



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109476948 A

(43)申请公布日 2019.03.15

(21)申请号 201780046385.7

(74)专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限

(22)申请日 2017.07.28

公司 11322

(30)优先权数据

代理人 龙淳 邹亮

62/367,857 2016.07.28 US

(51)Int.Cl.

C09D 145/00(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

C08F 232/08(2006.01)

2019.01.25

G03F 7/039(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

G03F 7/16(2006.01)

PCT/US2017/044281 2017.07.28

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/022952 EN 2018.02.01

(71)申请人 普罗米鲁斯有限责任公司

地址 美国俄亥俄州

(72)发明人 B·卡纳普 C·伯恩斯

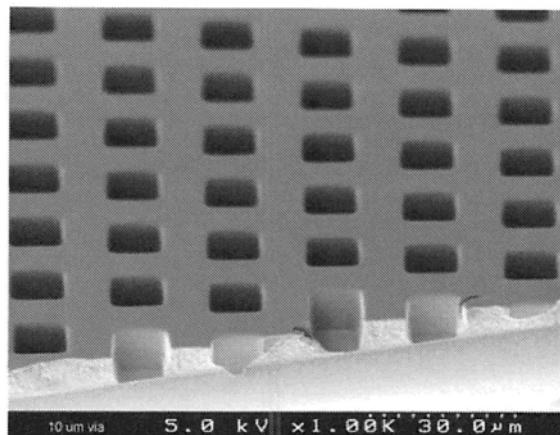
权利要求书16页 说明书52页 附图8页

(54)发明名称

纳迪克酸酐聚合物及由其衍生的感光性组合物

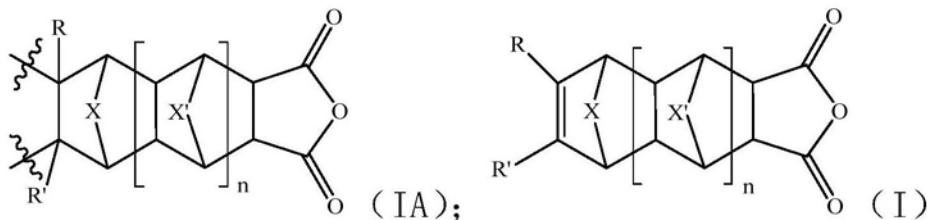
(57)摘要

本发明公开了各种乙烯加成纳迪克酸酐的聚合物。本发明的聚合物的实施例包括共聚物、纳迪克酸酐的三聚体及各种降冰片烯型单体。纳迪克酸酐聚合物可用于形成各种正型和负型感光性组合物，所述组合物能够形成显示优异的介电性能(低k)和热性能的高分辨率成像膜，因此可用于制造各种微电子器件和光电子器件等。



1. 一种聚合物, 其包含:

a) 衍生自通式(I)的单体的通式(IA)的第一重复单元:



其中

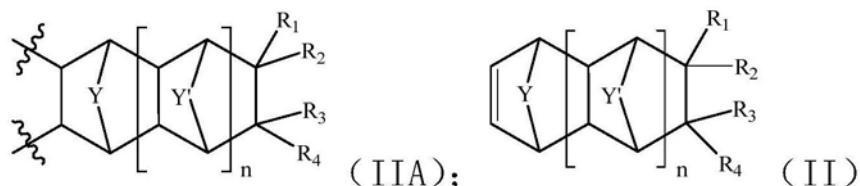
~~~~~表示与另一重复单元发生键合的部位;

n是0至3的整数;

X和X' 相同或不同, 且各自独立地选自CH<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>、O及S, 其中CH<sub>2</sub>或CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>任选被(C<sub>1</sub>—C<sub>6</sub>) 烷基取代;

R和R' 相同或不同, 且各自独立地选自氢和(C<sub>1</sub>—C<sub>6</sub>) 烷基;

b) 衍生自通式(II)的单体的通式(IIA)的第二重复单元:



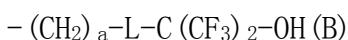
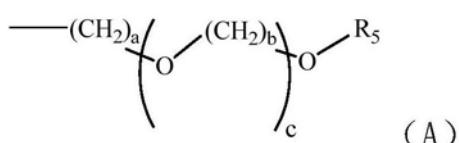
其中

~~~~~表示与另一重复单元发生键合的部位;

n是0至3的整数;

Y和Y' 相同或不同, 且各自独立地选自CH₂、CH₂—CH₂、O及S;

R₁、R₂、R₃及R₄中的至少一个选自通式(A)的单价基团和通式(B)的单价基团:



其中

a是0至3的整数;

b为1至4的整数;

c是1至4的整数;

L选自化学键、O及S;

R₅选自氢、甲基、乙基、氟化或全氟化甲基或乙基、直链或支链经取代或未经取代的(C₃—C₁₂) 烷基、经取代或未经取代的(C₃—C₈) 环烷基、经取代或未经取代的(C₁—C₁₂) 烷基(C₃—C₈) 环烷基、经取代或未经取代的(C₆—C₁₀) 芳基、经取代或未经取代的(C₁—C₁₂) 烷基(C₆—C₁₀) 芳基、经取代或未经取代的(C₂—C₁₂) 酰基及经取代或未经取代的(C₇—C₁₁) 芳酰基;

余下的R₁、R₂、R₃及R₄相同或不同, 且各自独立地选自包括如下的组: 氢、卤素、甲基、乙基、氟化或全氟化甲基或乙基、直链或支链经取代或未经取代的(C₃—C₁₂) 烷基、经取代或未

经取代的(C₁—C₆)烷氧基、经取代或未经取代的(C₃—C₈)环烷基、经取代或未经取代的(C₇—C₁₂)双环烷基及经取代或未经取代的(C₇—C₁₂)三环烷基、经取代或未经取代的(C₁—C₁₂)烷基(C₃—C₈)环烷基、经取代或未经取代的(C₆—C₁₀)芳基及经取代或未经取代的(C₁—C₁₂)烷基(C₆—C₁₆)芳基，其中所述取代基选自卤素、羟基、(C₁—C₆)烷基、(C₁—C₆)烷氧基、(C₂—C₆)烯基、(C₃—C₈)环烷基、(C₇—C₁₂)双环烷基、(C₁—C₆)烷氧基(C₃—C₆)烷基、(C₁—C₆)烷氧基(C₃—C₈)环烷基及(C₁—C₆)烷氧基(C₇—C₁₂)双环烷基。

2. 根据权利要求1所述的聚合物，其还包含互不相同并由通式(IIIA)表示的一个以上的重复单元，所述重复单元衍生自相应通式(III)的单体；



其中

表示与另一重复单元发生键合的部位；

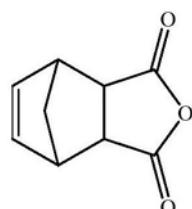
n是0至3的整数；

Z和Z' 相同或不同,且各自独立地选自CH₂、CH₂-CH₂、O及S;

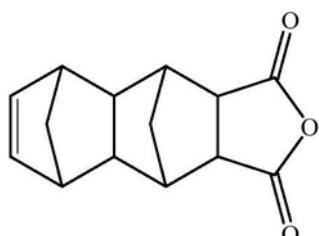
R₆、R₇、R₈及R₉相同或不同，且独立地选自包括如下的组：氢、甲基、乙基、氟化或全氟化甲基或乙基、直链或支链经取代或未经取代的(C₃—C₂₅)烃基、经取代或未经取代的(C₁—C₂₅)杂烃基、经取代或未经取代的(C₃—C₂₅)环状烃基、经取代或未经取代的(C₆—C₂₅)多环烃基、经取代或未经取代的(C₃—C₂₅)环状杂烃基及经取代或未经取代的(C₆—C₂₅)多环杂烃基。

3. 根据权利要求1所述的聚合物，其中，

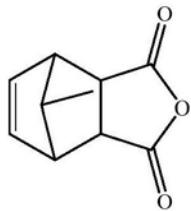
第一重复单元衍生自单体，所述单体选自包括如下的组：



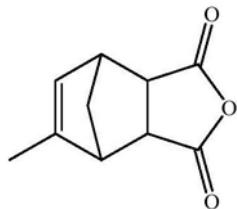
3a,4,7,7a-四氢-4,7-亚甲基异苯并呋喃-1,3-二酮(纳迪克酸酐);



3a,4,4a,5,8,8a,9,9a-八氢-4,9:5,8-二亚甲基萘并[2,3-c]呋喃-1,3-二酮
(TD-酸酐)：



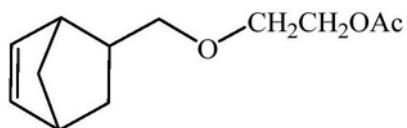
8-甲基-3a,4,7,7a-四氢-4,7-亚甲基异苯并呋喃-1,3-二酮；及



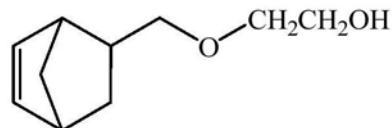
5-甲基-3a,4,7,7a-四氢-4,7-亚甲基异苯并呋喃-1,3-二酮。

4. 根据权利要求1所述的聚合物，其中，

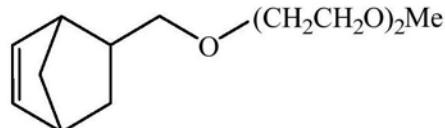
第二重复单元衍生自单体，所述单体选自包括如下的组：



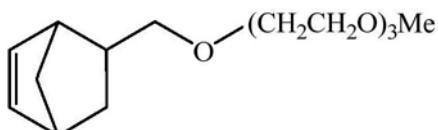
2-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲氧基)乙基乙酸酯 (NBCH₂GlyOAc)；



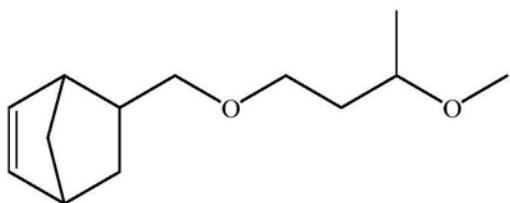
2-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲氧基)乙醇 (NBCH₂GlyOH)；



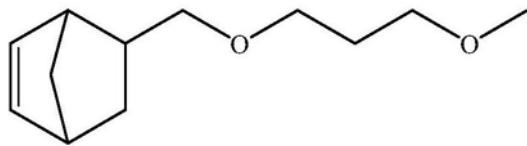
三氧杂壬烷降冰片烯 (NBTON)；



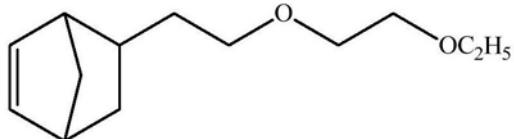
四氧杂十二烷降冰片烯 (NBTODD)；



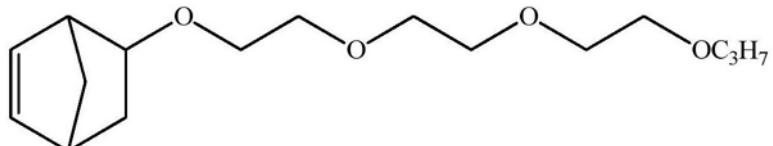
5-(3-甲氧基丁氧基)甲基-2-降冰片烯 (NB-3-MBM)；



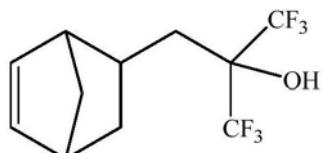
5-(3-甲氧基丙氧基) 甲基-2-降冰片烯 (NB-3-MPM) ;



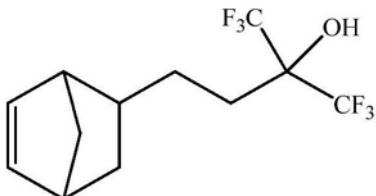
5-(2-(2-乙氧基乙氧基) 乙基) 双环[2.2.1]庚-2-烯；



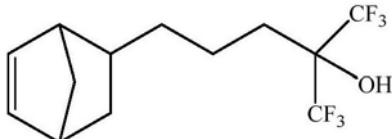
5-(2-(2-(2-丙氧基乙氧基) 乙氧基) 乙氧基) 双环[2.2.1]庚-2-烯；



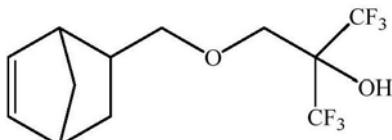
2-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙-2-醇 (HFANB)；



4-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)-1,1,1-三氟-2-(三氟甲基) 丁-2-醇 (HFACH2NB)；



5-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)-1,1,1-三氟-2-(三氟甲基) 戊-2-醇 (HFACH2CH2NB)；及



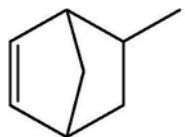
2-((双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲氧基) 甲基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙-2-醇。

5. 根据权利要求2所述的聚合物，其中，

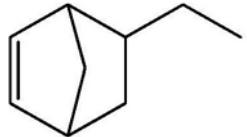
一个以上的重复单元选自通式 (III) 的单体，所述通式 (III) 的单体选自包括如下的组：



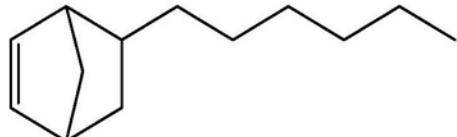
双环[2.2.1]庚-2-烯 (NB)；



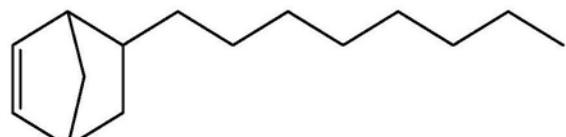
5-甲基双环[2.2.1]庚-2-烯 (MeNB)；



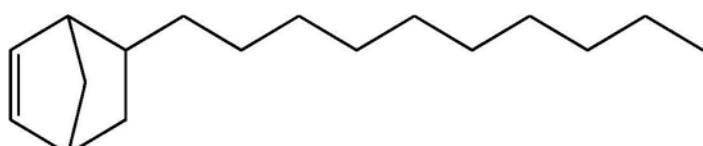
5-乙基双环[2.2.1]庚-2-烯 (EtNB)；



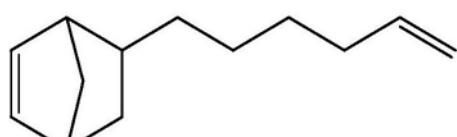
5-己基双环[2.2.1]庚-2-烯 (HexNB)；



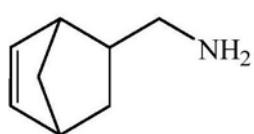
5-辛基双环[2.2.1]庚-2-烯 (OctNB)；



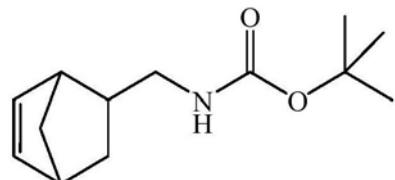
5-癸基双环[2.2.1]庚-2-烯 (DecNB)；



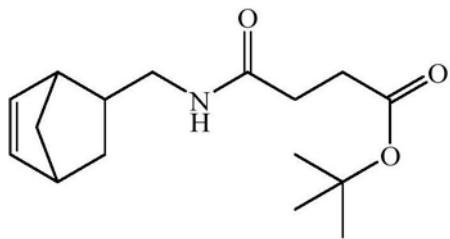
5-(己-5-烯-1-基) 双环[2.2.1]庚-2-烯 (HexenylNB)；



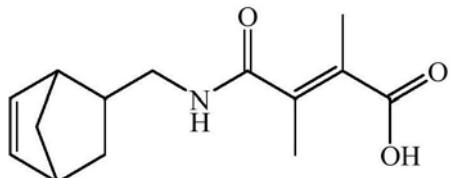
双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲胺；



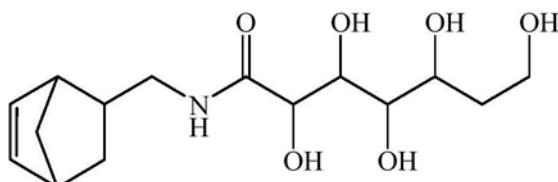
叔丁基(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲基)氨基甲酸酯；



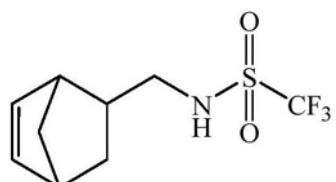
4-((双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲基)氨基)-4-氧化丁酸叔丁酯；



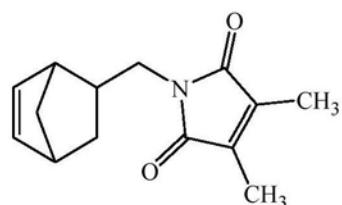
(E)-4-((双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲基)氨基)-2,3-二甲基-4-氧化丁-2-烯酸；



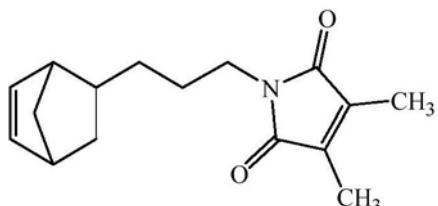
N-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲基)-2,3,4,5,7-五羟基庚酰胺；



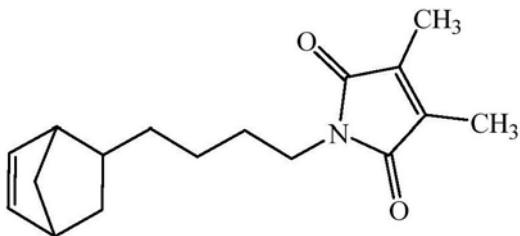
N-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲基)-1,1,1-三氟甲磺酰胺；



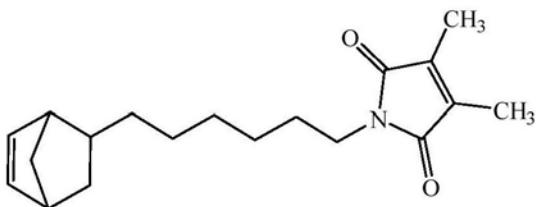
1-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲基)-3,4-二甲基-1H-吡咯-2,5-二酮(MeDMMINB)；



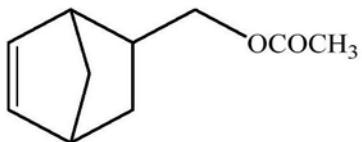
1-(3-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)丙基)-3,4-二甲基-1H-吡咯-2,5-二酮(PrDMMINB)；



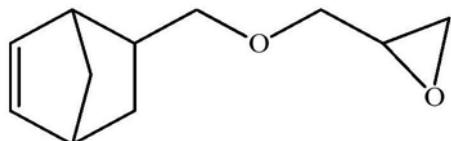
1-(4-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)丁基)-3,4-二甲基-1H-吡咯-2,5-二酮 (BuDMMINB)；



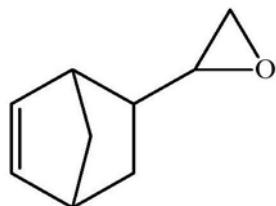
1-(6-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)己基)-3,4-二甲基-1H-吡咯-2,5-二酮 (HexDMMINB)；



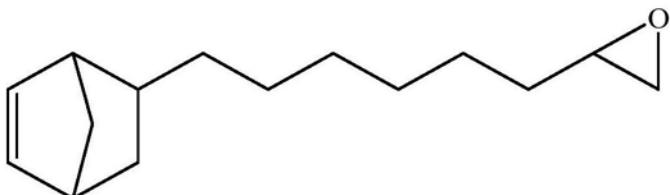
双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲基乙酸酯 (NBMeOAc)；



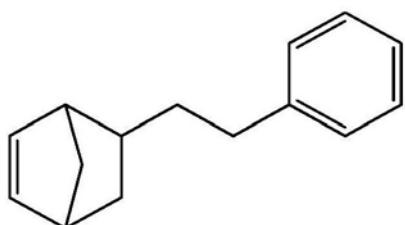
2-((双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲氧基)甲基)环氧乙烷 (MGENB)；



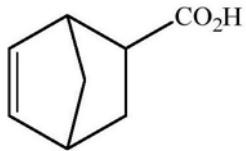
2-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)环氧乙烷；



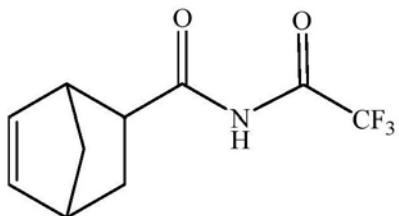
2-(6-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)己基)环氧乙烷；及



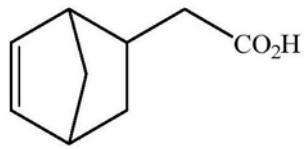
5-苯乙基双环[2.2.1]庚-2-烯(PENB)；



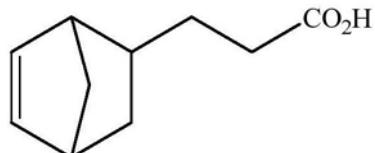
双环[2.2.1]庚-5-烯-2-羧酸；



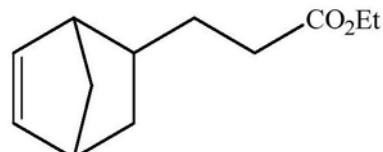
N-(2,2,2-三氟乙酰基)双环[2.2.1]庚-5-烯-2-甲酰胺；



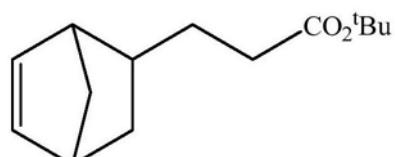
2-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)乙酸(NBCH₂CO₂H)；



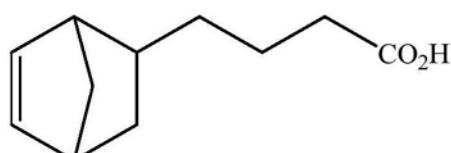
3-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)丙酸(NBCH₂CH₂CO₂H)；



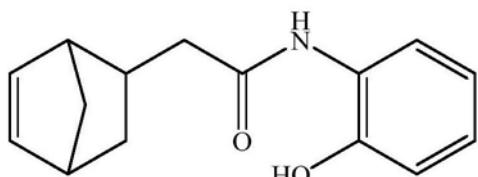
3-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)丙酸乙酯；



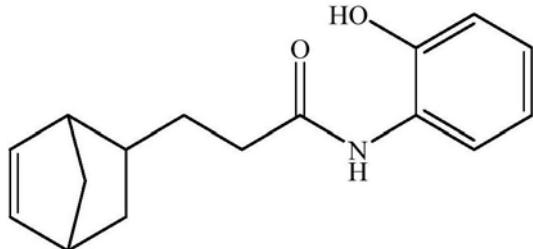
3-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)丙酸叔丁酯；



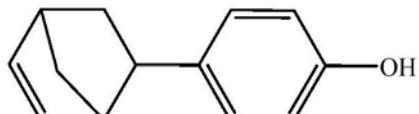
4-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)丁酸(NBCH₂CH₂CH₂CO₂H)；



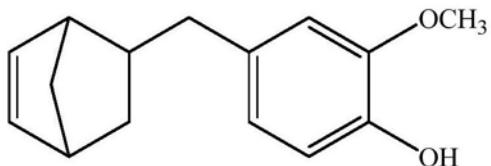
2-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)-N-(2-羟基苯基)乙酰胺；



3-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)-N-(2-羟基苯基)丙酰胺；



4-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)苯酚；及



4-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲基)-2-甲氧基苯酚。

6. 根据权利要求1所述的聚合物，其选自包括如下的组：

纳迪克酸酐和三氧杂壬烷降冰片烯的共聚物；

纳迪克酸酐和四氧杂十二烷降冰片烯的共聚物；

纳迪克酸酐和5-(3-甲氧基丙氧基)甲基-2-降冰片烯的共聚物；

纳迪克酸酐和5-(3-甲氧基丁氧基)甲基-2-降冰片烯的共聚物；

纳迪克酸酐和5-(2-(2-乙氧基乙氧基)乙基)双环[2.2.1]庚-2-烯的共聚物；及

纳迪克酸酐和2-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙-2-醇的共聚物。

7. 根据权利要求1所述的聚合物，其选自包括如下的组：

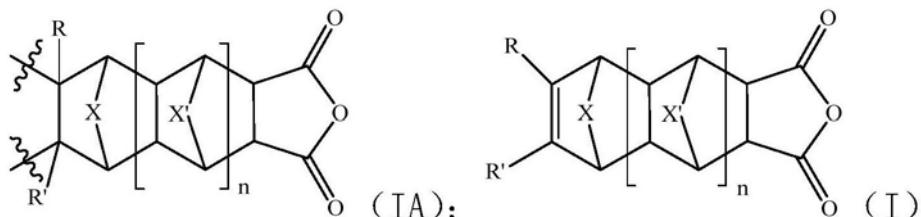
纳迪克酸酐、三氧杂壬烷降冰片烯及5-(己-5-烯-1-基)双环[2.2.1]庚-2-烯的三聚体；及

纳迪克酸酐、三氧杂壬烷降冰片烯及双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲基乙酸酯的三聚体。

8. 一种组合物，其包含：

(i) 聚合物，包含：

a) 衍生自通式(I)的单体的通式(IA)的第一重复单元：



其中

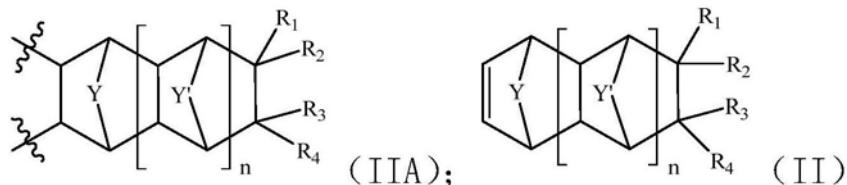
~~~~~表示与另一重复单元发生键合的部位；

n是0至3的整数；

X和X' 相同或不同,且各自独立地选自CH<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>、O及S,其中CH<sub>2</sub>或CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>任选被(C<sub>1</sub>—C<sub>6</sub>) 烷基取代;

R和R' 相同或不同,且各自独立地选自氢和(C<sub>1</sub>—C<sub>6</sub>) 烷基;

b) 衍生自通式(II)的单体的通式(IIA)的第二重复单元:



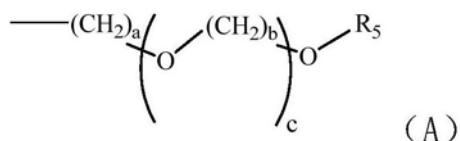
其中

表示与另一重复单元发生键合的部位;

n是0至3的整数;

Y和Y' 相同或不同,且各自独立地选自CH<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>、O及S;

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>及R<sub>4</sub>中的至少一个选自通式(A)的单价基团和通式(B)的单价基团:



—(CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>—L—C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>—OH (B)

其中

a是0至3的整数;

b为1至4的整数;

c是1至4的整数;

L选自化学键、O及S;

R<sub>5</sub>选自氢、甲基、乙基、氟化或全氟化甲基或乙基、直链或支链经取代或未经取代的(C<sub>3</sub>—C<sub>12</sub>) 烷基、经取代或未经取代的(C<sub>3</sub>—C<sub>8</sub>) 环烷基、经取代或未经取代的(C<sub>1</sub>—C<sub>12</sub>) 烷基(C<sub>3</sub>—C<sub>8</sub>) 环烷基、经取代或未经取代的(C<sub>6</sub>—C<sub>10</sub>) 芳基、经取代或未经取代的(C<sub>1</sub>—C<sub>12</sub>) 烷基(C<sub>6</sub>—C<sub>10</sub>) 芳基、经取代或未经取代的(C<sub>2</sub>—C<sub>12</sub>) 酰基及经取代或未经取代的(C<sub>7</sub>—C<sub>11</sub>) 芳酰基;

余下的R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>及R<sub>4</sub>相同或不同,且各自独立地选自包括如下的组:氢、卤素、甲基、乙基、氟化或全氟化甲基或乙基、直链或支链经取代或未经取代的(C<sub>3</sub>—C<sub>12</sub>) 烷基、经取代或未经取代的(C<sub>1</sub>—C<sub>6</sub>) 烷氧基、经取代或未经取代的(C<sub>3</sub>—C<sub>8</sub>) 环烷基、经取代或未经取代的(C<sub>7</sub>—C<sub>12</sub>) 双环烷基及经取代或未经取代的(C<sub>7</sub>—C<sub>12</sub>) 三环烷基、经取代或未经取代的(C<sub>1</sub>—C<sub>12</sub>) 烷基(C<sub>3</sub>—C<sub>8</sub>) 环烷基、经取代或未经取代的(C<sub>6</sub>—C<sub>10</sub>) 芳基及经取代或未经取代的(C<sub>1</sub>—C<sub>12</sub>) 烷基(C<sub>6</sub>—C<sub>16</sub>) 芳基,其中所述取代基选自卤素、羟基、(C<sub>1</sub>—C<sub>6</sub>) 烷基、(C<sub>1</sub>—C<sub>6</sub>) 烷氧基、(C<sub>2</sub>—C<sub>6</sub>) 烯基、(C<sub>3</sub>—C<sub>8</sub>) 环烷基、(C<sub>7</sub>—C<sub>12</sub>) 双环烷基、(C<sub>1</sub>—C<sub>6</sub>) 烷氧基(C<sub>3</sub>—C<sub>6</sub>) 烷基、(C<sub>1</sub>—C<sub>6</sub>) 烷氧基(C<sub>3</sub>—C<sub>8</sub>) 环烷基及(C<sub>1</sub>—C<sub>6</sub>) 烷氧基(C<sub>7</sub>—C<sub>12</sub>) 双环烷基;

(ii) 光活性化合物;及

(iii) 溶剂。

9. 根据权利要求8所述的组合物,其中,

所述聚合物还包含互不相同并由通式(IIIA)表示的一个以上的重复单元,所述重复单元衍生自相应通式(III)的单体:



其中

 表示与另一重复单元发生键合的部位；

n是0至3的整数；

Z和Z' 相同或不同，且各自独立地选自CH<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>、O及S；

R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>及R<sub>9</sub>相同或不同,且独立地选自包括如下的组:氢、甲基、乙基、氟化或全氟化甲基或乙基、直链或支链经取代或未经取代的(C<sub>3</sub>-C<sub>25</sub>)烃基、经取代或未经取代的(C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>)杂烃基、经取代或未经取代的(C<sub>3</sub>-C<sub>25</sub>)环状烃基、经取代或未经取代的(C<sub>6</sub>-C<sub>25</sub>)多环烃基、经取代或未经取代的(C<sub>3</sub>-C<sub>25</sub>)环状杂烃基及经取代或未经取代的(C<sub>6</sub>-C<sub>25</sub>)多环杂烃基。

10. 根据权利要求8所述的组合物，其中，

所述聚合物选自包括如下的组：

纳迪克酸酐和三氧杂壬烷降冰片烯的共聚物；

## 纳迪克酸酐和四氧杂十二烷降冰片烯的共聚物;

纳迪克酸酐和5-(3-甲氧基丙氧基)甲基-2-降冰片烯的共聚物；

纳迪克酸酐和5-(3-甲氧基丁氧基)甲基-2-降冰片烯的共聚物；

纳迪克酸酐和5-(2-(2-乙氧基乙氧基)乙基)双环[2.2.1]庚-2-烯的共聚物；及

纳迪克酸酐和2-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙-2-醇的共聚物。

11. 根据权利要求9所述的组合物，其中，

所述聚合物选自包括如下的组：

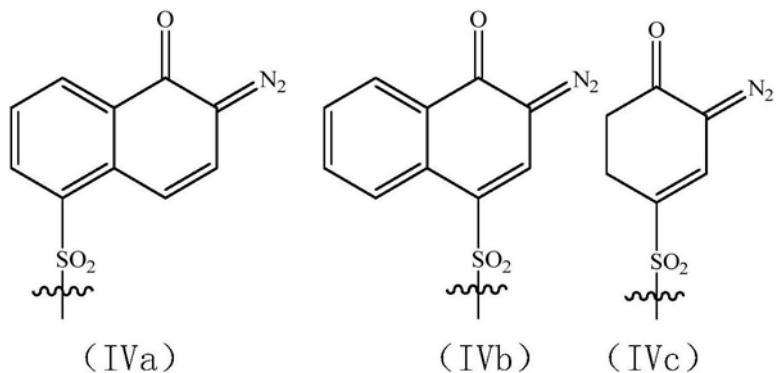
纳迪克酸酐、三氧杂壬烷降冰片烯及5-(己-5-烯-1-基)双环[2.2.1]庚-2-烯的三聚体；

纳迪克酸酐、三氧杂壬烷降冰片烯及双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲基乙酸酯的三聚体；及

纳迪克酸酐、三氧杂壬烷降冰片烯及2-((2-甲基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙-2-醇的三聚体。

12. 据权利要求8所述的组合物，其中，

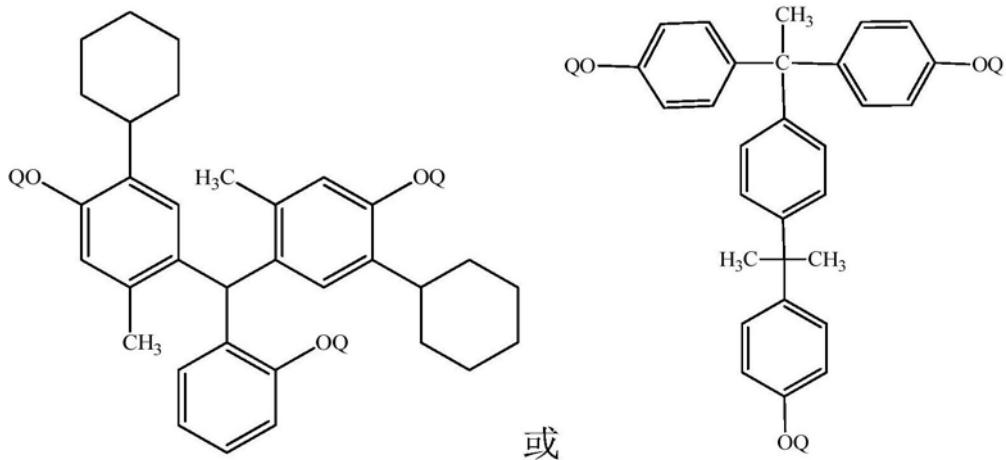
所述光活性化合物包括分别由结构通式 (IVa) 和 (IVb) 中的 1,2-二叠氨基萘醌-5-磺酰基部分和/或 1,2-二叠氨基萘醌-4-磺酰基部分表示：



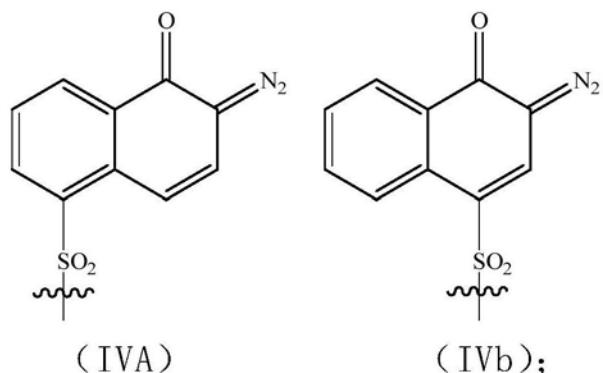
或由结构通式 (IVc) 表示的磺酰基苯醌二叠氮基。

13. 根据权利要求12所述的组合物，其中，

所述光活性化合物是

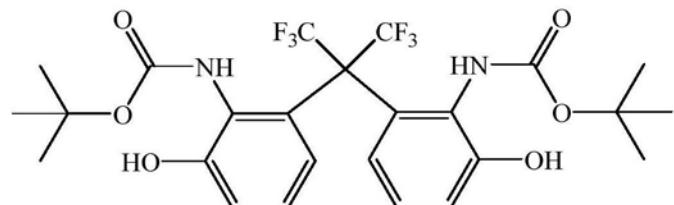
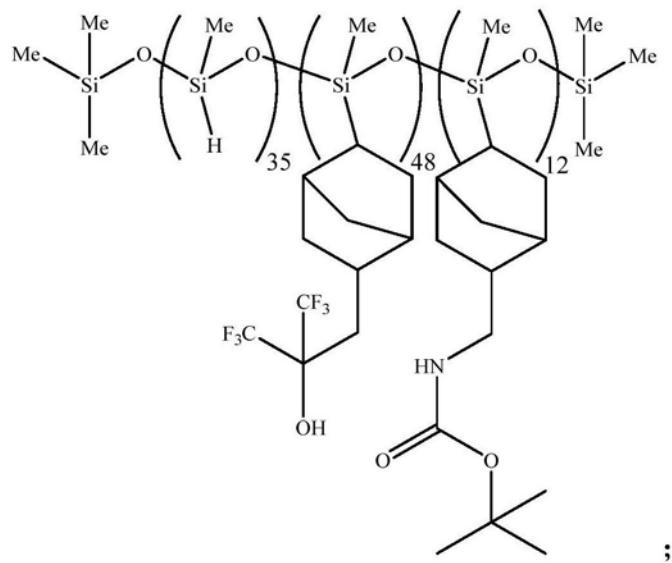


其中至少一个Q是通式 (IVa) 或 (IVb) 的基团：

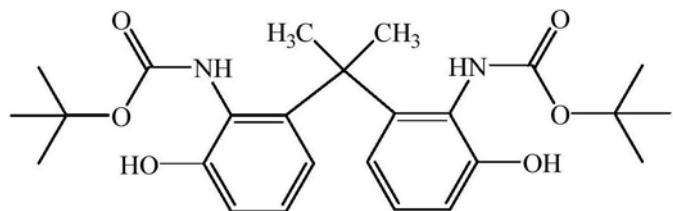


余下的Q是氢。

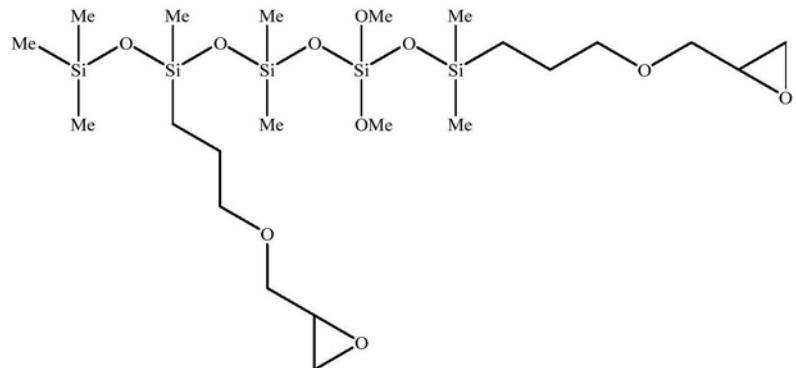
14. 根据权利要求8所述的组合物，其还包含一种以上的交联剂，  
所述交联剂选自包括如下的组：



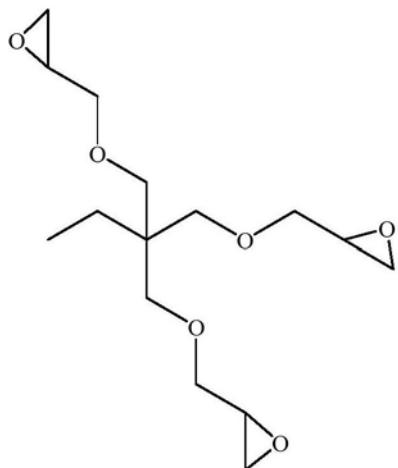
二叔丁基((全氟丙烷-2,2-二基)双(6-羟基-2,1-亚苯基))二氨基甲酸酯；



二叔丁基(丙烷-2,2-二基双(6-羟基-2,1-亚苯基))二氨基甲酸酯；



有机硅改性环氧树脂；



2,2'-(((2-乙基-2-((环氧乙烷-2-基甲氧基)甲基)丙烷-1,3-二基)双(氧基))双(亚甲基))双(环氧乙烷)；

双酚A表氯醇系环氧树脂；

聚丙二醇表氯醇系环氧树脂；

双(4-(环氧乙烷-2-基甲氧基)苯基)甲烷；

对叔丁基苯酚的缩水甘油醚(Heloxy 65)；

聚乙二醇二缩水甘油醚(PEGDGE)；

聚丙二醇二缩水甘油醚(PPGDGE)；及

它们的任意组合的混合物。

15. 根据权利要求8所述的组合物，其中，所述溶剂选自包括如下的组：丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA)、 $\gamma$ -丁内酯(GBL)及N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)。

16. 根据权利要求8所述的组合物，其还包含一种以上的添加剂，所述交联剂选自包括如下的组：

胺；

粘合促进剂；

抗氧化剂；

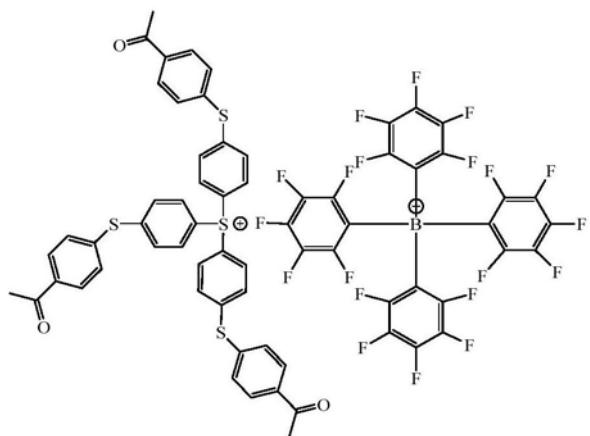
表面活性剂；

光产酸剂或光产碱剂；及

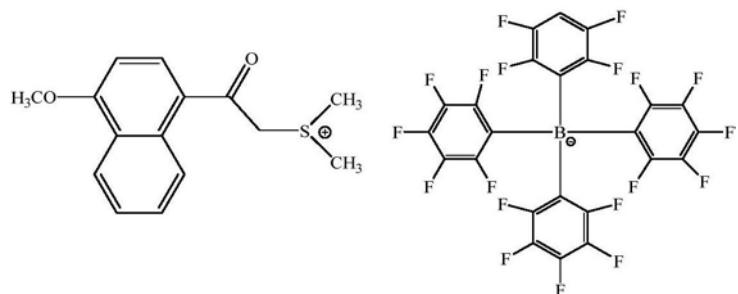
它们的任意组合的混合物。

17. 根据权利要求8所述的组合物，其中，

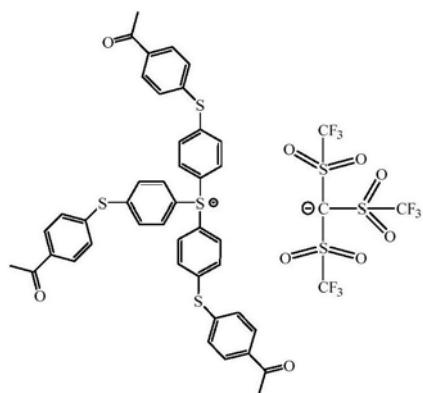
所述光活性化合物是选自包括如下的光产酸剂：



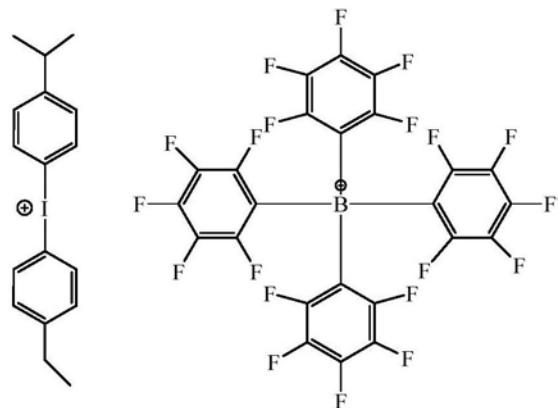
三(4-((4-乙酰基苯基)硫代)苯基)四(全氟苯基)硼酸锍盐(Irgacure PAG 290)；



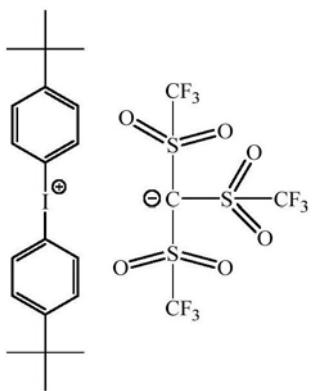
(2-(4-甲氧基萘-1-基)-2-氧化乙基)二甲基四(全氟苯基)硼酸锍盐(TAG 382)；



三(4-((4-乙酰基苯基)硫代)苯基)三((三氟甲基)磺酰基)甲烷化锍；



(4-乙基苯基)(4-异丙基苯基)四(全氟苯基)硼酸碘鎓盐；



二-(对叔丁基苯基)三(三氟甲烷磺酰基)甲烷化碘鎬及它们的任意组合的混合物。

18. 一种半导体器件, 其包含经层压的半导体元件, 所述层压件含权利要求8所述的组合物。

19. 一种半导体器件, 其包含再分配层(RDL)结构, 所述RDL结构还包含权利要求8所述的组合物。

20. 一种半导体器件, 其包含芯片堆叠结构, 所述芯片堆叠结构还包含权利要求8所述的组合物。

21. 一种半导体器件, 其包含互补金属氧化物半导体(CMOS)图像传感器坝结构, 所述结构还包含权利要求8所述的组合物。

22. 一种膜, 权利要求8所述的组合物。

23. 一种微电子器件或光电子器件, 其包含一个以上的再分配层(RDL)结构、芯片堆叠结构、CMOS图像传感器坝结构,

所述结构还包含权利要求8所述的组合物。

24. 一种形成用于制造微电子器件或光电子器件的膜的方法, 所述方法包括:

将权利要求8所述的组合物涂布在合适的基材上的步骤

通过曝光于合适的辐射, 利用掩模将薄膜图案化的步骤;

曝光后对薄膜进行显影来形成光致图案的步骤; 以及

用适合的温度加热来固化薄膜的步骤。

25. 根据权利要求24所述的方法, 其中,

所述涂布通过旋涂法来进行。

26. 根据权利要求24所述的方法, 其中,

所述显影通过水性显影剂来进行。

27. 根据权利要求26所述的方法, 其中,

所述显影剂为四甲基氢氧化铵(TMAH)。

28. 根据权利要求24所述的方法, 其中,

在进行所述固化之前, 首先在130°C至160°C的温度进行硬烤20分钟至60分钟。

29. 一种固化产物, 其通过固化权利要求8所述的组合物获得。

30. 一种光电子器件或微电子器件, 其包含权利要求29所述的固化产物。

## 纳迪克酸酐聚合物及由其衍生的感光性组合物

[0001] 对相关申请的交叉引用

[0002] 本申请主张2016年7月28日申请的美国临时申请案第62/367,857号的优先权，其以全文引用的方式并入本文中。

### 技术领域

[0003] 本发明公开有一种可用于形成可光成像薄膜的包含纳迪克酸酐和降冰片烯型单体的各种聚合物及其组合物。这些聚合物包括包含聚环氧烷侧基的降冰片烯型重复单元等。这些聚合物可用于形成各种感光性组合物，并形成能够用作分隔物且可光图案化的薄膜，因此可用于制造各种半导体元件。由此类组合物形成的薄膜提供一种用于微电子器件及光电子器件中的可光成像、低k及热稳定的层。

### 背景技术

[0004] 随着将微电子器件制造成较小几何形状，对能够满足限制为较小几何形状的严格要求的先进材料的需求增加。具体而言，在制造用于存储器及逻辑集成电路(IC)、液晶显示器(LCD)、有机发光二极体(OLED)、其他射频(Rf)及微波器件的各种微电子封装体时，亚微米器件的几何形状变得普遍。例如，射频集成电路(RFIC)、微电机集成电路(MMIC)、转换器、偶联器、移相器、表面声波(SAW)滤波器及SAW双工器等器件，近来已制造成亚微米级尺寸。

[0005] 在此类较小的几何形状下要求低介电的常熟的介电材料，以减少或消除因电容偶联导致的相邻信号线之间或信号线与器件特征(例如，像素电极等)之间的任何串扰。虽然许多低介电(低k)材料可用于微电子器件中，但对于光电子器件，此类材料也必须在可见光谱中具有宽范围的透明度，无需进行与此类光电子器件的其他元件不相容的高温处理(300℃以上)，且对于大规模光电子器件的制造是低成本及可行的。

[0006] 因此，优选具有能够形成自成像层的材料，以避免沉积独立的成像层的需要。所述材料还应容易涂布于基材上，具有低介电常数(5以下)及对超过250℃的温度的热稳定性。当然，还希望以较低的成本获得所述材料，并且突出如正型或负型光成像能力、水性碱性显影能力、热应力后的高透明度及在固化温度下的低重量损失等特征。报道有廉价的、提供良好的光成像性能且为水性碱性显影的丙烯酸聚合物(参考例如日本专利特开平5-165214)及日本专利申请特开2003-162054号中所公开的包括脂环烯烃树脂的辐射敏感树脂组合物。同样地，据报道聚酰亚胺提供良好的热稳定性。但是，这些材料具有某些缺陷，因此使得它们不太适合用于本文考虑的应用。举例而言，丙烯酸类不适合用于要求高热稳定性(即温度高于200℃)的应用，并且许多聚酰亚胺一般不适于要求水性碱性显影性的正型或负型制剂，并且通常不显示出所需的透明度，因此使得它们不适于某些光电应用中。虽然一些聚酰亚胺及聚苯并噁唑(polybenzoxazole)具有低介电常数，但仍可能不具有足够低的电容率(permittivity)，以有效用于具有增加的布线密度和高信号速度的高度整合器件和/或小型化器件。此外，聚酰亚胺及聚苯并噁唑均要求超过300℃的固化温度，因此致使它们不适于许多应用。一种已知的聚酰亚胺材料为日本专利第3,262,108号中所公开的包括聚酰亚

胺前体和二氮酮型化合物的正型感光性树脂。

[0007] 通常,此类制造方法利用具有感光特性的聚合物,从而能够形成适于上述电子应用或光电子应用中的各种组合物。例如,将相关部分引入本发明的美国专利第8,748,074号和美国专利第8,753,790号公开有一种对一些微电子应用中有用的具有苯酚侧基的降冰片烯型降冰片烯型重复单元的用途,其通常对正型光成像组合物有用,但不适于形成负型图像。

[0008] 另外,所报道的聚合物包含全氟烷基取代的单体,以提高组合物在成像曝光于合适的辐射并在水性介质中显影后的溶解特性。然而,在电子应用中的问题是氟的存在限制使用此类包含氟化单体的聚合物。例如,由于在电子器件制造中使用的介电聚合物中存在氟化物,因此有金属腐蚀的问题。另外,例如2-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙-2-醇(HFANB)是因包含氟化单体而价格变高的聚合物,对于本发明的应用来说不具有优势。

[0009] 因此,需要一种更加经济的永久性介电材料,该永久性介电材料不仅具有可光图案化性能,而且还维持形成自正型制剂的未曝光区域中的膜厚(即,低暗场损失(dark field loss))、固化后的低热回流(thermal reflow)、得到改善的下游工序的制造步骤所涉及的各种化学品及工序条件的稳定性(例如在包括再分配层(RDL)和/或溶剂反萃取操作的器件)等。

[0010] 因此,本发明的目的在于提供一种具有用于各种电子和/或光电子器件的制造用途的所述性质的有机聚合物材料。而且,本发明的目的还在于提供一种能够根据需要调整为用作正型或负型组合物的感光性组合物。

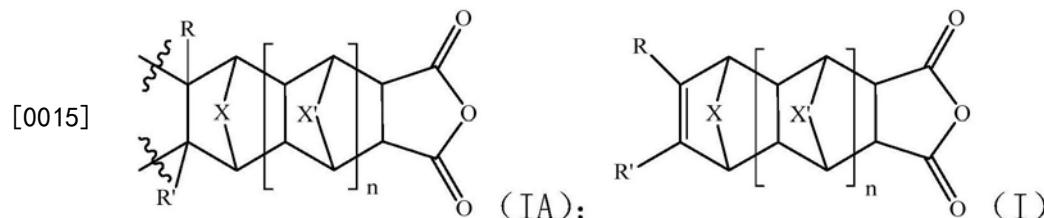
[0011] 在以下详细说明中明确本发明的其他目的和适用范围。

## 发明内容

[0012] 出乎意料地发现能够制造显现优异的光图案化特性的衍生自纳迪克酸酐的各种聚合物。例如,在合适的光活性化合物的存在下,将包含这些聚合物的组合物置于合适的“成像”光化辐射下时,会在用合适的显影介质处理后形成正型图像和负型图案。如此形成的亚微米级尺寸的图像适于制造以上所列举的各种电子器件及光电子器件。

[0013] 因此,提供一种聚合物,其包含:

[0014] a) 衍生自通式(I)的单体的通式(IA)的第一重复单元:



[0016] 其中

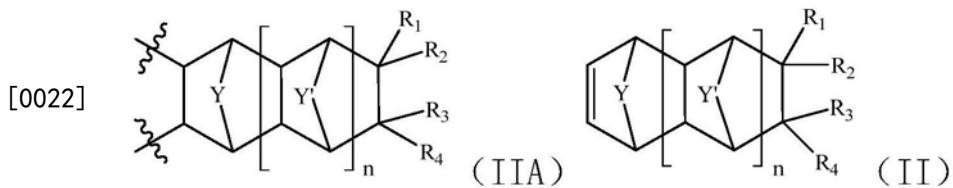
[0017] 表示与另一重复单元发生键合的部位;

[0018] n是0至3的整数;

[0019] X和X'相同或不同,且各自独立地选自CH<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>、O及S,其中CH<sub>2</sub>或CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>任选被(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)烷基取代;

[0020] R和R' 相同或不同，且各自独立地选自氢和(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)烷基；

[0021] b) 衍生自通式(II)的单体的通式(IIA)的第二重复单元:



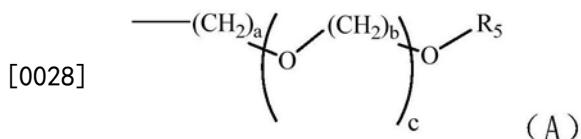
[0023] 其中

[0024]  表示与另一重复单元发生键合的部位；

[0025] n是0至3的整数；

[0026] Y和Y' 相同或不同，且各自独立地选自CH<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>、O及S；

[0027]  $R_1, R_2, R_3$  及  $R_4$  中的至少一个选自通式 (A) 的单价基团和通式 (B) 的单价基团：



[0029] - (CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-L-C(F<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-OH (B)

[0030] 其中

[0031] a是0至3的整数：

[0032] h为1至4的整数.

[0033] c是1至4的整数

[0034] [L]选自化学键、O及S:

[0035] R<sub>5</sub>选自氢、甲基、乙基、氟化或全氟化甲基或乙基、直链或支链经取代或未经取代的(C<sub>3</sub>—C<sub>12</sub>)烷基、经取代或未经取代的(C<sub>3</sub>—C<sub>8</sub>)环烷基、经取代或未经取代的(C<sub>1</sub>—C<sub>12</sub>)烷基(C<sub>3</sub>—C<sub>8</sub>)环烷基、经取代或未经取代的(C<sub>6</sub>—C<sub>10</sub>)芳基、经取代或未经取代的(C<sub>1</sub>—C<sub>12</sub>)烷基(C<sub>6</sub>—C<sub>10</sub>)芳基、经取代或未经取代的(C<sub>2</sub>—C<sub>12</sub>)酰基及经取代或未经取代的(C<sub>7</sub>—C<sub>11</sub>)芳酰基；

[0036] 余下的R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>及R<sub>4</sub>相同或不同，且各自独立地选自包括如下的组：氢、卤素、甲基、乙基、氟化或全氟化甲基或乙基、直链或支链经取代或未经取代的(C<sub>3</sub>—C<sub>12</sub>)烷基、经取代或未经取代的(C<sub>1</sub>—C<sub>6</sub>)烷氧基、经取代或未经取代的(C<sub>3</sub>—C<sub>8</sub>)环烷基、经取代或未经取代的(C<sub>7</sub>—C<sub>12</sub>)双环烷基及经取代或未经取代的(C<sub>7</sub>—C<sub>12</sub>)三环烷基、经取代或未经取代的(C<sub>1</sub>—C<sub>12</sub>)烷基(C<sub>3</sub>—C<sub>8</sub>)环烷基、经取代或未经取代的(C<sub>6</sub>—C<sub>10</sub>)芳基及经取代或未经取代的(C<sub>1</sub>—C<sub>12</sub>)烷基(C<sub>6</sub>—C<sub>16</sub>)芳基，其中所述取代基选自卤素、羟基、(C<sub>1</sub>—C<sub>6</sub>)烷基、(C<sub>1</sub>—C<sub>6</sub>)烷氧基、(C<sub>2</sub>—C<sub>6</sub>)烯基、(C<sub>3</sub>—C<sub>8</sub>)环烷基、(C<sub>7</sub>—C<sub>12</sub>)双环烷基、(C<sub>1</sub>—C<sub>6</sub>)烷氧基(C<sub>3</sub>—C<sub>6</sub>)烷基、(C<sub>1</sub>—C<sub>6</sub>)烷氧基(C<sub>3</sub>—C<sub>8</sub>)环烷基及(C<sub>1</sub>—C<sub>6</sub>)烷氧基(C<sub>7</sub>—C<sub>12</sub>)双环烷基。

[0037] 在本发明的另一方面，还提供一种包含上述聚合物、光活性化合物及溶剂的组合物。

附图说明

[0038] 本发明的实施方式参考以下附图和/或图像进行如下说明。所提供的附图是仅出于说明目的而提供的器件的简化部分的附图。

[0039] 图1表示本发明的实施方式的聚合物的切变依赖性或触变特性。

[0040] 图2A表示在本发明的一组合物实施方式中获得的线与空间图案的正型光刻图像的光学显微照片。

[0041] 图2B表示在本发明的另一组合物实施方式中获得的线与空间图案的正型光刻图像的光学显微照片。

[0042] 图3A表示从本发明的又一组合物实施方式获得的10μm过孔阵列图案的正型光刻图像的扫描电子显微照片(SEM)。

[0043] 图3B表示图3A的10μm过孔中一个的横截面图的扫描电子显微照片(SEM)。

[0044] 图4A表示从本发明的又一组合物实施方式获得的10μm过孔阵列图案的正型光刻图像的扫描电子显微照片(SEM)。

[0045] 图4B表示图4A的10μm过孔中一个的横截面图的扫描电子显微照片(SEM)。

[0046] 图5A至图5D表示包含参与热循环测试的本发明的感光性粘合剂组合物实施方式的铜阵列的光学显微照片。

## 具体实施方式

[0047] 根据本发明的实施方式涉及各种聚合物和组合物，包括包含衍生自通式(I)的单体的通式(IA)的纳迪克酸酐型重复单元和至少一个衍生自本文中所述的通式(II)的单体的通式(IIA)的重复单元的聚合物，但并不限于此。本发明的聚合物与至少一种光活性化合物组合使用时，可用作感光性组合物。此类组合物能够形成在微电子器件及光电子器件的制造中用作层的光成像膜。即，在成像曝光于光化辐射后，此类层(或膜)能够进行显影而形成图案化层(或膜)，其中该图案反映了通过其曝光层(或膜)的图像。以此方式，能够提供作为或将变成此类微电子和/或光电子器件的一部分的结构。

[0048] 本文中所用的术语具有如下含义：

[0049] 使用冠词“一(a/an)”及“该(the)”时，只要没有特别明示限定于一个指示对象则包括多个指示对象。

[0050] 由于本文及所附权利要求书中所用的涉及成分的量、反应条件等的所有数量、数值和/或表述在获得此类值时会受到各种不确定因素的影响，因此只要没有特别明示，则在所有情况下均应理解为由术语“约(about)”修饰。

[0051] 当本文中公开一个数值范围时，上述范围视为连续且包括该范围的最小值、最大值及该最小值与最大值之间的每一个值。而且，当范围涉及整数时，包括该范围的最小值与最大值之间的每一个整数。此外，当提供多个范围描述特征或特性时，可以合并该范围。换言之，只要没有特别明示，则应视为本文中所公开的所有范围包括其所包括的所有子范围。例如，从“1至10”的指定范围应视为包括最小值1与最大值10之间的所有子范围。范围1至10的示例性子范围包括1至6.1、3.5至7.8及5.5至10等，但并不限于此。

[0052] 本文中所使用的符号“”表示根据所示基团的结构与另一重复单元或另一原子、分子、基团或部分发生键合的部位。

[0053] 本文中所使用的“烃基”是指含有碳原子及氢原子的自由基，非限制性例子为烷基、环烷基、芳基、芳烷基、烷芳基及烯基。术语“卤代烃基”是指至少一个氢被卤素取代的烃基。术语全卤烃基是指所有的氢被卤素取代的烃基。术语“杂烃基”表示至少一个氢被杂原子取代的烃基。杂原子的例子包括O、S、N、Si、P等，但并不限于此。

[0054] 本文中所使用的“( $C_1-C_{15}$ ) 烷基”包括甲基和乙基、以及直链或支链丙基、丁基、戊基、己基、庚基及各种同系基团。具体的烷基为甲基、乙基、正丙基、异丙基及叔丁基。衍生表述如“( $C_1-C_{15}$ ) 烷氧基”、“( $C_1-C_{15}$ ) 硫烷基”、“( $C_1-C_{15}$ ) 烷氧基 ( $C_1-C_{15}$ ) 烷基”、“羟基 ( $C_1-C_{15}$ ) 烷基”、“( $C_1-C_{15}$ ) 烷基羰基”、“( $C_1-C_{15}$ ) 烷氧基羰基 ( $C_1-C_{15}$ ) 烷基”、“( $C_1-C_{15}$ ) 烷氧基羰基”、“氨基 ( $C_1-C_{15}$ ) 烷基”、“( $C_1-C_{15}$ ) 烷基氨基”、“( $C_1-C_{15}$ ) 烷基氨甲酰基 ( $C_1-C_{15}$ ) 烷基”、“( $C_1-C_{15}$ ) 二烷基氨甲酰基 ( $C_1-C_{15}$ ) 烷基”“单-或二- ( $C_1-C_{15}$ ) 烷基氨基 ( $C_1-C_{15}$ ) 烷基”、“氨基 ( $C_1-C_{15}$ ) 烷基羰基”“二苯基 ( $C_1-C_{15}$ ) 烷基”、“苯基 ( $C_1-C_{15}$ ) 烷基”、“苯基羰基 ( $C_1-C_{15}$ ) 烷基”及“苯氧基 ( $C_1-C_{15}$ ) 烷基”等应作相应的解释。

[0055] 本文中所使用的“环烷基”包括所有已知的环状自由基。“环烷基”的代表性例包括环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基等，但并不限于此。衍生表述如“环烷氧基”、“环烷基烷基”、“环烷基芳基”、“环烷基羰基”等应作相应的解释。

[0056] 本文中所使用的表述“( $C_2-C_6$ ) 烯基”包括乙烯基及直链或支链丙烯基、丁烯基、戊烯基及己烯基。同样地，表述“( $C_2-C_6$ ) 炔基”包括乙炔基及丙炔基、以及直链或支链丁炔基、戊炔基及己炔基。

[0057] 本文中所使用的表述“( $C_1-C_{15}$ ) 全氟烷基”表示所述烷基中的所有的氢原子被氟原子取代。说明性例子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、十一氟戊基及十三氟己基。衍生表述“( $C_1-C_{15}$ ) 全氟烷氧基”应当作相应的解释。

[0058] 本文中所使用的表述“( $C_6-C_{10}$ ) 芳基”表示经取代的或未经取代的苯基或萘基。经取代的苯基或萘基的具体例包括邻甲苯基、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。“经取代的苯基”或“经取代的萘基”还包括进一步在本文定义或本领域中已知的任何可能的取代基。衍生表述“( $C_6-C_{10}$ ) 芳基磺酰基”应当作相应的解释。

[0059] 本文中所使用的表述“( $C_6-C_{10}$ ) 芳基 ( $C_1-C_4$ ) 烷基”表示如本文中所定义的 ( $C_6-C_{10}$ ) 芳基进一步与如本文中所定义的 ( $C_1-C_4$ ) 烷基结合。代表性例子包括苄基、苯基乙基、2-苯基丙基、1-萘基甲基及2-萘基甲基等。

[0060] 如本文中所用，表述“( $C_1-C_6$ ) 酰基”应具有与“( $C_1-C_6$ ) 烷酰基”相同的含义，其也可以在结构上表示为“R-CO-”，其中R为如本文中所定义的 ( $C_1-C_5$ ) 烷基。而且，“( $C_1-C_5$ ) 烷基羰基”的含义应与 ( $C_1-C_5$ ) 酰基相同。具体而言，“( $C_1-C_5$ ) 酰基”应指甲酰基、乙酰基(乙酰基或 ethanoyl)、丙酰基、正丁酰基等。衍生表述如“( $C_1-C_6$ ) 酰氧基”和“( $C_1-C_4$ ) 酰氧基烷基”应当作相应的解释。同样地，“( $C_7-C_{11}$ ) 芳酰基”应指苯甲酰基、甲苯酰基、萘甲酰基等。

[0061] “卤素”或“卤代”表示氯、氟、溴及碘。

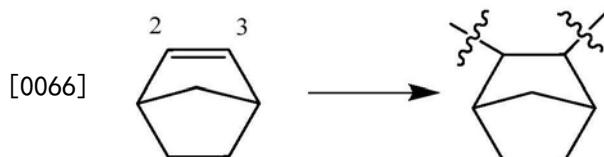
[0062] 广义上来说，术语“经取代的”可考虑包括有机化合物的所有可容许的取代基。在如本文所公开的一些具体实施方式中，术语“取代的”表示被一个以上的独立地选自 ( $C_1-C_6$ ) 烷基、( $C_2-C_6$ ) 烯基、( $C_1-C_6$ ) 全氟烷基、苯基、羟基、-CO<sub>2</sub>H、酯、酰胺、( $C_1-C_6$ ) 烷氧基、( $C_1-C_6$ ) 硫烷基、( $C_1-C_6$ ) 全氟烷氧基、-NH<sub>2</sub>、Cl、Br、I、F、-NH ( $C_1-C_6$ ) 烷基及-N (( $C_1-C_6$ ) 烷基)<sub>2</sub>中的取代基取代。然而，本领域技术人员已知的任何其他合适的取代基也可用于此类实施方式。

[0063] 在本文的正文、方案、实施例及表中具有不饱和化合价的任何原子被假定具有使化合价饱和适当量的氢原子。

[0064] 本文中所使用的术语“聚合物组合物”或“共聚组合物”在本文中可以互换使用、其

指包括至少一种合成的聚合物或共聚物以及来自引发剂、溶剂或伴随这种聚合物的合成的其他成分的残基，其中这种残基理解为未与所述聚合物共价键合。被视为“聚合物”或“聚合物组合物”的一部分的这种残基和其他成分通常与聚合物混合或共混、使得当此类在容器之间或在溶剂或分散介质之间转移时趋向于与聚合物一起存留。聚合物组合物也可以包括在合成聚合物之后添加的物质，以赋予或改变这种组合物的特定性质。这种物质包括以下将详细说明的溶剂、抗氧化剂、光引发剂、敏化剂及其他物质，但并不限于此。

[0065] 术语“衍生”表示聚合性重复单元例如由多环降冰片烯型单体聚合(形成)而成，根据通式(I)，所获得的聚合物由降冰片烯型单体的2,3匹配连接(enchainment)形成：



[0067] 术语“低k”通常是指介电常数小于热成形的二氧化硅的介电常数(3.9)，当使用“低k材料”时，视为材料的介电常数小于5。

[0068] 术语“感光性(photodefinable)”是指材料或材料组合物的特性，例如根据本发明的实施方式的聚合物组合物，其本身形成图案化层或结构。换言之，“感光性层”无需在其上形成其他材料层，例如光阻层来形成所述图案化层或结构。进一步可知，具有这种特性的聚合物组合物用于图案形成方案以形成图案化膜/层或结构。这种方案包括感光性材料或感光性层的“成像曝光”。这种成像曝光是指将该层的选定部分曝光于光化辐射，而未选定的部分将会受保护而免受光化辐射的曝光。

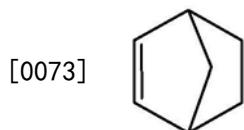
[0069] 术语“光激性地形成催化剂的物质(material that photonomically forms a catalyst)”是指当曝光于“光化辐射”时将破坏、分解或以一些其他方式改变其分子组成而形成能够引发聚合物中的交联反应的化合物的物质，其中，术语“光化辐射”是指包括任何类型且能够导致分子组成的所述变化的辐射。例如，不论所述辐射的来源的任何波长的紫外线或可视光辐射或来自合适的X射线和电子束来源的辐射。“光激性地形成催化剂”的适当材料的非限制性例子包括光产酸剂，如在下文中详述。通常，将“光激性地形成催化剂的材料”加热至合适的温度也会形成催化剂。所述曝光有时需要在负型图像显影之后实施，并通过适当辐射下的全面曝光(blanket exposure)而进行显影后的定影。

[0070] 与组合物关联使用的术语“固化(cure或curing)”，例如“固化组合物”是指组合物包含的至少部分可交联的组分至少部分交联。在本发明的一些实施方式中，交联足以使聚合物膜不溶于显影液，且在另一些实施方式中，聚合物膜不溶于常用溶剂。本领域技术人员能够理解，交联的存在和交联度(交联密度)可以通过多种方法例如动态机械分析(DMA)来测定。该方法测定涂层或聚合物的游离膜的玻璃转移温度及交联密度。固化材料的此类物理性质与交联网络的结构有关。交联密度值越高，表示涂层或膜中的交联度越高。

[0071] 单体

[0072] 如本文中所述，根据本发明的聚合物实施方式的一部分的各种单体是在本领域中通常已知的单体。通常，本发明的聚合物包含各种“多环”重复单元。如本文中所定义，术语“多环烯烃(polycyclic olefin)”或“聚环烯烃(polycycloolefin)”含义相同，并且可互换地用于表示用于制备本发明的聚合物的一些单体化合物。作为所述化合物或单体的代表性

例子为“降冰片烯型”单体，在本文中通常称作加成可聚合的单体(或所得重复单元)，包括至少一个如下所示的至少一个降冰片烯部分。

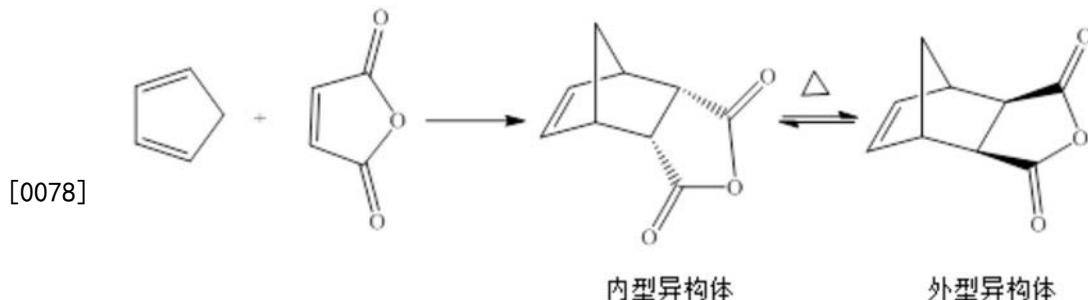


[0074] 根据本发明的一些实施方式包括的最简单的降冰片烯型单体或多环烯烃单体是降冰片烯本身，也称作双环[2.2.1]庚-2-烯。但是，本文中所用的术语降冰片烯型单体或重复单元是指降冰片烯本身以及任何经取代的降冰片烯或其经取代或未经取代的更高级的环状衍生物。所述单体的代表性例子包括但不限于双环[2.2.2]辛-2-烯、1,2,3,4,4a,5,8,8a-八氢-1,4:5,8-二甲桥萘(1,2,3,4,4a,5,8,8a-八氢-1,4:5,8-dimethanonaphthalene)、1,4,4a,5,6,7,8,8a-八氢-1,4-环氧基-5,8-甲桥萘等。

[0075] 具体而言，文献中已知有一些在通式(I)范围内的纳迪克酸酐型单体，并能够通过任意本领域技术人员已知的步骤进行合成。具体而言，用于制备本文中使用的通式(I)的单体的起始材料是已知的或可以购得。本文所采用的单体可以与一些前体化合物同样地通过引用文献中所记载且在本文中也描述的制备类似化合物的方法来制备。

[0076] 通常，制备通式(I)的单体的经济途径(其中n=0,X=CH<sub>2</sub>,R和R'是氢)取决于环戊二烯(CPD)在合适的反应温度下与马来酸酐进行反应的狄尔斯-阿尔德加成反应，所述合适的反应温度通常在升高至形成通式(I)的单体的温度，(其中n=0,X=CH<sub>2</sub>,R和R'是氢)通常通过以下反应方案I来表示：

[0077] 方案I

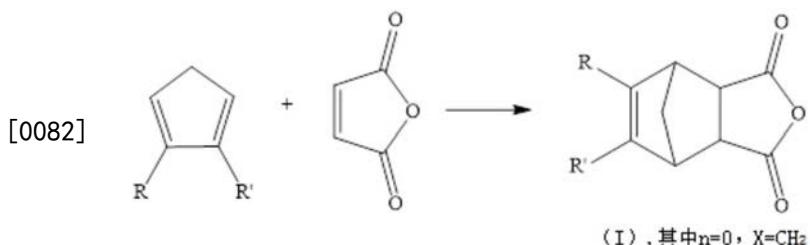


(I), 其中n=0, X=CH<sub>2</sub>, R, R' =H

[0079] 如反应I所示，如此形成的纳迪克酸酐以两种立体异构形式存在，即内型异构体和外型异构体。通常，先形成动力学产物的内型异构体，然后如下所示通过将其加热至各种温度来热异构化为外型异构体。例如，以高于190℃的温度加热内型-纳迪克酸酐2小时，可获得45/55的内型/外型异构体的共晶组合物。例如参考R.Madan, et al., Prog.Polym.Sci., Vol.23, 621-663 (1998)。应当注意，如以下进一步说明，内型/外型异构体的所有异构比率均适于形成本发明的聚合物。

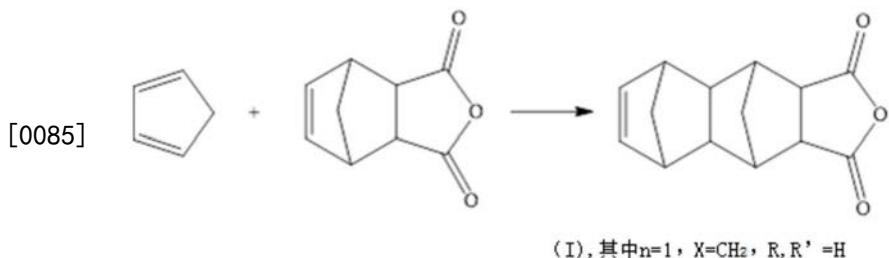
[0080] 同样地，各种其他通式(I)的起始单体(其中n=0,X=CH<sub>2</sub>)能够通过使用合适的起始用双烯来制备，例如，2,3-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)二烷基-环戊二烯和马来酸酐或方案II所示的期望的适当取代的马来酸酐。而且，通式(I)的其他单体能够采用同样的方法，其中X不是CH<sub>2</sub>。

[0081] 方案II



[0083] 同样地,各种其他通式(I)的单体(其中n是1、2或3)能够通过使用作为双烯的所需环戊二烯和进一步在狄尔斯-阿尔德反应中作为亲双烯体的在方案I或方案II中获得的初始加合物来制备。将在方案III,对其进一步进行说明,其中通式(I)的单体(其中n=1,X=CH<sub>2</sub>,R和R'是氢)通过在方案I获得的加合物在狄尔斯-阿尔德反应条件下进一步与环戊二烯进行反应来制备。

[0084] 方案III



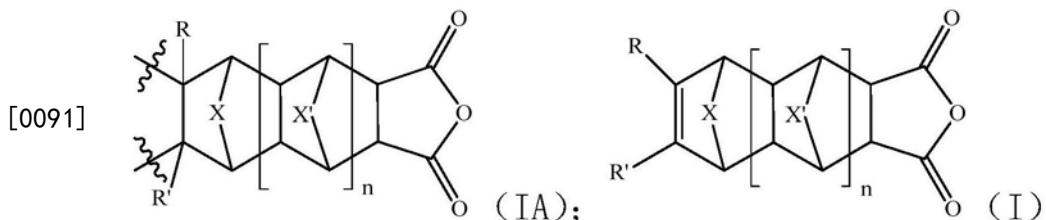
[0086] 因此,应当理解在通式(I)的范围内的各种其他单体能够同样地通过本领域技术人员熟知的方法制备,或能够按照任意其他已知文献中的步骤来制备。而且,在通式(I)的范围内的一些单体也可以购得。

[0087] 同样地,如本文中所述的通式(II)或(III)的各种其他的单体是本领域技术人员已知的或者可以购得。而且,通式(II)和(III)的单体能够通过与上述类似的步骤合成。

[0088] 聚合物

[0089] 在本发明的一方面,提供一种聚合物,其包括:

[0090] a)衍生自通式(I)的单体的通式(IA)的第一重复单元:



[0092] 其中

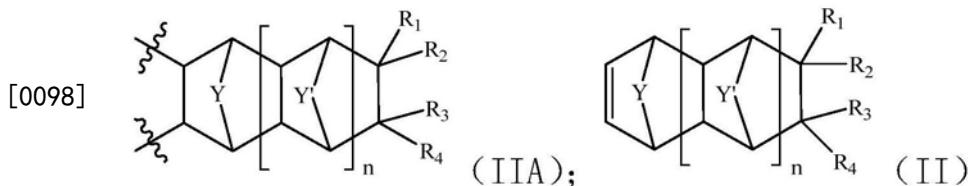
[0093] 表示与另一重复单元发生键合的部位;

[0094] n是0至3的整数;

[0095] X和X'相同或不同,且各自独立地选自CH<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>、O及S,其中CH<sub>2</sub>或CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>任选被(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)烷基取代;

[0096] R和R'相同或不同,且各自独立地选自氢和(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)烷基;

[0097] b)衍生自通式(II)的单体的通式(IIA)的第二重复单元:



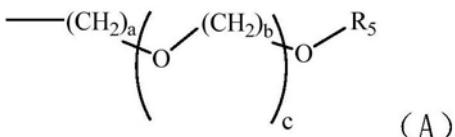
[0099] 其中

[0100]  表示与另一重复单元发生键合的部位；

[0101] n是0至3的整数；

[0102] Y和Y' 相同或不同，且各自独立地选自CH<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>、O及S；

[0103] R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>及R<sub>4</sub>中的至少一个选自通式(A)的单价基团和通式(B)的单价基团：



[0105] -(CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-L-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-OH (B)

[0106] 其中

[0107] a是0至3的整数；

[0108] b为1至4的整数；

[0109] c是1至4的整数；

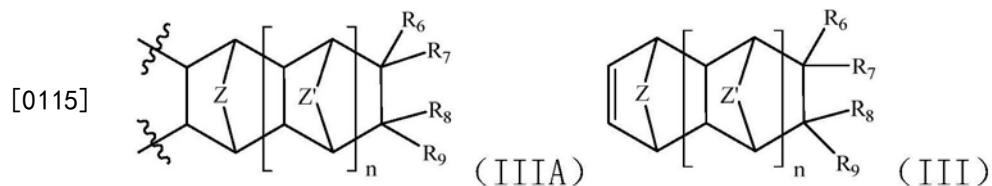
[0110] L选自化学键、O及S；

[0111] R<sub>5</sub>选自氢、甲基、乙基、氟化或全氟化甲基或乙基、直链或支链经取代或未经取代的(C<sub>3</sub>—C<sub>12</sub>)烷基、经取代或未经取代的(C<sub>3</sub>—C<sub>8</sub>)环烷基、经取代或未经取代的(C<sub>1</sub>—C<sub>12</sub>)烷基(C<sub>3</sub>—C<sub>8</sub>)环烷基、经取代或未经取代的(C<sub>6</sub>—C<sub>10</sub>)芳基、经取代或未经取代的(C<sub>1</sub>—C<sub>12</sub>)烷基(C<sub>6</sub>—C<sub>10</sub>)芳基、经取代或未经取代的(C<sub>2</sub>—C<sub>12</sub>)酰基及经取代或未经取代的(C<sub>7</sub>—C<sub>11</sub>)芳酰基；

[0112] 余下的R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>及R<sub>4</sub>相同或不同，且各自独立地选自包括如下的组：氢、卤素、甲基、乙基、氟化或全氟化甲基或乙基、直链或支链经取代或未经取代的(C<sub>3</sub>—C<sub>12</sub>)烷基、经取代或未经取代的(C<sub>1</sub>—C<sub>6</sub>)烷氧基、经取代或未经取代的(C<sub>3</sub>—C<sub>8</sub>)环烷基、经取代或未经取代的(C<sub>7</sub>—C<sub>12</sub>)双环烷基及经取代或未经取代的(C<sub>7</sub>—C<sub>12</sub>)三环烷基、经取代或未经取代的(C<sub>1</sub>—C<sub>12</sub>)烷基(C<sub>3</sub>—C<sub>8</sub>)环烷基、经取代或未经取代的(C<sub>6</sub>—C<sub>10</sub>)芳基及经取代或未经取代的(C<sub>1</sub>—C<sub>12</sub>)烷基(C<sub>6</sub>—C<sub>16</sub>)芳基，其中所述取代基选自卤素、羟基、(C<sub>1</sub>—C<sub>6</sub>)烷基、(C<sub>1</sub>—C<sub>6</sub>)烷氧基、(C<sub>2</sub>—C<sub>6</sub>)烯基、(C<sub>3</sub>—C<sub>8</sub>)环烷基、(C<sub>7</sub>—C<sub>12</sub>)双环烷基、(C<sub>1</sub>—C<sub>6</sub>)烷氧基(C<sub>3</sub>—C<sub>6</sub>)烷基、(C<sub>1</sub>—C<sub>6</sub>)烷氧基(C<sub>3</sub>—C<sub>8</sub>)环烷基及(C<sub>1</sub>—C<sub>6</sub>)烷氧基(C<sub>7</sub>—C<sub>12</sub>)双环烷基。

[0113] 有利的是，现已发现，本文所述的纳迪克酸酐的聚合物能够从以如上所述的各种内型/外型异构体比率存在的纳迪克酸酐重复单元中获得。出乎意料地，现已发现，由纯外型纳迪克酸酐形成的聚合物在有机溶剂和显影溶剂(例如四甲基氢氧化铵(TMAH))中显示出得到改善的溶解性。更重要的是，由纯外型纳迪克酸酐形成的聚合物显示在如下具体实施例中所描述的触变特性。本文所用的“触变性”是时间依赖性剪切稀化特性。即，聚合物溶液在静态条件下显示高粘性，并在受到应力(时间依赖性粘度)时流动(变稀，低粘度)。然后聚合物溶液会经规定的时间恢复高粘度状态。因此，本发明的聚合物在需要在静态条件下显示高粘度，同时在应力下显示易流动性的一些应用中提供独有的优点。例如，需要在包括半导体器件等的各种电气和/或机械部件的制造期间进行聚合性材料的底部填充的应用。

[0114] 在本发明的一实施方式中，发明的聚合物还包含互不相同的由通式(IIIA)表示的一个以上的重复单元，所述重复单元衍生自相应的通式(III)的单体：



[0116] 其中

[0117]  表示与另一重复单元发生键合的部位；

[0118] n是0至3的整数；

[0119] Z和Z' 相同或不同,且各自独立地选自CH<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>、O及S;

[0120] R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>及R<sub>9</sub>相同或不同,且独立地选自包括如下的组:氢、甲基、乙基、氟化或全氟化甲基或乙基、直链或支链经取代或未经取代的(C<sub>3</sub>-C<sub>25</sub>)烃基、经取代或未经取代的(C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>)杂烃基、经取代或未经取代的(C<sub>3</sub>-C<sub>25</sub>)环状烃基、经取代或未经取代的(C<sub>6</sub>-C<sub>25</sub>)多环烃基、经取代或未经取代的(C<sub>3</sub>-C<sub>25</sub>)环状杂烃基及经取代或未经取代的(C<sub>6</sub>-C<sub>25</sub>)多环杂烃基;

[0121] 根据本发明的聚合物能够通过在文献中已知的任意方法制备,例如参考美国专利第9,341,949号,相关部分通过参考引入本文中。

[0122] 通常，本发明的聚合物通过使用过渡金属催化剂和活化剂或助催化剂的乙烯加成聚合方法制备。有利的是，现已发现，各种钯催化剂与助催化剂的组合能够用于聚合纳迪克酸酐和各种其他单体，包括至少一个通式(II)的单体和一个以上的通式(III)的单体。

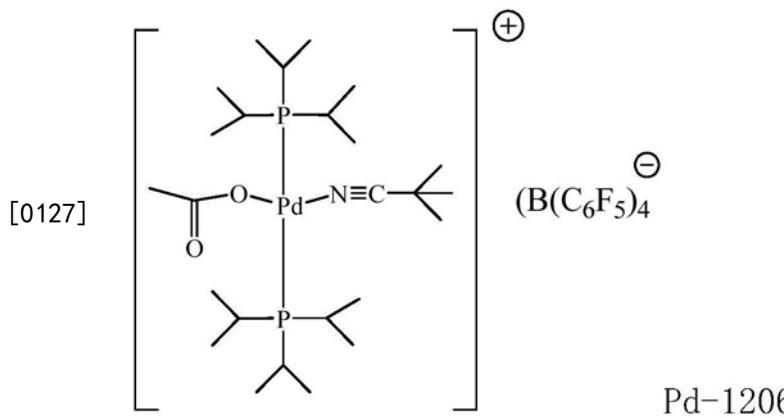
[0123] 因此，在本发明的一些实施方式，本发明的聚合物组合使用本文所述的钯催化剂和通式的助催化剂来制备：

[0124]  $M_d^{\oplus} Z^{\ominus}$ , 其中  $M_d^{\oplus}$  是选自锂、钠、钾、铯、钡、铵或直链或支链四 ( $C_1-C_4$ ) 烷基铵的阳离子;

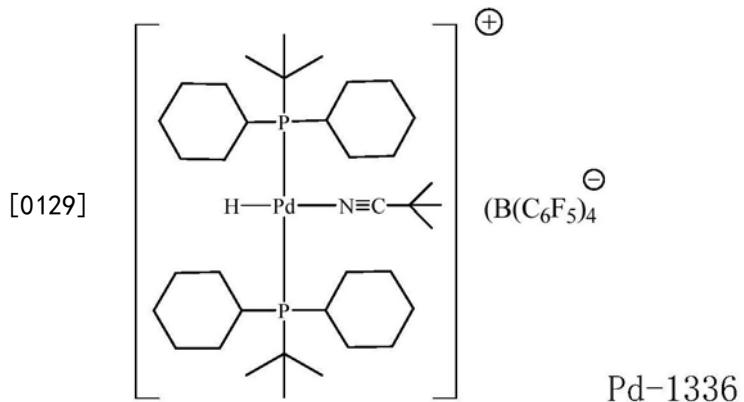
[0125]  $\exists$  是选自

$B(C_6F_5)_4^-$ 、 $B[C_6H_3(CF_3)_2]_4^-$ 、 $B(C_6H_5)_4^-$ 、 $[Al(OC(CF_3)_2C_6F_5)_4]^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $AsF_6^-$ 、 $SbF_6^-$ 、 $(CF_3SO_2)N^-$ 或 $CF_3SO_3^-$ 的弱配位阴离子。

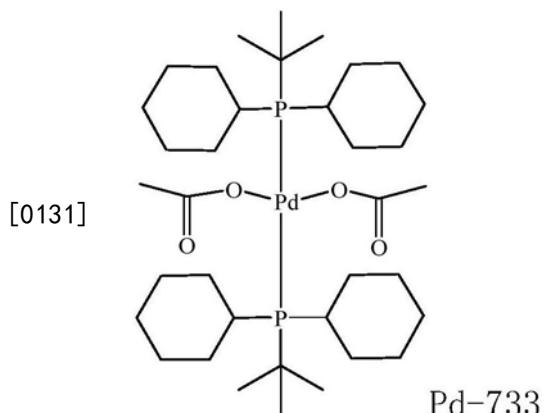
[0126] 钯催化剂的非限制性例子包括如下：



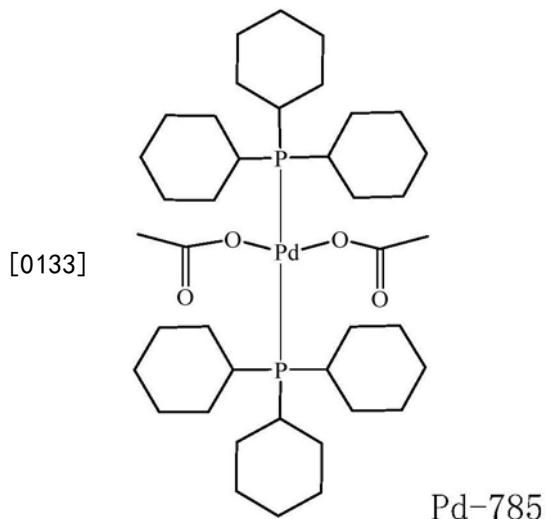
[0128] (叔丁基腈) (三异丙基膦)<sub>2</sub>乙酸四(五氟苯基)硼酸钯(II)；



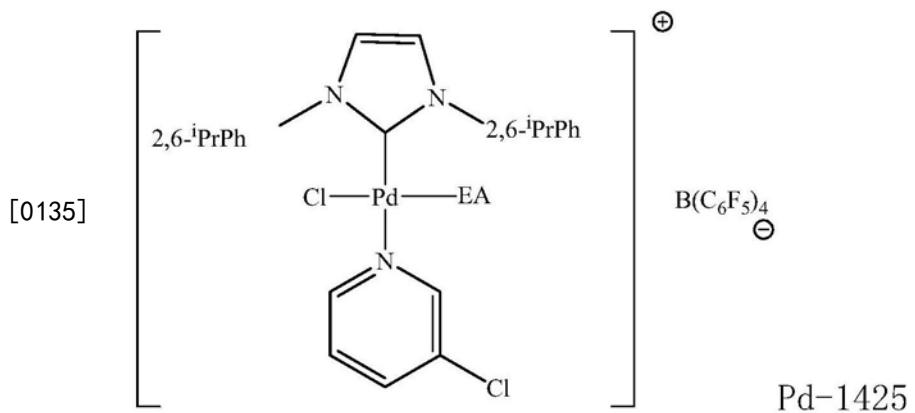
[0130] (叔丁基腈) (二环己基异丙基膦)<sub>2</sub>氢化四(五氟苯基)硼酸钯(II)；



[0132] (二环己基异丙基膦)<sub>2</sub>二乙酸钯(II)；

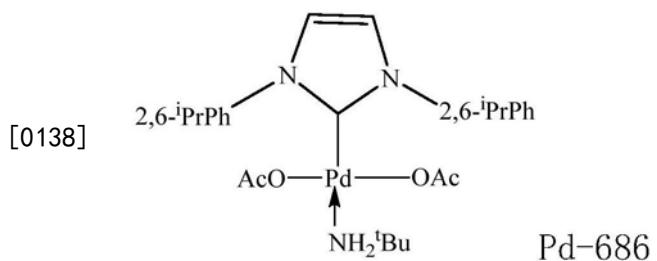


[0134] (三环三环己基膦)<sub>2</sub>二乙酸钯 (II) ;

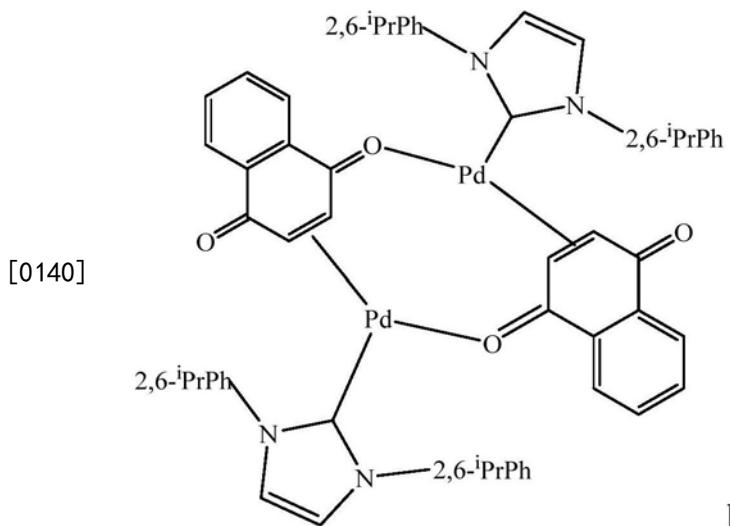


[0136] (1,3-双(2,6-二异丙基苯基)-2,3-二氢-1H-咪唑-2-亚基) (3-氯吡啶)

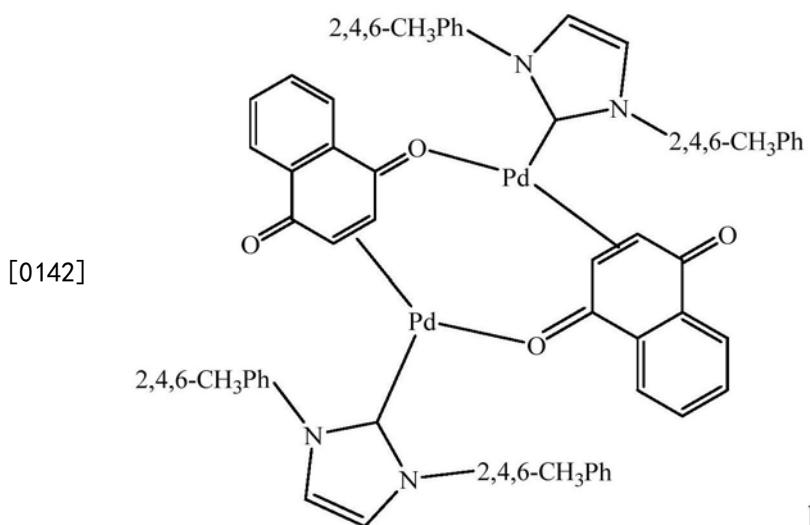
[0137] (乙酸乙酯) 氯四(五氟苯基) 硼酸钯 (II) ;



[0139] (1,3-双(2,6-二异丙基苯基)-2,3-二氢-1H-咪唑-2-亚基) (叔丁胺) 二乙酸钯 (II) ;



[0141] 二钯(0), 双[1,3-双(2,6-二异丙基苯基)(disopropylphenyl)]-2,3-二氢-1H-咪唑-2-亚基]双[(1,4-萘二酮);



[0143] 1,3-双(2,4,6-三甲基苯基)咪唑-2-亚基(1,4-萘醌)钯(0)二聚体

[0144] 助催化剂的非限制性例子包括锂四(五氟苯基)硼酸醚络合物(LiFABA-[Li(OEt<sub>2</sub>)<sub>2.5</sub>][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>])和N,N-二甲基苯铵四(五氟苯基)-硼酸锂(DANFABA)等。

[0145] 因此,通过使用合适的本文中所述的钯催化剂和所述合适的助催化剂的组合能够制备本发明的乙烯加成聚合物。即,如本文所述制备的各聚合物通过降冰片基链的2,3-匹配连接获得,所述降冰片基链通过具有通式(IA)和(IIA)的重复单元的聚合物和通式(IIIA)的重复单元(若有使用)的组合获得。通常,聚合能够用所需的溶剂在溶液中进行或进行本体聚合(in mass)。而且,应当注意,各单体的反应性可能与所用催化剂不同,因此通常将单体以所需比例计量加入反应混合物中,以促进如本领域中已知那样使用的各种单体的聚合。

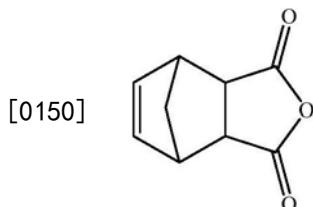
[0146] 还应当注意,本发明的聚合物通常分别包含至少一个通式(I)和(II)的单体。然而,本发明的聚合物能够包含互不相同的一个以上的通式(I)和(II)的单体,所有这些组合均属于本发明的一部分。因此,在本发明的一实施方式中,本发明的聚合物包含不同的两个以上的通式(I)的重复单元和至少一个通式(II)的单体。在本发明的另一实施方式中,本发

明的聚合物包含不同的两个以上的通式(II)的重复单元和至少一个通式(I)的单体。在本发明的又一实施方式中,本发明的聚合物包含至少一个通式(I)的单体、至少一个通式(II)的单体及至少一个通式(III)的单体。

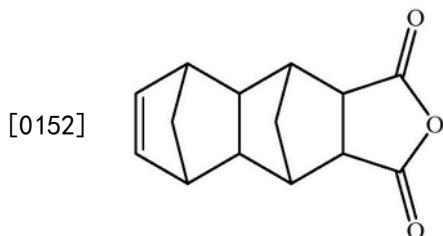
[0147] 任意摩尔比的一个以上的通式(I)的单体能够与一个以上的通式(II)和/或(III)的单体一同使用来形成本发明的聚合物。因此,本发明的聚合物通常包含约1摩尔%至约99摩尔%的通式(IA)的重复单元。余下的重复单元衍生自一个以上的通式(IIA)和(IIIA)的重复单元的组合。因此,在一些实施方式中,本发明的共聚物具有通式(IA)的重复单元:通式(IIA)的重复单元=约1:99至99:1的摩尔比率;在另一些实施方式中可以为2:98至98:2。因此,在一些实施方式中,(IA)至(IIA)的摩尔比率可以为5:95、10:90、20:80、30:70、50:50、60:40、70:30、80:20、90:10等。同样地,本发明的聚合物能够是包含任意通式(IA)、(IIA)或(IIIA)的单体重复单元的组合的三聚体,其中重复单元的摩尔比可以是40:30:30、40:40:20、50:20:30、50:25:25、50:30:20、50:40:10、50:45:5、60:20:20等。同样地,根据本发明,还能够形成包含三个以上的不同重复单元的聚合物。

[0148] 通常,关于为R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>……定义的各种可能的取代基,应当注意除非有具体基团定义为例如通式(II)的单体的通式(A)或(B)的基团,这些取代基能够广义地定义为“烃”基。如上文中所定义,该“烃基”的定义包括任何C<sub>1</sub>至C<sub>30</sub>烷基、芳基、芳烷基、烷芳基、环烷基或杂烷基。代表性烷基包括但不限于甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、新戊基、己基、庚基、辛基、壬基及癸基。代表性环烷基包括但不限于金刚烷基、环戊基、环己基及环辛基。代表性芳基包括但不限于苯基、萘基、蒽基。代表性芳烷基包括但不限于苄基及苯乙基。此外,应当注意上述烃基可经取代,即至少一个氢原子可经例如(C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)烷基、卤烷基、全卤烷基、芳基和/或环烷基取代。代表性经取代的环烷基尤其包括4-叔丁基环己基和2-甲基-2-金刚烷基。非限制性的代表性的经取代的芳基为4-叔丁基苯基。

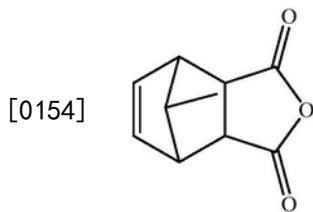
[0149] 如已述,本文所述的在通式(I)的范围内的任意单体能够用于形成本发明的聚合物。在本发明的一些实施方式中,本发明的聚合物无任何限制地包含衍生自单体的第一重复单元,所述单体选自包括如下的组:



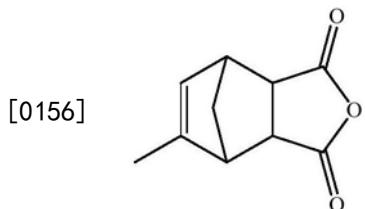
[0151] 3a,4,7,7a-四氢-4,7-亚甲基异苯并呋喃-1,3-二酮(纳迪克酸酐);



[0153] 3a,4,4a,5,8,8a,9,9a-八氢-4,9:5,8-二亚甲基萘并[2,3-c]呋喃-1,3-二酮(TD-酸酐);



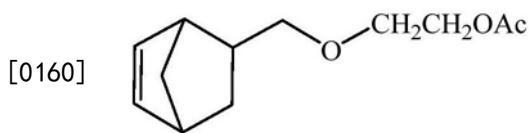
[0155] 8-甲基-3a,4,7,7a-四氢-4,7-亚甲基异苯并呋喃-1,3-二酮；及



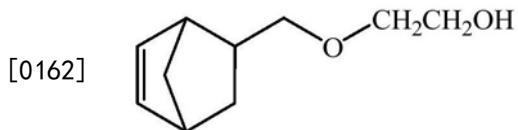
[0157] 5-甲基-3a,4,7,7a-四氢-4,7-亚甲基异苯并呋喃-1,3-二酮。

[0158] 并且,应当理解,本发明的聚合物可以包含一个以上的不同的衍生自各通式(I)的单体的重复单元。所有这些组合均在本发明的范围内。因此,在一些实施方式中,本发明的聚合物包含衍生自通式(I)的对应单体的两个不同的通式(IA)的重复单元。

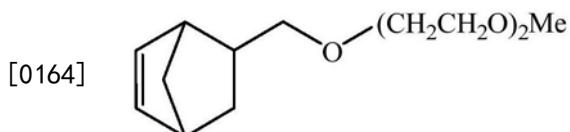
[0159] 在又一些实施方式中,本发明的聚合物包含一个以上的不同的衍生自通式(II)的各单体的通式(IIA)第二重复单元。这些通式(II)的单体的非限制性例子选自包括如下的组:



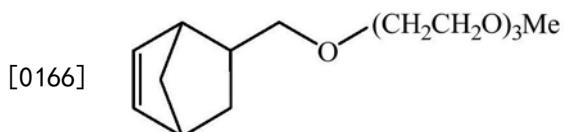
[0161] 2-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲氧基)乙基乙酸酯(NBCH<sub>2</sub>GlyOAc)；



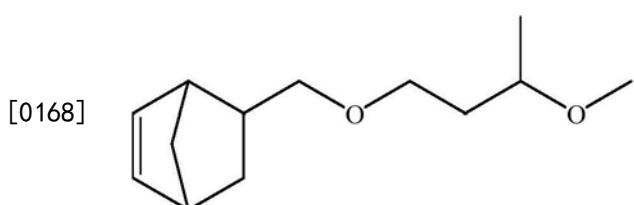
[0163] 2-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲氧基)乙醇(NBCH<sub>2</sub>GlyOH)；



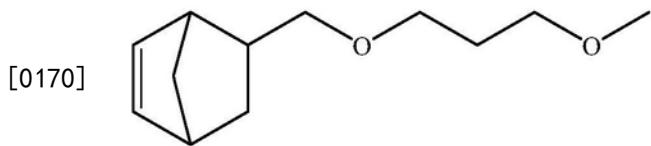
[0165] 三氧杂壬烷降冰片烯(NBTON)；



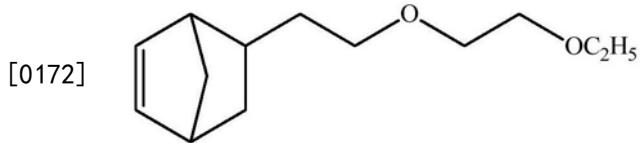
[0167] 四氧杂十二烷降冰片烯(NBTODD)；



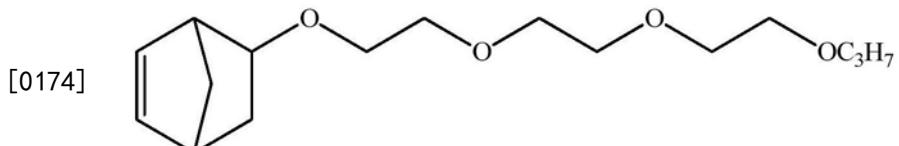
[0169] 5-(3-甲氧基丁氧基)甲基-2-降冰片烯(NB-3-MBM)；



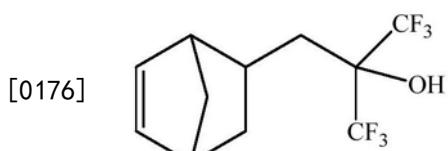
[0171] 5-(3-甲氧基丙氧基)甲基-2-降冰片烯(NB-3-MPM)；



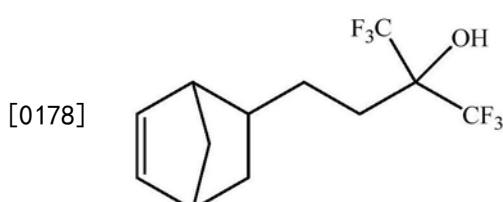
[0173] 5-(2-(2-乙氧基乙氧基)乙基)双环[2.2.1]庚-2-烯；



[0175] 5-(2-(2-(2-丙氧基乙氧基)乙氧基)乙氧基)双环[2.2.1]庚-2-烯；



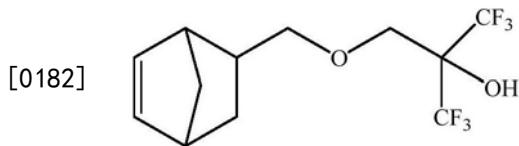
[0177] 2-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙-2-醇(HFANB)；



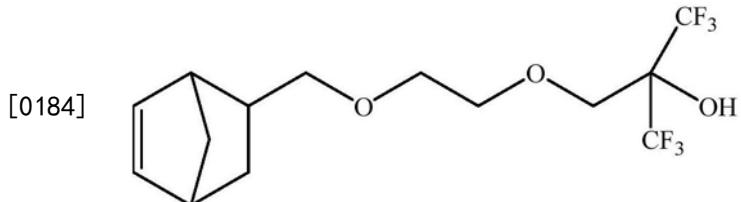
[0179] 4-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)-1,1,1-三氟-2-(三氟甲基)丁-2-醇(HFACH<sub>2</sub>NB)；



[0181] 5-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)-1,1,1-三氟-2-(三氟甲基)戊-2-醇(HFACH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NB)；



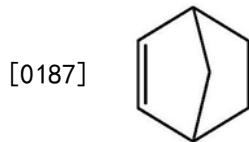
[0183] 2-((双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲氧基)甲基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙-2-醇；及



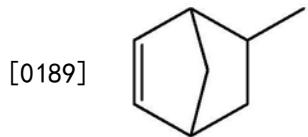
[0185] 2-((2-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲氧基)乙氧基)甲基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙-

2-醇 (GlyHFIPNB)。

[0186] 在本发明的另一方面，本发明的聚合物还包含一个以上的衍生自任意降冰片烯型单体重复单元。具体而言，本发明的聚合物进一步包含一个以上的衍生自各通式 (III) 的单体的通式 (IIIA) 的特殊重复单元。可以使用的例示性通式 (III) 的单体无任何限制地选自包括如下的组：



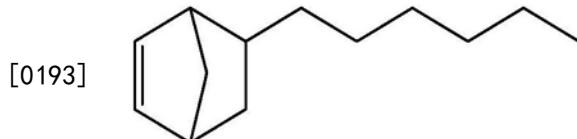
[0188] 双环[2.2.1]庚-2-烯 (NB)；



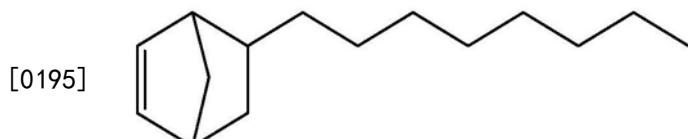
[0190] 5-甲基双环[2.2.1]庚-2-烯 (MeNB)；



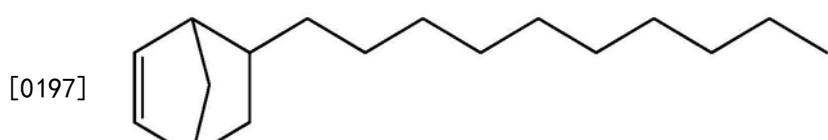
[0192] 5-乙基双环[2.2.1]庚-2-烯 (EtNB)；



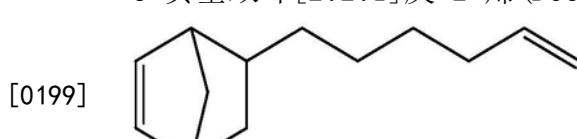
[0194] 5-己基双环[2.2.1]庚-2-烯 (HexNB)；



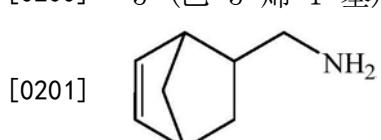
[0196] 5-辛基双环[2.2.1]庚-2-烯 (OctNB)；



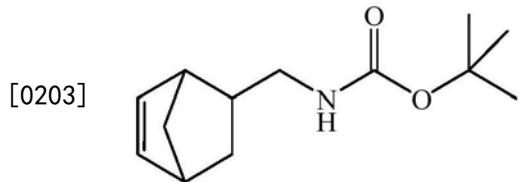
[0198] 5-癸基双环[2.2.1]庚-2-烯 (DecNB)；



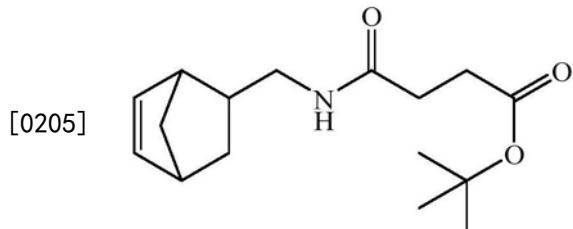
[0200] 5-(己-5-烯-1-基)双环[2.2.1]庚-2-烯 (HexenylNB)；



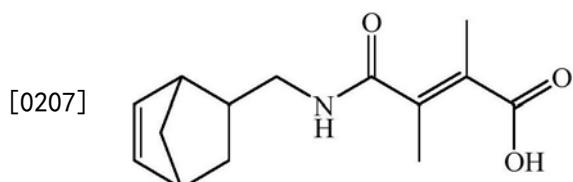
[0202] 双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲胺;



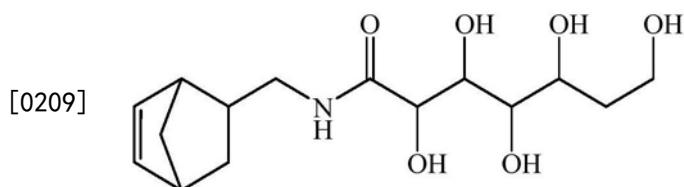
[0204] 叔丁基(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲基)氨基甲酸酯;



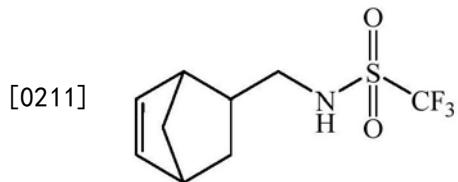
[0206] 4-((双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲基)氨基)-4-氧化丁酸叔丁酯;



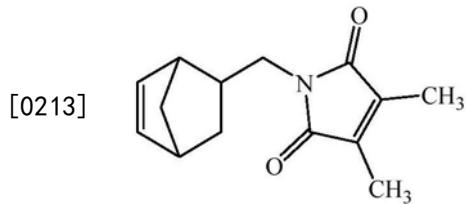
[0208] (E)-4-((双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲基)氨基)-2,3-二甲基-4-氧化丁-2-烯酸;



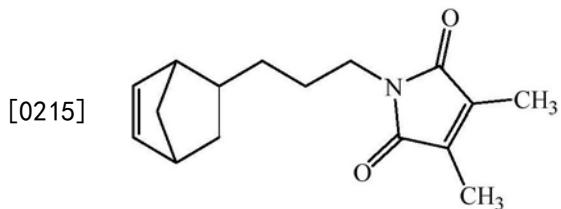
[0210] N-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲基)-2,3,4,5,7-五羟基庚酰胺;



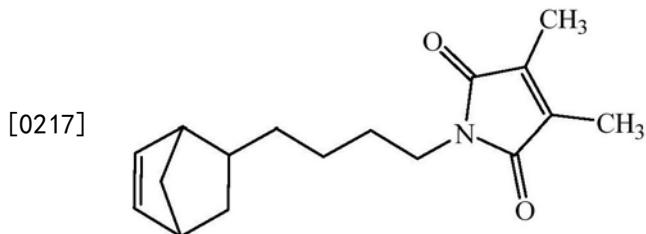
[0212] N-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲基)-1,1,1-三氟甲磺酰胺;



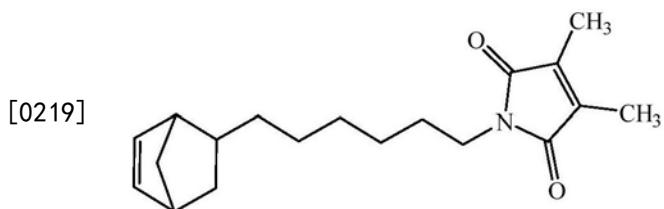
[0214] 1-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲基)-3,4-二甲基-1H-吡咯-2,5-二酮(MeDMMINB);



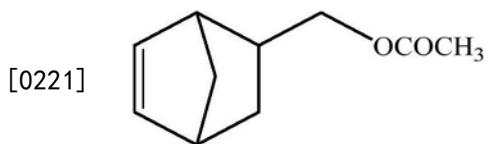
[0216] 1-(3-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)丙基)-3,4-二甲基-1H-吡咯-2,5-二酮  
(PrDMMINB)；



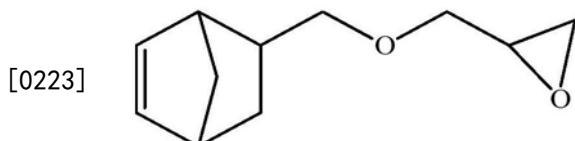
[0218] 1-(4-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)丁基)-3,4-二甲基-1H-吡咯-2,5-二酮  
(BuDMMINB)；



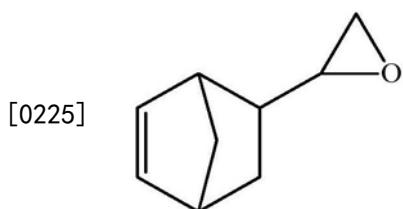
[0220] 1-(6-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)己基)-3,4-二甲基-1H-吡咯-2,5-二酮  
(HexDMMINB)；



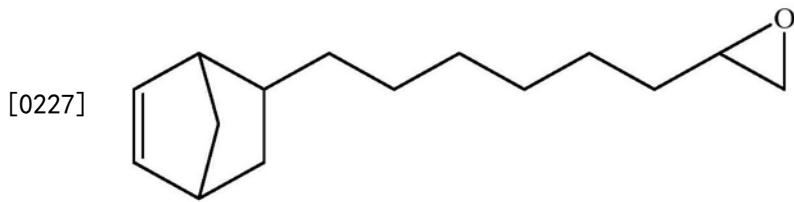
[0222] 双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲基乙酸酯 (NBMe0Ac)；



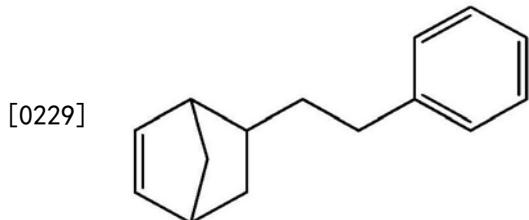
[0224] 2-((双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲氧基)甲基)环氧乙烷 (MGENB)；



[0226] 2-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)环氧乙烷；



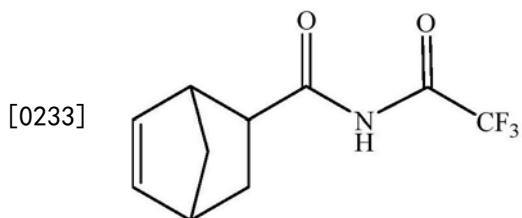
[0228] 2-(6-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)己基)环氧乙烷；及



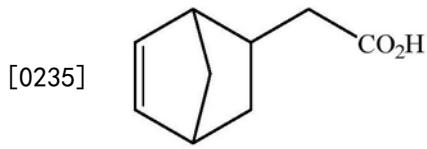
[0230] 5-苯乙基双环[2.2.1]庚-2-烯(PENB)；



[0232] 双环[2.2.1]庚-5-烯-2-羧酸；



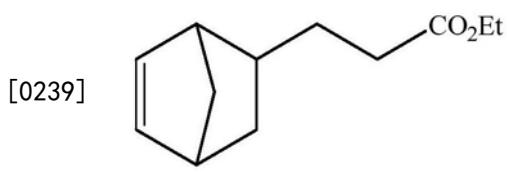
[0234] N-(2,2,2-三氟乙酰基)双环[2.2.1]庚-5-烯-2-甲酰胺；



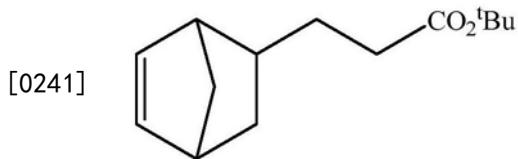
[0236] 2-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)乙酸(NBCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H)；



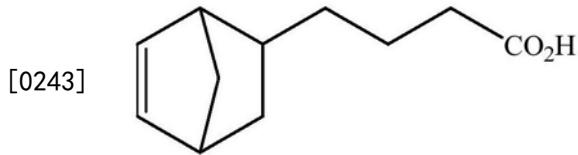
[0238] 3-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)丙酸(NBCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H)；



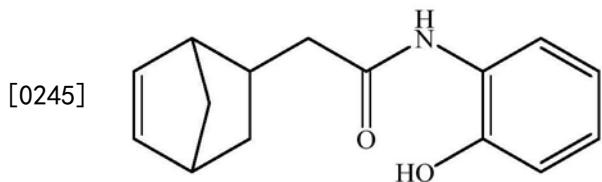
[0240] 3-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)丙酸乙酯；



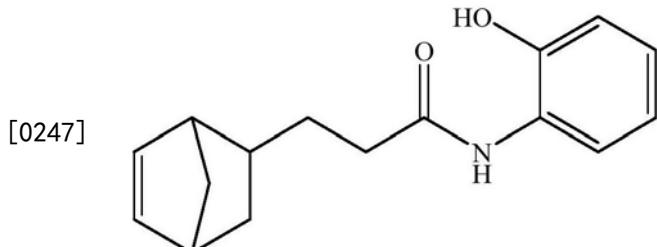
[0242] 3-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)丙酸叔丁酯；



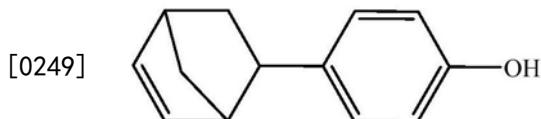
[0244] 4-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)丁酸 (NBCH2CH2CH2CO2H)；



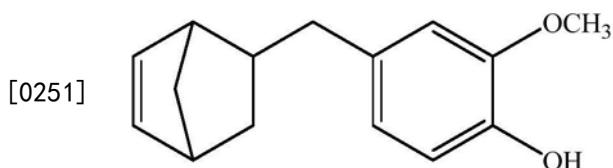
[0246] 2-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)-N-(2-羟基苯基)乙酰胺；



[0248] 3-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)-N-(2-羟基苯基)丙酰胺；

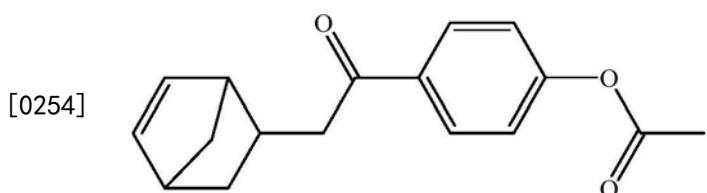


[0250] 4-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)苯酚；及

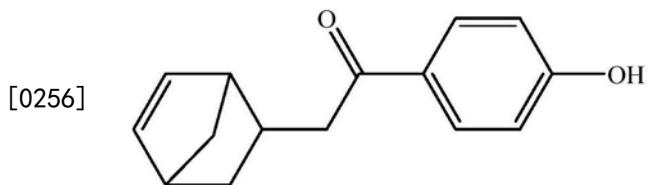


[0252] 4-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲基)-2-甲氧基苯酚。

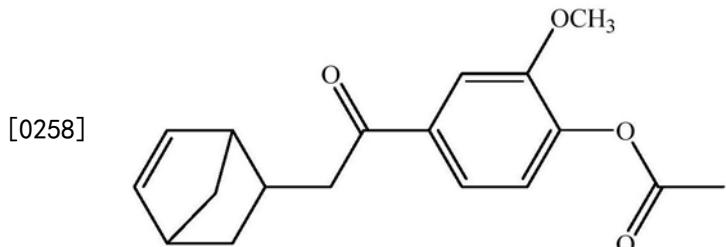
[0253] 最后，本发明的聚合物可以包含一个以上的其他已知的降冰片烯型单体，其无任何限制地包括如下：



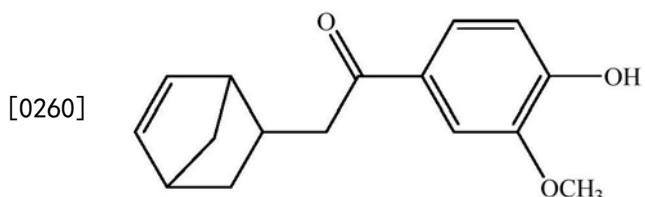
[0255] 4-(2-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)乙酰基)苯基乙酸酯 (NBCH2C(=O)PhOAc)；



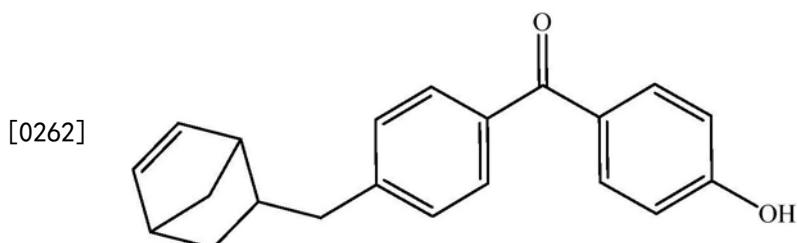
[0257] 2-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)-1-(4-羟基苯基)乙烷-1-酮 ( $\text{NBCH}_2\text{C(O)PhOH}$ ) ;



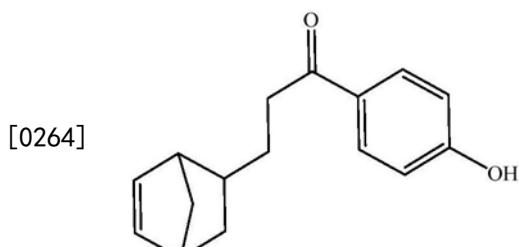
[0259] 4-(2-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)乙酰基)-2-甲氧基苯基乙酸酯;



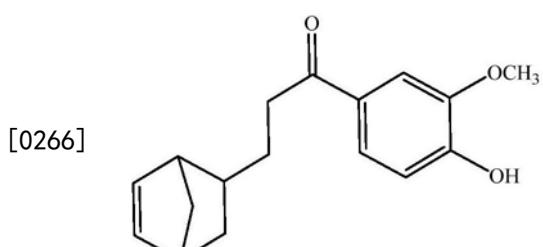
[0261] 2-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)-1-(4-羟基-3-甲氧基苯基)乙烷-1-酮;



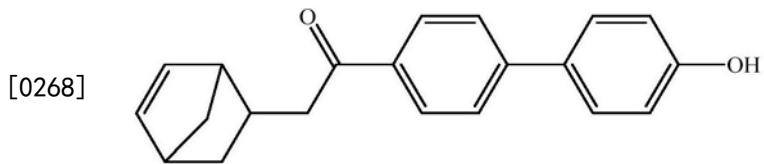
[0263] (4-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲基)苯基)(4-羟基苯基)甲酮



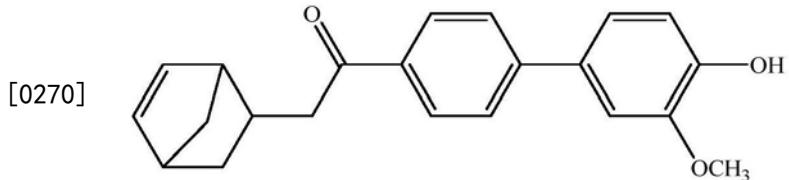
[0265] 3-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)-1-(4-羟基苯基)丙-1-酮;



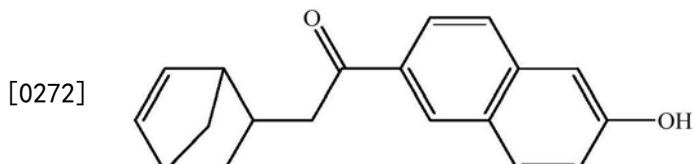
[0267] 3-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)-1-(4-羟基-3-甲氧基苯基)丙-1-酮;



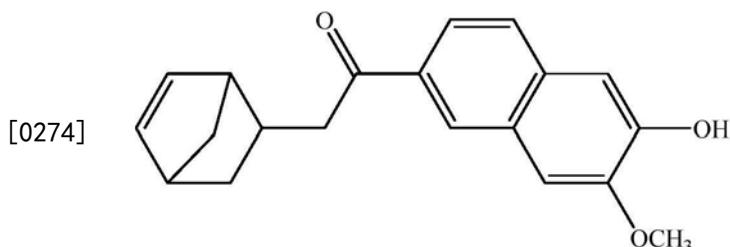
[0269] 2-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)-1-(4'-羟基-[1,1'-联苯]-4-基)乙烷-1-酮；



[0271] 2-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)-1-(4'-羟基-3'-甲氧基-[1,1'-联苯]-4-基)乙烷-1-酮；



[0273] 2-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)-1-(6-羟基萘-2-基)乙烷-1-酮；及

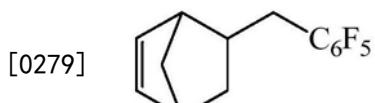


[0275] 2-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)-1-(6-羟基-7-甲氧基萘-2-基)乙烷-1-酮。

[0276] 另外，其他此类降冰片烯型单包括如下：



[0278] 5-全氟丁基双环[2.2.1]庚-2-烯(NBC4F9)；



[0280] 5-五氟苄基双环[2.2.1]庚-2-烯(PFBNB)；



[0282] 5-五氟苯基双环[2.2.1]庚-2-烯(PFPNB)；



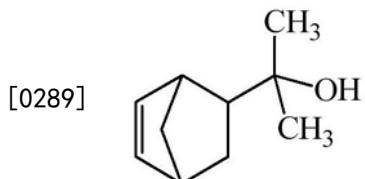
[0284] 5-苄基双环[2.2.1]庚-2-烯(BzNB)；



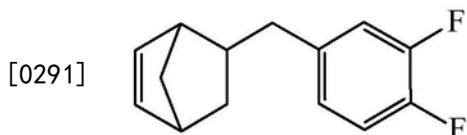
[0286] 1,2,3,4,4a,5,8,8a-八氢-1,4:5,8-二甲桥萘 (TD) ;



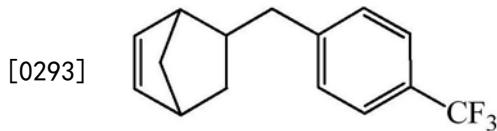
[0288] 双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲基乙酸酯 (MeOAcNB) ;



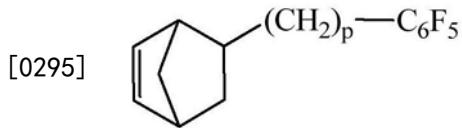
[0290] 2-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)丙烷-2-醇 (NBXOH) ;



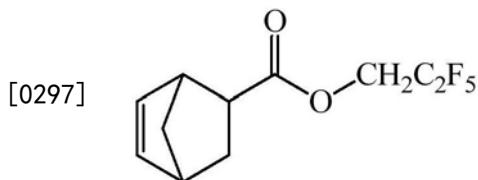
[0292] 5-(3,4-二氟苯基)双环[2.2.1]庚-2-烯 (NBCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>2</sub>) ;



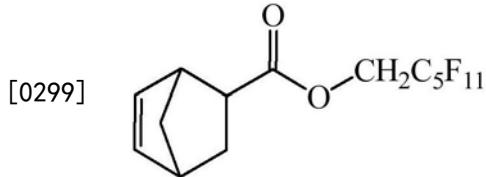
[0294] 5-(4-(三氟甲基)苯基)双环[2.2.1]庚-2-烯 (NBCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>) ;



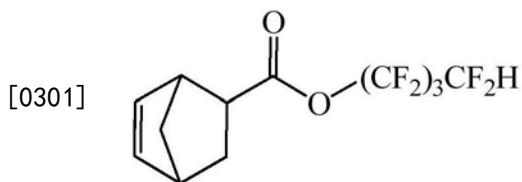
[0296] 5-((全氟苯基)烷基)双环[2.2.1]庚-2-烯 (NB烷基C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>) , 其中p=1(甲基)、2(乙基)、3(丙基)、4(丁基)、5(戊基)或6(己基) ;



[0298] 2,2,3,3,3-五氟丙基双环[2.2.1]庚-5-烯-2-羧酸酯 (PFPrCNB) ;

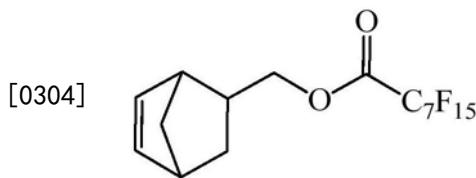


[0300] 全氟戊基甲基双环[2.2.1]庚-5-烯-2-羧酸酯 (PFPMecNB) ;

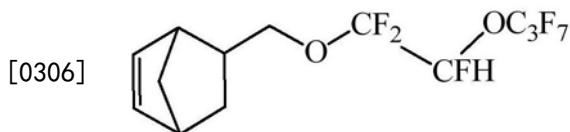


[0302] 1,1,2,2,3,3,4,4-八氟丁基双环[2.2.1]庚-5-烯-2-羧酸酯 (FOCHNB)；

[0303]



[0305] 双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲基全氟辛酸酯 (C8PFACNB)；及



[0307] 5-((1,1,2-三氟-2-(全氟丙氧基)乙氧基)甲基)双环[2.2.1]庚-2-烯 (PPVENB)。

[0308] 在一些实施方式中,本发明的聚合物是共聚物,其选自包括如下的组:

[0309] 纳迪克酸酐和三氧杂壬烷降冰片烯的共聚物;

[0310] 纳迪克酸酐和四氧杂十二烷降冰片烯的共聚物;

[0311] 纳迪克酸酐和5-(3-甲氧基丙氧基)甲基-2-降冰片烯的共聚物;

[0312] 纳迪克酸酐和5-(3-甲氧基丁氧基)甲基-2-降冰片烯的共聚物;

[0313] 纳迪克酸酐和5-(2-(2-乙氧基乙氧基)乙基)双环[2.2.1]庚-2-烯的共聚物;及

[0314] 纳迪克酸酐和2-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙-2-醇的共聚物。

[0315] 在另一些实施方式中,本发明的聚合物是三聚体,其选自包括如下的组:

[0316] 纳迪克酸酐、三氧杂壬烷降冰片烯及5-(己-5-烯-1-基)双环[2.2.1]庚-2-烯的三聚体;

[0317] 纳迪克酸酐、三氧杂壬烷降冰片烯及双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲基乙酸酯的三聚体;及

[0318] 纳迪克酸酐、三氧杂壬烷降冰片烯及2-((2-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲氧基)乙氧基)甲基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙-2-醇的三聚体。

[0319] 根据本发明形成的聚合物通常具有至少约5000的重均分子量 ( $M_w$ )。在另一实施方式中,本发明的聚合物具有至少约10,000的  $M_w$ 。在一实施方式中,本发明的聚合物具有至少约20,000的  $M_w$ 。在另一些实施方式中,本发明的聚合物具有至少约30,000的  $M_w$ 。在又一些实施方式中,本发明的聚合物具有高于30,000的  $M_w$ 。在另一些实施方式中,本发明的聚合物具有高于60,000的  $M_w$ 。在又一些实施方式中,本发明的聚合物具有至少约100,000或高于100,000或高于200,000或高于300,000的  $M_w$ 。聚合物的重均分子量 ( $M_w$ ) 可以通过任何已知的技术来测定,例如通过配备有合适的侦检器和校正标准(例如用窄分布(narrow-distribution)聚苯乙烯标准校正的示差折射率侦检器)的凝胶渗透层析术(GPC)测定。

[0320] 感光性组合物/应用

[0321] 在另一方面,根据本发明的实施方式还涉及各种层,其形成包括包含一个以上的通式(IA)的降冰片烯型重复单元和一个以上的通式(IIA)重复单元的聚合物的感光性聚合物组合物。这些聚合物组合物可以进一步包含光活性化合物(PAC)、交联剂或添加剂及溶剂。而且,此类组合物能够形成在微电子器件及光电子器件的制造中用作自成像层的膜。即,在成像曝光于光化辐射时,这些层(或膜)能够进行显影而形成图案化膜,其中该图案是反映出曝光膜所穿过的图像。

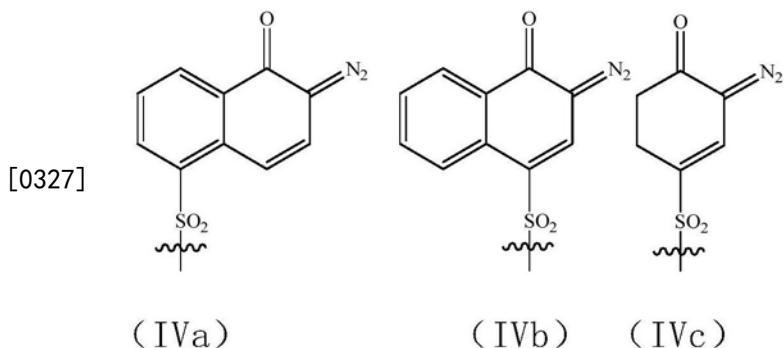
[0322] 以此方式,能够提供作为或将变成此类微电子和/或光电子器件的一部分的结构。例如,这些膜可作为液晶显示器或微电子器件中的低K介电层而有用。注意到这些例子仅为该自成像膜的许多用途中的一小部分,且这些例子并不用于限制这些膜或用于形成这些膜的聚合物及聚合物组合物的范围。

[0323] 有利的是,现已发现本发明的聚合物组合物提供一些所希望的性能,尤其在与文献中报道的用于类似应用的一些聚合物相比时。例如,现已发现,一些苯乙烯-马来酸酐共聚物显示非常高的暗场损失(DFL),这使得它们不适于正型(PT)应用。如本文中所用,术语DFL或未曝光区域膜厚损失是指,进行适当的光化辐射下的成像曝光及适当的显影液中的显影后的膜厚损失量的测定。即,将本发明的聚合物组合物浇铸成膜,测定膜的未曝光区域中显影之前和之后的膜厚,并记录为未曝光于辐射的膜的区域中膜厚损失百分率。通常,DFL的百分率越高,聚合物组合物的性能越差,这意味着膜的未曝光区域也易受显影剂的影响,从而溶解于显影液中。此外,所测定的DFL还取决于所用的显影时间。通常,显影时间越长,DFL越高。

[0324] 出乎意料地本发明的组合物显示非常低的DFL,即使显影时间更长,膜的未曝光区域也不会损失。因此,本发明的一些实施方式中,组合物的DFL可以小于约25%;在另一些实施方式中,DFL可以小于20%;在另一些实施方式中,DFL可以在约0%~30%的范围。同时,本发明的组合物的显影时间通常可以在约10秒~约80秒的范围;在另一些实施方式中,显影时间可以在约20秒~约60秒的范围;在另一些实施方式中,显影时间可以在约30秒~约40秒的范围。

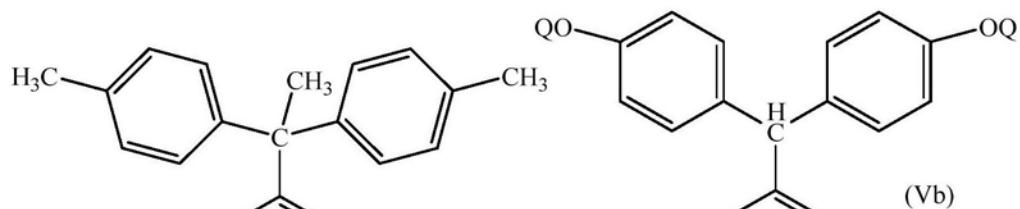
[0325] 另外,更有利地是,还发现本发明的组合物在例如包括四甲基氢氧化铵(TMAH)的水性碱性显影液中显示出优异的溶解速率。这能够根据聚合物的纳迪克重复单元中的摩尔含量进一步调整。通常,现已发现,通过正确选择通式(IA)的重复单元和通式(IIA)的重复单元,根据需要还加入通式(IIIA)的重复单元,目前可以将本发明的组合物的溶解速率控制在所需范围。通常,增加通式(IA)的外型-纳迪克重复单元的摩尔量的结果获得更高的TMAH溶解性,同时提高热回流特性,此部分在显影膜之后的下游操作中变得更加重要。此外,本发明的组合物在各种其他所需性能中更加需要具备光刻分辨率、感光速度(photospeed)及高度的耐化学性。

[0326] 另外,本发明的组合物包括一个以上的光活性化合物(PAC)。通常,能够在本发明中使用能够给正型组合物带来所希望的效果的任意PAC。能够用于这些感光性组合物的合适的光活性化合物(PAC)的非限制性例子包括光活性基团,例如分别由结构通式(IVa)和(IVb)表示的1,2-二叠氨基萘醌-5-磺酰基部分和/或1,2-二叠氨基萘醌-4-磺酰基部分:

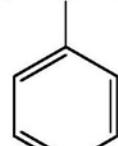


[0328] 除此以外的其他的这种光活性部分包括由结构通式 (IVc) 表示的磺酰基苯醌二叠氮基。

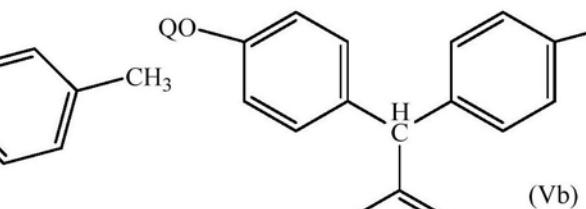
[0329] 一般而言,通式(IVa)、(IVb)和/或(IVc)的官能团作为各磺酰氯(或其他反应部分)及如由下述结构通式(Va)至(Vag)表示的一个以上的示例性化合物等酚化合物的酯化产物而掺入到感光性组合物中。以此,所述酯化产物中的任何一种或两种以上的任何混合物在本发明的感光树脂组合物形成过程中与树脂组合。以下的通式(V)中,Q可以表示任意结构(IVa)、(IVb)或(IVc)。有利的是,在感光性组合物的膜或层的一部分曝光于适当的电磁辐射时,这些酯化产物生成羧酸,其提高所述膜的曝光部分相较于任何未曝光部分在碱水溶液中的溶解速率。通常,这些PAC(例如,本文所述的通式(Va)至(Vag)光活性偶氮化合物)以1至50重量份材料对100重量份的本发明的聚合物的量掺入组合物;通常为约2至30重量份。PAC和聚合物(例如树脂)的比例是曝光部分相较于未曝光部分的溶解速率与达到所希望的不同溶解速率所需的辐射量之间的函数。



(Va)

 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3$ 

OQ

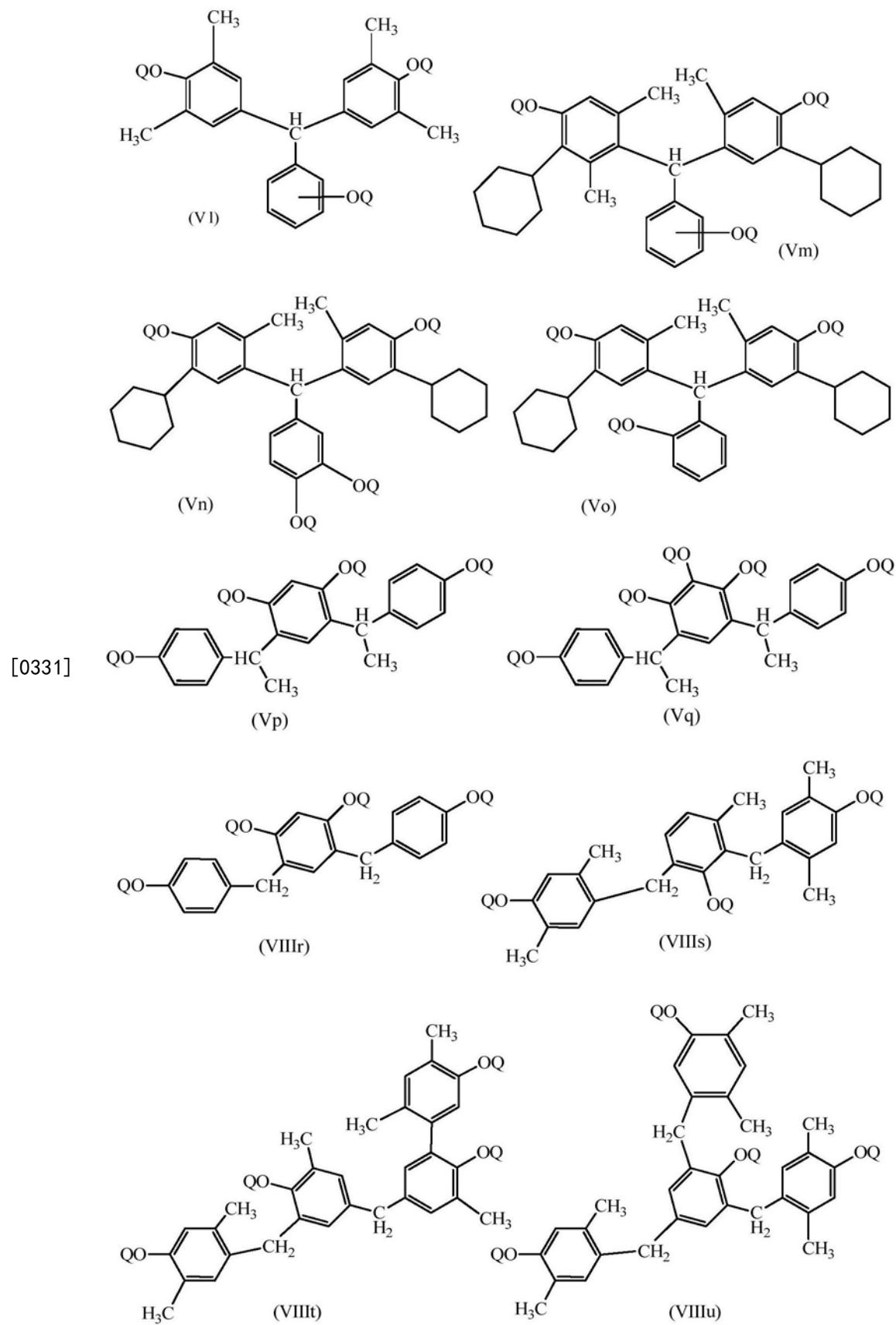


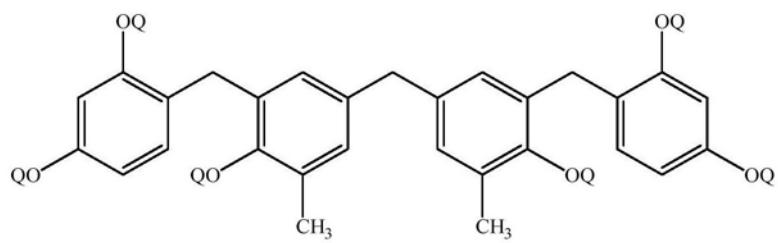
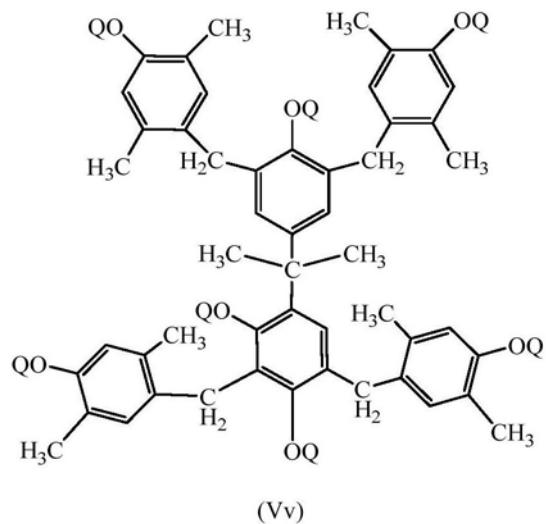
QO

H3C

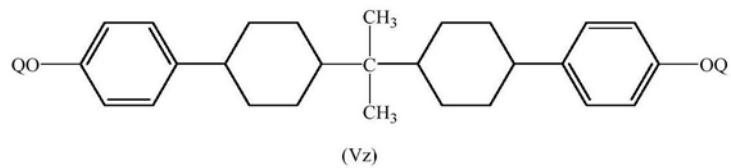
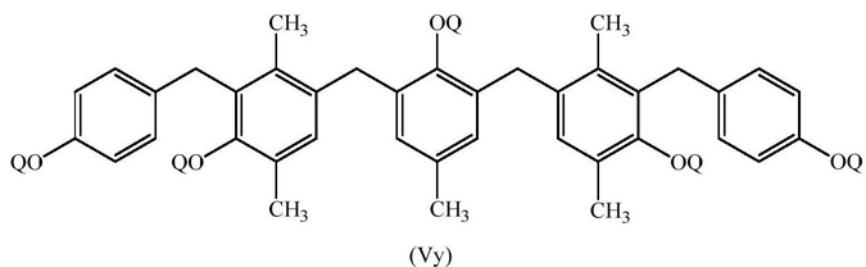
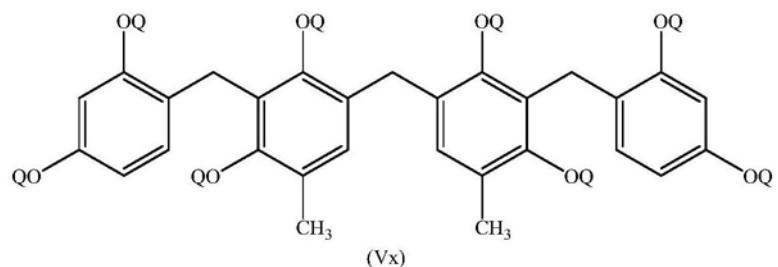
C

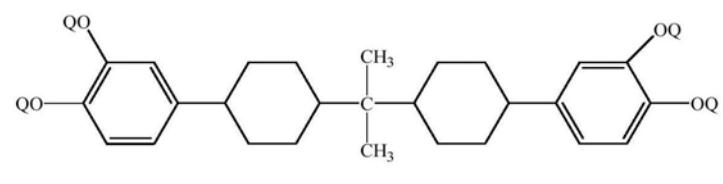
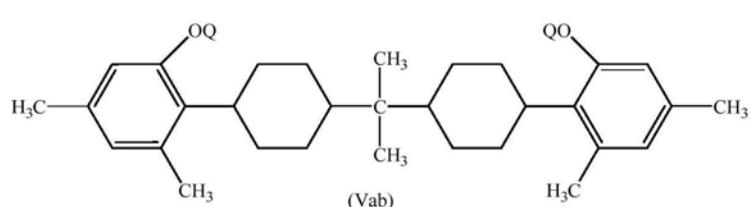
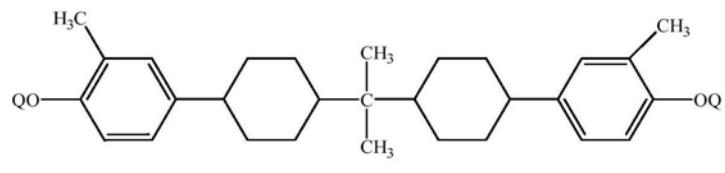
H3C



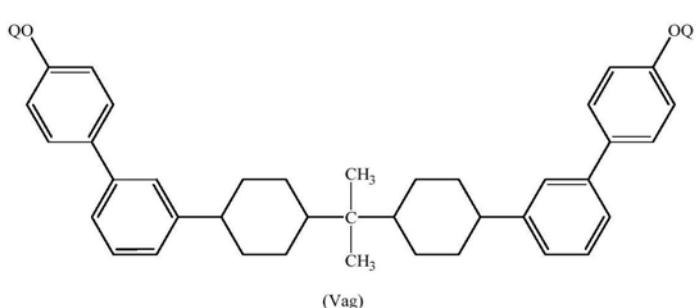
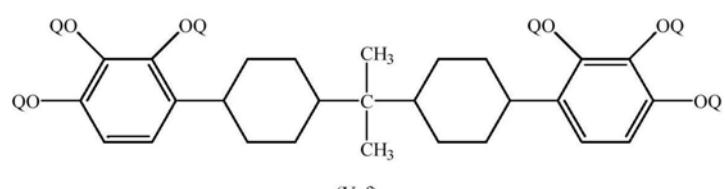
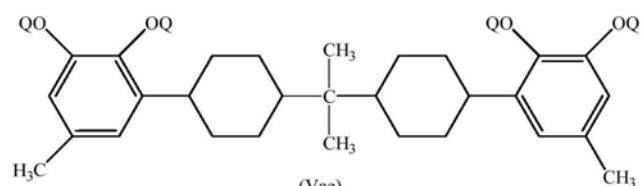
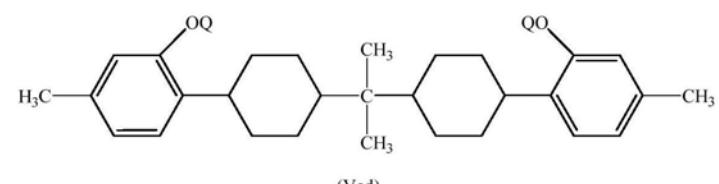


[0332]





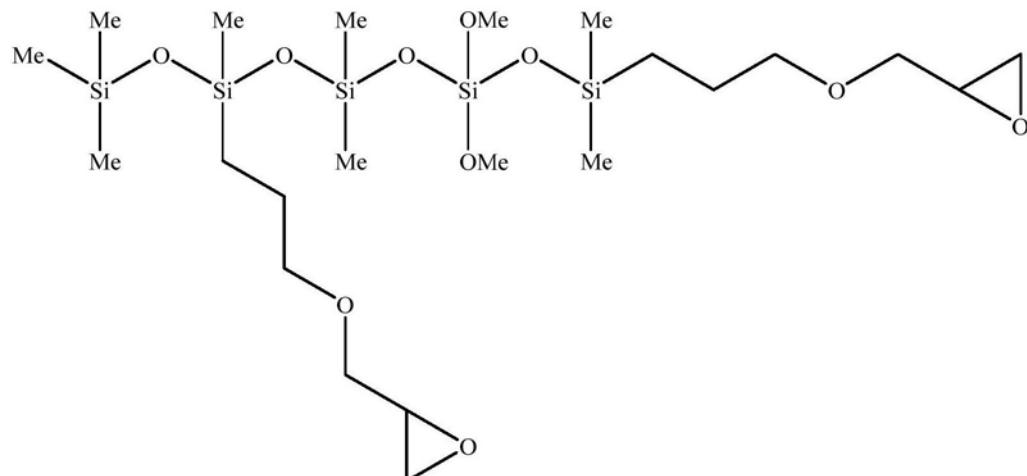
[0333]



[0334] 并且,在以上所列的通式(Va)至(Vag)的PAC中,Q表示通式(IVa)、(IVb)或(IVc)的光活性部分。上面列出的一些PAC可以购得。例如,PAC-5570是通式(Vc)(St.Jean

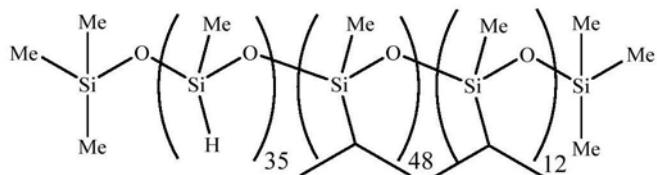
Photochemicals Inc., Quebec, Canada), SCL6是通式(Vd) (Secant Chemicals Inc., Winchendn, MA, USA), TrisP-3M6C-2-201是通式(Vo), 所有TS-200、TS-250及TS-300均是通式(Va), 4NT-300是通式(Ve) (均来自Toyo Gosei Co.Ltd., Chiba, Japan)。应当注意, 对于TS-200、TS-250及TS-300型的PAC, Q的取代度也根据所使用的产品而变化。举例而言, TS-200经67%的Q取代, TS-250经83%的Q取代, 且TS-300经100%的Q取代, 未经取代的部分为氢。

[0335] 如上所述的示例性环氧树脂和其他交联添加剂包括但不限于双酚A环氧树脂(LX-01-其中n=1至2, 日本大阪Daiso Chemical Co., Ltd.)、2,2'-(((1-(4-(2-(4-(环氧乙烷-2-基甲氧基)苯基)丙烷-2-基)苯基)乙烷-1,1-二基)双(4,1-亚苯基))双(氧基)双(亚甲基))双(环氧乙烷)(Techmore VG3101L-Mitsui Chemical Inc.)、三羟甲基丙烷三缩水甘油醚(TMPTGE-CVC Specialty Chemicals, Inc.)、1,1,3,3,5,5-六甲基-1,5-双(3-(环氧乙烷-2-基甲氧基)丙基)三硅氧烷(DMS-E09-Gelest, Inc.)、液体环氧树脂(D.E.R.<sup>TM</sup>732, 其中n=8至10, D.E.R.<sup>TM</sup> 736, 其中n=4至6, 均来自Dow Chemical Company)、双(4-(环氧乙烷-2-基甲氧基)苯基)甲烷(EPON<sup>TM</sup> 862, Hexion Specialty Chemicals, Inc.)、甘油的聚(氧亚丙基)环氧化物醚的三缩水甘油醚(以Heloxy84或GE-36从Momentive Specialty Chemicals Inc.购得)、2-((4-(叔丁基)苯氧基)甲基)环氧乙烷(以Heloxy 65从Momentive Specialty Chemicals Inc.购得)及硅酮改性的环氧化合物(以BY16-115从Toray-Dow Corning Silicone Co., Ltd.购得), 各物质如下所示:

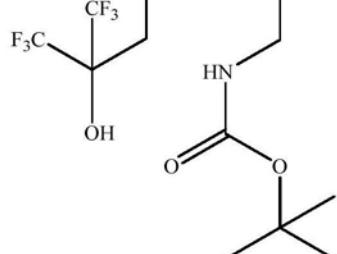


[0337] 有机硅改性环氧树脂(BY16-115, 可从Toray Dow Corning Silicone Co., Ltd.购得)。

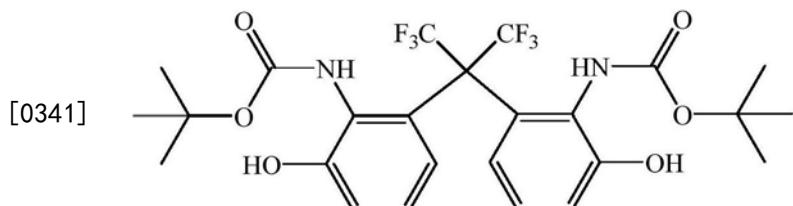
[0338] 能够用于本发明的组合物的各种其他环氧交联化合物包括如下:



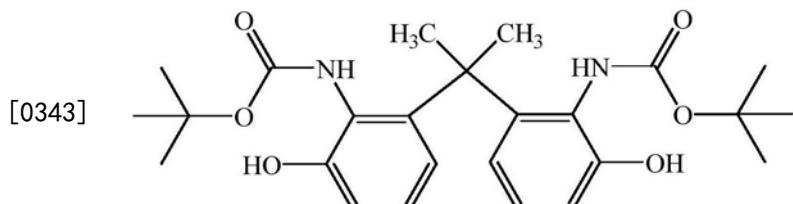
[0339]



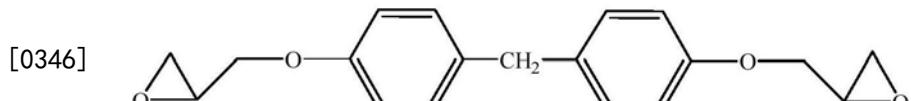
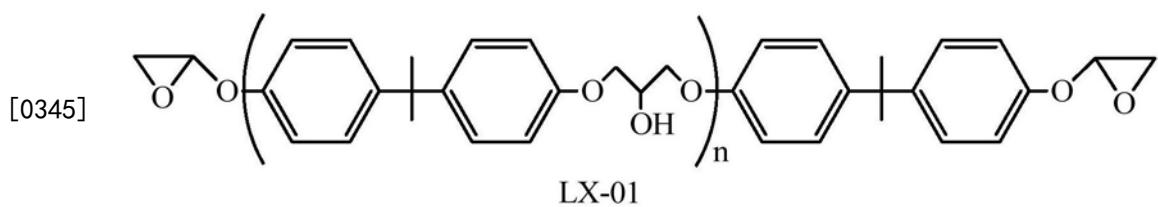
[0340] 聚硅氧烷 (N-Boc) ;

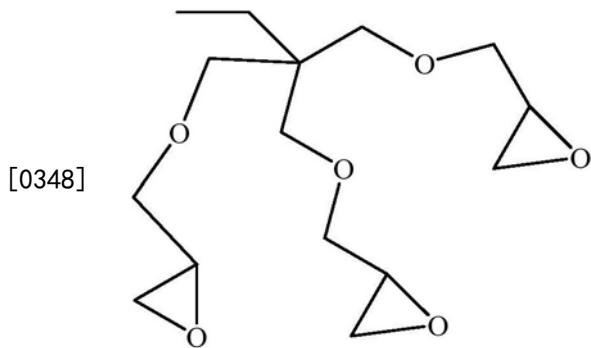


[0342] 二叔丁基 ((全氟丙烷-2,2-二基) 双 (6-羟基-2,1-亚苯基)) 二氨基甲酸酯 (N-Boc BAFA) ;

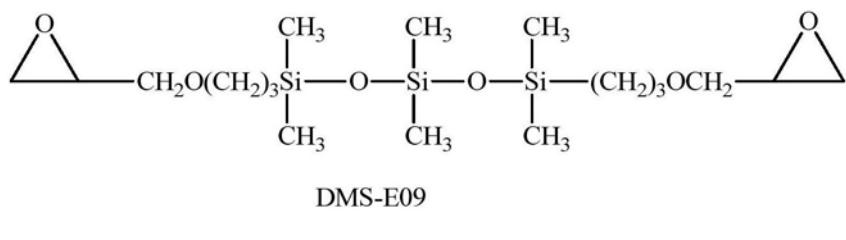


[0344] 二叔丁基 (丙烷-2,2-二基双 (6-羟基-2,1-亚苯基)) 二氨基甲酸酯 (N-Boc DABPA) ;

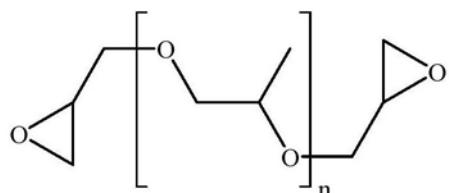
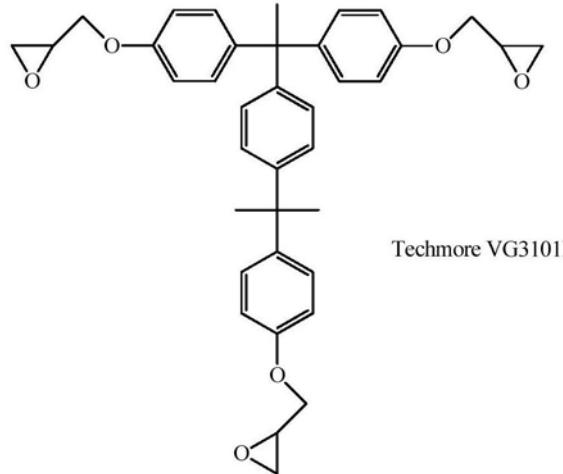
[0347] EPON<sup>TM</sup> 862



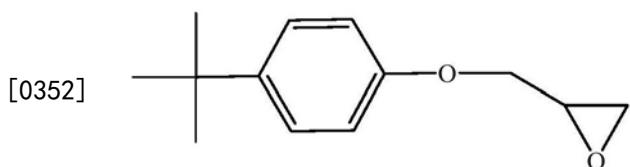
[0349] TMPTGE: 2,2'-(((2-乙基-2-((环氧乙烷-2-基甲氧基)甲基)丙烷-1,3-二基)双(氧基))双(亚甲基))双(环氧乙烷), 以Denacol EX-321L购得(Nagase)



[0350]

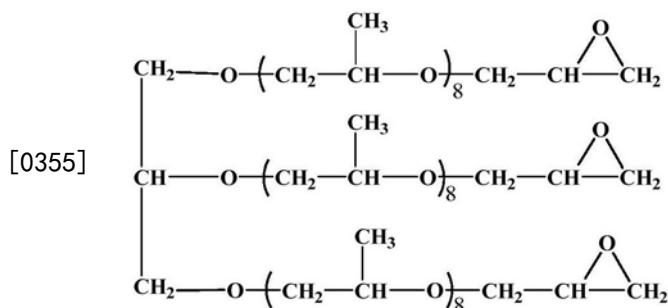


[0351] 聚丙二醇环氧氯丙烷类环氧树脂(D.E.R.<sup>TM</sup>732), 其中n=8至10,D.E.R.<sup>TM</sup>736, 其中n=4至6;



[0353] 对叔丁基苯酚(2-((4-(叔丁基)苯氧基)甲基)环氧乙烷)的缩水甘油醚, 可以从Momentive Specialty Chemicals Inc.以Heloxy 65购得;

[0354]



[0356] 甘油聚(氧亚丙基)环氧醚的三缩水甘油醚,可以从Momentive Specialty Chemicals Inc.以Heloxy84或GE-36购得;

[0357] 其他例示性环氧树脂或交联添加剂包括Araldite MT0163和Araldite CY179 (Ciba Geigy制造);EHPE-3150,Epolite GT300(Daicel Chemical制造);双苯酚A环氧氯丙烷类环氧树脂(EPON™ 828);双(4-(环氧乙烷-2-基甲氧基)苯基)甲烷(EPON 862);聚乙二醇二缩水甘油醚(PEGDGE);及聚丙二醇二缩水甘油醚(PPGDGE)等。还应当注意,本发明的组合物中能够使用一种以上的上述环氧化合物的任意组合的混合物。

[0358] 环氧化合物的量也可以变化如PAC的说明。该量通常可以为聚合物的约1至50重量份,并且通常为约2至约30重量份,但也可以是在本发明的范围内的其他适当的的量。另外,本文列举的一种以上不同类型的环氧化合物可以用于本发明的组合物中,并且可以根据需要改变每种的量。

[0359] 这可以理解为本发明的例示性实施方式能够包括其他合适的组分和/或材料,例如根据本发明,调配和使用聚合物组合物所需的组分和/或材料。其他合适的组分和/或材料包括选自敏化剂组分、溶剂、催化剂清除剂、粘合促进剂、稳定剂及反应性稀释剂中的一个以上的组分。

[0360] 粘合促进剂的非限制性例子包括((三乙氧基硅基)丙基)二硫化物(可以从Evonik以Si-75或Si-266购得);三甲氧基(3-(环氧乙烷-2-基甲氧基)丙基)硅烷,一般也称为3-缩水甘油基丙基三甲氧基硅烷(可以从Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.以KBM-403E购得);双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)聚环氧乙烷(可以从Gelest以SIB1824.84购得);N-正丁基-氮杂-2,2-二甲氧基硅杂环戊烷(可以从Gelest以SIB1932.4购得);3-(3-(三乙氧基硅基)丙基)-二氢呋喃-2,5-二酮(可以从Gelest以SIT8192.6购得)及苯基三乙氧基硅烷(可以以KBE-103购得)等。

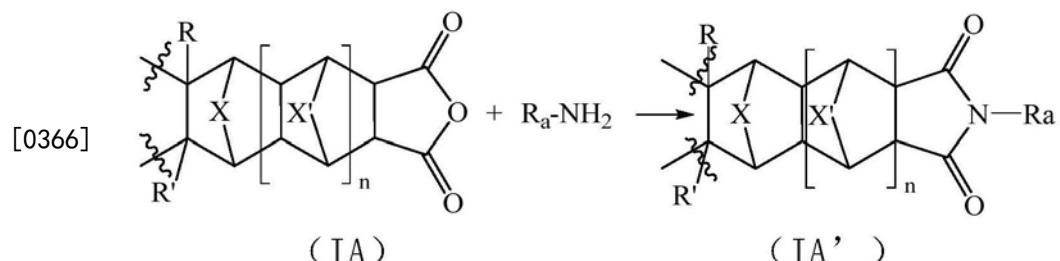
[0361] 根据本发明的聚合物组合物还可以含有可用于改善例如组合物对曝光射线的所需波长的敏感性等组合物和所得层的特性的任意组分。这种选择性组分的例子包括各种添加剂,例如促溶剂、粘合促进剂、酚醛类树脂、表面活性剂、硅烷偶联剂、流平剂、抗氧化剂、阻燃剂、增塑剂、交联剂、固化剂或固化促进剂等。应再次注意,能够单独使用此类化合物中的任一个,或以它们的任意组合的混合物使用。而且,任意量的一个以上的前述化合物能够用于本发明的组合物,以带来所期望的结果。现已发现,通常此类量相对于100份的聚合物树脂可以在0.1至20份(pphr)的范围。在一些实施方式,此类量可以在1至10pphr的范围。

[0362] 促溶剂的非限制性例子包括2,2'-亚甲基二酚(也称为2,2'-双(羟基苯基)甲烷或o,o'-BPF)、4-己基间苯二酚、4-羟基苯甲酸丁酯、4,4'-(2-羟基苯基)亚甲基)双(2-环己基-5-甲基苯酚)等。

[0363] 有利的是,现已发现,在本发明的组合物中正确使用上述组分,可以带来意想不到的益处。例如,现已发现,在本发明的组合物种使用一种以上的促溶剂能够显著提高短时间显影之后的经显影图像的感光速度。此部分在以下具体实施例中进行了详细说明。另外,使用一个以上的上述添加剂还可以带来其他优点,尤其包括得到改善的DFL特性和热回流特性。并且,这些特征将在以下具体实施例中变得更加明确。还应当注意,从本发明获得的各种益处依赖于本文所述的多种因素,其中有些部分很容易被本领域技术人员理解。因此,在一些实施方式,本发明的感光性组合物至少包含促溶剂。促溶剂的例子包括各种对羟基苯甲酸酯,例如4-羟基苯甲酸酯、双苯酚A及5-降冰片烯-2,3-二羧酸等。

[0364] 另外,现已发现,使用某些胺会提高由组合物形成的膜在显影后的热和机械稳定性。例如,能够使用各种单胺和二胺来提高这些热和机械性能。通常,认为所使用的胺与衍生自纳迪克酸酐的重复单元(例如通式(IA)的重复单元)的酸酐官能团进行反应来形成对其赋予方案IV所述的更高的热稳定性和机械性能的酰亚胺。因此,使用叔丁氧羰基(叔BOC)等合适的胺保护基来保护胺基,可能有利于避免在由本发明的组合物形成膜显影之前进行任何酸酐官能团和胺的过早反应,参考方案IV。方案IV对使用单胺形成酰亚胺进行了说明。然而,还能够使用不仅作为酰亚胺形成剂还可用作交联剂的各种二胺。

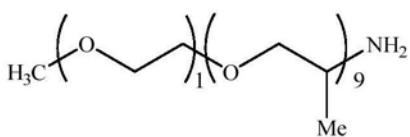
[0365] 方案IV



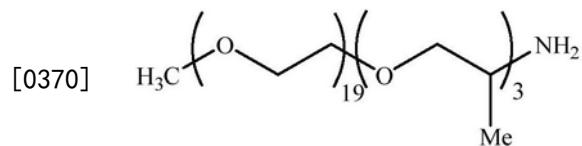
[0367] 在方案IV,  $R_a$ 是本文所述的任意烃基,包括( $C_1-C_{24}$ )烷基、( $C_6-C_{10}$ )芳基、( $C_6-C_{10}$ )芳基( $C_1-C_{24}$ )烷基及聚环氧乙烷基。这些胺的非限制性例子包括如下:



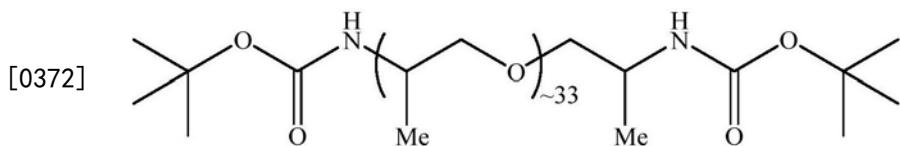
[0368]



[0369] 支链聚醚胺,可以从Huntsman Corporation以Jeffamine M-600的名称购得;



[0371] 支链聚醚胺,可以从Huntsman Corporation以Jeffamine M-1000的名称购得;

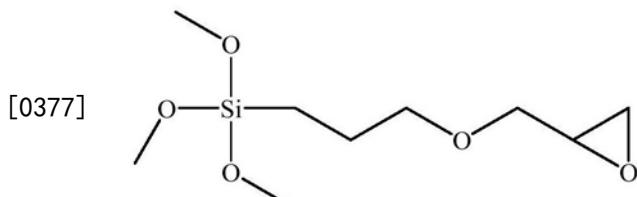


[0373] 支链聚醚二胺,可以从Huntsman Corporation以Jeffamine D系列-N-Boc D-2000-t-BOC protected diamine的名称购得。

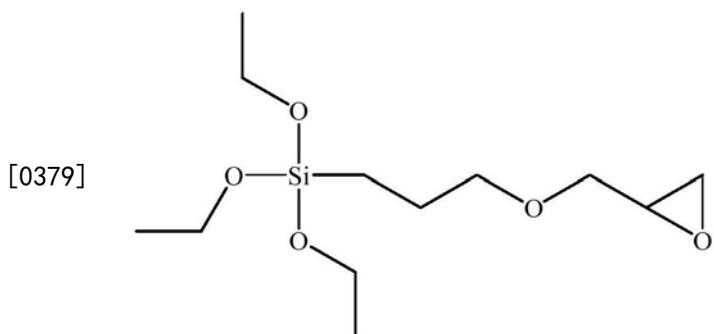
[0374] 以商品名PRIMENE™ JM-T销售的其他胺也能够用于本发明的组合物中。PRIMENE™ JM-T是一种脂肪族伯胺,其中氨基氮原子结合在叔碳上,叔碳是高度支化的(C<sub>16</sub>-C<sub>22</sub>)烷基并包括异构体混合物。

[0375] 其他添加剂包括硅酮表面活性剂例如TSF4452(Toshiba Silicone Co.,Ltd)、硅烷偶联剂例如γ-氨基丙基三乙氧基硅烷、流平剂例如γ-(甲基丙烯酰氧丙基)三甲氧基硅烷、抗氧化剂例如季戊四醇四(3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯)(IRGANOX™ 1010,BASF公司制造)、3,5-双(1,1-二甲基乙基)-4-羟基-十八烷基酯苯丙酸(IRGANOX™ 1076,BASF公司制造)、硫代二亚乙基双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基-苯基)丙酸酯](IRGANOX™ 103,BASF公司制造)、阻燃剂例如磷酸三烷基酯或其他有机磷化合物及增塑剂例如聚(丙二醇),但并不限于此。

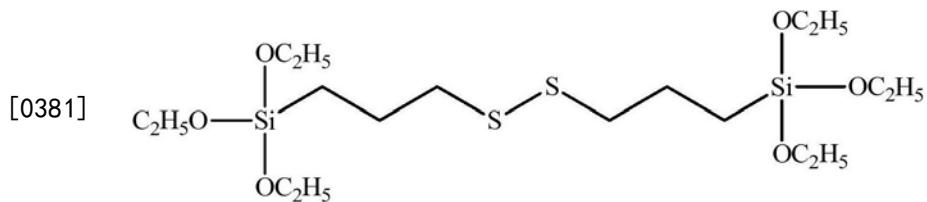
[0376] 另外,可以将各种其他的添加剂/组分加入到用于制备光成像层的本发明的组合物,由此能够根据需要调整其机械和其他性质。也可以使用其他添加剂来改变加工性,例如提高聚合物对热辐射和/或光辐射的稳定性。上述添加剂化合物的非限制性例子选自包括如下的组,可购得的材料提示有商品名。



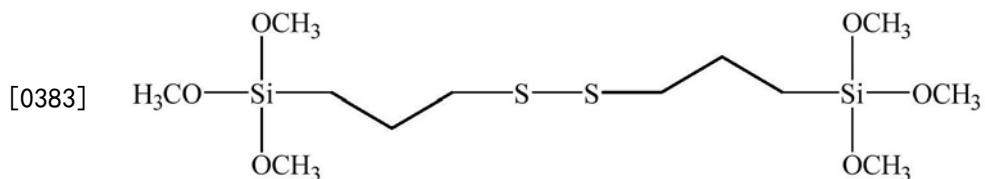
[0378] 三甲基氧基(3-(环氧乙烷-2-基甲氧基)丙基)硅烷,一般还称为3-缩水甘油醚氧基丙基三甲基氧基硅烷(KBM-403E,Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.制造);



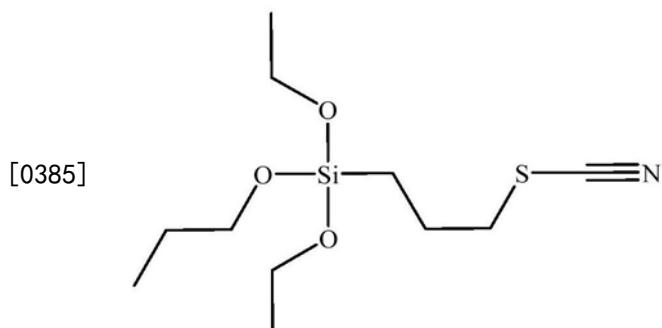
[0380] 三乙氧基(3-(环氧乙烷-2-基甲氧基)丙基)硅烷,一般还称为3-缩水甘油醚氧基丙基三乙氧基硅烷(来自Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.的KBE-403);



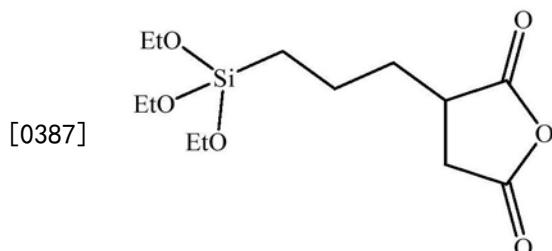
[0382] ((三乙氧基硅基)丙基)二硫化物(来自Evonik的Si-75或Si-266);



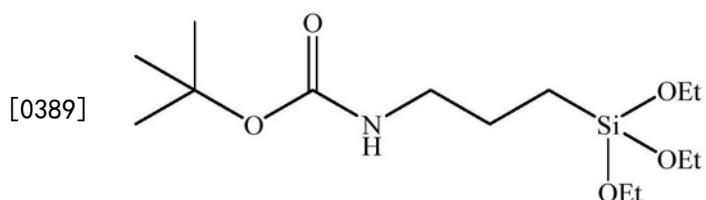
[0384] ((三甲基氧基硅基)丙基)二硫化物;



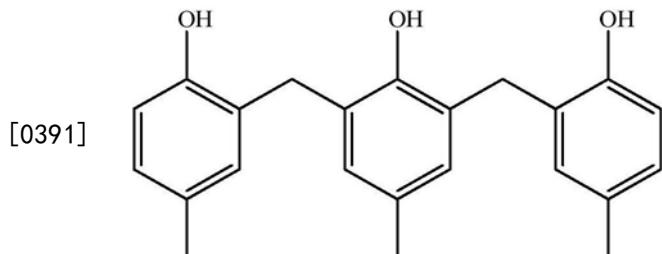
[0386] 二乙氧基(丙氧基)(3-氰硫基丙基)硅烷,可以从Gelest以SIT-7908.0购得;



[0388] 3-(3-(三乙氧基硅基)丙基)二氢呋喃-2,5-二酮,可以从Gelest以SIT8192.6购得;

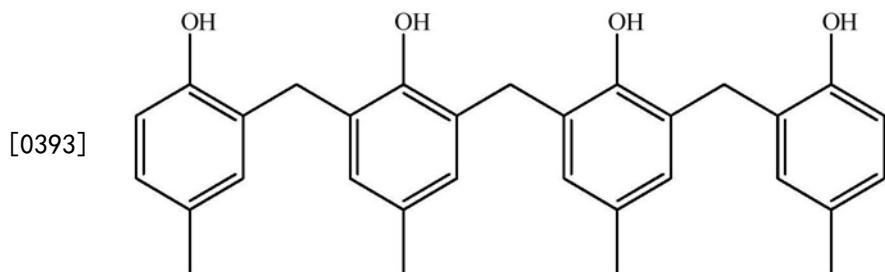


[0390] 叔丁基(3-(三乙氧基硅基)丙基)氨基甲酸酯,可以从Gelest以SIT8186.5购得;

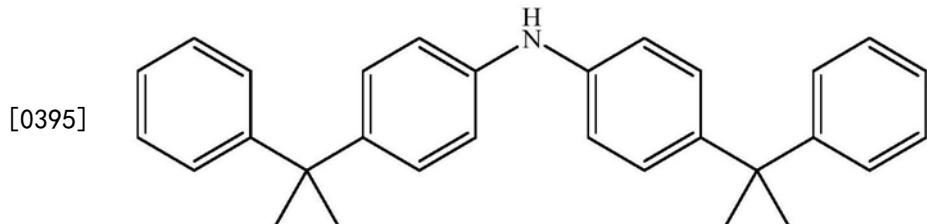


[0392] 2,2' - ((2-羟基-5-甲基-1,3-亚苯基)双(亚甲基))双(4-甲基苯酚) (来自TCI)

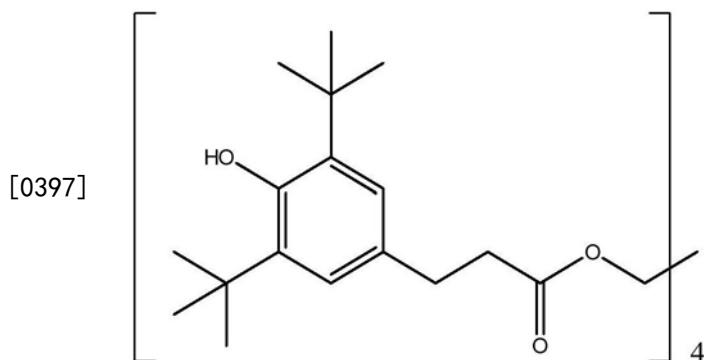
Japan的AO-80) ;



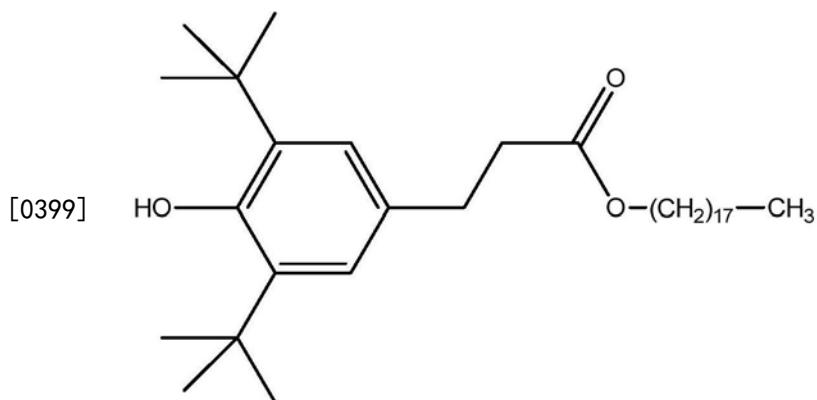
[0394] 6,6' -亚甲基双 (2- (2-羟基-5-甲基苄基) -4-甲基苯酚) (4-PC) ;



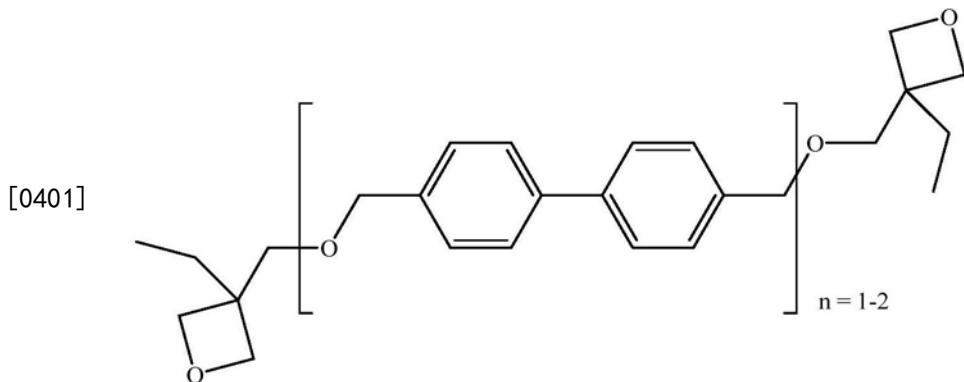
[0396] 双 (4- (2-苯基丙烷-2-基) 苯基) 胺, 可以从Addivant以Naugard-445购得;



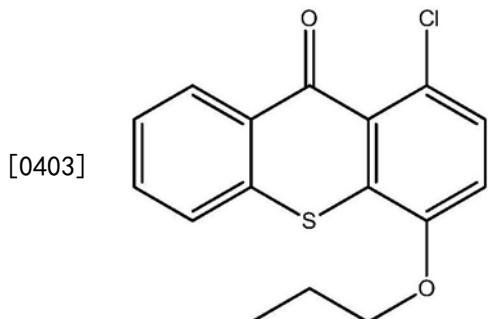
[0398] 新戊四醇四 (3- (3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基) 丙酸酯) (来自BASF的Irganox 1010) ;



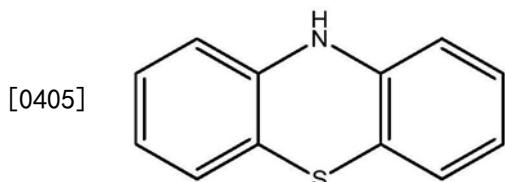
[0400] 3,5-双 (1,1-二甲基乙基) -4-羟基-十八烷基酯苯丙酸 (来自BASF的Irganox 1076) ;



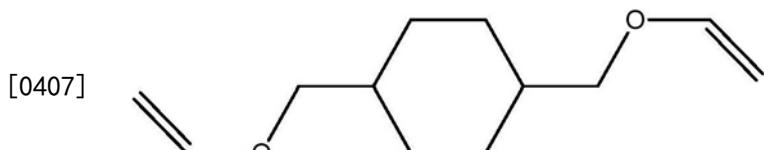
[0402] 3,3' -[[1,1' -联苯基]-4,4' -二基双(亚甲基氧基亚甲基)]双[3-乙基-氧环丁烷]



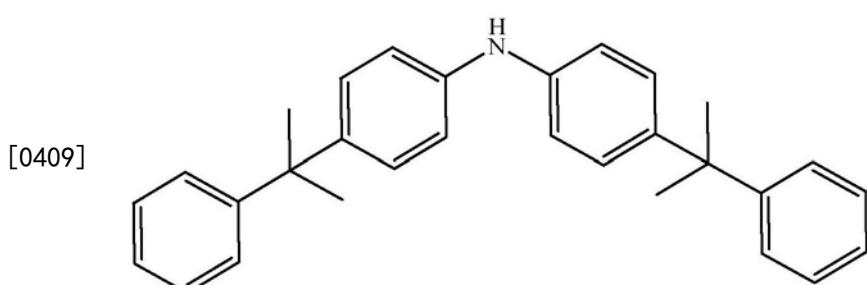
[0404] 1-氯-4-丙氧基-9H-噻吨-9-酮 (CPTX) ;



[0406] 10H-吩噻嗪；



[0408] 1,4-双[(乙烯基氧基)甲基]-环己烷；



[0410] 双(4-(2-苯基丙烷-2-基)苯基)胺,Naugard-445。

[0411] 在本发明的实施方式中,这些组分通常溶解于溶剂中,并制备成清漆形态(varnish form)进行使用。作为溶剂,可使用N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、 $\gamma$ -丁内酯(GBL)、N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)、二甲基亚砜(DMSO)、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇二丁醚、丙二醇单甲醚(PGME)、二丙二醇单甲醚、丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA)、乳酸甲

酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、甲基乙基酮(MEK)、甲基戊基酮(MAK)、环己酮、四氢呋喃、甲基-1,3-丁二醇乙酸酯、1,3-丁二醇-3-单甲醚、萜品醇丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、甲基-3-甲氧基丙酸酯等。这些可以单独使用或者任意选择两种以上混合使用。

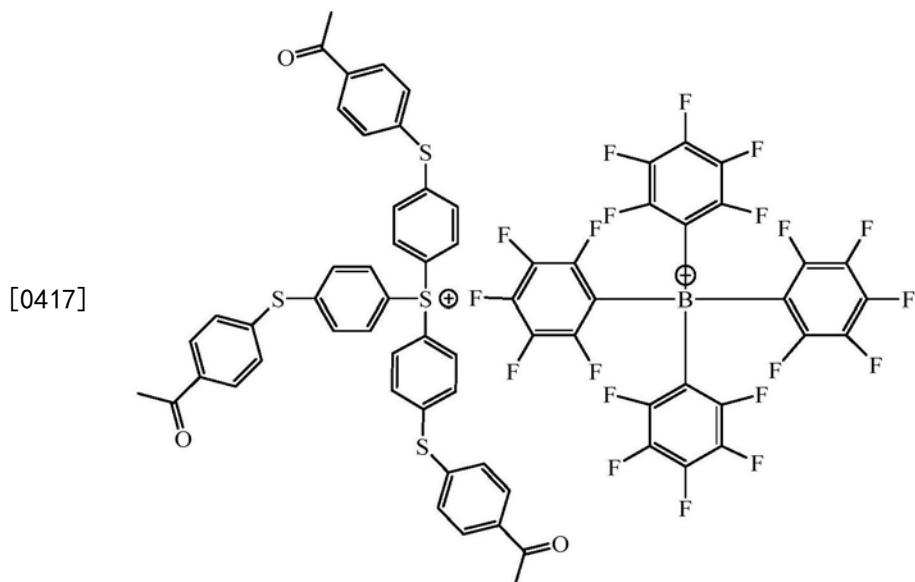
[0412] 本发明的另一方面提供一种保质期长的组合物。现已发现,添加特定添加剂会加长组合物的有效期。例如,添加一种以上的抗氧化剂会出乎意料地加长本发明的感光性组合物的有效期。因此,本发明的一些组合物实施方式包括至少一种个抗氧化剂;本发明的另一些实施方式包括两种以上的抗氧化剂来提高本发明的组合物的有效期稳定性。合适的抗氧化剂包括AO-80等酚类。其他抗氧化剂包括芳香胺类抗氧化剂,例如本文所述的Naugard 445。在又一些本发明的实施方式中发现,酚类抗氧化剂和芳香胺抗氧化剂的混合物极大提高本发明的组合物的有效期稳定性。因此,在一些实施方式中,使用AO-80和Naugard 445的混合物来提高本发明的组合物的有效期稳定性。

[0413] 在本发明中能够使用会带来有效期稳定性的效果的任意量的抗氧化剂。例如,在一些实施方式中,使用了3至15pphr的一种以上的抗氧化剂。在另一些实施方式中,使用了3至15pphr的酚类抗氧化剂和3至15pphr的芳香胺抗氧化剂。在另一些实施方式中,使用了3至15pphr的AO-80和3至15pphr的Naugard 445。

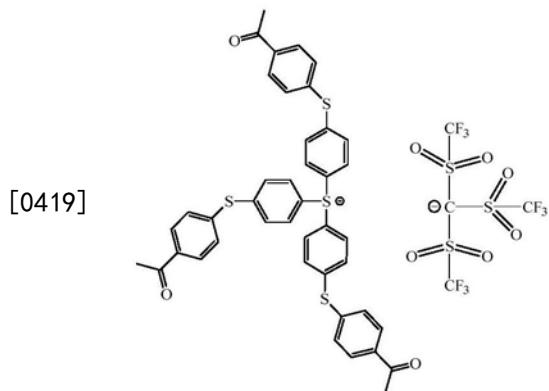
[0414] 还应当注意,本发明的组合物还能够用作负型成像组合物,其中图像形成于曝光区域并进行定影,而未曝光区域将用在以下详细说明的显影剂去除。通常,在负型组合物中,将膜成像曝光于光化辐射会使膜不易溶于显影介质,例如通过聚合物和交联剂的交联。在组合物中适当添加其他添加剂能够促进该交联反应,例如在一定条件下与本发明的聚合物进行反应的交联剂。例如,光产酸剂(PAG)或光碱酸剂可以催化这种交联剂。因此,负型组合物通常包括一种以上的光产酸剂或光碱酸剂。

[0415] 能够用于本发明的组合物的例示性PAG包括(对异丙基苯基)(对甲基苯基)-碘鎓四(五氟苯基)硼酸盐(DPI-TPFPB)可以从Rhodia以商品名RHODORSIL<sup>TM</sup>光引发剂2074购得;可以从Toyo Inc.以商品名TAG 382购得的(2-(4-甲氧基萘-1-基)-2-氧代乙基)二甲基四(全氟苯基)硼酸锍盐(MNDS-TPFPB);三(4-叔丁基)苯基四-(五氟苯基)硼酸锍盐(TBPS-TPFPB);三(4-叔丁基)苯基六氟磷酸锍(TBPS-HFP);三苯基锍三氟甲磺酸的盐(TPS-Tf);三嗪(TAZ-101);三苯基锍六氟锑酸盐(TPS-103);三苯基锍双(全氟甲烷磺酰基)酰亚胺(TPS-N1);二-(对叔丁基)苯基碘鎓双(全氟甲烷磺酰基)酰亚胺(DTBPI-N1);可从Synquest Laboratories购得的三(三氟甲烷磺酰基)甲烷钾;二-(对叔丁基苯基)三(三氟甲烷磺酰基)甲烷化碘鎓(DTBPI-C1);二苯基碘鎓六氟磷酸、二苯基碘鎓六氟噻吩、双(4-(叔丁基)苯基)碘鎓六氟磷酸、双(4-(叔丁基)苯基)碘鎓六氟噻吩(DTBPI-Tf)、二苯基碘鎓三氟甲烷磺酸酯、二苯基碘鎓1,1,2,2,3,3,4,4-九氟丁烷-1-磺酸酯;双(4-(叔丁基)苯基)碘鎓三氟甲烷磺酸酯;以及双(4-(叔丁基)苯基)碘鎓1,1,2,2,3,3,4,4-九氟丁烷-1-磺酸酯;以及它们的组合,但并不限于此。

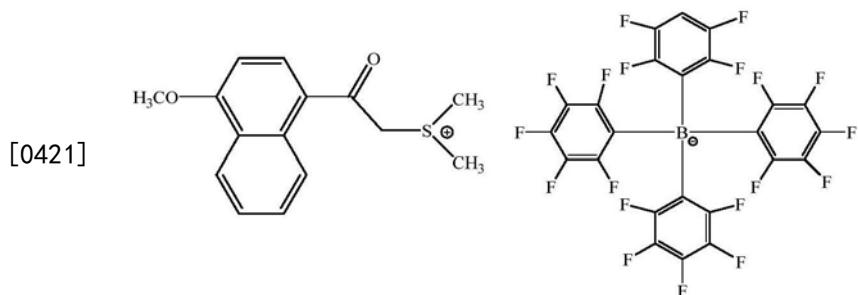
[0416] 在一些实施方式,用于本发明的组合物的PAG选自包括如下的组:



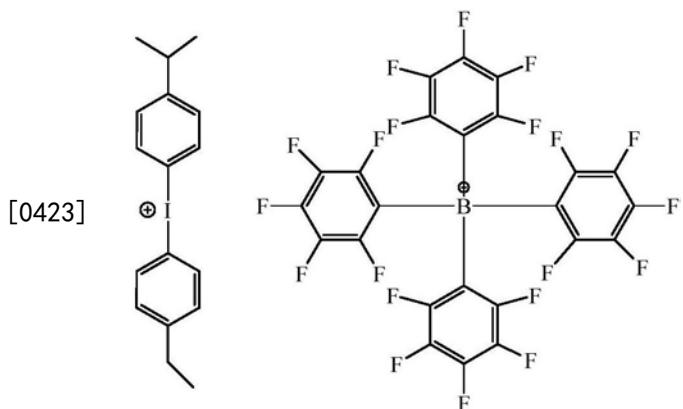
[0418] 三(4-((4-乙酰基苯基)硫代)苯基)四(全氟苯基)硼酸锍盐(Irgacure PAG 290, 可以从BASF公司购得);



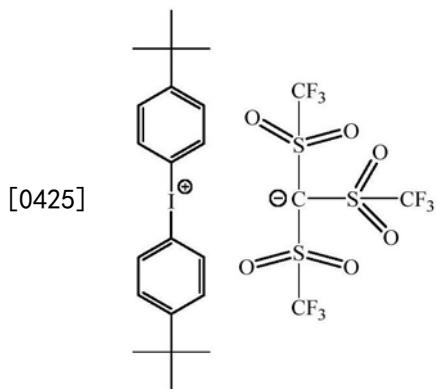
[0420] 三(4-((4-乙酰基苯基)硫代)苯基)三((三氟甲基)磺酰基)甲烷化锍;



[0422] (2-(4-甲氧基萘-1-基)-2-氧代乙基)二甲基四(全氟苯基)硼酸锍盐;



[0424] (4-乙基苯基) (4-异丙基苯基) 四 (全氟苯基) 硼酸碘鎓盐 (Rhodorsil PI2074) ;



[0426] 二-(对叔丁基苯基)三(三氟甲烷磺酰基)甲烷化碘鎓。

[0427] 并且,如上所述,以上列出的一个以上的PAG能够以它们的任意组合用作混合物。能够带来如本文所述的所期望的结果的任意量的PAG能够用于本发明的组合物。通常以质量计,此类量相对于100份本文所述的聚合物(树脂)可以在0.1至5份(pphr)的范围。在另一些实施方式,此类量的范围可以在0.5至3pphr,在又一些实施方式,此类量可以在1至2pphr的范围。

[0428] 根据本发明的实施方式,首先将组合物涂布至所需的基材上来形成薄膜。此类基材包括任意适合用于电气器件、电子器件或光电子器件的基材,例如半导体基材、陶瓷基材及玻璃基材。关于所述应用,能够使用任意合适的涂布方法,例如旋涂、喷涂、刮刀涂布、弯月面涂布、喷墨涂布及狭缝式涂布。

[0429] 接着,加热经涂布的基材以促进去除残留浇注溶剂,例如在70°C至130°C的温度加热1至30分钟,但是能够使用其他适合的温度和时间。通常,薄膜在加热之后成像曝光于适当波长的光化射线,波长通常根据光活性化合物和/或并入本文所述的组合物中的感光剂的种类而选择。然而,合适的波长为193至700nm。应理解术语“成像曝光”表示通过掩模原理获得薄膜的曝光图案和未曝光部分。

[0430] 对根据本发明的实施方式的组合物形成的薄膜进行成像曝光之后实施显影步骤。关于本发明的正型聚合物制剂,此类显影步骤仅移除膜的曝光部分,因此掩模层的正型图像遗留在膜上,并遗留未曝光的膜。关于本发明的负型组合物,此类显影步骤去除薄膜的未曝光部分,因此掩模层的负型图像遗留在膜上。在一些实施方式,可以在显影步骤之前实施曝光后烘烤。

[0431] 显影步骤通常使用水性或有机溶剂显影剂。适合的水性显影剂包括无机碱溶液,

例如氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、氨；及水性有机碱溶液，例如0.26N四甲基氢氧化氨(TMAH)、乙胺、三乙胺和三乙醇胺。当使用有机碱时，会使用基本上完全与水混溶的有机溶剂来提供对有机碱足够的溶解性。TMAH水溶液是在半导体工业熟知的显影剂溶液。适合的显影剂还能够包括有机溶剂，例如丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA)、二(丙二醇)甲醚乙酸酯(DIPGMEA)、2-庚酮、环己酮、甲苯、二甲苯、乙基苯、均三甲苯及乙酸丁酯，以及它们的任意组合的混合物、其他合适的溶剂。

[0432] 因此本发明的一些制剂实施方式提供一种可自成像薄膜，其在成像曝光后，用水性碱溶液对所获得的图像进行显影，另一些实施方式则用有机溶剂对所获得的图像进行显影。无论使用何种类型的显影剂，在图像显影之后冲洗基材以去除多余的显影剂溶液，典型的冲洗剂为水或合适的醇及它们的混合物。

[0433] 在前述冲洗之后，干燥基材并最终固化成像薄膜。即，图像被定影。其中，残留层在成像曝光中未被曝光，通常通过在薄膜的残留部分引发反应来完成图像定影。该反应通常为能够通过残留材料的加热和/或非成像或成像曝光引发的交联反应。此类曝光和加热可以根据成像薄膜的特殊用途分步骤进行，或同时进行。通常，尽管能够使用任意适合的能量源，但使用与成像曝光中使用的能量源相同的能量源进行全面曝光。可以在需要的温度下进一步进行加热步骤，例如以高于110°C的温度加热40分钟至1个小时以上，这通常被称为“硬烤”步骤。因此，在一些实施方式中，这些硬烤能够以165°C加热3至6小时，以170°C加热4至6小时或以175°C加热4至6小时等。其中，残留层已在成像曝光中被曝光，通常通过加热步骤来完成图像定影以适于任意由曝光引发的反应。然而，如上所述，还能够追加进行成像曝光和加热。应理解，是否进行最终固化工序也要根据所要形成的器件的类型的功能；因此图像的最终定影可能不是最终固化(其中，残留层用作粘合层或结构)。

[0434] 因此，在一些实施方式中，通过在约120°C至约250°C的温度对经图案化并显影的基材进行约20分钟至约240分钟的加热来进一步固化所获得的成像膜或层。在一些实施方式中，固化在约130°C至约200°C的温度进行约30分钟至约180分钟。在一又些实施方式中，固化在约150°C至约180°C的温度进行约60分钟至约120分钟。最后，在本发明的另一些实施方式中，固化在约130°C至约200°C的温度，以约5°C/分钟的增量加热匀变速率进行约1至3小时。

[0435] 通过使用本发明的组合物的实施方式制造器件，以形成以高热阻、适当的吸水率、高透明度及低介电常数为特征的层。而且，此类层通常在固化之后具有优异的弹性系数，通常为0.1kg/mm<sup>2</sup>至200kg/mm<sup>2</sup>。

[0436] 如前所述，根据本发明的感光性组合物的实施方式的示例性应用包括用于各种半导体器件的芯片接合粘合剂、晶片接合粘合剂、绝缘膜(层间介电层)、保护膜(钝化层)、机械缓冲膜(应力缓冲层)或平坦化膜，及印刷电路板。该实施方式的具体应用包含芯片接合粘合剂以形成单层或多层半导体器件，电介质膜形成于半导体器件；缓冲涂膜形成于钝化膜；层间绝缘膜形成于在半导体器件上形成的电路上。

[0437] 因此，根据本发明的一些实施方式提供一种组合物，相较于替代性材料，在一个以上的机械性能(高抗拉强度、高断裂伸长率和高热循环(TCT)及老化后的低应力和保持断裂伸长率)方面表现出增强的特性，并表现出至少同等程度的耐化学性。该实施方式通常还对基材提供优异的电绝缘性、粘合性等。因此，提供一种结合了根据本发明的实施方式的半导

体器件、器件封装及显示器件。

[0438] 具体而言,本发明的组合物能够用于形成粘合剂层以将半导体芯片彼此粘合,例如在芯片堆叠应用中。例如用于这种目的的接合层由本发明的粘合剂组合物的固化产物组成。虽然粘合剂层通常为单层结构,但应该会对基材提供充分的粘合性,且应该不会有因固化步骤产生的显著的应力。因此,现在可以避免包含芯片作为层压件的膜的层过度变厚。进一步设想,根据本发明形成的层压件由于能够消除因热膨胀差异等产生的在层间集中的应力,因此可靠。其结果,能够获得具有低高度和高可靠度的半导体器件。即,能够获得低纵横比和低厚度的器件。此类半导体器件尤其对电子设备有利,其具有非常小的内部体积并且例如用作移动设备来携带。

[0439] 通常,将经显影的图案化层在所需温度下进行硬烤以去除所包含的任意在下游处理条件下可能分解和/或释气的成分。例如,光活性化合物(PAC),例如通式(V)的重氮化合物和本发明中使用的光产酸剂(PAG)在某些高温条件下可能会分解并释气。因此,为了避免任意下游释气,需要在合适的温度,通过显影后硬烤去除留在经曝光的图案化层中的任意PAC。硬烤能够通过在任意高于110°C的温度,通常在120°C至170°C的范围加热经显影的图案化层20分钟至数小时来进行。

[0440] 接着,对经硬烤的表面进行反应性离子刻蚀(RIE)以去除基材(例如晶片)的显影区域任意轻微污染或浮渣。任意RIE方法均能够用于此目的。然后,对刻蚀的层进行灰化来制备用于与另一基材进行热压接合的表面,从而形成多个芯片堆叠。

[0441] 现已发现,通过使用本发明的组合物能够形成高分辨率的图像。图像的分辨率可在1至100μm的范围。在另一些实施方式,图像的分辨率可在3至30μm的范围。在又一些实施方式,图像的分辨率可在5至15μm的范围。

[0442] 而且,如上所述,在本发明的一些实施方式,基于本发明的电子器件和/或半导体器件包含层压件的半导体元件,其中所述层压件由基于本发明的组合物组成。

[0443] 在本发明的一些实施方式,包含再分配层(RDL)结构的半导体器件还包含基于本发明的组合物。

[0444] 而且,如上所述,在本发明的一些实施方式,包含芯片堆叠结构的半导体器件还包含基于本发明的组合物。

[0445] 如上所述,在本发明的另一些实施方式,包含互补金属氧化物半导体(CMOS)图像传感器坝结构的半导体器件还包含基于本发明的感光性组合物。

[0446] 而且,如上所述,在本发明的一些实施方式,薄膜由基于本发明的感光性组合物形成。如上所述,此类薄膜通常显示在以优异的介电性质为特征的电子、光电、微机电应用中具有广泛用途的优异的化学、机械、弹性性能。

[0447] 因此,在本发明的一些实施方式,提供一种微电子器件或光电子器件,其包含一个以上的再分配层(RDL)结构、芯片堆叠结构、CMOS图像传感器坝结构,其中所述结构还包含基于本发明的组合物。

[0448] 而且,在本发明的一些实施方式,提供一种形成用于制造微电子器件或光电子器件的膜的方法,所述方法包括:

[0449] 将技术方案1所述的组合物涂布在合适的基材上来形成薄膜的步骤;

[0450] 通过曝光于合适的辐射,利用掩模将薄膜图案化的步骤;

[0451] 曝光后对薄膜进行显影来形成光致图案的步骤;以及  
[0452] 用适合的温度加热来固化薄膜的步骤。

[0453] 能够通过本文所述和/或本领域技术人员熟知的任意涂布步骤,例如用旋涂法将感光性本发明的组合物涂布在基材上。

[0454] 而且,能够通过任意已知的显影技术,例如利用本文所述的碱性水溶液(例如TMAH)或有机溶剂来进行根据本发明的方法的显影。

[0455] 在本发明的一些实施方式,基于本发明的方法使用的显影剂为PGMEA和水性碱显影剂,例如TMAH(可以以商品名CD-26从Microchem corp.购得)。

[0456] 而且,在本发明的一些实施方式,在基于本发明的方法中,在固化步骤之前首先在130°C至160°C的温度硬烤20分钟至60分钟。

[0457] 最后,在本发明的另一些实施方式,烘烤在170°C至200°C的温度,以5°C的增量加热匀变速率进行1至5小时。

[0458] 在另一些实施方式,还提供一种制造具有多个芯片堆叠的半导体器件的方法,所述方法包括:

[0459] 用基于本发明的感光性组合物涂布第一基材来形成薄膜的步骤;

[0460] 经1至30分钟,将经涂布的基材加热至70°C至130°C的温度的步骤;

[0461] 将经涂布的基材成像曝光于光化辐射以在基材上形成图案化层的步骤;

[0462] 显影图案化层的步骤;

[0463] 加热图案化层的步骤;

[0464] 对加热的图案化层实施反应性离子刻蚀(RIE)以去除基材的显影区域的任意污染或浮渣的步骤;

[0465] 对刻蚀层实施灰化以制备用于热压接合的表面的步骤;

[0466] 准备第二基材的步骤;

[0467] 使第二基材与包含聚合物层的第一基材的表面接触,(其中接触包括热压接合),从而使第一基材的表面与第二基材的表面接合的步骤;以及

[0468] 通过加热至合适的温度固化第一基材和第二基材的步骤。

[0469] 以下实施例详细说明了本发明的制备方法和某些化合物/单体、聚合物及组合物的用途。详细的制备方法在上述更一般描述的制备方法的范围内,并用于举例说明。所提供的实施例仅用于说明目的,并不旨在限制本发明的范围。如在实施例及整个说明书整体所用,单体和催化剂的比例基于摩尔比摩尔单位。

[0470] 实施例

[0471] 在本文中使用的以下缩写用来说明本发明的某些实施方式的一些化合物、仪器和/或方法:

[0472] HFANB:2-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙-2-醇;NBTON:5-((2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)-甲基)双环[2.2.1]庚-2-烯;NA:纳迪克酸酐;NB-3-MPM:5-(3-甲氧基丙氧基)甲基-2-降冰片烯;NBMeOAc:双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲基乙酸酯;HexenylNB:5-(己-5-烯-1-基)双环[2.2.1]庚-2-烯;GlyHFIPNB:2-((2-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲氧基)乙氧基)甲基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙-2-醇;DANFABA:N,N-二甲基苯铵四(五氟-苯基)硼酸;Pd-733:(二环己基异丙基膦)<sub>2</sub>钯(II)二乙酸;Pd-1206:(叔丁基腈)-(三

异丙基膦) <sub>2</sub>乙酸四(五氟苯基)硼酸钯(II);Pd-1425:(1,3-双(2,6-二异丙基苯基)-2,3-二氢-1H-咪唑-2-亚基)(3-氯吡啶)(乙酸乙酯)氯四(五氟苯基)硼酸钯(II);Pd-1308:二钯(0),双[1,3-双(2,6-二异丙基苯基)-2,3-二氢-1H-咪唑-2-亚基]双[(1,4-萘二酮);Pd-686:(1,3-双(2,6-二异丙基苯基)-2,3-二氢-1H-咪唑-2-亚基)(叔丁胺)二乙酸钯(II);Pd-785:(三环三环己基膦) <sub>2</sub>乙酸钯(II);Pd-1336:(叔丁基腈)(二环己基异丙基膦) <sub>2</sub>氢化四(五氟苯基)硼酸钯(II);Jeffamine D系列N-Boc D-2000:支链聚醚二胺;Denacol EX-321L:2,2'-(((2-乙基-2-((环氧乙烷-2-基甲氧基)甲基)丙烷-1,3-二基)双(氨基))双(亚甲基))双(环氧乙烷);BY16-115:有机硅改性环氧树脂;Nugard 445:双(4-(2-苯基丙-2-基)苯基)胺;A0-80:2,2'-(2-羟基-5-甲基-1,3-亚苯基)双(亚甲基)双(4-甲基苯酚);Rhodorsil:(4-乙基苯基)(4-异丙基苯基)碘鎓四(全氟苯基)硼酸;CPTX:1-氯-4-丙氧基-9H-噻吨-9-酮;pphr:每百份聚合物树脂的含量;及GPC:凝胶渗透色谱; $M_w$ :重均分子量; $M_n$ :数均分子量;PDI:多分散指数( $M_w/M_n$ )。

[0473] 聚合物实施例

[0474] 实施例1

[0475] NBTON/NA共聚物(70:30摩尔比)

[0476] 将适当大小的反应容器用氮气吹扫,以最小化空气和水的污染。然后将无水甲苯(72g)、无水乙酸乙酯(72g)、纳迪克酸酐(23.7g,0.144mol)及DANFABA(2.3g,3mmol)注入容器。使干燥氮气流通过溶液30分钟,由此吹扫反应介质中的氧气。容器被加热至90℃。NBTON(76.2g,0.337mol)在另一瓶中用氮吹扫了氧并置于不锈钢隔片上,吹扫结束后,将0.706g(0.963mmol)的Pd-733溶解于无水甲苯4ml和无水乙酸乙酯4ml,然后注入包含单体的反应容器中。同时,以使未反应的单体在聚合(36小时)期间维持一定水平的比例添加单体的计量加料部分。停止添加单体后继续搅拌聚合1小时,然后冷却至室温。任何未反应的单体用甲苯、乙腈、庚烷及乙酸乙酯,通过两次液-液提取法移除。向该混合产物添加了四氢呋喃(442g)和30wt%过氧化氢(4.62g,40.7mmols)。将内容物用一氧化碳(65psig)加压并在80℃加热6.5小时。将内容物冷却至室温之后使溶液通过0.2μm的过滤器来去除残留钯。然后将聚合物溶液沉淀出超量庚烷,通过过滤进行收集,并在真空烤箱中干燥。GPC- $M_w$ =32,500, $M_n$ =13,300,PDI=2.4,转化率%=91。通过酸酐测定来确定NBTON/NA摩尔比为70:30;聚合物的酸度为0.9mmols/g。

[0477] 实施例2~3

[0478] NBTON/NA共聚物(70:30摩尔比)

[0479] 在实施例2和3中,基本重复了实施例1的步骤。标题聚合物的转化率%、重均分子量和数均分子量及PDI总结于表1。所测聚合物的酸度也列于表1。

[0480] 表1

[0481]

|             | 实施例2   | 实施例3   |
|-------------|--------|--------|
| 转化率%        | 92     | 83     |
| $M_w$ (GPC) | 31,400 | 35,900 |
| $M_n$ (GPC) | 10,600 | 13,600 |
| PDI         | 2.9    | 2.6    |

|              |     |     |
|--------------|-----|-----|
| 酸度 (mmols/g) | 0.9 | 0.9 |
|--------------|-----|-----|

[0482] 实施例4

[0483] NBTON/NA共聚物 (70:30摩尔比)

[0484] 将75/25外型/内型纳迪克酸酐(93.6g, 0.57mol)注入适当大小的反应器, 并用氮气吹扫以最小化空气和水污染。然后将无水甲苯(327.2g)、无水乙酸乙酯(195.25g)及10%二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸(DANFABA)溶液(9.13g的DANFABA在82.21g的无水乙酸乙酯)注入容器。通过从+20psig的氮气至10”Hg的真空, 进行3次加压/真空交替来钝化反应器。然后将反应器搅拌加热至90°C。将NBTON(301g, 1.33mol)注入计量泵。反应器的内容物达到温度后, 将溶解于52.92g的无水乙酸乙酯的2.785g(3.8mmol)的Pd-733注入包含单体的反应器。同时, 以使反应器内的相对单体组合物在聚合(36小时)期间维持一定水平的比例添加NBTON。将反应器的内容物继续搅拌1小时, 将甲苯加入反应器之后冷却至室温。任何未反应的单体用甲苯、乙腈、庚烷及乙酸乙酯, 通过两次液-液提取法移除。将所获聚合物溶液浓缩成为总固体成分(TS)>16%。然后通过加入30%过氧化氢水溶液(5.5g)去除在适当大小的反应器内的聚合物溶液中的钯(Pd), 利用THF将TS稀释至15%, 用一氧化碳加压至65psig并混合加压6.5小时至80°C。然后将聚合物溶液冷却至30°C并用0.2μm的过滤器过滤。然后将聚合物溶液沉淀出庚烷, 用4级过滤纸过滤并将聚合物固体用真空烤箱, 在60°C干燥24小时。转化率: 86% (通过气相色谱法); M<sub>w</sub>=35,000, PDI=2.9 (GPC)

[0485] 实施例5~7

[0486] NBTON/NA Co聚合物

[0487] 如表2所示, 除使用了不同的NBTON/NA的摩尔比以外, 在实施例5至7中基本重复了实施例1的步骤。标题聚合物的转化率%、重均分子量和数均分子量、PDI及摩尔比总结于表2。

[0488] 表2

[0489]

|                      | 实施例5   | 实施例6   | 实施例7   |
|----------------------|--------|--------|--------|
| 摩尔比-NBTON/NA         | 90/10  | 85/15  | 60/40  |
| 转化率%                 | 86     | 93     |        |
| M <sub>w</sub> (GPC) | 22,200 | 23,700 | 15,200 |
| M <sub>n</sub> (GPC) | 11,600 | 11,000 | 8,500  |
| PDI                  | 1.9    | 2.1    | 1.8    |

[0490] 实施例8~13

[0491] NBTON/NA共聚物 (70:30摩尔比)

[0492] 如表3所示, 除使用了不同的步骤钯催化剂以外, 在实施例8至13中基本重复了实施例1的步骤。标题聚合物的转化率%、重均分子量及PDI总结于表3。

[0493] 表3

[0494]

|      | 实施例8    | 实施例9    | 实施例10   | 实施例11  | 实施例12  | 实施例13   |
|------|---------|---------|---------|--------|--------|---------|
| 钯催化剂 | Pd-1206 | Pd-1425 | Pd-1308 | Pd-686 | Pd-785 | Pd-1336 |
| 转化率% | 80      | 20      | 30      | 33     | 78     | 90      |

|             |        |         |        |        |        |        |
|-------------|--------|---------|--------|--------|--------|--------|
| $M_w$ (GPC) | 13,000 | 160,000 | 82,000 | 95,000 | 45,200 | 13,600 |
| PDI         | 2.2    | 2.4     | 2.9    | 2      | 2.5    | 2.5    |

[0495] 实施例13A及13B

[0496] NBTON/NA共聚物(70:30摩尔比)

[0497] 关于实施例13A及13B,在实施例13A使用了100%外型-NA,在实施例13B使用了外型/内型=77/23的NA混合物,除此以外,基本重复了实施例1的步骤。标题聚合物的转化率%、重均分子量及PDI总结于表3A。

[0498] 表3A

[0499]

|             | 实施例13A | 实施例13B |
|-------------|--------|--------|
| 转化率%        | 80     | 80     |
| $M_w$ (GPC) | 27,000 | 32,000 |
| PDI         | 2.9    | 2.5    |

[0500] 图1示出在PGMEA中作为溶剂的实施例13A和13B的聚合物溶液粘度的剪切速率依赖性的图表。在两种情况均用含有27.4wt%的聚合物的PGMEA聚合物溶液测量了粘度。很显然,仅包含100%NA的外型异构体的实施例13A的聚合物显示出随着剪切速率的提高剪切稀化显著的触变行为。同时,在包含外型/内型=77/23的NA异构体的混合物的实施例13B的聚合物中很少观察到剪切稀化效应。

[0501] 实施例14~16

[0502] HFANB/NA共聚物(70:30摩尔比)

[0503] 除了用HFANB替代NBTON以外,实施例14至16基本重复了实施例1的步骤。标题聚合物的转化率%、重均分子量及PDI总结于表3B。

[0504] 表3B

[0505]

|             | 实施例14  | 实施例15  | 实施例16  |
|-------------|--------|--------|--------|
| 转化率%        | 100    | 90     | 80     |
| $M_w$ (GPC) | 14,700 | 14,500 | 34,500 |
| PDI         | 2.4    | 2      | 2.1    |

[0506] 实施例17

[0507] NB-3-MPM/NA共聚物(70:30摩尔比)

[0508] 除了用NB-3-MPM替代NBTON以外,实施例17基本重复了实施例1的步骤。标题聚合物的转化率%为80%。 $M_w$ 为34,000,PDI为1.1。

[0509] 实施例18~20

[0510] NA的三聚体

[0511] 如表4所示,除与NBTON和NA一同追加了单体以外,在实施例18至20中基本重复了实施例1的步骤。三聚体中的单体的摩尔比,标题聚合物的转化率%、重均分子量及PDI总结于表4。

[0512] 表4

[0513]

|                      | 实施例18            | 实施例19              | 实施例20              |
|----------------------|------------------|--------------------|--------------------|
|                      | NA/NBTON/MeOAcNB | NA/NBTON/Hexeny1NB | NA/NBTON/G1yHFIPNB |
| 摩尔比                  | 22/62/16         | 19/79/2            | 18/59/23           |
| 转化率%                 | 90               | 90                 | 90                 |
| M <sub>w</sub> (GPC) | 25,800           | 23,200             | 39,800             |
| PDI                  | 2.1              | 2                  | 2.5                |

[0514] 比较例21

[0515] 在适当大小的琥珀色HDPE瓶中混合了实施例1的15wt.%共聚物GBL溶液(16.07g)、TrisP-3M6C-2-201(0.6g,25wt.%)、N-Boc BAFA(0.6g,25wt.%)及追加GBL(1.16g),以通过旋涂获得合适的膜厚粘度。彻夜(大约16小时)翻滚HDPE瓶中的混合物,以获得聚合物制剂的均质溶液。通过经1μm细孔PTFE盘式过滤器,在35psi压力下,过滤聚合物溶液而去除颗粒污染物,将经过滤的聚合物溶液收集在低颗粒HDPE琥珀色瓶中,并将所得溶液于5°C下储存。

[0516] 比较例22

[0517] 除了在组合物中添加4-羟基苯甲酸正丁酯作为追加成分以外,实施例22基本重复了实施例21的步骤。

[0518] 实施例23~24

[0519] 成像实施例(TMAH)

[0520] 在100mm直径的硅晶圆上用旋涂法,以500rpm分别涂布在室温下的实施例21和22的组合物10秒,然后以1500rpm涂布实施例21的组合物30秒,并以1200rpm涂布实施例22的组合物30秒;两者均用CEE-200CB旋涂机(Brewer Scientific)。然后将基材置于120°C的热板上240秒,在各例中获得约8~9μm厚聚合物膜。然后通过在GCA AutoStep 200i-line(5X还原)步进机,用100~500mJ/cm<sup>2</sup>范围的曝光能对各聚合物膜进行了成像曝光。然后用旋覆浸没显影方法对各膜进行了显影,即在0.26N TMAH中浸渍30秒约2~4次。显影步骤之后,通过喷射5秒去离子水冲洗了各晶圆,然后以3000rpm旋转干燥了15秒。然后评估各膜以确认100μm方形过孔所需的阈能(E<sub>th</sub>)。

[0521] 表5总结了实施例23和24的各膜的膜厚和显影条件。

[0522] 表5

[0523]

|                                       | 实施例23 | 实施例24     |
|---------------------------------------|-------|-----------|
| 膜厚(初始,μm)                             | 9     | 7.8       |
| 显影持续时间(次数×秒)                          | 4×30  | 1×35,1×30 |
| 显影时间(秒)                               | 140   | 75        |
| 膜厚(最终,μm)                             | 8.3   | 6.9       |
| 固化收缩%                                 | 7.8   | 11.5      |
| E <sub>th</sub> (mJ/cm <sup>2</sup> ) | 450   | 250       |

[0524] 图2和图3分别表示从实施例21和22的组合物获得的线与空间图案的光学显微照片。很显然,图2的图像品质相当良好,但用于达到该品质所需的E<sub>th</sub>远高于实施例24,实施例

23中使用了450mJ,而实施例24使用了250mJ。另外,关于显影持续时间,实施例23中实施了4次30秒的浸渍,实施例24仅实施了2次30秒的浸没。还应注意,如总结于表5,实施例24中所用的显影时间更短。这在图2B更加明显,其表示从实施例22的组合物能够获得品质更佳的线与空间图案。

[0525] 因此,应当注意到组合物能够调整为适于所需的结果。即,通过追加添加剂4-羟基苯甲酸正丁酯作为促溶剂,能够提高从本发明的组合物获得的整体图像品质。

[0526] 实施例25~26

[0527] 除了在硅晶圆上形成了10μm过孔阵列以外,实施例25和26基本重复了实施例23和24的步骤。

[0528] 图3A表示从实施例21的组合物获得的10μm过孔阵列的扫描电子显微照片(SEM)。图3B表示10μm阵列中一个的横截面图。图4A表示从实施例22的组合物获得的10μm过孔阵列的扫描电子显微照片(SEM)。图4B表示10μm阵列中一个的横截面图。从这些SEM显微照片可以再次证明,本发明的组合物具有优异的光图案化特性,该特性能够通过加入促溶剂进一步得到增强,如图4A和图4B的得到改善的图像品质所证明。

[0529] 实施例23至26的成像膜进一步显示了优异的显示非常高的抗拉强度、断裂伸长率及温度循环测试(TCT)的热机械性能。

[0530] 温度循环测试(TCT)后评价了有无裂痕

[0531] 热循环测试(TCT)是一种高度加速压力测试的方式。除了聚合物使用了80:20摩尔比的NBTON/NA共聚物和75:25的N-Boc BAFA和N-Boc D-2000的交联剂混合物以外,在该测试中使用的感光性粘合剂组合物基本与实施例21中描述的相同。将该组合物沉积在包含八边形铜柱阵列的硅晶圆基材。铜柱通常为8μm以下,它们的直径范围在10~50μm,因此柱间距离也会相应发生变化(即10~50μm)。经沉积的组合物如上述(例如旋涂,预烘烤,选择性曝光等)置于铜柱顶上,以在固化后获得20μm膜厚。之后,将分离的各个芯片置于托盘上,并在-55至+125℃实施1000循环的热循环测试,同时用光学显微镜每250循环进行一次观察。

[0532] 图5A表示经沉积的本发明的感光性组合物的光学显微照片,该组合物曝光于合适的辐射,并在进行温度循环测试之前如上述进行显影和固化。图5B表示TCT250循环后的光学显微照片,图5C和图5D分别表示TCT500循环和750循环之后的光学显微照片。这些结果证明,在任何测试中均未观察到裂痕,由此证实了本发明的组合物表现出优异的热性能。

[0533] 实施例27

[0534] 负型组合物

[0535] 如表6所示,除使用了各种成分来形成适于形成负型图像的组合物以外,在实施例27中基本重复了实施例20的步骤。

[0536] 表6

[0537]

| 成分          | 量 (pphr) |
|-------------|----------|
| 实施例1至20的聚合物 | 100      |
| Rhodorsil   | 2.8      |
| CPTX        | 0.6      |
| 10H-吩噻嗪     | 0.18     |

|                 |      |
|-----------------|------|
| Denacol EX-321L | 8~50 |
| BY16-115        | 15   |
| Naugard 445     | 5    |
| A0-80           | 5    |

[0538] 基本按照实施例23和24的步骤将如此形成的组合物旋涂在硅晶圆上。接着，将经旋转涂布的样品在100℃软烤4分钟以去除任何残留溶剂。在GCA AutoStep 200i-line (5X还原)步进机，用750mJ/cm<sup>2</sup>的曝光能进行了成像曝光。然后各膜在100℃进行了曝光后烘烤3分钟。然后用旋覆浸没显影方法对膜进行了显影，即在0.26N TMAH中浸渍30秒约2~4次。显影步骤之后，通过喷射5秒去离子水冲洗了各晶圆，然后以3000rpm旋转干燥了15秒。如此显影的各膜均显示出良好的图像品质。

[0539] 尽管通过上述实施例对本发明进行了说明，但并不受其限制，本发明总体上包括如上文所述的一般范围。在不脱离本发明主旨和范围的情况下，可以实施各种修改和实施方式。

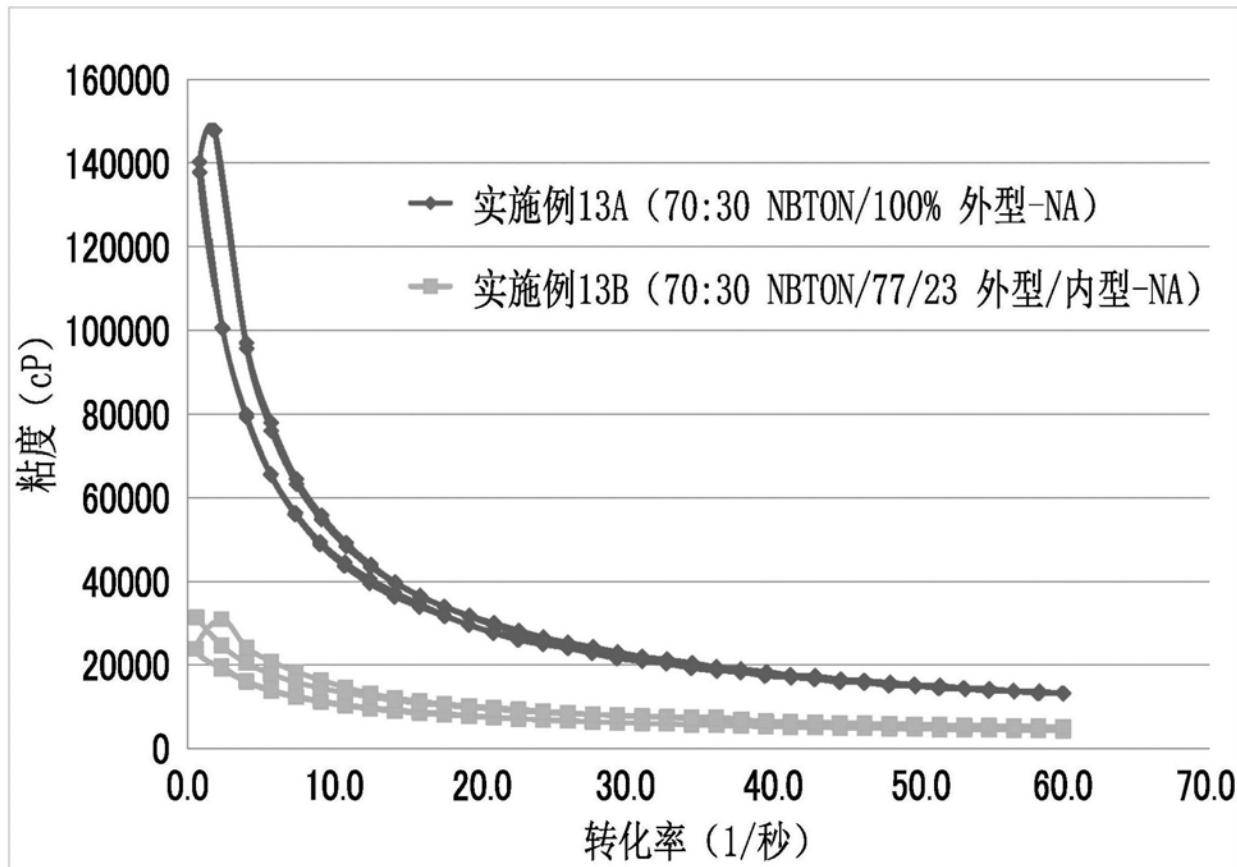


图1

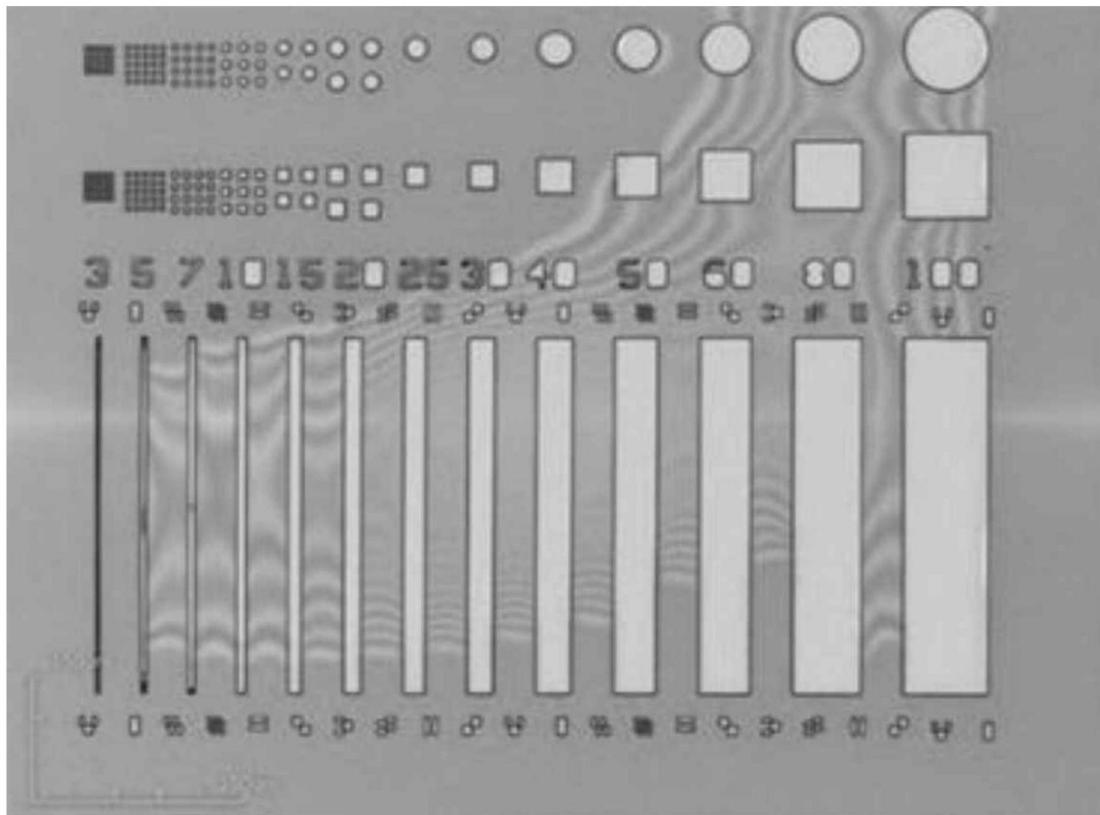


图2A

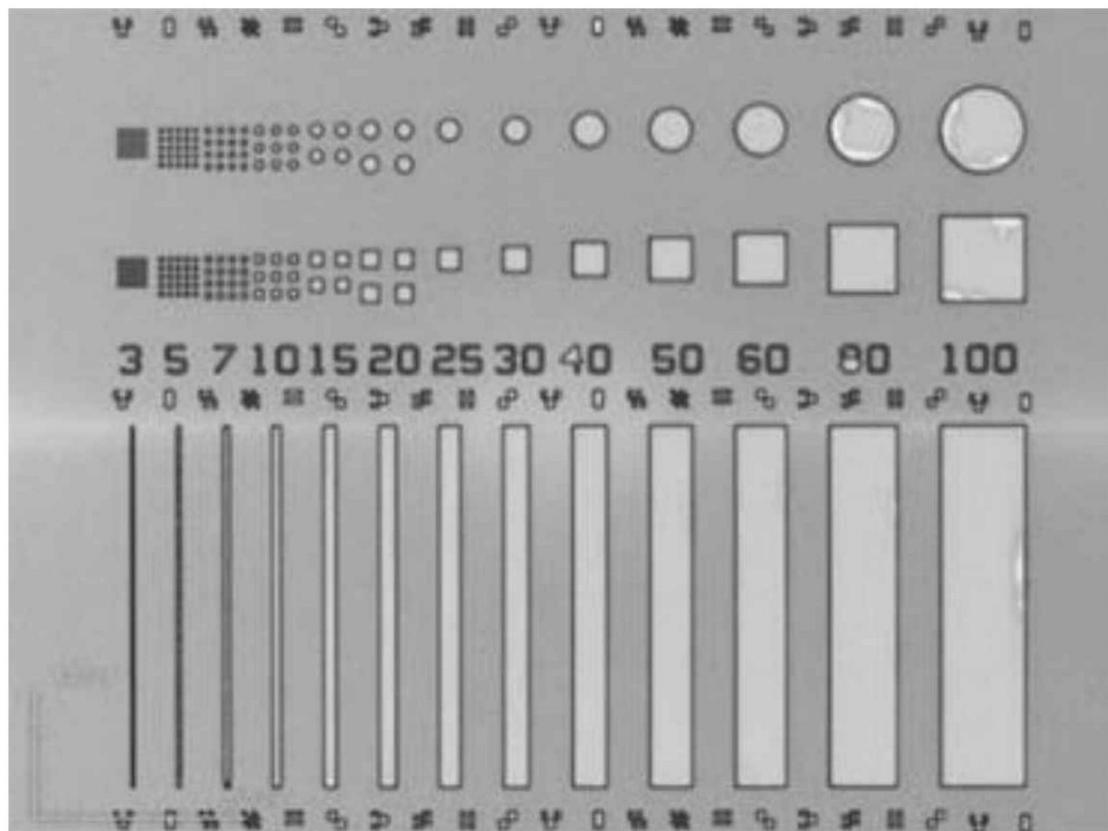


图2B

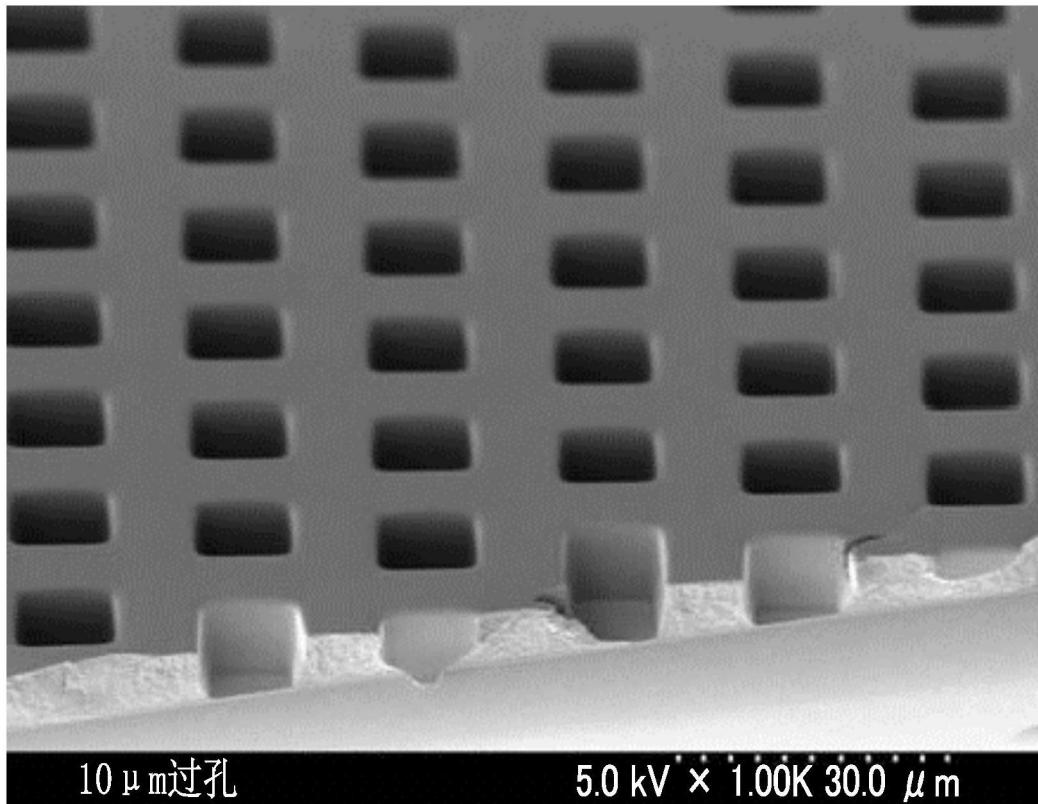


图3A

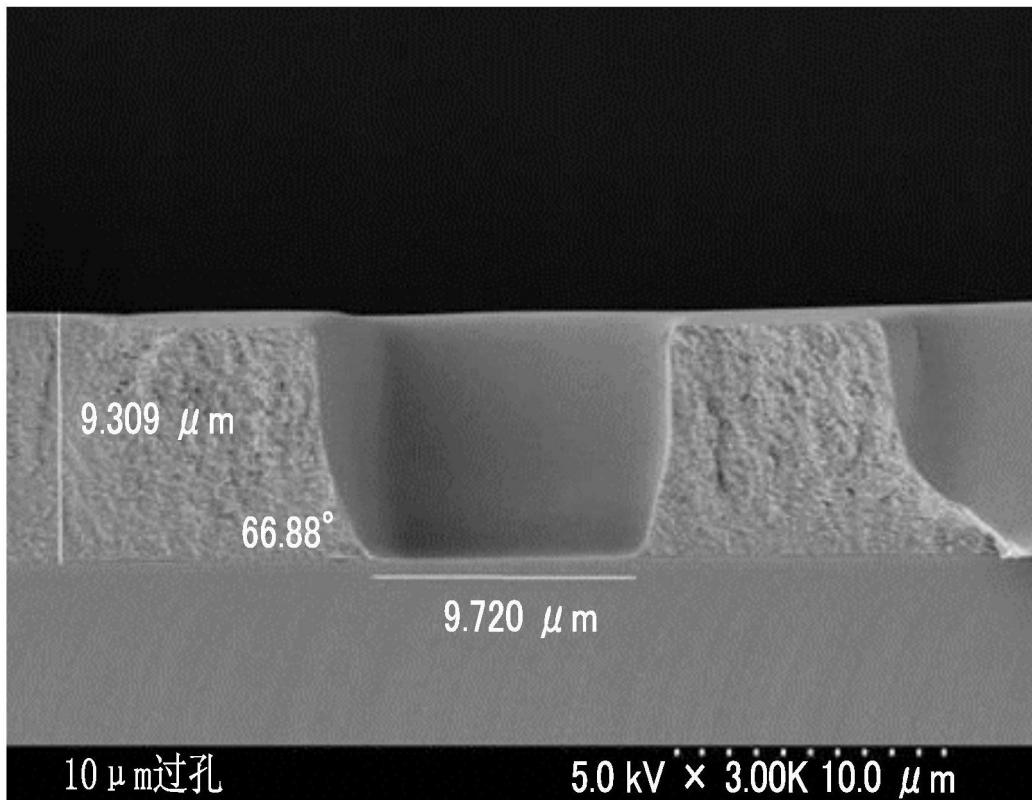


图3B

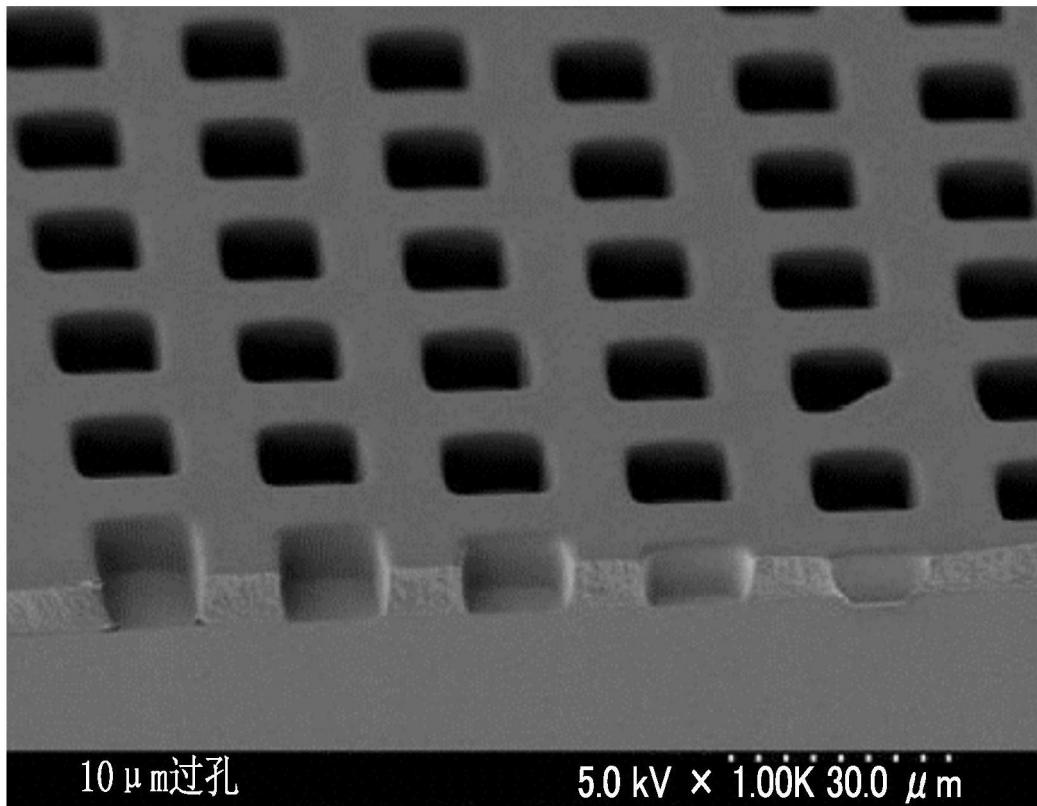


图4A

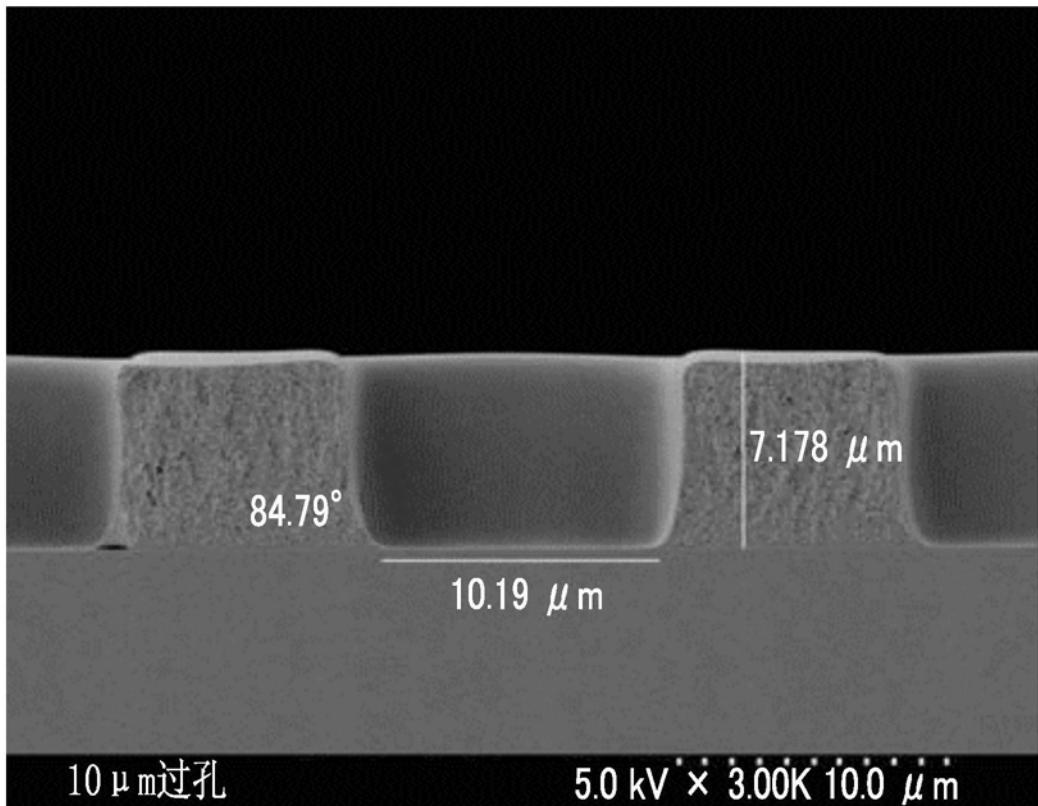


图4B

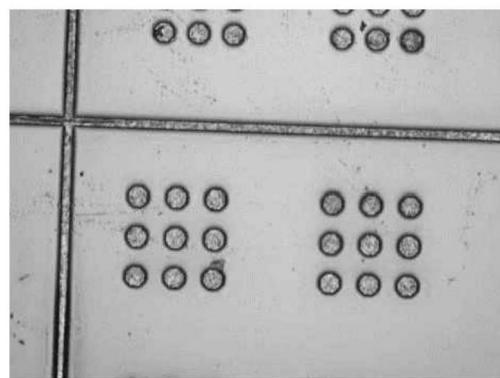


图5A

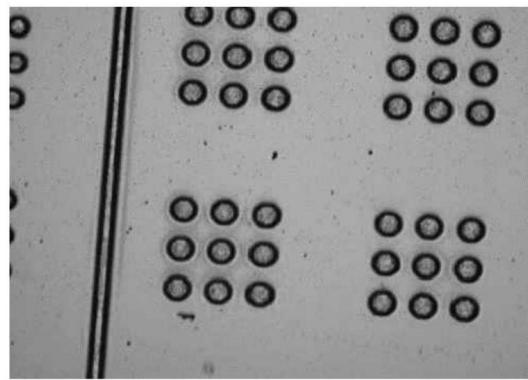


图5B

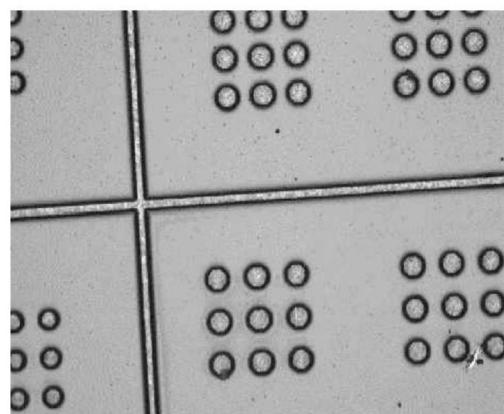


图5C

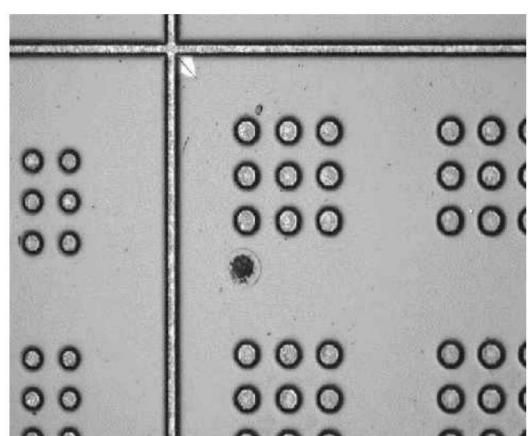


图5D