶液,并用 40mL 丙酮和 0.7g (12.1mmol) 冰醋酸溶解该残渣,并在室温下搅拌该溶液 1 小时。将该暗棕色溶液倾倒在 360mL 水中并搅拌 30 分钟。过滤所得浅黄色的沉淀,并用水洗涤。在 house 真空下干燥粗产物,得到 12g 具有 93.5%LC 纯度的粗产物,和 6.5% 作为杂质的未反应的 NAC-5。用 $NaHCO_3$ 水溶液处理粗产物,但观察到未反应的 NAC-5 没有变化。用 10% K_2CO_3 水溶液处理得到 97.2% 的粗产物纯度和 2.7% 未反应的 NAC-5。最后通过用 10% NH_4OH 搅拌 30 分钟和用 CH_2Cl_2 提取,除去未反应的 NAC-5。在硫酸钠上干燥 CH_2Cl_2 溶液,过滤,并旋转蒸发。在高真空下进一步干燥橙色蓬松的固体,得到 10.5g (92.9% 产率) 橙色非常蓬松固体形式的产物,且 HPLC 纯度为 98.5%。NMR 和 MS 与所需的结构一致。数据:HPLC:柱子:Restek Pinnacle C18, 150x4.6mm; 流动相:在 $H_2O+0.1\%FA$ 内的 MeOH。梯度:在 20 分钟内,在 H_2O 中,5% 至 100%MeOH (0.1%FA),且 10 分钟保持在 100%MeOH 下;流速:1.5mL/min,运行时间:30min,在 254nm (VWD) 下检测;停留时间:21.82 分钟。

[0194] 实施例 PAC12:

[0195] P308 PAC 100% 目标取代

[0196]



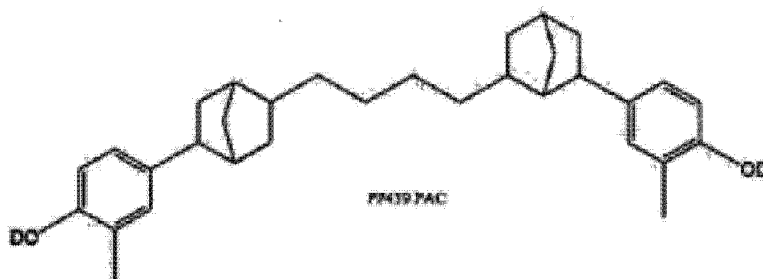
[0197] 向合适尺寸和配备的反应容器中加入在 25mL 丙酮内溶解的 2-重氮-1-萘酚-5-磺酰氯 (7.3g, 27.2mmol) 和在 25mL 丙酮内溶解的 PP308 ($C_6H_3-3-Me-OH$)₂ (4.2g, 13.6mmol)。在搅拌 15 分钟之后,观察到暗橙色的溶液。冷却混合物到 10°C,并向滴液漏斗中加入三乙胺 (4.0mL, 28.6mmol)。逐滴添加三乙胺,并温热反应混合物到室温。在室温下搅拌该浆液 1 小时。过滤 Et_3NHC1 盐,并用丙酮洗涤。在室温下,用 1.6g (27.2mmol) 冰醋酸搅拌该滤液 30 分钟。将该暗棕色溶液倾倒在 800mL 水中,并观察到黄色沉淀,和搅拌 1 小时。过滤浅黄色沉淀,并用水洗涤。在 house 真空下干燥粗产物,得到 27.8g 湿的粗产物,将其与前面的粗产物结合,并溶解在 200mL CH_2Cl_2 内,和用碳酸氢钠水溶液和盐水洗涤。在硫

酸钠上干燥 CH_2Cl_2 溶液, 过滤并旋转蒸发。在高真空下进一步干燥橙色蓬松固体过夜, 得到 12.4g (95.4% 产率) 橙色蓬松固体形式的产物, 其 HPLC 纯度为 98.1%。NMR 和 MS 与所需的结构一致。

[0198] 实施例 PAC13:

[0199] P459 PAC 100% 目标取代

[0200]

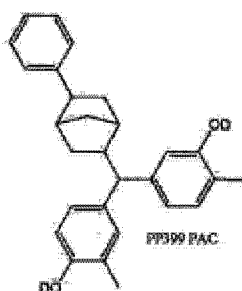


[0201] 向合适尺寸和配备的反应容器中加入在 20mL 丙酮内溶解的 2-重氮-1-萘酚-5-磺酰氯 (5.4g, 20.0mmol) 和在 20mL 丙酮内溶解的 PP459 (4.6g, 10.0mmol)。在搅拌 15 分钟之后, 观察到暗橙色的溶液。冷却混合物到 10°C , 并向滴液漏斗中加入三乙胺 (2.9mL, 21.0mmol)。逐滴添加三乙胺, 并温热反应混合物到室温。室温下搅拌浆液 1 小时, 过滤 Et_3NHCl 盐并用丙酮洗涤。室温下用 1.2g (20.0mmol) 冰醋酸搅拌滤液 30 分钟。将该暗棕色溶液倾倒在 700mL 水中, 观察到黄色浑浊的溶液, 和搅拌 1 小时。用 (3x200mL) CH_2Cl_2 提取浅黄色的浑浊溶液, 并用碳酸氢钠水溶液和盐水洗涤。在硫酸钠上干燥 CH_2Cl_2 溶液, 过滤并旋转蒸发。在高真空下进一步干燥橙色蓬松固体过夜, 得到 7.9g (85.0% 产率) 橙色蓬松固体形式的产物, 其 HPLC 纯度为 97.6%。NMR 和 MS 与所需的结构一致。

[0202] 实施例 PAC14:

[0203] P343 PAC 100% 目标取代

[0204]



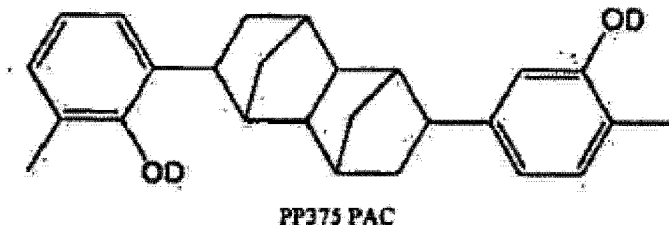
[0205] 向合适尺寸和配备的反应容器中加入在 20mL 丙酮内溶解的 2-重氮-1-萘酚-5-磺酰氯 (5.04g, 18.8mmol) 和在 20mL 丙酮内溶解的 PP399 (C_6H_2 -2,5- Me_2 -OH)₂ (4.0g, 9.4mmol)。在搅拌 15 分钟之后, 观察到暗橙色溶液。冷却该混合物到 10°C , 并向滴液漏斗中加入三乙胺 (2.74mL, 18.8mmol)。逐滴添加三乙胺, 并温热反应混合物到室温。室温下搅拌浆液 1 小时。过滤 Et_3NHCl 盐并用丙酮洗涤。室温下用 1.1g (18.8mmol) 冰醋酸搅拌滤液 30 分钟。将该暗棕色溶液倾倒在 600mL 水中, 观察到黄色沉淀, 和搅拌 1 小时。过滤该浅黄色沉淀并用水洗涤。在 house 真空下干燥粗产物, 得到 28.8g 湿的粗产物, 将其与前面的粗产物结合, 并溶解在 250mL CH_2Cl_2 内, 且用碳酸氢钠水溶液和盐水洗涤。在硫酸钠上干燥 CH_2Cl_2 溶液, 过滤并旋转蒸发。在高真空下进一步干燥该橙色蓬松固体过夜, 得到

10. 2g (98. 2% 产率) 橙色蓬松固体形式的产物, 其 HPLC 纯度为 99. 35%。NMR 和 MS 与所需的结构一致。

[0206] 实施例 PAC14:

[0207] PP375 PAC 100% 目标取代

[0208]

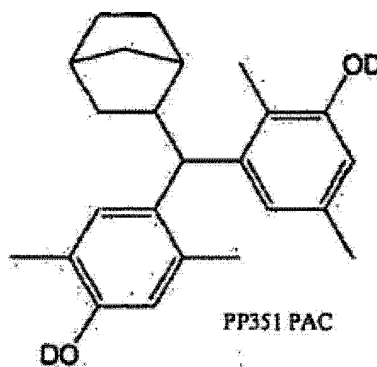


[0209] 向合适尺寸和配备的反应容器中加入在 3. 5mL 丙酮内溶解的 2- 重氮 -1- 萘酚 -5- 磺酰氯 (0. 86g, 3. 2mmol) 和在 3. 5mL 丙酮内溶解的 PP375 (0. 6g, 1. 6mmol)。在搅拌 15 分钟之后, 观察到暗橙色的溶液。冷却该混合物到 10℃, 并向滴液漏斗中加入三乙胺 (0. 5mL, 3. 4mmol)。逐滴添加三乙胺并温热反应混合物到室温。室温下搅拌浆液 1 小时。过滤 Et₃NHCl 盐并用丙酮洗涤。室温下用 0. 2g (3. 2mmol) 冰醋酸搅拌滤液 30 分钟。将该暗棕色溶液倾倒在 100mL 水中, 和观察到黄色沉淀, 并搅拌 1 小时。过滤该浅黄色沉淀并用水洗涤。在 house 真空下干燥粗产物, 得到 28. 8g 湿的粗产物, 将其与前面的粗产物结合, 并溶解在 100mL CH₂Cl₂ 内, 且用碳酸氢钠水溶液和盐水洗涤。在硫酸 钠上干燥 CH₂Cl₂ 溶液, 过滤并旋转蒸发。在高真空下进一步干燥该橙色蓬松固体过夜, 得到 1. 2g (89. 5% 产率) 橙色蓬松固体形式的产物, 其 LC 纯度为 98. 4%。NMR 和 MS 与所需的结构一致。

[0210] 实施例 PAC15:

[0211] PP351 PAC 100% 目标取代

[0212]



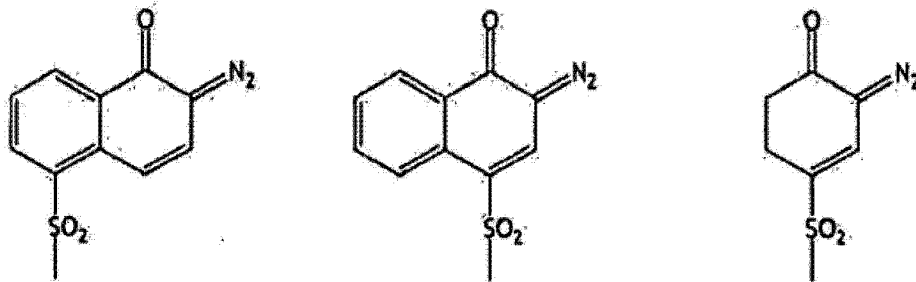
[0213] 向合适尺寸和配备的反应容器中加入在 30mL 丙酮内溶解的 2- 重氮 -1- 萘酚 -5- 磺酰氯 (7. 7g, 28. 5mmol) 和在 30mL 丙酮内溶解的 PP351 (C₆H₂-2, 5-Me₂-OH)₂ (5g, 14. 2mmol)。在搅拌 15 分钟之后, 观察到暗橙色的溶液。冷却该混合物到 10℃, 并向滴液漏斗中加入三乙胺 (4. 18mL, 29. 9mmol)。逐滴添加三乙胺并温热反应混合物到室温。室温下搅拌浆液 1 小时, 过滤并用丙酮洗涤 Et₃NHCl 盐。室温下用 1. 7g (28. 5mmol) 冰醋酸搅拌滤液 30 分钟。将该暗棕色溶液倾倒在 900mL 水中, 和观察到黄色沉淀, 并搅拌 1 小时。过滤该浅黄色沉淀并用水洗涤。在 house 真空下干燥粗产物, 得到 12g 湿的粗产物, 将其溶解在 200ml CH₂Cl₂ 内, 且用碳酸氢钠水溶液和盐水洗涤。在硫酸钠上干燥 CH₂Cl₂ 溶液, 过滤并旋转蒸发。

在高真空下进一步干燥橙色蓬松固体过夜,得到 11.5g (99.1% 产率) 非常蓬松的橙色固体形式的产物,其 HPLC 纯度为 99.9%。NMR 和 MS 与所需的结构一致。

[0214] 正色调树脂组合物

[0215] 根据本发明的正色调光敏树脂组合物实施方案包括 PBO 碱-可溶树脂 (A) 或 PNB 碱-可溶树脂 (A*) 之一;光活性化合物 (B),和合适的铸塑溶剂,其中所述 (B) 包括 NBane- 类 ballast 化合物,例如此处所述的那些,其中一些或所有的芳基氢氧化物基团各自被下述磺酸或其各自的酰氯之一取代,形成其酯:1,2-萘醌-2-二叠氮基-5-磺酸,1,2-萘醌-2-二叠氮基-4-磺酸或 2-重氮-4-氢磺酰基环己-3-烯酮,其结构分别如下所示:

[0216]



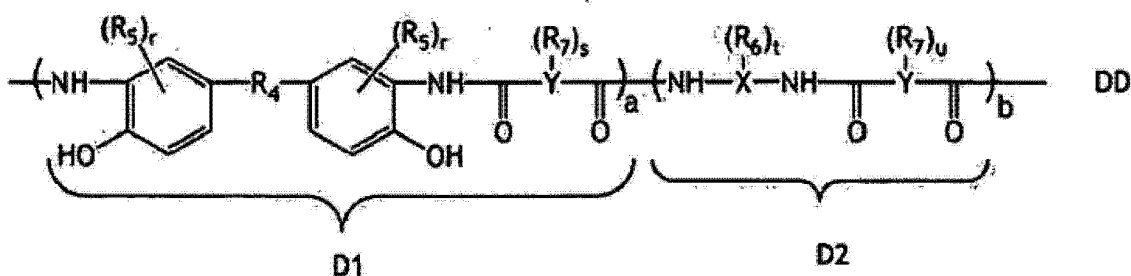
[0217] 有利地,已发现,由这些光敏树脂组合物实施方案制造的薄膜形成的图案的尺寸变化提供高的光敏性和高的图案分辨率二者,甚至在由其形成的薄膜的厚度大于或等于 10 μm 的情况下。

[0218] 光敏剂 (B) 的含量是,但没有特别地限制到,优选 1-50 重量份,特别优选 10-40 重量份,相对于 100 重量份碱可溶的树脂 (A)。通过设定这一光敏剂的含量在以上提及的范围内,可获得具有良好的敏感度 (sensitivity) 和分辨率的不具有浮渣 (scum) 以及在固化之前和之后图案具有小的尺寸变化的正性光敏树脂组合物。

[0219] 树脂 A

[0220] 在此处描述的根据本发明的一些正色调的水性可显影的光敏树脂组合物实施方案中使用的碱-可溶树脂 (A) 包括在主链内具有苯并噁唑前体结构的树脂。从确保优良的敏感度和分辨率的角度考虑,当形成涂布层图案,并确保固化层的优良的耐热性与机械强度时,主链内具有苯并噁唑前体结构和酰亚胺结构和在主链或侧链内进一步具有羟基,羧基,醚基或酯基的树脂;主链内具有苯并噁唑前体结构和酰亚胺前体结构的树脂;和主链内具有苯并噁唑前体结构和酰胺酯结构的树脂可用作碱-可溶树脂 (A)。通过下式 DD,以通式形式示出了这一树脂 (A),其中这一树脂包括用 D1 表示的第一重复单元和用 D2 表示的第二重复单元:

[0221]



[0222] 这种第一和第二重复单元通常借助酰胺键键合,无规地分散在树脂(A)当中,正如所示的。

[0223] 在化学式 DD 中, X 和 Y 是有机基团, R_4 是选自下述中的基团:亚烷基,取代亚烷基, $-O-$, $-S-$, $-SO_2-$, $-CO-$, $-NHCO-$, 和 $-C(CF_3)_2-$ 。 R_5 是烷基,烷氧基,酰氧基或环烷基,和若存在两个或更多个 R_5 基,则每一 R_5 可以或者相同或者不同。 R_6 表示 $-OR_8-$ 基,和若存在两个或更多个 R_6 基,则每一 R_6 可以或者相同或者不同。 R_7 是羟基,羧基, $-OR_8-$ 或 $-COO-R_8-$, 和若存在两个或更多个 R_7 基,则每一 R_7 可以或者相同或者不同。 R_8 表示具有 1-15 个碳原子的有机基团。每一 r 独立地为 0-3 的整数,每一 t 独立地为 0-2 的整数,每一 s 独立地为 0-4 的整数,和每一 u 独立地为 0-4 的整数。分别针对第一和第二重复单元所示的变量 a 和 b 表示在碱-可溶树脂(A)内这些重复单元的摩尔百分比,且 a 与 b 之和为 100%。一般地, a 是 30-100%,和 b 是 0-70%。在化学式 DD 中, a 和 b 分别表示在碱-可溶树脂(A)内用化学式 D1 所示的结构单元和用化学式 D2 所示的结构单元的摩尔百分数,但不表示这些结构单元是连续的。用化学式 DD 所示的碱-可溶树脂(A)包括由闭环一部分苯并噁唑前体结构衍生的结构,酰胺酸酯结构,或用化学式 DD 所示的酰亚胺前体结构。

[0224] 在化学式 D1 的重复单元内表示 R_4 的例举的亚烷基和取代亚烷基包括,但不限于, $-CH_2-$, $-CH(CH_3)-$, $-C(CH_3)_2-$, $-CH(CH_2CH_3)-$, $-C(CH_3)(CH_2CH_3)-$, $-C(CH_2CH_3)(CH_2CH_3)-$, $-CH(CH_2CH_2CH_3)-$, $-C(CH_3)(CH_2CH_2CH_3)-$, $-CH(CH(CH_3)_2)-$, $-C(CH_3)(CH(CH_3)_2)-$, $-CH(CH_2CH_2CH_2CH_3)-$, $-C(CH_3)(CH_2CH_2CH_2CH_3)-$, $-CH(CH_2CH(CH_3)_2)-$, $-C(CH_3)(CH_2CH(CH_3)_2)-$, $-CH(CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3)-$, $-C(CH_3)(CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3)-$, $-CH(CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3)-$, $-C(CH_3)(CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3)-$ 。要理解,这些基团可产生在碱性水溶液内和在合适的溶剂内均显示出充足溶解度的碱-可溶树脂(A)。

[0225] 在树脂(A)中,作为 X 取代基的 $-OR_8$ 和作为 Y 取代基的 $-OR_8$ 和 $-COO-R_8$ 是其中羟基或羧基被 R_8 ,一种具有 1-15 个碳原子的有机保护基保护的基团,其中针对 R_8 选择的碳数通常可用于调节羟基或羧基在碱性水溶液内的溶解度。例举的保护基尤其可包括甲基,甲氧基,乙基,丙基,异丙基,叔丁基,叔丁氧基羰基,苯基,苄基,四氢呋喃基,四氢吡喃基。

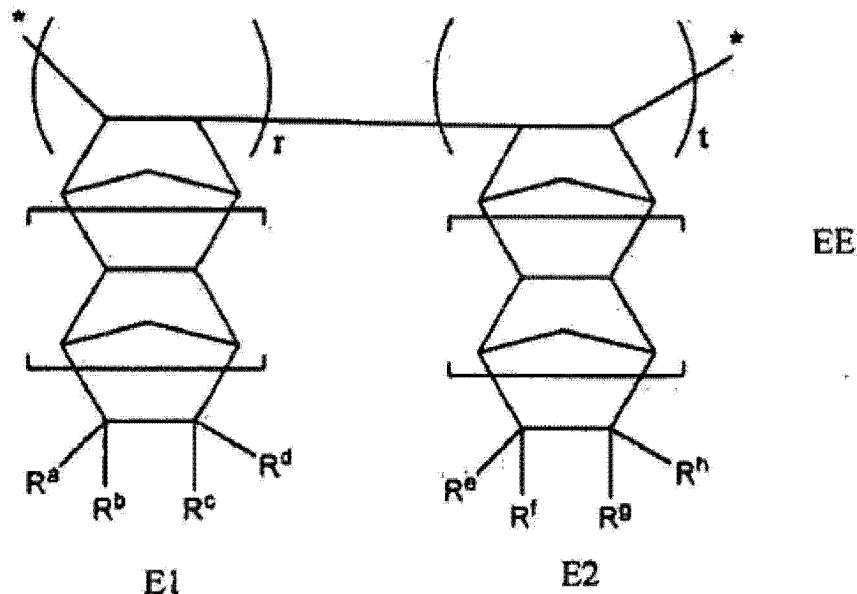
[0226] 可例如通过使双(氨基苯酚),任选地二胺,和选自四羧酸二酐,偏苯三酸酐,二羧酸,二羧酸二酰氯,二羧酸衍生物,羟基二羧酸,羟基二羧酸衍生物和类似物中的化合物反应,获得树脂(A),其中所述双(氨基苯酚)是一种聚合原材料,由所述聚合原材料衍生得到由化学式 D1 所示的结构单元内的二胺产生的结构,所述任选地二胺是一种聚合原材料,由该聚合原材料衍生得到由化学式 D2 所示的结构单元内的含 X 的二胺产生的结构,所述化合物是一种聚合原材料,由所述聚合原材料衍生得到由化学式 D1 所示的结构单元和化学式 D2 所示的结构单元内含 Y 的酸产生的结构。在二羧酸的情况下,可使用事先与 1-羟基-1,2,3-苯并三唑或类似物反应的活性酯-类二羧酸衍生物,以便增加反应产率。

[0227] 这种 PBO 树脂的替代结构和细节是已知的且可发现于例如前面提及的美国专利 No. 7, 781, 131 中, 在此通过参考将其引入。

[0228] 树脂 A*

[0229] 在此处描述的根据本发明的一些其他正色调的水性可显影的光敏树脂组合物实施方案中使用的碱-可溶树脂 (A*) 包括主链内具有聚降冰片烯-类结构的树脂, 且此处称为 PNB 或 PNB 树脂 (A*)。从当形成涂布层图案时确保优良的敏感度和分辨率和确保最终的层优良的耐热性和机械强度的角度考虑, 在聚合物主链内具有聚降冰片烯-类结构的树脂可用作碱-可溶树脂 (A*), 其中通过乙烯基加成方法, 而不是 ROMP 方法形成这一结构。通过下式 EE, 用通式示出了这一树脂 (A*), 其中这一树脂包括用 E1 表示的第一重复单元和用 E2 表示的第二重复单元:

[0230]



[0231] 这种第一和第二重复单元通常借助酰胺键键合, 无规地分散在树脂 (A*) 当中, 正如所示的。针对第一和第二重复单元所示的变量 a 和 b 分别表示这些重复单元在碱-可溶树脂 (A*) 内的摩尔百分比, 以 a 和 b 之和为 100% 计。然而, 应当理解, 并非所有的树脂 (A*) 具有第一和第二重复单元。相反, 一些树脂 (A*) 是均聚物, 和因此具有仅仅一类重复单元, 而其他树脂 (A*) 具有大于两类重复单元。因此, 在其中例如存在三类重复单元的情况下, 将使用的变量 c 表示第三类重复单元的摩尔百分数, 此时 a, b 和 c 之和为 100%。

[0232] 借助乙烯基加聚反应, 形成根据化学式 EE 的以上提及的 PNB 树脂。这一反应借助金属催化的加成反应, 导致 2, 3- 链接的降冰片烯-类单体。合适的金属催化剂通常含 Pd 或 Ni, 和在美国专利 No. 6, 455, 650 和美国专利 No. 6, 232, 417 中分别公开了它们引起发生的聚合反应, 其相关部分在此通过参考引入。

[0233] 再次提到化学式 EE, 任何 $R^a, R^b, R^c, R^d, R^e, R^f, R^g$ 和 R^h 可以是烃基, 其中这一基团可以是 C_1-C_{30} 烷基, 芳基, 芳烷基, 烷芳基, 链烯基, 炔基, 环烷基, 环烯基, 次烷基 (alkylidanyl) 或烷基甲硅烷基。代表性烷基包括, 但不限于, 甲基, 乙基, 丙基, 异丙基, 丁基, 异丁基, 仲丁基, 叔丁基, 戊基, 新戊基, 己基, 庚基, 辛基, 壬基和癸基。代表性烯基包括, 但不限于, 乙烯基, 烯丙基, 丁烯基, 和环己烯基。代表性炔基包括, 但不限于, 乙

炔基, 1-丙炔基, 2-丙炔基, 1-丁炔基和 2-丁炔基。代表性环烷基包括, 但不限于, 环戊基, 环己基和环辛基取代基。代表性芳基包括, 但不限于, 苯基, 萘基和蒽基。代表性芳烷基包括, 但不限于, 苄基和苯乙基。代表性次烷基包括, 次甲基 (methylidanyl) 和次乙基 (ethylidanyl)。另外, 应当注意, 以上提及的烃基可以被取代, 也就是说, 氢原子之一被 C_1-C_{10} 烷基, 卤代烷基和全卤代烷基, 芳基和环烷基取代。

[0234] R^a-R^h 的任何一个也可以是卤代烃基, 其中这一基团包括以上提及的任何烃基, 其中至少一个, 但小于全部烃基的氢原子被卤素 (氟, 氯, 溴或碘) 取代。另外, R^a-R^h 中任何一个可以是全卤代烃基, 其中这一基团包括以上提及的任何烃基, 其中该烃基的所有氢原子被卤素取代。有用的全氟化取代基包括全氟苯基, 全氟甲基, 全氟乙基, 全氟丙基, 全氟丁基和全氟己基。

[0235] 进一步地, 要理解, 任何一个 R^a-R^h 也可以是杂烃基, 所述杂烃基是指任何前面描述的烃基, 卤代烃基和全卤代烃基, 其中碳链中的至少一个碳被 N, O, S, Si 或 P 取代。非限定性实例包括杂环芳基, 例如吡咯基, 呋喃基和类似基团, 以及非芳族基团, 例如醚, 硫醚和甲硅烷基醚, 醇, 羧酸和酯, 酮, 和醛。下表中列出了制备 PNB 树脂 (A^*) 用的具体、有用的单体, 其中对于每一首字母缩写词来说, 提供代表性的化学名:

[0236]

HFANB	2-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙-2-醇
TFSNB	N-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲基)-1,1,1-三氟甲磺酰胺
FPCNB	5-降冰片烯-2-羧酸的 2,2,3,3,3-五氟丙酯
NBMeOAc	2-羟甲基-5-降冰片烯乙酸酯
NBPhOAc	4-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)苯基乙酸酯
t-BuEsNB	5-降冰片烯-2-羧酸叔丁酯
MCPNB	5-(1-甲基环戊基)双环[2.2.1]庚-2-烯
NB	降冰片烯
TFENB	双环[2.2.1]庚-5-烯-2-羧酸四氢-2-氧代-3-呋喃酯
TESNB	(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲基)三乙氧基硅烷

[0237]

MGENB	2-((双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲氧基)甲基)环氧乙烷
Acid NB	双环[2.2.1]庚-5-烯-2-羧酸
DccNB	5-癸基双环[2.2.1]庚-2-烯
PENB	5-苯乙基双环[2.2.1]庚-2-烯
BuNB	5-丁基双环[2.2.1]庚-2-烯
NBM(PhMeOH)₂	4,4'-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基亚甲基)双(2-甲基苯酚)
NBMMPA	4-降冰片烯基甲基-2-甲氧基苯酚乙酸酯
NBMMPHbOH	4-(双环[2.2.1]庚-4-烯-2-基甲基)-2-甲氧基苯酚
NBMMHFP	2-((双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基氧基)甲基-1,1,1,3,3,3-六氟丙-2-醇
EPENB	3-双环[2.2.1]庚-2-烯-2-基)丙酸乙酯
EPANB	3-双环[2.2.1]庚-2-烯-2-基)丙酸
NBPhOH	4-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)苯酚
NBE4ECBz	4-((乙氧基羰基)氧基)苯甲酸 2-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)乙酯
NBE2AcOBz	2-乙酰氧基苯甲酸 2-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)乙酯
NBE2OHBz	2-羟基苯甲酸 2-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)乙酯
NBMGlyHFP	2-(2-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基氧基)乙氧基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙-2-醇

[0238] 当以合适的方式施加到合适的载体(基底)上时,首先使用根据本发明的正色调光敏树脂组合物实施方案,制造薄膜。这一基底包括,但不限于,硅晶片,陶瓷基底或铝。当施加这一基底时,使用适量的这一组合物实施方案,制造具有所需最终厚度的薄膜(例如,0.1-30 μm)。施加组合物到基底上的方法的实例包括旋涂,喷涂,浸涂,印刷和辊涂。

[0239] 在施加正色调光敏树脂组合物实施方案到基底上,形成涂布膜之后,干燥这一薄膜,除去任何残留的铸塑溶剂,并形成干燥的薄膜。尽管这一预烘烤步骤的时间和温度尤其通常是所施加的薄膜厚度、所使用的铸塑溶剂和涂布方法的函数,但通常在60-150°C的温度下20-120秒是合适的。当然,应当理解,以上提供的具体温度和时间是例举和也可使用其他时间和/或温度。

[0240] 一旦获得干燥薄膜,则典型地将这一薄膜曝光于适量光化辐射线下。这一曝光通常通过掩模元件进行,以便薄膜的一些部分曝光于辐射线下,而其他部分未曝光。尽管光化辐射线通常是指波长在UV范围内的辐射线,但此处这一术语要理解为还指代X-射线,电子束,和波长在可见光范围内的这一辐射线的波长。所使用的辐射线的强度及其持续时间结合定义术语“曝光剂量”,和合适的剂量尤其是制造该薄膜所使用的树脂和PAC以及薄膜厚度和薄膜内PAC浓度的函数。

[0241] 尽管图像显影通常跟随着曝光步骤,但对于本发明的一些实施方案来说,可进行后曝光烘烤(PEB),其中PEB的条件常常类似于前面讨论的预曝光烘烤。当进行图像显影时,使用含水碱性显影剂。例举的显影剂包括,但不限于,碱性化合物的水溶液,例如无机碱化合物,例如氢氧化钠,氢氧化钾,碳酸钠,硅酸钠,偏硅酸钠和氨水以及一些含水的可溶有机胺和胺盐。作为显影方法,可使用喷雾(spraying),涂胶(puddling),浸渍和施加超声波。要理解当根据本发明的成膜组合物实施方案使用DNQ取代的PAC时,与曝光区域相比,

这一材料起到抑制树脂在未曝光的这些薄膜区域内溶解速度的作用。按照这一方式,形成掩模元件的正图像。

[0242] 接下来,漂洗通过显影方法形成的浮雕 (relief) 图案,除去任何残留的显影剂材料,和在使用 PBO 树脂 (A) 的情况下,加热所得构图的薄膜,“固化”该树脂。也就是说,为了形成噁唑环,酰亚胺环或酰亚胺环和噁唑环二者,于是可获得具有优良耐热性的最终图案。在使用 PNB 树脂 (A*) 的情况下,通常不需要固化步骤,因为在使用它形成成膜组合物的时刻,PNB 树脂通常完全聚合。然而,对于一些 PNB 树脂 (A*) 实施方案来说,这种树脂中的一个或更多个重复单元可具有侧基,所述侧基提供在这些残留区域内发生交联反应。

[0243] 在需要加热步骤固化 PBO 树脂 (A) 的情况下,这一加热通常在等于或低于 350°C 的温度下和常常低于 300°C 下。在需要加热步骤诱导 PNB 树脂 (A*) 交联的情况下,这一加热通常在等于或低于 300 温度的温度下和常常低于 250°C。关于这一加热固化或交联该树脂的方法,烘箱,热板,电炉,红外线或微波通常是这种加热的合适方式。

[0244] 由本发明的树脂组合物实施方案制造的最终制造的薄膜可用作保护薄膜或者绝缘薄膜用于微电子器件,例如半导体元件或类似物,和 还用于光电子器件,例如 TFT 液晶和有机 EL 显示器,多层电路的层间绝缘薄膜,挠性敷铜箔的板的覆盖涂层,抗焊剂 (solder resist) 的薄膜和液晶校准的薄膜。

[0245] 而且,本发明的微电子和光电子器件实施方案的特征在于包括前述薄膜,其中可如上所述构图这一薄膜,或者简单地覆盖曝光 (blanket expose) 于光化辐射线下,以便得到连续的最终的薄膜。

[0246] 应用到半导体器件上的实例包括通过在半导体元件上形成前述正性光敏树脂组合物的固化膜获得的钝化 (passivation) 薄膜;通过在钝化薄膜上形成前述正性光敏树脂组合物的固化薄膜获得的保护薄膜,例如缓冲涂布膜;通过在半导体元件上形成的电路上形成前述正性光敏树脂组合物的固化薄膜获得的绝缘薄膜,例如层间绝缘薄膜; α -射线屏蔽膜;平坦薄膜;投影物 (projection) (树脂柱 (resin post));隔板 (partition);和类似物。

[0247] 本发明实施方案施加到显示器件上的实例包括通过在显示元件上形成前述光敏树脂组合物的固化或最终薄膜获得的保护薄膜;用于 TFT 元件或滤色器的绝缘薄膜或平坦薄膜;MVA-类液晶显示器件和类似物用投影物;用于有机 EL 元件阴极的隔板;和类似物。将半导体器件用组合物的使用方法应用到显示器件的使用方法上,也就是说,可使用在显示元件或滤色器于其上形成的基底上,形成光敏树脂组合物的构图层的方法。尤其对于显示器件的绝缘膜或平坦薄膜来说,要求高的透明度。也可在固化光敏树脂组合物层之前,通过引入后曝光工艺,获得透明度优良的树脂层。在实践中进一步优选引入这一后曝光工艺。

[0248] 树脂 (A) 及其光评价

[0249] 实施例树脂 A1 (第 1 和 2 行 (row))

[0250] 在氮气覆盖下,向合适尺寸和配备的反应容器中加入 416.13g (0.845mol) 二羧酸衍生物 (活性酯) (它通过使 0.845mol 二苯醚-4,4'-二羧酸和 1.690mol 1-羟基-1,2,3-苯并三唑和 329.63g (0.900mol) 六氟-2,2-双(3-氨基-4-羟基苯基)丙烷和 23.03g (0.100mol) 双(3-氨基-4-羟基苯基)甲烷反应而获得)。然后,添加 3050g N-甲基-2-吡咯烷酮,使二羧酸衍生物溶解,并经 16 小时加热该反应混合物到 75°C。接下来,添

加 50.89g(0.310mol)5-降冰片烯-2,3-二羧酸酐和 200g N-甲基-2-吡咯烷酮,并在温度下搅拌该混合物额外 3 小时,使反应完全。

[0251] 过滤该反应混合物,并将其倾倒在 3:1(体积比)的水和异丙醇的混合物内。通过过滤收集所得沉淀,用水充分洗涤,并真空干燥,获得数均分子量(M_n)为 9,200 的聚苯并噁唑前体树脂(A-1)。

[0252] 实施例树脂 A2-(第 3 行)

[0253] 在氮气覆盖下,向合适尺寸和配备的反应容器中加入 378.06g(0.830mol)二羧酸衍生物(活性酯),它通过使 0.498mol 二苯醚-4,4'-二羧酸和 0.998mol 1-羟基-1,2,3-苯并三唑和 0.332mol 间苯二甲酸和 0.664mol 1-羟基-1,2,3-苯并三唑,和 146.50g(0.400mol)六氟-2,2-双(3-氨基-4-羟基苯基)丙烷,85.91g(0.300mol)4,4'-亚甲基双(2-氨基-3,6-二甲基苯酚)和 69.08g(0.300mol)双(3-氨基-4-羟基苯基)甲烷反应而获得。添加 2050g N-甲基-2-吡咯烷酮,使混合物溶解,并经 16 小时加热该混合物到 75°C。接下来,添加 55.81g(0.340mol)5-降冰片烯-2,3-二羧酸酐和 170g N-甲基-2-吡咯烷酮,并搅拌该混合物额外 3 小时,使反应完全。

[0254] 过滤该反应混合物,并将其倾倒在 3:1(体积比)的水和异丙醇的混合物内。通过过滤收集所得沉淀,用水充分洗涤,并真空干燥,获得数均分子量(M_n)为 9,300 的聚苯并噁唑前体树脂(A-2)。

[0255] 实施例树脂 A-3(第 4 行)

[0256] 在氮气下,向合适尺寸和配备的反应容器中加入 3,3'-二氨基二苯甲烷 29.74g(0.15mol)和 N-甲基-2-吡咯烷酮 300g,形成其溶液。在添加 4,4'-氧基二苯甲酸酐 39.09g(0.126mol)之后,在室温下搅拌该反应 1 小时,然后在油浴中,在 65°C 下搅拌 2 小时。然后,添加二羧酸衍生物(活性酯)351.62g(0.714mol)(它通过使六氟-2,2-双(3-氨基-4-羟基苯基)丙烷 311.32g(0.85mol)和二苯醚-4,4'-二羧酸(0.714mol)与 1-羟基-1,2,3-苯并三唑(1.428mol)反应而获得)以及 N-甲基-2-吡咯烷酮 2600g,并加热所得混合物到 75°C,并搅拌 16 小时。随后,在添加在 150g N-甲基-2-吡咯烷酮内溶解的 52.53g(0.320mol)5-降冰片烯-2,3-二羧酸酐之后,进一步搅拌该混合物 3 小时,使反应完全。过滤反应混合物,并将其倾倒在 3:1(体积比)的水和异丙醇的混合物中。通过过滤收集所得沉淀,用水充分地洗涤,和真空干燥,获得数均分子量为 8100 的由聚酰亚胺前体和聚苯并噁唑前体组成的共聚物树脂作为碱-可溶树脂(A-3)。

[0257] 组合物实施例 PBO A-1 PAC-1

[0258] 将 10g 合成的聚苯并噁唑前体树脂(A-1)和 1.4g 重氮醌化合物(它具有式(PAC-1)的结构)溶解在 13g γ -丁内酯的溶剂中。将该溶液过滤通过 Teflon[®](孔尺寸为 0.2 μ m 的过滤器),获得光敏树脂组合物。

[0259] 组合物实施例 PBO A-1 PAC-1 的光成像 1

[0260] 使用旋涂机,将光敏树脂组合物施加到硅晶片上,并在热板上,在 120°C 下预烘烤 200 秒,获得厚度为约 13.0 μ m 的涂布膜。使用 i-线分档器(stepper)(NSR-4425i, Nikon Co.),通过掩模(具有残留图案(remnant pattern)和抽提图案(extract pattern)的测试图 No. 1,各自的宽度为 0.88-50 μ m,由 Toppan Printing Co.,ltd. 制造),辐照在该晶片

上的涂布膜,同时改变曝光剂量。然后,使用 2.38% 四甲基氢氧化铵的水溶液 25 秒,通过桨式法 (paddle method),使涂布的晶片显影 2 次,每次除去曝光区域并用纯化水洗涤 10 秒。

[0261] 结果,证明在 $410\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的剂量下辐照的区域处开始,形成图案,从而表明非常高的敏感度 (敏感度为 $410\text{mJ}/\text{cm}^2$)。分辨率为 $4\ \mu\text{m}$,且证明没有浮渣。在显影之后的膜厚为 $11.0\ \mu\text{m}$ 。

[0262] 通过激光显微镜 OPTELICS(注册商标)H1200(由 Lasertec Corp. 制造),在具有以上制备的图案的晶片上,在 $460\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的剂量下曝光的区域内尺寸为 $10\ \mu\text{m}$ 方形的图案开口的结果是,获得 $10.1\ \mu\text{m}$ 的结果。然后,使用设定在 320°C 下的热板,进行具有图案的晶片的热处理 180 秒。在这一热处理之后,测量相同开口的尺寸,提供 $9.8\ \mu\text{m}$ 的良好结果。

[0263] 组合物实施例 PBO A-1 Q-2 的光成像 2

[0264] 以与实施例 1 相同的方式,制备光敏树脂组合物,所不同的是使用光敏剂 (Q-2) 替代光敏剂 (Q-1),并以与实施例 1 相同的方式评价。表 1 中示出了结果。另外,使用在 $490\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的剂量下曝光的区域内为 $10\ \mu\text{m}$ 方形的图案开口,进行固化之前和之后尺寸变化的评价。

[0265] 组合物实施例 PBO A-2Q-3 的光成像 3

[0266] 以与实施例 1 相同的方式,制备光敏树脂组合物,所不同的是使用碱-可溶树脂 (A-2) 替代碱-可溶树脂 (A-1) 和 1.5g 光敏剂 (Q-3) 替代 1.4g 光敏剂 (Q-1),并以与实施例 1 相同的方式评价。表 1 中示出了结果。另外,使用在 $480\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的剂量下曝光的区域内为 $10\ \mu\text{m}$ 方形的图案开口,进行固化之前和之后尺寸变化的评价。

[0267] 组合物实施例 PBO A-3 Q-1 的光成像 4

[0268] 以与实施例 1 相同的方式,制备光敏树脂组合物,所不同的是使用碱-可溶树脂 (A-3) 替代碱-可溶树脂 (A-1),和改变光敏剂 (Q-1) 的共混量到 1.7g ,并以与实施例 1 相同的方式评价。表 1 中示出了结果。另外,使用在 $570\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的剂量下曝光的区域内为 $10\ \mu\text{m}$ 方形的图案开口,进行固化之前和之后尺寸变化的评价。

[0269] 组合物对比例 1

[0270] 以与实施例 1 相同的方式,制备光敏树脂组合物,所不同的是使用光敏剂 (Q-4) 替代光敏剂 (Q-1),并以与实施例 1 相同的方式评价。表 1 中示出了结果。另外,使用在 $600\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的剂量下曝光的区域内为 $10\ \mu\text{m}$ 方形的图案开口,进行固化之前和之后尺寸变化的评价。

[0271] 组合物对比例 2

[0272] 以与实施例 3 相同的方式,制备光敏树脂组合物,所不同的是使用光敏剂 (Q-4) 替代光敏剂 (Q-3),并以与实施例 1 相同的方式评价。表 1 中示出了结果。另外,使用在 $620\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的剂量下曝光的区域内为 $10\ \mu\text{m}$ 方形的图案开口,进行固化之前和之后尺寸变化的评价。

[0273] 组合物对比例 3

[0274] 以与实施例 4 相同的方式,制备光敏树脂组合物,所不同的是使用光敏剂 (Q-4) 替代光敏剂 (Q-1),并以与实施例 1 相同的方式评价。表 1 中示出了结果。另外,使用在 $690\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的剂量下曝光的区域内为 $10\ \mu\text{m}$ 方形的图案开口,进行固化之前和之后尺寸变化的评价,但通过观察固化之后的图案,证明这一开口被填充且不是开放的。

[0275] 表 1

[0276]

配方实 施例#	†PAC 实施 例 # 负载 (pphr)	树脂 实施 例#	平版印刷数据		††尺寸
			敏 感 度 (mJ/cm ²)	分辨率(μm)	特征尺寸变化 (μm)
对比例 1	PAC-4 14	A-1	550	5	9.1
对比例 2	PAC-4 15	A-2	570	5	9.0
对比例 3	PAC-4 17	A-3	640	10	填充
1	PAC-1 14	A-1	410	4	0.3
2	PAC-2 14	A-1	440	4	0.2
3	PAC-3 15	A-2	430	4	0.3
4	PAC-1 17	A-3	520	6	0.3

[0277] †所有 PAC 为 88% 目标 DNQ 负载

[0278] ††在树脂 (A) 固化循环之前和之后测量的变化

[0279] 根据表 1 的数据看出, 与使用相同树脂, 但具有事先已知的商业 PAC 的每一对比例相比, 含本发明实施方案的 NBane- 类 PAC 的实施例 1-4 的树脂组合物显示出增加的光敏性, 分辨率和增加的特征尺寸稳定性。

[0280] 聚降冰片烯体系

[0281] 以下列出的光活性配方实施例证明采用例举的 PNB 树脂 (A*) 配制的根据本发明的 NBane- 类 PAC 实施方案的效用。通过所使用的具体 NBane- 类 PAC 对实施例鉴定, 和每一实施例包括配制方法和成像数据二者。

[0282] 光活性配方 P475PAC; 实施例 PAC11

[0283] 将 8.40g 由内, 外 -2-(双环 [2.2.1] 庚 -5- 烯 -2- 基甲基)-1, 1, 1, 3, 3, 3- 六氟丙 -2- 醇 (HFANB) (75mo1%) 和内, 外 -3-(双环 [2.2.1] 庚 -5- 烯 -2- 基) 丙酸 (EPENB) (25mo1%) 组成的加聚的降冰片烯聚合物溶解在 PGMEA (14.1g) 中, 得到 37.8wt% 固体的聚合物溶液, 将这一聚合物溶液过滤通过 0.5 μm Teflon® 过滤器, 除去凝胶和灰尘污染物, 并置于琥珀色的低颗粒 125mL 瓶子中。接下来, 将 PP475PAC (2.10g) 和 PGMEA (5.42g) 加到该过滤的聚合物溶液内。在环境温度下, 在辊炼机 (roller) 上混合在 PGMEA 聚合物溶液内的固体 PP475 PAC 的悬浮液 18 小时, 直到实现 PNB 光活性配方 1 的均匀溶液。将该光活性溶液过滤通过 5.0 μm 的 Teflon 过滤器, 除去任何残留的未溶解的固体物质。

[0284] 通过旋涂, 以 500rpm 的第一速度 10 秒, 然后以 2500rpm 的第二速度进一步 30 秒, 施加光活性配方 1 到 100mm Si 晶片上, 得到 9.96 μm 厚度的连续聚合物薄膜。将晶片转移到热板上并在 100°C 下烘烤 5 分钟。通过经玻璃基底上的含铬金属试验图案的试验图案掩模, 成像式曝光于 365nm UV 辐射线的 1000mJ/cm² 下, 构图该聚合物薄膜。允许曝光的样品在环境温度下静置 10 分钟, 然后通过使用多步涂胶和喷淋洗涤显影配方 2.38% 四甲基氢氧化铵 (TMAH) 显影剂 (Shipley CD-26), 使潜图案显影。在晶片上涂胶 25mL CD-26 的等分试样 20 秒, 然后在 200rpm 下旋转晶片 10 秒, 并用去离子水漂洗晶片。反复涂胶和喷淋显影

工艺总计 2 次。获得间距为 70 μm 的 7 μm 线的最小图案分辨率。

[0285] 使用针对配方 1 描述的方法,评价引入 PP308 PAC, PP459 PAC 和 P343 PAC 作为添加剂的配方实施例 2-6。下表 2 中列出了每一配方实施例 1-6 的评价数据。

[0286] 使用以上列出的来自实施例 PAC4 的 TrisP-PA PAC,生成对比例 1,但其中 DNQ 负载为 67%。这一 PAC 获自日本的 Toyo Gosei Inc.。对于对比例 2 来说,使用 PROM1060/PAC 889(100%DNQ 官能度)。使用与实施例 1-6 所使用的相同 PNB 树脂 (A*),配制这两个对比例,并使用针对配方 1 描述的方法评价。

[0287] 表 2

[0288]

配方	DNQ PAC	DNQ PAC 负载	聚合物重量(g)	DNQ PAC 重量(g)	PGMEA 重量(g)	平版印刷数据		DR 数据 曝光 (1J/cm ²)(nm/s)
						敏感度 (mJ/cm ²)	分辨率 (μm)	
对比例 1	†TrisP-3M6C-2-201	25phr	8.39	2.10	19.4	404	7	330.9
对比例 2	PROM1060/PAC889	25phr	8.40	2.10	19.6	976	5	332.1
1	PP475 PAC	25phr	8.40	2.10	19.5	976	7	282.6
2	PP308 PAC	20phr	8.75	1.75	19.6	976	10	961.0
3	PP459 PAC	25phr	11.0	2.80	26.2	604	20	205.4
4	P343 PAC	25phr	11.2	2.80	26.4	404	7	395.8
5	P343 PAC	20phr	9.13	1.37	19.5	194	10	515.3

[0289] †这一 PAC 的 DNQ 负载目标为 67%,所有其他目标为 100%。

[0290] 表 2 中看出,采用 P343 PAC 制造的配方就敏感度而言相当于或者好于对比例。

[0291] 现在应当意识到,在其中使用本发明的 NBane- 类 PAC 实施方案的情况下,PBO 树脂 (A) 配方显示出显著较好的成像和尺寸稳定性。关于 PNB 树脂 (A*) 配方,P343 PAC 显示出相当于或好于对比例 1 的敏感度性能和相对于对比例 2,好得多的性能,好得多的敏感度性能。