

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

二氮環丙烯化合物及其衍生之組成物

DIAZIRINE COMPOUNDS AND COMPOSITIONS DERIVED
THEREFROM

【相關申請案之交叉引用】

【0001】 本申請案主張於 2014 年 9 月 23 日申請之美國臨時申請案第 62/053,921 號之權益，其以全文引用的方式併入本文中。

【技術領域】

【0002】 本發明係關於一系列二氮環丙烯化合物。更具體而言，本發明係關於一系列雙-二氮環丙烯、參二氮環丙烯及肆-二氮環丙烯及類似物，其具有作為光交聯劑之效用。本發明亦係關於含有此等二氮環丙烯化合物之光可定義組成物。

【先前技術】

【0003】 開發具有優良化學、光學及機械特性且環保且可在水性條件下加工之新電子材料的重要性日益增長。最值得注意的是，日益需要開發能形成微米級構造之材料。具體而言，在製造多種液晶顯示器 (LCD)、有機發光二極體 (OLED) 及其他射頻 (RF) 及微波元件時通常已導入微米級元件幾何結構。舉例而言，諸如射頻積體電路 (RFIC)、微機械積體電路 (MMIC)、開關、耦合器、移相器、表面音波 (SAW) 過濾器及 SAW 雙工器等，最近都已採用微米級製程。

【0004】 此外，有機電子 (OE) 元件的重要性已增長，尤其例如用

於顯示裝置背板或邏輯能力電路的有機場效電晶體（OFET）以及有機光伏打（OPV）電池元件。習知 OFET 具有閘極電極、由介電材料製成之閘極絕緣層（亦稱為「介電」或「閘極介電」）、源極及汲極電極、由有機半導體（OSC）材料製成之半導體層以及典型地在上述層頂部提供保護，使其不受環境影響或不受隨後元件製造步驟中產生之破壞之鈍化層。

【0005】 在大部分電子及光電元件中，採用之 OSC 材料必須以特定必需特性為特徵，包括低電容率（「低 k 」）、非電荷捕獲以及與一起使用之其他有機材料正交性。另外，亦需要良好交聯功能性，其通常不提高低電容率就難以導入。現有材料亦採用多種氟化溶劑，其不僅不環保而且不節約成本。

【0006】 因此，本發明之目標為獲得一系列雙-二氮環丙烯、參-二氮環丙烯及肆-二氮環丙烯及類似物，其為有效光交聯劑。

【0007】 本發明之目標亦為提供多種光可成像組成物，其可用於多種應用，包括製造電子元件、光電子元件。

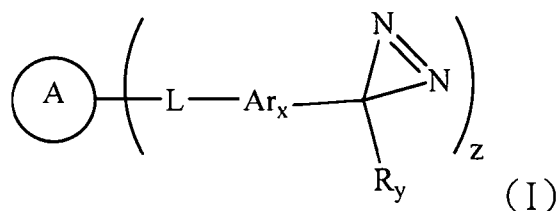
【0008】 本發明之其他目標及其他適用性範疇將自以下詳細描述而變得顯而易知。

【發明內容】

【0009】 出乎意料地，現已發現某些雙-二氮環丙烯、參-二氮環丙烯或肆-二氮環丙烯在適當地暴露於輻射時會釋放氮分子形成反應性碳烯中間物，該態樣可用於製造光可成像組成物。因此原位形成之高活性碳烯可插入（亦即反應）至一或多種其他材料中，包括藉由插入此類材料之 OH、NH、CH 或烯烴官能基中，或可形成交聯插入產物的其他官能基中。因此，具有

兩個或兩個以上二氮環丙烯官能基之化合物（亦即雙或參-二氮環丙烯等）將能夠交聯一或多種材料，諸如用於製造如本文所述之電子或光電元件的聚合材料。已報導可產生氮烯（nitrene）中間體之特定化合物，其可用於製造此類電子及/或光電元件。因此，設想本發明化合物其特徵為電容率特性（由於無雜原子而 k 較低）甚至低於相應產生氮烯之化合物，但亦可提供較高交聯能力，因為碳烯預期比氮烯更具反應性，則更適於上述應用。另外預期，氮烯插入之產物為電荷捕獲源之胺，而碳烯插入之產物不產生此類產物。另外應注意，通常已知之碳烯前驅物（諸如某些重氮化合物）不穩定，然而如本文所揭示之雙-(二氮環丙烯)、參-(二氮環丙烯)及肆-(二氮環丙烯)為穩定化合物。

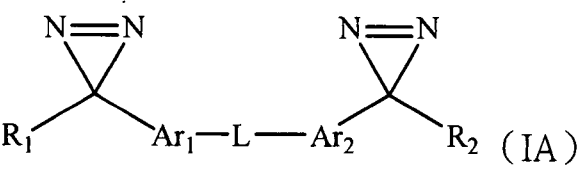
【0010】 因此，提供一種式 (I) 化合物：



其中 A 為碳、矽、氧或氮中心核部分；

L 為一鍵或選自以下之二價鍵聯或間隔基團：醚、酮、胺、硫化物、砜、酯、醯胺或其組合； Ar_x 為芳族或雜芳族基團且 R_y 為烷基、芳基、芳基烷基、部分氟化或全氟烷基、芳基及芳基烷基；且 z 為整數 2 至 4。中心核部分 A 之非限制性實例可選自脂族、環脂族、雜脂族、雜環脂族、芳族或雜芳族部分。

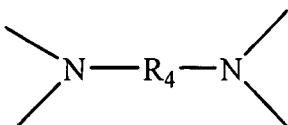
【0011】 在另一態樣中，提供一種式(IA)化合物：



其中，

L 為一鍵或選自以下之二價鍵聯或間隔基團：

-C(O)O-R₄-OC(O)-、-C(O)O-R₄-、-R₄-OC(O)-R₄-、-C(O)-R₄-OC(O)-、
-C(O)-R₄-、-R₄-C(O)-R₄-、-O-R₄-OC(O)-、-O-R₄-O-、-O-R₄-、-R₄-O-R₄-、
-C(O)NR₅-R₄-OC(O)-、-C(O)NR₅-R₄-NR₅C(O)-、-C(O)NR₅-R₄-、-R₄-NR₅C(O)-R₄-、
-C(O)-R₄-NR₅C(O)-、-NR₅-R₄-OC(O)-、-NR₅-R₄-NR₅C(O)-、-NR₅-R₄-、-R₄-NR₅-R₄-、
-NR₅-R₄-NR₅-



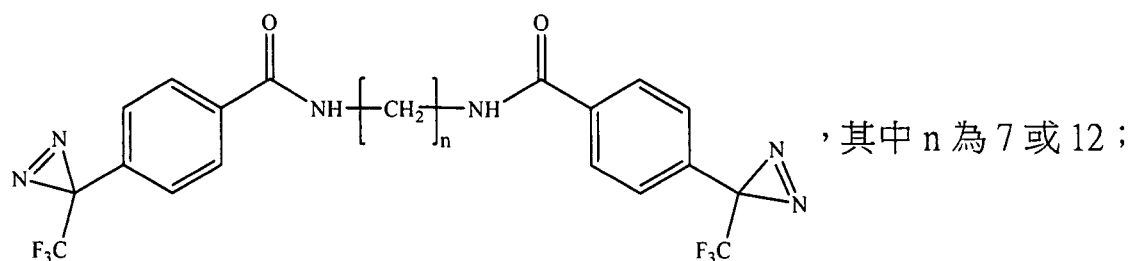
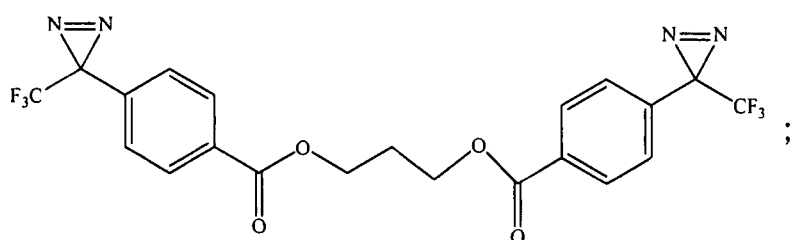
以及-R₄，其中 R₄ 在每次出現時可相同或不同，其為獨立地選自以下之二價基團：(C₁-C₁₂)烷基、(C₃-C₁₂)環烷基、(C₆-C₁₂)芳基、(C₆-C₁₂)芳基(C₁-C₁₂)烷基、(C₆-C₁₀)雜芳基、(C₆-C₁₀)雜芳基(C₁-C₁₂)烷基、-(CH₂-CH₂-O)_a，其中 a 為整數 1 至 10，其限制條件為當 R₄ 為-(CH₂-CH₂-O)_a時，則該基團之氧末端僅與含碳或矽之連接基團鍵聯，其視情況經選自以下之基團取代：鹵素、-OH、(C₁-C₄)烷基、(C₁-C₄)烷氧基、(C₆-C₁₀)芳基、(C₆-C₁₀)芳氧基、(C₆-C₁₂)芳烷基以及(C₆-C₁₂)芳烷氧基；且 R₅ 為氫、(C₁-C₆)烷基、(C₆-C₁₀)芳基或(C₆-C₁₀)芳烷基；

R₁ 及 R₂ 相同或不同且各自獨立地選自(C₁-C₁₂)烷基，其中烷基上之部分氫置換為氟；(C₁-C₁₂)全氟烷基；(C₆-C₁₂)芳基；(C₆-C₁₂)芳基(C₁-C₁₂)烷基，其中烷基上之部分氫置換為氟；及(C₆-C₁₂)芳基全氟(C₁-C₁₂)烷基；以及

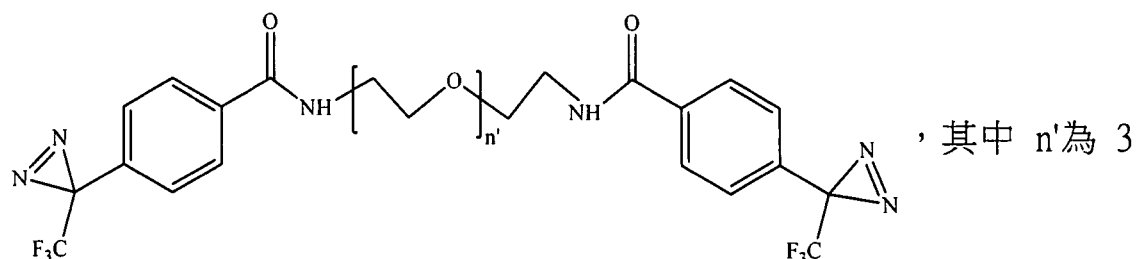
Ar₁ 及 Ar₂ 相同或不同且各自獨立地選自以下之基團：視情況以鹵素、

-OH、(C₁-C₄)烷基、(C₁-C₄)烷氧基、(C₆-C₁₀)芳基、(C₆-C₁₂)芳氧基、(C₆-C₁₂)芳基
(C₁-C₄)烷基以及(C₆-C₁₂)芳基(C₁-C₄)烷氧基取代之(C₆-C₁₂)伸芳基或(C₆-C₁₂)雜伸
芳基；以及

其限制條件為排除以下化合物：

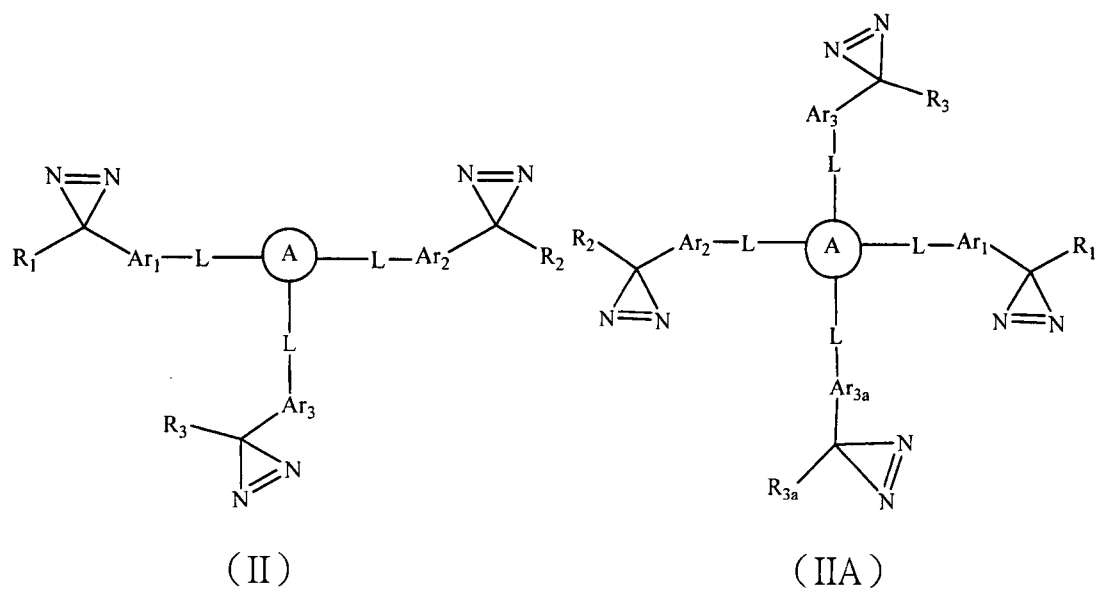


以及



或 5。

【0012】 在本發明之另一態樣中，亦提供一種式 (II) 或 (IIA) 化合物：

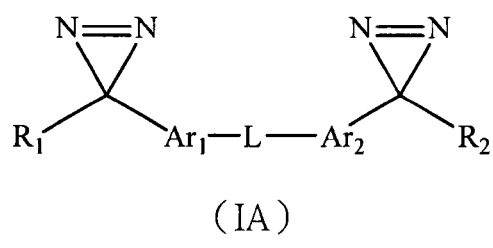


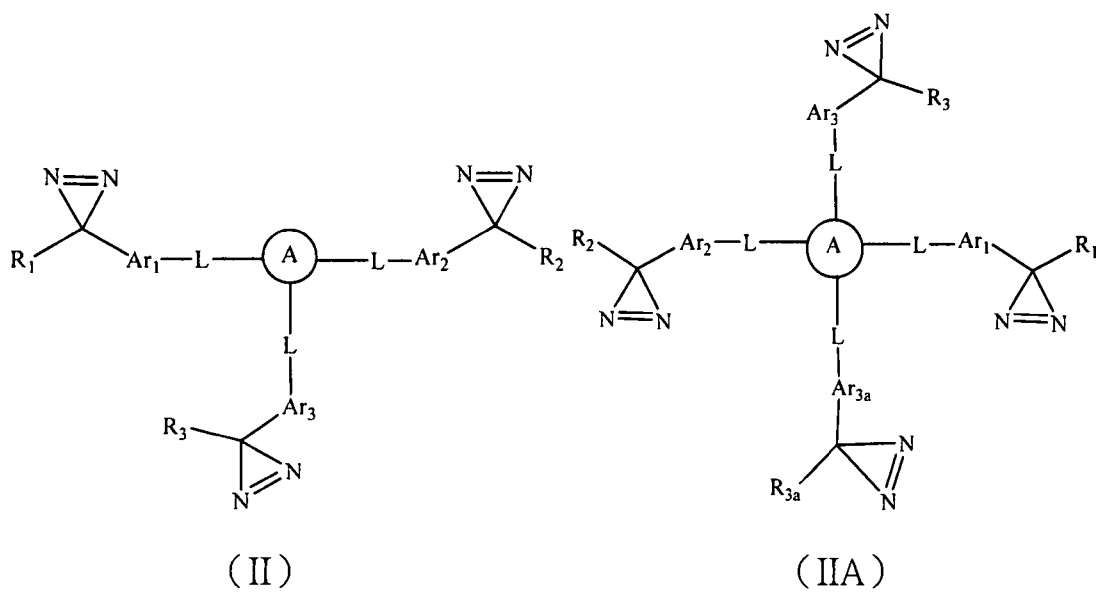
其中 L、A、Ar₁、Ar₂、R₁ 以及 R₂ 如本文所定義。Ar₃ 及 Ar_{3a} 可與 Ar₁ 及 Ar₂ 相同且彼此獨立地選自以下之基團：視情況以鹵素、-OH、(C₁-C₄)烷基、(C₁-C₄)烷氧基、(C₆-C₁₀)芳基、(C₆-C₁₂)芳氧基、(C₆-C₁₂)芳基(C₁-C₄)烷基以及(C₆-C₁₂)芳基(C₁-C₄)烷氧基取代的(C₆-C₁₂)伸芳基或(C₆-C₁₂)雜伸芳基。類似地，R₃ 及 R_{3a} 可與 R₁ 及 R₂ 相同且彼此獨立地選自(C₁-C₁₂)烷基，其中烷基上之部分氫置換為氟；(C₁-C₁₂)全氟烷基；(C₆-C₁₂)芳基；(C₆-C₁₂)芳基(C₁-C₁₂)烷基，其中烷基上之部分氫置換為氟；及(C₆-C₁₂)芳基全氟(C₁-C₁₂)烷基。

【0013】 在本發明之另一態樣中，亦提供一種光可成像組成物，其包含：

能夠與碳烯反應形成碳烯插入產物之聚合物；

式 (IA)、(II) 或 (IIA) 之化合物：

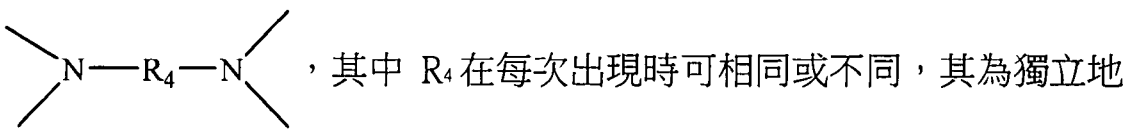




其中，

L 為選自以下之二價鍵聯或間隔基團：

-C(O)O-R₄-OC(O)-、-C(O)O-R₄-、-R₄-OC(O)-R₄-、-C(O)-R₄-OC(O)-、
-C(O)-R₄-、-R₄-C(O)-R₄-、-O-R₄-OC(O)-、-O-R₄-O-、-O-R₄-、-R₄-O-R₄-、
-C(O)NR₅-R₄-OC(O)-、-C(O)NR₅-R₄-NR₅C(O)-、-C(O)NR₅-R₄-、-R₄-NR₅C(O)-R₄-、
-C(O)-R₄-NR₅C(O)-、-NR₅-R₄-OC(O)-、-NR₅-R₄-NR₅C(O)-、-NR₅-R₄-、-R₄-NR₅-R₄-、
-NR₅-R₄-NR₅-、-R₄-以及



選自以下之二價基團：(C₁-C₁₂)烷基、(C₃-C₁₂)環烷基、(C₆-C₁₂)芳基、(C₆-C₁₂)
芳基(C₁-C₁₂)烷基、(C₆-C₁₀)雜芳基、(C₆-C₁₀)雜芳基(C₁-C₁₂)烷基、-(CH₂-CH₂-O)_a-，
其中 a 為整數 1 至 10，其限制條件為當 R₄ 為-(CH₂-CH₂-O)_a-時，則該基團之
氧末端僅與含碳或矽之連接基團鍵聯，其視情況經選自以下之基團取代：
鹵素、-OH、(C₁-C₄)烷基、(C₁-C₄)烷氧基、(C₆-C₁₀)芳基、(C₆-C₁₀)芳氧基、(C₆-C₁₂)
芳烷基以及(C₆-C₁₂)芳烷氧基；且 R₅ 為氫、(C₁-C₆)烷基、(C₆-C₁₀)芳基或(C₆-C₁₀)

芳烷基；

A 為碳、矽、氧或氮中心核部分；

R_1 、 R_2 、 R_3 以及 R_{3a} 相同或不同且各自獨立地選自 (C_1-C_{12}) 烷基，其中烷基上之部分氫置換為氟； (C_1-C_{12}) 全氟烷基； (C_6-C_{12}) 芳基； (C_6-C_{12}) 芳基 (C_1-C_{12}) 烷基，其中烷基上之部分氫置換為氟；及 (C_6-C_{12}) 芳基全氟 (C_1-C_{12}) 烷基；以及

Ar_1 、 Ar_2 以及 Ar_3 相同或不同且各自獨立地選自以下之基團：視情況以鹵素、 $-OH$ 、 (C_1-C_4) 烷基、 (C_1-C_4) 烷氧基、 (C_6-C_{10}) 芳基、 (C_6-C_{12}) 芳氧基、 (C_6-C_{12}) 芳基 (C_1-C_4) 烷基以及 (C_6-C_{12}) 芳基 (C_1-C_4) 烷氧基取代之 (C_6-C_{12}) 伸芳基或 (C_6-C_{12}) 雜伸芳基；以及

載劑溶劑。

【圖式簡單說明】

【0014】 下文描述根據本發明之具體實例，並參考以下附圖及/或圖像。當提供圖式時，該等圖式將為本發明之各種具體實例圖式之簡化部分，且僅為達成說明之目的而提供。

圖 1 為本發明組成物獲得的光微影圖像，包含如實施例 3 中所述之聚合物聚(HexNB)以及如實施例 2 中所述之二氮環丙烯的。

圖 2 為本發明組成物獲得之光微影圖像，包含有聚合物 ZEONEX® 480R（來自 Zeon 公司, Tokyo, Japan 之市售環烯烴聚合物）及如實施例 2 中所述之二氮環丙烯。

圖 3 為本發明組成物獲得的光微影圖像，包含有聚合物 TOPAS® 6013S-04（來自 Topas Advanced Polymers 有限公司, Florence, KY, USA 的市售環烯烴聚合物）及如實施例 2 中所述之二氮環丙烯。

圖 4 為本發明組成物獲得的光微影圖像，包含有如實施例 4 中所述之 NB/NBSiMe₂(OEt)共聚物以及如實施例 2 中所述之二氫環丙烯。

【實施方式】

【0015】 如本文所用之術語具有以下含義：

【0016】 除非以其他方式明確及肯定限於一種指示物，否則如本文所用，物件「一種(a)」、「一個(an)」及「該」包括複數個指示物。

【0017】 除非另有指示，否則因為本文中及隨附在此之申請專利範圍中所用的關於成分、反應條件等之數量的所有數字、值及/或表述均受在獲得該等值時遇到之各種量測不確定性，所以其全部應理解為在所有情況下經術語「約 (about)」修飾。

【0018】 當本文中揭示數值範圍時，該範圍為連續的，包括該範圍之最小值及最大值兩者以及該最小值與該最大值之間的每個值。再者，當範圍係指整數時，包括此類範圍之最小值與最大值之間的每個整數。另外，當提供多個範圍來描述特徵或特性時，此類範圍可組合。換言之，除非另有指示，否則本文中所揭示之所有範圍均應理解為涵蓋其中所包含之任何及所有子範圍。舉例而言，「1 至 10」之規定範圍應視為包括最小值 1 與最大值 10 之間的任何及所有子範圍。範圍 1 至 10 的例示性子範圍包括（但不限於）1 至 6.1、3.5 至 7.8 以及 5.5 至 10 等。

【0019】 如本文所用，符號「」表示另一重複單元或另一原子或分子或基團或部分與所示基團之結構適合發生結合的位置。

【0020】 如本文所用，「烴基」指的是含有碳及氫原子之基團，非限制性實例為烷基、環烷基、芳基、芳烷基、烷芳基及烯基。術語「鹵烴基」

指的是至少一個氫已經鹵素置換之烴基。術語全鹵烴基指的是所有氫已經鹵素置換之烴基。

【0021】 如本文所用，表述「(C₁-C₆)烷基」包括甲基及乙基，及直鏈或分支鏈丙基、丁基、戊基及己基。特殊烷基為甲基、乙基、正丙基、異丙基及第三丁基。諸如「(C₁-C₄)烷氧基」、「(C₁-C₄)硫烷基」、「(C₁-C₄)烷氧基(C₁-C₄)烷基」、「羥基(C₁-C₄)烷基」、「(C₁-C₄)烷基羰基」、「(C₁-C₄)烷氧羰基(C₁-C₄)烷基」、「(C₁-C₄)烷氧羰基」、「胺基(C₁-C₄)烷基」、「(C₁-C₄)烷基胺基」、「(C₁-C₄)烷基胺甲醯基(C₁-C₄)烷基」、「(C₁-C₄)二烷基胺甲醯基(C₁-C₄)烷基」、「單或二(C₁-C₄)烷基胺基(C₁-C₄)烷基」、「胺基(C₁-C₄)烷基羰基」、「二苯基(C₁-C₄)烷基」、「苯基(C₁-C₄)烷基」、「苯基羧基(C₁-C₄)烷基」及「苯氧基(C₁-C₄)烷基」之衍生表述因此得以解釋。

【0022】 如本文所用，表述「環烷基」包括全部已知環基團。「環烷基」之代表性實例包括（但不限於）環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環辛基及類似物。諸如「環烷氧基」、「環烷基烷基」、「環烷芳基」、「環烷基羰基」之衍生表述因此得以解釋。

【0023】 如本文所用，表述「(C₂-C₆)烯基」包括乙烯基及直鏈或分支鏈丙烯基、丁烯基、戊烯基及己烯基。類似地，表述「(C₂-C₆)炔基」包括乙炔基及丙炔基及直鏈或分支鏈丁炔基、戊炔基及己炔基。

【0024】 如本文所用，表述「(C₁-C₄)醯基」應具有與「(C₁-C₄)烷醯基」相同之含義，其亦可用「R-CO-」結構表示，其中 R 為(C₁-C₃)烷基如本文所定義。另外，「(C₁-C₃)烷基羰基」將意謂與(C₁-C₄)醯基相同。具體而言，「(C₁-C₄)醯基」將意謂甲醯基、乙醯基（acetyl 或 ethanoyl）、丙醯基、正丁醯基等。

諸如「(C₁-C₄)醯氧基」及「(C₁-C₄)醯氧基烷基」之衍生表述因此得以解釋。

【0025】 如本文所用，表述「(C₁-C₆)全氟烷基」意謂該烷基中的全部氫原子均置換為氟原子。說明性實例包括三氟甲基及五氟乙基，及直鏈或分支鏈七氟丙基、九氟丁基、十二氟戊基及十三氟己基。衍生表述「(C₁-C₆)全氟烷氧基」因此得以解釋。另外應注意，如本文所述之某些烷基（諸如「(C₁-C₆)烷基」）可部分氟化，即該烷基中僅部分氫原子置換為氟原子且因此應得以解釋。

【0026】 如本文所用，表述「(C₆-C₁₀)芳基」意謂經取代或未經取代之苯基或萘基。經取代之苯基或萘基之具體實例包括鄰甲苯基、對甲苯基、間甲苯基、1,2-二甲苯基、1,3-二甲苯基、1,4-二甲苯基、1-甲基萘基、2-甲基萘基等。「經取代之苯基」或「經取代之萘基」亦包括如本文進一步所定義或此項技術中已知之可能取代基中之任一者。衍生表述「(C₆-C₁₀)芳基磺醯基」因此得以解釋。

【0027】 如本文所用，表述「(C₆-C₁₀)芳基(C₁-C₄)烷基」意謂如本文所定義之(C₆-C₁₀)芳基進一步連接至如本文所定義之(C₁-C₄)烷基。代表性實例包括苯甲基、苯乙基、2-苯丙基、1-萘甲基、2-萘甲基及類似物。

【0028】 如本文所用，表述「雜芳基」包括含有已知雜原子之所有芳族基團。代表性 5 員雜芳基包括呋喃基、噻吩基或苯硫基、吡咯基、異吡咯基、吡唑基、咪唑基、噁唑基、噻唑基、異噻唑基及類似物。代表性 6 員雜芳基包括吡啶基、噻吡基、嘧啶基、吡嗪基、三吡基及類似物。雙環雜芳基之代表性實例包括苯并呋喃基、苯并噻吩基、吲哚基、喹啉基、異喹啉基、𪖇啉基、苯并咪唑基、吲唑基、吡啶并呋喃基、吡啶并噻吩基及

類似物。

【0029】 如本文所用，表述「雜環」包括含有已知雜原子之所有還原後環狀基團。代表性 5 員雜環基包括四氫呋喃基、四氫噻吩基、吡咯啉基、2-噻唑啉基、四氫噻唑基、四氫噁唑基及類似物。代表性 6 員雜環基包括哌啶基、哌嗪基、嗎啉基、硫代嗎啉基及類似物。各種其他雜環基包括（但不限於）氮丙啶基、氮雜環庚烷基、二氮雜環庚烷基、二氮雜雙環[2.2.1]庚-2-基及三氮雜環辛基及類似物。

【0030】 「鹵素」或「鹵基」意謂氟基、氟基、溴基及碘基。

【0031】 從廣義而言，術語「經取代」預期包括有機化合物之所有可容許取代基。在如本文所揭示之幾個特定具體實例中，術語「經取代」意謂經獨立地選自由以下組成之群的一或多個取代基取代： C_{1-6} 烷基、 C_{2-6} 烯基、 C_{1-6} 全氟烷基、苯基、羥基、 $-CO_2H$ 、酯、醯胺、 C_1-C_6 烷氧基、 C_1-C_6 硫代烷基、 C_1-C_6 全氟烷氧基、 $-NH_2$ 、Cl、Br、I、F、 $-NH$ -低碳烷基以及 $-N$ (低碳烷基)₂。然而，熟習此項技術者已知之任何其他適合取代基亦可用於此等具體實例。

【0032】 應注意本文上下文、流程、實例及表格中具有不飽和價數的任何原子假定具有適當數目之氫原子以使此類化合價飽合。

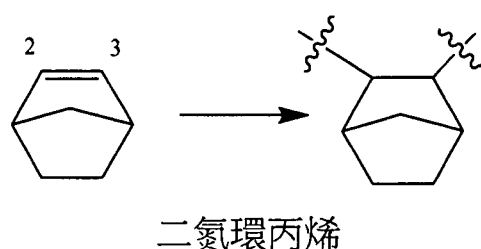
【0033】 如本文所用，術語「正交」及「正交性」應理解為意謂化學正交性。舉例而言，正交溶劑意謂當用於在先前沈積層上沈積已溶解於溶劑中之材料層時，不溶解所述先前沈積層的溶劑。

【0034】 如本文所用，術語「有機半導體（OSC）組成物」亦暫時稱為「組成物」，意謂至少一種有機半導體（OSC）化合物及一或多種其他材

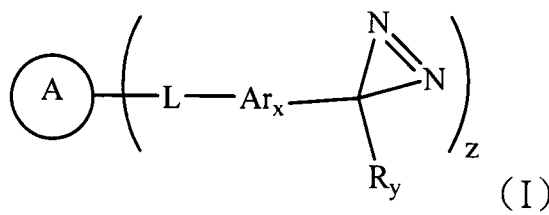
料，將其添加至至少一種 OSC 化合物中以提供或改良 OSC 組成物及/或其中至少一種 OSC 化合物的具體特性。應理解，OSC 組成物為用於將 OSC 攜載至基板以能夠在其上形成層或結構之媒介。例示性材料包括（但不限於）溶劑、揮發性表面活性劑及黏著促進劑。

【0035】 如本文所用，術語「聚合物組成物」、「共聚物組成物」、「三元共聚物組成物」或「四元共聚物組成物」在本文中可互換使用且意謂包括至少一種合成聚合物、共聚物、三元共聚物或四元共聚物，以及來自合成此類聚合物時的引發劑、溶劑或其他元素之殘餘物，其中通常將此類殘餘物理解為並非共價併入聚合物中。但一些催化劑或引發劑有時可能共價結合至聚合鏈的一部分，可為聚合鏈之開始及/或末端中之任一者。視為「聚合物」或「聚合物組成物」之一部分的此類殘餘物及其他元素典型地與聚合物混合或共混以使得當聚合物在容器之間或在溶劑或分散液介質之間轉移時，該等殘餘物及其他元素傾向於保留於聚合物內。聚合物組成物亦可包括在合成完聚合物之後添加以提供或改變此類組成物之特定特性的材料。下文將更充分論述此類材料包括（但不限於）溶劑、抗氧化劑、光引發劑、敏化劑及其他材料。

【0036】 術語「衍生單體重複單元」意謂以此聚合重複單元聚合（形成），例如多環降冰片烯型單體，其中所得聚合物藉由降冰片烯型單體如下文所示的 2,3 連接形成：



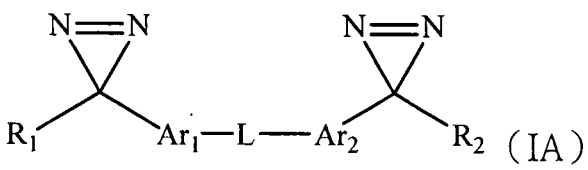
【0037】 因此，根據本發明之實踐，提供式 (I) 化合物：



其中 A 為碳、矽、氧或氮中心核部分；

L 為一鍵或選自以下之二價鍵聯或間隔基團：醚、酮、胺、硫化物、硼、酯、醯胺或其組合；Ar_x 為芳族或雜芳族基團且 R_y 為烷基、芳基、芳基烷基、部分氟化或全氟烷基、芳基及芳基烷基；且 z 為整數 2 至 4。中心核部分 A 之非限制性實例可選自脂族、環脂族、雜脂族、雜環脂族、芳族或雜芳族部分。

【0038】 在另一態樣中，提供一種式(IA)化合物：



其中，

L 為一鍵或選自以下之二價鍵聯或間隔基團：

-C(O)O-R₄-OC(O)-、-C(O)O-R₄-、-R₄-OC(O)-R₄-、-C(O)-R₄-OC(O)-、
-C(O)-R₄-、-R₄-C(O)-R₄-、-O-R₄-OC(O)-、-O-R₄-O-、-O-R₄-、-R₄-O-R₄-、
-C(O)NR₅-R₄-OC(O)-、-C(O)NR₅-R₄-NR₅C(O)-、-C(O)NR₅-R₄-、-R₄-NR₅C(O)-R₄-、
-C(O)-R₄-NR₅C(O)-、-NR₅-R₄-OC(O)-、-NR₅-R₄-NR₅C(O)-、-NR₅-R₄-、-R₄-NR₅-R₄-、
-NR₅-R₄-NR₅-



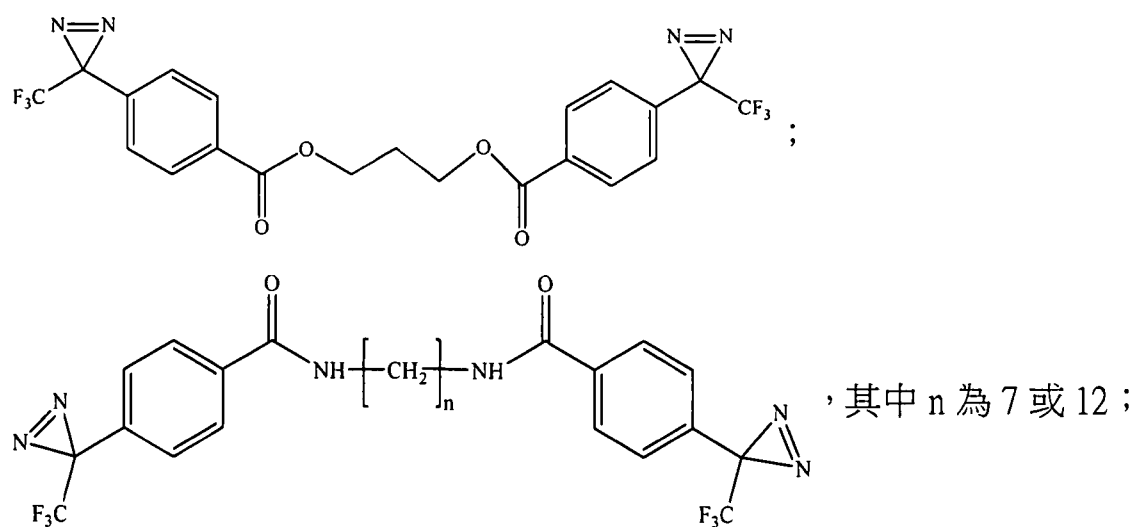
立地選自以下之二價基團：(C₁-C₁₂)烷基、(C₃-C₁₂)環烷基、(C₆-C₁₂)芳基、(C₆-C₁₂)

芳基(C₁-C₁₂)烷基、(C₆-C₁₀)雜芳基、(C₆-C₁₀)雜芳基(C₁-C₁₂)烷基、-(CH₂-CH₂-O)_a-，其中 a 為整數 1 至 10，其限制條件為當 R₄ 為-(CH₂-CH₂-O)_a-時，則該基團之氧末端僅與含碳或矽之連接基團鍵聯，其視情況經選自以下之基團取代：鹵素、-OH、(C₁-C₄)烷基、(C₁-C₄)烷氧基、(C₆-C₁₀)芳基、(C₆-C₁₀)芳氧基、(C₆-C₁₂)芳烷基以及(C₆-C₁₂)芳烷氧基；且 R₅ 為氫、(C₁-C₆)烷基、(C₆-C₁₀)芳基或(C₆-C₁₀)芳烷基；

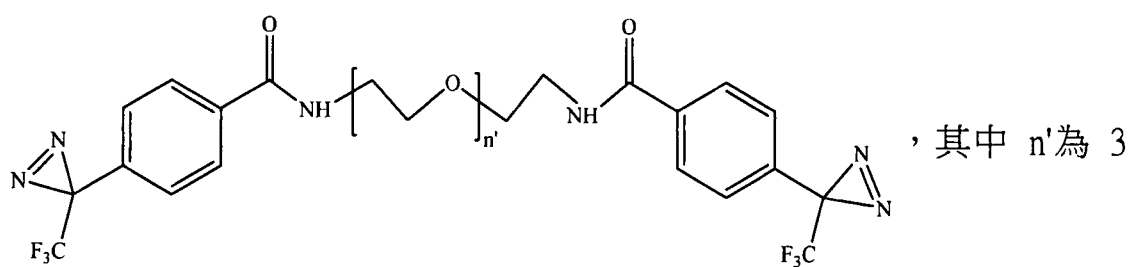
R₁ 及 R₂ 相同或不同且各自獨立地選自(C₁-C₁₂)烷基，其中烷基上之部分氫置換為氟；(C₁-C₁₂)全氟烷基；(C₆-C₁₂)芳基；(C₆-C₁₂)芳基(C₁-C₁₂)烷基，其中烷基上之部分氫置換為氟；及(C₆-C₁₂)芳基全氟(C₁-C₁₂)烷基；以及

Ar₁ 及 Ar₂ 相同或不同且各自獨立地選自以下之基團：視情況以鹵素、-OH、(C₁-C₄)烷基、(C₁-C₄)烷氧基、(C₆-C₁₀)芳基、(C₆-C₁₂)芳氧基、(C₆-C₁₂)芳基(C₁-C₄)烷基以及(C₆-C₁₂)芳基(C₁-C₄)烷氧基取代之(C₆-C₁₂)伸芳基或(C₆-C₁₂)雜伸芳基；以及

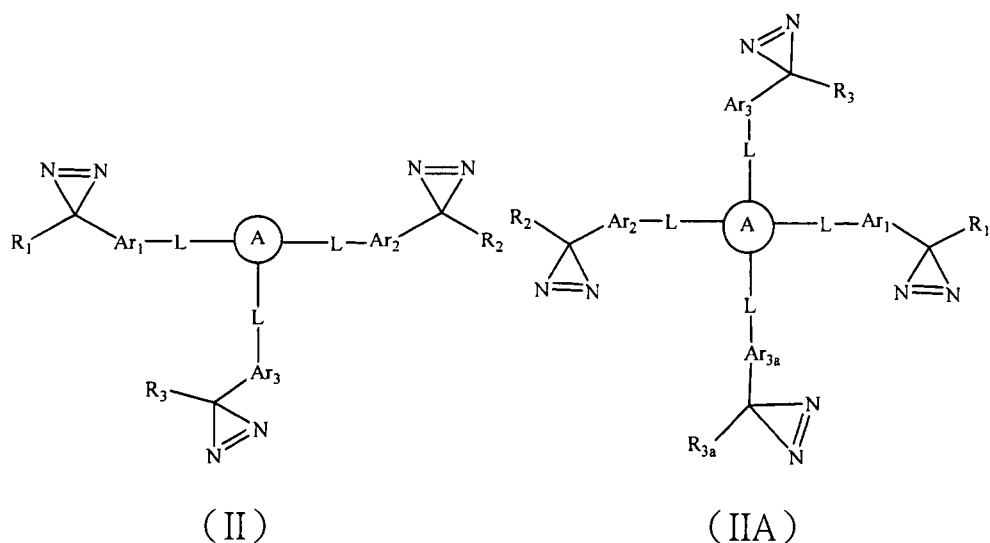
其限制條件為排除以下化合物：



以及



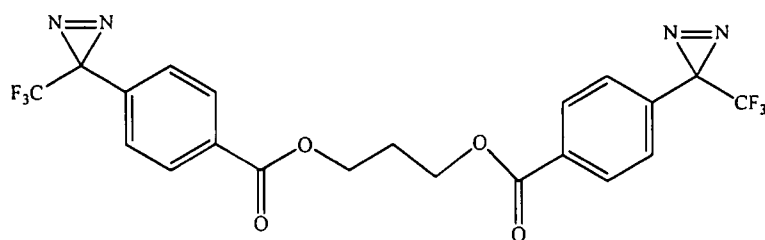
【0039】 在本發明之另一態樣中，亦提供一種式 (II) 或 (IIA) 化合物：



其中 L、A、Ar₁、Ar₂、R₁ 以及 R₂ 如本文所定義。Ar₃ 及 Ar_{3a} 可與 Ar₁ 及 Ar₂ 相同且彼此獨立地選自以下之基團：視情況以鹵素、-OH、(C₁-C₄) 烷基、(C₁-C₄) 烷氧基、(C₆-C₁₀) 芳基、(C₆-C₁₂) 芳氧基、(C₆-C₁₂) 芳基(C₁-C₄) 烷基以及(C₆-C₁₂) 芳基(C₁-C₄) 烷氧基取代的(C₆-C₁₂) 伸芳基或(C₆-C₁₂) 雜伸芳基。類似地，R₃ 及 R_{3a} 可與 R₁ 及 R₂ 相同且彼此獨立地選自(C₁-C₁₂) 烷基，其中烷基上之部分氫置換為氟；(C₁-C₁₂) 全氟烷基；(C₆-C₁₂) 芳基；(C₆-C₁₂) 芳基(C₁-C₁₂) 烷基，其中烷基上之部分氫置換為氟；及(C₆-C₁₂) 芳基全氟(C₁-C₁₂) 烷基。

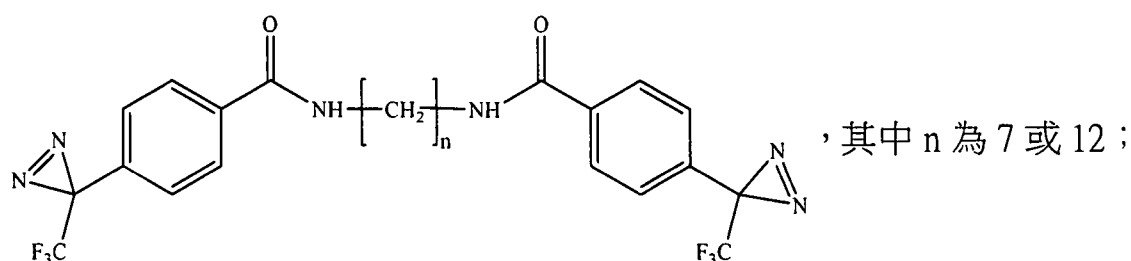
【0040】 如上所述，幾種式 (I) 化合物在文獻中已知且此類化合物自本發明之此態樣排除在外。舉例而言，K. Simonton 等人, RadTech e/5, 2006,

Technical Proceedings 揭示下式之雙官能二氮環丙烯：

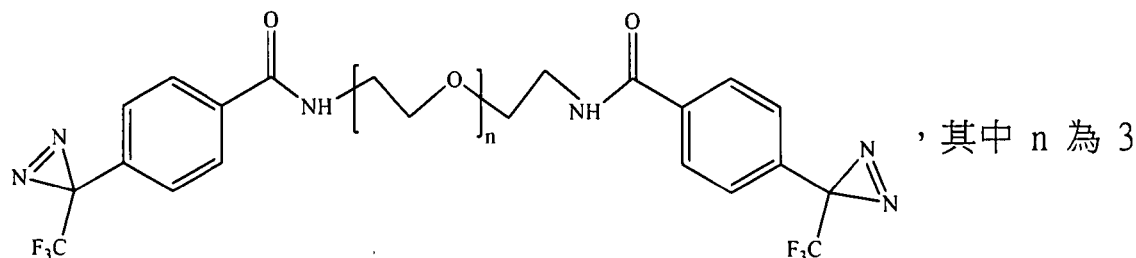


雙(4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯甲酸)丙烷-1,3-二基酯。

【0041】 類似地，H. Mehenni 等人, Aust. J. Chem. 2012, 65, 193-201 揭示一系列雙(二氮環丙烯)，包括下式之雙(二氮環丙烯)二醯胺：



以及一些下式之醯胺基醚：



或 5。

【0042】 因此，上述化合物從本發明排除在外。

【0043】 在本發明之一個具體實例中，式 (IA)、(II) 或 (IIA) 化合物涵蓋以下：

L 為選自以下之連接基團：

-C(O)O-(CH₂)_b-O(CO)-、 -C(O)O-(CH₂)_b-、 -(CH₂)_b-O(CO)-(CH₂)_b-、
 -C(O)-(CH₂)_b-O(CO)-、 -C(O)-(CH₂)_b-、 -(CH₂)_b-(CO)-(CH₂)_b-、 -O-(CH₂)_b-O(CO)-、
 -O-(CH₂)_b-O-、 -O-(CH₂)_b-、 -(CH₂)_b-O-(CH₂)_b-、 -C(O)NR₅-(CH₂)_b-O(CO)-、

-C(O)NR₅-(CH₂)_b-NR₅(CO)- 、 -C(O)NR₅-(CH₂)_b- 、 -(CH₂)_b-NR₅(CO)-(CH₂)_b- 、
 -C(O)-(CH₂)_b-NR₅(CO)- 、 -NR₅-(CH₂)_b-O(CO)- 、 -NR₅-(CH₂)_b-NR₅(CO)- 、
 -NR₅-(CH₂)_b- 、 -(CH₂)_b-NR₅-(CH₂)_b- 、 -NR₅-(CH₂)_b-NR₅- , 其中 b 為整數 1 至 12 ;
 R₅ 為氫、(C₁-C₄)烷基、苯基、萘基、甲苯基或苯甲基 ;

R₁、R₂、R₃ 以及 R_{3a} 相同或不同且各自獨立地選自(C₁-C₆)烷基、(C₁-C₆)全
 氟烷基、(C₆-C₈)芳基、(C₆-C₈)全氟芳基、(C₆-C₁₀)芳烷基或(C₆-C₁₀)全氟芳基全
 氟烷基 ; 以及

Ar₁、Ar₂、Ar₃ 以及 Ar_{3a} 相同或不同且彼此獨立地選自以下之基團 : 視情
 況以鹵素、-OH、(C₁-C₄)烷基、(C₁-C₄)烷氧基、(C₆-C₁₀)芳基、(C₆-C₁₀)芳氧基、
 (C₆-C₁₂)芳烷基以及(C₆-C₁₂)芳烷氧基取代的伸苯基或萘基。

【0044】 在本發明之一個具體實例中，式 (II) 或 (IIA) 化合物涵蓋
 以下 :

L 為選自以下之連接基團 :

-C(O)O-(CH₂)_b-O(CO)- 、 -C(O)O-(CH₂)_b- 、 -(CH₂)_b-O(CO)-(CH₂)_b- 、
 -C(O)-(CH₂)_b-O(CO)- 、 -C(O)-(CH₂)_b- 、 -(CH₂)_b-(CO)-(CH₂)_b- 、 -O-(CH₂)_b-O(CO)- 、
 -O-(CH₂)_b-O- 、 -O-(CH₂)_b- 、 -(CH₂)_b-O-(CH₂)_b- 、 -C(O)NR₅-(CH₂)_b-O(CO)- 、
 -C(O)NR₅-(CH₂)_b-NR₅(CO)- 、 -C(O)NR₅-(CH₂)_b- 、 -(CH₂)_b-NR₅(CO)-(CH₂)_b- 、
 -C(O)-(CH₂)_b-NR₅(CO)- 、 -NR₅-(CH₂)_b-O(CO)- 、 -NR₅-(CH₂)_b-NR₅(CO)- 、
 -NR₅-(CH₂)_b- 、 -(CH₂)_b-NR₅-(CH₂)_b- 、 -NR₅-(CH₂)_b-NR₅- , 其中 b 為整數 1 至 10 ;
 R₅ 為氫、(C₁-C₄)烷基、苯基、萘基、甲苯基或苯甲基 ;

R₁、R₂、R₃ 以及 R_{3a} 相同或不同且各自獨立地選自(C₁-C₆)烷基、(C₁-C₆)全
 氟烷基、(C₆-C₈)芳基、(C₆-C₈)全氟芳基、(C₆-C₁₀)芳烷基或(C₆-C₁₀)全氟芳基全

氟烷基；以及

Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 以及 Ar_{3a} 相同或不同且彼此獨立地選自以下之基團：視情況以鹵素、 $-OH$ 、 (C_1-C_4) 烷基、 (C_1-C_4) 烷氧基、 (C_6-C_{10}) 芳基、 (C_6-C_{10}) 芳氧基、 (C_6-C_{12}) 芳烷基以及 (C_6-C_{12}) 芳烷氧基取代的伸苯基或萘基。

【0045】 在本發明之另一具體實例中，式 (IA)、(II) 或 (IIA) 化合物涵蓋以下：

L 為選自以下之連接基團：

$-C(O)O-(CH_2)_b-O(CO)-$ 、 $-C(O)O-(CH_2)_b-$ 、 $-(CH_2)_b-O(CO)-(CH_2)_b-$ 、 $-O-(CH_2)_b-O-$ 、 $-O-(CH_2)_b-$ 、 $-(CH_2)_b-O-(CH_2)_b-$ 、 $-C(O)NR_5-(CH_2)_b-NR_5(CO)-$ 、 $-NR_5-(CH_2)_b-$ 、 $-(CH_2)_b-NR_5-(CH_2)_b-$ 、 $-NR_5-(CH_2)_b-NR_5-$ ，其中 b 為整數 1 至 6； R_5 為氫、甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第三丁基、苯基、萘基、甲苯基或苯甲基；

R_1 、 R_2 、 R_3 以及 R_{3a} 相同或不同且各自獨立地選自甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第三丁基、三氟甲基、五氟乙基、七氟丙基、苯基、五氟苯基、苯甲基或七氟苯甲基；以及

Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 以及 Ar_{3a} 相同或不同且彼此獨立地選自以下之基團：視情況以氟、甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第三丁基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、第三丁氧基、苯基、萘基、甲苯基、苯甲基、苯氧基、萘氧基、甲苯氧基或苯甲氧基取代的伸苯基或萘基。

【0046】 在本發明之另一具體實例中，式 (II) 或 (IIA) 化合物涵蓋以下：

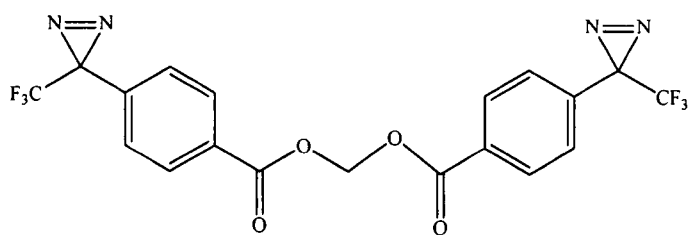
L 為選自以下之連接基團：

$-\text{C}(\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_b-\text{O}(\text{CO})-$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_b-$ 、 $-(\text{CH}_2)_b-\text{O}(\text{CO})-(\text{CH}_2)_b-$ 、
 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_b-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_b-$ 、 $-(\text{CH}_2)_b-\text{O}-(\text{CH}_2)_b-$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NR}_5-(\text{CH}_2)_b-\text{NR}_5(\text{CO})-$ 、
 $-\text{NR}_5-(\text{CH}_2)_b-$ 、 $-(\text{CH}_2)_b-\text{NR}_5-(\text{CH}_2)_b-$ 、 $-\text{NR}_5-(\text{CH}_2)_b-\text{NR}_5-$ ，其中 b 為整數 2 至 6；
 R_5 為氫、甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第三丁基、苯基、萘基、
 甲苯基或苯甲基；

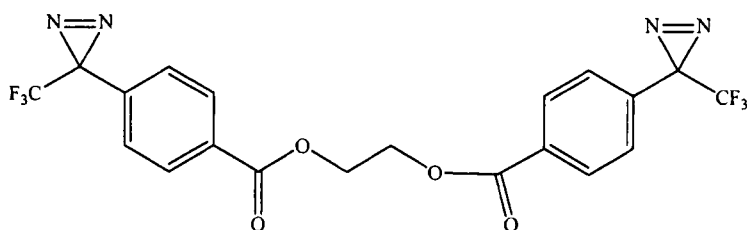
R_1 、 R_2 、 R_3 以及 R_{3a} 相同或不同且各自獨立地選自甲基、乙基、丙基、
 異丙基、正丁基、第三丁基、三氟甲基、五氟乙基、七氟丙基、苯基、五
 氟苯基、苯甲基或七氟苯甲基；以及

Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 以及 Ar_{3a} 相同或不同且彼此獨立地選自以下之基團：視情
 況以氟、甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第三丁基、甲氧基、乙氧
 基、丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、第三丁氧基、苯基、萘基、甲苯基、
 苯甲基、苯氧基、萘氧基、甲苯氧基或苯甲氧基取代的伸苯基或萘基。

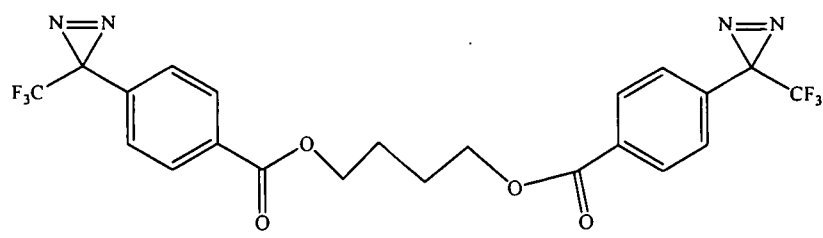
【0047】 式 (IA) 化合物涵蓋的化合物之非限制性代表實例選自由以
 下組成之群：



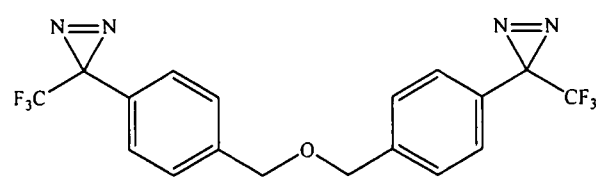
雙(4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯甲酸)亞甲酯；



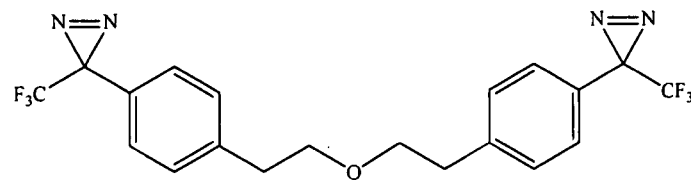
雙(4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯甲酸)乙烷-1,2-二基酯；



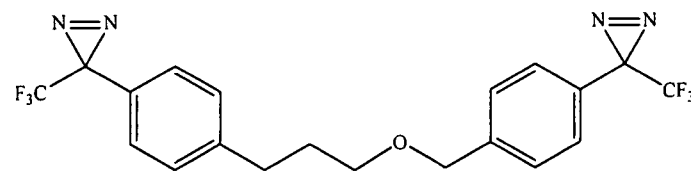
雙(4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯甲酸丁烷)-1,4-二基酯；



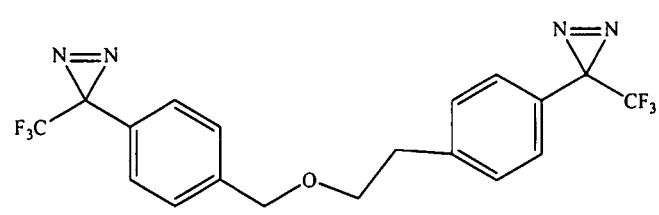
3,3'-((氧基雙(亞甲基))雙(4,1-伸苯基))雙(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯)；



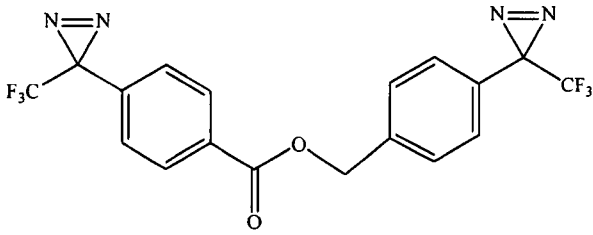
3,3'-((氧基雙(乙烷-2,1-二基))雙(4,1-伸苯基))雙(3-(三氟甲基)-3H-二氮環
丙烯)；



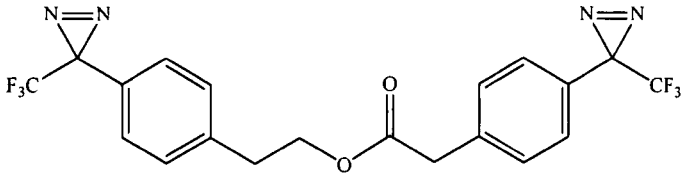
3-(三氟甲基)-3-(4-(3-((4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯甲基)氧基)
丙基)苯基)-3H-二氮環丙烯；



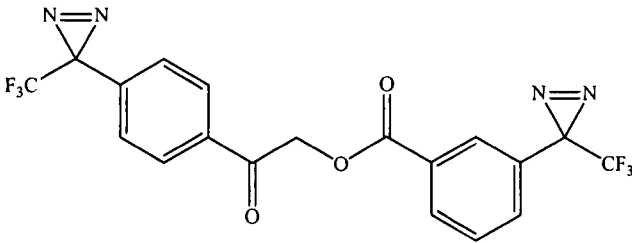
3-(三氟甲基)-3-(4-(2-((4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯甲基)氧基)
乙基)苯基)-3H-二氮環丙烯；



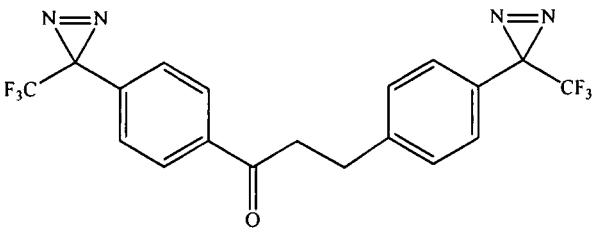
4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯甲酸 4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環
丙烯-3-基)苯甲酯；



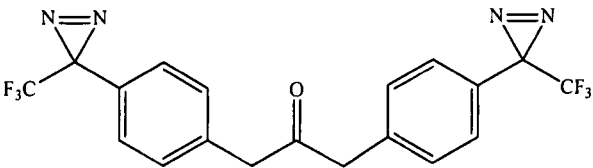
2-(4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯基)乙酸 4-(3-(三氟甲基)-3H-
二氮環丙烯-3-基)苯乙酯；



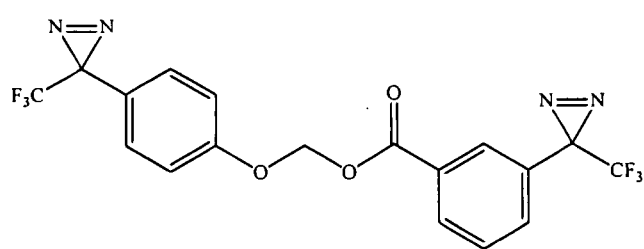
3-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯甲酸 2-側氧基-2-(4-(3-(三氟甲
基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯基)乙酯；



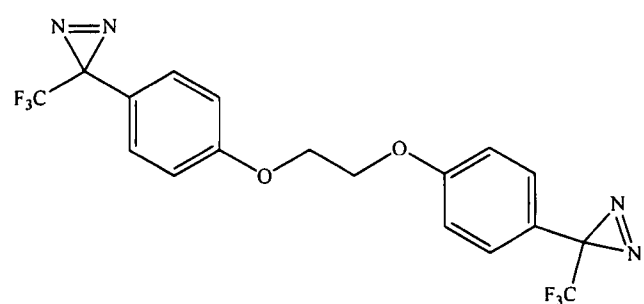
1,3-雙(4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯基)丙烷-1-酮；



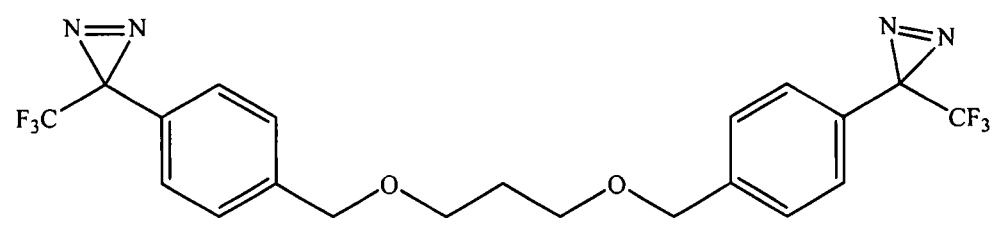
1,3-雙(4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯基)丙烷-2-酮；



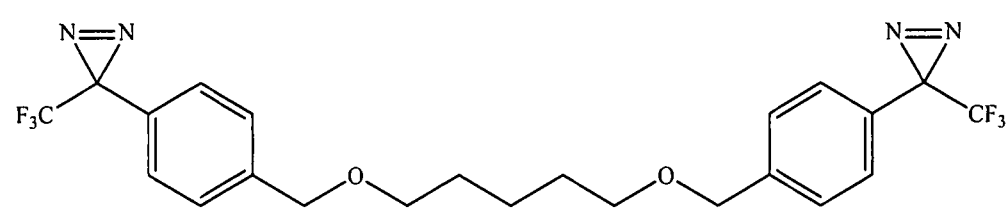
3-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯甲酸(4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯氧基)甲酯；



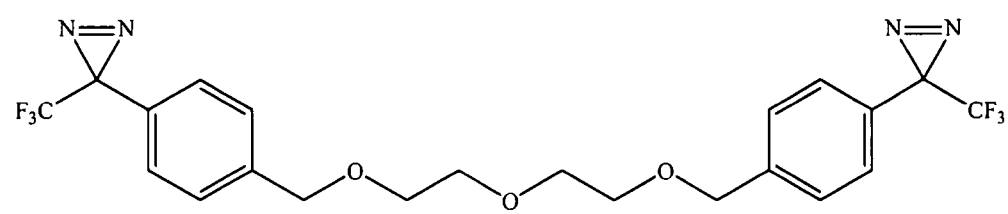
1,2-雙(4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯氧基)乙烷；



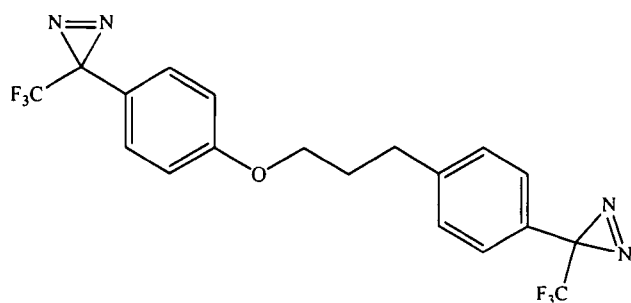
1,3-雙((4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯甲基)氧基)丙烷；



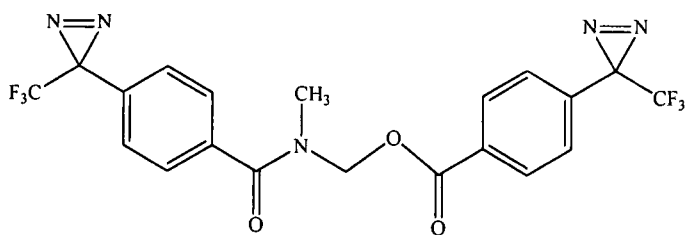
1,5-雙((4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯甲基)氧基)戊烷；



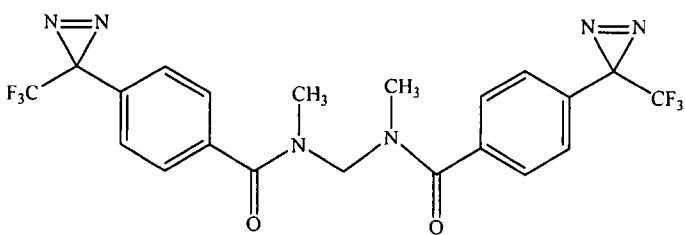
3,3'-((((氧基雙(乙烷-2,1-二基))雙(氧基))雙(亞甲基))雙(4,1-伸苯基))雙(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯)；



3-(三氟甲基)-3-(4-(3-(4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯氧基)丙基)苯基)-3H-二氮環丙烯；



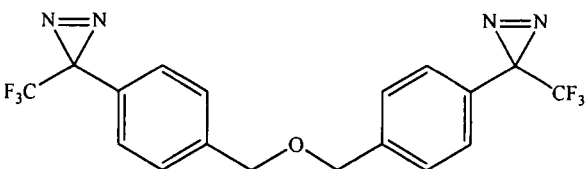
4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯甲酸(N-甲基-4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯甲醯胺基)甲酯；以及



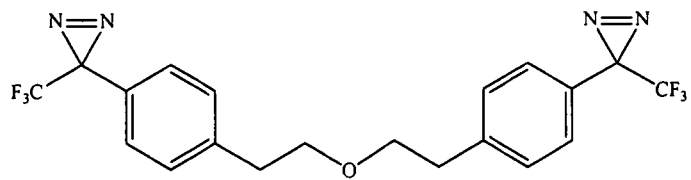
N,N'-亞甲基雙(N-甲基-4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯甲醯胺)。

【0048】 在另一具體實例中，式(I)化合物範圍內之化合物選自由(但不限於)以下組成之群：

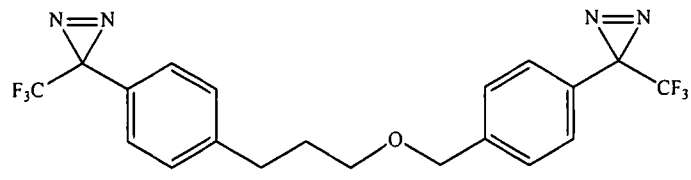
雙(4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯甲酸)亞甲酯；



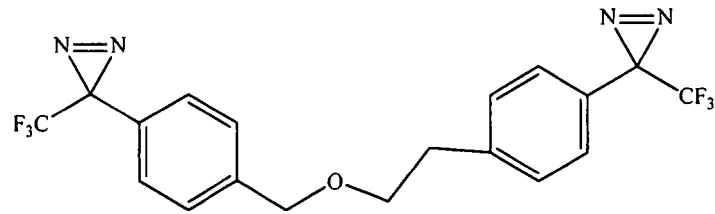
3,3'-((氧基雙(亞甲基))雙(4,1-伸苯基))雙(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯)；



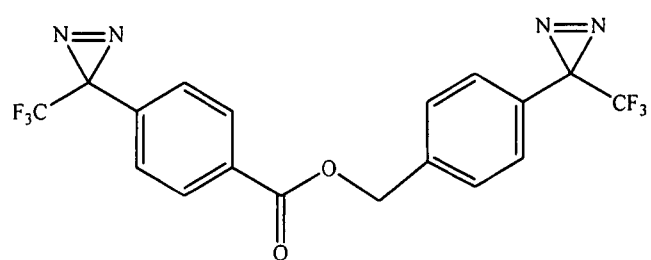
3,3'-((氧基雙(乙烷-2,1-二基))雙(4,1-伸苯基))雙(3-(三氟甲基)-3H-二氮環
丙烯)；



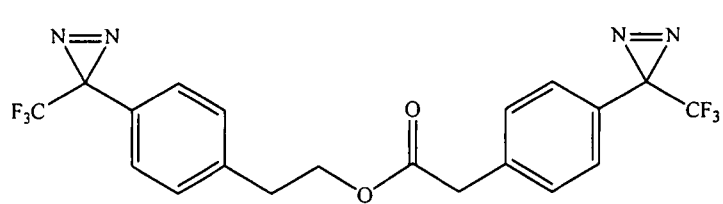
3-(三氟甲基)-3-(4-(3-((4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯甲基)氧基)
丙基)苯基)-3H-二氮環丙烯；



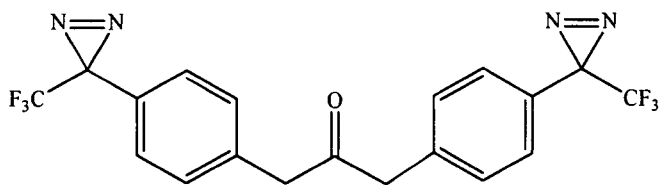
3-(三氟甲基)-3-(4-(2-((4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯甲基)氧基)
乙基)苯基)-3H-二氮環丙烯；



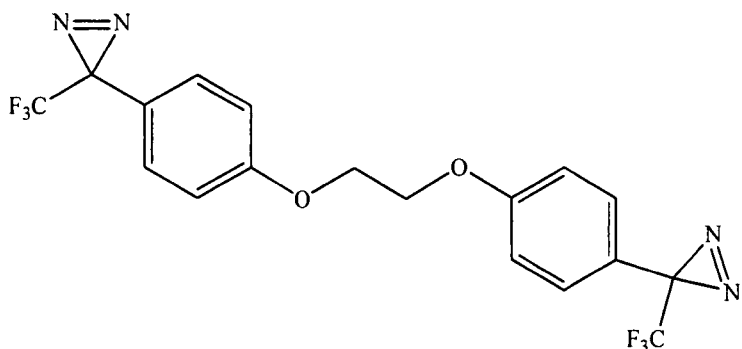
4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯甲酸 4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環
丙烯-3-基)苯甲酯；



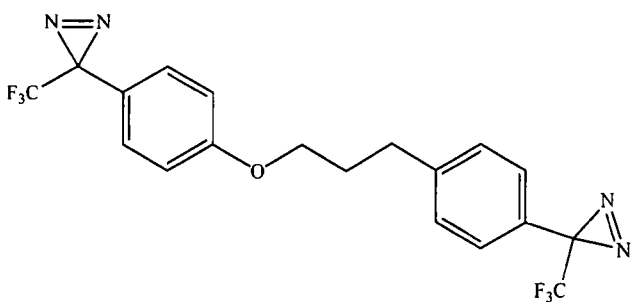
2-(4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯基)乙酸 4-(3-(三氟甲基)-3H-
二氮環丙烯-3-基)苯乙酯；



1,3-雙(4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯基)丙烷-2-酮；

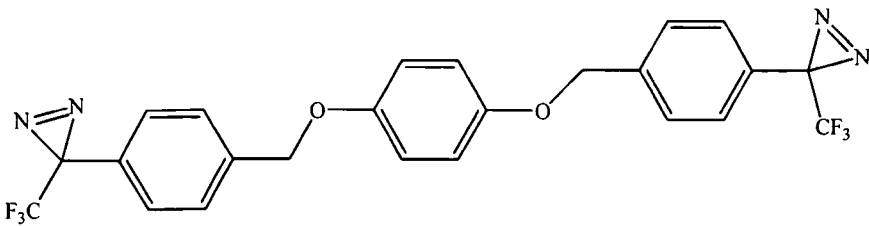


1,2-雙(4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯氧基)乙烷；以及



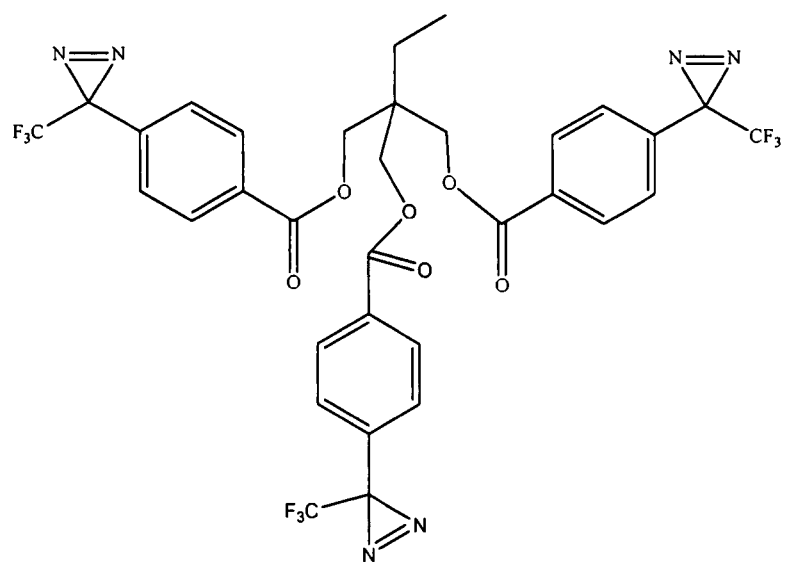
3-(三氟甲基)-3-(4-(3-(4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯氧基)丙基)

苯基)-3H-二氮環丙烯；

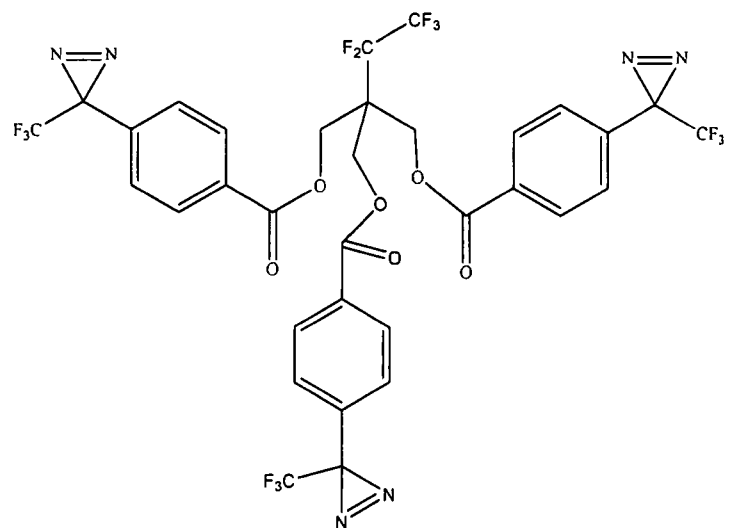


1,4-雙((4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯基)氧基)苯。

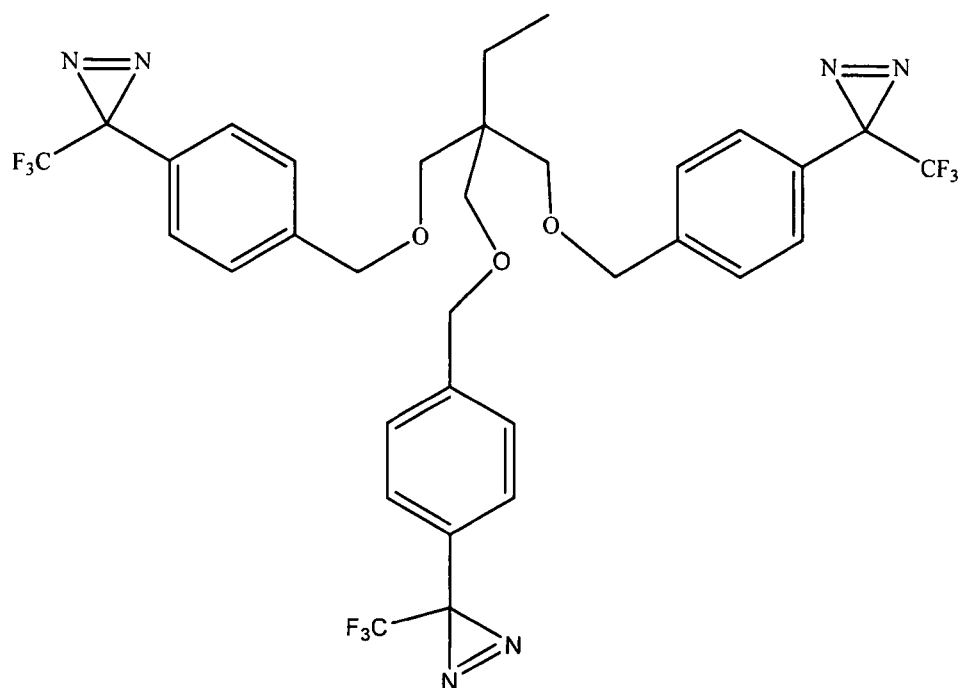
【0049】 在另一具體實例中，式(II)或(IIA)化合物涵蓋的化合物之非限制性實例選自由以下組成之群：



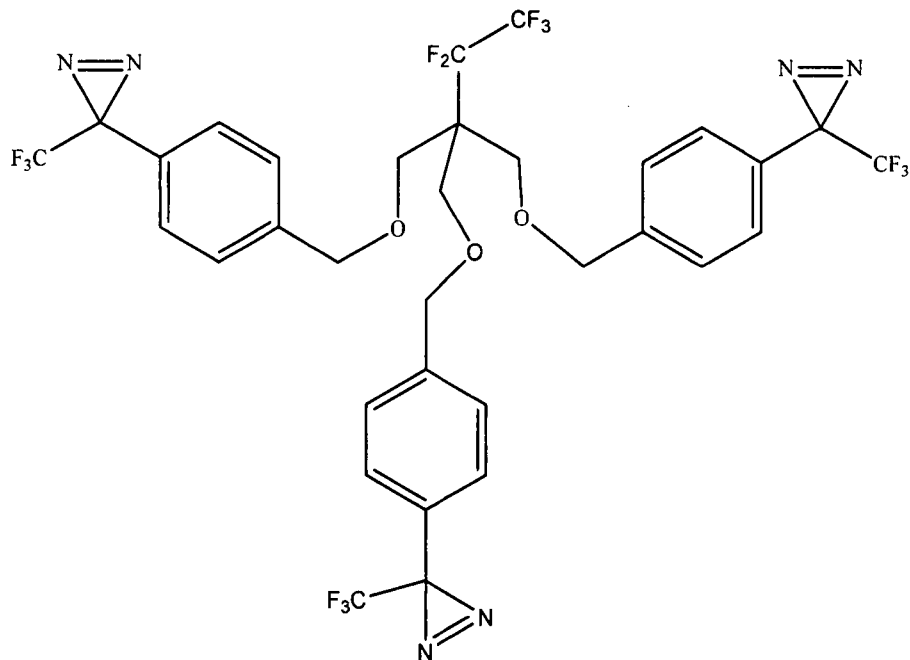
雙(4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯甲酸)2-乙基-2-(((4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯甲醯基)氧基)甲基)丙烷-1,3-二基酯；



雙(4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯甲酸)2-(全氟乙基)-2-(((4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯甲醯基)氧基)甲基)丙烷-1,3-二基酯；

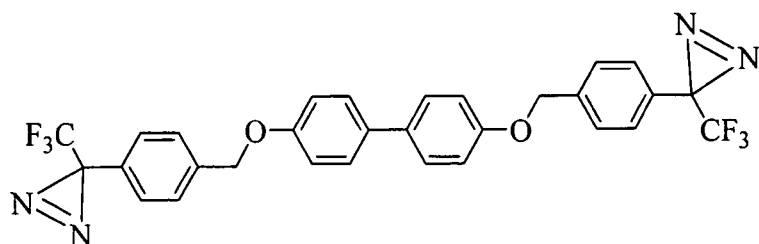


3,3'-((((2-乙基-2-((((4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯甲基)氧基)甲基)丙烷-1,3-二基)雙(氧基))雙(亞甲基))雙(4,1-伸苯基))雙(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯))；以及

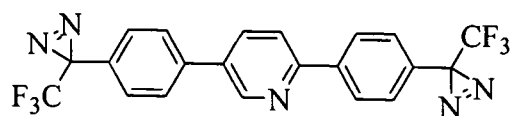


3,3'-((((2-(全氟乙基)-2-(((4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯甲基)氧基)甲基)丙烷-1,3-二基)雙(氧基))雙(亞甲基))雙(4,1-伸苯基))雙(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯)。

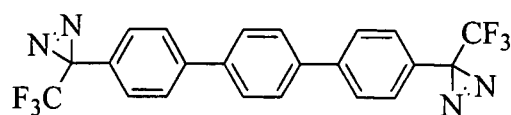
【0050】 在本發明之另一具體實例中，本發明之二氮環丙烯化合物的非限制性實例可列舉如下：



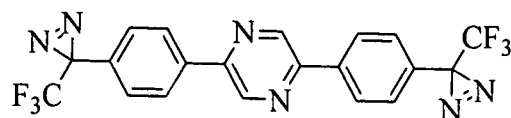
4,4'-雙((4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯甲基)氧基)-1,1'-聯苯；



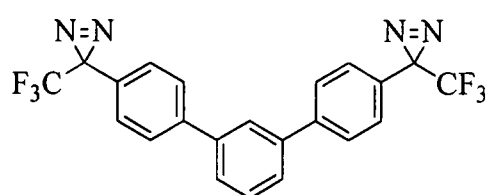
2,5-雙(4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯基)吡啶；



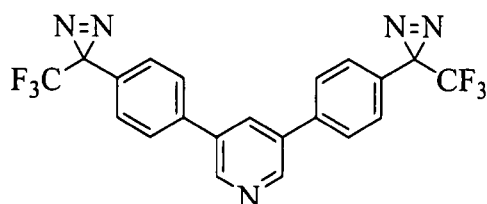
4,4''-雙(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)-1,1':4,1''-聯三苯；



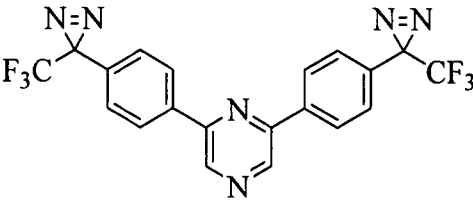
2,5-雙(4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯基)吡嘐；



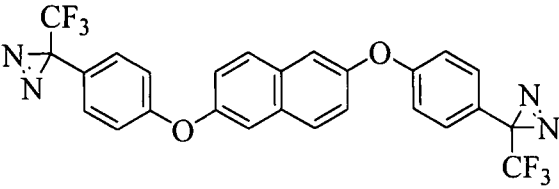
4,4''-雙(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)-1,1':3,1''-聯三苯；



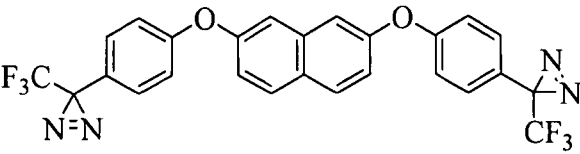
3,5-雙(4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯基)吡啶；



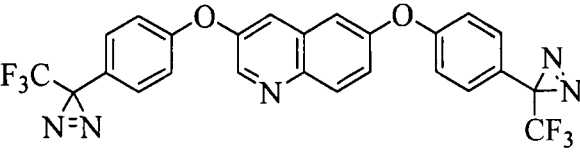
2,6-雙(4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯基)吡咩；



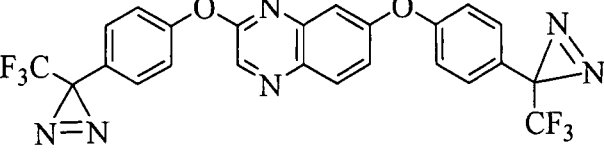
2,6-雙(4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯氧基)萘；



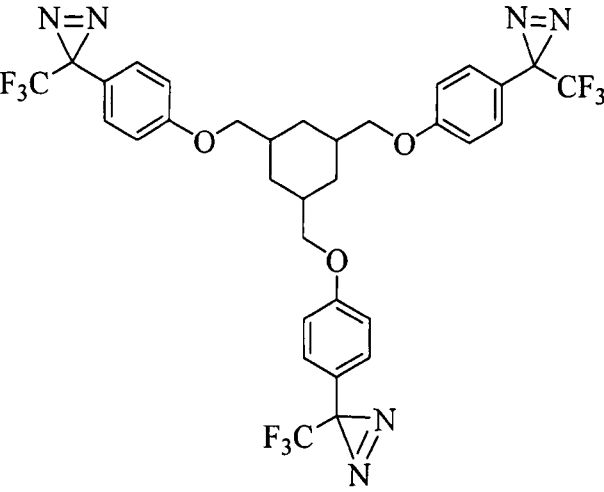
2,7-雙(4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯氧基)萘；



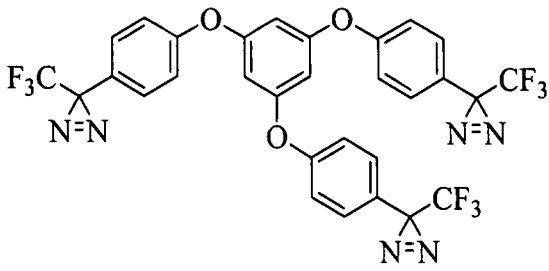
3,6-雙(4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯氧基)喹啉；



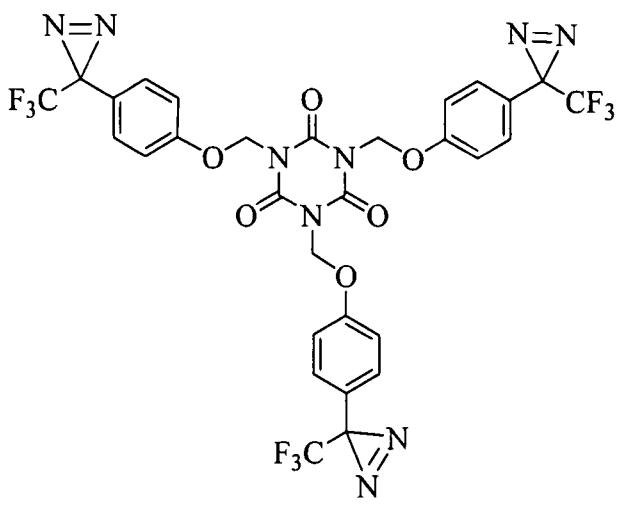
2,7-雙(4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯氧基)喹啉；



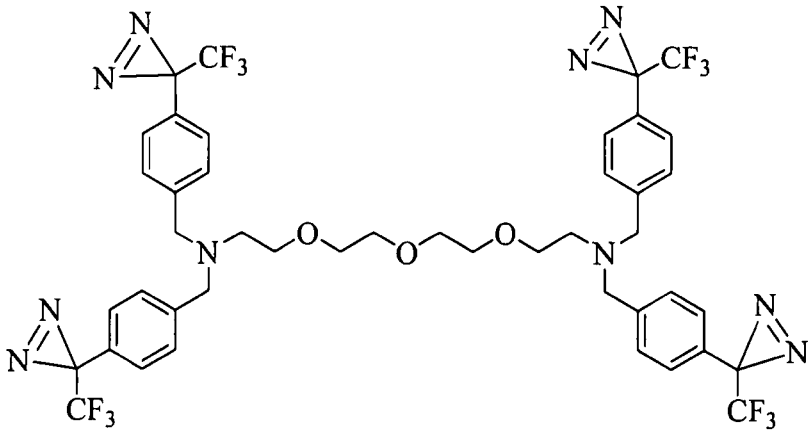
1,3,5-參((4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯氧基)甲基)環己烷；



1,3,5-參(4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯氧基)苯；



1,3,5-參((4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯氧基)甲基)-1,3,5-三氮雜環己烷-2,4,6-三酮；以及



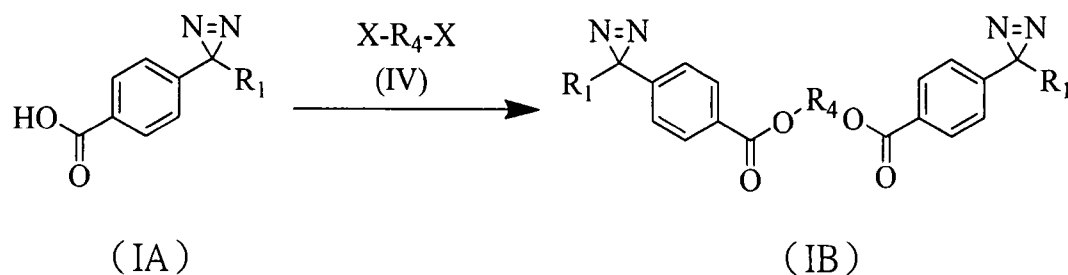
2,2'-((氧基雙(乙烷-2,1-二基))雙(氧基))雙(N,N-雙(4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯甲基)乙-1-胺)。

【0051】 可藉由熟習此項技術者已知的程序中之任一者合成本發明之化合物。具體而言，如上文所述，幾種式(I)之化合物及用於製備本發

明化合物之若干起始物質為已知的或本身市場有售。亦可藉由如在文獻中所報導且如本文進一步所描述之用於製備類似化合物的方法來製備本發明化合物及若干前驅化合物。參看例如 K. Simonton 等人, RadTech e/5, 2006, Technical Proceedings; 以及 H. Mehenni 等人, Aust. J. Chem. 2012, 65, 193-201; 其相關部分以引用的方式併入本文中。

【0052】 更具體而言，本文所揭示之化合物可根據以下流程 1-2 之程序合成，其中在流程 1 中，表示為式 (IB) 之化合物， R_1 、 R_4 如針對式 (I) 所定義， R_2 與 R_1 相同，且 Ar_1 及 Ar_2 皆為苯基且 L 為 $-C(O)O-R_4-O(CO)-$ 。在流程 2 中， L 為 $-R_4-O-R_4-$ ，且全部其他取代基與流程 1 中相同。類似程序可用於製備式 (II) 化合物。另外，此項技術中已知的類似程序及/或其他程序可用於製備多種其他式 (I) 或 (II) 之化合物，其中採用如本文所定義的其他 L 、 R_3 、 Ar_1 、 Ar_2 以及 Ar_3 基團。

流程 1

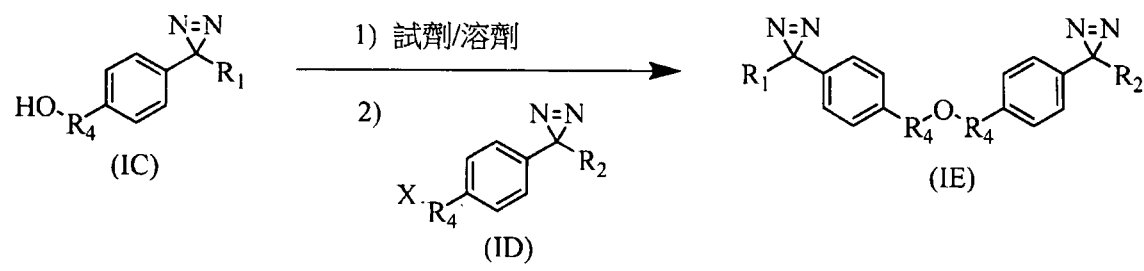


【0053】 在流程 1 中，式 (IA) 之化合物與式 (IV) 化合物反應，其中 X 為鹵素（例如氯、溴或碘）或離去基團，諸如甲磺酸酯基、甲苯磺酸酯基、乙酸酯基及類似物。可藉由此項技術中已知的任何程序進行此反應。舉例而言，式 (IA) 之化合物的溶液可與式 (IV) 化合物（其中 X 為碘）在適合溶劑中在適合鹼存在下反應。適合溶劑包括酮溶劑，諸如丙酮或鹵

化溶劑，諸如二氯甲烷及類似物或其組合之混合物。適合鹼包括鹼金屬或鹼土金屬碳酸鹽或碳酸氫鹽，諸如碳酸鈉、碳酸鉀或碳酸銨及類似物。反應可在室溫、低於室溫或高於室溫條件下，適合地在暗處或黃光條件下進行，以確保二氮環丙烯基不受影響。一般而言，反應溫度可在約-20°C至 60°C範圍內，但視所製備之雙-、參-或肆-二氮環丙烯的類型而定可採用較高溫度。

【0054】 如所述，流程 2 進一步說明本發明化合物、式 (IE) 之化合物（其中 L 為-R₄-O-R₄-）的製備。另外，任何已知程序及/或其變化可用於製備式 (IE) 化合物。在流程 2 中，式 (IC) 之化合物與式 (ID) 之化合物在適合反應條件下反應形成式 (IE) 之化合物。典型地，此類反應在諸如四氫呋(THF)或乙醚之醚溶劑存在下，在適當鹼或鹼金屬存在下生成式(IC)之化合物的鹼金屬鹽，其接著與式 (ID) 之化合物（其中 X 為鹵素（例如氯、溴或碘）或離去基團（諸如甲磺酸酯、甲苯磺酸酯、乙酸酯及類似物））反應。舉例而言，溶劑（諸如 THF）中之式 (IC) 之化合物可與氫化鈉反應形成相應鈉鹽，其接著與式 (ID) 之化合物（其中 X 為溴）反應形成式 (IE) 之化合物。此反應可在室溫、低於室溫或高於室溫條件下，適合地在暗處或黃光條件下進行，以確保二氮環丙烯基不受影響。一般而言，反應溫度可在-20°C至 120°C範圍內。

流程 2



【0055】 以類似方式，如熟習有機化學技術者可瞭解，可採用適當起始物質及試劑製備多種其他式 (I) 或 (II) 之化合物。

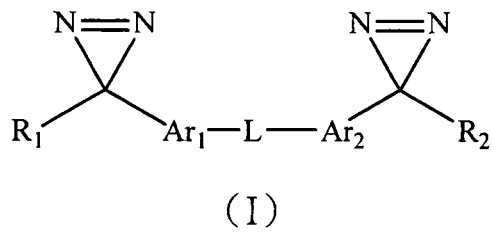
【0056】 如本文所述，本發明化合物，尤其式 (I) 及 (II) 之化合物暴露於適當輻射時為高度有效的碳烯前驅物，且因此適用作如下文進一步詳細描述且藉由下文具體實施例說明的光交聯劑。

光可成像組成物

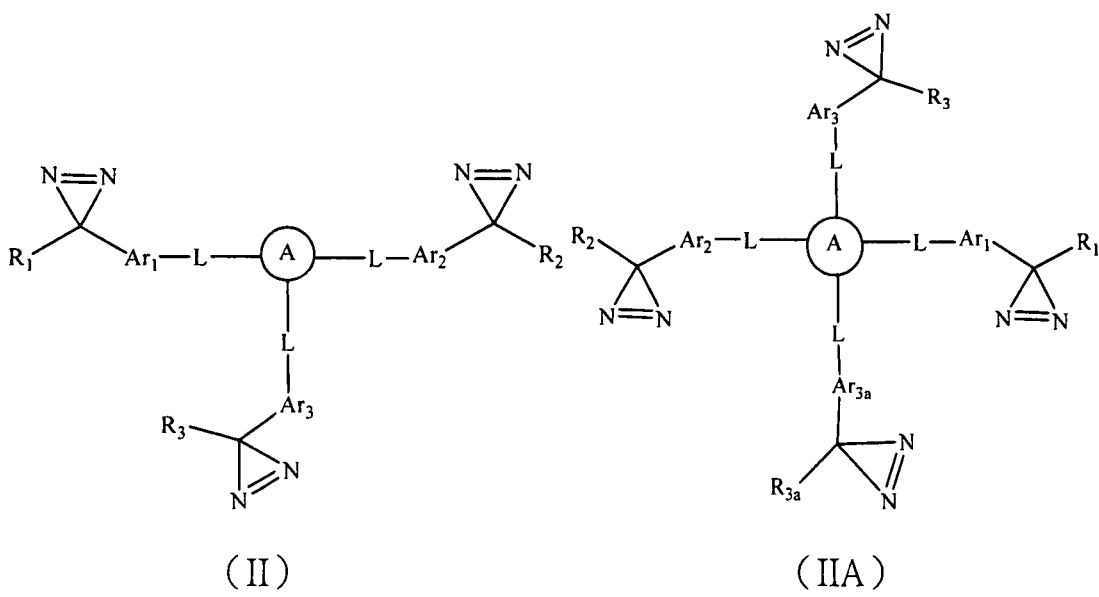
【0057】 在本發明之另一態樣中，亦提供一種光可成像組成物，其包含：

能夠與碳烯反應形成碳烯插入產物之聚合物；

式 (I) 或 (II) 化合物：



(I)

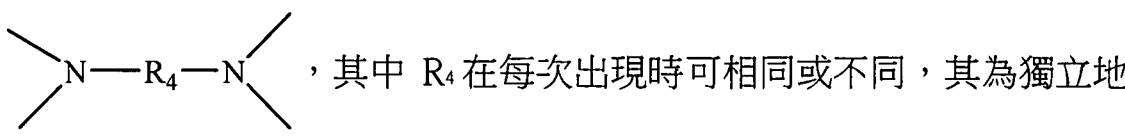


其中，

A 為碳、矽、氧或氮中心核部分；

L 為一鍵或選自以下之二價鍵聯或間隔基團：

-C(O)O-R₄-OC(O)-、-C(O)O-R₄-、-R₄-OC(O)-R₄-、-C(O)-R₄-OC(O)-、
-C(O)-R₄-、-R₄-C(O)-R₄-、-O-R₄-OC(O)-、-O-R₄-O-、-O-R₄-、-R₄-O-R₄-、
-C(O)NR₅-R₄-OC(O)-、-C(O)NR₅-R₄-NR₅C(O)-、-C(O)NR₅-R₄-、-R₄-NR₅C(O)-R₄-、
-C(O)-R₄-NR₅C(O)-、-NR₅-R₄-OC(O)-、-NR₅-R₄-NR₅C(O)-、-NR₅-R₄-、-R₄-NR₅-R₄-、
-NR₅-R₄-NR₅-、-R₄-，以及



選自以下之二價基團：(C₁-C₁₂)烷基、(C₃-C₁₂)環烷基、(C₆-C₁₂)芳基、(C₆-C₁₂)
芳基(C₁-C₁₂)烷基、(C₆-C₁₀)雜芳基、(C₆-C₁₀)雜芳基(C₁-C₁₂)烷基、-(CH₂-CH₂-O)_a-，
其中 a 為整數 1 至 10，其限制條件為當 R₄ 為-(CH₂-CH₂-O)_a-時，則該基團之
氧末端僅與含碳或矽之連接基團鍵聯，其視情況經選自以下之基團取代：
鹵素、-OH、(C₁-C₄)烷基、(C₁-C₄)烷氧基、(C₆-C₁₀)芳基、(C₆-C₁₀)芳氧基、(C₆-C₁₂)

芳烷基以及(C₆-C₁₂)芳烷氧基；且 R₃ 為氫、(C₁-C₆)烷基、(C₆-C₁₀)芳基或(C₆-C₁₀)芳烷基；

R₁、R₂、R₃ 以及 R_{3a} 相同或不同且各自獨立地選自(C₁-C₁₂)烷基，其中烷基上之部分氫置換為氟；(C₁-C₁₂)全氟烷基；(C₆-C₁₂)芳基；(C₆-C₁₂)芳基(C₁-C₁₂)烷基，其中烷基上之部分氫置換為氟；及(C₆-C₁₂)芳基全氟(C₁-C₁₂)烷基；以及

Ar₁、Ar₂、Ar₃ 以及 Ar_{3a} 相同或不同且各自獨立地選自以下之基團：視情況以鹵素、-OH、(C₁-C₄)烷基、(C₁-C₄)烷氧基、(C₆-C₁₀)芳基、(C₆-C₁₂)芳氧基、(C₆-C₁₂)芳基(C₁-C₄)烷基以及(C₆-C₁₂)芳基(C₁-C₄)烷氧基取代之(C₆-C₁₂)伸芳基或(C₆-C₁₂)雜伸芳基；以及

載劑溶劑。

【0058】 應注意，在本發明之此態樣中，可無任何限制的採用如本文所述的式(I)或(II)之二氮環丙烯化合物中之任何一或多者。另外應注意，能夠與式(I)或(II)之二氮環丙烯化合物形成的碳烯反應的任何一或多種聚合物可用於形成本發明之光可成像組成物。亦即，當含有一種或多種式(I)或(II)之化合物的光可成像組成物曝露於適當輻射，式(I)或(II)之化合物接著將形成高度活性碳烯，其容易插入至 OH、NH、CH 或烯系基團或存在聚合物中，允許此類碳烯插入形成相應碳烯插入產物的任何其他官能基中，因為式(I)或(II)之化合物具有至少兩個二氮環丙烯官能基，因此可產生交聯。因為當本發明之組成物曝露於輻射時永遠會引起交聯，所以曝露區域在曝光後將會被交聯且因此變得較不可溶，且因此當使用光可圖案化遮罩曝光成像時有助於形成影像。因此，本發明之組成物可用作「負型」組成物來形成光微影影像。

【0059】 亦應注意多種其他已知「碳烯前驅物」亦可與一或多種本發明之式 (I) 或 (II) 之化合物組合使用。此項技術中多種此類碳烯前驅物已知且特定揭示於美國專利第 8,530,212 號中，其相關部分以引用的方式併入本文中。簡言之，此類碳烯前驅物包括重氮化合物及其前驅物。多種重氮或肼化合物可與本發明之光可成像組成物組合使用。

【0060】 在本發明之組成物的一個具體實例中涵蓋能夠在與碳烯反應時形成交聯產物之聚合物。能夠與式 (I) 或 (II) 之化合物產生的碳烯反應的任何聚合物可用於本發明之組成物中。此類聚合物之代表性實例包括天然或合成聚合物，包括（但不限於）多醣、多醣苷、纖維素、多肽、蛋白質、聚酯、聚醚、環氧樹脂、聚丙烯酸酯、聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸酯、聚碳酸酯、聚酮、聚醚醚酮（PEEK）、聚縮醛、聚醯胺、聚醚醯亞胺、聚醯亞胺、聚砜、聚烯烴、聚苯乙烯、聚乙烯及其共聚物、聚(氯乙烯)(PVC)、聚矽烷、聚矽醚、聚脲、聚胺酯、聚乳酸、聚偏二氯乙烯、氟聚合物、聚乙烯亞胺或其鹽。

【0061】 在另一具體實例中，可用於形成光可成像組成物之聚合物選自由以下組成之群：

聚環烯烴聚合物；

聚丙烯酸酯；

聚乙烯醇縮丁醛，作為 BUTACITE®（自 DuPont）、MOWITAL®（自 Kuraray）或 BUTVAR®（自 Eastman Chemical）市售；

聚乙烯三甲基矽烷（PVTMS）；

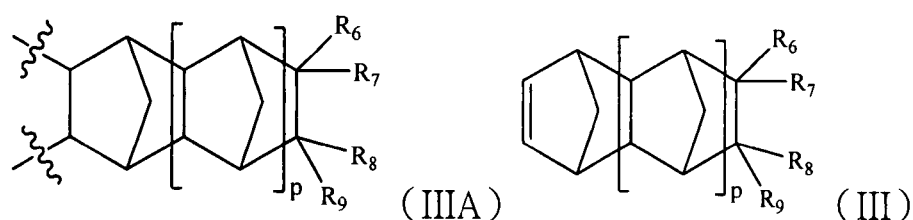
氫化苯乙烯系嵌段共聚物（作為 SEPTON® 2002 自 Kuraray 市售）；

乙基纖維素；以及

聚(4-第三丁基-苯乙烯)。

【0062】 在另一具體實例中，採用之聚合物為聚環烯烴聚合物。多種環烯系聚合物市場有售且其均可用於本發明之組成物。舉例而言，ZEONEX[®]（自 Nippon Zeon）及 TOPAS[®]（來自 Topas Advanced Materials 有限公司）可用於形成本發明之組成物。

【0063】 在另一具體實例中，本發明之組成物涵蓋一種聚合物，其為包含至少一個由式（IIIA）表示之重複單元的聚環烯烴聚合物，該重複單元衍生自式（III）之單體：



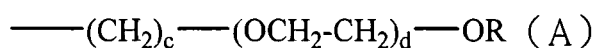
其中：

~~~~~表示與另一重複單元之鍵的位置；

$p$  為整數 0、1 或 2；

$R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$  以及  $R_9$  相同或不同且彼此各自獨立地選自氫、直鏈或分支鏈(C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>)烷基、(C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>)烯基、羥基(C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>)烷基、全氟(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)烷基、(C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)環烷基、(C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)雙環烷基、(C<sub>7</sub>-C<sub>14</sub>)三環烷基、(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)芳基、(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)芳基(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)烷基、全氟(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)芳基、全氟(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)芳基(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)烷基、二(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)烷基順丁烯二醯亞胺(C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)烷基、二(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)烷基順丁烯二醯亞胺(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)烷氧基(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)烷基、羥基、(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)烷氧基、(C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)環烷氧基、(C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)雙環烷氧基、(C<sub>7</sub>-C<sub>14</sub>)三環烷氧基、(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)烷氧基(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)烷基、(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)芳氧基(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)烷基、(C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>)

雜芳氧基(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)烷基、(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)芳氧基、(C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>)雜芳氧基、(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)酯氧基、(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)  
 酯氧基、環氧乙基(C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>)烷基、環氧乙基(CH<sub>2</sub>)<sub>c</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>d</sub>、鹵素或式(A)之  
 基團：



其中：

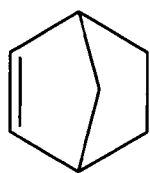
c 為整數 0、1、2、3 或 4；

d 為整數 0、1、2、3 或 4；以及

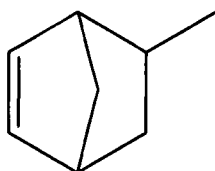
R 為直鏈或分支鏈(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)烷基、(C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>)環烷基、(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)芳基或(C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>)芳  
 烷基；其中上述取代基各自視情況經選自鹵素或羥基之基團取代。

【0064】 在本發明之另一具體實例中，本發明之組成物中所用的聚合  
 物為環烯系聚合物，其中聚合物包含兩個或兩個以上不同式(IIIA)之重複  
 單元。亦即，所用聚合物為共聚物或三元共聚物。

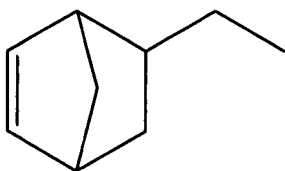
【0065】 另外應注意，任何已知式(III)之單體可用於本發明之此態  
 樣中。式(IV)單體之代表性實例包括(但不限於)以下：



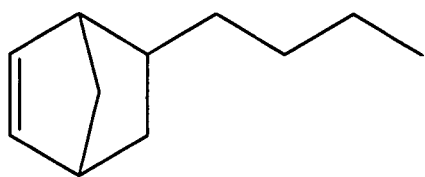
雙環[2.2.1]庚-2-烯 (NB)；



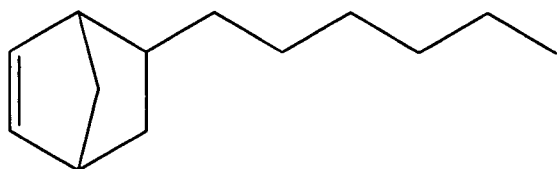
5-甲基雙環[2.2.1]庚-2-烯 (MeNB)；



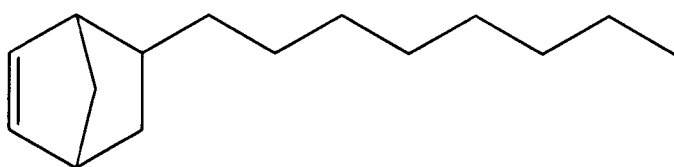
5-乙基雙環[2.2.1]庚-2-烯 (EtNB)；



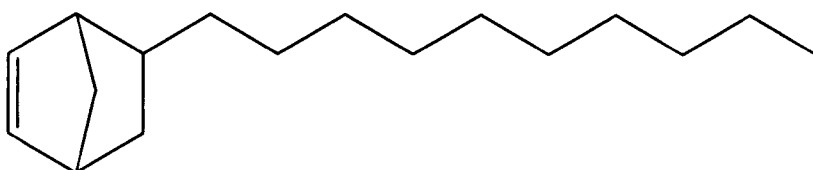
5-正丁基雙環[2.2.1]庚-2-烯 (BuNB)；



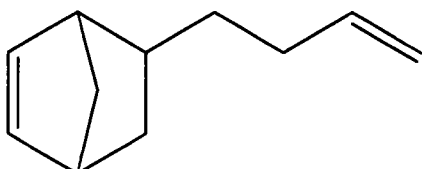
5-己基雙環[2.2.1]庚-2-烯 (HexNB)；



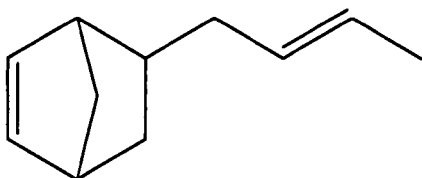
5-辛基雙環[2.2.1]庚-2-烯 (OctNB)；



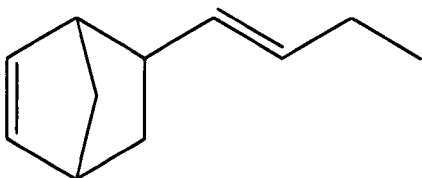
5-癸基雙環[2.2.1]庚-2-烯 (DecNB)；



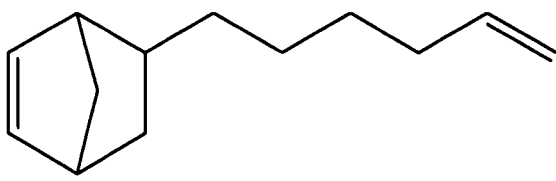
5-(丁-3-烯-1-基)雙環[2.2.1]庚-2-烯 (1-丁烯基 NB)；



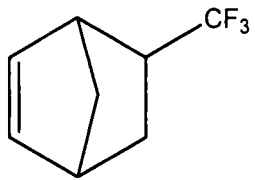
5-(丁-2-烯-1-基)雙環[2.2.1]庚-2-烯 (2-丁烯基 NB)；



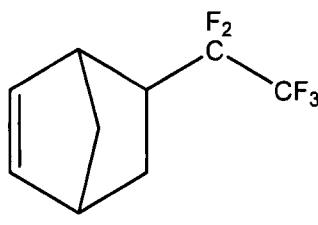
5-(丁-1-烯-1-基)雙環[2.2.1]庚-2-烯 (3-丁烯基 NB)；



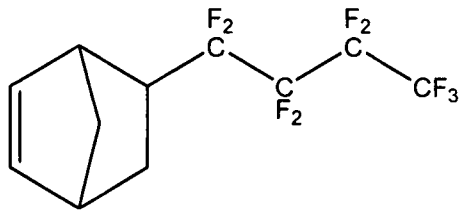
5-(己-5-烯-1-基)雙環[2.2.1]庚-2-烯 (HexenylNB)；



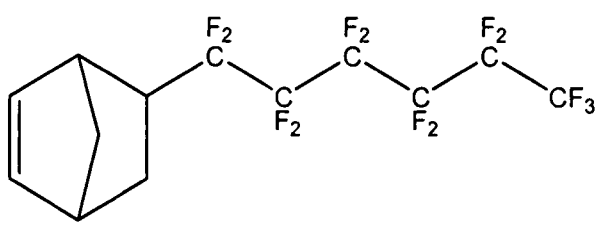
5-三氟甲基雙環[2.2.1]庚-2-烯 (CF<sub>3</sub>NB)；



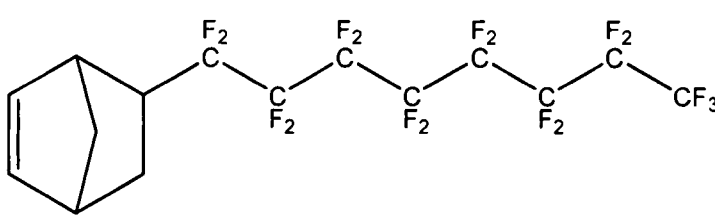
5-全氟乙基雙環[2.2.1]庚-2-烯 (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>NB)；



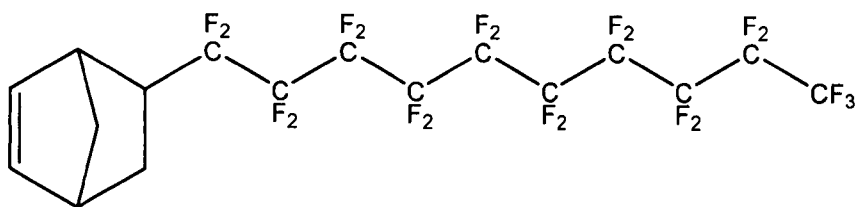
5-正全氟丁基雙環[2.2.1]庚-2-烯 (C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>NB)；



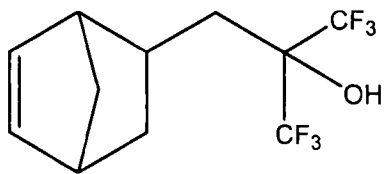
5-全氟己基雙環[2.2.1]庚-2-烯 (C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>NB)；



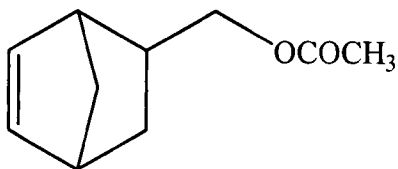
5-全氟辛基雙環[2.2.1]庚-2-烯 (C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>NB)；



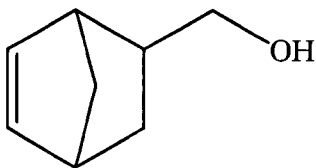
5-全氟癸基雙環[2.2.1]庚-2-烯 (C<sub>10</sub>F<sub>21</sub>NB)；



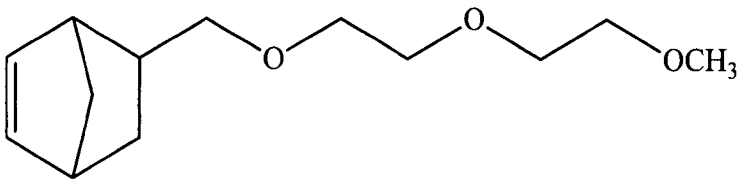
降萜烯基-2-三氟甲基-3,3,3-三氟丙烷-2-醇 (HFANB)；



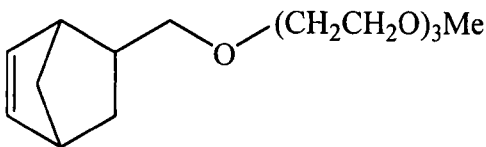
乙酸雙環[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲酯 (MeOAcNB)；



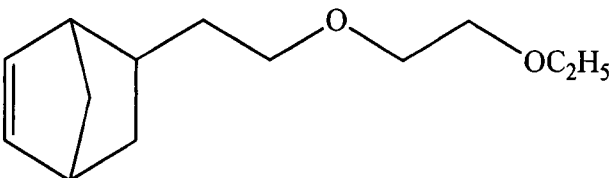
雙環[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲醇 (MeOHNB)；



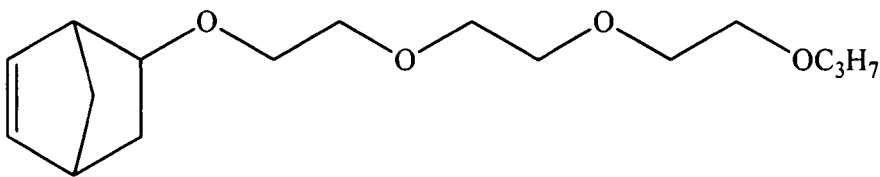
5-((2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)甲基)雙環[2.2.1]庚-2-烯 (NBTON)；



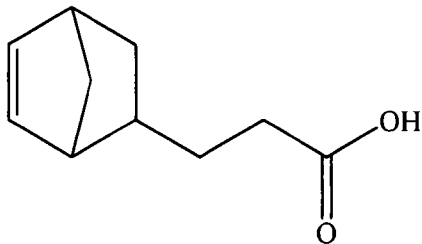
1-(雙環[2.2.1]庚-5-烯-2-基)-2,5,8,11-四氧雜十二烷 (NBTODD)；



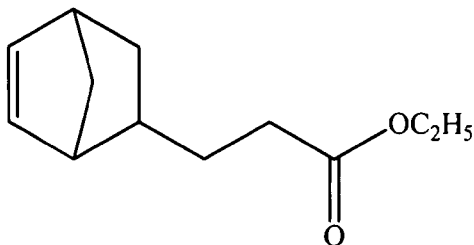
5-(2-(2-乙氧基乙氧基)乙基)雙環[2.2.1]庚-2-烯；



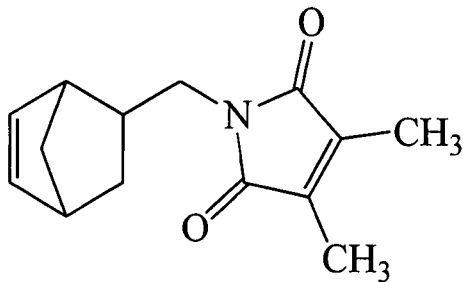
5-(2-(2-(2-丙氧基乙氧基)乙氧基)乙氧基)雙環[2.2.1]庚-2-烯；



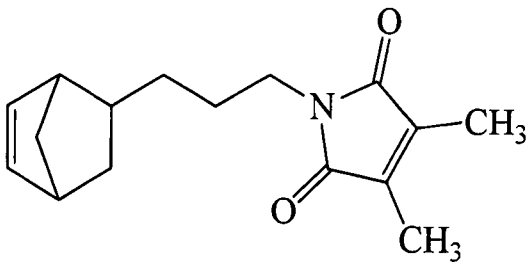
3-(雙環[2.2.1]庚-5-烯-2-基)丙酸（NBEtCOOH）；



3-(雙環[2.2.1]庚-5-烯-2-基)丙酸乙酯（EPESNB）；

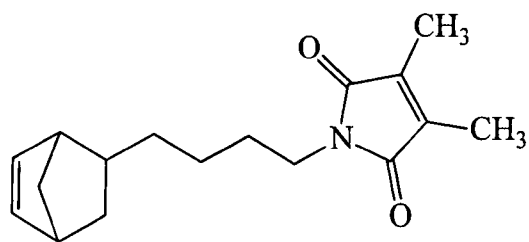


1-(雙環[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲基)-3,4-二甲基-1H-吡咯-2,5-二酮  
(MeDMMINB)；



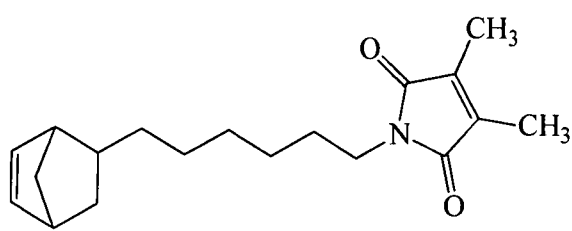
1-(3-(雙環[2.2.1]庚-5-烯-2-基)丙基)-3,4-二甲基-1H-吡咯-2,5-二酮

(PrDMMINB)；



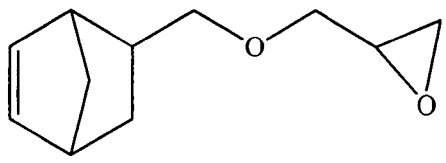
1-(4-(雙環[2.2.1]庚-5-烯-2-基)丁基)-3,4-二甲基-1H-吡咯-2,5-二酮

(BuDMMINB)；

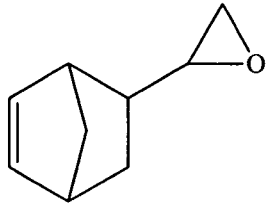


1-(6-(雙環[2.2.1]庚-5-烯-2-基)己基)-3,4-二甲基-1H-吡咯-2,5-二酮

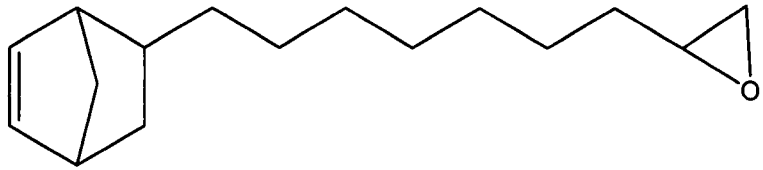
(HexDMMINB)；



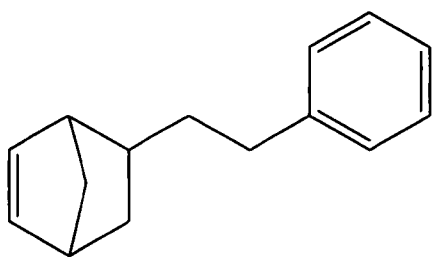
2-((雙環[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲氧基)甲基)環氧乙烷 (MGENB)；



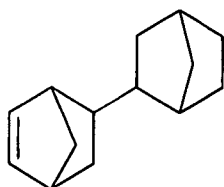
2-(雙環[2.2.1]庚-5-烯-2-基)環氧乙烷；



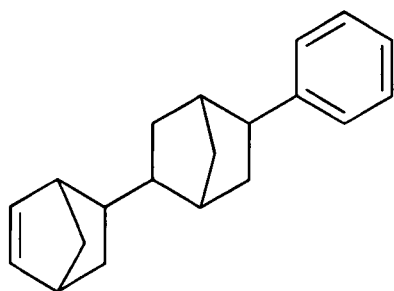
2-(7-(雙環[2.2.1]庚-5-烯-2-基)庚基)環氧乙烷；



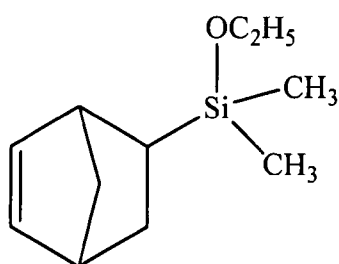
5-苯乙基雙環[2.2.1]庚-2-烯 (PENB)；



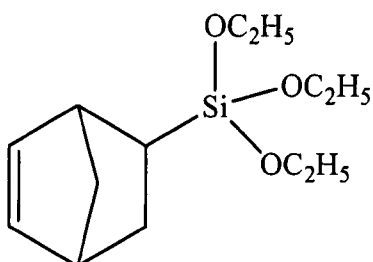
2-(雙環[2.2.1]庚-5-烯-2-基)雙環[2.2.1]庚烷 (本文中亦稱為 NBNBA)；以  
及



2-(雙環[2.2.1]庚-5-烯-2-基)-5-苯基-雙環[2.2.1]庚烷 (本文中亦稱為  
NBNBAPh)；



雙環[2.2.1]庚-5-烯-2-基(乙氧基)二甲基矽烷 (NBSiMe<sub>2</sub>(OEt)；



雙環[2.2.1]庚-5-烯-2-基(三乙氧基)矽烷 (TESNB)。

【0066】 另外，可使用如本文所述之任何可聚合單體。舉例而言，可聚合單體選自由以下組成之群：

雙環[2.2.1]庚-2-烯 (NB)；

5-丁基雙環[2.2.1]庚-2-烯 (BuNB)；

5-己基雙環[2.2.1]庚-2-烯 (HexNB)；

5-辛基雙環[2.2.1]庚-2-烯 (OctNB)；

5-癸基雙環[2.2.1]庚-2-烯 (DecNB)；

5-(丁-3-烯-1-基)雙環[2.2.1]庚-2-烯 (1-丁烯基 NB)；

5-(丁-2-烯-1-基)雙環[2.2.1]庚-2-烯 (2-丁烯基 NB)；

5-(丁-1-烯-1-基)雙環[2.2.1]庚-2-烯 (3-丁烯基 NB)；

5-全氟乙基雙環[2.2.1]庚-2-烯 ( $C_2F_5NB$ )；

5-正全氟丁基雙環[2.2.1]庚-2-烯 ( $C_4F_9NB$ )；

5-全氟己基雙環[2.2.1]庚-2-烯 ( $C_6F_{13}NB$ )；

降萘烯基-2-三氟甲基-3,3,3-三氟丙烷-2-醇 (HFANB)；

1-(3-(雙環[2.2.1]庚-5-烯-2-基)丙基)-3,4-二甲基-1H-吡咯-2,5-二酮 (PrDMMINB)；

1-(4-(雙環[2.2.1]庚-5-烯-2-基)丁基)-3,4-二甲基-1H-吡咯-2,5-二酮 (BuDMMINB)；

1-(6-(雙環[2.2.1]庚-5-烯-2-基)己基)-3,4-二甲基-1H-吡咯-2,5-二酮 (HexDMMINB)；

5-苯乙基雙環[2.2.1]庚-2-烯 (PENB)；

5-((2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)甲基)雙環[2.2.1]庚-2-烯 (NBTON)；

雙環[2.2.1]庚-5-烯-2-基(乙氧基)二甲基矽烷 (NBSiMe<sub>2</sub>(OEt))；

雙環[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲基乙酸酯 (MeOAcNB)；以及

雙環[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲醇 (MeOHNB)。

【0067】 衍生自式(III)之單體的聚合物一般可藉由此項技術中已知之多種程序製備。舉例而言，藉由採用過渡金屬催化劑（諸如鈀或鎳催化劑），可藉由乙烯基加成聚合程序之方式形成聚合物，參看美國專利第 7,799,883 號，其相關部分以引用的方式併入本文中。

【0068】 在另一具體實例中，本發明之組成物涵蓋的聚合物為順丁烯二酸酐與至少一個式(IIIA)之重複單元的共聚物。此類共聚物一般藉由自由基聚合條件製成。

【0069】 在另一具體實例中，本發明之組成物涵蓋順丁烯二酸酐與式(IIIA)之單體的共聚物，其中共聚物之順丁烯二酸酐環經醇至少部分開環，參看例如美國專利第 8,715,900 號，其相關部分以引用的方式併入本文中。在另一具體實例中，本發明之組成物涵蓋順丁烯二酸酐與式(IIIA)之單體的共聚物，其中共聚物之順丁烯二酸酐環經胺至少部分開環。

【0070】 此類共聚物之非限制性實例包括：

含有衍生自雙環[2.2.1]庚-2-烯與經正丁醇開環之順丁烯二酸酐環之重複單元的共聚物；以及

含有衍生自 5-正全氟丁基雙環[2.2.1]庚-2-烯與經正丁醇開環之順丁烯二酸酐環之重複單元的共聚物。

【0071】 適於形成本發明之組成物的聚合物之多種其他非限制性實例可選自由以下組成之群：

聚(5-己基雙環[2.2.1]庚-2-烯) (聚(HexNB))；

聚(5-(丁-3-烯-1-基)雙環[2.2.1]庚-2-烯) (聚(1-丁烯基 NB))；

聚(5-正全氟丁基雙環[2.2.1]庚-2-烯) (聚(C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>NB))；

雙環[2.2.1]庚-2-烯 (NB) 與雙環[2.2.1]庚-5-烯-2-基(乙氧基)二甲基矽烷之共聚物 (NBSiMe<sub>2</sub>(OEt))；

降萘烯基-2-三氟甲基-3,3,3-三氟丙烷-2-醇 (HFANB) 與雙環[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲醇 (MeOHNB) 之共聚物；以及

含有衍生自雙環[2.2.1]庚-2-烯與經正丁醇開環之順丁烯二酸酐環的重複單元之共聚物。

【0072】 用於形成本發明之組成物的聚合物一般展現至少約 3,000 的數目平均分子量 (M<sub>w</sub>)。在另一具體實例中，用於本發明之組成物的聚合物的 M<sub>w</sub> 為至少約 10,000。在另一具體實例中，用於本發明之組成物的聚合物的 M<sub>w</sub> 為至少約 50,000。在一些其他具體實例中，本發明之聚合物的 M<sub>w</sub> 為至少約 100,000。在一些其他具體實例中，本發明之聚合物的 M<sub>w</sub> 在約 100,000 至 500,000 範圍內。聚合物之重量平均分子量 (M<sub>w</sub>) 可藉由任何已知技術測定，諸如配備有適合偵測器及校準標準品之凝膠滲透層析法 (GPC)，諸如用窄分佈聚苯乙烯標準品校準之差示折射率偵測器。

【0073】 如上文已提及，本發明之組成物涵蓋一或多種式 (I) 或 (II) 之化合物。進一步標註本文列舉之任何化合物 (非限制性) 可用於形成本發明之組成物。

【0074】 可溶解本發明之組成物的全部組分的任何溶劑可用作載劑溶劑。此類溶劑之代表性實例包括醇，諸如乙醇、異丙醇、丁醇及類似物。

酮溶劑，諸如丙酮、甲基乙基酮（MEK）、環己酮、環戊酮及類似物。烴溶劑，諸如癸烷、甲苯、對薄荷烷及類似物。酯溶劑，諸如乙酸苯甲酯、乙酸乙酯及類似物。二醇及醚溶劑，諸如二乙二醇、二甲醚、丙二醇單甲醚（PGME）、丙二醇單甲醚乙酸酯（PGMEA）及類似物。多種其他溶劑，諸如 N-甲基-2-吡咯啉酮（NMP）、 $\gamma$ -丁內酯（GBL）、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺（DMF）、苯甲醚、3-甲氧基丙酸甲酯、四氫呋喃（THF）、3-乙氧基-1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,6-十二氟-2-(三氟甲基)己烷（HFE-7500）、1,1,1,2,2,3,3,4,4-九氟-4-甲氧基丁烷、1,1,1,2,2,3,4,4,4-九氟-3-甲氧基丁烷及其任何組合之混合物。

【0075】 在本發明之另一態樣中，進一步提供形成用於製造微電子或光電元件之膜的方法，其包含：

用本發明之組成物塗佈適合基板形成膜；

藉由曝露於適合輻射並用遮罩使該膜圖案化；

在曝光後使該膜顯影形成光圖案；以及

藉由加熱至適合溫度固化該膜。

【0076】 可藉由如本文所述及/或熟習此項技術者已知的任何塗佈程序（諸如藉由旋轉塗佈）將本發明之感光性組成物塗佈所要基板形成膜。其他適合塗佈方法包括（但不限於）噴灑、刮刀塗佈、彎月面塗佈、噴墨塗佈及槽縫式塗覆。適合基板包括任何已使用或可用於電學、電子或光電元件的適當基板，例如半導體基板、陶瓷基板、玻璃基板。

【0077】 隨後，經塗佈之基板在固化之前先經軟烘烤（即加熱以幫助移除殘餘鑄造溶劑）例如至 60°C 至 120°C 之溫度持續約 1 至 30 分鐘，但亦

可使用其他適當溫度及時間。在一些具體實例中，基板在固化之前先在約 70°C 至約 100°C 溫度下軟烘烤 2 分鐘至 10 分鐘。加熱後，膜一般於適當波長之光化輻射下曝光成像，波長的選擇一般基於如本文所述之聚合物組成物中所用的式 (I) 或 (II) 之二氫環丙烯化合物而選擇。然而，此類適當波長一般由汞蒸氣燈產生，視所用汞蒸氣燈之類型而介於 200 至 450 nm。應理解，「曝光成像」一詞意謂伴隨遮蔽物曝光而讓膜有曝光及未曝光部分之圖案。

【0078】 在由根據本發明之組成物形成之膜曝光成像之後，採用顯影製程。如上所述，本發明之組成物主要用作「負型」組成物，即顯影方法僅移除膜之未曝光部分，因此在膜中留下遮蔽層之負型影像。

【0079】 適合顯影劑可包括諸如氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉之無機鹼的水溶液；氨，或有機鹼水溶液，諸如 0.26 N 氫氧化四甲基銨 (TMAH)、乙胺、三乙胺及三乙醇胺。TMAH 水溶液為半導體行業中所熟知之顯影劑溶液。適合顯影劑亦可包括有機溶劑，尤其諸如 PGMEA、2-庚酮、環己酮、甲苯、二甲苯、乙苯、1,3,5-三甲苯及乙酸丁酯，或此等溶劑以其任何組合的混合物。

【0080】 因此，本發明之一些具體實例提供可自成像膜，其在曝光成像之後使用鹼水溶液使所得影像顯影，而對於其他此類具體實例而言，使用有機溶劑使所得影像顯影。無論採用何種類型之顯影劑，在影像顯影之後，沖洗基板以移除過量顯影劑溶液，典型沖洗劑為水或適當醇及其混合物。

【0081】 因此，在一些具體實例中，所採用之顯影劑為水性顯影劑，

其為氫氧化四甲基銨（TMAH）。在一些其他具體實例中，所採用之顯影劑為選自由以下組成之群的有機溶劑：癸烷、對薄荷烷、3-乙氧基-1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,6-十二氟-2-(三氟甲基)己烷（HFE-7500）以及其任何組合之混合物。

**【0082】** 在上述沖洗之後，乾燥基板且最終固化成像膜。換言之，固定影像。此類反應通常為另一交聯反應，其可藉由加熱殘餘材料及/或使其全曝曬（非曝光成像）來引發。此類曝曬及加熱可為獨立步驟或合併，視對於成像膜之特定用途合適與否。全曝曬通常使用與曝光成像時所用相同之能量來源進行，不過也可使用任何適當能量來源。加熱一般在所要溫度下（例如高於 110°C）進行幾分鐘至一或多個小時的時間。當剩餘層已在曝光成像期間曝光時，通常藉由定製化加熱步驟來完成由曝曬引發之任何反應以達成影像固定。然而，亦可使用如上文所討論之額外全曝曬及加熱。然而，應認識到，最終固化製程之選擇亦取決於所形成元件之類型；因此，當剩餘層欲用作黏著層或結構時，影像之最終固定可能並非最終固化。

**【0083】** 因此，在一些具體實例中，所得成像膜或層藉由在約 120°C 至約 250°C 的溫度下加熱圖案化及顯影基板約 20 分鐘至約 240 分鐘來固化。在一些其他具體實例中，此類固化在約 130°C 至約 200°C 的溫度下進行約 30 分鐘至約 180 分鐘。在一些其他具體實例中，此類固化在約 150°C 至約 180°C 之溫度下進行約 60 分鐘至約 120 分鐘。最終，在本發明之一些其他具體實例中，固化在約 130°C 至約 200°C 的溫度下以約 5°C/min 之增量加熱斜度進行且持續約 1 至 3 小時。

**【0084】** 藉由使用本發明之鹼溶性感光性樹脂組成物之具體實例製

造元件，形成特徵為具有高耐熱性、適當水吸收率、高透明度及低電容率的層。另外，此類層在固化後一般具有有利彈性係數。

【0085】 如上文所提及，根據本發明之感光性組成物的具體實例的例示性應用包括再分佈層、裸晶上片黏著劑、晶圓接合黏著劑、絕緣膜（層間介電層）、保護膜（鈍化層）、機械緩衝膜（應力緩衝層）或用於多種半導體元件、印刷電路板之平坦化膜。此類具體實例之特定應用涵蓋以晶圓接合黏著劑形成單層或多層半導體元件、形成於半導體元件上之介電膜；形成於鈍化膜上之緩衝塗佈膜；在形成於半導體元件上之電路上形成的層間絕緣膜。

【0086】 有利地，現已發現本發明之感光性組成物可適用於形成黏著層，其用於使半導體晶片彼此黏合，諸如在芯片堆疊應用中。舉例而言，用於此類目的之再分佈層由本發明之感光性黏著劑組成物的固化產物構成。出乎意料地，現已發現儘管黏著層為單層結構，但其不僅展現與基板的充分黏著性，而且亦不具有固化步驟引起的大量應力。因此，現可避免不合意的厚膜層，其涵蓋層狀芯片。已進一步觀測到根據本發明形成之層壓板在釋放由熱膨脹差異或類似原因引起的層間應力集中是可靠的。因此，可獲得低高度及高可靠性的半導體元件。亦即，可獲得具有低寬高比及低厚度之元件。此類半導體元件變得尤其有利於電子設備，例如其具有極小內部體積且使用於移動式元件。甚至更有利地，藉由實施本發明，現可形成特徵為迄今不可實現程度之小型化、薄化及輕量的多種電子元件，且即使此類元件遭受粗暴操作（諸如擺動或掉落），半導體元件之功能亦不容易破壞。

【0087】 因此，在本發明之一些具體實例中，亦提供一種固化如本文所述之感光性組成物的固化產物。在另一具體實例中，亦提供包含如本文所述的本發明之固化產物的光電或微電子元件。

【0088】 有利地，如本文所述，亦已發現本發明之組成物的特徵為低介電常數，一般小於 3.9。因此，在一些具體實例中，獲自本發明之組成物的固化產物在 1 MHz 下展現 3.6 或小於 3.6 的介電常數。在一些其他具體實例中，獲自本發明組成物之固化產物在 1 MHz 下展現 3.2 或小於 3.2 之介電常數。在一些其他具體實例中，獲自本發明之組成物的固化產物在 1 MHz 下展現 3.0 或小於 3.0 的介電常數。

【0089】 以下實施例為本發明之某些化合物/單體、聚合物及組成物之製備方法及用途的詳細描述。詳細製備包含於前述列舉之更一般化地描述的製備方法之範疇，且用以例示該等製備方法。呈現該等實施例僅為達成說明之目的，且不意欲限制本發明之範疇。在實施例及整個說明書中，單體與催化劑之比率基於莫耳比莫耳。

【0090】 本發明藉由以下實施例來進一步說明，該等實施例出於說明的目的而提供且不得以任何方式限制本發明範疇。

#### 實施例

【0091】 上下文中已使用以下縮寫來描述用於說明本發明之某些具體實例的化合物、工具及/或方法中。

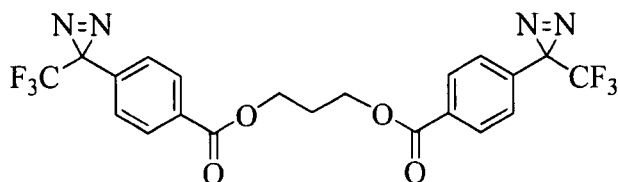
【0092】 NB：雙環[2.2.1]庚-2-烯；1-丁烯基 NB：5-(丁-3-烯-1-基)雙環[2.2.1]庚-2-烯；NBSiMe<sub>2</sub>(OEt)：雙環[2.2.1]庚-5-烯-2-基(乙氧基)二甲基矽烷；MeOAcNB：乙酸雙環[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲酯；MeOHNB：雙環[2.2.1]庚-5-烯

-2-基甲醇；HFANB：降萘烯基-2-三氟甲基-3,3,3-三氟丙烷-2-醇；HexNB：5-己基雙環-[2.2.1]庚-2-烯；C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>NB：5-全氟丁基雙環[2.2.1]庚-2-烯；EPEsNB：3-(雙環[2.2.1]庚-5-烯-2-基)丙酸乙酯；NB<sub>Et</sub>COOH：3-(雙環[2.2.1]庚-5-烯-2-基)丙酸；MA：順丁烯二酸酐；NBTON：5-((2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)甲基)雙環[2.2.1]庚-2-烯；d-IBU：二異丁烯；ROMA：用醇開環之順丁烯二酸酐共聚物；ROMI：用胺開環之順丁烯二酸酐共聚物；PGME：丙二醇甲基醚；PGMEA：丙二醇甲基醚乙酸酯；EtOAc：乙酸乙酯；HFE-7500：3-乙氧基-1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6-十二氟-2-(三氟甲基)己烷；NaH：氫化鈉；DANFABA：肆(五氟苯基)-硼酸 N,N-二甲基苯胺；LiFABA：肆(五氟苯基)硼酸鋰(二乙醚) ([Li(OEt)<sub>2.5</sub>][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>])；R.T.- 室溫；LC-MS：液相層析-質譜法；GPC：凝膠滲透層析法；phr：份數/100 份樹脂。

【0093】 以下實例描述用於製備如本文所揭示之多種化合物(包括用於製備本發明化合物之某些起始物質)的程序。然而，應注意此等實例意欲說明本發明而不限其範疇。

### 實施例 1

雙(4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯甲酸)丙烷-1,3-二基酯



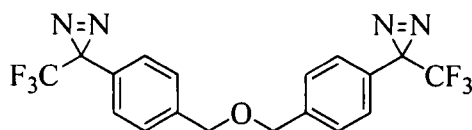
【0094】 本文所述之全部程序均在黃光條件下進行。向裝備有攪拌棒之 60 mL 鉗口蓋瓶中添加 4-[3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基]苯甲酸(2 g, 8.7 mmol, 2.5 當量, 購自 TCI America), 隨後添加碳酸鉀(2.4 g, 17.3 mmol,

5 當量)及丙酮(20 mL)。向攪拌漿料中添加二碘丙烷(1.1 g, 3.5 mmol, 1 當量)。攪拌反應混合物 20 小時。

【0095】 接著經 4 號濾紙過濾反應混合物，隨後用 EtOAc (20 mL) 稀釋。所得溶液用水 ( $3 \times 10$  mL) 洗滌。將有機層濃縮至極小體積 (0.73 g, 42% 回收率)。反應混合物之 LC-MS 分析指示形成兩種產物：目標化合物 ( $M + 1 - 2N_2 = 445$ ) 及單碘副產物 4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯甲酸 3-碘丙酯 ( $M + 1 - N_2 = 371$ )，按使用 UV 偵測器量測在 254 nm 時之面積百分比計 1:3 比率。混合物未經進一步純化即使用。

## 實施例 2

3,3'-((氧基雙(亞甲基))雙(4,1-伸苯基))雙(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯)



【0096】 本文所述之全部程序均在暗處進行。向裝備有磁性攪拌棒之 60 mL 鉗口蓋瓶中添加 NaH (於礦物油中之 60% 分散液) (0.204 g, 5.1 mmol, 1.1 當量)。小瓶用墊片蓋密封且添加洩壓針頭 (20 號)。向反應器中注射 THF (7 mL)。將 4-[3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基]苯甲醇 (1 g, 4.6 mmol, 購自 TCI America) 於 THF (3 mL) 中之溶液藉由注射器緩慢添加至反應器 (可見冒泡)。攪拌此混合物 10 分鐘，隨後藉由注射器添加純 4-[3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基]苯甲基溴 (1.3 g, 4.6 mmol, 購自 TCI America)。在室溫下攪拌反應混合物隔夜 (20 小時)。

【0097】 接著向反應物漿料中添加水 (10 mL) 產生兩相混合物。自水層移除有機層且用水 ( $2 \times 10$  mL) 洗滌。真空濃縮有機層獲得呈黃色油

狀物/固體混合物之粗產物。將粗物質置於矽膠管柱 (3 cm × 26 cm) 上且取部份 (25 mL) 用 10% EtOAc/己烷沖提。合併分離物 3 及分離物 4 且濃縮獲得呈黃色油狀之標題化合物 (1 g)。基於使用 254 nm 偵測器之面積百分比，LC-MS 顯示最終產物為 77% 純 ( $M - 2N_2 = 358$ )。 $^1H$  NMR (四氯乙烷- $d_2$ ): 7.45 (d, 4 H), 7.25 (d, 4 H), 4.61 (s, 2 H)。  $^{13}C$  NMR (四氯乙烷- $d_2$ ): 140.02, 128.65, 127.98, 122.25 (q), 71.64, 71.44。

## B. 聚合物合成實施例

### 聚合物實施例

【0098】 如本文所述的用於形成本發明之光可成像組成物的多種聚合物為商業販售可得且立即直接使用。含有官能化降冰片烯單體之乙烯基加成聚合物亦可根據此項技術中已知的程序製備。此類聚合物之幾種代表性非限制性實例亦描述於下文中。

### 實施例 3

#### 聚(HexNB)

【0099】 將 HexNB (1.6 Kg, 9 mol)、環己烷 (6.2 Kg) 及乙酸乙酯 (3 Kg) 混合在一起，引入氮氣 30 分鐘且冷卻至 20°C。向單體混合物中添加 ( $\eta^6$ -甲苯)Ni(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (12.2 g, 0.025 mol) 及甲苯 (250 g)。反應器溫度增加至 40 °C 且攪拌混合物 3 小時。移除殘餘催化劑且將聚合物於異丙醇中沈析。藉由過濾分離聚合物之後，將其在 80°C 下在真空烘箱中乾燥。藉由 GPC 鑑定聚合物： $M_w$  : 190,000， $M_n$  : 75,000

### 實施例 4

#### NB/NBSiMe<sub>2</sub>(OEt)共聚物 (82/18)

【0100】 將降冰片烯 (60.2 g, 0.64 mol)、NBSiMe<sub>2</sub>(OEt) (31.4 g, 0.16 mol)、環己烷 (546 g) 以及乙酸乙酯 (223 g) 混合在一起，引入氮氣 30 分鐘且加熱至 35°C。向單體混合物中添加( $\eta^6$ -甲苯)Ni(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (5.54 g, 0.011 mol) 及乙酸乙酯 (50 g)。反應器溫度增加至 40°C 且攪拌混合物 2 小時。移除殘餘催化劑且將聚合物於甲醇中沈析。藉由過濾分離聚合物之後，將其在 50 °C 下在真空烘箱中乾燥。藉由 GPC 及 <sup>1</sup>H NMR 鑑定聚合物：M<sub>w</sub>: 89,000 M<sub>n</sub>: 49,000；由 <sup>1</sup>H NMR 測定之組成為：82%降冰片烯/18% NBSiMe<sub>2</sub>(OEt)

### 實施例 5

#### HFANB/MeOHNB 共聚物 (63/37)

【0101】 向反應器裝入 HFANB (1.81 Kg, 6.6 mol)、MeOAcNB (728 g, 4.4 mol)、DANFABA (28.8 g, 0.04 mol)、甲酸 (27.5 g, 0.6 mol) 以及甲苯 (2000 g)。向注射泵裝入額外 MeOAcNB (200 g, 1.2 mol)。在乾燥箱中，向加壓針筒中裝入鈀催化劑 - 肆(五氟苯基)硼酸鈀(乙醯丙酮根)(乙腈)<sub>2</sub> [Pd(acac)(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>] B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub> (11.6 g)。向加壓針筒中添加無水乙酸乙酯 (132 g)。在氮氣氛圍下，將反應器中之溶液加熱至 70°C。將催化劑溶液轉移至加熱之反應混合物中。在催化劑注射之後，起始含有 MeOAcNB 之注射泵且根據預定時程將單體添加至反應器：0.733 g/min 持續 28 min, 0.262 g/min 持續 78 min, 0.190 g/min 持續 108 min, 0.159 g/min 持續 128 min, 0.134 g/min 持續 153 min, 0.106 g/min 持續 194 min, 0.078 g/min 持續 264 min 且 0.068 g/min 持續 303 min。預定時程結束時，丟棄注射器中之任何殘餘 MeOAcNB 單體。自注射催化劑後混合溶液 22 小時，再使聚合物溶液冷卻至室溫。移除殘餘催化劑且藉由水解移除 MeOAcNB 重複單元的乙醯氧基，在聚合物主鏈中形

成 MeOHNB 重複單元。聚合物溶液於庚烷中沉析且在 70°C 下在真空烘箱中乾燥。藉由 GPC 及  $^1\text{H}$  NMR 鑑定聚合物： $M_w$ : 3640  $M_n$ : 2640；藉由  $^1\text{H}$  NMR 測定之組成為：63% HFANB/37% MeOHNB。

### 實施例 6

#### 聚(丁烯基 NB)

【0102】 將 LiFABA ( $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_{2.5}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ) (47.4 mg, 0.054 mmol) 及丁烯基降冰片烯 (20 g, 136 mmol) 於甲苯 (總溶液體積 50 mL) 中之溶液加熱至 70°C。接著，將[(烯丙基)鈹(三蔡磷)(三氟乙酸鹽)] (9.6 mg, 0.014 mmol, 0.01 M) 於甲苯中之溶液添加至反應混合物中。反應混合物在 70°C 下攪拌 1 小時後使反應混合物冷卻至室溫。使用 THF 將反應混合物稀釋至 100 mL 總體積且倒入 MeOH (約 10 倍過量) 中。過濾沈澱之聚合物，接著在 50°C 下在真空烘箱中乾燥隔夜獲得白色粉末。產量：18 g, 90%。藉由 GPC 及  $^1\text{H}$  NMR 鑑定聚合物： $M_w$ : 24,800,  $M_w/M_n$ : 2.25。藉由  $^1\text{H}$  NMR 方法測定與丁烯基側接基團有關之末端比異構化烯烴之比率且發現其為 25 比 1。

### 實施例 7

#### 聚(NBC<sub>4</sub>F<sub>9</sub>)

【0103】 將 NBC<sub>4</sub>F<sub>9</sub> (62.4 g, 0.2 mol)、三氟甲苯 (52.4 g) 及甲苯 (15 g) 混合在一起，引入氮氣 30 分鐘且加熱至 25°C。向單體混合物中添加( $\eta^6$ -甲苯)Ni(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (0.97 g, 0.002 mol) 及甲苯 (7.9 g)。攪拌混合物 8 小時。移除殘餘催化劑且將聚合物於甲醇中沉析。藉由過濾分離聚合物之後，將其在 75°C 下在真空烘箱中乾燥。藉由 GPC 鑑定聚合物： $M_w$ : 210,000  $M_n$ : 150,000。

### 實施例 8

用 n-BuOH ROMA 開環之 NB/MA 共聚物

【0104】 將順丁烯二酸酐 (MA, 122.4 g, 1.25 mol)、2-降冰片烯 (NB, 117.6 g, 1.25 mol) 及 2,2'-偶氮基雙(2-甲基丙酸)二甲酯 (11.5 g, 50 mmol) 溶解於 MEK (150.8 g) 及甲苯 (77.7 g) 中且裝入至適當尺寸設定之反應容器中。溶液引入氮氣除氧 10 分鐘，接著在攪拌下加熱至 60°C。16 小時後，向反應混合物添加 MEK (320 g)。將所得溶液添加至 NaOH (12.5 g, 0.31 mol)、n-BuOH (463.1 g, 6.25 mol) 之懸浮液中且在 45°C 下混合 3 小時。接著將混合物冷卻至 40°C，用 88% 甲酸 (49 g, 0.94 mol) 處理以質子化，接著用水洗滌三次。分離有機相且用己烷萃取殘餘單體。萃取後，向反應混合物添加 PGMEA 且加熱至 120°C 以進行額外反應。移除樣品以監測聚合物之溶解速率且冷卻反應混合物，且當達到所要溶解速率 (約 800 nm/s，在 0.26 N TMAH 中) 時交換溶劑至 PGMEA 中。獲得 20 重量% 溶液形式之開環聚合物 (1107.7 g)。藉由 GPC 鑑定聚合物： $M_w$ : 13,700,  $M_n$ : 7,400)。在不鏽鋼反應器中將聚合物溶液加熱至 120°C。隨時間取反應混合物之等分試樣且測定此聚合物在 0.26 N TMAH 中之溶解速率 (參看表 1)。5 小時後，達到所要溶解速率且冷卻反應器。藉由迴旋減壓濃縮溶液直至固體含量達到約 21%。藉由 GPC 鑑定聚合物： $M_w$ : 11,600  $M_n$ : 5,630。

表 1

| 反應時間 (小時) | 溶解速率 (nm/s) |
|-----------|-------------|
| 0         | 705         |
| 2         | 380         |
| 4         | 298         |
| 5         | 213         |

## 實施例 8A

用 n-BuOH ROMA 開環之 NB/MA 共聚物

【0105】 在此實施例 8a 中實質上重複實施例 8 獲得  $M_w$  為 11,600 之聚合物。

## 實施例 8B

HFANB/NBEtCOOH 共聚物 (75/25)

【0106】 向反應器裝入 HFANB (4.9 kg, 17 mol)、EPEsNB (0.58 kg, 3.1 mol)、甲苯 (18.4 kg) 以及 DME (2.4 kg)。向加壓針筒裝入額外 EPEsNB (0.58 kg, 3.1 mol) 及甲苯 (2.6 kg)。在乾燥箱中，向加壓針筒中裝入( $\eta^6$ -甲苯)Ni(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (116 g)。將無水甲苯 (1 kg) 在隔絕空氣下添加至加壓針筒中。引入氮氣至反應器中 15 分鐘，接著加熱至 50°C。將( $\eta^6$ -甲苯)Ni(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub> 溶液以 194 g/min 之速率轉移至加熱之反應混合物中持續 15 分鐘。預定時程結束時，丟棄壓力圓筒中之任何殘餘 EPEsNB/甲苯混合物。混合溶液 22 小時，隨後注射催化劑。使聚合物溶液冷卻至室溫。移除殘餘催化劑且將 EPEsNB 脫除保護基獲得標題聚合物。將聚合物溶液交換溶劑至 PGME 中且藉由 GPC 鑑定： $M_w$  130,000  $M_n$  54,000。

## 實施例 8C

用正辛胺開環之 d-IBU/NBTON/MA 三元共聚物 (ROMI 聚合物)

【0107】 將 d-IBU/NBTON/MA 聚合物 (192 g) 溶解於 PGMEA (356 g) 中獲得 35 重量%溶液。部分 (250 g) 此聚合物之溶液轉移至裝備有機械攪拌器、氮氣入口及連接至注射泵的接口的 0.5 L 玻璃反應器中。溶液引入氮氣且保持於 20 psig 氮氣層下且在攪拌下加熱至 50°C。在 PGMEA (30 g) 中

製備 1-辛胺 (30 g) 之溶液且轉移至不鏽鋼注射器。使用注射泵將 55 mL 此胺溶液 (46.4 g) 以 0.5 mL/min 速率添加至反應器中的聚合物溶液中。完成胺添加之後，反應混合物在攪拌下加熱至 90°C 持續 4 小時。所得胺處理過之聚合物在冷卻至 25°C 之後自反應器回收。藉由 GPC 鑑定所得聚合物： $M_w$  為 26,600 (PDI 1.8)。產物的酸值為 118 mg KOH/g。

【0108】 邊攪拌邊將產物之小等分試樣 (5 g) 添加至正庚烷 (40 g) 中以便沈澱聚合物沉析。獲得之固體用正庚烷 (20 g) 洗滌且在 80°C 下在真空烘箱中乾燥 24 小時獲得 2 g 固體聚合物 (100% 分離率)。固體之 FT-IR 分析指示存在羧酸基 (2000 - 3500  $\text{cm}^{-1}$  處峰較寬)。

#### 實施例 8D

##### 聚(DecNB)

【0109】 將 DecNB (290 g, 1.2 mol)、環己烷 (1.1 Kg) 及無水乙酸乙酯 (0.53 Kg) 混合在一起，引入氮氣 30 min 且冷卻至 20°C。向單體混合物中添加 ( $\eta^6$ -甲苯) $\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  (1.9 g, 0.004 mol) 及無水乙酸乙酯 (17 g)。反應器溫度增加至 40°C 且攪拌混合物 2 小時。移除殘餘催化劑且將聚合物於異丙醇中沉析。藉由過濾分離聚合物之後，將其在 80°C 下在真空烘箱中乾燥。 $M_w$ : 170,000  $M_n$ : 94,000

#### 光可成像聚合物組成物及成像研究

【0110】 以下實施例說明本發明化合物與如本文所述之多種聚合物的光交聯及可成像性。

#### 實施例 9

使用實施例 1 之雙(二氫環丙烯)的實施例 6 之聚合物的調配及成像

【0111】 藉由滾動混合物隔夜將來自實施例 1 之聚合物聚(丁烯基 NB) (1 g) 及實施例 1 之雙(二氫環丙烯) (0.73 g) 溶解於 9 g 癸烷/乙酸苯甲酯 (90/10)。接著將溶液 (3 g) 分配至 4 吋氧化矽晶圓上。晶圓在 300 rpm 下旋轉 40 秒且在 120°C 下施加烘烤 2 分鐘。使用 Dektak 表面輪廓儀測定膜厚度且發現為 0.7  $\mu\text{m}$ 。

【0112】 經 365 nm 帶通濾波器將矽晶圓上之膜以 ABM 遮罩對準器且在 967  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  曝光劑量下曝光成像。使用癸烷作為溶劑使膜顯影 10 秒。藉由在顯微鏡下目測晶圓判斷所得 3D 凹凸影像的品質。測得接觸孔解析度為 10  $\mu\text{m}$ 。

#### 實施例 10-24

使用實施例 2 之雙(二氫環丙烯)的多種聚合物之調配及成像

【0113】 在實施例 10-24 之每一者中，聚合物組成物如下文所述製備。

【0114】 在滾動隔夜後，將實施例 10 中來自實施例 3 之聚合物聚(HexNB) (0.55 g) 及實施例 2 之雙(二氫環丙烯) (0.11 g) 溶解於 5 g 癸烷中。此溶液 (2.5 g) 用 2.5 g 實施例 3 之聚合物於癸烷中之 10% 溶液進一步稀釋，獲得具有 10 phr 實施例 2 之雙(二氫環丙烯) (10 份/100 份實施例 3 之聚合物) 於實施例 3 之聚合物的 10% 溶液。

【0115】 在實施例 11 中，將實施例 2 之雙(二氫環丙烯) (0.1 g) 添加至 ZEONEX® 480R (獲自 Nippon Zeon) 於對薄荷烷中之 10% 溶液 (10 g) 中。滾動所得混合物隔夜。

【0116】 在實施例 12 中，製備 TOPAS® 6013S-04 (獲自 Topas Advanced Polymers) 於對薄荷烷及 10 phr 實施例 2 之雙(二氫環丙烯)中的 10% 溶液。

【0117】 在實施例 13 中，將實施例 2 之雙(二氦環丙烯) (0.1 g) 添加至來自實施例 4 之聚合物 NB/NBSiMe<sub>2</sub>(OEt)共聚物 (1 g) 於對薄荷烷 (9 g) 之溶液中。

【0118】 在實施例 14 中，將聚(4-第三丁基)苯乙烯 (獲自 Monomer Polymer and Dajac Labs, 1 g) 溶解於 4 g 對薄荷烷中。向此溶液中添加 0.1 g 實施例 2 之雙(二氦環丙烯)。

【0119】 在實施例 15 中，將實施例 2 之雙(二氦環丙烯) (0.1 g) 添加至實施例 5 之聚合物 HFANB/MeOHNB 共聚物於異丙醇(0.92 g 聚合物於 5 g 異丙醇) 之溶液中。

【0120】 在實施例 16 中，0.33 g 來自實施例 7 之聚合物聚(NBC<sub>4</sub>F<sub>9</sub>)之溶液 (8 g HFE-7500 中 1 g) 用 2.64 g HFE-7500 稀釋。將此溶液與 0.1 g 實施例 2 之雙(二氦環丙烯)於 0.9 g HFE-7500 之溶液混合。

【0121】 在實施例 17 中，將實施例 2 之雙(二氦環丙烯) (0.34 g) 添加至來自實施例 8 之聚合物溶液(5 g, 約 1 g 實施例 8 之聚合物於 4 g PGMEA 中)。

【0122】 類似地，使用如下溶劑製備實施例 18 至實施例 24：實施例 18 在 PGMEA 中，實施例 19 在 PGMEA 中，實施例 20 在 CPN 中，實施例 21 及 22 在 PGMEA 中，實施例 23 在 IPA 中且實施例 24 在癸烷中。

【0123】 在實施例 10-24 中的每一者中，溶液 (3 g) 經 0.2  $\mu$ m PTFE 針筒過濾器過濾至 4 吋氧化矽晶圓上。

【0124】 在實施例 10-24 中之每一者中，分配至 4 吋氧化矽晶圓上的溶液 (3 g) 在 500 rpm 下旋轉 40 秒，接著在 80°C 下施加烘烤 2 分鐘。使用

Dektak 表面輪廓儀測定膜厚度，此等實施例中之每一者的膜厚度（以  $\mu\text{m}$  為單位之 FT）概述於表 2 中。

【0125】 在實施例 10-24 中之每一者，接著經 365 nm 帶通濾波器將藉此形成的矽晶圓上之膜以 ABM 遮罩對準器曝光成像。此等實施例中之每一者所用的曝光劑量不同，視用於獲得成像所需解析度之聚合物特性，且概述於表 2 中。

【0126】 自表 2 中提出之資料顯而易見，聚合物及本發明之二氫環丙烯的交聯程度導致觀測到的影像解析度。亦即，聚合物與二氫環丙烯之間的交聯越高，影像解析度越高。膜乃使用如表 2 中概述之多種溶劑使其顯影。

表 2

| 實施例編號 | 聚合物實施例編號       | M <sub>w</sub> | 溶劑       | FT        | 曝光劑量 (mJ/cm <sup>2</sup> ) | 顯影條件            | CH 解析度 | FT 損失 (%) |
|-------|----------------|----------------|----------|-----------|----------------------------|-----------------|--------|-----------|
| 10    | 實施例 3          | 190,000        | D        | 1.18      | 255                        | 30 sec D        | 7 μm   | 7.6       |
| 11    | Zeonex 480     | 133,000*       | PM       | 1.36      | 967                        | 30 sec PM       | 10 μm  | 12        |
| 12    | Topas 6013S-04 | 205,000*       | PM       | 1.31      | 967                        | 20 sec PM       | 15 μm  | 1.5       |
| 13    | 實施例 4          | 89,000         | PM       | 2.06      | 644                        | 30 sec PM/D     | 10 μm  | 7.6       |
| 14    | p(4-第三丁基-苯乙烯)  | 105,000        | PM       | 1.62      | 967                        | 20 sec PM       | 40 μm  | 40        |
| 15    | 實施例 5          | 3,640          | IPA      | 2.23      | 644                        | 120 sec TMAH    | 20 μm  | 0         |
| 16    | 實施例 7          | 210,000        | HFE-7500 | 1.75      | 791                        | 10 sec HFE-7500 | 80 μm  | 29        |
| 17    | 實施例 8          | 13,700         | PGMEA    | 0.88      | 967                        | 10 sec TMAH     | 10 μm  | 27        |
| 18    | 實施例 8a         | 11,600         | PGMEA    | 0.82 HMDS | 405                        | 2 + 2 sec TMAH  | 5 μm   | 30        |
| 19    | 實施例 8b         | 130,000        | PGMEA    | 1.84 HMDS | 255                        | 2 + 2 sec TMAH  | 10 μm  | 5         |
| 20    | 聚(甲基丙烯酸異丁酯)    |                | CPN      | 1.81      | 405                        | 10+10 sec TMAH  | 10 μm  | 16        |
| 21    | 實施例 8c         | 26,600         | PGMEA    | 0.7       | 510                        | 2 sec TMAH      | 7 μm   | 28        |
| 22    | 實施例 8c         | 26,600         | PGMEA    | 0.7       | 967                        | 2 sec TMAH      | 15 μm  | 0         |
| 23    | 實施例 5          | 3,640          | IPA      | 0.44      | 113                        | 60 sec TMAH     | 5 μm   | 16        |
| 24    | 實施例 8d         | 169,000        | D        | 1         | 510                        | 3×10 sec D      | 7 μm   | 3         |

\*環己烷中之 GPC；FT = 膜厚度；曝光劑量 = 365 nm 下之曝光劑量；D = 癸烷；PM = 對薄荷烷；IPA = 異丙醇；HFE-7500：3-乙氧基-1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,6-十二氟-2-(三氟甲基)己烷；PGMEA：丙二醇甲基醚乙酸酯；HMDS：六甲基二矽烷；CPN：環戊烷；TMAH = 0.26 N 氫氧化四甲銨水溶液。CH 解析度 = 接觸孔解析度。

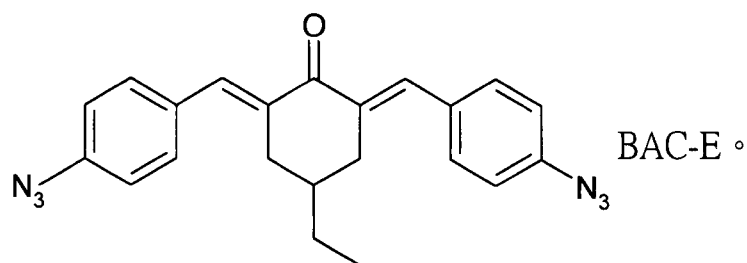
【0127】 如表 2 中進一步概述，使影像顯影所需之時間視所用聚合物類型而定。藉由顯微鏡下目測晶圓判斷所得 3D 凹凸影像的品質。

【0128】 現轉而參看圖 1，其顯示來自實施例 10 的矽晶圓顯影後之

光微影，自  $7\ \mu\text{m}$  處之接觸孔的影像解析度明確清楚顯示本發明之雙(二氮環丙烯)化合物可極有效形成交聯聚合物。類似地，圖 2 至圖 4 顯示由本發明之二氮環丙烯形成的多種其他聚合物組成物的光微影，其均顯示類似影像解析度。

### 比較實施例

【0129】 提供以下比較實施例 1 及 2，顯示本發明之雙(二氮環丙烯)與文獻中報導的類似光交聯劑相比時所展現優良特性。舉例而言，已報導某些疊氮化合物曝光時提供氮烯中間物，其可用作交聯劑。比較實施例 1 顯示使用此類雙-二疊氮化合物未能提供與本發明之雙(二氮環丙烯)化合物所顯示的類似光交聯作用。此雙-疊氮化物化合物(2E,6E)-2,6-雙(4-疊氮基苯亞甲基)-4-乙基環己酮用於比較實施例 1 中，其亦稱為下式之 BAC-E：



### 比較實施例 1

#### 具有 BAC-E 之實施例 3 之聚合物的調配及成像

【0130】 將實施例 3 之聚合物聚(己基 NB) (1.29 g) 溶解於 11.65 g 癸烷中。向此溶液中添加含 0.065 g BAC-E 之甲苯 (1.3 g)。將 5.0 g 此調配物用 4.5 g 癸烷及 0.5 g 甲苯稀釋。

【0131】 溶液 (3 g) 經  $0.45\ \mu\text{m}$  PTFE 針筒過濾器過濾至 4 吋氧化矽晶圓上。晶圓在 300 rpm 下旋轉 40 秒，接著在  $120^\circ\text{C}$  下施加烘烤 2 分鐘。使

用 Dektak 表面輪廓儀測定膜厚度且發現為  $0.5\ \mu\text{m}$ 。

【0132】 經  $365\ \text{nm}$  帶通濾波器將矽晶圓上之膜以 ABM 遮罩對準器且在  $1000\ \text{mJ}/\text{cm}^2$  曝光劑量下曝光成像。曝光之膜在癸烷中顯影 15 秒。由在顯微鏡下目測晶圓測定所得 3D 凹凸影像之品質未觀測到影像。因為整個膜在顯影期間溶解，因此表明此等條件下未發生光交聯。

### 比較實施例 2

#### 無添加劑之實施例 6 之聚合物的成像

【0133】 將實施例 6 之聚合物聚(丁烯基 NB) (1 g) 溶解於 9 g 癸烷:乙酸苯甲酯 (90:10) 中。將溶液 (3 g) 沈積至 4 吋氧化矽晶圓上。晶圓在 300 rpm 下旋轉 40 秒，接著在  $120^\circ\text{C}$  下施加烘烤 2 分鐘。經  $365\ \text{nm}$  帶通濾波器將矽晶圓上之膜以 ABM 遮罩對準器在  $967\ \text{mJ}/\text{cm}^2$  曝光劑量下曝光成像。膜在 50 rpm 下用癸烷顯影 10 秒，接著以 1000 rpm 斜度至 2000 rpm 下乾式旋轉 30 秒。顯影後，膜完全溶解。

【0134】 比較實施例 2 再次證實當曝露於適合輻射時需要活性光交聯劑來獲得交聯聚合物。

【0135】 雖然本發明已藉由某些前述實施例來說明，但不應理解為藉此受到限制；相反地，本發明涵蓋如上文所揭示之通用領域。可在不悖離其精神及範疇之情況下作出各種修改及具體實例。

### 【符號說明】

無

I648271

## 發明摘要

※ 申請案號：104130427

※ 申請日：104/09/15

※IPC 分類：

C07D 403/02 (2006.01)

C07D 403/12 (2006.01)

C07D 403/14 (2006.01)

G03F 7/004 (2006.01)

H01L 21/027 (2006.01)

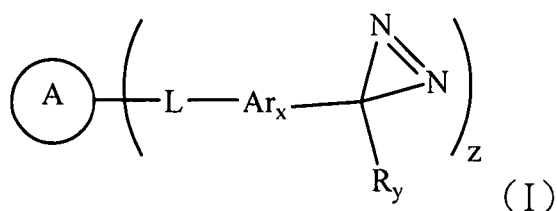
## 【發明名稱】(中文/英文)

二氮環丙烯化合物及其衍生之組成物

DIAZIRINE COMPOUNDS AND COMPOSITIONS DERIVED  
THEREFROM

## 【中文】

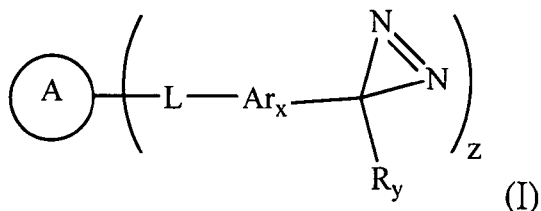
本發明揭示一系列式(I)之二氮環丙烯化合物，其具有用作光交聯劑之效用。



其中 A、L、z、Ar<sub>x</sub> 以及 R<sub>y</sub> 如本文所定義。本發明亦揭示含有此等化合物之光可定義組成物。

## 【英文】

A series of diazirine compounds of formula (I) having utility as photocrosslinkers are disclosed.



Where, A, L, z, Ar<sub>x</sub> and R<sub>y</sub> are as defined herein. Also disclosed are the photodefinable compositions containing these compounds.

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】：**第（ 1 ）圖。

**【本代表圖之符號簡單說明】：**

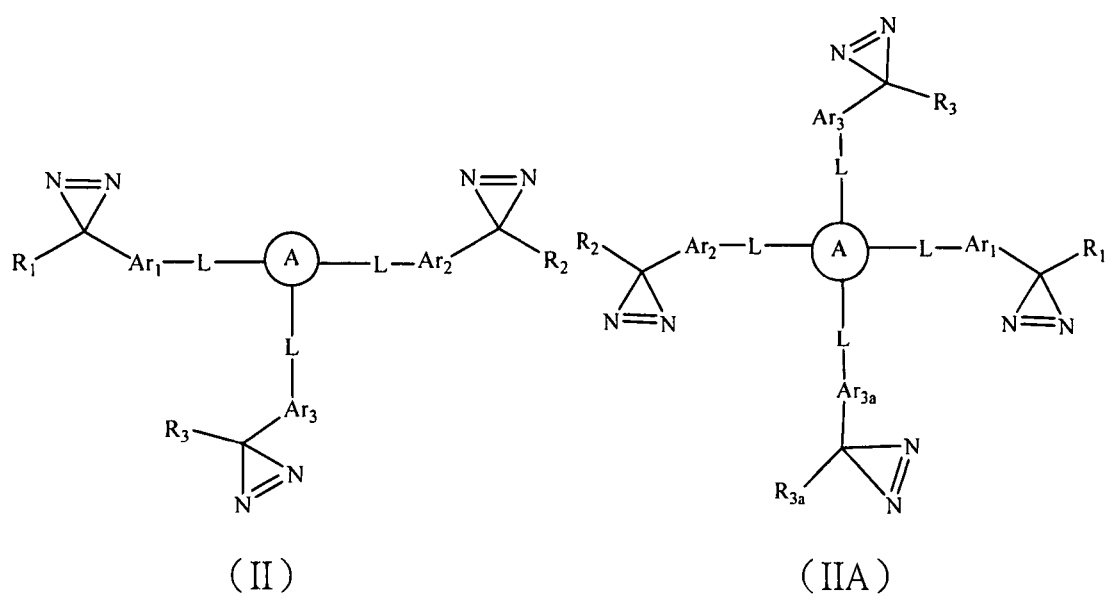
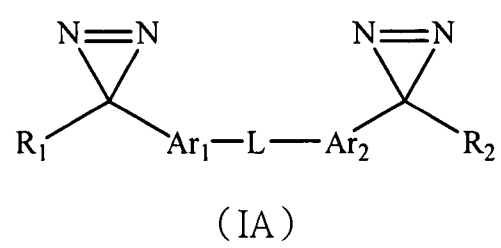
無

**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：**

無

# 申請專利範圍

1. 一種式 (IA)、(II) 或 (IIA) 之化合物，



其中，

A 為碳、矽、氧或氮中心核部分；

L 為一鍵或選自以下之二價鍵聯或間隔基團：

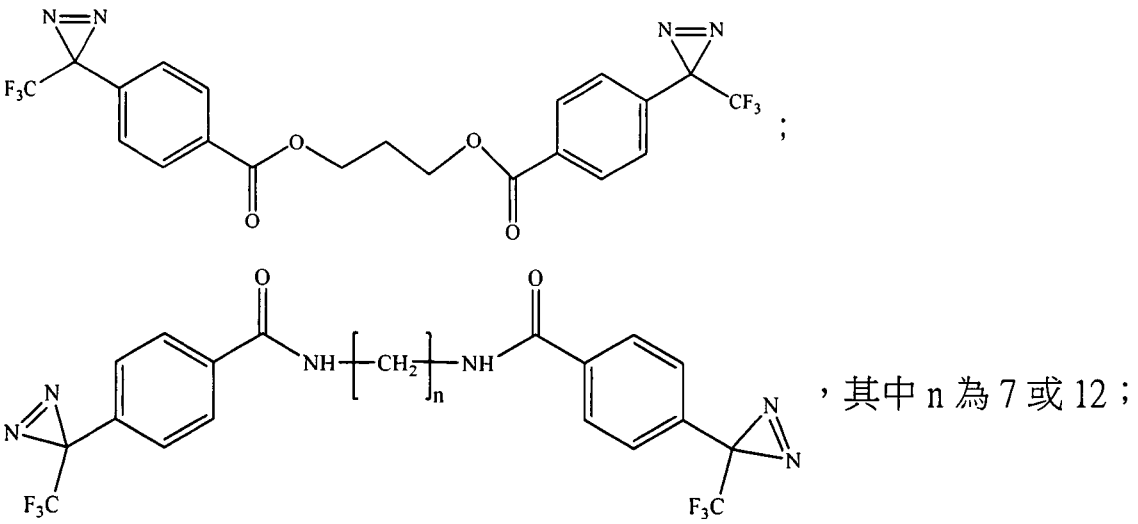
-C(O)O-R<sub>4</sub>-OC(O)-、-C(O)O-R<sub>4</sub>-、-R<sub>4</sub>-OC(O)-R<sub>4</sub>-、-C(O)-R<sub>4</sub>-OC(O)-、  
 -C(O)-R<sub>4</sub>-、-R<sub>4</sub>-C(O)-R<sub>4</sub>-、-O-R<sub>4</sub>-OC(O)-、-O-R<sub>4</sub>-O-、-O-R<sub>4</sub>-、-R<sub>4</sub>-O-R<sub>4</sub>-、  
 -C(O)NR<sub>5</sub>-R<sub>4</sub>-OC(O)-、-C(O)NR<sub>5</sub>-R<sub>4</sub>-NR<sub>5</sub>C(O)-、-C(O)NR<sub>5</sub>-R<sub>4</sub>-、  
 -R<sub>4</sub>-NR<sub>5</sub>C(O)-R<sub>4</sub>-、-C(O)-R<sub>4</sub>-NR<sub>5</sub>C(O)-、-NR<sub>5</sub>-R<sub>4</sub>-OC(O)-、-NR<sub>5</sub>-R<sub>4</sub>-NR<sub>5</sub>C(O)-、  
 -NR<sub>5</sub>-R<sub>4</sub>-、-R<sub>4</sub>-NR<sub>5</sub>-R<sub>4</sub>-、-NR<sub>5</sub>-R<sub>4</sub>-NR<sub>5</sub>-、-R<sub>4</sub>-，以及

，其中 R<sub>4</sub> 在每次出現時可相同或不同，其為獨立地選  
 自以下之二價基團：(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)烷基、(C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)環烷基、(C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)芳基、(C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)

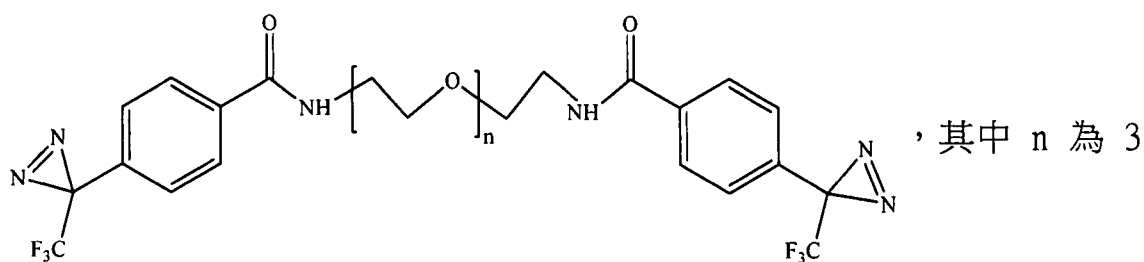
芳基 (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>) 烷基、(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>) 雜芳基、(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>) 雜芳基 (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>) 烷基、  
-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>a</sub>-, 其中 a 為整數 1 至 10, 其限制條件為當 R<sub>4</sub> 為-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>a</sub>-  
時, 則該基團之氧末端僅與含碳或矽之連接基團鍵聯, 其視情況經選自  
以下之基團取代: 鹵素、-OH、(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) 烷基、(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) 烷氧基、(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>) 芳基、  
(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>) 芳氧基、(C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>) 芳烷基以及 (C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>) 芳烷氧基; 且 R<sub>5</sub> 為氫、(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)  
烷基、(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>) 芳基或 (C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>) 芳烷基;

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> 以及 R<sub>3a</sub> 相同或不同且各自獨立地選自 (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>) 烷基, 其中烷基  
上之部分氫置換為氟; (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>) 全氟烷基; (C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>) 芳基; (C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>) 芳基 (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>) 烷  
基, 其中烷基上之部分氫置換為氟; 及 (C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>) 芳基全氟 (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>) 烷基; 以及  
Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub>、Ar<sub>3</sub> 以及 Ar<sub>3a</sub> 相同或不同且各自獨立地選自以下之基團: 視情  
況以鹵素、-OH、(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) 烷基、(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) 烷氧基、(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>) 芳基、(C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>) 芳氧  
基、(C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>) 芳基 (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) 烷基以及 (C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>) 芳基 (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) 烷氧基取代之 (C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)  
伸芳基或 (C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>) 雜伸芳基; 以及

其限制條件為排除以下化合物:



以及



或 5。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之化合物，其具有式 (I)，其中：

L 為選自以下之連接基團：

-C(O)O-(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>-O(CO)- 、 -C(O)O-(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>- 、 -(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>-O(CO)-(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>- 、  
 -C(O)-(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>-O(CO)- 、 -C(O)-(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>- 、 -(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>-(CO)-(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>- 、  
 -O-(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>-O(CO)- 、 -O-(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>-O- 、 -O-(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>- 、 -(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>- 、  
 -C(O)NR<sub>5</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>-O(CO)- 、 -C(O)NR<sub>5</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>-NR<sub>5</sub>(CO)- 、 -C(O)NR<sub>5</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>- 、  
 -(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>-NR<sub>5</sub>(CO)-(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>- 、 -C(O)-(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>-NR<sub>5</sub>(CO)- 、 -NR<sub>5</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>-O(CO)- 、  
 -NR<sub>5</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>-NR<sub>5</sub>(CO)- 、 -NR<sub>5</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>- 、 -(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>-NR<sub>5</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>- 、 -NR<sub>5</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>-NR<sub>5</sub>-

其中  $b$  為整數 1 至 12； $R_5$  為氫、(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基、苯基、萘基、甲苯基或苯甲基；

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  以及  $R_{3a}$  相同或不同且各自獨立地選自(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)烷基、(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)全氟烷基、(C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>)芳基、(C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>)全氟芳基、(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)芳烷基或(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)全氟芳基全氟烷基；以及

$Ar_1$ 、 $Ar_2$ 、 $Ar_3$  以及  $Ar_{3a}$  相同或不同且彼此獨立地選自以下之基團：視情況以鹵素、-OH、(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基、(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷氧基、(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)芳基、(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)芳氧基、(C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)芳烷基以及(C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)芳烷氧基取代的伸苯基或萘基。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述之化合物，其具有式 (II)，其中：

L 為選自以下之連接基團：

$-\text{C}(\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_b-\text{O}(\text{CO})-$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_b-$ 、 $-(\text{CH}_2)_b-\text{O}(\text{CO})-(\text{CH}_2)_b-$ 、  
 $-\text{C}(\text{O})-(\text{CH}_2)_b-\text{O}(\text{CO})-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-(\text{CH}_2)_b-$ 、 $-(\text{CH}_2)_b-(\text{CO})-(\text{CH}_2)_b-$ 、  
 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_b-\text{O}(\text{CO})-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_b-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_b-$ 、 $-(\text{CH}_2)_b-\text{O}-(\text{CH}_2)_b-$ 、  
 $-\text{C}(\text{O})\text{NR}_5-(\text{CH}_2)_b-\text{O}(\text{CO})-$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NR}_5-(\text{CH}_2)_b-\text{NR}_5(\text{CO})-$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NR}_5-(\text{CH}_2)_b-$ 、  
 $-(\text{CH}_2)_b-\text{NR}_5(\text{CO})-(\text{CH}_2)_b-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-(\text{CH}_2)_b-\text{NR}_5(\text{CO})-$ 、 $-\text{NR}_5-(\text{CH}_2)_b-\text{O}(\text{CO})-$ 、  
 $-\text{NR}_5-(\text{CH}_2)_b-\text{NR}_5(\text{CO})-$ 、 $-\text{NR}_5-(\text{CH}_2)_b-$ 、 $-(\text{CH}_2)_b-\text{NR}_5-(\text{CH}_2)_b-$ 、 $-\text{NR}_5-(\text{CH}_2)_b-\text{NR}_5-$ ，  
 其中  $b$  為整數 1 至 10； $\text{R}_5$  為氫、 $(\text{C}_1\text{-C}_4)$  烷基、苯基、萘基、甲苯基或苯  
 甲基；

$\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$  以及  $\text{R}_{3a}$  相同或不同且各自獨立地選自  $(\text{C}_1\text{-C}_6)$  烷基、 $(\text{C}_1\text{-C}_6)$  全  
 氟烷基、 $(\text{C}_6\text{-C}_8)$  芳基、 $(\text{C}_6\text{-C}_8)$  全氟芳基、 $(\text{C}_6\text{-C}_{10})$  芳烷基或  $(\text{C}_6\text{-C}_{10})$  全氟芳基  
 全氟烷基；以及

$\text{Ar}_1$ 、 $\text{Ar}_2$ 、 $\text{Ar}_3$  以及  $\text{Ar}_{3a}$  相同或不同且彼此獨立地選自以下之基團：視情  
 以鹵素、 $-\text{OH}$ 、 $(\text{C}_1\text{-C}_4)$  烷基、 $(\text{C}_1\text{-C}_4)$  烷氧基、 $(\text{C}_6\text{-C}_{10})$  芳基、 $(\text{C}_6\text{-C}_{10})$  芳氧基、  
 $(\text{C}_6\text{-C}_{12})$  芳烷基以及  $(\text{C}_6\text{-C}_{12})$  芳烷氧基取代的伸苯基或萘基。

4. 如申請專利範圍第 2 項所述之化合物，其中

$\text{L}$  為選自以下之連接基團：

$-\text{C}(\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_b-\text{O}(\text{CO})-$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_b-$ 、 $-(\text{CH}_2)_b-\text{O}(\text{CO})-(\text{CH}_2)_b-$ 、  
 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_b-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_b-$ 、 $-(\text{CH}_2)_b-\text{O}-(\text{CH}_2)_b-$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NR}_5-(\text{CH}_2)_b-\text{NR}_5(\text{CO})-$ 、  
 $-\text{NR}_5-(\text{CH}_2)_b-$ 、 $-(\text{CH}_2)_b-\text{NR}_5-(\text{CH}_2)_b-$ 、 $-\text{NR}_5-(\text{CH}_2)_b-\text{NR}_5-$ ，其中  $b$  為整數 1 至 6；  
 $\text{R}_5$  為氫、甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第三丁基、苯基、萘基、  
 甲苯基或苯甲基；

$\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$  以及  $\text{R}_{3a}$  相同或不同且各自獨立地選自甲基、乙基、丙基、異

丙基、正丁基、第三丁基、三氟甲基、五氟乙基、七氟丙基、苯基、五氟苯基、苯甲基或七氟苯甲基；以及

$Ar_1$ 、 $Ar_2$ 、 $Ar_3$  以及  $Ar_{3a}$  相同或不同且彼此獨立地選自以下之基團：視情況以氟、甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第三丁基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、第三丁氧基、苯基、萘基、甲苯基、苯甲基、苯氧基、萘氧基、甲苯氧基或苯甲氧基取代的伸苯基或萘基。

5. 如申請專利範圍第 3 項所述之化合物，其中：

L 為選自以下之連接基團：

$-C(O)O-(CH_2)_b-O(CO)-$ 、 $-C(O)O-(CH_2)_b-$ 、 $-(CH_2)_b-O(CO)-(CH_2)_b-$ 、 $-O-(CH_2)_b-O-$ 、 $-O-(CH_2)_b-$ 、 $-(CH_2)_b-O-(CH_2)_b-$ 、 $-C(O)NR_5-(CH_2)_b-NR_5(CO)-$ 、 $-NR_5-(CH_2)_b-$ 、 $-(CH_2)_b-NR_5-(CH_2)_b-$ 、 $-NR_5-(CH_2)_b-NR_5-$ ，其中  $b$  為整數 1 至 4； $R_5$  為氫、甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第三丁基、苯基、萘基、甲苯基或苯甲基；

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  以及  $R_{3a}$  相同或不同且各自獨立地選自甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第三丁基、三氟甲基、五氟乙基、七氟丙基、苯基、五氟苯基、苯甲基或七氟苯甲基；以及

$Ar_1$ 、 $Ar_2$ 、 $Ar_3$  以及  $Ar_{3a}$  相同或不同且彼此獨立地選自以下之基團：視情況以氟、甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第三丁基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、第三丁氧基、苯基、萘基、甲苯基、苯甲基、苯氧基、萘氧基、甲苯氧基或苯甲氧基取代的伸苯基或萘基。

6. 如申請專利範圍第 2 項所述之化合物，其選自由以下組成之群：

雙(4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯甲酸)亞甲酯；

雙(4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯甲酸)乙烷-1,2-二酯；

雙(4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯甲酸)丁烷-1,4-二酯；

3,3'-((氧基雙(亞甲基))雙(4,1-伸苯基))雙(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯)；

3,3'-((氧基雙(乙烷-2,1-二基))雙(4,1-伸苯基))雙(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯)；

3-(三氟甲基)-3-(4-(3-((4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯甲基)氧基)丙基)苯基)-3H-二氮環丙烯；

3-(三氟甲基)-3-(4-(2-((4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯甲基)氧基)乙基)苯基)-3H-二氮環丙烯；

4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯甲酸 4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯甲酯；

2-(4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯基)乙酸 4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯乙酯；

3-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯甲酸 2-側氧基-2-(4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯基)乙酯；

1,3-雙(4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯基)丙烷-1-酮；

1,3-雙(4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯基)丙烷-2-酮；

3-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯甲酸(4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯氧基)甲酯；

1,2-雙(4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯氧基)乙烷；

3-(三氟甲基)-3-(4-(3-(4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯氧基)丙基)苯基)-3H-二氮環丙烯；

4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯甲酸(N-甲基-4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯甲醯胺基)甲酯；以及

N,N'-亞甲基雙(N-甲基-4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯甲醯胺)。

7. 如申請專利範圍第 2 項所述之化合物，其選自由以下組成之群：

雙(4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯甲酸)亞甲酯；

3,3'-((氧基雙(亞甲基))雙(4,1-伸苯基))雙(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯)；

3,3'-((氧基雙(乙烷-2,1-二基))雙(4,1-伸苯基))雙(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯)；

3-(三氟甲基)-3-(4-(3-((4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯甲基)氧基)丙基)苯基)-3H-二氮環丙烯；

3-(三氟甲基)-3-(4-(2-((4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯甲基)氧基)乙基)苯基)-3H-二氮環丙烯；

4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯甲酸 4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯甲酯；

2-(4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯基)乙酸 4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯乙酯；

1,3-雙(4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯基)丙烷-2-酮；

1,2-雙(4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯氧基)乙烷；以及

3-(三氟甲基)-3-(4-(3-(4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯氧基)丙基)苯基)-3H-二氮環丙烯。

8. 如申請專利範圍第 3 項所述之化合物，其選自由以下組成之群：

雙(4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯甲酸)2-乙基-2-(((4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯甲醯基)氧基)甲基)丙烷-1,3-二酯；

雙(4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯甲酸)2-(全氟乙基)-2-(((4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯甲醯基)氧基)甲基)丙烷-1,3-二酯；

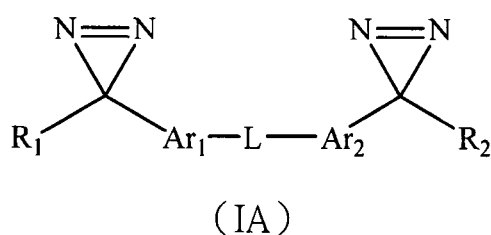
3,3'-(((2-乙基-2-(((4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯甲基)氧基)甲基)丙烷-1,3-二基)雙(氧基))雙(亞甲基))雙(4,1-伸苯基))雙(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯)；以及

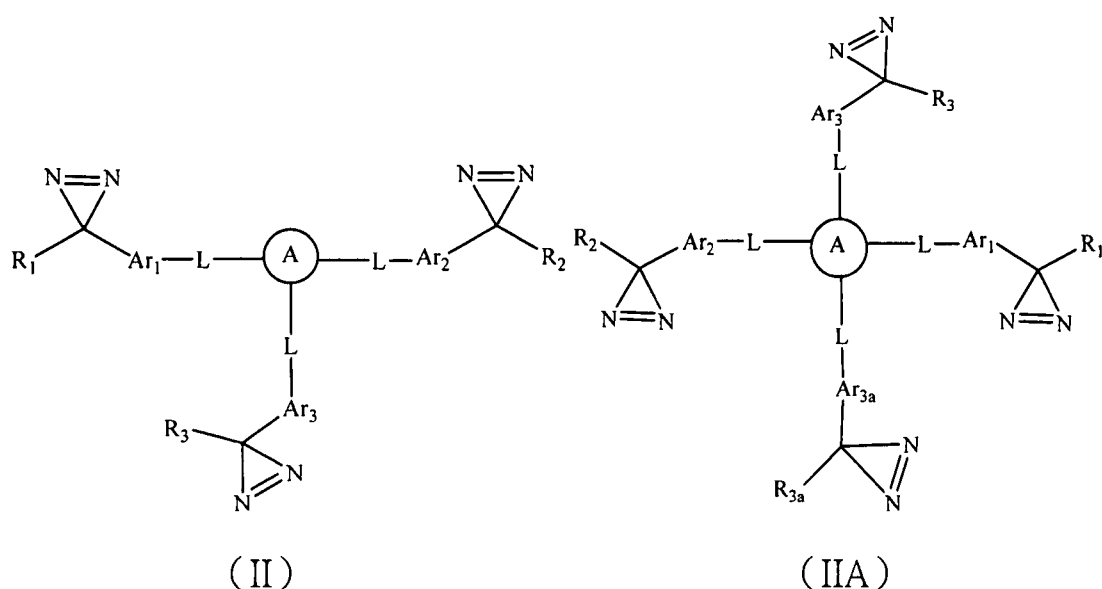
3,3'-(((2-(全氟乙基)-2-(((4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯甲基)氧基)甲基)丙烷-1,3-二基)雙(氧基))雙(亞甲基))雙(4,1-伸苯基))雙(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯)。

9. 一種光可成像組成物，其包含：

能夠與碳烯反應形成碳烯插入產物之聚合物；

式 (IA)、(II) 或 (IIA) 之化合物：



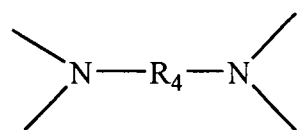


其中，

A 為碳、矽、氧或氮中心核部分；

L 為一鍵或選自以下之二價鍵聯或間隔基團：

-C(O)O-R<sub>4</sub>-OC(O)-、-C(O)O-R<sub>4</sub>-、-R<sub>4</sub>-OC(O)-R<sub>4</sub>-、-C(O)-R<sub>4</sub>-OC(O)-、  
 -C(O)-R<sub>4</sub>-、-R<sub>4</sub>-C(O)-R<sub>4</sub>-、-O-R<sub>4</sub>-OC(O)-、-O-R<sub>4</sub>-O-、-O-R<sub>4</sub>-、-R<sub>4</sub>-O-R<sub>4</sub>-、  
 -C(O)NR<sub>5</sub>-R<sub>4</sub>-OC(O)-、-C(O)NR<sub>5</sub>-R<sub>4</sub>-NR<sub>5</sub>C(O)-、-C(O)NR<sub>5</sub>-R<sub>4</sub>-、  
 -R<sub>4</sub>-NR<sub>5</sub>C(O)-R<sub>4</sub>-、-C(O)-R<sub>4</sub>-NR<sub>5</sub>C(O)-、-NR<sub>5</sub>-R<sub>4</sub>-OC(O)-、-NR<sub>5</sub>-R<sub>4</sub>-NR<sub>5</sub>C(O)-、  
 -NR<sub>5</sub>-R<sub>4</sub>-、-R<sub>4</sub>-NR<sub>5</sub>-R<sub>4</sub>-、-NR<sub>5</sub>-R<sub>4</sub>-NR<sub>5</sub>-、-R<sub>4</sub>-以及



，其中 R<sub>4</sub> 在每次出現時可相同或不同，其為獨立地選

自以下之二價基團：(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)烷基、(C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)環烷基、(C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)芳基、(C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)  
 芳基 (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>) 烷基、(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>) 雜芳基、(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>) 雜芳基 (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>) 烷基、  
 -(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>a</sub>-，其中 a 為整數 1 至 10，其限制條件為當 R<sub>4</sub> 為-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>a</sub>-  
 時，則該基團之氧末端僅與含碳或矽之連接基團鍵聯，其視情況經選自  
 以下之基團取代：鹵素、-OH、(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基、(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷氧基、(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)芳基、

(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)芳氧基、(C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)芳烷基以及(C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)芳烷氧基；且 R<sub>5</sub> 為氫、(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)烷基、(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)芳基或(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)芳烷基；

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> 以及 R<sub>3a</sub> 相同或不同且各自獨立地選自(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)烷基，其中烷基上之部分氫置換為氟；(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)全氟烷基；(C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)芳基；(C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)芳基(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)烷基，其中烷基上之部分氫置換為氟；及(C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)芳基全氟(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)烷基；以及 Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub>、Ar<sub>3</sub> 以及 Ar<sub>3a</sub> 相同或不同且各自獨立地選自以下之基團：視情況以鹵素、-OH、(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基、(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷氧基、(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)芳基、(C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)芳氧基、(C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)芳基(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基以及(C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)芳基(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷氧基取代之(C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)伸芳基或(C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)雜伸芳基；以及載劑溶劑。

10. 如申請專利範圍第 9 項所述之組成物，其中該聚合物選自由以下組成之群：

聚環烯烴聚合物；

聚丙烯酸酯；

聚乙烯醇縮丁醛；

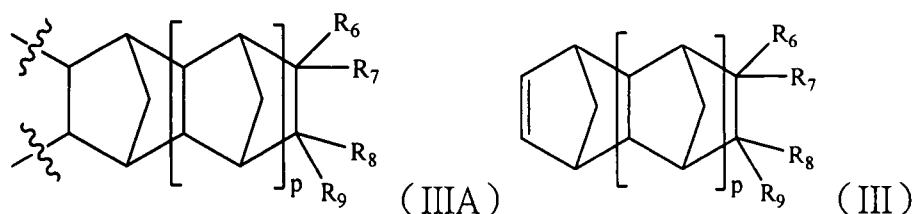
聚乙烯三甲基矽烷（PVTMS）；

氫化苯乙烯系嵌段共聚物；

乙基纖維素；以及

聚(4-第三丁基-苯乙烯)。

11. 如申請專利範圍第 9 項所述之組成物，其中該聚合物為包含至少一個由式（IIIA）表示的重複單元的聚環烯烴聚合物，該重複單元衍生自式（III）之單體：

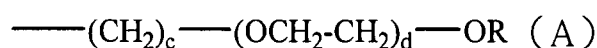


其中：

~~~~~表示與另一重複單元鍵結的位置；

p 為整數 0、1 或 2；

R_6 、 R_7 、 R_8 以及 R_9 相同或不同且彼此各自獨立地選自氫、直鏈或分支鏈 (C₁-C₁₆) 烷基、(C₁-C₁₆) 烯基、羥基(C₁-C₁₆) 烷基、全氟(C₁-C₁₂) 烷基、(C₃-C₁₂) 環烷基、(C₆-C₁₂) 雙環烷基、(C₇-C₁₄) 三環烷基、(C₆-C₁₀) 芳基、(C₆-C₁₀) 芳基 (C₁-C₃) 烷基、全氟(C₆-C₁₀) 芳基、全氟(C₆-C₁₀) 芳基(C₁-C₃) 烷基、二(C₁-C₂) 烷基順丁烯二醯亞胺(C₃-C₆) 烷基、二(C₁-C₂) 烷基順丁烯二醯亞胺(C₂-C₆) 烷氧基(C₁-C₂) 烷基、羥基、(C₁-C₁₂) 烷氧基、(C₃-C₁₂) 環烷氧基、(C₆-C₁₂) 雙環烷氧基、(C₇-C₁₄) 三環烷氧基、(C₁-C₁₂) 烷氧基(C₁-C₈) 烷基、(C₆-C₁₀) 芳氧基(C₁-C₃) 烷基、(C₅-C₁₀) 雜芳氧基(C₁-C₃) 烷基、(C₆-C₁₀) 芳氧基、(C₅-C₁₀) 雜芳氧基、(C₁-C₆) 醯氧基、(C₁-C₆) 醯氧基、環氧乙基 (C₀-C₈) 烷基、環氧乙基 (CH₂)_cO(CH₂)_d-、鹵素或式 (A) 之基團：



其中：

c 為整數 0、1、2、3 或 4；

d 為整數 0、1、2、3 或 4；以及

R 為直鏈或分支鏈(C₁-C₆) 烷基、(C₅-C₈) 環烷基、(C₆-C₁₀) 芳基或(C₇-C₁₂) 芳烷基；其中上述取代基各自視情況經選自鹵素或羥基之基團取代。

12. 如申請專利範圍第 11 項所述之組成物，其中該聚合物包含兩個或兩個以上不同的式 (IIIA) 之重複單元。
13. 如申請專利範圍第 11 項所述之組成物，其中該聚合物包含一或多個衍生自選自由以下組成之群的相應單體的重複單元：

雙環[2.2.1]庚-2-烯 (NB)；

5-丁基雙環[2.2.1]庚-2-烯 (BuNB)；

5-己基雙環[2.2.1]庚-2-烯 (HexNB)；

5-辛基雙環[2.2.1]庚-2-烯 (OctNB)；

5-(丁-3-烯-1-基)雙環[2.2.1]庚-2-烯 (1-丁烯基 NB)；

5-(丁-2-烯-1-基)雙環[2.2.1]庚-2-烯 (2-丁烯基 NB)；

5-(丁-1-烯-1-基)雙環[2.2.1]庚-2-烯 (3-丁烯基 NB)；

5-全氟乙基雙環[2.2.1]庚-2-烯 (C_2F_5NB)；

5-正全氟丁基雙環[2.2.1]庚-2-烯 (C_4F_9NB)；

5-全氟己基雙環[2.2.1]庚-2-烯 ($C_6F_{13}NB$)；

降苈烯基-2-三氟甲基-3,3,3-三氟丙烷-2-醇 (HFANB)；

1-(3-(雙環[2.2.1]庚-5-烯-2-基)丙基)-3,4-二甲基-1H-吡咯-2,5-二酮 (PrDMMINB)；

1-(4-(雙環[2.2.1]庚-5-烯-2-基)丁基)-3,4-二甲基-1H-吡咯-2,5-二酮 (BuDMMINB)；

1-(6-(雙環[2.2.1]庚-5-烯-2-基)己基)-3,4-二甲基-1H-吡咯-2,5-二酮 (HexDMMINB)；

5-苯乙基雙環[2.2.1]庚-2-烯 (PENB)；

- 5-((2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)甲基)雙環[2.2.1]庚-2-烯 (NBTON)；
 雙環[2.2.1]庚-5-烯-2-基(乙氧基)二甲基矽烷 (NBSiMe₂(OEt))；
 乙酸雙環[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲酯 (MeOAcNB)；以及
 雙環[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲醇 (MeOHNB)。
14. 如申請專利範圍第 11 項所述之組成物，其中該聚合物為順丁烯二酸酐與至少一個式 (IIIA) 之重複單元的共聚物。
15. 如申請專利範圍第 14 項所述之組成物，其中該共聚物之順丁烯二酸酐環經醇至少部分開環。
16. 如申請專利範圍第 15 項所述之組成物，其中該聚合物選自由以下組成之群：
 含有衍生自雙環[2.2.1]庚-2-烯與經正丁醇開環之順丁烯二酸酐環之重複單元的共聚物；以及
 含有衍生自 5-正全氟丁基雙環[2.2.1]庚-2-烯及經正丁醇開環之順丁烯二酸酐環之重複單元的共聚物。
17. 如申請專利範圍第 11 項所述之組成物，其中該聚合物選自由以下組成之群：
 聚(5-己基雙環[2.2.1]庚-2-烯) (聚(HexNB))；
 聚(5-(丁-3-烯-1-基)雙環[2.2.1]庚-2-烯) (聚(1-丁烯基 NB))；
 聚(5-正全氟丁基雙環[2.2.1]庚-2-烯) (聚(C₄F₉NB))；
 雙環[2.2.1]庚-2-烯 (NB) 與雙環[2.2.1]庚-5-烯-2-基(乙氧基)二甲基矽烷 (NBSiMe₂(OEt)) 之共聚物；
 降萘烯基-2-三氟甲基-3,3,3-三氟丙烷-2-醇 (HFANB) 與雙環[2.2.1]庚-5-

烯-2-基甲醇 (MeOHNB) 之共聚物；以及

含有衍生自雙環[2.2.1]庚-2-烯與經正丁醇開環之順丁烯二酸酐環的重複單元之共聚物。

18. 如申請專利範圍第 9 項所述之組成物，其包含式 (I) 之化合物。
19. 如申請專利範圍第 18 項所述之組成物，其中該式 (I) 化合物選自由以下組成之群：

雙(4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯甲酸)亞甲酯；

雙(4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯甲酸)乙烷-1,2-二酯；

雙(4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯甲酸)丙烷-1,3-二酯；

雙(4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯甲酸)丁烷-1,4-二酯；

3,3'-((氧基雙(亞甲基))雙(4,1-伸苯基))雙(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯)；

3,3'-((氧基雙(乙烷-2,1-二基))雙(4,1-伸苯基))雙(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯)；

3-(三氟甲基)-3-(4-(3-((4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯基)氧基)丙基)苯基)-3H-二氮環丙烯；

3-(三氟甲基)-3-(4-(2-((4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯基)氧基)乙基)苯基)-3H-二氮環丙烯；

4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯甲酸 4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯甲酯；

2-(4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯基)乙酸 4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯乙酯；

3-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯甲酸 2-側氧基-2-(4-(3-(三氟甲

基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯基)乙酯；

1,3-雙(4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯基)丙烷-1-酮；

1,3-雙(4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯基)丙烷-2-酮；

3-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯甲酸(4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯氧基)甲酯；

1,2-雙(4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯氧基)乙烷；

3-(三氟甲基)-3-(4-(3-(4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯氧基)丙基)苯基)-3H-二氮環丙烯；

4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯甲酸(N-甲基-4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯甲醯胺基)甲酯；以及

N,N'-亞甲基雙(N-甲基-4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯甲醯胺)。

20. 如申請專利範圍第 9 項所述之組成物，其包含該式 (II) 之化合物。

21. 如申請專利範圍第 20 項所述之組成物，其中該式 (II) 化合物選自由以下組成之群：

雙(4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯甲酸)2-乙基-2-(((4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯甲醯基)氧基)甲基)丙烷-1,3-二基酯；

雙(4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯甲酸)2-(全氟乙基)-2-(((4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯甲醯基)氧基)甲基)丙烷-1,3-二基酯；

3,3'-(((2-乙基-2-(((4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯甲基)氧基)甲基)丙烷-1,3-二基)雙(氧基))雙(亞甲基))雙(4,1-伸苯基))雙(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯)；以及

- 3,3'-((((2-(全氟乙基)-2-(((4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯-3-基)苯甲基)氧基)甲基)丙烷-1,3-二基)雙(氧基))雙(亞甲基))雙(4,1-伸苯基))雙(3-(三氟甲基)-3H-二氮環丙烯)。
22. 如申請專利範圍第 9 項所述之組成物，其中該載劑溶劑選自由以下組成之群：乙醇、異丙醇、丙酮、環己酮、環戊酮、癸烷、甲苯、對薄荷烷、乙酸苯甲酯、二乙二醇二甲醚、丙二醇單甲醚（PGME）、丙二醇單甲醚乙酸酯（PGMEA）、N-甲基-2-吡咯啉酮（NMP）、 γ -丁內酯（GBL）、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、苯甲醚、3-甲氧基丙酸甲酯、四氫呋喃（THF）、3-乙氧基-1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,6-十二氟-2-(三氟甲基)己烷（HFE-7500）、1,1,1,2,2,3,3,4,4-九氟-4-甲氧基丁烷、1,1,1,2,2,3,4,4,4-九氟-3-甲氧基丁烷以及其任何組合之混合物。
23. 一種形成膜之方法，該膜用於製造包含以下之微電子或光電元件：
用如申請專利範圍第 9 項至第 22 項中任一項所述之組成物塗佈適合基板形成膜；
曝露於適合輻射並用遮罩使該膜圖案化；
在曝光後使該膜顯影形成光圖案；以及
藉由加熱至適合溫度固化該膜。
24. 如申請專利範圍第 23 項所述之方法，其中該塗佈藉由旋塗進行。
25. 如申請專利範圍第 23 項所述之方法，其中該顯影藉由水性顯影劑進行。
26. 如申請專利範圍第 25 項所述之方法，其中該顯影劑為氫氧化四甲基銨（TMAH）水溶液。
27. 如申請專利範圍第 23 項所述之方法，其中該顯影藉由溶劑進行。

28. 如申請專利範圍第 27 項所述之方法，其中該溶劑選自由以下組成之群：癸烷、對薄荷烷、3-乙氧基-1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,6-十二氟-2-(三氟甲基)己烷（HFE-7500）以及其任何組合之混合物。
29. 如申請專利範圍第 23 項所述之方法，其中該基板在該固化之前先在約 70°C 至約 130°C 之溫度下軟烘烤 2 分鐘至 10 分鐘。
30. 如申請專利範圍第 23 項所述之方法，其中該固化在約 120°C 至約 250°C 之溫度下進行約 20 分鐘至約 180 分鐘。
31. 一種固化產物，其藉由固化如申請專利範圍第 9 項所述之組成物獲得。
32. 一種光電或微電子元件，其包含如申請專利範圍第 31 項所述之固化產物。
33. 如申請專利範圍第 31 項所述之固化產物，其在 1 MHz 下具有 3.2 或小於 3.2 之介電常數。
34. 如申請專利範圍第 31 項所述之固化產物，其在 250°C 下固化 30 分鐘之後，在 400 nm 下的透明度超過 85%。