

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480027137.0

[51] Int. Cl.

*G03F 7/004 (2006.01)*

*C08F 20/10 (2006.01)*

*C08F 20/22 (2006.01)*

*C08F 2/38 (2006.01)*

*C09D 133/14 (2006.01)*

*C07C 35/29 (2006.01)*

[43] 公开日 2006年10月25日

[11] 公开号 CN 1853139A

[51] Int. Cl. (续)

*C07C 69/54 (2006.01)*

[22] 申请日 2004.9.22

[21] 申请号 200480027137.0

[30] 优先权

[32] 2003.9.22 [33] US [31] 60/505,038

[86] 国际申请 PCT/US2004/031242 2004.9.22

[87] 国际公布 WO2005/031461 英 2005.4.7

[85] 进入国家阶段日期 2006.3.20

[71] 申请人 E. I. 内穆尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 W·B·法纳姆 M·菲德

F·L·查特三世

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 沙永生

权利要求书 5 页 说明书 23 页

[54] 发明名称

低多分散性可光成像的丙烯酸类聚合物、光致抗蚀剂和微平版印刷法

[57] 摘要

本发明涉及可用于光成像的低多分散性丙烯酸类聚合物和光致抗蚀剂组合物，还涉及使用这些组合物的光成像法。本发明的低多分散性聚合物通过RAFT(可逆加成裂解链转移)聚合之类的受控自由基聚合(CRP)技术制备。

1. 一种低多分散性丙烯酸类聚合物，该聚合物包含：

a. 源自选自丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的丙烯酸类单体的重复单元；

b. 选自氟代醇、保护的氟代醇和保护的酸基的官能团，其中保护的酸基的保护基具有至少5个碳原子。

2. 如权利要求1所述的低多分散性丙烯酸类聚合物，其特征在于，所述丙烯酸类单体是 $\text{CH}_2=\text{CR}'\text{CO}_2\text{R}''$ ；

$\text{R}'$ 是H、F、含有1-5个碳原子的烷基或者含有1-5个碳原子的氟代烷基；

$\text{R}''$ 是任选包含至少一个羟基官能团的 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 无环脂族基团 $\text{C}_5\text{-C}_{50}$ 环烷基或 $\text{C}_7\text{-C}_{50}$ 多环烷基、或化学式为 $-\text{C}(\text{R}^1)(\text{R}^2)-[\text{C}(\text{R}^3)(\text{R}^4)]_m-\text{C}(\text{R}^5)(\text{R}^6)-\text{OH}$ 的官能团，式中 $m=0, 1, 2, 3, 4$ 或5；

$\text{R}^1$ 和 $\text{R}^2$ 独立地为 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基；醚氧取代的 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基；或 $\text{R}^1$ 和 $\text{R}^2$ 结合起来形成任选地被醚氧取代的3元至8元的环，只要与 $\text{R}^1$ 和 $\text{R}^2$ 相连的碳原子不在桥头位置；

$\text{R}^3$ 和 $\text{R}^4$ 独立地为氢； $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基；醚氧取代的 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基；或 $\text{R}^3$ 和 $\text{R}^4$ 结合起来形成任选地被醚氧取代的3元至8元的环；

$\text{R}^5$ 和 $\text{R}^6$ 独立地为氢； $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基；醚氧取代的 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基；或 $\text{R}^5$ 和 $\text{R}^6$ 结合起来形成任选地被醚氧取代的3元至8元的环； 或者

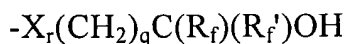
当与 $\text{R}^1$ 和 $\text{R}^2$ 相连的碳原子不在桥头位置时， $\text{R}^1$ 和 $\text{R}^5$ 与 $-\text{C}(\text{R}^3)(\text{R}^4)]_m-$ 一起形成4元至8元的环。

3. 如权利要求1所述的低多分散性丙烯酸类聚合物，其特征在于，所述丙烯酸类单体是 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})\text{CO}_2\text{R}'''$ ， $\text{R}'''$ 是 $\text{C}_1\text{-C}_{25}$ 烷基或被一个或多个羟基、卤素、醚氧、酯或酮羰基取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{25}$ 烷基。

4. 如权利要求1所述的低多分散性丙烯酸类聚合物，其特征在于，所述丙烯酸类单体选自PinMAc(2-甲基-2-丙烯酸、2-羟基-1,1,2-三甲基丙基酯)；PinAc；(甲基)丙烯酸-2-甲基-2-金刚烷酯；(甲基)丙烯酸-2-乙基-2-金刚烷酯；(甲基)丙烯酸-2-丙基-2-金刚烷酯；(甲基)丙烯酸-2-(1-金刚烷)-2-丙酯； $\alpha$ -( $\gamma$ -丁内酯)-(甲基)丙烯酸酯； $\beta$ -( $\gamma$ -丁内酯)-(甲基)丙烯酸酯；(甲基)丙烯酸-3-羟基-1-金刚烷酯；(甲基)丙烯酸-8-甲基三环[5.2.1]癸烷-8-基酯；(甲基)丙烯酸-8-乙基三环[5.2.1]癸烷-8-基酯；(甲基)丙烯酸

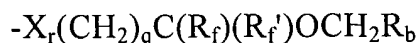
2-(4-甲氧基丁基)-2-金刚烷酯; 甲羟戊酸内酯-(甲基)丙烯酸酯; PinAc; PinMAc; (甲基)丙烯酸-4-羟基-1-甲基环己酯; (甲基)丙烯酸-1-甲基环戊酯; (甲基)丙烯酸-1-乙基环戊酯; 3-(2,2-双(三氟甲基)-2-羟乙基)-内-2-(2-甲基丙烯酰基)-双环[2.2.1]庚烷; 3-(2,2-双(三氟甲基)-2-羟乙基)-内-2-(丙烯氧基)-双环[2.2.1]庚烷; 和5-(甲基)丙烯酰氧基-2,6-降冰片烷碳内酯。

5. 如权利要求1所述的低多分散性聚合物, 其特征在于, 所述官能团是具有如下结构的氟代醇官能团:



式中,  $\text{R}_f$ 和 $\text{R}'_f$ 相同或不同, 为1-10个碳原子的氟代烷基, 或者连接在一起为 $(\text{CF}_2)_n$ ;  $n$ 是2-10的整数;  $X$ 选自S、O、N和P;  $q=0$ 且 $r=0$ , 或者 $q=1$ 且 $r=0$ 或1。

6. 如权利要求1所述的低分散性聚合物, 其特征在于, 所述官能团是保护的氟化醇



式中 $\text{R}_f$ 和 $\text{R}'_f$ 是相同或不同的具有1-10个碳原子的氟代烷基, 或结合起来为 $(\text{CF}_2)_n$ ;  $n$ 是2-10的整数;  $X$ 选自S、O、N和P;  $q=0$ 且 $r=0$ , 或者 $q=1$ 且 $r=0$ 或1;  $\text{R}_b$ 是 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{11}$ 烷基。

7. 一种光致抗蚀剂, 该光致抗蚀剂包含:

a. 低多分散性聚合物, 该聚合物包含:

- i 源自选自丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的丙烯酸类单体的重复单元;
- ii 选自氟代醇、保护的氟代醇和保护的酸基的官能团, 其中保护的酸基的保护基具有至少5个碳原子;

b. 光活性组分;

8. 如权利要求7所述的光致抗蚀剂, 其特征在于, 所述丙烯酸类单体是 $\text{CH}_2=\text{CR}'\text{CO}_2\text{R}''$ ;

$\text{R}'$ 是H、F、含有1-5个碳原子的烷基或者含有1-5个碳原子的氟代烷基;

$\text{R}''$ 是任选包含至少一个羟基的 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ 无环脂族基团 $\text{C}_5$ - $\text{C}_{50}$ 环烷基或 $\text{C}_7$ - $\text{C}_{50}$ 多环烷基、或化学式为 $-\text{C}(\text{R}^1)(\text{R}^2)-[\text{C}(\text{R}^3)(\text{R}^4)]_m-\text{C}(\text{R}^5)(\text{R}^6)-\text{OH}$ 的官能团, 式中 $m=0, 1, 2, 3, 4$ 或5;

$\text{R}^1$ 和 $\text{R}^2$ 独立地为 $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ 烷基; 醚氧取代的 $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ 烷基; 或 $\text{R}^1$ 和 $\text{R}^2$ 结合起来形成任

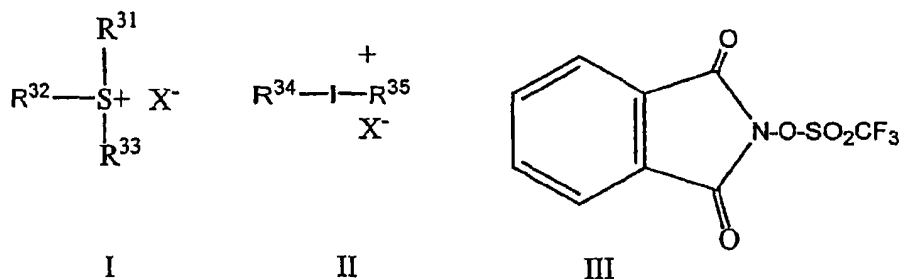
选地被醚氧取代的3元至8元的环，只要与R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>相连的碳原子不在桥头位置；

R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>独立地为氢；C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基；醚氧取代的C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基；或R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>结合起来形成任选地被醚氧取代的3元至8元的环；

R<sup>5</sup>和R<sup>6</sup>独立地为氢；C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基；醚氧取代的C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基；或R<sup>5</sup>和R<sup>6</sup>结合起来形成任选地被醚氧取代的3元至8元的环； 或者

当与R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>相连的碳原子不在桥头位置时，R<sup>1</sup>和R<sup>5</sup>与-[C(R<sup>3</sup>)(R<sup>4</sup>)]<sub>m</sub>-一起形成4元至8元的环。

9. 如权利要求8所述的光致抗蚀剂，其特征在于，所述光活性组分选自结构式I的铊盐，结构式II的碘铊盐、和结构式III的异羟肟酸酯，



式中R<sup>31</sup>-R<sup>35</sup>各自为取代或未取代的芳基或者取代或未取代的C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>烷芳基或芳烷基；X<sup>-</sup>是SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>(六氟锑酸根)、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>(三氟甲磺酸根)或C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>(全氟丁磺酸根)。

10. 如权利要求9所述的光致抗蚀剂，该光致抗蚀剂还包含溶剂。

11. 一种形成涂布的基片的方法，该方法包括：

- a. 用包含以下组分的混合物涂布基片：
  - i. 如权利要求1所述的低多分散性聚合物；
  - ii. 光活性组分；
  - iii. 溶剂；
- b. 蒸发溶剂。

12. 一种涂布的基片，通过权利要求11所述的方法制得。

13. 一种在基片上形成光致抗蚀剂图像的方法，该方法包括：

- a. 在基片上涂布混合物，该混合物包含：
  - i. 如权利要求1所述的低多分散性聚合物；
  - ii. 光活性组分；

iii. 溶剂;

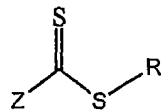
- b. 蒸发溶剂, 在基片上形成光致抗蚀剂层;
- c. 使所述光致抗蚀剂以图像方式进行光化辐射曝光, 形成成像的区域和未成像的区域;
- d. 对曝过光的具有成像的区域和未成像区域的光致抗蚀剂层进行显影, 形成成像的基片。

14. 一种成像的基片, 由权利要求13所述的方法制备。

15. 一种制备低多分散性聚合物的方法, 该方法包括在自由基源和链转移剂的存在下, 使包含一种或多种选自丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的丙烯酸类单体的单体混合物聚合, 制备丙烯酸类聚合物, 其中:

至少一种单体包含选自氟代醇、保护的氟代醇或保护的酸基的官能团, 所述保护的酸基的保护基具有至少5个碳原子;

所述链转移剂的传递常数为0.1-500, 所述链转移剂具有以下结构:



其中: R=烷基、链烯基、芳基、芳烷基、取代烷基、取代芳基、碳环或杂环、烷硫基、烷氧基或二烷基氨基;

Z=H、烷基、芳基、芳烷基、取代烷基、取代芳基、碳环或杂环、烷硫基、芳硫基、烷氧羰基、芳氧羰基、羧基、酰氧基、氨基甲酰基、氰基、二烷基-或二芳基磷酸基, 或二烷基-或二芳基-次磷酸基。

16. 一种聚合物, 由权利要求15所述的方法制备, 其中所述聚合物的  $M_w/M_n < 1.4$ 。

17. 如权利要求15所述的方法, 其特征在于, 所述聚合反应在除酸剂的存在下进行。

18. 如权利要求17所述的方法, 其特征在于, 所述除酸剂是碱。

19. 如权利要求15所述的方法, 其特征在于, 所述聚合反应在大约60-100°C的温度下进行。

20. 如权利要求15所述的方法, 其特征在于, 所述链转移剂是三硫代碳酸酯。

21. 一种组合物, 包含2-(2,2-双(三氟甲基)-2-羟乙基)-内-3-羟基-二环[2.2.1]庚

烷。

22. 一种组合物, 包含3-(2,2-双(三氟甲基)-2-羟乙基)-内-2-(2-甲基丙烯酰基)-二环[2.2.1]庚烷。

## 低多分散性可光成像的丙烯酸类聚合物、光致抗蚀剂和微平版印刷法

### 发明背景

#### 1. 发明领域

本发明涉及可用于光成像的低多分散性丙烯酸类聚合物和光致抗蚀剂组合物，还涉及使用这些组合物的光成像法。本发明的低多分散性聚合物使用RAFT(可逆加成裂解链转移)聚合之类的受控自由基聚合(CRP)技术制备。

#### 2. 相关技术说明

聚合物产物可以用作成像和光敏体系，尤其是光成像体系中的组分。在这种体系中，紫外光(UV)或其它电磁辐射照射在包含光活性组分的材料上，在所述材料中引起物理或化学变化。由此形成有用的图像或潜像，它们可加工成用于半导体器件制造的有用的图像。

为了在半导体器件中以亚微米级使细部成像，需要使用远紫外或极远紫外(UV)的电磁辐射。在248nm曝光的照相平板法是目前商业采用的方法，目前正在将使用193nm曝光的照相平版法引入设计标准等于和小于0.13微米的微电子制造中。0.07微米或以下设计标准可能需要使用157nm曝光的照相平版印刷法。

对开发可预计地控制制备具有所需特定结构和分子量的聚合物的聚合方法的关注也在增大。达到这种结果的一种方法是通过“活性聚合”法。与常规聚合方法制得的聚合物相比，这种方法能够更高程度地控制合成具有可预计明确限定的结构、且分子量具有窄分散度的聚合物。

已经揭示了使用RAFT(可逆加成裂解链转移)聚合法，由丙烯酸类单体、苯乙烯类单体和选择的其它乙烯基单体制备低多分散性聚合物(WO 98/01478、WO 99/31144和EP 0910,587)。这些源自RAFT的聚合物的应用领域包括成像和电子方面(例如光致抗蚀剂)。

T. Y. Lee等(Advances in Resist Technology and Processing XX, Theodore H. Fedynyshyn编, Proceedings of SPIE, 2003年第5039卷(2003), 第548-557页)揭示了使

用RAFT法制备丙烯酸酯三元共聚物。

仍然需要由在157-248 nm具有高透明度，而且具有高分辨率、能够制造特征尺寸越来越小的电子部件的光致抗蚀剂。

### 发明概述

本发明提供一种包含以下组分的低多分散性丙烯酸类聚合物：

- a. 源自选自丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的丙烯酸类单体的重复单元；
- b. 选自氟代醇、保护的氟代醇和保护的酸基的官能团；保护的酸基的保护基具有至少5个碳原子。

在第二方面，本发明还提供了一种包含以下组分的光致抗蚀剂：

- a. 光活性组分；
- b. 包含至少一种源自选自丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的丙烯酸类单体的重复单元的低多分散性聚合物。

在第三方面，本发明提供一种形成涂布的基片的方法，该方法包括：

1. 用包含以下组分的混合物涂布基片：
  - a. 包含源自选自丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的丙烯酸类单体的重复单元的低多分散性聚合物；
  - b. 光活性组分；
  - c. 溶剂；
2. 蒸发溶剂。

在第四方面，本发明提供一种在基片上形成光致抗蚀剂图像的方法，该方法包括：

- a. 在基片上形成光致抗蚀剂层，该光致抗蚀剂包含本发明的低多分散性聚合物和光活性组分；
- b. 使光致抗蚀剂以图像方式进行光化辐射曝光，形成成像的区域和未成像的区域；
- c. 对曝过光的具有成像的区域和未成像区域的光致抗蚀剂层进行显影，在基片上形成光致抗蚀剂图像。

本发明还提供通过本发明涂布和成像方法制造的涂布的和/或成像的基片。



本发明还提供一种制备低多分散性聚合物的方法，该方法包括在自由基源和链转移剂的存在下，使包含第一丙烯酸类单体以及一种或多种其它丙烯酸类单体的单体混合物聚合，来制备丙烯酸类共聚物，其中所述第一丙烯酸类单体包含选自氟代醇、保护的氟代醇或保护的酸基的官能团，所述保护的酸基的保护基具有至少5个碳原子，所述链转移剂的传递常数(transfer constant)为0.1-500，所述链转移剂具有以下结构：

其中：R=烷基、链烯基、芳基、芳烷基、取代烷基、取代芳基、碳环或杂环、烷硫基、烷氧基或二烷基氨基；Z=H、烷基、芳基、芳烷基、取代烷基、取代芳基、碳环或杂环、烷硫基、芳硫基、烷氧羰基、芳氧羰基、羧基、酰氧基、氨基甲酰基、氰基、二烷基-或二芳基磷酸基，或二烷基-或二芳基-次磷酸基。

本发明还涉及由本发明聚合方法制备的聚合物。

### 发明详述

在本发明中，低多分散性聚合物是指多分散性明显小于常规自由基聚合制备的聚合物的多分散性。在常规的自由基聚合中，在低单体转化率(即转化率为0.1%至10%)下形成的聚合物的多分散性通常为1.5-2.0，在较高转化率(即转化率为10-100%)下基本更大(2-10)。优选的是聚合物在大于10%的转化率下多分散性为1.05-2.0；更优选在高转化率下的多分散性为1.05-1.3。

该聚合体系的一个优点在于，通过控制反应化学计量比和单体转化为聚合物的转化程度，该方法能够在各种单体和反应条件下制得具有预定分子量和窄分子量分布的聚合物。

### 丙烯酸类单体

所述低多分散性聚合物包含源自丙烯酸类单体、 $\text{CH}_2=\text{CR}'\text{CO}_2\text{R}''$ 或 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})\text{CO}_2\text{R}'''$ 的重复单元。

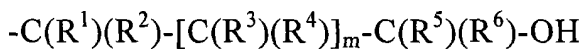
当所述丙烯酸类单体是 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})\text{CO}_2\text{R}'''$ 时， $\text{R}'''$ 是 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{25}$ 烷基，可以任选地被一个或多个羟基、卤素、醚氧、酯或酮羰基取代。 $\text{R}'''$ 较好含有1-20个碳原子。 $\text{R}'''$ 较好是对酸不稳定的烷基。对酸不稳定的烷基的例子包括，但不限于包含5个或5个以上碳原子的叔烷基，例如2-甲基-2-金刚烷基。

当所述的丙烯酸类单体是 $\text{CH}_2=\text{CR}'\text{CO}_2\text{R}''$ 时， $\text{R}'$ 是H、F、含有1-5个碳原子

的烷基或者含有1-5个碳原子的氟代烷基。R"是C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>无环脂基；或任选包含至少一个羟基的C<sub>5</sub>-C<sub>50</sub>环烷基或C<sub>7</sub>-C<sub>50</sub>多环烷基，或化学式为-C(R<sup>1</sup>)(R<sup>2</sup>)-[C(R<sup>3</sup>)(R<sup>4</sup>)]<sub>m</sub>-C(R<sup>5</sup>)(R<sup>6</sup>)-OH的官能团。优选R'为1-5个碳原子的烷基。下面提供了一些合适的单体的例子。

当上述的丙烯酸酯是CH<sub>2</sub>=CRCO<sub>2</sub>R"时，优选的实施方式是多环基团R"为含有5-50，优选5-30个碳原子并且任选有至少一个羟基取代基的多环基。R"可以任选地被一个或多个卤素、醚氧、酯或酮羰基取代。优选的多环丙烯酸类单体包括甲基丙烯酸-3-羟基-1-金刚烷酯(CH<sub>2</sub>=CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>R"，式中R"为3-羟基-1-金刚烷基)、甲基丙烯酸-2-乙基-2金刚烷酯、甲基丙烯酸-2-甲基-2金刚烷酯、2,3-NBFOHMA和5-甲基丙烯酰氧基-2,6-降冰片烷碳内酯(5-methacryloyloxy-2,6-norbornanecarbolactone)。R"可以是对酸不稳定的基团。优选的环状丙烯酸类单体包括γ-丁内酯甲基丙烯酸酯，其α异构体和β异构体。R"可具有一个或多个氟取代基。

或者，R"可以是以下化学式的官能团：



式中

m=0, 1, 2, 3, 4或5；

R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>独立地为C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基；醚氧取代的C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基；或R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>结合起来形成任选地被醚氧取代的3元至8元的环，只要与R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>相连的碳原子不在桥头位置；

R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>独立地为氢；C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基；醚氧取代的C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基；或R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>结合起来形成任选地被醚氧取代的3元至8元的环；

R<sup>5</sup>和R<sup>6</sup>独立地为氢；C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基；醚氧取代的C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基；或R<sup>5</sup>和R<sup>6</sup>结合起来形成任选地被醚氧取代的3元至8元的环；或者

当与R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>相连的碳原子不在桥头位置时，R<sup>1</sup>和R<sup>5</sup>与-[C(R<sup>3</sup>)(R<sup>4</sup>)]<sub>m</sub>-一起形成4元至8元的环。

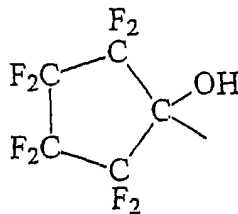
PinMAc(2-甲基-2-丙烯酸、2-羟基-1,1,2-三甲基丙基酯)和丙烯酸酯类似物PinAc是优选的无环丙烯酸类单体。

适用于本发明的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯单体包括，但不限于：(甲基)丙烯酸-2-甲基-2-金刚烷酯；(甲基)丙烯酸-2-乙基-2-金刚烷酯；(甲基)丙烯酸-2-丙基-2-金

刚烷酯; (甲基)丙烯酸-2-(1-金刚烷)-2-丙酯;  $\alpha$ -( $\gamma$ -丁内酯)-(甲基)丙烯酸酯;  $\beta$ -( $\gamma$ -丁内酯)-(甲基)丙烯酸酯; (甲基)丙烯酸-3-羟基-1-金刚烷酯; (甲基)丙烯酸-8-甲基三环[5.2.1]癸烷-8-基酯; (甲基)丙烯酸-8-乙基三环[5.2.1]癸烷-8-基酯; (甲基)丙烯酸2-(4-甲氧基丁基)-2-金刚烷酯; 甲羟戊酸内酯-(甲基)丙烯酸酯; PinAc; PinMAc; (甲基)丙烯酸-4-羟基-1-甲基环己酯; (甲基)丙烯酸-1-甲基环戊酯; (甲基)丙烯酸-1-乙基环戊酯; 3-(2,2-双(三氟甲基)-2-羟乙基)-内-2-(2-甲基丙烯酰基)-双环[2.2.1]庚烷(3-(2,2-bis(trifluoromethyl)-2-hydroxyethyl)-endo-2-(2-methyl-propenoyl)-bicyclo[2.2.1]heptane); 3-(2,2-双(三氟甲基)-2-羟乙基)-内-2-(丙烯酰基)-双环[2.2.1]庚烷; 和5-(甲基)丙烯酰氧基-2,6-降冰片烷碳内酯。

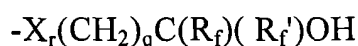
### 官能团

本发明的聚合物可包含源自含氟代醇官能团的官能团的丙烯酸类单体的重复单元。这种官能团包含氟代烷基(标为 $R_f$ 和 $R_f'$ )，它们可以是部分或完全氟化的烷基。 $R_f$ 和 $R_f'$ 可以是相同或不同的1-10个碳原子的氟代烷基，或者连接在一起为 $(CF_2)_n$ ，其中， $n$ 是2-10。术语“连接在一起”表示 $R_f$ 和 $R_f'$ 并未分隔成不连续的氟代烷基，而是连接在一起形成环状结构，当为5元环时如下所示：



$R_f$ 和 $R_f'$ 必须充分氟化，为相应氟代醇官能团的羟基(-OH)提供酸性，使得在碱性介质(例如，氢氧化钠水溶液或氢氧化四烷基铵溶液)中基本上可除去羟基质子。在含氟醇官能团中较好具有足够的氟，使羟基的pKa值为5-11。 $R_f$ 和 $R_f'$ 较好分别为1-5个碳原子的全氟烷基，最好是三氟甲基(CF<sub>3</sub>)。对指定组合物而言，氟代醇基团的数量通过优化在含水碱性显影剂中达到良好显影效果所需的量来确定。

更具体的是，所述低多分散性聚合物可包含源自具有如下结构的氟代醇官能团的丙烯酸类单体的聚合单元：



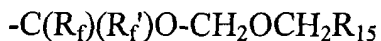
式中， $R_f$ 和 $R_f'$ 是相同或不同的1-10个碳原子的氟代烷基，或者连接在一起为

$(CF_2)_n$ ;  $n$ 是2-10的整数;  $X$ 选自S、O、N和P;  $q=0$ 且 $r=0$ , 或者 $q=1$ 且 $r=0$ 或1。优选的是 $r=0$ 。当 $r=1$ 时,  $X$ 较好为O(氧)。

### 用来通过PAC催化除去的保护基

除了氟代醇基团以外, 本发明抗蚀剂组合物的聚合物还可包含一种或多种具有保护的酸性氟代醇基的组分(例如 $-C(R_f)(R_f')OR_a$ , 式中 $R_a$ 不为H)或能够通过光活性化合物(PAC)光致生成的酸或碱反应生成亲水基的其它酸基, 或者本发明抗蚀剂组合物的聚合物还可用这些基团代替氟化醇基团。特定保护的氟代醇基团包含保护基, 该保护基能够保护所述氟代醇基团或其它酸基在其被保护形式下不显示其酸性。通常特定保护的酸基是根据其对酸不稳定的性质进行选择的, 从而当成像曝光产生酸的时候, 这些酸能够催化保护的酸性氟化醇基脱保护, 生成在水性条件下显影所必需的亲水酸基。

$\alpha$ -烷氧基烷基醚基(即 $R_a=CH_2OR_b$ ,  $R_b=C_1-C_{11}$ 烷基)是优选用于氟代醇基、以保持光致抗蚀剂组合物高透光度的优选的保护基。能够有效用作保护基的示例性非限制性的 $\alpha$ -烷氧基烷基醚基的例子是甲氧基甲基乙基醚(MOM)。可通过氯甲基甲基醚与氟代醇的反应制得用这种特定保护基保护的氟化醇。一种特别优选的保护的氟代醇基团具有以下结构:



式中 $R_f$ 和 $R_f'$ 是相同或不同的1-10个碳原子的氟代烷基, 或结合起来为 $(CF_2)_n$ , 式中 $n=2-10$ ;  $R_{15}$ 是H、1-10个碳原子的直链烷基或3-10个碳原子的支链烷基。

由氟化醇和叔脂醇制备的碳酸酯也可用作保护的酸性氟化醇基团。

本发明的组合物还可包含当处于酸中时能够产生酸基的其它类型的保护的酸基。这些类型的保护的酸基的例子包括, 但不限于: A)能够形成或重排成包含5个或5个以上碳原子的叔阳离子的烷基酯或取代的烷基酯; B)内酯的酯类; C)缩醛酯; D) $\beta$ 环酮酯; E) $\alpha$ -环醚酯; 以及F) MEEMA(甲基丙烯酸甲氧基乙氧基乙酯)之类的由于邻位促进作用很容易水解的酯。

A类中的一些具体例子为2-甲基-2-金刚烷酯和异冰片酯。

在本发明中, 官能团(例如氟代醇基、保护的氟代醇基或保护的酸基)通常存在于至少一种用来聚合形成本发明特定聚合基础树脂的单体中。或者, 可通过聚合含酸单体来形成聚合基础树脂, 然后通过合适的方法将制得的含酸聚合物中的酸官能

团部分或完全转化为具有保护的酸基的衍生物。

### RAFT聚合法

我们发现了一种新颖的自由基聚合法以及该方法制备的新颖的聚合物。该方法涉及在自由基源和至少一种特定的硫基链转移剂(CTA)的存在下使单体混合物聚合,其中对所述CTA进行选择使聚合具有活性性质。使用这些CTA可制得具有控制的分子量和低多分散性的聚合物。

适用于本发明的硫基CTA的链传递常数为0.1-5000,优选为1-2000,更优选为10-500。如果CTA的链传递常数超过该范围的上限,基本不会发生聚合;如果低于下限,不可能制得具有低多分散性的聚合物。

"链传递常数"表示在单体和CTA零转化率的情况下,链转移速率常数与链增长速率常数之比。如果链转移是通过加成-裂解进行的,链转移常数( $k_{tr}$ )定义如下:

$$k_{tr} = k_{add} \times \frac{k_{\beta}}{k_{-add} + k_{\beta}}$$

式中 $k_{add}$ 是对CTA的加成速率常数, $k_{-add}$ 和 $k_{\beta}$ 分别是逆向和正向的裂解速率常数。

合适的链转移剂具有以下结构:

式中: R=烷基、链烯基、芳基、取代烷基、取代芳基、芳烷基、碳环或杂环、烷硫基、或二烷基氨基; Z=H、烷基、芳基、芳烷基、取代烷基、取代芳基、碳环或杂环、烷硫基、取代的烷硫基、芳硫基、取代的芳硫基、烷氧羰基、芳氧羰基、羧基、酰氧基、氨基甲酰基、氰基、二烷基-或二芳基膦酸基,或二烷基-或二芳基-次膦酸基。

US 6,512,081、WO 98/01478、WO 99/31144、EP 0825,247和EP 0910,587揭示了合适的CTA的制备例子,这些专利参考结合于本文中。合适的CTA包括二硫酯、硫代羰基硫代化合物、(1,2-苯二酰亚氨(dicarboximido))二硫代羧酸苄酯(carbodithioate)、1-吡咯二硫代羧酸2-氰基丙-2-基-酯、1-吡咯二硫代羧酸2-氰基丁-2-基酯、1-咪唑二硫代羧酸苄基酯、黄原酸酯衍生物,例如:黄原酸O-乙基S-(1-苯乙基)酯、黄原酸O-乙基S-(2-乙氧基羰基丙-2-基酯)和黄原酸O-乙基S-(2-氰基异丙基)酯。优选的CTA包括二硫代酯和三硫代碳酸酯,特别是三硫代碳酸S-氰基甲基-S-十二烷基酯和氰基-4-(十二烷基硫基硫代羰基)烷硫基戊酸。通常,R必须能够产生稳定性与生长的聚合物自由基类似的自由基。因此对于丙烯酸酯和苯乙烯,R

可以是伯烷基或优选为仲烷基，只要这些基团能被CN、CO<sub>2</sub>H、CO<sub>2</sub>R或苯基取代。对于甲基丙烯酸酯，优选具有叔离去基的CTA。这些CTA具有至少一个季碳-硫键，例如其中R为-C(CH<sub>3</sub>)(CN)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H的CTA。

适用于本发明的自由基源包括提供能够与单体加成生成增长基的自由基的化合物。增长基是能够与一个或多个单体单元加成，并能够与其它单体单元加成的自由基。

应当对所用的自由基引发剂的量进行选择，使自由基保持低浓度。自由基引发剂与RAFT链转移剂的摩尔比应约为0.05-10，优选0.1-2，最优选0.2-1。

应当指出，聚合物的分子量由RAFT链转移剂与单体的摩尔比所决定。基本上各聚合物链将具有RAFT端基，因此RAFT分子的数量将决定聚合物链的数量，从而决定分子量。

产生自由基的来源可以是任何能够产生与单体加成生成增长基的自由基的合适方法。这些来源包括对合适化合物(例如过氧化物、过氧化酯、氢过氧化物、过硫酸盐、过硼酸盐或偶氮化合物)进行热引发均裂，由单体自发生成，氧化还原引发体系，光化学引发体系和电子束、X辐射或γ辐射之类的高能辐射。对引发体系进行选择，使得在反应条件下，引发剂或引发自由基与转移剂之间基本没有逆反应。所述引发剂在反应介质或单体混合物中应具有必需的溶解度。

适用于该方法的自由基源的例子包括偶氮化合物和过氧化物，例如：2,2'-偶氮双(异丁腈)、2,2'-偶氮双(2-氰基-2-丁烷)、二甲基2,2'-偶氮双(甲基异丁酸酯)、4,4'-偶氮双(4-氰基戊酸)、4,4'-偶氮双(4-氰基-戊-1-醇)、1,1'-偶氮双(环己腈)、2-(叔丁基偶氮)-2-氰基丙烷、2,2'-偶氮双[2-甲基-N-(1,1)-双(羟甲基)-2-羟基乙基]丙酰胺、2,2'-偶氮双[2-甲基-N-羟基乙基]-丙酰胺、二盐酸2,2'-偶氮双(N,N'-二亚甲基异丁咪)、二盐酸2,2'-偶氮双(2-脒基丙烷)、2,2'-偶氮双-(N,N'-二亚甲基异丁胺)、2,2'-偶氮双(2-甲基-N-[1,1-双-(羟基甲基)-2-羟基乙基]丙酰胺)、2,2'-偶氮双(2-甲基-N-[1,1-双(羟基甲基)乙基]丙酰胺)、2,2'-偶氮双[2-甲基-N-(2-羟基乙基)丙酰胺]、二水合2,2'-偶氮双(异丁酰胺)、2,2'-偶氮双(2,2,4-三甲基戊烷)、2,2'-偶氮双(2-甲基丙烷)、过氧乙酸叔丁酯、过氧苯甲酸叔丁酯、过氧辛酸叔丁酯、过氧新癸酸叔丁酯、过氧异丁酸叔丁酯、过氧新戊酸叔戊酯、过氧新戊酸叔丁酯、过氧二碳酸二异丙酯、过氧二碳酸二环己酯、过氧化二异丙苯、过氧化二苯甲酰、过氧化十二烷酰、过二硫酸钾、过

二硫酸铵、连二次硝酸二叔丁酯、过氧化二叔丁基或连二次硝酸二异丙苯酯。

对光化学引发剂体系进行选择，使其在反应介质或单体混合物中具有必需的溶解度，并且在聚合反应条件下自由基的产生具有足够的量子效率。其例子包括苯偶姻衍生物、二苯酮、酰基氧化磷和光-氧化还原体系。

对氧化还原引发剂体系进行选择，使其在反应介质或单体混合物中具有必需的溶解度，并且在聚合反应条件下自由基的产生具有足够的速率。这些引发剂体系可包括氧化剂(过硫酸钾、过氧化氢、氢过氧化叔丁基)和还原剂(铁(II)、钛(III)、硫代亚硫酸钾、连二亚硫酸钾)。最近的文献描述了其它合适的引发体系。例如参见Moad和Solomon1995年出版的"自由基聚合化学(The Chemistry of Free Radical Polymerization)", Pergamon, London, 第53-95页。

单体混合物的单体或共聚单体包括丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯中的一种或多种。

应当理解如果需要，可以通过在本发明聚合法过程中有控制地加入CTA，制得具有宽的但是是受控制的多分散性或多峰分子量分布的聚合物。

可通过本发明使聚合反应中形成的聚合物的多分散性变窄，如果不采用本发明，这些聚合物的多分散性会很宽或非常宽。在此情况下优选的多分散性小于无CTA情况下所形成的多分散性。

通过以下一种或多种手段控制本发明方法制得的聚合物的分子量和多分散性：

对聚合条件进行选择，使由引发剂得到的自由基形成的链的数量尽可能小到能够达到可接受的聚合速率的范围。自由基-自由基反应造成的聚合终止会产生不含活性基团、因而不能被再活化的链。自由基-自由基终止的速率与自由基浓度的平方成正比。另外，在合成嵌段聚合物、星形聚合物或支化聚合物时，由引发剂得到的自由基形成的链将形成最终产物中不同结构的聚合物杂质。因此需要对引发剂浓度的反应条件进行细心选择，如果合适的时候，还要细心选择引发剂加入的速率。

还需要对聚合介质的其它组分(例如溶剂、表面活性剂、添加剂和引发剂)进行选择，使得它们对增长基具有低传递常数。向这些物质的链转移将导致形成不含活性基团的链。

作为选择窄多分散性聚合物聚合条件的一般性指导，应当对一种或多种引发

剂的浓度和其它反应条件[一种或多种溶剂(如果有的话)、反应温度、反应压力、表面活性剂(如果有的话)、其它添加剂]进行选择,使得不存在CTA时制得的聚合物的分子量至少是存在CTA时制得的聚合物分子量的2倍。在自由基-自由基终止仅是由于歧化作用造成的聚合反应中,这相当于对引发剂浓度进行选择,使得聚合过程中形成的引发自由基的总摩尔数是CTA总摩尔数的 $10^{-6}$ 倍至1.0倍。

因此,通过改变CTA总摩尔数与加入聚合介质的自由基引发剂总摩尔数之比,控制所得聚合物的多分散性。因此,通过减小上述比例可制得较低多分散性的聚合物,通过增大该比例可制得具有较高多分散性的聚合物。

在这些条件下,根据本发明的聚合过程在典型的常规自由基聚合反应条件下进行。在反应过程中,适合在30-120°C、优选60-100°C的范围内进行使用本发明的CTA的聚合反应。

本发明的方法可通过乳液聚合、溶液聚合或悬浮聚合,以间歇、半间歇、连续或进料形式进行。通过本发明的方法,可在使用其它方法的常规聚合步骤中使用CTA,制得窄多分散性聚合物。对于最低多分散性的聚合物,在聚合反应开始之前加入CTA。例如,当在溶液中以间歇方式进行时,通常在反应器内加入CTA和单体或介质加单体。然后向混合物中加入所需量的引发剂,对该混合物加热一定时间,加热时间是由所需的转化率和分子量决定的。

在乳液聚合或悬浮聚合中,聚合介质经常主要是水,也可包含常规的稳定剂、分散剂和其它添加剂。

对于溶液聚合,聚合介质可选自各种介质,以适应所用的一种或多种单体。合适的聚合介质包括芳烃,例如石油脑或二甲苯;碳氟化合物,例如1,1,1,3,3-五氟丁烷;酮,例如甲基戊基酮、甲基异丁基酮、甲基乙基酮和丙酮;酯,例如乙酸乙酯、乙酸丁酯和乙酸己酯;以及乙二醇醚酯,例如丙二醇单甲醚乙酸酯。

如上所述,使用进料聚合条件使得能够使用较低传递常数的CTA,能够合成以间歇聚合法不易制得的聚合物。如果在进料体系中进行聚合,该反应可如下进行。向反应器加入选择的聚合介质、CTA和任选的一部分单体混合物。向一独立的容器中加入剩下的单体混合物。将自由基引发剂溶解或悬浮在另一独立的容器内的聚合介质中。对反应器中的介质进行加热搅拌,同时使用例如注射泵或其它泵送装置加入单体混合物+介质和引发剂+介质。进料的速率和持续时间很大程度上由溶液的



量、所需单体/CTA/引发剂之比和聚合速率决定。进料完成之后，可再持续加热一段时间。顺序加入不同单体将制得嵌段共聚物或梯度共聚物。

优选的CTA是二硫代酯和三硫代碳酸酯，例如S-氰基甲基-S-十二烷基三硫代碳酸酯和4-氰基-4-(十二烷基硫基硫代羰基)硫基戊酸。聚合压力可为0 psig至约10,000 psig, 优选约150-1,000psig。

本发明方法的一个优点是，通过向反应混合物中依次加入不同的单体，可制得具有低多分散性和所需分子量的嵌段聚合物。

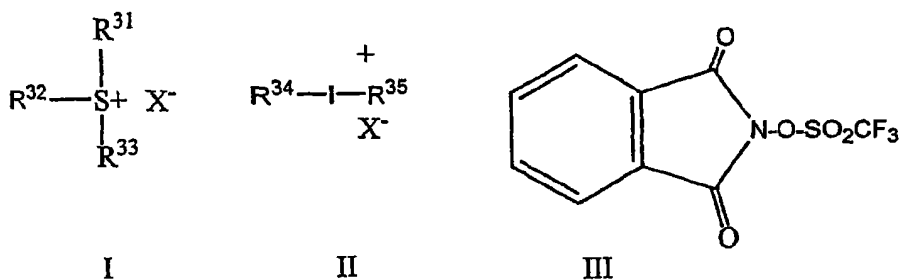
聚合反应完成之后，可通过解吸除去介质和一种或多种未反应的单体、或通过非溶剂沉淀来分离聚合物。或者，如果聚合物溶液/乳液适用于其应用的话，可直接使用。

本发明的方法可用于各种反应条件来制备具有低多分散性的聚合物。通过改变单体加入速率或改变向聚合介质加入单体的顺序，本发明方法可用于制备不同结构的聚合物，包括从无规但组成均一的聚合物到嵌段和多嵌段以及梯度聚合物。通过选择所需的官能度，可容易地制备具有特定端官能度的端官能聚合物。

### 光活性组分(PAC)

通过将本发明聚合物和至少一种光活性组分、一种当受到光化辐射时能够产生酸或碱的化合物混合，本发明聚合物可以用于制备光致抗蚀剂。若受到光化辐射时产生酸，则PAC命名为光致酸形成剂(PAG)。若受到光化辐射时产生碱，则PAC命名为光致碱形成剂(PBG)。在WO 00/66575中公开了几种合适的光致酸形成剂。

适用于本发明的光致酸形成剂包括，但不限于：1)结构式I的铈盐，2)结构式II的碘铈盐和3)结构式III的异羟肟酸酯。



在结构式I-II中， $R^{31}$ - $R^{35}$ 各自为取代或未取代的芳基或者取代或未取代的 $C_7$ - $C_{20}$ 烷芳基或芳烷基。代表性的芳基包括，但不限于苯基和萘基。合适的取

代基包括，但不限于羟基(-OH)和C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷氧基(如-OC<sub>10</sub>H<sub>21</sub>)。结构式I-II中的阴离子X<sup>-</sup>可以是，但不限于SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>(六氟锑酸根)、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>(三氟甲磺酸根)和C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>(全氟丁磺酸根)。

### 溶解抑制剂和添加剂

可以向由本发明聚合物制成的光致抗蚀剂中加入各种溶解抑制剂。理想地是，应设计/选择用于远紫外和极远紫外抗蚀剂(例如，193nm抗蚀剂)的溶解抑制剂(DI)来满足多种材料的要求，包括溶解抑制、抗等离子体蚀刻性以及包含指定DI添加剂的抗蚀剂组合物的粘合性。一些溶解抑制化合物在抗蚀剂组合物中也起到增塑剂的作用。在WO 00/66575中公开了几种合适的溶解抑制剂。

### 正性和负性光致抗蚀剂

本发明的光致抗蚀剂可以是正性或负性的光致抗蚀剂，这取决于聚合物中组分的选择、任选溶解抑制剂和交联剂的存在与否以及显影剂(显影时所用的溶剂)的选择。在正性光致抗蚀剂中，抗蚀剂聚合物在成像或辐射区中更容易溶解和/或分散在显影所用的溶剂中，而在负性光致抗蚀剂中，抗蚀剂聚合物在成像或辐射区中溶解性和/或分散性变小。在本发明的一个优选实施方式中，辐射使得通过上述的光活性组分产生酸或碱。这种酸或碱可以从含氟聚合物中存在的保护的氟代醇和其它任选的保护的酸性基团上催化除去保护基团。

在氢氧化四甲铵之类的碱水溶液中进行显影会形成正像，而在有机溶剂或临界流体(中到低的极性)中进行显影会产生负性的体系，其中曝光区保留，而未曝光区被除去。正性光致抗蚀剂是优选的。根据需要，各种不同的交联剂或任选的光活性组分可用于本发明的负性模式中。(在由于交联而导致显影剂溶液中溶解度降低的实施方式中需要交联剂，而在由于曝光区中形成不溶解于中/低极性有机溶剂和中/低极性临界流体的极性基团而导致显影剂溶液中溶解性降低的优选实施方式中，交联剂是任选的)。合适的交联剂包括，但不限于各种双-叠氮化物，如4,4'-二叠氮基二苯硫醚和3,3'-二叠氮基二苯砜。含有交联剂的负性抗蚀剂组合物较好也含有可与紫外光曝光时产生的活性物质(如氮宾)反应的合适官能团(如不饱和的C=C双键)，以产生在显影剂溶液中不溶解、不分散或基本上不溶胀的交联聚合物，从而最终赋予该抗蚀剂组合物负性。

### 其它组分

本发明的光致抗蚀剂可以包含其它任选的组分。任选组分的例子包括但不

限于分辨率增强剂、粘合促进剂、残渣减少剂(residue reducer)、涂布助剂、增塑剂和Tg(玻璃化转变温度)调节剂。

### 成像步骤

#### 以图象方式曝光

本发明的光致抗蚀剂组合物在电磁光谱的紫外区域，特别是波长小于等于365纳米的紫外区域是敏感的。本发明光致抗蚀剂组合物的以图象方式曝光可在许多不同的UV波长下进行，这些UV波长包括，但不限于365 nm、248 nm、193 nm、157 nm和更低的波长。以图象方式曝光优选在248 nm、193 nm、157 nm或更低的波长的紫外光下进行，最优选在193 nm、157 nm或更低波长的紫外光下进行。以图象方式曝光可用激光或等同设备数字化方式进行，或使用光掩模非数字化方式进行。激光也可以与光掩模一起使用。优选的是用激光数字成像。用于使本发明组合物数字成像的合适激光器包括，但不限于具有193纳米UV输出的氩-氟准分子激光器、具有248纳米UV输出的氩-氟准分子激光器、或具有157纳米紫外输出的氟(F<sub>2</sub>)激光器。由于使用较低波长的UV光以图象方式曝光对应于较高的分辨率(较低的分辩限值)，所以使用较低波长(如193纳米或157纳米或更低)通常比使用较高波长(如248纳米或更高)的更好。

#### 显影

以图象方式紫外光曝光后，本发明抗蚀剂组合物中的聚合物必须含有足够的显影官能团。这些官能团较好是酸或保护的酸，从而可以在氢氧化钠溶液、氢氧化钾溶液、氢氧化烷基铵或氢氧化铵溶液之类的碱性显影剂中进行水性显影。

当将可水处理的抗蚀剂涂布在或施用在基片上并以图象方式紫外光曝光时，该光致抗蚀剂组合物的显影可以要求该粘合剂材料含有足够的酸性基团(如含氟代醇基团)和/或保护的酸性基团，这些酸性基团在曝光时至少部分被脱保护，从而可以在碱性显影剂水溶液中处理光致抗蚀剂(或其它可光成像的涂料组合物)。在正性的光致抗蚀剂的情况下，显影过程中已紫外辐射曝光的部分中的光致抗蚀剂层会被除去，而未曝光部分中的光致抗蚀剂层基本上不受影响。正性抗蚀剂的显影一般是在25°C用碱性水溶液体系(如含有0.262N氢氧化四甲铵的水溶液)处理2分钟或以下。在负性的光致抗蚀剂的情况下，显影过程中未紫外辐射曝光的部分中的光致抗蚀剂层会被除去，而曝光部分中的光致抗蚀剂层

基本上不受影响。负性抗蚀剂的显影一般是用临界流体或有机溶剂进行处理。

本发明中所用的临界流体是加热到接近或超过其临界温度和压缩到接近或超过其临界压力的物质。本发明中临界流体的温度比它的临界温度高15°C，压力比其临界压力高5个大气压。二氧化碳可用作本发明中的临界流体。各种有机溶剂也可用作本发明中的显影剂。这些有机溶剂包括，但不限于卤化溶剂或非卤化溶剂。优选卤化溶剂，更优选氟化溶剂。临界流体可含有一种或多种化合物。

### 基片

用于本发明的基片可为硅、氧化硅、氧氮化硅、氮化硅或半导体制造中使用的各种其它材料。

### 实施例

#### 化学物质/单体

2,3-NBFOHMA	3-(2,2-双(三氟甲基)-2-羟基乙基)-内-2-(2-甲基丙烯酰基)-双环[2.2.1]庚烷
HADMA	甲基丙烯酸羟基金刚烷酯 MI, USA Southfield, Idemitsu Chemical
PGMEA	丙二醇甲醚乙酸酯 美国威斯康星州, 密耳沃基, Aldrich Chemical Co.
PinMAc	2-丙烯酸-2-羟基-1,1,2-三甲基丙酯 [CAS注册号97325-36-5]
THF	四氢呋喃 美国威斯康星州, 密耳沃基, Aldrich Chemical Co.
Vazo <sup>®</sup> 88	2,2'-偶氮双(环己腈)[CAS注册号2094-98-6] 德国, Wilmington, E. I. du Pont de Nemours and Company
V601	2,2'-偶氮双(异丁酸甲酯) 美国弗吉尼亚州, Richmond, Waco Chemicals

### 实施例1

外-2-(2,2-双(三氟甲基)-2-羟基乙基)-内-3-羟基-双环[2.2.1]庚烷和外-2-(2,2-双(三氟甲基)-2-羟基乙基)-外-3-羟基-双环[2.2.1]庚烷的制备。顺序加成法, 制得二醇的非对映异构体混合物。

向装有热电偶套管、顶部搅拌器、隔板和N<sub>2</sub>进口的三颈烧瓶中加入降樟脑(22.0

克, 200毫摩尔)和叔丁基甲基醚(50毫升)。将该溶液冷却至 $-15^{\circ}\text{C}$ , 通过管, 用六氟代环氧丁烷(41克, 228毫摩尔)处理, 然后以一定速率滴加双(三甲基甲硅烷基)酰胺锂(36.8克, 220毫摩尔)在2/1的叔丁基甲基醚/庚烷的溶液, 将温度保持在 $-15^{\circ}\text{C}$ 。该混合物在 $-15^{\circ}\text{C}$ 搅拌15分钟, 然后升温至 $0^{\circ}\text{C}$ 并搅拌40分钟。该混合物进一步升温至室温, 然后由于放热而上升至 $28.5^{\circ}\text{C}$ 。反应回复至室温后, 再搅拌该混合物1.75小时。然后用硼氢化锂处理, 直接还原制得的半缩酮醇的锂盐。

将上述反应混合物冷却至约 $0^{\circ}\text{C}$ , 滴加硼氢化锂(1.45克, 66.7毫摩尔)的THF(10毫升)溶液。在 $0^{\circ}\text{C}$ 搅拌混合物30小时, 然后缓慢升温至室温, 在室温下搅拌16小时。该混合物冷却至 $0^{\circ}\text{C}$ , 滴加水(5毫升), 然后滴加100毫升2N的HCl进行处理。该混合物升温至室温, 加入更多的HCl将pH值调节至大约为5。分离有机层, 进行干燥( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ), 反萃取得到69克原油。

进行库格尔若蒸馏, 在 $80^{\circ}\text{C}$ - $105^{\circ}\text{C}$ (0.05毫米)收集到49.1克产物。 $^{19}\text{F}$  NMR分析显示该产物是二醇的同分异构体混合物(异构体比率=75/25), 纯度约为95%;  $^1\text{H}$  NMR分析在3.8 (m, a=0.7), 3.28-3.2(m, a=5.3)有特征信号。在间断的搅拌下分级冷却至 $-10^{\circ}\text{C}$ , 蒸馏得到的物质从热己烷(约75毫升)结晶, 制得41.5克第一产物。 $^{19}\text{F}$  NMR( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 两组四重峰, -74.83和-79.10( $J=9.8$ ; a=32.3), 以及-76.79和-78.73( $J=9.8$ ; a=100)。H NMR: 7.02(s, a=0.24), 5.35(s, a=0.76), 3.22(m)和3.17(d,  $J=6.6$ 赫兹, 结合的a=1.00; 这两个信号的比为75/25), 2.1至0.52 (m系列, 结合的a=12.6); 3.22和3.17处的信号为CHOH, 低场信号为氟代醇羟基。

## 实施例2

外-3-(2,2-双(三氟甲基)-2-羟基乙基)-内-2-(2-甲基丙烯酰基)-双环[2.2.1]庚烷和外-3-(2,2-双(三氟甲基)-2-羟基乙基)-外-2-(2-甲基丙烯酰基)-双环[2.2.1]庚烷的制备

将外-2-(2,2-双(三氟甲基)-2-羟基乙基)-3-羟基-双环[2.2.1]庚烷(11.68克, 40.0毫摩尔)在叔丁基甲基醚(40毫升)的溶液冷却至 $-15^{\circ}\text{C}$ , 滴加叔丁醇钾(9.42克, 80毫摩尔)的四氢呋喃(50毫升)溶液, 滴加过程中保持温度低于 $-10^{\circ}\text{C}$ 。在 $-15^{\circ}\text{C}$ 搅拌该混合物10分钟, 然后用注射器滴加甲基丙烯酸酐(6.78克, 44毫摩尔)。该混合物在 $-15^{\circ}\text{C}$ 搅拌1小时, 然后3小时内升温至 $0^{\circ}\text{C}$ 。滴加20毫升2N的HCl使反应猝灭。将底层的pH值调节至大约6-7, 分离出该层。该有机层用叔丁基甲基醚稀释, 用碳酸氢钠洗涤两

次除去甲基丙烯酸，然后用蒸馏水洗涤。干燥有机层，加入甲氧基苯酚(30毫克)和吩噻嗪(50毫克)。反萃取溶剂，得到15克粗产物，使用80/20的己烷/叔丁基甲基醚使粗产物通过中性氧化铝的柱(4"×<sup>3</sup>/<sub>4</sub>")。蒸发第一批250毫升的洗提液，得到11.1克无色液体。加入吩噻嗪(50毫克)作为稳定剂。进行库格尔若蒸馏得到9.54克，沸点73-78°C/0.03毫米。气相色谱显示两种组分，分别在8.18分钟和8.26分钟，它们的面积比=30/70，这与<sup>19</sup>F NMR分析(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)很好地吻合：2种异构体，主要信号是在-75.26和-78.80具有相等强度的四重峰(70%)，次要信号是在-76.86和-78.66的四重峰(30%)。纯度大于98%。

<sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)显示的谱与2种异构体(30/70)一致，在5.98和5.15(m)的次要乙烯基信号，在5.93和5.08(m)的主要乙烯基信号，在5.25的主要OH信号，在4.80的次要OH信号，在4.45 (未定m的d, J=7.3)的次要CHO信号，在3.85(伪三重态)主要CHO信号，在大约2.25至0.70的其它多重态。

### 实施例3

用六氟代环氧丁烷对双环[2.2.1]庚-2-酮烯醇化物的原位烷基化：环状半缩酮醇的形成。

在装有热电偶套管、顶部搅拌器、隔板和氮气氛进口的三颈烧瓶装入降樟脑(14.9克,135毫摩尔)和叔丁基甲基醚(35毫升)。该溶液冷却至-15°C，通过导管加入HFIBO(28克, 154毫摩尔)。以一定速率向所得的溶液滴加双(三甲基甲硅烷基)酰胺锂(24.8克, 148.5毫摩尔)在2/1叔丁基甲基醚/庚烷的溶液，将温度控制在-15°C。在-15°C搅拌该混合物15分钟，然后升温至0°C，搅拌40分钟。该混合物升温至室温，搅拌2小时。冷却反应混合物，加入水(5毫升)，然后加入75毫升2N的HCl使反应猝灭。另外加入HCl将pH值降低至大约3.5。分离这些层，对有机相进行干燥(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub>)、过滤和反萃取。加入小体积的己烷，真空蒸发制得34.31克(87.5%)白色固体。<sup>19</sup>F NMR在-75.62、-75.82(约90%)显示A<sub>3</sub>B<sub>3</sub>型式(pattern)，在-76.6、-79.0(约10%)显示另一组A<sub>3</sub>X<sub>3</sub>型式。可以认为次要一组信号是由于开环或酮式造成的。从己烷(60毫升；加晶种，然后冷却)中重结晶，制得27.3克(70%)白色固体，熔点=75-82°C。单晶X-射线结构分析说明，在双环结构的外侧面形成新的碳-碳键。

#### 实施例4

外-2-(2,2-双(三氟甲基)-2-羟基乙基)-内-3-羟基-双环[2.2.1]庚烷的制备,降樟脑/HFIBO加合物-质子化形式的双(2-甲氧基乙氧基)氢化铝钠还原

上面实施例3所述用双环[2.2.1]庚-2-酮和六氟代环氧丁烷制备的环状半缩酮醇用于本实施例。将环状半缩酮醇(21.8克, 75.3毫摩尔)的叔丁基甲基醚(150毫升)溶液冷却至0°C, 在40分钟内向其中滴入双(2-甲氧基乙氧基)氢化铝钠的甲苯溶液(24.6克65%的溶液)。很容易地析出气体。所得的混合物在0°C搅拌0.5小时, 然后升温至室温, 搅拌2小时。向冷却的反应混合物中加入水(7.5毫升)和120毫升3N的HCl使反应猝灭。分离这些层, 用叔丁基甲基醚(80毫升)萃取水相一次。合并的有机层用饱和氯化钠洗涤, 干燥, 然后反萃取, 制得23.4克固体。进行库格尔若蒸馏得到21.56克(98%)白色固体(沸点74-89°C/0.06毫米)。

$^{19}\text{F}$  NMR( $\text{C}_6\text{D}_6$ )显示产物在-76.78和-78.72有四重峰; 还含有少量原料(-75.6和-75.8)。预计立体选择性为99%。

#### 实施例5

##### 2, 3-NBFOHMA/PinMAC的共聚物

在装有回流冷凝器, 具有通向真空的接头、用来在引发反应之前对反应混合物进行脱气的氮气进口, 热电偶套管和搅拌棒的三颈烧瓶中加入支化的三硫代碳酸酯RAFT剂 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SC}(\text{S})\text{SC}(\text{CH}_3)(\text{CN})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ (FW=403.66; 464毫克=1.15毫摩尔)、丙二醇甲基醚乙酸酯(20毫升)、如上实施例2所述制备的非对应单体混合物、PinMac (FW=186; 重量=1.64克, 8.82毫摩尔), 以及Vazo®88(38毫克, 0.15毫摩尔)。该反应混合物在冰中冷却, 对该体系进行几次真空/氮气填充循环。在0.5小时的时间间隔内将温度升高到90°C。保持90°C 23小时。

反应溶液冷却至室温, 在快速搅拌下滴加己烷(350毫升)。过滤收集沉淀的聚合物。产物进行空气干燥, 然后在真空烘箱内干燥(60°C,  $\text{N}_2$ 吹扫, 18小时), 得到9.91克(88.6%)产物。 $^1\text{H}$  NMR(THF-d8): 6.9至6.1(bd单峰, 最大值在6.7和6.4; 合并的 $a=1.00$ ; 比例约30/70), 4.7-4.15(bd m,  $a=1.02$ ), 2.7-0.85(m的bd, 溶剂峰使其整体不明显; 在1.55和1.25的成对 $\text{CH}_3$ 基信号)。 $^{19}\text{F}$  NMR(THF-d8): 在-78.40和-80.21的等强度的bd单峰。

对最终产物进行体积排阻色谱法(THF, RI检测器, 聚苯乙烯标样)分析测得, Mn=6520, Mw=7690, Mw/Mn=1.18。

TGA (N<sub>2</sub>, 样品在80℃再次干燥之后): 在201℃损失10%。

### 实施例6

制备以下溶液并磁力搅拌过夜。

组分	重量(克)
实施例5的2,3-NBFOHMA/PinMAc聚合物	2.352
2-庚酮	16.064
如下制备的乳酸四丁铵的2-庚酮溶液:	
将2.5克含水氢氧化四丁铵(40%, Aldrich)溶于 97.5克乳酸乙酯(Aldrich)。然后将8.5克该溶液 溶于8.5克2-庚酮。	0.88
溶于2-庚酮的6.82重量%的triphenylsulfonium nonaflate溶液, 该 溶液用0.45微米的PTFE注射过滤器过滤	0.704

用YES-3气相底漆炉涂覆HMDS(六甲基二硅氮烷)底漆层来制备硅晶片。使用购自Arch Chemical有限公司的100%的HMDS粘合促进剂。设定上述底漆炉的程序, 在150-300℃, 160秒后得到一底漆。

使用Brewer Science有限公司生产的100CB型组合旋涂机/扁平烤盘将样品旋转涂布在直径4英寸的"P"型<100>取向的硅晶片上。为制备涂层, 在使用0.45微米的PTFE注射过滤器过滤之后, 沉积2毫升上述溶液, 然后以2500rpm的转速旋转60秒, 然后在150℃焙烧60秒。

将涂覆的晶片曝光于由来自ORIEL型号-82421日光模拟器(1000瓦特)的宽带UV光通过248纳米干涉滤光片(使约30%的248纳米处的能量通过)得到的光, 进行248纳米的成像。曝光时间是30秒, 提供45mJ/cm<sup>2</sup>的未衰减剂量。通过用有不同的中性光密度的18个位置掩膜得到各种曝光剂量。曝光后, 曝光晶片在150℃下烘60秒。

在Litho Tech Japan有限公司生产的抗蚀剂显影分析仪(790型)上进行显影。晶片在氢氧化四甲铵(TMAH)水溶液(Shipley LDD-026w, 2.38%的TMAH溶液)中显影



60秒。

该测试形成了清除剂量约为9.7毫焦/平方厘米的正图像。

### 实施例7

#### 降樟脑/HFIBO加合物的制备

通过导管向装有热电偶套管、顶部搅拌器、隔板和N<sub>2</sub>进口的三颈烧瓶中加入降樟脑(74.5克, 0.675摩尔)、叔丁基甲基醚(175毫升)、六氟代-2-环氧丁烷(140克, 0.77摩尔), 并冷却至-15°C。以一定速率向该混合物滴加双(三甲基甲硅烷基)酰胺锂(124克, 0.743摩尔)的叔丁基甲基醚(350毫升)溶液进行处理, 将温度控制在-15°C。在-15°C搅拌该混合物30分钟, 0°C搅拌40分钟, 室温再搅拌1小时。将反应混合物冷却至0°C, 加入水(5毫升)和4N HCl(200毫升)使反应猝灭。另外加入HCl将水层的pH值降低到约3.5。分离这些层, 用盐水溶液洗涤有机相, 对有机相干燥(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub>), 过滤和反萃取, 制得176.5克(90%)白色固体。

<sup>19</sup>F显示在-75.62,-75.82 (约90%)的A<sub>3</sub>B<sub>3</sub>, 和在-76.6,-79.0(约10%)的另一组A<sub>3</sub>X<sub>3</sub>。认为次要信号组是由于开环或酮式造成的。

用热己烷进行重结晶(300毫升; 加晶种, 0°C), 制得152.1克(78%)白色固体。进一步处理滤液制得第二产物, 11.9克纯度略低的产物。

### 实施例8

#### 外-2-(2,2-双(三氟甲基)-2-羟基乙基)-内-3-羟基-双环[2.2.1]庚烷的制备

将降樟脑/HFIBO加合物(146.3克, 0.505摩尔)的叔丁基甲基醚(1000毫升)溶液冷却至-5°C, 滴加双(2-甲氧基乙氧基)氢化铝钠(112.2克, 0.56摩尔)的甲苯溶液进行处理, 在此过程中将温度控制在-5至0°C。在0°C搅拌该混合物2小时, 然后升温至室温, 搅拌2小时。冷却该混合物, 缓慢加入水(25毫升; 放出H<sub>2</sub>)和700毫升3N HCl使反应猝灭。分离这些层, 水相用叔丁基甲基醚(500毫升)萃取一次。合并的有机层用饱和氯化钠溶液洗涤, 干燥并反萃取, 得到145.3克白色固体(产率为95%)。

加入己烷(约300毫升), 产物在升高的温度下溶解。结晶(室温)制得产物1, 129.3克, 熔点=77-80°C。<sup>19</sup>F NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)显示具有高同分异构纯度, 根据在约-75和-79的残余物信号, 纯度为99.8%。

### 实施例9

通过酯交换制备外-3-(2,2-双(三氟甲基)-2-羟基乙基)-内-2-(2-甲基丙烯酰基)-双环[2.2.1]庚烷

向外-2-(2,2-双(三氟甲基)-2-羟基乙基)-内-3-羟基-双环[2.2.1]庚烷(14.6克, 50毫摩尔)和甲基丙烯酸甲酯(50毫升, 0.50摩尔)的溶液中加入吩噻嗪(15毫克)和2-乙基-己醇钛(0.85克, 1.5毫摩尔)。在反应容器上安装蒸馏头, 以除去甲醇/甲基丙烯酸甲酯共沸混合物。在100°C-110°C油浴中加热该混合物。处理5小时后, 除去低沸点组分(7克)后,  $^{19}\text{F}$  NMR分析显示原料二醇的转化率>95%, 生成的单独的主要产物约占信号强度的95%。

加入己烷使少量聚合物沉淀。过滤后收集液相, 用另外的己烷洗涤固体。蒸发合并的滤液, 制得17.41克结晶残余物。该固体用冷(-20°C)己烷洗涤两次, 然后从己烷重结晶, 制得具有不寻常的良好晶面的晶体, 10.48克(产物1), 熔点46-47°C。将从第一产物滗析出的液体冷却至更低温度(约-50°C), 制得2.50克第二产物, 其纯度为95%。 $^{19}\text{F}$  NMR分析(产物1,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 在-75.39和-78.92等强度的四重峰(纯度>99.5%)。 $^1\text{H}$  NMR (产物1,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 5.93(未分辨 m, a = 0.99, 乙烯基), 5.23(s, a = 0.99, OH), 5.07(四重峰d, a = 1.00, 乙烯基), 3.84 (m, a = 1.00), 2.22(AB型式的低场部分,  $J_{\text{AB}} = 15.6$  Hz, a = 1.00), 2.01 (m, a = 0.99), 1.92 (dd,  $J = 15.6, 6.08$ , a = 1.00), 1.85 (m, a = 1.00), 1.72-1.63(m)和1.58(s, a = 5.04), 1.36-1.25(m, a = 1.01), 1.17-1.02(m, a = 2.01), 0.86和0.82(具有附加耦合的AB型式, a=2.08)。

### 实施例10

#### 2,3-NBFOHMA/MAMA/PinMac三元共聚物

向装有回流冷凝器, 具有通向真空的接头、用来在引发反应之前对反应混合物脱气的氮气进口, 热电偶套管和搅拌棒的三颈烧瓶中加入三硫代碳酸酯RAFT剂  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SC}(\text{S})\text{SC}(\text{CH}_3)(\text{CN})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ (0.259克, 0.619毫摩尔); 由2,3-NBFOHMA(2.10克, 5.83毫摩尔)、甲基丙烯酸甲基金刚烷酯(MAMA, 2.47克, 10.5毫摩尔)和PinMac(0.10克, 0.54毫摩尔)组成的单体物料; 甲基乙基酮(10毫升); 和Vazo®88(45毫克, 0.19毫摩尔)。向该反应器充入氮气, 再进行两次抽气/充气循

环。在1.0小时的时间间隔内将温度线性升高到83.4°C。然后在3小时的时间间隔内使用在甲基乙基酮(15毫升)中的2,3-NBFOHMA(8.38克, 23.3毫摩尔)和PinMac(0.38克, 2.04毫摩尔)使单体物料溶液开始反应。该反应在83.4-81.6°C保持19小时。

将冷却的反应混合物加入庚烷(400毫升)制得10.70克固体聚合物。使用THF/庚烷得到第二沉淀,在烘箱中干燥后得到9.58克产物。SEC分析显示Mw=14,600, Mn=11,900, Mw/Mn=1.23。<sup>13</sup>C NMR显示: 2,3-NBFOHMA/MAMA/PinMac=75.4/18.4/6.2。MDSC显示T<sub>g</sub>在161.5°C。

### 实施例11

#### 2,3-NBFOHMA/MAMA/HADMA三元共聚物

向装有回流冷凝器,具有通向真空的接头、用来在引发反应之前对反应混合物脱气的氮气进口,热电偶套管和搅拌棒的三颈烧瓶中加入三硫代碳酸酯RAFT剂C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>SC(S)SC(CH<sub>3</sub>)(CN)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>(0.920克, 2.20毫摩尔);由2,3-NBFOHMA(2.16克, 6.0毫摩尔)、MAMA(8.25克, 35.2毫摩尔)、HADMA(1.42克, 6.0毫摩尔)组成的单体物料;甲基乙基酮(10毫升)和V601(164毫克, 0.7毫摩尔)。用氮气吹扫该反应器,再进行两次以上的抽气/充气循环。在1.0小时的时间间隔内将温度升高到67°C。在3小时内加入由2,3-NBFOHMA(8.64克)、MAMA(2.06克)、HADMA (5.67克)和甲基乙基酮(22毫升)组成的单体溶液。该反应在67°C保持22.3小时。在时间间隔内取出等分样品,测定残余单体含量、聚合物组成和分布。

样品#	经过的时间	残留单体比 N/M/H	单体转化率 N/M/H (%)	计算的聚合物组成 (累积)	累积单体加入 N/M/H
11-0	T=0	12.7/74.6/12.7			
11-1	1.0小时	NA	NA	NA	14/38.1/14
11-2	2.0小时	26.5/44.9/28.6	9.0/17.2/1.7	21.0/74.9/4.0	22/41/22
11-3	3.5小时	29.9/39.6/30.4	13.1/21.6/11.7	23.2/56.2/20.6	30/44/30
11-4	5.0小时	29.9/41.4/28.7	37.0/40.7/39.7	27.1/43.8/29.1	30/44/30
11-5	22.3小时	24.8/60.2/14.9	97.5/95.9/98.5	29.0/41.8/29.3	30/44/30

NA=无法得到

冷却该混合物,用18毫升甲基乙基酮稀释,并将该混合物加入庚烷(1000毫升)。将所得的固体溶解在THF(40毫升)中,在庚烷(1000毫升)中沉淀。过滤、干燥、然后在真空烘箱中干燥(56°C, 通N<sub>2</sub>)48小时,得到24.85克固体(85%)。

结合的<sup>13</sup>C NMR和<sup>1</sup>H NMR分析表明,平均组成为2,3-NBFOHMA/MAMA/HADMA/MAA=30%/36%/30%/4%。SEC分析显示, Mw=11,800, Mn=8,770,

$M_w/M_n=1.35$ 。

UV分析(THF, 1.00克/升)显示 $A_{311.5}=0.752$ 。

MDSC: 在168°C有弱 $T_g$ 。

TGA: 在大约170°C开始失重。

## 实施例12

### 2,3-NBFOHMA/MAMA/HADMA三元共聚物

向装有回流冷凝器, 具有通向真空的接头、用来在引发反应之前对反应混合物脱气的氮气进口, 热电偶套管和搅拌棒的三颈烧瓶中加入三硫代碳酸酯RAFT剂  $C_{12}H_{25}SC(S)SC(CH_3)(CN)CH_2CH_2CO_2CH_3$ (0.920 克, 2.20 毫摩尔); 由 2,3-NBFOHMA(10.80克, 30毫摩尔)、MAMA(9.84克, 42毫摩尔)和HADMA(7.09克, 30毫摩尔)组成的单体混合物; 甲基乙基酮(32毫升); V601(164毫克, 0.7毫摩尔)和  $NaHCO_3$ (0.145克)。向该反应器充入氮气, 再进行两次以上抽气/充气循环。在1.0小时的时间间隔内将温度升高(分段地, 但是大致为线性斜率)到67°C。该反应在67°C保持20小时。随时间取样。

样品#	经过的时间	残留单体比 N/M/H	单体转化率 N/M/H	计算的聚合物 组成(累积)
12-1	2.0小时	29.7/43.7/26.6	45.1/42.4/50.7	29.0/38.3/32.7
12-2	3.0小时	29.8/45.5/24.7	64.5/61.3/70.6	29.2/38.9/31.9
12-3	5.0小时	28.8/51.8/19.5	85.7/81.6/90.3	29.5/39.4/31.1
12-4	20.0小时	22.8/64.7/12.4	96.3/92.5/98.0	29.7/40.0/30.2

用50毫升MEK稀释该反应混合物, 在 $N_2$ 压力下用5微米的膜过滤。在庚烷(1000毫升)中沉淀制得均匀的固体, 该固体过滤并在空气中干燥, 制得23.9克固体。真空干燥得到23.2克。 $^1H$  NMR显示, 不存在可检测到的单体和甲基丙烯酸官能团。

MDSC:  $T_g$ 约为178°C。

### SEC分析:

样品	$M_w$	$M_n$	多分散性
12-1	6540	5320	1.23
12-2	8260	6910	1.20
12-3	9990	8260	1.21
12-4	11000	9200	1.20
沉淀物	11000	9230	1.19

UV分析: THF, 1.00克/升;  $A_{311.5}=0.724$ 。

$^{13}C$  NMR分析显示2,3-NBFOHMA/MAMA/HADMA=28.8/39.5/31.6。

### 实施例13

#### 2,3-NBFOHMA/MAMA/PinMac/HADMA四元共聚物

向装有回流冷凝器，具有通向真空的接头、用来在引发反应之前对反应混合物脱气的氮气进口，热电偶套管，和搅拌棒的三颈烧瓶中加入三硫代碳酸酯RAFT剂  $C_{12}H_{25}SC(S)SC(CH_3)(CN)CH_2CH_2CO_2CH_3$  (0.748 克，1.79 毫摩尔)；由 2,3-NBFOHMA(10.24克, 28.46毫摩尔)、MAMA(2.86克, 12.2毫摩尔)、PinMac(2.27克, 12.2毫摩尔)和HADMA(6.72克, 28.46毫摩尔)组成的单体物料；甲基乙基酮(26毫升)；V601(133毫克, 0.57毫摩尔)；和 $NaHCO_3$ (0.118克)。向该反应器充入氮气，再进行两次以上抽气/充气循环。在1.0小时的时间间隔内将温度升高到67°C。该反应在67°C保持21.4小时。随时间取出样品分析残余单体含量和聚合物组成。

样品#	经过的时间	残留单体比 N/M/P/H	单体转化率 N/M/P/H	计算的聚合物组成 (累积)
13-1	1.0小时	35.2/15.0/14.5/35.3	5.1/5.7/8.2/4.8	32.3/15.5/22.1/30.1
13-2	2.0小时	36.4/16.0/15.1/32.4	38.8/37.2/40.7/45.5	32.9/13.6/14.9/38.6
13-3	3.0小时	38.6/17.4/15.9/28.2	75.3/74.1/76.3/81.9	33.9/14.3/14.8/37.0
13-4	5.0小时	40.3/21.2/16.7/21.8	93.1/91.6/93.4/96.3	34.6/14.6/14.9/35.8
13-5	21.4小时	27.6/43.9/18.3/10.1	99.4/97.8/99.1/99.8	35.1/14.7/15.0/35.2

该混合物用45毫升MEK稀释，用玻璃纤维纸过滤，在庚烷(1400毫升)中沉淀制得均一的固体，对沉淀的固体过滤并空气干燥，制得22.67克固体。产物在烘箱内干燥2天(56°C/真空，氮气吹扫)得到20.98克(理论值的91.9%)。 $^1H$  NMR显示不存在可检测到的单体，无甲基丙烯酸。

MDSC: Tg约为175°C。

#### SEC分析:

样品	Mw	Mn	多分散性
13-1	3250	2480	1.31
13-2	6320	5060	1.25
13-3	9250	7830	1.18
13-4	10800	9250	1.17
13-5	11500	9830	1.17
沉淀物	11600	9840	1.18

UV分析: THF, 1.00克/升;  $A_{311.0}=0.656$ 。

$^{13}C$  NMR符合2, 3-NBFOHMA/MAMA/PinMac/HADMA=37.3/13.6/12.4/36.7。