



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I659046 B

(45)公告日：中華民國 108 (2019) 年 05 月 11 日

(21)申請案號：105113068

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 04 月 27 日

(51)Int. Cl. : C08F232/08 (2006.01)

C08F222/06 (2006.01)

C08F222/40 (2006.01)

G03F7/004 (2006.01)

G03F7/039 (2006.01)

G03F7/32 (2006.01)

G03F7/40 (2006.01)

(30)優先權：2015/05/06 美國

62/157,607

(71)申請人：日商住友電木股份有限公司 (日本) SUMITOMO BAKELITE CO., LTD. (JP)  
日本

(72)發明人：艾斯 愛德蒙 ELCE, EDMUND (CA)；葛羅夫 羅伊司 GROFF, ROYCE (US)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

(56)參考文獻：

TW 201229665A

TW 201420620A

EP 1300727A2

US 6165672

US 2015/0079506A1

審查人員：陳建安

申請專利範圍項數：20 項 圖式數：5 共 77 頁

(54)名稱

作為永久介電材料的順丁烯二醯亞胺及環烯烴單體之聚合物

POLYMERS OF MALEIMIDE AND CYCLOOLEFINIC MONOMERS AS PERMANENT  
DIELECTRIC MATERIALS

(57)摘要

本發明揭示各種環烯烴/順丁烯二酸酐/順丁烯二醯亞胺聚合物及其組成物，其適用於形成包含該等聚合物之可自成像膜。該等聚合物包含降莖烯型重複單元、順丁烯二醯亞胺重複單元及順丁烯二酸酐型重複單元，其中該等順丁烯二酸酐型重複單元中之至少一些已開環。由該等聚合物組成物形成之該等膜提供適用於微電子及光電子裝置之可自成像、低 k、熱穩定層。

Various cycloolefinic/maleic anhydride/maleimide polymers and compositions thereof useful for forming self-imageable films encompassing such polymers are disclosed. Such polymers encompass norbornene-type repeating units, maleimide repeat units and maleic anhydride-type repeating units where at least some of such maleic anhydride-type repeating units have been ring-opened. The films formed from such polymer compositions provide self imageable, low-k, thermally stable layers for use in microelectronic and optoelectronic devices.

指定代表圖：

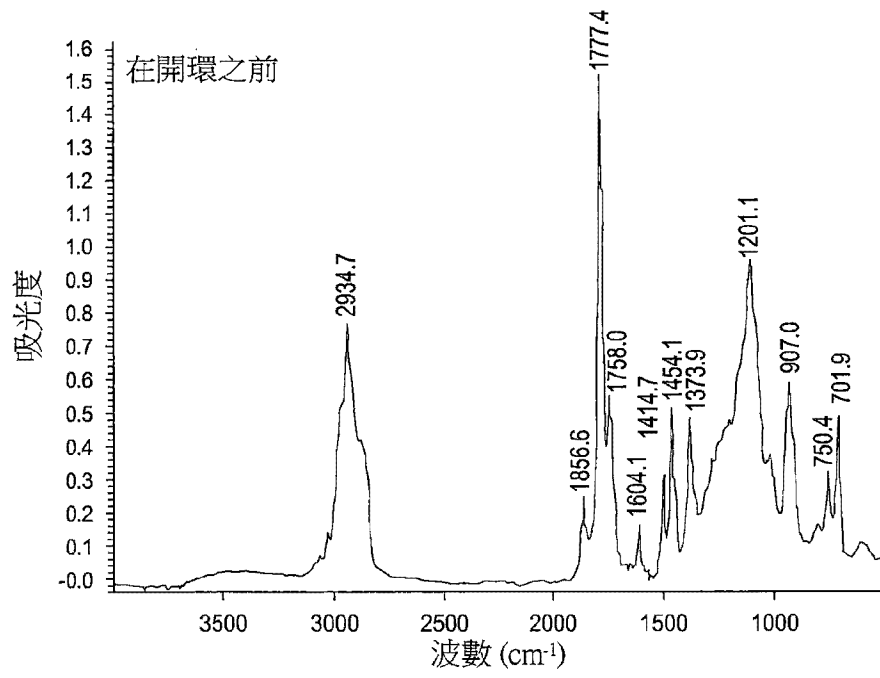


圖1A

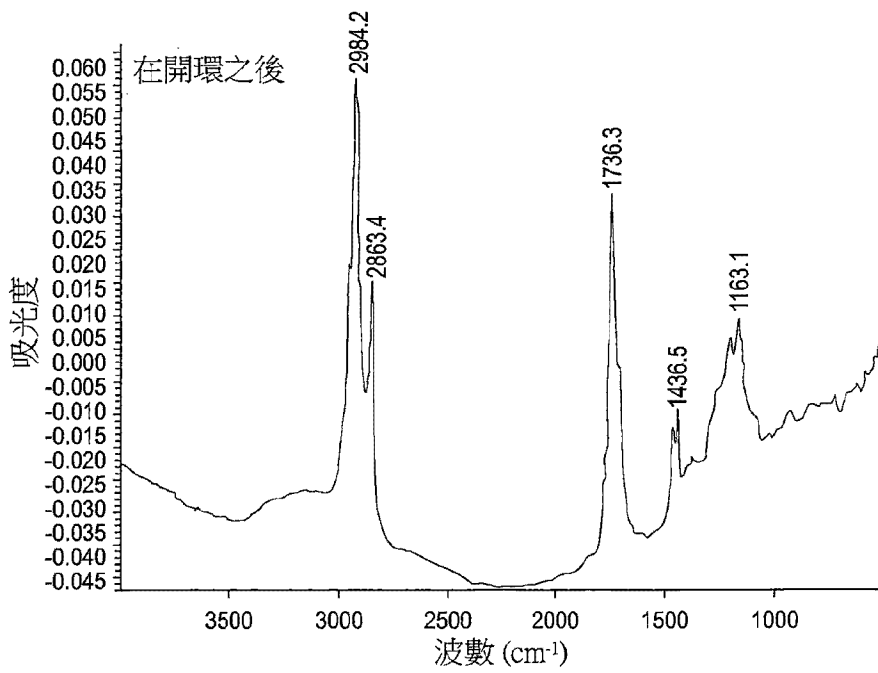


圖1B

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】(中文/英文)

作為永久介電材料的順丁烯二醯亞胺及環烯烴單體之聚合物

POLYMERS OF MALEIMIDE AND CYCLOOLEFINIC MONOMERS AS  
PERMANENT DIELECTRIC MATERIALS

## 【相關申請案之交叉引用】

【0001】 本申請案主張 2015 年 5 月 6 日申請之美國臨時申請案第 62/157,607 號之權益，該臨時申請案以全文引用的方式併入本文中。

## 【技術領域】

【0002】 本發明係關於具有作為永久介電材料之效用的順丁烯二醯亞胺及環烯烴單體之一系列聚合物。更特定言之，本發明係關於與多種降莖烯型環烯烴單體及順丁烯二酸酐共聚合的一系列未經取代、經單取代或經二取代之順丁烯二醯亞胺單體，其中順丁烯二酸酐完全或部分水解（亦即，環打開且完全或部分酯化）。本發明亦關於製備此等聚合物之方法及其應用。詳言之，發現在各種其他用途之中，本發明之聚合物作為永久介電質適用於各種電子材料應用。

## 【先前技術】

【0003】 隨著微電子裝置於較小幾何結構中製造，對滿足受限較小幾何結構之嚴格要求的先進材料之需求增加。詳言之，次微米裝置幾何結構在用於記憶體及邏輯積體電路（IC）、液晶顯示器（LCD）、有機發光二極體（OLED）及其他射頻（Rf）及微波裝置之多種微電子學封裝的製造中已變得普遍。舉例而言，最近已製造次微米尺寸之裝置，諸如射頻積體電路

(RFIC)、微機械積體電路(MMIC)、開關、耦合器、移相器、表面聲波(SAW) 過濾器及 SAW 雙工器。

【0004】 在該等較小幾何結構之情況下，需要具有低介電常數之介電材料來減小或消除相鄰信號線之間或信號線與裝置特徵（例如像素電極）之間歸因於電容耦合的任何串擾。儘管許多低介電（低 K）材料可用於微電子裝置，但對於光電子裝置，該等材料亦必須在可見光譜中廣泛透明，不需要會與該種光電子裝置之其他元件不相容的高溫加工（高於 300°C），且對於大規模光電子裝置製造而言為低成本且可行的。

【0005】 因此，將需要具有能夠形成可自成像層以避免需要沈積單獨成像層之材料。該材料亦應易於塗覆至基板，具有低介電常數（3.9 或更小）及對超過 250°C 之溫度的熱穩定性。當然，亦需要該等材料在較低成本下可用，提供諸如正型或負型色調光成像能力、水性基底顯影能力、熱應力後的高透明度及固化溫度下的低重量損失之性質。已報導，便宜的丙烯酸聚合物提供良好光成像性質且為水性基底可顯影的，參見例如日本專利申請案特許公開第 Hei 5-165214 號；及日本專利申請案特許公開第 2003-162054 號中揭示的包含脂環烯烴樹脂之輻射敏感性樹脂組成物。類似地，已報導聚醯亞胺可提供良好熱穩定性。然而，此等材料具有某些缺陷且因此使其不太適用於本文中預期之應用。舉例而言，丙烯酸聚合物不適用於需要高熱穩定性（亦即高於 200°C 之溫度）之應用，且許多聚醯亞胺通常不適用於需要水性基底可顯影性之正型色調或負型色調調配物且通常不展現所要透明度，因此使其不適用於某些光電子應用。儘管一些聚醯亞胺及聚苯并噁唑具有低介電常數，但仍可能不具有低到足以有效用於具有增加之佈線密

度及高信號速度的高度整合及/或小型化裝置中之電容率。此外，聚醯亞胺及聚苯并噁唑兩者均需要超過 300°C 之固化溫度，因此使其不適用於許多應用。一種該已知聚醯亞胺材料為日本專利第 3,262,108 號中揭示的包含聚醯亞胺前驅體及二氫醌型化合物之正型色調感光性樹脂。

**【0006】** 最近，已報導，含有具有側位順丁烯二醯亞胺基之降茨烯型重複單元及順丁烯二酸酐型重複單元的某些共聚物適用於當成像曝露於光化輻射時提供自成像層能力之某些微電子應用，參見 2013 年 9 月 24 日提交的同在申請中之美國專利申請案第 14/034,682 號。

**【0007】** 然而，仍需要不僅具有自身可光圖案化性質而且保持正型色調調配物之未曝光區之膜厚度（亦即，低暗場損失）、固化後的低熱回焊、提高的對下游製程製造步驟中（諸如尤其在含有再分佈層（RDL）及/或溶劑汽提器操作之裝置中）涉及之各種化學品及製程條件之穩定性的具成本效益之永久介電材料。

**【0008】** 因此，本發明之一目標為提供具有前述性質之有機聚合物材料用於多種電子及/或光電子裝置製造應用。

### **【發明內容】**

**【0009】** 根據本發明之具體實例係針對各種聚合物，包括（但不限於）包含至少一個來源於如本文所述之某一類型的降茨烯型單體之重複單元、至少一個來源於自身如下文定義之順丁烯二酸酐型單體之第二重複單元、及至少一個來源於順丁烯二醯亞胺之第三重複單元的聚合物；及包含該等聚合物之組成物。該等聚合物組成物能夠形成適用作製造微電子及光電子裝置中之層的可自成像膜。亦即，在成像曝露於光化輻射之後，該等層（或


膜)可顯影以形成圖案化層(或膜),其中該圖案反映層(或膜)曝光通過之影像。以此方式,可提供為該等微電子及/或光電子裝置之一部分或將變為該等微電子及/或光電子裝置之一部分的結構。

【0010】 如本文所用之術語具有以下含義:

【0011】 除非另外明確且肯定地限於一個指示物,否則如本文所用,冠詞「一(a/an)」及「該(the)」包括複數個指示物。

【0012】 除非另外指示,否則因為本文中及隨附在此之申請專利範圍中所用的關於成分、反應條件等之量的所有數字、值及/或表述均經受在獲得該等值時遇到之各種量測不確定性,其全部應理解為在所有情況下由術語「約(about)」修飾。

【0013】 在本文揭示數值範圍時,該範圍為連續的,包括該範圍之最小值及最大值兩者以及該最小值與該最大值之間的每個值。再者,在範圍係指整數時,包括該範圍之最小值與最大值之間的每個整數。另外,在提供多個範圍來描述特徵或特性時,該等範圍可組合。亦即,除非另外指示,否則本文所揭示之所有範圍均應理解為涵蓋其中所包含之任何及所有子範圍。舉例而言,「1至10(1 to 10)」之規定範圍應視為包括最小值1與最大值10之間的任何及所有子範圍。範圍1至10之例示性子範圍包括(但不限於)1至6.1、3.5至7.8及5.5至10等。

【0014】 如本文所用,符號「」表示所示基團之結構適合與另一重複單元或另一原子或分子或基團或部分發生鍵結的位置。

【0015】 如本文所用,「烴基(hydrocarbyl)」係指含有碳及氫原子之基團,非限制性實例為烷基、環烷基、芳基、芳烷基、烷芳基及烯基。術

語「鹵烴基 (halohydrocarbyl)」係指至少一個氫已經鹵素置換之烴基。術語全鹵碳基 (perhalocarbyl) 係指所有氫已經鹵素置換之烴基。

【0016】 如本文所用，表述「(C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>)烷基 ((C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>)alkyl)」包括甲基及乙基，及直鏈或分支鏈丙基、丁基、戊基、己基、庚基，及各種其他同系基團。特定烷基為甲基、乙基、正丙基、異丙基及第三丁基等。應相應地理解衍生表述，諸如「(C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>)烷氧基」、「(C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>)硫烷基」、「(C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>)烷氧基(C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>)烷基」、「羥基(C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>)烷基」、「(C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>)烷羰基」、「(C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>)烷氧羰基(C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>)烷基」、「(C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>)烷氧羰基」、「胺基(C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>)烷基」、「(C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>)烷胺基」、「(C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>)烷基胺甲醯基(C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>)烷基」、「(C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>)二烷基胺甲醯基(C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>)烷基」、「單-或二-(C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>)烷胺基(C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>)烷基」、「胺基(C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>)烷羰基」、「二苯基(C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>)烷基」、「苯基(C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>)烷基」、「苯羰基(C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>)烷基」及「苯氧基(C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>)烷基」。

【0017】 如本文所用，表述「環烷基 (cycloalkyl)」包括所有已知環狀自由基。「環烷基」之代表性實例包括（但不限於）環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環辛基及其類似基團。應相應地理解衍生表述，諸如「環烷氧基」、「環烷基烷基」、「環烷芳基」、「環烷羰基」。

【0018】 如本文所用，表述「(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)烯基 ((C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)alkenyl)」包括乙烯基，及直鏈或分支鏈丙烯基、丁烯基、戊烯基及己烯基。類似地，表述「(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)炔基 ((C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)alkynyl)」包括乙炔基及丙炔基，及直鏈或分支鏈丁炔基、戊炔基及己炔基。

【0019】 如本文所用，表述「(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)醯基 ((C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)acyl)」應具有與「(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷醯基 ((C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkanoyl)」相同之含義，其結構上亦可表示為「R-CO-」，其中 R 為如本文所定義之 (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>) 烷基。另外，「(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>) 烷羰基

「(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkylcarbonyl)」應意謂與(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)醯基相同。具體而言，「(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)醯基」應意謂甲醯基、乙醯基 (acetyl 或 ethanoyl)、丙醯基、正丁醯基等。應相應地理解衍生表述，諸如「(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)醯氧基」及「(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)醯氧基烷基」。

【0020】 如本文所用，表述「(C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>)全氟烷基 ((C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>)perfluoroalkyl)」意謂該烷基中之全部氫原子均置換為氟原子。說明性實例包括三氟甲基及五氟乙基，及直鏈或分支鏈七氟丙基、九氟丁基、十二氟戊基及十三氟己基。應相應地理解衍生表述「(C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>)全氟烷氧基」。

【0021】 如本文所用，表述「(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)芳基 ((C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)aryl)」意謂經取代或未經取代之苯基或萘基。經取代之苯基或萘基之特定實例包括鄰甲苯基、對甲苯基、間甲苯基、1,2-二甲苯基、1,3-二甲苯基、1,4-二甲苯基、1-甲基萘基、2-甲基萘基等。「經取代之苯基 (Substituted phenyl)」或「經取代之萘基 (substituted naphthyl)」亦包括如本文進一步所定義或此項技術中已知之任何可能取代基。應相應地理解衍生表述「(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)芳基磺醯基」。

【0022】 如本文所用，表述「(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)芳基 (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基 ((C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)aryl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyl)」意謂如本文所定義之(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)芳基進一步連接至如本文所定義之(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基。代表性實例包括苯甲基、苯乙基、2-苯丙基、1-萘甲基、2-萘甲基及其類似基團。

【0023】 如本文所用，表述「雜芳基 (heteroaryl)」包括含有已知雜原子之所有芳族基。代表性 5 員雜芳基包括呋喃基、噻吩基或苯硫基、吡咯基、異吡咯基、吡啶基、咪唑基、噁唑基、噻唑基、異噻唑基及其類似基團。代表性 6 員雜芳基包括吡啶基、嗒吡基、嘧啶基、吡嗪基、三吡基及其類似基團。雙環雜芳基之代表性實例包括苯并呋喃基、苯并噻吩基、



吡啶基、喹啉基、異喹啉基、吡啶基、苯并咪唑基、吡啶基、吡啶并咪唑基、吡啶并噻吩基及其類似基團。

【0024】 如本文所用，表述「雜環 (heterocycle)」包括含有已知還原之雜原子之所有環基。代表性 5 員雜環基包括四氫咪唑基、四氫噻吩基、吡咯啉基、2-噻唑啉基、四氫噻唑基、四氫噁唑基及其類似基團。代表性 6 員雜環基包括哌啶基、哌嗪基、嗎啉基、硫代嗎啉基及其類似基團。各種其他雜環基包括 (但不限於) 氮丙啶基、氮雜環庚烷基、二氮雜環庚烷基、二氮雜雙環[2.2.1]庚-2-基及三氮雜環辛基及其類似基團。

【0025】 「鹵素 (Halogen)」或「鹵基 (halo)」意謂氟、氯、溴及碘。

【0026】 在廣義上，術語「經取代 (substituted)」預期包括有機化合物之所有可容許取代基。在如本文所揭示之若干特定具體實例中，術語「經取代」意謂經一或多個獨立地選自由以下組成之群之取代基取代：(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)烷基、(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)烯基、(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)全氟烷基、苯基、羥基、-CO<sub>2</sub>H、酯、醯胺、(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)烷氧基、(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)硫烷基、(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)全氟烷氧基、-NH<sub>2</sub>、Cl、Br、I、F、-NH(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)烷基及-N((C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)烷基)<sub>2</sub>。然而，熟習此項技術者已知之任何其他適合取代基亦可用於此等具體實例。

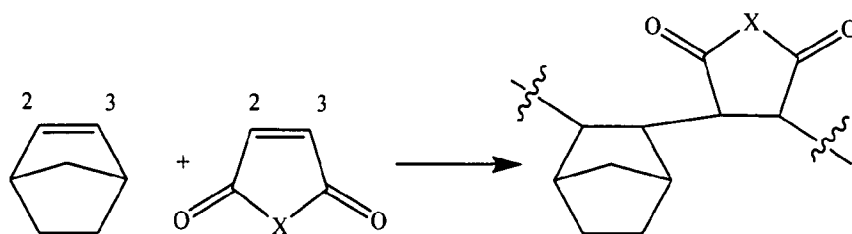
【0027】 其中例如 R<sub>5</sub> 及 R<sub>6</sub> 稱為獨立地選自取代基之群的以下陳述意謂，R<sub>5</sub> 及 R<sub>6</sub> 經獨立選擇，而且在 R<sub>5</sub> 變數在分子中出現超過一次時，彼等出現經獨立選擇 (例如，若 R<sub>1</sub> 及 R<sub>2</sub> 各自含有式 (A) 基團，則 R<sub>5</sub> 在 R<sub>1</sub> 中可為氫，且 R<sub>5</sub> 在 R<sub>2</sub> 中可為甲基)。熟習此項技術者將認識到，取代基之大小及性質可影響可存在之其他取代基之數目及性質。

【0028】 應注意，本文上下文、流程、實施例及表格中具有不飽和價

數之任何原子假定具有適當數目之氫原子以使該等價數飽合。

【0029】 如本文所用，術語「聚合物組成物 (polymer composition)」或「三元共聚物組成物 (terpolymer composition)」在本文可互換使用且意欲包括至少一種合成的聚合物或三元共聚物，以及來自引發劑、溶劑或伴隨該等聚合物之合成之其他要素的殘餘物，其中該等殘餘物理解為不共價併入至其中。視為「聚合物 (polymer)」或「聚合物組成物」之一部分的該等殘餘物及其他要素典型地與聚合物混合或共混，以使得當聚合物在容器之間或在溶劑或分散液介質之間轉移時，該等殘餘物及其他要素傾向於保留於聚合物內。聚合物組成物亦可包括在合成聚合物之後添加以提供或改變該等組成物之特定性質的材料。該等材料包括 (但不限於) 下文將更充分論述之溶劑、抗氧化劑、光引發劑、敏化劑及其他材料。

【0030】 術語「衍生 (derived)」意謂，聚合重複單元由例如根據式 (I) 之多環降莖烯型單體、式 (II) 之順丁烯二酸酐單體及式 (III) 之順丁烯二醯亞胺聚合 (形成)，其中所得聚合物藉由降莖烯型單體與順丁烯二酸酐或順丁烯二醯亞胺單體以如下所示之交替方式的 2,3 連接形成，其中 X 為 O 或 N-R<sub>11</sub>，其中 R<sub>11</sub> 如下文所定義：



【0031】 應理解，視既定聚合物中之單體組成而定，重複單元可能不為始終交替的。亦即，舉例而言，在含有不為 50:50 之莫耳比的降莖烯型單體與組合莫耳量之順丁烯二酸酐及順丁烯二醯亞胺單體之聚合物中，重複

單元不為始終交替的，而是單體之無規嵌段具有更高莫耳含量。

【0032】 術語「低 K (low K)」通常係指小於熱形成之二氧化矽之介電常數 (3.9) 的介電常數，且當關於「低 K 材料 (low-K material)」使用時，應理解為意謂介電常數小於 3.9 之材料。

【0033】 術語「可光界定 (photodefinable)」係指材料或材料組成物 (諸如根據本發明具體實例之聚合物組成物) 自身且自發地形成為圖案化層或結構之特性。換言之，「光可界定層 (photodefinable layer)」不需要使用形成於其上之另一材料層 (例如光阻層) 以形成上述圖案化層或結構。此外應瞭解，具有該種特性之聚合物組成物用於圖案形成流程中以形成圖案化膜/層或結構。應注意，該種流程併有光可界定材料或層之「成像曝光」。該成像曝光用於意謂層之所選部分曝露於光化輻射，其中非所選部分受保護不進行該曝露於光化輻射。

【0034】 片語「以光子方式形成催化劑之材料 (a material that photonically forms a catalyst)」係指當曝露於「光化輻射」時將破裂、分解或以一些其他方式改變其分子組成從而形成能夠在聚合物中引發交聯反應之化合物的材料，其中術語「光化輻射 (actinic radiation)」意欲包括能夠引起分子組成之前述變化的任何類型之輻射。舉例而言，任何波長之紫外或可見光輻射，無論該輻射之來源如何；或來自恰當的 X 射線及電子束來源之輻射。「以光子方式形成催化劑」之適合材料之非限制性實例包括光酸產生劑及光鹼產生劑，諸如下文所詳細論述。亦應注意，通常「以光子方式形成催化劑之材料」若加熱至恰當的溫度，則亦將形成催化劑。該等曝光有時在使正型色調影像顯影之後需要，且藉由全面曝露於適合輻射而顯影後

用以固定影像。

【0035】 如與組成物結合使用（例如，「固化組成物」），術語「固化（cure 或 curing）」應意謂，組成物所包含之可交聯組分之至少一部分至少部分交聯。在本發明之一些具體實例中，交聯足以使聚合物膜不溶於顯影劑中，且在一些其他具體實例中，聚合物膜不溶性於常用溶劑中。熟習此項技術者應理解，交聯之存在及程度（交聯密度）可藉由多種方法測定，該等方法諸如動態機械熱分析（DMTA）。此方法測定塗層或聚合物之自由膜之玻璃轉移溫度及交聯密度。固化材料之此等物理性質與交聯網路之結構相關。愈高交聯密度值指示塗層或膜中愈高之交聯程度。

### 單體

【0036】 為根據本發明之聚合物具體實例之一部分的如本文所述之各種第一類型之單體通常在此項技術中已知。一般而言，本發明之聚合物包含廣泛範圍的第一類型之「多環」重複單元。如本文所定義，術語「多環烯烴」或「聚環烯烴」意義相同且可互換用以表示用以製備本發明之聚合物的若干第一類型之單體化合物。作為該種化合物或單體之一代表性實例為「降莖烯型」單體且在本文中通常稱為可加成聚合單體（或所得重複單元），其包含至少一個諸如以下展示之降莖烯部分：

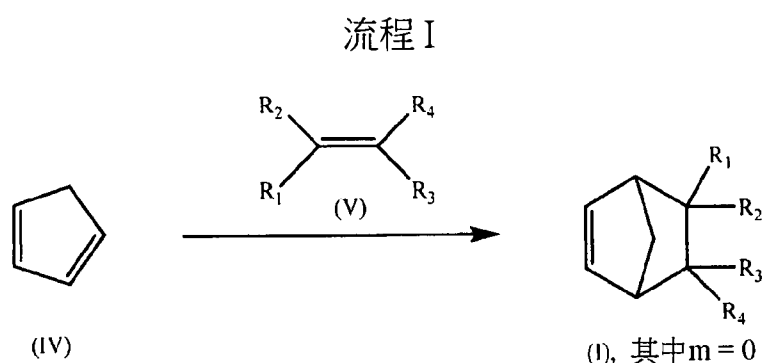


【0037】 根據本發明之具體實例包含之最簡單的降莖烯型或多環烯烴單體為降莖烯自身，亦稱為雙環[2.2.1]庚-2-烯。然而，術語降莖烯型單體或重複單元（norbornene-type monomer or repeating unit）在本文中用以意調降

茨烯自身以及任何經取代之降茨烯，或其經取代及未經取代之高碳環狀衍生物。該等單體之代表性實例包括（但不限於）雙環[2.2.2]辛-2-烯、1,2,3,4,4a,5,8,8a-八氫-1,4:5,8-二甲橋萘、1,4,4a,5,6,7,8,8a-八氫-1,4-環氧基-5,8-甲橋萘及其類似單體。

【0038】 如上文所提及，本發明中所用之「降茨烯型」單體化合物可藉由熟習此項技術者已知的任何程序合成。特定言之，製備本文所用之第一類型之單體中所用的若干起始物質為已知的或自身可商購。本文所用之第一類型之單體以及若干前驅化合物亦可藉由如文獻中報導且如本文進一步描述的用以製備類似化合物之方法製備。參見例如美國專利申請案第US2012/0056183 A1 號。

【0039】 一般而言，製備其中  $m = 0$  的式 (I) 之第一類型之單體的經濟途徑依賴於狄爾斯-阿爾德 (Diels-Alder) 加成反應，其中環戊二烯 (CPD, IV) 與式 (V) 或 (VI) 之適合親二烯物在適合反應溫度下（典型地在高溫下）反應以形成式 (I) 或 (III) 之單體，通常由以下反應流程 I 展示：

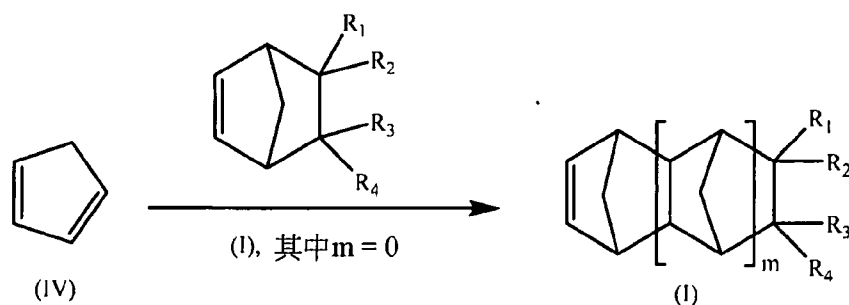


其中  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  及  $R_4$  如本文所定義。

【0040】 其中  $m = 1$  或  $2$  的式 (I) 之其他單體化合物亦可類似地藉由

使二環戊二烯 (DCPD, VI) 在式 (V) 之適合親二烯物存在下熱解來製備。在此方法中，自身形成之式 (I) 化合物充當親二烯物且與 CPD, IV 反應以得到其中  $m = 1$  之式 (I) 化合物，其可再次與另一 CPD, IV 分子反應以形成其中  $m = 2$  之式 (I) 化合物，等等，如流程 II 中所示：

流程 II



其中  $m$ 、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  及  $R_4$  如本文所定義。式 (V) 之親二烯物為通常可商購的或可遵循任何已知文獻程序製備。

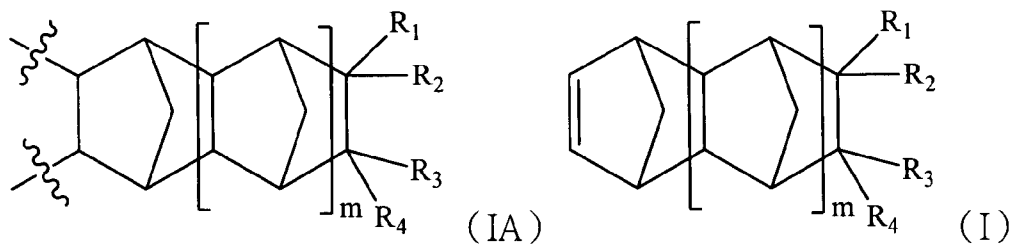
【0041】 類似地，如本文所述的式 (II) 及 (III) 之各種其他單體亦在此項技術中已知或自身可商購。此外，式 (II) 及 (III) 之單體可藉由熟習此項技術者已知的任何程序合成。

### 聚合物

【0042】 根據本發明之具體實例包含具有至少一個衍生自如本文所定義之式 (I) 之降莖烯型單體的重複單元、至少一個衍生自如本文所定義之式 (II) 之順丁烯二酸酐型單體的重複單元、及至少一個衍生自如本文所定義之式 (III) 之順丁烯二醯亞胺型單體的重複單元之聚合物。

【0043】 因此，根據本發明之實踐，提供一種聚合物，其包含：

一或多個由式 (IA) 表示之獨特第一類型之重複單元，該第一類型之重複單元中之每一者衍生自式 (I) 單體：



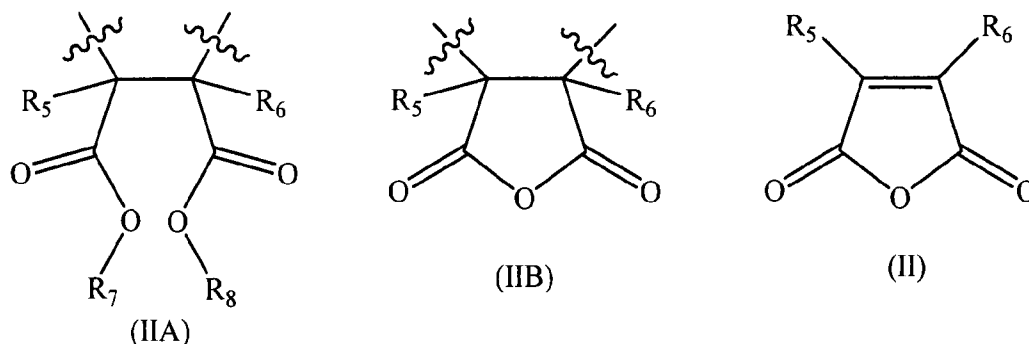
其中：

~~~~表示與另一重複單元發生鍵結之位置；

m 為整數 0、1 或 2；

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> 及 R<sub>4</sub> 獨立地表示氫、直鏈或分支鏈(C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>)烷基、羥基(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)烷基、全氟(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)烷基、(C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)環烷基、(C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)雙環烷基、(C<sub>7</sub>-C<sub>14</sub>)三環烷基、(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)芳基、(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)芳基(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)烷基、全氟(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)芳基、全氟(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)芳基(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)烷基、(C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>)雜芳基、(C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>)雜芳基(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)烷基、羥基、(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)烷氧基、(C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)環烷氧基、(C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)雙環烷氧基、(C<sub>7</sub>-C<sub>14</sub>)三環烷氧基、-(CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-(O-(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>)<sub>c</sub>-O-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基 (其中 a、b 及 c 為整數 1 至 4)、(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)芳氧基(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)烷基、(C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>)雜芳氧基(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)烷基、(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)芳氧基、(C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>)雜芳氧基、(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)鹵氧基及鹵素；

一或多個由式 (IIA) 或 (IIB) 表示之獨特第二類型之重複單元，該第二類型之重複單元中之每一者衍生自式 (II) 單體：

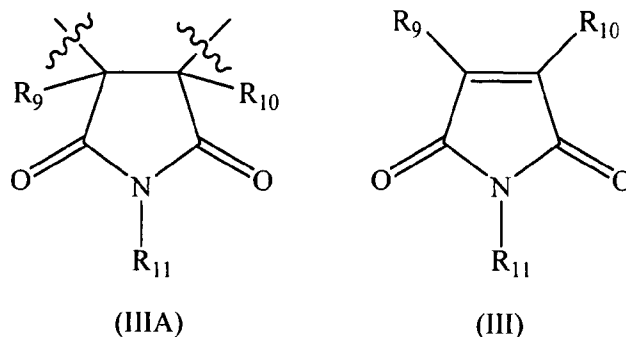


其中：

R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub> 及 R<sub>8</sub> 各自彼此獨立地為氫或直鏈或分支鏈(C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>)烷基、氟化或全氟化(C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>)烷基、(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)烷氧基(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)烷基及(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)烷氧基(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)烷氧

基(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)烷基；

一或多個由式 (III A) 表示之獨特第三類型之重複單元，該第三類型之重複單元中之每一者衍生自式 (III) 單體：



其中：

R<sub>9</sub> 及 R<sub>10</sub> 各自彼此獨立地為氫或直鏈或分支鏈(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)烷基、(C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>)環烷基、(C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)芳基及(C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)芳基(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)烷基；且

R<sub>11</sub> 選自直鏈或分支鏈(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)烷基、(C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>)環烷基、(C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)芳基及(C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)芳基(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)烷基；

且

其中前述基團中之每一者在價數容許時，視情況經一或多個選自以下之基團取代：直鏈或分支鏈(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)烷基、(C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>)環烷基、(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)全氟烷基、(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)烷氧基、(C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>)環烷氧基、(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)全氟烷氧基、鹵素、羥基、直鏈或分支鏈羥基(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)烷基、乙醯氧基、苯基、羥苯基及乙醯氧基苯基。

**【0044】** 在一些具體實例中，亦可利用其中 R<sub>11</sub> 為氫之式 (III) 單體。亦即，在本發明之一些具體實例中，未經取代之順丁烯二醯亞胺亦可適合作為單體。

**【0045】** 如所述，本發明之聚合物通常包含至少一個式 (I)、(II) 及 (III) 中之每一者之單體。然而，本發明之聚合物可包含多於一個式 (I)、



(II) 及 (III) 之單體，所有該等各種組合均為本發明之一部分。因此，在本發明之一個具體實例中，本發明之聚合物包含二或多個式 (I) 之獨特重複單元與至少一個式 (II) 及 (III) 中之每一者之單體。在本發明之另一具體實例中，本發明之聚合物包含三個或更多個式 (I) 之獨特重複單元與至少一個式 (II) 及 (III) 中之每一者之單體。

**【0046】** 在另一具體實例中，本發明之聚合物包含式 (I) 單體，其中：

$m$  為 0；

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  及  $R_4$  獨立地表示氫、直鏈或分支鏈( $C_1$ - $C_{12}$ )烷基、苯基( $C_1$ - $C_3$ )烷基、 $-(CH_2)_a-(O-(CH_2)_b)_c-O-(C_1-C_4)$ 烷基，其中  $a$  為 1 或 2， $b$  為 2 至 4，且  $c$  為 2 或 3。

**【0047】** 在另一具體實例中，本發明之聚合物包含式 (II) 及 (III) 之單體，其中：

$R_5$  及  $R_6$  彼此獨立地選自氫及甲基；各  $R_7$  及  $R_8$  彼此獨立地選自氫、甲基、乙基、正丙基及正丁基；

$R_9$  及  $R_{10}$  彼此獨立地選自氫及甲基；且  $R_{11}$  選自己基、環己基及苯基。

**【0048】** 適用於根據本發明之具體實例之單體通常描述於本文中且進一步由本文所提供之單體及取代基結構描述。此外應注意，本發明之聚合物通常包含相等莫耳量之衍生自一或多個式 (I) 單體的重複單元及衍生自組合莫耳量之式 (II) 及 (III) 的重複單元。亦即，一或多個獨特類型之式 (I) 之總莫耳量與式 (II) 及 (III) 之總莫耳量通常相同。就此而言，聚合物之主鏈中的三個獨特類型之式 (IA)、(IIA) 或 (IIB) 及 (IIIA) 之重

複單元可主要為式 (I) 之降苡烯型重複單元與式 (IIA) 或 (IIB) 之順丁烯二酸酐重複單元之一或式 (IIIA) 之順丁烯二醯亞胺型重複單元交替。然而，式 (IA)、(IIA)、(IIB) 或 (IIIA) 之該等重複單元亦可隨機佈置或可形成嵌段，聚合物之所有該等形式均為本發明之一部分。在一些具體實例中，降苡烯型重複單元主要與順丁烯二酸酐或順丁烯二醯亞胺型重複單元交替。在其他具體實例中，該等聚合物組成物可包含含有二或多個獨特類型之降苡烯型重複單元及至少一個順丁烯二酸酐型及至少一個順丁烯二醯亞胺型重複單元的聚合物，或含有至少一個降苡烯型重複單元及二或多個獨特類型之順丁烯二酸酐及順丁烯二醯亞胺型重複單元的聚合物，如本文進一步描述。

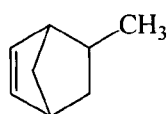
**【0049】** 一般而言，對於關於  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$  定義之各種可能取代基，應注意，該等取代基可廣泛定義為「烴基」。如上文所定義，該「烴基」定義包括任何  $C_1$  至  $C_{30}$  烷基、芳基、芳烷基、烷芳基、環烷基或雜烷基。代表性烷基包括（但不限於）甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、新戊基、己基、庚基、辛基、壬基及癸基。代表性環烷基包括（但不限於）金剛烷基、環戊基、環己基及環辛基。代表性芳基包括（但不限於）苯基、萘基及蔥基。代表性芳烷基包括（但不限於）苯甲基及苯乙基。另外，應注意，上文所提及之烴基可經取代，亦即，至少一個氫原子可經例如  $(C_1-C_{10})$  烷基、鹵烷基、全鹵烷基、芳基及/或環烷基置換。代表性經取代之環烷基尤其包括 4-第三丁基環己基及 2-甲基-2-金剛烷基。非限制性代表性經取代之芳基為 4-第三丁基苯基。

**【0050】** 各種類型之式 (I) 之降苡烯型單體可用以形成含有衍生自

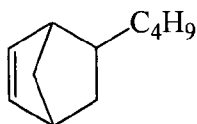
其之第一重複單元的本發明之聚合物。更特定言之，可利用任何已知的式 (I) 之降莖烯型單體。舉例而言，各種該等單體揭示於美國專利公開案第 US 2012/0056183 A1 號中。形成該第一重複單元之例示性單體包括（但不限於）選自由以下組成之群的彼等單體：



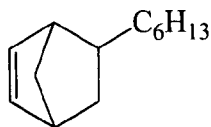
降莖烯 (NB)；



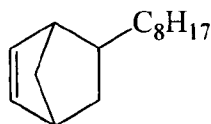
5-甲基雙環[2.2.1]庚-2-烯 (MeNB)；



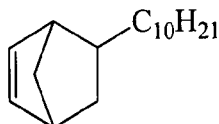
5-丁基雙環[2.2.1]庚-2-烯 (BuNB)；



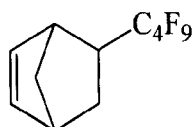
5-己基雙環[2.2.1]庚-2-烯 (HexNB)；



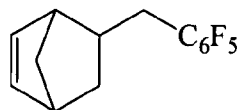
5-辛基雙環[2.2.1]庚-2-烯 (OctNB)；



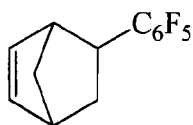
5-癸基雙環[2.2.1]庚-2-烯 (DecNB)；



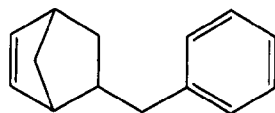
5-全氟丁基雙環[2.2.1]庚-2-烯 (NBC<sub>4</sub>F<sub>9</sub>)；



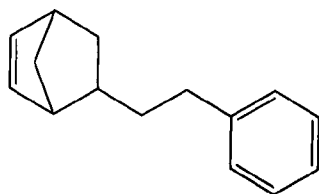
5-五氟苯甲基雙環[2.2.1]庚-2-烯 (PFBNB) ;



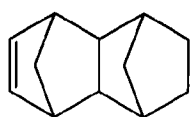
5-五氟苯基雙環[2.2.1]庚-2-烯 (PFPNB) ;



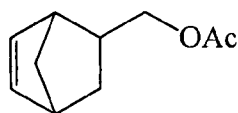
5-苯甲基雙環[2.2.1]庚-2-烯 (BzNB)



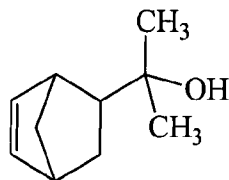
5-苯乙基雙環[2.2.1]庚-2-烯 (PENB) ;



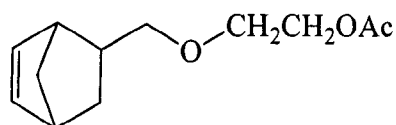
1,2,3,4,4a,5,8,8a-八氫-1,4:5,8-二甲橋萘 (TD) ;

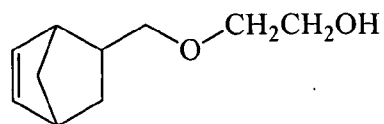


乙酸雙環[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲酯 (MeOAcNB) ;

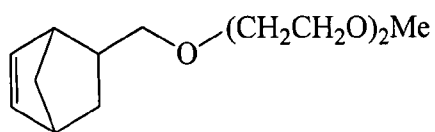


2-(雙環[2.2.1]庚-5-烯-2-基)丙-2-醇 (NBXOH) ;

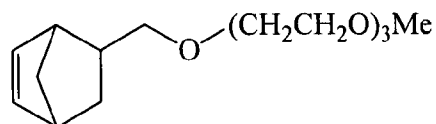
乙酸 2-(雙環[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲氧基)乙酯 (NBCH<sub>2</sub>GlyOAc) ;



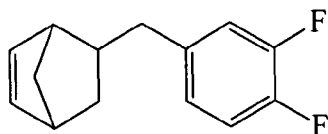
2-(雙環[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲氧基)乙醇 (NBCH<sub>2</sub>GlyOH) ;



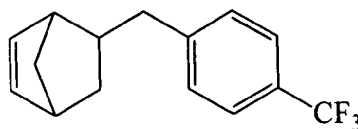
5-((2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)甲基)雙環[2.2.1]庚-2-烯 (NBTON) ;



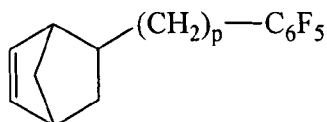
1-(雙環[2.2.1]庚-5-烯-2-基)-2,5,8,11-四氧雜十二烷 (NBTOOD) ;



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

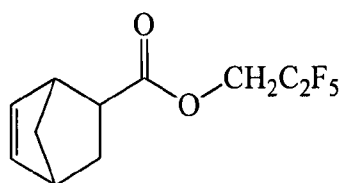


5-(4-(三氟甲基)苯甲基)雙環[2.2.1]庚-2-烯 (NBCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>) ;

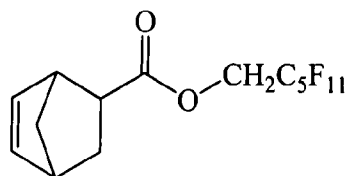


5-((全氟苯基)烷基)雙環[2.2.1]庚-2-烯 (NBalkylC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>) , 其中 p = 1 (甲基)、2

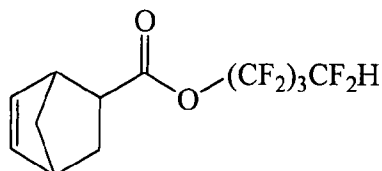
(乙基)、3 (丙基)、4 (丁基)、5 (戊基) 或 6 (己基) ;



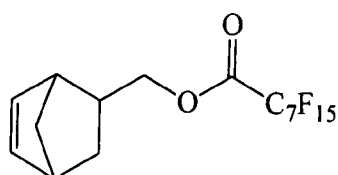
雙環[2.2.1]庚-5-烯-2-甲酸 2,2,3,3,3-五氟丙酯 (PFPrCNB) ;



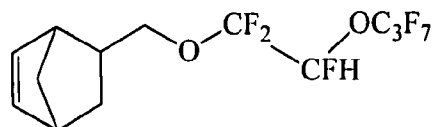
雙環[2.2.1]庚-5-烯-2-甲酸全氟戊基甲酯 (PFPMcCNB)；



雙環[2.2.1]庚-5-烯-2-甲酸 1,1,2,2,3,3,4,4-八氟丁酯 (FOCHNB)；

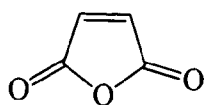


全氟辛酸雙環[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲酯 (C<sub>8</sub>PFACNB)；及

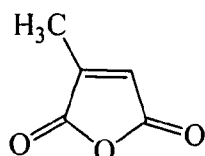


5-((1,1,2-三氟-2-(全氟丙氧基)乙氧基)甲基)雙環[2.2.1]庚-2-烯 (PPVENB)。

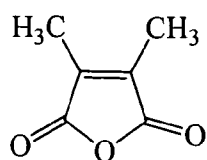
【0051】 現轉向第二重複單元，為形成本發明之聚合物，預期任何順丁烯二酸酐衍生物均可用作單體，包括順丁烯二酸酐自身。該類型之例示性單體包括（但不限於）選自由以下組成之群的單體：



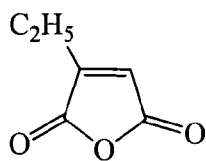
順丁烯二酸酐；



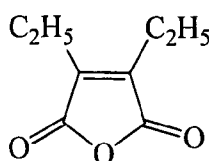
2-甲基-順丁烯二酸酐 (3-甲基呋喃-2,5-二酮)；



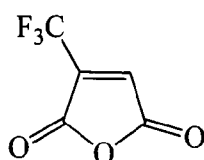
2,3-二甲基-順丁烯二酸酐 (3,4-二甲基呋喃-2,5-二酮)；



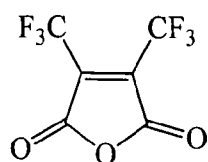
2-乙基-順丁烯二酸酐 (3-乙基呋喃-2,5-二酮)；



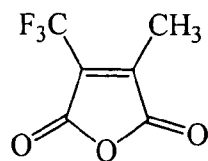
2,3-二乙基-順丁烯二酸酐 (3,4-二乙基呋喃-2,5-二酮)；



2-三氟甲基-順丁烯二酸酐 (3-三氟甲基呋喃-2,5-二酮)；

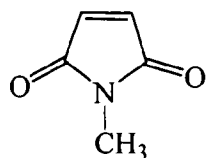


2,3-雙(三氟甲基)-順丁烯二酸酐 (3,4-雙(三氟甲基)呋喃-2,5-二酮)；及

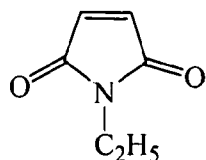


2-甲基-3-三氟甲基-順丁烯二酸酐 (3-甲基-4-(三氟甲基)呋喃-2,5-二酮)。

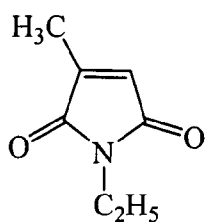
【0052】 如所述，本發明之聚合物亦含有第三重複單元，其衍生自式 (III) 之順丁烯二醯亞胺單體。可利用已知的式 (III) 之順丁烯二醯亞胺單體中之任一者。形成該第三重複單元之例示性單體包括 (但不限於) 選自由以下組成之群的彼等單體：



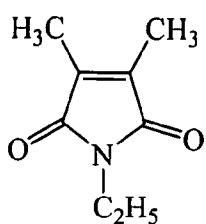
N-甲基順丁烯二醯亞胺 (1-甲基-1H-吡咯-2,5-二酮)；



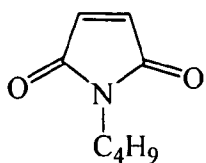
N-乙基順丁烯二醯亞胺 (1-乙基-1H-吡咯-2,5-二酮)；



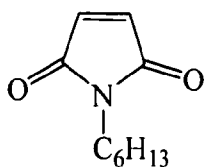
3-甲基-N-乙基順丁烯二醯亞胺 (1-乙基-3-甲基-1H-吡咯-2,5-二酮)；



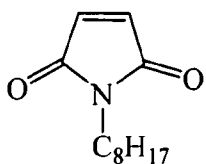
3,4-二甲基-N-乙基順丁烯二醯亞胺 (1-乙基-3,4-二甲基-1H-吡咯-2,5-二酮)；



N-丁基順丁烯二醯亞胺 (1-丁基-1H-吡咯-2,5-二酮)；

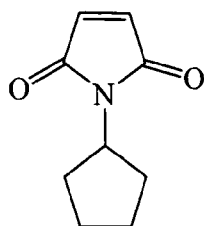


N-己基順丁烯二醯亞胺 (1-己基-1H-吡咯-2,5-二酮)；

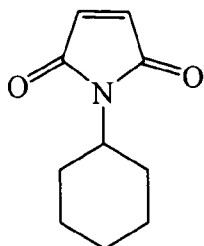




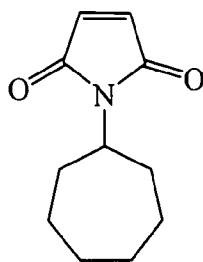
N-辛基順丁烯二醯亞胺 (1-辛基-1H-吡咯-2,5-二酮);



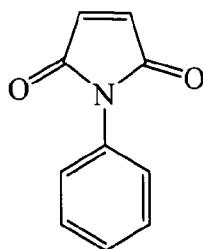
N-環戊基順丁烯二醯亞胺 (1-環戊基-1H-吡咯-2,5-二酮);



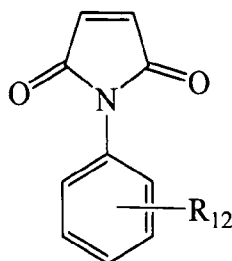
N-環己基順丁烯二醯亞胺 (1-環己基-1H-吡咯-2,5-二酮);



N-環庚基順丁烯二醯亞胺 (1-環庚基-1H-吡咯-2,5-二酮);

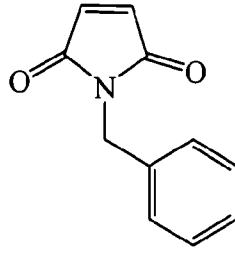


N-苯基順丁烯二醯亞胺 (1-苯基-1H-吡咯-2,5-二酮);



N 取代之苯基順丁烯二醯亞胺 (1-取代之苯基-1H-吡咯-2,5-二酮), 其中  $R_{12} =$

-OCOCH<sub>3</sub>、甲基、乙基、第三丁基; 及



N-苯甲基順丁烯二醯亞胺（1-苯甲基-1H-吡咯-2,5-二酮）。

【0053】 在該等具體實例之一中，本發明之聚合物包含一或多個第一重複單元，其中之每一者衍生自選自由以下組成之群的相應單體：

5-己基雙環[2.2.1]庚-2-烯；

5-辛基雙環[2.2.1]庚-2-烯；

5-癸基雙環[2.2.1]庚-2-烯；

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

1-(雙環[2.2.1]庚-5-烯-2-基)-2,5,8,11-四氧雜十二烷；

5-苯甲基雙環[2.2.1]庚-2-烯；及

5-苯乙基雙環[2.2.1]庚-2-烯。

【0054】 在另一具體實例中，本發明之聚合物包含一或多個第二重複單元，其中之每一者衍生自選自由以下組成之群的相應單體：

順丁烯二酸酐；

2-甲基-順丁烯二酸酐（3-甲基呋喃-2,5-二酮）；

2,3-二甲基-順丁烯二酸酐（3,4-二甲基呋喃-2,5-二酮）；

2-乙基-順丁烯二酸酐（3-乙基呋喃-2,5-二酮）；

2,3-二乙基-順丁烯二酸酐（3,4-二乙基呋喃-2,5-二酮）；

2-三氟甲基-順丁烯二酸酐（3-三氟甲基呋喃-2,5-二酮）；

2,3-雙(三氟甲基)-順丁烯二酸酐（3,4-雙(三氟甲基)呋喃-2,5-二酮）；及

2-甲基-3-三氟甲基-順丁烯二酸酐(3-甲基-4-(三氟甲基)呋喃-2,5-二酮)。

**【0055】** 在另一具體實例中，本發明之聚合物包含一或多個第三重複單元，其中之每一者衍生自選自由以下組成之群的相應單體：

N-乙基順丁烯二醯亞胺(1-乙基-1H-吡咯-2,5-二酮)；

N-丁基順丁烯二醯亞胺(1-丁基-1H-吡咯-2,5-二酮)；

N-己基順丁烯二醯亞胺(1-己基-1H-吡咯-2,5-二酮)；

N-辛基順丁烯二醯亞胺(1-辛基-1H-吡咯-2,5-二酮)；

N-環戊基順丁烯二醯亞胺(1-環戊基-1H-吡咯-2,5-二酮)；

N-環己基順丁烯二醯亞胺(1-環己基-1H-吡咯-2,5-二酮)；

N-環庚基順丁烯二醯亞胺(1-環庚基-1H-吡咯-2,5-二酮)；

N-苯基順丁烯二醯亞胺(1-苯基-1H-吡咯-2,5-二酮)；及

N-苯甲基順丁烯二醯亞胺(1-苯甲基-1H-吡咯-2,5-二酮)。

**【0056】** 在另一具體實例中，本發明之聚合物包含一或多個第一重複單元，其中之每一者衍生自選自由以下之相應單體：

5-辛基雙環[2.2.1]庚-2-烯(OctNB)；

5-癸基雙環[2.2.1]庚-2-烯(DecNB)；

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

1-(雙環[2.2.1]庚-5-烯-2-基)-2,5,8,11-四氧雜十二烷(NBTODD)；及

5-苯乙基雙環[2.2.1]庚-2-烯(PENB)。

**【0057】** 在本發明之此態樣中，此具體實例之第二重複單元衍生自順丁烯二酸酐。此外，本發明之此具體實例中的第三重複單元衍生自：

N-己基順丁烯二醯亞胺(1-己基-1H-吡咯-2,5-二酮)；

N-環己基順丁烯二醯亞胺（1-環己基-1H-吡咯-2,5-二酮）；及

N-苯基順丁烯二醯亞胺（1-苯基-1H-吡咯-2,5-二酮）。

【0058】 在另一具體實例中，本發明之聚合物包含一或多個第一重複單元，其中之每一者衍生自選自以下之相應單體：

5-癸基雙環[2.2.1]庚-2-烯（DecNB）；

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

5-苯乙基雙環[2.2.1]庚-2-烯（PENB）。

【0059】 在本發明之此態樣中，此具體實例之第二重複單元衍生自順丁烯二酸酐。此外，本發明之此具體實例中的第三重複單元衍生自：

N-己基順丁烯二醯亞胺（1-己基-1H-吡咯-2,5-二酮）；

N-環己基順丁烯二醯亞胺（1-環己基-1H-吡咯-2,5-二酮）；及

N-苯基順丁烯二醯亞胺（1-苯基-1H-吡咯-2,5-二酮）。

#### 聚合物製備

【0060】 一般而言，本發明之聚合物可藉由此項技術中已知的程序中之任一者製備。舉例而言，一或多個如本文所述之式（I）單體可與至少一個式（II）單體及至少一個式（III）單體一起聚合以形成含有如由式（IA）、（IIB）及（IIIA）表示之相應單體重複單元的本發明之聚合物，其在下文中稱為「COMA-MI」聚合物（順丁烯二酸酐與順丁烯二醯亞胺之共聚物）。式（IIB）之順丁烯二酸酐重複單元隨後藉由經歷適合反應條件而部分或完全開環以形成如本文所述之式（IIA）重複單元，其在下文中稱為「ROMA-MI」聚合物（開環之順丁烯二酸酐及順丁烯二醯亞胺聚合物）。此外，可利用任何聚合方法形成本發明之聚合物。一般而言，聚合可在溶液中使用所要溶

劑或在塊體中，且在兩種情況下均宜在催化劑或引發劑存在下進行。可使用引起式 (I) 單體與式 (II) 及 (III) 之單體聚合的已知催化劑系統中之任一者。

【0061】 有利地，現已發現，本發明之聚合物可藉由任何已知自由基聚合程序製備。典型地，在自由基聚合製程中，單體在溶劑中在高溫（約 50°C 至約 150°C）下在自由基引發劑存在下聚合。然而，在某些情況下，可視所用單體之類型以及所用引發劑而利用環境或低於環境之溫度。適合引發劑包括（但不限於）偶氮化合物及過氧化物。偶氮化合物之非限制性實例包括偶氮雙異丁腈 (AIBN)、2,2'-(二氮烯-1,2-二基)雙(2-甲基丙酸)(*E*)-二甲酯 (AMMP)、(E)-2,2'-(二氮烯-1,2-二基)雙(2,4-二甲基戊腈) (ADMPN)、1,1'-偶氮雙(環己烷甲腈) (ABCN)、偶氮雙異己腈及偶氮雙異戊腈。過氧化物之非限制性實例包括過氧化氫、第三丁基氫過氧化物、二-(第三)-丁基過氧化物、過氧化苯甲醯、月桂基過氧化物及過氧化甲基乙基酮。如所述，任何其他已知引發劑（包括其他偶氮化合物及過氧化物）亦可用於此聚合製程中。

【0062】 用於前述自由基聚合反應之適合聚合溶劑包括烴、鹵烷及芳族溶劑。例示性烴溶劑包括（但不限於）烷烴及環烷烴，諸如戊烷、己烷、庚烷及環己烷。例示性鹵烷溶劑包括（但不限於）二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、氯乙烷、1,1-二氯乙烷、1,2-二氯乙烷、1-氯丙烷、2-氯丙烷、1-氯丁烷、2-氯丁烷、1-氯-2-甲基丙烷、1-氯戊烷、Freon™ 112 鹵烴溶劑。例示性芳族溶劑包括（但不限於）苯、甲苯、二甲苯、均三甲苯、氯苯及鄰二氯苯。其他有機溶劑，諸如二乙醚、四氫呋喃、乙酸酯（例如，乙酸乙酯）

及其他酯、內酯、酮（例如，甲基乙基酮（MEK））及醯胺亦適用。前述溶劑中之一或多者的混合物可用作聚合溶劑。在一些具體實例中，所用溶劑包括環己烷、甲苯、均三甲苯、二氯甲烷及 1,2-二氯乙烷。

【0063】 有利地，如上所述，現已發現，本發明之聚合物提供交替順序的式（IA）之第一類型之重複單元與式（IIB）順丁烯二酸酐或式（IIIA）順丁烯二醯亞胺之一，尤其若聚合物藉由如本文所述之自由基聚合製備。因此，本發明之聚合物通常併有約 40 莫耳%至約 60 莫耳%之式（IA）重複單元。剩餘重複單元衍生自式（IIB）及（IIIA）之重複單元之組合。因此，在一些具體實例中，式（IA）:(IIB):(IIIA)之重複單元之莫耳比可為 40:30:30、40:40:20、50:20:30、50:25:25、50:30:20、50:40:10、50:45:5、60:20:20 及其類似比。

【0064】 此外，如上所述，一或多個獨特類型之式（IA）重複單元可存在於本發明之聚合物中。因此，在該等具體實例之一中，本發明之聚合物僅含有一個類型之式（IA）重複單元。在另一具體實例中，本發明之聚合物含有兩個獨特類型之式（IA）重複單元。在其他具體實例中，本發明之聚合物含有超過兩個獨特類型之式（IA）重複單元。類似地，各種不同類型之式（IIB）及（IIIA）之重複單元可用以形成本發明之聚合物。

【0065】 如所述，如以上獲得之聚合物隨後經歷適合反應條件以使式（IIB）之順丁烯二酸酐重複單元開環。將引起該種開環之任何已知方法可用於本發明之此方法中。該等開環反應之非限制性實例包括使聚合物與適合醇視情況在適合鹼或酸存在下反應。醇之非限制性實例包括甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、異丁醇、第三丁醇、戊醇、己醇、辛醇、氟烷

醇、甲氧基乙醇、甲氧基乙氧基甲醇、甲氧基乙氧基乙醇及其類似醇。鹼之非限制性實例包括氫氧化鈉、氫氧化鋰、氫氧化鉀、氫氧化鈉、氫、氫氧化銨、氫氧化鎂、氫氧化鈣、氫氧化鋇及其類似物。亦可利用各種其他已知有機鹼。其代表性實例包括四甲基氫氧化銨 (TMAH)、四乙基氫氧化銨 (TEAH)、吡啶、咪唑及其類似物。酸之非限制性實例包括乙酸、三氟乙酸、硫酸、鹽酸、甲磺酸、三氟甲磺酸、對甲苯磺酸、苯磺酸及其混合物。如所述，在一些具體實例中，開環亦可在無任何酸或鹼之情況下進行。

**【0066】** 前述開環反應可使用此項技術中已知的任何方法進行。典型地，該等反應在適合溶劑或溶劑混合物中在鹼及醇存在下進行。鹼及醇之實例已經描述於上文中。溶劑之非限制性實例包括四氫呋喃 (THF)、乙腈、二甲基乙醯胺 (DMAc)、二甲亞砜 (DMSO)、N-甲基吡咯啶酮 (NMP)、丙二醇單甲醚乙酸酯 (PGMEA)、乙酸乙酯、甲基乙基酮 (MEK)、甲苯、己烷、水及呈其任何組合形式之混合物。反應可在適合溫度下進行，該適合溫度包括環境、低於環境及高於環境的條件。典型地，所用反應溫度在約 40 至 90°C 範圍內，且在某些具體實例中，溫度可在 50 至 80°C 範圍內，且在一些其他具體實例中，其可在 60 至 70°C 範圍內。

**【0067】** 根據本發明因此形成之 ROMA-MI 聚合物，視與該等前述試劑接觸而定，將導致順丁烯二酸酐重複單元完全或部分開環以形成式 (IIA) 重複單元。因此，該等 ROMA 聚合物可具有無規排序的式 (IA)、(IIA) 及 (IIB) 之重複單元以及式 (IIIA) 重複單元，其中式 (IIA) 重複單元可視與醇之酯化程度而包括二酸 (亦即， $R_7$  及  $R_8$  兩者均為氫)、單酯 (亦即， $R_7$  及  $R_8$  之一為氫) 或二酯 (亦即， $R_7$  及  $R_8$  兩者均為烷基及其類似基團) 之組

合。因此，根據本發明之具體實例之此態樣，式 (IIA) 之順丁烯二酸酐重複單元之開環部分大致為約 1 莫耳%至約 100 莫耳%；在一些其他具體實例中，其高於 40 莫耳%；在一些其他具體實例中，其高於 60 莫耳%；且在一些其他具體實例中，其高於 80 莫耳%。在一些其他具體實例中，超過 90 莫耳%之順丁烯二酸酐單元為開環的，其中  $R_7$  及  $R_8$  之一為氫。亦即，此等具體實例中之聚合物包含式 (IIA) 之順丁烯二酸酐重複單元，其中  $R_7$  及  $R_8$  之一為氫。因此，開環之順丁烯二酸酐重複單元可部分水解為單羧酸（亦即， $R_7$  及  $R_8$  之一為氫）或完全水解為二羧酸（亦即， $R_7$  及  $R_8$  兩者均為氫）。存在之自由酸之量可藉由控制與醇之酯化程度來調整。因此，在該等具體實例之一中，式 (IIA) 之順丁烯二酸酐重複單元中存在的二酸之量為約 0 莫耳%至約 100 莫耳%；在一些其他具體實例中，其為約 20 莫耳%至約 80 莫耳%；在一些其他具體實例中，其為約 40 莫耳%至約 60 莫耳%；且在一些其他具體實例中，其為約 45 莫耳%至約 55 莫耳%。亦即，當 50 莫耳%之式 (IIA) 重複單元為二酸時，重複單元之剩餘部分酯化，因此重複單元之部分可經單酯化或二酯化以得到累積總計 50% 之待酯化重複單元。

**【0068】** 根據本發明形成之 COMA-MI 及 ROMA-MI 聚合物通常展現至少約 2,000 之重量平均分子量 ( $M_w$ )。在另一具體實例中，本發明之聚合物之  $M_w$  為至少約 6,000。在另一具體實例中，本發明之聚合物之  $M_w$  為至少約 10,000。在一些其他具體實例中，本發明之聚合物之  $M_w$  為至少約 25,000。在一些其他具體實例中，本發明之聚合物之  $M_w$  高於 25,000。聚合物之重量平均分子量 ( $M_w$ ) 可藉由任何已知技術測定，諸如裝備有適合偵測器及校準標準品之凝膠滲透層析法 (GPC)，諸如用窄分佈聚苯乙烯標準品校準之



差示折射率偵測器。

### 聚合物組成物/應用

【0069】 如上文所提及，根據本發明之具體實例亦針對各種層形成感光性聚合物組成物，其含有包含一或多個式 (IA) 之降苾烯型重複單元、一或多個式 (IIB) 之順丁烯二酸酐型重複單元 (COMA-MI)、及如上文及下文所描述由其產生的部分或完全開環之式 (IIA) 之順丁烯二酸酐型重複單元 (ROMA-MI)、及一或多個式 (IIIA) 之順丁烯二醯亞胺型重複單元的聚合物。該等聚合物組成物可進一步含有光敏性化合物 (PAC)、環氧樹脂及溶劑。此外，該等組成物能夠形成適用作製造微電子及光電子裝置中之可自成像層的膜。亦即，當成像曝露於光化輻射時，該等層 (或膜) 可顯影以形成圖案化膜，其中該圖案反映膜曝光通過之影像。

【0070】 以此方式，可提供為該等微電子及/或光電子裝置之一部分或將變為該等微電子及/或光電子裝置之一部分的結構。舉例而言，該等膜可適用作液晶顯示器或微電子裝置中之低 K 介電層。應注意，該等實例僅為該種可自成像膜之許多用途中的若干，且該等實例並不用以限制該等膜或用以形成其之聚合物及聚合物組成物的範圍。

【0071】 有利地，現已發現，本發明之聚合物組成物尤其當與文獻中報導用於類似應用之若干聚合物相比時，提供若干所要性質。舉例而言，已觀測到，若干苯乙烯-順丁烯二酸酐共聚物展現極高暗場損失 (DFL)，使其對於正型色調 (PT) 應用不大合乎需要。如本文所用，術語 DFL 或未曝光區膜厚度損失為在成像曝露於適合光化輻射及於適合顯影劑中顯影之後的膜厚度損失之量度。亦即，本發明之聚合物組成物澆鑄至膜中，膜之未

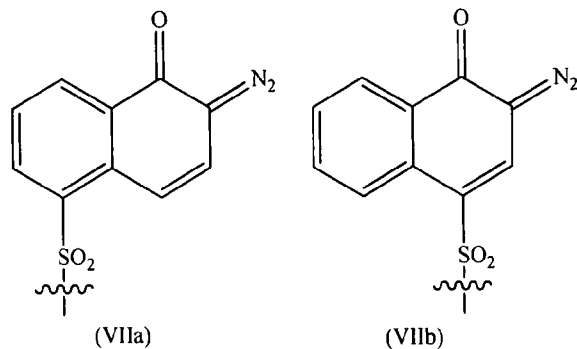
曝光區在顯影前後的膜厚度量測且報導為膜之未曝露於輻射之區域的膜厚度損失百分比。一般而言，DFL 之百分比愈高，聚合物組成物之效能愈差，此意謂，膜之未曝光區愈易於顯影且因此溶解於顯影劑中。另外，量測之 DFL 亦視所用之顯影時間而定。一般而言，顯影時間愈長，DFL 愈高。

【0072】 令人驚訝地，本發明之組成物展現極低 DFL，因為膜之未曝光區即使在較短顯影時間下亦不損失。因此，在本發明之一些具體實例中，組成物之 DFL 可小於約 20%；在一些其他具體實例中，DFL 可小於 25%；且在一些其他具體實例中，DFL 可在約 0%至 30%範圍內。同時，本發明之組成物之顯影時間通常可在約 10 秒至約 80 秒範圍內；在一些其他具體實例中，顯影時間可在約 20 秒至約 60 秒範圍內；且在一些其他具體實例中，顯影時間可在約 30 秒至約 40 秒範圍內。

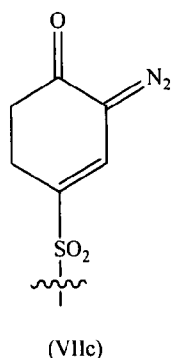
【0073】 另外，有利地，亦已發現，本發明之組成物展現極佳的於顯影溶劑中之溶解速率，該顯影溶劑諸如水基鹼性顯影劑，包括四甲基氫氧化銨（TMAH）。此可基於聚合物中順丁烯二醯亞胺重複單元之莫耳含量進一步調整。一般而言，現已發現，藉由審慎選擇開環之順丁烯二酸酐重複單元及順丁烯二醯亞胺重複單元的莫耳比，現可能將本發明之組成物之溶解速率控制至所要範圍。一般而言，增加順丁烯二醯亞胺重複單元之莫耳量產生較低溶解速率，同時改良熱回焊性質，該態樣在使膜顯影之後在下游操作期間變得更重要。此外，本發明之組成物在各種其他所要性質之中保持極需要之微影解析度、光速度及高度化學抗性。

【0074】 另外，本發明之組成物含有一或多種光敏性化合物（PAC）。一般而言，可在正型色調組成物中產生所要作用之任何 PAC 均可用於本文

中。可用於此等感光性組成物中之適合光敏性化合物 (PAC) 的非限制性實例包含光敏性基團，諸如如分別由結構式 (VIIa) 及 (VIIb) 表示之 1,2-萘醌二疊氮-5-磺醯基部分及/或 1,2-萘醌二疊氮-4-磺醯基部分：

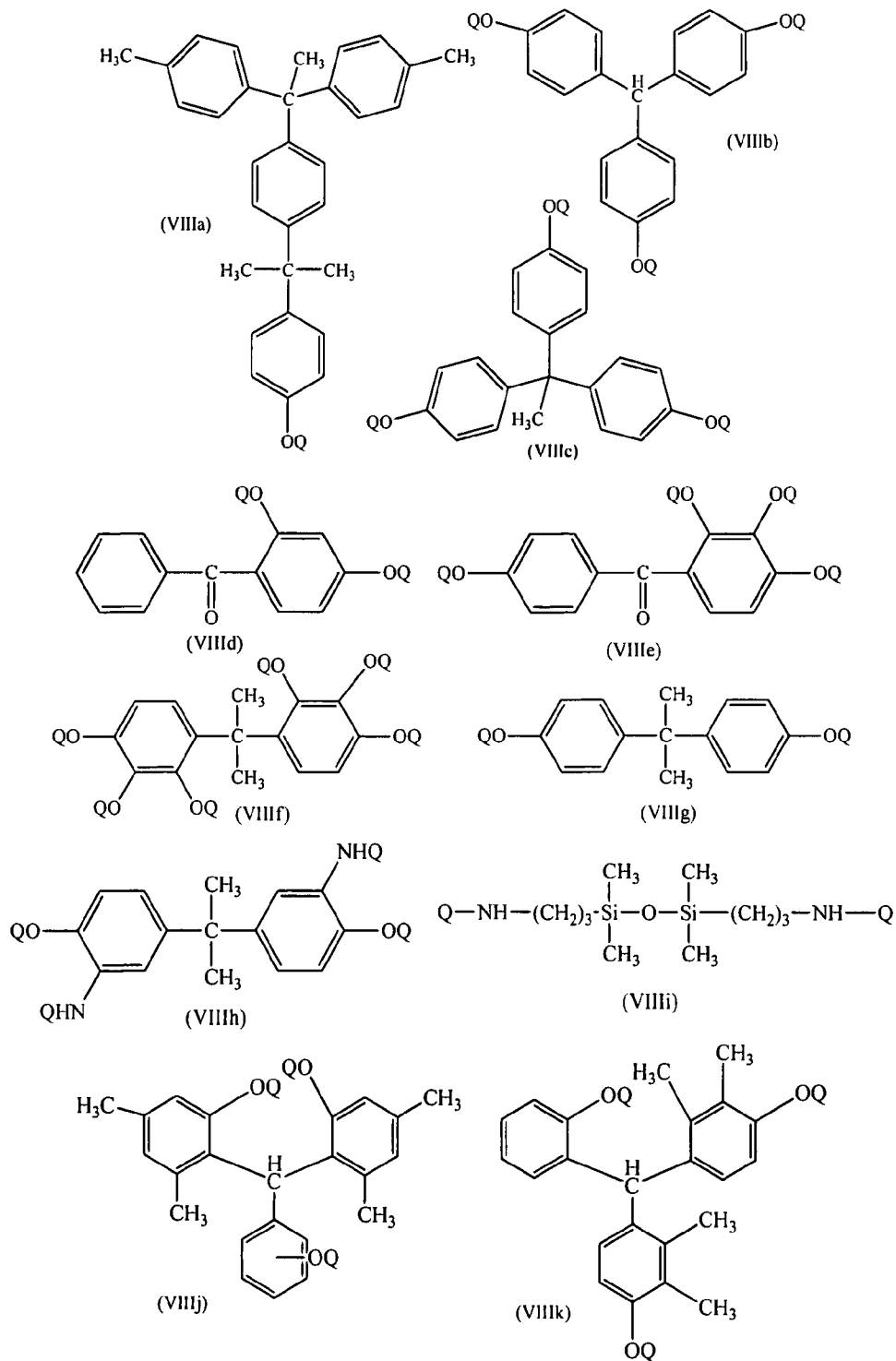


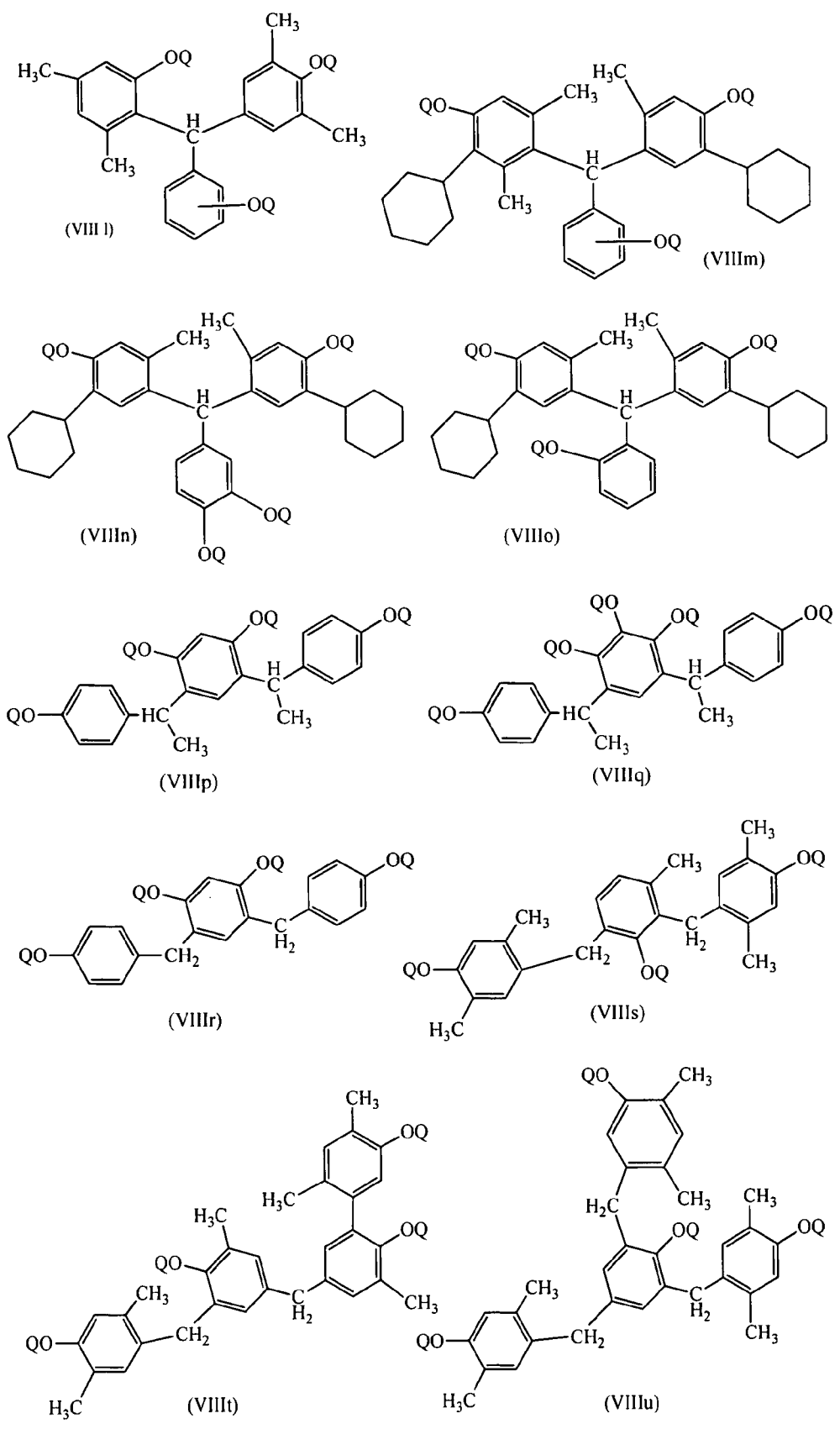
【0075】 其他該等光敏性部分尤其包括由結構式 (VIIc) 表示之磺醯基苯醌二疊氮基團：

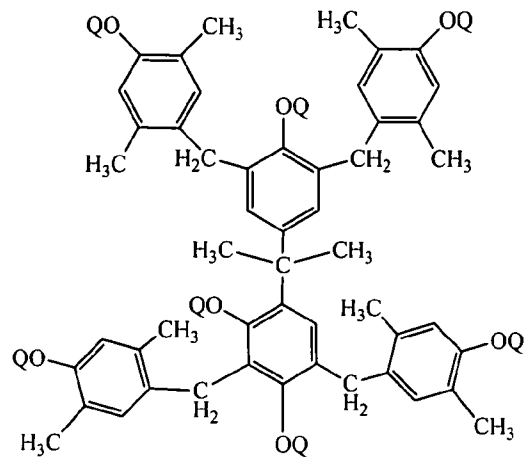


【0076】 一般而言，式 (VIIa)、(VIIb) 及/或 (VIIc) 之官能基併入至感光性組成物中，作為相應磺醯氮 (或其他反應性部分) 與酚系化合物之酯化產物，諸如以下籠統地表示為結構式 (VIIIa) 至 (VIIIg) 之例示性化合物中的一或多者。因此，該等酯化產物中的任一者或兩者或更多者之任何混合物與樹脂組合用於形成本發明之感光性樹脂組成物。在以下式 (VIII) 中，Q 可表示結構 (VIIa)、(VIIb) 或 (VIIc) 中之任一者。有利地，當感光性組成物之一部分膜或層曝露於適當電磁輻射時，此等酯化產物產生羧酸，與該膜之任何未曝光部分相比其增強該曝光部分於鹼水溶液中之

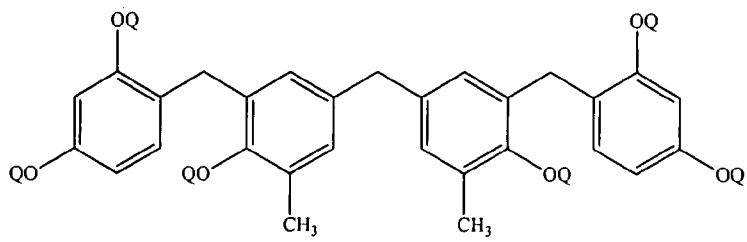
溶解性。一般而言，該等感光性材料以 1 至 50 重量份材料比 100 重量份樹脂（亦即，本發明之聚合物）；及典型地約 2 至約 30 重量份之量併入至組成物中。其中感光性材料比樹脂之特定比率為與未曝光部分相比曝光部分之溶解速率及實現所要溶解速率差異所需之輻射量的函數。



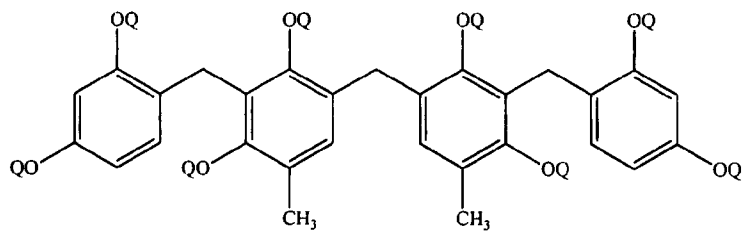




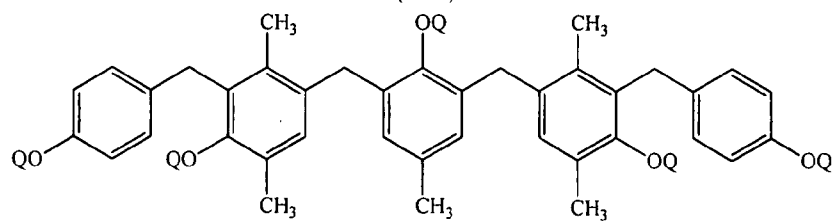
(VIIIv)



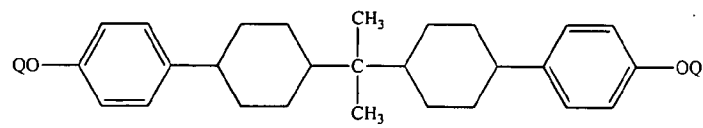
(VIIIw)



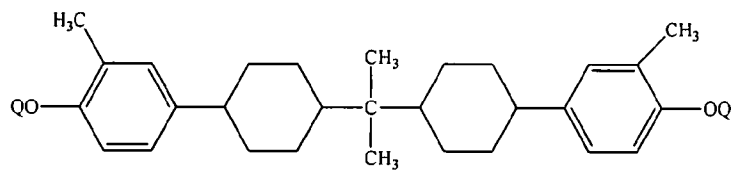
(VIIIx)



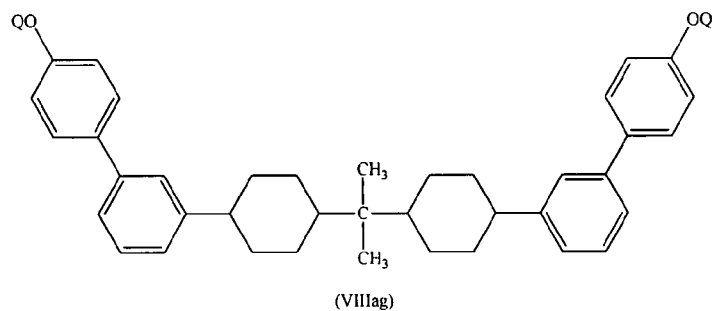
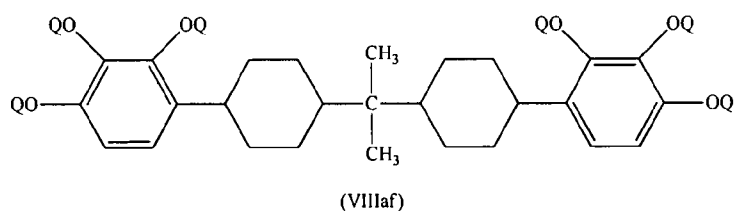
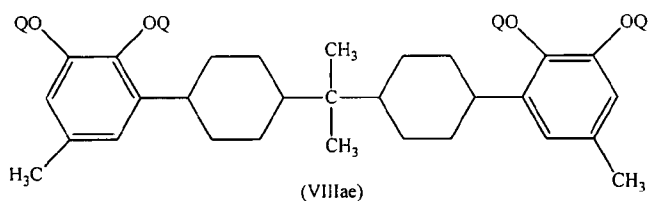
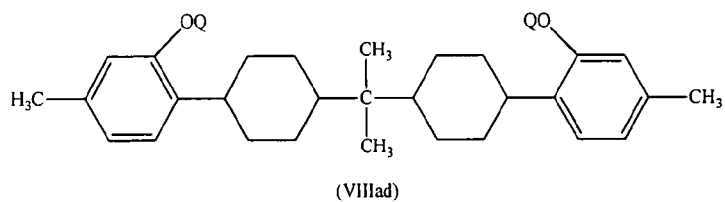
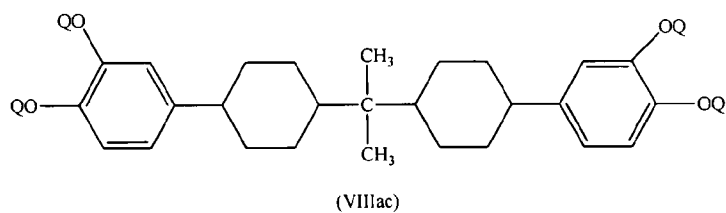
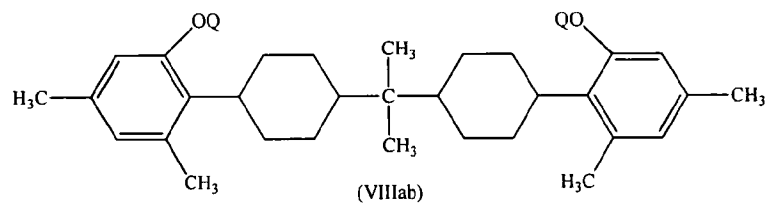
(VIIIy)



(VIIIz)



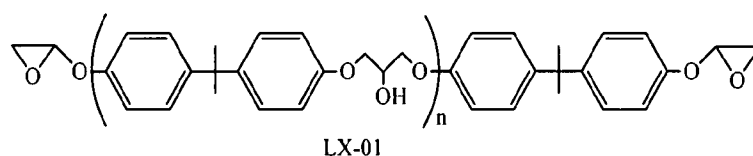
(VIIIaa)



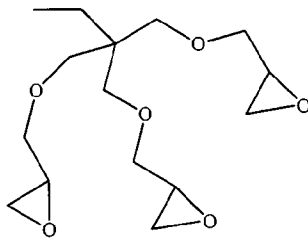
【0077】 在以上列出之式 (VIIIa) 至 (VIIIag) 之 PAC 中，Q 係指式 (VIIa)、(VIIb) 或 (VIIc) 之光敏性部分中的任一者。若干以上列出之 PAC 為可商購的。舉例而言，式 (VIIIc) 之 PAC-5570 (St. Jean Photochemicals Inc., Quebec, Canada)、式 (VIIId) 之 SCL6 (Secant Chemicals Inc., Winchendon, MA, USA)、式 (VIIIo) 之 TrisP-3M6C-2-201 (在本文中亦稱為 TrisP)、籠統地式 (VIIIa) 之 TS-200、TS-250 及 TS-300、及式 (VIIIe) 之 4NT-300 (均來自

Toyo Gosei Co. Ltd., Chiba, Japan)。應注意，對於 TS-200、TS-250 及 TS-300 類型之 PAC，Q 之取代度亦基於所用產品而變化。舉例而言，TS-200 經 67% 之 Q 取代，TS-250 經 83% 之 Q 取代，且 TS-300 經 100% 之 Q 取代，未經取代之部分為氫。此外，Q 在此等情況中之每一者下係指基團 (VIIa)、(VIIb) 或 (VIIc) 之一。

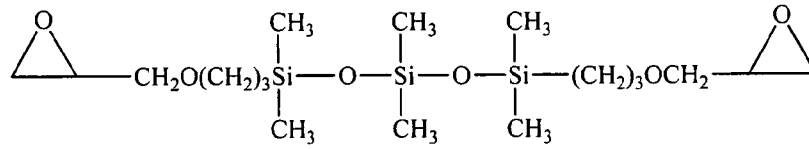
【0078】 如上文所提及之例示性環氧樹脂及其他交聯添加劑包括(但不限於)如下文所示之雙酚 A 環氧樹脂(LX-01, 其中  $n = 1$  至 2, Daiso Chemical Co., Osaka, Japan)、2,2'-((((1-(4-(2-(4-(環氧乙烷-2-基甲氧基)苯基)丙-2-基)苯基)乙烷-1,1-二基)雙(4,1-伸苯基))雙(氧基))雙(亞甲基))雙(環氧乙烷) (Techmore VG3101L, Mitsui Chemical Inc.)、三羥甲基丙烷三縮水甘油醚 (TMPTGE, CVC Specialty Chemicals, Inc.)、1,1,3,3,5,5-六甲基-1,5-雙(3-(環氧乙烷-2-基甲氧基)丙基)三矽氧烷 (DMS-E09, Gelest, Inc.)、液體環氧樹脂 (D.E.R.<sup>TM</sup> 732, 其中  $n = 8$  至 10, 及 D.E.R.<sup>TM</sup> 736, 其中  $n = 4$  至 6, 均來自 Dow Chemical Company)、雙(4-(環氧乙烷-2-基甲氧基)苯基)甲烷 (EPON<sup>TM</sup> 862, Hexion Specialty Chemicals, Inc.)、甘油之聚(氧丙烯)環氧醚之三縮水甘油醚 (可以 Heloxy 84 或 GE-36 自 Momentive Specialty Chemicals Inc.商購)、2-((4-(第三丁基)苯氧基)甲基)環氧乙烷 (可以 Heloxy 65 自 Momentive Specialty Chemicals Inc.商購) 及聚矽氧改性之環氧化合物 (可以 BY16-115 自 Toray-Dow Corning Silicone Co., Ltd.商購)：



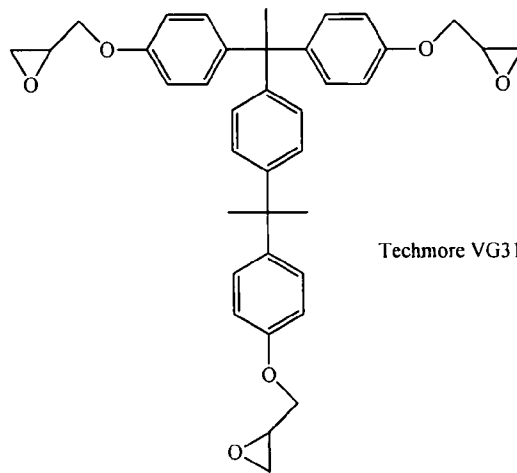




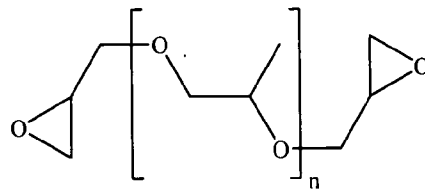
TMPTGE



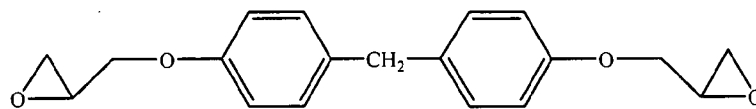
DMS-E09



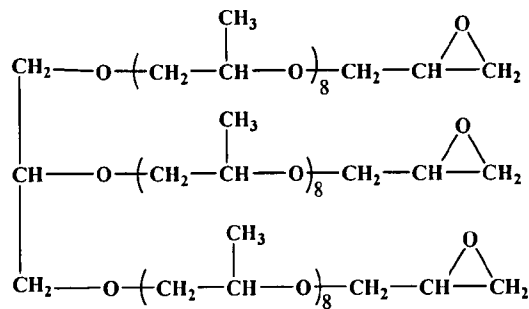
Techmore VG3101L



D.E.R.™ 732, 其中  $n = 8$  至  $10$ , 及 D.E.R.™ 736, 其中  $n = 4$  至  $6$

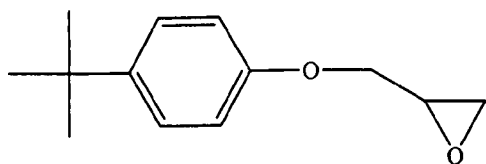


EPON™ 862



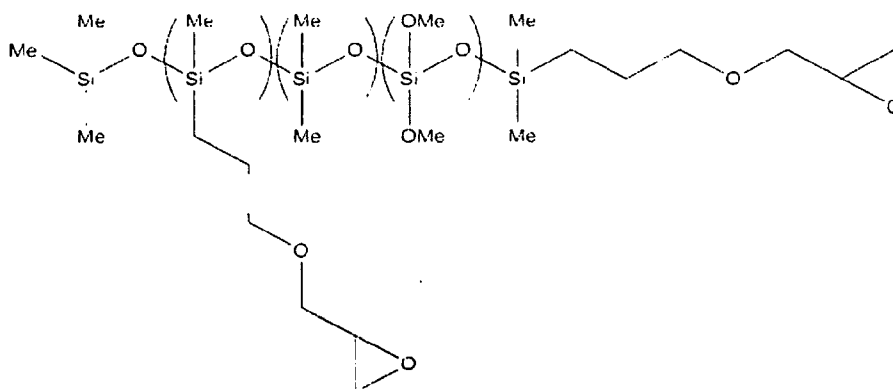
甘油之聚(氧丙烯)環氧醚之三縮水甘油醚，可以 Heloxy 84 或 GE-36 自

Momentive Specialty Chemicals Inc.商購；



2-((4-(第三丁基)苯氧基)甲基)環氧乙烷，可以 Heloxy 65 自 Momentive Specialty

Chemicals Inc.商購；及



聚矽氧改性之環氧化合物，可以 BY16-115 自 Toray-Dow Corning Silicone Co.,

Ltd.商購。

【0079】 其他例示性環氧樹脂或交聯添加劑尤其包括 Araldite MTO163 及 Araldite CY179(由 Ciba Geigy 製造)；及 EHPE-3150·Epolite GT300 及 (由 Daicel Chemical 製造)。

【0080】 環氧化合物之量亦可如關於 PAC 所述變化。量通常可自約 0 至 50 重量份且典型地自約 2 至約 30 重量份之聚合物變化，但其他有利量之該等材料亦為適當的且屬於本發明之範圍內。另外，如本文枚舉的一或多種不同類型之環氧化合物可用於本發明之組成物中且每一者之量因此可按需要變化。

【0081】 有利地，現已發現，審慎選擇本發明之組成物中的環氧化合

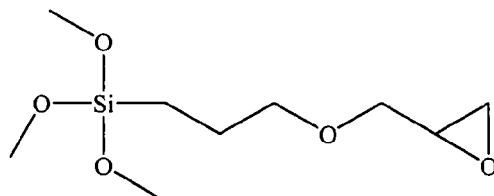
物可提供某些未預期之益處。舉例而言，現已發現，具有一定所要環氧當量及 Log P 之環氧化合物提供某些出人意料之益處。如本文所用，「Log P」為分配係數 (P) 之量度，其為化合物於兩種平衡之不可混溶相 (水及 1-辛醇) 的混合物中之濃度之比。一般而言，Log P 值愈低，該種環氧化合物於水中之混溶性愈高。該等益處尤其包括改良之 DFL 性質及熱回焊性質。此等特徵自隨後之特定實施例變得更明顯。此外應注意，獲自本發明之各種益處視本文已經描述之許多因素而定，且其中一些可容易由熟習此項技術者領會。因此，在一些具體實例中，本發明之感光性組成物含有環氧當量高於約 200 之環氧化合物。在其他具體實例中，該環氧當量可在約 200 至 400 或更高範圍內。此外，該等環氧化合物之 Log P 值可在約-0.3 至約-0.8 範圍內；在其他具體實例中，該等 Log P 值為約-0.4 至約-0.6。在一些具體實例中，環氧化合物之當量重量為約 300 至 400 且 Log P 為約-0.3 至-0.4。

**【0082】** 應理解，本發明之例示性具體實例可包括諸如為調配及使用根據本發明之聚合物組成物所必需的其他適合組分及/或材料。該等其他適合組分及/或材料包括一或多種選自以下之組分：敏化劑組分、溶劑、催化劑清除劑、助黏劑、穩定劑及反應性稀釋劑。

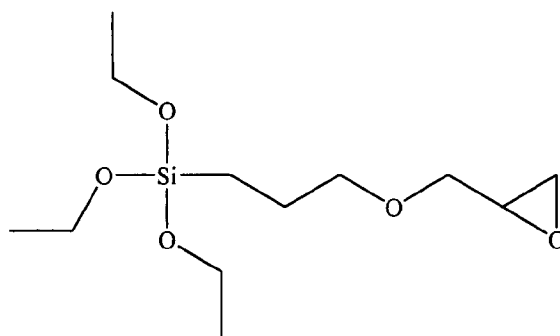
**【0083】** 根據本發明之聚合物組成物可進一步含有可適用於改良組成物及所得層兩者之性質之目的的視情況選用之組分，該等性質例如組成物對所要波長之曝光輻射之敏感度。該等視情況選用之組分之實例包括各種添加劑，諸如溶解促進劑、界面活性劑、矽烷偶合劑、調平劑、抗氧化劑、阻燃劑、塑化劑、交聯劑或其類似物。該等添加劑包括 (但不限於) 雙酚 A 及 5-降莖烯-2,3-二甲酸作為溶解促進劑；聚矽氧界面活性劑，諸如

TSF4452 (Toshiba Silicone Co., Ltd); 矽烷偶合劑，諸如  $\gamma$ -胺基丙基三乙氧基矽烷；調平劑，諸如  $\gamma$ -(甲基丙烯醯氧基丙基)三甲氧基矽烷；抗氧化劑，諸如季戊四醇肆(3-(3,5-二-第三丁基-4-羥苯基)丙酸酯) (來自 BASF 之 IRGANOX™ 1010)、苯丙酸 3,5-雙(1,1-二甲基乙基)-4-羥基-十八烷基酯 (來自 BASF 之 IRGANOX™ 1076) 及雙[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基-苯基)丙酸] 硫代二亞乙酯 (來自 BASF 之 IRGANOX™ 1035)；阻燃劑，諸如磷酸三烷基酯或其他有機磷酸化合物；及塑化劑，諸如聚(丙二醇)。

【0084】 另外，各種其他添加劑/組分可添加至本發明之組成物中，其用於形成光可成像層以便其機械及其他性質可按需要調整。此外，其他添加劑可用以改變可加工性，其包括增加聚合物對熱及/或光輻射之穩定性。就此而言，添加劑可包括 (但不限於) 交聯劑、助黏劑及其類似物。該等化合物之非限制性實例選自由以下由該等商業名稱指示的可商購材料組成之群：

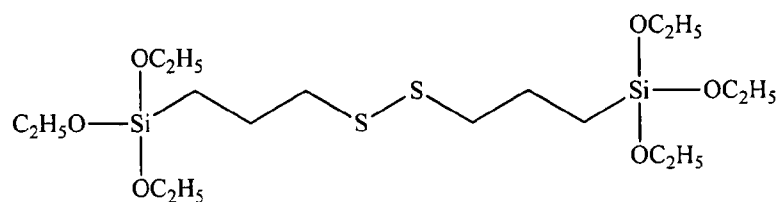


三甲氧基(3-(環氧乙烷-2-基甲氧基)丙基)矽烷，通常亦稱為 3-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷 (來自 Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.之 KBM-403E)；

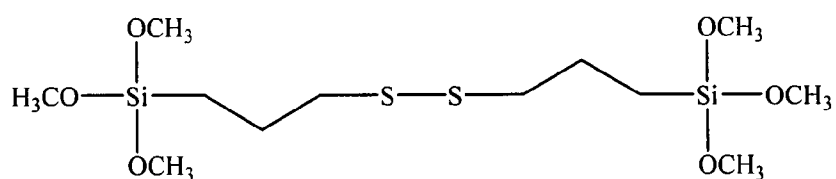


三乙氧基(3-(環氧乙烷-2-基甲氧基)丙基)矽烷，通常亦稱為 3-縮水甘油氧基

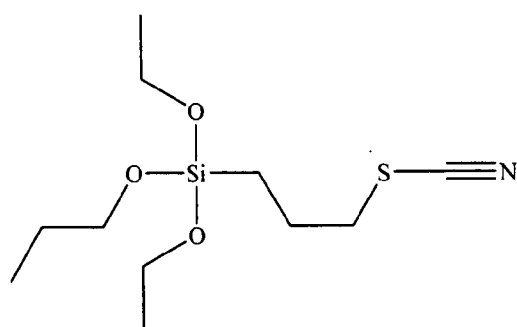
丙基三乙氧基矽烷（來自 Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.之 KBE-403）；



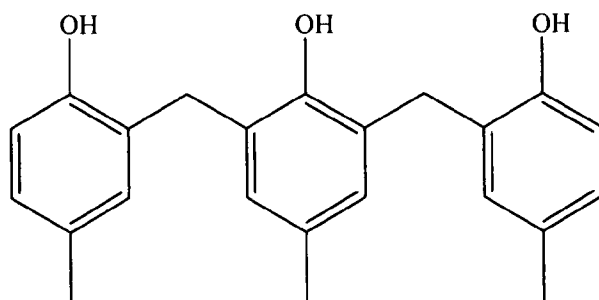
((三乙氧基矽烷基)丙基)二硫化物（來自 Evonik 之 Si-75 或 Si-266）；



((三甲氧基矽烷基)丙基)二硫化物；

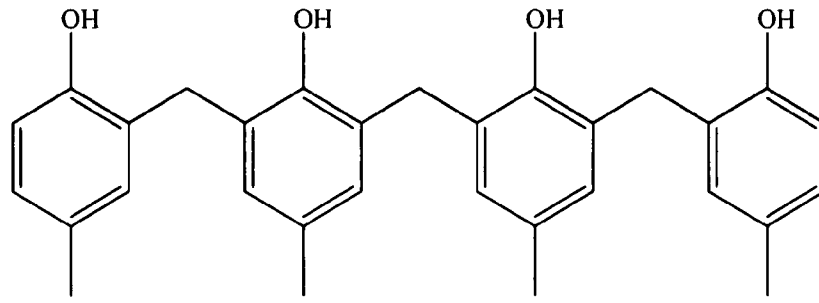


二乙氧基(丙氧基)(3-硫氰基丙基)矽烷，可以 SIT-7908.0 商購自 Gelest；

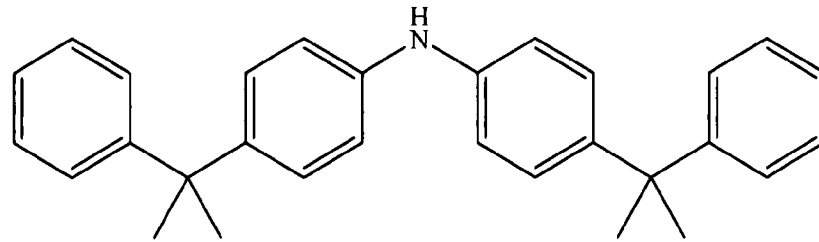


2,2'-((2-羟基-5-甲基-1,3-伸苯基)雙(亞甲基))雙(4-甲基苯酚)（來自 TCI Japan

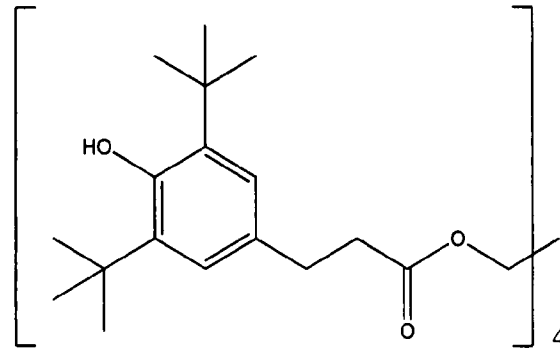
之 AO-80）；



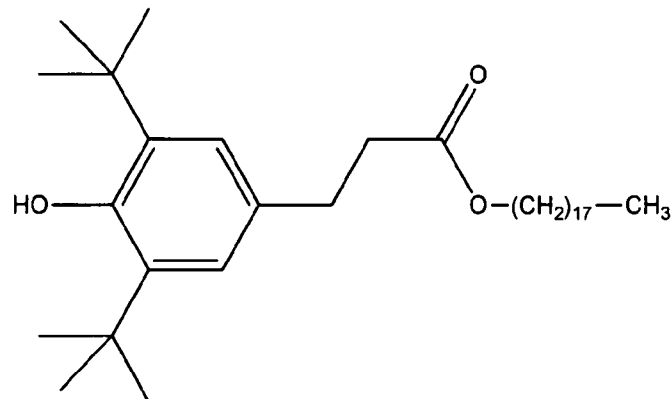
6,6'-亞甲基雙(2-(2-羥基-5-甲基苯甲基)-4-甲基苯酚) (4-PC)；



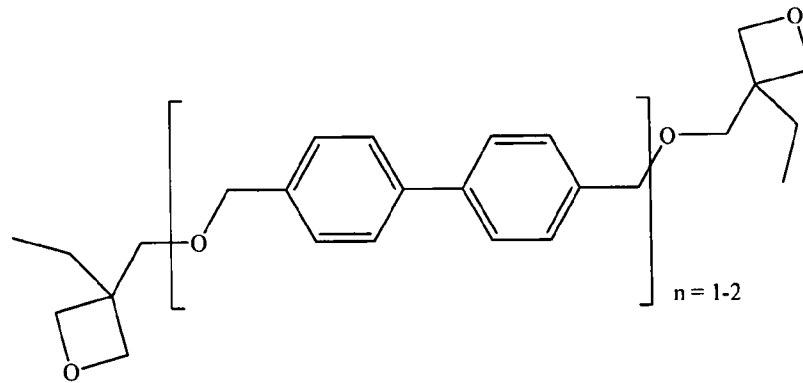
雙(4-(2-苯基丙-2-基)苯基)胺，可以 Naugard-445 商購自 Addivant；



季戊四醇肆(3-(3,5-二-第三丁基-4-羥苯基)丙酸酯) (來自 BASF 之 Irganox 1010)；

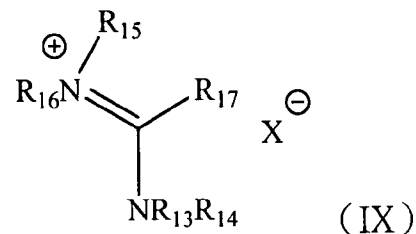


苯丙酸 3,5-雙(1,1-二甲基乙基)-4-羥基-十八烷基酯 (來自 BASF 之 Irganox 1076)；及



3,3'-[[1,1'-聯苯]-4,4'-二基雙(亞甲基氧基亞甲基)]雙[3-乙基-氧雜環丁烷]。

【0085】 有利地，此外已發現，某些熱鹼產生劑 (TBG) 尤其在如本文所述之熱固化階段期間適用於本發明之感光性組成物中。該等熱鹼產生劑之一些實例包括式 (IX) 之脒化合物：



其中各 R<sub>16</sub> 獨立地選自氫或(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)烷基；

R<sub>13</sub>、R<sub>14</sub> 及 R<sub>17</sub> 相同或不同且各自彼此獨立地選自氫、甲基或乙基；直鏈、分支鏈或環(C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)烷基；具有 1 至 4 個獨立地選自氮、氧或硫之雜原子的直鏈、分支鏈或環(C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)雜烷基；(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)芳基；具有 1 至 4 個獨立地選自氮、氧或硫之雜原子的(C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>)雜芳基；或其中 R<sub>16</sub>、R<sub>17</sub>、R<sub>13</sub> 及 R<sub>14</sub> 與任何介入原子及其任何組合結合在一起形成一或多個環烷基或雜烷基；

R<sub>15</sub> 為氫或(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)烷基；且

X<sup>⊖</sup> 為鹵離子、磷酸根、甲磺酸根、三氟甲烷磺酸根或羧酸根陰離子。

【0086】 專用脒鹽，K-PURE<sup>®</sup> CXC-1761 可獲自 King Industries，如下文在特定實施例中進一步論述，亦評估其作為 TBG。若干根據本發明之熱

活化鹼產生劑通常為具有羧酸根陰離子之鹽。該等鹽之特性為當加熱至有效活化溫度時釋放自由鹼，自由鹼則具有足夠鹼性以導致添加劑與本發明之組成物具體實例之基質聚合物交聯。此外應注意，文獻中已知的 TBG 之各種其他實例亦可用以形成本發明之感光性組成物。TBG 之該等非限制性實例包括咪唑化合物、胍化合物及磷氮烯化合物，其在曝露於適合溫度時形成自由鹼，此時該等自由鹼導致添加劑與本發明之組成物所包含的聚合物交聯。

【0087】 在本發明之具體實例中，此等組分通常溶解於溶劑中且製備為清漆形式以供使用。作為溶劑，可使用 N-甲基-2-吡咯啉酮 (NMP)、 $\gamma$ -丁內酯 (GBL)、N,N-二甲基乙醯胺 (DMAc)、二甲亞砜 (DMSO)、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇二丁醚、丙二醇單甲醚 (PGME)、二丙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚乙酸酯 (PGMEA)、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、甲基乙基酮 (MEK)、甲基戊基酮 (MAK)、環己酮、四氫呋喃、甲基-1,3-丁二醇乙酸酯、1,3-丁二醇-3-單甲醚、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯或其類似物。其可單獨使用或藉由視情況選擇兩種或更多種及其任何組合而混合。

【0088】 如上文所提及，本發明之一些具體實例包含包括至少一個由根據本發明之聚合物組成物具體實例的膜形成之可自成像層的結構，諸如光電子結構。如先前所提及，該種組成物具體實例之聚合物包含至少一個衍生自降莖烯型單體之式 (IA) 重複單元、至少一個衍生自順丁烯二酸酐型單體之式 (IIA) 或 (IIB) 之重複單元、及至少一個衍生自順丁烯二醯亞胺型單體之式 (IIIA) 重複單元。如亦描述，聚合物組成物具體實例進一步



包含至少一種鑄造溶劑、一或多種如本文枚舉之光敏性化合物 (PAC)、及一或多種如上文所述之環氧樹脂。

**【0089】** 本發明之前述結構具體實例容易藉由以下步驟形成：首先在適當基板上澆鑄聚合物組成物以形成其層，隨後將基板加熱至適當溫度持續適當時間，其中該時間及溫度足以基本上移除該組成物之所有鑄造溶劑。在該首次加熱之後，使該層成像曝露於適當波長之光化輻射。如熟習此項技術者所知曉，對於「正型色調」組成物，前述成像曝光導致層之曝光部分中所含有的 PAC 經歷增強該等曝光部分向水性基底溶液（通常為氫氧化四甲基銨 (TMAH) 之溶液）之溶解速率的化學反應。以此方式，該等曝光部分移除且未曝光部分保留。隨後，進行二次加熱以導致聚合物之部分與環氧添加劑交聯，因此使該等未曝光部分之聚合物基本上「固化」以形成本發明之前述結構具體實例。

**【0090】** 此外應注意，對成像且顯影之層進行二次加熱步驟。在此二次加熱步驟中，聚合物層之熱固化可用如本文所述的所添加之添加劑（諸如環氧樹脂及/或其他交聯劑）實現。

**【0091】** 以下實施例本質上非限制性地說明製備根據本發明之聚合物具體實例的方法。該等實施例說明首先形成先前提及之聚合物，該等聚合物在本文中稱為環烯烴順丁烯二酸酐-順丁烯二醯亞胺聚合物 (COMA-MI)。另外，該等實施例描述形成該等 COMA-MI 聚合物之開環類似物，該等類似物在本文中稱為 ROMA-MI 聚合物。

**【0092】** 此外應注意，以下實施例為製備及使用本發明之某些化合物/單體、聚合物及組成物之方法的詳細描述。詳細製備屬於上文闡述之更一

般化地描述的製備方法之範圍，且用以例示該等製備方法。呈現該等實施例僅為達成說明之目的，且不意欲限制本發明之範圍。如在實施例及整個本說明書中所用，單體與催化劑之比係基於莫耳比莫耳。

### 【圖式簡單說明】

【0093】 下文參考以下附圖及/或影像描述根據本發明之具體實例。在提供圖式時，僅為達成說明之目的而提供為裝置之簡化部分之圖式。

圖 1A 展示其中順丁烯二酸酐重複單元尚未開環的本發明之具體實例之聚合物 (COMA-MI 聚合物) 的 FT-IR 光譜，且圖 1B 展示其中順丁烯二酸酐重複單元為開環的本發明之具體實例之聚合物 (ROMA-MI 聚合物) 的 FT-IR 光譜。

圖 2 展示本發明之感光性組成物具體實例之一在熱固化之後的正型色調微影影像之光學顯微圖 (5x放大率)。

圖 3A 及圖 3B 展示本發明之感光性組成物具體實例之一的 10  $\mu\text{m}$  隔離溝槽在熱固化之前 (圖 3A) 及之後 (圖 3B) 的正型色調微影影像之截面掃描電子顯微圖 (SEM)。

圖 4A 及圖 4B 展示比較感光性組成物之一之 10  $\mu\text{m}$  隔離溝槽在熱固化之前 (圖 4A) 及之後 (圖 4B) 的正型色調微影影像之截面掃描電子顯微圖 (SEM)，其中顯然 10  $\mu\text{m}$  溝槽在熱固化期間封閉式流動。

圖 5 展示比較聚合組成物之一在熱固化期間之正型色調微影影像的光學顯微圖，其清楚地展示膜之起皺。

### 【實施方式】

(通用)

【0094】 除非另外指示，否則以下定義已用於隨後的實施例中：

PENB：5-苯乙基雙環[2.2.1]庚-2-烯；DecNB：5-癸基雙環[2.2.1]庚-2-烯；NBTON：5-((2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)甲基)雙環[2.2.1]庚-2-烯；MA：順丁烯二酸酐；AIBN：偶氮雙異丁腈；THF：四氫呋喃；EtOAc：乙酸乙酯；MeOH：甲醇；NMP：N-甲基-2-吡咯啉酮；PGMEA：丙二醇單甲醚乙酸酯；TMPTGE：三羥甲基丙烷三縮水甘油醚；COMA-MI：環烯烴順丁烯二酸酐順丁烯二醯亞胺聚合物；ROMA-MI：開環之順丁烯二酸酐環烯烴順丁烯二醯亞胺聚合物；Irganox 1010：季戊四醇肆(3-(3,5-二-第三丁基-4-羥苯基)丙酸酯)；Si-75：((三乙氧基矽烷基)丙基)二硫化物；KBM-403E：3-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷；GE-36：甘油之聚(氧丙烯)環氧醚之三縮水甘油醚；EPON 862：雙(4-(環氧乙烷-2-基甲氧基)苯基)甲烷；TS：總固體；HPLC：高效液相層析；GPC：凝膠滲透層析法； $M_w$ ：重量平均分子量； $M_n$ ：數量平均分子量；PDI：多分散指數；FT-IR：傅立葉變換 (Fourier transform) -紅外；NMR：核磁共振；TGA：熱重分析。N-環己基順丁烯二醯亞胺及 N-苯基順丁烯二醯亞胺係購自 TCI America。

#### 順丁烯二醯亞胺單體

【0095】 以下實施例 1 說明 N-己基順丁烯二醯亞胺之製備。如本文所述之各種其他順丁烯二醯亞胺單體可使用此程序且利用適當起始物質製備。

#### 實施例 1

#### N-己基順丁烯二醯亞胺

【0096】 在氮氣氛圍下向配備有溫度計、具有 Dean Stark Trap 連接件

之回流冷凝器、氮氣入口及機械攪拌器的適當大小之容器中置入二甲苯（1600 g，Acros Organics）及順丁烯二酸酐（176 g；Acros Organics），且將溫度升高至 40°C。攪拌二甲苯溶液直至溶液均勻。經 30 分鐘之時間段逐滴添加 N-己胺（174 g；Acros Organics）至燒瓶中。發生放熱反應且反應溶液之溫度升高至 70°C。添加乙基-二-異丙胺（10.4 g；Acros Organics）、矽膠（40-60 Å；160 g；Acros Organics）、鄰磷酸（80 g；Fisher）、乙酸鋅（1.2 g；Acros Organics）及 2,6-二甲基-4-第三丁基苯酚（1.2 g；Sigma-Aldrich）至反應混合物中。隨後將溫度升高至 140°C 且將反應混合物回流 3 小時。將在反應期間產生之水以與二甲苯之共沸物形式移除，收集約 33.1 mL 水。在三小時之後，停止加熱且將反應器冷卻至室溫。停止攪拌且傾析有機相。使剩餘固體破碎且用 800 mL 二甲苯沖洗。將二甲苯傾析且添加至回收之反應液中。將二甲苯溶液藉由攪拌用 500 g 5%碳酸氫鈉溶液洗滌 20 分鐘。停止攪拌且 30 分鐘後分離有機相與水相，且用 500 g 去離子水洗滌有機相兩次。分離有機相，且在減壓下移除二甲苯以獲得標題化合物（142.4 g，46%產率，如藉由 GC 分析所測定 99%純度）。

### COMA-MI 聚合物

【0097】 以下實施例 2 說明本發明之 COMA-MI 聚合物之製備。本發明之各種其他 COMA-MI 聚合物可使用適當起始物質類似地製備。

### 實施例 2

#### PENB/MA/N-苯基順丁烯二醯亞胺聚合物

【0098】 在適當大小之反應容器中饋入無水乙酸乙酯（100 g；Organics）、順丁烯二酸酐（MA）（43.6 g；Acros Organics）、苯乙基降莖烯

(PENB) (97.9 g) 及 N-苯基順丁烯二醯亞胺 (8.6 g)。將反應容器密封，用氮氣氛圍覆蓋，加熱至 65°C 且攪拌直至獲得均勻溶液。將均勻溶液用氮氣噴射 15 分鐘以移除任何溶解氧。添加 2,2'-偶氮雙(2-甲基丙腈)(AIBN) (8.1 g; Sigma-Aldrich) 至反應燒瓶中且攪拌反應溶液 17 小時。將反應混合物冷卻至環境溫度且用乙酸乙酯 (EtOAc) (750 g) 稀釋。將反應混合物轉移至 1 L 分液漏斗中且進一步用庚烷 (150 g) 稀釋直至溶液混濁。藉由沈澱至庚烷 (2 Kg) 中且藉由過濾回收固體來分離標題聚合物。將聚合物在真空 (1 托) 下在 45°C 下乾燥 18 小時以獲得呈淡黃色固體狀之標題三元共聚物 (116.5 g, 77.6% 產率)。分子量如藉由 GPC 所測定為  $M_n = 5,150$ ;  $M_w = 9,730$ ;  $PDI = 1.9$ 。聚合物之莫耳組成如藉由  $^1H$  NMR 所測定為 PENB/MA/N-苯基順丁烯二醯亞胺 = 48/48/4。

### ROMA-MI 聚合物

**【0099】** 實施例 3 說明一種用甲醇使實施例 2 之 COMA-MI 聚合物之順丁烯二酸酐重複單元開環的方法。本發明之各種其他 ROMA-MI 聚合物可使用適當起始物質類似地製備，該等起始物質包括用以使順丁烯二酸酐重複單元開環之各種其他醇。

### 實施例 3

實施例 2 之 PENB/MA/N-苯基順丁烯二醯亞胺之 ROMA-MI 聚合物

**【0100】** 向適當大小之反應容器中饋入實施例 2 之聚合物 (25 g) 及四氫呋喃 (THF) (75 mL; Fisher)，且在環境溫度下攪拌直至獲得均勻溶液。將反應溶液用氮氣氛圍覆蓋。

**【0101】** 在單獨容器中，將氫氧化鈉 (NaOH) (2.2 g; Acros Organics)

及甲醇 (22.5 g; Fisher) 在環境溫度下混合直至獲得均勻溶液。逐滴添加甲醇 NaOH 溶液至以上聚合物溶液中以在反應容器中形成聚合物鹽之懸浮液。隨後攪拌溶液 16 小時直至獲得透明、微黏性反應溶液。緩慢添加濃鹽酸 (HCl) (6.6 g; Fisher) 且將所得混合物攪拌 20 分鐘。將反應溶液轉移至分液漏斗中且使其分離為兩種相。移除較稠密之水相，且將有機相用鹽水 (12.5 g) 洗滌兩次且用去離子水 (25 g) 洗滌 3 次。將有機相轉移至適當大小之圓底燒瓶中，且在減壓下移除有機溶劑。使所得粗產物溶解於 EtOAc (90 g) 及甲苯 (10 g; Fisher) 中且轉移至分液漏斗中。將聚合物溶液用去離子水 (15 g) 洗滌七 (7) 次，且隨後轉移至圓底燒瓶中，且在減壓下移除溶劑。使回收之固體聚合物溶解於 THF (110 g) 及庚烷 (15 g) 中，且隨後沈澱至庚烷 (250 g) 中。將固體聚合物藉由過濾回收且在減壓下在 45°C 下乾燥 18 小時 (14.2 g, 87% 產率，以灰白色粉末形式獲得)。

【0102】 藉由 GPC 及 FT-IR 對具有 MeOH 的分離之開環聚合物進行特性化。圖 1A 展示實施例 2 之聚合物之 FT-IR 光譜。圖 1B 展示實施例 3 之聚合物之 FT-IR 光譜。自此等光譜清楚得出，實施例 3 之聚合物中之順丁烯二酸酐重複單元為開環的，如 1777 及 1857  $\text{cm}^{-1}$  下之酸酐羰基吸收峰之消失所證明。藉由  $^{13}\text{C}$  NMR，藉由甲酯 (-COOMe) 之  $-\text{CH}_3$  之積分值比酯 (COOMe) 及酸 (-COOH) 兩者之 C=O 之積分值計算 DMSO-d<sub>6</sub> 中之酯化比 (酯%)。酯化程度計算為 120% (亦即， $R_1$  為甲基且  $R_2$  為 80% H 及 20% 甲基)。聚合物之  $M_w$  及  $M_n$  藉由 GPC (THF) 測定 ( $M_w = 9,900$ ,  $M_n = 5,200$ , PDI = 1.9)。

#### 實施例 4-7

【0103】 除利用如表 1 中列出之各種不同單體外，在實施例 4-7 中大

體上重複實施例 2 及 3 之程序。表 1 亦概述用以根據實施例 2 之程序形成相應 COMA-MI 聚合物之單體的饋料組成，該等聚合物中之每一者隨後用以根據實施例 3 之程序、使用 MeOH 作為順丁烯二酸酐重複單元之開環醇形成 ROMA-MI 聚合物。對於此等實施例中之每一者，所得聚合物之重量平均分子量 ( $M_w$ )、數量平均分子量 ( $M_n$ ) 及 PDI 藉由 GPC (THF) 測定且呈現於表 1 中。表 1 亦列出此等實施例 4-8 中之每一者中獲得的聚合物之產率及順丁烯二酸酐重複單元之開環百分比。

表 1

| 實施例編號 | 饋料組成<br>(PENB/MA/MI)     | $M_w$  | $M_n$ | PDI | 開環 (%) | 產率<br>(%) |
|-------|--------------------------|--------|-------|-----|--------|-----------|
| 4     | (50/45/5 <sup>a</sup> )  | 10,500 | 5,700 | 1.8 | 95     | 78        |
| 5     | (50/45/5 <sup>b</sup> )  | 10,400 | 5,200 | 2   | 97     | 100       |
| 6     | (50/30/20 <sup>b</sup> ) | 12,100 | 6,900 | 1.8 | 95     | 86        |
| 7     | (50/44/6 <sup>a</sup> )  | 10,800 | 6,100 | 1.8 | 99     | 82        |

<sup>a</sup>N-苯基順丁烯二醯亞胺；<sup>b</sup>N-己基順丁烯二醯亞胺

### 實施例 8

DecNB/NBTON/MA/N-苯基順丁烯二醯亞胺 (40/10/30/20) 之 ROMA-MI 聚合物

【0104】 除利用(40/10/30/20)莫耳比之 DecNB/NBTON/MA/N-苯基順丁烯二醯亞胺外，在此實施例 9 中大體上重複實施例 2 及 3 之程序。藉由 GPC(THF)對所得聚合物進行特性化： $M_w = 13,800$ ； $M_n = 6,500$ ；且  $PDI = 2.1$ 。順丁烯二酸酐重複單元之開環百分比測定為 99%，且聚合物之產率為 78%。

### 比較實施例 1

PENB/MA (50:50) 之 ROMA 聚合物

【0105】 除利用(50/50)莫耳比之 PENB 及 MA 外，在此比較實施例 1

中大體上重複實施例 2 及 3 之程序。藉由 GPC (THF) 對所得聚合物進行特性化： $M_w = 8,300$ ； $M_n = 4,500$ ；且  $PDI = 1.9$ 。順丁烯二酸酐重複單元之開環百分比測定為 98%，且聚合物之產率為 89%。

### 比較實施例 2

#### DecNB/NBTON/MA (40/10/50) 之 ROMA 聚合物

【0106】 除利用(40/10/50)莫耳比之 DecNB/NBTON/MA 外，在此比較實施例 2 中大體上重複實施例 2 及 3 之程序。藉由 GPC (THF) 對所得聚合物進行特性化： $M_w = 7,700$ ； $M_n = 3,700$ ；且  $PDI = 2.1$ 。順丁烯二酸酐重複單元之開環百分比測定為 99%，且聚合物之產率為 95%。

### 實施例 9-11

#### ROMA-MI 聚合物之感光性組成物

【0107】 如下將實施例 4 之 ROMA-MI 聚合物調配為本發明之各種感光性組成物/調配物：按需要將實施例 4 之聚合物於 PGMEA 中之 40 重量% 溶液、TrisP-3M6C-2-201、Irganox 1010、Si-75、KBM-403E、GE-36、EPON 862 及 CXC-1761 於適當大小之琥珀色 HDPE 瓶中混合。使混合物滾動 18 小時以產生均勻溶液。藉由在 35 psi 壓力下通過 0.2  $\mu$ m 孔隙耐綸片過濾器過濾而移除粒子污染。將過濾之聚合物調配物收集於琥珀色、低粒子 HDPE 瓶中且儲存在 5°C 下。表 2 列出用於形成實施例 9-11 之感光性組成物之各種成分。



表 2

| 成分 (g)           | 實施例 9 | 實施例 10 | 實施例 11 |
|------------------|-------|--------|--------|
| TrisP-3M6C-2-201 | 4.45  | 4.45   | 4.45   |
| Irganox 1010     | 0.89  | 0.89   | 0.89   |
| Si-75            | 0.53  | 0.53   | 0.53   |
| KBM-403E         | 0.53  | 0.53   | 0.53   |
| GE-36            | 5.34  | -      | -      |
| D.E.R. 732       | -     | 5.34   | -      |
| D.E.R. 736       | -     | -      | 5.34   |
| EPON 828         | 3.56  | 3.56   | 3.56   |
| CXC-1761         | 0.18  | 0.18   | 0.18   |

實施例 12-14

【0108】 除使用實施例 5 之聚合物及如表 3 中列出之各種成分外，在此等實施例 12 至 14 中大體上重複實施例 9-11 之程序。

表 3

| 成分 (g)           | 實施例 12 | 實施例 13 | 實施例 14 |
|------------------|--------|--------|--------|
| TrisP-3M6C-2-201 | 4.45   | 4.45   | 4.45   |
| Irganox 1010     | 0.89   | 0.89   | 0.89   |
| Si-75            | 0.53   | 0.53   | 0.53   |
| KBM-403E         | 0.53   | 0.53   | 0.53   |
| GE-36            | 5.34   | -      | -      |
| D.E.R. 732       | -      | 5.34   | -      |
| D.E.R. 736       | -      | -      | 5.34   |
| EPON 828         | 3.56   | 3.56   | 3.56   |
| CXC-1761         | 0.18   | 0.18   | 0.18   |

實施例 15

【0109】 除使用實施例 8 之聚合物及如表 4 中列出之各種成分外，在此實施例 15 中大體上重複實施例 9-11 之程序。

表 4

| 成分 (g)           | 實施例 15 |
|------------------|--------|
| TrisP-3M6C-2-201 | 4.45   |
| Irganox 1010     | 0.89   |
| Si-75            | 0.53   |
| KBM-403E         | 0.53   |
| GE-36            | 5.34   |
| EPON 828         | 3.56   |
| CXC-1761         | 0.18   |

## 比較實施例 3-5

【0110】 除使用比較實施例 1 之聚合物及如表 5 中列出之各種成分外，在此等比較實施例 3 至 5 中大體上重複實施例 9-11 之程序。

表 5

| 成分 (g)           | 比較實施例 3 | 比較實施例 4 | 比較實施例 5 |
|------------------|---------|---------|---------|
| TrisP-3M6C-2-201 | 4.45    | 4.45    | 4.45    |
| Irganox 1010     | 0.89    | 0.89    | 0.89    |
| Si-75            | 0.53    | 0.53    | 0.53    |
| KBM-403E         | 0.53    | 0.53    | 0.53    |
| GE-36            | 5.34    | -       | -       |
| D.E.R. 732       | -       | 5.34    | -       |
| D.E.R. 736       | -       | -       | 5.34    |
| EPON 828         | 3.56    | 3.56    | 3.56    |
| CXC-1761         | 0.18    | 0.18    | 0.18    |

## 比較實施例 6

【0111】 除使用比較實施例 2 之聚合物及如表 6 中列出之各種成分外，在此比較實施例 6 中大體上重複實施例 9-11 之程序。

表 6

| 成分 (g)           | 比較實施例 6 |
|------------------|---------|
| TrisP-3M6C-2-201 | 4.45    |
| Irganox 1010     | 0.89    |
| Si-75            | 0.53    |
| KBM-403E         | 0.53    |
| GE-36            | 5.34    |
| EPON 828         | 3.56    |
| CXC-1761         | 0.18    |

## 實施例 16

## 旋塗程序

【0112】 使用以下旋塗方案將根據如實施例 9 至 15 及比較實施例 3 至 6 中所闡述之程序製備的感光性組成物旋塗至適合基板上：在使用之前使實施例 9 至 15 及比較實施例 3 至 6 之組成物達至環境溫度，且隨後藉由

在 CEE-200 CB 旋塗機 (Brewer Scientific) 上以 500 rpm 持續 10 秒及隨後以 1200 rpm 持續 30 秒旋塗塗覆至 125 mm 直徑矽晶圓 (晶圓厚度: 725  $\mu\text{m}$ )。隨後將基板置於 120°C 熱板上 3 分鐘以移除殘餘溶劑, 提供厚度為 11.1  $\mu\text{m}$  之膜(塗覆後烘烤)。曝光之前的膜厚度藉由接觸輪廓量測術使用 DekTak 150 觸針輪廓量測儀量測。

### 實施例 17

#### 曝光及水性基底顯影

**【0113】** 裝備有 I 線 (365 nm) 帶通濾波器之 AB-M 接觸遮罩對準器用以使用 0-976  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  之一系列曝光能量使聚合物膜通過遮蔽元件成像曝光。用 0.26 N TMAH 溶液 (CD-26) 使用由 5 秒噴灑及 70 秒覆液浸沒循環組成之覆液顯影法使潛像顯影。藉由噴灑去離子水沖洗晶圓及圖案化膜 5 秒以移除殘餘顯影劑溶劑, 且隨後藉由在 3000 rpm 下旋轉乾燥 15 秒。隨後用 Optiphot-88 顯微鏡[Nikon]評估膜以確定打開不含殘餘物之 10  $\mu\text{m}$  絕緣溝槽開口所需的臨限能量 (Eth)。

**【0114】** 圖 2 為獲自實施例 11 之感光性組成物的線及空間圖案之影像之代表性實例。自圖 2 明顯得出, 具有良好解析度之極佳圖案可藉由本發明之感光性組成物獲得。

### 實施例 18

#### 暗場損失 (DFL) 量測

**【0115】** 使用 Dektak 150 量測 0.26 N TMAH 顯影及乾燥之後的膜厚度。暗場損失 (DFL) 隨後如下經計算為膜厚度之變化%:

$$\% DFL = \left[ \frac{PAB\text{-之後的厚度} - 0,26N\ TMAH\ \text{顯影之後的厚度}}{PAB\text{-之後的厚度}} \right] \times 100$$

其中 PAB 為如實施例 16 中所闡述之塗覆後烘烤。此等量測之結果概述於表 7 中。

表 7

| 實施例編號   | 光速度<br>(mJ/cm <sup>2</sup> ) | 線及空間解析<br>度 (μm) | 暗場損失百分比<br>(%) | 總 0.26 N TMAH 顯<br>影時間 (秒) |
|---------|------------------------------|------------------|----------------|----------------------------|
| 9       | 255                          | 3                | 40             | 72                         |
| 10      | 255                          | 3                | 24             | 72                         |
| 11      | 327                          | 25               | 15             | 72                         |
| 12      | 327                          | 3                | 24             | 35                         |
| 13      | 327                          | 5                | 19             | 35                         |
| 14      | 405                          | 3                | 12             | 45                         |
| 15      | 455                          | 5                | 2              | 35                         |
| 比較實施例 3 | 327                          | 3                | 28             | 35                         |
| 比較實施例 4 | 327                          | 3                | 33             | 40                         |
| 比較實施例 5 | 327                          | 3                | 33             | 40                         |
| 比較實施例 6 | 404                          | 3                | 36             | 15                         |

【0116】 自表 6 中呈現之資料明顯得出，所有本發明組成物均展示相當可接受的暗場損失 (DFL)。一般而言，在小於 20 秒之顯影時間下小於 20% 之 DFL 視為良好。如自表 6 中之資料可見，實施例 9 之組成物具有 40% 之最高 DFL 而且具有 72 秒之最長顯影時間。而比較實施例 6 之組成物即使在 15 秒下亦具有 36% 之 DFL。類似地，比較實施例 3 至 5 之組成物在 35 或 40 秒之相對較長顯影時間下亦展示 28%、33% 及 33% 之通常較高 DFL。此清楚展現本發明之組成物之優越性質。

### 實施例 19

## 熱固化期間之熱圖案回焊

【0117】 將 125 mm 直徑矽晶圓（晶圓厚度：725  $\mu\text{m}$ ）用實施例 10 之組成物塗佈，且如實施例 17 中所述藉由將光敏性膜曝露於 255  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  365 nm UV 輻射之曝光劑量且用 0.26 N TMAH 顯影劑使潛像顯影來將潛伏遮罩圖案轉移至膜中。使晶圓裂解成兩半。將一半晶圓置於 Despatch 烘箱中。將烘箱用氮氣吹掃，且隨後將晶圓以每分鐘 10°C 之速率加熱至 180°C，且將樣品維持在 180°C 下 120 分鐘。隨後使烘箱冷卻至 45°C，隨後將晶圓自烘箱移出。使樣品在 Hitachi S-4500 場發射槍掃描電子顯微鏡（SEM）上進行截面分析。圖 3A 及 3B 展示樣品固化前後的截面影像。自圖 3B 明顯得出，固化之前的絕緣 10.8  $\mu\text{m}$  溝槽之尺寸在固化之後大體上維持在 10.1  $\mu\text{m}$  下，表明本發明之感光性組成物之熱流動極其少。

## 實施例 20-25 及比較實施例 7 至 10

【0118】 除利用實施例 9 及 11 至 15 之各種其他感光性組成物及比較實施例 3 至 6 之組成物外，在此等實施例 20 至 25 中大體上重複實施例 19 之程序。在此等實施例 20 至 25 及比較實施例 7 至 10 中之每一者中，如實施例 19 中所述拍攝固化前後的顯影影像之 SEM 影像，且量測影像之截面之尺寸。表 8 概述此等樣品中之每一者的絕緣 10  $\mu\text{m}$  溝槽在於 180°C 下熱固化 2 小時前後的尺寸。

【0119】 自此資料極明顯得出，所有本發明組成物的影像之尺寸在熱固化之後大部分保留。然而，影像之完整性未必始終相同。舉例而言，儘管實施例 21 及 24 中獲得之影像保留影像之尺寸，但影像顯著起皺。此起皺作用之代表性實例展示於圖 5 中，該圖為顯影膜之光學顯微圖。自此等結

果明顯得出，基於所要結果獲得本發明組成物之所要作用涉及各種因素。因此，本發明之組成物可基於尺寸穩定性之所要結果及各種其他要求而調整。

表 8

| 實施例編號    | 比較實施例編號 | 固化之前 ( $\mu\text{m}$ ) | 固化之後 ( $\mu\text{m}$ ) |
|----------|---------|------------------------|------------------------|
| 20       | 9       | 10.6                   | 7.2                    |
| 21       | 11      | 10.3                   | 10.2                   |
| 22       | 12      | 9.6                    | 8.2                    |
| 23       | 13      | 12.7                   | 11.9                   |
| 24       | 14      | 9                      | 9                      |
| 25       | 15      | 10.7                   | 0                      |
| 比較實施例 7  | 比較實施例 3 | 11.5                   | 7.7                    |
| 比較實施例 8  | 比較實施例 4 | 11.1                   | 0                      |
| 比較實施例 9  | 比較實施例 5 | 10.9                   | 3.5                    |
| 比較實施例 10 | 比較實施例 6 | 11.8                   | 0                      |

【0120】 另外，亦應注意，感光性組成物之性質亦依賴於所用聚合物之類型。舉例而言，如實施例 25 所證明，如表 7 中概述，由實施例 8 之聚合物製成的實施例 15 之感光性組成物提供相對不良熱穩定性。圖 4A 及 4B 展示此實施例 25 中獲得之晶圓樣品固化前後的截面影像。自圖 4B 明顯得出，聚合物在固化之後展現顯著熱流動，而組成物在固化之前展現極細 10.7  $\mu\text{m}$  溝槽。另一方面，自表 7 中呈現之資料明顯得出，比較實施例 7 至 10 在固化之後全部展現不良熱回焊性質。

【0121】 儘管本發明已藉由某些前述實施例來說明，但其不應理解為藉此受到限制；相反地，本發明涵蓋如上文所揭示之通用領域。可在不背離其精神及範圍之情況下進行各種修改及具體實例。

•

**【符號說明】**

無

I659046

## 發明摘要

※ 申請案號：

※ 申請日：

※IPC 分類：

**【發明名稱】(中文/英文)**

作為永久介電材料的順丁烯二醯亞胺及環烯烴單體之聚合物

POLYMERS OF MALEIMIDE AND CYCLOOLEFINIC MONOMERS AS  
PERMANENT DIELECTRIC MATERIALS**【中文】**

本發明揭示各種環烯烴/順丁烯二酸酐/順丁烯二醯亞胺聚合物及其組成物，其適用於形成包含該等聚合物之可自成像膜。該等聚合物包含降莖烯型重複單元、順丁烯二醯亞胺重複單元及順丁烯二酸酐型重複單元，其中該等順丁烯二酸酐型重複單元中之至少一些已開環。由該等聚合物組成物形成之該等膜提供適用於微電子及光電子裝置之可自成像、低 k、熱穩定層。

**【英文】**

Various cycloolefinic/maleic anhydride/maleimide polymers and compositions thereof useful for forming self-imageable films encompassing such polymers are disclosed. Such polymers encompass norbornene-type repeating units, maleimide repeat units and maleic anhydride-type repeating units where at least some of such maleic anhydride-type repeating units have been ring-opened. The films formed from such polymer compositions provide self imageable, low-k, thermally stable layers for use in microelectronic and optoelectronic devices.



**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】**：第（ 1 ）圖。

**【本代表圖之符號簡單說明】**：

無

**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】**：

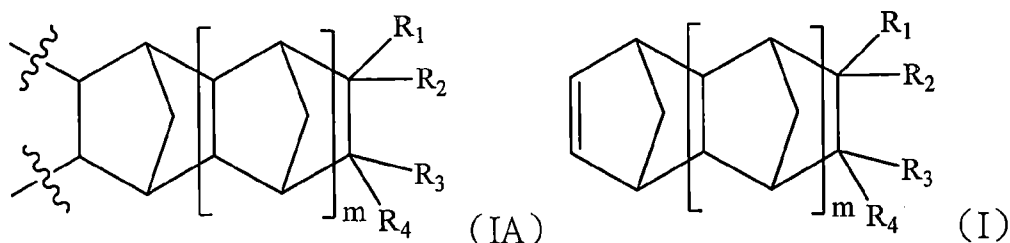
無

## 申請專利範圍

1. 一種聚合物，其由以下組成：

一或多個由式 (IA) 表示之獨特第一重複單元，該第一重複單元中之每

一者衍生自式 (I) 單體：



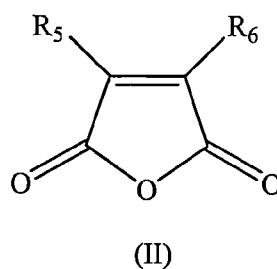
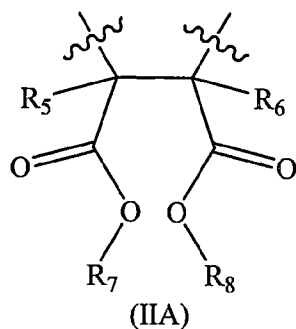
其中：

~~~~~表示與另一重複單元發生鍵結之位置；

m 為整數 0、1 或 2；

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> 及 R<sub>4</sub> 各自彼此獨立地選自由以下組成之群：氫、直鏈或分支鏈(C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>)烷基、羥基(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)烷基、全氟(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)烷基、(C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)環烷基、(C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)雙環烷基、(C<sub>7</sub>-C<sub>14</sub>)三環烷基、(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)芳基、(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)芳基(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)烷基、全氟(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)芳基、全氟(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)芳基(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)烷基、(C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>)雜芳基、(C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>)雜芳基(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)烷基、羥基、(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)烷氧基、(C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)環烷氧基、(C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)雙環烷氧基、(C<sub>7</sub>-C<sub>14</sub>)三環烷氧基、-(CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-(O-(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>)<sub>c</sub>-O-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基（其中 a、b 及 c 為整數 1 至 4）、(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)芳氧基(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)烷基、(C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>)雜芳氧基(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)烷基、(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)芳氧基、(C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>)雜芳氧基及鹵素；

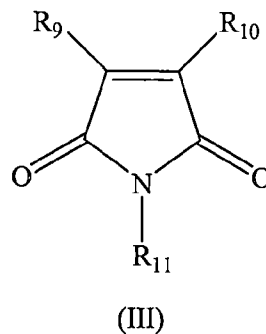
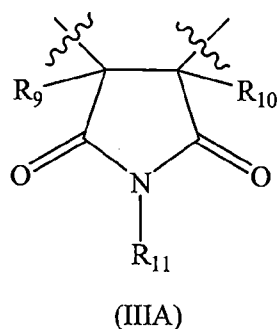
一或多個由式 (IIA) 表示之獨特第二重複單元，該第二重複單元中之每一者衍生自式 (II) 單體：



其中：

R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>及R<sub>8</sub>各自彼此獨立地選自由以下組成之群：氫、直鏈或分支鏈(C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>)烷基及氟化或全氟化(C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>)烷基；及

一或多個由式 (IIIA) 表示之獨特第三重複單元，該第三重複單元中之每一者衍生自式 (III) 單體：



其中：

R<sub>9</sub>及R<sub>10</sub>各自彼此獨立地選自由以下組成之群：氫、直鏈或分支鏈(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)烷基、(C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>)環烷基、(C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)芳基及(C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)芳基(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)烷基；且

R<sub>11</sub>選自直鏈或分支鏈(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)烷基、(C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>)環烷基、(C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)芳基及(C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)芳基(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)烷基。

2. 如申請專利範圍第 1 項之聚合物，其中該聚合物由二或多個式 (IA) 之獨特重複單元組成。

3. 如申請專利範圍第 1 項之聚合物，其中

m 為 0；且

- $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 及 $R_4$ 各自獨立地選自由以下組成之群：氫、直鏈或分支鏈( $C_1$ - $C_{12}$ )烷基、苯基( $C_1$ - $C_3$ )烷基及 $-(CH_2)_a-(O-(CH_2)_b)_c-O-(C_1-C_4)$ 烷基，其中  $a$  為 1 或 2， $b$  為 2 至 4，且  $c$  為 2 或 3。
4. 如申請專利範圍第 1 項之聚合物，其中  $R_5$  及  $R_6$  彼此獨立地選自氫及甲基；各  $R_7$  及  $R_8$  彼此獨立地選自氫、甲基、乙基、正丙基及正丁基； $R_9$  及  $R_{10}$  彼此獨立地選自氫及甲基；且  $R_{11}$  選自己基、環己基及苯基。
5. 如申請專利範圍第 1 項之聚合物，其中該一或多個第一重複單元衍生自選自由以下組成之群的單體：
- 5-己基雙環[2.2.1]庚-2-烯；
  - 5-辛基雙環[2.2.1]庚-2-烯；
  - 5-癸基雙環[2.2.1]庚-2-烯；
  - 5-((2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)甲基)雙環[2.2.1]庚-2-烯；
  - 1-(雙環[2.2.1]庚-5-烯-2-基)-2,5,8,11-四氧雜十二烷；
  - 5-苯甲基雙環[2.2.1]庚-2-烯；及
  - 5-苯乙基雙環[2.2.1]庚-2-烯。
6. 如申請專利範圍第 1 項之聚合物，其中該第二重複單元衍生自選自由以下組成之群的單體：
- 順丁烯二酸酐；
  - 2-甲基-順丁烯二酸酐 (3-甲基呋喃-2,5-二酮)；
  - 2,3-二甲基-順丁烯二酸酐 (3,4-二甲基呋喃-2,5-二酮)；
  - 2-乙基-順丁烯二酸酐 (3-乙基呋喃-2,5-二酮)；
  - 2,3-二乙基-順丁烯二酸酐 (3,4-二乙基呋喃-2,5-二酮)；

- 2-三氟甲基-順丁烯二酸酐 (3-三氟甲基呋喃-2,5-二酮)；
- 2,3-雙(三氟甲基)-順丁烯二酸酐 (3,4-雙(三氟甲基)呋喃-2,5-二酮)；及
- 2-甲基-3-三氟甲基-順丁烯二酸酐 (3-甲基-4-(三氟甲基)呋喃-2,5-二酮)。
7. 如申請專利範圍第 2 項之聚合物，其中該第三重複單元衍生自選自由以下組成之群的單體：
- N-乙基順丁烯二醯亞胺 (1-乙基-1H-吡咯-2,5-二酮)；
- N-丁基順丁烯二醯亞胺 (1-丁基-1H-吡咯-2,5-二酮)；
- N-己基順丁烯二醯亞胺 (1-己基-1H-吡咯-2,5-二酮)；
- N-辛基順丁烯二醯亞胺 (1-辛基-1H-吡咯-2,5-二酮)；
- N-環戊基順丁烯二醯亞胺 (1-環戊基-1H-吡咯-2,5-二酮)；
- N-環己基順丁烯二醯亞胺 (1-環己基-1H-吡咯-2,5-二酮)；
- N-環庚基順丁烯二醯亞胺 (1-環庚基-1H-吡咯-2,5-二酮)；
- N-苯基順丁烯二醯亞胺 (1-苯基-1H-吡咯-2,5-二酮)；及
- N-苯甲基順丁烯二醯亞胺 (1-苯甲基-1H-吡咯-2,5-二酮)。
8. 如申請專利範圍第 1 項之聚合物，其中該第一重複單元衍生自：
- 5-辛基雙環[2.2.1]庚-2-烯；
- 5-癸基雙環[2.2.1]庚-2-烯；
- 5-((2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)甲基)雙環[2.2.1]庚-2-烯；
- 1-(雙環[2.2.1]庚-5-烯-2-基)-2,5,8,11-四氧雜十二烷；及
- 5-苯乙基雙環[2.2.1]庚-2-烯；
- 該第二重複單元衍生自順丁烯二酸酐；
- 且該第三重複單元衍生自：

N-己基順丁烯二醯亞胺 (1-己基-1H-吡咯-2,5-二酮)；

N-環己基順丁烯二醯亞胺 (1-環己基-1H-吡咯-2,5-二酮)；及

N-苯基順丁烯二醯亞胺 (1-苯基-1H-吡咯-2,5-二酮)。

9. 如申請專利範圍第 1 項之聚合物，其中該第一重複單元衍生自：

5-癸基雙環[2.2.1]庚-2-烯；

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

5-苯乙基雙環[2.2.1]庚-2-烯；

該第二重複單元衍生自順丁烯二酸酐；且

該第三重複單元衍生自：

N-己基順丁烯二醯亞胺 (1-己基-1H-吡咯-2,5-二酮)；

N-環己基順丁烯二醯亞胺 (1-環己基-1H-吡咯-2,5-二酮)；及

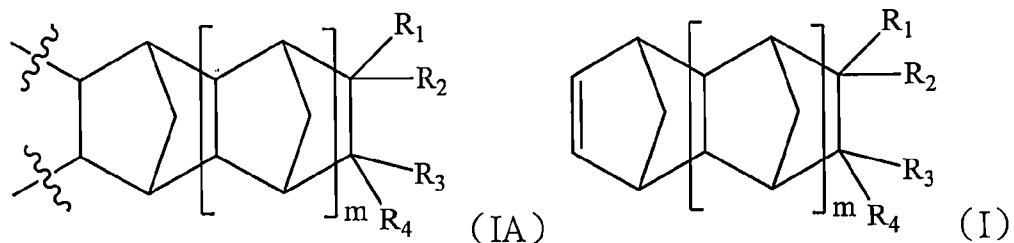
N-苯基順丁烯二醯亞胺 (1-苯基-1H-吡咯-2,5-二酮)。

10. 一種層形成組成物，其包含：

一種聚合物，其由以下組成：

一或多個由式 (IA) 表示之獨特第一重複單元，該第一重複單元中之每

一者衍生自式 (I) 單體：



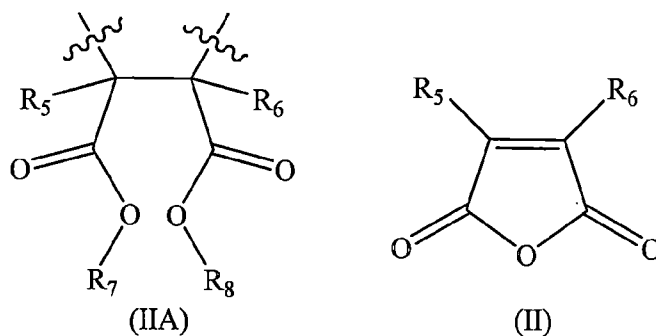
其中：

~~~~~表示與另一重複單元發生鍵結之位置；

m 為整數 0、1 或 2；

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  及  $R_4$  各自彼此獨立地選自由以下組成之群：氫、直鏈或分支鏈(C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>)烷基、羥基(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)烷基、全氟(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)烷基、(C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)環烷基、(C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)雙環烷基、(C<sub>7</sub>-C<sub>14</sub>)三環烷基、(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)芳基、(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)芳基(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)烷基、全氟(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)芳基、全氟(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)芳基(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)烷基、(C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>)雜芳基、(C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>)雜芳基(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)烷基、羥基、(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)烷氧基、(C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)環烷氧基、(C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)雙環烷氧基、(C<sub>7</sub>-C<sub>14</sub>)三環烷氧基、-(CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-(O-(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>)<sub>c</sub>-O-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基（其中 a、b 及 c 為整數 1 至 4）、(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)芳氧基(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)烷基、(C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>)雜芳氧基(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)烷基、(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)芳氧基、(C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>)雜芳氧基及鹵素；

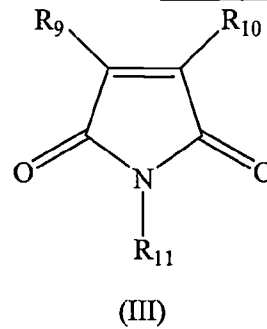
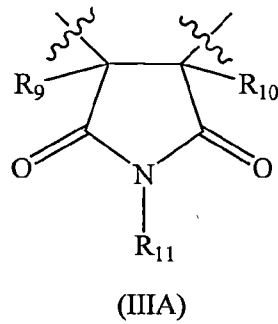
一或多個由式 (IIA) 表示之獨特第二重複單元，該第二重複單元中之每一者衍生自式 (II) 單體：



其中：

$R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$  及  $R_8$  各自彼此獨立地選自由以下組成之群：氫、直鏈或分支鏈(C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>)烷基及氟化或全氟化(C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>)烷基；及

一或多個由式 (IIIA) 表示之獨特第三重複單元，該第三重複單元中之每一者衍生自式 (III) 單體：



其中：

R<sub>9</sub> 及 R<sub>10</sub> 各自彼此獨立地選自由以下組成之群：氫、直鏈或分支鏈(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)烷基、(C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>)環烷基、(C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)芳基及(C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)芳基(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)烷基；且

R<sub>11</sub> 選自直鏈或分支鏈(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)烷基、(C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>)環烷基、(C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)芳基及(C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)芳基(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)烷基；

光敏性化合物；

環氧樹脂；及

溶劑。

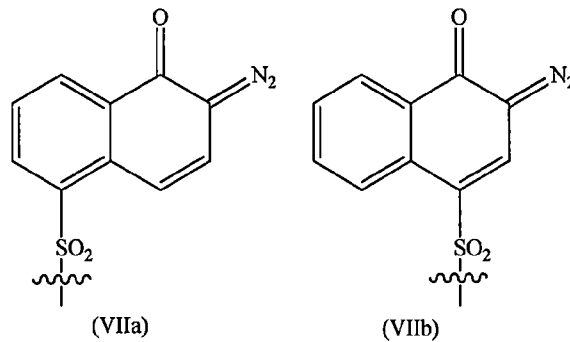
11. 如申請專利範圍第 10 項之組成物，其中該聚合物由二或多個式 (IA) 之獨特重複單元組成。
12. 如申請專利範圍第 10 項之組成物，其中該聚合物之該第一重複單元衍生自：
  - 5-癸基雙環[2.2.1]庚-2-烯；
  - 5-((2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)甲基)雙環[2.2.1]庚-2-烯；及
  - 5-苯乙基雙環[2.2.1]庚-2-烯；
 該第二重複單元衍生自順丁烯二酸酐；且  
 該第三重複單元衍生自：
  - N-己基順丁烯二醯亞胺 (1-己基-1H-吡咯-2,5-二酮)；



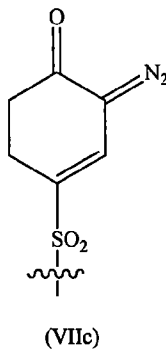
N-環己基順丁烯二醯亞胺（1-環己基-1H-吡咯-2,5-二酮）；及

N-苯基順丁烯二醯亞胺（1-苯基-1H-吡咯-2,5-二酮）。

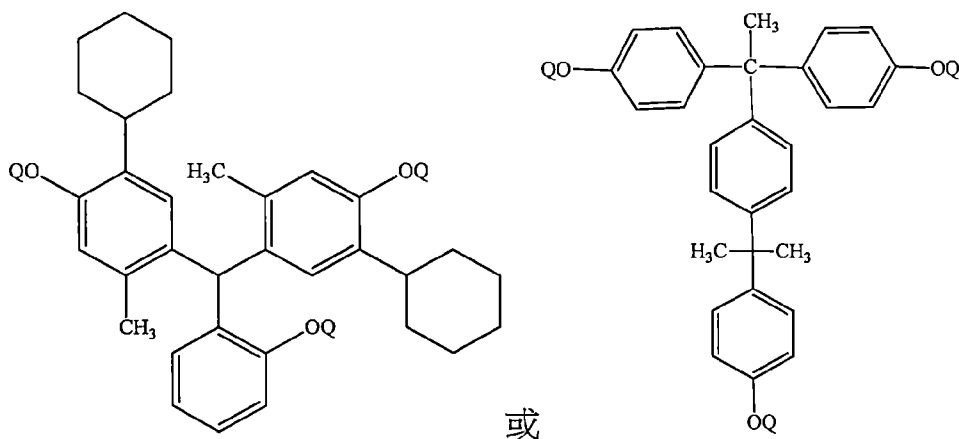
13. 如申請專利範圍第 10 項之組成物，其中該光敏性化合物包含如分別由結構式 (VIIa) 及 (VIIb) 表示之 1,2-萘醌二疊氮-5-磺醯基部分及/或 1,2-萘醌二疊氮-4-磺醯基部分：



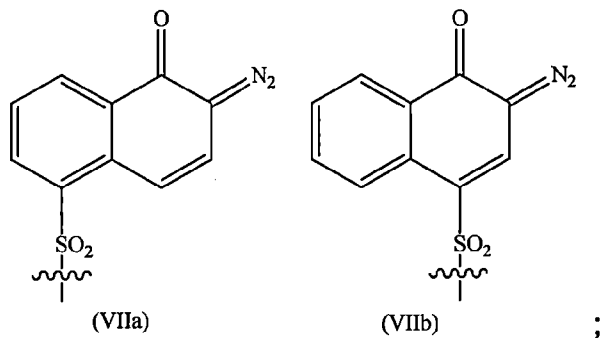
或由結構式 (VIIc) 表示之磺醯基苯醌二疊氮基團：



14. 如申請專利範圍第 13 項之組成物，其中該光敏性化合物為



其中至少一個 Q 為式 (VIIa) 或 (VIIb) 基團：



且剩餘 Q 為氫。

15. 如申請專利範圍第 10 項之組成物，其中該環氧樹脂係選自由以下組成之群：

雙酚 A 表氯醇環氧樹脂；

聚丙二醇表氯醇環氧樹脂；

雙(4-(環氧乙烷-2-基甲氧基)苯基)甲烷；

對-第三丁基苯酚之縮水甘油醚；

聚乙二醇二縮水甘油醚；

聚丙二醇二縮水甘油醚；

及呈其任何組合形式之混合物。

16. 如申請專利範圍第 10 項之組成物，其中該溶劑係選自由以下組成之群：丙二醇單甲醚乙酸酯、 $\gamma$ -丁內酯、N-甲基吡咯啉酮及呈其任何組合形式之混合物。

17. 如申請專利範圍第 10 項之組成物，其中該溶劑為丙二醇單甲醚乙酸酯。

18. 如申請專利範圍第 10 項之組成物，其中該組成物進一步包含一或多種選自由以下組成之群的添加劑：

助黏劑；

抗氧化劑；

界面活性劑；

熱酸或熱鹼產生劑；及

呈其任何組合形式之混合物。

19. 一種用於形成固化產物之方法，其包含：

(i) 在基板上塗覆如申請專利範圍第 10 項之層形成組成物以形成塗膜；

(ii) 使該塗膜通過所要圖案遮罩曝光；

(iii) 藉由用鹼性顯影劑顯影來溶解及移除所曝光之部分以獲得該所要圖案；及

(iv) 加熱該獲得之所要圖案。

20. 一種固化產物，其藉由使如申請專利範圍第 10 項之層形成組成物固化而獲得。