

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6479171号
(P6479171)

(45) 発行日 平成31年3月6日(2019.3.6)

(24) 登録日 平成31年2月15日(2019.2.15)

(51) Int.Cl.

F I

C O 7 D 229/02 (2006.01)

C O 7 D 229/02 C S P

C O 8 K 5/3442 (2006.01)

C O 8 K 5/3442

C O 8 L 23/24 (2006.01)

C O 8 L 23/24

C O 8 L 101/02 (2006.01)

C O 8 L 101/02

G O 3 F 7/004 (2006.01)

G O 3 F 7/004 S O 1

請求項の数 25 (全 75 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2017-515763 (P2017-515763)
 (86) (22) 出願日 平成27年9月23日 (2015.9.23)
 (65) 公表番号 特表2017-530973 (P2017-530973A)
 (43) 公表日 平成29年10月19日 (2017.10.19)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2015/051619
 (87) 国際公開番号 W02016/049123
 (87) 国際公開日 平成28年3月31日 (2016.3.31)
 審査請求日 平成30年6月14日 (2018.6.14)
 (31) 優先権主張番号 62/053, 921
 (32) 優先日 平成26年9月23日 (2014.9.23)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

早期審査対象出願

(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 100117606
 弁理士 安部 誠
 (74) 代理人 100136423
 弁理士 大井 道子
 (74) 代理人 100121186
 弁理士 山根 広昭
 (72) 発明者 バーグーン, ヒュー
 アメリカ合衆国 オハイオ州 44141
 , ブレックスビル, ブレックスビル
 ロード 9921

最終頁に続く

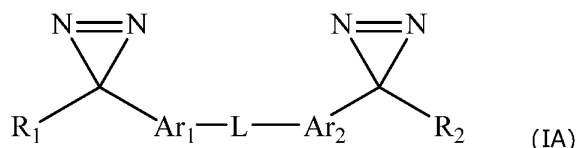
(54) 【発明の名称】 光架橋剤としてのジアジリン化合物およびそれを含む光現像性組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

式(I A)で示される化合物。

【化1】



(式中、

Lは、結合または2価結合または以下の基、すなわち、

- C (O) O - R₄ - O C (O) -、 - C (O) O - R₄ -、 - R₄ - O C (O) - R₄ -、 - C (O) - R₄ - O C (O) -、 - C (O) - R₄ -、 - R₄ - C (O) - R₄ -、 - O - R₄ - O C (O) -、 - O - R₄ - O -、 - O - R₄ -、 - R₄ - O - R₄ -、 - C (O) N R₅ - R₄ - O C (O) -、 - C (O) N R₅ - R₄ - N R₅ C (O) -、 - C (O) N R₅ - R₄ -、 - R₄ - N R₅ C (O) - R₄ -、 - C (O) - R₄ - N R₅ C (O) -、 - N R₅ - R₄ - O C (O) -、 - N R₅ - R₄ - N R₅ C (O) -、 - N R₅ - R₄ -、 - R₄ - N R₅ - R₄ -、 - N R₅ - R₄ - N R₅ -、 および - R₄ - から選択されるスペーサー基であり、ここで、各 R₄ は、同一であっても異なってもよく、(C₁ ~ C₁₂) アルキル、(C₃ ~ C₁₂) シクロアルキル、(C₆ ~ C₁₂

10

20

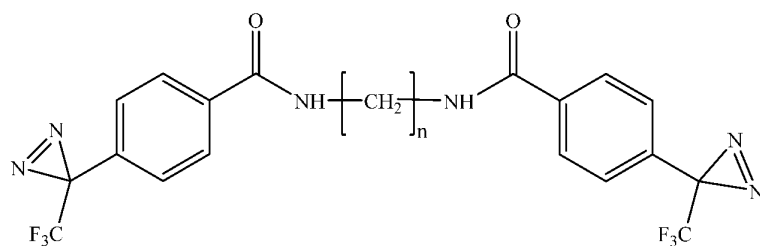
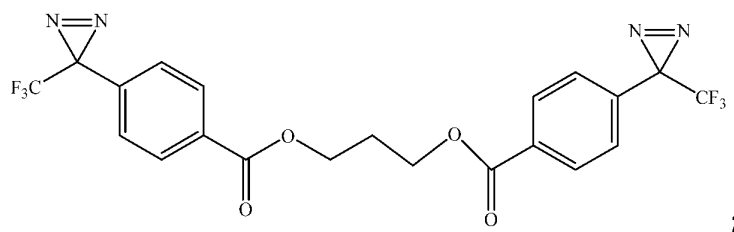
) アリール、(C₆ ~ C₁₂) アリール (C₁ ~ C₁₂) アルキル、(C₆ ~ C₁₀) ヘテロアリール、(C₆ ~ C₁₀) ヘテロアリール (C₁ ~ C₁₂) アルキル、- (CH₂ - CH₂ - O)_a - (ここで、a は 1 ~ 10 の整数であり、ただし、R₄ が - (CH₂ - CH₂ - O)_a - であるとき、前記基の酸素末端は、炭素を含有する結合基にのみ結合される。) から独立して選択される 2 価基であってハロゲン、(C₁ ~ C₄) アルキル、(C₁ ~ C₄) アルコキシ、(C₆ ~ C₁₀) アリール、(C₆ ~ C₁₀) アリールオキシ、(C₆ ~ C₁₂) アラルキル、および (C₆ ~ C₁₂) アラルキルオキシから選択される基で置換されていてもよく、かつ R₅ は水素、(C₁ ~ C₆) アルキル、(C₆ ~ C₁₀) アリール、または (C₆ ~ C₁₀) アラルキルであり、

R₁ および R₂ は、同一であるかまたは異なり、それぞれ独立して (C₁ ~ C₁₂) アルキル (アルキル上の水素の一部はフッ素で置換されている)、(C₁ ~ C₁₂) ペルフルオロアルキル、(C₆ ~ C₁₂) アリール、(C₆ ~ C₁₂) アリール (C₁ ~ C₁₂) アルキル (アルキル上の水素の一部はフッ素で置換されている)、および (C₆ ~ C₁₂) アリールペルフルオロ (C₁ ~ C₁₂) アルキルから選択され、かつ

Ar₁ および Ar₂ は、同一であるかまたは異なり、それぞれ独立して (C₆ ~ C₁₂) アリーレン基または (C₆ ~ C₁₂) ヘテロアリーレン基から選択され、ここで、前記基は、ハロゲン、-OH、(C₁ ~ C₄) アルキル、(C₁ ~ C₄) アルコキシ、(C₆ ~ C₁₀) アリール、(C₆ ~ C₁₂) アリールオキシ、(C₆ ~ C₁₂) アリール (C₁ ~ C₄) アルキル、および (C₆ ~ C₁₂) アリール (C₁ ~ C₄) アルキルオキシから選択される基で置換されていてもよく、

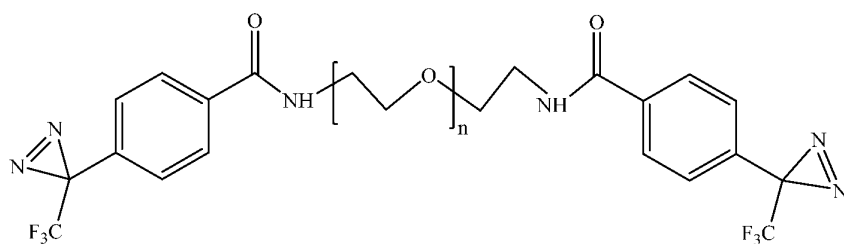
ただし、以下の化合物

【化 3】



(式中、n は 7 または 12 である) ; および

【化 4】



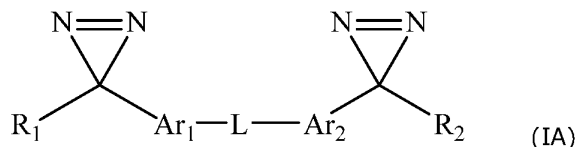
(式中、n は 3 または 5 である) ;

は除外される。)

【請求項 2】

式 (I A) で示される化合物。

【化 4 - 1】



(式中、

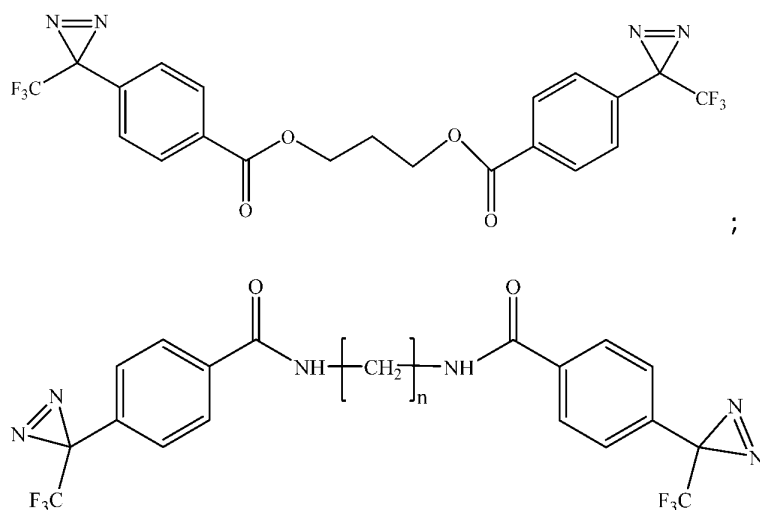
L は、結合基であって、 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_b-\text{O}(\text{CO})-$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_b-$ 、 $-(\text{CH}_2)_b-\text{O}(\text{CO})-(\text{CH}_2)_b-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-(\text{CH}_2)_b-\text{O}(\text{CO})-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-(\text{CH}_2)_b-$ 、 $-(\text{CH}_2)_b-(\text{CO})-(\text{CH}_2)_b-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_b-\text{O}(\text{CO})-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_b-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_b-$ 、 $-(\text{CH}_2)_b-\text{O}-(\text{CH}_2)_b-$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NR}_5-(\text{CH}_2)_b-\text{O}(\text{CO})-$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NR}_5-(\text{CH}_2)_b-\text{NR}_5(\text{CO})-$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NR}_5-(\text{CH}_2)_b-$ 、 $-(\text{CH}_2)_b-\text{NR}_5(\text{CO})-(\text{CH}_2)_b-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-(\text{CH}_2)_b-\text{NR}_5(\text{CO})-$ 、 $-\text{NR}_5-(\text{CH}_2)_b-\text{O}(\text{CO})-$ 、 $-\text{NR}_5-(\text{CH}_2)_b-\text{NR}_5(\text{CO})-$ 、 $-\text{NR}_5-(\text{CH}_2)_b-$ 、 $-(\text{CH}_2)_b-\text{NR}_5-(\text{CH}_2)_b-$ 、 $-\text{NR}_5-(\text{CH}_2)_b-\text{NR}_5-$ から選択され、ここで、b は 1 ~ 12 の整数であり、R₅ は水素、(C₁ ~ C₄) アルキル、フェニル、ナフチル、トリル、またはベンジルであり、

R₁ および R₂ は、同一であるかまたは異なり、それぞれ独立して (C₁ ~ C₆) アルキル、(C₁ ~ C₆) ペルフルオロアルキル、(C₆ ~ C₈) アリール、(C₆ ~ C₈) ペルフルオロアリール、(C₆ ~ C₁₀) アラルキル、または (C₆ ~ C₁₀) ペルフルオロアリールペルフルオロアルキルから選択され、かつ

Ar₁ および Ar₂ は、同一であるかまたは異なり、互いに独立してフェニレン基またはナフタレン基から選択され、ここで、前記基は、ハロゲン、-OH、(C₁ ~ C₄) アルキル、(C₁ ~ C₄) アルコキシ、(C₆ ~ C₁₀) アリール、(C₆ ~ C₁₀) アリールオキシ、(C₆ ~ C₁₂) アラルキル、および (C₆ ~ C₁₂) アラルキルオキシから選択される基で置換されていてもよく、

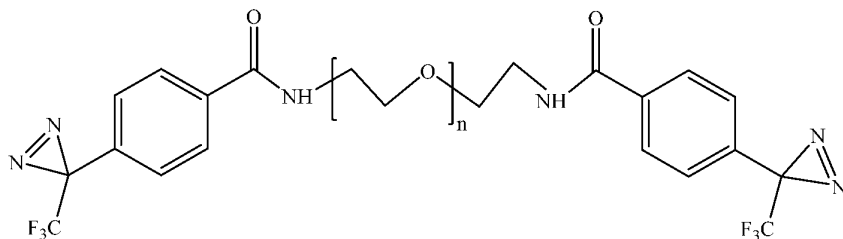
ただし、以下の化合物

【化 4 - 2】



(式中、n は 7 または 12 である) ; および

【化 4 - 3】



(式中、 n は3または5である) ;
は除外される。)

10

【請求項 3】

L は、結合基であって、 $-C(O)O-(CH_2)_b-O(CO)-$ 、 $-C(O)O-(CH_2)_b-$ 、 $-(CH_2)_b-O(CO)-(CH_2)_b-$ 、 $-O-(CH_2)_b-O-$ 、 $-O-(CH_2)_b-$ 、 $-(CH_2)_b-O-(CH_2)_b-$ 、 $-C(O)NR_5-(CH_2)_b-NR_5(CO)-$ 、 $-NR_5-(CH_2)_b-$ 、 $-(CH_2)_b-NR_5-(CH_2)_b-$ 、 $-NR_5-(CH_2)_b-NR_5-$ から選択され、ここで b は1~6の整数であり、 R_5 は水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、 $tert$ -ブチル、フェニル、ナフチル、トリル、またはベンジルであり、

R_1 および R_2 は、同一であるかまたは異なり、それぞれ独立してメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、 $tert$ -ブチル、トリフルオロメチル、ペンタフルオロエチル、ヘプタフルオロプロピル、フェニル、ペンタフルオロフェニル、ベンジル、またはヘプタフルオロベンジルから選択され、かつ

20

Ar_1 および Ar_2 は、同一であるかまたは異なり、互いに独立してフェニレン基またはナフタレン基から選択され、ここで、前記基は、フッ素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、 $tert$ -ブチル、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、 n -ブトキシ、 $tert$ -ブトキシ、フェニル、ナフチル、トリル、ベンジル、フェノキシ、ナフチルオキシ、トリルオキシ、またはベンジルオキシから選択される基で置換されていてもよい、請求項2に記載の化合物。

【請求項 4】

メチレンビス(4-(3-(トリフルオロメチル)-3H-ジアジリン-3-イル)ベンゾエート)、

30

エタン-1,2-ジイルビス(4-(3-(トリフルオロメチル)-3H-ジアジリン-3-イル)ベンゾエート)、

ブタン-1,4-ジイルビス(4-(3-(トリフルオロメチル)-3H-ジアジリン-3-イル)ベンゾエート)、

3,3'-(オキシビス(メチレン))ビス(4,1-フェニレン)ビス(3-(トリフルオロメチル)-3H-ジアジリン)、

3,3'-(オキシビス(エタン-2,1-ジイル))ビス(4,1-フェニレン)ビス(3-(トリフルオロメチル)-3H-ジアジリン)、

3-(トリフルオロメチル)-3-(4-(3-(4-(3-(トリフルオロメチル)-3H-ジアジリン-3-イル)ベンジル)オキシ)プロピル)フェニル)-3H-ジアジリン、

40

3-(トリフルオロメチル)-3-(4-(2-(4-(3-(トリフルオロメチル)-3H-ジアジリン-3-イル)ベンジル)オキシ)エチル)フェニル)-3H-ジアジリン、

4-(3-(トリフルオロメチル)-3H-ジアジリン-3-イル)ベンジル4-(3-(トリフルオロメチル)-3H-ジアジリン-3-イル)ベンゾエート、

4-(3-(トリフルオロメチル)-3H-ジアジリン-3-イル)フェネチル2-(4-(3-(トリフルオロメチル)-3H-ジアジリン-3-イル)フェニル)アセテート、

50

2 - オキシ - 2 - (4 - (3 - (トリフルオロメチル) - 3 H - ジアジリン - 3 - イル) フェニル) エチル 3 - (3 - (トリフルオロメチル) - 3 H - ジアジリン - 3 - イル) ベンゾエート、

1 , 3 - ビス (4 - (3 - (トリフルオロメチル) - 3 H - ジアジリン - 3 - イル) フェニル) プロパン - 1 - オン、

1 , 3 - ビス (4 - (3 - (トリフルオロメチル) - 3 H - ジアジリン - 3 - イル) フェニル) プロパン - 2 - オン、

(4 - (3 - (トリフルオロメチル) - 3 H - ジアジリン - 3 - イル) フェノキシ) メチル 3 - (3 - (トリフルオロメチル) - 3 H - ジアジリン - 3 - イル) ベンゾエート、

1 , 2 - ビス (4 - (3 - (トリフルオロメチル) - 3 H - ジアジリン - 3 - イル) フェノキシ) エタン、

3 - (トリフルオロメチル) - 3 - (4 - (3 - (4 - (3 - (トリフルオロメチル) - 3 H - ジアジリン - 3 - イル) フェノキシ) プロピル) フェニル) - 3 H - ジアジリン、

(N - メチル - 4 - (3 - (トリフルオロメチル) - 3 H - ジアジリン - 3 - イル) ベンズアミド) メチル 4 - (3 - (トリフルオロメチル) - 3 H - ジアジリン - 3 - イル) ベンゾエート、

N , N' - メチレンビス (N - メチル - 4 - (3 - (トリフルオロメチル) - 3 H - ジアジリン - 3 - イル) ベンズアミド)、

2 - エチル - 2 - ((4 - (3 - (トリフルオロメチル) - 3 H - ジアジリン - 3 - イル) ベンゾイル) オキシ) メチル) プロパン - 1 , 3 - ジイルビス (4 - (3 - (トリフルオロメチル) - 3 H - ジアジリン - 3 - イル) ベンゾエート)、

2 - (ペルフルオロエチル) - 2 - ((4 - (3 - (トリフルオロメチル) - 3 H - ジアジリン - 3 - イル) ベンゾイル) オキシ) メチル) プロパン - 1 , 3 - ジイルビス (4 - (3 - (トリフルオロメチル) - 3 H - ジアジリン - 3 - イル) ベンゾエート)、

3 , 3' - (((2 - エチル - 2 - ((4 - (3 - (トリフルオロメチル) - 3 H - ジアジリン - 3 - イル) ベンジル) オキシ) メチル) プロパン - 1 , 3 - ジイル) ビス (オキシ)) ビス (メチレン)) ビス (4 , 1 - フェニレン)) ビス (3 - (トリフルオロメチル) - 3 H - ジアジリン)、および

3 , 3' - (((2 - (ペルフルオロエチル) - 2 - ((4 - (3 - (トリフルオロメチル) - 3 H - ジアジリン - 3 - イル) ベンジル) オキシ) メチル) プロパン - 1 , 3 - ジイル) ビス (オキシ)) ビス (メチレン)) ビス (4 , 1 - フェニレン)) ビス (3 - (トリフルオロメチル) - 3 H - ジアジリン)

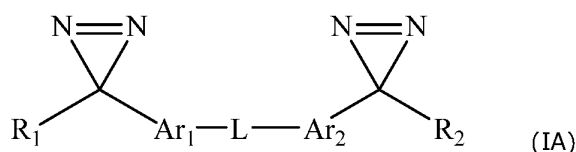
からなる群から選択される化合物。

【請求項 5】

カルベンと反応してカルベン挿入生成物を形成可能なポリマーと、

式 (I A) :

【化 5】



(式中、

L は、結合または 2 価結合または以下の基、すなわち、

- C (O) O - R₄ - O C (O) -、 - C (O) O - R₄ -、 - R₄ - O C (O) - R₄ -、
 -、 - C (O) - R₄ - O C (O) -、 - C (O) - R₄ -、 - R₄ - C (O) - R₄ -、
 - O - R₄ - O C (O) -、 - O - R₄ - O -、 - O - R₄ -、 - R₄ - O - R₄ -、
 - C (O) N R₅ - R₄ - O C (O) -、 - C (O) N R₅ - R₄ - N R₅ C (O) -、
 - C (O) N R₅ - R₄ -、 - R₄ - N R₅ C (O) - R₄ -、 - C (O) - R₄ - N R

$_5C(O)-$ 、 $-NR_5-R_4-OC(O)-$ 、 $-NR_5-R_4-NR_5C(O)-$ 、 $-NR_5-R_4-$ 、 $-R_4-NR_5-R_4-$ 、 $-NR_5-R_4-NR_5-$ 、および $-R_4-$ から選択されるスペーサー基であり、ここで、各 R_4 は、同一であっても異なってもよく、 $(C_1 \sim C_{12})$ アルキル、 $(C_3 \sim C_{12})$ シクロアルキル、 $(C_6 \sim C_{12})$ アリール、 $(C_6 \sim C_{12})$ アリール $(C_1 \sim C_{12})$ アルキル、 $(C_6 \sim C_{10})$ ヘテロアリール、 $(C_6 \sim C_{10})$ ヘテロアリール $(C_1 \sim C_{12})$ アルキル、 $-(CH_2-CH_2-O)_a-$ （ここで、 a は1～10の整数であり、ただし、 R_4 が $-(CH_2-CH_2-O)_a-$ であるとき、前記基の酸素末端は、炭素を含有する結合基にのみ結合される）から独立して選択される2価基であってハロゲン、 $-OH$ 、 $(C_1 \sim C_4)$ アルキル、 $(C_1 \sim C_4)$ アルコキシ、 $(C_6 \sim C_{10})$ アリール、 $(C_6 \sim C_{10})$ アリールオキシ、 $(C_6 \sim C_{12})$ アラールキル、および $(C_6 \sim C_{12})$ アラールキルオキシから選択される基で置換されていてもよく、かつ R_5 は水素、 $(C_1 \sim C_6)$ アルキル、 $(C_6 \sim C_{10})$ アリール、または $(C_6 \sim C_{10})$ アラールキルであり、

10

R_1 および R_2 は、同一であるかまたは異なり、それぞれ独立して $(C_1 \sim C_{12})$ アルキル（アルキル上の水素の一部はフッ素で置換されている）、 $(C_1 \sim C_{12})$ ペルフルオロアルキル、 $(C_6 \sim C_{12})$ アリール、 $(C_6 \sim C_{12})$ アリール $(C_1 \sim C_{12})$ アルキル（アルキル上の水素の一部はフッ素で置換されている）、および $(C_6 \sim C_{12})$ アリールペルフルオロ $(C_1 \sim C_{12})$ アルキルから選択され、かつ

Ar_1 および Ar_2 は、同一であるかまたは異なり、それぞれ独立して、 $(C_6 \sim C_{12})$ アリーレン基または $(C_6 \sim C_{12})$ ヘテロアリーレン基から選択され、ここで、前記基は、ハロゲン、 $-OH$ 、 $(C_1 \sim C_4)$ アルキル、 $(C_1 \sim C_4)$ アルコキシ、 $(C_6 \sim C_{10})$ アリール、 $(C_6 \sim C_{12})$ アリールオキシ、 $(C_6 \sim C_{12})$ アリール $(C_1 \sim C_4)$ アルキル、および $(C_6 \sim C_{12})$ アリール $(C_1 \sim C_4)$ アルキルオキシから選択される基で置換されていてもよい）

20

で示される化合物と、

キャリア溶媒と、
を含む光現像性組成物。

【請求項6】

前記式(I A)で示される化合物が、

メチレンビス(4-(3-(トリフルオロメチル)-3H-ジアジリン-3-イル)ベンゾエート)、

30

エタン-1,2-ジイルビス(4-(3-(トリフルオロメチル)-3H-ジアジリン-3-イル)ベンゾエート)、

プロパン-1,3-ジイルビス(4-(3-(トリフルオロメチル)-3H-ジアジリン-3-イル)ベンゾエート)、

ブタン-1,4-ジイルビス(4-(3-(トリフルオロメチル)-3H-ジアジリン-3-イル)ベンゾエート)、

3,3'-((オキシビス(メチレン))ビス(4,1-フェニレン))ビス(3-(トリフルオロメチル)-3H-ジアジリン)、

3,3'-((オキシビス(エタン-2,1-ジイル))ビス(4,1-フェニレン))ビス(3-(トリフルオロメチル)-3H-ジアジリン)、

40

3-(トリフルオロメチル)-3-(4-(3-(4-(3-(トリフルオロメチル)-3H-ジアジリン-3-イル)ベンジル)オキシ)プロピル)フェニル)-3H-ジアジリン、

3-(トリフルオロメチル)-3-(4-(2-((4-(3-(トリフルオロメチル)-3H-ジアジリン-3-イル)ベンジル)オキシ)エチル)フェニル)-3H-ジアジリン、

4-(3-(トリフルオロメチル)-3H-ジアジリン-3-イル)ベンジル4-(3-(トリフルオロメチル)-3H-ジアジリン-3-イル)ベンゾエート、

4-(3-(トリフルオロメチル)-3H-ジアジリン-3-イル)フェネチル2-(

50

4 - (3 - (トリフルオロメチル) - 3 H - ジアジリン - 3 - イル) フェニル) アセテート、

2 - オキソ - 2 - (4 - (3 - (トリフルオロメチル) - 3 H - ジアジリン - 3 - イル) フェニル) エチル 3 - (3 - (トリフルオロメチル) - 3 H - ジアジリン - 3 - イル) ベンゾエート、

1, 3 - ビス (4 - (3 - (トリフルオロメチル) - 3 H - ジアジリン - 3 - イル) フェニル) プロパン - 1 - オン、

1, 3 - ビス (4 - (3 - (トリフルオロメチル) - 3 H - ジアジリン - 3 - イル) フェニル) プロパン - 2 - オン、

(4 - (3 - (トリフルオロメチル) - 3 H - ジアジリン - 3 - イル) フェノキシ) メチル 3 - (3 - (トリフルオロメチル) - 3 H - ジアジリン - 3 - イル) ベンゾエート、

1, 2 - ビス (4 - (3 - (トリフルオロメチル) - 3 H - ジアジリン - 3 - イル) フェノキシ) エタン、

3 - (トリフルオロメチル) - 3 - (4 - (3 - (4 - (3 - (トリフルオロメチル) - 3 H - ジアジリン - 3 - イル) フェノキシ) プロピル) フェニル) - 3 H - ジアジリン、

(N - メチル - 4 - (3 - (トリフルオロメチル) - 3 H - ジアジリン - 3 - イル) ベンズアミド) メチル 4 - (3 - (トリフルオロメチル) - 3 H - ジアジリン - 3 - イル) ベンゾエート、および

N, N' - メチレンビス (N - メチル - 4 - (3 - (トリフルオロメチル) - 3 H - ジアジリン - 3 - イル) ベンズアミド)

からなる群から選択される、請求項 5 に記載の組成物。

【請求項 7】

カルベンと反応してカルベン挿入生成物を形成可能なポリマーと、

2 - エチル - 2 - ((4 - (3 - (トリフルオロメチル) - 3 H - ジアジリン - 3 - イル) ベンゾイル) オキシ) メチル) プロパン - 1, 3 - ジイルビス (4 - (3 - (トリフルオロメチル) - 3 H - ジアジリン - 3 - イル) ベンゾエート)、

2 - (ペルフルオロエチル) - 2 - ((4 - (3 - (トリフルオロメチル) - 3 H - ジアジリン - 3 - イル) ベンゾイル) オキシ) メチル) プロパン - 1, 3 - ジイルビス (4 - (3 - (トリフルオロメチル) - 3 H - ジアジリン - 3 - イル) ベンゾエート)、

3, 3' - (((2 - エチル - 2 - ((4 - (3 - (トリフルオロメチル) - 3 H - ジアジリン - 3 - イル) ベンジル) オキシ) メチル) プロパン - 1, 3 - ジイル) ビス (オキシ)) ビス (メチレン)) ビス (4, 1 - フェニレン)) ビス (3 - (トリフルオロメチル) - 3 H - ジアジリン)、および

3, 3' - (((2 - (ペルフルオロエチル) - 2 - ((4 - (3 - (トリフルオロメチル) - 3 H - ジアジリン - 3 - イル) ベンジル) オキシ) メチル) プロパン - 1, 3 - ジイル) ビス (オキシ)) ビス (メチレン)) ビス (4, 1 - フェニレン)) ビス (3 - (トリフルオロメチル) - 3 H - ジアジリン)

からなる群から選択される化合物と、

キャリア溶媒と、

を含む光現像性組成物。

【請求項 8】

前記ポリマーが、

ポリシクロオレフィンポリマー、

ポリアクリレート、

ポリビニルブチラール、

ポリビニルトリメチルシラン、

水素化スチレン系ブロックコポリマー、

エチルセルロース、および

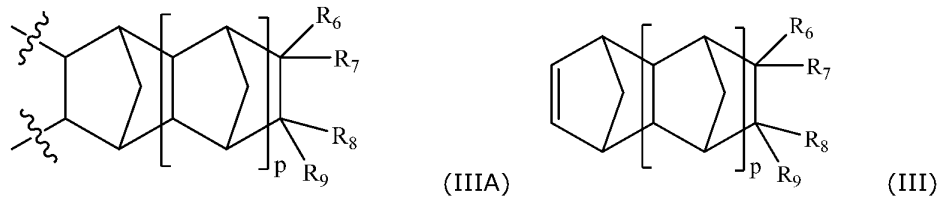
ポリ (4 - t e r t - ブチル - スチレン)

からなる群から選択される、請求項 5 から 7 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 9】

前記ポリマーが、式 (III A) で示される少なくとも 1 種の繰返し単位を含むポリシクロオレフィンポリマーであり、前記繰返し単位が式 (III) で示されるモノマーから誘導されたものである、請求項 5 から 7 のいずれか一項に記載の組成物。

【化 7】



10

(式中、

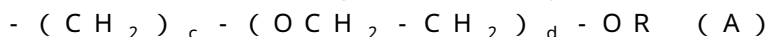
【化 8】



は、他の繰返し単位と結合する位置を表し、

p は、整数 0、1、または 2 であり、

R₆、R₇、R₈、および R₉ は、同一であるかまたは異なり、それぞれ互いに独立して、水素、線状または分岐状の (C₁ ~ C₁₆) アルキル、(C₁ ~ C₁₆) アルケニル、ヒドロキシ (C₁ ~ C₁₆) アルキル、ペルフルオロ (C₁ ~ C₁₂) アルキル、(C₃ ~ C₁₂) シクロアルキル、(C₆ ~ C₁₂) ビシクロアルキル、(C₇ ~ C₁₄) トリシクロアルキル、(C₆ ~ C₁₀) アリール、(C₆ ~ C₁₀) アリール (C₁ ~ C₃) アルキル、ペルフルオロ (C₆ ~ C₁₀) アリール、ペルフルオロ (C₆ ~ C₁₀) アリール (C₁ ~ C₃) アルキル、ジ (C₁ ~ C₂) アルキルマレイミド (C₃ ~ C₆) アルキル、ジ (C₁ ~ C₂) アルキルマレイミド (C₂ ~ C₆) アルコキシ (C₁ ~ C₂) アルキル、ヒドロキシ、(C₁ ~ C₁₂) アルコキシ、(C₃ ~ C₁₂) シクロアルコキシ、(C₆ ~ C₁₂) ビシクロアルコキシ、(C₇ ~ C₁₄) トリシクロアルコキシ、(C₁ ~ C₁₂) アルコキシ (C₁ ~ C₈) アルキル、(C₆ ~ C₁₀) アリールオキシ (C₁ ~ C₃) アルキル、(C₅ ~ C₁₀) ヘテロアリールオキシ (C₁ ~ C₃) アルキル、(C₆ ~ C₁₀) アリールオキシ、(C₅ ~ C₁₀) ヘテロアリールオキシ、(C₁ ~ C₆) アシルオキシ、(C₁ ~ C₆) アシルオキシ、オキシラニル (C₀ ~ C₈) アルキル、オキシラニル (CH₂)_c O (CH₂)_d -、ハロゲン、または式 (A) :



(ここで、

c は、整数 0、1、2、3、または 4 であり、

d は、整数 0、1、2、3、または 4 であり、かつ

R は、線状または分岐状の (C₁ ~ C₆) アルキル、(C₅ ~ C₈) シクロアルキル、(C₆ ~ C₁₀) アリール、または (C₇ ~ C₁₂) アラルキルである。) で示される基から選択され、上述の置換基はそれぞれハロゲンまたはヒドロキシから選択される基で置換されていてもよい。)

【請求項 10】

前記ポリマーが、

ビシクロ [2.2.1] ヘプト - 2 - エン、

5 - ブチルビシクロ [2.2.1] ヘプト - 2 - エン、

5 - ヘキシルビシクロ [2.2.1] ヘプト - 2 - エン、

5 - オクチルビシクロ [2.2.1] ヘプト - 2 - エン、

5 - (ブト - 3 - エン - 1 - イル) ビシクロ [2.2.1] ヘプト - 2 - エン、

5 - (ブト - 2 - エン - 1 - イル) ビシクロ [2.2.1] ヘプト - 2 - エン、

5 - (ブト - 1 - エン - 1 - イル) ビシクロ [2.2.1] ヘプト - 2 - エン、

50

5 - ペルフルオロエチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、
 5 - n - ペルフルオロブチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、
 5 - ペルフルオロヘキシルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、
 ノルボルネニル - 2 - トリフルオロメチル - 3 , 3 , 3 - トリフルオロプロパン - 2 -
 オール、
 1 - (3 - (ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 - イル) プロピル) - 3 ,
 4 - ジメチル - 1 H - ピロール - 2 , 5 - ジオン、
 1 - (4 - (ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 - イル) ブチル) - 3 , 4
 - ジメチル - 1 H - ピロール - 2 , 5 - ジオン、
 1 - (6 - (ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 - イル) ヘキシル) - 3 , 10
 4 - ジメチル - 1 H - ピロール - 2 , 5 - ジオン、
 5 - フェネチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、
 5 - ((2 - (2 - メトキシエトキシ) エトキシ) メチル) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘ
 プト - 2 - エン、
 ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 - イル (エトキシ) ジメチルシラン、
 ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 - イルメチルアセテート、および
 ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 - イルメタノール

からなる群から選択される対応するモノマーから誘導される 1 種以上の繰返し単位を含む
 、請求項 9 に記載の組成物。

【請求項 1 1】

20

前記ポリマーが、無水マレイン酸と式 (I I I A) で示される少なくとも 1 種の繰返し
 単位とのコポリマーである、請求項 9 に記載の組成物。

【請求項 1 2】

前記コポリマーの無水マレイン酸環がアルコールにより少なくとも部分開環されている
 、請求項 1 1 に記載の組成物。

【請求項 1 3】

前記ポリマーが、
 ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エンと、n - ブタノールで開環した無水マレイン
 酸と、から誘導される繰返し単位を含有するコポリマー、および
 5 - n - ペルフルオロブチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エンと、n - ブタノ
 ールで開環した無水マレイン酸と、から誘導される繰返し単位を含有するコポリマー
 からなる群から選択される、請求項 1 2 に記載の組成物。 30

【請求項 1 4】

前記ポリマーが、
 ポリ (5 - ヘキシルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン) 、
 ポリ (5 - (ブト - 3 - エン - 1 - イル) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン)
 、
 ポリ (5 - n - ペルフルオロブチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン) 、
 ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エンとビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン
 - 2 - イル (エトキシ) ジメチルシランとのコポリマー、 40
 ノルボルネニル - 2 - トリフルオロメチル - 3 , 3 , 3 - トリフルオロプロパン - 2 -
 オールとビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 - イルメタノールとのコポリマー
 、および

ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エンと n - ブタノールで開環した無水マレイン酸
 とから誘導される繰返し単位を含有するコポリマー
 からなる群から選択される、請求項 9 に記載の組成物。

【請求項 1 5】

前記キャリア溶媒が、エタノール、イソプロパノール、アセトン、シクロヘキサノン、
 シクロペンタノン、デカン、トルエン、p - メンタン、ベンジルアセテート、ジエチレン
 グリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレンゲ 50

リコールモノメチルエーテルアセテート、N - メチル - 2 - ピロリドン、 - ブチロラク
 トン、N, N - ジメチルアセトアミド、N, N - ジメチルホルムアミド、アニソール、メ
 チル 3 - メトキシプロピオネート、テトラヒドロフラン、3 - エトキシ - 1, 1, 1, 2
 , 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6 - ドデカフルオロ - 2 - (トリフルオロメチル) ヘキ
 サン、1, 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4 - ノナフルオロ - 4 - メトキシブタン、1,
 1, 1, 2, 2, 3, 4, 4, 4 - ノナフルオロ - 3 - メトキシブタン、およびそれらの
 任意の組合せ混合物からなる群から選択される、請求項 5 から 14 のいずれか一項に記載
 の組成物。

【請求項 16】

請求項 5 から 15 のいずれか一項に記載の組成物を硬化させてなる硬化物。

10

【請求項 17】

請求項 16 に記載の硬化物を含むデバイスであって、光電子デバイスまたはマイクロ電
 子デバイスである、デバイス。

【請求項 18】

マイクロ電子デバイスまたは光電子デバイスを作製するための膜の形成方法であって、
 請求項 5 ~ 15 のいずれか一項に記載の組成物を適切な基材に塗布して膜を形成するこ
 と、

マスクを用いて適切な放射線で露光することにより前記膜をパターニングすること、
 露光後に前記膜を現像して光パターンを形成すること、および
 適切な温度に加熱することにより前記膜を硬化させること、
 を含む、方法。

20

【請求項 19】

前記塗布がスピン塗布により行われる、請求項 18 に記載の方法。

【請求項 20】

前記現像が水性現像液により行われる、請求項 18 または 19 に記載の方法。

【請求項 21】

前記現像液が水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液である、請求項 20 に記載の方法
 。

【請求項 22】

前記現像が溶媒により行われる、請求項 18 または 19 に記載の方法。

30

【請求項 23】

前記溶媒が、デカン、p - メンタン、3 - エトキシ - 1, 1, 1, 2, 3, 4, 4, 5
 , 5, 6, 6, 6 - ドデカフルオロ - 2 - (トリフルオロメチル) ヘキサン、およびそれ
 らの任意の組合せ混合物からなる群から選択される、請求項 22 に記載の方法。

【請求項 24】

前記基材が前記硬化前に 2 分間 ~ 10 分間にわたり 70 ~ 130 の温度で最初にソ
 フトベークされる、請求項 18 ~ 23 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 25】

前記硬化が 20 分間 ~ 180 分間にわたり 120 ~ 250 の温度で行われる、請求
 項 18 ~ 24 のいずれか一項に記載の方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本出願は、2014年9月23日出願の米国仮特許出願第62/053,921号に基
 づく利益を主張し、その出願の全内容は参照により本明細書に援用されている。

【0002】

本発明は、一連のジアジリン化合物に関する。より具体的には、本発明は、光架橋剤と
 して有用な一連のビス - ジアジリン、トリス - ジアジリン、テトラキス - ジアジリンなど
 に関する。本発明はまた、これらのジアジリン化合物を含有する感光性組成物に関する。

50

【背景技術】

【0003】

環境にやさしく水性条件下で処理可能な優れた化学的、光学的、および機械的性質を備えた新しい電子材料の開発への関心が高まってきている。最も注目すべきこととして、ミクロンレベルの構造を形成可能な材料の開発に対する需要が高まりつつある。具体的には、様々な液晶ディスプレイ（LCD）、有機発光ダイオード（OLED）、ならびに他の高周波（RF）デバイスおよびマイクロ波デバイスの作製において、ミクロンレベルのデバイスジオメトリがごく普通に見られるようになってきている。たとえば、高周波集積回路（RFIC）、マイクロマシン集積回路（MMIC）、スイッチ、カプラー、フェーズシフター、表面弾性波（SAW）フィルター、SAWデュプレクサーなどのデバイスは、最近、ミクロンレベルで作製されるようになってきている。

10

【0004】

また、有機電子（OE）デバイス、たとえば、特に、表示デバイスまたは論理機能回路のバックプレーンに使用するための有機電界効果トランジスター（OFET）、および有機光起電力（OPV）デバイスへの関心が高まってきている。従来のOFETは、ゲート電極、誘電体材料（「誘電体」または「ゲート誘電体」ともいう）で作製されたゲート絶縁体層、ソース電極およびドレイン電極、有機半導体（OSC）材料で作製された半導体層、ならびに、典型的には上述の層の上に環境の影響や後続のデバイス製造工程による損傷から保護するためのパッシベーション層を有する。

20

【0005】

ほとんどの電子デバイスおよび光電子デバイスでは、利用されるOSC材料は、低誘電率（「低k」）、非電荷トラップ性、および併用される他の有機材料との直交性をはじめとする所要の性質を備えていなければならない。また、低誘電率を変化させることなく組み込むことが困難なことが多い、良好な架橋性官能基の必要性も存在する。現在の材料は、環境にやさしくないばかりか費用効果的でもない様々なフッ素化溶媒を利用する。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

したがって、本発明の目的は、効果的な光架橋剤であることが見いだされた一連のビス - ジアジリン、トリス - ジアジリン、テトラキス - ジアジリンなどを提供することである。

30

【0007】

本発明の目的はまた、電子デバイスや光電子デバイスの作製をはじめとする様々な用途で使用可能な様々な光現像性組成物を提供することである。

【0008】

本発明の他の目的およびさらなる適用可能範囲は、以下の詳細な説明から明らかになるであろう。

【課題を解決するための手段】

【0009】

驚くべきことに、このたび、いくつかのビス - ジアジリン、トリス - ジアジリン、またはテトラキス - ジアジリンが放射線で適切に露光した際に二窒素を放出して反応性カルベン中間体を形成するという側面を、光現像性組成物の作製に活用可能であることが見いだされた。こうして *in situ* で形成された高活性カルベンは、材料のOH、NH、CHもしくはオレフィン官能基または存在し得る他の官能基中への挿入を介する1種以上の他の材料中への挿入（すなわち反応）により、架橋された挿入生成物を形成可能である。したがって、2個以上のジアジリン官能基を有する化合物（すなわち、ビス - またはトリス - ジアジリンなど）は、本明細書に記載の電子デバイスまたは光電子デバイスの作製に使用される高分子材料などの1種以上の材料を架橋する能力を有するであろう。ニトレン中間体を生成可能な特定の化合物は、かかる電子デバイスおよび/または光電子デバイスの作製に使用可能であることが報告されている。したがって、本発明の化合物は、か

40

50

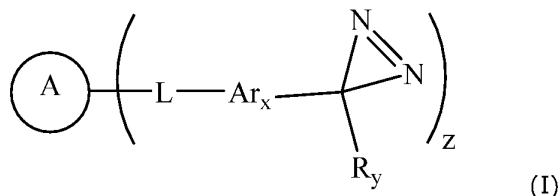
かる用途により適切であると想定される。なぜなら、対応するニトレン生成化合物よりもさらに低い誘電率特性（ヘテロ原子がないことによる、より低い k ）を備え得る一方、カルベンがニトレンよりも反応性が高いと予想されることからより高い架橋能も提供し得るからである。さらに、ニトレン挿入生成物は電荷トラップ源であり得るアミンをもたらすが、カルベン挿入生成物はかかる生成物を生じないと予想される。さらに、ある特定のジアゾ化合物などの一般に知られているカルベン前駆体は不安定であるが、本明細書に開示されたビス - （ジアジリン）、トリス - （ジアジリン）、およびテトラキス - （ジアジリン）は安定な化合物であることが留意される。

【0010】

したがって、式（I）で示される化合物が提供される。

10

【化1】



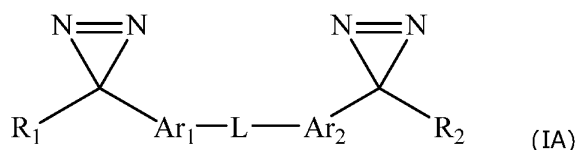
式中、Aは、炭素、ケイ素、酸素、または窒素の中心コア部分であり、Lは、結合または2価結合またはエーテル、ケトン、アミン、スルフィド、スルホン、エステル、アミド、もしくはそれらの組合せから選択されるスペーサー基であり、 Ar_x は、芳香族基またはヘテロ芳香族基であり、 R_y は、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基、部分フッ素化または全フッ素化されたアルキル基、アリール基、およびアリールアルキル基であり、かつ z は2～4の整数である。中心コア部分Aの例は、限定されるものではないが、脂肪族部分、脂環式部分、ヘテロ脂肪族部分、ヘテロ脂環式部分、芳香族部分、またはヘテロ芳香族部分から選択可能である。

20

【0011】

他の側面では、式（IA）で示される化合物が提供される。

【化2】



30

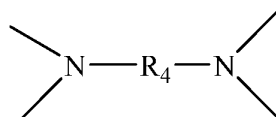
式中、

Lは、結合または2価結合または以下の基、すなわち、

- C(O)O - R_4 - OC(O) - 、 - C(O)O - R_4 - 、 - R_4 - OC(O) - R_4 - 、 - C(O) - R_4 - OC(O) - 、 - C(O) - R_4 - 、 - R_4 - C(O) - R_4 - 、 - O - R_4 - OC(O) - 、 - O - R_4 - O - 、 - O - R_4 - 、 - R_4 - O - R_4 - 、 - C(O)NR₅ - R_4 - OC(O) - 、 - C(O)NR₅ - R_4 - NR₅C(O) - 、 - C(O)NR₅ - R_4 - 、 - R_4 - NR₅C(O) - R_4 - 、 - C(O) - R_4 - NR₅C(O) - 、 - NR₅ - R_4 - NR₅C(O) - 、 - NR₅ - R_4 - 、 - R_4 - NR₅ - R_4 - 、 - NR₅ - R_4 - NR₅ - 、

40

【化3】



、および - R_4 -

から選択されるスペーサー基であり、ここで、各 R_4 は、同一であっても異なってもよく、（ $C_1 \sim C_{12}$ ）アルキル、（ $C_3 \sim C_{12}$ ）シクロアルキル、（ $C_6 \sim C_{12}$ ）

50

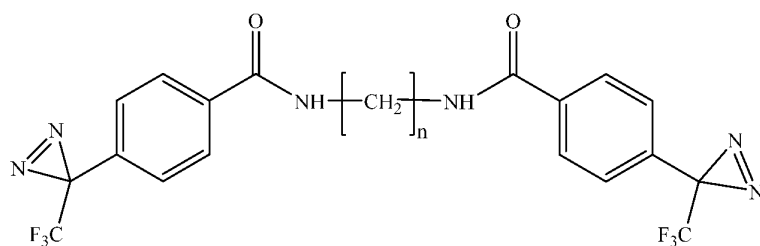
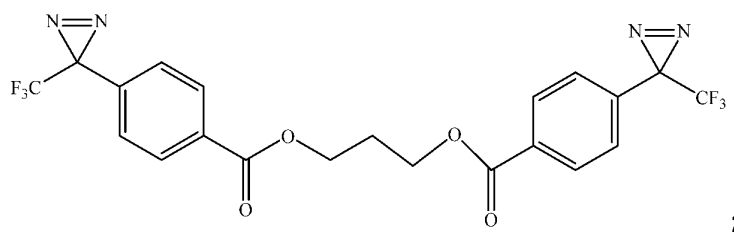
アリール、(C₆ ~ C₁₂) アリール (C₁ ~ C₁₂) アルキル、(C₆ ~ C₁₀) ヘテロアリール、(C₆ ~ C₁₀) ヘテロアリール (C₁ ~ C₁₂) アルキル、- (CH₂ - CH₂ - O)_a - (ここで、a は 1 ~ 10 の整数であり、ただし、R₄ が - (CH₂ - CH₂ - O)_a - であるとき、上記基の酸素末端は、炭素またはケイ素のいずれかを含有する結合基にのみ結合される) から独立して選択される 2 価基であってハロゲン、- OH、(C₁ ~ C₄) アルキル、(C₁ ~ C₄) アルコキシ、(C₆ ~ C₁₀) アリール、(C₆ ~ C₁₀) アリールオキシ、(C₆ ~ C₁₂) アラルキル、および (C₆ ~ C₁₂) アラルキルオキシから選択される基で置換されていてもよく、かつ R₅ は水素、(C₁ ~ C₆) アルキル、(C₆ ~ C₁₀) アリール、または (C₆ ~ C₁₀) アラルキルであり、

R₁ および R₂ は、同一であるかまたは異なり、それぞれ独立して、(C₁ ~ C₁₂) アルキル (アルキル上の水素の一部はフッ素で置換されている)、(C₁ ~ C₁₂) ペルフルオロアルキル、(C₆ ~ C₁₂) アリール、(C₆ ~ C₁₂) アリール (C₁ ~ C₁₂) アルキル (アルキル上の水素の一部はフッ素で置換されている)、および (C₆ ~ C₁₂) アリールペルフルオロ (C₁ ~ C₁₂) アルキルから選択され、かつ

Ar₁ および Ar₂ は、同一であるかまたは異なり、それぞれ独立して、(C₆ ~ C₁₂) アリーレン基または (C₆ ~ C₁₂) ヘテロアリーレン基から選択され、ここで、上記基は、ハロゲン、- OH、(C₁ ~ C₄) アルキル、(C₁ ~ C₄) アルコキシ、(C₆ ~ C₁₀) アリール、(C₆ ~ C₁₂) アリールオキシ、(C₆ ~ C₁₂) アリール (C₁ ~ C₄) アルキル、および (C₆ ~ C₁₂) アリール (C₁ ~ C₄) アルキルオキシから選択される基で置換されていてもよく、

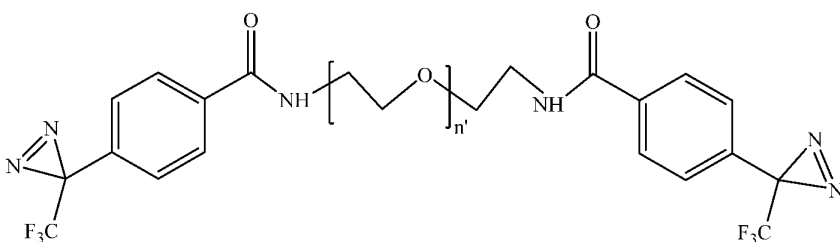
ただし、以下の化合物

【化 4】



(式中、n は 7 または 12 である) ; および

【化 5】



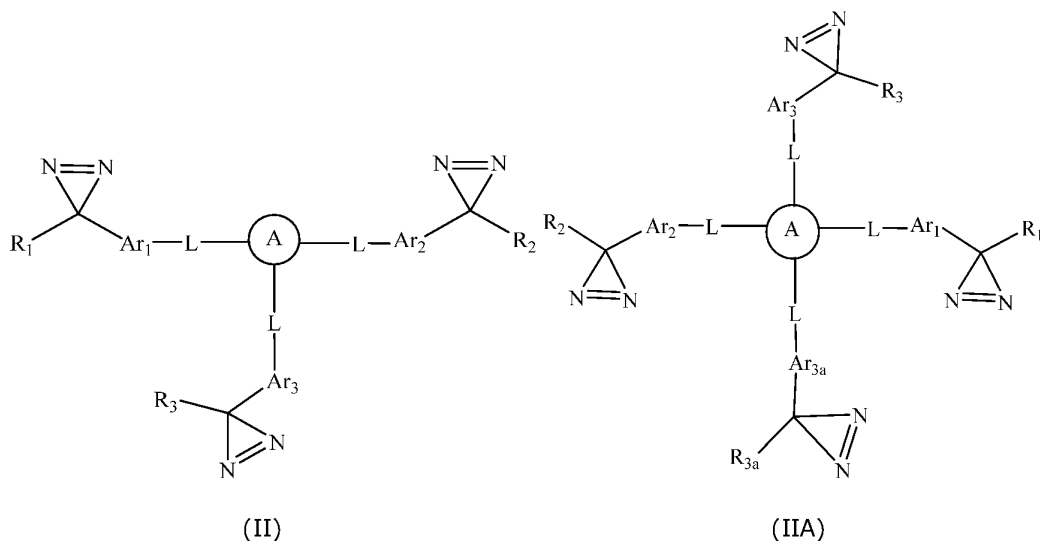
(式中、n' は 3 または 5 である) ;

は除外される。

【0012】

また、本発明の他の側面では、式 (II) または (IIA) で示される化合物が提供される。

【化 6】



10

式中、L、A、 Ar_1 、 Ar_2 、 R_1 、および R_2 は、本明細書に定義した通りである。 Ar_3 および Ar_{3a} は、 Ar_1 および Ar_2 と同一であってもよく、互いに独立して($C_6 \sim C_{12}$)アリーレン基または($C_6 \sim C_{12}$)ヘテロアリーレン基から選択され、ここで、上記基は、ハロゲン、-OH、($C_1 \sim C_4$)アルキル、($C_1 \sim C_4$)アルコキシ、($C_6 \sim C_{10}$)アリール、($C_6 \sim C_{12}$)アリールオキシ、($C_6 \sim C_{12}$)アリール($C_1 \sim C_4$)アルキル、および($C_6 \sim C_{12}$)アリール($C_1 \sim C_4$)アルキルオキシから選択される基で置換されていてもよい。同様に、 R_3 および R_{3a} は、 R_1 および R_2 と同一であってもよく、互いに独立して($C_1 \sim C_{12}$)アルキル(アルキル上の水素の一部はフッ素で置換されている)、($C_1 \sim C_{12}$)ペルフルオロアルキル、($C_6 \sim C_{12}$)アリール、($C_6 \sim C_{12}$)アリール($C_1 \sim C_{12}$)アルキル(アルキル上の水素の一部はフッ素で置換されている)、および($C_6 \sim C_{12}$)アリールペルフルオロ($C_1 \sim C_{12}$)アルキルから選択される。

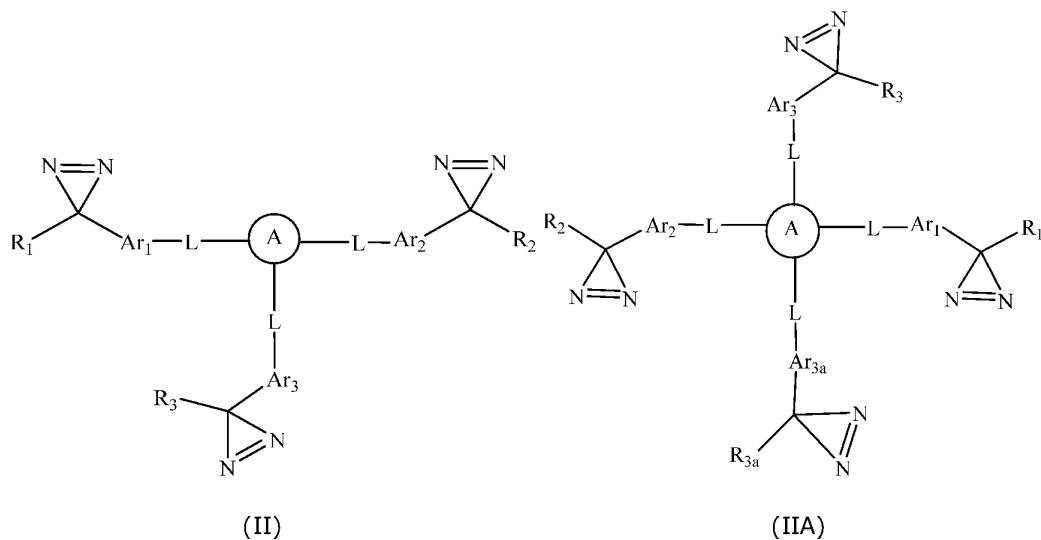
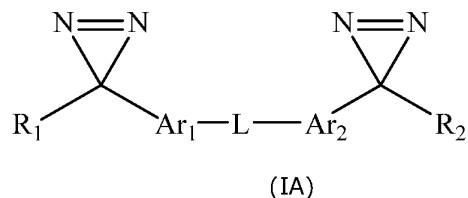
20

【0013】

本発明の他の側面では、
カルベンと反応してカルベン挿入生成物を形成可能なポリマーと、
式(I A)、(I I)、または(I I A)：

30

【化 7】

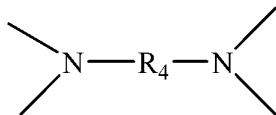


(式中、

L は、2 価結合または以下の基、すなわち、

- C(O)O - R₄ - OC(O) - 、 - C(O)O - R₄ - 、 - R₄ - OC(O) - R₄ - 、
 - C(O) - R₄ - OC(O) - 、 - C(O) - R₄ - 、 - R₄ - C(O) - R₄ -
 - O - R₄ - OC(O) - 、 - O - R₄ - O - 、 - O - R₄ - 、 - R₄ - O - R₄ -
 - C(O)NR₅ - R₄ - OC(O) - 、 - C(O)NR₅ - R₄ - NR₅C(O) -
 - C(O)NR₅ - R₄ - 、 - R₄ - NR₅C(O) - R₄ - 、 - C(O) - R₄ - NR₅C(O) -
 - NR₅ - R₄ - OC(O) - 、 - NR₅ - R₄ - NR₅C(O) - 、
 - NR₅ - R₄ - 、 - R₄ - NR₅ - R₄ - 、 - NR₅ - R₄ - NR₅ - 、 - R₄ - 、お
 よび

【化 8】



から選択されるスペーサー基であり、ここで、各 R₄ は、同一であっても異なってもよく、(C₁ ~ C₁₂) アルキル、(C₃ ~ C₁₂) シクロアルキル、(C₆ ~ C₁₂) アリール、(C₆ ~ C₁₂) アリール(C₁ ~ C₁₂) アルキル、(C₆ ~ C₁₀) ヘテロアリール、(C₆ ~ C₁₀) ヘテロアリール(C₁ ~ C₁₂) アルキル、- (CH₂ - CH₂ - O)_a - (ここで、a は 1 ~ 10 の整数であり、ただし、R₄ が - (CH₂ - CH₂ - O)_a - であるとき、上記基の酸素末端は、炭素またはケイ素のいずれかを含有する結合基にのみ結合される) から独立して選択される 2 価基であってハロゲン、- OH、(C₁ ~ C₄) アルキル、(C₁ ~ C₄) アルコキシ、(C₆ ~ C₁₀) アリール、(C₆ ~ C₁₀) アリールオキシ、(C₆ ~ C₁₂) アラルキル、および (C₆ ~ C₁₂) アラルキルオキシから選択される基で置換されていてもよく、かつ

R₅ は、水素、(C₁ ~ C₆) アルキル、(C₆ ~ C₁₀) アリール、または (C₆ ~ C₁₀) アラルキルであり、

A は、炭素、ケイ素、酸素、または窒素の中心コア部分であり、

R_1 、 R_2 、 R_3 、および R_{3a} は、同一であるかまたは異なり、それぞれ独立して、($C_1 \sim C_{12}$)アルキル(アルキル上の水素の一部はフッ素で置換されている)、($C_1 \sim C_{12}$)ペルフルオロアルキル、($C_6 \sim C_{12}$)アリール、($C_6 \sim C_{12}$)アリール($C_1 \sim C_{12}$)アルキル(アルキル上の水素の一部はフッ素で置換されている)、および($C_6 \sim C_{12}$)アリールペルフルオロ($C_1 \sim C_{12}$)アルキルから選択され、かつ

Ar_1 、 Ar_2 、および Ar_3 は、同一であるかまたは異なり、それぞれ独立して、($C_6 \sim C_{12}$)アリーレン基または($C_6 \sim C_{12}$)ヘテロアリーレン基から選択され、ここで、上記基は、ハロゲン、-OH、($C_1 \sim C_4$)アルキル、($C_1 \sim C_4$)アルコキシ、($C_6 \sim C_{10}$)アリール、($C_6 \sim C_{12}$)アリールオキシ、($C_6 \sim C_{12}$)アリール($C_1 \sim C_4$)アルキル、および($C_6 \sim C_{12}$)アリール($C_1 \sim C_4$)アルキルオキシから選択される基で置換されていてもよい)

で示される化合物と、

キャリア溶媒と、

を含む光現像性組成物もまた提供される。

【0014】

以下、添付の図面および/または画像を参照して、本発明に係る実施形態を説明する。図面が提供された場合、それは本発明の種々の実施形態の一部を単純化して示すものであって、例示のみを目的とするものである。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】図1は、実施例3に示されるポリマーであるポリ(HexNB)と、実施例2に示されるジアジリンと、を含有する本発明の組成物について得られたリソグラフィ画像である。

【図2】図2は、ポリマーとしてZEONEX(登録商標)480R(日本国東京の日本ゼオン株式会社(Zeon Corporation)から市販されているシクロオレフィンポリマー)と、実施例2に示されるジアジリンと、を含有する本発明の組成物について得られたリソグラフィ画像である。

【図3】図3は、ポリマーとしてTOPAS(登録商標)6013S-04(Topas Advanced Polymers, Inc. (Florence, KY, USA)から市販されているシクロオレフィンポリマー)と、実施例2に示されるジアジリンと、を含有する本発明の組成物について得られたリソグラフィ画像である。

【図4】図4は、実施例4に示されるNB/NBSiMe₂(OEt)コポリマーと、実施例2に示されるジアジリンと、を含有する本発明の組成物について得られたリソグラフィ画像である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

本明細書における用語は以下の意味を有する。

本明細書において、冠詞「a」、「an」、および「the」は、明示的かつ明確に1個の指示対象に限定しない限り、指示対象が複数である場合を含む。。

【0017】

本明細書および添付の特許請求の範囲で用いられる成分量や反応条件などに関する数、値、および/または表現はすべて、かかる値を得る際に遭遇する種々の測定不確実性の影響を受けるため、特記しない限り、すべての場合において「約」の語によって修飾されていると理解されるべきである。

【0018】

本明細書に数値範囲が開示された場合、かかる範囲は、その範囲の最小値および最大値の両方さらにはかかる最小値と最大値との間のすべての値を含めて連続的である。さらにまた、範囲が整数を参照する場合、かかる範囲の最小値と最大値との間のすべての整数が含まれる。また、特徴または特性を記述するために複数の範囲が提供された場合、それら

10

20

30

40

50

の範囲は組合せ可能である。すなわち、特記しない限り、本明細書に開示された範囲はすべて、そのなかに包含される任意の、およびすべての下位の範囲を含むものと理解されるべきである。たとえば、「1～10」という範囲の記載には、最小値1と最大値10との間の任意の、およびすべての下位の範囲が含まれるとみなされるべきである。1～10の下位の範囲の例示には、1～6、1、3、5～7、8、5、5～10などが含まれるが、これらに限定されない。

【0019】

本明細書において、記号

【化9】



は、必要に応じて、示されている基の構造と、他の繰返し単位または他の原子、分子、基もしくは部分とが適切に結合する位置を表す。

【0020】

本明細書において、「ヒドロカルビル」とは、炭素原子と水素原子とを含有する基を意味し、非限定的な例として、アルキル、シクロアルキル、アリール、アラルキル、アルカリール、およびアルケニルが挙げられる。「ハロヒドロカルビル」という用語は、少なくとも1個の水素がハロゲンにより置き換えられたヒドロカルビル基を意味する。ベルハロカルビルという用語は、すべての水素がハロゲンにより置き換えられたヒドロカルビル基を意味する。

【0021】

本明細書において、「(C₁～C₆)アルキル」という表現には、メチル基およびエチル基、ならびに直鎖状または分岐状のプロピル基、ブチル基、ペンチル基、およびヘキシル基が包含される。アルキル基としては、特に、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、およびtert-ブチルが挙げられる。派生する表現、たとえば「(C₁～C₄)アルコキシ」、「(C₁～C₄)チオアルキル」、「(C₁～C₄)アルコキシ(C₁～C₄)アルキル」、「ヒドロキシ(C₁～C₄)アルキル」、「(C₁～C₄)アルキルカルボニル」、「(C₁～C₄)アルコキシカルボニル(C₁～C₄)アルキル」、「(C₁～C₄)アルコキシカルボニル」、「アミノ(C₁～C₄)アルキル」、「(C₁～C₄)アルキルアミノ」、「(C₁～C₄)アルキルカルバモイル(C₁～C₄)アルキル」、「(C₁～C₄)ジアルキルカルバモイル(C₁～C₄)アルキル」、「モノ-もしくはジ-(C₁～C₄)アルキルアミノ(C₁～C₄)アルキル」、「アミノ(C₁～C₄)アルキルカルボニル」、「ジフェニル(C₁～C₄)アルキル」、「フェニル(C₁～C₄)アルキル」、「フェニルカルボイル(C₁～C₄)アルキル」、および「フェノキシ(C₁～C₄)アルキル」においても、同様に解釈されるべきである。

【0022】

本明細書において、「シクロアルキル」という表現には、公知の環式基のすべてが包含される。「シクロアルキル」の代表的な例としては、なんら限定されるものではないが、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、シクロオクチルなどが挙げられる。派生する表現、たとえば「シクロアルコキシ」、「シクロアルキルアルキル」、「シクロアルキルアリール」、「シクロアルキルカルボニル」においても、同様に解釈されるべきである。

【0023】

本明細書において、「(C₂～C₆)アルケニル」という表現には、エテニル基、ならびに、直鎖状または分岐状のプロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基およびヘキセニル基が包含される。同様に、「(C₂～C₆)アルキニル」という表現には、エチニル基およびプロピニル基、ならびに、直鎖状または分岐状のブチニル基、ペンチニル基およびヘキシニル基が包含される。

【0024】

本明細書において、「(C₁～C₄)アシル」という表現は、「(C₁～C₄)アルカノイル」と同一の意味を有するものとする。これはまた、構造的には「R-CO-」(式

10

20

30

40

50

中、Rは本明細書に定義した(C₁~C₃)アルキルである)として表すことができる。また、「(C₁~C₃)アルキルカルボニル」は、(C₁~C₄)アシルと同一の意味を有するものとする。具体的には、「(C₁~C₄)アシル」とは、ホルミル、アセチルまたはエタノイル、プロパノイル、n-ブタノイルなどを意味するものとする。派生する表現、たとえば、「(C₁~C₄)アシルオキシ」および「(C₁~C₄)アシルオキシアルキル」においても、同様に解釈されるべきである。

【0025】

本明細書において、「(C₁~C₆)ペルフルオロアルキル」という表現は、上記アルキル基中の水素原子のすべてがフッ素原子により置き換えられていることを意味する。具体例としては、トリフルオロメチル基およびペンタフルオロエチル基、ならびに、直鎖状または分岐状のヘプタフルオロプロピル基、ノナフルオロブチル基、ウンデカフルオロペンチル基およびトリデカフルオロヘキシル基が挙げられる。派生する表現「(C₁~C₆)ペルフルオロアルコキシ」においても同様に解釈されるべきである。さらに、本明細書に記載のアルキル基のいくつか、たとえば「(C₁~C₆)アルキル」などは、部分フッ素化、すなわち、上記アルキル基中の水素原子の一部のみがフッ素原子で置き換えられていてもよく、そのように解釈されるべきことに留意されたい。

【0026】

本明細書において、「(C₆~C₁₀)アリール」という表現は、置換または非置換のフェニルまたはナフチルを意味する。置換フェニルまたは置換ナフチルの具体例としては、o-、p-、m-トリル、1,2-、1,3-、1,4-キシリル、1-メチルナフチル、2-メチルナフチルなどが挙げられる。「置換フェニル」または「置換ナフチル」には、また、本明細書においてさらに定義されるか当技術分野において公知であるすべての可能な置換基が包含される。派生する表現「(C₆~C₁₀)アリールスルホニル」においても同様に解釈されるべきである。

【0027】

本明細書において、「(C₆~C₁₀)アリール(C₁~C₄)アルキル」という表現は、本明細書に定義した(C₆~C₁₀)アリールが本明細書に定義した(C₁~C₄)アルキルにさらに結合していることを意味する。代表例としては、ベンジル、フェニルエチル、2-フェニルプロピル、1-ナフチルメチル、2-ナフチルメチルなどが挙げられる。

【0028】

本明細書において、「ヘテロアリール」という表現には、公知のヘテロ原子含有芳香族基のすべてが包含される。代表的な5員ヘテロアリール基としては、フラニル、チエニルまたはチオフェニル、ピロリル、イソピロリル、ピラゾリル、イミダゾリル、オキサゾリル、チアゾリル、イソチアゾリルなどが挙げられる。代表的な6員ヘテロアリール基としては、ピリジニル、ピリダジニル、ピリミジニル、ピラジニル、トリアジニルなどが挙げられる。二環式ヘテロアリール基の代表例としては、ベンゾフラニル、ベンゾチオフェニル、インドリル、キノリニル、イソキノリニル、シンノリル、ベンゾイミダゾリル、インダゾリル、ピリドフラニル、ピリドチエニルなどの基が挙げられる。

【0029】

本明細書において、「ヘテロ環」という表現には、公知の還元ヘテロ原子含有環式基のすべてが包含される。代表的な5員ヘテロ環基としては、テトラヒドロフラニル、テトラヒドロチオフェニル、ピロリジニル、2-チアゾリニル、テトラヒドロチアゾリル、テトラヒドロオキサゾリルなどが挙げられる。代表的な6員ヘテロ環基としては、ピペリジニル、ピペラジニル、モルホリニル、チオモルホリニルなどが挙げられる。他の種々のヘテロ環基としては、限定されるものではないが、アジリジニル、アゼパニル、ジアゼパニル、ジアザピシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル、トリアゾカニルなどが挙げられる。

【0030】

「ハロゲン」または「ハロ」とは、クロロ、フルオロ、ブロモ、およびヨードを意味する。

【0031】

「置換」という用語は、広義には、有機化合物のすべての許容可能な置換基を包含することを意図している。本明細書に開示された具体的な実施形態のいくつかにおいて、「置換」という用語は、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_2 \sim 6$ アルケニル、 $C_1 \sim C_6$ ペルフルオロアルキル、フェニル、ヒドロキシ、 $-CO_2H$ 、エステル、アミド、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_6$ チオアルキル、 $C_1 \sim C_6$ ペルフルオロアルコキシ、 $-NH_2$ 、Cl、Br、I、F、 $-NH$ -低級アルキル、および $-N$ （低級アルキル）₂ からなる群から独立して選択される1個以上の置換基による置換を意味する。とはいえ、当業者に公知の他の適切な置換基のいずれをも、これらの実施形態において用いることが可能である。

【0032】

10

本明細書の本文、スキーム、例、および表において、原子価が満たされていない原子はいずれも、かかる原子価を満たすように適切な数の水素原子を有するものと想定されていることに留意されたい。

【0033】

本明細書において、「直交」および「直交性」という用語は、化学的直交性（chemical orthogonality）を意味することが理解されよう。たとえば、直交溶媒とは、それに溶解された材料の層を先に配置された層の上に配置する際に用いられる場合に、上記先に配置された層を溶解しない溶媒を意味する。

【0034】

本明細書において、「有機半導体（OSC）組成物」という用語は、簡潔に「組成物」と称されることもあり、少なくとも1種の有機半導体（OSC）化合物と、該少なくとも1種のOSC化合物に添加されてOSC組成物および/またはそれに含まれる少なくとも1種のOSC化合物の特定の性質を提供または改変する1種またはそれ以上の他の材料とを意味する。OSC組成物はまた、OSCを基材に担持してその上に層または構造を形成できるようにするための媒体（vehicle）であることが理解されよう。例示的な材料としては、限定されるものではないが、溶媒、揮発性界面活性剤、および接着促進剤が挙げられる。

20

【0035】

本明細書において、「ポリマー組成物」、「コポリマー組成物」、「ターポリマー組成物」、または「テトラポリマー組成物」という用語は、本明細書では互換的に用いられ、少なくとも1種の合成ポリマー、コポリマー、ターポリマー、またはテトラポリマー、さらにはかかるポリマーの合成に付随する開始剤、溶媒、または他の要素に由来する残留物を含むものとみなされる。かかる残留物は、必ずしも上記ポリマーに共有結合により組み込まれているとは限らないものと理解される。とはいえ、いくつかの触媒または開始剤は、ポリマー鎖の開始端および/または終端のいずれかでポリマー鎖の一部に共有結合されることもあり得る。「ポリマー」または「ポリマー組成物」の一部とみなされるかかる残留物および他の要素は、典型的にはポリマーと混合または混在しており、容器間、溶媒間または分散媒間での移動に際しても上記ポリマーとともに残る傾向がある。ポリマー組成物はまた、かかる組成物の特定の性質を提供または改変するために、ポリマーの合成後に添加された材料を含み得る。かかる材料としては、限定されるものではないが、以下でより十分に検討されるように、溶媒、酸化防止剤、光開始剤、増感剤、および他の材料が挙げられる。

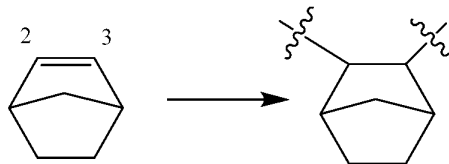
30

40

【0036】

「モノマー繰返し単位が誘導される」という用語は、ポリマーの繰返し単位がなにかから、たとえば、多環式ノルボルネン型モノマーから重合（形成）されることを意味し、この場合、得られるポリマーは、以下に示されるようにノルボルネン型モノマーの2，3連鎖により形成される。

【化 10】

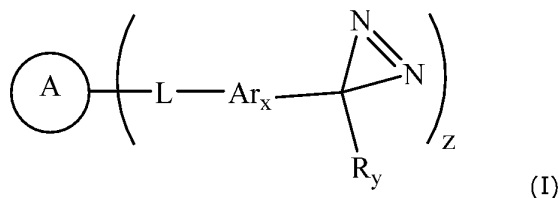


【0037】

<ジアジリジン>

本発明を実施することにより、式 (I) で示される化合物が提供される。

【化 11】

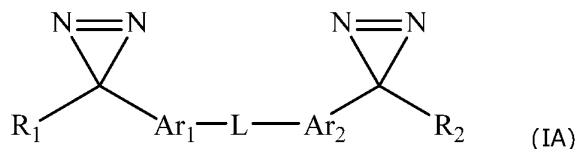


式中、A は、炭素、ケイ素、酸素、または窒素の中心コア部分であり、L は、結合または 2 価結合またはエーテル、ケトン、アミン、スルフィド、スルホン、エステル、アミド、もしくはそれらの組合せから選択されるスペーサー基であり、 Ar_x は、芳香族基またはヘテロ芳香族基であり、 R_y は、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基、部分フッ素化または全フッ素化されたアルキル基、アリール基、およびアリールアルキル基であり、かつ z は 2 ~ 4 の整数である。中心コア部分 A の例は、限定されるものではないが、脂肪族部分、脂環式部分、ヘテロ脂肪族部分、ヘテロ脂環式部分、芳香族部分、またはヘテロ芳香族部分から選択可能である。

【0038】

他の側面において、式 (IA) で示される化合物が提供される。

【化 12】

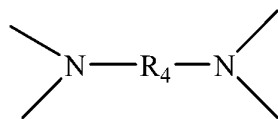


式中、

L は、結合または 2 価結合または以下の基、すなわち、

- C(O)O - R_4 - OC(O) -、 - C(O)O - R_4 -、 - R_4 - OC(O) - R_4 -、 - C(O) - R_4 - OC(O) -、 - C(O) - R_4 -、 - R_4 - C(O) - R_4 -、 - O - R_4 - OC(O) -、 - O - R_4 - O -、 - O - R_4 -、 - R_4 - O - R_4 -、 - C(O)NR₅ - R_4 - OC(O) -、 - C(O)NR₅ - R_4 - NR₅C(O) -、 - C(O)NR₅ - R_4 -、 - R_4 - NR₅C(O) - R_4 -、 - C(O) - R_4 - NR₅C(O) -、 - NR₅ - R_4 - OC(O) -、 - NR₅ - R_4 - NR₅C(O) -、 - NR₅ - R_4 -、 - R_4 - NR₅ - R_4 -、 - NR₅ - R_4 - NR₅ -、

【化 13】



、および - R_4 -、

から選択されるスペーサー基であり、ここで、各 R_4 は、同一であっても異なってもよく、(C₁ ~ C₁₂) アルキル、(C₃ ~ C₁₂) シクロアルキル、(C₆ ~ C₁₂) アリール、(C₆ ~ C₁₂) アリール (C₁ ~ C₁₂) アルキル、(C₆ ~ C₁₀) ヘテ

10

20

30

40

50

ロアリール、(C₆ ~ C₁₀)ヘテロアリール(C₁ ~ C₁₂)アルキル、-(CH₂-CH₂-O)_a-(ここで、aは1 ~ 10の整数であり、ただし、R₄が-(CH₂-CH₂-O)_a-であるとき、上記基の酸素末端は、炭素またはケイ素のいずれかを含有する結合基にのみ結合される)から独立して選択される2価基であって、ハロゲン、-OH、(C₁ ~ C₄)アルキル、(C₁ ~ C₄)アルコキシ、(C₆ ~ C₁₀)アリール、(C₆ ~ C₁₀)アリールオキシ、(C₆ ~ C₁₂)アラルキル、および(C₆ ~ C₁₂)アラルキルオキシから選択される基で置換されていてもよく、かつ

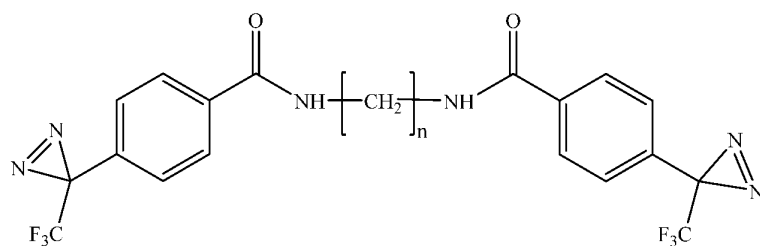
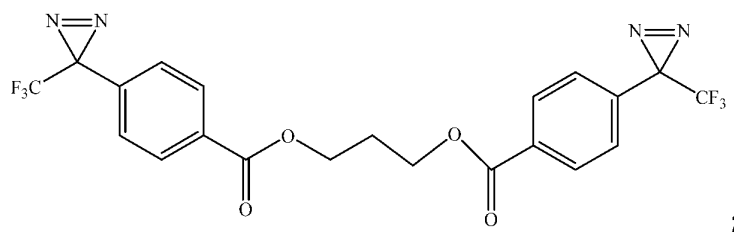
R₅は、水素、(C₁ ~ C₆)アルキル、(C₆ ~ C₁₀)アリール、または(C₆ ~ C₁₀)アラルキルであり、

R₁およびR₂は、同一であるかまたは異なり、それぞれ独立して、(C₁ ~ C₁₂)アルキル(アルキル上の水素の一部はフッ素で置換されている)、(C₁ ~ C₁₂)ペルフルオロアルキル、(C₆ ~ C₁₂)アリール、(C₆ ~ C₁₂)アリール(C₁ ~ C₁₂)アルキル(アルキル上の水素の一部はフッ素で置換されている)、および(C₆ ~ C₁₂)アリールペルフルオロ(C₁ ~ C₁₂)アルキルから選択され、かつ

Ar₁およびAr₂は、同一であるかまたは異なり、それぞれ独立して、(C₆ ~ C₁₂)アリーレン基または(C₆ ~ C₁₂)ヘテロアリーレン基から選択され、ここで、上記基は、ハロゲン、-OH、(C₁ ~ C₄)アルキル、(C₁ ~ C₄)アルコキシ、(C₆ ~ C₁₀)アリール、(C₆ ~ C₁₂)アリールオキシ、(C₆ ~ C₁₂)アリール(C₁ ~ C₄)アルキル、および(C₆ ~ C₁₂)アリール(C₁ ~ C₄)アルキルオキシから選択される基で置換されていてもよく、

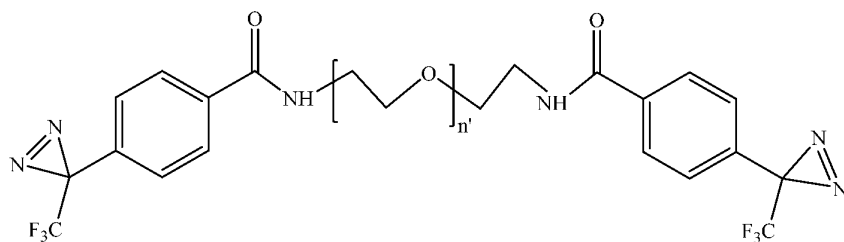
ただし、以下の化合物

【化14】



(式中、nは7または12である)；および

【化15】



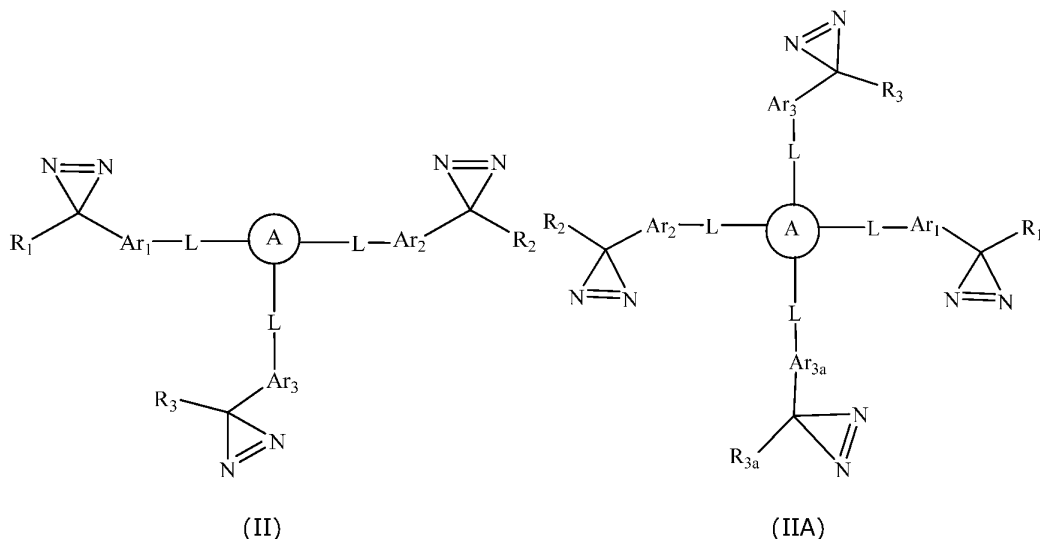
(式中、n'は3または5である)；

は除外される。

【0039】

また、本発明の他の側面において、式(II)または(IIA)で示される化合物が提供される。

【化 1 6】



10

式中、L、A、 Ar_1 、 Ar_2 、 R_1 、および R_2 は、本明細書に定義した通りである。 Ar_3 および Ar_{3a} は、 Ar_1 および Ar_2 と同一であってもよく、互いに独立して($C_6 \sim C_{12}$)アリーレン基または($C_6 \sim C_{12}$)ヘテロアリーレン基から選択され、ここで、上記基は、ハロゲン、-OH、($C_1 \sim C_4$)アルキル、($C_1 \sim C_4$)アルコキシ、($C_6 \sim C_{10}$)アリール、($C_6 \sim C_{12}$)アリールオキシ、($C_6 \sim C_{12}$)アリール($C_1 \sim C_4$)アルキル、および($C_6 \sim C_{12}$)アリール($C_1 \sim C_4$)アルキルオキシから選択される基で置換されていてもよい。同様に、 R_3 および R_{3a} は、 R_1 および R_2 と同一であってもよく、互いに独立して($C_1 \sim C_{12}$)アルキル(アルキル上の水素の一部はフッ素で置換されている)、($C_1 \sim C_{12}$)ペルフルオロアルキル、($C_6 \sim C_{12}$)アリール、($C_6 \sim C_{12}$)アリール($C_1 \sim C_{12}$)アルキル(アルキル上の水素の一部はフッ素で置換されている)、および($C_6 \sim C_{12}$)アリールペルフルオロ($C_1 \sim C_{12}$)アルキルから選択される。

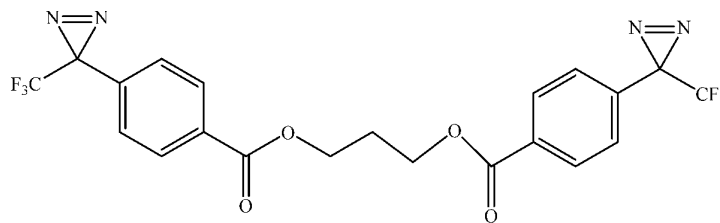
20

【0040】

以上に述べたように、式(I)で示される化合物のいくつかは文献で公知であり、かかる化合物は本発明のこの側面から除外される。たとえば、K. Simonton et al., RadTech e/5, 2006, Technical Proceedingsには、式：

30

【化 1 7】

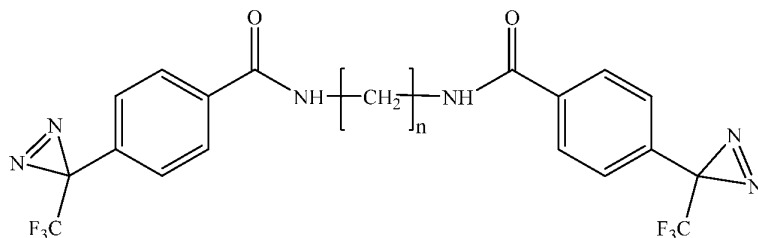


40

プロパン-1,3-ジイルピス (4-(3-(トリフルオロメチル)-3H-ジアジリン-3-イル) ベンゾエート)

で示される二官能性ジアジリンが開示されている。同様に、H. Mehenni et al., Aust. J. Chem. 2012, 65, 193-201には、式：

【化 18】

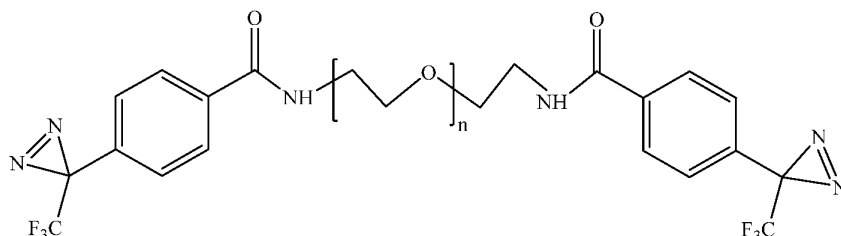


(式中、nは7または12である)

で示されるビス(ジアジリン)ジアミドを含む一連のビス(ジアジリン)、および、式：

10

【化 19】



(式中、nは3または5である)

で示されるアミドエーテルのいくつかが開示されている。したがって、上述の化合物は本

20

発明から除外される。

【0041】

本発明の一実施形態において、上記式(IA)、(II)、または(IIA)で示される化合物は、以下のものを包含する。

Lは、結合基であって、 $-C(O)O-(CH_2)_b-O(CO)-$ 、 $-C(O)O-(CH_2)_b-$ 、 $-(CH_2)_b-O(CO)-$ 、 $-(CH_2)_b-$ 、 $-C(O)-(CH_2)_b-O(CO)-$ 、 $-C(O)-(CH_2)_b-$ 、 $-(CH_2)_b-(CO)-(CH_2)_b-$ 、 $-O-(CH_2)_b-O(CO)-$ 、 $-O-(CH_2)_b-O-$ 、 $-O-(CH_2)_b-$ 、 $-(CH_2)_b-O-(CH_2)_b-$ 、 $-C(O)NR_5-(CH_2)_b-O(CO)-$ 、 $-C(O)NR_5-(CH_2)_b-NR_5(CO)-$ 、 $-C(O)NR_5-(CH_2)_b-$ 、 $-(CH_2)_b-NR_5(CO)-(CH_2)_b-$ 、 $-C(O)-(CH_2)_b-NR_5(CO)-$ 、 $-NR_5-(CH_2)_b-O(CO)-$ 、 $-NR_5-(CH_2)_b-NR_5(CO)-$ 、 $-NR_5-(CH_2)_b-$ 、 $-(CH_2)_b-NR_5-(CH_2)_b-$ 、 $-NR_5-(CH_2)_b-NR_5-$ から選択され、ここでbは1~12の整数であり、 R_5 は水素、 $(C_1 \sim C_4)$ アルキル、フェニル、ナフチル、トリル、またはベンジルであり、

30

R_1 、 R_2 、 R_3 、および R_{3a} は、同一であるかまたは異なり、それぞれ独立して、 $(C_1 \sim C_6)$ アルキル、 $(C_1 \sim C_6)$ ペルフルオロアルキル、 $(C_6 \sim C_8)$ アリー

40

ル、 $(C_6 \sim C_8)$ ペルフルオロアリール、 $(C_6 \sim C_{10})$ アラルキル、または $(C_6 \sim C_{10})$ ペルフルオロアリールペルフルオロアルキルから選択され、かつ

Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 、および Ar_{3a} は、同一であるかまたは異なり、互いに独立してフェニレン基またはナフタレン基から選択され、ここで、上記基は、ハロゲン、 $-OH$ 、 $(C_1 \sim C_4)$ アルキル、 $(C_1 \sim C_4)$ アルコキシ、 $(C_6 \sim C_{10})$ アリール、 $(C_6 \sim C_{10})$ アリールオキシ、 $(C_6 \sim C_{12})$ アラルキル、および $(C_6 \sim C_{12})$ アラルキルオキシから選択される基で置換されていてもよい。

【0042】

本発明の実施形態の1つでは、上記式(II)または(IIA)で示される化合物は、以下のものを包含する。

Lは、結合基であって、 $-C(O)O-(CH_2)_b-O(CO)-$ 、 $-C(O)O-(CH_2)_b-$ 、 $-(CH_2)_b-O(CO)-(CH_2)_b-$ 、 $-C(O)-(CH_2)_b-$

50

$\text{)}_b - \text{O}(\text{CO}) -$ 、 $-\text{C}(\text{O}) - (\text{CH}_2)_b -$ 、 $-(\text{CH}_2)_b - (\text{CO}) - (\text{CH}_2)_b -$ 、 $-\text{O} - (\text{CH}_2)_b - \text{O}(\text{CO}) -$ 、 $-\text{O} - (\text{CH}_2)_b - \text{O} -$ 、 $-\text{O} - (\text{CH}_2)_b -$ 、 $-(\text{CH}_2)_b - \text{O} - (\text{CH}_2)_b -$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NR}_5 - (\text{CH}_2)_b - \text{O}(\text{CO}) -$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NR}_5 - (\text{CH}_2)_b - \text{NR}_5(\text{CO}) -$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NR}_5 - (\text{CH}_2)_b -$ 、 $-(\text{CH}_2)_b - \text{NR}_5(\text{CO}) - (\text{CH}_2)_b -$ 、 $-\text{C}(\text{O}) - (\text{CH}_2)_b - \text{NR}_5(\text{CO}) -$ 、 $-\text{NR}_5 - (\text{CH}_2)_b - \text{O}(\text{CO}) -$ 、 $-\text{NR}_5 - (\text{CH}_2)_b - \text{NR}_5(\text{CO}) -$ 、 $-\text{NR}_5 - (\text{CH}_2)_b -$ 、 $-(\text{CH}_2)_b - \text{NR}_5 - (\text{CH}_2)_b -$ 、 $-\text{NR}_5 - (\text{CH}_2)_b - \text{NR}_5 -$ から選択され、ここで b は 1 ~ 10 の整数であり、 R_5 は水素、 $(\text{C}_1 \sim \text{C}_4)$ アルキル、フェニル、ナフチル、トリル、またはベンジルであり、

10

R_1 、 R_2 、 R_3 、および R_{3a} は、同一であるかまたは異なり、それぞれ独立して $(\text{C}_1 \sim \text{C}_6)$ アルキル、 $(\text{C}_1 \sim \text{C}_6)$ ペルフルオロアルキル、 $(\text{C}_6 \sim \text{C}_8)$ アリール、 $(\text{C}_6 \sim \text{C}_8)$ ペルフルオロアリール、 $(\text{C}_6 \sim \text{C}_{10})$ アラルキル、または $(\text{C}_6 \sim \text{C}_{10})$ ペルフルオロアリールペルフルオロアルキルから選択され、かつ

Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 、および Ar_{3a} は、同一であるかまたは異なり、互いに独立してフェニレン基またはナフタレン基から選択され、ここで、上記基は、ハロゲン、 $-\text{OH}$ 、 $(\text{C}_1 \sim \text{C}_4)$ アルキル、 $(\text{C}_1 \sim \text{C}_4)$ アルコキシ、 $(\text{C}_6 \sim \text{C}_{10})$ アリール、 $(\text{C}_6 \sim \text{C}_{10})$ アリールオキシ、 $(\text{C}_6 \sim \text{C}_{12})$ アラルキル、および $(\text{C}_6 \sim \text{C}_{12})$ アラルキルオキシから選択される基で置換されていてもよい。

【0043】

20

本発明のさらに他の実施形態では、上記式 (IA)、(II)、または (IIA) で示される化合物は、以下のものを包含する。

L は、結合基であって、 $-\text{C}(\text{O})\text{O} - (\text{CH}_2)_b - \text{O}(\text{CO}) -$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{O} - (\text{CH}_2)_b -$ 、 $-(\text{CH}_2)_b - \text{O}(\text{CO}) - (\text{CH}_2)_b -$ 、 $-\text{O} - (\text{CH}_2)_b - \text{O} -$ 、 $-\text{O} - (\text{CH}_2)_b -$ 、 $-(\text{CH}_2)_b - \text{O} - (\text{CH}_2)_b -$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NR}_5 - (\text{CH}_2)_b - \text{NR}_5(\text{CO}) -$ 、 $-\text{NR}_5 - (\text{CH}_2)_b -$ 、 $-(\text{CH}_2)_b - \text{NR}_5 - (\text{CH}_2)_b -$ 、 $-\text{NR}_5 - (\text{CH}_2)_b - \text{NR}_5 -$ から選択され、ここで b は 1 ~ 6 の整数であり、 R_5 は水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、 tert -ブチル、フェニル、ナフチル、トリル、またはベンジルであり、

R_1 、 R_2 、 R_3 、および R_{3a} は、同一であるかまたは異なり、それぞれ独立して、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、 tert -ブチル、トリフルオロメチル、ペンタフルオロエチル、ヘプタフルオロプロピル、フェニル、ペンタフルオロフェニル、ベンジル、またはヘプタフルオロベンジルから選択され、かつ

30

Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 、および Ar_{3a} は、同一であるかまたは異なり、互いに独立してフェニレン基またはナフタレン基から選択され、ここで、上記基は、フッ素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、 tert -ブチル、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、 n -ブトキシ、 tert -ブトキシ、フェニル、ナフチル、トリル、ベンジル、フェノキシ、ナフチルオキシ、トリルオキシ、またはベンジルオキシから選択される基で置換されていてもよい。

【0044】

40

本発明のさらに他の実施形態では、上記式 (II) または (IIA) で示される化合物は、以下のものを包含する。

L は、結合基であって、 $-\text{C}(\text{O})\text{O} - (\text{CH}_2)_b - \text{O}(\text{CO}) -$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{O} - (\text{CH}_2)_b -$ 、 $-(\text{CH}_2)_b - \text{O}(\text{CO}) - (\text{CH}_2)_b -$ 、 $-\text{O} - (\text{CH}_2)_b - \text{O} -$ 、 $-\text{O} - (\text{CH}_2)_b -$ 、 $-(\text{CH}_2)_b - \text{O} - (\text{CH}_2)_b -$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NR}_5 - (\text{CH}_2)_b - \text{NR}_5(\text{CO}) -$ 、 $-\text{NR}_5 - (\text{CH}_2)_b -$ 、 $-(\text{CH}_2)_b - \text{NR}_5 - (\text{CH}_2)_b -$ 、 $-\text{NR}_5 - (\text{CH}_2)_b - \text{NR}_5 -$ から選択され、ここで b は 2 ~ 6 の整数であり、 R_5 は水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、 tert -ブチル、フェニル、ナフチル、トリル、またはベンジルであり、

R_1 、 R_2 、 R_3 、および R_{3a} は、同一であるかまたは異なり、それぞれ独立して、

50

メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*tert*-ブチル、トリフルオロメチル、ペンタフルオロエチル、ヘプタフルオロプロピル、フェニル、ペンタフルオロフェニル、ベンジル、またはヘプタフルオロベンジルから選択され、かつ

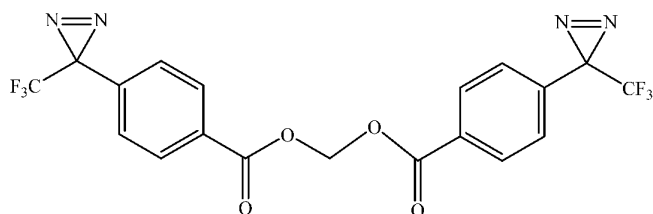
Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 、および Ar_{3a} は、同一であるかまたは異なり、互いに独立してフェニレン基またはナフタレン基から選択され、ここで、上記基は、フッ素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*tert*-ブチル、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、*n*-ブトキシ、*tert*-ブトキシ、フェニル、ナフチル、トリル、ベンジル、フェノキシ、ナフチルオキシ、トリルオキシ、またはベンジルオキシから選択される基で置換されていてもよい。

【0045】

10

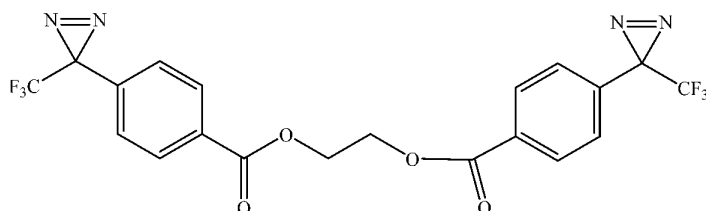
式(I A)で示される化合物に包含される化合物の代表的な例は、限定されるものではないが、以下のものからなる群から選択し得る。

【化 20 - 1】

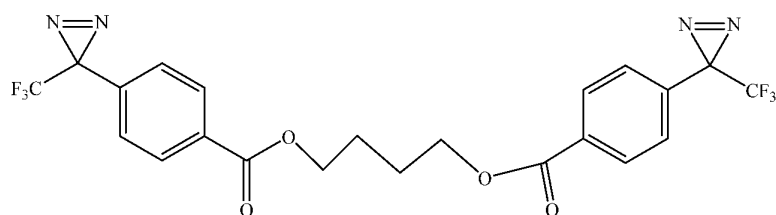


メチレンビス (4- (3- (トリフルオロメチル) -3H-ジアジリン-3-イル) ベンゾエート) 、

10

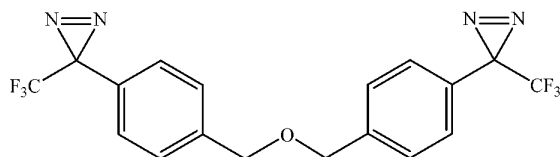


エタン-1,2-ジイルビス (4- (3- (トリフルオロメチル) -3H-ジアジリン-3-イル) ベンゾエート) 、



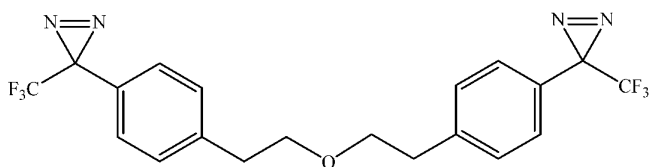
20

ブタン-1,4-ジイルビス (4- (3- (トリフルオロメチル) -3H-ジアジリン-3-イル) ベンゾエート) 、



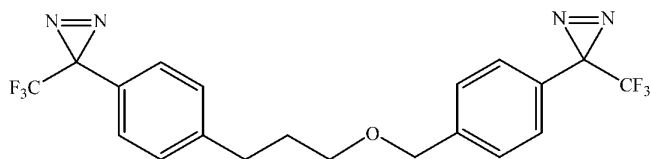
30

3,3'- ((オキシビス (メチレン)) ビス (4,1-フェニレン)) ビス (3- (トリフルオロメチル) -3H-ジアジリン) 、



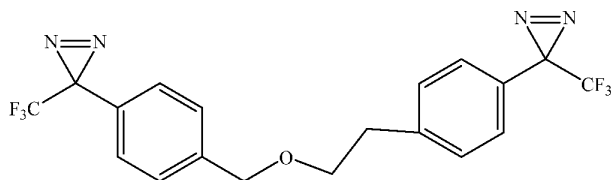
3,3'- ((オキシビス (エタン-2,1-ジイル)) ビス (4,1-フェニレン)) ビス (3- (トリフルオロメチル) -3H-ジアジリン) 、

40

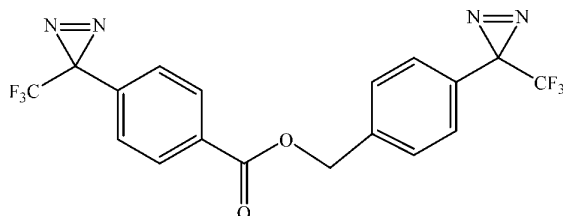


3- (トリフルオロメチル) -3- (4- (3- ((4- (3- (トリフルオロメチル) -3H-ジアジリン-3-イル) ベンジル) オキシ) プロピル) フェニル) -3H-ジアジリン、

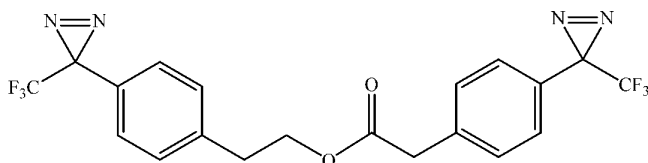
【化 20 - 2】



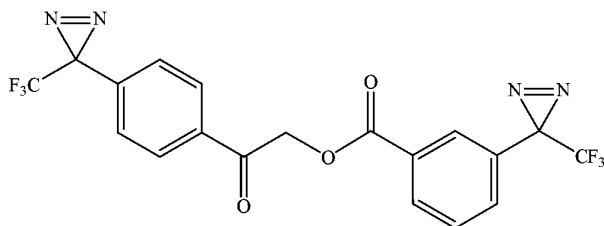
3-(トリフルオロメチル)-3-(4-(2-(4-(3-(トリフルオロメチル)-3H-ジアジリン-3-イル)ベンジル)オキシ)エチル)フェニル)-3H-ジアジリン、



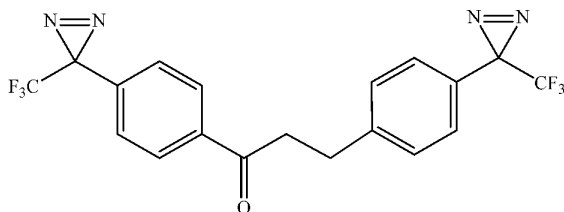
4-(3-(トリフルオロメチル)-3H-ジアジリン-3-イル)ベンジル 4-(3-(トリフルオロメチル)-3H-ジアジリン-3-イル)ベンゾエート、



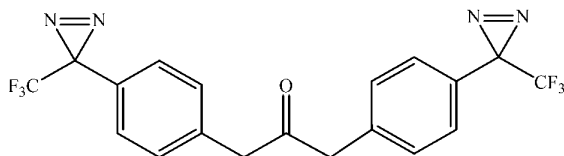
4-(3-(トリフルオロメチル)-3H-ジアジリン-3-イル)フェネチル 2-(4-(3-(トリフルオロメチル)-3H-ジアジリン-3-イル)フェニル)アセテート、



2-オキソ-2-(4-(3-(トリフルオロメチル)-3H-ジアジリン-3-イル)フェニル)エチル 3-(3-(トリフルオロメチル)-3H-ジアジリン-3-イル)ベンゾエート、



1,3-ビス(4-(3-(トリフルオロメチル)-3H-ジアジリン-3-イル)フェニル)プロパン-1-オン、



1,3-ビス(4-(3-(トリフルオロメチル)-3H-ジアジリン-3-イル)フェニル)プロパン-2-オン、

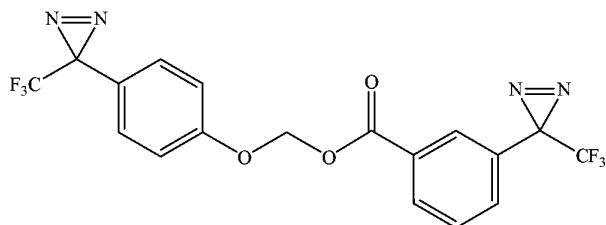
10

20

30

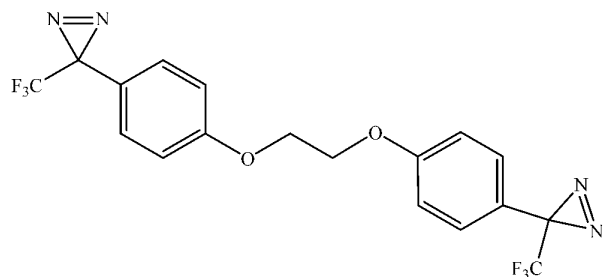
40

【化 20 - 3】



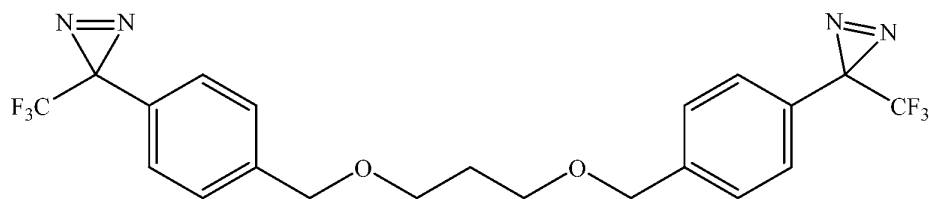
(4- (3- (トリフルオロメチル) -3H-ジアジリン-3-イル) フェノキシ) メチル 3- (3- (トリフルオロメチル) -3H-ジアジリン-3-イル) ベンゾエート、

10

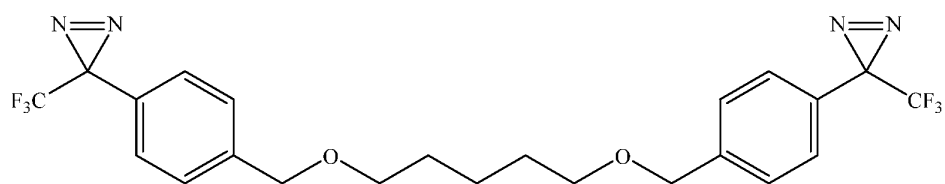


1,2-ビス (4- (3- (トリフルオロメチル) -3H-ジアジリン-3-イル) フェノキシ) エタン、

20

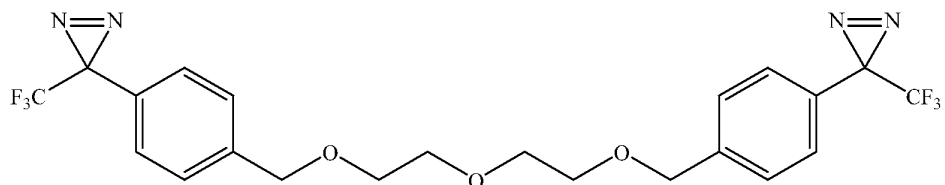


1,3-ビス ((4- (3- (トリフルオロメチル) -3H-ジアジリン-3-イル) ベンジル) オキシ) プロパン、



1,5-ビス ((4- (3- (トリフルオロメチル) -3H-ジアジリン-3-イル) ベンジル) オキシ) ペンタン、

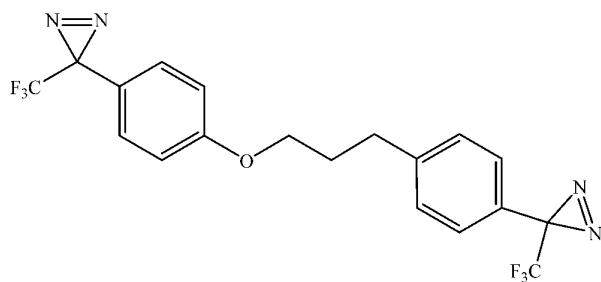
30



3,3'- ((((オキシビス (エタン-2,1-ジイル)) ビス (オキシ)) ビス (メチレン)) ビス (4,1-フェニレン)) ビス (3-トリフルオロメチル) -3H-ジアジリン、

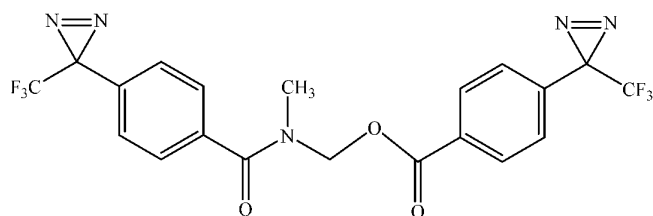
40

【化 20 - 4】



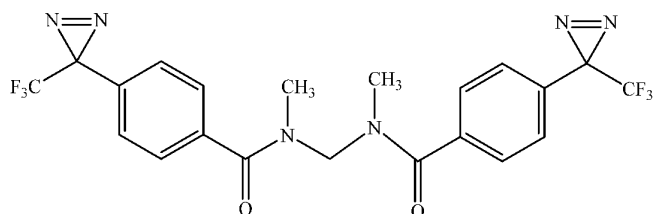
10

3-(トリフルオロメチル)-3-(4-(3-(4-(3-(トリフルオロメチル)-3H-ジアジリン-3-イル)フェノキシ)プロピル)フェニル)-3H-ジアジリン、



20

(N-メチル-4-(3-(トリフルオロメチル)-3H-ジアジリン-3-イル)ベンズアミド)メチル4-(3-(トリフルオロメチル)-3H-ジアジリン-3-イル)ベンゾエート、および、



30

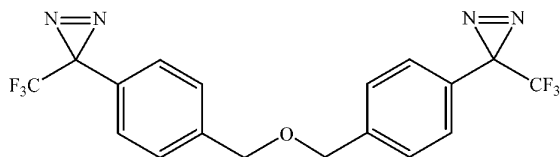
N,N'-メチレンビス(N-メチル-4-(3-(トリフルオロメチル)-3H-ジアジリン-3-イル)ベンズアミド)。

【0046】

さらなる実施形態では、式(I)で示される化合物の範囲に包含される化合物は、なんら限定されるものではないが、以下のものからなる群から選択される。

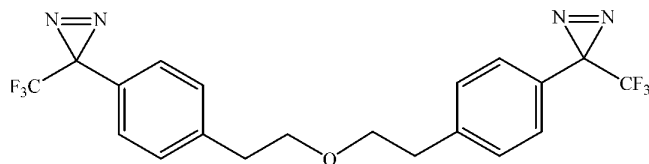
【化 2 1 - 1】

メチレンビス (4- (3- (トリフルオロメチル) -3H-ジアジリン-3-イル) ベンゾエート) 、



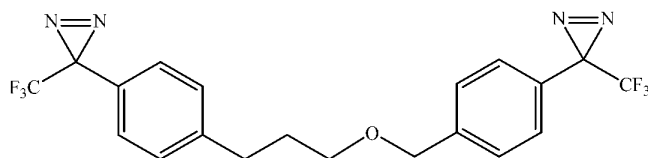
3,3'- ((オキシビス (メチレン)) ビス (4,1-フェニレン)) ビス (3- (トリフルオロメチル) -3H-ジアジリン) 、

10



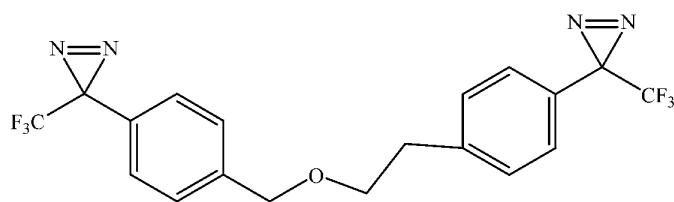
3,3'- ((オキシビス (エタン-2,1-ジイル)) ビス (4,1-フェニレン)) ビス (3- (トリフルオロメチル) -3H-ジアジリン) 、

20



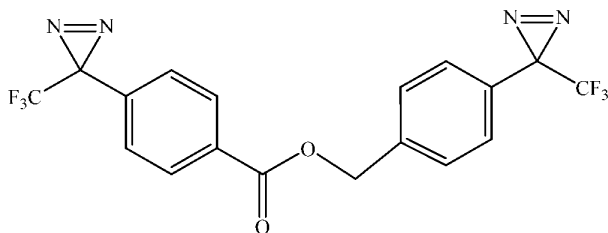
3- (トリフルオロメチル) -3- (4- (3- ((4- (3- (トリフルオロメチル) -3H-ジアジリン-3-イル) ベンジル) オキシ) プロピル) フェニル) -3H-ジアジリン、

30



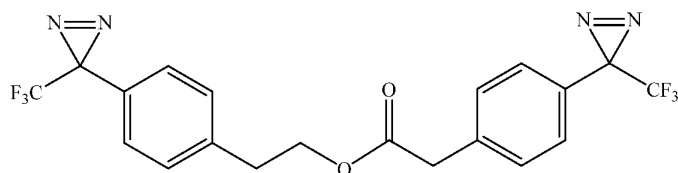
3- (トリフルオロメチル) -3- (4- (2- ((4- (3- (トリフルオロメチル) -3H-ジアジリン-3-イル) ベンジル) オキシ) エチル) フェニル) -3H-ジアジリン、

40



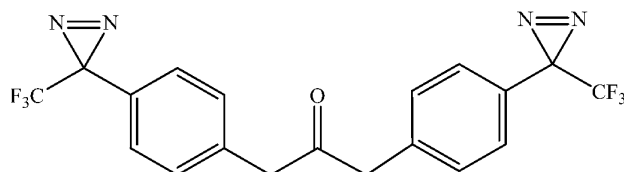
4- (3- (トリフルオロメチル) -3H-ジアジリン-3-イル) ベンジル 4- (3- (トリフルオロメチル) -3H-ジアジリン-3-イル) ベンゾエート、

【化 2 1 - 2】

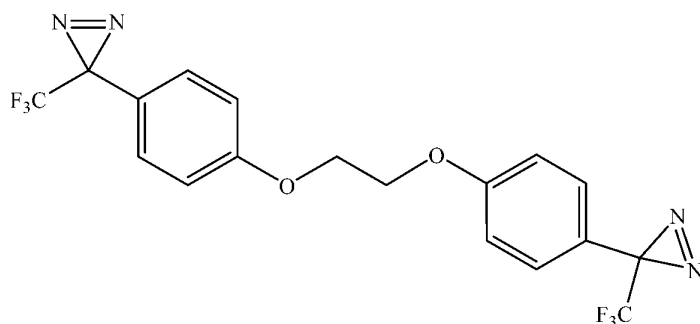


4-(3-(トリフルオロメチル)-3H-ジアジリン-3-イル)フェネチル 2-(4-(3-(トリフルオロメチル)-3H-ジアジリン-3-イル)フェニル)アセテート、

10

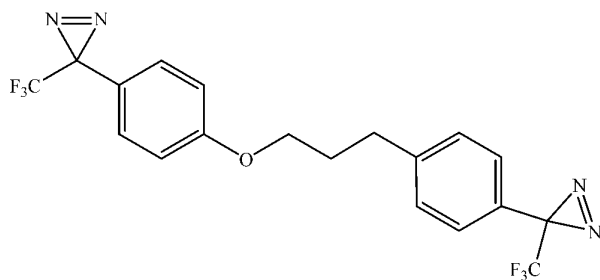


1,3-ビス(4-(3-(トリフルオロメチル)-3H-ジアジリン-3-イル)フェニル)プロパン-2-オン、



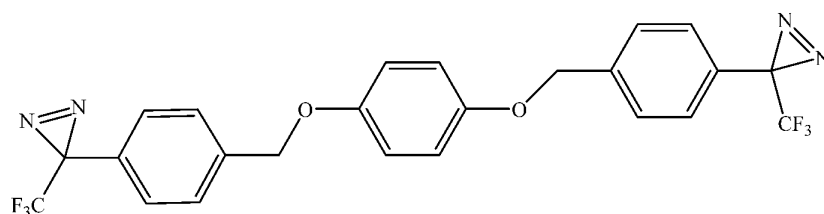
20

1,2-ビス(4-(3-(トリフルオロメチル)-3H-ジアジリン-3-イル)フェノキシ)エタン、および



30

3-(トリフルオロメチル)-3-(4-(3-(4-(3-(トリフルオロメチル)-3H-ジアジリン-3-イル)フェノキシ)プロピル)フェニル)-3H-ジアジリン、



40

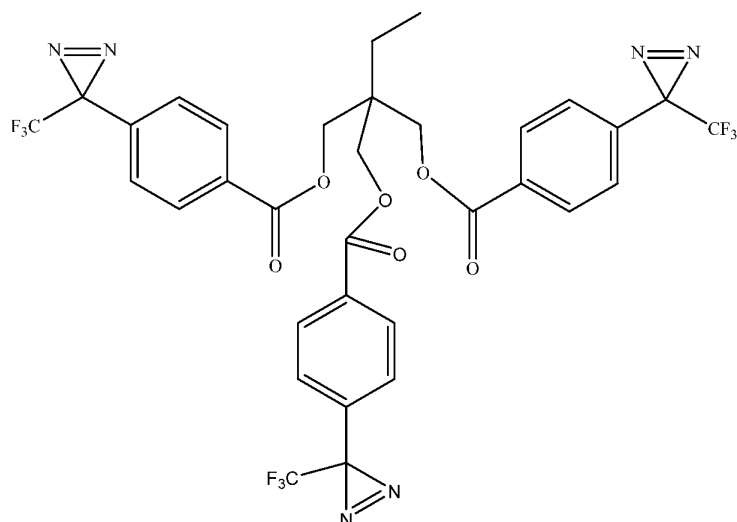
1,4-ビス(4-(3-(トリフルオロメチル)-3H-ジアジリン-3-イル)ベンジル)オキシベンゼン。

【0047】

他の実施形態では、式(II)または(IIA)で示される化合物に包含される化合物の例は、限定されるものではないが、以下のものからなる群から選択される。

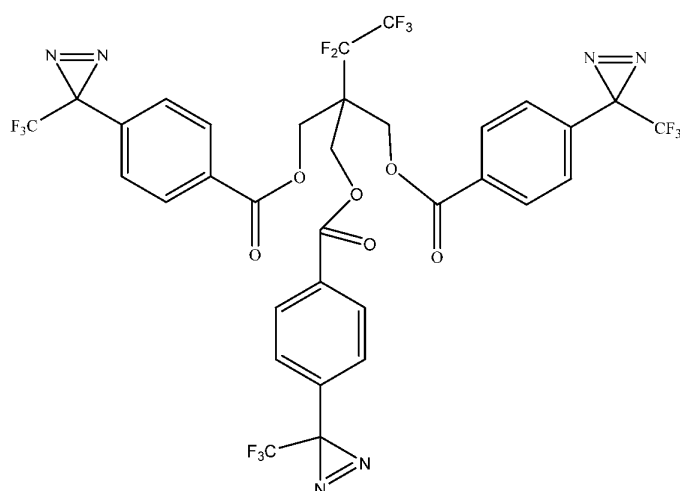
50

【化 2 2 - 1】



10

2-エチル-2-((4-((3-(トリフルオロメチル)-3H-ジアジリン-3-イル)ベンゾイル)オキシ)メチル)プロパン-1,3-ジイルビス(4-((3-(トリフルオロメチル)-3H-ジアゾリン-3-イル)ベンゾエート)、

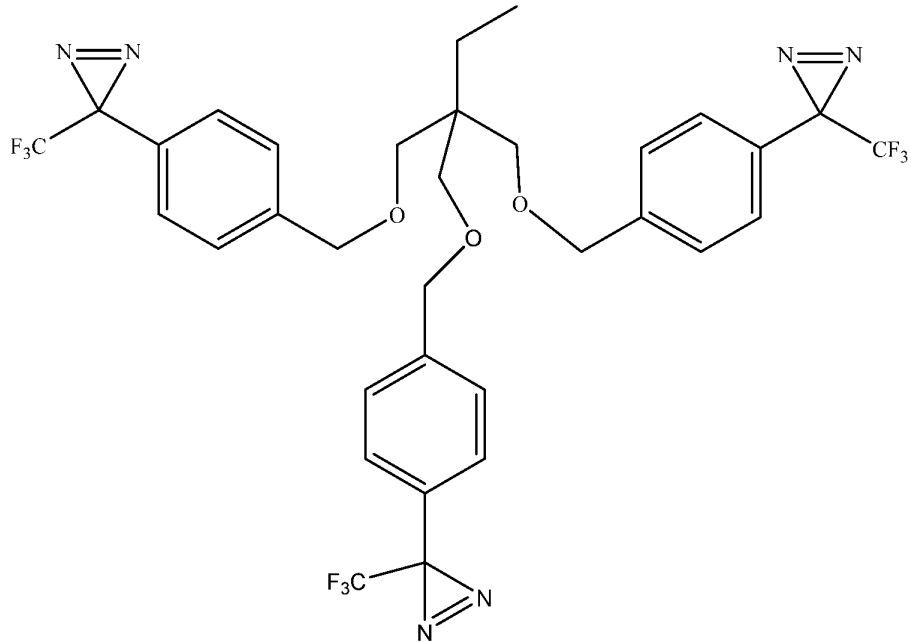


20

30

2-(ペルフルオロエチル)-2-((4-((3-(トリフルオロメチル)-3H-ジアジリン-3-イル)ベンゾイル)オキシ)メチル)プロパン-1,3-ジイルビス(4-((3-(トリフルオロメチル)-3H-ジアジリン-3-イル)ベンゾエート)、

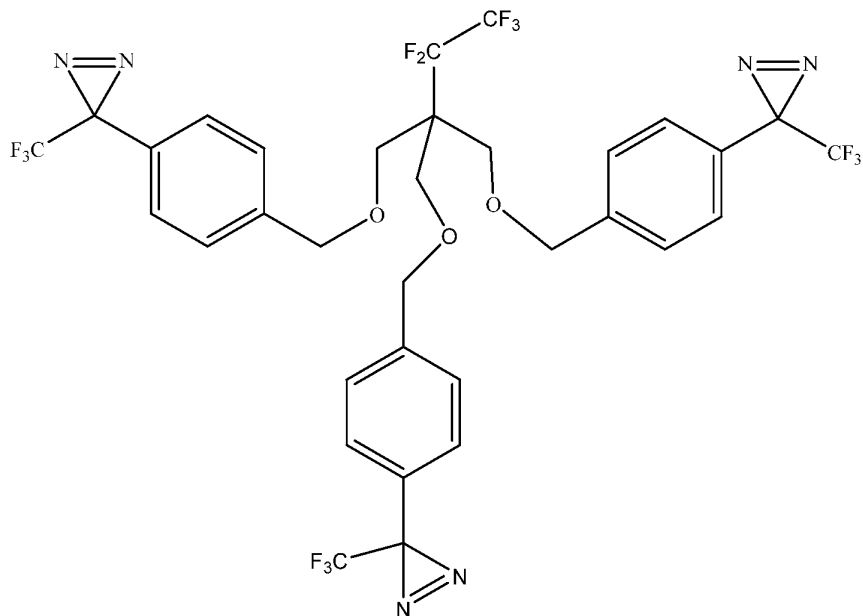
【化 2 2 - 2】



10

3,3'-((2-エチル-2-((4-(3-(トリフルオロメチル)-3H-ジアジリン-3-イル)ベンジル)オキシ)メチル)プロパン-1,3-ジイル)ビス(オキシ))ビス(メチレン))ビス(4,1-フェニレン))ビス(3-(トリフルオロメチル)-3H-ジアジリン)、および、

20



30

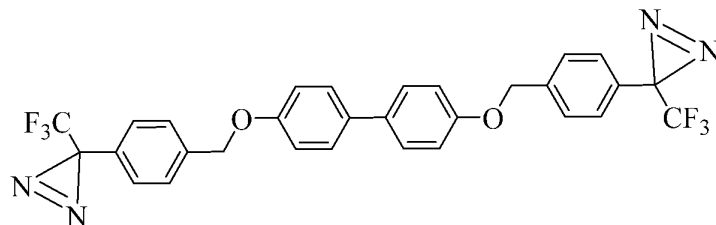
3,3'-((2-(ペルフルオロエチル)-2-((4-(3-(トリフルオロメチル)-3H-ジアジリン-3-イル)ベンジル)オキシ)メチル)プロパン-1,3-ジイル)ビス(オキシ))ビス(メチレン))ビス(4,1-フェニレン))ビス(3-(トリフルオロメチル)-3H-ジアジリン)。

40

【0048】

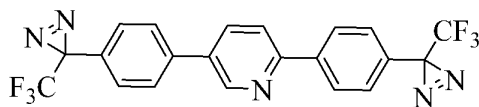
本発明のさらなる実施形態では、本発明のジアジリン化合物の例としては、限定されるものではないが、以下のものが挙げられ得る。

【化 2 3 - 1】

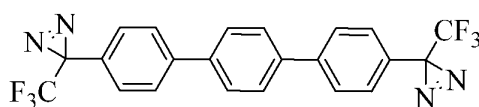


4,4'-ビス (4- (3- (トリフルオロメチル) -3H-ジアジリン-3-イル) ベンジル) オキシ -1,1'-ビフェニル、

10

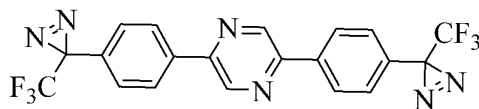


2,5-ビス (4- (3- (トリフルオロメチル) -3H-ジアジリン-3-イル) フェニル) ピリジン、

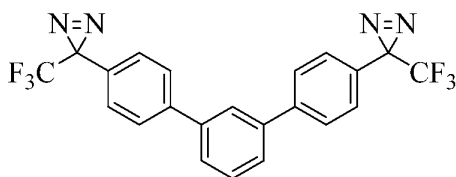


4,4''-ビス (3- (トリフルオロメチル) -3H-ジアジリン-3-イル) -1,1':4',1''-ターフェニル、

20

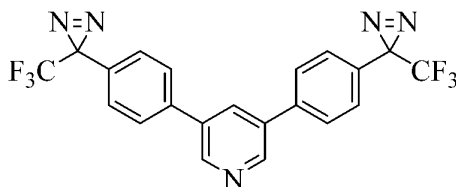


2,5-ビス (4- (3- (トリフルオロメチル) -3H-ジアジリン-3-イル) フェニル) ピラジン、



4,4''-ビス (3- (トリフルオロメチル) -3H-ジアジリン-3-イル) -1,1':3',1''-ターフェニル、

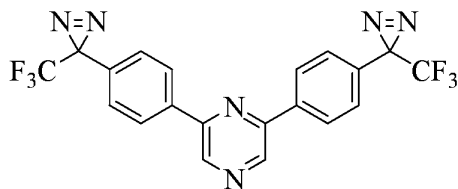
30



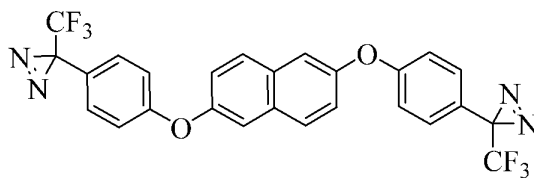
3,5-ビス (4- (3- (トリフルオロメチル) -3H-ジアジリン-3-イル) フェニル) ピリジン、

40

【化 2 3 - 2】

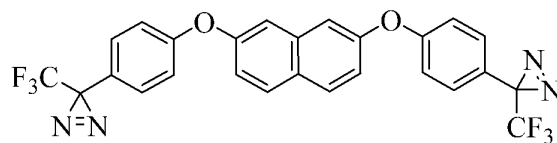


2,6-ビス (4- (3- (トリフルオロメチル) -3H-ジアジリン-3-イル) フェニル) ピラジン、



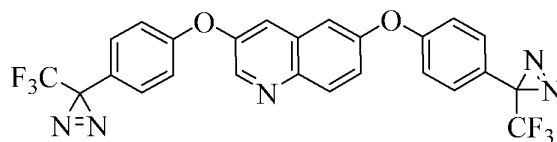
10

2,6-ビス (4- (3- (トリフルオロメチル) -3H-ジアジリン-3-イル) フェノキシ) ナフタレン、

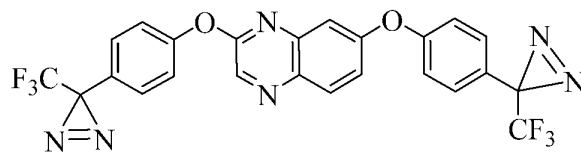


20

2,7-ビス (4- (3- (トリフルオロメチル) -3H-ジアジリン-3-イル) フェノキシ) ナフタレン、



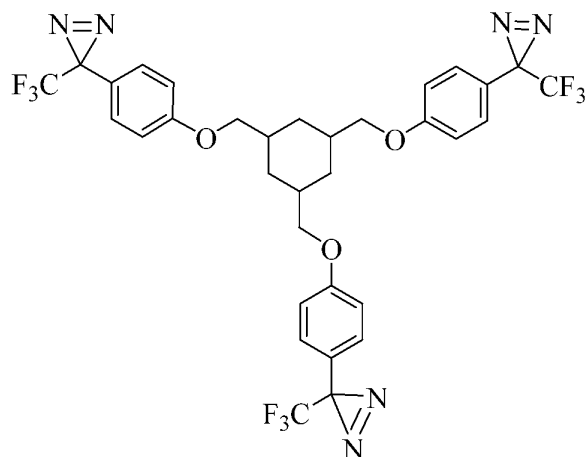
3,6-ビス (4- (3- (トリフルオロメチル) -3H-ジアジリン-3-イル) フェノキシ) キノリン、



30

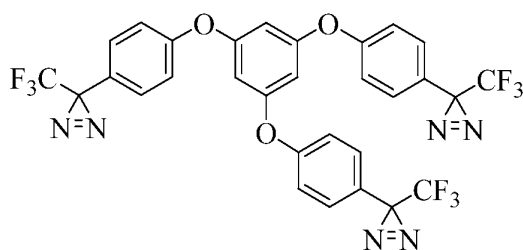
2,7-ビス (4- (3- (トリフルオロメチル) -3H-ジアジリン-3-イル) フェノキシ) キノキサリン、

【化 2 3 - 3】



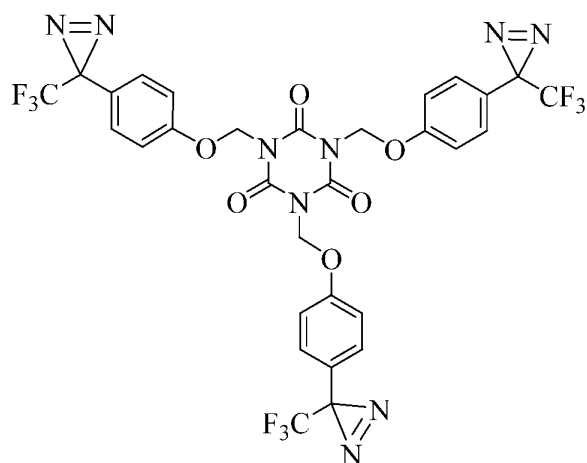
10

1,3,5-トリス（4-（3-（トリフルオロメチル）-3H-ジアジリン-3-イル）フェノキシ）メチル）シクロヘキサン、



20

1,3,5-トリス（4-（3-（トリフルオロメチル）-3H-ジアジリン-3-イル）フェノキシ）ベンゼン、

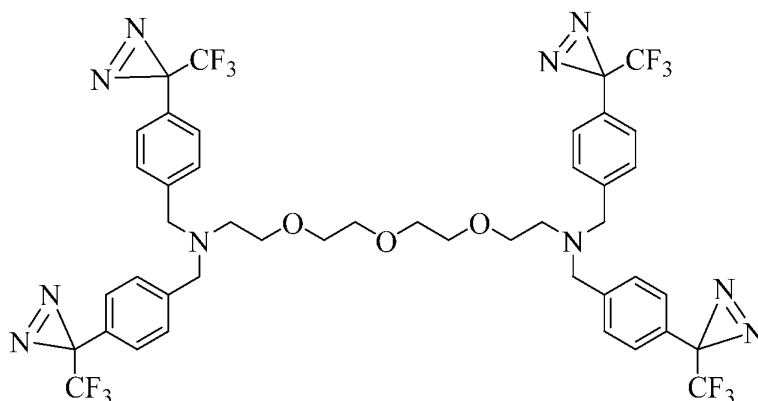


30

1,3,5-トリス（4-（3-（トリフルオロメチル）-3H-ジアジリン-3-イル）フェノキシ）メチル）-1,3,5-トリアジナン-2,4,6-トリオン、 および、

40

【化 2 3 - 4】



10

2,2'-（（オキシビス（エタン-2,1-ジイル））ビス（オキシ））ビス（N、N-ビス（4-（3-（トリフルオロメチル）-3H-ジアジリン-3-イル）ベンジル）エタン-1-アミン）。

【0049】

本発明の化合物は、当業者に公知の手順のいずれかにより合成可能である。具体的には、以上に述べたように、式（I）で示される化合物のいくつか、および本発明の化合物の調製に使用される出発材料のいくつかは、それ自体、公知であるかまたは市販されている。また、本発明の化合物、および前駆体化合物のいくつかは、文献に報告されているおよび本明細書にさらに記載される類似の化合物の調製に用いられる方法によっても調製し得る。たとえば、K.Simonton et al., RadTech e/5, 2006, Technical Proceedings、および H. Mehenni et al., Aust. J. Chem. 2012, 65, 193-201 を参照されたい。それらすべての関連部分は参照により本明細書に援用されている。

20

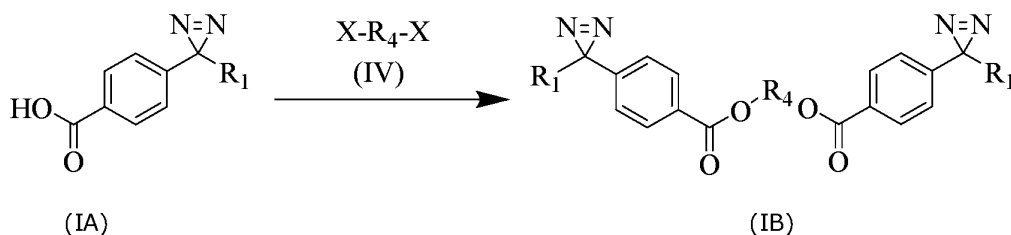
【0050】

より具体的には、本明細書に開示された化合物は、以下のスキーム 1～2 の手順に従って合成可能である。スキーム 1 中、 R_1 、 R_4 は式（I）について定義した通りであり、 R_2 は R_1 と同様であり、 Ar_1 および Ar_2 は両方ともフェニルであり、かつ L は $-C(O)O-R_4-O(CO)-$ であり、これは式（IB）で示される化合物として表される。スキーム 2 中、 L は $-R_4-O-R_4-$ であり、かつ他の置換基はすべてスキーム 1 と同様である。式（II）で示される化合物の調製するために、類似の手順を利用することが可能である。また、本明細書に定義される他の L 、 R_3 、 Ar_1 、 Ar_2 、および Ar_3 基を有する式（I）または（II）で示される種々の他の化合物を作製するために、類似の手順および/または当技術分野で公知の他の手順を用いることが可能である。

30

【化 2 4】

スキーム 1



40

【0051】

スキーム 1 では、式（IA）で示される化合物を式（IV）で示される化合物と反応させる。式中、 X は、ハロゲン（たとえば、塩素、臭素、もしくはヨウ素）または脱離基、たとえば、メシレート、トシレート、アセテートなどである。この反応は、当技術分野で

50

公知の手順のいずれかにより行うことが可能である。たとえば、式(ⅠA)で示される化合物の溶液を、Xがヨウ素である式(ⅠV)で示される化合物と、適切な溶媒中、適切な塩基の存在下で反応させることが可能である。適切な溶媒としては、アセトンなどのケトン溶媒、またはジクロロメタンなどのハロゲン化溶媒、またはそれらを組み合わせた混合物が挙げられる。適切な塩基としては、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の炭酸塩または重炭酸塩、たとえば、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウムなどが挙げられる。反応は、室温、室温未満、または室温超の条件で、適切には、ジアジリン基が影響を受けないようにするために暗条件または黄色光条件で行うことができる。一般に、反応温度は、約 - 20 ~ 60 の範囲内であり得るが、作製されるビス - 、トリス - 、またはテトラキス - ジアジリンのタイプに応じて、より高い温度を採用することもできる。

10

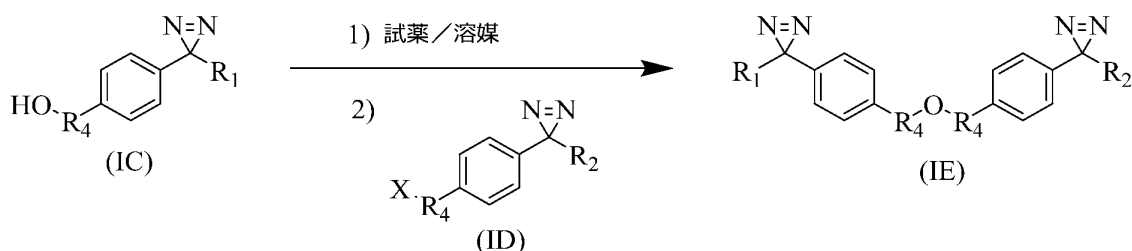
【0052】

スキーム2には、本発明の化合物、すなわち、Lが - R₄ - O - R₄ - である式(ⅠE)で示される化合物の調製がさらに例示されている。この場合も、式(ⅠE)で示される化合物を調製するために、公知の手順および/またはその変法のいずれかを利用することが可能である。スキーム2では、式(ⅠC)で示される化合物を適切な反応条件下において式(ⅠD)で示される化合物と反応させて、式(ⅠE)で示される化合物を形成する。典型的には、テトラヒドロフラン(THF)やジエチルエーテルなどのエーテル溶媒の存在下、適切な塩基またはアルカリ金属の存在下でかかる反応を行って式(ⅠC)で示される化合物のアルカリ金属塩を形成し、次いで、これを式(ⅠD)で示される化合物と反応させる。式中、Xは、ハロゲン(たとえば、塩素、臭素、もしくはヨウ素)または脱離基、たとえば、メシレート、トシレート、アセテートなどである。たとえば、THFなどの溶媒中において式(ⅠC)で示される化合物を水酸化ナトリウムと反応させて対応するナトリウム塩を形成し、次いで、これをXが臭素である式(ⅠD)で示される化合物と反応させて式(ⅠE)で示される化合物を形成することが可能である。この反応は、室温、室温未満、または室温超の条件で、適切には、ジアジリン基が影響を受けないように暗条件または黄色光条件で行うことが可能である。一般に、反応温度は約 - 20 ~ 120 の範囲内であり得る。

20

【化25】

スキーム2



30

【0053】

同様に、有機化学分野の当業者であればわかるように、適切な出発材料および試薬を利用して式(Ⅰ)または(ⅠI)で示される種々の他の化合物を調製することが可能である。

40

【0054】

本明細書に記載されるように、本発明の化合物、特に上記式(Ⅰ)および(ⅠI)で示される化合物は、適切な放射線で露光したときにカルベン前駆体としてきわめて効果的である。そのため、以下にさらに詳述し、具体例を示すように、光架橋剤として有用である。

【0055】

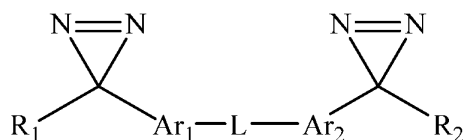
< 光現像性組成物 >

本発明の他の側面において、

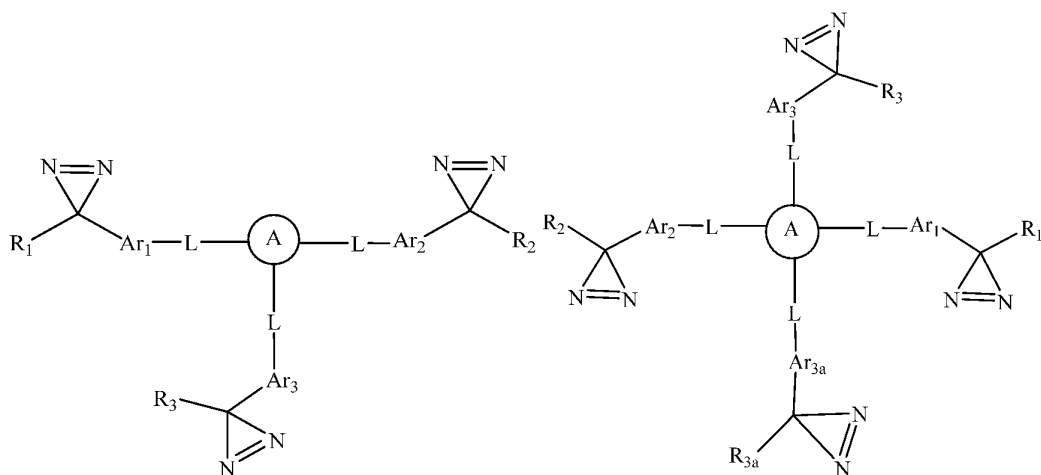
50

カルベンと反応してカルベン挿入生成物を形成可能なポリマーと、
式 (I) または (II) :

【化 2 6】



(I)



(II)

(IIA)

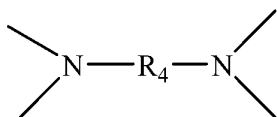
(式中、

A は、炭素、ケイ素、酸素、または窒素の中心コア部分であり、

L は、結合または 2 価結合または以下の基、すなわち、

- C (O) O - R₄ - O C (O) - 、 - C (O) O - R₄ - 、 - R₄ - O C (O) - R₄ - 、 - C (O) - R₄ - O C (O) - 、 - C (O) - R₄ - 、 - R₄ - C (O) - R₄ - 、 - O - R₄ - O C (O) - 、 - O - R₄ - O - 、 - O - R₄ - 、 - R₄ - O - R₄ - 、 - C (O) N R₅ - R₄ - O C (O) - 、 - C (O) N R₅ - R₄ - N R₅ C (O) - 、 - C (O) N R₅ - R₄ - 、 - R₄ - N R₅ C (O) - R₄ - 、 - C (O) - R₄ - N R₅ C (O) - 、 - N R₅ - R₄ - O C (O) - 、 - N R₅ - R₄ - N R₅ C (O) - 、 - N R₅ - R₄ - 、 - R₄ - N R₅ - R₄ - 、 - N R₅ - R₄ - N R₅ - 、 - R₄ - 、 および

【化 2 7】



から選択されるスペーサー基であり、ここで、各 R₄ は、同一であっても異なってもよく、(C₁ ~ C₁₂) アルキル、(C₃ ~ C₁₂) シクロアルキル、(C₆ ~ C₁₂) アリール、(C₆ ~ C₁₂) アリール (C₁ ~ C₁₂) アルキル、(C₆ ~ C₁₀) ヘテロアリール、(C₆ ~ C₁₀) ヘテロアリール (C₁ ~ C₁₂) アルキル、- (CH₂ - CH₂ - O)_a - (ここで、a は 1 ~ 10 の整数であり、ただし、R₄ が - (CH₂ - CH₂ - O)_a - であるとき、上記基の酸素末端は、炭素またはケイ素のいずれかを含有する結合基にのみ結合される) から独立して選択される 2 価基であってハロゲン、- OH、(C₁ ~ C₄) アルキル、(C₁ ~ C₄) アルコキシ、(C₆ ~ C₁₀) アリール、(C₆ ~ C₁₀) アリールオキシ、(C₆ ~ C₁₂) アラルキル、および (C₆ ~ C₁₂) アラルキルオキシから選択される基で置換されていてもよく、かつ R₅ は水素、(C₁ ~ C

6) アルキル、(C₆ ~ C₁₀) アリール、または(C₆ ~ C₁₀) アラルキルであり、R₁、R₂、R₃、およびR_{3a}は、同一であるかまたは異なり、それぞれ独立して、(C₁ ~ C₁₂) アルキル(アルキル上の水素の一部はフッ素で置換されている)、(C₁ ~ C₁₂) ペルフルオロアルキル、(C₆ ~ C₁₂) アリール、(C₆ ~ C₁₂) アリール(C₁ ~ C₁₂) アルキル(アルキル上の水素の一部はフッ素で置換されている)、および(C₆ ~ C₁₂) アリールペルフルオロ(C₁ ~ C₁₂) アルキルから選択され、かつ

Ar₁、Ar₂、Ar₃、およびAr_{3a}は、同一であるかまたは異なり、それぞれ独立して(C₆ ~ C₁₂) アリーレン基または(C₆ ~ C₁₂) ヘテロアリーレン基から選択され、ここで、前記基は、ハロゲン、-OH、(C₁ ~ C₄) アルキル、(C₁ ~ C₄) アルコキシ、(C₆ ~ C₁₀) アリール、(C₆ ~ C₁₂) アリールオキシ、(C₆ ~ C₁₂) アリール(C₁ ~ C₄) アルキル、および(C₆ ~ C₁₂) アリール(C₁ ~ C₄) アルキルオキシから選択される基で置換されていてもよい)

で示される化合物と、

キャリア溶媒と、

を含む光現像性組成物もまた提供される。

【0056】

本発明のこの側面において、なんら限定されるものではないが、本明細書に記載の式(I)または(II)で示されるジアジリン化合物のいずれか1種以上を利用可能であることに留意されたい。さらに、式(I)または(II)で示されるジアジリン化合物から形成されたカルベンと反応可能なポリマーのいずれか1種以上を用いて本発明の光現像性組成物を形成可能であることに留意されたい。すなわち、式(I)または(II)で示される1種以上の化合物を含有する光現像性組成物を適切な放射線で露光すると、式(I)または(II)で示される化合物は高活性カルベンを形成する。この高活性カルベンは、カルベンの挿入を可能にするポリマー中に存在し得るOH、NH、CHもしくはオレフィン基またはいずれかの他の官能基に容易に挿入されて対応するカルベン挿入生成物を形成可能であり、そして式(I)または(II)で示される化合物が少なくとも2個のジアジリン官能基を有することから架橋を引き起こし得る。本発明の組成物は放射線の露光により常に架橋を引き起こすので、該露光領域は露光により架橋されて溶解性が低下し、その結果、光パターンニング可能なマスクを用いて画像露光を行う際に画像の形成を促進する。したがって、本発明の組成物は、フォトリソグラフィー画像を形成する「ネガ型」組成物として使用可能である。

【0057】

様々な他の公知の「カルベン前駆体」もまた、本発明の式(I)または(II)で示される1種以上の化合物と組み合わせて使用可能であることにも留意されたい。種々のかかるカルベン前駆体は当技術分野において公知であり、また米国特許第8,530,212号明細書に具体的に開示されており、その関連部分は参照により本明細書に援用されている。簡潔に述べると、かかるカルベン前駆体にはジアゾ化合物およびその前駆体であるヒドラゾンが含まれる。様々なジアゾ化合物またはヒドラゾン化合物を、本発明の光現像性組成物と組み合わせて使用可能である。

【0058】

一実施形態において、本発明の組成物は、カルベンとの反応により架橋生成物を形成可能なポリマーを含む。式(I)または(II)で示される化合物から生成され、カルベンと反応可能なポリマーは、いずれも本発明の組成物において使用可能である。かかるポリマーの代表例としては、なんら限定されるものではないが、多糖類、ポリグリコシド、セルロース、ポリペプチド、タンパク質、ポリエステル、ポリエーテル、エポキシ樹脂、ポリアクリレート、ポリアクリル、ポリメタクリレート、ポリカーボネート、ポリケトン、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)、ポリアセタール、ポリアミド、ポリエーテルイミド、ポリイミド、ポリスルホン、ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリビニルおよびそのコポリマー、ポリ塩化ビニル(PVC)、ポリシラン、ポリシロキサン、ポリウレア

、ポリウレタン、ポリ乳酸、ポリ塩化ビニリデン、フッ素系ポリマー、ポリエチレンイミンまたはその塩をはじめとする天然または合成のポリマーが挙げられる。

【0059】

さらに他の実施形態では、光現像性組成物を形成するために採用し得るポリマーは、ポリシクロオレフィンポリマー、ポリアクリレート、

BUTACITE (登録商標) (DuPont 製)、MOWITAL (登録商標) (クラレ製)、または BUTVAR (登録商標) (イーストマン・ケミカル製) として市販されているポリビニルブチラール、

ポリビニルトリメチルシラン (PVTMS)、

水素化スチレン系ブロックコポリマー (クラレから SEPTON (登録商標) 2002 として市販されている)、

エチルセルロース、および

ポリ (4 - tert - ブチル - スチレン)

からなる群から選択される。

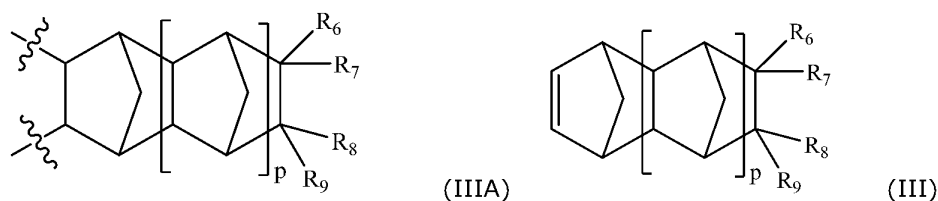
【0060】

他の実施形態では、上記ポリマーとしてポリシクロオレフィンポリマーが採用される。様々なシクロオレフィンポリマーが入手可能であり、それらはすべて、本発明の組成物において使用可能である。たとえば、本発明の組成物を形成するために、ZEONEX (登録商標) (日本ゼオン製) および TOPAS (登録商標) (Topas Advanced Materials Inc. 製) を使用可能である。

【0061】

他の実施形態では、本発明の組成物は、式 (IIIA) で示される少なくとも 1 種の繰返し単位を含むポリシクロオレフィンポリマーであるポリマーを含む。上記繰返し単位は、式 (III) で示されるモノマーから誘導される。

【化28】



(式中、

【化29】

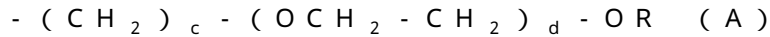


は、他の繰返し単位と結合する位置を表し、

p は、整数 0、1、または 2 であり、

R₆、R₇、R₈、および R₉ は、同一であるかまたは異なり、それぞれ互いに独立して、水素、線状または分岐状の (C₁ ~ C₁₆) アルキル、(C₁ ~ C₁₆) アルケニル、ヒドロキシ (C₁ ~ C₁₆) アルキル、ペルフルオロ (C₁ ~ C₁₂) アルキル、(C₃ ~ C₁₂) シクロアルキル、(C₆ ~ C₁₂) ビシクロアルキル、(C₇ ~ C₁₄) トリシクロアルキル、(C₆ ~ C₁₀) アリール、(C₆ ~ C₁₀) アリール (C₁ ~ C₃) アルキル、ペルフルオロ (C₆ ~ C₁₀) アリール、ペルフルオロ (C₆ ~ C₁₀) アリール (C₁ ~ C₃) アルキル、ジ (C₁ ~ C₂) アルキルマレイミド (C₃ ~ C₆) アルキル、ジ (C₁ ~ C₂) アルキルマレイミド (C₂ ~ C₆) アルコキシ (C₁ ~ C₂) アルキル、ヒドロキシ、(C₁ ~ C₁₂) アルコキシ、(C₃ ~ C₁₂) シクロアルコキシ、(C₆ ~ C₁₂) ビシクロアルコキシ、(C₇ ~ C₁₄) トリシクロアルコキシ、(C₁ ~ C₁₂) アルコキシ (C₁ ~ C₈) アルキル、(C₆ ~ C₁₀) アリールオキシ (C₁ ~ C₃) アルキル、(C₅ ~ C₁₀) ヘテロアリールオキシ (C₁ ~ C₃) アルキル

、(C₆ ~ C₁₀)アリールオキシ、(C₅ ~ C₁₀)ヘテロアリールオキシ、(C₁ ~ C₆)アシルオキシ、(C₁ ~ C₆)アシルオキシ、オキシラニル(C₀ ~ C₈)アルキル、オキシラニル(CH₂)_cO(CH₂)_d-、ハロゲン、または式(A)：



(ここで、

cは、整数0、1、2、3、または4であり、

dは、整数0、1、2、3、または4であり、かつ

Rは、線状または分岐状の(C₁ ~ C₆)アルキル、(C₅ ~ C₈)シクロアルキル、(C₆ ~ C₁₀)アリール、または(C₇ ~ C₁₂)アラルキルであり、上述の置換基はそれぞれ、ハロゲンまたはヒドロキシから選択される基で置換されていてもよい)で示される基から選択される。

10

【0062】

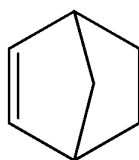
本発明の他の実施形態では、本発明の組成物において採用されるポリマーはシクロオレフィンポリマーであり、このポリマーは式(III A)で示される2種以上の異なる繰返し単位を含む。すなわち、採用されるポリマーはコポリマーまたはターポリマーのいずれかである。

【0063】

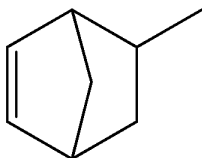
さらに、式(III)で示される公知のモノマーはいずれも本発明のこの側面において利用可能であることに留意されたい。式(IV)で示されるモノマーの代表的な例としては、なんら限定されるものではないが、以下のものが挙げられる。

20

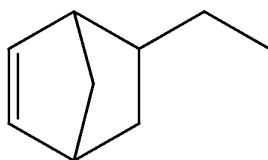
【化 3 0 - 1】



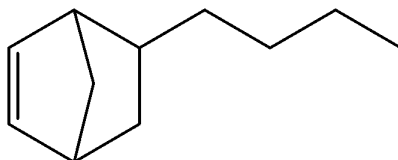
ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン (NB) 、



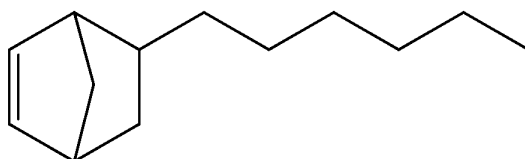
5-メチルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン (MeNB) 、



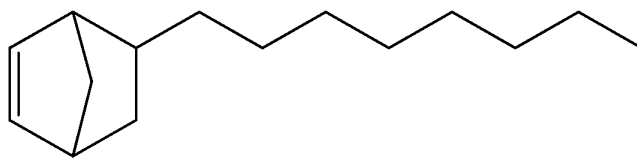
5-エチルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン (EtNB) 、



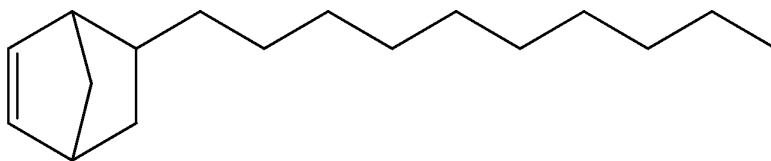
5-n-ブチルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン (BuNB) 、



5-ヘキシルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン (HexNB) 、



5-オクチルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン (OctNB) 、



5-デシルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン (DecNB) 、

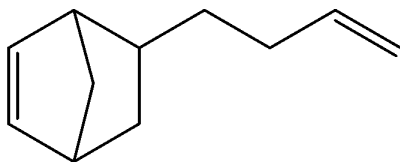
10

20

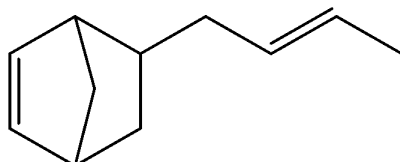
30

40

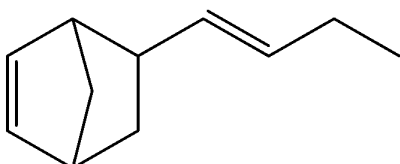
【化 30 - 2】



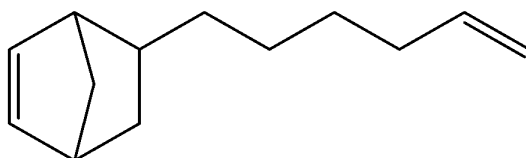
5- (ブト-3-エン-1-イル) ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン (1-ButenyINB) 、



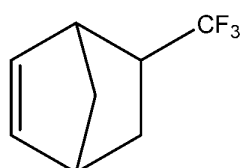
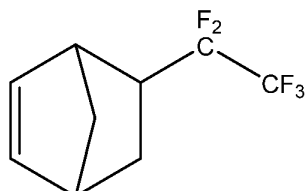
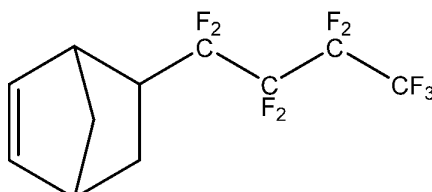
5- (ブト-2-エン-1-イル) ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン (2-ButenyINB) 、



5- (ブト-1-エン-1-イル) ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン (3-ButenyINB) 、



5- (ヘキサ-5-エン-1-イル) ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン (HexenyINB) 、

5-トリフルオロメチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン (CF₃NB) 、5-ペルフルオロエチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン (C₂F₅NB) 、5-n-ペルフルオロブチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン (C₄F₉NB) 、

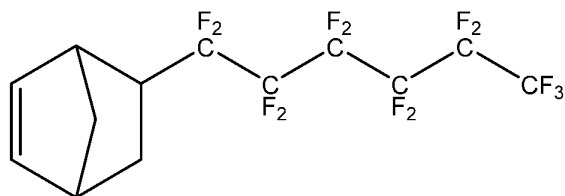
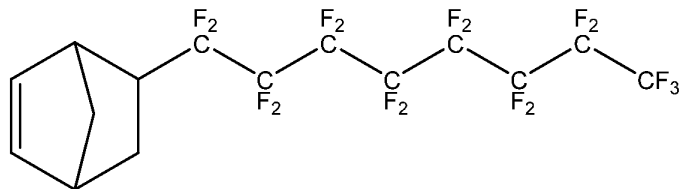
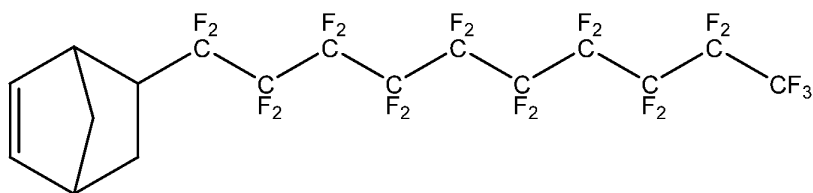
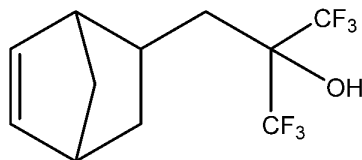
10

20

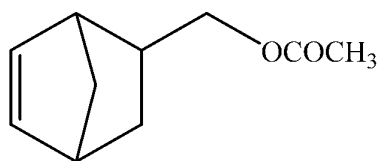
30

40

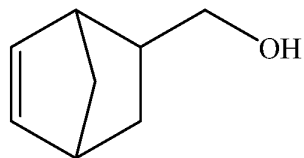
【化 3 0 - 3】

5-ペルフルオロヘキシルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン ($C_6F_{13}NB$)、5-ペルフルオロオクチルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン ($C_8F_{17}NB$)、5-ペルフルオロデシルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン ($C_{10}F_{21}NB$)、

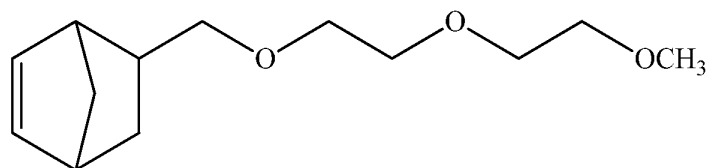
ノルボルネニル-2-トリフルオロメチル-3,3,3-トリフルオロプロパン-2-オール (HFANB)、



ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-イルメチルアセテート (MeOAcNB)、



ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-イルメタノール (MeOHNB)



5-((2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ)メチル)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン (NBTON)、

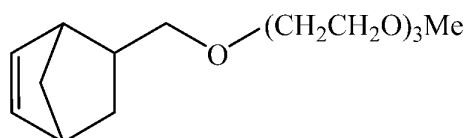
10

20

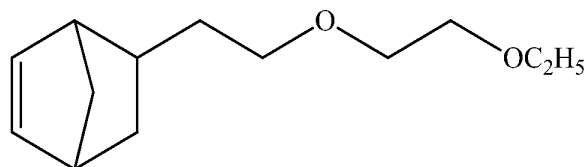
30

40

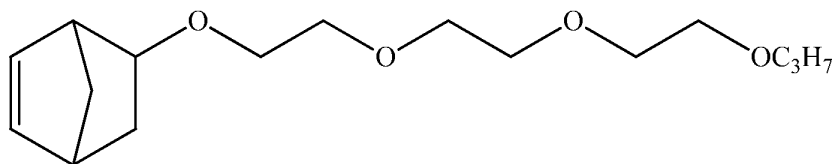
【化 3 0 - 4】



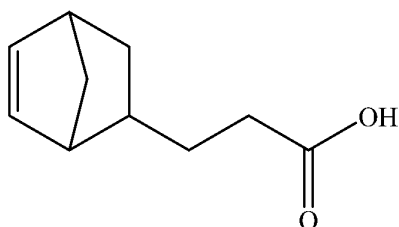
1- (ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-イル) -2,5,8,11-テトラオキサドデカン (NBTODD) 、



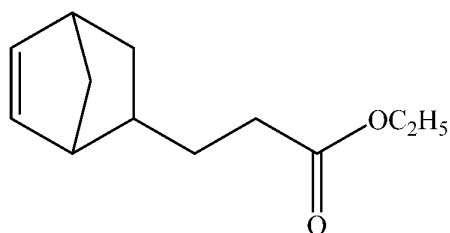
5- (2- (2-エトキシエトキシ) エチル) ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、



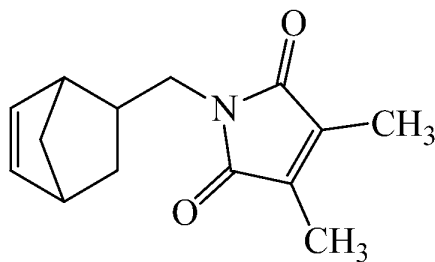
5- (2- (2- (2-プロポキシエトキシ) エトキシ) エトキシ) ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、



3- (ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-イル) プロパン酸 (NBetCOOH) 、



エチル 3- (ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-イル) プロパノエート (EPEsNB) 、



1- (ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-イルメチル) -3,4-ジメチル-1H-ピロール-2,5-ジオン (MeDMMINB) 、

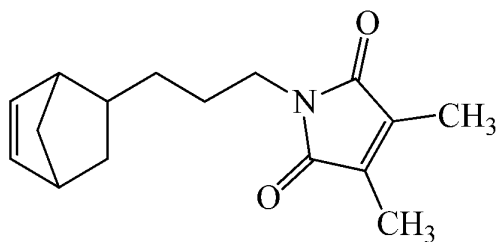
10

20

30

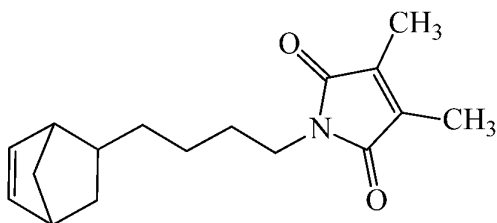
40

【化 3 0 - 5】

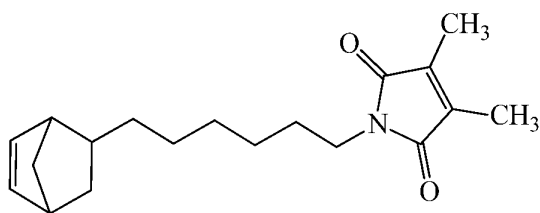


1-(3-(ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-イル)プロピル)-3,4-ジメチル-1H-ピロール-2,5-ジオン (PrDMMINB)、

10

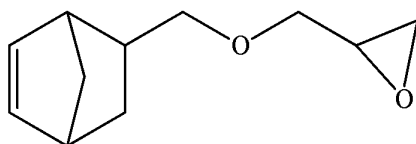


1-(4-(ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-イル)ブチル)-3,4-ジメチル-1H-ピロール-2,5-ジオン (BuDMMINB)、



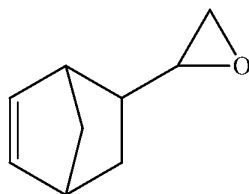
1-(6-(ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-イル)ヘキシル)-3,4-ジメチル-1H-ピロール-2,5-ジオン (HexDMMINB)、

20



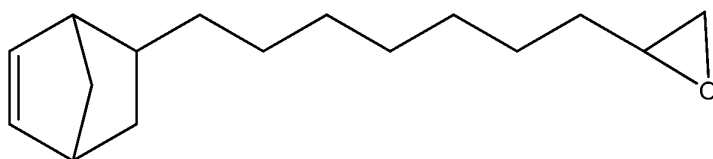
2-((ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-イルメトキシ)メチル)オキシラン (MGENB)、

30



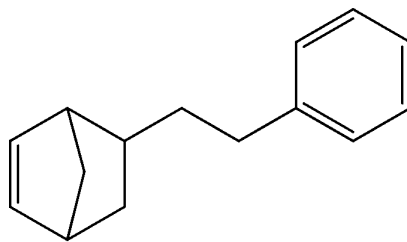
2-(ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-イル)オキシラン、

40



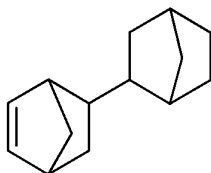
2-(7-(ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-イル)ヘプチル)オキシラン、

【化 3 0 - 6】

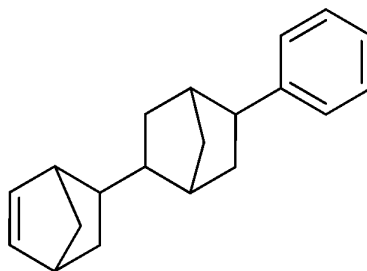


5-フェネチルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン (PENB) 、

10

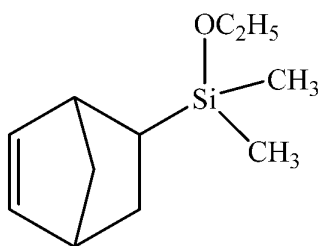


2-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-イル) ビシクロ[2.2.1]ヘプタン (本明細書では NBNBA ともいう。)、および、

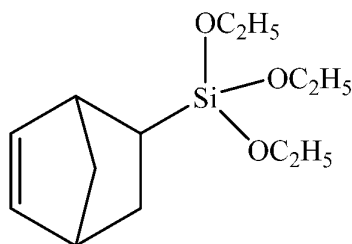


2- (ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-イル) -5-フェニル-ビスクロ[2.2.1]ヘプタン (本明細書では NBNBAPh ともいう。)、

20

ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-イル (エトキシ) ジメチルシラン (NBSiMe₂ (OEt)) 、

30



ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-イル (トリエトキシ) シラン (TESNB) 。

40

【 0 0 6 4】

この場合も、本明細書に記載の重合性モノマーはいずれも使用可能である。たとえば、重合性モノマーは以下のものからなる群から選択される。

50

ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン(NB)、
 5-ブチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン(BuNB)、
 5-ヘキシルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン(HexNB)、
 5-オクチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン(OctNB)、
 5-デシルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン(DecNB)、
 5-(ブト-3-エン-1-イル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン(1-ブ
 テニルNB)、
 5-(ブト-2-エン-1-イル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン(2-ブ
 テニルNB)、
 5-(ブト-1-エン-1-イル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン(3-ブ
 テニルNB)、
 5-ペルフルオロエチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン(C₂F₅NB)、
 5-n-ペルフルオロブチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン(C₄F₉NB
)、
 5-ペルフルオロヘキシルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン(C₆F₁₃NB
)、
 ノルボルネニル-2-トリフルオロメチル-3,3,3-トリフルオロプロパン-2-
 オール(HFANB)、
 1-(3-(ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-イル)プロピル)-3,
 4-ジメチル-1H-ピロール-2,5-ジオン(PrDMMINB)、
 1-(4-(ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-イル)ブチル)-3,4
 -ジメチル-1H-ピロール-2,5-ジオン(BuDMMINB)、
 1-(6-(ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-イル)ヘキシル)-3,
 4-ジメチル-1H-ピロール-2,5-ジオン(HexDMMINB)、
 5-フェネチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン(PENB)、
 5-((2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ)メチル)ビシクロ[2.2.1]ヘ
 プト-2-エン(NBTON)、
 ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-イル(エトキシ)ジメチルシラン(N
 BSiMe₂(OEt)、
 ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-イルメチルアセテート(MeOAcN
 B)、および
 ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-イルメタノール(MeOHNB)。

【0065】

式(III)で示されるモノマーから誘導されるポリマーは、一般に、当技術分野で公
 知の様々な手順により作製可能である。たとえば、パラジウム触媒やニッケル触媒などの
 遷移金属触媒を利用することにより、ビニル付加重合手順を介してポリマーを形成するこ
 とが可能である。米国特許第7,799,883号明細書を参照されたい。その関連部分
 は参照により本明細書に援用されている。

【0066】

さらに実施形態では、本発明の組成物は、無水マレイン酸と式(IIIA)で示され
 る少なくとも1種の繰返し単位とのコポリマーであるポリマーを含む。かかるコポリマー
 は、一般に、フリーラジカル重合条件により作製される。

【0067】

他のさらなる実施形態では、本発明の組成物は、無水マレイン酸と式(IIIA)で示
 されるモノマーとのコポリマーを含み、このコポリマーの無水マレイン酸環は、アルコー
 ルにより少なくとも部分的に開環される。たとえば、米国特許第8,715,900号明
 細書を参照されたい。その関連部分は参照により本明細書に援用されている。他の実施形
 態では、本発明の組成物は、無水マレイン酸と式(IIIA)で示されるモノマーとのコ
 ポリマーを含み、このコポリマーの無水マレイン酸環は、アミンにより少なくとも部分的
 に開環される。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 8 】

かかるコポリマーの例としては、限定されるものではないが、以下のものが挙げられる。

ビスクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エンと、*n* - ブタノールで開環した無水マレイン酸と、から誘導される繰返し単位を含有するコポリマー、および

5 - *n* - ペルフルオロブチルビスクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エンと、*n* - ブタノールで開環した無水マレイン酸と、から誘導される繰返し単位を含有するコポリマー。

【 0 0 6 9 】

本発明の組成物の形成に適した様々な他のポリマーの例は、限定されるものではないが、以下のものからなる群から選択し得る。

ポリ (5 - ヘキシルビスクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン) (ポリ (H e x N B))、

ポリ (5 - (ブト - 3 - エン - 1 - イル) ビスコロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン) (ポリ (1 - ブテニル N B))、

ポリ (5 - *n* - ペルフルオロブチルビスクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン) (ポリ (C₄F₉NB))、

ビスクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン (N B) とビスクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 - イル (エトキシ) ジメチルシラン (N B S i M e₂ (O E t)) とのコポリマー、

ノルボルネニル - 2 - トリフルオロメチル - 3 , 3 , 3 - トリフルオロプロパン - 2 - オール (H F A N B) とビスクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 - イルメタノール (M e O H N B) とのコポリマー、および

ビスクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エンと、*n* - ブタノールで開環した無水マレイン酸と、から誘導される繰返し単位を含有するコポリマー。

【 0 0 7 0 】

本発明の組成物を形成するために利用されるポリマーは、一般に、少なくとも約 3 , 0 0 0 の数平均分子量 (M_w) を呈する。他の実施形態では、本発明の組成物で利用されるポリマーは少なくとも約 1 0 , 0 0 0 の M_w を有する。さらに他の実施形態では、本発明の組成物で利用されるポリマーは少なくとも約 5 0 , 0 0 0 の M_w を有する。いくつかの他の実施形態では、本発明のポリマーは少なくとも約 1 0 0 , 0 0 0 の M_w を有する。いくつかの他の実施形態では、本発明のポリマーは、約 1 0 0 , 0 0 0 ~ 5 0 0 , 0 0 0 の範囲内の M_w を有する。ポリマーの重量平均分子量 (M_w) は、公知の技術のいずれかにより、たとえば、分布の狭い標準ポリスチレンで校正された示差屈折率検出器などの適切な検出器および校正標準を備えたゲル浸透クロマトグラフィー (G P C) などにより、決定可能である。

【 0 0 7 1 】

すでに上述したように、本発明の組成物は、式 (I) または (I I) で示される 1 種以上の化合物を含む。さらに記載されるように、本明細書に列挙された化合物はいずれも、なんら限定されることなく、本発明の組成物の形成に使用可能である。

【 0 0 7 2 】

本発明の組成物の成分をすべて溶解可能な溶媒はいずれも、キャリア溶媒として使用可能である。かかる溶媒の代表的な例としては、たとえばエタノール、イソプロパノール、ブタノールなどのアルコール；たとえばアセトン、メチルエチルケトン (M E K)、シクロヘキサノン、シクロペンタノンなどのケトン溶媒；たとえばデカン、トルエン、*p* - メンタンなどの炭化水素溶媒；たとえばベンジルアセテート、酢酸エチルなどのエステル溶媒；たとえばジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル (P G M E)、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (P G M E A) などのグリコールおよびエーテル溶媒；種々の他の溶媒、たとえば、*N* - メチル - 2 - ピロリドン (N M P)、 γ - ブチロラクトン (G B L)、*N*, *N* - ジメチルアセトアミド、*N*, *N* - ジメチルホルムアミド (D M F)、アニソール、メチル 3 - メトキシプロピ

10

20

30

40

50

オネート、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）、３－エトキシ－１，１，１，２，３，４，４，５，５，６，６，６－ドデカフルオロ－２－（トリフルオロメチル）ヘキサン（ＨＦＥ－７５００）、１，１，１，２，２，３，３，４，４－ノナフルオロ－４－メトキシブタン、１，１，１，２，２，３，４，４，４－ノナフルオロ－３－メトキシブタン、およびそれらの任意の組合せ混合物が挙げられる。

【００７３】

本発明の他の側面において、マイクロ電子デバイスまたは光電子デバイスを作製するための膜の形成方法がさらに提供される。この方法は、

本発明に係る組成物を適切な基材に塗布して膜を形成すること、

マスクを用いて適切な放射線で露光することにより膜をパターンニングすること、

露光後に膜を現像して光パターンを形成すること、および

適切な温度に加熱することにより膜を硬化させること、

を含む。

【００７４】

所望の基材に本発明の感光性組成物を塗布して膜を形成することは、本明細書に記載のおよび／または当業者に公知の塗布手順のいずれかにより、たとえば、スピン塗布により行うことが可能である。他の適切な塗布方法としては、なんら限定されるものではないが、スプレー塗布、ドクターブレード塗布、メニスカス塗布、インクジェット塗布、およびスロット塗布が挙げられる。適切な基材としては、電気デバイス、電子デバイス、または光電子デバイスに使用されるかまたは使用し得る任意の適切な基材、たとえば、半導体基

【００７５】

次いで、塗布された基材を、硬化させる前に、最初にソフトベークする。すなわち、キャスト溶媒の残渣の除去を促進するために、たとえば、約１～３０分間にわたり６０～１２０の温度に加熱する。ただし、他の適切な温度および時間を使用することも可能である。いくつかの実施形態では、基材は、硬化前に、２分間～１０分間にわたり約７０～約１００の温度で最初にソフトベークされる。加熱後、膜は、一般に、適切な波長の化学線で画像露光される。波長は、一般に、本明細書に記載のポリマー組成物で利用される式（Ⅰ）または（ⅠⅠ）で示されるジアジリン化合物の選択に基づいて選択される。とはいえ、一般に、かかる適切な波長は、水銀蒸気ランプにより生成され、利用される水銀蒸気ランプのタイプに応じて２００～４５０ｎｍである。「画像露光」という語句は、膜の露光部分および非露光部分のパターンが得られるようにマスク要素を介して露光することを意味することが理解されよう。

【００７６】

本発明に係る組成物から形成された膜の画像露光の後、現像プロセスが利用される。上述したように、本発明の組成物は、主に「ネガ型」組成物として機能する。すなわち、現像プロセスにおいて膜の非露光部分のみが除去され、マスク層のネガ画像が膜に残る。

【００７７】

適切な現像液の例には、無機アルカリ、たとえば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、アンモニアの水溶液、または有機塩基、たとえば、０．２６Ｎの水酸化テトラメチルアンモニウム（ＴＭＡＨ）、エチルアミン、トリエチルアミン、およびトリエタノールアミンの水溶液が含まれ得る。ＴＭＡＨの水溶液は、半導体産業において周知の現像液である。適切な現像液の例にはまた、有機溶媒、たとえば特に、ＰＧＭＥＡ、２－ヘプタノン、シクロヘキサノン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、メシチレン、およびブチルアセテート、またはこれらの溶媒を任意に組み合わせた混合物が含まれ得る。

【００７８】

このように、本発明のいくつかの実施形態は、画像露光後に得られた画像が塩基性水溶液を用いて現像される自己現像性膜を提供する。一方、本発明の他の実施形態では、得られた画像は有機溶媒を用いて現像される。どのタイプの現像液が利用されるかにかかわら

ず、画像の現像後、基材を濯いで過剰の現像液を除去する。典型的な濯ぎ剤は、水または適切なアルコールおよびそれらの混合物である。

【 0 0 7 9 】

したがって、いくつかの実施形態では、利用される現像液は、水酸化テトラメチルアンモニウム (T M A H) の水性現像液である。いくつかの他の実施形態では、利用される現像液は、デカン、p - メンタン、および 3 - エトキシ - 1 , 1 , 1 , 2 , 3 , 4 , 4 , 5 , 5 , 6 , 6 , 6 - ドデカフルオロ - 2 - (トリフルオロメチル) ヘキサン (H F E - 7 5 0 0) 、およびそれらの任意の組合せ混合物からなる群から選択される有機溶媒である。

【 0 0 8 0 】

上述した濯ぎの後、基材を乾燥させ、最後に現像膜を硬化させる。すなわち、画像を固定する。かかる反応は、一般に、残留材料の加熱および/または画像様でないブランケット露光により開始可能な、さらなる架橋反応である。かかる露光および加熱は、現像膜の具体的用途に適するように見いだされた個別の工程であってもよく、組合せでもよい。上記ブランケット露光は、一般に、画像露光で利用されるのと同じのエネルギー源を用いて行われるが、任意の適切なエネルギー源を利用可能である。加熱は、一般に、望ましい温度、たとえば、110℃ 超で数分間~1時間以上にわたって行われる。残留層が画像露光中に露光されている場合、画像固定は、一般に、露光により開始されたいずれの反応をも終了させるように調整された加熱工程により達成される。とはいえ、上述したように、追加のブランケット露光および加熱を利用することも可能である。しかしながら、最終硬化プロセスの選択は、形成されるデバイスのタイプにも関連し、したがって、残留層が接着層または構造として使用される場合、画像の最終固定は最終硬化でないこともありうることを認識すべきである。

【 0 0 8 1 】

したがって、いくつかの実施形態では、得られた画像膜または画像層は、パターンングされて現像された基材を約120℃ ~ 約250℃ の温度で約20分間~約240分間にわたって加熱することにより硬化される。いくつかの他の実施形態では、かかる硬化は、約130℃ ~ 約200℃ の温度で約30分間~約180分間にわたって行われる。さらにいくつかの他の実施形態では、かかる硬化は、約150℃ ~ 約180℃ の温度で約60分間~約120分間にわたって行われる。最後に、本発明のいくつかの他の実施形態では、硬化は、約5℃ / 分のインクリメンタル昇温で約130℃ ~ 約200℃ の温度で約1~3時間にわたって行われる。

【 0 0 8 2 】

デバイスは、本発明のアルカリ可溶性感光性樹脂組成物の実施形態を用いて、高耐熱性、適切な吸水率、高透明度、および低誘電率を有することを特徴とする層を形成することにより作製される。また、かかる層は、一般に、硬化後において、有利な弾性係数を有する。

【 0 0 8 3 】

すでに述べたように、本発明に係る感光性組成物の実施形態の例示的な用途としては、再配線層、ダイアタッチ接着剤、ウエハボンディング接着剤、絶縁膜 (層間誘電体層) 、保護膜 (パッシベーション層) 、機械的緩衝膜 (応力緩衝層) 、または様々な半導体デバイス用、プリント配線ボード用の平坦化膜が挙げられる。かかる実施形態の特定の用途は、単層または多層の半導体デバイスを形成するためのダイアタッチ接着剤、半導体デバイス上に形成される誘電体膜、パッシベーション膜上に形成される緩衝コート膜、半導体デバイス上に形成された回路を覆うように形成される層間絶縁膜を含む。

【 0 0 8 4 】

有利なことに、このたび、本発明の感光性組成物は、チップスタック用途などで半導体チップを互いにボンディングするための接着剤層を形成するのに有用でありうるということが見いだされた。たとえば、かかる目的に使用される再配線層は、本発明の感光性接着剤組成物の硬化生成物で構成される。驚くべきことに、このたび、上記接着剤層は、単層構造で

あるにもかかわらず、基材への十分な接着性を示すのみならず、硬化工程に起因して生じる有意な応力がないことが見いだされた。したがって、いまや、チップを積層体として含むフィルムが望ましくないほど厚い層となる事態を回避することが可能でありうる。さらに、本発明に従って形成された積層体は、熱膨張差などにより引き起こされる層間の応力集中の緩和を達成可能であるという点で信頼性があることが観測された。結果として、高さが小さく信頼性の高い半導体デバイスを得ることが可能である。すなわち、低アスペクト比で薄いデバイスを得ることが可能である。かかる半導体デバイスは、たとえばモバイルデバイスのように内容積が非常に小さくかつ持ち運びながら使用される電子機器において特に有利である。さらに有利なことに、本発明を実施することにより、いまや、これまで達成できなかった小型化、薄型化、および軽量化のレベルを備えた様々な電子デバイスを形成可能である。そして、かかる半導体デバイスの機能は、該デバイスが揺動や落下などの荒っぽい操作を受けても容易には損なわれない。

10

【0085】

したがって、本発明の実施形態のいくつかでは、本明細書に記載の感光性組成物を硬化することにより得られる硬化生成物もまた提供される。他の実施形態では、本明細書に記載の本発明の硬化生成物を含む光電子デバイスまたはマイクロ電子デバイスもまた提供される。

【0086】

有利なことに、本発明の組成物は、本明細書に記載されるように、誘電率が低い（一般に3.9未満）という特徴を有することも見いだされた。したがって、実施形態のいくつかの実施形態では、本発明の組成物から得られる硬化生成物は、1 MHzで3.6以下の誘電定数を呈する。いくつかの他の実施形態では、本発明の組成物から得られる硬化生成物は、1 MHzで3.2以下の誘電定数を呈する。さらにいくつかの他の実施形態では、本発明の組成物から得られる硬化生成物は、1 MHzで3.0以下の誘電定数を呈する。

20

【0087】

以下の実施例は、本発明のある特定の化合物/モノマー、ポリマー、および組成物の調製方法および使用方法の詳細な説明である。詳述した調製法は、以上に示されるより一般的に説明された調製方法の範囲内に含まれ、それを例証する役割を果たす。実施例は、単に例示を目的として提供されたものにすぎず、本発明の範囲を限定することを意図したものではない。実施例でおよび本明細書全体を通じて用いられる場合、モノマーと触媒との比はモル対モル基準に基づく。

30

【0088】

以下の実施例により本発明をさらに説明するが、これらは例示を目的として提供されたものであり、本発明の範囲をなんら限定するものではない。

【実施例】

【0089】

本発明の実施形態のいくつかを例示するために利用した化合物、機器、および/または方法のいくつかを記載する際、次の略号を以上および以下で用いた。NB：ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、1-ブテニルNB：5-(ブト-3-エン-1-イル)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、NB Si Me₂(OEt)：ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-イル(エトキシ)ジメチルシラン、MeOAcNB：ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-イルメチルアセテート、MeOHNB：ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-イルメタノール、HFANB：ノルボルネニル-2-トリフルオロメチル-3,3,3-トリフルオロプロパン-2-オール、HexNB：5-ヘキシルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、C₄F₉NB：5-ペルフルオロブチルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、EPESNB：エチル3-(ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-イル)プロパノエート、NBEtCOOH：3-(ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-イル)プロパン酸、MA：無水マレイン酸、NBTON：5-(2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ)メチル)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、d-IBU：ジイ

40

50

ソブチレン、ROMA：アルコールで開環した無水マレイン酸コポリマー、ROMI：アミンで開環した無水マレイン酸コポリマー、PGME：プロピレングリコールメチルエーテル、PGMEA：プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、EtOAc：酢酸エチル、HFE-7500：3-エトキシ-1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,6-ドデカフルオロ-2-(トリフルオロメチル)ヘキサン、NaH：水素化ナトリウム、DANFABA：N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)-ボレート、LiFABA：リチウム(ジエチルエーテル)テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート([Li(OEt)₂]₂·5)[B(C₆F₅)₄])、R.T.：室温、LC-MS：液体クロマトグラフィー-質量分析、GPC：ゲル浸透クロマトグラフィー、phr：樹脂基準の百分率。

10

【0090】

以下の実施例には、本発明の化合物の調製に利用される出発材料のいくつかを含めて本明細書に開示された種々の化合物の調製に使用される手順が記載されている。しかしながら、これらの実施例は、範囲を限定するものではなく本開示を例示することを意図したものであることに留意すべきである。

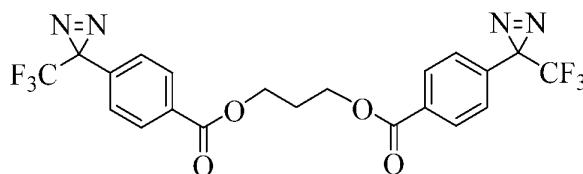
【0091】

<実施例1>

プロパン-1,3-ジイルビス(4-(3-(トリフルオロメチル)-3H-ジアジリン-3-イル)ベンゾエート)

【化31】

20



本明細書に記載の手順はすべて、黄色光条件下で行われた。撹拌子を備えた60mLクリンキャップボトルに4-[3-(トリフルオロメチル)-3H-ジアジリン-3-イル]安息香酸(2g、8.7mmol、2.5当量、TCI Americaから購入)を添加し、続いて、炭酸カリウム(2.4g、17.3mmol、5当量)およびアセトン(20mL)を添加した。このスラリーを撹拌しつつ、ジヨードプロパン(1.1g、3.5mmol、1当量)を添加した。反応混合物を20時間撹拌した。

30

【0092】

次いで、反応混合物を#4濾紙に通して濾過し、続いて、EtOAc(20mL)で希釈した。得られた溶液を水(3×10mL)で洗浄した。有機層を非常に小さい体積まで濃縮した(0.73g、回収率42%)。反応混合物のLC-MS分析により、254nmのUV検出器による面積パーセントに基づいて1:3の比で、次の2つの生成物、すなわち、目標化合物(M+1-2N₂=445)およびモノヨード副生成物である3-ヨードプロピル-4-(3-(トリフルオロメチル)-3H-ジアジリン-3-イル)ベンゾエート(M+1-N₂=371)が形成されたことが示された。さらなる精製を行うことなく混合物を使用した。

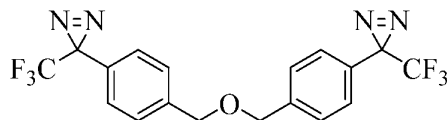
40

【0093】

<実施例2>

3,3'-((オキシビス(メチレン))ビス(4,1-フェニレン))ビス(3-(トリフルオロメチル)-3H-ジアジリン)

【化 3 2】



本明細書に記載の手順はすべて、暗所で行われた。磁気攪拌子を備えた 60 mL クリン
プキャップボトルに NaH (鉱油中 60% 分散液) (0.204 g、5.1 mmol、1
.1 eq) を添加した。ボトルをセプタムキャップでシールし、ペントニードル (20 ゲ
ージ) を追加した。THF (7 mL) を反応器内にシリンジ注入した。THF (3 mL) 10
中の 4 - [3 - (トリフルオロメチル) - 3 H - ジアジリン - 3 - イル] ベンジルアルコ
ール (1 g、4.6 mmol、TCI America から購入) の溶液をシリンジによ
り反応器に徐々に添加した (気泡が観察された)。この混合物を 10 分間攪拌し、続いて
、シリンジによりニート (neat) の 4 - [3 - (トリフルオロメチル) - 3 H - ジアジリ
ン - 3 - イル] ベンジルブロミド (1.3 g、4.6 mmol、TCI America
から購入) を添加した。反応混合物を室温で一晩攪拌した (20 h)。

【0094】

次いで、反応スラリーに水 (10 mL) を添加して二相混合物を得た。有機層を水性層
から除去し、水 (2 x 10 mL) で洗浄した。有機層を真空下で濃縮し、黄色油 / 固体混
合物として粗生成物を得た。その粗材料をシリカゲルカラム (3 cm x 26 cm) の上に 20
載せ、ヘキサン中 10% EtOAc で溶出させて 25 mL の画分を得た。画分 3, 4 を含
わせて濃縮し、標記化合物を黄色油 (1 g) として得た。LC - MS を行ったところ、2
54 nm 検出器による面積パーセントに基づいて最終生成物は 77% の純度であることが
示された ($M - 2N_2 = 358$)。 1H NMR (テトラクロロエタン d_2) : 7.45
(d, 4), 7.25 (d, 4), 4.61 (s, 2)。 ^{13}C NMR (テトラ
クロロエタン d_2) : 140.02、128.65、127.98、122.25 (q)
、71.64、71.44。

【0095】

B. ポリマー合成例

<< ポリマー実施例 >>

本発明の光現像性組成物を形成するための本明細書に記載の種々のポリマーは市販され
ており、入手したままの状態で使用した。また、官能化ノルボルネンモノマーを含有する
ビニル付加ポリマーは、当技術分野で公知の手順に従って作製可能である。かかるポリマ
ーの代表的な例のいくつかは、限定されるものではないが、以下で説明されている。

【0096】

< 実施例 3 >

ポリ (HexNB)

HexNB (1.6 Kg、9 モル)、シクロヘキサン (6.2 Kg)、および酢酸エチ
ル (3 Kg) を一緒に混合し、30 分間窒素スパージし、20 に冷却した。(6 - ト
ルエン) Ni (C_6F_5)₂ (12.2 g、0.025 モル) およびトルエン (250 g) 40
) をモノマー混合物に添加した。反応器温度を 40 まで上昇させ、混合物を 3 時間攪拌
した。残留触媒を除去し、ポリマーをイソプロパノール中に導入して沈殿させた。濾過に
よりポリマーを単離した後、80 の真空オープン中で乾燥させた。ポリマーを GPC に
よりキャラクタライズした。 M_w : 190000、 M_n : 75000

【0097】

< 実施例 4 >

NB/NBSiMe₂(OEt) (82/18) のコポリマー

ノルボルネン (60.2 g、0.64 モル)、NBSiMe₂(OEt) (31.4 g
、0.16 モル)、シクロヘキサン (546 g)、および酢酸エチル (223 g) を一緒
に混合し、30 分間窒素スパージし、そして 35 に加熱した。(6 - トルエン) Ni 50

(C_6F_5)₂ (5.54 g、0.011 mol) および酢酸エチル (50 g) をモノマー混合物に添加した。反応器温度を40℃まで上昇させ、混合物を2時間撹拌した。残留触媒を除去し、ポリマーをメタノール中に導入して沈殿させた。濾過によりポリマーを単離した後、50℃の真空オーブン中で乾燥させた。ポリマーをGPCおよび¹H NMRによりキャラクタライズした。 M_w : 89000、 M_n : 49,000、¹H NMRにより決定された組成: 82% ノルボルネン / 18% NB Si Me₂ (OEt)

【0098】

<実施例5>

HFANB / MeOHNB (63 / 37) のコポリマー

HFANB (1.81 Kg、6.6 mol)、MeOAcNB (728 g、4.4 mol)、DANFABA (28.8 g、0.04 mol)、ギ酸 (27.5 g、0.6 mol)、およびトルエン (2000 g) を反応器に仕込んだ。追加のMeOAcNB (200 g、1.2 mol) をシリンジポンプに仕込んだ。ドライボックス内で、パラジウム触媒としてパラジウム (アセチルアセトナト) (アセトニトリル)₂ テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート [Pd (acac) (CH₃CN)₂] B (C₆F₅)₄ (11.6 g) を、圧力シリンダーに仕込んだ。無水酢酸エチル (132 g) を圧力シリンダーに添加した。上記反応器内の溶液を窒素雰囲気下で70℃に加熱した。その加熱反応混合物に上記触媒溶液を移送した。触媒注入後、MeOAcNBを有する上記シリンジポンプを始動させ、所定のスケジュールに従って、すなわち、0.733 g/minで28分間、0.262 g/minで78分間、0.190 g/minで108分間、0.159 g/minで128分間、0.134 g/minで153分間、0.106 g/minで194分間、0.078 g/minで264分間、および0.068 g/minで303分間のスケジュールで、上記反応器にモノマーを添加した。上記所定のスケジュールの終了時点で、上記シリンジ中の残留MeOAcNBモノマーを廃棄した。触媒注入後の溶液を22時間混合した。ポリマー溶液を室温まで冷却した。残留触媒を除去し、MeOAcNB繰返し単位のアセトキシ基を加水分解により除去してポリマー骨格中にMeOHNB繰返し単位を形成した。ポリマー溶液をヘプタン中に導入して沈殿させ、70℃の真空オーブン中で乾燥させた。ポリマーをGPCおよび¹H NMRによりキャラクタライズした。 M_w : 3640、 M_n : 2,640、¹H NMRにより決定された組成: 63% HFANB / 37% MeOHNB。

【0099】

<実施例6>

ポリ (ブテニルNB)

トルエン (全溶液体積50 mL) 中のLiFABA ([Li (Et₂O)_{2.5}] [B (C₆F₅)₄]) (47.4 mg、0.054 mmol) およびブテニルノルボルネン (20 g、136 mmol) の溶液を70℃に加熱した。次いで、[(アリル)パラジウム (トリナフチルホスフィン) (トリフルオロアセテート)] (9.6 mg、0.014 mmol、0.01 M) のトルエン溶液を反応混合物に添加した。反応混合物を70℃で1時間撹拌した。反応混合物を室温まで冷却した。反応混合物をTHFで全体積100 mLに希釈し、MeOH (~10倍過剰) 中に注いだ。沈殿したポリマーを濾過し、次いで50℃の真空オーブン中で一晩乾燥させて白色粉末を得た。収量: 18 g、90%。ポリマーをGPCおよび¹H NMRによりキャラクタライズした。 M_w : 24,800、 M_w / M_n : 2.25。ブテニルペンダント基に関して末端オレフィンと異性化オレフィンとの比を¹H NMR方法により決定したところ、2.5対1であることが分かった。

【0100】

<実施例7>

ポリ (NBC₄F₉)

NBC₄F₉ (62.4 g、0.2 mol)、トリフルオロトルエン (52.4 g)、およびトルエン (15 g) を一緒に混合し、30分間窒素スパージし、そして25℃に加熱した。(⁶ -トルエン) Ni (C₆F₅)₂ (0.97 g、0.002 mol) およびト

ルエン (7 . 9 g) をモノマー混合物に添加した。混合物を 8 時間撹拌した。残留触媒を除去し、ポリマーをメタノール中に導入して沈殿させた。濾過によりポリマーを単離した後、75 の真空オープン中で乾燥させた。ポリマーを G P C によりキャラクタライズした。M_w : 2 1 0 0 0 0、M_n : 1 5 0 0 0 0。

【 0 1 0 1 】

< 実施例 8 >

n - B u O H で開環した N B / M A のコポリマー R O M A

無水マレイン酸 (M A、1 2 2 . 4 g、1 . 2 5 m o l)、2 - ノルボルネン (N B、1 1 7 . 6 g、1 . 2 5 m o l)、およびジメチル 2 , 2 ' - アゾビス (2 - メチルプロピオネート) (1 1 . 5 g、5 0 m m o l) を M E K (1 5 0 . 8 g) およびトルエン (7 7 . 7 g) に溶解させ、適切なサイズの反応容器に仕込んだ。その溶液を窒素で 1 0 分間スパージして酸素を除去し、次いで撹拌しながら 6 0 に加熱した。1 6 時間後、M E K (3 2 0 g) を反応混合物に添加した。得られた溶液を N a O H (1 2 . 5 g、0 . 3 1 m o l)、n - B u O H (4 6 3 . 1 g、6 . 2 5 m o l) の懸濁液に添加し、4 5 で 3 時間混合した。次いで、混合物を 4 0 に冷却し、プロトン化のために 8 8 % ギ酸 (4 9 g、0 . 9 4 m o l) で処理し、次いで、水で 3 回洗浄した。有機相を分離して残留モノマーをヘキサンで抽出した。抽出後、P G M E A を反応混合物に添加し、さらなる反応のため 1 2 0 に加熱した。サンプルを取り出してポリマーの溶解速度をモニターし、所望の溶解速度が達成されたら (0 . 2 6 N の T M A H 中、~ 8 0 0 n m / s e c)、反応混合物を冷却して P G M E A に溶媒交換した。開環ポリマーが 2 0 w t % 溶液として得られた (1 1 0 7 . 7 g)。上記ポリマーを G P C によりキャラクタライズした。M_w : 1 3 , 7 0 0、M_n : 7 , 4 0 0。上記ポリマー溶液をステンレス鋼製の反応器中で 1 2 0 に加熱した。反応混合物のアリコートを経時的に採取し、このポリマーの 0 . 2 6 N T M A H への溶解速度を決定した (表 1 参照)。5 時間後、所望の溶解速度が達成され、上記反応器を冷却した。上記溶液をロータリーエバポレーション (rotoevaporation) により固形分 ~ 2 1 % まで濃縮した。ポリマーを G P C によりキャラクタライズした。M_w : 1 1 , 6 0 0、M_n : 5 6 3 0。

【 0 1 0 2 】

【 表 1 】

表 1

反応時間 (hours)	溶解速度 (nm/sec)
0	705
2	380
4	298
5	213

【 0 1 0 3 】

実施例 8 A

n - B u O H で開環した N B / M A のコポリマー R O M A

この実施例 8 a では、実質的に実施例 8 を繰り返して 1 1 , 6 0 0 の M_w を有するポリマーを得た。

【 0 1 0 4 】

実施例 8 B

H F A N B / N B E t C O O H (7 5 / 2 5) のコポリマー

H F A N B (4 . 9 k g、1 7 モル)、E P E s N B (0 . 5 8 k g、3 . 1 モル)、トルエン (1 8 . 4 k g)、および D M E (2 . 4 k g) を反応器に仕込んだ。追加の E

P E s N B (0 . 5 8 k g 、 3 . 1 モル) およびトルエン (2 . 6 k g) を圧力シリンダーに仕込んだ。ドライボックス中で (⁶ - トルエン) N i (C ₆ F ₅) ₂ (1 1 6 g) を圧力シリンダーに仕込んだ。無水トルエン (1 k g) を無空気状態で圧力シリンダーに添加した。反応器内の溶液を窒素で 1 5 分間スパージし、次いで、5 0 ° に加熱した。 (⁶ - トルエン) N i (C ₆ F ₅) ₂ 溶液を 1 9 4 g / m i n の速度で 1 5 分間にわたって加熱反応混合物に移送した。所定のスケジュールの終了時点で、圧力シリンダー内の残留 E P E s N B / トルエン混合物をすべて廃棄した。触媒注入後、溶液を 2 2 時間混合した。ポリマー溶液を室温まで冷却した。残留触媒を除去し、E P E s N B を脱保護して標記ポリマーを得た。ポリマー溶液を P G M E に溶媒交換し、G P C によりキャラクタライズした。M_w 1 3 0 , 0 0 0 、 M_n 5 4 , 0 0 0 。

10

【 0 1 0 5 】

実施例 8 C

n - オクチルアミンで開環した d - I B U / N B T O N / M A ターポリマー (R O M I ポリマー)

d - I B U / N B T O N / M A ポリマー (1 9 2 g) を P G M E A (3 5 6 g) に溶解させて 3 5 % (w / w) 溶液を得た。このポリマー溶液の一部 (2 5 0 g) を、メカニカルスターラーと、窒素導入口と、シリンジポンプに接続されたポートと、を備えた 0 . 5 L ガラス製反応器に移した。溶液を窒素でスパージし、2 0 p s i g の窒素ブランケット下に維持して撹拌しながら 5 0 ° に加熱した。P G M E A (3 0 g) 中で 1 - オクチルアミンの溶液 (3 0 g) を作製し、ステンレス鋼製シリンジに移した。このアミン溶液 (4 6 . 4 g) 5 5 m L をシリンジポンプにより 0 . 5 m L / m i n の速度で反応器内のポリマー溶液に添加した。アミンの添加終了後、反応混合物を撹拌しながら 9 0 ° に 4 時間加熱した。2 5 ° まで冷却した後、得られたアミン処理ポリマーを反応器から抜き取った。得られたポリマーを G P C によりキャラクタライズした。M_w 2 6 , 6 0 0 (P D I 1 . 8) 。生成物の酸価は 1 1 8 m g K O H / g であった。

20

【 0 1 0 6 】

上記生成物の少量アリコート (5 g) を n - ヘプタン (4 0 g) に撹拌しながら添加し、沈殿により固体ポリマーを分離した。得られた固体を n - ヘプタン (2 0 g) で洗浄し、真空オーブン中 8 0 ° で 2 4 時間乾燥させて 2 g の固体ポリマー (単離収率 1 0 0 %) を得た。この固体の F T - I R 分析によりカルボン酸基 (2 0 0 0 ~ 3 5 0 0 c m ⁻¹ のブロードピーク) の存在が示された。

30

【 0 1 0 7 】

実施例 8 D

ポリ (D e c N B)

D e c N B (2 9 0 g 、 1 . 2 モル) 、シクロヘキサン (1 . 1 K g) 、および無水酢酸エチル (0 . 5 3 K g) を一緒に混合し、3 0 分間窒素スパージし、そして 2 0 ° に冷却した。 (⁶ - トルエン) N i (C ₆ F ₅) ₂ (1 . 9 g 、 0 . 0 0 4 モル) および無水酢酸エチル (1 7 g) を上記モノマー混合物に添加した。反応器温度を 4 0 ° まで上昇させ、混合物を 2 時間撹拌した。残留触媒を除去し、ポリマーをイソプロパノール中に導入して沈殿させた。濾過によりポリマーを単離した後、8 0 ° の真空オーブン中で乾燥させた。M_w : 1 7 0 0 0 0 、 M_n : 9 4 0 0 0 。

40

【 0 1 0 8 】

< < 光現像性ポリマー組成物およびイメージング研究 > >

以下の実施例では、本明細書に記載の様々なポリマーを用いて本発明の化合物の光架橋性および現像性を例示する。

【 0 1 0 9 】

< 実施例 9 >

実施例 1 のビス (ジアジリン) を用いた実施例 6 のポリマーの配合物イメージング

実施例 1 のポリマーすなわちポリ (ブテニル N B) (1 g) と実施例 1 のビス (ジアジリン) (0 . 7 3 g) とを、9 g のデカン / ベンジルアセテート (9 0 / 1 0) に、混合

50

物を一晩ローリングすることにより溶解させた。次いで、この溶液(3 g)を4インチの熱酸化シリコンウエハ上にディスペンスした。このウエハを40秒間にわたり300 rpmでスピン塗布し、2分間にわたり120 で塗布後ベークした。Dektakプロファイルメーターを用いて膜厚を決定したところ、0.7 μmであることが分かった。

【0110】

ABMマスクアライナーを用いて967 mJ/cm²の露光量で365 nmバンドパスフィルターを介してシリコンウエハ上の膜に画像露光を行った。溶媒としてのデカンを用いて膜を10秒間現像した。得られた3Dレリーフ画像の品質を、ウエハの顕微鏡検査により決定した。コンタクトホール解像度を測定したところ10 μmであった。

【0111】

10

<実施例10~24>

実施例2のビス(ジアジリン)を用いた種々のポリマーの配合物イメージング

実施例10~24のそれぞれにおいて、以下に示すようにポリマー組成物を調製した。

【0112】

実施例10では、一晩のローリングの後に実施例3のポリマーすなわちポリ(HexNB)(0.55 g)および実施例2のビス(ジアジリン)(0.11 g)を5 gのデカンに溶解させた。この溶液(2.5 g)を実施例3のポリマーの10%デカン溶液2.5 gでさらに希釈し、実施例2のビス(ジアジリン)10 phr(実施例3のポリマー100部当たり10部)を含む実施例3のポリマーの10%溶液を得た。

【0113】

20

実施例11では、実施例2のビス(ジアジリン)(0.1 g)をp-メンタン(10 g)中のZEONEX(登録商標)480R(日本ゼオンから入手可能)の10%溶液に添加した。得られた混合物を一晩ローリングした。

【0114】

実施例12では、p-メンタンおよび実施例2の10 phrビス(ジアジリン)中のOPAS(登録商標)6013S-04(Topas Advanced Polymersから入手可能)の10%溶液を調製した。

【0115】

実施例13では、実施例2のビス(ジアジリン)(0.1 g)をp-メンタン(9 g)中の実施例4のポリマーすなわちNB/NBSiMe₂(OEt)コポリマー(1 g)の溶液に添加した。

30

【0116】

実施例14では、ポリ(4-t-ブチル)スチレン(Monomer Polymer and Dajac Labsから入手可能、1 g)を4 gのp-メンタンに溶解させた。この溶液に実施例2のビス(ジアジリン)0.1 gを添加した。

【0117】

実施例15では、実施例2のビス(ジアジリン)(0.1 g)を実施例5のポリマーすなわちHFANB/MeOHNBコポリマーのイソプロパノール溶液(イソプロパノール5 g中にポリマー0.92 g)に添加した。

【0118】

40

実施例16では、実施例7のポリマーすなわちポリ(NBC₄F₉)の溶液(8 gのHFE-7500中に1 g)0.33 gを2.64 gのHFE-7500で希釈した。この溶液を0.9 gのHFE-7500中の実施例2のビス(ジアジリン)の溶液0.1 gと混合した。

【0119】

実施例17では、実施例2のビス(ジアジリン)(0.34 g)を実施例8のポリマー溶液(5 g、PGMEA 4 g中に実施例8のポリマー約1 g)に添加した。

【0120】

同様に、実施例18~実施例24は、次のような溶媒を用いて、すなわち、実施例18ではPGMEA、実施例19ではPGMEA、実施例20ではCPN、実施例21および

50

22ではPGMEA、実施例23ではIPA、および実施例24ではデカンを用いて調製した。

【0121】

実施例10～24のそれぞれでは、溶液(3g)を0.2μmのPTFEシリンジフィルターに通して濾過してから4インチの熱酸化シリコンウエハ上に施した。

【0122】

実施例10～24のそれぞれでは、4インチ熱酸化シリコンウエハ上にディスペンスした溶液(3g)を40秒間にわたり500rpmでspin塗布し、次いで80℃で2分間塗布後ベークした。Dektakプロファイルメーターを用いて膜厚を決定した。膜厚FTは、これらの実施例のそれぞれについて表2にμmの単位でまとめられている。

10

【0123】

実施例10～24のそれぞれでは、次いで、こうして形成されたシリコンウエハ上の膜に、ABMマスクアライナーを用い、365nmバンドパスフィルターを介して画像露光を行った。これらの実施例のそれぞれにおいて、形成される画像において望ましい解像度を得るために使用される露光量は、利用されるポリマーの性質に依存して異なり、表2にまとめられている。

【0124】

表2に示されたデータから、本発明のポリマーとジアジリンの架橋度によって、観察される画像の解像度がもたらされることが明らかである。すなわち、ポリマーとジアジリンとの間の架橋度が高いほど、画像の解像度が高くなる。表2にまとめられているように種々の溶媒を用いて膜を現像した。

20

【0125】

【表 2】

表 2

実施例 No.	ポリマー 実施例 No.	M _w	溶媒	FT	露光量 (mJ/cm ²)	現像条件	CH 解像度	FT 損失 (%)
10	実施例 3	190,000	D	1.18	255	30 sec D	7 μm	7.6
11	Zeonex 480	133,000*	PM	1.36	967	30 sec PM	10 μm	12
12	Topas 6013S-04	205,000*	PM	1.31	967	20 sec PM	15 μm	1.5
13	実施例 4	89,000	PM	2.06	644	30 sec PM/D	10 μm	7.6
14	p(4-t-Bu-スチレン)	105,000	PM	1.62	967	20 sec PM	40 μm	40
15	実施例 5	3,640	IPA	2.23	644	120 sec TMAH	20 μm	0
16	実施例 7	210,000	HFE-7500	1.75	791	10 sec HFE-7500	80 μm	29
17	実施例 8	13,700	PGMEA	0.88	967	10 sec TMAH	10 μm	27
18	実施例 8a	11,600	PGMEA	0.82 HMDS	405	2 + 2 sec TMAH	5 μm	30
19	実施例 8b	130,000	PGMEA	1.84 HMDS	255	2 + 2 sec TMAH	10 μm	5
20	ポリ(イソブチルメタクリレート)		CPN	1.81	405	10+10 sec TMAH	10 μm	16
21	実施例 8c	26,600	PGMEA	0.7	510	2 sec TMAH	7 μm	28
22	実施例 8c	26,600	PGMEA	0.7	967	2 sec TMAH	15 μm	0
23	実施例 5	3,640	IPA	0.44	113	60 sec TMAH	5 μm	16
24	実施例 8d	169,000	D	1	510	3x10 sec D	7 μm	3

*シクロヘキサン中 GPC ; FT=膜厚 ; 露光量=365nm 露光量 ; D=デカン ; PM=p-メンタン ; IPA=イソプロパノール ; HFE-7500 : 3-エトキシ-1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,6-ドデカフルオロ-2-(トリフルオロメチル)ヘキサン ; PGMEA : プロピレングリコールメチルエーテルアセテート ; HMDS : ヘキサメチルジシラン ; CPN : シクロペンタン ; TMAH=0.26 N 水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液 ; CH 解像度=コンタクトホール解像度

【 0 1 2 6 】

表 2 にさらにまとめられているように、画像の現像に必要な時間は、使用するポリマーのタイプに依存した。得られた 3 D レリーフ画像の品質は、ウエハの顕微鏡検査により決定した。

【 0 1 2 7 】

次に、実施例 10 の現像されたシリコンウエハのフォトリソグラフを示す図 1 を参照すると、コンタクトホールの画像解像度が 7 μm であることから明らかなように、本発明のビス(ジアジリン)化合物は架橋ポリマーを形成するのに非常に効果的であることが明確に示される。同様に、図 2 ~ 4 は、本発明のジアジリンから形成された種々の他のポリマー組成物のフォトリソグラフを示しており、それらはすべて同等の画像解像度を示す。

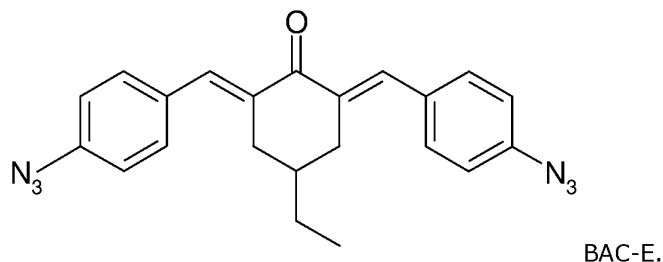
【 0 1 2 8 】

< 比較例 >

以下の比較例 1 および 2 は、本発明のビス(ジアジリン)が文献に報告されている類似の光架橋剤と比較して優れた性質を呈することを示すために提供されている。たとえば、アジド化合物のいくつかは露光時に架橋剤として使用可能なニトレン中間体を提供することが報告されている。比較例 1 は、かかるビス-ジアジド化合物を使用しても本発明のビ

ス（ジアジリン）化合物により実証されたのと同等の光架橋効果を得ることはできなかったことを示している。比較例 1 では、ビス - アジド化合物の（2 E , 6 E）- 2 , 6 - ビス（4 - アジドベンジリデン）- 4 - エチルシクロヘキサノンを使用した。これは、以下の式で示される B A C - E としても知られている。

【化 3 3】



10

【0129】

< 比較例 1 >

B A C - E を用いた実施例 3 のポリマーの配合物およびイメージング

実施例 3 のポリマーすなわち（ポリ（ヘキシル N B））（1.29 g）を 11.65 g のデカンに溶解させた。この溶液に 1.3 g のトルエン中の 0.065 g の B A C - E を添加した。この配合物 5.0 g をデカン 4.5 g およびトルエン 0.5 g で希釈した。

20

【0130】

上記溶液（3 g）を 0.45 μm の P T F E シリンジフィルターに通して濾過し、4 インチ熱酸化シリコンウエハ上に施した。40 秒間にわたり 300 r p m でウエハにスピン塗布してから 120 で 2 分間塗布後ベークした。D e k t a k プロファイルメーターを用いて膜厚を決定したところ、0.5 μm であることが分かった。

【0131】

A B M マスクアライナーを用いて 1000 m J / c m² の露光量で 365 nm バンドパスフィルターを介してシリコンウエハ上の膜にイメージワイズ露光を行った。露光された膜をデカン中で 15 秒間現像した。得られた 3 D レリーフ画像の品質をウエハの顕微鏡検査により決定したところ、現像時に膜全体が溶解されて画像は観測されなかった。これは

30

【0132】

< 比較例 2 >

添加剤を用いない実施例 6 のポリマーのイメージング

実施例 6 のポリマーすなわちポリ（ブテニル N B）（1 g）を 9 g のデカン：ベンジルアセテート（90：10）に溶解させた。この溶液（3 g）を 4 インチ熱酸化シリコンウエハ上に配置した。40 秒間にわたり 300 r p m でウエハにスピン塗布してから 120 で 2 分間塗布後ベークした。A B M マスクアライナーを用いて 967 m J / c m² の露光量で 365 nm バンドパスフィルターを介してシリコンウエハ上の膜に画像露光を行った。この膜を、50 r p m で 1000 r p m のランプ（ramp）にてデカンで 10 秒間現像し、次いで 2000 r p m で 30 秒間スピン乾燥させた。現像後、膜は完全に溶解した。

40

【0133】

比較例 2 もまた、適切な放射線による露光時に架橋ポリマーを得るためには活性光架橋剤が必要であることを実証している。

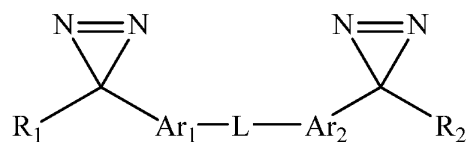
【0134】

以上の実施例のいくつかにより本発明を例示してきたが、本発明はそれらにより限定されるものと解釈すべきではない。むしろ、本発明は、ここに開示された一般領域を包含するものであり、その趣旨および範囲から逸脱することなく種々の変更形態および実施形態を行うことが可能である。

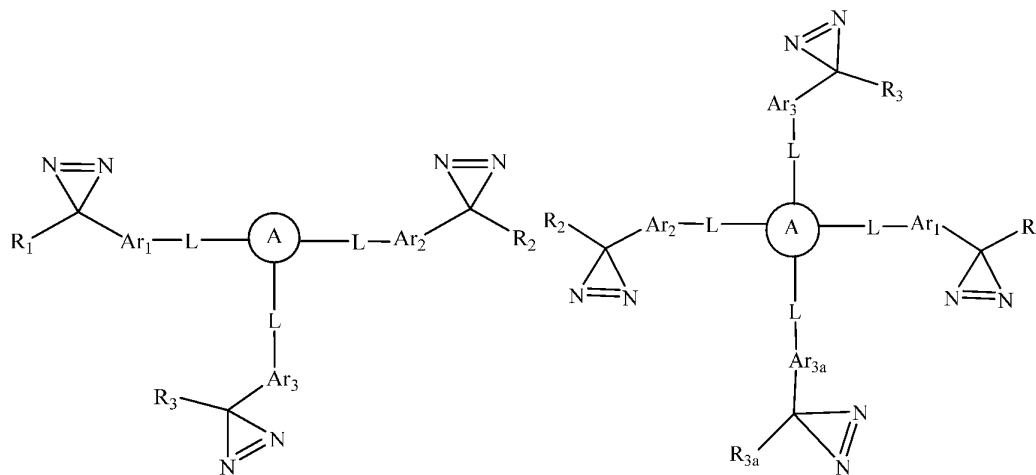
なお、この出願により開示される事項には、以下のものが含まれる。

50

〔 1 〕 式 (I A)、(I I)、または (I I A) で示される化合物。
 【化 3 4 - 1】



(IA)



(II)

(IIA)

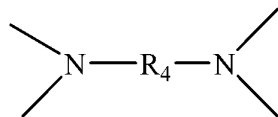
(式中、

A は、炭素、ケイ素、酸素、または窒素の中心コア部分であり、

L は、結合または 2 価結合または以下の基、すなわち、

- C (O) O - R₄ - O C (O) -、- C (O) O - R₄ -、- R₄ - O C (O) - R₄ -、
 - C (O) - R₄ - O C (O) -、- C (O) - R₄ -、- R₄ - C (O) - R₄ -、
 - O - R₄ - O C (O) -、- O - R₄ - O -、- O - R₄ -、- R₄ - O - R₄ -、
 - C (O) N R₅ - R₄ - O C (O) -、- C (O) N R₅ - R₄ - N R₅ C (O) -、
 - C (O) N R₅ - R₄ -、- R₄ - N R₅ C (O) - R₄ -、- C (O) - R₄ - N R₅ C (O) -、
 - N R₅ - R₄ - O C (O) -、- N R₅ - R₄ - N R₅ C (O) -、
 N R₅ - R₄ -、- R₄ - N R₅ - R₄ -、- N R₅ - R₄ - N R₅ -、- R₄ -、およ
 び

【化 3 4 - 2】



から選択されるスペーサー基であり、ここで、各 R₄ は、同一であっても異なってもよく、(C₁ ~ C₁₂) アルキル、(C₃ ~ C₁₂) シクロアルキル、(C₆ ~ C₁₂) アリール、(C₆ ~ C₁₂) アリール (C₁ ~ C₁₂) アルキル、(C₆ ~ C₁₀) ヘテロアリール、(C₆ ~ C₁₀) ヘテロアリール (C₁ ~ C₁₂) アルキル、- (C H₂ - C H₂ - O)_a - (ここで、a は 1 ~ 10 の整数であり、ただし、R₄ が - (C H₂ - C H₂ - O)_a - であるとき、前記基の酸素末端は、炭素またはケイ素のいずれかを含有する結合基にのみ結合される。) から独立して選択される 2 価基であってハロゲン、- O H、(C₁ ~ C₄) アルキル、(C₁ ~ C₄) アルコキシ、(C₆ ~ C₁₀) アリール、(C₆ ~ C₁₀) アリールオキシ、(C₆ ~ C₁₂) アラルキル、および (C₆ ~ C₁₂) アラルキルオキシから選択される基で置換されていてもよく、かつ R₅ は水素、(C₁ ~ C₆) アルキル、(C₆ ~ C₁₀) アリール、または (C₆ ~ C₁₀) アラルキルであり

10

20

30

40

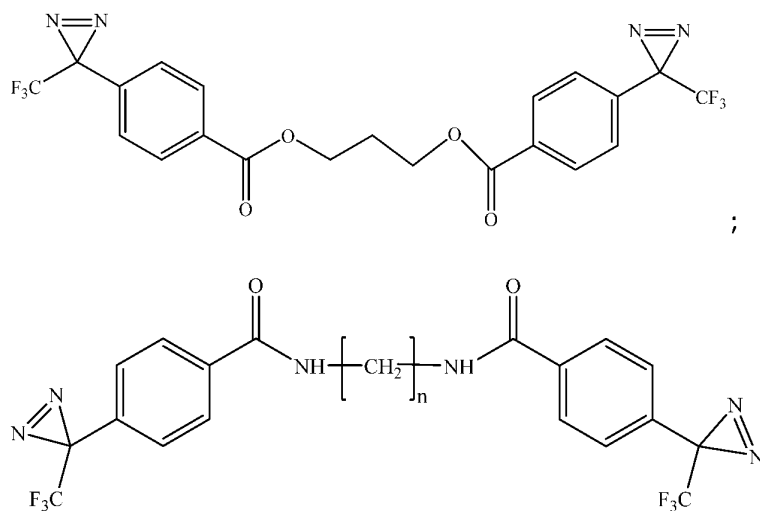
50

R_1 、 R_2 、 R_3 、および R_{3a} は、同一であるかまたは異なり、それぞれ独立して($C_1 \sim C_{12}$)アルキル(アルキル上の水素の一部はフッ素で置換されている)、($C_1 \sim C_{12}$)ペルフルオロアルキル、($C_6 \sim C_{12}$)アリール、($C_6 \sim C_{12}$)アリール($C_1 \sim C_{12}$)アルキル(アルキル上の水素の一部はフッ素で置換されている)、および($C_6 \sim C_{12}$)アリールペルフルオロ($C_1 \sim C_{12}$)アルキルから選択され、かつ

Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 、および Ar_{3a} は、同一であるかまたは異なり、それぞれ独立して($C_6 \sim C_{12}$)アリーレン基または($C_6 \sim C_{12}$)ヘテロアリーレン基から選択され、ここで、前記基は、ハロゲン、 $-OH$ 、($C_1 \sim C_4$)アルキル、($C_1 \sim C_4$)アルコキシ、($C_6 \sim C_{10}$)アリール、($C_6 \sim C_{12}$)アリールオキシ、($C_6 \sim C_{12}$)アリール($C_1 \sim C_4$)アルキル、および($C_6 \sim C_{12}$)アリール($C_1 \sim C_4$)アルキルオキシから選択される基で置換されていてもよく、

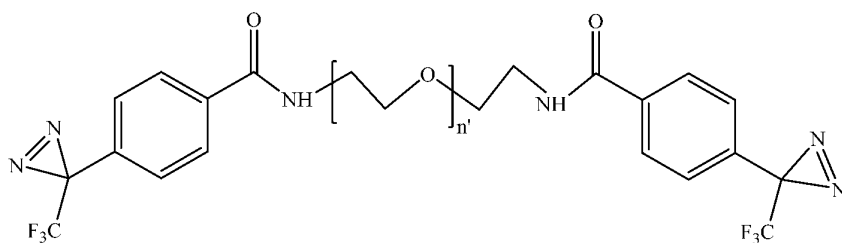
ただし、以下の化合物

【化34-3】



(式中、 n は7または12である)；および

【化34-4】



(式中、 n は3または5である)；

は除外される。)

〔2〕 前記式(IA)で示される、上記〔1〕に記載の化合物。

(式中、

L は、結合基であって、 $-C(O)O-(CH_2)_b-O(CO)-$ 、 $-C(O)O-(CH_2)_b-$ 、 $-(CH_2)_b-O(CO)-$ 、 $-(CH_2)_b-O(CO)-(CH_2)_b-$ 、 $-C(O)-(CH_2)_b-O(CO)-$ 、 $-C(O)-(CH_2)_b-$ 、 $-(CH_2)_b-(CO)-(CH_2)_b-$ 、 $-O-(CH_2)_b-O(CO)-$ 、 $-O-(CH_2)_b-O-$ 、 $-O-(CH_2)_b-$ 、 $-(CH_2)_b-O-(CH_2)_b-$ 、 $-C(O)NR_5-(CH_2)_b-O(CO)-$ 、 $-C(O)NR_5-(CH_2)_b-NR_5(CO)-$ 、 $-C(O)NR_5-(CH_2)_b-$ 、 $-(CH_2)_b-NR_5(CO)-(CH_2)_b-$ 、 $-C(O)-(CH_2)_b-NR_5(CO)-$ 、 $-NR_5-(CH_2)_b-O(CO)-$ 、 $-NR_5-$ (

$\text{CH}_2)_b - \text{NR}_5(\text{CO}) -$ 、 $-\text{NR}_5 - (\text{CH}_2)_b -$ 、 $-(\text{CH}_2)_b - \text{NR}_5 - (\text{CH}_2)_b -$ 、 $-\text{NR}_5 - (\text{CH}_2)_b - \text{NR}_5 -$ から選択され、ここで、 b は 1 ~ 12 の整数であり、 R_5 は水素、 $(\text{C}_1 \sim \text{C}_4)$ アルキル、フェニル、ナフチル、トリル、またはベンジルであり、

R_1 、 R_2 、 R_3 、および R_{3a} は、同一であるかまたは異なり、それぞれ独立して $(\text{C}_1 \sim \text{C}_6)$ アルキル、 $(\text{C}_1 \sim \text{C}_6)$ ペルフルオロアルキル、 $(\text{C}_6 \sim \text{C}_8)$ アリール、 $(\text{C}_6 \sim \text{C}_8)$ ペルフルオロアリール、 $(\text{C}_6 \sim \text{C}_{10})$ アラルキル、または $(\text{C}_6 \sim \text{C}_{10})$ ペルフルオロアリールペルフルオロアルキルから選択され、かつ

Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 、および Ar_{3a} は、同一であるかまたは異なり、互いに独立してフェニレン基またはナフタレン基から選択され、ここで、前記基は、ハロゲン、 $-\text{OH}$ 、 $(\text{C}_1 \sim \text{C}_4)$ アルキル、 $(\text{C}_1 \sim \text{C}_4)$ アルコキシ、 $(\text{C}_6 \sim \text{C}_{10})$ アリール、 $(\text{C}_6 \sim \text{C}_{10})$ アリールオキシ、 $(\text{C}_6 \sim \text{C}_{12})$ アラルキル、および $(\text{C}_6 \sim \text{C}_{12})$ アラルキルオキシから選択される基で置換されていてもよい。) 10

〔3〕 前記式 (II) または (IIA) で示される、上記〔1〕に記載の化合物。
(式中、

L は、結合基であって、 $-\text{C}(\text{O})\text{O} - (\text{CH}_2)_b - \text{O}(\text{CO}) -$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{O} - (\text{CH}_2)_b -$ 、 $-(\text{CH}_2)_b - \text{O}(\text{CO}) - (\text{CH}_2)_b -$ 、 $-\text{C}(\text{O}) - (\text{CH}_2)_b - \text{O}(\text{CO}) -$ 、 $-\text{C}(\text{O}) - (\text{CH}_2)_b -$ 、 $-(\text{CH}_2)_b - (\text{CO}) - (\text{CH}_2)_b -$ 、 $-\text{O} - (\text{CH}_2)_b - \text{O}(\text{CO}) -$ 、 $-\text{O} - (\text{CH}_2)_b - \text{O} -$ 、 $-\text{O} - (\text{CH}_2)_b -$ 、 $-(\text{CH}_2)_b - \text{O} - (\text{CH}_2)_b -$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NR}_5 - (\text{CH}_2)_b - \text{O}(\text{CO}) -$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NR}_5 - (\text{CH}_2)_b - \text{NR}_5(\text{CO}) -$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NR}_5 - (\text{CH}_2)_b -$ 、 $-(\text{CH}_2)_b - \text{NR}_5(\text{CO}) - (\text{CH}_2)_b -$ 、 $-\text{C}(\text{O}) - (\text{CH}_2)_b - \text{NR}_5(\text{CO}) -$ 、 $-\text{NR}_5 - (\text{CH}_2)_b - \text{O}(\text{CO}) -$ 、 $-\text{NR}_5 - (\text{CH}_2)_b - \text{NR}_5(\text{CO}) -$ 、 $-\text{NR}_5 - (\text{CH}_2)_b -$ 、 $-(\text{CH}_2)_b - \text{NR}_5 - (\text{CH}_2)_b -$ 、 $-\text{NR}_5 - (\text{CH}_2)_b - \text{NR}_5 -$ から選択され、ここで b は 1 ~ 10 の整数であり、 R_5 は水素、 $(\text{C}_1 \sim \text{C}_4)$ アルキル、フェニル、ナフチル、トリル、またはベンジルであり、

R_1 、 R_2 、 R_3 、および R_{3a} は、同一であるかまたは異なり、それぞれ独立して $(\text{C}_1 \sim \text{C}_6)$ アルキル、 $(\text{C}_1 \sim \text{C}_6)$ ペルフルオロアルキル、 $(\text{C}_6 \sim \text{C}_8)$ アリール、 $(\text{C}_6 \sim \text{C}_8)$ ペルフルオロアリール、 $(\text{C}_6 \sim \text{C}_{10})$ アラルキル、または $(\text{C}_6 \sim \text{C}_{10})$ ペルフルオロアリールペルフルオロアルキルから選択され、かつ

Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 、および Ar_{3a} は、同一であるかまたは異なり、互いに独立してフェニレン基またはナフタレン基から選択され、ここで、前記基は、ハロゲン、 $-\text{OH}$ 、 $(\text{C}_1 \sim \text{C}_4)$ アルキル、 $(\text{C}_1 \sim \text{C}_4)$ アルコキシ、 $(\text{C}_6 \sim \text{C}_{10})$ アリール、 $(\text{C}_6 \sim \text{C}_{10})$ アリールオキシ、 $(\text{C}_6 \sim \text{C}_{12})$ アラルキル、および $(\text{C}_6 \sim \text{C}_{12})$ アラルキルオキシから選択される基で置換されていてもよい。) 30

〔4〕 L は、結合基であって、 $-\text{C}(\text{O})\text{O} - (\text{CH}_2)_b - \text{O}(\text{CO}) -$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{O} - (\text{CH}_2)_b -$ 、 $-(\text{CH}_2)_b - \text{O}(\text{CO}) - (\text{CH}_2)_b -$ 、 $-\text{O} - (\text{CH}_2)_b - \text{O} -$ 、 $-\text{O} - (\text{CH}_2)_b -$ 、 $-(\text{CH}_2)_b - \text{O} - (\text{CH}_2)_b -$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NR}_5 - (\text{CH}_2)_b - \text{NR}_5(\text{CO}) -$ 、 $-\text{NR}_5 - (\text{CH}_2)_b -$ 、 $-(\text{CH}_2)_b - \text{NR}_5 - (\text{CH}_2)_b -$ 、 $-\text{NR}_5 - (\text{CH}_2)_b - \text{NR}_5 -$ から選択され、ここで b は 1 ~ 6 の整数であり、 R_5 は水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、 tert -ブチル、フェニル、ナフチル、トリル、またはベンジルであり、

R_1 、 R_2 、 R_3 、および R_{3a} は、同一であるかまたは異なり、それぞれ独立してメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、 tert -ブチル、トリフルオロメチル、ペンタフルオロエチル、ヘプタフルオロプロピル、フェニル、ペンタフルオロフェニル、ベンジル、またはヘプタフルオロベンジルから選択され、かつ

Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 、および Ar_{3a} は、同一であるかまたは異なり、互いに独立してフェニレン基またはナフタレン基から選択され、ここで、前記基は、フッ素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、 tert -ブチル、メトキシ、エトキ 50

シ、プロボキシ、イソプロボキシ、*n*-ブトキシ、*tert*-ブトキシ、フェニル、ナフチル、トリル、ベンジル、フェノキシ、ナフチルオキシ、トリルオキシ、またはベンジルオキシから選択される基で置換されていてもよい、上記〔2〕に記載の化合物。

〔5〕 Lは、結合基であって、 $-C(O)O-(CH_2)_b-O(CO)-$ 、 $-C(O)O-(CH_2)_b-$ 、 $-(CH_2)_b-O(CO)-(CH_2)_b-$ 、 $-O-(CH_2)_b-O-$ 、 $-O-(CH_2)_b-$ 、 $-(CH_2)_b-O-(CH_2)_b-$ 、 $-C(O)NR_5-(CH_2)_b-NR_5(CO)-$ 、 $-NR_5-(CH_2)_b-$ 、 $-(CH_2)_b-NR_5-(CH_2)_b-$ 、 $-NR_5-(CH_2)_b-NR_5-$ から選択され、ここで *b* は 1 ~ 4 の整数であり、*R*₅ は水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*tert*-ブチル、フェニル、ナフチル、トリル、またはベンジルであり、

*R*₁、*R*₂、*R*₃、および *R*_{3a} は、同一であるかまたは異なり、それぞれ独立してメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*tert*-ブチル、トリフルオロメチル、ペンタフルオロエチル、ヘプタフルオロプロピル、フェニル、ペンタフルオロフェニル、ベンジル、またはヘプタフルオロベンジルから選択され、かつ

*Ar*₁、*Ar*₂、*Ar*₃、および *Ar*_{3a} は、同一であるかまたは異なり、互いに独立してフェニレン基またはナフタレン基から選択され、ここで、前記基は、フッ素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*tert*-ブチル、メトキシ、エトキシ、プロボキシ、イソプロボキシ、*n*-ブトキシ、*tert*-ブトキシ、フェニル、ナフチル、トリル、ベンジル、フェノキシ、ナフチルオキシ、トリルオキシ、またはベンジルオキシから選択される基で置換されていてもよい、上記〔3〕に記載の化合物。

〔6〕 メチレンビス(4-(3-(トリフルオロメチル)-3H-ジアジリン-3-イル)ベンゾエート)、

エタン-1,2-ジイルビス(4-(3-(トリフルオロメチル)-3H-ジアジリン-3-イル)ベンゾエート)、

ブタン-1,4-ジイルビス(4-(3-(トリフルオロメチル)-3H-ジアジリン-3-イル)ベンゾエート)、

3,3'-(オキシビス(メチレン))ビス(4,1-フェニレン))ビス(3-(トリフルオロメチル)-3H-ジアジリン)、

3,3'-(オキシビス(エタン-2,1-ジイル))ビス(4,1-フェニレン))ビス(3-(トリフルオロメチル)-3H-ジアジリン)、

3-(トリフルオロメチル)-3-(4-(3-(4-(3-(トリフルオロメチル)-3H-ジアジリン-3-イル)ベンジル)オキシ)プロピル)フェニル)-3H-ジアジリン、

3-(トリフルオロメチル)-3-(4-(2-(4-(3-(トリフルオロメチル)-3H-ジアジリン-3-イル)ベンジル)オキシ)エチル)フェニル)-3H-ジアジリン、

4-(3-(トリフルオロメチル)-3H-ジアジリン-3-イル)ベンジル4-(3-(トリフルオロメチル)-3H-ジアジリン-3-イル)ベンゾエート、

4-(3-(トリフルオロメチル)-3H-ジアジリン-3-イル)フェネチル2-(4-(3-(トリフルオロメチル)-3H-ジアジリン-3-イル)フェニル)アセテート、

2-オキソ-2-(4-(3-(トリフルオロメチル)-3H-ジアジリン-3-イル)フェニル)エチル3-(3-(トリフルオロメチル)-3H-ジアジリン-3-イル)ベンゾエート、

1,3-ビス(4-(3-(トリフルオロメチル)-3H-ジアジリン-3-イル)フェニル)プロパン-1-オン、

1,3-ビス(4-(3-(トリフルオロメチル)-3H-ジアジリン-3-イル)フェニル)プロパン-2-オン、

(4-(3-(トリフルオロメチル)-3H-ジアジリン-3-イル)フェノキシ)メチル3-(3-(トリフルオロメチル)-3H-ジアジリン-3-イル)ベンゾエート、

10

20

30

40

50

1, 2 - ビス (4 - (3 - (トリフルオロメチル) - 3 H - ジアジリン - 3 - イル) フェノキシ) エタン、

3 - (トリフルオロメチル) - 3 - (4 - (3 - (4 - (3 - (トリフルオロメチル) - 3 H - ジアジリン - 3 - イル) フェノキシ) プロピル) フェニル) - 3 H - ジアジリン、

(N - メチル - 4 - (3 - (トリフルオロメチル) - 3 H - ジアジリン - 3 - イル) ベンズアミド) メチル 4 - (3 - (トリフルオロメチル) - 3 H - ジアジリン - 3 - イル) ベンゾエート、および

N, N' - メチレンビス (N - メチル - 4 - (3 - (トリフルオロメチル) - 3 H - ジアジリン - 3 - イル) ベンズアミド)

からなる群から選択される、上記〔 2 〕に記載の化合物。

〔 7 〕 メチレンビス (4 - (3 - (トリフルオロメチル) - 3 H - ジアジリン - 3 - イル) ベンゾエート)、

3, 3' - ((オキシビス (メチレン)) ビス (4, 1 - フェニレン)) ビス (3 - (トリフルオロメチル) - 3 H - ジアジリン)、

3, 3' - ((オキシビス (エタン - 2, 1 - ジイル)) ビス (4, 1 - フェニレン)) ビス (3 - (トリフルオロメチル) - 3 H - ジアジリン)、

3 - (トリフルオロメチル) - 3 - (4 - (3 - (4 - (3 - (トリフルオロメチル) - 3 H - ジアジリン - 3 - イル) ベンジル) オキシ) プロピル) フェニル) - 3 H - ジアジリン、

3 - (トリフルオロメチル) - 3 - (4 - (2 - ((4 - (3 - (トリフルオロメチル) - 3 H - ジアジリン - 3 - イル) ベンジル) オキシ) エチル) フェニル) - 3 H - ジアジリン、

4 - (3 - (トリフルオロメチル) - 3 H - ジアジリン - 3 - イル) ベンジル 4 - (3 - (トリフルオロメチル) - 3 H - ジアジリン - 3 - イル) ベンゾエート、

4 - (3 - (トリフルオロメチル) - 3 H - ジアジリン - 3 - イル) フェネチル 2 - (4 - (3 - (トリフルオロメチル) - 3 H - ジアジリン - 3 - イル) フェニル) アセテート、

1, 3 - ビス (4 - (3 - (トリフルオロメチル) - 3 H - ジアジリン - 3 - イル) フェニル) プロパン - 2 - オン、

1, 2 - ビス (4 - (3 - (トリフルオロメチル) - 3 H - ジアジリン - 3 - イル) フェノキシ) エタン、および

3 - (トリフルオロメチル) - 3 - (4 - (3 - (4 - (3 - (トリフルオロメチル) - 3 H - ジアジリン - 3 - イル) フェノキシ) プロピル) フェニル) - 3 H - ジアジリン
からなる群から選択される、上記〔 2 〕に記載の化合物。

〔 8 〕 2 - エチル - 2 - ((4 - (3 - (トリフルオロメチル) - 3 H - ジアジリン - 3 - イル) ベンゾイル) オキシ) メチル) プロパン - 1, 3 - ジイルビス (4 - (3 - (トリフルオロメチル) - 3 H - ジアジリン - 3 - イル) ベンゾエート)、

2 - (ペルフルオロエチル) - 2 - ((4 - (3 - (トリフルオロメチル) - 3 H - ジアジリン - 3 - イル) ベンゾイル) オキシ) メチル) プロパン - 1, 3 - ジイルビス (4 - (3 - (トリフルオロメチル) - 3 H - ジアジリン - 3 - イル) ベンゾエート)、

3, 3' - (((2 - エチル - 2 - ((4 - (3 - (トリフルオロメチル) - 3 H - ジアジリン - 3 - イル) ベンジル) オキシ) メチル) プロパン - 1, 3 - ジイル) ビス (オキシ)) ビス (メチレン)) ビス (4, 1 - フェニレン)) ビス (3 - (トリフルオロメチル) - 3 H - ジアジリン)、および

3, 3' - (((2 - (ペルフルオロエチル) - 2 - ((4 - (3 - (トリフルオロメチル) - 3 H - ジアジリン - 3 - イル) ベンジル) オキシ) メチル) プロパン - 1, 3 - ジイル) ビス (オキシ)) ビス (メチレン)) ビス (4, 1 - フェニレン)) ビス (3 - (トリフルオロメチル) - 3 H - ジアジリン)

からなる群から選択される、上記〔 3 〕に記載の化合物。

10

20

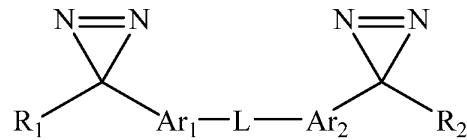
30

40

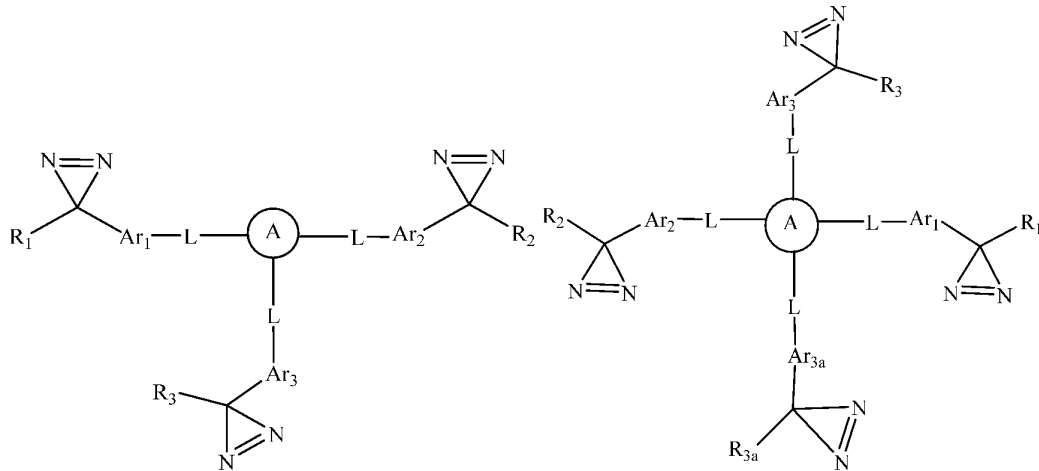
50

〔 9 〕 カルベンと反応してカルベン挿入生成物を形成可能なポリマーと、
式 (I A) 、 (I I) 、または (I I A) :

【化 3 4 - 5 】



(IA)



(II)

(IIA)

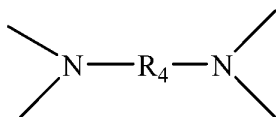
(式中、

A は、炭素、ケイ素、酸素、または窒素の中心コア部分であり、

L は、結合または 2 価結合または以下の基、すなわち、

- C (O) O - R₄ - O C (O) - 、 - C (O) O - R₄ - 、 - R₄ - O C (O) - R₄ -
- 、 - C (O) - R₄ - O C (O) - 、 - C (O) - R₄ - 、 - R₄ - C (O) - R₄ -
、 - O - R₄ - O C (O) - 、 - O - R₄ - O - 、 - O - R₄ - 、 - R₄ - O - R₄ - 、
- C (O) N R₅ - R₄ - O C (O) - 、 - C (O) N R₅ - R₄ - N R₅ C (O) - 、
- C (O) N R₅ - R₄ - 、 - R₄ - N R₅ C (O) - R₄ - 、 - C (O) - R₄ - N R₅
C (O) - 、 - N R₅ - R₄ - O C (O) - 、 - N R₅ - R₄ - N R₅ C (O) - 、 -
N R₅ - R₄ - 、 - R₄ - N R₅ - R₄ - 、 - N R₅ - R₄ - N R₅ - 、 - R₄ - 、 およ
び

【化 3 4 - 6 】



から選択されるスペーサー基であり、ここで、各 R₄ は、同一であっても異なってもよく、(C₁ ~ C₁₂) アルキル、(C₃ ~ C₁₂) シクロアルキル、(C₆ ~ C₁₂) アリール、(C₆ ~ C₁₂) アリール (C₁ ~ C₁₂) アルキル、(C₆ ~ C₁₀) ヘテロアリール、(C₆ ~ C₁₀) ヘテロアリール (C₁ ~ C₁₂) アルキル、- (C H₂ - C H₂ - O)_a - (ここで、a は 1 ~ 10 の整数であり、ただし、R₄ が - (C H₂ - C H₂ - O)_a - であるとき、前記基の酸素末端は、炭素またはケイ素のいずれかを含有する結合基にのみ結合される) から独立して選択される 2 価基であってハロゲン、- O H、(C₁ ~ C₄) アルキル、(C₁ ~ C₄) アルコキシ、(C₆ ~ C₁₀) アリール、(C₆ ~ C₁₀) アリールオキシ、(C₆ ~ C₁₂) アラルキル、および (C₆ ~ C₁₂) アラルキルオキシから選択される基で置換されていてもよく、かつ R₅ は水素、(C₁ ~ C

C_6) アルキル、($C_6 \sim C_{10}$) アリール、または($C_6 \sim C_{10}$) アラルキルであり、
 R_1 、 R_2 、 R_3 、および R_{3a} は、同一であるかまたは異なり、それぞれ独立して($C_1 \sim C_{12}$) アルキル(アルキル上の水素の一部はフッ素で置換されている)、($C_1 \sim C_{12}$) ペルフルオロアルキル、($C_6 \sim C_{12}$) アリール、($C_6 \sim C_{12}$) アリール($C_1 \sim C_{12}$) アルキル(アルキル上の水素の一部はフッ素で置換されている)、および($C_6 \sim C_{12}$) アリールペルフルオロ($C_1 \sim C_{12}$) アルキルから選択され、かつ

Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 、および Ar_{3a} は、同一であるかまたは異なり、それぞれ独立して、($C_6 \sim C_{12}$) アリーレン基または($C_6 \sim C_{12}$) ヘテロアリーレン基から選択され、ここで、前記基は、ハロゲン、 $-OH$ 、($C_1 \sim C_4$) アルキル、($C_1 \sim C_4$) アルコキシ、($C_6 \sim C_{10}$) アリール、($C_6 \sim C_{12}$) アリールオキシ、($C_6 \sim C_{12}$) アリール($C_1 \sim C_4$) アルキル、および($C_6 \sim C_{12}$) アリール($C_1 \sim C_4$) アルキルオキシから選択される基で置換されていてもよい)

で示される化合物と、

キャリア溶媒と、

を含む光現像性組成物。

〔10〕 前記ポリマーが、

ポリシクロオレフィンポリマー、

ポリアクリレート、

ポリビニルブチラール、

ポリビニルトリメチルシラン(PVTMS)、

水素化スチレン系ブロックコポリマー、

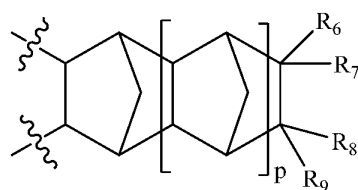
エチルセルロース、および

ポリ(4-tert-ブチル-スチレン)

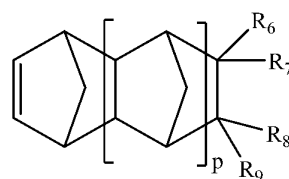
からなる群から選択される、上記〔9〕に記載の組成物。

〔11〕 前記ポリマーが、式(III A)で示される少なくとも1種の繰返し単位を含むポリシクロオレフィンポリマーであり、前記繰返し単位が式(III)で示されるモノマーから誘導されたものである、上記〔9〕に記載の組成物。

【化34-7】



(IIIA)



(III)

(式中、

【化34-8】

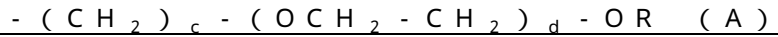


は、他の繰返し単位と結合する位置を表し、

p は、整数0、1、または2であり、

R_6 、 R_7 、 R_8 、および R_9 は、同一であるかまたは異なり、それぞれ互いに独立して、水素、線状または分岐状の($C_1 \sim C_{16}$) アルキル、($C_1 \sim C_{16}$) アルケニル、ヒドロキシ($C_1 \sim C_{16}$) アルキル、ペルフルオロ($C_1 \sim C_{12}$) アルキル、($C_3 \sim C_{12}$) シクロアルキル、($C_6 \sim C_{12}$) ビシクロアルキル、($C_7 \sim C_{14}$) トリシクロアルキル、($C_6 \sim C_{10}$) アリール、($C_6 \sim C_{10}$) アリール($C_1 \sim C_3$) アルキル、ペルフルオロ($C_6 \sim C_{10}$) アリール、ペルフルオロ($C_6 \sim C_{10}$) アリール($C_1 \sim C_3$) アルキル、ジ($C_1 \sim C_2$) アルキルマレイミド($C_3 \sim C_6$) アルキル、ジ($C_1 \sim C_2$) アルキルマレイミド($C_2 \sim C_6$) アルコキシ($C_1 \sim C_2$) アルキル、ヒドロキシ、($C_1 \sim C_{12}$) アルコキシ、($C_3 \sim C_{12}$) シクロアルコキ

シ、 $(C_6 \sim C_{12})$ ビシクロアルコキシ、 $(C_7 \sim C_{14})$ トリシクロアルコキシ、 $(C_1 \sim C_{12})$ アルコキシ、 $(C_1 \sim C_8)$ アルキル、 $(C_6 \sim C_{10})$ アリールオキシ、 $(C_1 \sim C_3)$ アルキル、 $(C_5 \sim C_{10})$ ヘテロアリールオキシ、 $(C_1 \sim C_3)$ アルキル、 $(C_6 \sim C_{10})$ アリールオキシ、 $(C_5 \sim C_{10})$ ヘテロアリールオキシ、 $(C_1 \sim C_6)$ アシルオキシ、 $(C_1 \sim C_6)$ アシルオキシ、オキシラニル、 $(C_0 \sim C_8)$ アルキル、オキシラニル、 $(CH_2)_c O(CH_2)_d -$ 、ハロゲン、または式(A)：



(ここで、

c は、整数 0、1、2、3、または 4 であり、

d は、整数 0、1、2、3、または 4 であり、かつ

R は、線状または分岐状の $(C_1 \sim C_6)$ アルキル、 $(C_5 \sim C_8)$ シクロアルキル、 $(C_6 \sim C_{10})$ アリール、または $(C_7 \sim C_{12})$ アラルキルである。) で示される基から選択され、上述の置換基はそれぞれハロゲンまたはヒドロキシから選択される基で置換されていてもよい。)

〔12〕 前記ポリマーが、式(IIIA)で示される 2 種以上の異なる繰返し単位を含む、上記〔11〕に記載の組成物。

〔13〕 前記ポリマーが、

ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン(NB)、

5-ブチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン(BuNB)、

5-ヘキシルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン(HexNB)、

5-オクチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン(OctNB)、

5-(ブト-3-エン-1-イル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン(1-ブテニルNB)、

5-(ブト-2-エン-1-イル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン(2-ブテニルNB)、

5-(ブト-1-エン-1-イル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン(3-ブテニルNB)、

5-ペルフルオロエチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン(C_2F_5NB)、

5-n-ペルフルオロブチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン(C_4F_9NB)、

5-ペルフルオロヘキシルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン($C_6F_{13}NB$)、

ノルボルネニル-2-トリフルオロメチル-3,3,3-トリフルオロプロパン-2-オール(HFANB)、

1-(3-(ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-イル)プロピル)-3,4-ジメチル-1H-ピロール-2,5-ジオン(PrDMMINB)、

1-(4-(ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-イル)ブチル)-3,4-ジメチル-1H-ピロール-2,5-ジオン(BuDMMINB)、

1-(6-(ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-イル)ヘキシル)-3,4-ジメチル-1H-ピロール-2,5-ジオン(HexDMMINB)、

5-フェネチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン(PENB)、

5-(2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ)メチル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン(NBTON)、

ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-イル(エトキシ)ジメチルシラン($BSiMe_2(OEt)$)、

ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-イルメチルアセテート($MeOAcNB$)、および

ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-イルメタノール($MeOHNB$)

からなる群から選択される対応するモノマーから誘導される 1 種以上の繰返し単位を含む、上記〔11〕に記載の組成物。

〔 14 〕 前記ポリマーが、無水マレイン酸と式 (I I I A) で示される少なくとも 1 種の繰返し単位とのコポリマーである、上記〔 11 〕に記載の組成物。

〔 15 〕 前記コポリマーの無水マレイン酸環がアルコールにより少なくとも部分開環されている、上記〔 14 〕に記載の組成物。

〔 16 〕 前記ポリマーが、
ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エンと、n - ブタノールで開環した無水マレイン酸と、から誘導される繰返し単位を含有するコポリマー、および

5 - n - ペルフルオロブチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エンと、n - ブタノールで開環した無水マレイン酸と、から誘導される繰返し単位を含有するコポリマーからなる群から選択される、上記〔 15 〕に記載の組成物。

10

〔 17 〕 前記ポリマーが、
ポリ (5 - ヘキシルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン) (ポリ (H e x N B))、

ポリ (5 - (ブト - 3 - エン - 1 - イル) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン) (ポリ (1 - ブテニル N B))、

ポリ (5 - n - ペルフルオロブチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン) (ポリ (C₄F₉NB))、

ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン (NB) とビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 - イル (エトキシ) ジメチルシラン (N B S i M e₂ (O E t)) とのコポリマー、

20

ノルボルネニル - 2 - トリフルオロメチル - 3 , 3 , 3 - トリフルオロプロパン - 2 - オール (H F A N B) とビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 - イルメタノール (M e O H N B) とのコポリマー、および

ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エンと n - ブタノールで開環した無水マレイン酸とから誘導される繰返し単位を含有するコポリマーからなる群から選択される、上記〔 11 〕に記載の組成物。

〔 18 〕 前記式 (I) で示される化合物を含む、上記〔 9 〕に記載の組成物。

〔 19 〕 前記式 (I A) で示される化合物が、
メチレンビス (4 - (3 - (トリフルオロメチル) - 3 H - ジアジリン - 3 - イル) ベンゾエート)、

30

エタン - 1 , 2 - ジイルビス (4 - (3 - (トリフルオロメチル) - 3 H - ジアジリン - 3 - イル) ベンゾエート)、

プロパン - 1 , 3 - ジイルビス (4 - (3 - (トリフルオロメチル) - 3 H - ジアジリン - 3 - イル) ベンゾエート)、

ブタン - 1 , 4 - ジイルビス (4 - (3 - (トリフルオロメチル) - 3 H - ジアジリン - 3 - イル) ベンゾエート)、

3 , 3 ' - ((オキシビス (メチレン)) ビス (4 , 1 - フェニレン)) ビス (3 - (トリフルオロメチル) - 3 H - ジアジリン)、

3 , 3 ' - ((オキシビス (エタン - 2 , 1 - ジイル)) ビス (4 , 1 - フェニレン)) ビス (3 - (トリフルオロメチル) - 3 H - ジアジリン)、

40

3 - (トリフルオロメチル) - 3 - (4 - (3 - ((4 - (3 - (トリフルオロメチル) - 3 H - ジアジリン - 3 - イル) ベンジル) オキシ) プロピル) フェニル) - 3 H - ジアジリン、

3 - (トリフルオロメチル) - 3 - (4 - (2 - ((4 - (3 - (トリフルオロメチル) - 3 H - ジアジリン - 3 - イル) ベンジル) オキシ) エチル) フェニル) - 3 H - ジアジリン、

4 - (3 - (トリフルオロメチル) - 3 H - ジアジリン - 3 - イル) ベンジル 4 - (3 - (トリフルオロメチル) - 3 H - ジアジリン - 3 - イル) ベンゾエート、

4 - (3 - (トリフルオロメチル) - 3 H - ジアジリン - 3 - イル) フェネチル 2 - (4 - (3 - (トリフルオロメチル) - 3 H - ジアジリン - 3 - イル) フェニル) アセター

50

ト、

2 - オキソ - 2 - (4 - (3 - (トリフルオロメチル) - 3 H - ジアジリン - 3 - イル) フェニル) エチル 3 - (3 - (トリフルオロメチル) - 3 H - ジアジリン - 3 - イル) ベンゾエート、

1 , 3 - ビス (4 - (3 - (トリフルオロメチル) - 3 H - ジアジリン - 3 - イル) フェニル) プロパン - 1 - オン、

1 , 3 - ビス (4 - (3 - (トリフルオロメチル) - 3 H - ジアジリン - 3 - イル) フェニル) プロパン - 2 - オン、

(4 - (3 - (トリフルオロメチル) - 3 H - ジアジリン - 3 - イル) フェノキシ) メチル 3 - (3 - (トリフルオロメチル) - 3 H - ジアジリン - 3 - イル) ベンゾエート、

1 , 2 - ビス (4 - (3 - (トリフルオロメチル) - 3 H - ジアジリン - 3 - イル) フェノキシ) エタン、

3 - (トリフルオロメチル) - 3 - (4 - (3 - (4 - (3 - (トリフルオロメチル) - 3 H - ジアジリン - 3 - イル) フェノキシ) プロピル) フェニル) - 3 H - ジアジリン

、

(N - メチル - 4 - (3 - (トリフルオロメチル) - 3 H - ジアジリン - 3 - イル) ベンズアミド) メチル 4 - (3 - (トリフルオロメチル) - 3 H - ジアジリン - 3 - イル) ベンゾエート、および

N , N' - メチレンビス (N - メチル - 4 - (3 - (トリフルオロメチル) - 3 H - ジアジリン - 3 - イル) ベンズアミド)

からなる群から選択される、上記〔 18 〕に記載の組成物。

〔 20 〕 前記式 (I I) または (I I A) で示される化合物を含む、上記〔 9 〕に記載の組成物。

〔 21 〕 前記式 (I I) または (I I A) で示される化合物が、

2 - エチル - 2 - ((4 - (3 - (トリフルオロメチル) - 3 H - ジアジリン - 3 - イル) ベンゾイル) オキシ) メチル) プロパン - 1 , 3 - ジイルビス (4 - (3 - (トリフルオロメチル) - 3 H - ジアジリン - 3 - イル) ベンゾエート)、

2 - (ペルフルオロエチル) - 2 - ((4 - (3 - (トリフルオロメチル) - 3 H - ジアジリン - 3 - イル) ベンゾイル) オキシ) メチル) プロパン - 1 , 3 - ジイルビス (4 - (3 - (トリフルオロメチル) - 3 H - ジアジリン - 3 - イル) ベンゾエート)、

3 , 3' - (((2 - エチル - 2 - ((4 - (3 - (トリフルオロメチル) - 3 H - ジアジリン - 3 - イル) ベンジル) オキシ) メチル) プロパン - 1 , 3 - ジイル) ビス (オキシ)) ビス (メチレン)) ビス (4 , 1 - フェニレン)) ビス (3 - (トリフルオロメチル) - 3 H - ジアジリン)、および

3 , 3' - (((2 - (ペルフルオロエチル) - 2 - ((4 - (3 - (トリフルオロメチル) - 3 H - ジアジリン - 3 - イル) ベンジル) オキシ) メチル) プロパン - 1 , 3 - ジイル) ビス (オキシ)) ビス (メチレン)) ビス (4 , 1 - フェニレン)) ビス (3 - (トリフルオロメチル) - 3 H - ジアジリン)

からなる群から選択される、上記〔 20 〕に記載の組成物。

〔 22 〕 前記キャリア溶媒が、エタノール、イソプロパノール、アセトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、デカン、トルエン、p - メンタン、ベンジルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル (P G M E)、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (P G M E A)、N - メチル - 2 - ピロリドン (N M P)、 - ブチロラクトン (G B L)、N , N - ジメチルアセトアミド、N , N - ジメチルホルムアミド、アニソール、メチル 3 - メトキシプロピオネート、テトラヒドロフラン (T H F)、3 - エトキシ - 1 , 1 , 1 , 2 , 3 , 4 , 4 , 5 , 5 , 6 , 6 , 6 - ドデカフルオロ - 2 - (トリフルオロメチル) ヘキサノール (H F E - 7 5 0 0)、1 , 1 , 1 , 2 , 2 , 3 , 3 , 4 , 4 - ノナフルオロ - 4 - メトキシブタン、1 , 1 , 1 , 2 , 2 , 3 , 4 , 4 , 4 - ノナフルオロ - 3 - メトキシブタン、およびそれらの任意の組合せ混合物からなる群から選択される、上記〔 9 〕に記載の組成物。

10

20

30

40

50

〔 2 3 〕 マイクロ電子デバイスまたは光電子デバイスを作製するための膜の形成方法であって、

上記〔 9 〕～〔 2 2 〕のいずれか一項に記載の組成物を適切な基材に塗布して膜を形成すること、

マスクを用いて適切な放射線で露光することにより前記膜をパターニングすること、
露光後に前記膜を現像して光パターンを形成すること、および

適切な温度に加熱することにより前記膜を硬化させること、
を含む、方法。

〔 2 4 〕 前記塗布がスピン塗布により行われる、上記〔 2 3 〕に記載の方法。

〔 2 5 〕 前記現像が水性現像液により行われる、上記〔 2 3 〕に記載の方法。

〔 2 6 〕 前記現像液が水酸化テトラメチルアンモニウム（ＴＭＡＨ）水溶液である、
上記〔 2 5 〕に記載の方法。

〔 2 7 〕 前記現像が溶媒により行われる、上記〔 2 3 〕に記載の方法。

〔 2 8 〕 前記溶媒が、デカン、*p*-メンタン、3-エトキシ-1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,6-ドデカフルオロ-2-(トリフルオロメチル)ヘキサン（*HFE-7500*）、およびそれらの任意の組合せ混合物からなる群から選択される、
上記〔 2 7 〕に記載の方法。

〔 2 9 〕 前記基材が前記硬化前に2分間～10分間にわたり約70～約130の
温度で最初にソフトベークされる、上記〔 2 3 〕に記載の方法。

〔 3 0 〕 前記硬化が約20分間～約180分間にわたり約120～約250の温
度で行われる、上記〔 2 3 〕に記載の方法。

〔 3 1 〕 上記〔 9 〕に記載の組成物を硬化させてなる硬化物。

〔 3 2 〕 上記〔 3 1 〕に記載の硬化物を含む光電子デバイスまたはマイクロ電子デバ
イス。

〔 3 3 〕 1MHzで3.2以下の誘電定数を有する、上記〔 3 1 〕に記載の硬化物。

〔 3 4 〕 250で30分間硬化させた後に、400nmで85%超の透明度を有し
ている、上記〔 3 1 〕に記載の硬化物。

10

20

【図 1】

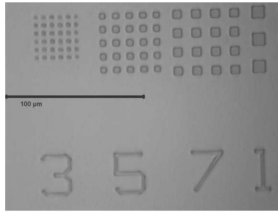


FIG. 1

【図 3】

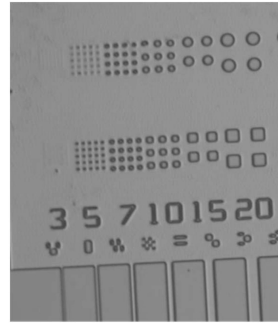


FIG. 3

【図 2】



FIG. 2

【図 4】

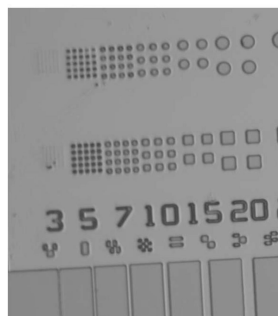


FIG. 4

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
G 0 3 F 7/038 (2006.01) G 0 3 F 7/038

(72)発明者 サイラス, クリスタル ディー.
 アメリカ合衆国 オハイオ州 4 4 1 4 1, ブレックスビル, ブレックスビル ロード 9 9
 2 1
 (72)発明者 ローズ, ラリー エフ.
 アメリカ合衆国 オハイオ州 4 4 1 4 1, ブレックスビル, ブレックスビル ロード 9 9
 2 1

審査官 吉海 周

(56)参考文献 特表 2 0 1 4 - 5 2 1 3 1 9 (J P , A)
 特開 2 0 1 0 - 1 0 1 6 6 1 (J P , A)
 国際公開第 2 0 0 6 / 1 2 0 9 9 2 (W O , A 1)
 国際公開第 2 0 0 5 / 0 5 6 5 8 2 (W O , A 1)
 ALEXANDRE WELLE; FRANCOIS BILLARD; JACQUELINE MARCHAND-BRYNAERT, TRI- AND TETRAVALENT
 PHOTOACTIVABLE CROSS-LINKING AGENTS, SYNTHESIS, 2 0 1 2 年, VOL:44, NR:14, PAGE(S):224
 9 - 2254, U R L , <http://dx.doi.org/10.1055/s-0031-1290444>
 FABIA HENTSCHEL; BJORN RAIMER; GERHARD KELTER; ET AL, SYNTHESIS AND CYTOTOXICITY OF A
 DIAZIRINE-BASED PHOTOPSAAMAPLIN, EUROPEAN JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, 2 0 1 4 年 1
 月 3 1 日, VOL:2014, NR:10, PAGE(S):2120 - 2127, U R L , <http://dx.doi.org/10.1002/ejoc.201301717>
 SVENJA BOCKELMANN; RUDOLPH SVEN; BENDER TOBIAS; ET AL, ARHAZOLID A BINDS TO THE EQUAT
 ORIAL REGION OF THE C-RING OF THE VACUOLAR H⁺-ATPASE, JOURNAL OF BIOLOGICAL CHEMISTRY
 , 2 0 1 0 年, VOL:285, NR:49, PAGE(S):38304 - 38314, U R L , <http://dx.doi.org/10.1074/jbc.M110.137539>
 Molbank, 2 0 1 4 年 2 月 2 4 日, pp.1-3, DOI: 10.3390/M816
 HAKIM MEHENNI A; VINCENT POURCELLE A; JEAN-FRANCOIS GOHY A; ET AL, SYNTHESIS AND APPLI
 CATION OF NEW PHOTOCROSSLINKERS FOR POLY(ETHYLENE GLYCOL), AUSTRALIAN JOURNAL OF CHEMI
 STRY, 2 0 1 2 年, VOL:65, NR:2, PAGE(S):193 - 201, U R L , <http://dx.doi.org/10.1071/C H11485>
 KRISTI SIMONTON; FEWKES EDWARD, NOVEL PHOTOCROSSLINKING MOLECULES, [ONLINE], 2 0 0 6
 年, U R L , <http://www.radtechmembers.org/archive-proceedings/2006/papers/045.pdf>
 Langmuir, 2 0 1 1 年, Vol.27, No.10, pp.6478-6485, DOI: 10.1021/la200373g

(58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)
 C 0 7 D
 C 0 8 L
 C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)