



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106715399 B

(45)授权公告日 2020.05.19

(21)申请号 201580051531.6

(22)申请日 2015.09.23

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106715399 A

(43)申请公布日 2017.05.24

(30)优先权数据

62/053,921 2014.09.23 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.03.23

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2015/051619 2015.09.23

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/049123 EN 2016.03.31

(73)专利权人 住友电木株式会社

地址 日本东京都

(72)发明人 H·伯贡 C·D·西鲁斯

L·F·罗德

(74)专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322

代理人 龙淳

(51)Int.Cl.

C07D 229/02(2006.01)

(续)

(56)对比文件

WO 2013012961 A2,2013.01.24,

WO 2013012961 A2,2013.01.24,

CN 103649220 A,2014.03.19,

WO 2005056582 A1,2005.06.23,

ALEXANDRE WELLE等.Tri- and

tetravalent photoactivable cross-linking agents.《SYNTHESIS》.2012,第44卷(第14期),第2250-2251页.

ALEXANDRE WELLE等.Tri- and tetravalent photoactivable cross-linking agents.《SYNTHESIS》.2012,第44卷(第14期),第2250-2251页.

Kristi Simonton等.Novel photocrosslinking molecules.《Technical Proceedings》.2006,第6,8页.

Kristi Simonton等.Novel photocrosslinking molecules.《Technical Proceedings》.2006,第6,8页.

Hakim Mehenni等.Synthesis and Application of New Photocrosslinkers for Poly(ethylene glycol).《Aust. J. Chem.》.2012,第65卷193-201.

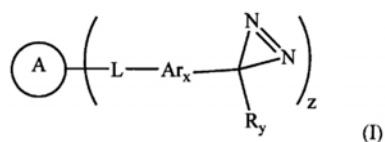
Hakim Mehenni等.Synthesis and Application of New Photocrosslinkers for Poly(ethylene glycol).《Aust. J. Chem.》.2012,第65卷193-201.

Svenja Bockelmann等.Archazolid A binds to the equatorial region of the c-ring of the vacuolar H+-ATPase.《J.Biol.Chem.》.2010,第285卷38304-38314.

(续)

审查员 刘健颖

权利要求书4页 说明书44页 附图2页

z、Ar_x和R_y如本文所定义。本发明还公开包含这些化合物的可光成像组合物。

B

(54)发明名称
作为光交联剂的二氮杂环丙烯化合物以及包含二氮杂环丙烯化合物的可光成像组合物

(57)摘要

本发明公开一系列具有作为光交联剂用途的式(I)的二氮杂环丙烯化合物。(I),其中,A、L、

[接上页]

(51) Int.Cl.

C07D 401/14(2006.01)

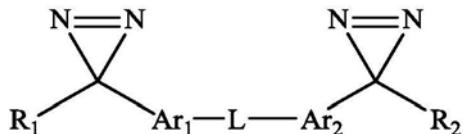
C07D 403/14(2006.01)

C08K 5/3442(2006.01)

(56) 对比文件

Fabia Hentschel 等. Synthesis and
Cytotoxicity of a Diazirine-Based
Photopsammoplavin. 《Eur. J. Org. Chem.》
. 2014, 2120-2127.

1. 一种式 (IA) 的化合物：



(IA),

其中:L为选自以下各项的连接基团：

-0-(CH₂)_b-0-、-0-(CH₂)_b-、和-(CH₂)_b-0-(CH₂)_b-，其中b为1到12的整数；R₁和R₂相同或不同并且各自独立地选自(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；并且Ar₁和Ar₂相同或不同并且彼此独立地选自亚苯基或亚萘基，其任选地被选自以下各项的基团取代：卤素、-OH、(C₁-C₄)烷基、(C₁-C₄)烷氧基、(C₆-C₁₀)芳基、(C₆-C₁₀)芳氧基、(C₆-C₁₂)芳烷基和(C₆-C₁₂)芳烷氧基。

2. 根据权利要求1所述的化合物，其中：

L为-(CH₂)_b-0-(CH₂)_b-，其中b为1到6的整数；R₁和R₂相同或不同并且各自独立地选自甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、三氟甲基、五氟乙基、七氟丙基、苯基、五氟苯基、苄基或七氟苄基；并且Ar₁和Ar₂相同或不同并且彼此独立地选自亚苯基或亚萘基，其任选地被选自以下各项的基团取代：氟、甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、叔丁氧基、苯基、萘基、甲苯基、苄基、苯氧基、萘氧基、甲苯氧基或苄氧基。

3. 根据权利要求1所述的化合物，其选自：

3,3'-((氧基双(亚甲基))双(4,1-亚苯基))双(3-(三氟甲基)-3H-二氮杂环丙烯)；

3,3'-((氧基双(乙烷-2,1-二基))双(4,1-亚苯基))双(3-(三氟甲基)-3H-二氮杂环丙烯)；

3-(三氟甲基)-3-(4-(3-(3-(三氟甲基)-3H-二氮杂环丙烯-3-基)苄基)氧基)丙基)苯基)-3H-二氮杂环丙烯；

3-(三氟甲基)-3-(4-(2-(3-(三氟甲基)-3H-二氮杂环丙烯-3-基)苄基)氧基)乙基)苯基)-3H-二氮杂环丙烯；

1,2-双(4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮杂环丙烯-3-基)苯氧基)乙烷；以及

3-(三氟甲基)-3-(4-(3-(3-(三氟甲基)-3H-二氮杂环丙烯-3-基)苯氧基)丙基)苯基)-3H-二氮杂环丙烯。

4. 一种可光成像的组合物，其包含：

能够与碳烯反应以形成插入有碳烯的产物的聚合物；

根据权利要求1-3中任一项所述的式 (IA) 的化合物；以及

载体溶剂。

5. 根据权利要求4所述的组合物，其中所述聚合物选自：

聚环烯烃聚合物；

聚丙烯酸酯；

聚乙烯醇缩丁醛；

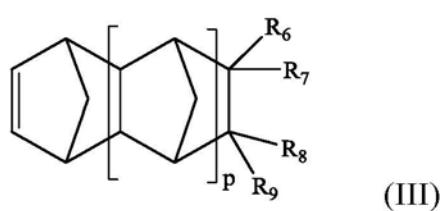
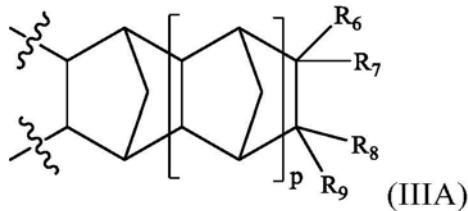
聚乙稀基三甲基硅烷 (PVTMS)；

氢化苯乙烯嵌段共聚物；

乙基纤维素；以及

聚(4-叔丁基-苯乙烯)。

6. 根据权利要求4所述的组合物，其中所述聚合物为包含至少一个由式(IIIA)表示的重复单元的聚环烯烃聚合物，所述重复单元衍生自式(III)的单体：

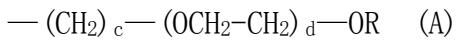


其中：

 表示与另一个重复单元键合的位置；

p为整数0、1或2；

R₆、R₇、R₈和R₉相同或不同并且各自彼此独立地选自氢、直链或支链(C₁–C₁₆)烷基、(C₁–C₁₆)烯基、羟基(C₁–C₁₆)烷基、全氟(C₁–C₁₂)烷基、(C₃–C₁₂)环烷基、(C₆–C₁₂)二环烷基、(C₇–C₁₄)三环烷基、(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、羟基、(C₆–C₁₂)二环烷氧基、(C₇–C₁₄)三环烷氧基、(C₅–C₁₀)杂芳氧基(C₁–C₃)烷基、(C₅–C₁₀)杂芳氧基、(C₁–C₆)酰氧基、环氧乙基(C₀–C₈)烷基、环氧乙基(CH₂)₀(CH₂)_d–、卤素或式(A)的基团：



其中：

c为整数0、1、2、3或4；

d为整数0、1、2、3或4；并且

R为直链或支链(C₁—C₆)烷基、(C₅—C₈)环烷基、(C₆—C₁₀)芳基或(C₇—C₁₂)芳烷基；其中前述取代基中的每个任选地被选自卤素或羟基的基团取代。

7. 根据权利要求6所述的组合物，其中所述聚合物包含一个或多个衍生自选自以下各项的对应单体的重复单元：

二环[2.2.1]庚-2-烯 (NB) ;

5-丁基二环[2.2.1]庚-2-烯(BuNB)；

5-己基二环[2.2.1]庚-2-烯 (HexNB) ;

5-辛基二环[2.2.1]庚-2-烯(OctNB)；

5-(丁-3-烯-1-基)二环[2.2.1]庚-2-烯(1-ButenylNB)；

5-(丁-2-烯-1-基)二环[2.2.1]庚-2-烯(2-ButenylNB)；

5-(丁-1-烯-1-基)二环[2.2.1]庚-2-烯(3-ButenylNB)；

5-全氟乙基二环[2.2.1]庚-2-烯 (C₂F₅NB) :

5-正全氟丁基二环[2.2.1]庚-2-烯 (C_4F_9NB) :

5-全氟己基二环[2.2.1]庚-2-烯 (C₆F₁₃NB) :

降冰片烯基-2-三氟甲基-3,3,3-三氟丙-2-醇 (HFANB) :

1-(3-(二环[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-(二环[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-(二环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)己基)-3,4-二甲基-1H-吡咯-2,5-二酮(HexDMMINB)；

5-苯乙基二环[2.2.1]庚-2-烯(PENB)；

5-((2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)甲基)二环[2.2.1]庚-2-烯(NBTON)；

二环[2.2.1]庚-5-烯-2-基(乙氧基)二甲基硅烷(NBSiMe₂(OEt))；

二环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲基醇乙酸酯(MeOAcNB)；以及

二环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲醇(MeOHNB)。

8. 根据权利要求4所述的组合物,其中所述聚合物为马来酸酐和至少一个式(IIIA)的重复单元的共聚物。

9. 根据权利要求8所述的组合物,其中所述共聚物的马来酸酐环至少部分地用醇打开。

10. 根据权利要求9所述的组合物,其中所述聚合物选自:

包含衍生自二环[2.2.1]庚-2-烯的重复单元和用正丁醇打开的马来酸酐环的共聚物;以及

包含衍生自5-正全氟丁基二环[2.2.1]庚-2-烯的重复单元和用正丁醇打开的马来酸酐环的共聚物。

11. 根据权利要求6所述的组合物,其中所述聚合物选自:

聚(5-己基二环[2.2.1]庚-2-烯)(聚(HexNB))；

聚(5-(丁-3-烯-1-基)二环[2.2.1]庚-2-烯)(聚(1-ButenylNB))；

聚(5-正全氟丁基二环[2.2.1]庚-2-烯)(聚(C₄F₉NB))；

二环[2.2.1]庚-2-烯(NB)和二环[2.2.1]庚-5-烯-2-基(乙氧基)二甲基硅烷(NBSiMe₂(OEt))的共聚物;

降冰片烯基-2-三氟甲基-3,3,3-三氟丙-2-醇(HFANB)和二环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲醇(MeOHNB)的共聚物;以及

包含衍生自二环[2.2.1]庚-2-烯的重复单元和用正丁醇打开的马来酸酐环的共聚物。

12. 根据权利要求4所述的组合物,其包含式(IA)的化合物,所述化合物选自:

3,3'-((氧基双(亚甲基))双(4,1-亚苯基))双(3-(三氟甲基)-3H-二氮杂环丙烯)；

3,3'-((氧基双(乙烷-2,1-二基))双(4,1-亚苯基))双(3-(三氟甲基)-3H-二氮杂环丙烯)；

3-(三氟甲基)-3-(4-(3-(4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮杂环丙烯-3-基)苯基)氧基)丙基)苯基)-3H-二氮杂环丙烯；

3-(三氟甲基)-3-(4-(2-(4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮杂环丙烯-3-基)苯基)氧基)乙基)苯基)-3H-二氮杂环丙烯；

1,2-双(4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮杂环丙烯-3-基)苯氧基)乙烷；以及

3-(三氟甲基)-3-(4-(3-(4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮杂环丙烯-3-基)苯氧基)丙基)苯基)-3H-二氮杂环丙烯。

13.根据权利要求4所述的组合物,其中所述载体溶剂选自:乙醇、异丙醇、丙酮、环己酮、环戊酮、癸烷、甲苯、对薄荷烷、乙酸苄酯、二乙二醇二甲基醚、丙二醇单甲基醚(PGME)、丙二醇单甲基醚乙酸酯(PGMEA)、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、 γ -丁内酯(GBL)、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、苯甲醚、3-甲氧基丙酸甲酯、四氢呋喃(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、1,1,1,2,2,3,4,4-九氟-3-甲氧基丁烷及其任意组合的混合物。

14.一种经固化的产品,其通过对根据权利要求4所述的组合物进行固化获得。

15.一种光电装置或微电子装置,其包括根据权利要求14所述的经固化的产品。

作为光交联剂的二氮杂环丙烯化合物以及包含二氮杂环丙烯化合物的可光成像组合物

[0001] 相关申请交叉参考

[0002] 本申请要求2014年9月23日提交的第62/053,921号美国临时申请的权益,其全部内容并入本文以供参考。

技术领域

[0003] 本发明涉及一系列的二氮杂环丙烯(diazirine)化合物。更具体地,本发明涉及具有作为光交联剂的用途的一系列的双-二氮杂环丙烯、三-二氮杂环丙烯和四-二氮杂环丙烯等。本发明还涉及包含这些二氮杂环丙烯化合物的光可限定的组合物。

背景技术

[0004] 对开发特征为优异的化学、光学和机械特性的新型电子材料的兴趣逐日增加,该新型电子材料是环保的并且可在水性条件下加工。最值得注意的是,对开发能够形成微米级结构的材料的需求逐日增加。具体地,微米级装置几何结构在各种液晶显示器(LCD)、有机发光二极管(OLED)和其它射频(RF)以及微波装置的制造中已变得相当普遍。例如,如射频集成电路(RFIC)、微机集成电路(MMIC)、开关、耦合器、移相器、表面声波(SAW)滤波器和SAW双工器的装置近来已以微米级制造。

[0005] 此外,对有机电子(OE)装置,例如在显示装置或逻辑能力电路(logic capable circuit)的后板中使用的有机场效应晶体管(OFET)以及有机光伏(OPV)装置等的兴趣已逐日增加。常规OFET具有栅电极、由电介质材料(也称作“电介质”或“栅极电介质”)制成的栅极绝缘体层、源极和漏极、由有机半导体(OSC)材料制成的半导体层、以及通常在前述层上的钝化层,以提供针对环境影响的保护或针对来自后续装置制造步骤的损坏的保护。

[0006] 在大部分电子和光电装置中,采用的OSC材料必须以某些必要特性为特征,包括低介电常数(“低k”)、非电荷捕获以及对与其一起使用的其它有机材料的正交性。此外,还存在对良好交联官能团的需要,在未改变低介电常数的情况下其常难以结合。当前材料还采用多种氟化溶剂,其不仅不环保而且不具有成本效益。

[0007] 因此,本发明的目的为提供一系列的双-二氮杂环丙烯、三-二氮杂环丙烯和四-二氮杂环丙烯等,其被发现是有效的光交联剂。

[0008] 本发明的目的还有提供各种可光成像的组合物,所述可光成像的组合物可用于多种应用,包括用于电子装置、光电装置的制造。

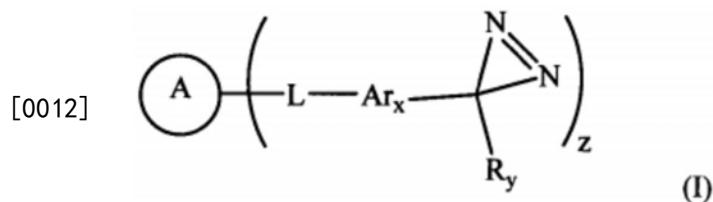
[0009] 本发明的其它目的和适用性的另外的范围将通过之后的具体实施方式而变得显而易见。

发明内容

[0010] 出人意料地,现已发现,双-二氮杂环丙烯、三-二氮杂环丙烯或四-二氮杂环丙烯中的某些,当适当地暴露于辐射时,释放分子氮,形成反应性碳烯中间体,这方面可以开发

以制备可光成像的组合物。由此原位形成的高度活性的碳烯可经由插入此类材料的OH、NH、CH或烯烃官能团或可存在的其它官能团,插入(即反应)一种或多种其它材料以形成交联的插入产物。因此,具有两个或更多个二氮杂环丙烯官能团的化合物(即,双-二氮杂环丙烯或三-二氮杂环丙烯等)将具有交联一种或多种材料(如用于如本文所述的电子装置或光电装置的制造的聚合物材料)的能力。已报道可产生氮烯中间体的某些化合物可用于此类电子装置和/或光电装置的制造。因此,设想本发明的化合物更适合于此类应用,因为它们可以具有比对应的生成氮烯的化合物甚至更低的介电常数特性(较低k是由于无杂原子)的特征,而且还可提供更高的交联能力,因为碳烯预期比氮烯更具反应性。进一步预期插入氮烯的产物产生胺,其可以为电荷捕获的来源,而插入有碳烯的产物不产生此类产物。应当进一步指出的是,通常已知的碳烯前体如某些重氮化合物是不稳定的,然而如本文公开的双-(二氮杂环丙烯)、三-(二氮杂环丙烯)和四-(二氮杂环丙烯)是稳定的化合物。

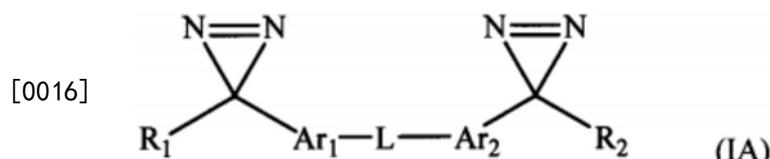
[0011] 因此,提供式(I)的化合物:



[0013] 其中,A为碳、硅、氧或氮中心核部分;

[0014] L为键或选自醚、酮、胺、硫化物、砜、酯、酰胺或其组合的二价连接基或间隔基团;Ar_x为芳族或杂芳族并且R_y为烷基、芳基、芳基烷基、部分氟化或全氟化的烷基、芳基和芳基烷基;并且z为2到4的整数。中心核部分A的非限制性示例可选自脂族、脂环族、杂脂族、杂脂环族、芳族或杂芳族部分。

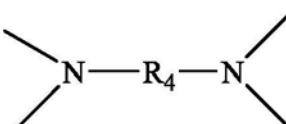
[0015] 在另一方面,提供式(IA)的化合物:



[0017] 其中,

[0018] L为键或选自以下各项的二价连接基或间隔基团:

[0019] -C(0)O-R₄-OC(0)-、-C(0)O-R₄-、-R₄-OC(0)-R₄-、-C(0)-R₄-OC(0)-、-C(0)-R₄-、-R₄-C(0)-R₄-、-O-R₄-OC(0)-、-O-R₄-、-O-R₄-、-R₄-O-R₄-、-C(0)NR₅-R₄-OC(0)-、-C(0)NR₅-R₄-NR₅C(0)-、-C(0)NR₅-R₄-、-R₄-NR₅C(0)-R₄-、-C(0)-R₄-NR₅C(0)-、-NR₅-R₄-OC(0)-、-NR₅-R₄-

R₄-NR₅C(0)-、-NR₅-R₄-、-R₄-NR₅-R₄-、-NR₅-R₄-NR₅-  以及-R₄-,其中R₄的

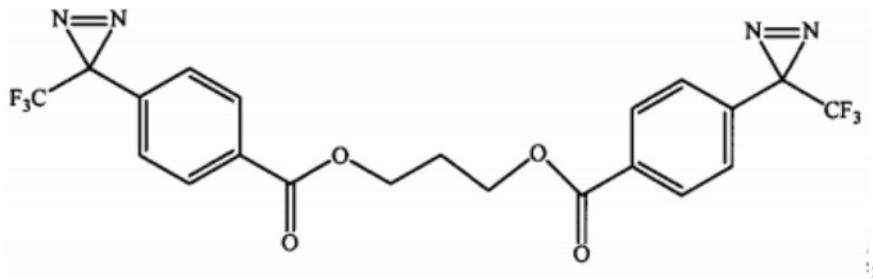
每次出现可相同或不同,其为独立选自以下各项的二价基团:(C₁-C₁₂)烷基、(C₃-C₁₂)环烷基、(C₆-C₁₂)芳基、(C₆-C₁₂)芳基(C₁-C₁₂)烷基、(C₆-C₁₀)杂芳基、(C₆-C₁₀)杂芳基(C₁-C₁₂)烷基、-(CH₂-CH₂-O)_a-,其中a为1到10的整数,其条件是当R₄为-(CH₂-CH₂-O)_a-时,那么所述基团的氧端仅与含碳或硅的连接基团连接,该含碳或硅的连接基团任选地被选自以下各项的基团取代:卤素、-OH、(C₁-C₄)烷基、(C₁-C₄)烷氧基、(C₆-C₁₀)芳基、(C₆-C₁₀)芳氧基、(C₆-C₁₂)

芳烷基和(C₆—C₁₂)芳烷氧基；并且R₅为氢、(C₁—C₆)烷基、(C₆—C₁₀)芳基或(C₆—C₁₀)芳烷基；

[0020] R_1 和 R_2 相同或不同并且各自独立地选自其中烷基上的部分氢被氟替换的(C_1-C_{12})烷基、(C_1-C_{12})全氟烷基、(C_6-C_{12})芳基、其中烷基上的部分氢被氟替换的(C_6-C_{12})芳基(C_1-C_{12})烷基、和(C_6-C_{12})芳基全氟(C_1-C_{12})烷基；并且

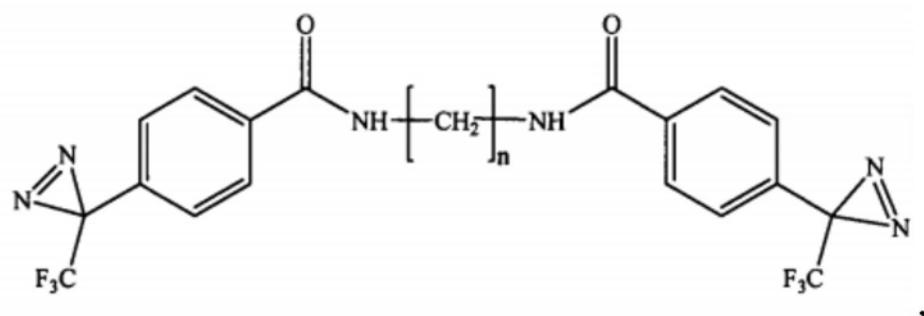
[0021] Ar₁和Ar₂相同或不同并且各自独立地选自(C₆—C₁₂)亚芳基或(C₆—C₁₂)亚杂芳基,其任选地被选自以下各项的基团取代:卤素、—OH、(C₁—C₄)烷基、(C₁—C₄)烷氧基、(C₆—C₁₀)芳基、(C₆—C₁₂)芳氧基、(C₆—C₁₂)芳基(C₁—C₄)烷基和(C₆—C₁₂)芳基(C₁—C₄)烷氧基;并且

[0022] 其条件是不包括以下化合物：

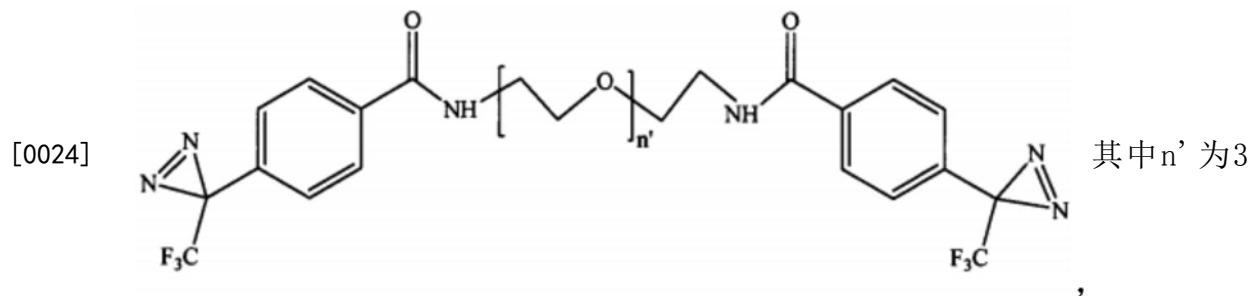


[0023]

其中n为7或

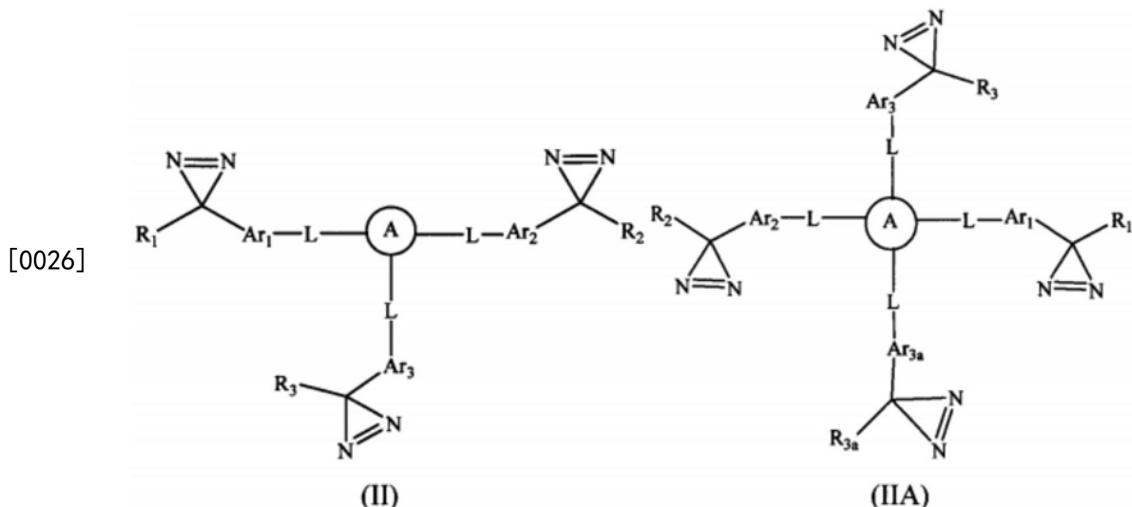


12; 以及



或5。

[0025] 在本发明的另一方面,还提供式(II)或式(IIA)的化合物:

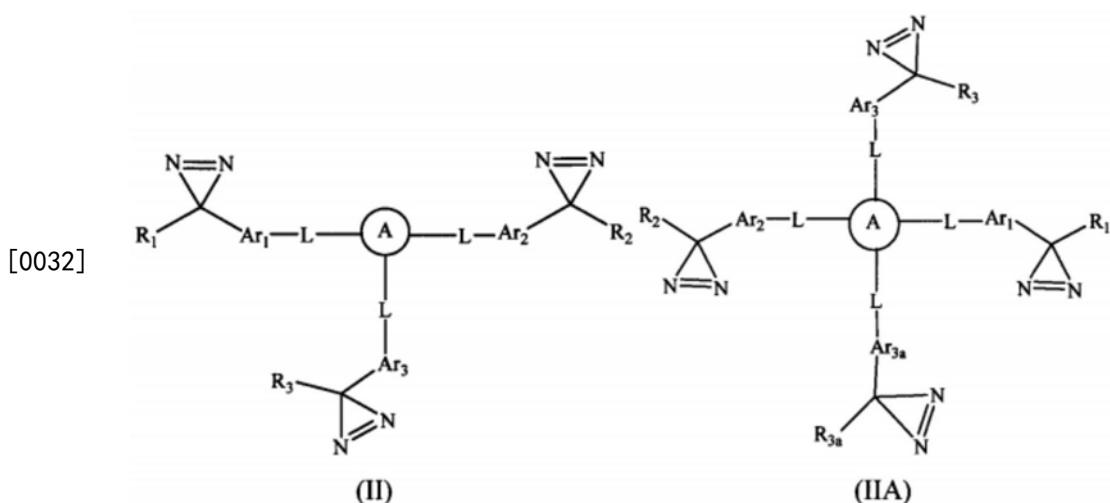
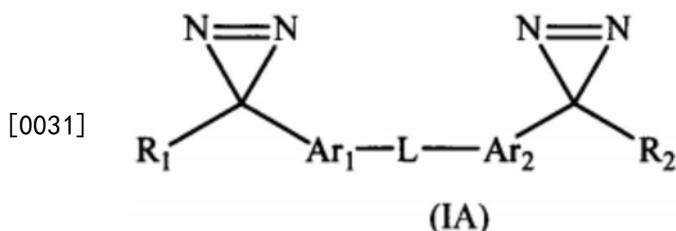


[0027] 其中L、A、Ar₁、Ar₂、R₁和R₂如本文所定义。Ar₃和Ar_{3a}可与Ar₁和Ar₂相同并且彼此独立地选自(C₆—C₁₂)亚芳基或(C₆—C₁₂)亚杂芳基,其任选地被选自以下各项的基团取代:卤素、-OH、(C₁—C₄)烷基、(C₁—C₄)烷氧基、(C₆—C₁₀)芳基、(C₆—C₁₂)芳氧基、(C₆—C₁₂)芳基(C₁—C₄)烷基和(C₆—C₁₂)芳基(C₁—C₄)烷氧基。类似地,R₃和R_{3a}可与R₁和R₂相同并且彼此独立地选自其中烷基上的部分氢被氟替换的(C₁—C₁₂)烷基、(C₁—C₁₂)全氟烷基、(C₆—C₁₂)芳基、其中烷基上的部分氢被氟替换的(C₆—C₁₂)芳基(C₁—C₁₂)烷基、和(C₆—C₁₂)芳基全氟(C₁—C₁₂)烷基。

[0028] 在本发明的另一方面,还提供包含如下各项的可光成像的组合物:

[0029] 能够与碳烯反应以形成插入有碳烯的产物的聚合物；

[0030] 式(IA)、式(II)或式(IIA)的化合物：



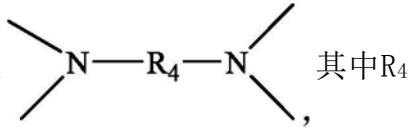
[0033] 其中，

[0034] L为选自以下各项的二价连接基或间隔基团：

〔0035〕 $-C(O)O-R_4-O-C(O)-, -C(O)O-R_4-, -R_4-O-C(O)-R_4-, -C(O)-R_4-O-C(O)-, -C(O)-R_4-, -$

R₄—C(0)—R₄—、—O—R₄—OC(0)—、—O—R₄—O—、—O—R₄—、—R₄—O—R₄—、—C(0)NR₅—R₄—OC(0)—、—C(0)NR₅—R₄—NR₅C(0)—、—C(0)NR₅—R₄—、—R₄—NR₅C(0)—R₄—、—C(0)—R₄—NR₅C(0)—、—NR₅—R₄—OC(0)—、—NR₅—

R₄—NR₅C(0)—、—NR₅—R₄—、—R₄—NR₅—R₄—、—NR₅—R₄—NR₅—、—R₄—以及



其中R₄

的每次出现可相同或不同,其为独立选自以下各项的二价基团:(C₁—C₁₂)烷基、(C₃—C₁₂)环烷基、(C₆—C₁₂)芳基、(C₆—C₁₂)芳基(C₁—C₁₂)烷基、(C₆—C₁₀)杂芳基、(C₆—C₁₀)杂芳基(C₁—C₁₂)烷基、—(CH₂—CH₂—O)_a—,其中a为1到10的整数,其条件是当R₄为—(CH₂—CH₂—O)_a—时,那么所述基团的氧端仅与含碳或硅的连接基团连接,该含碳或硅的连接基团任选地被选自以下各项的基团取代:卤素、—OH、(C₁—C₄)烷基、(C₁—C₄)烷氧基、(C₆—C₁₀)芳基、(C₆—C₁₀)芳氧基、(C₆—C₁₂)芳烷基和(C₆—C₁₂)芳烷氧基;并且R₅为氢、(C₁—C₆)烷基、(C₆—C₁₀)芳基或(C₆—C₁₀)芳烷基;

[0036] A为碳、硅、氧或氮中心核部分;

[0037] R₁、R₂、R₃和R_{3a}相同或不同并且各自独立地选自其中烷基上的部分氢被氟替换的(C₁—C₁₂)烷基、(C₁—C₁₂)全氟烷基、(C₆—C₁₂)芳基、其中烷基上的部分氢被氟替换的(C₆—C₁₂)芳基(C₁—C₁₂)烷基和(C₆—C₁₂)芳基全氟(C₁—C₁₂)烷基;并且

[0038] Ar₁、Ar₂、Ar₃和Ar_{3a}相同或不同并且各自独立地选自(C₆—C₁₂)亚芳基或(C₆—C₁₂)亚杂芳基,其任选地被选自以下各项的基团取代:卤素、—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)烷基和(C₆—C₁₂)芳基(C₁—C₄)烷氧基;以及

[0039] 载体溶剂。

附图说明

[0040] 下文参考以下附图和/或图像描述根据本发明的实施方式。其中提供的附图,其将为本发明的各种实施方式的简化部分的附图并且仅为了说明的目的而提供。

[0041] 图1为针对含有聚合物如实施例3中所阐述的聚(HexNB)和如实施例2中所阐述的二氮杂环丙烯的本发明的组合物获得的光刻图像。

[0042] 图2为针对含有聚合物ZEONEX[®]480R(可商购自日本东京瑞翁公司(Zeon Corporation)的环烯烃聚合物)和如实施例2中所阐述的二氮杂环丙烯的本发明的组合物获得的光刻图像。

[0043] 图3为针对含有聚合物TOPAS[®]6013S-04(可商购自美国KY弗罗伦斯Topas先进聚合物公司(Topas Advanced Materials Inc.)的环烯烃聚合物)和如实施例2中所阐述的二氮杂环丙烯的本发明的组合物获得的光刻图像。

[0044] 图4为针对含有如实施例4中所阐述的NB/NBSiMe₂(OEt)共聚物和如实施例2中所阐述的二氮杂环丙烯的本发明的组合物获得的光刻图像。

具体实施方式

[0045] 如本文所用的术语具有以下含义:

[0046] 除非另外明确地且可靠地限于一个指代物,否则如本文所用,冠词“一种/个(a/an)”、以及“所述(the)”包括多个指代物。

[0047] 除非另外指明,否则,由于指代本文和权利要求中所用的成分的量、反应条件等的所有数字、值和/或表达受制于在获得此类值遇到的测量的各种不确定性,所以它们全部理解为在所有情况下由术语“约”修饰。

[0048] 在本文公开数值范围的情况下,此范围是连续的,包括该范围的最小值和最大值以及在该最小值和最大值之间的每个值。更进一步,在范围是指整数的情况下,包括在此范围的最小值和最大值之间的每个整数。此外,在提供多个范围以描述特征或特性的情况下,此范围可组合。那就是说,除非另外指明,否则本文所公开的所有范围应理解为涵盖其中所包括的任何和所有子范围。例如,“1到10”所述的范围应被认为包括在最小值1和最大值10之间的任何和所有子范围。范围1到10的示例性子范围包括但不限于1到6.1、3.5到7.8和5.5到10等。

[0049] 如本文所用,符号“”表示另一重复单元或另一原子或分子或基团或部分适当地与所示的基团的结构发生键合的位置。

[0050] 如本文所用,“烃基”是指含有碳和氢原子的基团,非限制性示例为烷基、环烷基、芳基、芳烷基、烷芳基和烯基。术语“卤烃基”是指其中至少一个氢已被卤素替换的烃基。术语全卤烃基是指其中所有氢已被卤素替换的烃基。

[0051] 如本文所用,表达“(C₁–C₆) 烷基”包括甲基和乙基以及直链或支链丙基、丁基、戊基和己基。具体烷基为甲基、乙基、正丙基、异丙基和叔丁基。衍生表达如“(C₁–C₄) 烷氧基”、“(C₁–C₄) 硫烷基”、“(C₁–C₄) 烷氧基(C₁–C₄) 烷基”、“羟基(C₁–C₄) 烷基”、“(C₁–C₄) 烷基羰基”、“(C₁–C₄) 烷氧基羰基(C₁–C₄) 烷基”、“(C₁–C₄) 烷氧基羰基”、“氨基(C₁–C₄) 烷基”、“(C₁–C₄) 烷基氨基”、“(C₁–C₄) 烷基氨甲酰基(C₁–C₄) 烷基”、“(C₁–C₄) 二烷基氨甲酰基(C₁–C₄) 烷基”、“单-或二-(C₁–C₄) 烷基氨基(C₁–C₄) 烷基”、“氨基(C₁–C₄) 烷基羰基”、“二苯基(C₁–C₄) 烷基”、“苯基(C₁–C₄) 烷基”、“苯基羰基(C₁–C₄) 烷基”以及“苯氧基(C₁–C₄) 烷基”都据此解释。

[0052] 如本文所用,表达“环烷基”包括所有已知环状基团。“环烷基”的代表性示例包括但不限于环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基等。衍生表达如“环烷氧基”、“环烷基烷基”、“环烷基芳基”、“环烷基羰基”都据此解释。

[0053] 如本文所用,表达“(C₂–C₆) 烯基”包括乙烯基和直链或支链丙烯基、丁烯基、戊烯基和己烯基。类似地,表达“(C₂–C₆) 炔基”包括乙炔基和丙炔基以及直链或支链丁炔基、戊炔基和己炔基。

[0054] 如本文所用,表达“(C₁–C₄) 酰基”应具有与“(C₁–C₄) 烷酰基”相同的含义,其还可结构地表示为“R-CO-”,其中R为如本文所定义的(C₁–C₃) 烷基。另外,“(C₁–C₃)”烷基羰基应与(C₁–C₄) 酰基含义相同。具体地,“(C₁–C₄) 酰基”应意指甲酰基、乙酰基(acetyl, ethanoyl)、丙酰基、正丁酰基等。衍生表达如“(C₁–C₄) 酰氧基”和“(C₁–C₄) 酰氧基烷基”应据此理解。

[0055] 如本文所用,表达“(C₁–C₆) 全氟烷基”意指在所述烷基中的所有氢原子均被氟原子替换。示例性示例包括三氟甲基和五氟乙基以及直链或支链七氟丙基、九氟丁基、十一氟戊基和十三氟己基。衍生表达“(C₁–C₆) 全氟烷氧基”应据此解释。应当进一步指出的是,如本文所述的某些烷基,如例如“(C₁–C₆) 烷基”可部分地氟化,即,在所述烷基中仅部分的氢原子被氟原子替换并且应据此解释。

[0056] 如本文所用,表达“(C₆–C₁₀) 芳基”意指取代或未取代的苯基或萘基。取代的苯基或萘基的具体示例包括邻-甲苯基、对-甲苯基、间甲苯基、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。“取代的苯基”或“取代的萘基”还包括如本文进一步定义或本领域技术人员已知的任何可能的取代基。衍生表达“(C_6-C_{10}) 芳磺酰基”应据此解释。

[0057] 如本文所用,表达“(C_6-C_{10}) 芳基 (C_1-C_4) 烷基”意指如本文所定义的 (C_6-C_{10}) 芳基进一步连接到如本文所定义的 (C_1-C_4) 烷基。代表性示例包括苄基、苯乙基、2-苯丙基、1-萘基甲基、2-萘基甲基等。

[0058] 如本文所用,表达“杂芳基”包括所有已知的含杂原子的芳族基团。代表性5元杂芳基包括呋喃基、噻吩基(thienyl, thiophenyl)、吡咯基、异吡咯基、吡唑基、咪唑基、噁唑基、噻唑基、异噻唑基等。代表性6元杂芳基包括吡啶基、哒嗪基、嘧啶基、吡嗪基、三嗪基等基团。二环杂芳基的代表性示例包括苯并呋喃基、苯并噻吩基、吲哚基、喹啉基、异喹啉基、噌啉基、苯并咪唑基、吲唑基、吡啶并呋喃基、吡啶并噻吩基(pyridothienyl)等基团。

[0059] 如本文所用,表达“杂环”包括所有已知的还原杂原子的环状基团。代表性5元杂环基团包括四氢呋喃基、四氢噻吩基、吡咯烷基、2-噻唑啉基、四氢噻唑基、四氢噁唑基等。代表性6元杂环基团包括哌啶基、哌嗪基、吗啉基、硫代吗啉基等。各种其它杂环基团包括但不限于氮丙啶基、氮杂环庚烷基、二氮杂环庚烷基、二氮杂双环[2.2.1]庚-2-基和三唑烷基等。

[0060] “卤素”或“卤”意指氯(代)、氟(代)、溴(代)和碘(代)。

[0061] 在广义上,设想术语“取代的”包括有机化合物的所有容许的取代。在如本文所公开的几个具体实施方式中,术语“取代的”意指被选自以下各项的一个或多个取代基取代: C_{1-6} 烷基、 C_{2-6} 烯基、 C_{1-6} 全氟烷基、苯基、羟基, $-CO_2H$ 、酯、酰胺、 C_1-C_6 烷氧基、 C_1-C_6 硫代烷基、 C_1-C_6 全氟烷氧基、 $-NH_2$ 、 C_1 、 Br 、 I 、 F 、 $-NH-$ 低级烷基和 $-N$ (低级烷基)₂。然而,本领域技术人员已知的任何其它合适的取代基也可在这些实施方式中使用。

[0062] 应当指出的是,在本文文本、方案、实施例和表中具有不饱和的价态的任何原子假设具有适当数量的氢原予以符合此类价态。

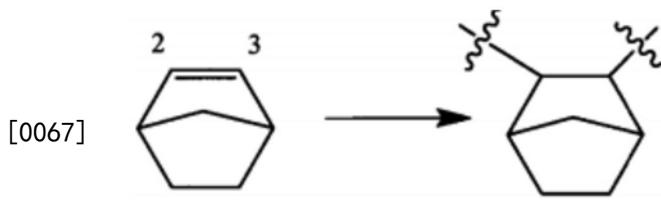
[0063] 如本文所用,术语“正交”和“正交性”将理解为意指化学正交性。例如,正交溶剂意指当在溶于其中的材料的层的沉积中使用时,不溶解所述先前沉积的层的溶剂。

[0064] 如本文所用,术语“有机半导体(OSC)组合物”,还简称作“组合物”,意指至少一种有机半导体(OSC)化合物和添加到至少一种OSC化合物以提供或改变OSC组合物和/或其中的至少一种OSC化合物的具体特性的一种或多种其它材料。应当理解,OSC组合物还为用于将OSC携带到基板从而能够在其上形成层或结构的载体。示例性材料包括但不限于溶剂、挥发性表面活性剂和增粘剂。

[0065] 如本文所用,术语“聚合物组合物”、“共聚物组合物”、“三元共聚物组合物”或“四元共聚物组合物”在本文中可互换使用并且意指包括至少一种合成的聚合物、共聚物、三元共聚物或四元共聚物以及来自引发剂、溶剂或合成此类聚合物伴随的其它要素的残留物,其中此类残留物理解为不必共价结合到其中。但一些催化剂或引发剂有时可在聚合物链的开端和/或末端处共价结合到聚合物链的一部分。此类残留物和认为是“聚合物”或“聚合物组合物”的一部分的其它要素通常与聚合物混合或共混,使得当其在容器或溶剂或分散介质之间转移时它们倾向于保持在一起。聚合物组合物还可包括在聚合物的合成之后添加以提供或改变此类组合物的具体特性的材料。此类材料包括但不限于溶剂、抗氧化剂、光引发

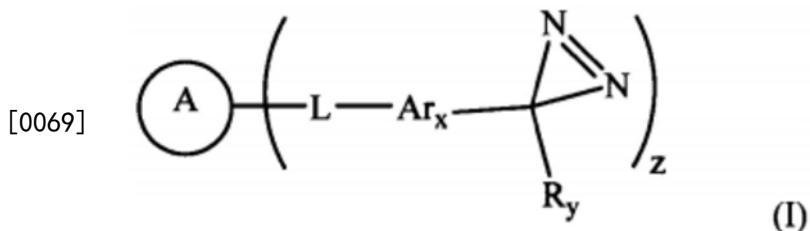
剂、敏化剂和如将在下文更全面讨论的其它材料。

[0066] 所谓术语“衍生单体重复单元”意指聚合物重复单元由例如多环降冰片烯型单体聚合(形成),其中所得聚合物由降冰片烯型单体的2,3匹配连接形成,如下所示:



二氮杂环丙烯

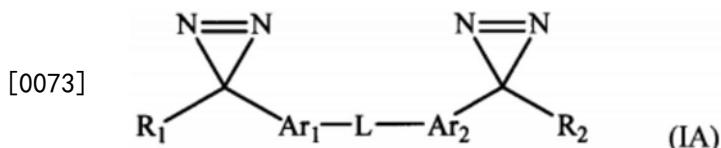
[0068] 因此,根据本发明的实践,提供式(I)的化合物:



[0070] 其中A为碳、硅、氧或氮中心核部分;

[0071] L为键或选自醚、酮、胺、硫化物、砜、酯、酰胺或其组合的二价连接基或间隔基团; Ar_x为芳族或杂芳族并且R_y为烷基、芳基、芳基烷基、部分氟化或全氟化的烷基、芳基和芳基烷基; 并且z为2到4的整数。中心核部分A的非限制性示例可选自脂族、脂环族、杂脂族、杂脂环族、芳族或杂芳族部分。

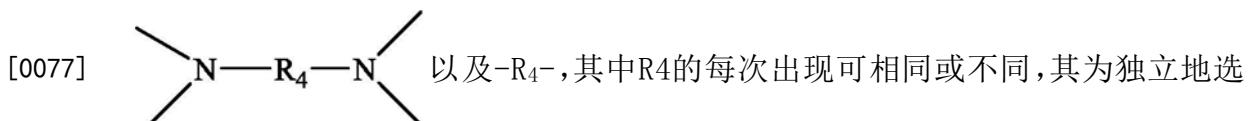
[0072] 在另一方面,提供式(IA)的化合物:



[0074] 其中,

[0075] L为键或选自以下各项的二价连接基或间隔基团:

[0076] -C(0)O-R₄-OC(0)-、-C(0)O-R₄-、-R₄-OC(0)-R₄-、-C(0)-R₄-OC(0)-、-C(0)-R₄-、-R₄-C(0)-R₄-、-O-R₄-OC(0)-、-O-R₄-、-R₄-O-R₄-、-C(0)NR₅-R₄-OC(0)-、-C(0)NR₅-R₄-NR₅C(0)-、-C(0)NR₅-R₄-、-R₄-NR₅C(0)-R₄-、-C(0)-R₄-NR₅C(0)-、-NR₅-R₄-OC(0)-、-NR₅-R₄-NR₅C(0)-、-NR₅-R₄-、-R₄-NR₅-R₄-、-NR₅-R₄-NR₅-

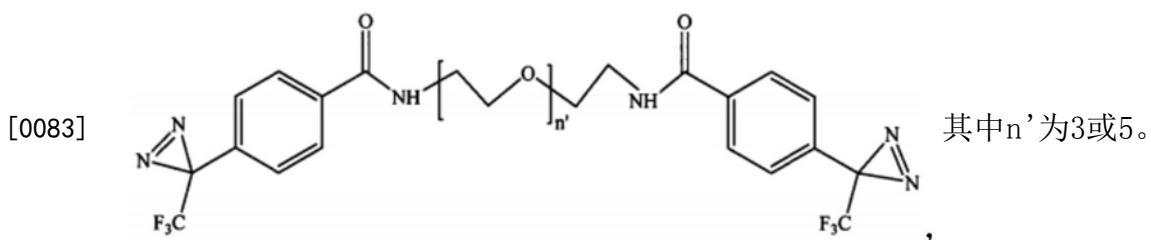
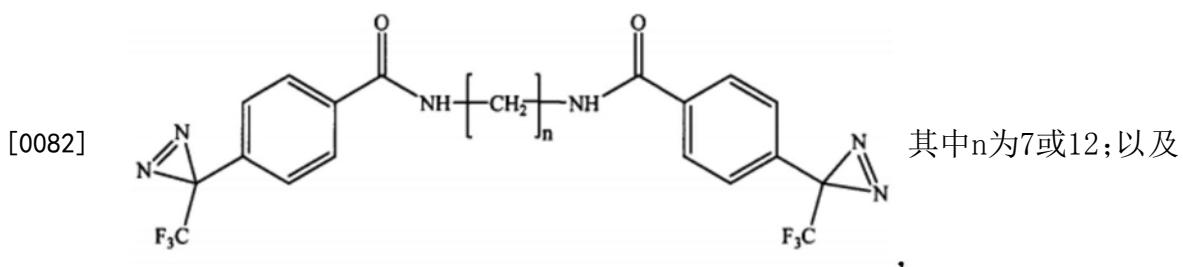
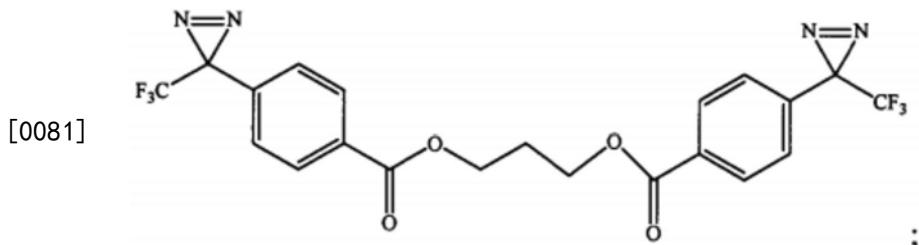


自以下各项的二价基团: (C₁-C₁₂) 烷基、(C₃-C₁₂) 环烷基、(C₆-C₁₂) 芳基、(C₆-C₁₂) 芳基(C₁-C₁₂) 烷基、(C₆-C₁₀) 杂芳基、(C₆-C₁₀) 杂芳基(C₁-C₁₂) 烷基、-(CH₂-CH₂-O)_a-，其中a为1到10的整数，其条件是当R₄为-(CH₂-CH₂-O)_a-时，那么所述基团的氧端仅与含碳或硅的连接基团连接，该含碳或硅的连接基团任选地被选自以下各项的基团取代: 卤素、-OH、(C₁-C₄) 烷基、(C₁-C₄) 烷氧基、(C₆-C₁₀) 芳基、(C₆-C₁₀) 芳氧基、(C₆-C₁₂) 芳烷基和(C₆-C₁₂) 芳烷氧基；并且R₅为氢、(C₁-C₆) 烷基、(C₆-C₁₀) 芳基或(C₆-C₁₀) 芳烷基；

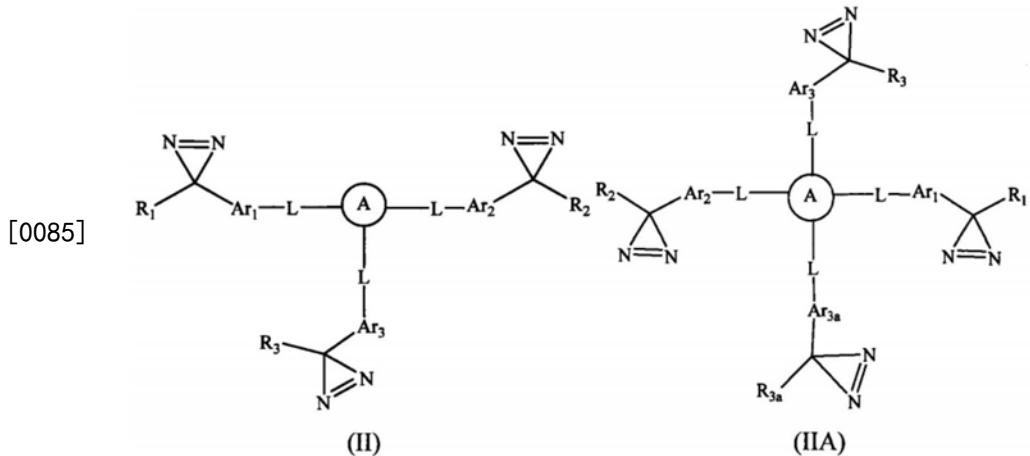
[0078] R_1 和 R_2 相同或不同并且各自独立地选自其中烷基上的部分氢被氟替换的(C_1-C_{12})烷基、(C_1-C_{12})全氟烷基、(C_6-C_{12})芳基、其中烷基上的部分氢被氟替换的(C_6-C_{12})芳基(C_1-C_{12})烷基、和(C_6-C_{12})芳基全氟(C_1-C_{12})烷基；并且

[0079] Ar₁和Ar₂相同或不同并且各自独立地选自(C₆-C₁₂)亚芳基或(C₆-C₁₂)亚杂芳基,其任选地被选自以下各项的基团取代:卤素、-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)烷基和(C₆-C₁₂)芳基(C₁-C₄)烷氧基;并且

[0080] 其条件是不包括以下化合物：



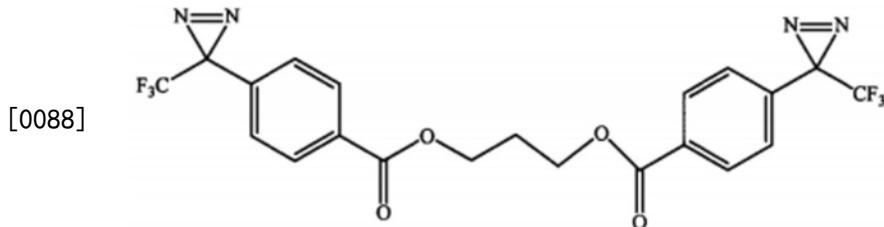
[0084] 在本发明的另一方面,还提供式 (II) 或式 (IIA) 的化合物:



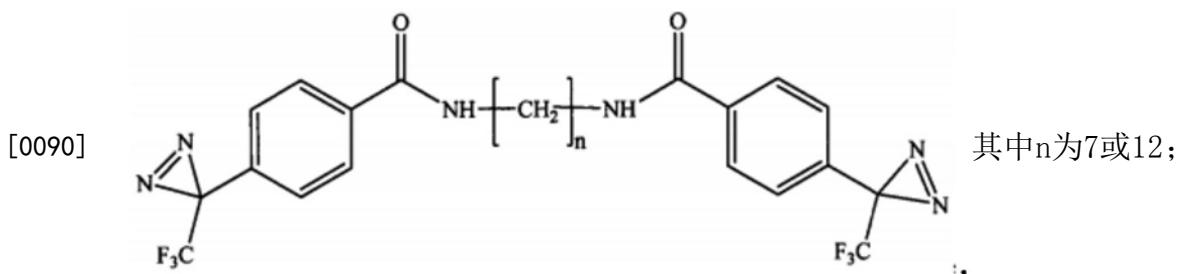
[0086] 其中L、A、Ar₁、Ar₂、R₁和R₂如本文所定义。Ar₃和Ar_{3a}可与Ar₁和Ar₂相同并且彼此独立地选自(C₆—C₁₂)亚芳基或(C₆—C₁₂)亚杂芳基,其任选地被选自以下各项的基团取代:卤素、-OH、(C₁—C₄)烷基、(C₁—C₄)烷氧基、(C₆—C₁₀)芳基、(C₆—C₁₂)芳氧基、(C₆—C₁₂)芳基(C₁—C₄)烷基和(C₆—C₁₂)芳基(C₁—C₄)烷氧基。类似地,R₃和R_{3a}可与R₁和R₂相同并且彼此独立地选自其中烷基

上的部分氢被氟替换的(C_1-C_{12})烷基、(C_1-C_{12})全氟烷基、(C_6-C_{12})芳基、其中烷基上的部分氢被氟替换的(C_6-C_{12})芳基(C_1-C_{12})烷基、和(C_6-C_{12})芳基全氟(C_1-C_{12})烷基。

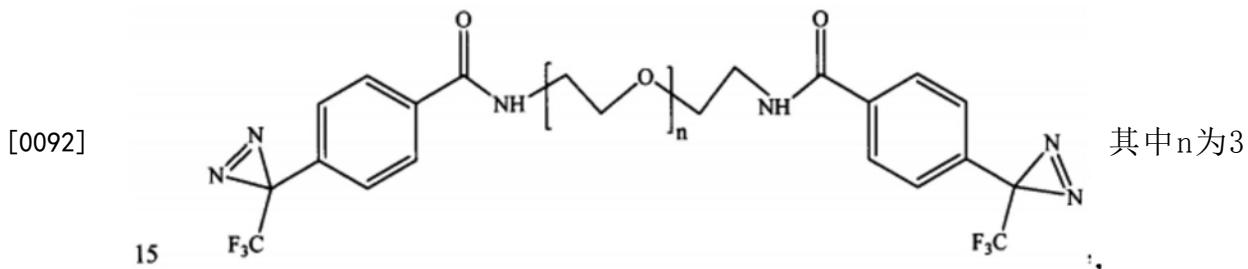
[0087] 如上所指出,几种式(I)的化合物在文献中是已知的并且此类化合物从本发明的此方面中排除。例如,K.Simonton等人, RadTech e/5, 2006, Technical Proceedings公开了下式的双官能二氮杂环丙烯:



[0089] 丙烷-1,3-二基醇双-(4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮杂环丙烯-3-基)苯甲酸酯)。类似地, H. Mehenni 等人, Aust. J. Chem. 2012, 65, 193-201 公开了一系列的双(二氮杂环丙烯), 其包括下式的双(二氮杂环丙烯)二酰胺:



[0091] 同样以及下式的一些酰氨基醚:



或5。因此，以上指出的化合物从本发明中排除。

[0093] 在本发明的一个实施方式中,式(IA)、式(II)或式(IIA)的化合物涵盖以下:

[0094] L为选自以下各项的连接基团：

[0095] $-\text{C}(\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_b-\text{O}(\text{CO})-\text{C}(\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_b-\text{O}(\text{CO})-(\text{CH}_2)_b-\text{C}(\text{O})-(\text{CH}_2)_b-$
 $-\text{C}(\text{O})-(\text{CH}_2)_b-\text{O}(\text{CO})-(\text{CH}_2)_b-\text{O}(\text{CO})-\text{O}(\text{CH}_2)_b-\text{O}(\text{CO})-\text{O}(\text{CH}_2)_b-\text{O}(\text{CO})-$
 $-\text{O}(\text{CH}_2)_b-\text{O}(\text{CH}_2)_b-\text{O}(\text{CO})-\text{C}(\text{O})\text{NR}_5-\text{O}(\text{CH}_2)_b-\text{O}(\text{CO})-\text{C}(\text{O})\text{NR}_5-\text{O}(\text{CH}_2)_b-\text{NR}_5(\text{CO})-\text{C}(\text{O})$
 $\text{NR}_5-\text{O}(\text{CH}_2)_b-\text{O}(\text{CH}_2)_b-\text{NR}_5(\text{CO})-\text{O}(\text{CH}_2)_b-\text{C}(\text{O})-\text{O}(\text{CH}_2)_b-\text{NR}_5(\text{CO})-\text{NR}_5-\text{O}(\text{CH}_2)_b-\text{O}(\text{CO})-$
 $-\text{NR}_5-\text{O}(\text{CH}_2)_b-\text{NR}_5(\text{CO})-\text{O}(\text{CH}_2)_b-\text{NR}_5-\text{O}(\text{CH}_2)_b-\text{NR}_5-\text{O}(\text{CH}_2)_b-\text{NR}_5-$,其中b为1到12的整数;
 R_5 为氢、(C₁—C₄)烷基、苯基、萘基、甲苯基或苄基;R₁、R₂、R₃和R_{3a}相同或不同并且各自独立地选自(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;并且

[0096] Ar₁、Ar₂、Ar₃和Ar_{3a}相同或不同并且彼此独立地选自亚苯基或亚萘基,其任选地被

选自以下各项的基团取代:卤素、-OH、(C₁-C₄) 烷基、(C₁-C₄) 烷氧基、(C₆-C₁₀) 芳基、(C₆-C₁₀) 芳氧基、(C₆-C₁₂) 芳烷基和(C₆-C₁₂) 芳烷氧基。

[0097] 在本发明的一个实施方式中,式 (II) 或式 (IIA) 的化合物涵盖以下:

[0098] L为选自以下各项的连接基团:

[0099] -C (0) O-(CH₂)_b-O (CO)-、-C (0) O-(CH₂)_b-、-(CH₂)_b-O (CO)-(CH₂)_b-、-C (0)-(CH₂)_b-O (CO)-、-C (0)-(CH₂)_b-、-(CH₂)_b-O (CO)-(CH₂)_b-、-0-(CH₂)_b-O (CO)-、-0-(CH₂)_b-O-、-0-(CH₂)_b-、-(CH₂)_b-O-(CH₂)_b-、-C (0) NR₅-(CH₂)_b-O (CO)-、-C (0) NR₅-(CH₂)_b-NR₅(CO)-、-C (0) NR₅-(CH₂)_b-、-(CH₂)_b-NR₅(CO)-(CH₂)_b-、-C (0)-(CH₂)_b-NR₅(CO)-、-NR₅-(CH₂)_b-、-(CH₂)_b-NR₅-(CH₂)_b-、-NR₅-(CH₂)_b-NR₅-,其中b为1到10的整数;R₅为氢、(C₁-C₄) 烷基、苯基、萘基、甲苯基或苄基;

[0100] R₁、R₂、R₃和R_{3a}相同或不同并且各自独立地选自 (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;并且

[0101] Ar₁、Ar₂、Ar₃和Ar_{3a}相同或不同并且彼此独立地选自亚苯基或亚萘基,其任选地被选自以下各项的基团取代:卤素、-OH、(C₁-C₄) 烷基、(C₁-C₄) 烷氧基、(C₆-C₁₀) 芳基、(C₆-C₁₀) 芳氧基、(C₆-C₁₂) 芳烷基和(C₆-C₁₂) 芳烷氧基。

[0102] 在本发明的另一个实施方式中,式 (IA)、式 (II) 或式 (IIA) 的化合物涵盖以下:

[0103] L为选自以下各项的连接基团:

[0104] -C (0) O-(CH₂)_b-O (CO)-、-C (0) O-(CH₂)_b-、-(CH₂)_b-O (CO)-(CH₂)_b-、-0-(CH₂)_b-O-、-0-(CH₂)_b-O-(CH₂)_b-、-C (0) NR₅-(CH₂)_b-NR₅(CO)-、-NR₅-(CH₂)_b-、-(CH₂)_b-NR₅-(CH₂)_b-、-NR₅-(CH₂)_b-NR₅-其中其中b为1到6的整数;R₅为氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、苯基、萘基、甲苯基或苄基;

[0105] R₁、R₂、R₃和R_{3a}相同或不同并且各自独立地选自甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、三氟甲基、五氟乙基、七氟丙基、苯基、五氟苯基、苄基或七氟苄基;并且

[0106] Ar₁、Ar₂、Ar₃和Ar_{3a}相同或不同并且彼此独立地选自亚苯基或亚萘基,其任选地被选自以下各项的基团取代:氟、甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、叔丁氧基、苯基、萘基、甲苯基、苄基、苯氧基、萘氧基、甲苯氧基或苄氧基。

[0107] 在本发明的另一个实施例中,式 (II) 或式 (IIA) 的化合物涵盖以下:

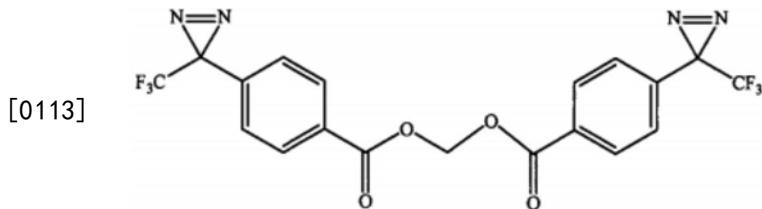
[0108] L为选自以下各项的连接基团:

[0109] -C (0) O-(CH₂)_b-O (CO)-、-C (0) O-(CH₂)_b-、-(CH₂)_b-O (CO)-(CH₂)_b-、-0-(CH₂)_b-O-、-0-(CH₂)_b-O-(CH₂)_b-、-C (0) NR₅-(CH₂)_b-NR₅(CO)-、-NR₅-(CH₂)_b-、-(CH₂)_b-NR₅-(CH₂)_b-、-NR₅-(CH₂)_b-NR₅-,其中b为2到6的整数;R₅为氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、苯基、萘基、甲苯基或苄基;

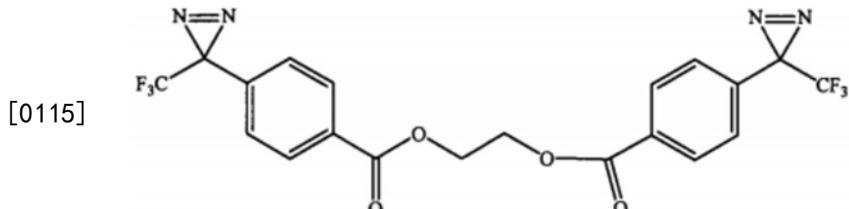
[0110] R₁、R₂、R₃和R_{3a}相同或不同并且各自独立地选自甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、三氟甲基、五氟乙基、七氟丙基、苯基、五氟苯基、苄基或七氟苄基;并且

[0111] Ar₁、Ar₂、Ar₃和Ar_{3a}相同或不同并且彼此独立地选自亚苯基或亚萘基,其任选地被选自以下各项的基团取代:氟、甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、叔丁氧基、苯基、萘基、甲苯基、苄基、苯氧基、萘氧基、甲苯氧基或苄氧基。

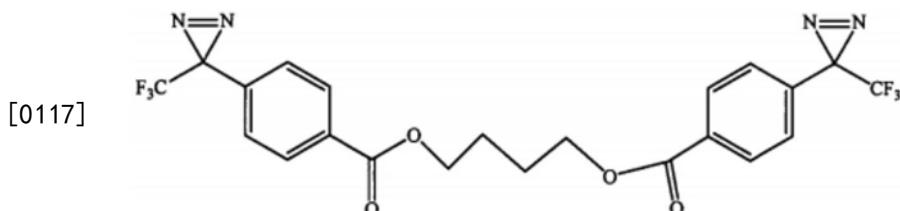
[0112] 由式(IA)的化合物涵盖的化合物的非限制代表性示例可选自：



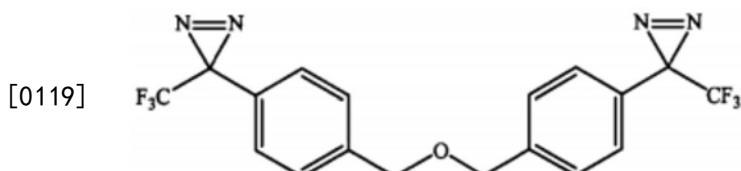
[0114] 亚甲基醇双(4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮杂环丙烯-3-基)苯甲酸酯)；



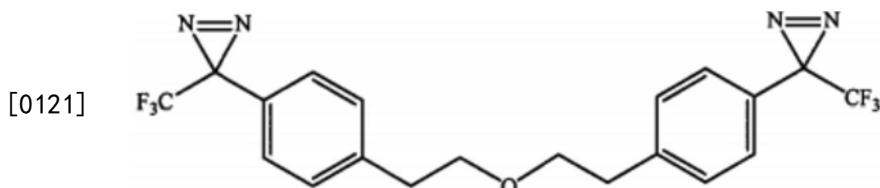
[0116] 乙烷-1,2-二基醇双(4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮杂环丙烯-3-基)苯甲酸酯)；



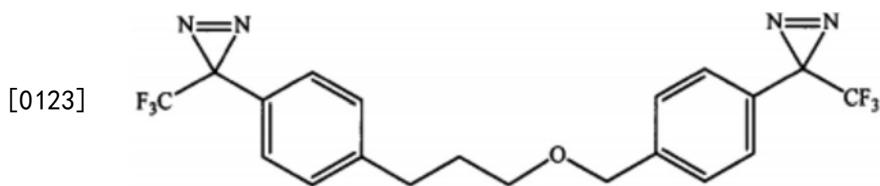
[0118] 丁烷-1,4-二基醇双(4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮杂环丙烯-3-基)苯甲酸酯)；



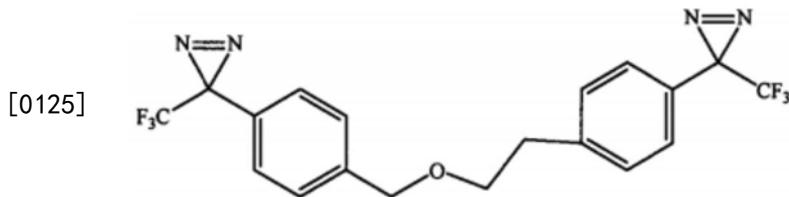
[0120] 3,3' - ((氧基双(亚甲基))双(4,1-亚苯基))双(3-(三氟甲基)-3H-二氮杂环丙烯)；



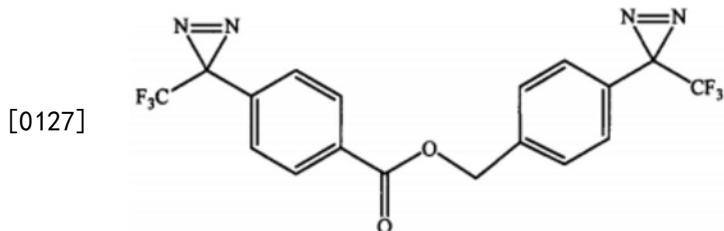
[0122] 3,3' - ((氧基双(乙烷-2,1-二基))双(4,1-亚苯基))双(3-(三氟甲基)-3H-二氮杂环丙烯)；



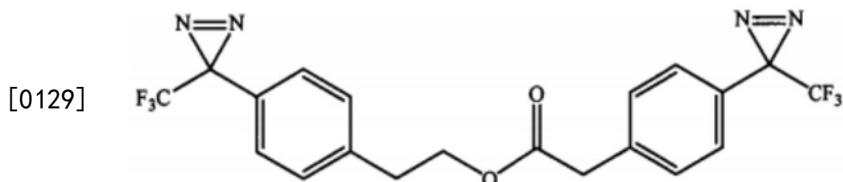
[0124] 3-(三氟甲基)-3-(4-(3-(4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮杂环丙烯-3-基) 苯基) 氧基) 丙基) 苯基)-3H-二氮杂环丙烯；



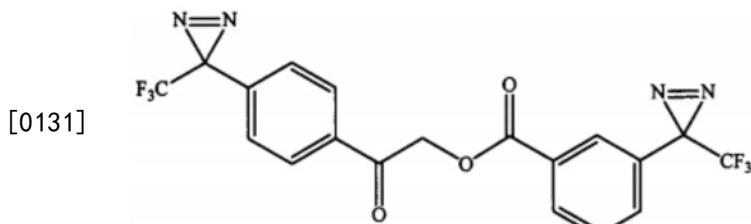
[0126] 3-(三氟甲基)-3-(4-(2-((4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮杂环丙烯-3-基) 苯基) 氧基) 乙基) 苯基)-3H-二氮杂环丙烯；



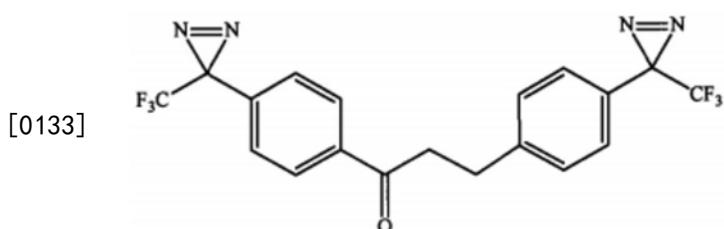
[0128] 4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮杂环丙烯-3-基) 苯基醇4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮杂环丙烯-3-基) 苯甲酸酯；



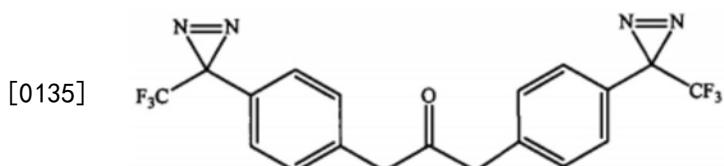
[0130] 4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮杂环丙烯-3-基)苯乙基醇2-(4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮杂环丙烯-3-基)苯基)乙酸酯；



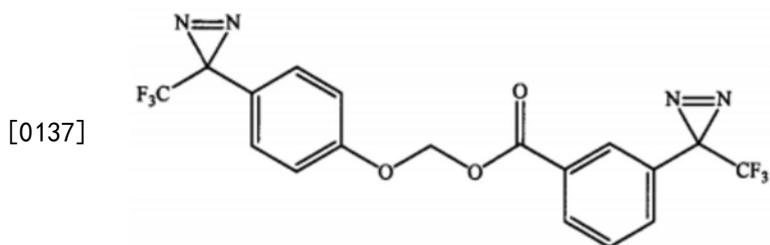
[0132] 2-氧代-2-(4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮杂环丙烯-3-基)苯基)乙基醇3-(3-(三氟甲基)-3H-二氮杂环丙烯-3-基)苯甲酸酯：



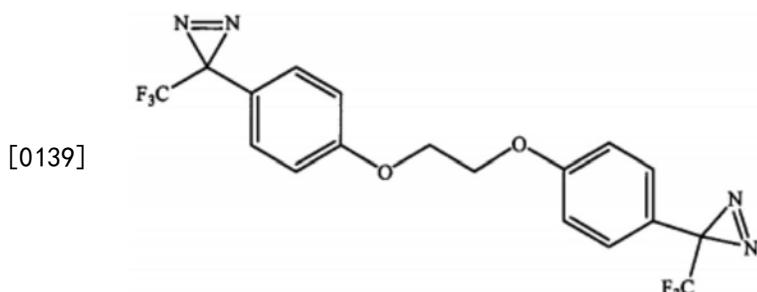
[0134] 1,3-双(4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮杂环丙烯-3-基)苯基)丙-1-酮；



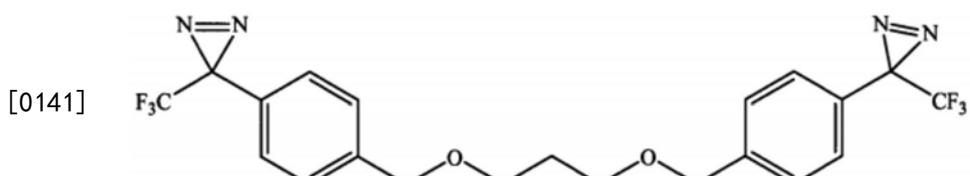
[0136] 1,3-双(4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮杂环丙烯-3-基)苯基)丙-2-酮；



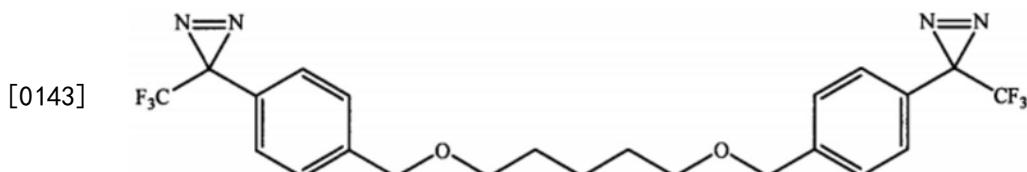
[0138] (4- (3- (三氟甲基)-3H-二氮杂环丙烯-3-基) 苯氧基) 甲基醇3- (3- (三氟甲基)-3H-二氮杂环丙烯-3-基) 苯甲酸酯；



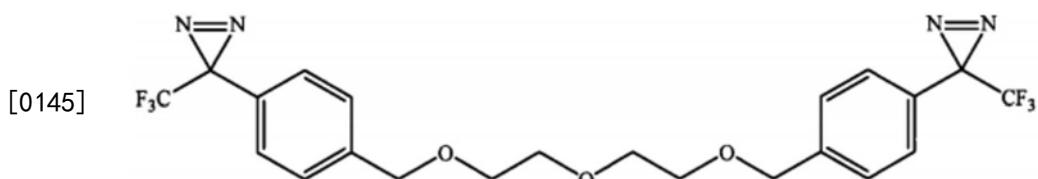
[0140] 1,2-双(4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮杂环丙烯-3-基)苯氧基)乙烷;



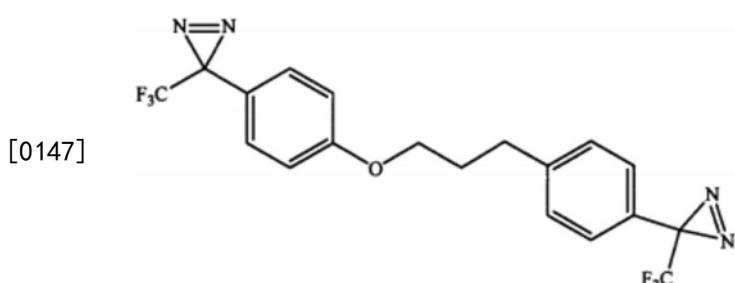
[0142] 1,3-双((4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮杂环丙烯-3-基)苄基)氨基)丙烷;



[0144] 1,5-双((4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮杂环丙烯-3-基)苄基)氨基)戊烷;

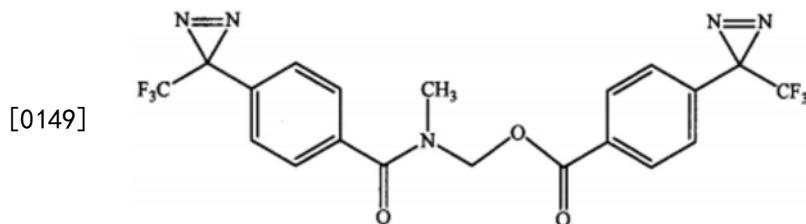


[0146] 3,3' - (((氧基双(乙烷-2,1-二基))双(氧基))双(亚甲基))双(4,1-亚苯基))双(3-(三氟甲基)-3H-二氮杂环丙烯)：

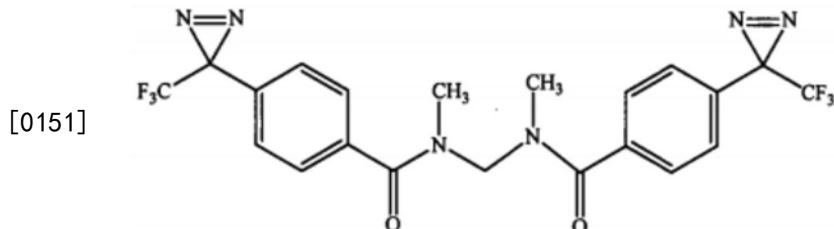


[0148] 3-(三氟甲基)-3-(4-(3-(4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮杂环丙烯-3-基)苯氧基)丙

基) 苯基) -3H-二氮杂环丙烯；



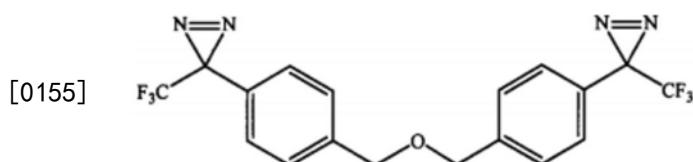
[0150] (N-甲基-4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮杂环丙烯-3-基)苯甲酰氨基)甲基醇4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮杂环丙烯-3-基)苯甲酸酯；以及



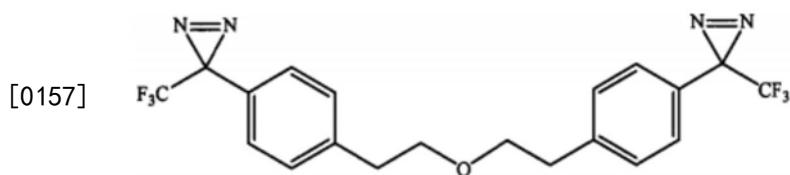
[0152] N,N' -亚甲基双 (N-甲基-4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮杂环丙烯-3-基)苯甲酰胺)。

[0153] 在另一个实施方式中，在式 (I) 的化合物的范围内的化合物，无任何限制地选自以下各项组成的组：

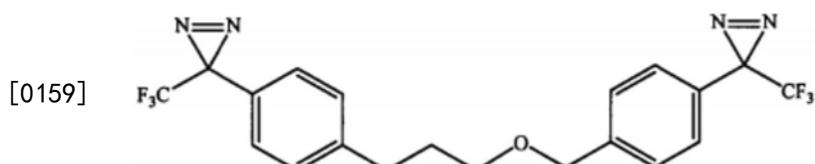
[0154] 亚甲基醇双 (4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮杂环丙烯-3-基)苯甲酸酯)；



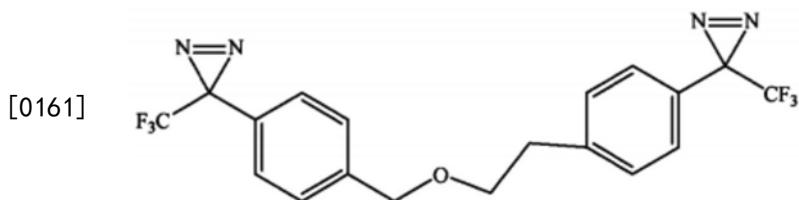
[0156] 3,3' -((氧基双(亚甲基))双(4,1-亚苯基))双(3-(三氟甲基)-3H-二氮杂环丙烯)；



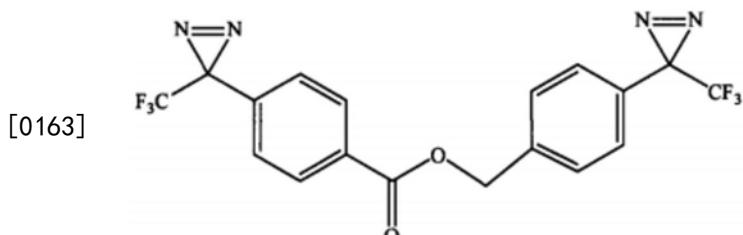
[0158] 3,3' -((氧基双(乙烷-2,1-二基))双(4,1-亚苯基))双(3-(三氟甲基)-3H-二氮杂环丙烯)；



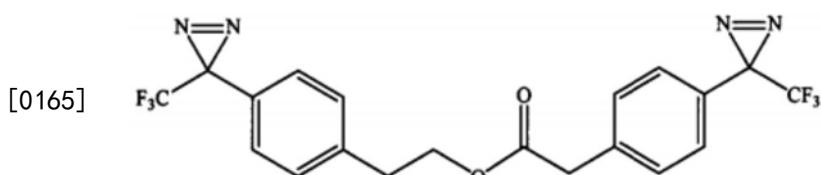
[0160] 3-(三氟甲基)-3-(4-(3-(4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮杂环丙烯-3-基)苄基)氧基)丙基)苯基)-3H-二氮杂环丙烯；



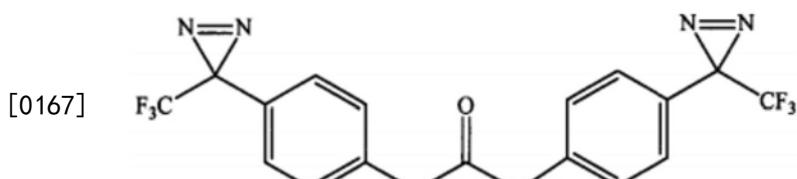
[0162] 3-(三氟甲基)-3-(4-(2-((4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮杂环丙烯-3-基) 苄基) 氧基) 乙基) 苯基)-3H-二氮杂环丙烯；



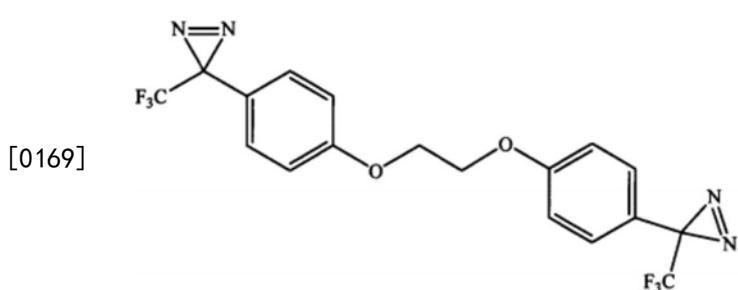
[0164] 4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮杂环丙烯-3-基)苄基醇4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮杂环丙烯-3-基)苯甲酸酯；



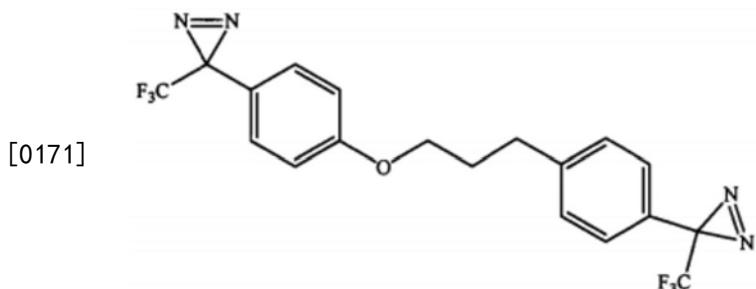
[0166] 4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮杂环丙烯-3-基)苯乙基醇2-(4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮杂环丙烯-3-基)苯基)乙酸酯；



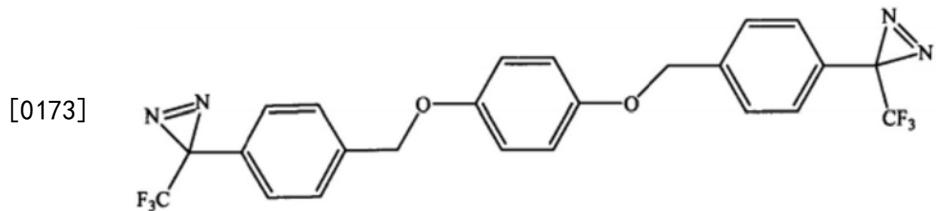
[0168] 1-3-双(4-(3-(三氟甲基)-3H-一氮杂环丙烯-3-基)苯基)丙-2-酮:



[0170] 1,2-双(4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮杂环丙烯-3-基)苯氧基)乙烷;以及

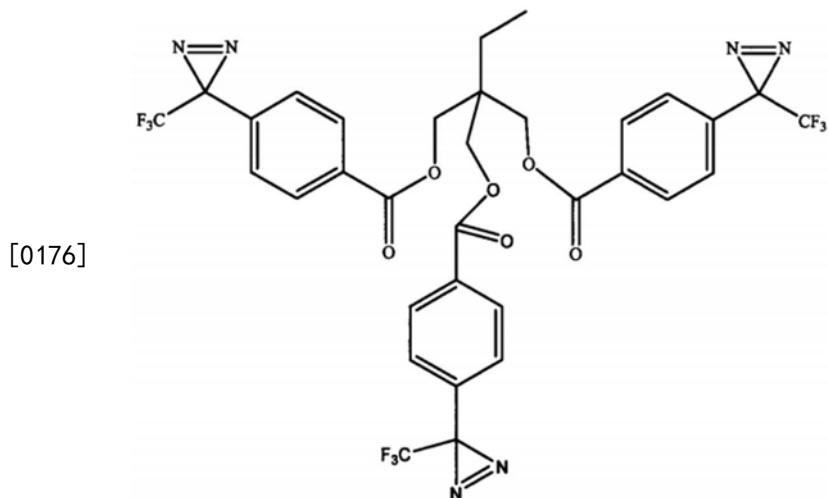


[0172] 3-(三氟甲基)-3-(4-(3-(4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮杂环丙烯-3-基)苯氧基)丙基)苯基)-3H-二氮杂环丙烯；

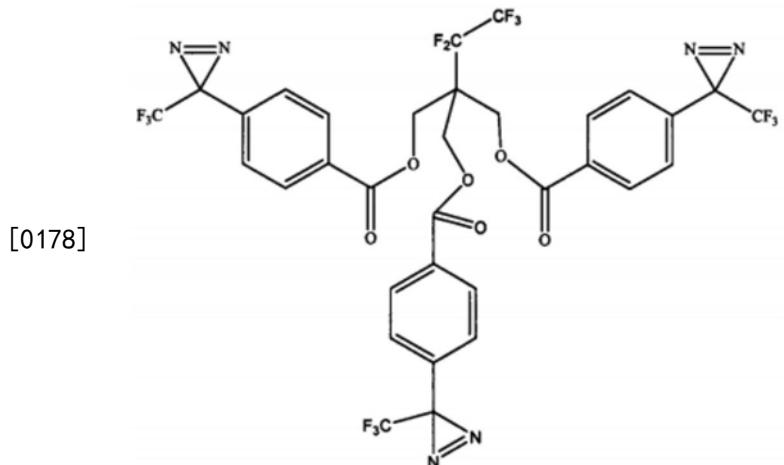


[0174] 1,4-双((4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮杂环丙烯-3-基)苄基)氨基)苯。

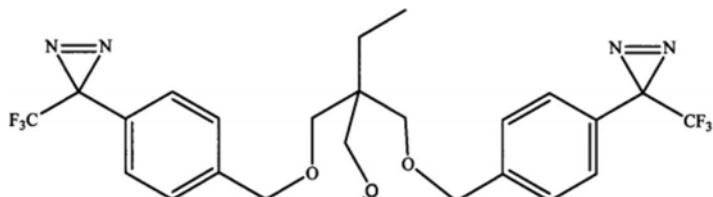
[0175] 在另一个实施方式中,由式 (II) 或式 (IIA) 的化合物涵盖的化合物的非限制性示例选自:



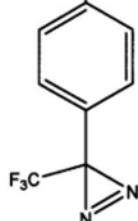
[0177] 2-乙基-2-(((4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮杂环丙烯-3-基)苯甲酰基)氨基)甲基)丙烷-1,3-二基醇双(4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮杂环丙烯-3-基)苯甲酸酯)；



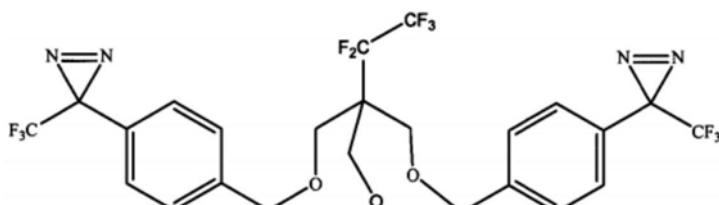
[0179] 2-(全氟乙基)-2-(((4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮杂环丙烯-3-基)苯甲酰基)氨基)甲基)丙烷-1,3-二基醇双(4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮杂环丙烯-3-基)苯甲酸酯)；



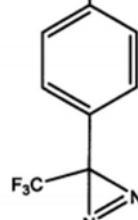
[0180]



[0181] 3,3' - (((2-乙基-2-(((4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮杂环丙烯-3-基) 苄基) 氧基) 甲基) 丙烷-1,3-二基) 双(氧基)) 双(亚甲基)) 双(4,1-亚苯基) 双(3-(三氟甲基)-3H-二氮杂环丙烯); 以及

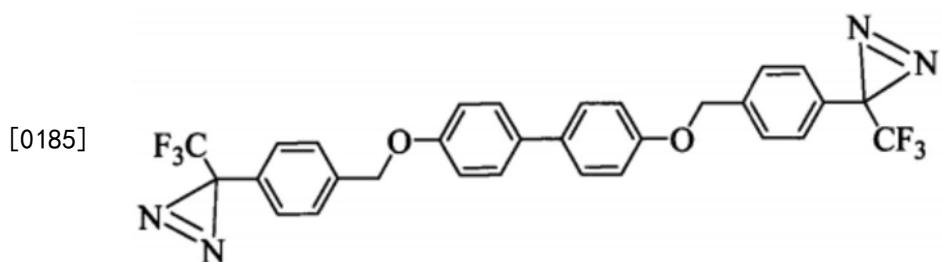


[0182]

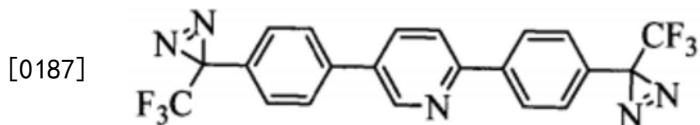


[0183] 3,3' - (((2-(全氟乙基)-2-(((4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮杂环丙烯-3-基) 苄基) 氧基) 甲基) 丙烷-1,3-二基) 双(氧基)) 双(亚甲基)) 双(4,1-亚苯基)) 双(3-(三氟甲基)-3H-二氮杂环丙烯)。

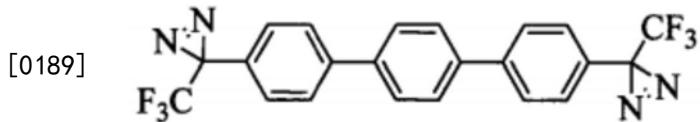
[0184] 在本发明的另一个实施方式中,本发明的二氮杂环丙烯化合物的非限制性示例可列举如下:



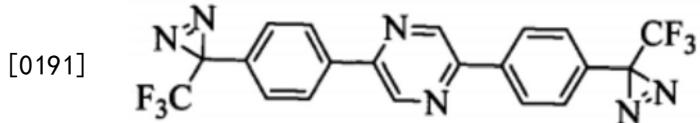
[0186] 4,4'-双((4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮杂环丙烯-3-基)苯基)氨基)-1,1'-二苯基;



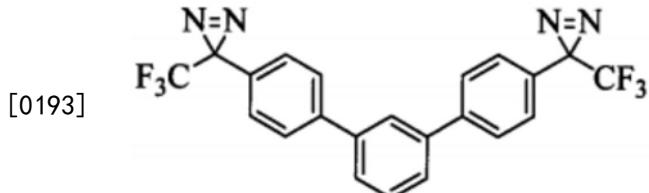
[0188] 2,5-双 (4- (三氟甲基) -3H-二氮杂环丙烯-3-基) 苯基) 吡啶;



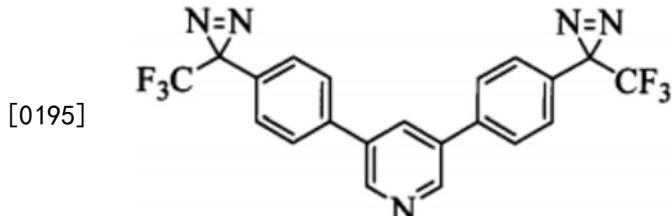
[0190] 4,4"-双 (3- (三氟甲基) -3H-二氮杂环丙烯-3-基) -1,1' :4' ,1"-三联苯;



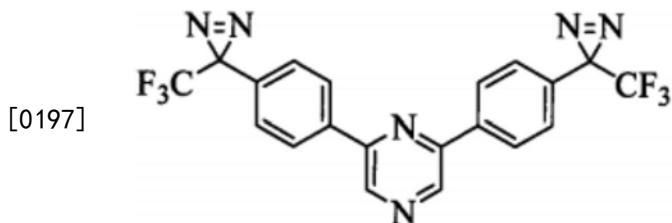
[0192] 2,5-双 (4- (3- (三氟甲基) -3H-二氮杂环丙烯-3-基) 苯基) 吡嗪;



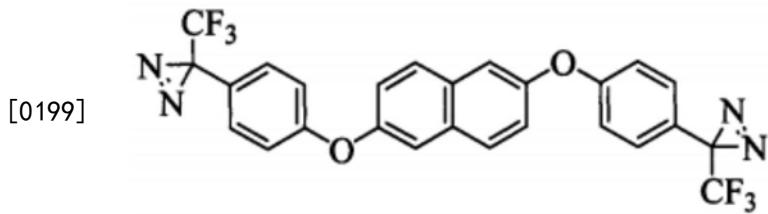
[0194] 4,4"-双 (3- (三氟甲基) -3H-二氮杂环丙烯-3-基) -1,1' :3' ,1"-三联苯;



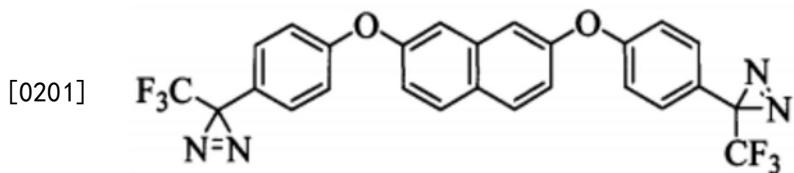
[0196] 3,5-双 (4- (3- (三氟甲基) -3H-二氮杂环丙烯-3-基) 苯基) 吡啶;



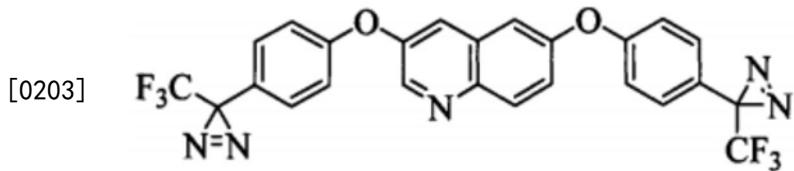
[0198] 2,6-双 (4- (3- (三氟甲基) -3H-二氮杂环丙烯-3-基) 苯基) 吡嗪;



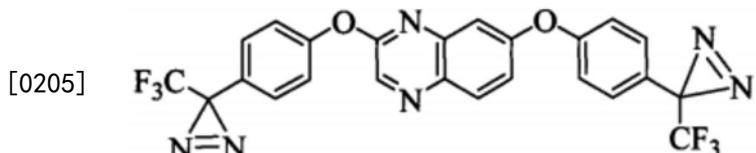
[0200] 2,6-双 (4- (3- (三氟甲基) -3H-二氮杂环丙烯-3-基) 苯氧基) 萘;



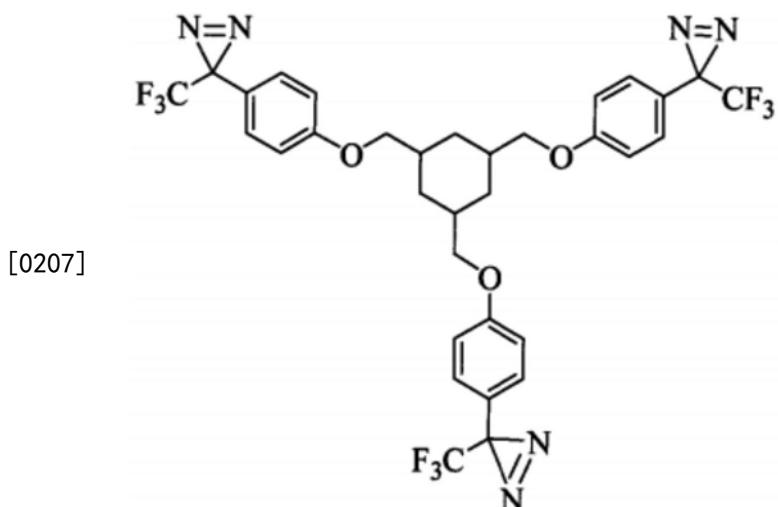
[0202] 2,7-双(4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮杂环丙烯-3-基)苯氧基)萘;



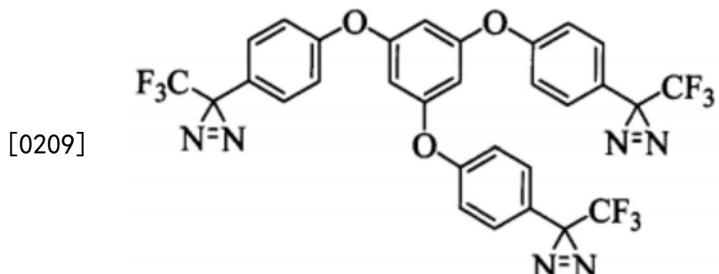
[0204] 3,6-双(4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮杂环丙烯-3-基)苯氧基)喹啉;



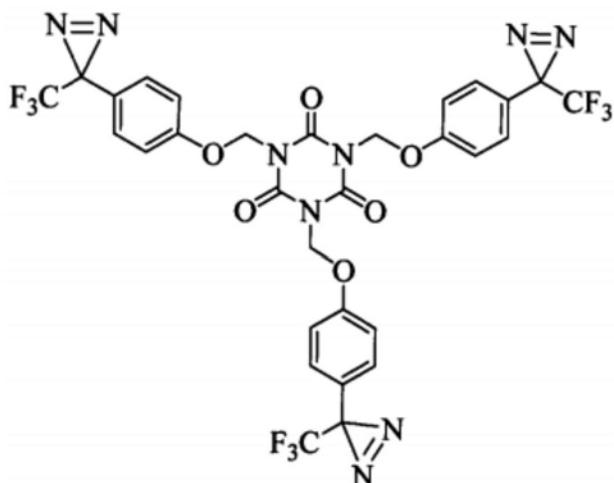
[0206] 2,7-双(4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮杂环丙烯-3-基)苯氧基)喹喔啉;



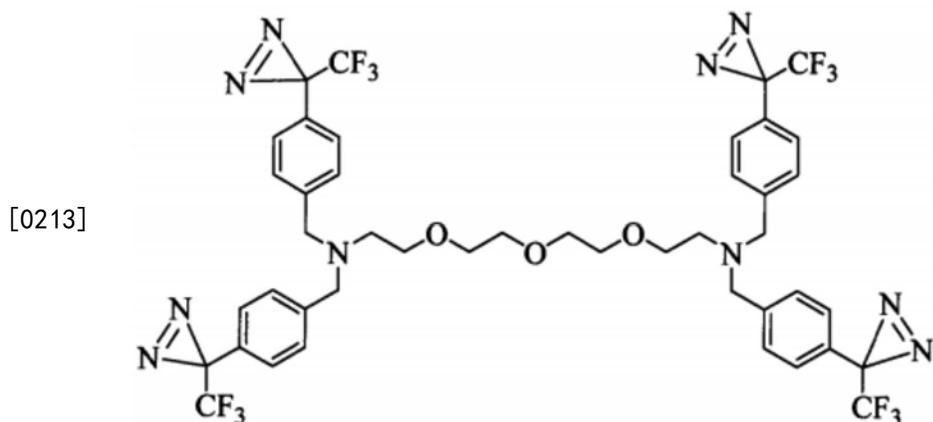
[0208] 1,3,5-三((4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮杂环丙烯-3-基)苯氧基)甲基)环己烷;



[0210] 1,3,5-三(4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮杂环丙烯-3-基)苯氧基)苯;



[0212] 1,3,5-三((4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮杂环丙烯-3-基)苯氧基)甲基)-1,3,5-三嗪烷(triazinane)-2,4,6-三酮;以及

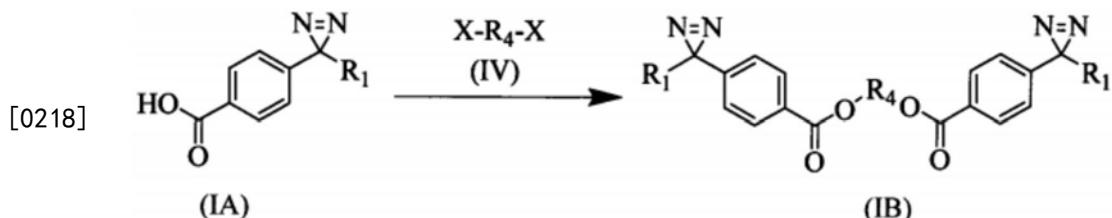


[0214] 2,2' -((氨基双(乙烷-2,1-二基))双(氨基))双(N,N-双(4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮杂环丙烯-3-基)苄基)乙烷-1-胺)。

[0215] 本发明的化合物可通过本领域技术人员已知的任何方法合成。特别地,如上所指出,几种式(I)的化合物和用于制备本发明的化合物的若干种起始材料是已知的或自身为可商购的。本发明的化合物和若干种前体化合物还可通过如文献中所报道且如本文进一步描述的用于制备类似化合物的方法制备。参见例如,K.Simonton等人, RadTech e/5, 2006, Technical Proceedings; 和H.Mehenni等人, Aust.J.Chem. 2012, 65, 193-201; 其中所有有关部分并入本文以供参考。

[0216] 更特别地,本文所公开的化合物可根据以下方案1-2的方法合成,其中R₁、R₄如对于式(I)所定义,R₂与R₁相同,并且Ar₁和Ar₂均为苯基,并且在方案1中L为-C(0)O-R₄-O(CO)-,表示为式(II)的化合物。在方案2中,L为-R₄-O-R₄-,并且所有其它取代基与方案1中相同。类似方法可用于制备式(II)的化合物。此外,本领域中已知的类似方法和/或其它方法可用于制备式(I)或式(II)的各种其它化合物,其中采用如本文所定义的其它L、R₃、Ar₁、Ar₂和Ar₃基团。

[0217] 方案1



[0219] 在方案1中,式(IA)的化合物与式(IV)的化合物反应,其中X为卤素(例如氯、溴或碘)或离去基团如甲磺酸酯基、甲苯磺酸酯基、乙酸酯基等。该反应可通过本领域已知的任何方法进行。例如,在合适的碱的存在下在合适的溶剂中,式(IA)化合物的溶液可与其中X为碘的式(IV)的化合物反应。合适的溶剂包括酮溶剂如丙酮或卤化溶剂如二氯甲烷等或其组合的混合物。合适的碱包括碱金属或碱土金属碳酸盐或碳酸氢盐,如碳酸钠、碳酸钾或碳酸铵等。反应可在环境、亚环境或超环境温度条件适当地在暗或黄光条件下进行以确保二氮杂环丙烯基团不受影响。一般,反应温度可在-20℃到60℃的范围内,但可根据制备的双-二氮杂环丙烯、三-二氮杂环丙烯或四-二氮杂环丙烯的类型采用更高的温度。

[0220] 如所指出,方案2进一步说明了本发明的化合物(其中L为-R₄-O-R₄-的式(IE)的化合物)的制备。同样,任何已知方法和/或其变型可用于制备式(IE)的化合物。在方案2中,在合适的反应条件下,式(IC)的化合物与式(ID)的化合物反应以形成式(IE)的化合物。通常,此类反应在醚溶剂如四氢呋喃(THF)或乙醚的存在下在合适的碱或碱金属的存在下进行以形成式(IC)的化合物的碱金属盐,其然后与式(ID)的化合物反应,其中X为卤素(例如氯、溴或碘)或离去基团如甲磺酸酯基、甲苯磺酸酯基、乙酸酯基等。例如,在溶剂如THF中的式(IC)的化合物可与氢化钠反应以形成对应的钠盐,其然后与其中X为溴的式(ID)的化合物反应以形成式(IE)的化合物。该反应可在环境、亚环境或超环境温度条件适当地在暗或黄光条件下进行以确保二氮杂环丙烯基团不受影响。一般,反应温度可在约-20℃到120℃的范围内。

[0221] 方案2



[0223] 如有机化学领域技术人员可理解的,以类似方式,可采用适当起始材料和试剂制备式(I)或式(II)的各种其它化合物。

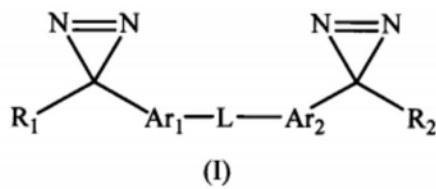
[0224] 如本文所述,当暴露于合适的辐射时本发明的化合物、具体地式(I)和式(II)的化合物作为碳烯前体高度有效,并且因此可用作光交联剂,如下文进一步详细描述和通过下文具体示例说明。

[0225] 可光成像的组合物

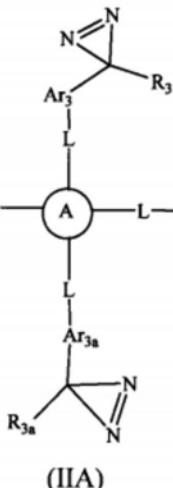
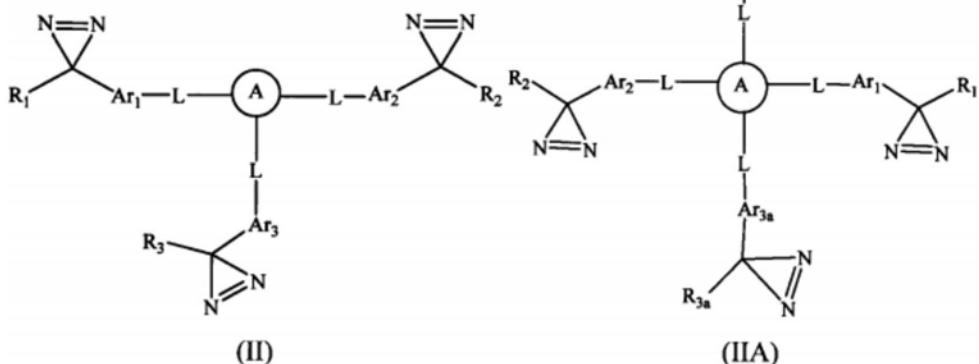
[0226] 在本发明的另一方面,还提供可光成像的组合物,其包含:

[0227] 能够与碳烯反应以形成插入有碳烯的产物的聚合物；

[0228] 式(I)或式(II)的化合物:



[0229]

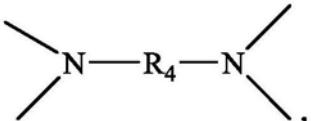


[0230] 其中，

[0231] A为碳、硅、氧或氮中心核部分；

[0232] L为键或选自以下各项的二价连接基或间隔基团：

[0233] $-\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{R}_4-\text{OC}(\text{O})-$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{R}_4-$ 、 $-\text{R}_4-\text{OC}(\text{O})-\text{R}_4-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-\text{R}_4-\text{OC}(\text{O})-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-\text{R}_4-$ 、 $-\text{R}_4-\text{C}(\text{O})-\text{R}_4-$ 、 $-\text{O}-\text{R}_4-\text{OC}(\text{O})-$ 、 $-\text{O}-\text{R}_4-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{R}_4-$ 、 $-\text{R}_4-\text{O}-\text{R}_4-$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NR}_5-\text{R}_4-\text{OC}(\text{O})-$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NR}_5-\text{R}_4-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NR}_5-\text{R}_4-$ 、 $-\text{R}_4-\text{NR}_5\text{C}(\text{O})-\text{R}_4-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-\text{R}_4-\text{NR}_5\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{NR}_5-\text{R}_4-\text{OC}(\text{O})-$ 、 $-\text{NR}_5-\text{R}_4-\text{NR}_5\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{NR}_5-\text{R}_4-$ 、 $-\text{R}_4-\text{NR}_5-\text{R}_4-$ 、 $-\text{R}_4-$ 以及



其中R₄的每次出现可
相同或不同,其为独立地选自以下各项的二价基团:(C₁—C₁₂)烷基、(C₃—C₁₂)环烷基、(C₆—C₁₂)芳基、(C₆—C₁₂)芳基(C₁—C₁₂)烷基、(C₆—C₁₀)杂芳基、(C₁—C₁₂)烷基、-(CH₂—CH₂—O)_a—,其中a为1到10的整数,其条件是当R₄为-(CH₂—CH₂—O)_a—时,那么所述基团的氧端仅与含碳或硅的连接基团连接,该含碳或硅的连接基团任选地被选自以下各项的基团取代:卤素、-OH、(C₁—C₄)烷基、(C₁—C₄)烷氧基、(C₆—C₁₀)芳基、(C₆—C₁₀)芳氧基、(C₆—C₁₂)芳烷基和(C₆—C₁₂)芳烷氧基;并且R₅为氢、(C₁—C₆)烷基、(C₆—C₁₀)芳基或(C₆—C₁₀)芳烷基;

[0234] R₁、R₂、R₃和R_{3a}相同或不同并且各自独立地选自其中烷基上的部分氢被氟替换的(C₁—C₁₂)烷基、(C₁—C₁₂)全氟烷基、(C₆—C₁₂)芳基、其中烷基上的部分氢被氟替换的(C₆—C₁₂)芳基(C₁—C₁₂)烷基、和(C₆—C₁₂)芳基全氟(C₁—C₁₂)烷基;并且

[0235] Ar₁、Ar₂、Ar₃和Ar_{3a}相同或不同并且各自独立地选自(C₆—C₁₂)亚芳基或(C₆—C₁₂)亚杂芳基,其任选地被选自以下各项的基团取代:卤素、-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)烷基和(C₆—C₁₂)芳基(C₁—C₄)烷氧基;以及

[0236] 载体溶剂。

[0237] 应当指出的是,在本发明的该方面中,如本文所述的式(I)或式(II)的二氮杂环丙烯化合物中的任何一种或多种可无任何限制地采用。应当进一步指出的是,能够与由式(I)

或式 (II) 的二氮杂环丙烯化合物形成的碳烯发生反应的任何一种或多种聚合物可用于形成本发明的可光成像的组合物。即,含有式 (I) 或式 (II) 的一种或多种化合物的可光成像的组合物暴露于合适的辐射,那么式 (I) 或式 (II) 的化合物将形成高度活性的碳烯,其可易于插入OH、NH、CH或烯烃基团或可存在于允许此类碳烯插入的聚合物中的任何其它官能团中,以形成对应的插入有碳烯的产物,由此引起交联,这是由于式 (I) 或式 (II) 的化合物具有至少两个二氮杂环丙烯官能团。由于本发明的组合物在暴露于辐射时总是引起交联,所暴露的区域交联,并且因此在暴露时变得较不可溶,并且因此当使用可光图案化掩模成像暴露时,有利于形成图像。因此,本发明的组合物可用作“负色调 (negative tone)”组合物以形成光刻图像。

[0238] 还应当指出的是,多种其它已知“碳烯前体”还可与本发明的式 (I) 或式 (II) 的一种或多种化合物组合使用。各种此类碳烯前体在本领域中是已知的并且具体公开于第8,530,212号美国专利,其中的有关部分并入本文以供参考。简而言之,此类碳烯前体包括重氮化合物及其前体、腙。多种重氮-或腙化合物可与本发明的可光成像的组合物组合使用。

[0239] 在实施方式之一中,本发明的组合物包含在与碳烯反应时能够形成交联产物的聚合物。能够与由式 (I) 或 (II) 的化合物生成的碳烯进行反应的任何聚合物可用于本发明的组合物。此类聚合物的代表性示例包括天然或合成聚合物,无任何限制地包括多糖、聚葡萄糖昔、纤维素、多肽、蛋白质、聚酯、聚醚、环氧树脂、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)、聚缩醛、聚酰胺、聚醚酰亚胺、聚酰亚胺、聚砜、聚烯烃、聚苯乙烯、聚乙烯及其共聚物、聚 (氯乙烯) (PVC)、聚硅烷、聚硅氧烷、聚脲、聚氨酯、聚乳酸、聚偏二氯乙烯、氟聚合物、聚乙烯亚胺或其盐。

[0240] 在另一个实施方式中,可用于形成可光成像的组合物的聚合物选自:

[0241] 聚环烯烃聚合物;

[0242] 聚丙烯酸酯;

[0243] 聚乙烯醇缩丁醛,以 **BUTACITE**[®] (来自杜邦 (DuPont))、**MOWITAL**[®] (来自可乐丽 (Kuraray)) 或 **BUTVAR**[®] (来自伊士曼化学 (Eastman Chemical)) 商购获得;

[0244] 聚乙烯基三甲基硅烷 (PVTMS);

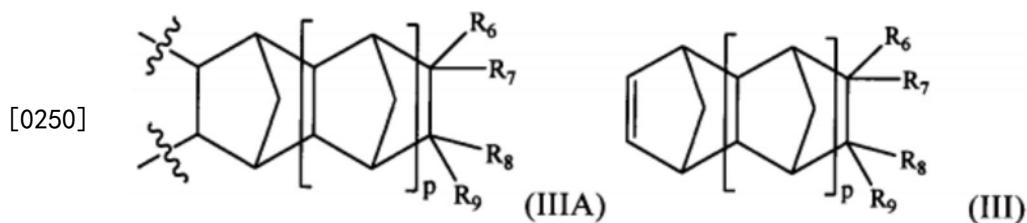
[0245] 氢化苯乙烯嵌段共聚物 (以 **SEPTON**[®] 2002 从可乐丽商购获得);

[0246] 乙基纤维素;以及

[0247] 聚 (4-叔丁基-苯乙烯)。

[0248] 在另一个实施方式中,采用的聚合物为聚环烯烃聚合物。多种环烯烃聚合物是可商购获得的并且它们全部可用于本发明的组合物。例如, **ZEONEX**[®] (来自日本瑞翁 (Nippon Zeon)) 和 **TOPAS**[®] (来自 Topas 先进材料公司) 可用于形成本发明的组合物。

[0249] 在另一个实施方式中,本发明的组合物包含其为包含至少一个由式 (IIIA) 表示的重复单元的聚环烯烃聚合物的聚合物,所述重复单元衍生自式 (III) 的单体:



[0251] 其中：

[0252] 表示与另一个重复单元键合的位置；

[0253] p为整数0、1或2；

[0254] R₆、R₇、R₈和R₉相同或不同并且各自彼此独立地选自氢、直链或支链(C₁—C₁₆)烷基、(C₁—C₁₆)烯基、羟基(C₁—C₁₆)烷基、全氟(C₁—C₁₂)烷基、(C₃—C₁₂)环烷基、(C₆—C₁₂)二环烷基、(C₇—C₁₄)三环烷基、(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)烷基马来酰亚胺(C₃—C₆)烷基、二(C₁—C₂)烷基马来酰亚胺(C₂—C₆)烷氧基(C₁—C₂)烷基、羟基(C₁—C₁₂)烷氧基、(C₃—C₁₂)环烷氧基、(C₆—C₁₂)二环烷氧基、(C₇—C₁₄)三环烷氧基、(C₁—C₁₂)烷氧基(C₁—C₈)烷基、(C₆—C₁₀)芳氧基(C₁—C₃)烷基、(C₅—C₁₀)杂芳氧基(C₁—C₃)烷基、(C₆—C₁₀)芳氧基、(C₅—C₁₀)杂芳氧基、(C₁—C₆)酰氧基、(C₁—C₆)酰氧基、环氧乙基(C₀—C₈)烷基、环氧乙基(CH₂)_cO(CH₂)_d—、卤素或式(A)的基团：

[0255] —(CH₂)_c—(OCH₂—CH₂)_d—OR (A)

[0256] 其中：

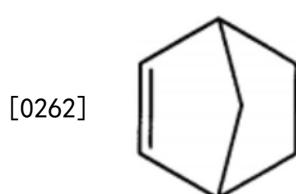
[0257] c为整数0、1、2、3或4；

[0258] d为整数0、1、2、3或4；并且

[0259] R为直链或支链(C₁—C₆)烷基、(C₅—C₈)环烷基、(C₆—C₁₀)芳基或(C₇—C₁₂)芳烷基；其中前述取代基中的每个任选地被选自卤素或羟基的基团取代。

[0260] 在本发明的另一个实施方式中，用于本发明的组合物的聚合物为环烯烃聚合物，其中聚合物包含两个或更多个不同的式(III A)的重复单元。即，采用的聚合物为共聚物或三元共聚物。

[0261] 应当进一步指出的是，任何已知的式(III)的单体可用于本发明的这一方面中。式(IV)的单体的代表性示例无任何限制地包括以下：



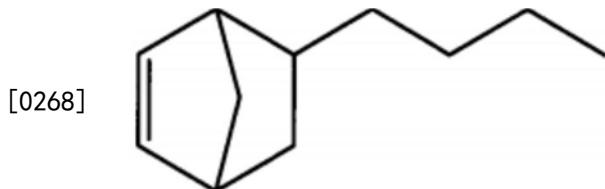
[0263] 二环[2.2.1]庚-2-烯(NB)；



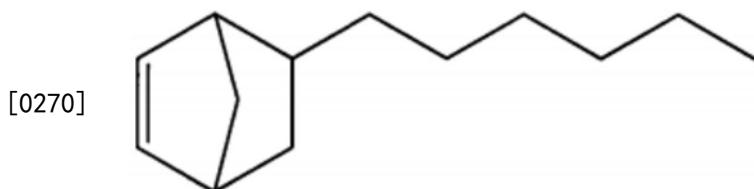
[0265] 5-甲基二环[2.2.1]庚-2-烯(MeNB)；



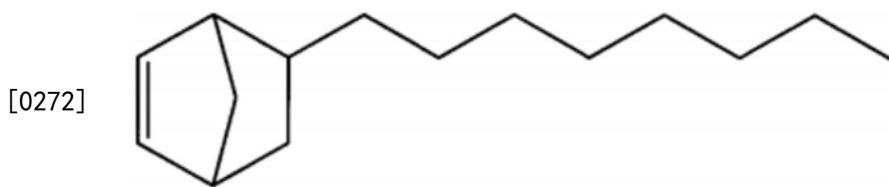
[0267] 5-乙基二环[2.2.1]庚-2-烯 (EtNB) ;



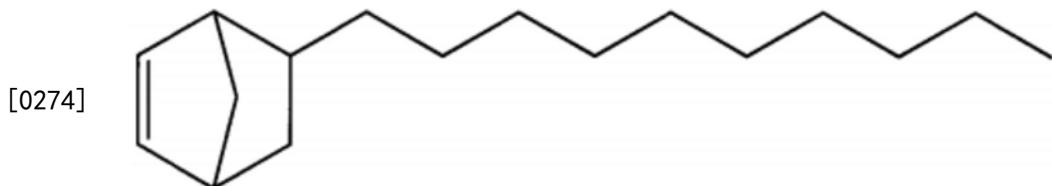
[0269] 5-正丁基二环[2.2.1]庚-2-烯 (BuNB) ;



[0271] 5-己基二环[2.2.1]庚-2-烯 (HexNB) ;



[0273] 5-辛基二环[2.2.1]庚-2-烯 (OctNB) ;



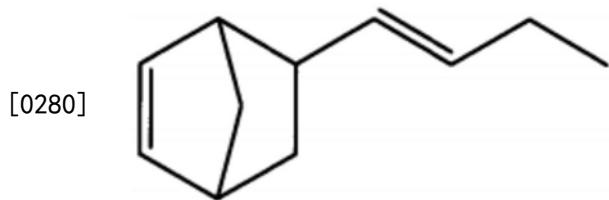
[0275] 5-癸基二环[2.2.1]庚-2-烯 (DecNB) ;



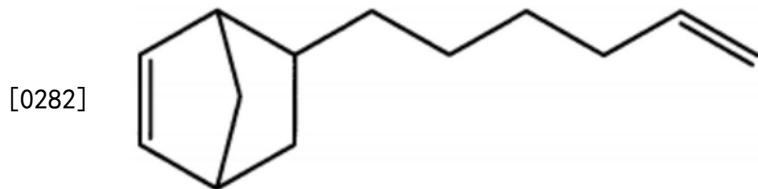
[0277] 5-(丁-3-烯-1-基)二环[2.2.1]庚-2-烯 (1-ButenylNB)



[0279] 5-(丁-2-烯-1-基)二环[2.2.1]庚-2-烯 (2-ButenylNB) ;



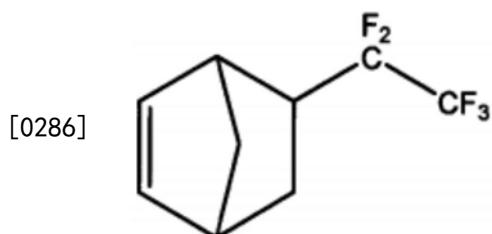
[0281] 5-(丁-1-烯-1-基)二环[2.2.1]庚-2-烯 (3-ButenylNB) ;



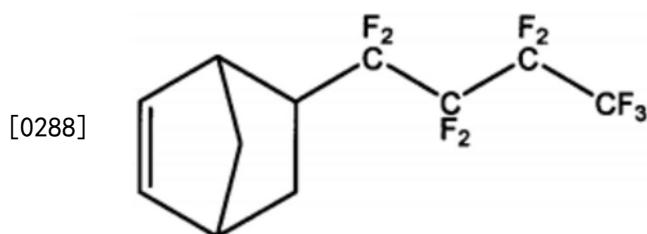
[0283] 5-(己-5-烯-1-基)二环[2.2.1]庚-2-烯 (HexenylNB) ;



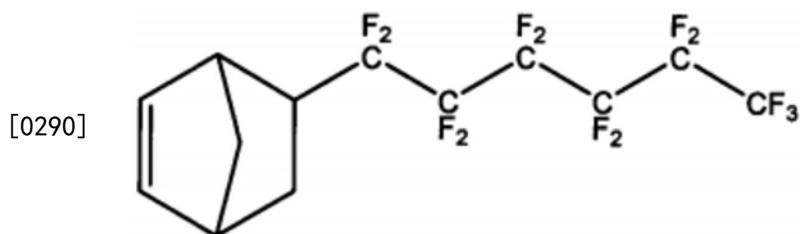
[0285] 5-三氟甲基二环[2.2.1]庚-2-烯 (CF3NB) ;



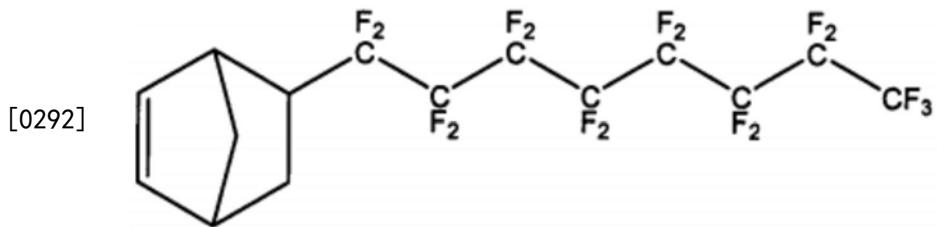
[0287] 5-全氟乙基二环[2.2.1]庚-2-烯 (C2F5NB) ;



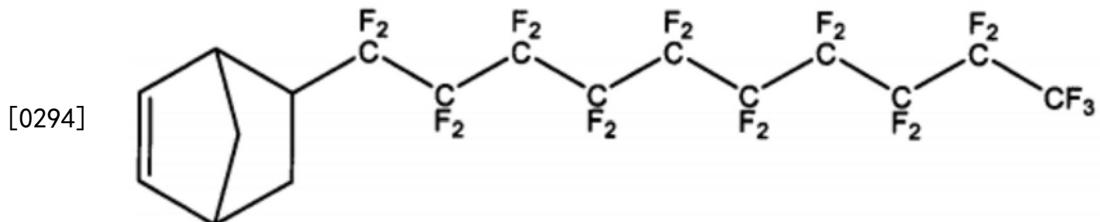
[0289] 5-正全氟丁基二环[2.2.1]庚-2-烯 (C4F9NB) ;



[0291] 5-全氟己基二环[2.2.1]庚-2-烯 (C6F13NB) ;



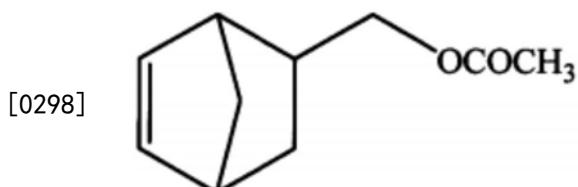
[0293] 5-全氟辛基二环[2.2.1]庚-2-烯 ($C_8F_{17}NB$) ;



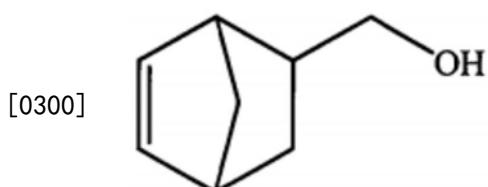
[0295] 5-全氟癸基二环[2.2.1]庚-2-烯 ($C_{10}F_{21}NB$) ;



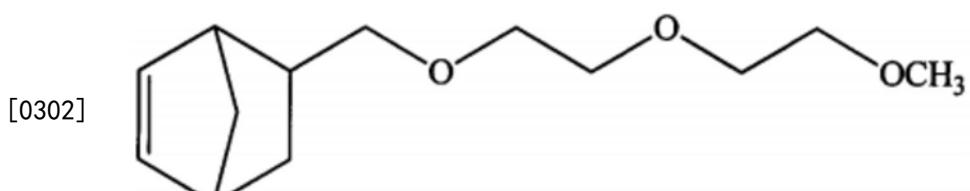
[0297] 降冰片烯基-2-三氟甲基-3,3,3-三氟丙-2-醇 (HFANB) ;



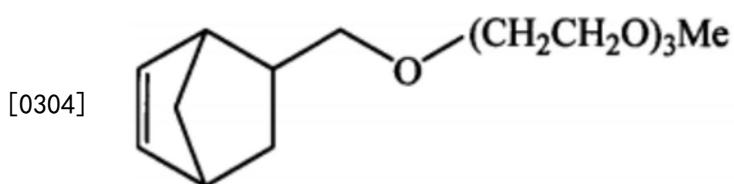
[0299] 二环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲基醇乙酸酯 (MeOAcNB) ;



[0301] 二环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲醇 (MeOHNB) ;

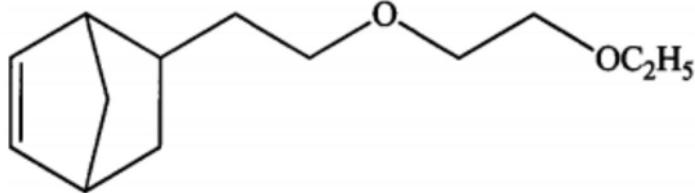


[0303] 5-((2-(2-((2-methoxyethyl)氧基)乙氧基)甲基)二环[2.2.1]庚-2-烯 (NBTON) ;



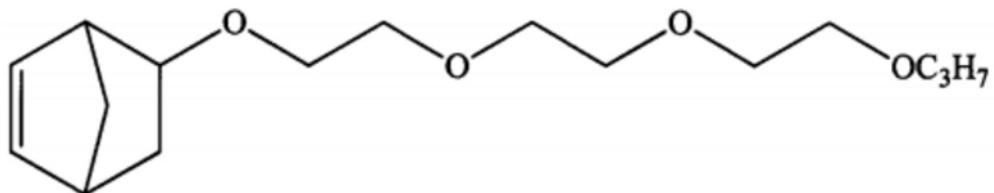
[0305] 1-(二环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)-2,5,8,11-四氧杂十二烷 (NBTODD) ;

[0306]



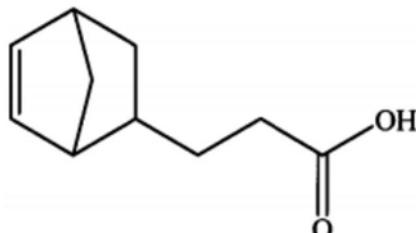
[0307] 5-(2-(2-乙氧基乙氧基)乙基)二环[2.2.1]庚-2-烯;

[0308]



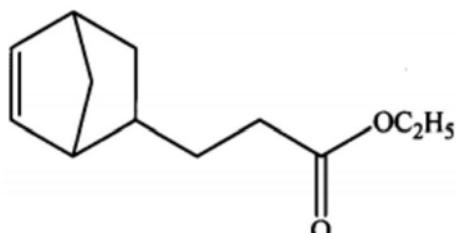
[0309] 5-(2-(2-(2-丙氧基乙氧基)乙氧基)乙氧基)二环[2.2.1]庚-2-烯;

[0310]



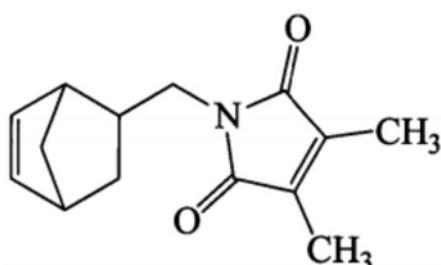
[0311] 3-(二环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)丙酸 (NBEtCOOH) ;

[0312]



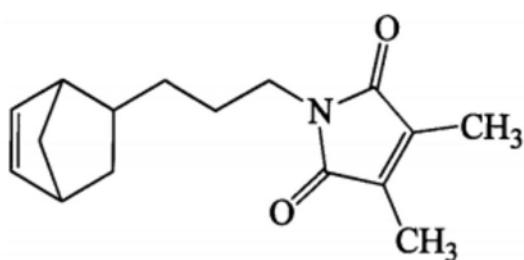
[0313] 3-(二环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)丙酸乙酯 (EPEsNB) ;

[0314]

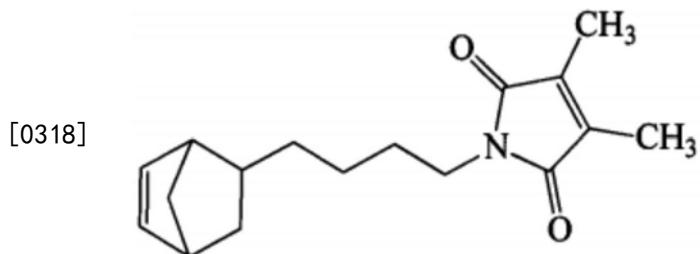


[0315] 1-(二环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲基)-3,4-二甲基-1H-吡咯-2,5-二酮) (MeDMMINB) ;

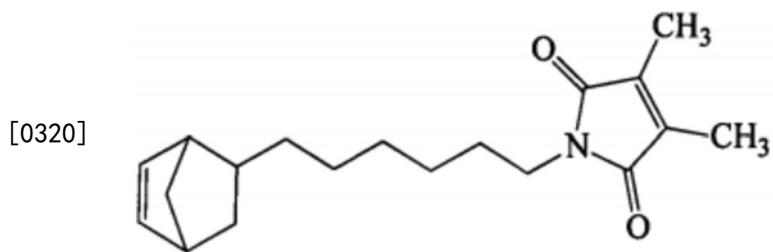
[0316]



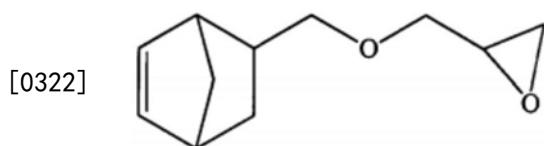
[0317] 1-(3-(二环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)丙基)-3,4-二甲基-1H-吡咯-2,5-二酮 (PrDMMINB) ;



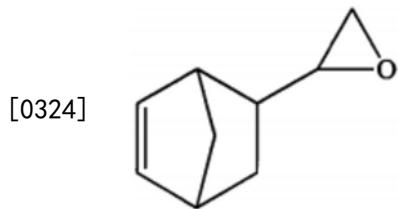
[0319] 1-(4-(二环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)丁基)-3,4-二甲基-1H-吡咯-2,5-二酮 (BuDMMINB) ;



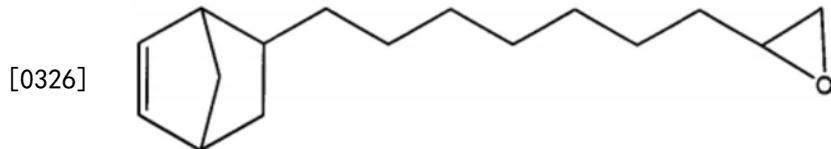
[0321] 1-(6-(二环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)己基)-3,4-二甲基-1H-吡咯-2,5-二酮 (HexDMMINB) ;



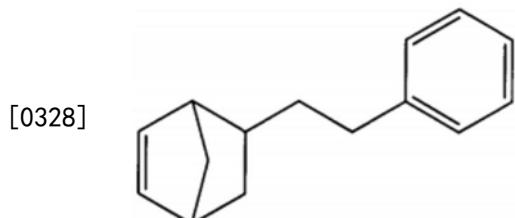
[0323] 2-((二环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲氧基)甲基)环氧乙烷 (MGENB) ;



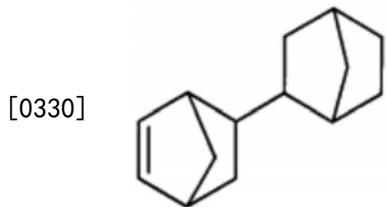
[0325] 2-二环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)环氧乙烷;



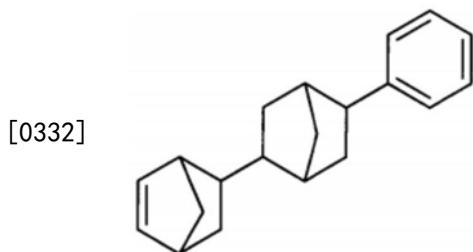
[0327] 2-(7-(二环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)庚基)环氧乙烷;



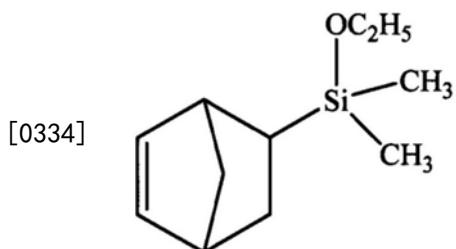
[0329] 5-苯乙基二环[2.2.1]庚-2-烯 (PENB) ;



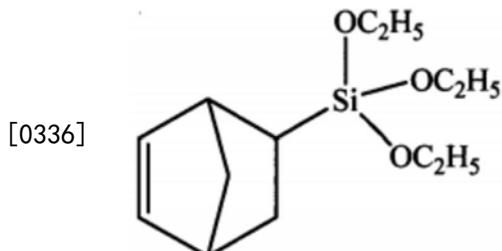
[0331] 2-(二环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)二环[2.2.1]庚烷(在本文中也称作NBNBA)；以及



[0333] 2-(二环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)-5-苯基-二环[2.2.1]庚烷(在本文中也称作NBNBAPh)；



[0335] 二环[2.2.1]庚-5-烯-2-基(乙氧基)二甲基硅烷(NBSiMe₂(OEt))；



[0337] 二环[2.2.1]庚-5-烯-2-基(三乙氧基)硅烷(TESNB)。

[0338] 同样,可使用如本文所述的任何可聚合单体。例如,可聚合单体选自:

[0339] 二环[2.2.1]庚-2-烯(NB)；

[0340] 5-丁基二环[2.2.1]庚-2-烯(BuNB)；

[0341] 5-己基二环[2.2.1]庚-2-烯(HexNB)；

[0342] 5-辛基二环[2.2.1]庚-2-烯(OctNB)；

[0343] 5-癸基二环[2.2.1]庚-2-烯(DecNB)；

[0344] 5-(丁-3-烯-1-基)二环[2.2.1]庚-2-烯(1-ButenylNB)；

[0345] 5-(丁-2-烯-1-基)二环[2.2.1]庚-2-烯(2-ButenylNB)；

[0346] 5-(丁-1-烯-1-基)二环[2.2.1]庚-2-烯(3-ButenylNB)；

[0347] 5-全氟乙基二环[2.2.1]庚-2-烯(C₂F₅NB)；

[0348] 5-正全氟丁基二环[2.2.1]庚-2-烯(C₄F₉NB)；

[0349] 5-全氟己基二环[2.2.1]庚-2-烯(C₆F₁₃NB)；

- [0350] 降冰片烯基-2-三氟甲基-3,3,3-三氟丙-2-醇 (HFANB)；
- [0351] 1-(3-(二环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)丙基)-3,4-二甲基-1H-吡咯-2,5-二酮 (PrDMMINB)；
- [0352] 1-(4-(二环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)丁基)-3,4-二甲基-1H-吡咯-2,5-二酮 (BuDMMINB)；
- [0353] 1-(6-(二环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)己基)-3,4-二甲基-1H-吡咯-2,5-二酮 (HexDMMINB)；
- [0354] 5-苯乙基二环[2.2.1]庚-2-烯 (PENB)；
- [0355] 5-((2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)甲基)二环[2.2.1]庚-2-烯 (NBTON)；
- [0356] 二环[2.2.1]庚-5-烯-2-基(乙氧基)二甲基硅烷 (NBSiMe₂(OEt))；
- [0357] 二环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲基醇乙酸酯 (MeOAcNB)；以及
- [0358] 二环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲醇 (MeOHNB)。

[0359] 衍生自式(III)单体的聚合物一般可通过本领域中已知的各种方法制备。例如,通过采用过渡金属催化剂如钯或镍催化剂,聚合物可通过乙烯基加成聚合方法的方式形成,参见第7,799,883号美国专利,其中的有关部分并入本文以供参考。

[0360] 在另一个实施方式中,本发明的组合物包含马来酸酐和至少一个式(IIIA)的重复单元的共聚物的聚合物。此类共聚物一般通过自由基聚合条件制备。

[0361] 在另一个实施方式中,本发明的组合物包含马来酸酐和式(IIIA)的单体的共聚物,其中共聚物的马来酸酐环至少部分地用醇打开,参见例如第8,715,900号美国专利,其中的有关部分并入本文以供参考。在另一个实施方式中,本发明的组合物包含马来酸酐和式(IIIA)的单体的共聚物,其中共聚物的马来酸酐环至少部分地用胺打开。

[0362] 此类共聚物的非限制性示例包括:

[0363] 包含衍生自二环[2.2.1]庚-2-烯的重复单元和用正丁醇打开的马来酸酐环的共聚物;以及

[0364] 包含衍生自5-正全氟丁基二环[2.2.1]庚-2-烯的重复单元和用正丁醇打开的马来酸酐环的共聚物。

[0365] 适于形成本发明的组合物的聚合物的各种其它非限制性示例可选自:

[0366] 聚(5-己基二环[2.2.1]庚-2-烯) (聚(HexNB))；

[0367] 聚(5-(丁-3-烯-1-基)二环[2.2.1]庚-2-烯) (聚(1-ButenylNB))；

[0368] 聚(5-正全氟丁基二环[2.2.1]庚-2-烯) (聚(C₄F₉NB))；

[0369] 二环[2.2.1]庚-2-烯 (NB) 和二环[2.2.1]庚-5-烯-2-基(乙氧基)二甲基硅烷 (NBSiMe₂(OEt)) 的共聚物;

[0370] 降冰片烯基-2-三氟甲基-3,3,3-三氟丙-2-醇 (HFANB) 和二环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲醇 (MeOHNB) 的共聚物;以及

[0371] 包含衍生自二环[2.2.1]庚-2-烯的重复单元和用正丁醇打开的马来酸酐环的共聚物。

[0372] 用于形成本发明的组合物的聚合物一般呈现至少约3,000的数均分子量 (M_n)。在另一个实施方式中,用于本发明的组合物的聚合物具有至少约10,000的M_n。在另一个实施方式中,用于本发明的组合物的聚合物具有至少约50,000的M_n。在一些其它实施方式中,本

发明的聚合物具有至少约100,000的M_n。在一些其它实施方式中,本发明的聚合物具有在约100,000至500,000范围内的M_w。聚合物的重均分子量(M_w)可通过任何已知技术测定,如例如,通过配备有合适的检测器和校准标准物如用窄分布聚苯乙烯标准物校准的差示折射率检测器的凝胶渗透色谱法(GPC)测定。

[0373] 如以上已指出,本发明的组合物包含一个或多个式(I)或式(II)的化合物。如进一步指出,如本文列举的任何化合物无任何限制地可用于形成本发明的组合物。

[0374] 可溶解本发明的组合物的所有组分的任何溶剂可用作载体溶剂。此类溶剂的代表性示例包括醇,如乙醇、异丙醇、丁醇等。酮溶剂,如丙酮、甲基乙基酮(MEK)、环己酮、环戊酮等。烃熔剂,如癸烷、甲苯、对薄荷烷等。酯溶剂,如乙酸苄酯、乙酸乙酯等。乙二醇和醚溶剂,如二乙二醇二甲基醚、丙二醇单甲基醚(PGME)、丙二醇单甲基醚乙酸酯(PGMEA)等。各种其它溶剂,如N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、 γ -丁内酯(GBL)、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、苯甲醚、3-甲氧基丙酸甲酯、四氢呋喃(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、1,1,1,2,2,3,4,4-九氟-3-甲氧基丁烷及其任意组合的混合物。

[0375] 在本发明的另一方面,还提供形成用于制造微电子装置或光电装置的膜的方法,其包括:

[0376] 用根据本发明的组合物涂布合适的基板以形成膜;

[0377] 通过暴露于合适的辐射用掩模对膜进行图案化;

[0378] 在暴露之后对膜进行显影以形成光图案;以及

[0379] 通过加热到合适的温度对膜进行固化。

[0380] 用本发明的感光组合物涂布期望的基板以形成膜可通过如本文所述和/或本领域技术人员已知的任何涂布方法进行,如通过旋涂。其它合适的涂布方法无任何限制地包括喷涂、刮刀涂布、弯月面涂布、喷墨涂布和狭缝涂布。合适的基板包括按原样或可用于电装置、电子装置或光电装置的任何适当的基板,例如半导体基板、陶瓷基板、玻璃基板。

[0381] 接下来,在固化之前,首先将经涂布的基板软烘烤,即加热以促进残余浇铸溶剂的去除,例如至60°C到120°C的温度维持1到30分钟,但可使用其它适当的温度和时间。在一些实施方式中,在固化之前,首先将基板在约70°C到约100°C的温度下软烘烤维持2分钟到10分钟。在加热之后,一般将膜成像暴露于适当波长的光化辐射,波长一般基于用于如本文所述的聚合物组合物中的式(I)或式(II)的二氮杂环丙烯化合物的选择来选择。然而,一般此类适当的波长由汞蒸气灯产生,根据采用的汞蒸气灯的类型,其为200到450nm。应当理解,短语“成像暴露”意指通过掩模元件暴露以提供膜的暴露的和未暴露部分的所得图案。

[0382] 在由根据本发明的组合物形成的膜的成像暴露之后,采用显影过程。如上所指出,本发明的组合物主要起“负色调”组合物的作用,即,显影过程仅除去膜的未暴露部分,由此在膜中留下掩模层的负像图像。

[0383] 合适的显影剂可包括无机碱如氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠的水性溶液;氨、或有机碱如0.26N四甲基氢氧化铵(TMAH)、乙胺、三乙胺和三乙醇胺的水性溶液。TMAH的水性溶液在半导体行业中为众所周知的显影剂溶液。合适的显影剂还可包括有机溶剂如PGMEA、2-庚酮、环己酮、甲苯、二甲苯、乙基苯、三甲苯和乙酸丁酯等、或这些溶剂的任意组合的混合物。

[0384] 因此本发明的一些实施方式提供在成像暴露之后可自成像的膜,所得图像使用水性碱溶液显影,而对于其它此类实施方式,所得图像使用有机溶剂显影。与采用的显影剂的类型无关,在图像显影之后,冲洗基板以除去过量显影剂溶液,典型冲洗剂为水或适当醇或其混合物。

[0385] 因此,在一些实施方式中,采用的显影剂为水性显影剂,为四甲基氢氧化铵(TMAH)。在一些其它实施方式中,采用的显影剂为有机溶剂,其选自:癸烷、对薄荷烷、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)、及其任意组合的混合物。

[0386] 在前述冲洗之后,干燥基板并且最终将成像的膜固化。那就是说,将图像固定。此类反应一般为另外的交联反应,其可通过剩余的材料的加热和/或非成像全面暴露来引发。如根据对于成像的膜的具体用途需要,此类暴露和加热可呈单独步骤或组合。全面暴露一般使用与成像暴露中采用的相同的能量源进行,但可采用任何适当的能量源。加热一般在期望的温度下进行,例如从高于110°C,维持数分钟到一或多小时的时间。在剩余的层已在成像暴露期间暴露的情况下,图像固定一般通过加热步骤来实现以经调节从而完成通过暴露引发的任何反应。然而,也可采用附加如上文所述的全面暴露和加热。然而应当认识到,最终固化方法的选择还根据形成的装置的类型;因此在剩余的层待用作粘合剂层或结构的情况下,图像的最终固定可以不是最终固化。

[0387] 因此,在一些实施方式中,所得成像膜或层通过将经图案化和显影的基板在约120°C到约250°C的温度下加热维持约20分钟到约240分钟来固化。在一些其它实施方式中,在约130°C到约200°C的温度下进行此类固化维持约30分钟到约180分钟。在一些其它实施方式中,在约150°C到约180°C的温度下进行此类固化维持约60分钟到约120分钟。最终,在本发明的一些其它实施方式中,在约130°C到约200°C的温度下以约5°C/分钟的增量加热梯度进行固化维持约1到3小时。

[0388] 通过使用本发明的碱可溶感光树脂组合物的实施方式以形成特征为具有高耐热性、适当的吸水率、高透明度和低介电常数的层来生产装置。此外,此类层一般在固化之后具有有利的弹性系数。

[0389] 如先前所提及,根据本发明的感光组合物的实施方式的示例性应用包括重新分布层、管芯附连粘合剂、晶片粘结粘合剂、绝缘膜(层间介电层)、保护膜(钝化层)、机械缓冲膜(应力缓冲层)或用于各种半导体装置的平坦化膜、印刷线路板。此类实施方式的具体应用涵盖管芯附连粘合剂以形成单或多层半导体装置,介电膜形成在半导体装置上;形成在钝化膜上的缓冲涂布膜;形成在半导体装置上形成的电路的上方的层间绝缘膜。

[0390] 有利地,现已发现本发明的感光组合物可用于形成如在芯片堆叠应用中用于将半导体芯片彼此粘结的粘合剂层。例如,用于此类目的的重新分布层由本发明的感光粘合剂组合物的经固化产品组成。出人意料地,现已发现尽管粘合剂层为单层结构,但其不仅表现出对基板的足够的粘附性,而且还不含由于固化步骤产生的显著的应力。因此,现在可以避免包括芯片的膜的不期望厚的层作为层合体。已进一步观察到,根据本发明形成的层合体是可靠的,因为可获得由热膨胀差异等引起的层之间的应力集中的缓和。因此,可获得具有低高度和高可靠性的半导体装置。即,可获得具有低纵横比和低厚度的装置。例如,此类半导体装置对于具有非常小的内部体积并且在作为移动装置携带时使用的电子设备变得特

别有利。甚至更有利地,通过本发明的实践,现可以形成多种电子装置,其特征为迄今为止不能达到的水平的微型化、薄型化和轻量化,并且即使此类装置经受如摇摆或跌落的坚固操作,半导体装置的功能也不容易损坏。

[0391] 因此,在本发明的实施方式的一些中,还提供通过对如本文所述的感光组合物进行固化获得的经固化产品。在另一个实施方式中,还提供包括如本文所述的本发明的经固化产品的光电装置或微电子装置。

[0392] 有利地,现已还发现,如本文所述,本发明的组合物特征为一般小于3.9的低介电常数。因此,在一些实施方式中,由本发明的组合物获得的经固化产品表现出在1MHz下介电常数为3.6或更小。在一些其它实施方式中,由本发明的组合物获得的经固化产品表现出在1MHz下介电常数为3.2或更小。在一些其它实施方式中,由本发明的组合物获得的经固化产品表现出在1MHz下介电常数为3.0或更小。

[0393] 以下实施例为本发明的某些化合物/单体、聚合物和组合物的制备方法和用途的详细描述。详细制备落入上述更广泛描述的制备方法的范围内,并用于举例说明。实施例仅出于说明目的而提供,并不旨在作为对本发明的范围的限制。如在实施例和整个说明书中所用,单体与催化剂的比基于摩尔比基础。

[0394] 本发明进一步通过以下实施例说明,以下实施例出于说明目的而提供并且不以任何方式限制本发明的范围。

[0395] 实施例

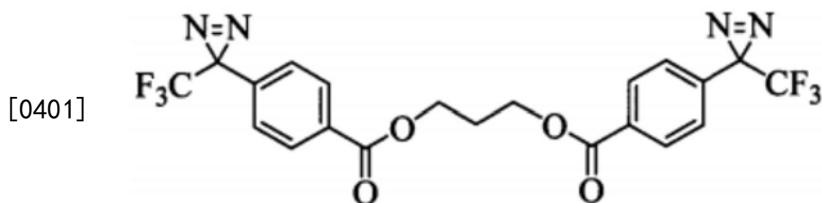
[0396] 在描述用于说明本发明的某些实施方式的一些化合物、仪器和/或方法方面,以下缩写已在前文和下文中使用:

[0397] NB:二环[2.2.1]庚-2-烯;1-ButenylNB:5-(丁-3-烯-1-基)二环[2.2.1]庚-2-烯;NBSiMe₂(OEt):二环[2.2.1]庚-5-烯-2-基(乙氧基)二甲基硅烷;MeOAcNB:二环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲基醇乙酸酯;MeOHNB:二环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲醇;HFANB:降冰片烯基-2-三氟甲基-3,3,3-三氟丙-2-醇;HexNB:5-己基二环-[2.2.1]庚-2-烯;C₄F₉NB:5-全氟丁基二环[2.2.1]庚-2-烯;EPEsNB:3-(二环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)丙酸乙酯;NBETCOOH:3-(二环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)丙酸;MA:马来酸酐;NBTON:5-((2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)甲基)二环[2.2.1]庚-2-烯;d-IBU:二异丁烯;ROMA:用醇开环的马来酸酐共聚物;ROMI用胺开环的马来酸酐共聚物;PGME:丙二醇甲醚;PGMEA:丙二醇甲醚乙酸酯;EtOAc:乙酸乙酯;HFE-7500:3-乙氧基-1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,6-十二氟-2-(三氟甲基)己烷;NaH:氢化钠;DANFABA:四(五氟苯基)硼酸N,N-二甲基苯铵;LiFABA:四(五氟苯基)硼酸锂(二乙基醚)([Li(OEt₂)_{2.5}][B(C₆F₅)₄];R.T.:室温;LC-MS:液相色谱-质谱;GPC:凝胶渗透色谱;phr:每一百份树脂的份数。

[0398] 以下实施例描述用于如本文所公开的各种化合物的制备的方法,包括在本发明的化合物的制备中采用的某些起始材料。然而,应当指出的是,这些实施例旨在说明本公开而不限制其范围。

[0399] 实施例1

[0400] 丙烷-1,3-二基醇双(4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮杂环丙烯-3-基)苯甲酸酯)

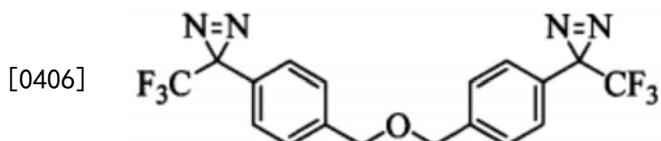


[0402] 本文所述的所有方法在黄光条件下进行。向配备有搅拌棒的60mL卷曲盖瓶添加4-[3-(三氟甲基)-3H-二氮杂环丙烯-3-基]苯甲酸(2g, 8.7mmol, 2.5当量, 购自美国TCI (TCI America)), 然后添加碳酸钾(2.4g, 17.3mmol, 5当量)和丙酮(20mL)。向搅拌的浆添加二碘丙烷(1.1g, 3.5mmol, 1当量)。使反应混合物搅拌20h。

[0403] 然后通过#4滤纸过滤反应混合物, 之后用EtOAc(20mL)稀释。用水洗涤所得溶液(3x10mL)。将有机层浓缩至非常小的体积(0.73g, 42%回收率)。反应混合物的LC-MS分析指示两种产物的形成: 目标化合物($M+1-2N_2=445$)和单碘副产物3-碘丙基醇4-(3-(三氟甲基)-3H-二氮杂环丙烯-3-基)苯甲酸酯, ($M+1-N_2=371$), 在254nm下使用UV检测器的基于面积百分比1:3比率。混合物不经进一步纯化而使用。

[0404] 实施例2

[0405] 3,3'-(((氧基双(亚甲基))双(4,1-亚苯基))双(3-(三氟甲基)-3H-二氮杂环丙烯)



[0407] 本文所述的所有方法在黑暗中进行。向配备有磁性搅拌棒的60mL卷曲盖瓶添加NaH(在矿物油中60%分散液)(0.204g, 5.1mmol, 1.1当量)。用隔膜盖密封瓶并且添加排气针(20规格)。将THF(7mL)注射到反应器中。将在THF(3mL)中4-[3-(三氟甲基)-3H-二氮杂环丙烯-3-基]苯醇(1g, 4.6mmol, 购自美国TCI)的溶液通过注射器缓慢添加到反应器中(鼓泡可见)。该混合物搅拌10min, 随后通过注射器添加纯4-[3-(三氟甲基)-3H-二氮杂环丙烯-3-基]苯基溴(1.3g, 4.6mmol, 购自美国TCI)。使反应混合物在室温下搅拌过夜(20h)。

[0408] 然后将水(10mL)添加到反应浆液中, 得到双相混合物。从水性层中除去有机层并用水洗涤(2x 10mL)。在真空下浓缩有机层以得到粗产物为黄色油/固体混合物。将粗材料放置到硅胶柱(3cm X 26cm)上并且用在己烷中的10%EtOAc洗脱取25mL级分。合并并且浓缩级分3和4以得到标题的化合物为黄色油(1g)。LC-MS示出, 最后产物为77%纯度($M-2N_2=358$), 基于面积百分比, 使用254nm检测器。 1H NMR(四氯乙烷-d₂): 7.45 (d, 4H), 7.25 (d, 4H), 4.61 (s, 2H)。 ^{13}C NMR(四氯乙烷-d₂): 140.02, 128.65, 127.98, 122.25 (q), 71.64, 71.44。

[0409] B. 聚合物合成实施例

[0410] 聚合物实施例

[0411] 用于形成本发明的可光成像的组合物的如本文所述的各种聚合物是可商购获得的并且原样使用。含有官能化降冰片烯单体的乙烯基加成聚合物也可根据本领域中已知的方法制备。此类聚合物的几种代表性非限制示例也在下文中描述。

[0412] 实施例3

[0413] 聚(HexNB)

[0414] 将HexNB(1.6Kg, 9摩尔)、环己烷(6.2Kg)和乙酸乙酯(3Kg)在一起混合, 氮气曝气

30分钟并且冷却到20℃。将(η^6 -甲苯)Ni(C₆F₅)₂(12.2g,0.025摩尔)和甲苯(250g)添加到单体混合物中。将反应器温度增加到40℃,并且搅拌混合物3小时。除去残余催化剂并且将聚合物沉淀到异丙醇中。在通过过滤分离聚合物之后,将其在真空烘箱中在80℃下干燥。聚合物通过GPC表征: M_w :190,000 M_n :75,000

[0415] 实施例4

[0416] NB/NBSiMe₂(OEt)的共聚物(82/18)

[0417] 将降冰片烯(60.2g,0.64摩尔)、NBSiMe₂(OEt)(31.4g,0.16摩尔)、环己烷(546g)和乙酸乙酯(223g)在一起混合,氮气曝气30分钟并且加热到35℃。将(η^6 -甲苯)Ni(C₆F₅)₂(5.54g,0.011摩尔)和乙酸乙酯(50g)添加到单体混合物中。将反应器温度增加到40℃,并且搅拌混合物2小时。除去残余催化剂并且将聚合物沉淀到甲醇中。在通过过滤分离聚合物之后,将其在真空烘箱中在50℃下干燥。聚合物通过GPC和¹H NMR表征: M_w :89,000 M_n :49,000;如通过¹H NMR确定的组成为:82%降冰片烯/18%NBSiMe₂(OEt)

[0418] 实施例5

[0419] HFANB/MeOHNB的共聚物(63/37)

[0420] 反应器装入HFANB(1.81Kg,6.6摩尔)、MeOAcNB(728g,4.4摩尔)、DANFABA(28.8g,0.04摩尔)、甲酸(27.5g,0.6摩尔)和甲苯(2000g)。注射器泵装入另外的MeOAcNB(200g,1.2摩尔)。在干燥箱中,将钯催化剂,(乙酰丙酮化)(乙腈)₂四(五氟苯基)硼酸钯[Pd(acac)(CH₃CN)₂]B(C₆F₅)₄(11.6g)装入压力缸。将无水乙酸乙酯(132g)添加到压力缸中。在氮气氛围下,将在反应器中的溶液加热到70℃。将催化剂溶液转移到加热的反应混合物。在催化剂注射后,启动含有MeOAcNB的注射器泵,并且根据预定计划将单体添加到反应器中:0.733g/min维持28分钟,0.262g/min维持78分钟,0.190g/min维持108分钟,0.159g/min维持128分钟,0.134g/min维持153分钟,0.106g/min维持194分钟,0.078g/min维持264分钟,以及0.068g/min维持303分钟。在预定计划的结束,丢弃在注射器中的任何残余的MeOAcNB单体。在催化剂注射后,溶液混合22小时。将聚合物溶液冷却到室温。除去残余催化剂并且通过水解除去MeOAcNB的重复单元的乙酰氧基以在聚合物主链中形成MeOHNB重复单元。将聚合物溶液沉淀到庚烷中并且在真空烘箱中在70℃下干燥。聚合物通过GPC和¹H NMR表征: M_w :3640 M_n :2640;如通过¹H NMR确定的组成为:63%HFANB/37%MeOHNB。

[0421] 实施例6

[0422] 聚(ButentylNB)将LiFABA([Li(Et₂O)_{2.5}][B(C₆F₅)₄],(47.4mg,0.054mmol)和丁烯基降冰片烯(20g,136mmol)在甲苯的溶液(总溶液体积50mL)加热到70℃。然后将在甲苯中的[(烯丙基)钯(三蔡基膦)(三氟乙酸盐)](9.6mg,0.014mmol,0.01M)的溶液添加到反应混合物中。反应混合物在70℃下搅拌1h。使反应混合物冷却到室温。用THF将反应混合物稀释到100mL总体积并且倾倒入MeOH(~10倍过量)中。过滤沉淀的聚合物,然后在烘箱中在50℃下干燥过夜以得到白色粉末。产率:18g,90%。聚合物通过GPC和¹H NMR表征: M_w :24,800, M_w/M_n :2.25。端基和与丁烯基侧基相关联的异构化烯烃的比率通过¹H NMR方法测定并且发现为25比1。

[0423] 实施例7

[0424] 聚(NBC₄F₉)

[0425] 将NBC₄F₉(62.4g,0.2摩尔)、三氟甲苯(52.4g)和甲苯(15g)在一起混合,氮气曝气

30分钟并且加热到25°C。将(η ⁶-甲苯)Ni(C₆F₅)₂(0.97g,0.002摩尔)和甲苯(7.9g)添加到单体混合物中。混合物搅拌8小时。除去残余催化剂并且将聚合物沉淀到甲醇中。在通过过滤分离聚合物之后,将其在真空烘箱中在75°C下干燥。聚合物通过GPC表征: M_w :210,000 M_n :150,000。

[0426] 实施例8

[0427] 用n-BuOH ROMA开环的NB/MA的共聚物

[0428] 将马来酸酐(MA,122.4g,1.25mol)、2-降冰片烯(NB,117.6g,1.25mol)和二甲基2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸酯)(11.5g,50mmol)溶解于MEK(150.8g)和甲苯(77.7g)中并装入适当设定尺寸的反应容器。在搅拌的情况下,用氮气曝气溶液10min以除去氧气并且然后加热到60°C。在16hr之后,将MEK(320g)添加到反应混合物中。将所得溶液添加到NaOH(12.5g,0.31mol)、n-BuOH(463.1g,6.25mol)的悬浮液中,并且在45°C下混合3hr。然后将混合物冷却到40°C,用88%甲酸(49g,0.94mol)处理用于质子化,并且然后用水洗涤三次。分离有机相并且用己烷萃取残余单体。在萃取之后,将PGMEA添加到反应混合物中并加热到120°C,用于另外的反应。取出样品以监测聚合物的溶解速率,并且当达到期望的溶解速率时(在0.26N TMAH中800nm/秒)冷却反应混合物且将溶剂交换到PGMEA中。获得开环聚合物为20wt%溶液(1107.7g)。通过GPC表征聚合物: M_w :13,700, M_n :7,400。在不锈钢反应器中将聚合物溶液加热到120°C。随时间推移取反应混合物的等分试样,并且确定该聚合物在0.26N TMAH中的溶解速率(参见表1)。在5小时之后,实现期望的溶解速率并且冷却反应器。通过旋转蒸发浓缩溶液直到达到~21%的固体含量。聚合物通过GPC表征: M_w :11,600, M_n :5,630。

[0429] 表1

[0430]	反应时间(小时)	溶解速率(nm/秒)
0	705	
2	380	
4	298	
5	213	

[0431] 实施例8A

[0432] 用n-BuOH ROMA开环的NB/MA的共聚物

[0433] 实施例8基本上以此实施例8a重复以获得 M_w 为11,600的聚合物。

[0434] 实施例8B

[0435] HFANB/NBtCOOH的共聚物(75/25)

[0436] 反应器装入HFANB(4.9kg,17摩尔)、EPEsNB(0.58kg,3.1摩尔)、甲苯(18.4kg)和DME(2.4kg)。压力缸装入额外的EPEsNB(0.58kg,3.1摩尔)和甲苯(2.6kg)。在干燥箱中,将(η ⁶-甲苯)Ni(C₆F₅)₂(116g)装入压力缸。将无水甲苯(1kg)无空气地添加到压力缸中。在反应器中的溶液用氮气曝气15分钟并且然后加热到50°C。将(η ⁶-甲苯)Ni(C₆F₅)₂溶液以194g/min的速率转移到加热的反应混合物,持续15分钟。在预定计划的结束,丢弃在压力缸中的任何残余的EPEsNB/甲苯混合物。在催化剂注射后,溶液混合22小时。将聚合物溶液冷却到室温。除去残余催化剂并且使EPEsNB去保护以获得标题聚合物。聚合物溶液溶剂交换到PGME中并通过GPC表征: M_w 130,000 M_n 54,000。

[0437] 实施例8C

[0438] 用正辛基胺开环的d-IBU/NBTON/MA三元共聚物 (ROMI聚合物)

[0439] 将d-IBU/NBTON/MA聚合物 (192g) 溶解于PGMEA (356g) 以获得35% (w/w) 溶液。将该聚合物溶液的一部分 (250g) 转移到配备有机械搅拌棒、氮气入口和连接到注射器泵的端口的0.5L玻璃反应器。溶液用氮气曝气并且保持在20psig氮封下并且在搅拌情况下加热到50℃。制备在PGMEA (30g) 中的1-辛基胺 (30g) 的溶液并转移到不锈钢注射器。使用注射器泵以0.5mL/min速率将55mL该胺溶液 (46.4g) 添加到在反应器中的聚合物溶液中。在胺添加完成之后,在搅拌情况下将反应混合物加热到90℃维持4小时。在使所得经胺处理的聚合物冷却到25℃之后,将其从反应器中取出。所得聚合物通过GPC表征:M_w 26,600 (PDI 1.8)。产物的酸值为118mg KOH/g。

[0440] 将产物的小等分试样 (5g) 添加到正庚烷 (40g) 同时搅拌以通过沉淀分离固体聚合物。获得的固体用正庚烷 (20g) 洗涤并在真空烘箱中在80℃下干燥24小时以获得2g的固体聚合物 (100% 分离产率)。固体的FT-IR分析指示羧酸基团的存在 (在2000-3500cm⁻¹处的宽峰)。

[0441] 实施例8D

[0442] 聚(DecNB)

[0443] 将DecNB (290g, 1.2摩尔)、环己烷 (1.1Kg) 和无水乙酸乙酯 (0.53Kg) 在一起混合, 氮气曝气30分钟并且冷却到20℃。将(η^6 -甲苯)Ni (C₆F₅)₂ (1.9g, 0.004摩尔) 和无水乙酸乙酯 (17g) 添加到单体混合物中。将反应器温度增加到40℃, 并且混合物搅拌2小时。除去残余催化剂并且将聚合物沉淀到异丙醇中。在通过过滤分离聚合物之后, 将其在真空烘箱中在80℃下干燥。M_w:170,000M_n:94,000

[0444] 可光成像的聚合物组合物和成像研究

[0445] 以下实施例说明借助如本文所述的多种聚合物的本发明的化合物的光交联和成像能力。

[0446] 实施例9

[0447] 使用实施例1的双(二氮杂环丙烯)的实施例6的聚合物的配制和成像

[0448] 将来自实施例1的聚合物、聚(butenylNB), (1g) 和实施例1的双(二氮杂环丙烯) (0.73g) 通过轧制混合物过夜溶解于9g癸烷/乙酸苄酯 (90/10) 中。然后将溶液 (3g) 分配到4英寸热氧化物硅晶片上。晶片以300rpm旋转40秒并且在120℃下后施加烘烤2min。膜厚度使用Dektak轮廓曲线仪测定并且发现为0.7μm。

[0449] 在硅晶片上的膜使用ABM掩模对准器并且以967MJ/cm²的曝光剂量成像暴露通过365nm带通滤光器。膜使用癸烷作为溶剂显影10秒。所得3D浮雕图像的品质通过在显微镜下检查晶片确定。接触孔分辨率测定为10μm。

[0450] 实施例10-实施例24

[0451] 使用实施例2的双(二氮杂环丙烯)各种聚合物的配制和成像

[0452] 在实施例10-实施例24的每个中, 聚合物组合物如下阐述制备。

[0453] 在实施例10中, 将来自实施例3的聚合物, 聚(HexNB), (0.55g) 和实施例2的双(二氮杂环丙烯) (0.11g) 在轧制过夜之后溶解于5g癸烷中。该溶液 (2.5g) 进一步用2.5g的实施例3的聚合物在癸烷中的10%溶液稀释以得到具有10phr实施例2的双(二氮杂环丙烯)的实施例3的聚合物的10%溶液 (10份每100份实施例3的聚合物)。

[0454] 在实施例11中,将实施例2的双(二氮杂环丙烯)添加到ZEONEX[®] 480R(购自日本瑞翁)在对薄荷烷中的10%溶液中。所得混合物轧制过夜。

[0455] 在实施例12中,制备TOPAS[®] 6013S-04(购自Topas先进聚合物)在对薄荷烷中的10%溶液和10phr实施例2的双(二氮杂环丙烯)。

[0456] 在实施例13中,将实施例2的双(二氮杂环丙烯)(0.1g)添加到来自实施例4的聚合物,NB/NBSiMe₂(OEt)的共聚物(1g)在对薄荷烷(9g)中的溶液中。

[0457] 在实施例14中,将聚(4-叔丁基)苯乙烯(购自单体聚合物和Dajac实验室(Monomer Polymer and Dajac Labs),1g)溶解于4g的对薄荷烷中。向该溶液添加0.1g的实施例2的双(二氮杂环丙烯)。

[0458] 在实施例15中,将实施例2的双(二氮杂环丙烯)(0.1g)添加到实施例15的聚合物,HFANB/MeOHNB的共聚物在异丙醇中的溶液中(0.92g的聚合物在5g的异丙醇中)。

[0459] 在实施例16中,用2.64g的HFE-7500稀释0.33g的来自实施例7的聚合物,聚(NBC₄F₉)的溶液(1g在8g的HFE-7500中)。该溶液与0.1g的实施例2的双(二氮杂环丙烯)在0.9g的HFE-7500中的溶液混合。

[0460] 在实施例17中,将实施例2的双(二氮杂环丙烯)(0.34g)添加到来自实施例8的聚合物溶液(5g,约1g的实施例8的聚合物在4g的PGMEA中)中。

[0461] 类似地,使用溶剂如下制备实施例18至实施例24:实施例18在PGMEA中,实施例19在PGMEA中,实施例20在CPN中,实施例21和22在PGMEA中,实施例23在IPA中以及实施例24在癸烷中。

[0462] 在实施例10-实施例24的每个中,溶液(3g)过滤通过0.2μm PTFE注射器过滤器到4英寸热氧化物硅晶片上。

[0463] 在实施例10-实施例24中的每个中,分配到4英寸热氧化物硅晶片上的溶液(3g)以500rpm旋转40秒,然后在80°C下后施加烘烤2min。膜厚度使用Dektak轮廓曲线仪测定,对于这些实施例中的每个,膜厚度,FT,以μm为单位,汇总于表2中。

[0464] 在实施例10-实施例24中的每个中,由此形成的在硅晶片上的膜然后使用ABM掩模对准器成像暴露通过365nm带通滤光器。在这些实施例中的每个中使用的曝光剂量根据用于获得所形成的图像的期望分辨率的聚合物的性质而不同,并且汇总于表2中。

[0465] 从表2中呈现的数据明显的是,伴随本发明的聚合物和二氮杂环丙烯的交联程度产生观察到的图像分辨率。即,聚合物和二氮杂环丙烯之间的交联越高,图像分辨率越高。膜使用如汇总于表2中的各种溶剂显影。

[0466] 表2

[0467]

实 施 例 号	聚合物 实施例 号	M _w	溶剂	FT	曝 光 剂 量 (mJ/cm ²)	显影 条件	接 触 孔分 辨率 (CH resol)	FT 损 失 (%)
10	实施例 3	190,000	D	1.18	255	30 秒 D	7 μm	7.6
11	Zeonex 480	133,000*	PM	1.36	967	30 秒 PM	10 μm	12
12	Topas	205,000*	PM	1.31	967	20 秒	15	1.5

	6013S-04					PM	μm	
13	实施例 4	89,000	PM	2.06	644	30 秒 PM/D	10 μm	7.6
14	对 (4- 叔 丁 苯 乙 烯)	105,000	PM	1.62	967	20 秒 PM	40 μm	40
15	实施例 5	3,640	IPA	2.23	644	120 秒 TMAH	20 μm	0
16	实施例 7	210,000	HFE-75 00	1.75	791	10 秒 HFE-750 0	80 μm	29
17	实施例 8	13,700	PGMEA	0.88	967	10 秒 TMAH	10 μm	27
18	实施例 8a	11,600	PGMEA	0.82 HM DS	405	2 + 2 秒 TMAH	5 μm	30
19	实施例 8b	130,000	PGMEA	1.84 HM DS	255	2 + 2 秒 TMAH	10 μm	5
20	聚 (甲基 丙烯酸异 丁酯)		CPN	1.81	405	10+10 秒 TMAH	10 μm	16
21	实施例 8c	26,600	PGMEA	0.7	510	2 秒 TMAH	7 μm	28
22	实施例 8c	26,600	PGMEA	0.7	967	2 秒 TMAH	15 μm	0
23	实施例 5	3,640	IPA	0.44	113	60 秒 TMAH	5 μm	16
24	实施例 8d	169,000	D	1	510	3x10 秒 D	7 μm	3

[0468] *GPC在环己烷中;FT=膜厚度;Exp. dose=365nm处的曝光剂量;D=癸烷;PM=对薄荷烷;IPA=异丙醇;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

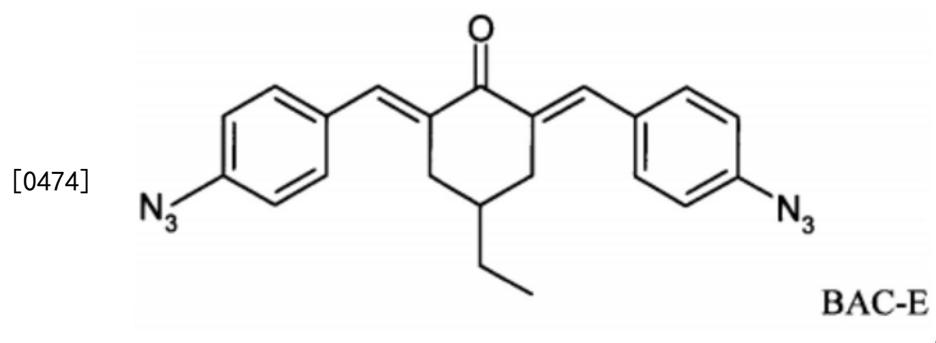
基)己烷;PGMEA:丙二醇甲醚乙酸酯;HMDS:六甲基二硅烷;CPN:环戊烷;TMAH=0.26N四甲基氢氧化铵水溶液.CH resol=接触孔分辨率。

[0470] 如进一步汇总于表2中,显影图像需要的时间取决于采用的聚合物的类型。所得3D浮雕图像的品质通过在显微镜下检查晶片确定。

[0471] 现在转到图1,其示出来自实施例10的经显影的硅晶片的光刻照片,其清楚地示出本发明的双(二氮杂环丙烯)化合物在形成交联聚合物方面非常有效,如根据在7μm处的接触孔的图像分辨率显而易见。类似地,图2至图4示出由本发明的二氮杂环丙烯形成的各种其它聚合物组合物的光刻照片,它们全部示出类似图像分辨率。

[0472] 比较例

[0473] 提供以下比较例1和2用于示出当与在文献中报道的类似光交联剂相比时,本发明的双(二氮杂环丙烯)表现出优异的特性。例如,已报道某些叠氮化合物在光暴露时提供氮烯中间体,其可用作交联剂。比较例1示出,此类双-二叠氮化合物的使用未能提供类似光交联效果,如通过本发明的双(二氮杂环丙烯)所证实。在比较例1中使用双-叠氮化合物,(2E,6E)-2,6-双(4-叠氮基亚苄基)-4-乙基环己酮,其还被称为BAC-E,下式:



[0475] 比较例1

[0476] 借助BAC-E的实施例3的聚合物的配制和成像

[0477] 将实施例3的聚合物,聚(hexylNB) (1.29g)溶解于11.65g的癸烷中。向该溶液添加0.065g的在1.3g甲苯中的BAC-E。用4.5g癸烷和0.5g的甲苯稀释0.5g该制剂。

[0478] 溶液(3g)过滤通过0.45μm PTFE注射器过滤器到4英寸热氧化物硅晶片上。晶片以300rpm旋转40秒然后在120℃下后施加烘烤2min。膜厚度使用Dektak轮廓曲线仪测定并且发现为0.5μm。

[0479] 在硅晶片上的膜使用ABM掩模对准器以1000mJ/cm²的曝光剂量成像暴露通过365nm带通滤光器。经暴露的膜在癸烷中显影15秒。所得3D浮雕图像的品质通过在显微镜下检查晶片确定,在显影期间在整个膜已溶解时,未观察到图像,因此证实在这些条件下未发生光交联。

[0480] 比较例2

[0481] 无添加剂的实施例6的聚合物的成像

[0482] 将来自实施例6的聚合物,聚(butenylNB) (1g)溶解于9g癸烷:乙酸苄酯(90:10)中。将溶液(3g)沉积到4英寸热氧化物硅晶片上。晶片以300rpm旋转40秒然后在120℃下后施加烘烤2min。在硅晶片上的膜使用ABM掩模对准器以967mJ/cm²的曝光剂量成像暴露通过365nm带通滤光器。在1000rpm梯度的情况下,膜用癸烷以50rpm显影10秒然后以2000rpm旋

转30秒。在显影之后，膜完全溶解。

[0483] 比较例2再次证实在暴露于合适的辐射时，需要活性光交联剂以获得交联聚合物。

[0484] 尽管已通过某些前述实施例说明本发明，但其不应理解为受实施例限制；相反，本发明涵盖如在前文所公开的通用区域。在不脱离本发明的精神和范围的情况下，可做出各种修改和实施方式。

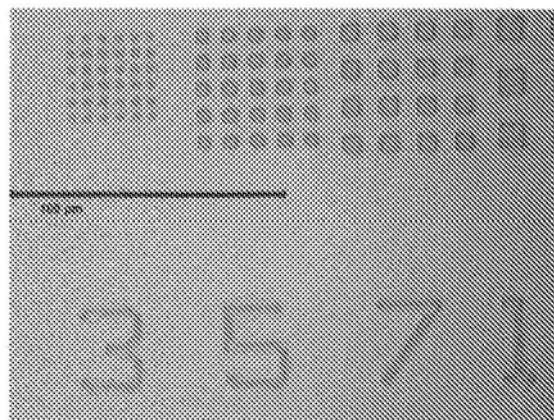


图1

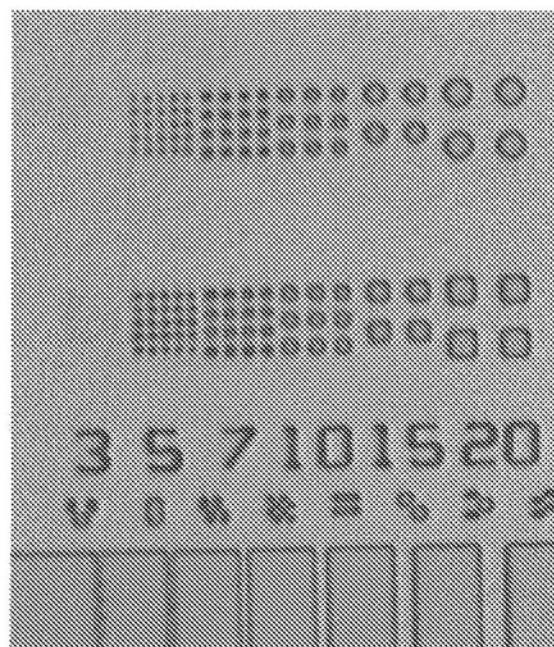


图2

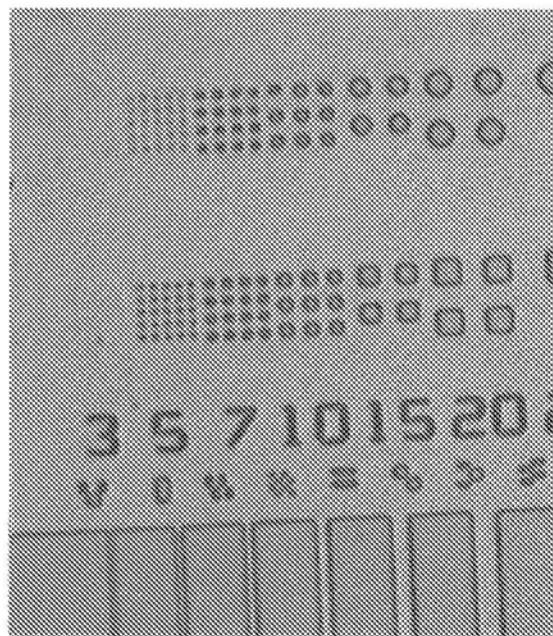


图3

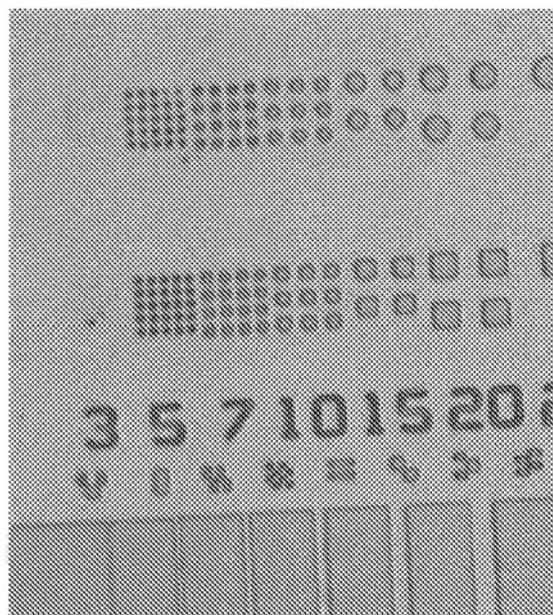


图4