

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5837069号
(P5837069)

(45) 発行日 平成27年12月24日(2015.12.24)

(24) 登録日 平成27年11月13日(2015.11.13)

(51) Int.Cl.

F 1

C08L 69/00	(2006.01)	C08L 69/00
C08G 64/02	(2006.01)	C08G 64/02
C08G 64/16	(2006.01)	C08G 64/16
C08K 5/00	(2006.01)	C08K 5/00
B32B 27/36	(2006.01)	B32B 27/36

102
請求項の数 22 (全 52 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-524128 (P2013-524128)
 (86) (22) 出願日 平成23年8月5日(2011.8.5)
 (65) 公表番号 特表2013-535562 (P2013-535562A)
 (43) 公表日 平成25年9月12日(2013.9.12)
 (86) 國際出願番号 PCT/US2011/046729
 (87) 國際公開番号 WO2012/019091
 (87) 國際公開日 平成24年2月9日(2012.2.9)
 審査請求日 平成26年3月5日(2014.3.5)
 (31) 優先権主張番号 61/371,211
 (32) 優先日 平成22年8月6日(2010.8.6)
 (33) 優先権主張国 米国(US)
 (31) 優先権主張番号 61/371,489
 (32) 優先日 平成22年8月6日(2010.8.6)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 303043461
 プロメラス、エルエルシー
 アメリカ合衆国 オハイオ 44141,
 ブレックスビル、ブレックスビル ロー
 ド 9921
 (74) 代理人 100140109
 弁理士 小野 新次郎
 (74) 代理人 100075270
 弁理士 小林 泰
 (74) 代理人 100096013
 弁理士 富田 博行
 (74) 代理人 100092967
 弁理士 星野 修
 (74) 代理人 100122644
 弁理士 寺地 拓己

早期審査対象出願

最終頁に続く

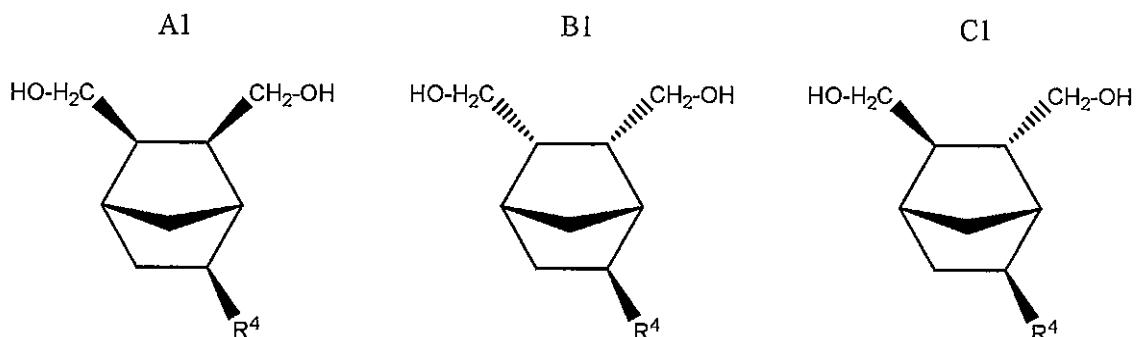
(54) 【発明の名称】立体特異性多環式2,3-ジオールモノマーから誘導される繰り返し単位を有するポリカーボネットを含む犠牲ポリマー組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

式A1、B1、又はC1:

【化1】



10

(式中、R⁴は、アリールである)

のいずれかによって表される少なくとも1種類の多環式2,3-ジオールモノマーから誘導される繰り返し単位を含むポリカーボネットポリマー;及び

光酸発生剤、熱酸発生剤、及びこれらの組合せから選択される酸発生剤;を含む犠牲ポリマー組成物。

【請求項2】

20

少なくとも 1 種類のモノマーが式 A 1 によって表される、請求項 1 に記載の犠牲ポリマー組成物。

【請求項 3】

式 A 1 によって表されるモノマーが： 5 - エキソ - フェニル - シス - エキソ - 2 , 3 - ノルボルナンジメタノールである、請求項 2 に記載の犠牲ポリマー組成物。

【請求項 4】

少なくとも 1 種類のモノマーが式 B 1 によって表される、請求項 1 に記載の犠牲ポリマー組成物。

【請求項 5】

式 B 1 によって表されるモノマーが： 5 - エキソ - フェニル - シス - エンド - 2 , 3 - ノルボルナンジメタノールである、請求項 4 に記載の犠牲ポリマー組成物。 10

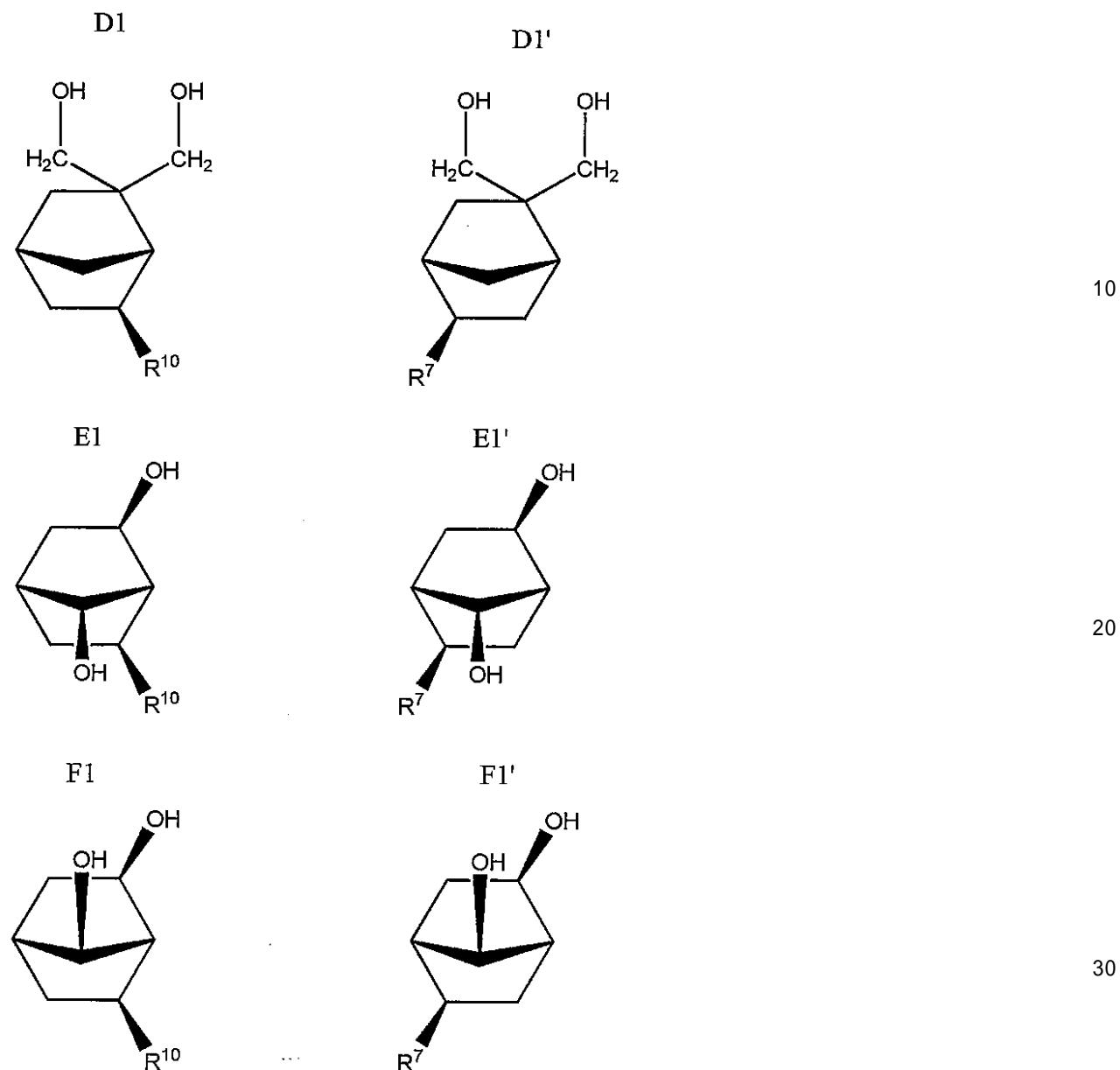
【請求項 6】

少なくとも 1 種類のモノマーが式 C 1 によって表される、請求項 1 に記載の犠牲ポリマー組成物。

【請求項 7】

ポリカーボネートポリマーの繰り返し単位が、更なる式 D 1 、 D 1 ' 、 E 1 、 E 1 ' 、 F 1 、及び F 1 ' :

【化2】



(式中、R⁷及びR¹⁰は、それぞれの場合において独立して、水素、アルキル、シクロアルキル、ヘテロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、及びアラルキルから選択される)

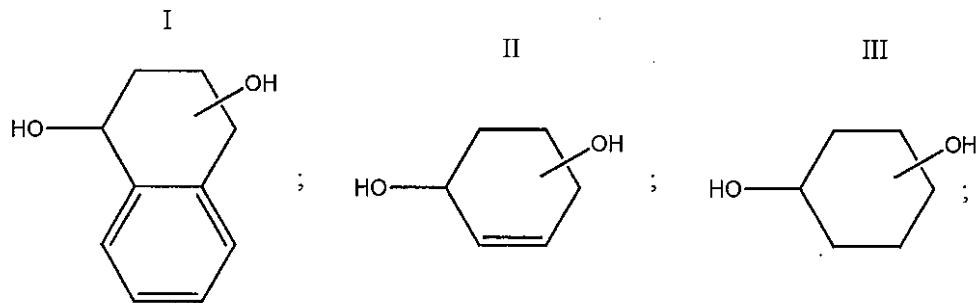
によって表される少なくとも1種類の多環式ジオールモノマーから更に誘導される、請求項1に記載の犠牲ポリマー組成物。

【請求項8】

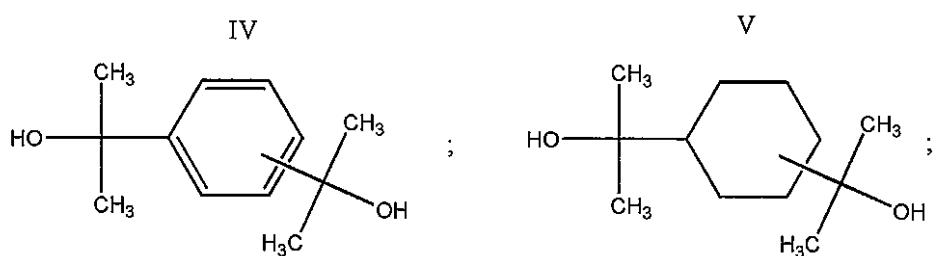
ポリカーボネートポリマーの繰り返し単位が、式I～XII：

40

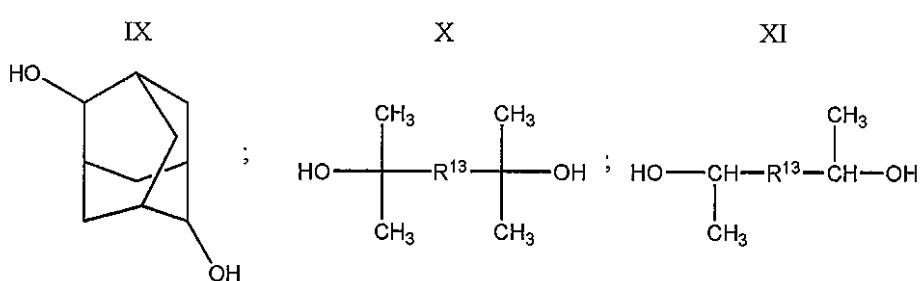
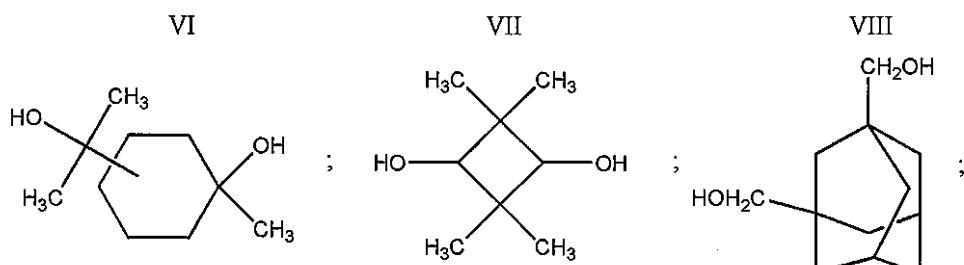
【化 3】



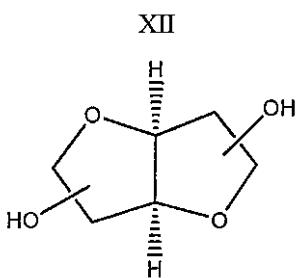
10



20



30



40

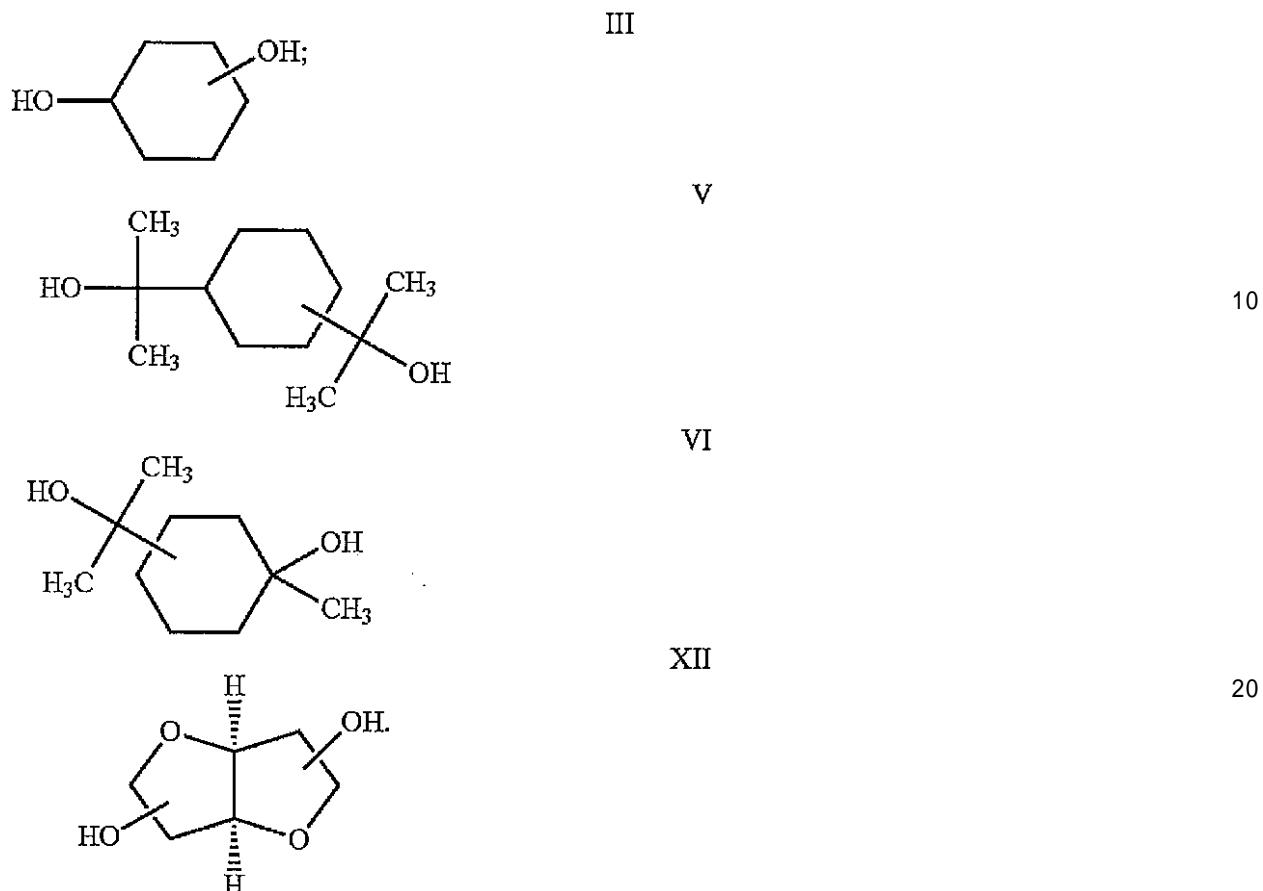
(式中、 R^{1-3} は独立して $C_1 \sim C_6$ アルキルから選択される)

によって表されるジオールモノマーから選択される少なくとも1種類の更なるジオールモノマー単位から更に誘導される、請求項1に記載の犠牲ポリマー組成物。

【請求項 9】

少なくとも 1 種類の異なるジオールモノマー単位が、式 I I I、V、V I、及び X I I

【化4】



によって表されるジオールモノマーから選択される、請求項8に記載の犠牲ポリマー組成物。

【請求項10】

ポリカーボネートポリマーが：

シス-エキソ-2,3-ノルボルナンジメタノール；
シス-エンド-2,3-ノルボルナンジメタノール；
トランス-2,3-ノルボルナンジメタノール；及び
スピロ[ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2,5'-[1,3]ジオキサン]-2'-オン；

から成る群より選択される1種類以上のモノマーから誘導される繰り返し単位を更に含む、請求項1に記載の犠牲ポリマー組成物。

【請求項11】

ポリカーボネートポリマーの繰り返し単位が：

1,3-シクロヘキサンジオール；及び
イソソルビド；

から成る群より選択される1種類以上のモノマーから更に誘導される、請求項9に記載の犠牲ポリマー組成物。

【請求項12】

光酸発生剤が、ハロニウム塩、スルホニウム塩、及びこれらの組合せから選択される、請求項1に記載の犠牲ポリマー組成物。

【請求項13】

光酸発生剤が：

(4-メチルフェニル)[4-(1-メチルエチル)フェニル]ヨードニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート；

20

10

ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフレート；
 ジ(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムビス(ペルフルオロメタンスルホニル)
)イミド；
 ジ(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムトリス(ペルフルオロメタンスルホニル)
 メチド；
 トリス(4-tert-ブチルフェニル)スルホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート；
 トリス(4-tert-ブチルフェニル)スルホニウムヘキサフルオロホスフェート；
 トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート；
 トリフェニルスルホニウムビス(ペルフルオロメタンスルホニル)イミド；
 トリフェニルスルホニウムトリス(ペルフルオロメタンスルホニル)メチド；
 (2-(4-メトキシナフタレン-1-イル)-2-オキソエチル)ジメチルスルホニウム；
 ビス[2-(4-メトキシフェニル)-2-オキソエチル]メチルスルホニウム；
 トリス(2-オキソ-2-フェニルエチル)スルホニウム；
 [2-オキソ-2-(2-フェナントレニル)エチル]ジメチルスルホニウム；
 トリス[4-[(4-アセチルフェニル)チオ]フェニル]スルホニウムトリス((トリフルオロメチル)スルホニル)メタニド；
 トリフェニルスルホニウムトリス[(トリフルオロメチル)スルホニル]メタニド；
 トリフェニルスルホニウム4,4,5,5,6,6-ヘキサフルオロジヒドロ-4H-1,3,2-ジチアジン-1,1,3,3-テトラオキシド；及び
 これらの2以上の組合せ；
 から選択される、請求項1に記載の犠牲ポリマー組成物。

【請求項14】

熱酸発生剤が：アンモニウム、ピリジニウム、ハロニウム、及びスルホニウムから選択されるカチオン、並びに弱配位アニオン；N-スルホキシイミド；及びこれらの組合せ；を含む熱酸発生剤から選択される、請求項1に記載の犠牲ポリマー組成物。

【請求項15】

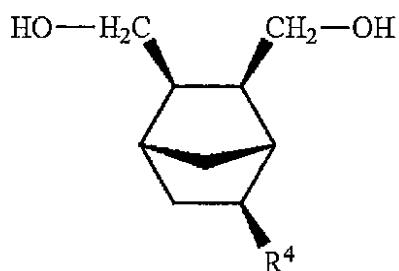
弱配位アニオンが；
 ヘキサフルオロアルセネート(AsF₆⁻)；
 ヘキサフルオロアンチモネート(SbF₆⁻)；
 ヘキサフルオロホスフェート(PF₆⁻)；
 テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート(FABA)；
 テトラキス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ボレート；
 トリフルオロメタンスルホネート(CF₃SO₃⁻)；
 ペルフルオロブチルスルホネート(C₄F₉SO₃⁻)；
 ペルフルオロオクチルスルホネート(C₈F₁₇SO₃⁻)；
 ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミドアニオン(CF₃SO₂)₂N⁻；
 4,4,5,5,6,6-ヘキサフルオロジヒドロ-4H-1,3,2-ジチアジン-1,1,3,3-テトラオキシド；及び
 トリス(トリフルオロメチルスルホニル)メチド(CF₃SO₂)₃C⁻；及び
 これらの2以上の組合せ；
 から選択される、請求項14に記載の犠牲ポリマー組成物。

【請求項16】

式A1：

【化5】

A1



10

(式中、R⁴はフェニルである)

の少なくとも1種類の多環式2,3-ジオールモノマーから誘導される繰り返し単位を含むポリカーボネートポリマー；及び

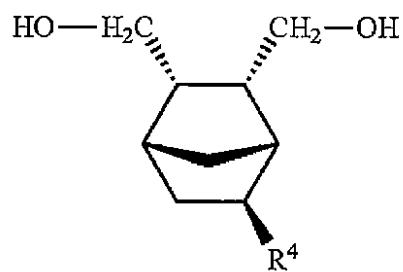
トリス[4-[(4-アセチルフェニル)チオ]フェニル]スルホニウムトリス((トリフルオロメチル)スルホニル)メタニドである光酸発生剤から選択される酸発生剤；を含む犠牲ポリマー組成物。

【請求項17】

式B1：

【化6】

B1



20

(式中、R⁴はフェニルである)

の少なくとも1種類の多環式2,3-ジオールモノマーから誘導される繰り返し単位を含むポリカーボネートポリマー；及び

30

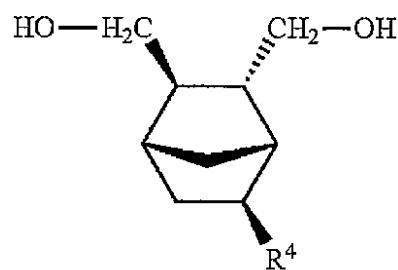
トリス[4-[(4-アセチルフェニル)チオ]フェニル]スルホニウムトリス((トリフルオロメチル)スルホニル)メタニドである光酸発生剤から選択される酸発生剤；を含む犠牲ポリマー組成物。

【請求項18】

式C1：

【化7】

C1



40

(式中、R⁴はフェニルである)

の少なくとも1種類の多環式2,3-ジオールモノマーから誘導される繰り返し単位を含むポリカーボネートポリマー；及び

トリス[4-[(4-アセチルフェニル)チオ]フェニル]スルホニウムトリス((トリフルオロメチル)スルホニル)メタニドである光酸発生剤から選択される酸発生剤；を含む犠牲ポリマー組成物。

50

【請求項 19】

基材の表面上に、請求項 1 ~ 15 のいずれか 1 項に記載の犠牲ポリマー組成物を含む三次元構造を形成し；

三次元構造の上にオーバーコート層を施し；

酸発生剤を活性化して、それによってポリカーボネートポリマーを少なくとも部分的に解重合し；そして

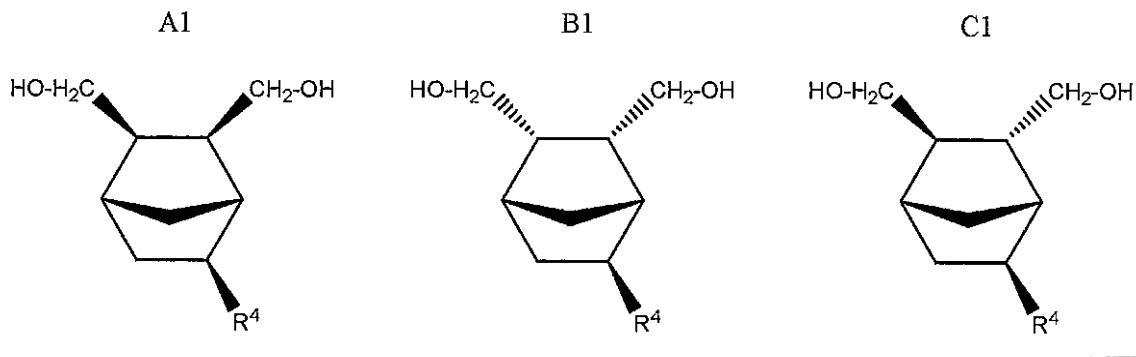
解重合したポリカーボネートポリマーを昇温温度において分解して、それによってオーバーコート層と基材との間に挟まれた三次元空間を形成する；

ことを含む、構造の形成方法。

【請求項 20】

式 A1、B1、又は C1：

【化 8】



10

20

(式中、R⁴は、アリールである)

のいずれかによって表される少なくとも 1 種類の多環式 2, 3 - ジオールモノマーから誘導されるポリカーボネートポリマー。

【請求項 21】

R⁴ がフェニルである、請求項 20 に記載のポリカーボネートポリマー。

【請求項 22】

第 1 の基材の第 1 の表面に重なっており、及び / 又は第 2 の基材の第 2 の表面に重なっている請求項 1 ~ 15 のいずれか 1 項に記載の犠牲ポリマー組成物の層を形成し；

30

犠牲ポリマー組成物の層がその間に挟まれるように第 1 の基材及び第 2 の基材を配向し；そして

第 1 及び第 2 の基材に有効な温度及び有効な圧力を加えて、犠牲ポリマー組成物の層によって犠牲ポリマー組成物の層を介して第 1 の基材が第 2 の基材に結合するようにする；

ことを含む、第 1 の基材及び第 2 の基材を一時的に結合させる方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

[0001] 本出願は、2010年8月6日に出願された「立体特異性多環式 2, 3 - ジオールモノマーから誘導される繰り返し単位を有するポリカーボネートを含む犠牲ポリマー組成物」と題された出願番号 61/371489 を有する米国仮特許に対する優先権、並びに 2010 年 8 月 6 日に出願された「マイクロエレクトロニクスアセンブリ用のポリマー組成物」と題された出願番号 61/371211 を有する米国仮特許に対する優先権の権利を有し且つ主張する。両方の仮特許はそれらの全体を参照として本明細書中に包含する。

40

【0002】

[0002] 本発明による幾つかの態様は、概して、立体特異性多環式 2, 3 - ジオールモノマーから誘導される繰り返し単位を有するポリカーボネートを含む犠牲ポリマー組成物、並びにかかる組成物を使用する方法に関し、より具体的には、立体特異性ノルボルナン-2, 3 - ジオールモノマーから誘導される繰り返し単位を含むポリカーボネートの組成物

50

、及びかかる組成物を使用する方法に関する。

【背景技術】

【0003】

[0003]ポリ(プロピレンカーボネート)のようなポリカーボネートを含む犠牲ポリマー組成物は公知である。通常は、かかる犠牲ポリマー組成物は、基材に施し、パターン化し、非犠牲材料でオーバーコートすることができる。パターン化してオーバーコートした犠牲ポリマー組成物は、次に、犠牲ポリマーを分解させ、更に分解生成物を非犠牲オーバーコートを通して通過させるのに十分な昇温温度の条件に曝露して、それによって画定された密閉空間又は空隙を形成することができる。

【0004】

10

[0004]アクリルポリカーボネートを含む犠牲ポリマー組成物は、通常は、100未満、又は50以下のガラス転移温度(T_g)の値を有する。かかる低い T_g 値には、一般に、望ましく低下したパターン化犠牲ポリマー組成物が気相に転化する温度と、望ましくなく劣ったパターン忠実度の維持性の組み合わせを伴う。劣ったパターン忠実度の維持性によって、一般にフォトリソグラフィー法を用いて密閉されたマイクロチャネルのような画定された空間を形成することができる程度が限定される。例えば、密閉されたマイクロチャネルの場合には、劣ったパターン忠実度の維持性によって、低い解像度及び/又は望ましくない断面形状を有するマイクロチャネルを与える可能性がある。

【0005】

20

[0005]米国特許4,950,736においては、ビシクロールポリシクロジメタノールから製造されるポリカーボネートが開示されている。¹ 736特許においては、ビシクロールポリシクロジメタノールの立体化学は開示又は示唆されていない。¹ 736特許のポリカーボネートは、優れた耐熱性を有すると開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】米国特許4,950,736

【発明の概要】

【0007】

30

[0006]50以上の T_g 値、パターン化犠牲ポリマー組成物が気相に転化する低下した温度、及び向上したパターン忠実度の維持性のような望ましい特性の組合せを与える、新しいポリカーボネートポリマー及びかかる新しく開発されたポリカーボネートポリマーを含む犠牲組成物を開発することが望ましいであろう。更に、かかる新しく開発されたポリカーボネートポリマー及び犠牲組成物は、犠牲ポリマー組成物のポリカーボネートポリマーが気相に転化した後に最小の残留物を形成することが望ましいであろう。かかる新しく開発されたポリカーボネートポリマー及び犠牲組成物は、基材を互いに一時的に結合させるために用いることができるが更に望ましいであろう。

【図面の簡単な説明】

【0008】

40

【図1】[0007]図1は、TGA実施例Aにおいて更に詳細に記載する、本発明によるポリカーボネートポリマー及び犠牲組成物の幾つかの態様の熱重量分析のグラフ表示である。

【図2】図2は、TGA実施例Bにおいて更に詳細に記載する、本発明によるポリカーボネートポリマー及び犠牲組成物の幾つかの態様の熱重量分析のグラフ表示である。

【図3】図3は、TGA実施例Cにおいて更に詳細に記載する、本発明によるポリカーボネートポリマー及び犠牲組成物の幾つかの態様の熱重量分析のグラフ表示である。

【発明を実施するための形態】

【0009】

[0008]本明細書において用いる冠詞「a」、「an」、及び「the」は、明確に且つ明白に1つの指示物に限定していない限り複数の指示物を含む。

[0009]本明細書において用いる「光酸発生剤」という用語、並びに「光触媒酸発生剤」

50

及び「光開始剤」のような同様の用語は、適当な「化学線」への露光の後にプロトン酸など（しかしながらこれに限定されない）の1種類以上の酸を発生させる材料を意味する。

【0010】

[0010]本明細書において用いる「基」又は「複数の基」という用語は、化合物及び／又は代表的な化学構造／式に関して用いる場合には、1以上の原子の配列を意味する。

[0011]本明細書において用いる「ノルボルナン-2,3-ジオール」又は「2,3-ノルボルナンジオール」という用語は、互換的に用いられ、式A、A1、B、B1、C、C1、D、D1、D1'、E、E1、E1'、F、F1、F1'、G、D-DU-1、及びD-DU-2のいずれかによるモノマー及び繰り返し単位の両方を指す。本発明による幾つかの態様においては、かかる2,3-ノルボルナンジオールは2つのヒドロキシル基の間に奇数の炭素原子を有する。

【0011】

[0012]本明細書において用いる重量平均分子量(M_w)及び数平均分子量(M_n)のようなポリマーの分子量の値は、ポリスチレン標準試料を用いてゲル透過クロマトグラフィーによって求められる。

【0012】

[0013]本明細書において用いる多分散指数(PDI)の値は、ポリマーの数平均分子量(M_n)に対する重量平均分子量(M_w)の比(即ち M_w/M_n)を示す。

[0014]他に示さない限りにおいて、本明細書において用いるポリマーガラス転移温度(T_g)の値は、米国材料試験協会(ASTM)法D-3418にしたがって示差走査熱量測定によって求められる。

【0013】

[0015]本明細書において用いる「熱酸発生剤」という用語及び「熱触媒酸発生剤」のような同様の用語は、適当な昇温温度へ曝露した後に、プロトン酸など（しかしながらこれに限定されない）の1種類以上の酸を発生させる材料を意味する。

【0014】

[0016]他に示さない限りにおいて、本明細書で開示する全ての範囲又は比は、その中に包含されるありとあらゆる部分的な範囲又は部分的な比を包含すると理解すべきである。例えば、「1~10」の規定されている範囲又は比は、1の最小値と10の最大値の間(及び端値を含める)のありとあらゆる部分的な範囲を含むと考えるべきであり、即ち、全ての部分的な範囲又は部分的な比は、1以上の最小値から始まって10以下の最大値で終わり、例えば1~6.1、3.5~7.8、及び5.5~10である(しかしながらこれらに限定されない)。

【0015】

[0017]実施例以外又は他に示されていない限りにおいては、明細書及び特許請求の範囲において用いる成分の量、反応条件などを表す全ての数は、全ての場合において、かかる値を求めることが関連する不確かさを考慮した用語「約」によって修飾されていると理解すべきである。

【0016】

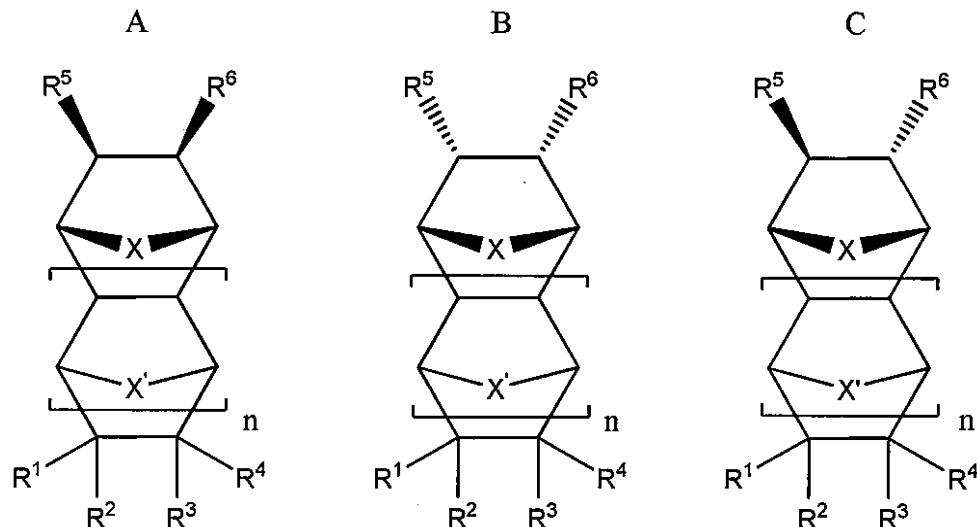
[0018]本発明の幾つかの態様を特徴付ける特徴は、特に、本明細書に添付されてその一部を形成する特許請求の範囲において示す。かかる態様のこれら及び他の特徴、これらの実施上の有利性、及び用途は、下記の本発明における幾つかの態様の記載からより完全に理解されるであろう。

【0017】

[0019]本発明による幾つかの態様は、式A、B、又はC：

【0018】

【化1】



10

【0019】

によって表され、これらから選択される少なくとも1種類の多環式2,3-ジオールモノマーから誘導される繰り返し単位を含むポリカーボネートポリマーを提供する。

[0020]式A、B、及びCによって表されるそれぞれのモノマーに関して、nは、独立して0、1、又は2であり；R¹、R²、R³、及びR⁴のそれぞれは、独立して、水素、又は限定なしに1～25個の炭素原子を含むヒドロカルビル基から選択され；R⁵及びR⁶のそれぞれは、独立して-(CH₂)_p-OH（ここで、pは、0、1、2、又は3である）から選択され；X及びX'のそれぞれは、独立して、-CH₂-、-CH₂-CH₂-、及び-O-から選択され、ここで、それぞれのX'は、存在する場合にはXの配向と同じか又は反対に配向している。本発明による幾つかの態様に関しては、R⁵及びR⁶の少なくとも1つに関して、pは1、2、又は3である。

20

【0020】

[0021]本発明の幾つかの態様によれば、上記に記載のポリカーボネートポリマーが更に提供される。本発明によるポリカーボネートポリマーの幾つかの態様は、上記に記載し且つ示される式A、B、又はCの1以上から選択され且つこれらによって表される少なくとも1種類の多環式2,3-ジオールモノマーから誘導される繰り返し単位を含む。式A、B、及びCのそれぞれに関して、R¹～R⁴は、それぞれの場合において独立して、水素、或いは1～25個の炭素原子を含んでいてよく、C₁～C₂₅ヒドロカルビル基としてここで呼ぶこともできるヒドロカルビル基から選択される。

30

【0021】

[0022]本明細書において用いる「ヒドロカルビル」という用語、及び「ヒドロカルビル基」のような同様の用語は、炭素及び場合によっては水素を含む基のラジカルを意味し、非限定的な例は、アルキル、シクロアルキル、ポリシクロアルキル、アリール、アラルキル、アルカリール、アルケニル、シクロアルケニル、ポリシクロアルケニル、アルキニル、シクロアルキニル、及びポリシクロアルキニルである。本明細書において用いる「ハロヒドロカルビル」という用語は、炭素に共有結合している少なくとも1つの水素がハロゲンによって置き換えられているヒドロカルビル基を意味する。本明細書において用いる「ペルハロカルビル」という用語は、全てのかかる水素がハロゲンによって置き換えられているヒドロカルビル基を意味する。更に、本明細書において用いる「ヘテロヒドロカルビル」という用語は、少なくとも1つの炭素原子が、酸素、窒素、及び/又はイオウのようなヘテロ原子で置き換えられているヒドロカルビル基を意味する。

40

【0022】

[0023]本明細書において用いる「アルキル」という用語は、C₁～C₂₅の炭素鎖の長さを有する線状又は分岐の非環式又は環式の飽和炭化水素基を意味する。好適なアルキル

50

基の非限定的な例としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、ネオペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル、ノナデシル、イソカニル、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、及びシクロオクチルが挙げられる。本明細書において用いる「ヘテロシクロアルキル」という用語は、環式環の1以上の炭素が、酸素、窒素、及び/又はイオウのようなヘテロ原子で置き換えられているシクロアルキル基を意味する。代表的なヘテロシクロアルキル基としては、テトラヒドロフラニル、テトラヒドロピラニル、モルホリニル、及びピペリジニルが挙げられるが、これらに限定されない。

10

【0023】

[0024]本明細書において用いる「アリール」という用語は、限定なしに、フェニル、ビフェニル、ベンジル、キシリル、ナフタレン基、アントラセニルなどの芳香族基を意味する。本明細書において用いる「ヘテロアリール」という用語は、1つ又は複数の芳香環の1以上の炭素が、酸素、窒素、及び/又はイオウのようなヘテロ原子で置き換えられているアリール基を意味する。代表的なヘテロアリール基としては、フラニル、ピラニル、及びピリジニルが挙げられるが、これらに限定されない。

【0024】

[0025]「アルカリール」及び「アラルキル」という用語は、本明細書においては互換的に用いられ、少なくとも1つのアリール基、例えばフェニルで置換されており、C₁~C_{2~5}のアルキル炭素鎖の長さを有する線状又は分岐の非環式アルキル基を意味する。上記の非環式アルキル基はハロアルキル又はペルハロアルキル基であってよいことが更に理解されるであろう。

20

【0025】

[0026]本明細書において用いる「アルケニル」という用語は、1以上の二重結合を有し、C₂~C_{2~5}のアルケニル炭素鎖の長さを有する線状又は分岐の非環式又は環式炭化水素基を意味する。アルケニル基の非限定的な例としては、中でも、ビニル、アリル、プロペニル、ブテニル、ペンテニル、ヘキセニル、ヘプテニル、オクテニル、ノネニル、デセニル、ウンデセニル、ドセニル、トリデセニル、テトラデセニル、ペンタデセニル、ヘキサデセニル、ヘプタデセニル、オクタデセニル、ノナデセニル、及びイソセニルが挙げられる。

30

【0026】

[0027]本明細書において用いる「アルキニル」という用語は、1以上の炭素-炭素三重結合を有し、C₂~C_{2~5}のアルキニル炭素鎖の長さを有する線状又は分岐の非環式又は環式炭化水素基を意味する。代表的なアルキニル基としては、エチニル、1-プロピニル、2-プロピニル、1-ブチニル、2-ブチニル、ペンチニル、ヘプチニル、オクチニル、ノニニル、デシニル、ウンデシニル、ドデシニル、トリデシニル、テトラデシニル、ペンタデシニル、ヘキサデシニル、ヘプタデシニル、オクタデシニル、ノナデシニル、イソシニルが挙げられるが、これらに限定されない。

【0027】

40

[0028]本明細書において用いる線状又は分岐アルキルのような「線状又は分岐」の基という記述は、メチレン基、線状のC₂~C_{2~5}アルキル基のような線状である基、及び分岐C₃~C_{2~5}アルキル基のような適当に分岐している基を含むと理解されるであろう。

【0028】

[0029]式A、B、及びCに関して、それぞれのX基は頁の外へ上向きに伸びるものとして示される。式Aに関しては、R⁵及びR⁶はそれぞれ頁の外へ上向きに伸びるものとして示され、それ自体は互いに対しシスであり、X基に対してエキソである。したがって、式Aは多環式シス-エキソ2,3-ジオールモノマーを指す。式Bに関しては、R⁵及びR⁶はそれぞれ頁の中へ下向きに伸びるものとして示され、それ自体は互いに対しシスであり、X基に対してエンドである。したがって、式Bは多環式シス-エンド2,3-

50

ジオールモノマーを指す。式 C に関しては、R⁵ は頁の外へ上向きに伸びるものとして示され、X 基に対してエキソであり、R⁶ は頁の中へ下向きに伸びるものとして示され、X 基に対してエンドであり、互いに対してトランスである。したがって、式 C は、多環式エンド / エキソ 2, 3 - ジオールモノマー、又は多環式トランス 2, 3 - ジオールモノマーを指す。

【0029】

[0030] 上記に記載のポリカーボネートポリマーの幾つかの態様は、式 A、B、及び C のそれぞれから選択されるか又はかかる式のいずれか 1 つ又は 2 つから選択される多環式 2, 3 - ジオールから誘導される繰り返し単位を含んでいてよい。

【0030】

[0031]かかるポリカーボネートポリマーの幾つかの態様が、式 A、式 B、及び式 C によって表され、これらから選択される 2 種類の多環式 2, 3 - ジオールモノマーから誘導される繰り返し単位を含む場合には、かかる繰り返し単位のモル % 比は、1 ~ 99、10 ~ 90、30 ~ 70 であってよく、或いはかかる繰り返し単位のモル % の合計が 100 モル % であるという条件で、そのような示されている比の任意のものの中に包含される任意の他の部分的な比であってよい。

【0031】

[0032] 本発明のポリカーボネートポリマーの幾つかの態様は、式 A、式 B、及び式 C のそれぞれによって表され、これらから選択されるモノマーを含む。かかる対応は、任意の単一のモル % が 1 であり、任意の単一のモル % が 98 であるモル % 比、並びにその中に包含される任意の他の部分的な比を包含すると理解される。限定なしに、かかるモル % 比としては、かかる繰り返し単位のモル % の合計が 100 モル % であるという条件で、1 : 1 : 98、10 : 10 : 80、及び 33.33 : 33.33 : 33.33 が挙げられる。

【0032】

[0033] 本発明による幾つかのポリカーボネートポリマーの態様に関しては、式 A、B、及び C のそれぞれの R⁵ 及び R⁶ は、独立して - (CH₂)_p - OH (ここで、p は、0、1、2、又は 3 である) から選択することができる。更に、他のかかる態様に関しては、R⁵ 及び R⁶ の少なくとも 1 つに関して、p は、独立して 1、2、又は 3 であり、例えば - CH₂OH (ここでは p は 1 である) を与える。更に他のかかる態様においては、R⁵ 及び R⁶ のそれぞれに関して、p は独立して、1、2、又は 3 である。

【0033】

[0034] 本発明の幾つかのポリカーボネートポリマーの態様は、式 A 及び / 又は式 B によって表され、これらによって表されるモノマーのみから選択される 1 種類以上の多環式 2, 3 - ジオールモノマーから誘導される繰り返し単位を含む。例えば、かかる態様は、式 A 単独、式 B 単独、又は式 A と式 B の組み合わせから独立して選択される 2 種類以上のモノマーから誘導される繰り返し単位を含んでいてよい。更に、幾つかのかかる態様に関しては、R⁵ 及び R⁶ は、それぞれの場合において独立して - (CH₂)_p - OH (ここで、p は、1、2、又は 3 である) から選択される。多環式 2, 3 - ジオールモノマーが式 A 及び式 B の両方から選択される場合には、式 A 及び式 B から誘導される繰り返し単位は、かかる多環式 2, 3 - ジオールモノマーから誘導される繰り返し単位のモル % の合計が 100 モル % であるという条件で、それぞれ、限定なしに、独立して式 A 及び式 B によって表されるかかる多環式 2, 3 - ジオールモノマーから誘導される繰り返し単位の全モル量を基準として 1 ~ 99 モル %、又は 5 ~ 95 モル %、又は 10 ~ 90 モル % の量で存在させることができる。

【0034】

[0035] 本発明による幾つかのポリカーボネートの態様に関しては、繰り返し単位は、式 C 単独によって表され、これから選択される 1 種類以上の多環式 2, 3 - ジオールモノマーから誘導することができる。かかる更なる態様に関して、多環式 2, 3 - ジオールモノマーが式 C 単独から選択される場合には、R¹ ~ R⁴ の少なくとも 1 つはヒドロカルビルから選択される。それから R¹ ~ R⁴ のそれぞれを独立して選択することができるヒドロ

10

20

30

40

50

カルビル基としては、本明細書において上記で列記した種類及び例のものが挙げられるが、これらに限定されない。更なる態様によれば、多環式 2, 3 - ジオールモノマーが式 C 単独から選択される場合には、R⁵ 及び R⁶ は、それぞれの場合において独立して - (C_{H₂})_p - OH (ここで、p は 1、2、又は 3 である) から選択される。

〔 0 0 3 5 〕

[0036]式A、式B、及び式Cのそれぞれに関し、本発明の幾つかの態様によれば、R¹～R⁴の少なくとも1つは、アルキル、シクロアルキル、ヘテロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、及びアラルキルから独立して選択され、かかる非水素基からは選択されないR¹～R⁴の他のものは、存在する場合にはそれぞれ水素である。それからR¹～R⁴のそれぞれを選択することができるアルキル、シクロアルキル、ヘテロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、及びアラルキル基の例としては、本明細書において上記で列記した種類及び例のものが挙げられるが、これらに限定されず、これらは場合によっては、-CF₃など（しかしながらこれに限定されない）のC₁～C₂基線状又は分岐ペルフルオロアルキル基など（しかしながらこれに限定されない）のハロヒドロカルビル置換基；-COOR'（ここで、R'はヒドロカルビル基である）など（しかしながらこれに限定されない）のカルボン酸エステル；並びに-OR"（ここで、R"はヒドロカルビル基である）など（しかしながらこれに限定されない）のエーテル基；など（しかしながらこれらに限定されない）の1以上の更なる置換基を含んでいてよい。

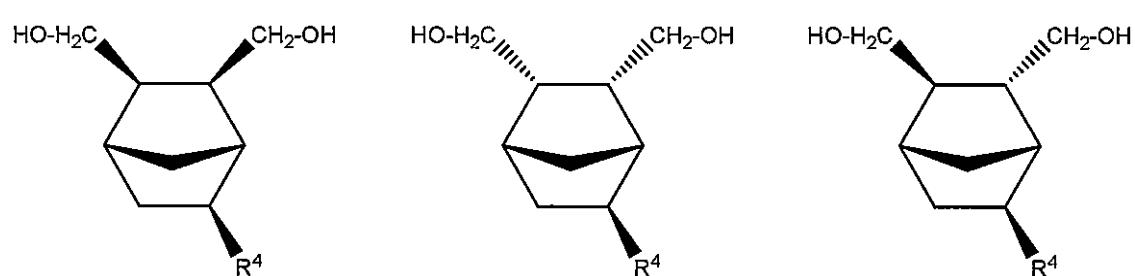
〔 0 0 3 6 〕

[0037]本発明の更なる幾つかの態様に関しては、式A、B、及びCのそれぞれに関して、nは0であり；R¹～R⁴の3つはそれぞれ水素であり；R¹～R⁴の1つは、独立して、アルキル、シクロアルキル、ヘテロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、及びアラルキルから選択され、Xに対してエキソ配向している。例示のために、n=0である場合には、Xは-CH₂-であり、R¹、R²、及びR³は、それぞれ水素であり、R⁴は、Xに対してエキソの非水素基であり、R⁵及びR⁶は、それぞれ-CH₂OHであり、式A、B、及びCは、下式A1、B1、及びC1によって表すことができる。

〔 0 0 3 7 〕

【化 2】

A1 B1 C1



[0 0 3 8]

[0038]式 A 1、B 1、及び C 1 のそれぞれに関し、R⁴ は、それぞれの場合において独立して、例えば R¹ ~ R⁴ について本明細書において上記に記載した種類及び例のものなど（しかしながらこれらに限定されない）のヒドロカルビル基から選択することができる。

〔 0 0 3 9 〕

[0039]本発明による幾つかのポリカーボネートポリマーの態様に関しては、ポリカーボネートポリマーは、(a)式A、B、及び/又はCの1以上によって表される多環式2,3-ジオールモノマー；及び(b)式A、B、及びCによって表される多環式2,3-ジオールモノマー以外の1種類以上の更なるジオールモノマー；から誘導される繰り返し単位を含む。かかる更なるジオールモノマーとしては、本明細書において更に記載するよう

に、(i)式D、E、F、及びGの少なくとも1つによって表される多環式ジオールモノマー；(ii)式I～XIIの少なくとも1つによって表される環式ジオールモノマー；(iii)式XIVa～XIVbの少なくとも1つによって表される多環式ジオールモノマー；(iv)2以上のヒドロキシル基を有するヒドロカルビルのような更なる随意的なジオールモノマー；及びこれらの組合せ；が挙げられるが、これらに限定されない。

【0040】

[0040]1種類以上の多環式2,3-ジオールモノマー(a)及び1種類以上の更なるジオール(b)から誘導される繰り返し単位を含む本発明によるポリカーボネートポリマーの幾つかの態様に関しては、多環式2,3-ジオールモノマー(a)から誘導される繰り返し単位は、1～99モル%、又は5～95モル%、又は10～90モル%の量で存在させることができ、更なるジオール(b)から誘導される繰り返し単位は、(a)に関して記載した量及び範囲で存在させることができる。それぞれの場合におけるモル%は、多環式2,3-ジオールモノマー(a)及び更なるジオール(b)から誘導される繰り返し単位の合計モル量を基準とするものであり、但し多環式2,3-ジオールモノマー(a)及び更なるジオール(b)から誘導される繰り返し単位のモル%の合計は100モル%である。

【0041】

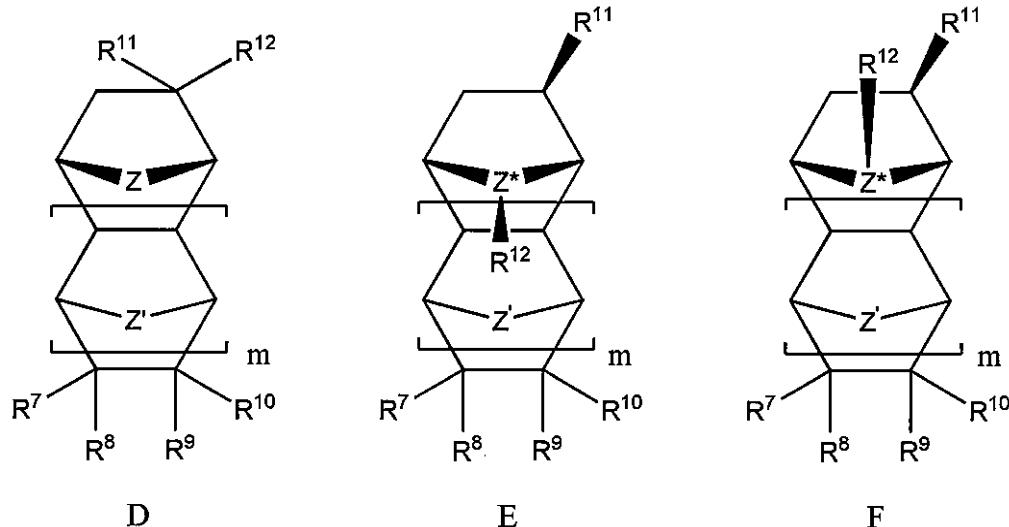
[0041]かかる更なるジオール(b)は、得られるポリカーボネートポリマーの物理特性を変化させる目的で用いることができる。例えば、かかる更なるジオール(b)は、得られるポリカーボネートポリマーに弱い結合を与えることができ、これによってポリカーボネートポリマーはプロトン酸のような酸の存在下において解重合をより受けやすいうになる。或いは、又は弱い結合を与えるのに加えて、かかる更なるジオール(b)は、得られるポリカーボネートポリマーのT_gを変化させることができ、例えばそのT_gを低下又は上昇させることができる。しかしながら、かかる更なるジオールはまた、ポリマーのキャリア溶媒相溶性を変化させて、これによって更なるジオールが導入されたポリマーの溶解度を増加又は減少させる可能性もある。更には、かかる更なるジオールはまた、得られるポリカーボネートポリマーの接着性を変化させる可能性もあることを認識すべきである。

【0042】

[0042]随意的な更なるジオールモノマーとしては、次式D、E、及びFによって表される多環式ジオールモノマーが挙げられる。

【0043】

【化3】



【0044】

[0043]式D、E、及びFによって表されるそれぞれの更なる多環式ジオールモノマーに

10

20

40

50

関して独立して、 m は0、1、又は2であり； Z 及び Z^* は、それぞれ独立して、-CH₂-、-CH₂-CH₂-、及び-O-から選択され； Z^* は-CH-であり；R⁷、R⁸、R⁹、及びR¹⁰は、それぞれの場合において独立して水素及びヒドロカルビル基から選択され；R¹¹及びR¹²は、それぞれの場合において独立して-(CH₂)_p-OH(ここで、R¹¹及びR¹²に関しては、 p はそれぞれの場合において独立して、0、1、2、又は3から選択される)から選択され；それぞれの Z^* は、存在する場合には、それぞれ Z 又は Z^* の配向と同じか又は反対に配向している。

【0045】

[0044]式D、E、及びFに関しては、それぞれの Z 基及び Z^* 基は頁の外へ上向きに伸びるように示される。式Dに関しては、それぞれの Z^* は、存在する場合には、それぞれの m に関して独立して、 Z の配向に対して同じか又は反対の配向を有する。式E及びFに関しては、それぞれの Z^* は、存在する場合には、それぞれの m に関して独立して、 Z^* の配向に対して同じか又は反対の配向を有する。10

【0046】

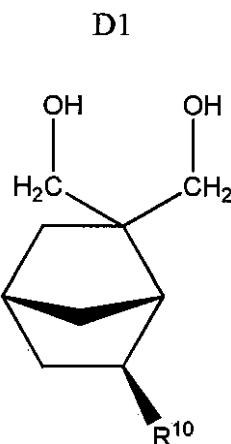
[0045]それからR⁷～R¹⁰をそれぞれ独立して選択することができるヒドロカルビル基としては、本明細書において上記に列記した種類及び例のものが挙げられるが、これらに限定されない。式D～Fのそれぞれに関し、本発明の幾つかの態様においては、R⁷～R¹⁰の少なくとも1つは、アルキル、シクロアルキル、ヘテロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、及びアラルキルから独立して選択される基であり、かかる非水素基からは選択されない他の1つ又は複数のR⁷～R¹⁰基は、存在する場合にはそれぞれ水素である。それからR⁷～R¹⁰基のそれぞれを選択することができるアルキル、シクロアルキル、ヘテロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、及びアラルキルの例としては、R¹～R⁴に関して本明細書において上記に列記した種類及び例のものが挙げられるが、これらに限定されない。20

【0047】

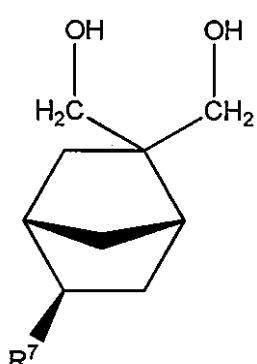
[0046]更なる幾つかの態様においては、式D～Fのそれぞれに関し、 m は0であり；R⁷～R¹⁰の3つはそれぞれ水素であり；R⁷～R¹⁰の1つは、独立してアルキル、シクロアルキル、ヘテロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、及びアラルキルから選択され、 Z 又は Z^* に対してエキソ配向している。例示の目的で、 m =0の場合には、 Z は-CH₂-であり、R⁷、R⁸、及びR⁹はそれぞれ水素であり、R¹⁰は非水素エキソ基であり、R¹¹及びR¹²はそれぞれ、式Dに関しては-CH₂OHであり、式E及びFに関しては-OHであり、式D～Fは、次式：D1、E1、及びF1によって表すことができる。更なる例示の目的で、 m =0の場合には、 Z は-CH₂-であり、R⁸、R⁹、及びR¹⁰はそれぞれ水素であり、R⁷は非水素エキソ基であり、R¹¹及びR¹²はそれぞれ、式Dに関しては-CH₂OHであり、式E及びFに関しては-OHであり、式D～Fは、次式：D1'、E1'、及びF1'によって表すことができる。具体的に示していない限りにおいては、ここで示す全ての式は、そのエナンチオマー及びジアステレオマー類縁体を含むことが理解されるであろう。30

【0048】

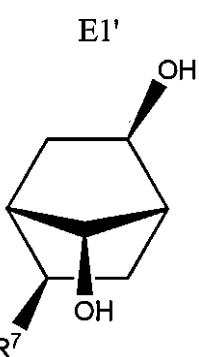
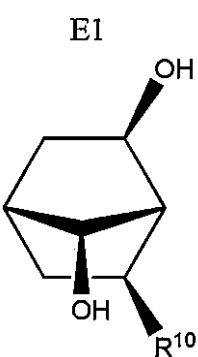
【化4】



D1'



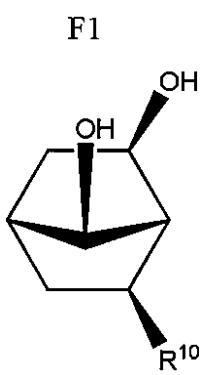
10



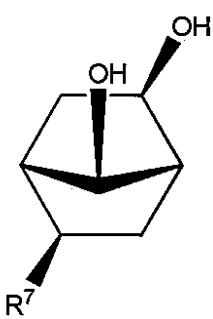
20

【0049】

【化5】



F1'



30

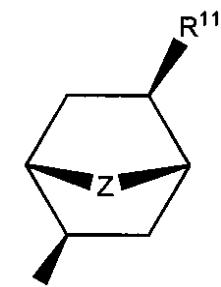
【0050】

[0047] 隨意的な更なるジオールモノマーとしては、次式Gによって表される多環式ジオールモノマーが挙げられる。

【0051】

【化6】

G



【0052】

40

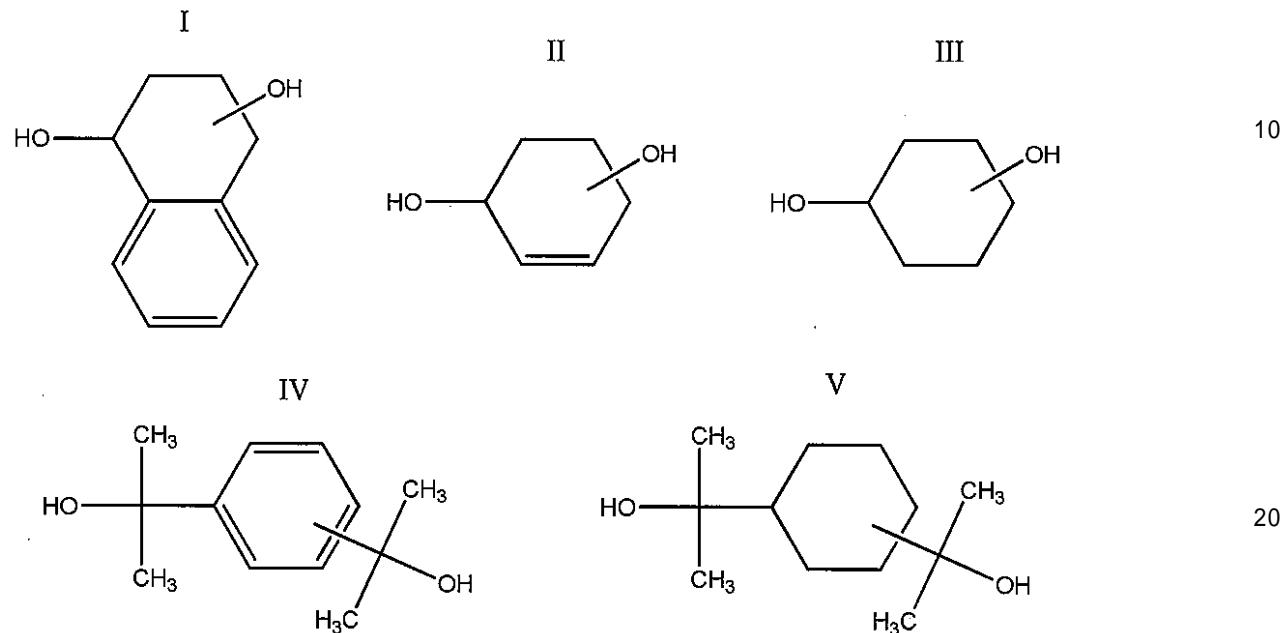
50

[0048]式Gによって表される多環式ジオールに関しては、Z、R¹⁻¹及びR¹⁻²は、それぞれ式E～Fに関して本明細書において上記に記載したものである。

[0049]随意的な更なるジオールモノマーとしては、次式I～XIIによって表される環式ジオールモノマーが挙げられる。

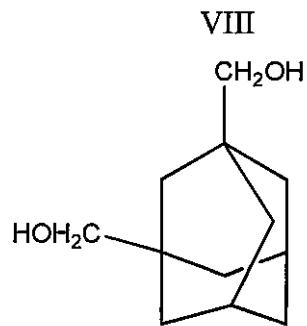
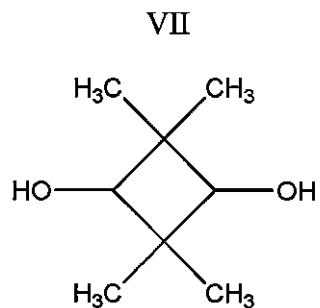
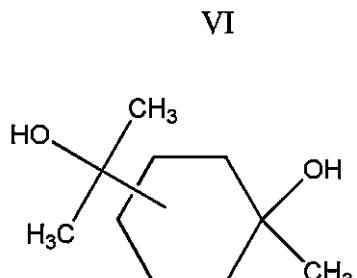
【0053】

【化7】

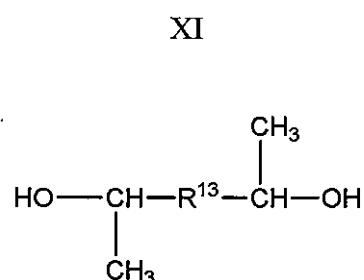
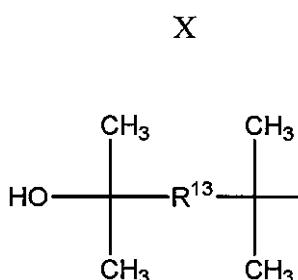
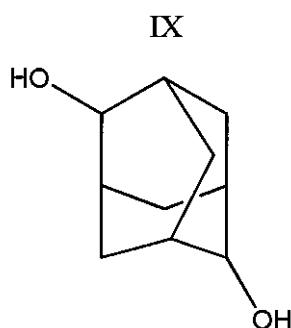


【0054】

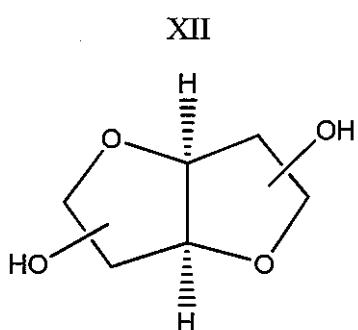
【化8】



10



20



【0055】

30

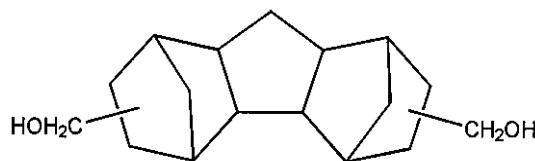
[0050]式X及びXIIに関しては、R^{1~3}は、独立して、C₁~C₆線状アルキル又はC₃~C₆分岐アルキルなど（しかしながらこれらに限定されない）のC₁~C₆アルキルから選択される。

【0056】

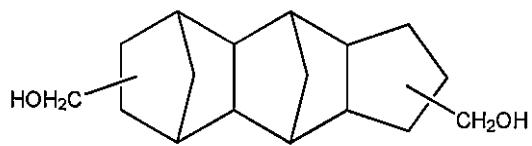
[0051]随意的な更なるジオールモノマーとしては、次式XIVa、XIVb、及びXIVcによって表される多環式ジオールモノマーが挙げられる。

【0057】

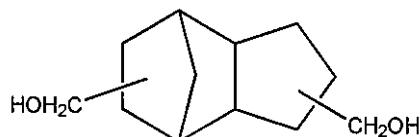
【化9】



XIVa



XIVb



XIVc

10

【0058】

[0052]更なる随意的なポリオールモノマーとしては、2、3、又は4つのヒドロキシル基など（しかしながらこれらに限定されない）の2つ以上のヒドロキシル基を有するヒドロカルビルが挙げられるが、これらに限定されない。随意的なジオールモノマーの例としては、1，2-エチレンジオール、1，3-プロピレンジオール、及び1，2-プロピレンジオールのようなC₁～C_{2.5}線状又は分岐アルキレンジオール；並びに、ジ、トリ、テトラ、及びより高級のエチレングリコール、ジ、トリ、テトラ、及びより高級のプロピレングリコールのようなポリアルキレンジオール；が挙げられるが、これらに限定されない。2つより多いヒドロキシル基を有する随意的なポリオールモノマーは、通常は、ヒドロキシル官能性モノマーの全モル%を基準として10モル%未満、又は5モル%未満など（しかしながらこれらに限定されない）の少量で存在する。2つより多いヒドロキシル基を有するポリオールモノマーの例としては、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリトール、及びジトリメチロールプロパンが挙げられるが、これらに限定されない。幾つかの態様に関しては、ポリカーボネートポリマーは2つより多いヒドロキシル基を有するポリオールモノマーからは誘導されない。

20

【0059】

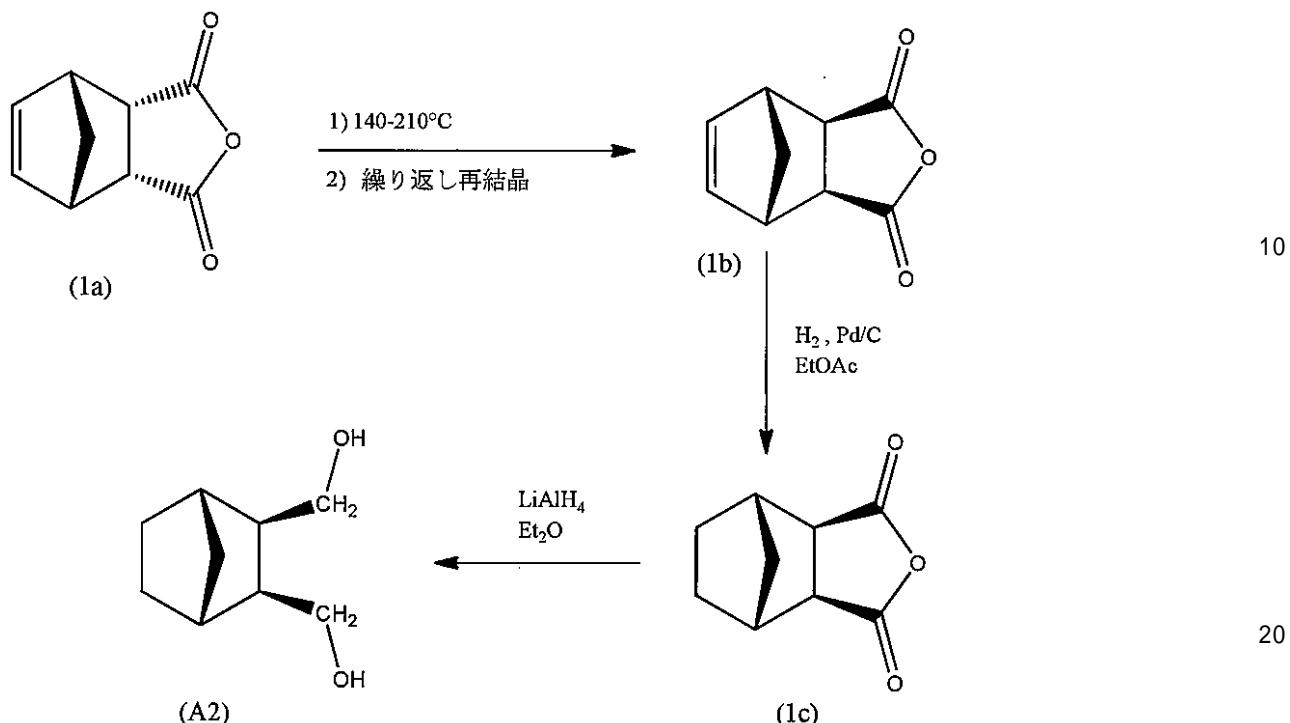
30

[0053]式A、B、及びCによって表される多環式2，3-ジオールモノマーは、当該技術において認められている方法によって製造することができる。非限定的な例示の目的で、式Aによって表される多環式シス-エキソ2，3-ジオールモノマーは、下記の合成式1（ここでは、nは0であり、R¹～R⁴はそれぞれ水素であり、Xは-C₂H-であり、R⁵及びR⁶はそれぞれ-C₂H₂OHである）にしたがって製造することができる。

【0060】

【化10】

合成式1



【0061】

[0054]合成式1を参照すると、エンド-2,3-ノルボルネンジカルボン酸無水物（エンド-ナジック酸無水物とも呼ばれる）(1a)を、140～210の温度に、溶融後15分間乃至24時間のような十分な時間曝露し、続いて酢酸エチル又はトルエンから2回以上再結晶のような繰り返し再結晶を行って、エキソ-2,3-ノルボルネンジカルボン酸無水物（エキソ-ナジック酸無水物とも呼ばれる）(1b)を形成する。水素ガス(H₂)、多孔質炭素上に担持されているパラジウム触媒(Pd/C)、及び酢酸エチル(EtOAc)の存在下でシス-エキソ-ナジック酸無水物(1b)を水素化することによって、エキソ-2,3-ノルボルナンジカルボン酸無水物(1c)を形成させる。水素化リチウムアルミニウム(LiAlH₄)及びエチルエーテル(Et₂O)の存在下でエキソ-2,3-ノルボルナンジカルボン酸無水物(1c)を還元することによって、シス-エキソ-2,3-ノルボルナンジメタノール(A2)を形成させる。

【0062】

[0055]更なる非限定的な例示の目的で、式Bによって表される多環式シス-エンド2,3-ジオールモノマーは、下記の合成式2（ここでは、nは0であり、R¹～R⁴はそれぞれ水素であり、Xは-C₂H₂-であり、R⁵及びR⁶はそれぞれ-C₂H₂OHである）にしたがって製造することができる。

【0063】

10

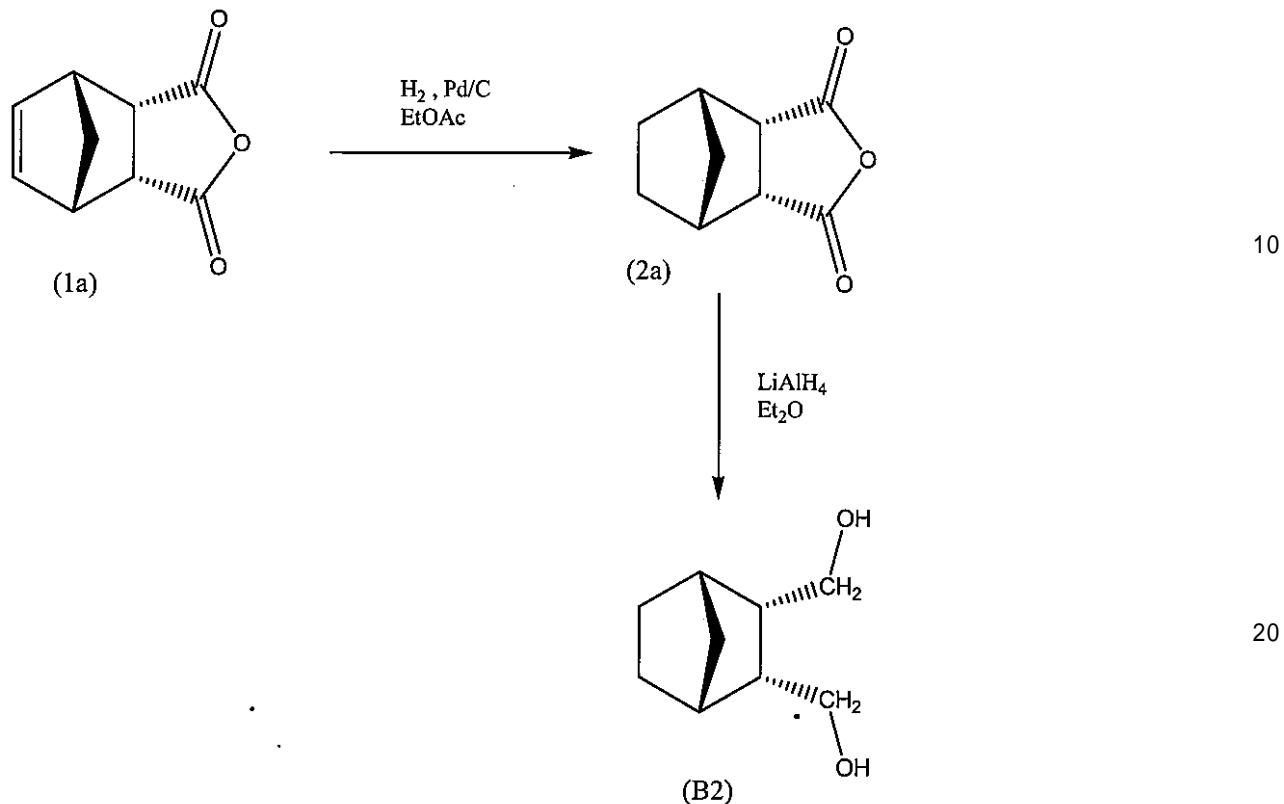
20

30

40

【化11】

合成式2



【0064】

[0056] 合成式2を参照すると、シス-エンド-2,3-ノルボルネンジカルボン酸無水物（エンド-ナジック酸無水物とも呼ばれる）(1a)を、水素ガス(H_2)、多孔質炭素上に担持されているパラジウム触媒(Pd/C)、及び酢酸エチル(EtOAc)の存在下で水素化して、エンド-2,3-ノルボルナンジカルボン酸無水物(2a)を形成させる。水素化リチウムアルミニウム(LiAlH₄)及びエチルエーテル(Et₂O)の存在下でエンド-2,3-ノルボルナンジカルボン酸無水物(2a)を還元することによって、シス-エンド-2,3-ノルボルナンメタノール(B2)を形成させる。

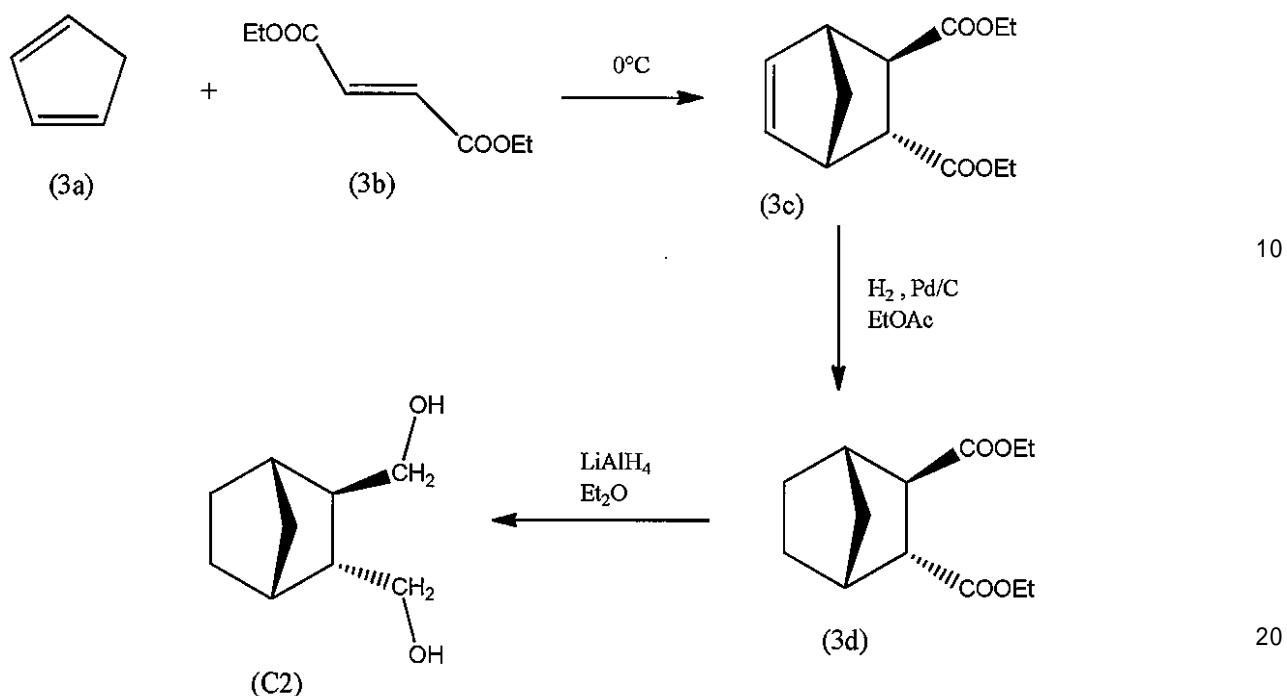
【0065】

[0057] 式Cによって表される多環式エンド-エキソ-2,3-ジオールモノマーは、非限定的な例示の目的で与える下記の合成式3（ここでは、nは0であり、R¹～R⁴はそれぞれ水素であり、Xは-CH₂-であり、R⁵及びR⁶はそれぞれ-CH₂OHである）にしたがって製造することができる。

【0066】

【化12】

合成式3



【0067】

[0058]合成式3を参照すると、シクロペンタジエン(3a)とフマル酸ジエチル(3b)を、0°のような低下した温度においてディールス・アルダー反応によって一緒に反応させて、エンド-エキソ-2,3-ノルボルネンビス(エチルカルボキシレート)(3c)を形成する。水素ガス(H₂)、多孔質炭素上のパラジウム触媒(Pd/C)、及び酢酸エチル(EtOAc)の存在下でエンド-エキソ-2,3-ノルボルネンビス(エチルカルボキシレート)(3c)を水素化して、エンド-エキソ-2,3-ノルボルナンビス(エチルカルボキシレート)(3d)を形成させる。水素化リチウムアルミニウム(LiAlH₄)及びエチルエーテル(Et₂O)の存在下でエンド-エキソ-2,3-ノルボルナンビス(エチルカルボキシレート)(3d)を還元して、エキソ-エンド-2,3-ノルボルナンジメタノール(C2)を形成させる。

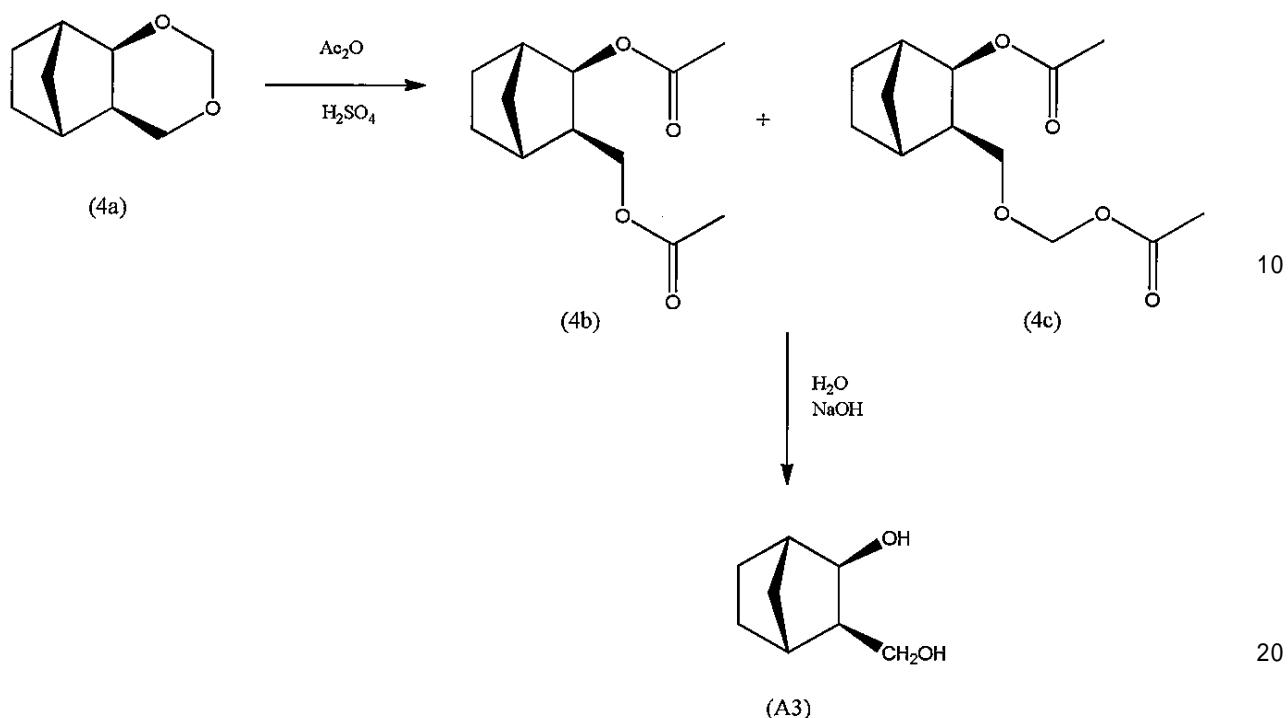
【0068】

[0059]式Aによって表される多環式シス-エキソ-2,3-ジオールモノマーは、非限定的な例示の目的で与える下記の合成式4(ここでは、nは0であり、R¹～R⁴はそれぞれ水素であり、Xは-CH₂-であり、R⁵は-OHであり、R⁶は-CH₂OHである)にしたがって製造することができる。

【0069】

【化13】

合成式4



【0070】

[0060]合成式4を参照すると、無水酢酸(Ac_2O)及び触媒量の硫酸(H_2SO_4)の存在下で、ヘキサヒドロ-4H-5,8-メタノベンゾ[d]-エキソ-[1,3]ジオキサン(4a)を、シス-エキソ-(3-アセトキシノルボルン-2-イル)メチルアセテート(4b)及びシス-エキソ-(3-アセトキシノルボルン-2-イル)メトキシ)メチルアセテート(4c)に転化させる。中間体(4a)及び(4b)を、水及び触媒量の水酸化ナトリウム(NaOH)の存在下で、シス-エキソ-3-(ヒドロキシルメチル)ノルボルナン-2-イル(A3)に転化させる。

30

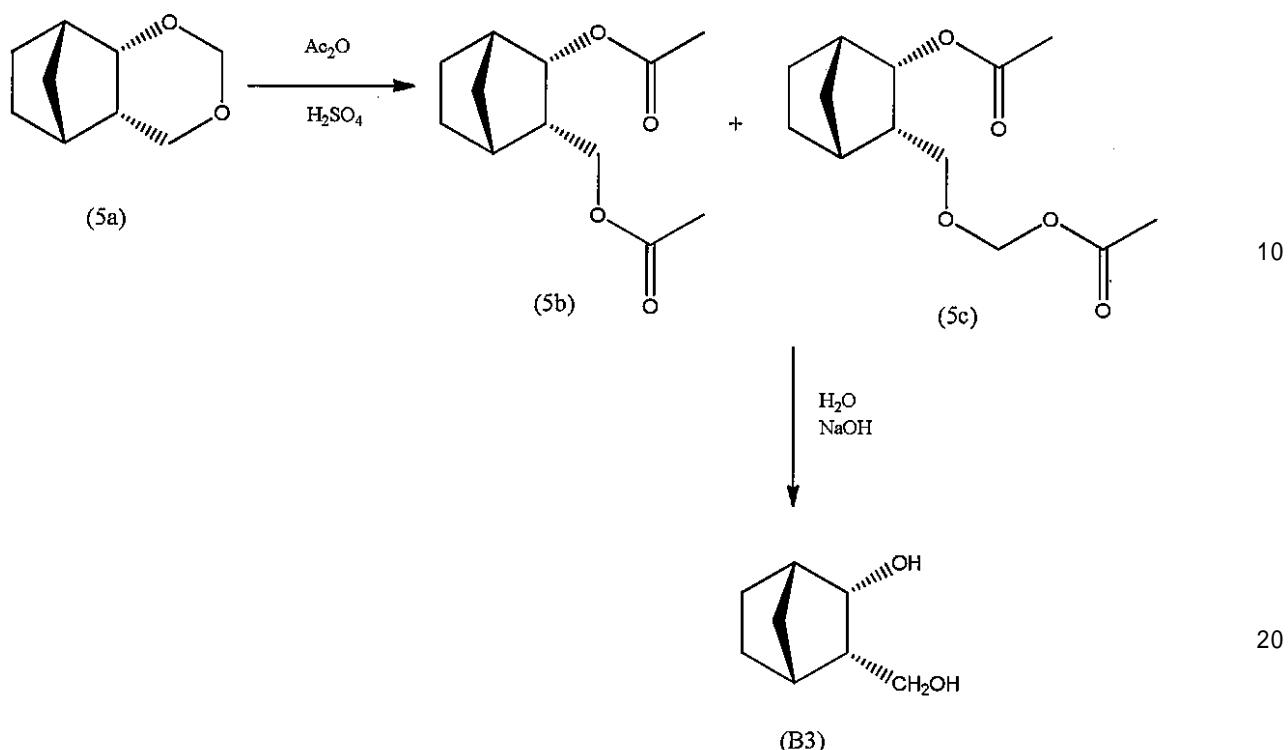
【0071】

[0061]式Bによって表される多環式シス-エンド-2,3-ジオールモノマーは、非限定的な例示の目的で与える下記の合成式5(ここでは、nは0であり、 R^1 ~ R^4 はそれぞれ水素であり、Xは- CH_2 -であり、 R^5 は-OHであり、 R^6 は- CH_2OH である)にしたがって製造することができる。

【0072】

【化14】

合成式5



【0073】

[0062] 合成式5を参照すると、ヘキサヒドロ-4H-5,8-メタノベンゾ[d]-エンド-[1,3]ジオキサン(5a)を、無水酢酸(Ac_2O)及び触媒量の硫酸(H_2SO_4)の存在下で、シス-エンド-(3-アセトキシノルボルン-2-イル)メチルアセテート(5b)及びシス-エンド-(3-アセトキシノルボルン-2-イル)メトキシメチルアセテート(5c)に転化させる。水及び触媒量の水酸化ナトリウム(NaOH)の存在下で、中間体(5a)及び(5b)をシス-エンド-3-(ヒドロキシメチル)ノルボルナン-2-イル(B3)に転化させる。

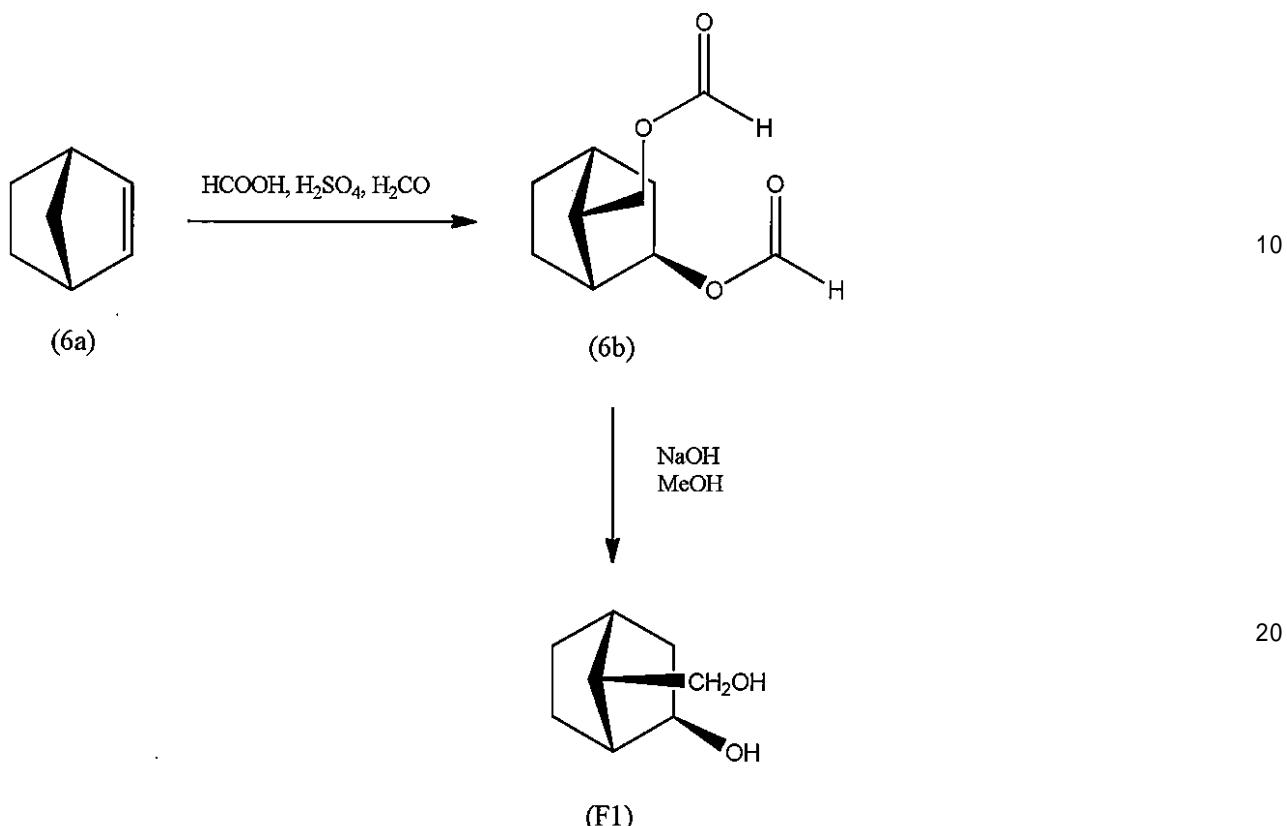
【0074】

[0063] 式D、E、F、及びGによって表される随意的な多環式ジオールは、当該技術において認められている方法によって製造することができる。非限定的な例示の目的で、式Fによって表される随意的な多環式ジオールは、下記の合成式6(ここでは、mは0であり、 $\text{R}^{7\sim 10}$ はそれぞれ水素であり、Zは $-\text{CH}_2-$ であり、 R^{11} は $-\text{OH}$ であり、 R^{12} は $-\text{CH}_2\text{OH}$ である)にしたがって合成することができる。

【0075】

【化15】

合成式6



【0076】

[0064] 合成式6を参照すると、ギ酸(HCOOH)、硫酸(H₂SO₄)、及びホルムアルデヒド(H₂CO)の存在下で、2,3-ノルボルネン(6a)を(2-ホルミルオキシ)ノルボルン-7-イル)-エキソ-メチルホルメート(6b)に転化させる。次に、中間体(6b)を、水酸化ナトリウム(NaOH)及びメタノール(MeOH)の存在下で7-(ヒドロキシメチル)ノルボルナン-2-エキソ-オール(F1)に転化させる。

【0077】

[0065] 本発明によるポリカーボネートポリマーの幾つかの態様は、当該技術において認められている方法によって製造することができる。例えば、本発明の幾つかの態様によるポリカーボネートポリマーは、式A、B、又はCによって表される1種類以上の多環式2,3-ジオールモノマーを、カルボニルハロゲン化物(X₂C=O)(ここで、それぞれのXは独立してハロ基から選択される)と反応させるカルボニルハロゲン化物経路によって製造することができる。カルボニルハロゲン化物の例としては、ホスゲン(ここでは、それぞれのXはクロロ(C1)である)が挙げられるが、これに限定されない。或いは、本発明によるポリカーボネートポリマーの幾つかの態様に関しては、式A、B、又はCによって表される1種類以上の多環式2,3-ジオールモノマーを、N,N-カルボニルジイミダゾールと反応させるカルボニルジイミダゾール経路を用いることができる。

【0078】

[0066] 通常は、本発明によるポリカーボネートポリマーの幾つかの態様に関しては、式A、B、又はCによって表される1種類以上の多環式2,3-ジオールモノマーを、ジエチルカーボネートのようなジアルキルカーボネート、ジフェニルカーボネートのようなジアリールカーボネート、及び/又はアルキル-アリールカーボネートと反応させるカーボネート経路を用いることができる。本発明による幾つかの態様の非限定的な例示の目的で、ポリカーボネートポリマーは下記の合成式7にしたがって製造することができる。

10

20

30

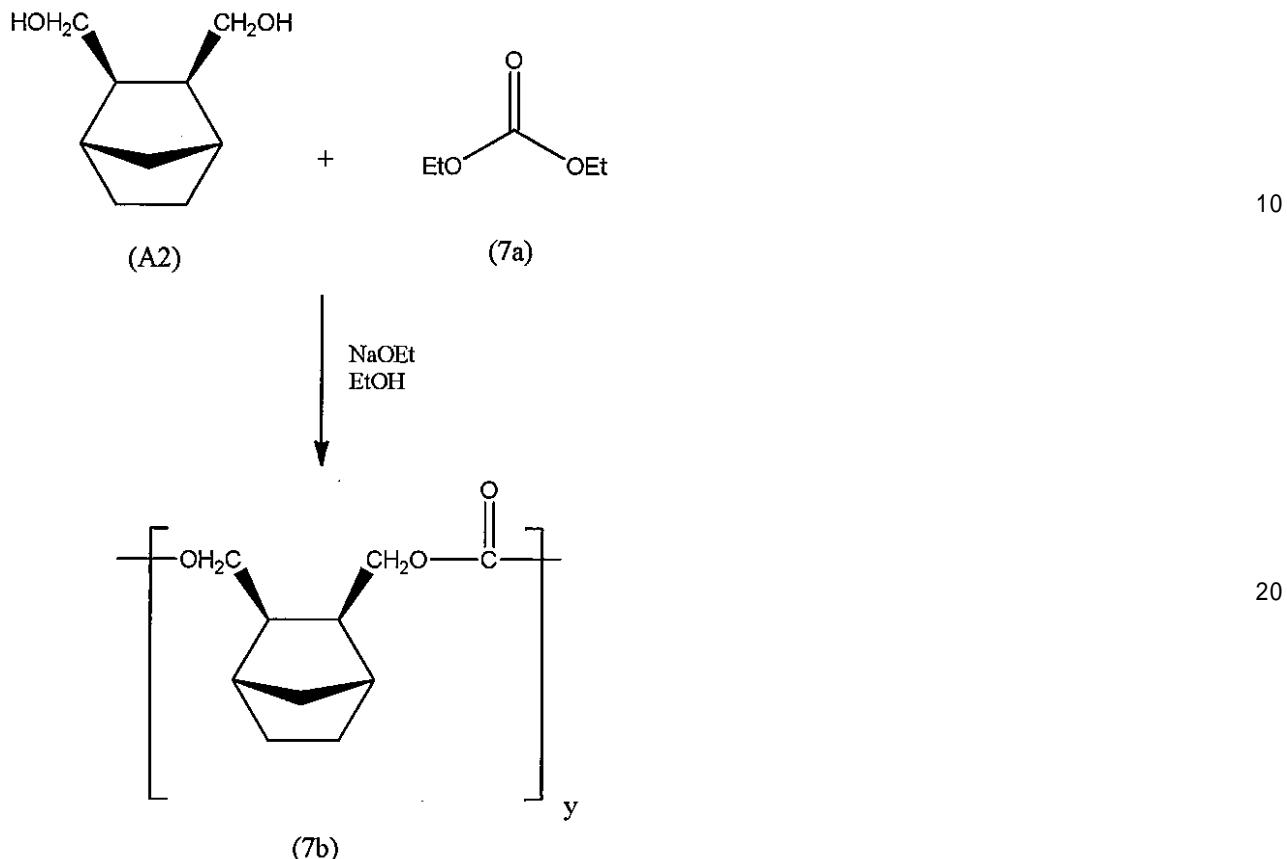
40

50

【0079】

【化16】

合成式7



【0080】

[0067] 合成式7を参照すると、シス-エキソ-2,3-ノルボルナンジメタノールモノマー(A2)を、ナトリウムエトキシド(NaOEt)及びエタノール(EtOH)の存在下でジエチルカーボネート(7a)と反応させて、ポリ(シス-エキソ-2,3-ノルボルナンジメタノール)(7b)(ここで、yは繰り返し単位の数である)を形成させる。シス-エキソ-2,3-ノルボルナンジメタノールモノマー(A2)は、式Aによる多環式2,3-ジオールモノマー(ここでは、nは0であり、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ はそれぞれ水素であり、Xは $-\text{CH}_2-$ であり、 R^5 及び R^6 はそれぞれ $-\text{CH}_2\text{OH}$ である)である。

【0081】

[0068] 本発明によるポリカーボネートポリマーの幾つかの態様に関しては、ポリカーボネートポリマーは、式A、B、又はCの1つから誘導される単一のタイプの繰り返し単位を含むホモポリマーのようなホモポリマー、又はランダムコポリマー、又はブロックコポリマー、又は交互コポリマー(これらは、或いは本明細書においてランダムポリマー、ブロックポリマー、及び交互ポリマーと呼ぶ)から選択することができる。本発明によるランダム、ブロック、及び交互ポリカーボネートコポリマーの幾つかの態様には、式A、B、又はCの少なくとも1つから誘導される2以上のタイプの繰り返し単位を含ませることができる。

【0082】

[0069] 本発明による幾つかの態様に関しては、ポリカーボネートポリマーは広範囲の分子量を有することができる。例えば、幾つかの態様に関しては、ポリカーボネートポリマーは、2000~250,000、又は8000~100,000、又は9000~60,000の重量平均分子量(M_w)の値を有することができる。

【0083】

10

20

40

50

[0070]本発明による幾つかの態様に関しては、ポリカーボネートポリマーは、0 ~ 200、又は50 ~ 180、又は60 ~ 175の T_g 値など（しかしながらこれらに限定されない）の広範囲のガラス転移温度（ T_g ）を有することができる。

【0084】

[0071]本発明による幾つかの態様に関しては、ポリカーボネートポリマーは、ポリマーが気化する温度（気化温度又は劣化温度又は分解温度と呼ぶこともできる）に関して特徴付けることができる。幾つかの態様に関しては、ポリカーボネートポリマーの気化温度は、その5%（ T_{d5} ）、50%（ T_{d50} ）、及び95%（ T_{d95} ）分解温度に関して定量化することができる。かかる値は、5、50、及び95%の重量損失が観察される温度である。かかる分解温度は、通常は熱重量分析（TGA）によって求められ、ポリマー単独に関して、その活性化の前又は後の光酸発生剤の存在下でのポリマーに関して、或いは一般にその活性化後の熱酸発生剤の存在下でのポリマーに関して求めることができる。

【0085】

[0072]本発明による幾つかの態様はまた、本明細書において上記に記載した1種類以上のポリカーボネートポリマー；並びに、少なくとも1種類の光酸発生剤（PAG）及び/又は少なくとも1種類の熱酸発生剤（TAG）から選択される酸発生剤；を含む犠牲ポリマー組成物も提供する。本発明による犠牲ポリマー組成物の幾つかの態様には、本発明による単一のポリカーボネートポリマー又は2種類以上のポリカーボネートポリマーの幾つかの態様を含ませることができる。

【0086】

[0073]本発明の幾つかの態様に関しては、犠牲ポリマー組成物には、本発明によるポリカーボネートポリマーの幾つかの態様の組合せを含ませることができる。犠牲ポリマー組成物には、式A及びBの両方によって表される多環式2,3-ジオールモノマーから誘導される繰り返し単位を含む第1のポリカーボネートポリマー；並びに、式Cによって表される多環式2,3-ジオールモノマーから誘導される繰り返し単位を含む第2のポリカーボネートポリマー；を含ませることができる。

【0087】

[0074]本発明による犠牲組成物の幾つかの態様において用いる光酸発生剤は、紫外光など（しかしながらこれに限定されない）の化学線、及び/又は少なくとも100の温度など（しかしながらこれに限定されない）の昇温温度に曝露した後に、プロトン酸など（しかしながらこれに限定されない）の酸を発生させる。本発明の犠牲組成物の幾つかの態様において用いる熱酸発生剤は、少なくとも100の温度など（しかしながらこれに限定されない）の昇温温度に曝露した後に、プロトン酸など（しかしながらこれに限定されない）の酸を発生させる。幾つかの態様に関しては、熱酸発生剤は、光酸発生剤など（しかしながらこれに限定されない）の光活性でもある熱酸発生剤から選択される。幾つかの態様に関しては、熱酸発生剤は、光酸発生剤ではない熱酸発生剤など（しかしながらこれに限定されない）の光活性ではない熱酸発生剤から選択される。

【0088】

[0075]本発明による犠牲ポリマー組成物の幾つかの態様に含ませることができる光酸発生剤及び熱酸発生剤は、1種類以上の酸を発生させて、これによって、本発明によるポリカーボネートポリマーの幾つかの態様の接触解重合など（しかしながらこれに限定されない）の解重合を引き起こす。本明細書において用いる「解重合」という用語は、ポリカーボネートポリマーを、それぞれ解重合の前のポリカーボネートポリマーの分子量よりも小さい分子量を有するより小さい単位に少なくとも部分的に分解することを意味する。概して解重合の前のポリマーのものと異なる特性を有する解重合された単位としては、それからポリマーを誘導したモノマー；ポリカーボネートオリゴマー；ヒドロキシル末端多環式カーボネートオリゴマー；多環式カーボネート；多環式エーテル；環式カーボネート；及び/又はCO及び/又はCO₂など（しかしながらこれらに限定されない）の気体；が挙げられるが、これらに限定されない。

【0089】

10

20

30

40

50

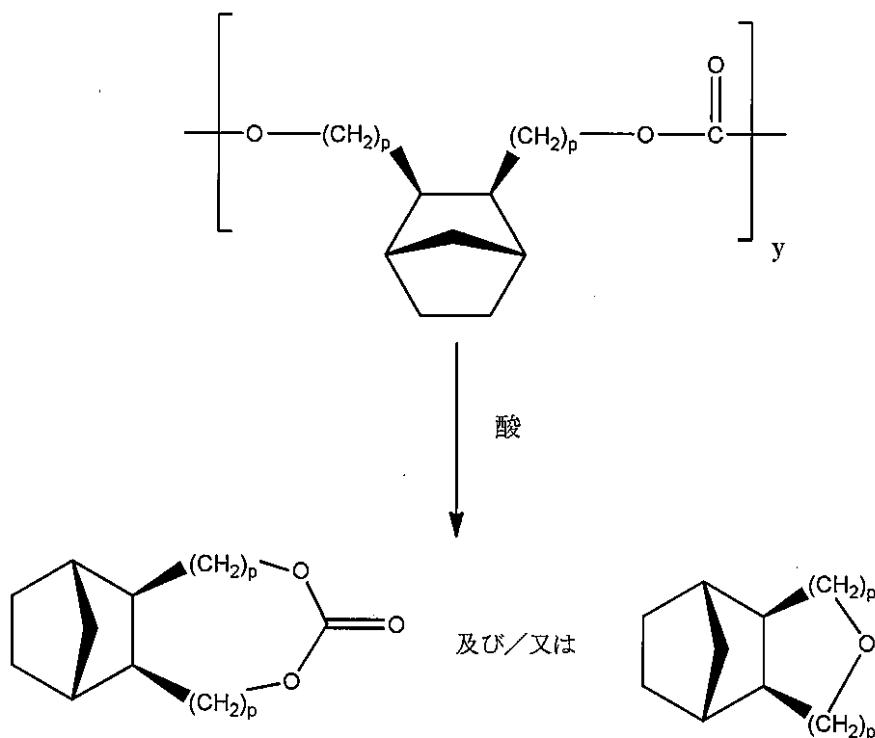
[0076] 非限定的な例示の目的で、式 A によって表される多環式 2, 3 - ジオール（ここで n は 0 であり、 X は - C H ₂ - であり、 R ¹ ~ R ⁴ はそれぞれ水素である）から誘導されるポリカーボネート又はポリカーボネートセグメントを解重合して、多環式の環内に少なくとも 1 つのカーボネート結合を含む多環式カーボネート；及び / 又は多環式の環内に少なくとも 1 つのエーテル結合を含む多環式エーテル；を形成する反応を、下式 8 によって表す。式 8 においては、光酸発生剤及び / 又は熱酸発生剤によって生成したプロトン酸のような酸の存在下にポリカーボネートを配し、及び場合によっては昇温温度を用いることによって、ポリカーボネートの少なくとも部分的な解重合を引き起こす。

【0090】

【化17】

10

合成式 8



20

30

【0091】

[0077] 式 8 によって示される多環式カーボネート及び / 又は多環式エーテルは、昇温温度（これは、本明細書において或いは気化温度とも呼ぶ）を同時か又はその後に適用することによって気化させる。本発明の幾つかの態様に関しては、多環式カーボネート及び / 又は多環式エーテルのような気化した解重合単位は、本明細書において更に詳細に記載するように、オーバーコート層を通して透過する。式 1 ~ 8 のいずれに関しても、適当な場合にはかかる反応は大気圧又はそれより低い圧力で行うことができるることを認識すべきである。

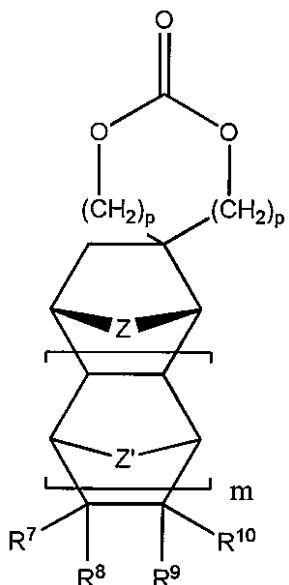
40

【0092】

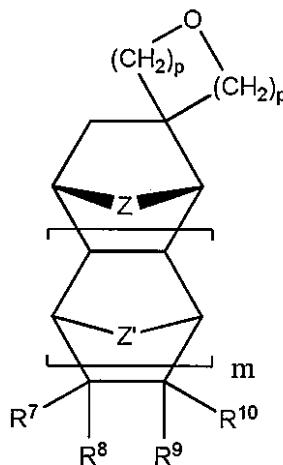
[0078] 本発明の幾つかの態様に関しては、ポリカーボネートポリマーに、多環式ジオールモノマー D から誘導される 1 種類以上のモノマー単位を含ませることができる。酸の存在下において、及び場合によっては昇温温度を用いてかかるポリカーボネートポリマーを少なくとも部分的に解重合することによって、それぞれ下式 D - D U - 1 及び D - D U - 2 によって表される 1 種類以上の多環式カーボネート及び / 又は多環式エーテル解重合単位を形成することができる。

【0093】

【化18】



D-DU-1



D-DU-2

10

【0094】

20

[0079]幾つかの態様に関しては、式：D-DU-1及びD-DU-2のそれぞれに関して、少なくとも1つのpは少なくとも1である。式D-DU-1及びD-DU-2によって表される気化した解重合単位は、本明細書において更に詳細に記載するように、オーバーコート層を通して透過することができる。

【0095】

[0080]犠牲組成物中に含ませることができる光酸発生剤は、例えばハロニウム塩及び/又はスルホニウム塩から選択することができる。本発明による犠牲組成物の幾つかの態様において含ませることができる光酸発生剤の例としては、4-(1-メチルエチル)フェニル]ヨードニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート；ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフレート；ジ(4-tert-ブチル)フェニルヨードニウムビス(ペルフルオロメタンスルホニル)イミド；ジ(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムトリス(ペルフルオロメタンスルホニル)メチド；トリス(4-tert-ブチルフェニル)スルホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート；トリス(4-tert-ブチルフェニル)スルホニウムヘキサフルオロホスフェート；トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート；トリフェニルスルホニウムビス(ペルフルオロメタンスルホニル)イミド；トリフェニルスルホニウムトリス(ペルフルオロメタンスルホニル)メチド；トリス[4-[(4-アセチルフェニル)チオ]フェニル]スルホニウムトリス((トリフルオロメチル)スルホニル)メタニド(商品名：GSID-26-1)；トリフェニルスルホニウムトリス[(トリフルオロメチル)スルホニル]メタニド(商品名：TPS-C1)；トリフェニルスルホニウム4,4,5,5,6,6-ヘキサフルオロジヒドロ-4H-1,3,2-ジチアジン-1,1,3,3-テトラオキシド(商品名：TPS-N3)；及びこれらの2以上の組合せ；が挙げられるが、これらに限定されない。GSID-26-1はBASF Corporationから商業的に入手できる。TPS-C1及びTPS-N3はDayChem Laboratories, Inc.から商業的に入手できる。

【0096】

[0081]本発明による犠牲ポリマー組成物の幾つかの態様において含ませることができる熱酸発生剤としては、アンモニウム、ピリジニウム、ヨードニウムなど(しかしながらこれに限定されない)のハロニウム、及びスルホニウムから選択されるカチオン、並びに弱配位アニオン；N-スルホキシミド；及びこれらの2以上の組合せ；を含む熱酸発生剤が挙げられるが、これらに限定されない。弱配位アニオンの例としては、-2以下のpK

40

50

a 値を有していてよい強酸のアニオンが挙げられ、ヘキサフルオロアルセネート (AsF_6^-) ; ヘキサフルオロアンチモネート (SbF_6^-) ; ヘキサフルオロホスフェート (PF_6^-) ; ペルフルオロアルキルスルホネート、例えばトリフルオロメタンスルホネート (CF_3SO_3^-) 、ペルフルオロブチルスルホネート ($\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$) 、及びペルフルオロオクチルスルホネート ($\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3^-$) ; ビス(ペルフルオロアルキルスルホニル)イミドアニオン、例えばビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミドアニオン: $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$; トリス(ペルフルオロアルキルスルホニル)メチド、例えばトリス(トリフルオロメチルスルホニル)メチド: $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$; テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート: $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{B}^-$; テトラキス(3,5-ペルフルオロアルキルフェニル)ボレート、例えばテトラキス(3,5-トリフルオロメチルフェニル)ボレート: $(3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_4\text{B}^-$; 及びこれらの2以上の組合せ; が挙げられるが、これらに限定されない。
10

【0097】

[0082] それから熱酸発生剤を選択することができるアンモニウム塩は、次の一般式: TGA-1 によって表すことができる。

【0098】

【化19】

TAG-1



20

【0099】

[0083] 式: TGA-1 に関して, $\text{R}^{14}\text{R}^{15}\text{R}^{16}\text{R}^{17}\text{N}^+$ はアンモニウムカチオンを表し、ここで R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、及び R^{17} は、それぞれ独立して水素及びヒドロカルビルから選択される。幾つかの態様においては、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、及び R^{17} の1つ以下は水素から選択される。幾つかの態様においては、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、及び R^{17} のそれぞれは独立してヒドロカルビルから選択され、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、及び R^{17} のいずれも水素ではない。それからそれぞれの R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、及び R^{17} を独立して選択することができるヒドロカルビルとしては、本明細書において上記に記載した種類及び例のものが挙げられる。式: TGA-1 の記号 A^- は、本明細書において上記に記載した種類及び例のものから選択することができる弱配位アニオンを表す。
30

【0100】

[0084] 式: TGA-1 を更に参照すると、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、及び R^{17} の少なくとも1つは、 $-\text{O}-\text{R}^{25}$ (ここで、 R^{25} はヒドロカルビル基である) によって表されるエーテル基を含む。幾つかの態様においては、 R^{14} 及び R^{15} はそれぞれメチル ($-\text{CH}_3$) であり、 R^{16} はフェニル ($-\text{C}_6\text{H}_5$) であり、 R^{17} は4-メトキシベンジル:

【0101】

【化20】



40

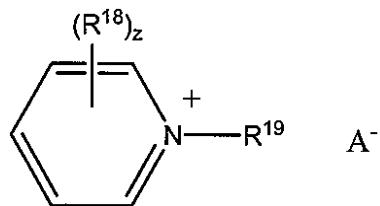
【0102】

である。

[0085] それから熱酸発生剤を選択することができるピリジニウム塩は、次の一般式: TAG-2 によって表すことができる。

【0103】

【化21】
TAG-2



【0104】

[0086]式TAG-2を参照すると、 $(R^{18})_z C_5 H_{(5-z)} N^+ - R^{19}$ はピリジニウムカチオンを表し、ここで、 R^{18} は、存在する場合にはそれぞれの z に関して独立してヒドロカルビルから選択され、 R^{19} は独立してヒドロカルビル又は水素から選択され、 z は、0～5、例えは0、1、2、3、4、又は5である。それから R^{18} 及び R^{19} のそれぞれを独立して選択することができるヒドロカルビルとしては、本明細書において上記に記載した種類及び例のものが挙げられる。式：TAG-2の記号 A^- は、本明細書において上記に記載した種類及び例のものから選択することができる弱配位アニオンを表す。

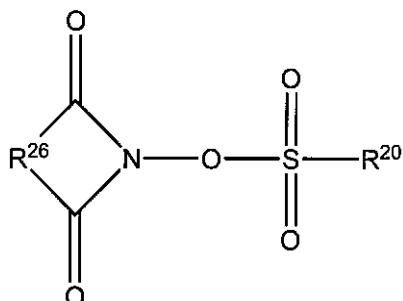
【0105】

[0087]それから熱酸発生剤を選択することができるN-スルホキシミドとしては、次の一般式：TAG-3によって表されるものが挙げられるが、これらに限定されない。

【0106】

【化22】

TAG-3



【0107】

[0088]式：TAG-3に関して、 R^{26} は少なくとも2つの隣接する炭素を有するヒドロカルビル結合基であり、 R^{26} の少なくとも2つの隣接する炭素は、場合によっては、非芳香環、多環式環、及び芳香環から選択される縮合環がそれに結合しており、 R^{20} はハロヒドロカルビル及びペルハロカルビルから選択される。それから熱酸発生剤を選択することができるN-スルホキシミドの例としては、次の一般式TAG-4～TAG-8によって表されるものが挙げられるが、これらに限定されない。

【0108】

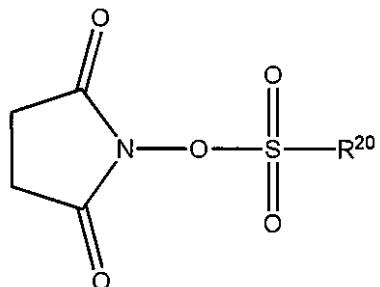
10

20

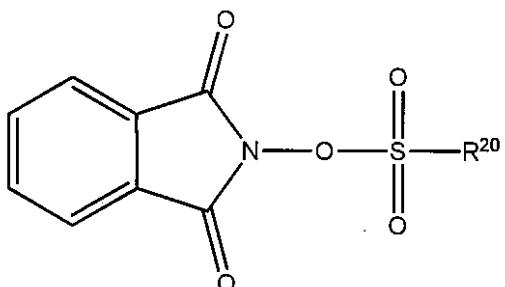
30

40

【化23】

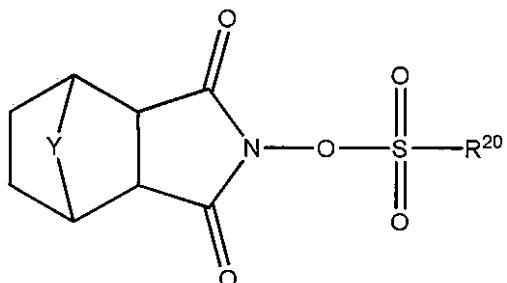


TAG-4

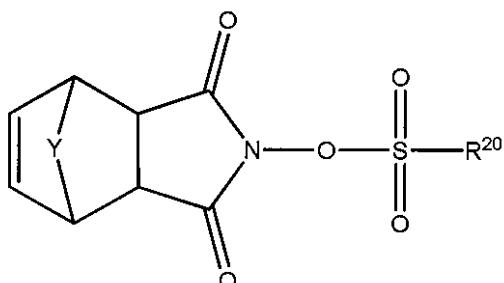


TAG-5

10



TAG-6

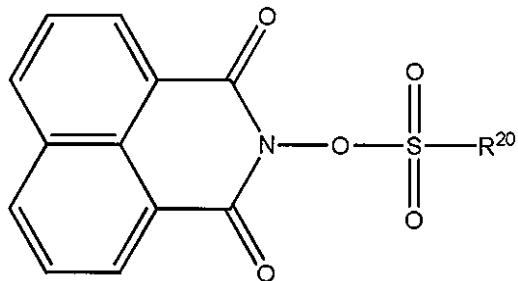


TAG-7

20

【0109】

【化24】



TAG-8

30

【0110】

[0089]一般式TAG-3～TAG-8を参照すると、 R^{20} は、それぞれの場合において独立してハロヒドロカルビル基を表す。一態様においては、一般式：TAG-3～TAG-8の R^{20} は、独立して、ペルフルオロメチル、ペルフルオロエチル、ペルフルオロプロピル、ペルフルオロブチル、ペルフルオロベンチル、ペルフルオロヘキシル、ペルフルオロヘプチル、及びペルフルオロオクチルなど（しかしながらこれらに限定されない）のペルハロカルビル基を表す。一態様においては、一般式：TAG-3～TAG-8の R^{20} はトリフルオロメチルである。

40

【0111】

[0090]一般式：TAG-6及びTAG-7を参照すると、Yは、それぞれの場合において独立して、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、及び $-\text{O}-$ から選択される。幾つかの態様に関しては、一般式：TAG-6及びTAG-7のYは、それぞれの場合において独立して $-\text{CH}_2-$ 及び $-\text{O}-$ から選択される。

【0112】

[0091]それから熱酸発生剤のカチオンを選択することができるハロニウム及びスルホニウムカチオンとしては、当業者に公知のものが挙げられる。通常は、ヨードニウムなど（しかしながらこれに限定されない）のハロニウムカチオンは、フェニル或いは4-tert-ブチルフェニルなど（しかしながらこれらに限定されない）の置換フェニル基など（

50

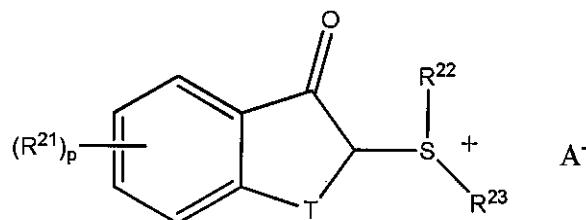
しかしながらこれに限定されない)の2つのアリール基で置換されている。スルホニウムカチオンは、通常は、フェニル或いは4-tert-ブチルフェニルなど(しかしながらこれに限定されない)の置換フェニル基など(しかしながらこれらに限定されない)の3つのアリール基で置換されている。ハロニウム及びスルホニウムカチオンの例としては、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム及びトリフェニルスルホニウムなど(しかしながらこれらに限定されない)の、光酸発生剤に関して本明細書において上記に列記したものが挙げられるが、これらに限定されない。

【0113】

[0092]それから熱酸発生剤を選択することができるスルホニウム塩としては、次の一般式: TAG-9によって表されるものが挙げられるが、これらに限定されない。 10

【0114】

【化25】



TAG-9

20

【0115】

[0093]一般式: TAG-9を参照すると、R²¹は、それぞれのpに関して独立して、ハロ基、ヒドロカルビル基、又はR²⁴-O-(ここで、R²⁴はヒドロカルビル基である)から選択することができ、pは0~4、例えば0、1、2、3、又は4である。一般式: TAG-9の基R²²及びR²³は、それぞれ独立してヒドロカルビルから選択することができ、或いは5又は6員環など(しかしながらこれらに限定されない)の環を一緒に形成していくよい。例えば、R²²及びR²³は、それぞれ独立して、メチル、エチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、及び2-ノルボルニルから選択することができる。一般式: TAG-9のT基は、-CH₂-、-C₂H₄-、又は-CH₂-O-から選択することができる。式: TAG-9の記号A⁻は、本明細書において上記に記載した種類及び例のものから選択することができる弱配位アニオンを表す。 30

【0116】

[0094]本発明による幾つかの態様に関しては、ポリカーボネートポリマーは、犠牲ポリマー組成物の全重量を基準として1~99.5重量%、又は1~75重量%、又は1~60重量%の量で犠牲ポリマー組成物中に存在させることができる。%の重量の残りは、キヤリア溶媒、光酸発生剤及び/又は熱酸発生剤、並びに、随意的な酸化防止剤、随意的な酸化防止剤相乗剤、随意的な共溶媒、及び/又はギ酸のような随意的なフラックス剤など(しかしながらこれらに限定されない)の随意的な成分によって構成される。

【0117】

40

[0095]本発明による幾つかの態様に関しては、光酸発生剤及び/又は熱酸発生剤は、それぞれ独立して、犠牲ポリマー組成物の全重量を基準として0.5~6重量%、又は0.75~4重量%、又は1~3重量%の量で犠牲ポリマー組成物中に存在させることができる。

【0118】

[0096]本発明による幾つかの態様に関しては、犠牲ポリマー組成物には、場合によって1種類以上の溶媒を更に含ませることができる。溶媒は、犠牲ポリマー組成物の全重量を基準として10~99重量%、又は40~90重量%、又は50~80重量%の量で存在させることができる。犠牲ポリマー組成物中に含ませができる溶媒の例としては、アセトニトリル、アセトフェノン、-アンゲリカラクトン、アニソール、-ブチロラ

50

クトン、酢酸ブチル、シクロヘキシルベンゼン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、デカヒドロナフタレン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、3-エトキシプロピオン酸エチル、乳酸エチル、2-ヘプタノン、メチルイソブチルケトン、メシチレン、2-メトキシエチルエーテル、1-メチル-2-ピロリジノン、2-メチルテトラヒドロフラン、メチルテトラヒドロフルフリルエーテル、-オクタノラクトン、炭酸プロピレン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン、及びこれらの組合せが挙げられるが、これらに限定されない。

【0119】

10

[0097]本発明による幾つかの態様に関しては、犠牲ポリマー組成物は、概してポジ型の材料である感光性犠牲ポリマー組成物であってよい。感光性犠牲ポリマー組成物は、通常は、シリコンチップ又はウエハのような基材の上に被覆の形態で施して、その上に層又は膜を形成する。通常は、かかる層を形成した後、組成物を適当な波長及びエネルギーの化学線に像様露光する。ポジ型の感光性犠牲ポリマー組成物の場合においては、フォトマスクを通過した化学線に露光された部分は、溶剤洗浄又は熱分解など（しかしながらこれらに限定されない）の現像工程中に除去され、未露光の部分は基材上に残留する。

【0120】

[0098]フォトマスクはグレースケールのフォトマスクであってよい。グレースケールのフォトマスクは、光学密度プロファイルを下層の感光性犠牲ポリマー組成物中にエンコードし、それによってその中に三次元の光で画定された構造を画定する。グレースケールのフォトマスクを通過した化学線は、通常は下層の感光性犠牲ポリマー組成物中に可変の深度で侵入して、それによってその後に現像される被覆内に三次元構造を形成する。

20

【0121】

[0099]本発明の感光性組成物の幾つかの態様は、一般に、本明細書において上記に記載した光酸発生剤を含む。本明細書において上記で議論したように、適当な波長及びエネルギーの化学線に露光することによって、光酸発生剤は酸を発生し、これによって犠牲ポリカーボネートポリマーの少なくとも部分的な解重合が引き起こされる。かかる解重合の結果として露光した領域の分解温度の低下が起こり、一方、未露光の部分は解重合されず、ポリマーの元の分解温度を保持する。一般に、かかる解重合はまた、露光した領域の溶解度を未露光の領域と比べて増加させ、これにより溶解に基づくパターン現像プロセスを用いることが可能になる。

30

【0122】

[0100]本発明によるポリカーボネートポリマーの幾つかの態様に関して本明細書において上記で議論したように、本発明による犠牲ポリマー組成物の幾つかの態様は、ポリマーが解重合又は分解する温度に関して特徴付けることができる。この温度は、犠牲ポリマーの解重合温度又は分解温度と呼ぶことができる。かかる温度は、本明細書において上記に記載したT_{d₅₀}分解温度に関して定量化することができる。

【0123】

40

[0101]更に本発明の幾つかの態様によれば、構造を形成する方法も提供される。この構造形成方法は、基材の表面上に三次元構造を形成することを含み、ここで三次元構造は、通常は上記に記載の犠牲ポリマー組成物を含む。次に、オーバーコート層を三次元構造の上に施す。かかるオーバーコート層が、光酸発生剤を活性化することができる適当な波長の放射線に対して実質的に透明である場合には、かかる光への露光を用いてかかる酸発生剤を活性化することができるが、多くの光酸発生剤は熱によっても活性化されるので、一般に、上記記載の三次元構造を有する基材を、犠牲ポリマーの解重合、及びかかる解重合の生成物の分解を引き起こすのに十分な昇温温度に加熱する。かかるプロセスによって、オーバーコート層と基材との間に挟まれている三次元空間（ここには、かかる犠牲ポリマーの三次元構造がこれまで存在していた）が形成される。かかる空間は、少なくとも部分的に解重合したポリマー及びその解重合生成物が気体成分へ転化して、オーバーコート層

50

を通して透過する結果である。かかるオーバーコート層が実質的に不透明である場合には、上記記載の三次元構造は光源に露光されず、適当な昇温温度への加熱によって直接分解される。この昇温温度は、オーバーコート層及び基材の分解温度未満である。

【0124】

[0102]三次元構造及び対応する三次元空間は、それぞれ独立して、高さ、長さ、及び/又は幅のような任意の好適な寸法を有することができる。三次元構造及び対応する三次元空間は、それぞれ独立して、0.01~200 μmの高さ；0.01~10,000 μmの幅；及び0.01 μm~100 mの長さ；を有することができる。本発明の幾つかの態様による方法において、複数の相互接続三次元構造/三次元空間など（しかしながらこれらに限定されない）の複数の三次元構造/三次元空間を形成して、x、y、及び/又はz面において複数の屈曲部及び/又は湾曲部を含んでいてよい、より大きいか及び/又はより複雑な三次元構造/三次元空間を生成させることができる。10

【0125】

[0103]オーバーコート層は、それを通して犠牲ポリマーの任意の分解生成物が透過することを可能にする特性を有しているならば、任意の好適な厚さを有してよい。通常は、オーバーコート層は、1~500 μm、又は2~300 μm、又は5~100 μmの厚さを有する。

【0126】

[0104]本発明による幾つかの犠牲ポリマー組成物の態様においては、光酸発生剤及び熱酸発生剤の両方を存在させる。かかる態様に関しては、熱酸発生剤は、構造をオーバーコートした後に露光工程を必要としないで有効な昇温温度に加熱することによって犠牲ポリマー組成物から形成される三次元構造の分解を確保するために与える。かかる昇温温度は、幾つかの態様に関しては50~450であり、幾つかの他の態様に関しては80~250であり、更に他の態様に関しては70~150である。20

【0127】

[0105]本発明の更なる態様によれば、第1の基材と第2の基材を一時的に一緒に結合させる方法が提供される。この一時的結合方法は、第1の基材、第2の基材、及び第1の基材と第2の基材の間に挟まれている一時的結合層を含む多相構造を形成し、有効な量の圧力及び/又は熱を加えて、第1の基材を第2の基材に固定して結合させることを含む。一時的結合層は、上記に記載の本発明の犠牲ポリマー組成物の幾つかの態様を含む。かかる一時的結合層は、或いは一時的接着層と呼ぶことができる。30

【0128】

[0106]かかる基材を固定して結合させた後に第1及び第2の基材を切り離すか又は分離するために、犠牲ポリマー組成物の酸発生剤を活性化させ、それによって酸を発生させ、これによってポリカーボネートポリマーを少なくとも部分的に解重合してポリマーの分子量の低下を引き起こし、それによって一時的結合層を少なくとも部分的に分解させる。この結合層の分解の結果として、任意の適当で有効なプロセスによって、例えばスライドオフ又はウェッジオフ剥離プロセスによって、基材を互いから有効に分離することができる。かかる分離は、一般に一方又は両方の基材上に結合層の残渣を残留させるが、有利なことに、解重合したポリマーの残渣は、（1）解重合したポリマーの残渣の分解の気体状生成物を形成するのに十分な昇温温度に基材を加熱するか、（2）基材を適当な水性及び/又は有機溶媒ですすぐことの一方又は両方によって容易に除去される。上述のように、かかる解重合を行う昇温温度は、第1の基材の分解温度未満で、且つ第2の基材の分解温度未満である。40

【0129】

[0107]一時的結合層は、基材を接合して結合層を挟み込んで多層構造を形成する前に、被覆又は膜の形態で基材の一方又は両方のいずれかの表面に施すことができる。一時的結合層は、本明細書において上記に記載したものなど（しかしながらこれらに限定されない）の任意の適当な被覆法を用いてかかる1つ又は複数の表面に施すことができる。第1及び第2の基材は、その間に挟まれている一時的結合層と共に、多層構造として任意の適当

10

20

30

40

50

なプロセス（例えばウエハ薄化又は平坦化）にかけて、次に上記記載のウェッジオフ又はスライドオフプロセスのいずれかによって剥離させることができる。

【0130】

[0108]本発明による犠牲ポリマー組成物の幾つかの態様には、場合によっては、熱及び／又は光で活性化させる架橋剤を含ませることができる。架橋剤は、犠牲ポリマー組成物内に三次元架橋ネットワークを形成し、これによって上昇したポリマー分解温度を与えることができる。この架橋したポリマーは、上昇した分解温度が有利である種々のマイクロエレクトロニクスデバイス（例えばMEMSデバイス）の製造のために有用である。

【0131】

[0109]第1及び第2の基材は、それぞれ独立して、銅、アルミニウム、鋼、及び金属合金など（しかしながらこれらに限定されない）の金属；二酸化ケイ素、窒化ケイ素、及び酸化アルミニウムなど（しかしながらこれらに限定されない）の無機材料；架橋有機ポリマー組成物など（しかしながらこれに限定されない）の有機ポリマーなど（しかしながらこれに限定されない）の有機材料；並びにこれらの2以上の組合せ；など（しかしながらこれらに限定されない）の任意の好適な材料から選択することができる。第1及び／又は第2の基材は、一時的に互いに對して結合している間に、通常は化学的機械的研磨又は平坦化など（しかしながらこれらに限定されない）の機械加工など（しかしながらこれらに限定されない）の方法によって加工する。特に、第1の基材の第1の表面及び／又は第2の基材の第2の表面を加工する。幾つかの態様に関しては、第2の基材はダイであり、第1の基材は半導体ウエハである。半導体ウエハ／第1の基材をウエハ薄化プロセスにかける場合には、半導体ウエハの活性表面は第1の基材の第2の表面に對応し、第2の基材の第1の表面の反対側に向いている。半導体ウエハ／第1の基材をウエハ平坦化プロセスにかける場合には、半導体ウエハの活性表面は第1の基材の第1の表面に對応し、したがって第2の基材の外側に向いている。

【0132】

[0110]本発明の幾つかの態様による犠牲ポリマー組成物、ポリカーボネートポリマー、及び方法は、マイクロプロセッサーチップ、通信チップ、及びオプトエレクトロニクスチップなど（しかしながらこれらに限定されない）のマイクロエレクトロニクス；マイクロ流体；センサー；及びマイクロクロマトグラフィー装置など（しかしながらこれに限定されない）の分析装置；など（しかしながらこれらに限定されない）の数多くの用途において又はこれらと組み合わせて用いることができる。

【0133】

[0111]以下の実施例は例示の目的のものであり、いかなるようにも本発明を限定することは意図しない。ポリマー骨格中に含ませる繰り返し単位の比はモル重量%で与え；ガラス転移データ（ T_g ）を与える場合には、かかるデータは10 / 分の加熱速度での示差走査熱量測定によって求め；熱分解データを与える場合には、かかるデータ（通常は、 T_{d5} 、 T_{d50} 、及び T_{d95} 値）は、10 / 分の加熱速度での熱重量分析によって求め；分子量を与える場合には、他に示さない限りにおいて、これはポリスチレン標準試料を用いるゲル透過クロマトグラフィー（GPC）によって求めた。

【実施例】

【0134】

[0112]下記の重合実施例1～12に記載の合成手順にしたがって、本発明の幾つかの態様によるポリカーボネートポリマーを調製した。かかるポリカーボネートポリマーの特性をそれと共に含まれている表にまとめた。組成物実施例A～Fに示すように、重合実施例1～4及び8のポリマーを用いて、本発明の幾つかの態様による犠牲ポリマー組成物を調製した。膜評価実施例1～7は、上述の組成物の幾つかの態様から形成された膜の特性を示す。

【0135】

重合実施例1：シス-エキソ-2,3-ノルボルナンジメタノール及びシス-エンド-2,3-ノルボルナンジメタノール：

10

20

30

40

50

[0113] 適当な寸法で適当に装備した多口反応容器に、22.5 g のシス - エキソ - 2, 3 - ノルボルナンジメタノール (144 ミリモル)、15.0 g のシス - エンド - 2, 3 - ノルボルナンジメタノール (96 ミリモル)、51.3 g の炭酸ジフェニル (240 ミリモル)、及び 12 mg の水素化リチウム (1.5 ミリモル) を加えた。容器の内容物を、窒素スイープ下において反応溶液を形成するのに十分な時間 120 に加熱してその温度に保持し、次に窒素下において一定の攪拌を行いながら 2 時間その温度に保持した。次に、反応容器の圧力を等温的に 10 kPa に低下させ、更に 1 時間攪拌を継続した。次に、容器の圧力を更に等温的に 0.5 kPa に低下させ、更に 1.5 時間攪拌し、続いて反応溶液の温度を 180 に上昇させ、攪拌しながらその温度を更に 1.5 時間保持した。次に、反応容器の内容物を室温に冷却し、攪拌しながらテトラヒドロフラン (800 mL) 10 を加え、得られた溶液を濾過した。次に、濾液を 8 L の 9 : 1 のメタノール : 水の溶液に滴加して、所望のポリマーを沈殿させた。沈殿物を単離して、それを更に 4 L の 9 : 1 のメタノール : 水の溶液で洗浄した後、ポリマーを一定重量まで乾燥した。30.7 g のポリマーが得られた。ポリマー収率は 70 % であり、その分子量 (M_w) は 41,000 であり、多分散指数 (PDI) は 1.70 であった。

【0136】

重合実施例 2 : 1, 2 - シクロヘキサンジオール及びシス - エキソ - 2, 3 - ノルボルナンジメタノール :

[0114] 反応容器に、20.5 g の 1, 3 - シクロヘキサンジオール (176 ミリモル (TCL America, Portland, OR)) ; 15.5 g のシス - エキソ - 2, 3 - ノルボルナンジメタノール (99 ミリモル) ; 56.6 g の炭酸ジフェニル (264 ミリモル) ; 及び 13.2 mg の水素化リチウム (1.7 ミリモル) ; を充填した他は、実施例 1 において用いた手順にしたがった。28.1 g のポリマーが 69 % の収率で得られた。ポリマーは、47,000 の M_w 及び 1.75 の PDI を有することが分かった。 20

【0137】

重合実施例 3 : 1, 3 - シクロヘキサンジオール及びシス - エンド - 2, 3 - ノルボルナンジメタノール :

[0115] 反応容器に、19.2 g の 1, 3 - シクロヘキサンジオール (165 ミリモル、TCL America) ; 14.5 g のシス - エンド - 2, 3 - ノルボルナンジメタノール (93 ミリモル) ; 53 g の炭酸ジフェニル (248 ミリモル) ; 及び 10.1 mg の水素化リチウム (1.3 ミリモル) ; を充填した他は、実施例 1 において用いた手順にしたがった。28.7 g のポリマーが 76 % の収率で得られた。ポリマーの M_w は 38 k であり、1.61 の PDI を有していた。 30

【0138】

[0116] 重合実施例 1 ~ 3 から得られたポリカーボネートの特性を、下表 1 及び 2 にまとめる。表 2 において、「末端 Ph」の欄は、重合中に充填されて取り出されていない炭酸ジフェニル原材料の初期量に基づくフェノールの理論量を示す、連鎖末端フェニル基のモル % 値であり ; 「モル %」の欄は、¹H - N N M R 分析によって求めた値を与え、示されるように、シス - エキソ - 又はシス - エンド - 2, 3 - ノルボルナンジメタノールモノマーから誘導されたポリマー中のモノマー単位の % を示し ; 「溶解度」の欄は、目標の樹脂含量 (R C、20 重量 %) のポリマーが示されている溶媒中に可溶であったか又は不溶であったかを定性的に示すものであり、ここで「A」はアニソールを指し、「G」は - ブチロラクトンを指す。 40

【0139】

【表1】

表 1

実施例番号	収率%	M _w	PDI	T _g °C	T _{d5} °C	T _{d50} °C	T _{d95} °C
1	70	41,000	1.70	89	279	291	298
2	68	47,000	1.75	112	262	285	309
3	74	38,000	1.61	117	269	293	315

10

【0140】

【表2】

表 2

実施例	末端 Ph (a) (%)	モル% (b) (実験値)	溶解度 (c) RC = 20%
1	10	エキソ=59	A: 可溶 G: 不溶
2	18	エキソ=41	A: 可溶 G: 可溶
3	17	エンド=41	A: 可溶 G: 可溶

20

【0141】

重合実施例4：シス-エキソ-2,3-ノルボルナンジメタノール：

[0117]反応容器に、25.0 g (160ミリモル)のシス-エキソ-2,3-ノルボルナンジメタノール、及び34.3 g (185ミリモル)の炭酸ジフェニル、並びに6.4 mg (0.80ミリモル)の水素化リチウムを充填した他は、実施例1において用いた手順にしたがった。最初のポリマーの沈殿の後、物質をテトラヒドロフラン中に再溶解し、純粋なメタノール中にもう一度沈殿させた。濾過し、ダイナミック真空オーブン内で乾燥した後、23.5 g の白色のポリマーが得られた。ポリマーの特性は次の通りであった：
M_w = 72 k、PDI = 3.0、T_g = 85、T_{d50} = 313。

30

【0142】

重合実施例5：5-エキソ-フェニル-シス-エンド-2,3-ノルボルナンジメタノール：

[0118]反応容器に、25.0 g (108ミリモル)の5-エキソ-フェニル-シス-エンド-2,3-ノルボルナンジメタノール、及び23.1 g (108ミリモル)の炭酸ジフェニル、並びに58.0 mg (0.55ミリモル)の炭酸ナトリウムを充填した他は、実施例1において用いた手順にしたがった。沈殿中において、テトラヒドロフラン中のポリマー溶液を純粋なメタノールに滴加した。濾過し、ダイナミック真空オーブン内で乾燥した後、19.6 g の白色のポリマーが得られた。ポリマーの特性は次の通りであった：
M_w = 63 k、PDI = 2.0、T_g = 114、T_{d50} = 321。

40

【0143】

重合実施例6：5-エキソ-フェニル-シス-エキソ-2,3-ノルボルナンジメタノールホモポリマー：

[0119]反応容器に、10.0 g (43ミリモル)の5-エキソ-フェニル-シス-エキソ-2,3-ノルボルナンジメタノール、及び9.2 g (43ミリモル)の炭酸ジフェニ

50

ル、並びに 1.7 mg (0.22 ミリモル) の水素化リチウムを充填した他は、実施例 1 において用いた手順にしたがった。沈殿中において、塩化メチレンとテトラヒドロフランの混合物中のポリマー溶液を純粋なメタノールに滴加した。濾過し、ダイナミック真空オーブン内で乾燥した後、9.1 g の白色のポリマーが得られた。ポリマーの特性は次の通りであった: $M_w = 49 k$ 、 $PDI = 2.0$ 、 $T_g = 115$ 、 $T_{d50} = 284$ 。

【0144】

重合実施例 7: シス-ビシクロ[2.2.2]オクタン-2,3-ジメタノールホモポリマー:

[0120] 反応容器に、10 g (58.7 ミリモル) のシス-ビシクロ[2.2.2]オクタン-2,3-ジメタノール、及び 12.6 g (58.7 ミリモル) の炭酸ジフェニル、並びに 4.2 mg (0.53 ミリモル) の水素化リチウムを充填した他は、実施例 1 において用いた手順にしたがった。沈殿中において、塩化メチレンとテトラヒドロフランの混合物中のポリマー溶液を、9:1 のメタノール:水の混合物に滴加した。濾過し、ダイナミック真空オーブン内で乾燥した後、9.5 g の白色のポリマーが得られた。ポリマーの特性は次の通りであった: $M_w = 74 k$ 、 $PDI = 2.1$ 、 $T_g = 103$ 、 $T_{d50} = 266$ 。

【0145】

重合実施例 8: トランス-2,3-ノルボルナンジメタノールホモポリマー:

[0121] 反応容器に、70.0 g (448 ミリモル) のトランス-2,3-ノルボルナンジメタノール、及び 96.5 g (450 ミリモル) の炭酸ジフェニル、並びに 238 mg (2.24 ミリモル) の炭酸ナトリウムを充填した他は、実施例 1 において用いた手順にしたがった。沈殿中において、テトラヒドロフラン中のポリマー溶液を純粋なメタノールに滴加した。濾過し、ダイナミック真空オーブン中内で乾燥した後、75.4 g の白色のポリマーが得られた。ポリマーの特性は次の通りであった: $M_w = 177 k$ 、 $PDI = 2.1$ 、 $T_g = 81$ 、 $T_{d50} = 360$ 。

【0146】

重合実施例 9: イソソルビドホモポリマー:

[0122] 反応容器に、102.3 g のイソソルビド (0.7 モル、Cargill Inc., Minneapolis, Minnesota) ; 149.95 g の炭酸ジフェニル (0.7 モル) ; 及び 3.0 mg の炭酸セシウム (0.01 ミリモル) ; を充填した他は、実施例 1 において用いた手順にしたがった。粗ポリマーを -ブチロラクトン (GBL) 中に溶解した。7:3 のイソブロパノール:水の中に沈殿させ、濾過し、真空乾燥した後に、約 119 g のポリカーボネートポリマーが得られた。ポリマーの特性は次の通りであった: $M_w = 38.5 k$ 、 $PDI = 2.61$ 、 $T_g = 167$ 、 $T_{d50} = 376$ 。

【0147】

重合実施例 10: イソソルビド及びトランス-2,3-ノルボルナンジメタノール:

[0123] 好適な寸法の磁気スターラーを装填した 250 mL の丸底フラスコに、次のもの: 13.17 g のイソソルビド (90 ミリモル、Cargill Inc.)、14.09 g のトランス-2,3-ノルボルナンジメタノール (90 ミリモル)、38.63 g の炭酸ジフェニル (180 ミリモル)、及び 95.6 mg の炭酸ナトリウム (9.0 ミリモル) ; を加えた。3 回、フラスコを 1.3 kPa に排気して窒素を再充填した。内容物を窒素下に保持し、この時点でフラスコを 120 の油浴中に浸漬した。窒素スイープ下において反応を 120 に 2 時間保持した。次に、フラスコの内容物を、120 において 10 kPa の減圧に 1 時間かけた。その後、10 kPa において油浴の温度を 120 から 180 に徐々に上昇させ、その間にフェノールの大部分を留去し、液体窒素冷却トラップ中に回収した。圧力を 0.7 kPa に徐々に低下させ、反応を 180 において更に 2 時間保持した。フラスコの内容物を室温に冷却し、回転攪拌しながら 150 mL のような好適な量のテトラヒドロフラン中に溶解した。溶液をテトラヒドロフランで 500 mL に更に希釈し、濾過した。濾過した溶液を 5 L のメタノールに滴加した。濾過し、真空オーブン (70 、 29.4 インチ - 水の真空度) 内で 18 時間乾燥することによって、白色のポリマー

10

20

30

40

50

が回収された。乾燥ポリマー重量は 30.2 g であった。ポリマーの特性は次の通りであった: $M_w = 32 k$ 、 $PDI = 1.94$ 、 $T_g = 116$ 、 $T_{d50} = 372$ 。

【0148】

重合実施例 11: イソソルビド及び 1,4-シクロヘキサンジメタノール:

[0124] 反応容器に、29.04 g のイソソルビド (199 ミリモル、Cargill Inc.)、28.7 g の 1,4-シクロヘキサンジメタノール (199 ミリモル)、85.2 g の炭酸ジフェニル (398 ミリモル)、及び 211 mg の炭酸ナトリウム (19.9 ミリモル) を充填した他は、実施例 10 において用いた手順にしたがった。乾燥ポリマー重量は 65.1 g であった。ポリマーの特性は次の通りであった: $M_w = 72 k$ 、 $PDI = 2.84$ 、 $T_g = 110$ 、 $T_{d50} = 373$ 。

10

【0149】

重合実施例 12: 環式ノルボルナンスピロカーボネートホモポリマー:

[0125] 0、窒素雰囲気下において、sec-ブチルリチウム (0.21 mL、シクロヘキサン中 1.4 M) を、トルエン (200 mL) 中のスピロ [ビシクロ [2.2.1]ヘプタン-2,5'-[1.3]ジオキサン]-2'-オン (15 g、82.3 ミリモル) に加えた。反応混合物を 0 において 5 時間攪拌し、次に室温に徐々に加温した。室温において攪拌を更に 12 時間継続し、その後、ポリマーをメタノールから沈殿させ、真空中で乾燥して 9 g の白色のポリマーを与えた。ポリマーの M_w は 32 k であると求められ、1.63 の PDI を有していた。

【0150】

20

熱重量分析実施例:

[0126] 重合実施例 1 ~ 4 及び 8 のそれぞれの方法で調製したポリマーを用いて、本発明による幾つかの態様による犠牲ポリマー組成物を調製した。それぞれの組成物は、2.0 pphr の光酸発生剤であるトリス [4-[(4-アセチルフェニル)チオ]フェニル]スルホニウムトリス ((トリフルオロメチル)スルホニル)メタニド (BASF Corp. からの GSID-26-1) を含んでいた。実施例 B 及び C に関しては注型溶媒は GBL であり、実施例 E に関してはシクロヘキサンであり、他に関してはアニソールであった。

【0151】

[0127] 次に、それぞれの組成物を上記に記載の方法で 2 枚の 4 インチシリコンウエハに施してポリマー被覆を生成させ、かかるウエハの 1 つを UV 線 (365 nm、1 J/cm²) に露光し、他のウエハを未露光とした。次に、それぞれのポリマー (未配合) 及びそれぞれの露光及び未露光ウエハからの被覆の試料を熱重量分析にかけた。実施例 A ~ C に関しては 132 / 10 分の加熱速度を用いて T_{d10} 、 T_{d50} 、及び T_{d90} を で報告し、実施例 D ~ F に関しては 10 / 分の加熱速度を用いて T_{d10} 、 T_{d50} 、及び T_{d90} を で報告する。

30

【0152】

TGA 実施例 A:

[0128] 重合実施例 1 のポリカーボネートポリマー、及び上記に記載したその犠牲ポリマー組成物の熱重量分析を下表 3 にまとめ、それから分解温度を誘導した熱重量測定プロットのグラフを図 1 に与える (図中、線 1 はポリマーであり、線 2 は未露光の被覆であり、線 3 は露光した被覆である)。

40

【0153】

【表3】

表 3

	T _{d10}	T _{d50}	T _{d90}
ポリマー単独	296	314	328
未露光	296	304	310
露光	112	163	194

10

【0154】

TGA実施例B:

[0129]重合実施例2のポリカーボネートポリマー、及び上記に記載したその犠牲ポリマー-組成物の熱重量分析を下表4にまとめ、それから分解温度を誘導した熱重量測定プロットのグラフを図2に与える（図中、線1はポリマーであり、線2は未露光の被覆であり、線3は露光した被覆である）。

【0155】

【表4】

表 4

	T _{d10}	T _{d50}	T _{d90}
ポリマー単独	288	301	316
未露光	279	291	301
露光	149	175	194

20

【0156】

TGA実施例C:

[0130]重合実施例3のポリカーボネートポリマー、及び上記に記載したその犠牲ポリマー-組成物の熱重量分析を下表5にまとめ、それから分解温度を誘導した熱重量測定プロットのグラフを図3に与える（図中、線1はポリマーであり、線2は未露光の被覆であり、線3は露光した被覆である）。

【0157】

【表5】

表 5

	T _{d10}	T _{d50}	T _{d90}
ポリマー単独	278	295	312
未露光	273	289	301
露光	141	175	191

40

【0158】

TGA実施例D:

[0131]重合実施例4のポリカーボネートポリマー、及び上記に記載したその犠牲ポリマー-組成物の熱重量分析を下表6にまとめる。

50

【0159】

【表6】

表 6

	T _{d5}	T _{d50}	T _{d95}
ポリマー単独	264	286	298
未露光	261	286	304
露光	102	160	225

10

【0160】

TGA実施例E:

[0132]重合実施例8のポリカーボネートポリマー(M_w=127k)、及び組成物に0.5pphrのGSID-26-1を加えた他は上記に記載の犠牲ポリマー組成物の熱重量分析を下表7にまとめる。

【0161】

【表7】

表 7

	T _{d5}	T _{d50}	T _{d95}
ポリマー単独	297	348	375
未露光	314	332	341
露光	242	294	314

20

【0162】

TGA実施例F:

[0133]重合実施例1のポリカーボネートポリマー、及び組成物に5pphrのRhodorsil PI2074及び1.5pphrのCPTXを加えた他は上記に記載の犠牲ポリマー組成物の熱重量分析を表8にまとめる。

30

【0163】

【表8】

表 8

	T _{d5}	T _{d50}	T _{d95}
ポリマー単独	262	290	310
未露光	194	201	221
露光	96	165	221

40

【0164】

[0134]実施例Fのデータを実施例Aのそれと比較すると、Rhodorsil PI2074は熱酸発生剤及び光酸発生剤として作用することができ、一方、GSID-26-1は光酸発生剤のみであることが示される。而して、ポリマー単独に関する表8におけるデータは表1からのものと合致し、一方、未露光及び露光した被覆の両方に関する表8のデータはそれぞれ分解温度の大きな低下を示す。実施例Aにおけるポリマー組成物を加熱すると、ポリマー実施例1単独のTGA曲線が実質的に再現され、一方、実施例Fにおけるポリマー組成物を加熱すると酸が発生して、これがポリマー実施例1をより低い温度において分解し、それに応じ

50

てTGA曲線をシフトさせる。実施例Fにおけるポリマー組成物を露光すると、PAG及びTAGの効果の両方が組み合わさるので、ポリマー分解温度が更に低下する。

【0165】

TGA実施例G :

[0135]実施例8の方法で製造したポリマー($M_w = 127\text{ k}$)及び適当な量のシクロヘキサンノンからポリマー組成物を配合した。組成物を4インチのシリコン基材上にスピンドルコートし、次に120 °において5分間焼成した。ウエハを半分に分割し、その1つを1 J / cm²の365nm UV線に露光し、他の半分は未露光のままにした。両方の半分の試料を、次に200 °で5分間焼成した。膜の試料をそれから剥離し、GPC及びTGAによって分析した。露光試料から求められた M_w は122 kであり、これは未露光試料から求められた M_w (127 k)に対する実験誤差の範囲内である。両方の試料から求められた T_{d5} データは、予測された345 °の±1 °以内であった。

【0166】

TGA実施例H～J :

[0136]0.5pphrのPAG GSID-26-1も組成物に加えた他は、TGA実施例Gの方法でポリマー組成物を配合した。TGA実施例Gに記載の手順にしたがって、未露光及び露光(365nm、1 J / cm²)の試料を調製し、GPC及びTGAによって分析した。露光試料から求められた M_w は12.8 kであり、これは未露光試料から求められた M_w (124 k)よりも非常に低い。露光試料から求められた T_{d5} は263 °であり、これは未露光試料から求められた T_{d5} よりも69 °低い。それぞれ示されているように異なる M_w を有する他は重合実施例8の方法で製造した他のポリマーを用いて、同じ実験を繰り返した。全て、GSID-26-1がUV線への露光及び熱現像の後にポリマー分解温度を低下させたことを示した。得られた M_w 及び T_{d5} のデータのリストを下表9にまとめる。

【0167】

【表9】

表 9

実施例番号	M_w (未露光)	M_w (露光)	T_{d5} (未露光)	T_{d5} (露光)
G	127 k	122 k	346	344
H	124 k	12.8 k	332	263
I	86.0 k	10.7 k	302	250
J	49.2 k	10.7 k	314	242

【0168】

ウエハ接合実施例1 :

[0137]重合実施例8の方法で製造したトランス-2,3-PNDMCポリマー($M_w = 54\text{ k}$)14.99g、及び40.4%の樹脂含量を有する組成物37.10gを形成するのに十分なシクロヘキサンノンからポリマー組成物を配合した。組成物を4インチのシリコン基材上にスピンドルコートし、120 °において5分間焼成し、その後、温度を160 °に上昇させ、その温度に更に10分間保持した。表面形状測定によって膜厚を測定したところ、40 μmであることが分かった。次に、4インチのガラスウエハを配置して、シリコン基材上にウエハ膜を重ね、150 °の温度に設定したSB-8e基材接合装置(Suss MicroTec)セットを用いて、0.32MPaの圧力を真空(10⁻² mbar)下で5分間加えて互いに接合させて接合ウエハ積層体を形成した。ガラスウエハを通して接合ウエハ積層体を視認検査したところ、欠陥は観察されなかった。接合ウエハ積層体は、260 °で15分間加熱した後に完全にボイドを含まないままであった。

【0169】

10

20

30

40

50

ウエハ接合実施例2：

[0138]重合実施例8の方法で製造したトランス-2,3-PNDMCポリマー($M_w = 177\text{ k}$)5.90g、及び23.6%の樹脂含量を有する組成物25.02gを形成するのに十分なシクロヘキサンノンからポリマー組成物を配合した。組成物を4インチのシリコン基材上にスピンドルコートし、120において5分間焼成し、その後160で10分間焼成して、厚さ25 μm の膜を生成させた。次に、4インチのガラスウエハを配置して、シリコン基材上にウエハ膜を重ねた。温度を200に設定し、圧力を0.18MPaに設定した他はウエハ接合実施例1において記載したようにしてウエハを互いに接合させて、接合ウエハ積層体を形成した。ガラスウエハを通して接合ウエハ積層体を視認検査したところ、欠陥は観察されなかった。220で15分間加熱した後に限られたボイド(<5)が観察されたが、260の温度に上昇させて接合ウエハ及び基材をその温度に更に15分間保持した後に更なる欠陥は観察されなかった。

【0170】

理論的ウエハ接合実施例：

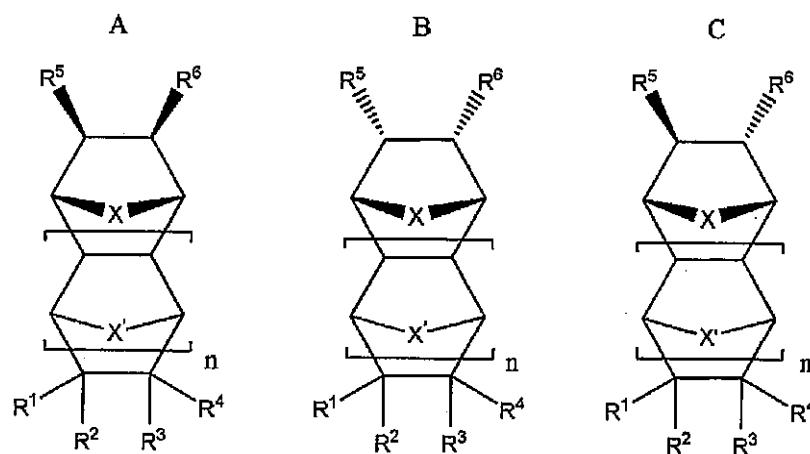
[0139]有効量のPAGをポリマー組成物に加える他はウエハ接合実施例1又は2に記載のようにして接合ウエハ積層体を製造する。ウエハ積層体をDGF8540自動表面グラインダー(Disco)上に載置し、所望の厚さ、例えば50 μm に薄化した。薄化の後、接合ウエハ積層体を、ガラスウエハを通して、有効線量、例えば0.5~2J/cm²の365nmのUV線に露光する。例えばEVG805ウエハ剥離装置(EV Group,オーストリア)を用いるスライドオフ法によって、170において、薄化したウエハをガラスウエハから剥離する。剥離装置は1~3mm/秒のスライドオフ速度に設定する。剥離したウエハ上の残渣は、メチレン中で5分間振盪し、次に水ですすぐことによって完全に除去する。

【0171】

[0140]ここまで時点では、本明細書に示す種々の合成式の記載、並びにこれも示した種々の重合実施例によって、新しいポリカーボネートポリマー及びかかる新しく開発されたポリカーボネートポリマーを含む犠牲組成物が示されたことが認識される。更に、与えられている種々のTGA実施例によって、本発明によるポリカーボネートポリマーは、有効な熱酸発生剤又は光酸発生剤を加えることによって、非常に低い温度において分解させることができることが示された。したがって、本発明によるポリマー組成物の幾つかの態様を製造することができ、且つこれを用いて、容易に分解及び/又は解重合して残渣を少ししか残留させないか又は全く残留させないポリマー膜を形成することができ、かかる膜は、構造、空隙を形成するため、及び解離可能か又は一時的な結合を形成するのに有用であることを理解すべきである。

本願は以下の発明を包含する。

【項目1】式A、B、又はC：
【化26】



(かかる式によって表されるそれぞれのモノマーに関して、nは、独立して0、1、又は2であり；R¹、R²、R³、及びR⁴は、独立して水素又はヒドロカルビル基から選択

10

20

30

40

50

され；R⁵ 及び R⁶ は、独立して - (CH₂)_p - OH (ここで、p は、0、1、2、又は3である) から選択され；X 及び X' のそれぞれは、独立して、-CH₂-、-CH₂-CH₂- 及び -O- から選択され、ここで、それぞれの X' は、存在する場合には X の配向と同じか又は反対に配向している)；

のいずれかによって表される少なくとも1種類の多環式2,3-ジオールモノマーから誘導される繰り返し単位を含むポリカーボネートポリマー；及び

光酸発生剤、熱酸発生剤、及びこれらの組合せから選択される酸発生剤；
を含む犠牲ポリマー組成物。

[項目2] R⁵ 及び R⁶ がそれぞれ -CH₂OH である、項目1に記載の犠牲ポリマー組成物。

10

[項目3] 少なくとも1種類のモノマーが式Aによって表される、項目2に記載の犠牲ポリマー組成物。

[項目4] R⁵ 及び R⁶ がそれぞれ -CH₂OH である、項目3に記載の犠牲ポリマー組成物。

[項目5] 少なくとも1種類のモノマーが式B又はCによって表される、項目2に記載の犠牲ポリマー組成物。

[項目6] R⁵ 及び R⁶ がそれぞれ -CH₂OH である、項目5に記載の犠牲ポリマー組成物。

[項目7] R¹、R²、R³、及び R⁴ の少なくとも1つがヒドロカルビル基から選択される、項目6に記載の犠牲ポリマー組成物。

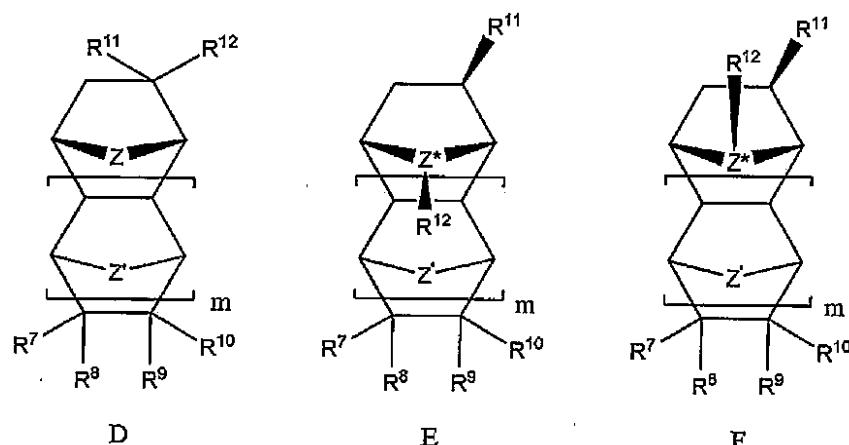
20

[項目8] ヒドロカルビル基が、独立して、アルキル、シクロアルキル、ヘテロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、及びアラルキルから選択され、他のものがそれぞれ水素である、項目7に記載の犠牲ポリマー組成物。

[項目9] 式のそれぞれについて、n が 0 であり、R¹、R²、R³、及び R⁴ の1つが、ヒドロカルビル基であって、X に対してエキソ配向している、項目8に記載の犠牲ポリマー組成物。

[項目10] ポリカーボネートポリマーの繰り返し単位が、更なる式D、E、及びF：

【化27】



30

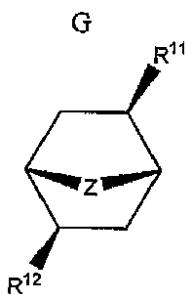
(かかる更なる式によって表されるそれぞれのモノマーについて、m は、0、1、又は2 であり；それぞれの Z 及び Z' は、独立して、-CH₂-、-CH₂-CH₂-、及び -O- から選択され；Z* は -CH- であり；R⁷、R⁸、R⁹、及び R¹⁰ は、それぞれの場合において独立して、水素及びヒドロカルビル基から選択され；R¹¹ 及び R¹² は、それぞれ - (CH₂)_p - OH (ここで、R¹¹ 及び R¹² について、p は、独立して 0、1、2、又は3 から選択される) であり；それぞれの Z' は、存在する場合にはそれぞれ Z 又は Z* の配向と同じか又は反対に配向している)

によって表される少なくとも1種類の多環式ジオールモノマーから更に誘導される、項目1に記載の犠牲ポリマー組成物。

[項目11] ポリカーボネートポリマーの繰り返し単位が、更なる式G：

40

【化28】



16

10

(式中、Zは、-CH₂-、-CH₂-CH₂-、及び-O-から選択され；R¹⁻¹及びR¹⁻²は、それぞれ-(CH₂)_p-OH(ここで、pは、独立して0、1、2、又は3から選択される)

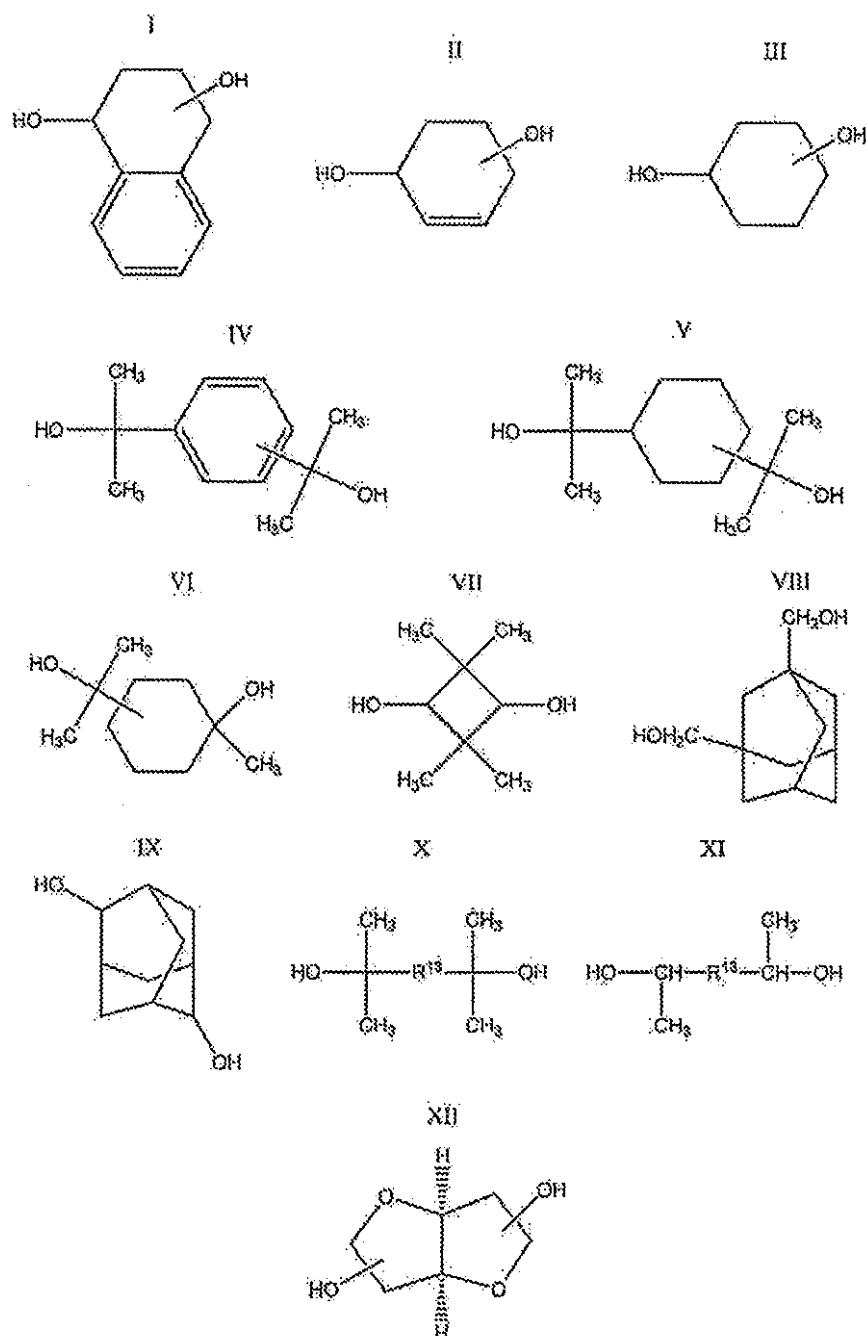
によって表される少なくとも1種類の多環式ジオールモノマーから更に誘導される、項目10に記載の犠牲ポリマー組成物。

[項目12] ヒドロカルビルが、独立して、アルキル、シクロアルキル、ヘテロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、及びアラルキルから選択され、Z又はZ*に対してエキゾ配向している、項目11に記載の犠牲ポリマー組成物。

[項目13] ポリカーボネートポリマーの繰り返し単位が、式I-XII：

20

【化29】



(式中、R^{1~3}は独立してC₁~C₆アルキルから選択される)

によって表されるジオールモノマーから選択される少なくとも1種類の更なるジオールモノマーから更に誘導される、項目1に記載の犠牲ポリマー組成物。

[項目14] 光酸発生剤が、ハロニウム塩、スルホニウム塩、及びこれらの組合せから選択される、項目1に記載の犠牲ポリマー組成物。

[項目15] 光酸発生剤が、(4-メチルフェニル)[4-(1-メチルエチル)フェニル]ヨードニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート；ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフレート；ジ(4-tert-ブチル)フェニルヨードニウムビス(ペルフルオロメタンスルホニル)イミド；ジ(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムトリス(ペルフルオロメタンスルホニル)メチド；トリス(4-tert-ブチルフェニル)スルホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート；トリス(4-tert-ブチルフェニル)スルホニウムヘキサフルオロホスフェート；トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート；トリフェニルスルホニウムビス(ペルフルオロメタンスルホニル)イミド；トリフェニルスルホニウムトリス(ペル

10

20

30

40

50

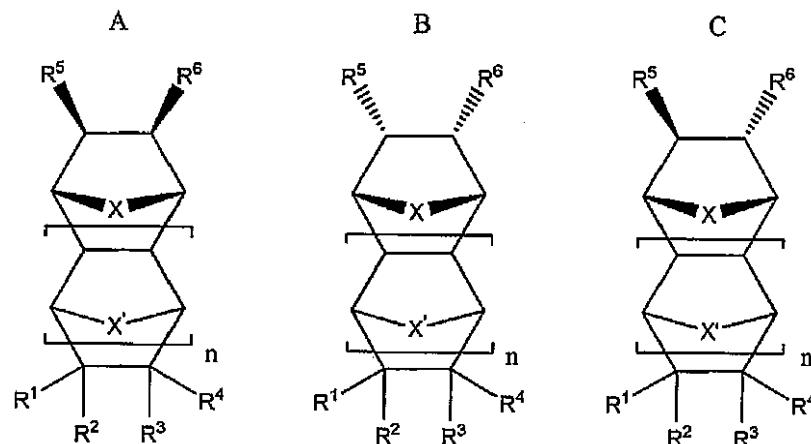
フルオロメタンスルホニル)メチド; (2-(4-メトキシナフタレン-1-イル)-2-オキソエチル)ジメチルスルホニウム; ビス[2-(4-メトキシフェニル)-2-オキソエチル]メチルスルホニウム; トリス(2-オキソ-2-フェニルエチル)スルホニウム; [2-オキソ-2-(2-フェナントレニル)エチル]ジメチルスルホニウム; 及びこれらの組合せ; から選択される、項目14に記載の犠牲ポリマー組成物。

[項目16] 熱酸発生剤が、アンモニウム、ピリジニウム、ハロニウム、及びスルホニウムから選択されるカチオン、並びに弱配位アニオン; N-スルホキシイミド; 及びこれらの組合せ; を含む熱酸発生剤から選択される、項目1に記載の犠牲ポリマー組成物。

[項目17] 弱配位アニオンが、テトラキス(ペントフルオロフェニル)ボレート(FABA)、テトラキス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ボレート、トリフルオロメタンスルホネート(CF₃SO₃⁻)、ペルフルオロブチルスルホネート(C₄F₉SO₃⁻)、ペルフルオロオクチルスルホネート(C₈F₁₇SO₃⁻)、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミドアニオン(CF₃SO₂)₂N⁻、4,4,5,5,6,6-ヘキサフルオロジヒドロ-4H-1,3,2-ジチアジン-1,1,3,3-テトラオキシド、及びトリス(トリフルオロメチルスルホニル)メチドから選択される、項目16に記載の犠牲ポリマー組成物。

[項目18] 式A、B、又はC:

【化30】



(かかる式によって表されるそれぞれのモノマーに関して、nは、独立して0、1、又は2であり; R¹、R²、R³、及びR⁴は、独立して水素又はヒドロカルビル基から選択され; R⁵及びR⁶は、独立して-(CH₂)_p-OH(ここで、pは、0、1、2、又は3である)から選択され; X及びX'のそれぞれは、独立して、-CH₂-、-CH₂-CH₂-、及び-O-から選択され、ここで、それぞれのX'は、存在する場合にはXの配向と同じか又は反対に配向している);

のいずれかによって表される少なくとも1種類の多環式2,3-ジオールモノマーから誘導されるポリカーボネートポリマー。

[項目19] R⁵及びR⁶がそれぞれ-CH₂OHである、項目18に記載のポリカーボネートポリマー。

[項目20] 少なくとも1種類のモノマーが、式A、Bによって表されるモノマー、及びこれらの組合せから選択される、項目19に記載のポリカーボネートポリマー。

[項目21] 式のそれぞれについて、nが0であり、R¹、R²、R³、及びR⁴の1つが、アルキル、シクロアルキル、ヘテロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、及びアラルキルから選択され、Xに対してエキソ配向している、項目20に記載のポリカーボネートポリマー。

[項目22] 基材の表面上に、項目1に記載の犠牲ポリマー組成物を含む三次元構造を形成し;

三次元構造の上にオーバーコート層を施し;

酸発生剤を活性化して、それによってポリカーボネートポリマーを少なくとも部分的に解

10

20

30

40

50

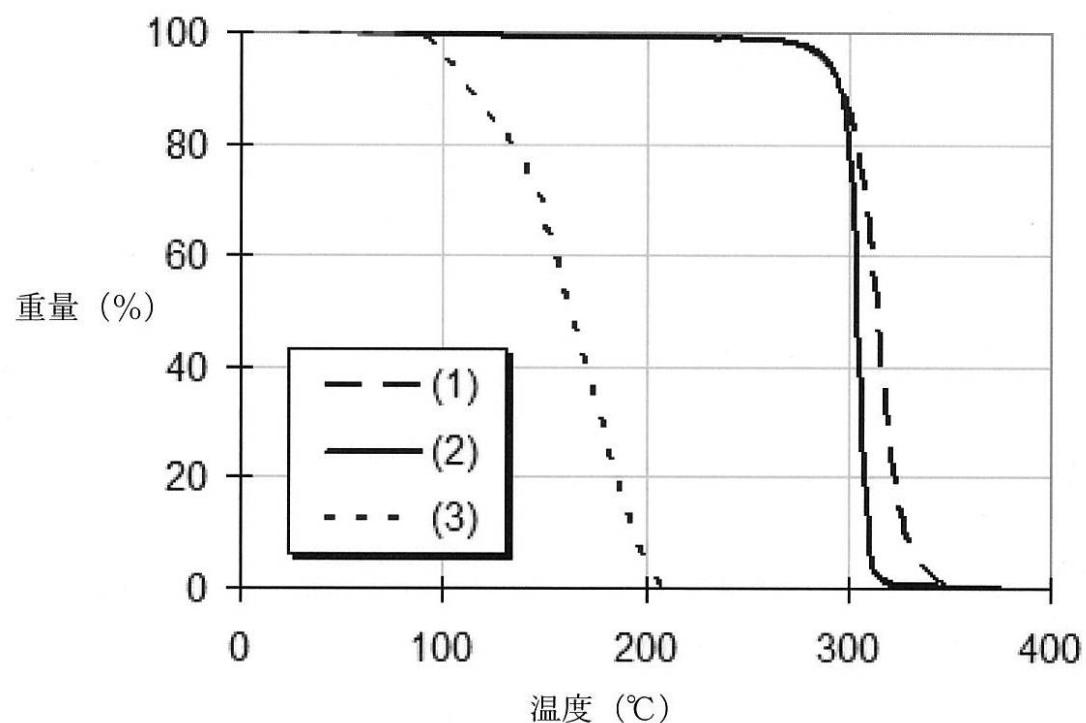
重合し；そして

解重合したポリカーボネートポリマーを昇温温度において分解して、それによってオーバーコート層と基材との間に挟まれた三次元空間を形成する；
ことを含む構造の形成方法。

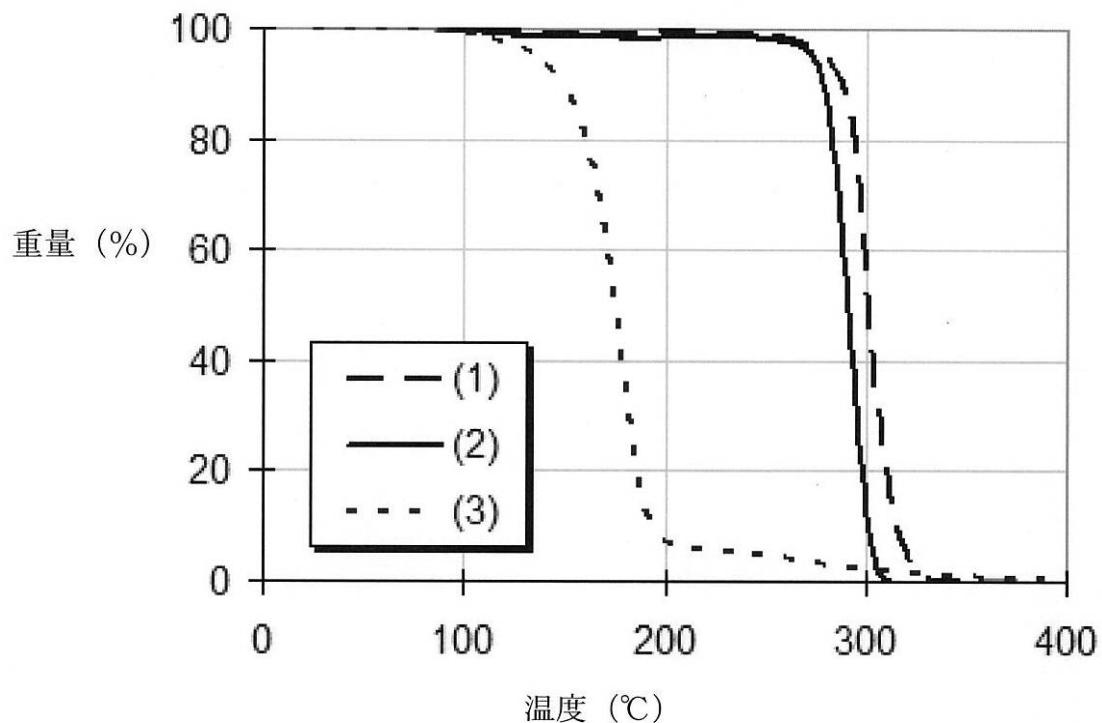
[項目23] 第1の基材の第1の表面の上に重なっており、及び／又は第2の基材の第2の表面の上に重なっている項目1に記載の犠牲ポリマー組成物の層を形成し；
犠牲ポリマー組成物の層がその間に挟まれるように第1の基材及び第2の基材を配向し；
そして
第1及び第2の基材に有効な温度及び有効な圧力を加えて、犠牲ポリマー組成物の層によつて犠牲ポリマー組成物の層を介して第1の基材が第2の基材に結合するようにする；
ことを含む、第1の基材及び第2の基材を一時的に結合させる方法。

10

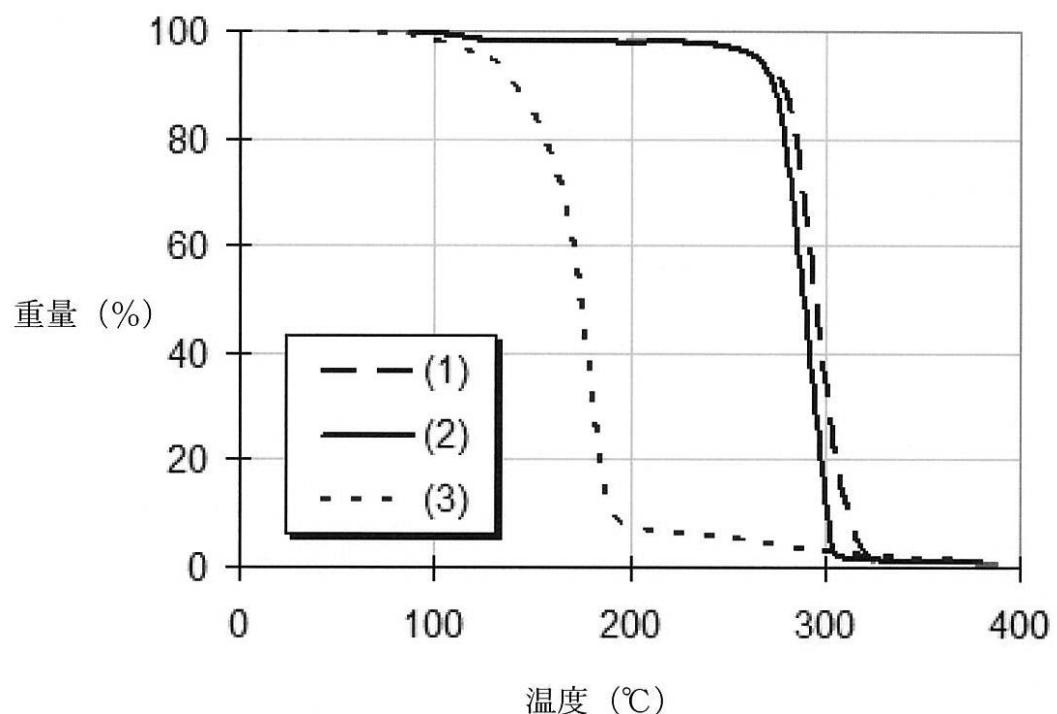
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
G 03 F	7/039 (2006.01)	G 03 F	7/039	5 0 1
G 03 F	7/004 (2006.01)	G 03 F	7/004	5 0 3 Z
		G 03 F	7/004	5 0 1

(72)発明者 ベル, アンドリュー
アメリカ合衆国オハイオ州44107, レイクウッド, ルイス・ドライブ 1511

(72)発明者 シック, ロバート・エイ
アメリカ合衆国オハイオ州44141, ブラックスビル, ティンバー・トレイル 8468

(72)発明者 ラングスドーフ, リア
アメリカ合衆国オハイオ州44333, アクロン, スプリングウォーター・ドライブ 767

(72)発明者 瀬戸 圭太郎
アメリカ合衆国オハイオ州44141, ブラックスビル, ウエストビュー・ドライブ 6816

(72)発明者 サン, ダブリュー・シー・ピーター
アメリカ合衆国オハイオ州44147, ブロードビュー・ハイツ, ウエスト・ロイヤルトン・ロード 1550, アパートメント5

審査官 新留 豊

(56)参考文献 特表2006-504853 (JP, A)
米国特許出願公開第2004/0146803 (US, A1)
特表2007-529333 (JP, A)
米国特許出願公開第2007/0273013 (US, A1)
特表2006-503335 (JP, A)
米国特許出願公開第2004/0132855 (US, A1)
特開平11-338149 (JP, A)
特開2009-144014 (JP, A)
特開平02-069519 (JP, A)
特表2009-531730 (JP, A)
特開平05-070386 (JP, A)
国際公開第2006/066026 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 08 G 63 / 00 - 64 / 42