



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103119082 A

(43) 申请公布日 2013. 05. 22

(21) 申请号 201180045981. 6

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2011. 08. 05

*C08G 64/02* (2006. 01)

(30) 优先权数据

*C08K 5/00* (2006. 01)

61/371, 211 2010. 08. 06 US

*B23K 35/26* (2006. 01)

61/371, 489 2010. 08. 06 US

*H05K 3/34* (2006. 01)

*B81C 1/00* (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2013. 03. 25

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2011/046729 2011. 08. 05

(87) PCT申请的公布数据

W02012/019091 EN 2012. 02. 09

(71) 申请人 普罗米鲁斯有限责任公司

地址 美国俄亥俄

(72) 发明人 A·拜尔 R·A·希克 L·兰斯朵夫

K·塞托 W·C·P·桑

(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

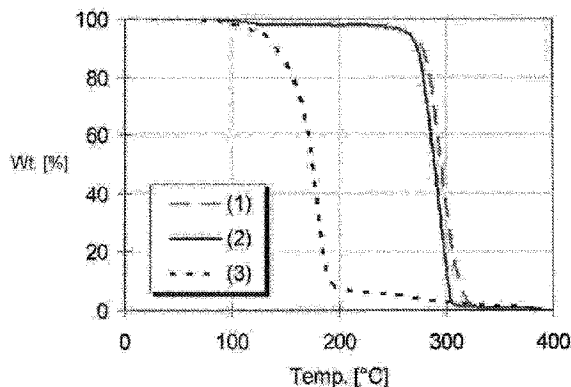
权利要求书5页 说明书29页 附图2页

### (54) 发明名称

包括具有由立体有择多环 2, 3- 二醇单体衍生的重复单元的聚碳酸酯的牺牲聚合物组合物

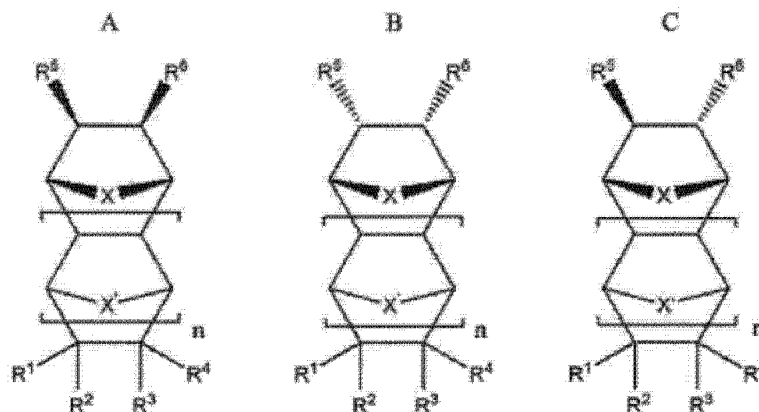
### (57) 摘要

本发明的实施方案涉及牺牲聚合物组合物, 它包括具有由立体有择的多环 2, 3- 二醇单体衍生的重复单元的聚碳酸酯聚合物。该牺牲聚合物组合物还包括选自至少一种光致产酸剂和 / 或至少一种热致产酸剂中的产酸剂。另外, 根据本发明的实施方案涉及形成结构体的方法, 所述结构体包括介于基底和罩面涂层之间的三维空间, 和临时粘结第一和第二基底在一起的方法, 该方法利用该聚碳酸酯聚合物。



1. 一种牺牲聚合物组合物,它包括:

含由至少一种多环 2,3- 二醇单体衍生的重复单元的聚碳酸酯聚合物,这一单体用化学式 A, B 或 C 中的任何一个表示:



其中对于用这一化学式表示的每一单体来说,  $n$  独立地为 0, 1 或 2,  $R^1, R^2, R^3$  和  $R^4$  独立地选自氢或烃基,  $R^5$  和  $R^6$  独立地选自  $-(CH_2)_p-OH$ , 其中  $p$  为 0, 1, 2 或 3, 以及  $X$  和  $X'$  中的每一个独立地选自  $-CH_2-$ ,  $-CH_2-CH_2-$  和  $-O-$ , 其中每一  $X'$  若存在的话, 则以与  $X$  的取向相同或相对地取向; 和

产酸剂, 选自光致产酸剂、热致产酸剂和它们的结合。

2. 权利要求 1 的牺牲聚合物组合物, 其中  $R^5$  和  $R^6$  各自为  $-CH_2OH$ 。

3. 权利要求 2 的牺牲聚合物组合物, 其中所述至少一种单体用化学式 A 表示。

4. 权利要求 3 的牺牲聚合物组合物, 其中  $R^5$  和  $R^6$  各自为  $-CH_2OH$ 。

5. 权利要求 2 的牺牲聚合物组合物, 其中所述至少一种单体用化学式 B 或 C 表示。

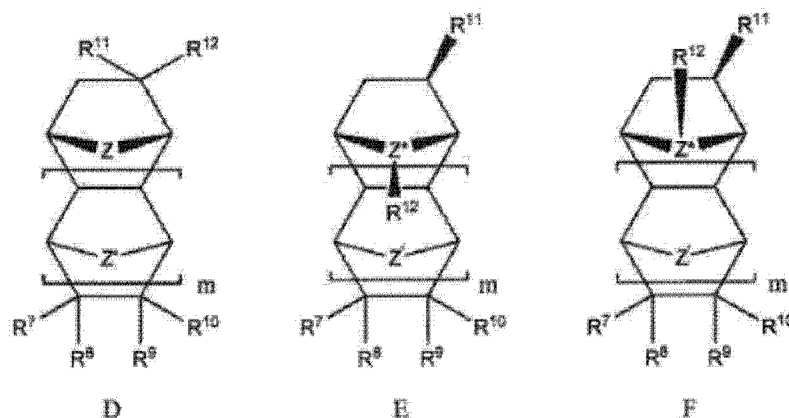
6. 权利要求 5 的牺牲聚合物组合物, 其中  $R^5$  和  $R^6$  各自为  $-CH_2OH$ 。

7. 权利要求 6 的牺牲聚合物组合物, 其中  $R^1, R^2, R^3$  和  $R^4$  中的至少一个选自所述烃基。

8. 权利要求 7 的牺牲聚合物组合物, 其中所述烃基独立地选自烷基, 环烷基, 杂烷基, 杂环烷基, 芳基, 杂芳基, 和芳烷基, 和其他各自为氢。

9. 权利要求 8 的牺牲聚合物组合物, 其中对于所述的每一个化学式来说,  $n$  为 0, 和  $R^1, R^2, R^3$  和  $R^4$  之一是所述烃基, 且相对于  $X$  取向为外型。

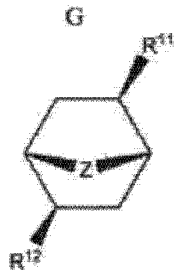
10. 权利要求 1 的牺牲聚合物组合物, 其中聚碳酸酯聚合物中的所述重复单元进一步衍生于用额外的化学式 D, E 和 F 表示的至少一种多环二醇单体:



其中对于用所述额外的化学式表示的每一单体来说,  $m$  为 0, 1 或 2,  $Z$  和  $Z'$  各自独立

地选自  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  和  $-\text{O}-$ ;  $Z^*$  为  $-\text{CH}-$ ;  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$  和  $R^{10}$  在每一情况下独立地选自氢, 和烃基;  $R^{11}$  和  $R^{12}$  各自为  $-(\text{CH}_2)_p-\text{OH}$ , 其中对于  $R^{11}$  和  $R^{12}$  来说,  $p$  独立地选自 0, 1, 2 或 3; 每一  $Z'$  若存在的话, 则分别以与  $Z$  或  $Z^*$  的取向相同或相对地取向。

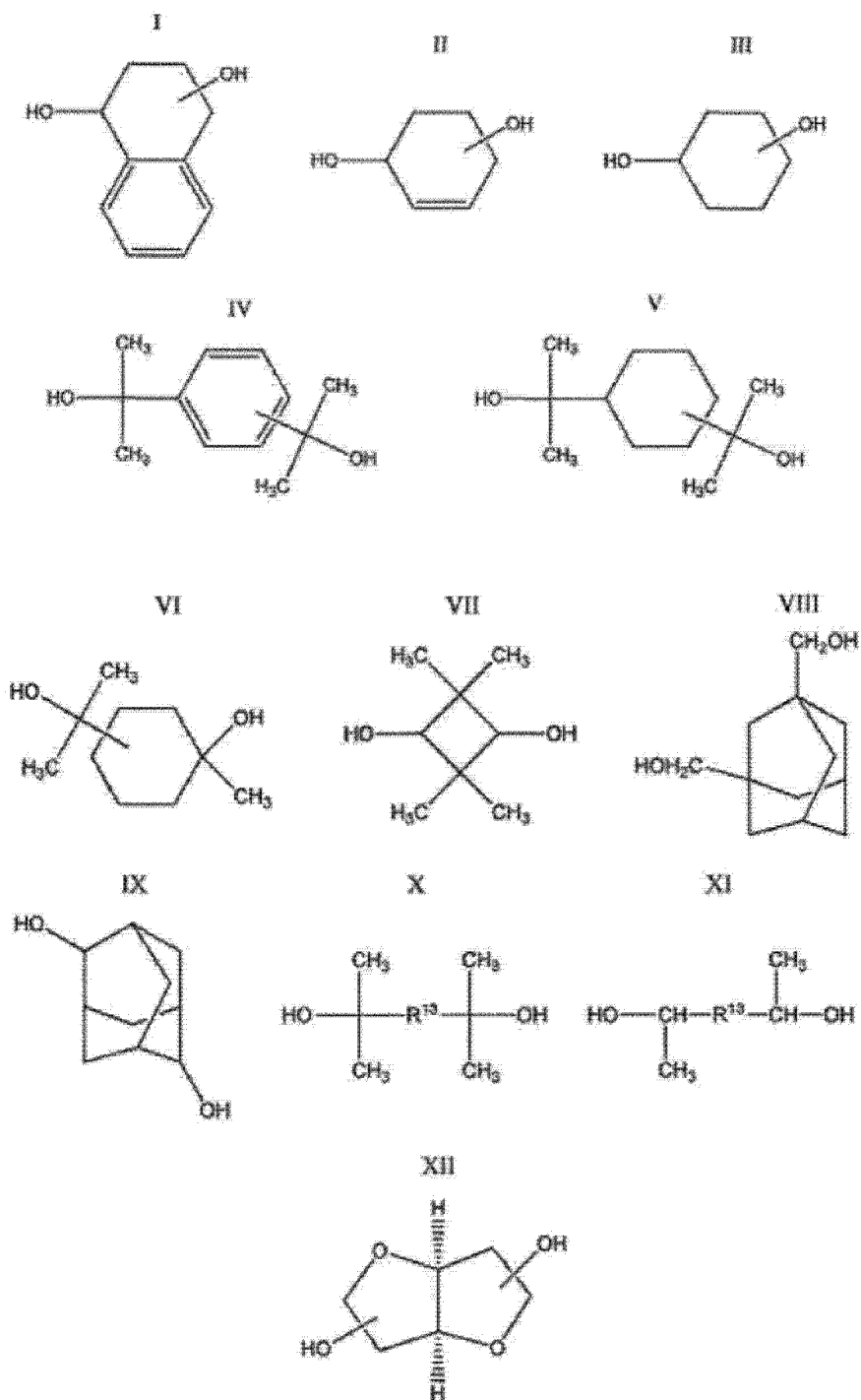
11. 权利要求 10 的牺牲聚合物组合物, 其中聚碳酸酯聚合物中的所述重复单元进一步衍生于用额外的化学式 G 表示的至少一种多环二醇单体:



其中  $Z$  选自  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  和  $-\text{O}-$ ; 和  $R^{11}$  和  $R^{12}$  各自为  $-(\text{CH}_2)_p-\text{OH}$ , 其中  $p$  独立地选自 0, 1, 2 或 3。

12. 权利要求 11 的牺牲聚合物组合物, 其中所述烃基独立地选自烷基, 环烷基, 杂烷基, 杂环烷基, 芳基, 杂芳基, 和芳烷基, 且相对于  $Z$  或  $Z^*$ , 取向为外型。

13. 权利要求 1 的牺牲聚合物组合物, 其中聚碳酸酯聚合物中的所述重复单元进一步衍生于选自用化学式 I-XII 表示的二醇单体中的至少一种额外的二醇单体单元:



其中  $R^{13}$  独立地选自  $C_1-C_6$  烷基。

14. 权利要求 1 的牺牲聚合物组合物, 其中所述光致产酸剂选自卤鎓盐, 铈盐及其结合物。

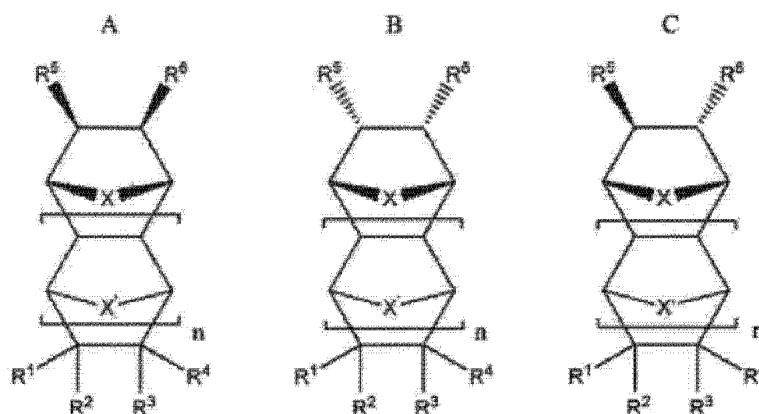
15. 权利要求 14 的牺牲聚合物组合物, 其中所述光致产酸剂选自 (4- 甲基苯基) [4-(1- 甲基乙基) 苯基] 碘鎓四 (五氟苯基) 硼酸盐, 双 (4- 叔丁基苯基) 碘鎓三氟甲磺酸盐; 二 (4- 叔丁基) 苯基碘鎓双 (全氟甲磺酰基) 酰亚胺; 二 (4- 叔丁基苯基) 碘鎓三 (全氟甲磺酰基) 甲基化物; 三 (4- 叔丁基苯基) 铈四 (五氟苯基) 硼酸盐; 三 (4- 叔丁基苯基) 铈六氟磷酸盐; 三苯基铈六氟磷酸盐; 三苯基铈双 (全氟甲磺酰基) 酰亚胺; 三苯基铈三 (全氟甲磺酰基) 甲基化物; (2-(4- 甲氧基萘-1-基)-2-氧代乙基) 二甲基

铊；双[2-(4-甲氧基苯基)-2-氧代乙基]甲基铊；三(2-氧代-2-苯基乙基)铊；[2-氧代-2-(2-菲基)乙基]二甲基铊及其结合物。

16. 权利要求1的牺牲聚合物组合物，其中所述热致产酸剂选自：含选自铵，吡啶鎓，卤鎓和铊中的阳离子，和弱配位阴离子的热致产酸剂；N-砒亚胺；及其结合物。

17. 权利要求16的牺牲聚合物组合物，其中弱配位阴离子选自四(五氟苯基)硼酸根(FABA)，四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸根，三氟甲磺酸根( $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ )，全氟丁基磺酸根( $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$ )，全氟辛基磺酸根( $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3^-$ )，双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺阴离子， $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ ，4,4,5,5,6,6-六氟二氢-4H-1,3,2-二噻嗪-1,1,3,3-四氧化物和三(三氟甲基磺酰基)甲基化物。

18. 由用化学式A,B或C任何一个表示的至少一种多环2,3-二醇单体衍生的聚碳酸酯聚合物：



其中对于用这一化学式表示的每一单体来说， $n$  独立地为 0, 1 或 2， $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  和  $R^4$  独立地选自氢或烃基， $R^5$  和  $R^6$  独立地选自  $-(\text{CH}_2)_p-\text{OH}$ ，其中  $p$  为 0, 1, 2 或 3，以及  $X$  和  $X'$  中的每一个独立地选自  $-\text{CH}_2-$ ， $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  和  $-\text{O}-$ ，其中每一  $X'$  若存在的话，则以与  $X$  的取向相同或相对地取向。

19. 权利要求18的聚碳酸酯聚合物，其中  $R^5$  和  $R^6$  各自为  $-\text{CH}_2\text{OH}$ 。

20. 权利要求19的聚碳酸酯聚合物，其中所述至少一种单体选自用化学式A,B表示的单体及其结合物。

21. 权利要求20的聚碳酸酯聚合物，其中对于每一所述化学式来说， $n$  为 0， $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  和  $R^4$  中的一个选自烷基，环烷基，杂烷基，杂环烷基，芳基，杂芳基，和芳烷基，且相对于  $X$  取向为外型。

22. 形成结构体的方法，该方法包括：

在基底表面上形成三维结构体，其中所述三维结构体包括权利要求1的牺牲聚合物组合物；

在所述三维结构体上施加罩面涂层；

活化所述产酸剂，于是至少部分解聚所述聚碳酸酯聚合物；和

在升高的温度下，分解所述解聚的聚碳酸酯聚合物，于是形成介于所述罩面涂层和所述基底之间的三维空间。

23. 将第一基底和第二基底临时粘结在一起的方法，该方法包括：

形成权利要求1的牺牲聚合物组合物的层，覆盖第一基底的第一表面和/或覆盖第二

基底的第二表面；

取向第一基底和第二基底，以便牺牲聚合物组合物的层介于其间；和

施加有效的温度与有效的压力到第一和第二基底上，以便牺牲聚合物组合物的层的表面通过牺牲聚合物组合物的层结合第一基底到第二基底上。

## 包括具有由立体有择多环 2, 3- 二醇单体衍生的重复单元的聚碳酸酯的牺牲聚合物组合物

[0001] 相关申请的交叉参考

[0002] 本申请有权且要求 2010 年 8 月 6 日提交的序列号为 61/371489 和标题为 "Sacrificial Polymer Compositions Including Polycarbonates Having Repeat Units Derived From Stereospecific Polycyclic 2,3-Diol Monomers" 的美国临时专利的优先权；以及 2010 年 8 月 6 日提交的序列号为 61/371211 和标题为 "Polymer Composition for Microelectronic Assembly" 的美国临时专利的优先权。这两个临时专利在此通过参考全文引入。

### 技术领域

[0003] 根据本发明的实施方案一般地涉及包括具有由立体有择多环 2, 3- 二醇单体衍生的重复单元的聚碳酸酯的牺牲聚合物组合物和使用这种组合物的方法, 和更具体地涉及包括由立体有择降冰片烷-2, 3- 二醇单体衍生的重复单元的聚碳酸酯组合物和使用这种组合物的方法。

[0004] 发明背景

[0005] 包括聚碳酸酯, 例如聚(碳酸亚丙酯)的牺牲聚合物组合物是已知的。典型地, 可将这种牺牲聚合物组合物施加到基底上, 构图并用非-牺牲材料罩面涂布 (overcoat)。罩面涂布的构图牺牲聚合物组合物然后可暴露于足以引起牺牲聚合物分解和进一步引起分解产物穿过非牺牲罩面涂层的高温条件下, 从而形成确定的密闭空间或气隙。

[0006] 包括无环聚碳酸酯的牺牲聚合物组合物典型地玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 值小于 100°C, 或者小于或等于 50°C。这一低的  $T_g$  值通常伴随所需地构图牺牲聚合物组合物转化成气相时降低的温度和非所需地图案保真度的保持差的组合。图案保真度的保持差通常限制可使用照相平版印刷方法形成确定空间, 例如封闭的微通道的程度。在封闭的微通道情况下, 例如, 图案保真度的保持差可导致具有低分辨率和 / 或非所需的截面形状的微通道。

[0007] 美国专利 No. 4, 950, 736 公开了由 bicyclic 多环二甲醇制备的聚碳酸酯。美国专利 4, 950, 736 专利没有公开或建议 bicyclic 多环二甲醇的立体化学。美国专利 4, 950, 736 专利的聚碳酸酯是以具有优良耐热性的形式被公开。

[0008] 期望开发新型聚碳酸酯聚合物和含有这种新开发的聚碳酸酯聚合物的牺牲组合物, 它们将提供所需性能的组合, 例如大于或等于 50°C 的  $T_g$  值, 构图的牺牲聚合物组合物转化成气相时的温度低, 和改进的图案保真度的保持。另外, 期望在牺牲聚合物组合物中的聚碳酸酯聚合物转化成气相之后, 这种新开发的聚碳酸酯聚合物和牺牲组合物导致最小的残渣形成。进一步期望这种新开发的聚碳酸酯聚合物和牺牲组合物可用于临时粘结基底到彼此上。

### 附图说明

[0009] 图 1-3 是根据本发明的聚碳酸酯聚合物和牺牲组合物的实施方案的热重分析的

示意图,这将在 TGA 实施例 A, B 和 C 中进一步详细地描述。

### 具体实施方式

[0010] 此处所使用的冠词“一个”,“一种”,和“该”(“a”, “an”, “the”) 包括多个指示物 (referent), 除非另外特定且毫无疑义地限制到一个指示物上。

[0011] 此处所使用的术语“光致产酸剂”和类似术语,例如“光-催化的产酸剂”和“光引发剂”是指在暴露于合适的“光化辐射线”下之后,生成一种或更多种酸,其中包括,但不限于质子酸的物质。

[0012] 当在涉及化合物和/或代表性化学结构/化学式中使用,此处所使用的术语“基团”或“基团(群)(groups)”是指一个或更多个原子的排列。

[0013] 此处所使用的术语“降冰片烷-2,3-二醇”或“2,3-降冰片烷二醇”可互换使用,且是指根据任何一个化学式A, A1, B, B1, C, C1, D, D1, D1', E, E1, E1', F, F1, F1', G, D-DU-1 和 D-DU-2 中的单体和重复单元二者。在根据本发明的一些实施方案中,例如 2,3-降冰片烷二醇在两个羟基之间具有奇数个碳原子。

[0014] 使用聚苯乙烯标准物,通过凝胶渗透色谱法测定此处所使用的聚合物的分子量值,例如重均分子量 ( $M_w$ ) 和数均分子量 ( $M_n$ )。

[0015] 此处所使用的多分散性指数 (PDI) 值代表聚合物的重均分子量 ( $M_w$ ) 与数均分子量 ( $M_n$ ) 之比 (即  $M_w/M_n$ )。

[0016] 根据American Society for Testing and Materials (ASTM) 方法No. D3418,通过差示扫描量热法,测定此处所使用的聚合物的玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 值,除非另有说明。

[0017] 此处所使用的术语“热致产酸剂”和类似的术语,例如“热催化的产酸剂”是指在暴露于合适的高温下之后,生成一种或更多种酸,其中包括,但不限于质子酸的物质。

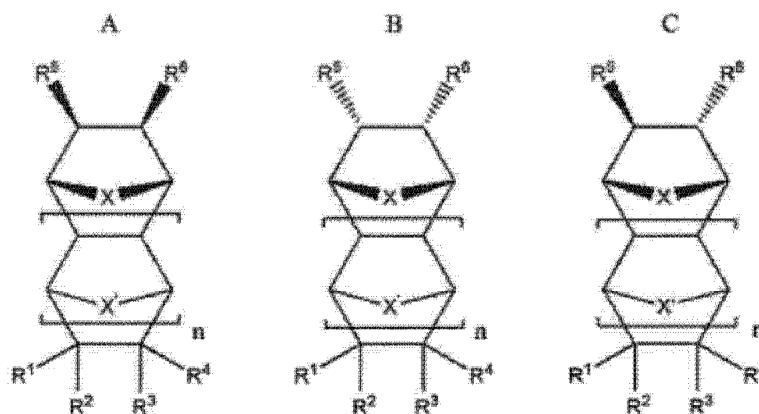
[0018] 除非另有说明,此处公开的所有范围或比值要理解为包括此处纳入的任何和所有子范围或子比值。例如,“1-10”的所述范围或比值应当被视为包括在最小值 1 和最大值 10 之间的任何和所有子范围,包括端值;也就是说,所有子范围或子比值始于大于或等于 1 的最小值并止于小于或等于 10 的最大值,例如,但不限于 1-6.1, 3.5-7.8, 和 5.5-10。

[0019] 除了在操作例中以外,或者除非另有说明,在说明书和权利要求中所使用的表达用量或成分,反应条件等等的所有数值要理解为在所有情况下用术语“约”修饰,以考虑与测定这些数值有关的不确定性。

[0020] 尤其在权利要求中列出了表征本发明实施方案的特征,所述权利要求附属于本发明的公开内容且形成其中的一部分。根据本发明以下的这些实施方案的说明,将更加充分地理解这些实施方案的这些和其他特征,它们的操作优点和用途。

[0021] 根据本发明的一些实施方案提供包括由用选自下式 A, B 或 C 且用其表示中的至少一种多环 2,3-二醇单体衍生的重复单元的聚碳酸酯聚合物:

[0022]



[0023] 对于用化学式 A, B 和 C 表示的每一单体来说,  $n$  独立地为 0, 1 或 2,  $R^1, R^2, R^3$  和  $R^4$  中的每一个独立地选自氢或没有限制地含有 1-25 个碳原子的烃基,  $R^5$  和  $R^6$  中的每一个独立地选自  $-(CH_2)_p-OH$ , 其中  $p$  为 0, 1, 2 或 3, 以及  $X$  和  $X'$  中的每一个独立地选自  $-CH_2-$ ,  $-CH_2-CH_2-$  和  $-O-$ , 其中每一  $X'$  若存在的话, 则以与  $X$  的取向相同或相对地取向。对于本发明的一些实施方案来说, 对于  $R^5$  和  $R^6$  中的至少一个来说,  $p$  为 1, 2 或 3。

[0024] 根据本发明的实施方案, 进一步提供以上所述的聚碳酸酯聚合物。根据本发明的聚碳酸酯聚合物的实施方案包括由选自一个或更多个以上描述并描绘的化学式 A, B 或 C 且用其表示的至少一个多环 2, 3- 二醇单体衍生的重复单元。对于化学式 A, B 和 C 中每一个来说, 在每一情况下,  $R^1-R^4$  独立地选自氢, 或可包括 1-25 个碳原子的烃基, 且在此处也可称为  $C_1-C_{25}$  烃基。

[0025] 此处所使用的术语“烃基”和类似术语, 例如“烃基基团”是指含有碳和任选地氢的基团, 其非限定性实例是烷基, 环烷基, 多环烷基, 芳基, 芳烷基, 烷芳基, 链烯基, 环烯基, 多环烯基, 炔基, 环炔基和多环炔基。此处所使用的术语“卤代烃基”是指其中共价键合到碳上的至少一个氢被卤素取代的烃基。此处所使用的术语“全卤代烃基”是指其中所有这些氢被卤素取代的烃基。另外, 此处所使用的术语“杂烃基”是指其中至少一个碳原子被杂原子, 例如氧, 氮和 / 或硫取代的烃基。

[0026] 此处所使用的术语“烷基”是指碳链长度为  $C_1-C_{25}$  的直链或支链的无环或者环状饱和和烃基。合适的烷基的非限定性实例包括甲基, 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, 癸基, 十一烷基, 十二烷基, 十三烷基, 十四烷基, 十五烷基, 十六烷基, 十七烷基, 十八烷基, 十九烷基, 二十烷基, 环丙基, 环丁基, 环戊基, 环己基, 环庚基, 和环辛基。此处所使用的术语“杂环烷基”是指其中环状环中的一个或更多个碳被杂原子, 例如氧, 氮和 / 或硫取代的环烷基。代表性杂环烷基包括, 但不限于, 四氢呋喃基, 四氢吡喃基, 吗啉基和哌啶基。

[0027] 此处所使用的术语“芳基”是指没有限制地包括苯基, 联苯基, 苄基, 二甲苯基, 萘基, 蒽基的芳族基团。此处所使用的术语“杂芳基”是指其中一个或多个芳族环中的碳被杂原子, 例如氧, 氮和 / 或硫取代的芳基。典型地杂芳基包括, 但不限于, 呋喃基, 吡喃基, 和吡啶基。

[0028] 此处所使用的术语“烷芳基”和“芳烷基”可互换使用, 且是指被至少一个芳基, 例如苯基取代且烷基碳链长度为  $C_1-C_{25}$  的直链或支链的无环烷基。进一步要理解, 上述无环烷基可以是卤代烷基或全卤烷基。

[0029] 此处所使用的术语“链烯基”是指具有一个或更多个双键且链烯基的碳链长度为  $C_2-C_{25}$  的直链或支链的无环或者环状烃基。链烯基的非限定性实例尤其包括乙烯基, 烯丙基, 丙烯基, 丁烯基, 戊烯基, 己烯基, 庚烯基, 辛烯基, 壬烯基, 癸烯基, 十一碳烯基, 十二碳烯基, 十三碳烯基, 十四碳烯基, 十五碳烯基, 十六碳烯基, 十七碳烯基, 十八碳烯基, 十九碳烯基和二十碳烯基(isocenyl)。

[0030] 此处所使用的术语“炔基”是指具有一个或更多个碳-碳三键且炔基碳链长度为  $C_2-C_{25}$  的直链或支链的无环或环状烃基。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, 2-丁炔基, 戊炔基, 庚炔基, 辛炔基, 壬炔基, 癸炔基, 十一碳炔基, 十二碳炔基, 十三碳炔基, 十四碳炔基, 十五碳炔基, 十六碳炔基, 十七碳炔基, 十八碳炔基, 十九碳炔基, 二十碳炔基(isocynyl)。

[0031] 此处所使用的术语(recitation)“直链或支链”基团, 例如直链或支链烷基, 要理解为包括亚甲基, 直链的基团, 例如直链  $C_2-C_{25}$  烷基, 和合适地支化的基团, 例如支链  $C_3-C_{25}$  烷基。

[0032] 对于化学式 A, B 和 C 来说, 每一 X 基描述为向上延伸到页面以外。在化学式 A 的情况下,  $R^5$  和  $R^6$  各自描述为向上延伸到页面以外, 和正因为如此, 它们彼此为顺式-, 且相对于 X 基, 为外-型。因此化学式 A 被称为多环顺式-外 2, 3-二醇单体。在化学式 B 的情况下,  $R^5$  和  $R^6$  各自描述为向下在页面内延伸, 和正因为如此, 它们彼此为顺式, 且相对于 X 基, 为内-型。因此, 化学式 B 被称为多环顺式-内 2, 3-二醇单体。在化学式 C 的情况下,  $R^5$  被描述为向上延伸到页面以外, 相对于 X 基, 为外-型,  $R^6$  被描述为向下在页面内延伸, 相对于 X 基, 为内-型, 且相对于彼此, 为反式-。因此, 化学式 C 被称为多环内/外 2, 3-二醇单体或多环反式 2, 3-二醇单体。

[0033] 以上所述的一些聚碳酸酯聚合物实施方案可包括由选自化学式 A, B 和 C 中的每一个或者选自任何一个或两个这些化学式中的多环 2, 3-二醇衍生的重复单元。

[0034] 当这一聚碳酸酯聚合物实施方案包括由用化学式 A, 化学式 B 和化学式 C 表示且选自其中的两个多环 2, 3-二醇单体衍生的重复单元时, 这些重复单元的摩尔百分比可以是 1-99, 10-90, 30-70 或在任何这些引证比值内归入的任何其他子比值, 条件是这些重复单元的摩尔百分数之和为 100mol%。

[0035] 本发明的一些聚碳酸酯聚合物实施方案包括用化学式 A, 化学式 B 和化学式 C 中的每一种表示且选自其中的单体。这些实施方案要理解为包括其中任何单一摩尔百分数为 1, 任何单一摩尔百分数为 98 以及在其内归入的任何其他子比值的摩尔百分比。这些摩尔百分比没有限制地包括 1:1:98, 10:10:80, 和 33.33:33.33:33.33, 条件是这些重复单元的摩尔百分数之和为 100mol%。

[0036] 对于本发明的一些聚碳酸酯聚合物实施方案来说, 化学式 A, 化学式 B 和化学式 C 每一种中的  $R^5$  和  $R^6$  可以独立地选自  $-(CH_2)_p-OH$ , 其中 p 为 0, 1, 2 或 3。尽管对于其他这些实施方案来说, 对于  $R^5$  和  $R^6$  中的至少一个来说, p 独立地为 1, 2 或 3, 从而例如提供  $-CH_2OH$ , 其中 p 为 1。在仍然其他这些实施方案中, 对于  $R^5$  和  $R^6$  中的每一个来说, p 独立地为 1, 2 或 3。

[0037] 本发明的一些聚碳酸酯聚合物实施方案包括由用化学式 A 和/或化学式 B 表示的单体表示且仅仅选自该单体的一种或更多种多环 2, 3-二醇单体衍生的重复单元。例如, 这

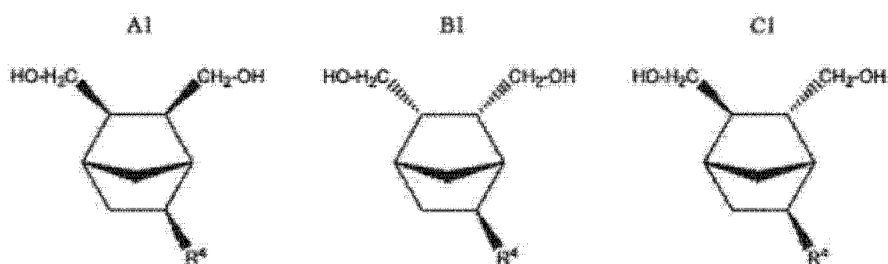
些实施方案可包括由独立地选自单独的化学式 A, 单独的化学式 B, 或化学式 A 与化学式 B 的组合中的两种或更多种单体衍生的重复单元。此外, 对于一些这样的实施方案来说, 在每一情况下,  $R^5$  和  $R^6$  独立地选自  $-(CH_2)_p-OH$ , 其中  $p$  为 1, 2 或 3。当多环 2, 3- 二醇单体选自化学式 A 和化学式 B 二者时, 由化学式 A 和化学式 B 衍生的重复单元各自可没有限制地以独立地 1-99mol%, 或 5-95mol% 或 10-90mol% 的用量存在, 基于由用化学式 A 和化学式 B 表示的这些多环 2, 3- 二醇单体衍生的重复单元的总摩尔, 条件是由这些多环 2, 3- 二醇单体衍生的重复单元的摩尔百分数之和为 100mol%。

[0038] 对于本发明的一些聚碳酸酯实施方案来说, 重复单元可衍生于用单独的化学式 C 表示且选自其中的一种或更多种多环 2, 3- 二醇。对于这些进一步的实施方案来说, 当多环 2, 3- 二醇单体选自单独的化学式 C 时,  $R^1-R^4$  中的至少一个选自烷基。每一  $R^1-R^4$  可独立地选自其中的烷基包括, 但不限于, 本发明前面引证的那些组和实例。在采用进一步的实施方案的情况下, 当多环 2, 3- 二醇单体选自单独的化学式 C 时, 在每一情况下,  $R^5$  和  $R^6$  独立地选自  $-(CH_2)_p-OH$ , 其中  $p$  为 1, 2 或 3。

[0039] 对于采用本发明实施方案的每一化学式 A, 化学式 B 和化学式 C 来说,  $R^1-R^4$  中的至少一个是独立地选自烷基, 环烷基, 杂烷基, 杂环烷基, 芳基, 杂芳基, 和芳烷基中的基团, 不是从这些非氢基团中选择的其余  $R^1-R^4$  若存在的话, 则各自为氢。每一  $R^1-R^4$  可从中选择的烷基, 环烷基, 杂烷基, 杂环烷基, 芳基, 杂芳基和芳烷基的实例包括, 但不限于本发明前面引证的那些组和实例, 这些基团可任选地包括一个或更多个进一步的取代基, 例如, 但不限于, 卤代烷基取代基, 例如, 但不限于,  $C_1-C_{25}$  直链或支链全氟烷基, 例如, 但不限于  $-CF_3$ ; 羧酸酯, 例如, 但不限于  $-COOR'$ , 其中  $R'$  是烷基; 和醚基, 例如, 但不限于  $-OR''$ , 其中  $R''$  是烷基。

[0040] 对于本发明进一步的实施方案来说, 对于每一化学式 A, B 和 C 来说,  $n$  为 0;  $R^1-R^4$  中的三个各自为氢; 和  $R^1-R^4$  之一独立地选自烷基, 环烷基, 杂烷基, 杂环烷基, 芳基, 杂芳基和芳烷基, 且相对于  $X$  为取向外 - 型。为了阐述的目的, 在  $n=0$  的情况下,  $X$  是  $-CH_2-$ ,  $R^1$ ,  $R^2$  和  $R^3$  各自为氢,  $R^4$  相对于  $X$  是非氢的外 - 型基, 以及  $R^5$  和  $R^6$  各自是  $-CH_2OH$ , 化学式 A, B 和 C 可用下式 A1, B1 和 C1 表示:

[0041]



[0042] 对于每一化学式 A1, B1 和 C1 来说, 在每一情况下,  $R^4$  可独立地选自烷基, 其中包括, 但不限于, 本发明前面, 例如针对  $R^1-R^4$  描述的那些组和实例。

[0043] 对于本发明的一些聚碳酸酯聚合物实施方案来说, 聚碳酸酯聚合物包括由下述衍生的重复单元: (a) 用一种或更多种化学式 A, B 和 / 或 C 表示的多环 2, 3- 二醇单体; 和 (b) 用化学式 A, B 和 C 表示的多环 2, 3- 二醇单体以外的一种或更多种进一步的二醇单体。这种进一步的二醇单体在本发明中将进一步描述, 它包括, 但不限于 (i) 用化学式 D, E, F 和 G

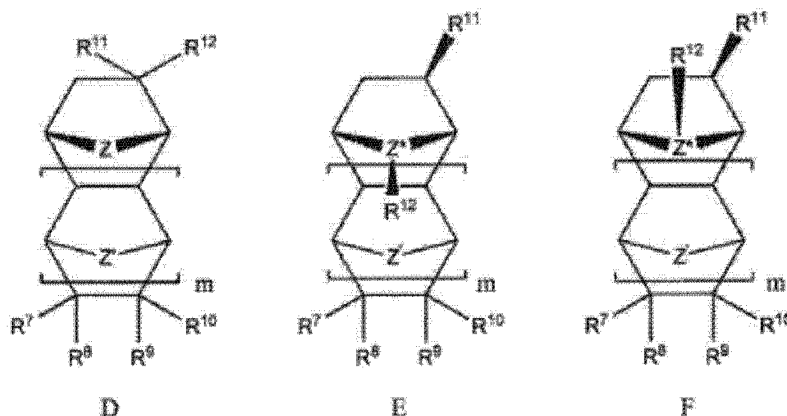
中的至少一种表示的多环二醇单体；(ii) 用化学式 I-XII 中的至少一种表示的环状二醇单体；(iii) 用化学式 XIVa-XIVb 中的至少一种表示的多环二醇单体；(iv) 进一步任选的二醇单体，例如具有两个或更多个羟基的烃基；和它们的结合物。

[0044] 对于本发明的聚碳酸酯聚合物实施方案来说，所述聚碳酸酯聚合物包括由一种或更多种多环 2,3-二醇单体 (a)，和一种或更多种进一步的二醇 (b) 衍生的重复单元，由多环 2,3-二醇单体 (a) 衍生的重复单元的存在量可以是 1-99mol%，或 5-95mol%，或 10-90mol%；和由进一步的二醇 (b) 衍生的重复单元的存在量和范围可如针对 (a) 描述的一样。在每一情况下，mol% 以由多环 2,3-二醇单体 (a) 和进一步的二醇 (b) 衍生的重复单元的总摩尔数为基础，条件是由多环 2,3-二醇单体 (a) 和进一步的二醇 (b) 衍生的重复单元的 mol% 之和为 100mol%。

[0045] 为了改性所得聚碳酸酯聚合物的物理性能的目的，可使用这种进一步的二醇 (b)。例如，这种进一步的二醇 (b) 可提供具有弱连接的所得聚碳酸酯聚合物，这使得聚碳酸酯聚合物在酸，例如质子酸存在下，对解聚更加敏感。替代地或除了提供弱连接以外，这种进一步的二醇 (b) 可改性所得聚碳酸酯聚合物的  $T_g$ ，例如降低或增加其  $T_g$ 。然而，这种进一步的二醇也可改性聚合物的载体溶剂相容性，增加或降低进一步的二醇引入其内的聚合物的溶解度。仍然进一步地，应当意识到，这种进一步的二醇也可改性所得聚碳酸酯聚合物的粘合性能。

[0046] 任选的进一步的二醇单体包括用下述化学式 D、E 和 F 表示的多环二醇单体。

[0047]



[0048] 独立地对于用化学式 D、E 和 F 表示的每一种进一步的多环二醇单体来说， $m$  为 0, 1 或 2； $Z$  和  $Z'$  各自独立地选自  $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$  和  $-\text{O}-$ ； $Z^*$  为  $-\text{CH}-$ ； $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$  和  $R^{10}$  在每一情况下独立地选自氢，和烃基； $R^{11}$  和  $R^{12}$  在每一情况下独立地选自  $-(\text{CH}_2)_p-\text{OH}$ ，其中对于  $R^{11}$  和  $R^{12}$  来说， $p$  在每一情况下，独立地选自 0, 1, 2 或 3；每一  $Z'$  若存在的话，则分别以与  $Z$  或  $Z^*$  的方向相同或相对地取向。

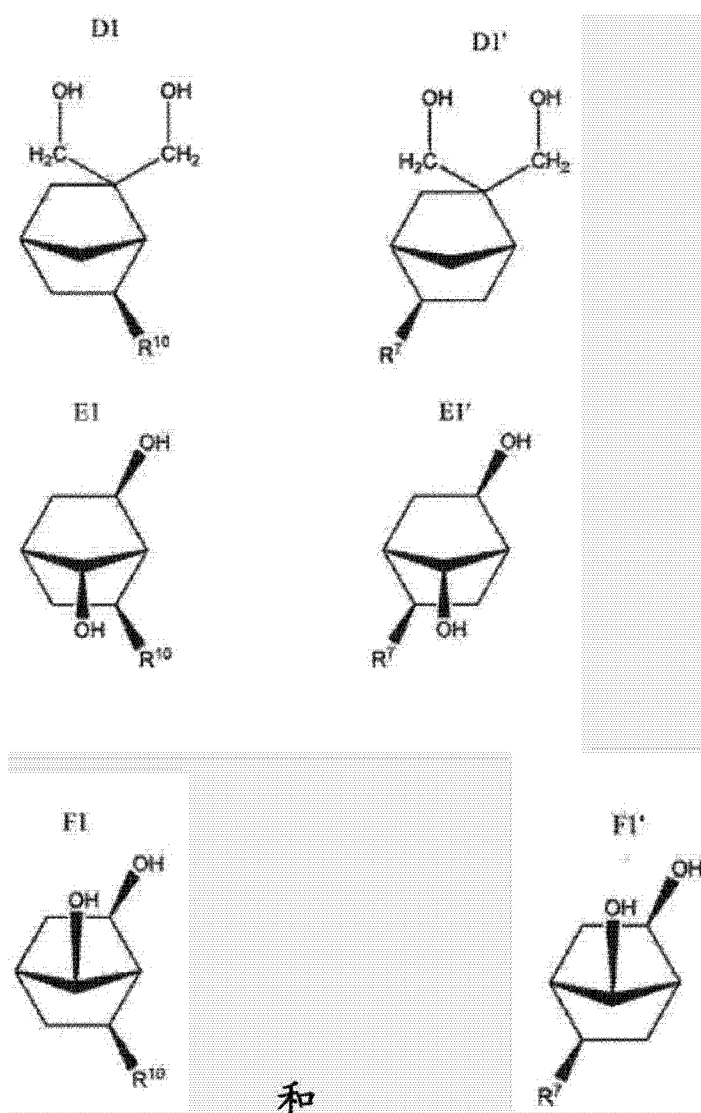
[0049] 在采用化学式 D、E 和 F 的情况下，每一  $Z$  基和  $Z^*$  基被描述为向上延伸到页面外。在采用化学式 D 的情况下，每一  $Z'$  若存在的话，则独立地对于每一  $m$  来说，相对于  $Z$  的取向，具有相同或相对的取向。在采用化学式 E 和 F 的情况下，每一  $Z'$  若存在的话，则独立地对于每一  $m$  来说，相对于  $Z^*$  的取向，具有相同或相对的取向。

[0050]  $R^7$ - $R^{10}$  各自可独立地从中选择的烃基包括，但不限于，本发明前面引证的那些组和实例。在本发明的实施方案中，对于每一化学式 D-F 来说， $R^7$ - $R^{10}$  中的至少一个是独立地选

自烷基, 环烷基, 杂烷基, 杂环烷基, 芳基, 杂芳基和芳烷基中的基团, 和不是从这种非氢基中选择的其余  $R^7$ - $R^{10}$  基若存在的话, 则各自为氢。每一  $R^7$ - $R^{10}$  可从中选择的烷基, 环烷基, 杂烷基, 杂环烷基, 芳基, 杂芳基和芳烷基的实例包括, 但不限于本发明前面针对  $R^1$ - $R^4$  引证的那些组和实例。

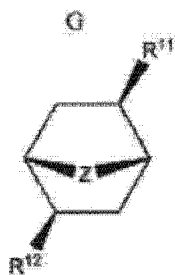
[0051] 在进一步的实施方案中, 对于每一化学式 D-F 来说,  $m$  为 0;  $R^7$ - $R^{10}$  中的三个各自为氢; 和  $R^7$ - $R^{10}$  之一独立地选自烷基, 环烷基, 杂烷基, 杂环烷基, 芳基, 杂芳基和芳烷基, 且相对于  $Z$  或  $Z^*$  为取向的外型。为了阐述的目的, 在  $m=0$ ,  $Z$  是  $-\text{CH}_2-$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  和  $R^9$  各自为氢,  $R^{10}$  为非氢的外型基团, 对于化学式 D 来说,  $R^{11}$  和  $R^{12}$  各自为  $-\text{CH}_2\text{OH}$ , 和对于化学式 E 和 F 来说, 为  $-\text{OH}$  的情况下, 化学式 D-F 可用下述化学式 D1, E1 和 F1 表示。为了进一步阐述的目的, 在  $m=0$ ,  $Z$  是  $-\text{CH}_2-$ ,  $R^8$ ,  $R^9$  和  $R^{10}$  各自为氢,  $R^7$  是非氢的外型基团, 对于化学式 D 来说,  $R^{11}$  和  $R^{12}$  各自是  $-\text{CH}_2\text{OH}$ , 和对于化学式 E 和 F 来说, 为  $-\text{OH}$  的情况下, 化学式 D-F 可用下述化学式 D1', E1' 和 F1' 表示。要理解, 除非另有说明, 此处列出的所有化学式包括其对映体, 和非对映体类似物。

[0052]



[0053] 任选的进一步的二醇单体包括用下式 G 表示的多环二醇单体:

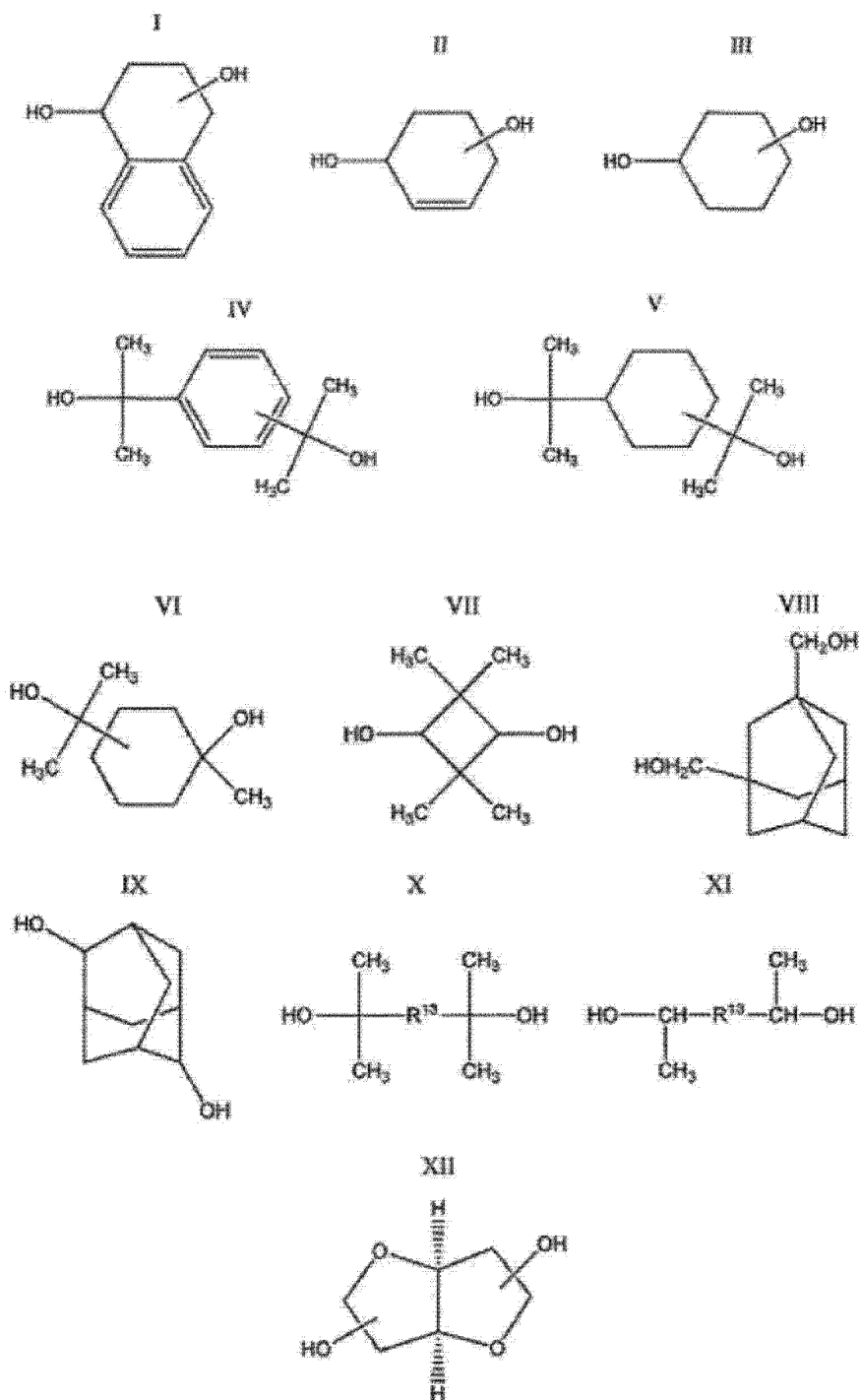
[0054]



[0055] 在采用化学式 G, Z 表示的多环二醇的情况下,  $R^{11}$  和  $R^{12}$  各自如本发明前面针对化学式 E-F 描述的一样。

[0056] 任选的进一步的二醇单体包括用下式 I-XII 表示的环状二醇单体。

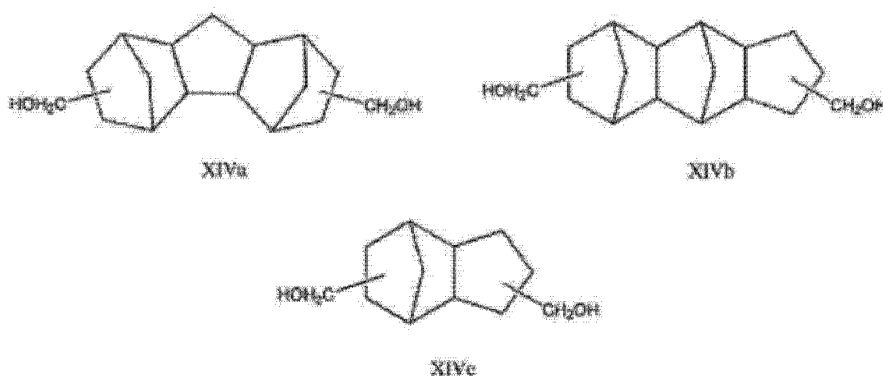
[0057]



[0058] 在采用化学式 X 和 XII 的情况下,  $R^{13}$  独立地选自  $C_1$ - $C_6$  烷基, 例如, 但不限于,  $C_1$ - $C_6$  直链烷基或  $C_3$ - $C_6$  支链烷基。

[0059] 任选的进一步的二醇单体包括用下式 XIVa, XIVb 和 XIVc 表示的多环二醇单体:

[0060]

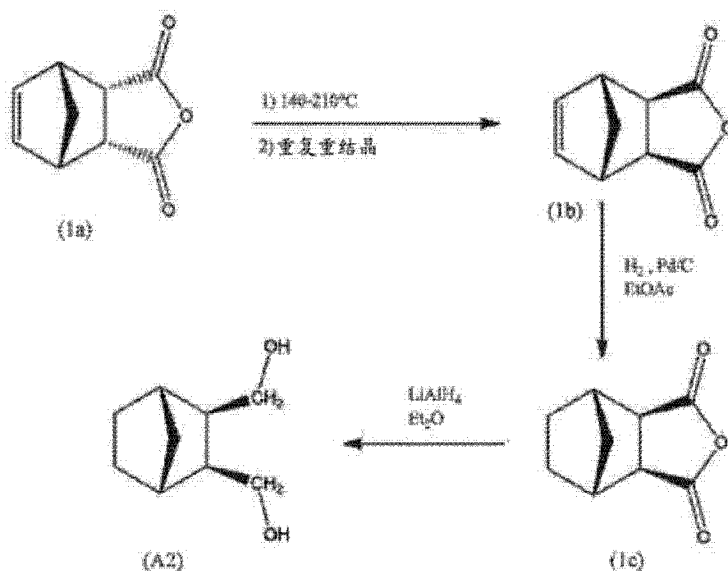


[0061] 进一步任选的多元醇单体包括,但不限于,具有两个或更多个羟基,例如,但不限于,2,3或4个羟基的烃基。任选的二醇单体的实例包括,但不限于, $C_1$ - $C_{25}$ 直链或支链亚烷基二醇,例如,1,2-乙二醇,1,3-丙二醇,和1,2-丙二醇;和聚亚烷基二醇,例如二-,三-,四-和更高级的乙二醇,二-,三-,四-和更高级的丙二醇。典型地小量地存在具有大于两个羟基的任选的多元醇单体,例如,但不限于小于10mol%,或小于5mol%,基于羟基官能的单体的总摩尔百分数。具有大于两个羟基的多元醇单体的实例包括,但不限于,三羟甲基丙烷,季戊四醇和二-三羟甲基丙烷。对于一些实施方案来说,聚碳酸酯聚合物没有衍生于具有大于两个羟基的多元醇单体。

[0062] 可通过本领域公知的方法,制备用化学式A,B和C表示的多环2,3-二醇单体。为了非限定性阐述的目的,可根据下述合成流程1,制备用化学式A表示的多环顺式-外2,3-二醇单体,其中n为0, $R^1$ - $R^4$ 各自为氢,X为 $-CH_2-$ ,和 $R^5$ 和 $R^6$ 各自为 $-CH_2OH$ 。

[0063] 合成流程1

[0064]



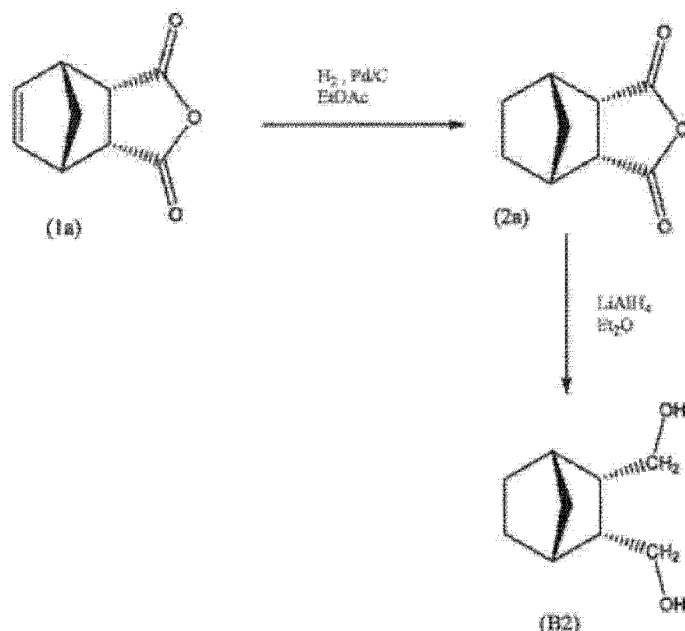
[0065] 参考合成流程1,将内-2,3-降冰片烯二羧酸酐(也称为内-纳迪克酸酐)(1a)暴露于140-210 $^\circ\text{C}$ 的温度下充足的时间段,例如从熔融之后的15分钟到24小时,接着反复重结晶,例如从乙酸乙酯或甲苯中大于或等于2次重结晶,以便形成外-2,3-降冰片烯二羧酸酐(也称为外-纳迪克酸酐)(1b)。在氢气( $\text{H}_2$ ),于多孔碳上承载的钯催化剂( $\text{Pd/C}$ )和乙酸乙酯( $\text{EtOAc}$ )存在下,氢化顺式-外-纳迪克酸酐(1b)导致形成外-2,3-降冰片烷二羧酸酐(1c)。在氢化铝锂( $\text{LiAlH}_4$ )和乙醚( $\text{Et}_2\text{O}$ )存在下,还原外-2,3-降冰片烷二羧酸酐

(1c) 导致形成顺式 - 外 -2, 3- 降冰片烷二甲醇 (A2)。

[0066] 为了进一步非限定性阐述的目的, 可根据下述合成流程 2, 制备用化学式 B 表示的多环顺式 - 内 2, 3- 二醇单体, 其中 n 为 0,  $R^1$ - $R^4$  各自地为氢, X 是  $-\text{CH}_2-$ , 和  $R^5$  和  $R^6$  各自是  $-\text{CH}_2\text{OH}$ 。

[0067] 合成流程 2

[0068]

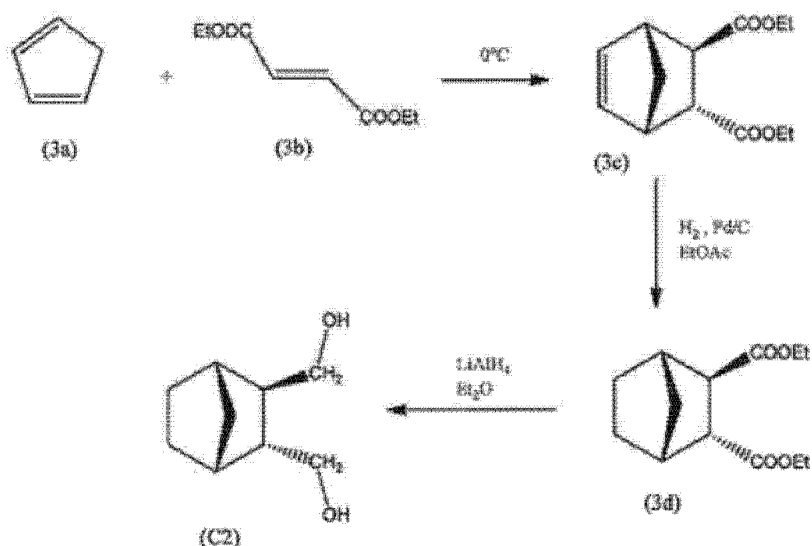


[0069] 参考合成流程 2, 在氢气 ( $\text{H}_2$ ), 于多孔碳上承载的钯催化剂 ( $\text{Pd/C}$ ), 和乙酸乙酯 ( $\text{EtOAc}$ ) 存在下, 氢化顺式 - 内 -2, 3- 降冰片烯二羧酸酐 (也称为内 - 纳迪克酸酐) (1a) 导致形成内 -2, 3- 降冰片烷二羧酸酐 (2a)。在氢化铝锂 ( $\text{LiAlH}_4$ ) 和乙醚 ( $\text{Et}_2\text{O}$ ) 存在下, 还原内 -2, 3- 降冰片烷二羧酸酐 (2a) 导致形成顺式 - 内 -2, 3- 降冰片烷二甲醇 (B2)。

[0070] 可根据为了非限定性阐述目的而提供的以下合成流程 3, 制备用化学式 C 表示的多环内 - 外 -2, 3- 二醇单体, 其中 n 为 0,  $R^1$ - $R^4$  各自为氢, X 是  $-\text{CH}_2-$ , 和  $R^5$  和  $R^6$  各自是  $-\text{CH}_2\text{OH}$ 。

[0071] 合成流程 3

[0072]

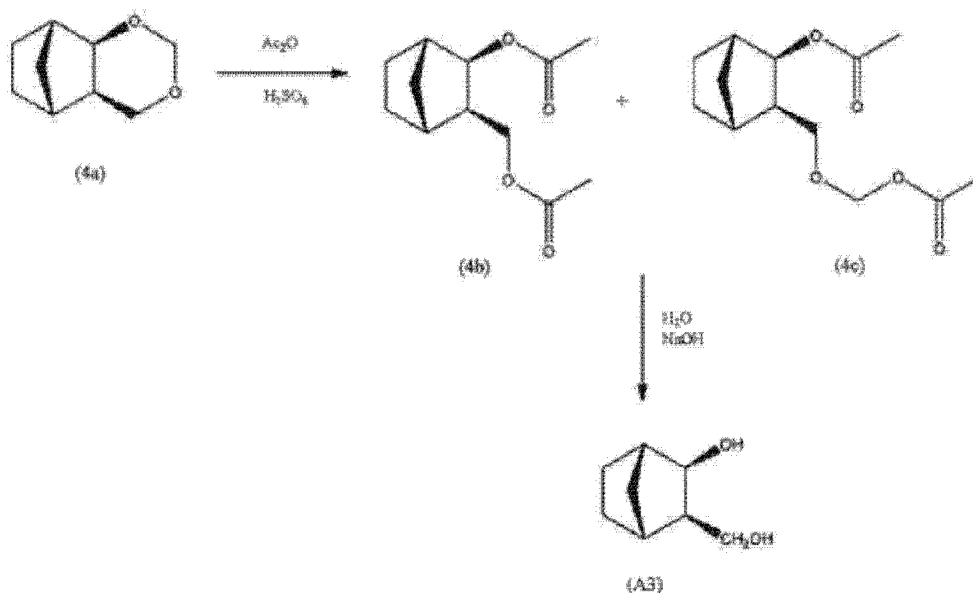


[0073] 参考合成流程 3, 在降低的温度, 例如 0℃ 下, 借助 Diels-Alder 反应, 使环戊二烯 (3a) 和富马酸二乙酯 (3b) 一起反应, 以便形成内-外-2,3-降冰片烯双(乙基羧酸酯) (3c)。在氢气 (H<sub>2</sub>), 于多孔碳上的钯催化剂 (Pd/C) 和乙酸乙酯 (EtOAc) 存在下, 氢化内-外-2,3-降冰片烯双(乙基羧酸酯) (3c) 导致形成内-外-2,3-降冰片烷双(乙基羧酸酯) (3d)。在氢化铝锂 (LiAlH<sub>4</sub>) 和乙醚 (Et<sub>2</sub>O) 存在下, 还原内-外-2,3-降冰片烷双(乙基羧酸酯) (3d) 导致形成外-内-2,3-降冰片烷二甲醇 (C2)。

[0074] 可根据为了非限定性阐述的目的而提供的下述合成流程 4, 制备用化学式 A 表示的多环顺式-外-2,3-二醇单体, 其中 n 为 0, R<sup>1</sup>-R<sup>4</sup> 各自为氢, X 为 -CH<sub>2</sub>-, R<sup>5</sup> 为 -OH 和 R<sup>6</sup> 为 -CH<sub>2</sub>OH。

[0075] 合成流程 4:

[0076]



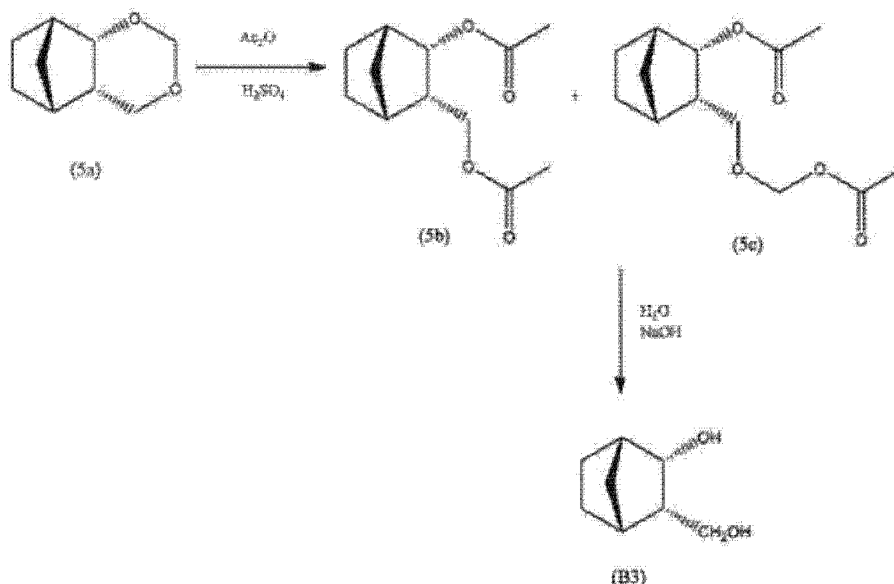
[0077] 参考合成流程 4, 在乙酸酐 (Ac<sub>2</sub>O) 和催化量硫酸 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 存在下, 将六氢-4H-5,8-桥亚甲基苯并[d]-外-[1,3]二噁烷 (4a) 转化成顺式-外-(3-乙酰氧基降冰片-2-基)甲基乙酸酯 (4b) 和顺式-外-((3-乙酰氧基降冰片-2-基)甲氧基)甲基乙酸酯 (4c)。在水和催化量氢氧化钠 (NaOH) 存在下, 将中间体 (4a) 和 4(b) 转化成顺

式-外-3-(羟甲基)降冰片烷-2-基(A3)。

[0078] 可根据为了非限定性阐述的目的而提供的以下合成流程5,制备用化学式B表示的多环顺式-内-2,3-二醇单体,其中n为0,  $R^1$ - $R^4$ 各自为氢,X为 $-\text{CH}_2-$ ,  $R^5$ 为 $-\text{OH}$ 和 $R^6$ 为 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 。

[0079] 合成流程5

[0080]

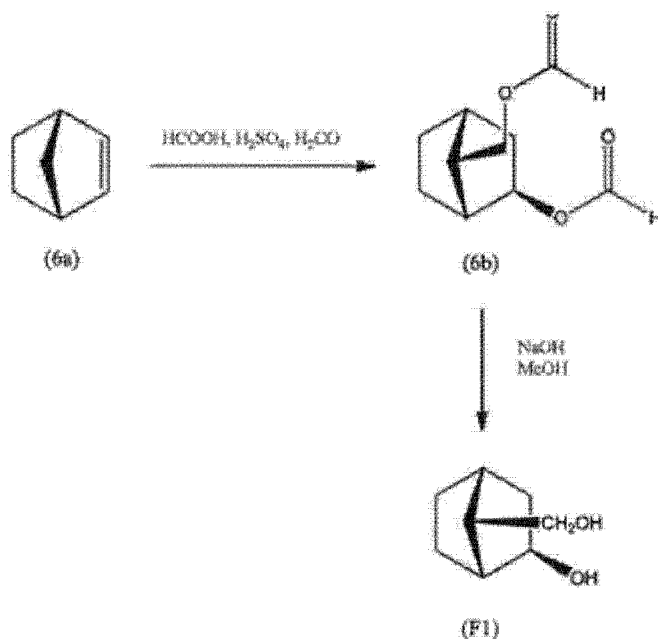


[0081] 参考合成流程5,在乙酸酐( $\text{Ac}_2\text{O}$ )和催化量的硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )存在下,将六氢-4H-5,8-桥亚甲基苯并[d]-内-[1,3]二噁烷(5a)转化成顺式-内-(3-乙酰氧基降冰片-2-基)甲基乙酸酯(5b)和顺式-内-((3-乙酰氧基降冰片-2-基)甲氧基)甲基乙酸酯(5c)。在水和催化量氢氧化钠( $\text{NaOH}$ )存在下,将中间体(5a)和(5b)转化成顺式-内-3-(羟甲基)降冰片烷-2-基(B3)。

[0082] 可通过本领域认知的方法,制备用化学式D,E,F和G表示的任选的多环二醇。为了非限定性阐述的目的,可根据下述合成流程6,合成用化学式F表示的任选的多环二醇,其中m为0,  $R^7$ - $R^{10}$ 各自为氢,Z为 $-\text{CH}_2-$ ,  $R^{11}$ 为 $-\text{OH}$ 和 $R^{12}$ 为 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 。

[0083] 合成流程6

[0084]



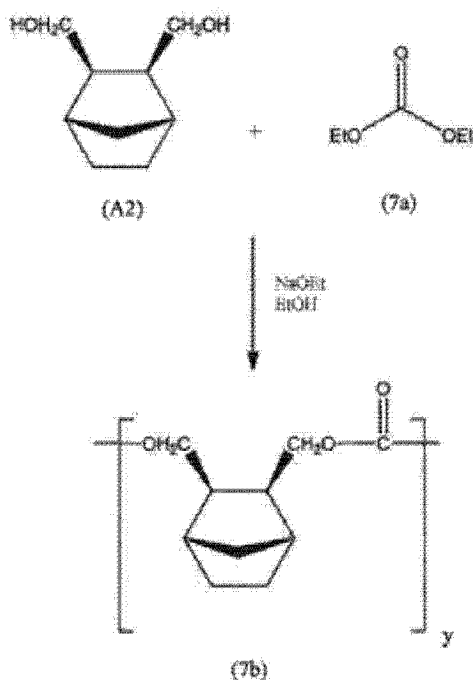
[0085] 参考合成流程6,在甲酸(HCOOH),硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )和甲醛( $\text{H}_2\text{CO}$ )存在下,将2,3-降冰片烯(6a)转化成(2-(甲酰氧基)降冰片-7-基)-外-甲基甲酸酯(6b)。然后,在氢氧化钠(NaOH)和甲醇(MeOH)存在下,将中间体(6b)转化成7-(羟甲基)降冰片烷-2-外-醇(F1)。

[0086] 可通过本领域认知的方法,制备本发明的聚碳酸酯聚合物实施方案。例如,可通过碳酰卤路线,制备根据本发明实施方案的聚碳酸酯聚合物,其中一种或更多种用化学式A,B或C表示的多环2,3-二醇单体与碳酰卤 $\text{X}_2\text{C=O}$ 反应,其中每一X独立地选自卤素基团。碳酰卤的实例包括,但不限于,光气,其中每一X是氯(Cl)。或替代地对于本发明的聚碳酸酯聚合物的实施方案来说,可使用羰基二咪唑路线,其中用化学式A,B或C表示的一种或更多种多环2,3-二醇单体与N,N-羰基二咪唑反应。

[0087] 典型地,对于本发明的聚碳酸酯聚合物的实施方案来说,可使用碳酸酯路线,其中用化学式A,B或C表示的一种或更多种多环2,3-二醇单体与碳酸二烷酯,例如碳酸二乙酯,碳酸二芳酯,例如碳酸二苯酯和/或碳酸烷基-芳酯(alkyl-aryl carbonate)反应。为了非限定性阐述本发明实施方案的目的,可根据以下合成流程7制备聚碳酸酯聚合物。

[0088] 合成流程7

[0089]



[0090] 参考合成流程 7, 在乙醇钠 (NaOEt) 和乙醇 (EtOH) 存在下, 顺式-外-2, 3-降冰片烷二甲醇单体 (A2) 与碳酸二乙酯 (7a) 反应, 这导致形成聚(顺式-外-2, 3-降冰片烷二甲醇) (7b), 其中 y 是重复单元数。顺式-外-2, 3-降冰片烷二甲醇单体 (A2) 是根据化学式 A 的多环 2, 3-二醇单体, 其中 n 为 0, R<sup>1</sup>-R<sup>4</sup> 各自为氢, X 为 -CH<sub>2</sub>-, 和 R<sup>5</sup> 和 R<sup>6</sup> 各自为 -CH<sub>2</sub>OH。

[0091] 对于本发明的聚碳酸酯聚合物实施方案来说, 聚碳酸酯聚合物可选自均聚物, 例如含有由化学式 A, B 或 C 之一衍生的单元的单一类型重复单元的均聚物, 或无规共聚物或嵌段共聚物, 或交替共聚物 (或替代地在此处称为无规聚合物, 嵌段聚合物和交替聚合物)。本发明的无规、嵌段和交替的聚碳酸酯共聚物实施方案可包括由化学式 A, B 或 C 中至少一种衍生的两类或更多类重复单元。

[0092] 对于本发明的一些实施方案来说, 聚碳酸酯聚合物可具有宽范围的分子量。对于一些实施方案来说, 例如, 聚碳酸酯聚合物的重均分子量 (M<sub>w</sub>) 值可以是 2000-250, 000, 或 8000-100, 000, 或 9000-60, 000。

[0093] 对于本发明的一些实施方案来说, 聚碳酸酯聚合物可具有宽范围的玻璃化转变温度 (T<sub>g</sub>) 值, 例如, 但不限于, 0°C -200°C, 或 50°C -180°C, 或 60°C -175°C 的 T<sub>g</sub> 值。

[0094] 对于本发明的一些实施方案来说, 可相对于聚合物汽化时的温度表征聚碳酸酯聚合物, 所述聚合物汽化时的温度也可称为汽化温度或降解温度或分解温度。对于一些实施方案来说, 可就它 5% (Td<sub>5</sub>), 50% (Td<sub>50</sub>) 和 95% (Td<sub>95</sub>) 的分解温度, 量化聚碳酸酯聚合物的汽化温度。这些数值是观察到 5, 50 和 95% 重量损失时的温度。典型地通过热重分析 (TGA) 测定这一分解温度, 且可针对单独的聚合物, 在光致产酸剂存在下, 在其活化之前或之后针对聚合物测定, 或者在热致产酸剂存在下, 通常在其活化之后, 针对聚合物测定。

[0095] 根据本发明的实施方案还提供包括下述的牺牲聚合物组合物: 本发明前面描述的一种或更多种聚碳酸酯聚合物; 和选自至少一种光致产酸剂 (PAG) 和 / 或至少一种热致产酸剂 (TAG) 中的产酸剂。本发明的牺牲聚合物组合物实施方案可包括根据本发明的单一的聚碳酸酯聚合物或者两种或更多种聚碳酸酯聚合物实施方案。

[0096] 对于本发明的实施方案来说, 牺牲聚合物组合物可包括根据本发明的聚碳酸酯

聚合物的实施方案的结合。该牺牲聚合物组合物可包括：含由化学式 A 和 B 二者表示的多环 2,3- 二醇单体衍生的重复单元的第一聚碳酸酯聚合物；和含由化学式 C 表示的多环 2,3- 二醇单体衍生的重复单元的第二聚碳酸酯聚合物。

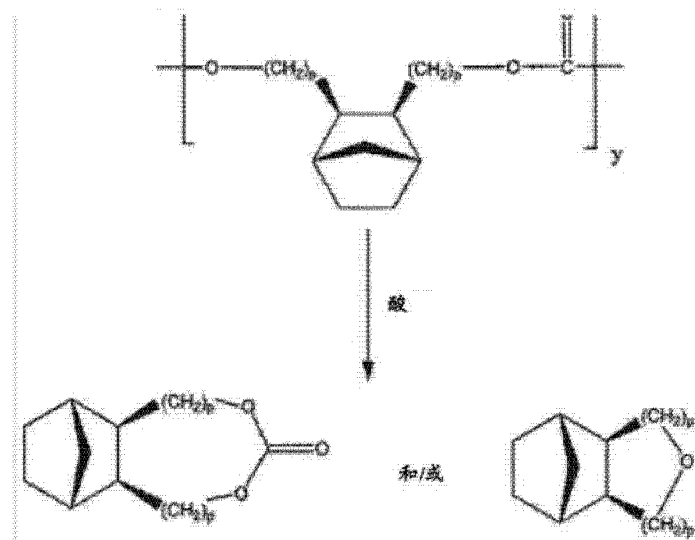
[0097] 在根据本发明的牺牲组合物实施方案中使用的光致产酸剂在暴露于光化光，例如，但不限于，紫外光和 / 或高温，例如但不限于，至少 100℃ 的温度下之后，生成酸，例如，但不限于质子酸。在根据本发明的牺牲组合物实施方案中使用的热致产酸剂在暴露于高温，例如至少 100℃ 的温度下之后，生成酸，例如，但不限于质子酸。在一些实施方案中，热致产酸剂选自也具有光活性的热致产酸剂，例如，但不限于光致产酸剂。在一些实施方案中，热致产酸剂选自不具有光活性的热致产酸剂，例如，但不限于非光致产酸剂的热致产酸剂。

[0098] 可包括在根据本发明的牺牲聚合物组合物内的光致产酸剂和热致产酸剂生成一种或更多种酸，所述酸导致根据本发明的聚碳酸酯聚合物实施方案解聚，例如，但不限于催化解聚。此处所使用的术语“解聚”是指至少部分分解成较小的单元的聚碳酸酯聚合物，每一单元的分子量小于在解聚之前聚碳酸酯聚合物的分子量。这种解聚的单元的性能通常不同于解聚之前聚合物的性能，这些解聚单元包括，但不限于，聚合物由其衍生的单体；聚碳酸酯低聚物；羟基封端的多环碳酸酯低聚物；多环碳酸酯；多环醚；环状碳酸酯；和 / 或气体，例如，但不限于 CO 和 / 或 CO<sub>2</sub>。

[0099] 为了非限定性阐述的目的，用下述流程 8 表示由用化学式 A 表示的多环 2,3- 二醇衍生的聚碳酸酯或聚碳酸酯链段的解聚，其中 n 为 0，X 为 -CH<sub>2</sub>-，和 R<sup>1</sup>-R<sup>4</sup> 各自为氢，以便形成在多环的环中含有至少一个碳酸酯键的多环碳酸酯，和 / 或在多环的环中含有至少一个醚键的多环醚。在流程 8 中，在由光致产酸剂和 / 或热致产酸剂生成的酸，例如质子酸存在下，和任选地在升高的温度下，该聚碳酸酯导致该聚碳酸酯的至少部分解聚。

[0100] 合成流程 8

[0101]

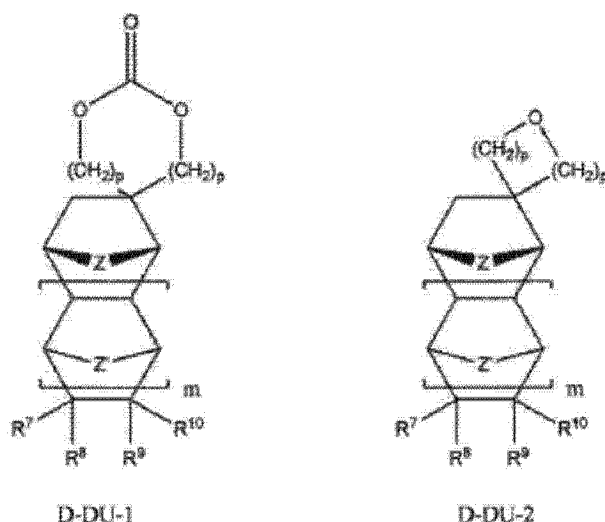


[0102] 通过同时或者随后施加高温（此处或替代地称为汽化温度），汽化在流程图 8 中描绘的多环碳酸酯和 / 或多环醚。对于本发明的一些实施方案来说，汽化的解聚单元，例如多环碳酸酯和 / 或多环醚渗透经过罩面涂层，这在本发明中将进一步详细地描述。应当意识到，对于流程 1-8 中任何来说，视需要，可在大气压或低于大气压下进行这些反应。

[0103] 对于本发明的一些实施方案来说，聚碳酸酯聚合物可包括由多环二醇单体 D 衍生

的一个或更多个单体单元。在酸存在下和任选地采用高温,至少部分解聚这种聚碳酸酯聚合物可导致形成分别用下述化学式 D-DU-1 和 D-DU-2 表示的一种或更多种多环碳酸酯和/或多环醚解聚单元。

[0104]



[0105] 在一些实施方案中,对于每一化学式 D-DU-1 和 D-DU-2 来说,用化学式 D-DU-1 和 D-DU-2 表示的汽化解聚单元可渗透经过罩面涂层,这将在本发明中进一步详细地描述。

[0106] 可包括在该牺牲组合物内的光致产酸剂可以选自例如卤鎓盐和/或鎓盐。可包括在根据本发明的牺牲组合物实施方案内的光致产酸剂的实例包括,但不限于,4-甲基苯基[4-(1-甲基乙基)苯基]碘鎓四(五氟苯基)硼酸盐,双(4-叔丁基苯基)碘鎓三氟甲磺酸盐;二(4-叔丁基)苯基碘鎓双(全氟甲磺酰基)酰亚胺;二(4-叔丁基苯基)碘鎓三(全氟甲磺酰基)甲基化物;三(4-叔丁基苯基)鎓四(五氟苯基)硼酸盐;三(4-叔丁基苯基)鎓六氟磷酸盐;三苯基鎓六氟锑酸盐;三苯基鎓双(全氟甲磺酰基)酰亚胺;三苯基鎓三(全氟甲磺酰基)甲基化物(methide);三[4-[(4-乙酰基苯基)硫代]苯基]鎓三((三氟甲基)磺酰基)methanide(商品牌号,GSID-26-1);三苯基鎓三[(三氟甲基)磺酰基)methanide(商品牌号,TPS-C1);三苯基鎓4,4,5,5,6,6-六氟二氢-4H-1,3,2-二噻嗪-1,1,3,3-四氧化物(商品牌号,TPS-N3);和其中的两种或更多种的结合物。GSID-26-1商购于BASF Corporation。TPS-C1和TPS-N3商购于DayChem Laboratories, Inc.。

[0107] 可包括在根据本发明的牺牲聚合物组合物实施方案内的热致产酸剂包括,但不限于,含选自铵,吡啶鎓,卤鎓,例如,但不限于,碘鎓,和鎓中的阳离子与弱配位的阴离子的热致产酸剂;N-sulfoximide(N-磺亚胺);和其中的两种或更多种的结合物。弱配位阴离子的实例包括强酸的阴离子,所述强酸的pKa值可以小于或等于-2,且可包括,但不限于,六氟砷酸根( $\text{AsF}_6^-$ );六氟锑酸根( $\text{SbF}_6^-$ );六氟磷酸根( $\text{PF}_6^-$ );全氟烷基磺酸根,例如三氟甲磺酸根( $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ),全氟丁基磺酸根( $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$ ),和全氟辛基磺酸根( $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3^-$ );双(全氟烷基磺酰基)酰亚胺阴离子,例如双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺阴离子( $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ );三(全氟烷基磺酰基)甲基化物,例如三(三氟甲基磺酰基)甲基化物,  $(\text{CF}_3-\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ ;四(五氟苯基)硼酸根,  $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{B}^-$ ;四(3,5-全氟烷基-苯基)硼酸根,例如四(3,5-三氟甲基-苯基)硼酸根,  $(3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_4\text{B}^-$ ;和其中的两种或更多种的结合物。

[0108] 热致产酸剂可从中选择的铵盐可用下述通式 TAG-1 表示,

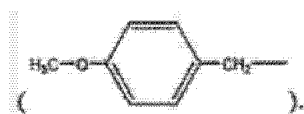
[0109] TAG-1

[0110]  $R^{14}R^{15}R^{16}R^{17}N^+(A^-)$

[0111] 参考化学式 TAG-1,  $R^{14}R^{15}R^{16}R^{17}N^+$  代表铵阳离子, 其中  $R^{14}$ ,  $R^{15}$ ,  $R^{16}$  和  $R^{17}$  各自独立地选自氢和烃基。在一些实施方案中,  $R^{14}$ ,  $R^{15}$ ,  $R^{16}$  和  $R^{17}$  中不多于一个选自氢。在一些实施方案中,  $R^{14}$ ,  $R^{15}$ ,  $R^{16}$  和  $R^{17}$  中每一个独立地选自烃基, 和  $R^{14}$ ,  $R^{15}$ ,  $R^{16}$  和  $R^{17}$  中无一是氢。每一个  $R^{14}$ ,  $R^{15}$ ,  $R^{16}$  和  $R^{17}$  可独立地从中选择的烃基包括本发明前面描述的那些组和实例。化学式 TAG-1 中的符号  $A^-$  表示弱配位阴离子, 它可选自本发明前面描述的那些组和实例。

[0112] 进一步参考化学式 TAG-1,  $R^{14}$ ,  $R^{15}$ ,  $R^{16}$  和  $R^{17}$  中的至少一个包括用  $-O-R^{25}$  表示的醚基, 其中  $R^{25}$  是烃基。对于一些实施方案来说,  $R^{14}$  和  $R^{15}$  各自为甲基 ( $-CH_3$ ),  $R^{16}$  是苯基 ( $-C_6H_5$ ) 和  $R^{17}$  是 4-甲氧基苄基

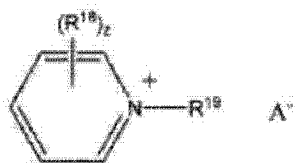
[0113]



[0114] 热致产酸剂可从中选择的吡啶鎓盐可用下述通式 TAG-2 表示:

[0115]

TAG-2

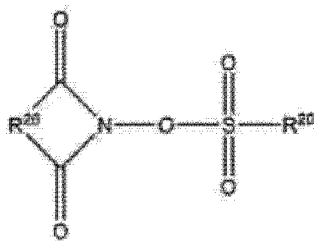


[0116] 参考化学式 TAG-2,  $(R^{18})_zC_5H_{(5-z)}N^+R^{19}$  表示吡啶鎓阳离子, 其中  $R^{18}$  若存在的话, 对于每一  $z$  来说, 独立地选自烃基,  $R^{19}$  独立地选自烃基或氢, 和  $z$  为 0-5, 例如 0, 1, 2, 3, 4 或 5。每一  $R^{18}$  和  $R^{19}$  可独立地从中选择的烃基包括本发明前面描述的那些组和实例。化学式 TAG-2 中的符号  $A^-$  表示弱配位阴离子, 它可选自本发明前面描述的那些组和实例。

[0117] 热致产酸剂可从中选择的 N-sulfoximide (N-磺亚胺) 包括, 但不限于用下述通式 TAG-3 表示的那些:

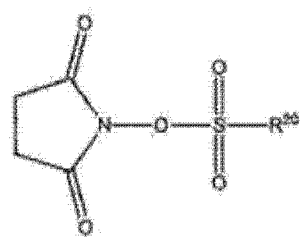
[0118]

TAG-3

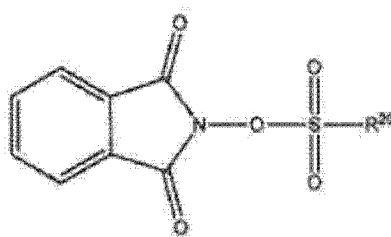


[0119] 在化学式 TAG-3 的情况下,  $R^{26}$  是具有至少两个相邻碳的烃基连接基,  $R^{26}$  中的至少两个相邻碳任选地具有键合到其上的稠合环, 所述稠合环选自非芳环, 多环的环和芳环, 和  $R^{20}$  选自卤代烃基和全卤烃基。热致产酸剂可从中选择的 N-sulfoximide (N-磺亚胺) 的实例包括, 但不限于用下述通式 TAG-4 至 TAG-8 表示的那些。

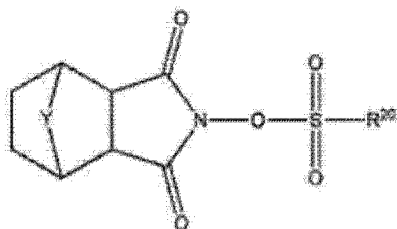
[0120]



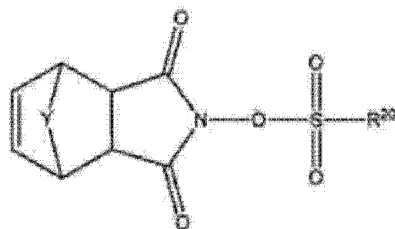
TAG-4



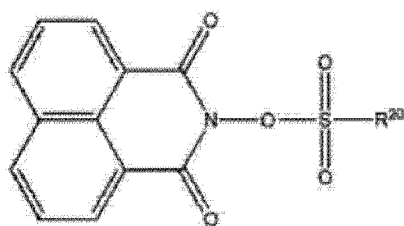
TAG-5



TAG-6



TAG-7



TAG-8

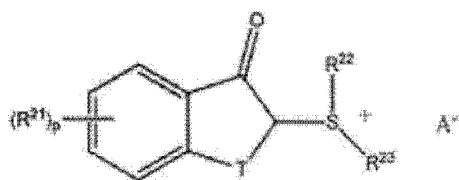
[0121] 参考通式 TAG-3 到 TAG-8, 在每一情况下,  $R^{20}$  独立地表示卤代烷基。在一个实施方案中, 通式 TAG-3 到 TAG-8 中的  $R^{20}$  独立地表示全卤代烷基, 例如, 但不限于, 全氟甲基, 全氟乙基, 全氟丙基, 全氟丁基, 全氟戊基, 全氟己基, 全氟庚基, 和全氟辛基。在一个实施方案中, 通式 TAG-3 到 TAG-8 中的  $R^{20}$  是三氟甲基。

[0122] 参考通式 TAG-6 和 TAG-7, 在每一情况下, Y 独立地选自  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  和  $-\text{O}-$ 。对于一些实施方案来说, 在每一情况下, 通式 TAG-6 和 TAG-7 中的 Y 独立地选自  $-\text{CH}_2-$  和  $-\text{O}-$ 。

[0123] 热致产酸剂中的阳离子可从中选择的卤鎓和铕阳离子包括本领域技术人员已知的那些。典型地, 卤鎓阳离子, 例如, 但不限于, 碘鎓被两个芳基, 例如, 但不限于苯基或取代苯基, 例如, 但不限于, 4-叔丁基苯基取代。铕阳离子典型地被三个芳基, 例如, 但不限于苯基或取代苯基, 例如, 但不限于 4-叔丁基苯基取代。卤鎓和铕阳离子的实例包括, 但不限于, 本发明前面针对光致产酸剂引证的那些, 例如但不限于双(4-叔丁基苯基)碘鎓和三苯基铕。

[0124] 热致产酸剂可从中选择的铕盐包括, 但不限于用下述通式 TAG-9 表示的那些:

[0125]



TAG-9

[0126] 参考通式 TAG-9, 针对每一  $p$ ,  $R^{21}$  可独立地选自卤素基团, 烃基, 或  $R^{24}-O-$ , 其中  $R^{24}$  是烃基, 和  $p$  为 0-4, 例如 0, 1, 2, 3 或 4。通式 TAG-9 中的  $R^{22}$  和  $R^{23}$  基各自可独立地选自烃基, 或可一起形成环, 例如, 但不限于, 5 或 6 元环。例如,  $R^{22}$  和  $R^{23}$  各自可独立地选自甲基, 乙基, 环戊基, 环己基和 2-降冰片基。通式 TAG-9 中的  $T$  基可选自  $-CH_2-$ ,  $-C_2H_4-$  或  $-CH_2-O-$ 。化学式 TAG-9 中的符号  $A^-$  表示弱配位阴离子, 它可选自本发明前面描述的那些组和实例。

[0127] 对于本发明的一些实施方案来说, 可在该牺牲聚合物组合物内存在用量为 1-99.5wt%, 或 1-75wt%, 或 1-60wt% 的聚碳酸酯聚合物, 基于牺牲聚合物组合物的总重量。余量的重量百分数由载体溶剂、光致产酸剂和 / 或热致产酸剂和任选的组分, 其中包括, 但不限于, 任选的抗氧化剂, 任选的抗氧化剂增效剂, 任选的助溶剂, 和 / 或任选的助熔剂 (fluxing agent), 例如甲酸补足。

[0128] 对于本发明的一些实施方案来说, 可在牺牲聚合物组合物内存在用量为 0.5-6wt%, 或 0.75-4wt%, 或 1-3wt% 的光致产酸剂和 / 或热致产酸剂, 基于牺牲聚合物组合物的总重量。

[0129] 对于本发明的一些实施方案来说, 牺牲聚合物组合物可任选地进一步包括一种或更多种溶剂。溶剂的存在量可以是例如 10-99wt%, 或 40-90wt%, 或 50-80wt%, 基于牺牲聚合物组合物的总重量。可在牺牲聚合物组合物内包括的溶剂的实例包括, 但不限于, 乙腈, 苯乙酮,  $\alpha$ -当归内酯, 茴香醚,  $\gamma$ -丁内酯, 乙酸丁酯, 环己基苯, 环己酮, 环戊酮, 十氢化萘, 二甘醇二甲醚,  $N,N$ -二甲基乙酰胺,  $N,N$ -二甲基甲酰胺, 3-乙氧基丙酸乙酯, 乳酸乙酯, 2-庚酮, 甲基异丁基酮, 1,3,5-三甲基苯, 2-甲氧基乙醚, 1-甲基-2-吡咯烷酮, 2-甲基四氢呋喃, 甲基四氢糠基醚,  $\gamma$ -辛酸内酯 (octanoic lactone), 碳酸亚丙酯, 丙二醇单甲醚乙酸酯, 丙二醇单甲醚, 1,2,3,4-四氢萘, 及其结合物。

[0130] 对于本发明的一些实施方案来说, 牺牲聚合物组合物可以是可光限定 (photodefinable) 的牺牲聚合物组合物, 它通常是正色调 (positive-tone) 材料。可光限定的牺牲聚合物组合物典型地以在基底, 例如硅芯片或晶片上的涂层形式施加, 在其上形成一层或薄膜。典型地, 在形成这一层之后, 图像状曝光该组合物于合适波长和能量的光化辐射线下。在正色调可光限定的牺牲聚合物组合物, 在显影步骤, 其中包括但不限于溶剂洗涤或热分解期间, 除去暴露于光化性光下的那些部分 (所述光化性光穿过该光掩膜), 和未曝光的部分保留在基底上。

[0131] 光掩膜可以是灰度光掩膜。灰度光掩膜在下面 (underlying) 的可光限定的牺牲聚合物组合物内编码 (encode) 光密度分布, 并由此在其内确定三维可光限定的结构。穿过灰度光掩膜的光化性光典型地在可变的深度处渗透到下面的可光限定的牺牲聚合物组合物内, 从而导致在随后的显影涂层内形成三维结构。

[0132] 本发明的光敏组合物实施方案一般地包括本发明前面已经描述过的光致产酸剂。正如前面讨论的, 一旦暴露于合适波长和能量的光化辐射线下, 则光致产酸剂生成酸, 所述

酸会引起牺牲聚碳酸酯聚合物至少部分解聚。这种解聚的结果是降低这种暴露区域的分解温度,同时没有暴露的那些部分没有解聚且保持聚合物的起始分解温度。一般地,与未暴露区域相比,这种解聚还增加暴露区域的溶解度,从而允许使用溶解基图案显影工艺。

[0133] 正如前面针对本发明的聚碳酸酯聚合物实施方案所讨论的,本发明的牺牲聚合物组合物实施方案可用聚合物解聚或分解时的温度来表征。这一温度可称为牺牲聚合物的解聚温度或分解温度。可用本发明前面描述的  $T_{d50}$  分解温度,量化这一温度。

[0134] 进一步根据本发明的实施方案,还提供形成结构体的方法。形成结构体的方法包括在基底表面上形成三维结构,其中三维结构体典型地包括以上所述的牺牲聚合物组合物。然后在三维结构体上施加罩面涂层。当这一罩面涂层对可活化光致产酸剂的合适波长的辐射线基本上透明性的时,可利用在这种光下曝光,活化这种产酸剂,然而,由于许多光致产酸剂也被热活化,因此通常加热具有前述三维结构的基底到足以引起牺牲聚合物解聚和这种解聚产物分解的高的温度。这一方法导致形成插在罩面涂层和基底之间的三维空间,在此曾经驻留过这种牺牲聚合物的三维结构。这一空间是至少部分解聚的聚合物及其解聚产物转化成渗透通过罩面层的气态组分的结果。在其中这种罩面涂层基本上不透明的情况下,前述三维结构没有暴露于光源下,且通过加热到合适的高温下直接分解。该高温小于罩面涂层和基底的分解温度。

[0135] 三维结构体和相应的三维空间可各自独立地具有任何合适的尺寸,例如高度,长度和/或宽度。该三维结构体和相应的三维空间各自可独立地具有 0.01-200 微米的高度,0.01-10,000 微米的宽度和 0.01 微米-100 米的长度。可根据本发明实施方案的方法,形成多个三维结构体/三维空间,例如,但不限于,多个互连的三维结构体/三维空间,以便导致可在 x-, y-, 和/或 z- 平面内包括多个弯曲和/或曲线的较大和/或更加复杂的三维结构体/三维空间。

[0136] 罩面涂层可具有任何合适的厚度,条件是它拥有允许牺牲聚合物的任何分解产物渗透穿过其中的性能。典型地,罩面涂层的厚度为 1-500 微米,或 2-300 微米,或 5-100 微米。

[0137] 在根据本发明的一些牺牲聚合物组合物实施方案中,存在光致产酸剂和热致产酸剂二者。对于这些实施方案来说,提供热致产酸剂,以确保由这种牺牲聚合物组合物形成的三维结构体当加热到有效的高温下时分解且不需要在罩面涂布这一结构体之后的曝光步骤。对于一些实施方案来说,这一高温是 50°C -450°C,对于一些其他的实施方案来说,为 80°C -250°C,和对于仍然其他实施方案来说,为 70°C -150°C。

[0138] 根据本发明的进一步的实施方案,提供临时粘结第一基底和第二基底在一起的方法。临时粘结方法包括形成含第一基底,第二基底,和插在第一基底和第二基底之间的临时粘结层的多层结构体,和施加有效量的压力和/或热量,以固定地连接第一基底到第二基底上。临时粘结层包括以上所述的本发明的牺牲聚合物组合物实施方案。这一临时粘结层或替代地可称为临时粘合剂层。

[0139] 为了在可固定地连接这些基底之后,脱离或分离第一和第二基底,活化牺牲聚合物组合物中的产酸剂,从而生成酸,所述酸至少部分解聚聚碳酸酯聚合物,从而导致降低该聚合物的分子量,进而至少部分降解临时粘结层。粘结层降解的结果是,可借助任何合适且有效的方法,例如通过滑离 (slide-off) 或分开 (wedge-off) 的脱离工艺,有效地彼此分离

该基底。尽管这种脱离通常在一个或两个基底上留下粘结层的残渣,但有利地解聚的聚合物残渣通过下述之一或二者,可容易地除去:(1) 加热基底到高温下,所述高温足以形成分解这种解聚聚合物残渣的气态产物,和(2) 用合适的含水和/或有机溶剂漂洗这些基底。与前面一样,进行这种解聚时的高温小于第一基底的分解温度且小于第二基底的分解温度。

[0140] 可施加涂层或薄膜形式的临时粘结层到任何一个基底或两个基底的表面上,之后使基底结合在一起,把粘结层夹在中间并形成多层结构体。可使用任何合适的涂布方法,其中包括,但不限于,本发明前面描述的那些,施加临时粘结层到这些表面上。可对作为多层结构体的第一和第二基底以及夹在其间的临时粘结层进行任何合适的工艺(例如,晶片减薄(wafer thinning)或平面化),然后,随后通过任何一种前述的分开或滑离方法脱离。

[0141] 根据本发明的牺牲聚合物组合物实施方案可任选地包括热和/或光活化的交联剂。交联剂在牺牲聚合物组合物内形成三维交联网络,所述三维交联网络可导致增加的聚合物分解温度。这一交联聚合物然后可用于制造其中这种增加的分解温度有利的各种微电子器件(例如 MEMS 器件)。

[0142] 第一和第二基底各自可独立地选自任何合适的材料,例如,但不限于,金属,例如,但不限于铜,铝,钢和金属合金;无机材料,例如,但不限于,二氧化硅,氮化硅和氧化铝;有机材料,例如,但不限于,有机聚合物,例如,但不限于,交联的有机聚合物组合物;和其中的两种或更多种的结合物。尽管彼此临时粘结,但典型地通过包括,但不限于下述的方法改性第一和/或第二基底:机加工(machining),例如,但不限于,化学机械抛光或平面化。特别地,改性第一基底的第一表面和/或第二基底的第二表面。对于一些实施方案来说,第二基底是管芯(die),和第一基底是半导体晶片。若半导体晶片/第一基底进行了晶片变薄工艺,则半导体晶片的活性表面对应于第一基底的第二表面,且与第二基底的第一表面相对面向。若半导体晶片/第一基底进行了晶片平面化工艺,则半导体晶片的活性表面对应于第一基底的第一表面,和因此远离第二基底面向。

[0143] 根据本发明实施方案的牺牲聚合物组合物,聚碳酸酯聚合物和方法可在许多应用中使用或者与其结合使用,这些应用包括,但不限于,微电子,例如,但不限于,微处理器芯片,通信芯片和光电子芯片;微流体(microfluidics);传感器;和分析器件,例如,但不限于,微型色谱器件。

[0144] 下述实施例是为了阐述的目的,且绝不打算以任何方式限制本发明。引入到聚合物主链内的重复单元的比例以摩尔重量百分数给出;其中提供玻璃化转变数据( $T_g$ ),这一数据通过差示扫描量热法,在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速度下测定;其中提供热分解数据,这一数据,典型地 $T_{d5}$ , $T_{d50}$ 和 $T_{d95}$ 值通过热重分析,在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速度下测定,和其中提供分子量,除非另外说明,这一数据通过凝胶渗透色谱法(GPC),使用聚苯乙烯标准物测定。

#### [0145] 实施例

[0146] 根据下述聚合实施例 1-12 中描述的合成工序,制备根据本发明实施方案的聚碳酸酯聚合物。在实施例中包括的表格中概述了这种聚碳酸酯聚合物的性能。如组成实施例 A-F 中所示,使用聚合实施例 1-4 和 8 中的聚合物,制备根据本发明实施方案的牺牲聚合物组合物。薄膜评价实施例 1-7 证明由前述组合物实施方案形成的薄膜的性能。

[0147] 聚合实施例 1:顺式-外-2,3-降冰片烷二甲醇和顺式-内-2,3-降冰片烷二甲醇

[0148] 向合适尺寸和配备的多颈反应容器中添加 22.5g 顺式-外-2,3-降冰片烷二甲醇 (144mmol), 15.0g 顺式-内-2,3-降冰片烷二甲醇 (96mmol), 51.3g 碳酸二苯酯 (240mmol), 和 12mg 氢化锂 (1.5mmol)。加热反应器的内容物,并在氮气吹扫下,在 120℃ 下保持,其时间段足以形成反应溶液,然后在恒定的搅拌下,在该温度下,在氮气下保持 2 小时。然后等温降低反应容器的压力到 10kPa,并继续搅拌额外 1 小时。然后进一步等温降低容器的压力到 0.5kPa,并搅拌额外 1.5 小时,接着增加反应溶液的温度到 180℃,并在搅拌下,维持该温度另外 1.5 小时。然后,冷却反应容器的内容物到室温,在搅拌下添加四氢呋喃 (800mL),和过滤所得溶液。然后逐滴添加滤液到 8 升 9:1 甲醇:水的溶液中,从而引起所需聚合物沉淀。在分离沉淀和用额外 4 升 9:1 甲醇:水溶液洗涤之后,干燥聚合物到恒重。获得 30.7g 聚合物。聚合物的产率为 70%,其分子量 ( $M_w$ ) 为 41,000,和多分散性指数 (PDI) 为 1.70。

[0149] 聚合实施例 2:1,3-环己二醇和顺式-外-2,3-降冰片烷二甲醇

[0150] 遵照实施例 1 中所使用的工序,所不同的是反应容器填充有 20.5g1,3-环己二醇 (176mmol (TCI America, Portland, OR)); 15.5g 顺式-外-2,3-降冰片烷二甲醇 (99mmol); 56.6g 碳酸二苯酯 (264mmol); 和 13.2mg 氢化锂 (1.7mmol)。以 69% 的产率获得 28.1g 聚合物。发现该聚合物的  $M_w$  为 47,000,和 PDI 为 1.75。

[0151] 聚合实施例 3:1,3-环己二醇和顺式-内-2,3-降冰片烷二甲醇

[0152] 遵照实施例 1 中所使用的工序,所不同的是反应容器填充有 19.2g1,3-环己二醇 (165mmol, TCI America); 14.5g 顺式-内-2,3-降冰片烷二甲醇 (93mmol); 53g 碳酸二苯酯 (248mmol); 和 10.1mg 氢化锂 (1.3mmol)。以 76% 的产率获得 28.7g 聚合物。该聚合物的  $M_w$  为 38k,且 PDI 为 1.61。

[0153] 下表 1 和 2 中概述了从聚合实施例 1-3 中获得的聚碳酸酯的性能。在表 2 中, "End Ph" 栏是链端苯基 mol% 值,它表示苯酚的理论量,基于加入且在聚合过程中没有除去的碳酸二苯酯的起始量; "Mol%" 栏提供通过  $^1\text{H}$  NMR 分析测定的数值,且表明在由所示的顺式-外或顺式-内-2,3-降冰片烷二甲醇单体衍生的聚合物中的单体单元%; 和 "Solubility" 栏是关于聚合物中的目标树脂含量 (RC, 20wt%) 可溶还是不可溶于指定溶剂内的定性表示,其中 "A" 是指茴香醚和 "G" 是指  $\gamma$ -丁内酯。

[0154] 表 1

[0155]

| Ex. # | % 产率 | $M_w$  | PDI  | $T_g$ °C | $T_{d5}$ °C | $T_{d50}$ °C | $T_{d95}$ °C |
|-------|------|--------|------|----------|-------------|--------------|--------------|
| 1     | 70   | 41,000 | 1.70 | 89       | 279         | 291          | 298          |
| 2     | 68   | 47,000 | 1.75 | 112      | 262         | 285          | 309          |
| 3     | 74   | 38,000 | 1.61 | 117      | 269         | 293          | 315          |

[0156] 表 2

[0157]

| 实施例 | End Ph (a) (%) | Mol % (b) (经验值) | Solubility (c) RC=20% |
|-----|----------------|-----------------|-----------------------|
| 1   | 10             | 外型=59           | A: 可溶<br>G: 不可溶       |
| 2   | 18             | 外型=41           | A: 可溶<br>G: 可溶        |
| 3   | 17             | 内型=41           | A: 可溶<br>G: 可溶        |

[0158] 聚合实施例 4 :顺式 - 外 -2, 3- 降冰片烷二甲醇

[0159] 遵照实施例 1 中所使用的工序, 所不同的是, 反应容器填充有 25.0g (160mmol) 顺式 - 外 -2, 3- 降冰片烷二甲醇和 34.3g (185mmol) 碳酸二苯酯和 6.4mg (0.80mmol) 氢化锂。在起始的聚合物沉淀之后, 将材料再溶解在四氢呋喃中, 并再一次在纯甲醇中沉淀。在过滤和在动态真空烘箱中干燥之后, 获得 23.5g 白色聚合物。聚合物的性能概述如下:  $M_w=72k$ ,  $PDI=3.0$ ,  $T_g=85^\circ C$ ,  $T_{d50}=313^\circ C$ 。

[0160] 聚合实施例 5 :5- 外 - 苯基 - 顺式 - 内 -2, 3- 降冰片烷二甲醇

[0161] 遵照实施例 1 中所使用的工序, 所不同的是, 反应容器填充有 25.0g (108mmol) 5- 外 - 苯基 - 顺式 - 内 -2, 3- 降冰片烷二甲醇和 23.1g (108mmol) 碳酸二苯酯和 58.0mg (0.55mmol) 碳酸钠。在沉淀过程中, 将在四氢呋喃内的聚合物溶液逐滴添加到纯甲醇中。在过滤和在动态真空烘箱中干燥之后, 获得 19.6g 白色聚合物。聚合物的性能概述如下:  $M_w=63k$ ,  $PDI=2.0$ ,  $T_g=114^\circ C$ ,  $T_{d50}=321^\circ C$ 。

[0162] 聚合实施例 6 :5- 外 - 苯基 - 顺式 - 外 -2, 3- 降冰片烷二甲醇均聚物

[0163] 遵照实施例 1 中所使用的工序, 所不同的是, 反应容器填充有 10.0g (43mmol) 5- 外 - 苯基 - 顺式 - 外 -2, 3- 降冰片烷二甲醇和 9.2g (43mmol) 碳酸二苯酯和 1.7mg (0.22mmol) 氢化锂。在聚合过程中, 将在二氯甲烷和四氢呋喃混合物内的聚合物溶液逐滴加入到纯甲醇中。在过滤和在动态真空烘箱中干燥之后, 获得 9.1g 白色聚合物。聚合物的性能概述如下:  $M_w=49k$ ,  $PDI=2.0$ ,  $T_g=115^\circ C$ ,  $T_{d50}=284^\circ C$ 。

[0164] 聚合实施例 7 :顺式 - 双环 [2.2.2] 辛烷 -2, 3- 二甲醇均聚物

[0165] 遵照实施例 1 中所使用的工序, 所不同的是, 反应容器填充有 10g (58.7mmol) 顺式 - 双环 [2.2.2] 辛烷 -2, 3- 二甲醇和 12.6g (58.7mmol) 碳酸二苯酯和 4.2mg (0.53mmol) 氢化锂。在沉淀过程中, 将二氯甲烷和四氢呋喃混合物内的聚合物溶液逐滴加入到 9:1 的甲醇: 水混合物中。在过滤和在动态真空烘箱中干燥之后, 获得 9.5g 白色聚合物。聚合物的性能概述如下:  $M_w=74k$ ,  $PDI=2.1$ ,  $T_g=103^\circ C$ ,  $T_{d50}=266^\circ C$ 。

[0166] 聚合实施例 8 :反式 -2, 3- 降冰片烷二甲醇均聚物

[0167] 遵照实施例 1 中所使用的工序, 所不同的是, 反应容器填充有 70.0g (448mmol) 反式 -2, 3- 降冰片烷二甲醇和 96.5g (450mmol) 碳酸二苯酯和 238mg (2.24mmol) 碳酸钠。在沉淀过程中, 将在四氢呋喃内的聚合物溶液逐滴加入到纯甲醇中。在过滤和在动态真空烘箱中干燥之后, 获得 75.4g 白色聚合物。聚合物的性能概述如下:  $M_w=177k$ ,  $PDI=2.1$ ,  $T_g=81^\circ C$ ,  $T_{d50}=360^\circ C$ 。

[0168] 聚合实施例 9 :异山梨醇均聚物

[0169] 遵照实施例 1 中所使用的工序,所不同的是,反应容器填充有 102.3g 异山梨醇 (0.7mol, Cargill Inc., Minneapolis, Minnesota); 149.95g 碳酸二苯酯 (0.7mol); 和 3.0mg 碳酸铯 (0.01mmol)。将粗的聚合物溶解在  $\gamma$ -丁内酯 (GBL) 中。在 7:3 的异丙醇:水中沉淀,过滤并真空干燥之后,获得约 119g 聚碳酸酯聚合物。聚合物的性能概述如下: $M_w=38.5k$ ,  $PDI=2.61$ ,  $T_g=167^\circ C$ ,  $T_{d50}=376^\circ C$ 。

[0170] 聚合实施例 10:异山梨醇和反式-2,3-降冰片烷二甲醇

[0171] 将下述加入到配有合适尺寸的磁搅拌器的 250mL 圆底烧瓶中:13.17g 异山梨醇 (90mmol, Cargill Inc.), 14.09g 反式-2,3-降冰片烷二甲醇 (90mmol), 38.63g 碳酸二苯酯 (180mmol), 和 95.6mg 碳酸钠 (9.0mmol)。将烧瓶抽真空到 1.3kPa,并用氮气再充入 3 次。当烧瓶浸渍在 120°C 下的油浴内时,将内容物保持在氮气下。在氮气吹扫下,在 120°C 下保持反应 2 小时。然后在 120°C 下对烧瓶的内容物进行 10kPa 的减压 1 小时。随后,在 10kPa 下,将油浴温度从 120°C 逐渐增加到 180°C,在此期间,大多数苯酚被蒸馏掉,并收集在液氮冷却阱内。将压力逐渐降低到 0.7kPa,并在 180°C 下保持该反应额外 2 小时。冷却烧瓶的内容物到室温,并在绕轨道摇动的情况下,将其溶解在适量,例如 150mL 四氢呋喃中。用四氢呋喃进一步稀释该溶液到 500mL,并过滤。将过滤过的溶液逐滴加入到 5 升甲醇中。通过过滤收集白色聚合物,并在真空烘箱内 (70°C, 29.4 英寸水真空) 干燥 18 小时。干燥聚合物的重量为 30.2g。聚合物的性能概述如下: $M_w=32k$ ,  $PDI=1.94$ ,  $T_g=116^\circ C$ ,  $T_{d50}=372^\circ C$ 。

[0172] 聚合实施例 11:异山梨醇和 1,4-环己烷二甲醇

[0173] 遵照实施例 10 中所使用的工序,所不同的是,反应容器填充有 29.04g 异山梨醇 (199mmol, Cargill Inc.), 28.7g 1,4-环己烷二甲醇 (199mmol), 85.2g 碳酸二苯酯 (398mmol), 和 211mg 碳酸钠 (19.9mmol)。干燥的聚合物重量为 65.1g。聚合物的性能概述如下: $M_w=72k$ ,  $PDI=2.84$ ,  $T_g=110^\circ C$ ,  $T_{d50}=373^\circ C$ 。

[0174] 聚合实施例 12:环状降冰片烷螺碳酸酯均聚物

[0175] 在 0°C 下,在氮气覆盖下,将仲丁基锂 (0.21mL, 1.4M 在环己酮内) 加入到在甲苯 (200mL) 内的螺[双环[2.2.1]庚烷-2,5'-[1,3]二噁烷]-2'-酮 (15g, 82.3mmol) 中。在 0°C 下搅拌该反应混合物 5 小时,然后逐渐允许温热到室温。在室温下继续搅拌额外 12 小时,之后从甲醇中沉淀聚合物,和在真空下干燥,得到 9g 白色聚合物。测定聚合物的  $M_w$  为 32k,且  $PDI$  为 1.63。

[0176] 热重分析实施例

[0177] 根据本发明实施方案的牺牲聚合物组合物使用聚合实施例 1-4 和 8 中每一个的方式制造的聚合物。每一组合物包括 2.0pphr 光致产酸剂三[4-[(4-乙酰苯基)硫代]苯基]铈三((三氟甲基)磺酰基)methanide (获自 BASF Corp. 的 GSID-26-1)。对于实施例 B 和 C 来说,流延溶剂是 GBL,对于实施例 E 来说,是环己酮,和对于其他来说,是茴香醚。

[0178] 然后,以如上所述的方式,将每一组合物施加到两个四英寸的晶片上,产生聚合物涂层,和这些晶片之一暴露于 UV 辐射线 (365nm, 1J/cm<sup>2</sup>) 下,另一个晶片未暴露。然后对每一聚合物样品 (未配制),和来自每一暴露和未暴露晶片的涂层进行热重分析。对于实施例 A-C 来说,使用 132°C /10min 的加热速度,以°C 为单位报道  $T_{d10}$ ,  $T_{d50}$  和  $T_{d90}$ ,和对于实施例 D-F 来说,使用 10°C /min 的加热速度,以°C 为单位报道  $T_{d5}$ ,  $T_{d50}$  和  $T_{d95}$ 。

[0179] TGA 实施例 A

[0180] 下表 3 中概述了以上所述的聚合实施例 1 的聚碳酸酯聚合物及其牺牲聚合物组合物的热重分析结果,并在图 1 中提供了分解温度由其得到的热重分析图表的图示,其中线 1 是聚合物,线 2 是未暴露的涂层,和线 3 是暴露的涂层。

[0181] 表 3

[0182]

|        | T <sub>d10</sub> | T <sub>d50</sub> | T <sub>d90</sub> |
|--------|------------------|------------------|------------------|
| 单独的聚合物 | 296              | 314              | 328              |
| 未暴露的   | 296              | 304              | 310              |
| 暴露的    | 112              | 163              | 194              |

[0183] TGA 实施例 B

[0184] 下表 4 中概述了以上所述的聚合实施例 2 的聚碳酸酯聚合物及其牺牲聚合物组合物的热重分析结果,并在图 2 中提供了分解温度由其得到的热重分析图表的图示,其中线 1 是聚合物,线 2 是未暴露的涂层,和线 3 是暴露的涂层。

[0185] 表 4

[0186]

|        | T <sub>d10</sub> | T <sub>d50</sub> | T <sub>d90</sub> |
|--------|------------------|------------------|------------------|
| 单独的聚合物 | 288              | 301              | 316              |
| 未暴露的   | 279              | 291              | 301              |
| 暴露的    | 149              | 175              | 194              |

[0187] TGA 实施例 C

[0188] 下表 5 中概述了以上所述的聚合实施例 3 的聚碳酸酯聚合物及其牺牲聚合物组合物的热重分析结果,并在图 3 中提供了分解温度由其得到的热重分析图表的图示,其中线 1 是聚合物,线 2 是未暴露的涂层,和线 3 是暴露的涂层。

[0189] 表 5

[0190]

|        | T <sub>d10</sub> | T <sub>d50</sub> | T <sub>d90</sub> |
|--------|------------------|------------------|------------------|
| 单独的聚合物 | 278              | 295              | 312              |
| 未暴露的   | 273              | 289              | 301              |
| 暴露的    | 141              | 175              | 191              |

[0191] TGA 实施例 D

[0192] 下表 6 中概述了以上所述的聚合实施例 4 的聚碳酸酯聚合物及其牺牲聚合物组合物的热重分析结果。

[0193] 表 6

[0194]

|        | T <sub>d5</sub> | T <sub>d50</sub> | T <sub>d95</sub> |
|--------|-----------------|------------------|------------------|
| 单独的聚合物 | 264             | 286              | 298              |
| 未暴露的   | 261             | 286              | 304              |
| 暴露的    | 102             | 160              | 225              |

[0195] TGA 实施例 E

[0196] 下表 7 中概述了如上所述的 Mw=127K 的聚合实施例 8 的聚碳酸酯聚合物及其牺牲聚合物组合物的热重分析结果,所不同的是向这种组合物中添加了 0.5pphr GSID-26-1。

[0197] 表 7

[0198]

|        | T <sub>d5</sub> | T <sub>d50</sub> | T <sub>d95</sub> |
|--------|-----------------|------------------|------------------|
| 单独的聚合物 | 297             | 348              | 375              |
| 未暴露的   | 314             | 332              | 341              |
| 暴露的    | 242             | 294              | 314              |

[0199] TGA 实施例 F

[0200] 表 8 中概述了如上所述的聚合实施例 1 的聚碳酸酯聚合物和牺牲聚合物组合物的热重分析的结果,所不同的是向这种组合物中添加了 5pphr Rhodorsil ® PI2074 和 1.5pphr CPTX。

[0201] 表 8

[0202]

|        | T <sub>d5</sub> | T <sub>d50</sub> | T <sub>d95</sub> |
|--------|-----------------|------------------|------------------|
| 单独的聚合物 | 262             | 290              | 310              |
| 未暴露的   | 194             | 201              | 221              |
| 暴露的    | 96              | 165              | 221              |

[0203] 实施例 F 与实施例 A 的数据比较证明 Rhodorsil PI2074 可起到热致产酸剂以及光致产酸剂的作用,而 GSID-26-1 仅仅是光致产酸剂。因此,表 8 中针对单独的聚合物的数据与来自表 1 的数据一致,而针对未暴露和暴露涂层二者的表 8 数据各自显示出分解温度的显著下降。加热实施例 A 的聚合物组合物基本上再现单独的聚合物实施例 1 的 TGA 曲线,而加热实施例 F 的聚合物组合物产生酸,所述酸在较低的温度下分解聚合物实施例 1 并因此偏离该 TGA 曲线。暴露实施例 F 的聚合物组合物进一步降低聚合物的分解温度,因为结

合了 PAG 和 TGA 效果二者。

[0204] TGA 实施例 G

[0205] 由实施例 8 ( $M_w=127k$ ) 的方式制造的聚合物和适量环己酮配制聚合物组合物。将该组合物旋涂在四英寸的硅基底上,然后在  $120^{\circ}\text{C}$  下烘烤 5 分钟。将晶片分成两半,其中之一暴露于  $1\text{J}/\text{cm}^2$  下的  $365\text{nm}$  UV 辐射线下,另一半保持未暴露。然后在  $200^{\circ}\text{C}$  下烘烤这两半晶片 5 分钟。从各自中剥离掉膜的样品,并通过 GPC 和 TGA 分析。由暴露样品测定的  $M_w$  为  $122k$ ,它在由未暴露样品测定的  $M_w(127k)$  的实验误差以内。由这两个样品测定的  $T_{d5}$  数据在预期的  $345^{\circ}\text{C}$  的  $1^{\circ}\text{C}$  以内。

[0206] TGA 实施例 H-J

[0207] 以 TGA 实施例 G 的方式配制聚合物组合物,所不同的是还添加  $0.5\text{pphr}$  的 PAG GSID-26-1 到该组合物中。遵照 TGA 实施例 G 中所述的下列工序,制备未暴露和暴露 ( $365\text{nm}$ ,  $1\text{J}/\text{cm}^2$ ) 样品,并通过 GPC 和 TGA 分析。由暴露样品测定的  $M_w$  为  $12.8k$ ,它显著低于由未暴露样品测定的  $M_w(124k)$ 。由暴露样品测定的  $T_{d5}$  为  $263^{\circ}\text{C}$ ,它比由未暴露样品测定的  $T_{d5}$  低  $69^{\circ}\text{C}$ 。采用聚合实施例 8 的方式制造的其他聚合物,重复相同的实验,所不同的是如所述的各自具有不同的  $M_w$ 。全部显示出在暴露于 UV 辐射线下之后,GSID-26-1 降低聚合物的分解温度和热量的生成。表 9 中概述了所获得的  $M_w$  和  $T_{d5}$  数据的列表。

[0208] 表 9

[0209]

| Ex. # | $M_w$ (未暴露) | $M_w$ (暴露) | $T_{d5}$ (未暴露) | $T_{d5}$ (暴露) |
|-------|-------------|------------|----------------|---------------|
| G     | 127k        | 122k       | 346            | 344           |
| H     | 124k        | 12.8k      | 332            | 263           |
| I     | 86.0k       | 10.7k      | 302            | 250           |
| J     | 49.2k       | 10.7k      | 314            | 242           |

[0210] 晶片结合实施例 1

[0211] 由  $14.99\text{g}$  聚合实施例 8 的方式制造的反式 -2,3-PNDC 聚合物 ( $M_w=54k$ ) 和足量环己酮,配制聚合物组合物,形成  $37.10\text{g}$  树脂含量为  $40.4\%$  的组合物。将该组合物旋涂在四英寸的硅基底上,并在  $120^{\circ}\text{C}$  下烘烤 5 分钟,之后升温到  $160^{\circ}\text{C}$  并在该温度下保持额外 10 分钟。通过轮廓测定法,测量膜厚,并发现为  $40\mu\text{m}$ 。然后放置四英寸的玻璃晶片,从而在硅基底上叠加晶片膜,并使用设定在  $150^{\circ}\text{C}$  的温度下的 SB-8e 基底接合剂 (Suss MicroTec) 并在真空下 ( $10^{-2}\text{mbar}$ ) 施加  $0.32\text{MPa}$  压力 5 分钟,结合到彼此上,从而形成结合的晶片层叠件。透过玻璃晶片,肉眼检测结合的晶片层叠件,和没有观察到缺陷。结合的晶片层叠件在  $260^{\circ}\text{C}$  下加热 15 分钟之后,保持完全不具有孔隙。

[0212] 晶片结合实施例 2

[0213] 由  $5.90\text{g}$  聚合实施例 8 的方式制造的反式 -2,3-PNDC 聚合物 ( $M_w=177k$ ) 和足量环己酮配制聚合物组合物,形成  $25.02\text{g}$  树脂含量为  $23.6\%$  的组合物。将该组合物旋涂在四英寸的硅基底上,并在  $120^{\circ}\text{C}$  下烘烤 5 分钟,接着  $160^{\circ}\text{C}$  下 10 分钟,得到  $25\mu\text{m}$  厚的薄膜。

然后放置四英寸的玻璃晶片,从而在硅基底上叠加晶片膜。如晶片结合实施例 1 所述,将晶片结合到彼此上,形成结合的晶片层叠件,所不同的是温度设定为 200℃和压力设定为 0.18MPa。透过玻璃晶片,肉眼检测结合的晶片层叠件,和没有观察到缺陷。在 220℃下加热 15 分钟之后观察到有限的孔隙 (<5),但在升温到 260℃并在该温度下维持结合的晶片和基底额外 15 分钟之后,没有观察到额外的缺陷。

[0214] 预言性晶片结合实施例

[0215] 如晶片结合实施例 1 或 2 所述,制备结合的晶片层叠件,所不同的是将有效量的 PAG 加入到聚合物组合物中。将晶片层叠件安装到 DFG8540 自动表面研磨机 (Disco) 上并变薄到所需厚度,例如 50  $\mu\text{m}$ 。在变薄之后,将结合的晶片层叠件经玻璃晶片暴露于有效剂量的 UV 辐射下,例如 365nm 处,0.5-2J/cm<sup>2</sup> 下。通过滑离方法,使用例如 EVG 805 晶片解结合剂 (debonder) (EV Group, Austria),在 170℃下从玻璃晶片解结合变薄的晶片。解结合剂设定的滑离速度为 1-3mm/sec。通过在 1, 3, 5- 三甲基苯内搅拌 5 分钟,接着用水漂洗,完全除去在解结合的晶片上的任何残渣。

[0216] 现应当意识到,通过本发明列出的各种合成流程的说明以及借助还列出的各种聚合实施例,展示了新的聚碳酸酯聚合物和含有这种新开发的聚碳酸酯聚合物的牺牲组合物。另外,借助并通过所提供的各种 TGA 实施例,表明通过添加有效量的热致产酸剂或光致产酸剂,根据本发明的聚碳酸酯聚合物可在显著较低的温度下被分解。因此,应当理解,可制备根据本发明的聚合物组合物实施方案,它们可用于形成容易分解和 / 或解聚的聚合物薄膜,从而留下很少或者不留下残渣,和这种薄膜可用于形成结构体,气隙,以及用于形成可剥离或临时的结合体。

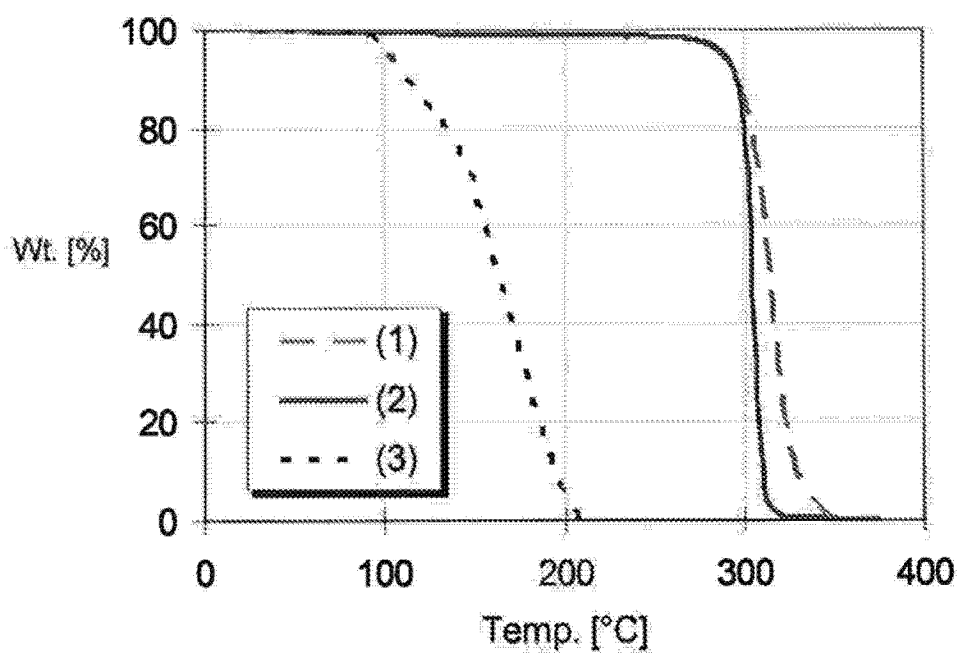


图 1

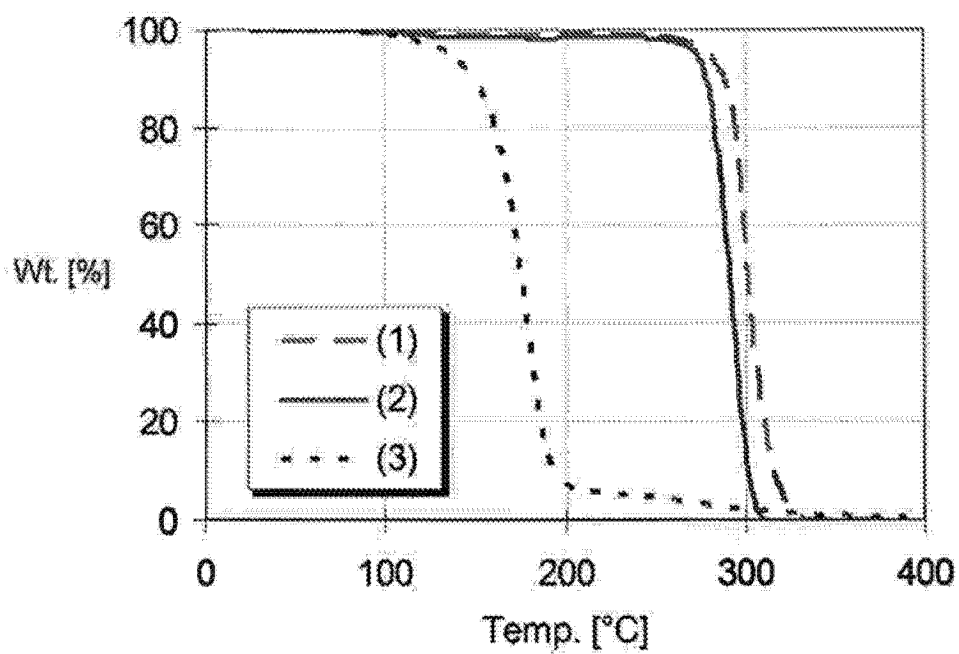


图 2

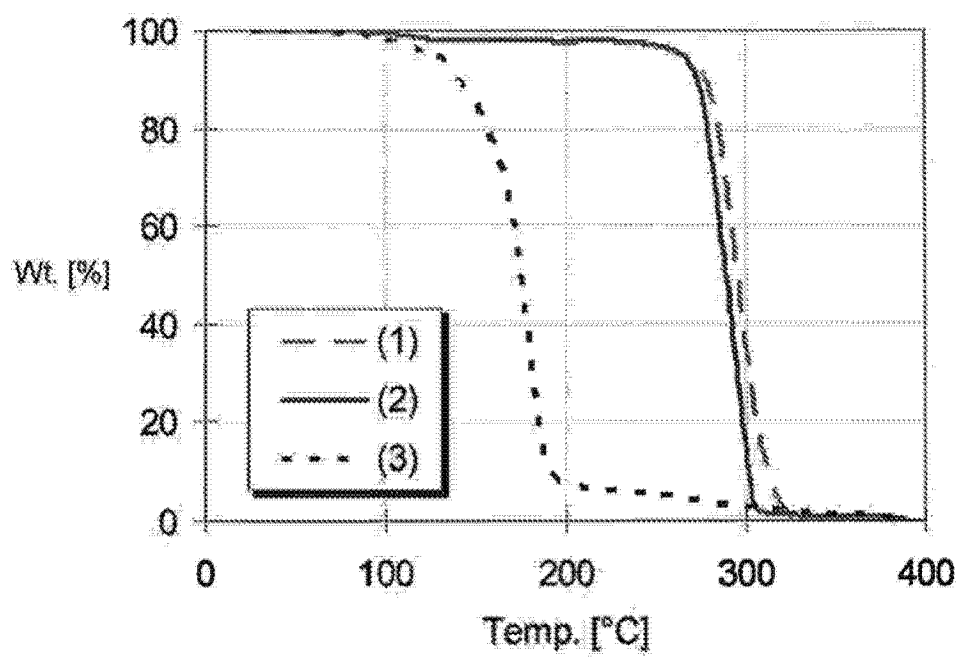


图 3