

(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 I

C O 8 L 69/00 (2006. 01)

C O 8 L 69/00

C O 8 G 64/02 (2006. 01)

C O 8 G 64/02

C O 8 G 64/16 (2006. 01)

C O 8 G 64/16

C O 8 K 5/00 (2006. 01)

C O 8 K 5/00

B 3 2 B 27/36 (2006. 01)

B 3 2 B 27/36

1 O 2

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) 国際出願番号 PCT/US2011/046729  
 (87) 国際公開番号 W02012/019091  
 (87) 国際公開日 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

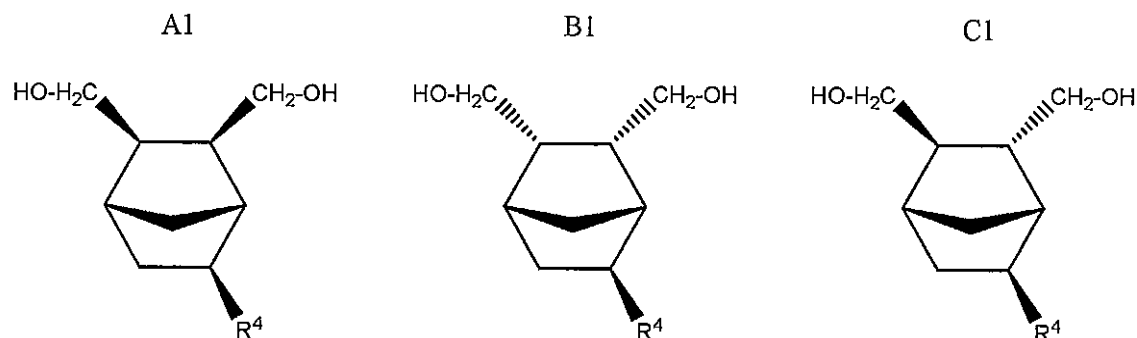
(54) 【発明の名称】 立体特異性多環式2, 3-ジオールモノマーから誘導される繰り返し単位を有するポリカーボネートを含む犠牲ポリマー組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 A 1、B 1、又は C 1 :

【化 1】

(式中、R<sup>4</sup> 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。

【請求項 2】

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】

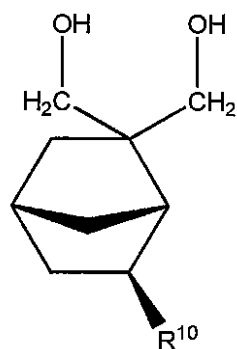
少なくとも 1 種類のモノマーが式 C 1 によって表される、請求項 1 に記載の犠牲ポリマー組成物。

【請求項 7】

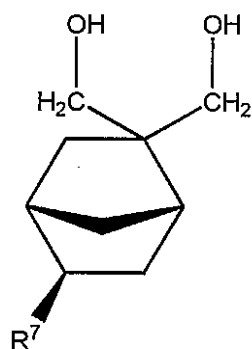
ポリカーボネートポリマーの繰り返し単位が、更なる式 D 1、D 1'、E 1、E 1'、F 1、及び F 1'：

## 【化 2】

D1

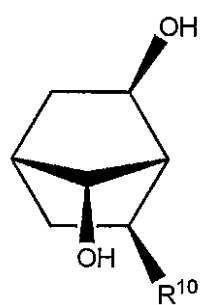


D1'

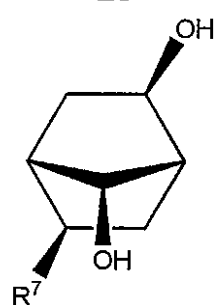


10

E1

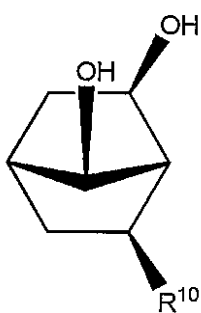


E1'

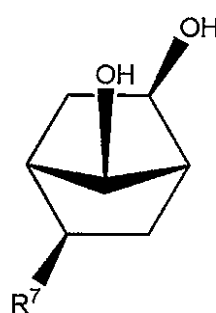


20

F1



F1'



30

(式中、 $R^7$  及び  $R^{10}$  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)

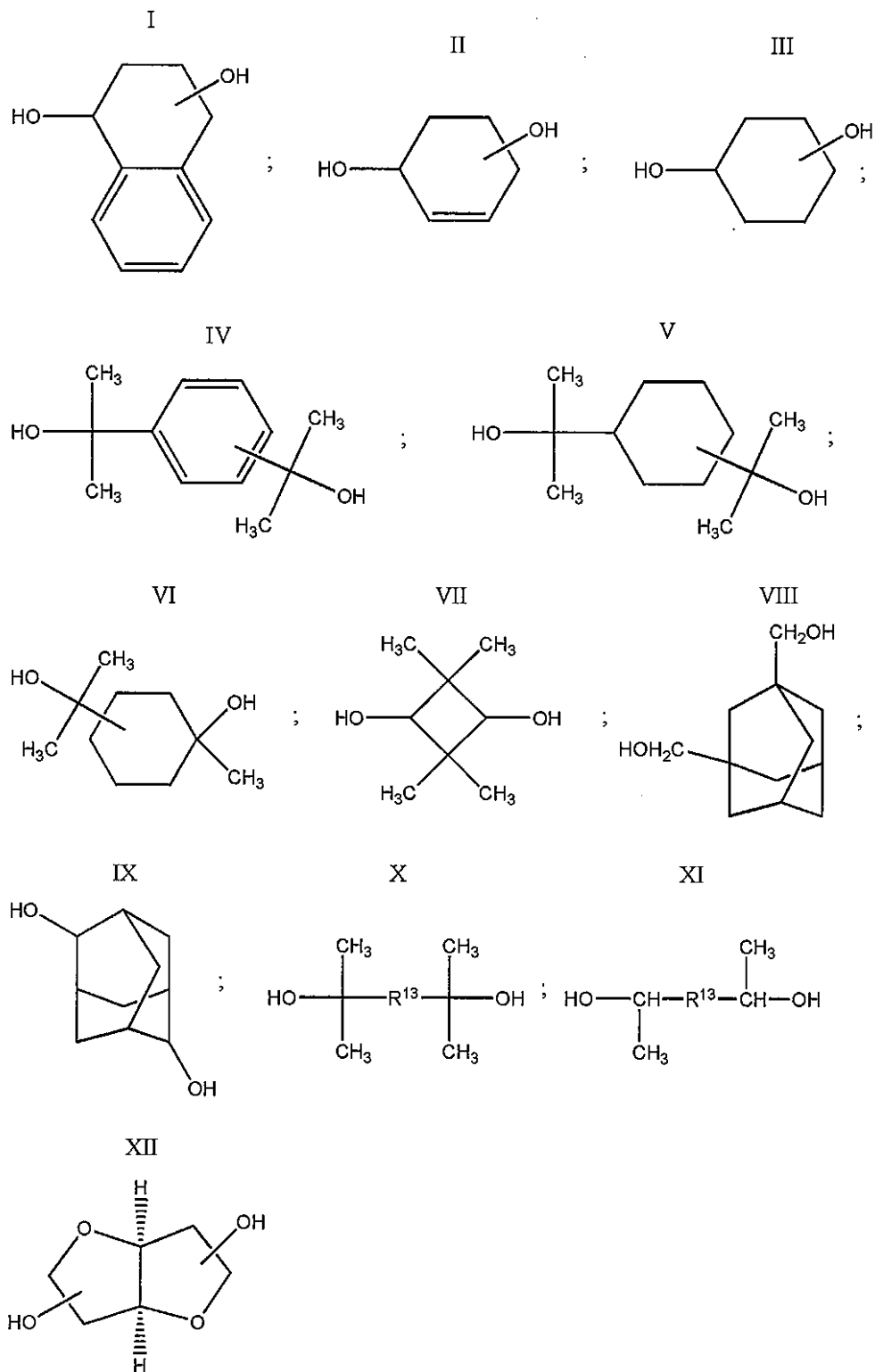
によって表される少なくとも 1 種類の多環式ジオールモノマーから更に誘導される、請求項 1 に記載の犠牲ポリマー組成物。

## 【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、 $R^{13}$  は独立して  $C_1 \sim C_6$  アルキルから選択される)

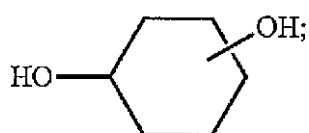
によって表されるジオールモノマーから選択される少なくとも 1 種類の更なるジオールモノマー単位から更に誘導される、請求項 1 に記載の犠牲ポリマー組成物。

## 【請求項 9】

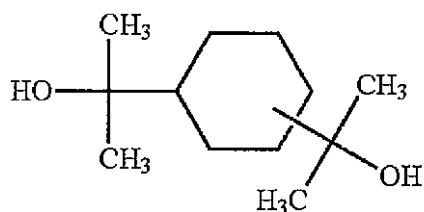
少なくとも 1 種類の更なるジオールモノマー単位が、式 III、V、VI、及び XII

:

## 【化 4】

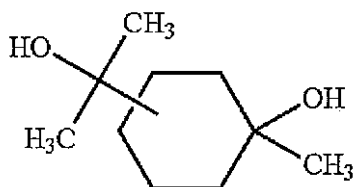


III



V

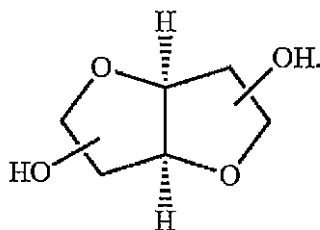
10



VI

XII

20



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：

30

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

40

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；

50

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。

10

20

【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( $\text{AsF}_6^-$ )；  
 ヘキサフルオロアンチモネート( $\text{SbF}_6^-$ )；  
 ヘキサフルオロホスフェート( $\text{PF}_6^-$ )；  
 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( $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ )；  
 ペルフルオロブチルスルホネート( $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$ )；  
 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(トリフルオロメチルスルホニル)イミドアニオン( $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ )；  
 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( $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ )；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。

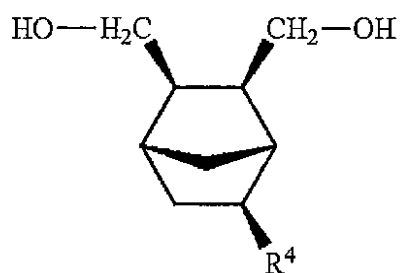
30

40

【請求項16】

式A1：

## 【化 5】



A1

10

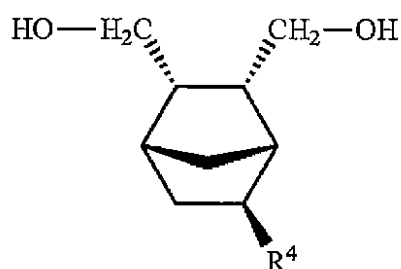
(式中、 $\text{R}^4$  はフェニルである)  
 の少なくとも 1 種類の多環式 2, 3 - ジオールモノマーから誘導される繰り返し単位を含むポリカーボネートポリマー；及び

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 B 1：

## 【化 6】



B1

20

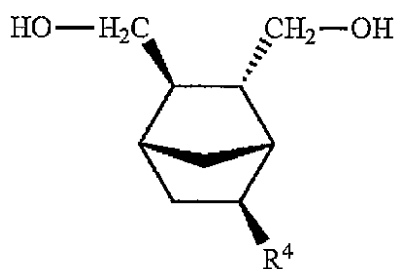
(式中、 $\text{R}^4$  はフェニルである)  
 の少なくとも 1 種類の多環式 2, 3 - ジオールモノマーから誘導される繰り返し単位を含むポリカーボネートポリマー；及び

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 18】

式 C 1：

## 【化 7】



C1

40

(式中、 $\text{R}^4$  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；

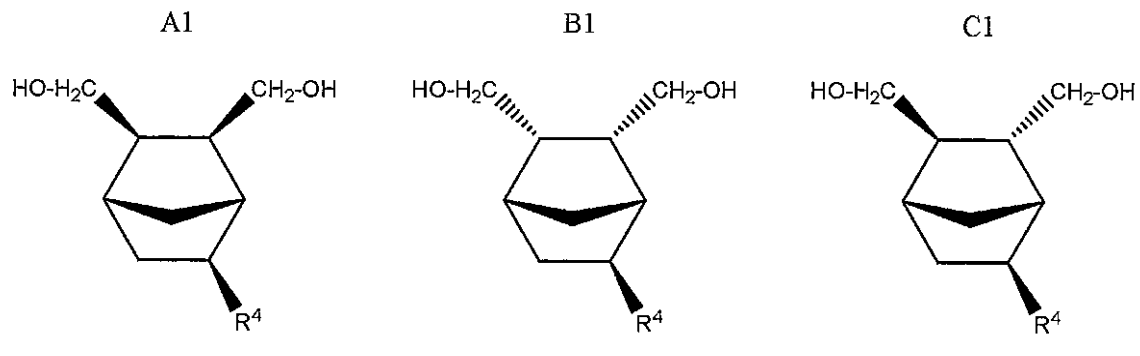
酸発生剤を活性化して、それによってポリカーボネートポリマーを少なくとも部分的に解重合し；そして

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 A 1、B 1、又は C 1；

## 【化 8】



(式中、 $R^4$  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】

$R^4$  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；

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 日に提出された「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 日に提出された「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。

## 【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



、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】

[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】

[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。'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。'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】

[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ことが更に望ましいであろう。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【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23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」

10

20

30

40

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。

【 0 0 1 0 】

[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、A 1、B、B 1、C、C 1、D、D 1、D 1'、E、E 1、E 1'、F、F 1、F 1'、G、D - D U - 1、及び D - D U - 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つのヒドロキシシル基の間に奇数の炭素原子を有する。

10

【 0 0 1 1 】

[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。

【 0 0 1 2 】

[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 - 3 4 1 8 にしたがって示差走査熱量測定によって求められる。

20

【 0 0 1 3 】

[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。

【 0 0 1 4 】

[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）。

30

【 0 0 1 5 】

[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に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。

【 0 0 1 6 】

[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。

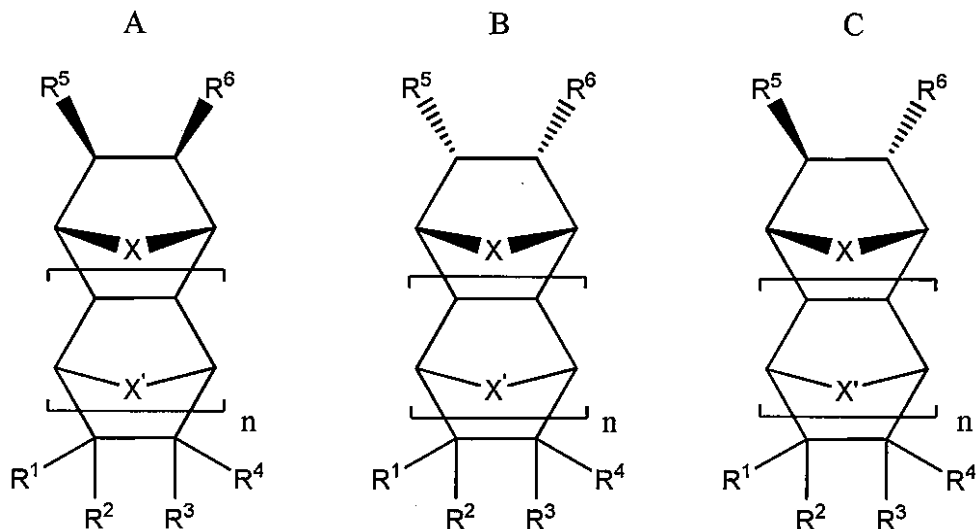
40

【 0 0 1 7 】

[0019]本発明による幾つかの態様は、式 A、B、又は C：

【 0 0 1 8 】

## 【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； $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、及び $R^4$ 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； $R^5$ 及び $R^6$ のそれぞれは、独立して $-(CH_2)_p-OH$ （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、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-$ 、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、 $R^5$ 及び $R^6$ 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、 $R^1 \sim R^4$ 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、 $C_1 \sim C_{25}$ 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、 $C_1 \sim C_{25}$ 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、ナフタレニル、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、 $C_{1} \sim C_{25}$ 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、 $C_{2} \sim C_{25}$ 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、ドデセニル、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、 $C_{2} \sim C_{25}$ 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 $C_{2} \sim C_{25}$ アルキル基のような線状である基、及び分岐 $C_{3} \sim C_{25}$ 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、 $R^5$ 及び $R^6$ 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てシスであり、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、 $R^5$ 及び $R^6$ 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てシスであり、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、 $R^5$ 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、 $R^6$ 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もル%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もル%の合計が100もル%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、任意の単一のもル%が1であり、任意の単一のもル%が98であるもル%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、かかるもル%比としては、かかる繰り返し単位のもル%の合計が100もル%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 $R^5$ 及び $R^6$ は、独立して $-(CH_2)_p-OH$ (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、 $R^5$ 及び $R^6$ 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 $-CH_2OH$ (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、 $R^5$ 及び $R^6$ 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、 $R^5$ 及び $R^6$ は、それぞれの場合において独立して $-(CH_2)_p-OH$ (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もル%の合計が100もル%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もル量を基準として1~99もル%、又は5~95もル%、又は10~90もル%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は、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、 $R^1 \sim R^4$ 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 $R^1 \sim R^4$ 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、 $R^5$  及び  $R^6$  は、それぞれの場合において独立して  $-(CH_2)_p-OH$  (ここで、 $p$  は 1、2、又は 3 である) から選択される。

#### 【0035】

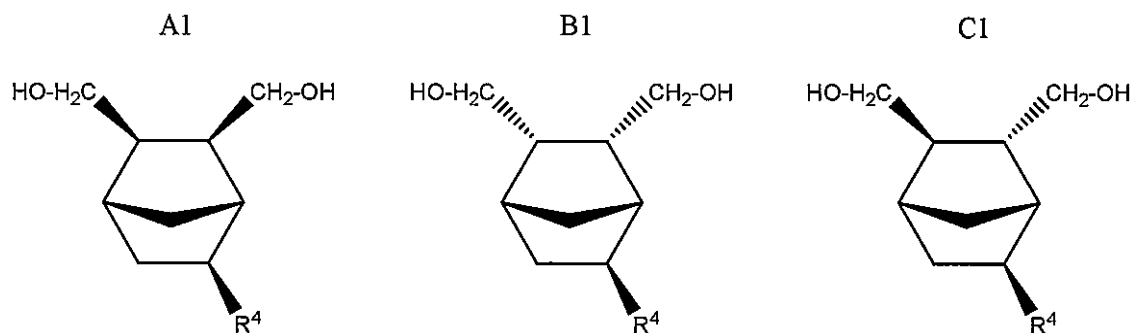
[0036] 式 A、式 B、及び式 C のそれぞれに関し、本発明の幾つかの態様によれば、 $R^1 \sim R^4$  の少なくとも 1 つは、アルキル、シクロアルキル、ヘテロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、及びアラルキルから独立して選択され、かかる非水素基からは選択されない  $R^1 \sim R^4$  の他のものは、存在する場合にはそれぞれ水素である。それから  $R^1 \sim R^4$  のそれぞれを選択することができるアルキル、シクロアルキル、ヘテロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、及びアラルキル基の例としては、本明細書にお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、 $-CF_3$  など (しかしながらこれに限定されない) の  $C_1 \sim C_{25}$  線状又は分岐ペ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よい。

#### 【0036】

[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； $R^1 \sim R^4$  の 3 つはそれぞれ水素であり； $R^1 \sim R^4$  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。例示の目的のために、 $n = 0$  である場合には、 $X$  は  $-CH_2-$  であり、 $R^1$ 、 $R^2$ 、及び  $R^3$  は、それぞれ水素であり、 $R^4$  は、 $X$  に対してエキソの非水素基であり、 $R^5$  及び  $R^6$  は、それぞれ  $-CH_2OH$  であり、式 A、B、及び C は、下式 A 1、B 1、及び C 1 によって表すことができる。

#### 【0037】

#### 【化 2】



#### 【0038】

[0038] 式 A 1、B 1、及び C 1 のそれぞれに関し、 $R^4$  は、それぞれの場合において独立して、例えば  $R^1 \sim R^4$  に関し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。

#### 【0039】

[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 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～XI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。

【 0 0 4 0 】

[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) から誘導される繰返し単位のモル%の合計は 100 モル%である。

【 0 0 4 1 】

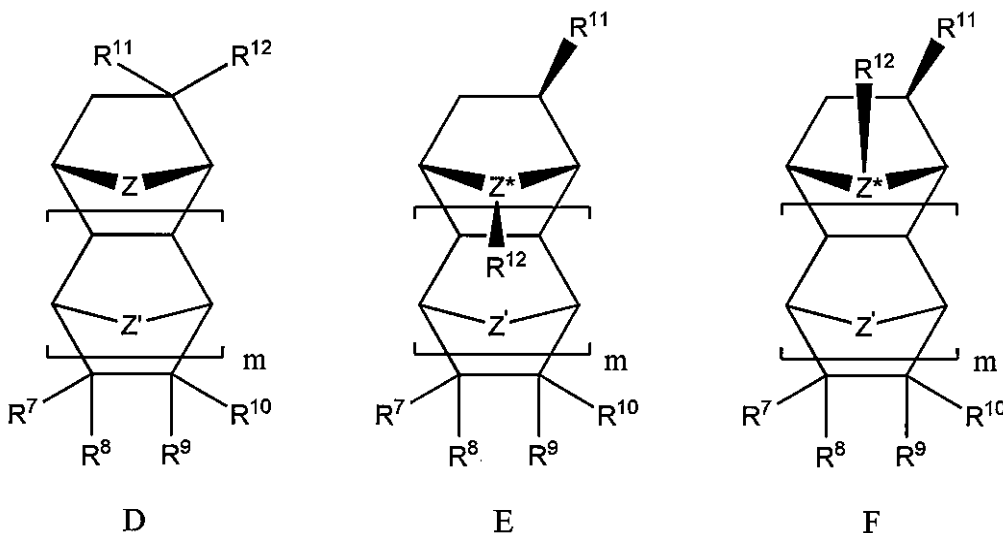
【0041】かかる更なるジオール（b）は、得られるポリカーボネートポリマーの物理特性を変化させる目的で用いることができる。例えば、かかる更なるジオール（b）は、得られるポリカーボネートポリマーに弱い結合を与えることができ、これによってポリカーボネートポリマーはプロトン酸のような酸の存在下において解重合をより受けやすいようになる。或いは、又は弱い結合を与えるのに加えて、かかる更なるジオール（b）は、得られるポリカーボネートポリマーの $T_g$ を変化させることができ、例えばその $T_g$ を低下又は上昇させることができる。しかしながら、かかる更なるジオールはまた、ポリマーのキャリア溶媒相溶性を変化させて、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。

【 0 0 4 2 】

[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。

【 0 0 4 3 】

【化 3】



【 0 0 4 4 】

[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

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、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-$ 、及び $-O-$ から選択され； $Z^*$ は $-CH-$ であり； $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、及び $R^{10}$ 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； $R^{11}$ 及び $R^{12}$ は、それぞれの場合において独立して $-(CH_2)_p-OH$ （ここで、 $R^{11}$ 及び $R^{12}$ 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 $R^7 \sim R^{10}$ 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、 $R^7 \sim R^{10}$ 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 $R^7 \sim R^{10}$ 基は、存在する場合にはそれぞれ水素である。それから $R^7 \sim R^{10}$ 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、 $R^1 \sim R^4$ 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； $R^7 \sim R^{10}$ の3つはそれぞれ水素であり； $R^7 \sim R^{10}$ 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 $-CH_2-$ であり、 $R^7$ 、 $R^8$ 、及び $R^9$ はそれぞれ水素であり、 $R^{10}$ は非水素エキソ基であり、 $R^{11}$ 及び $R^{12}$ はそれぞれ、式Dに関しては $-CH_2OH$ 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 $-CH_2-$ であり、 $R^8$ 、 $R^9$ 、及び $R^{10}$ はそれぞれ水素であり、 $R^7$ は非水素エキソ基であり、 $R^{11}$ 及び $R^{12}$ はそれぞれ、式Dに関しては $-CH_2OH$ 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。

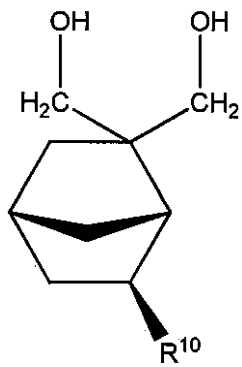
30

【0048】

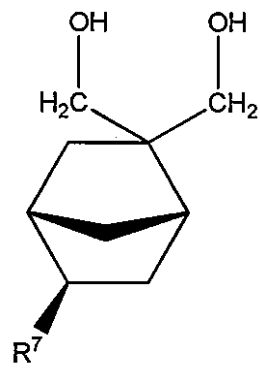


【化4】

D1

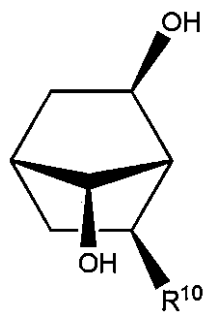


D1'

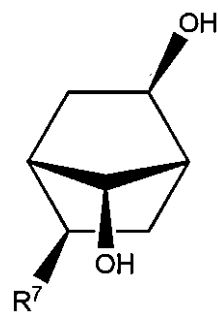


10

E1



E1'

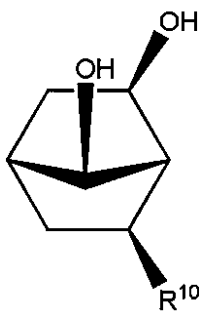


20

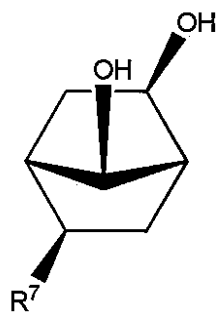
【0049】

【化5】

F1



F1'



30

及び

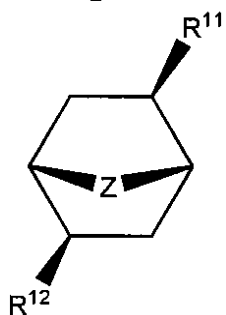
【0050】

[0047] 随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

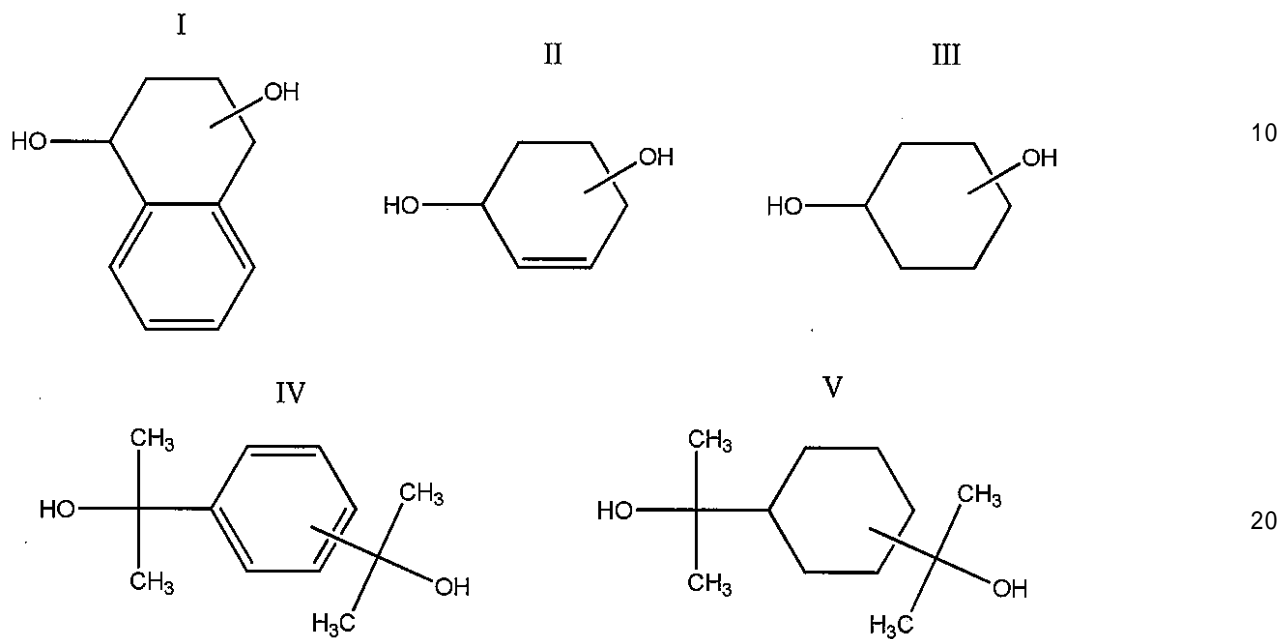
50

[0048]式 G によって表される多環式ジオールに関しては、Z、 $R^{11}$  及び  $R^{12}$  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 ~ X I I によって表される環式ジオールモノマーが挙げられる。

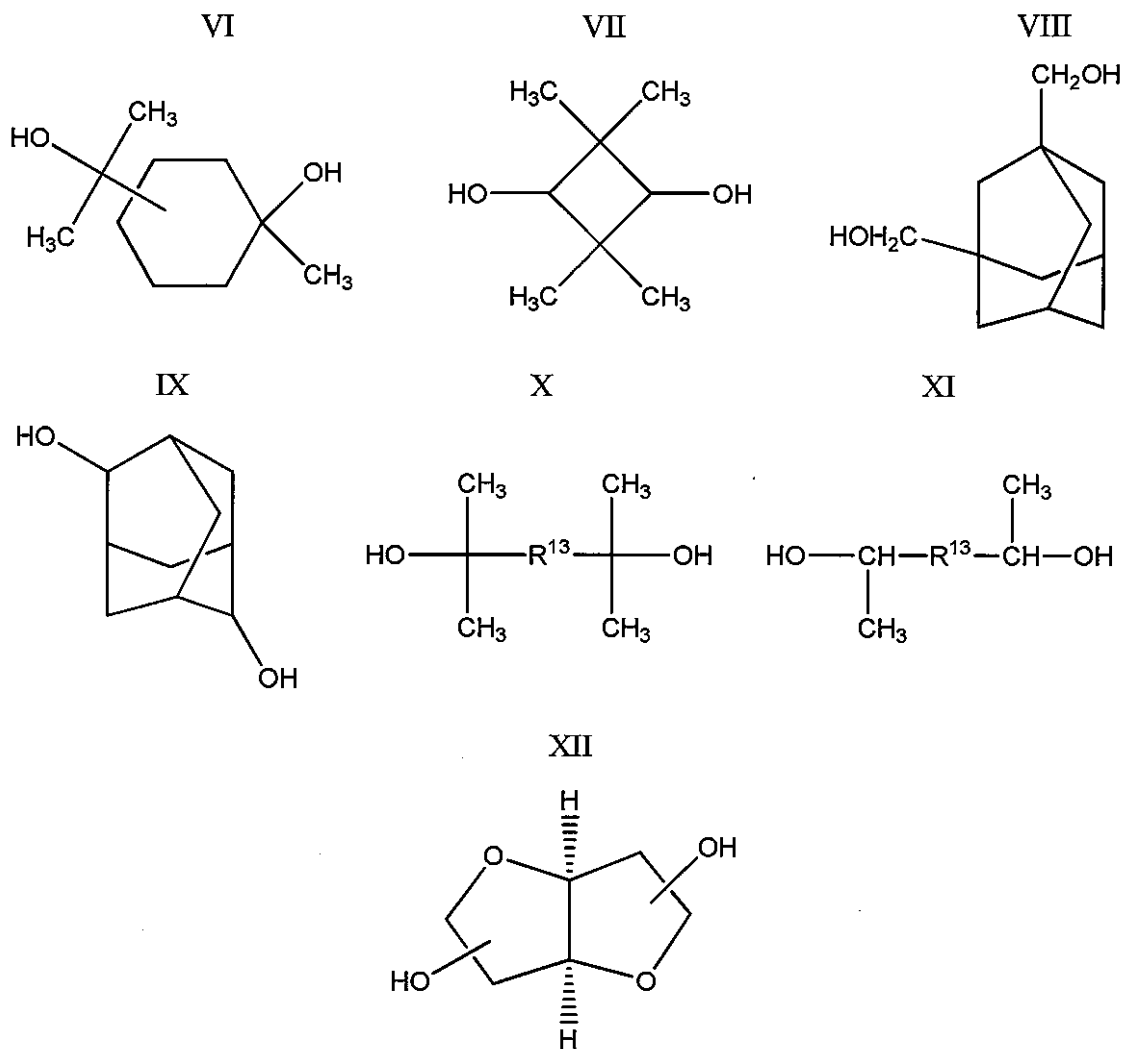
【 0 0 5 3 】

【 化 7 】



【 0 0 5 4 】

## 【化 8】



10

20

## 【 0 0 5 5 】

[0050] 式 X 及び X I I に関しては、 $R^{13}$  は、独立して、 $C_1 \sim C_6$  線状アルキル又は  $C_3 \sim C_6$  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  $C_1 \sim C_6$  アルキルから選択される。

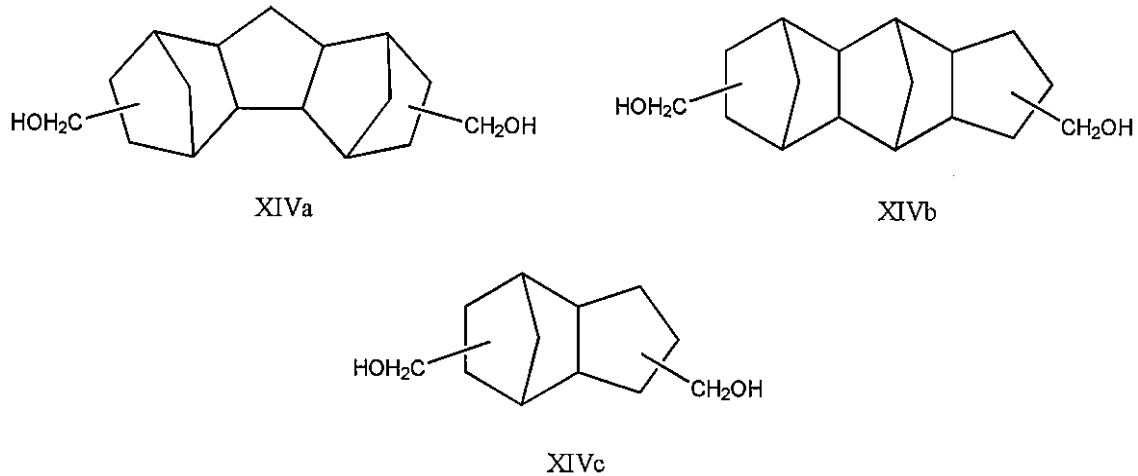
## 【 0 0 5 6 】

[0051] 随意的な更なるジオールモノマーとしては、次式 X I V a、X I V b、及び X I V c 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。

## 【 0 0 5 7 】

30

## 【化 9】



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 $C_1 \sim C_{25}$ 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グリコール；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】

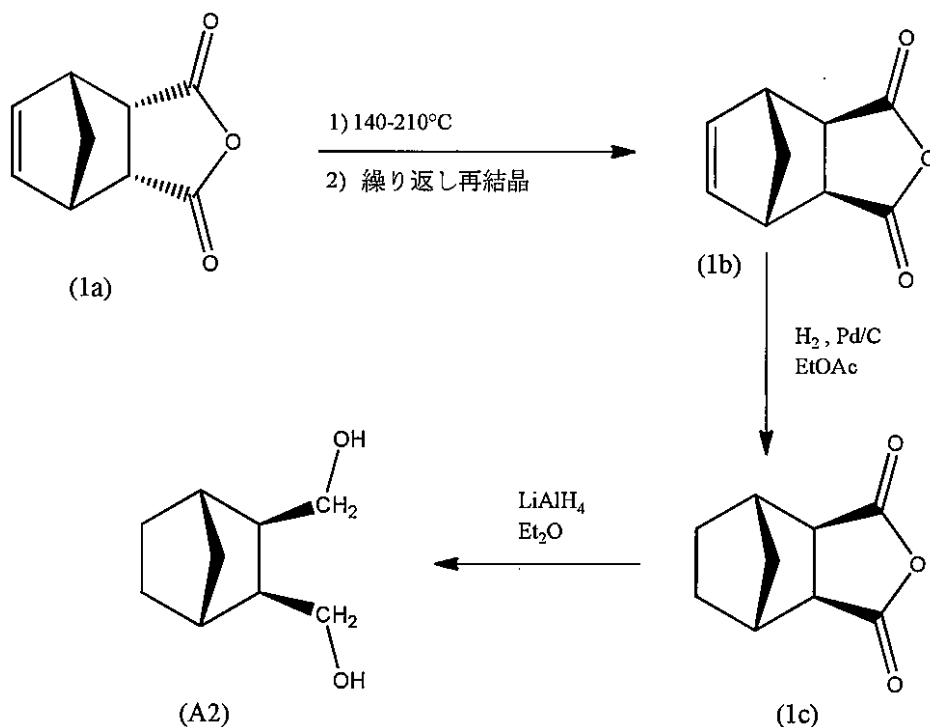
[0053] 式A、B、及びCによって表される多環式2,3-ジオールモノマーは、当該技術において認められている方法によって製造することができる。非限定的な例示の目的で、式Aによって表される多環式シス-エキソ2,3-ジオールモノマーは、下記の合成式1（ここでは、 $n$ は0であり、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ水素であり、 $X$ は $-CH_2-$ であり、 $R^5$ 及び $R^6$ はそれぞれ $-CH_2OH$ である）にしたがって製造することができる。

30

## 【0060】

## 【化 10】

## 合成式 1



10

20

## 【 0 0 6 1 】

[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 ) ( 1 a ) 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 ) ( 1 b ) を形成する。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 ) の存在下でシス - エキソ - ナジック酸無水物 ( 1 b ) 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 ( 1 c ) を形成させる。水素化リチウムアルミニウム (  $LiAlH_4$  ) 及びエチルエーテル (  $Et_2O$  ) 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 ( 1 c ) 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。

30

## 【 0 0 6 2 】

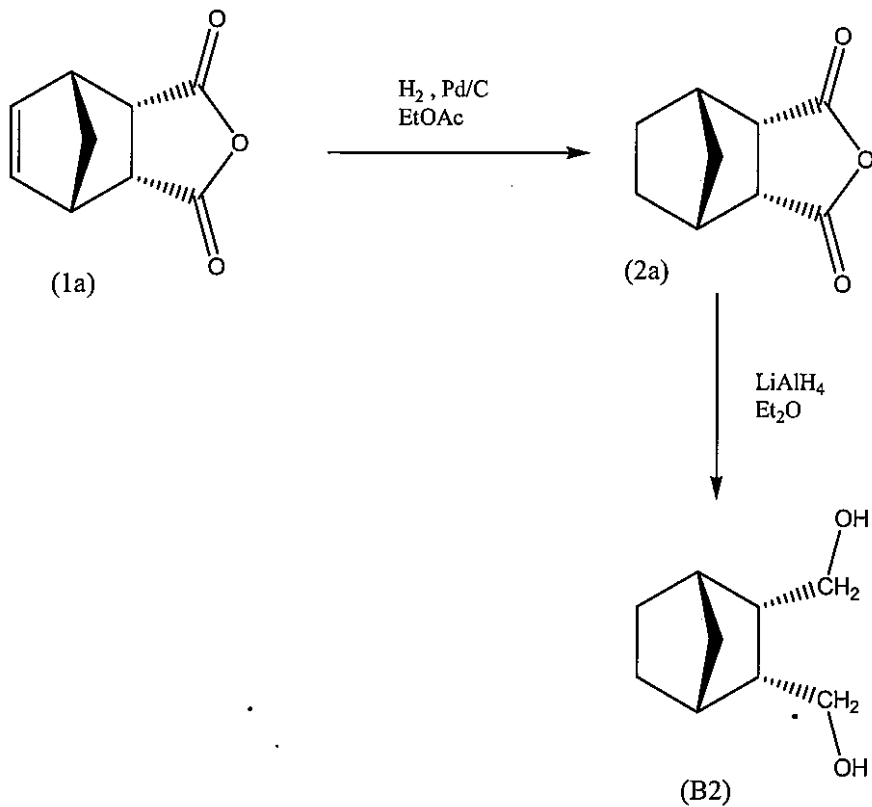
[0055] 更なる非限定的な例示の目的で、式 B によって表される多環式シス - エンド 2 , 3 - ジオールモノマーは、下記の合成式 2 ( ここでは、 $n$  は 0 であり、 $R^1 \sim R^4$  はそれぞれ水素であり、 $X$  は  $-CH_2-$  であり、 $R^5$  及び  $R^6$  はそれぞれ  $-CH_2OH$  である ) にしたがって製造することができる。

## 【 0 0 6 3 】

40

【化 1 1】

合成式 2



10

20

【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 ( $\text{H}_2$ )、多孔質炭素上に担持されているパラジウム触媒 ( $\text{Pd/C}$ )、及び酢酸エチル ( $\text{EtOAc}$ ) 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 ( $\text{LiAlH}_4$ ) 及びエチルエーテル ( $\text{Et}_2\text{O}$ ) 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。

30

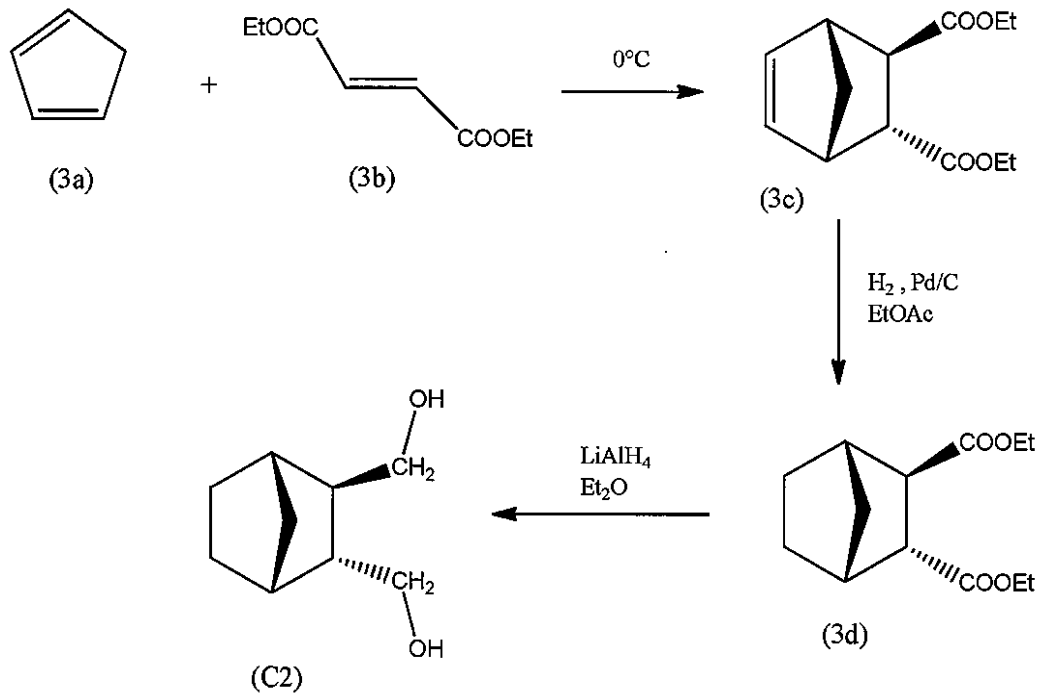
【0065】

[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、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$  はそれぞれ水素であり、 $\text{X}$  は  $-\text{CH}_2-$  であり、 $\text{R}^5$  及び  $\text{R}^6$  はそれぞれ  $-\text{CH}_2\text{OH}$  である) にしたがって製造することができる。

【0066】

## 【化 1 2】

## 合成式 3



10

20

## 【 0 0 6 7】

[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 ( $\text{H}_2$ )、多孔質炭素上のパラジウム触媒 ( $\text{Pd/C}$ )、及び酢酸エチル ( $\text{EtOAc}$ ) 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 ( $\text{LiAlH}_4$ ) 及びエチルエーテル ( $\text{Et}_2\text{O}$ ) 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。

30

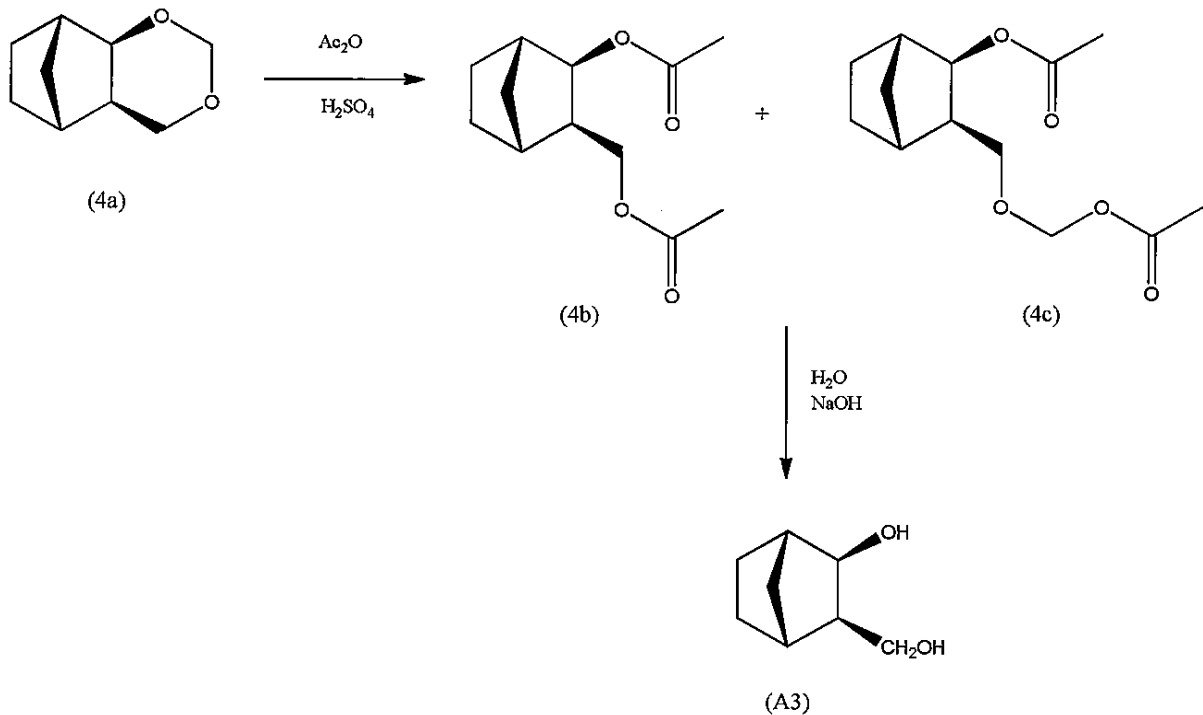
## 【 0 0 6 8】

[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、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$  はそれぞれ水素であり、 $\text{X}$  は  $-\text{CH}_2-$  であり、 $\text{R}^5$  は  $-\text{OH}$  であり、 $\text{R}^6$  は  $-\text{CH}_2\text{OH}$  である) にしたがって製造することができる。

## 【 0 0 6 9】

## 【化 1 3】

## 合成式 4



10

20

## 【0070】

[0060]合成式 4 を参照すると、無水酢酸 ( $\text{Ac}_2\text{O}$ ) 及び触媒量の硫酸 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 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 ( $\text{NaOH}$ ) 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】

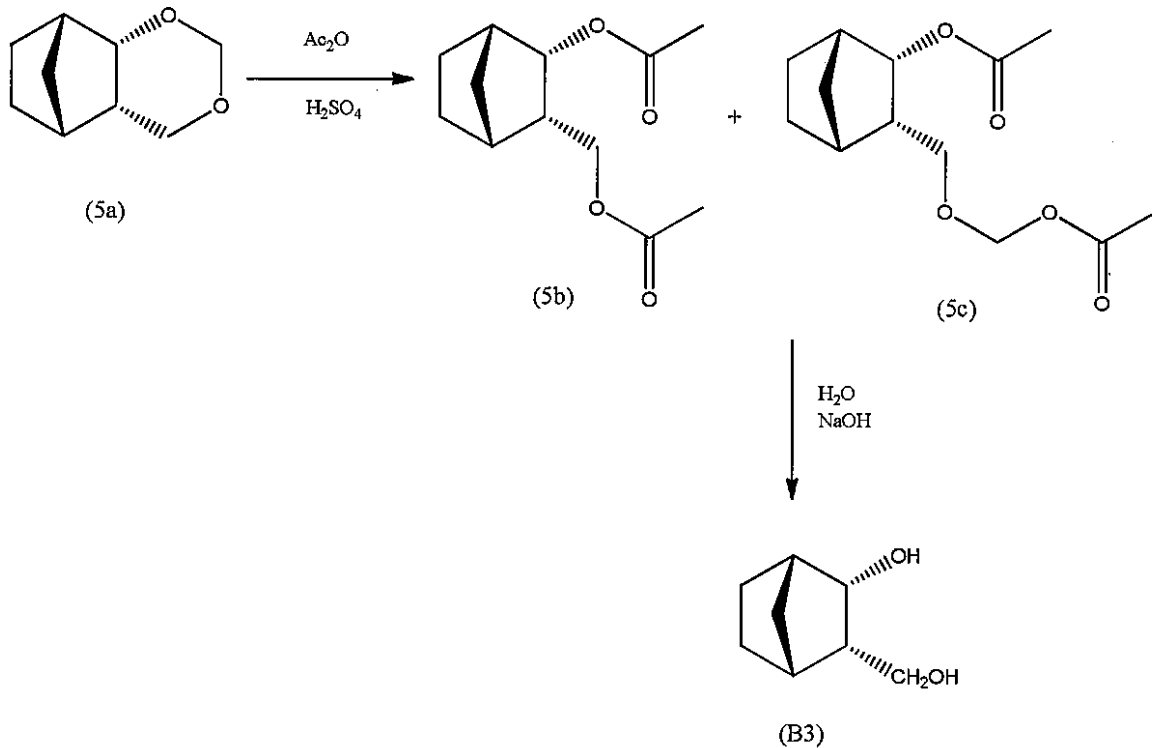
[0061]式 B によって表される多環式シス - エンド - 2, 3 - ジオールモノマーは、非限定的な例示の目的で与える下記の合成式 5 (ここでは、 $n$  は 0 であり、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$  はそれぞれ水素であり、 $\text{X}$  は  $-\text{CH}_2-$  であり、 $\text{R}^5$  は  $-\text{OH}$  であり、 $\text{R}^6$  は  $-\text{CH}_2\text{OH}$  である) にしたがって製造することができる。

## 【0072】



## 【化 1 4】

## 合成式 5



## 【0073】

[0062] 合成式 5 を参照すると、ヘキサヒドロ - 4 H - 5 , 8 - メタノベンゾ [ d ] - エンド - [ 1 , 3 ] ジオキサン ( 5 a ) を、無水酢酸 (  $\text{Ac}_2\text{O}$  ) 及び触媒量の硫酸 (  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ) 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 ( 5 b ) 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 ( 5 c ) に転化させる。水及び触媒量の水酸化ナトリウム (  $\text{NaOH}$  ) の存在下で、中間体 ( 5 a ) 及び ( 5 b ) をシス - エンド - 3 - ( ヒドロキシメチル ) ノルボルナン - 2 - イル ( B 3 ) に転化させる。

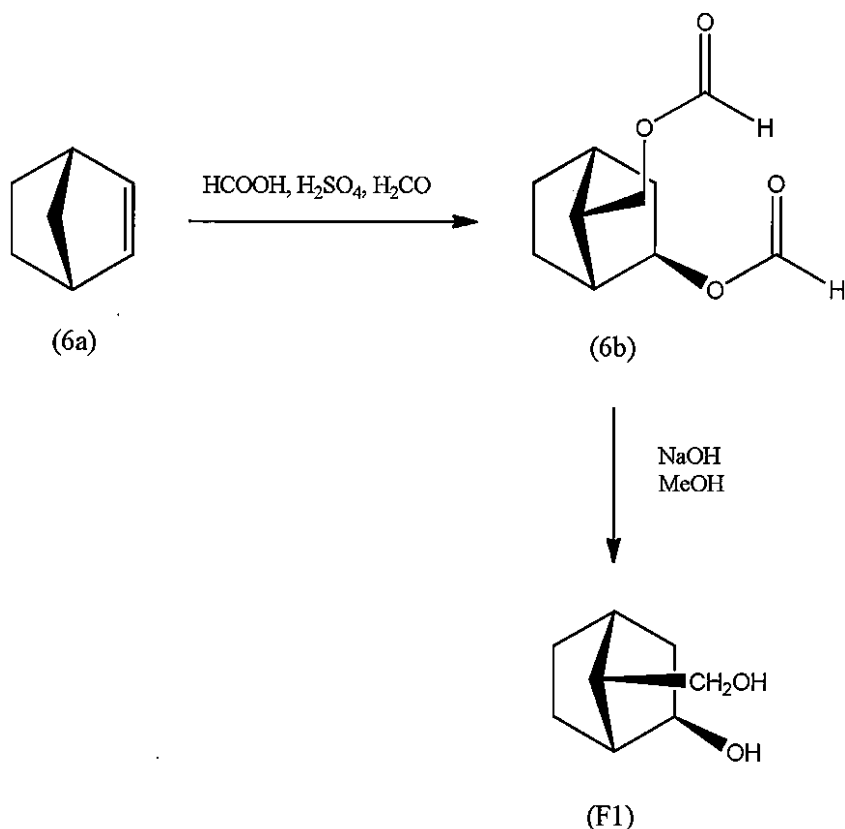
## 【0074】

[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、 $\text{R}^7 \sim \text{R}^{10}$  はそれぞれ水素であり、 $\text{Z}$  は  $-\text{CH}_2-$  であり、 $\text{R}^{11}$  は  $-\text{OH}$  であり、 $\text{R}^{12}$  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 1 5】

## 合成式 6



## 【0076】

[0064] 合成式 6 を参照すると、ギ酸 ( $\text{HCOOH}$ )、硫酸 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )、及びホルムアルデヒド ( $\text{H}_2\text{CO}$ ) 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 ( $\text{NaOH}$ ) 及びメタノール ( $\text{MeOH}$ ) 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 ( $\text{X}_2\text{C}=\text{O}$ ) (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 ( $\text{Cl}$ ) 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。

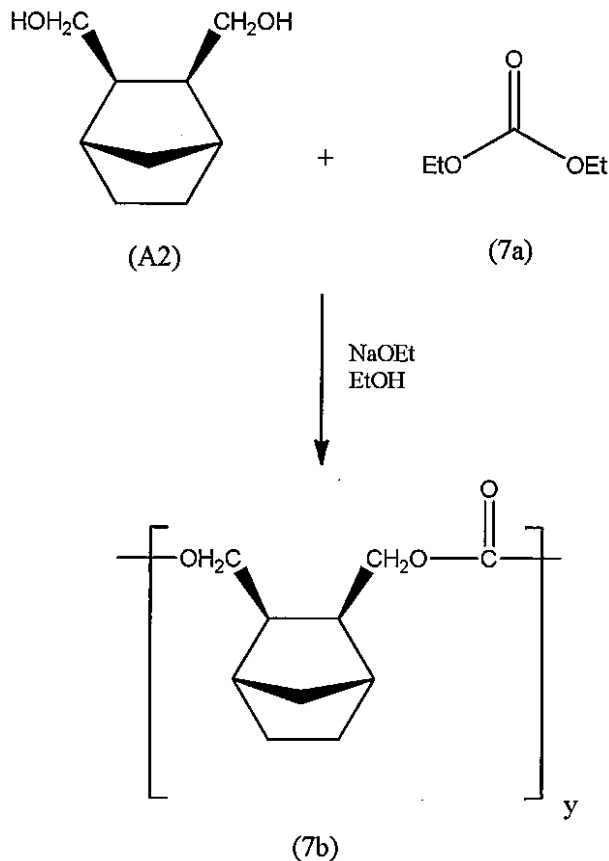
## 【0078】

[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。

【 0 0 7 9 】

【 化 1 6 】

## 合成式 7



【 0 0 8 0 】

[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 ( A 2 ) を、ナトリウムエトキシド (  $\text{NaOEt}$  ) 及びエタノール (  $\text{EtOH}$  ) の存在下でジエチルカーボネート ( 7 a ) 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 ) ( 7 b ) ( 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 ( A 2 ) 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、 $\text{X}$  は  $-\text{CH}_2-$  であり、 $\text{R}^5$  及び  $\text{R}^6$  はそれぞれ  $-\text{CH}_2\text{OH}$  である ) である。

【 0 0 8 1 】

[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。

【 0 0 8 2 】

[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。

【 0 0 8 3 】

10

20

30

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CO<sub>2</sub>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】

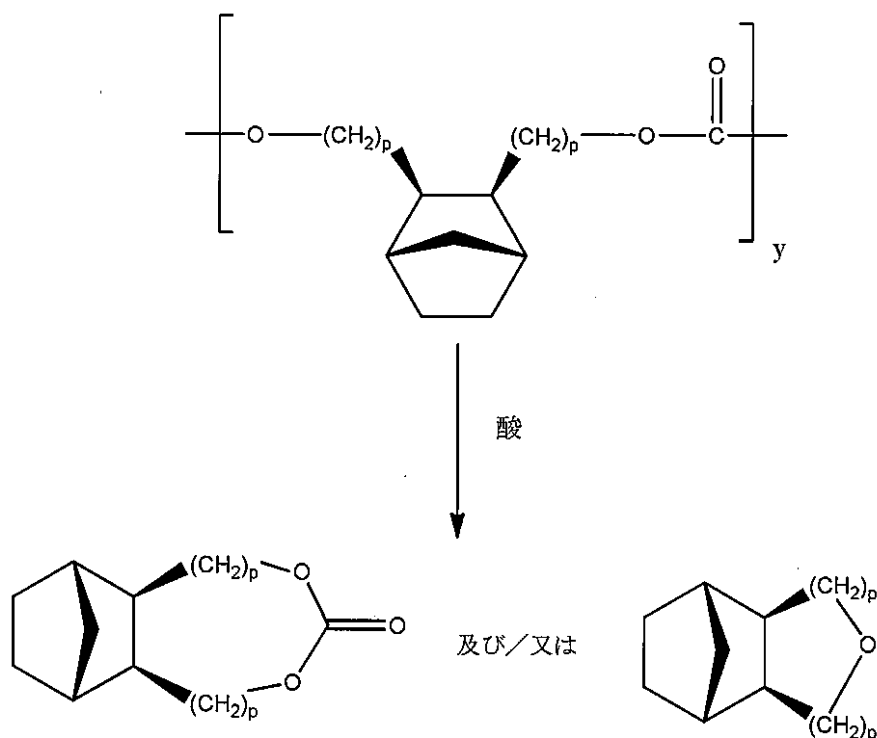
[0076]非限定的な例示の目的で、式 A によって表される多環式 2, 3 - ジオール（ここで  $n$  は 0 であり、 $X$  は  $-CH_2-$  であり、 $R^1 \sim R^4$  はそれぞれ水素である）から誘導されるポリカーボネート又はポリカーボネートセグメントを解重合して、多環式の環内に少なくとも 1 つのカーボネート結合を含む多環式カーボネート；及び / 又は多環式の環内に少なくとも 1 つのエーテル結合を含む多環式エーテル；を形成する反応を、下式 8 によって表す。式 8 においては、光酸発生剤及び / 又は熱酸発生剤によって生成したプロトン酸のような酸の存在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。

【 0 0 9 0 】

【 化 1 7 】

10

合成式 8



20

30

【 0 0 9 1 】

[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ことを認識すべきである。

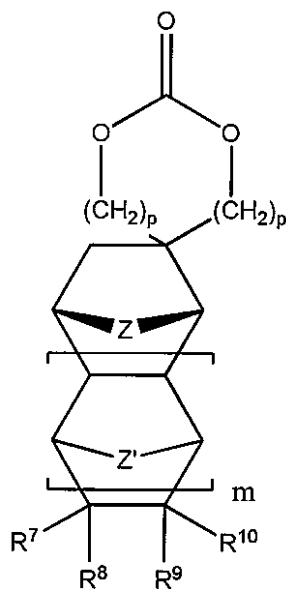
40

【 0 0 9 2 】

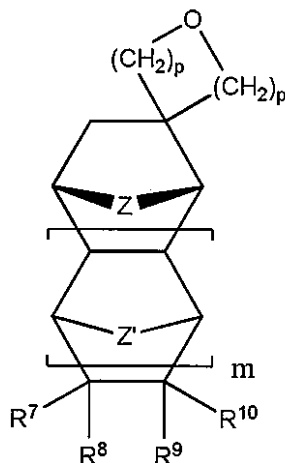
[0078]本発明の幾つかの態様に関しては、ポリカーボネートポリマーに、多環式ジオールモノマー D から誘導される 1 種類以上のモノマー単位を含ませることができる。酸の存在下において、及び場合によっては昇温温度を用いてかかるポリカーボネートポリマーを少なくとも部分的に解重合することによって、それぞれ下式 D - DU - 1 及び D - DU - 2 によって表される 1 種類以上の多環式カーボネート及び / 又は多環式エーテル解重合単位を形成することができる。

【 0 0 9 3 】

## 【化 18】



D-DU-1



D-DU-2

## 【0094】

[0079] 幾つかの態様に関しては、式：D - D U - 1 及び D - D U - 2 のそれぞれに関し、少なくとも1つのpは少なくとも1である。式D - D U - 1 及びD - D U - 2 によって表される官能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 - 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 - 4 H - 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 - スルホキシイミド ; 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

10

20

30

40

50

a 値を有し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 ( $\text{AsF}_6^-$ ) ; ヘキサフルオロアンチモネート ( $\text{SbF}_6^-$ ) ; ヘキサフルオロホスフェート ( $\text{PF}_6^-$ ) ; 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 ( $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ )、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 : ( $\text{CF}_3\text{SO}_2$ )<sub>2</sub>N<sup>-</sup> ; 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 : ( $\text{CF}_3-\text{SO}_2$ )<sub>3</sub>C<sup>-</sup> ; テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート : ( $\text{C}_6\text{F}_5$ )<sub>4</sub>B<sup>-</sup> ; 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-( $\text{CF}_3$ )<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>4</sub>B<sup>-</sup> ; 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

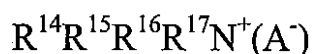
【0097】

[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 : TAG-1 によって表すことができる。

【0098】

【化19】

TAG-1



20

【0099】

[0083]式 : TAG-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  $\text{R}^{14}$ 、 $\text{R}^{15}$ 、 $\text{R}^{16}$ 、及び  $\text{R}^{17}$  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、 $\text{R}^{14}$ 、 $\text{R}^{15}$ 、 $\text{R}^{16}$ 、及び  $\text{R}^{17}$  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、 $\text{R}^{14}$ 、 $\text{R}^{15}$ 、 $\text{R}^{16}$ 、及び  $\text{R}^{17}$  のそれぞれは独立してヒドロカルビルから選択され、 $\text{R}^{14}$ 、 $\text{R}^{15}$ 、 $\text{R}^{16}$ 、及び  $\text{R}^{17}$  のいずれも水素ではない。それからそれぞれの  $\text{R}^{14}$ 、 $\text{R}^{15}$ 、 $\text{R}^{16}$ 、及び  $\text{R}^{17}$  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 : TAG-1 の記号  $\text{A}^-$  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。

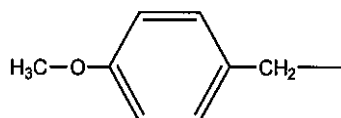
30

【0100】

[0084]式 : TAG-1 を更に参照すると、 $\text{R}^{14}$ 、 $\text{R}^{15}$ 、 $\text{R}^{16}$ 、及び  $\text{R}^{17}$  の少なくとも1つは、 $-\text{O}-\text{R}^{25}$  (ここで、 $\text{R}^{25}$  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。幾つかの態様に関しては、 $\text{R}^{14}$  及び  $\text{R}^{15}$  はそれぞれメチル ( $-\text{CH}_3$ ) であり、 $\text{R}^{16}$  はフェニル ( $-\text{C}_6\text{H}_5$ ) であり、 $\text{R}^{17}$  は4-メトキシベンジル :

【0101】

【化20】



40

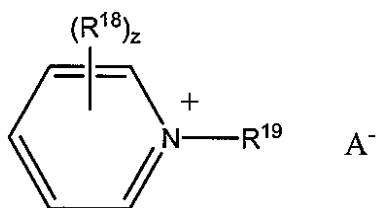
【0102】

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 2 1】  
TAG-2



【 0 1 0 4 】

10

[0086]式TAG-2を参照すると、 $(\text{R}^{18})_z \text{C}_5\text{H}_{(5-z)}\text{N}^+ - \text{R}^{19}$ はピリジニウムカチオンを表し、ここで、 $\text{R}^{18}$ 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、 $\text{R}^{19}$ 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、例えば0、1、2、3、4、又は5である。それから $\text{R}^{18}$ 及び $\text{R}^{19}$ 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 $\text{A}^-$ は、本明細書において上記に記載した種類及び例のものをから選択することができる弱配位アニオンを表す。

【 0 1 0 5 】

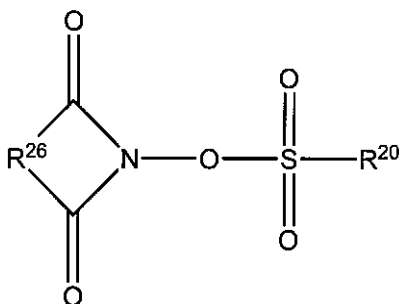
[0087]それから熱酸発生剤を選択することができるN-スルホキシミドとしては、次の一般式：TAG-3によって表されるものが挙げられるが、これらに限定されない。

20

【 0 1 0 6 】

【化 2 2】

TAG-3



30

【 0 1 0 7 】

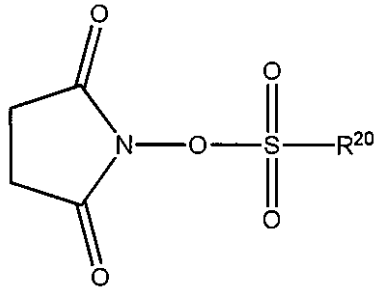
[0088]式：TAG-3に関して、 $\text{R}^{26}$ は少なくとも2つの隣接する炭素を有するヒドロカルビル結合基であり、 $\text{R}^{26}$ の少なくとも2つの隣接する炭素は、場合によっては、非芳香環、多環式環、及び芳香環から選択される縮合環がそれに結合しており、 $\text{R}^{20}$ はハロヒドロカルビル及びペルハロカルビルから選択される。それから熱酸発生剤を選択することができるN-スルホキシミドの例としては、次の一般式TAG-4～TAG-8によって表されるものが挙げられるが、これらに限定されない。

40

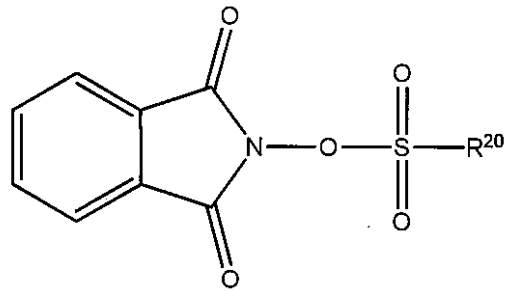
【 0 1 0 8 】



## 【化 2 3】

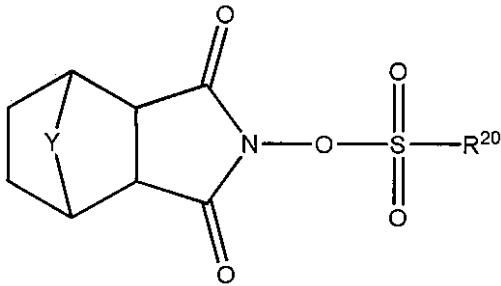


TAG-4

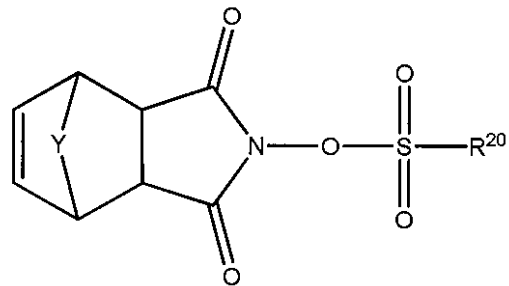


TAG-5

10



TAG-6

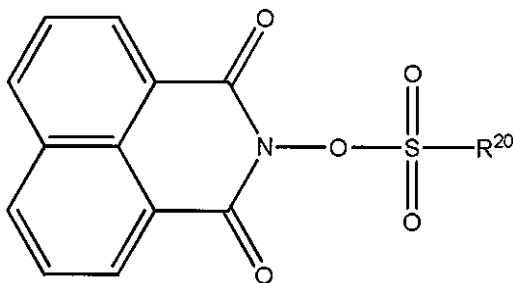


TAG-7

20

## 【0109】

## 【化 2 4】



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、ペルフルオロペンチル、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、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-$ 、及び $-O-$ 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 $-CH_2-$ 及び $-O-$ 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。

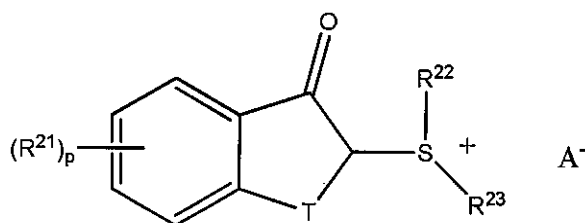
【0113】

[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、 $R^{21}$ 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 $R^{24}-O-$ (ここで、 $R^{24}$ 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 $R^{22}$ 及び $R^{23}$ 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)の環と一緒に形成してよい。例えば、 $R^{22}$ 及び $R^{23}$ 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、 $-CH_2-$ 、 $-C_2H_4-$ 、又は $-CH_2-O-$ 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、キャリア溶媒、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ること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、 $\alpha$ -アンゲリカラクトン、アニソール、 $\alpha$ -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、 $\epsilon$  - 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】

[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

40

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、 $0.01 \sim 200 \mu\text{m}$ の高さ； $0.01 \sim 10,000 \mu\text{m}$ の幅；及び $0.01 \mu\text{m} \sim 100 \text{m}$ 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、 $1 \sim 500 \mu\text{m}$ 、又は $2 \sim 300 \mu\text{m}$ 、又は $5 \sim 100 \mu\text{m}$ 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 $50 \sim 450$ であり、幾つかの他の態様に関しては $80 \sim 250$ であり、更に他の態様に関しては $70 \sim 150$ 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

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。

【 0 1 3 0 】

[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。

【 0 1 3 1 】

[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、一時的に互いに対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の表面に対応し、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の表面に対応し、したがって第2の基材の外側に向いている。

【 0 1 3 2 】

[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。

【 0 1 3 3 】

[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 】

【 0 1 3 4 】

[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る。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。

【 0 1 3 5 】

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；

[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、窒素スリーブ下において反応溶液を形成するのに十分な時間 120 分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 時間攪拌を続けた。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 分に上昇させ、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) 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。

10

## 【0136】

重合実施例 2 : 1, 2 - シクロヘキサジオール及びシス - 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 - シクロヘキサジオール (176 ミリモル (TCI 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 - シクロヘキサジオール (165 ミリモル、TCI 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、 $^1\text{H}$  - NMR 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 (RC、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  $\gamma$  - ブチロラクトンを指す。

40

## 【0139】

【表 1】

表 1

実施例 番号	収率 %	M <sub>w</sub>	PDI	T <sub>g</sub> ℃	T <sub>d5</sub> ℃	T <sub>d50</sub> ℃	T <sub>d95</sub> ℃
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プン内で乾燥した後、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<sub>w</sub> = 72 k、PDI = 3.0、T<sub>g</sub> = 85、T<sub>d50</sub> = 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プン内で乾燥した後、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<sub>w</sub> = 63 k、PDI = 2.0、T<sub>g</sub> = 114、T<sub>d50</sub> = 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プン内で乾燥した後、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： $M_w = 49 \text{ k}$ 、 $PDI = 2.0$ 、 $T_g = 115$ 、 $T_{d50} = 284$ 。

#### 【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プン内で乾燥した後、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： $M_w = 74 \text{ k}$ 、 $PDI = 2.1$ 、 $T_g = 103$ 、 $T_{d50} = 266$ 。

#### 【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プ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： $M_w = 177 \text{ k}$ 、 $PDI = 2.1$ 、 $T_g = 81$ 、 $T_{d50} = 360$ 。

#### 【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  $\gamma$ -ブチロラクトン (GBL) 中に溶解した。7:3 のイソプロパノール：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： $M_w = 38.5 \text{ k}$ 、 $PDI = 2.61$ 、 $T_g = 167$ 、 $T_{d50} = 376$ 。

#### 【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。窒素スリーブ下において反応を 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、回転撹拌しながら 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、真空オープン (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



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： $M_w = 32 \text{ k}$ 、 $PDI = 1.94$ 、 $T_g = 116$ 、 $T_{d50} = 372$ 。

【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： $M_w = 72 \text{ k}$ 、 $PDI = 2.84$ 、 $T_g = 110$ 、 $T_{d50} = 373$ 。

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、シクロヘキサノン中1.4 M)を、トルエン(200 mL)中のスピロ[ピシクロ[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、真空下で乾燥して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 phr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ノンであり、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、 $1 \text{ J/cm}^2$ )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 <sub>d10</sub>	T <sub>d50</sub>	T <sub>d90</sub>
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 <sub>d10</sub>	T <sub>d50</sub>	T <sub>d90</sub>
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）。

30

【0157】

【表 5】

表 5

	T <sub>d10</sub>	T <sub>d50</sub>	T <sub>d90</sub>
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

【 0 1 5 9 】

【表 6】

表 6

	T <sub>d5</sub>	T <sub>d50</sub>	T <sub>d95</sub>
ポリマー単独	264	286	298
未露光	261	286	304
露光	102	160	225

10

【 0 1 6 0 】

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<sub>w</sub> = 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。

【 0 1 6 1 】

【表 7】

表 7

	T <sub>d5</sub>	T <sub>d50</sub>	T <sub>d95</sub>
ポリマー単独	297	348	375
未露光	314	332	341
露光	242	294	314

20

【 0 1 6 2 】

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

【 0 1 6 3 】

【表 8】

表 8

	T <sub>d5</sub>	T <sub>d50</sub>	T <sub>d95</sub>
ポリマー単独	262	290	310
未露光	194	201	221
露光	96	165	221

40

【 0 1 6 4 】

[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 からのもので合致し、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( $M_w = 127k$ )及び適当な量のシクロヘキサ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1J/cm<sup>2</sup>の365nmUV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。膜の試料をそれぞれから剥離し、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122kであり、これは未露光試料から求められた $M_w$ (127k)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PAGGSID-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、1J/cm<sup>2</sup>)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12.8kであり、これは未露光試料から求められた $M_w$ (124k)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象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( $M_w = 54k$ )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、40µm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<sup>-2</sup>mba r)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】

## 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 ( $M_w = 177k$ ) 5.90 g、及び 23.6 % の樹脂含量を有する組成物 25.02 g を形成するのに十分なシクロヘキサ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コートし、120 °C において 5 分間焼成し、その後 160 °C で 10 分間焼成して、厚さ 25  $\mu m$  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 °C に設定し、圧力を 0.18 MPa 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 °C 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 °C 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  $\mu m$  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 ~ 2 J /  $cm^2$  の 365 nm 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 °C 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 ~ 3 mm / 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、メシチレン中で 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。

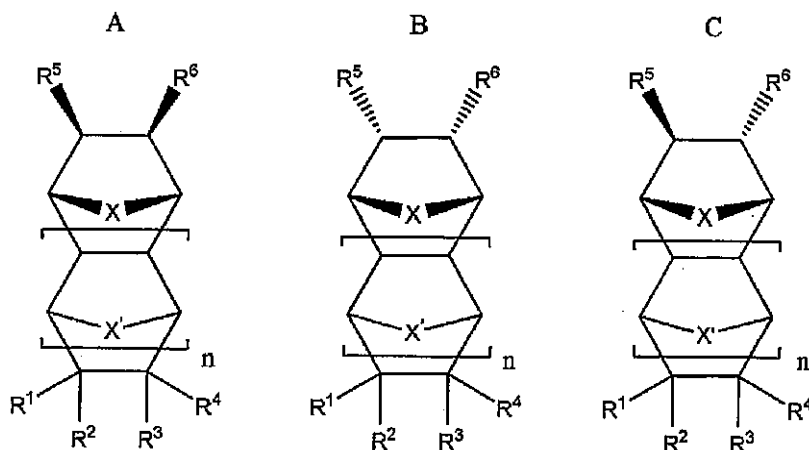
## 【0171】

[0140] こまでの時点で、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、非常により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；R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、及び R<sup>4</sup> は、独立して水素又はヒドロカルビル基から選択

され； $R^5$  及び  $R^6$  は、独立して  $-(CH_2)_p-OH$ （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、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-$ 、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〕  $R^5$  及び  $R^6$  がそれぞれ  $-CH_2OH$  である、項目1に記載の犠牲ポリマー組成物。

〔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〕  $R^5$  及び  $R^6$  がそれぞれ  $-CH_2OH$  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。

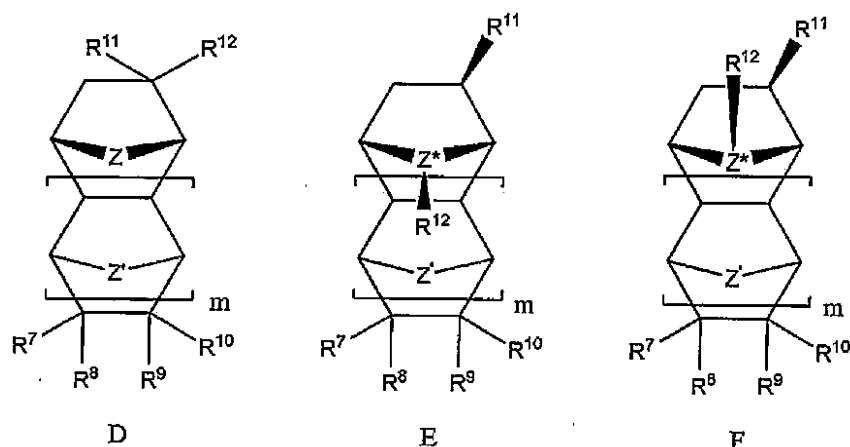
〔項目6〕  $R^5$  及び  $R^6$  がそれぞれ  $-CH_2OH$  である、項目5に記載の犠牲ポリマー組成物。

〔項目7〕  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、及び  $R^4$  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。

〔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〕 式のそれぞれに関して、 $n$  が0であり、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、及び  $R^4$  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】

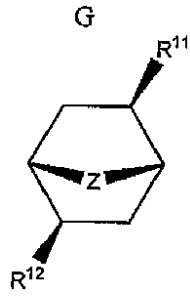


（かかる更なる式によって表されるそれぞれのモノマーに関して、 $m$  は、0、1、又は2であり；それぞれの  $Z$  及び  $Z'$  は、独立して、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-$ 、及び  $-O-$  から選択され； $Z^*$  は  $-CH-$  であり； $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、及び  $R^{10}$  は、それぞれの場合において独立して、水素及びヒドロカルビル基から選択され； $R^{11}$  及び  $R^{12}$  は、それぞれ  $-(CH_2)_p-OH$ （ここで、 $R^{11}$  及び  $R^{12}$  に関して、 $p$  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：

【化 2 8】



16

10

(式中、Zは、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、及び $-\text{O}-$ から選択され； $\text{R}^{11}$ 及び $\text{R}^{12}$ は、それぞれ $-(\text{CH}_2)_p-\text{OH}$ (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\*に対してエキソ配向している、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～XI I：

20

The image displays twelve chemical structures, labeled I through XII, which are various polyols and their derivatives. Structures I through VIII are shown in a 3x3 grid, with the bottom-right cell empty. Structure IX is below structure VI. Structure X is below structure VII. Structure XI is below structure VIII. Structure XII is centered below structure X.

- I**: A bicyclic structure consisting of a benzene ring fused to a cyclohexane ring. It has two hydroxyl groups: one on the benzene ring and one on the cyclohexane ring.
- II**: A cyclohexane ring with two hydroxyl groups in a 1,3-relationship.
- III**: A cyclohexane ring with two hydroxyl groups in a 1,4-relationship.
- IV**: A benzene ring with two quaternary carbon atoms at the 1 and 4 positions. Each quaternary carbon is bonded to a hydroxyl group and two methyl groups.
- V**: A cyclohexane ring with two quaternary carbon atoms at the 1 and 4 positions. Each quaternary carbon is bonded to a hydroxyl group and two methyl groups.
- VI**: A cyclohexane ring with two quaternary carbon atoms at the 1 and 4 positions. Each quaternary carbon is bonded to a hydroxyl group, a methyl group, and a hydroxymethyl group.
- VII**: A cyclobutane ring with four quaternary carbon atoms at the corners. Each quaternary carbon is bonded to a hydroxyl group and two methyl groups.
- VIII**: A bicyclic structure consisting of a cyclohexane ring fused to a cyclobutane ring. It has two hydroxyl groups: one on the cyclohexane ring and one on the cyclobutane ring.
- IX**: A bicyclic structure consisting of a cyclohexane ring fused to a cyclobutane ring. It has two hydroxyl groups: one on the cyclohexane ring and one on the cyclobutane ring.
- X**: A linear structure consisting of two quaternary carbon atoms connected by a single bond. Each quaternary carbon is bonded to a hydroxyl group and two methyl groups.
- XI**: A linear structure consisting of two secondary carbon atoms connected by a single bond. Each secondary carbon atom is bonded to a hydroxyl group and two methyl groups.
- XII**: A bicyclic structure consisting of a cyclohexane ring fused to a cyclobutane ring. It has two hydroxyl groups: one on the cyclohexane ring and one on the cyclobutane ring.

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。

40

50



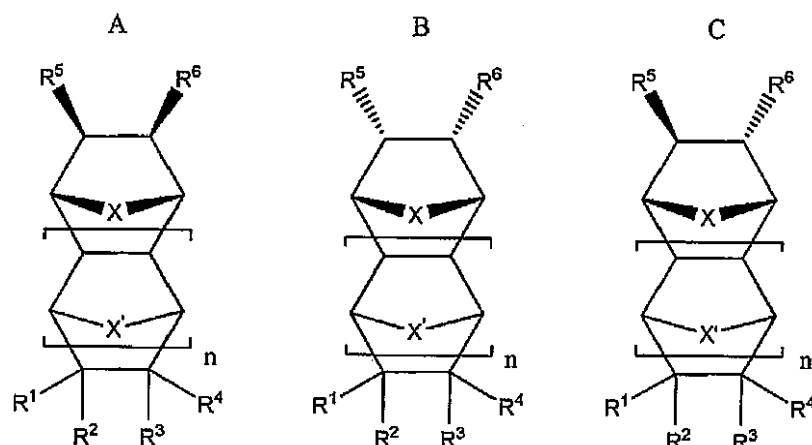
フルオロメタンスルホニル)メチド; (2-(4-メトキシナフタレン-1-イル)-2-オキソエチル)ジメチルスルホニウム; ビス[2-(4-メトキシフェニル)-2-オキソエチル]メチルスルホニウム; トリス(2-オキソ-2-フェニルエチル)スルホニウム; [2-オキソ-2-(2-フェナントレン-1-イル)エチル]ジメチルスルホニウム; 及びこれらの組合せ; から選択される、項目14に記載の犠牲ポリマー組成物。

[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( $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ )、ペルフルオロブチルスルホネート( $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$ )、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(トリフルオロメチルスルホニル)イミドアニオン( $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ )、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;  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、及び $R^4$ は、独立して水素又はヒドロカルビル基から選択され;  $R^5$ 及び $R^6$ は、独立して $-(\text{CH}_2)_p-\text{OH}$ (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、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、及び $-\text{O}-$ 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]  $R^5$ 及び $R^6$ がそれぞれ $-\text{CH}_2\text{OH}$ 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] 式のそれぞれに関して、 $n$ が0であり、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、及び $R^4$ 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

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 2 3 ] 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；

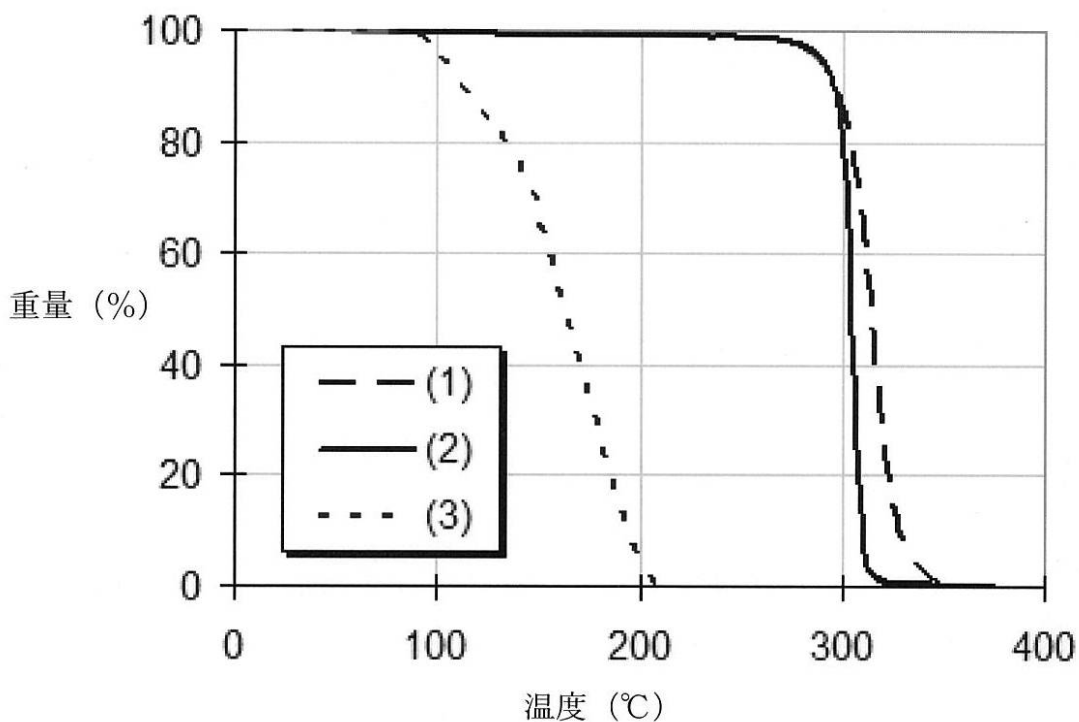
犠牲ポリマー組成物の層がその間に挟まれるように第 1 の基材及び第 2 の基材を配向し；そして

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；

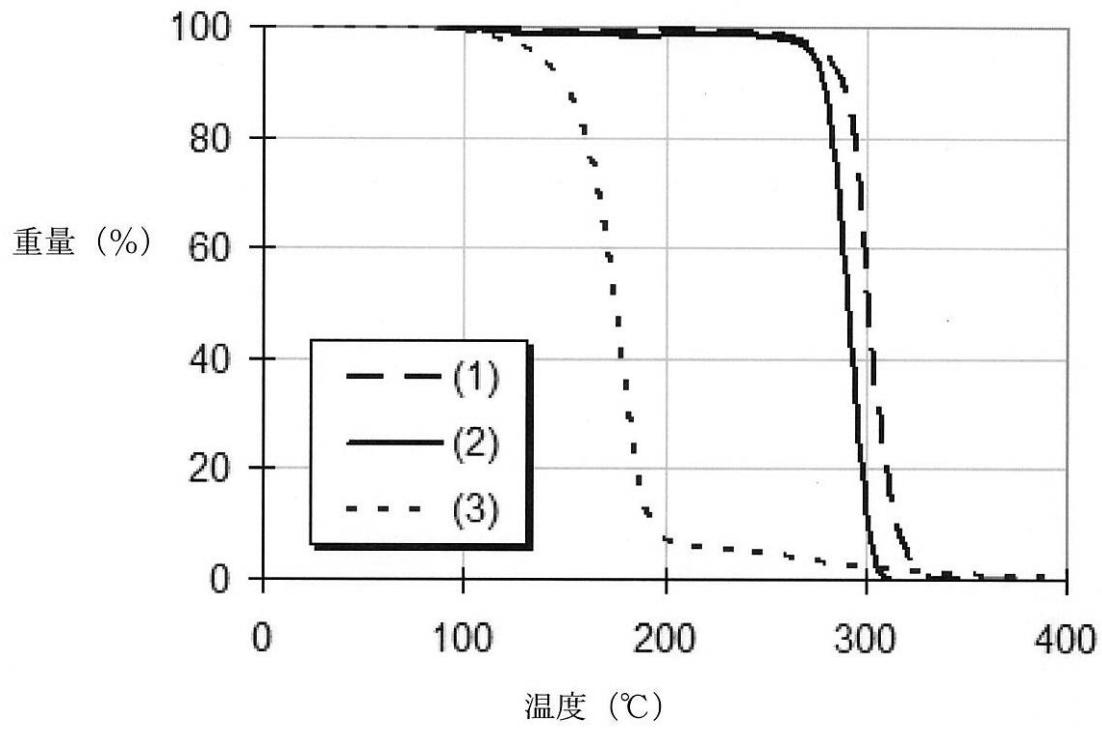
ことを含む、第 1 の基材及び第 2 の基材を一時的に結合させる方法。

10

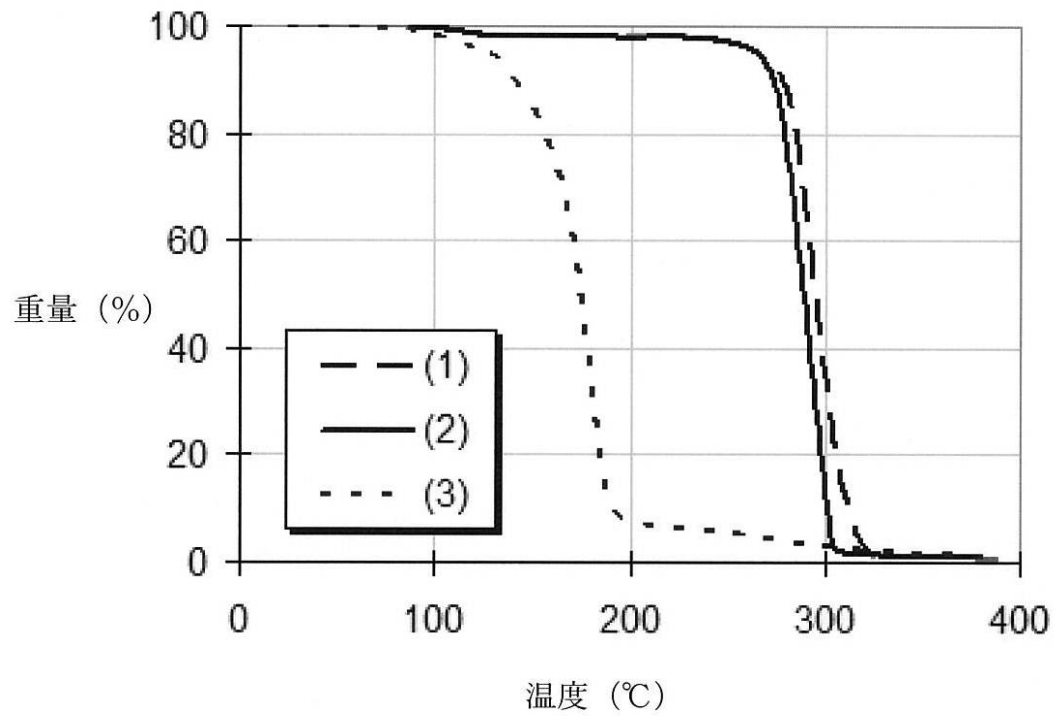
【 図 1 】



【図2】



【図3】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

**G 0 3 F 7/039 (2006.01)**

G 0 3 F 7/039 5 0 1

**G 0 3 F 7/004 (2006.01)**

G 0 3 F 7/004 5 0 3 Z

G 0 3 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 4 4 1 0 7, レイクウッド, ルイス・ドライブ 1 5 1 1

(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 4 4 1 4 1, ブラックスビル, テンバー・トレイル 8 4 6 8

(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 4 4 3 3 3, アクロン, スプリングウォーター・ドライブ 7 6 7

(72)発明者 瀬戸 圭太郎

アメリカ合衆国オハイオ州 4 4 1 4 1, ブラックスビル, ウェストビュー・ドライブ 6 8 1 6

(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 4 4 1 4 7, ブロードビュー・ハイツ, ウェスト・ロイヤルトン・ロード 1 5 5 0, アpartment 5

審査官 新留 豊

(56)参考文献 特表 2 0 0 6 - 5 0 4 8 5 3 ( J P , A )

米国特許出願公開第 2 0 0 4 / 0 1 4 6 8 0 3 ( U S , A 1 )

特表 2 0 0 7 - 5 2 9 3 3 3 ( J P , A )

米国特許出願公開第 2 0 0 7 / 0 2 7 3 0 1 3 ( U S , A 1 )

特表 2 0 0 6 - 5 0 3 3 3 5 ( J P , A )

米国特許出願公開第 2 0 0 4 / 0 1 3 2 8 5 5 ( U S , A 1 )

特開平 1 1 - 3 3 8 1 4 9 ( J P , A )

特開 2 0 0 9 - 1 4 4 0 1 4 ( J P , A )

特開平 0 2 - 0 6 9 5 1 9 ( J P , A )

特表 2 0 0 9 - 5 3 1 7 3 0 ( J P , A )

特開平 0 5 - 0 7 0 3 8 6 ( J P , A )

国際公開第 2 0 0 6 / 0 6 6 0 2 6 ( W O , A 1 )

(58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)

C 0 8 G 6 3 / 0 0 - 6 4 / 4 2