



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102892746 A

(43) 申请公布日 2013. 01. 23

(21) 申请号	201180024123. 3	<i>C08F 24/00</i> (2006. 01)
(22) 申请日	2011. 04. 05	<i>C08F 28/06</i> (2006. 01)
(30) 优先权数据		<i>C08F 32/00</i> (2006. 01)
	61/341, 810 2010. 04. 05 US	<i>C08F 232/08</i> (2006. 01)
(85) PCT申请进入国家阶段日		<i>C08G 61/08</i> (2006. 01)
	2012. 11. 15	<i>G03C 5/00</i> (2006. 01)
(86) PCT申请的申请数据		<i>G03F 7/004</i> (2006. 01)
	PCT/US2011/031178 2011. 04. 05	<i>G03F 7/038</i> (2006. 01)
(87) PCT申请的公布数据		<i>G03F 7/039</i> (2006. 01)
	W02011/127014 EN 2011. 10. 13	<i>G03F 7/11</i> (2006. 01)
(71) 申请人	普罗米鲁斯有限责任公司	<i>G03F 7/20</i> (2006. 01)
	地址 美国俄亥俄	
	申请人 住友电木株式会社	
(72) 发明人	P·坎达纳拉什切 藤田一义	
	S·史密斯 L·F·罗迪斯	
(74) 专利代理机构	中国国际贸易促进委员会专 利商标事务所 11038	
	代理人 汪宇伟	
(51) Int. Cl.		
	<i>C07C 205/03</i> (2006. 01)	

权利要求书 2 页 说明书 38 页 附图 2 页

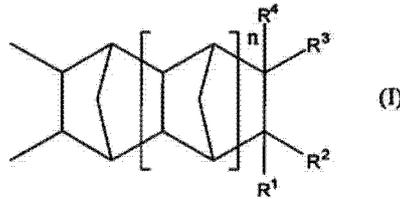
(54) 发明名称

降冰片烯型聚合物, 其组合物和使用这样的组合物的光刻方法

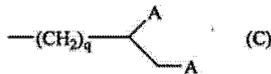
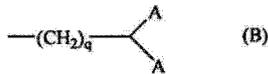
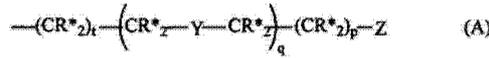
(57) 摘要

根据本发明的实施方案提供了用于浸入式光刻方法的非自可成像降冰片烯型聚合物, 制备这样的聚合物的方法, 使用这样的聚合物的组合物和利用这样的组合物的浸入式光刻方法。更具体地, 本发明的实施方案涉及用于在浸入式光刻方法中形成覆盖光刻胶层的顶部涂层的降冰片烯型聚合物及其方法。

1. 一种非自可成像聚合物,所述聚合物包含由通式 I 表示的降冰片烯型重复单元:

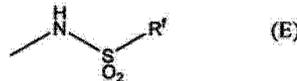
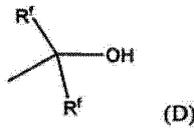


其中 n 是 0-5 的整数,包括端值,每个 R¹, R², R³ 和 R⁴ 独立地表示氢,线性或支化烷基,线性或支化的卤代烷基,或由通式 A, B 和 C 表示的基团之一:



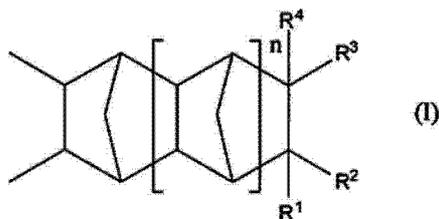
其中 Z 是 pK_a 小于 11 的质子酸基团;Y 是 O 或 S, t 是 0-5 的整数;p 是 0-3 的整数;每个 q 独立地为 1-3 的整数;R* 独立地表示氢、甲基或乙基;通式 B 和 C 的每个 A 是由如上所定义的通式 A 表示的基团;条件是对于至少一个降冰片烯型重复单元, R¹-R⁴ 之一是由通式 A, B 或 C 之一表示的基团。

2. 权利要求 1 的非自可成像聚合物,其中所述 Z 选自由通式 D, E 或 F 表示的基团之一:

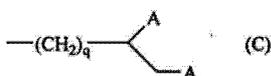
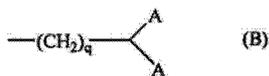
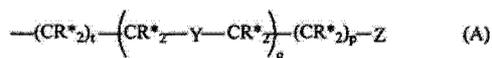


其中 R^f 独立地为 C_nQ_{2n+1}, 其中 Q 独立地表示 F 或 H, 条件是至少一个 Q 是 F;和其中 n 独立地表示 1-4 的整数。

3. 权利要求 2 的非自可成像聚合物,其中 Y 是氧。
4. 权利要求 3 的非自可成像聚合物,其中 Z 是由通式 D 表示的基团。
5. 权利要求 3 的非自可成像聚合物,还包含至少一种与所述第一降冰片烯型重复单元不同的另外的降冰片烯型重复单元。
6. 权利要求 5 的非自可成像聚合物,其中 Z 是由通式 D 表示的基团。
7. 权利要求 3 的非自可成像聚合物,具有 2,000-80,000 的分子量 (Mw)。
8. 一种制备非自可成像聚合物的方法,所述方法包括:
将由通式 I 表示的第一降冰片烯型单体装入反应容器:



其中 n 是 0-5 的整数, 包括端值, 每个 R^1 , R^2 , R^3 和 R^4 独立地表示氢, 线性或支化烷基, 线性或支化的卤代烷基, 或由通式 A, B 和 C 表示的基团之一:



其中 Z 是 pK_a 小于 11 的质子酸基团; Y 是 O 或 S, t 是 0-5 的整数; p 是 0-3 的整数; 每个 q 独立地为 1-3 的整数; R^* 独立地表示氢、甲基或乙基; 通式 B 和 C 的每个 A 是由如上所定义的通式 A 表示的基团; 条件是对于至少一个降冰片烯型重复单元, R^1 - R^4 之一是由通式 A, B 或 C 之一表示的基团,

还将适宜的溶剂、催化剂和任选的助催化剂装入反应容器;

为反应容器内容物提供搅动以形成反应溶液; 和

为所述溶液提供热和继续搅动, 持续的时间足以导致所述第一降冰片烯型单体的聚合。

9. 权利要求 8 的方法, 还包括将一种或多种其它降冰片烯型单体装入所述反应容器, 所述其它单体与所述第一降冰片烯型单体结构不同。

10. 一种包含权利要求 4 的非自可成像聚合物和铸塑溶剂的顶部涂层组合物。

降冰片烯型聚合物,其组合物和使用这样的组合物的光刻方法

技术领域

[0001] 本发明实施方案通常涉及降冰片烯型聚合物,制备这样的聚合物的方法,利用这样的聚合物的组合物,和使用这样的组合物的光刻方法。更具体地,这样的实施方案涉及降冰片烯型聚合物,其组合物和使用这样的聚合物组合物作为用于浸入式光刻方法的保护层的光刻方法。

背景技术

[0002] 在过去,用于实现较小特征尺寸的方法是选择具有较短波长的光刻辐射源,增加光刻系统的透镜的数值孔径 (NA) 或者它们的组合。虽然这些方法已经取得成功,但是对于波长的每次减少和 / 或 NA 的每次增加,与利用这样的变化相关的问题已经越来越难以克服。

[0003] 近来,据建议通过使用浸入式光刻方法可使目前 193nm 标准源的分辨率扩展而不用选择具有较短波长例如 157nm 的新光刻辐射源。这样的浸入式光刻方法用液体例如水取代光刻工具的最后透镜和待曝光的基片之间通常的“空气缝隙”。折射率比空气折射率大得多的水,允许使用较高的数值孔径 (NA) 的透镜而同时维持可接受的焦深 (DOF),这用其它方式是无法获得的。因此,认为用这样的方法可以实现 45nm 或更小的最小特征尺寸。

[0004] 然而,用于微电子设备制造的浸入式光刻法的成功实施呈现出需要解决的新的问题。例如,典型地,在微光刻方法中待曝光的基片相对于光刻工具透镜以高速重复地重新定位,以用及时的方式实现基片的所有部分的完全曝光。随着上述液体 (本文也称为“浸入流体”,“浸入介质”或“IM”) 的加入,观察到由重新定位造成的这样的流体的残留物,并且所述残留物很可能是成像缺陷的原因。尽管通过降低重新定位的速度可减少或甚至消除这样的重新定位相关的缺陷,这样的移动速度降低 (扫描能力) 可导致光刻工具可完全曝光的每小时基片数量的不可接受的下降。

[0005] 除了与 IM 残留物和扫描能力相关的问题,使用 IM 也增加了对由这样的流体与成像层或光刻胶 (photoresist) 层直接接触可导致该层提供所需图像的能力降低而产生的问题的关注。例如,这样的问题可包括:1) 从光刻胶膜中浸出小分子例如光生酸剂 (PAG) 和 PAG 光产物到 IM 中;和 2) 吸收浸入介质或其组分至光刻胶膜中等。

[0006] 已研究的一种用于消除或减少与浸入式光刻法相关的这些和其它问题的方法是使用布置覆盖光刻胶膜的干预层来接收 IM。也称为“顶部涂层”或“保护层”的这样的干预层可因此防止或极大地减少可能由从光刻胶层浸出小分子或吸收 IM 至这样的层而产生的任何成像问题。关于扫描能力,顶部涂层的使用允许设计这样的材料以具有消除或极大地减少 IM 残留物的可能性而工具移动速度的速度很少或没有降低所需的特定属性。

[0007] 用于这样的“顶部涂层”或“保护层”的材料在浸入式照相光刻方法中应用于保护光刻胶层免受浸入流体。这样的材料在下方的光刻胶层上的图像显影之前或期间也应该是易于去除的。

附图说明

[0008] 参照以下附图描述根据本发明的实施方案。

[0009] 附图 1 表示浸入式光刻系统,描述沿箭头方向移动的透镜元件,抗蚀剂 (resist) 层,该抗蚀剂层和该透镜元件之间的流体 (浸入介质),以及抗蚀剂层覆盖部分的非保留浸入流体;和

[0010] 附图 2 确定关于覆盖表面的液滴的接触角 (CA) 和滑动角 (SA)。

发明内容

[0011] 将参照实施例、权利要求和上面提到的附图描述本发明的示例性实施方案。同样地公开对本领域技术人员可变得显而易见的这样的示例性实施方案的各种修改、改编或变化。应理解基于本发明的教导的以及通过这些教导而领先于现有技术的所有这样的修改、改编或变化,都被认为是在本发明的范围内。

[0012] 如本文所使用的,冠词“一”,“一个”,和“该”包括复数指示物,除非清楚地、明确地限制到一个指示物。

[0013] 如本文所使用的,术语“基团”或“多个基团”,当用在涉及化合物和 / 或代表性的化学结构 / 通式时,指一个或多个原子的排列。

[0014] 如本文所使用的,聚合物的分子量值,例如,重均分子量 (Mw) 和数均分子量 (Mn),是由使用聚苯乙烯标准物的凝胶渗透色谱法确定。

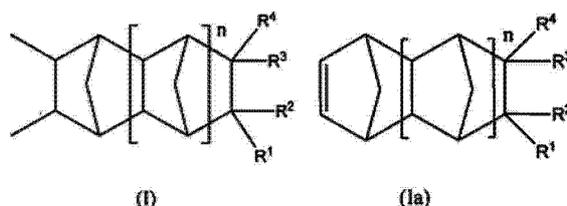
[0015] 如本文所使用的,多分散性指数 (PDI) 值表示聚合物的重均分子量 (Mw) 与数均分子量 (Mn) 的比值 (即 Mw/Mn)。

[0016] 除非另有说明,否则在本文中使用的提及成分数量、反应条件等的所有数字、数值和 / 或表达式理解为在所有的情况下由术语“约”修饰。此外,本专利申请中公开了各种数值范围和比值。在它们是连续的情况下,它们包括该范围或比值的最小值和最大值,以及这样的最小值和最大值之间的每个值;在该范围或比值指整数的情况下,其包括最小和最大值以及这样的最小值和最大值之间的每个整数。另外,本文公开的所有范围或比值应理解为包括本文包含的任何以及所有子范围或子比值。例如,声明的范围或比值“1 至 10”应认为包括最小值 1 和最大值 10 之间(包括端值)任何和所有子范围,即,以最小值 1 或更大值开始,和到最大值 10 或更小值结束的所有子范围或子比值,例如,但不限于,1-6.1、3.5-7.8、和 5.5-10。除非明确指出,否则在本说明书和权利要求中所详细说明的各种数值范围反映在获得这样的值中遇到的测量的各种不确定的近似值。

[0017] 此外,应理解当在说明书中描述实施方案或实施例时,这样的实施方案或实施例并不意欲专门限制本发明至这样的实施方案或实施例的描述中设定的边界和范围内。更合适地,这样的描述可以理解为用于示例目的而提供。

[0018] 根据本明的实施方案包括具有衍生自降冰片烯型单体 (通式 I a) 的重复单元 (通式 I) 的聚合物,其中 n 是 0-5 的整数,每个 R¹, R², R³ 和 R⁴ 独立地表示氢,或如下所定义的侧基:

[0019]



[0020] 包含依据通式 I 的重复单元的聚合物通常称为“降冰片烯型”或“NB 型”聚合物，其中缩写“NB”用于指降冰片烯。这样的合成聚合物或树脂通常由例如上面的结构通式 I a 表示的和例如下面说明书中进一步说明的一种或多种适宜的降冰片烯型单体的乙烯基加成聚合形成。

[0021] 术语“非自可成像聚合物”指当在基片上形成基本上均匀厚度的膜或层时，通过直接辐射例如由 193 纳米 (nm) 或 157nm 的辐射源进行辐射不可成像的聚合物或树脂。

[0022] 术语“顶部涂层材料”或“顶部涂层组合物”在本文中可互换使用，并且指包含非自可成像聚合物的材料或组合物。这样的组合物用于在光刻胶层之上形成膜或层以在浸入式光刻方法中保护这样的光刻胶层。这样的顶部涂层或膜因此是非自可成像的。

[0023] 术语“浸入材料”，“浸入介质”和“浸入流体”在本文中可互换使用，并且指用于取代位于用来聚焦和引导辐射的透镜和具有如附图 1 所示布置于基片之上的可成像层（光刻胶层）的基片之间的曝光辐射路径中的空气的液体。该流体的折射率大于空气且小于布置在光刻工具的透镜和基片上表面之间的任何层。

[0024] 术语“非保留浸入材料”，“非保留浸入介质”和“非保留浸入流体”在本文中可互换使用，并且指与布置在光刻工具的透镜和基片上表面之间的浸入介质分离的浸入材料部分。这样的非保留浸入流体描述于附图 1 中。进一步，对该定义，术语“扫描能力”和“扫描速度持久性”在本文中也可互换使用，并且指在使部分基片曝光于图像形成辐射的过程中，该基片相对于透镜移动的相对速度。在浸入介质存在的地方，扫描能力包括是否形成任何非保留浸入材料。以举例方式，对于浸入式光刻方法，标识的高扫描能力指在可接受的相对速度下观察到形成很少或没有非保留浸入材料。

[0025] 术语“接触角”和“滑动角”指如此在附图 2 中确定的角度。此外，术语“滚动角”在本文中与术语“滑动角”互换使用。

[0026] 聚合物

[0027] 根据本发明的聚合物实施方案包括非自可成像降冰片烯型聚合物，其具有如下所示通式 I 表示的重复单元。聚合物组合物实施方案包括至少这样的聚合物实施方案和铸塑溶剂，其中这样的聚合物组合物实施方案提供形成在之前形成的光刻胶层上面的顶部涂层或保护层。

[0028] 这样的顶部涂层或保护层用于接收在其表面上的浸入液体（流体或介质），因此使得浸入式光刻方法能够完成。这样的层通过保护或隔离光刻胶层或成像层免受浸入流体中而使该方法能够进行。因此，通过其间存在的顶部涂层将光刻胶层与浸入流体的直接接触物理地移去（分离）。以这种方式，由浸入流体的存在和其与光刻胶层的接触所引起的一些或所有的上述技术问题可消除、避免或至少有利地减少它们的影响。进一步，对这样的问题，根据本发明的这样的顶部涂层实施方案利用水性流体有利地提供高接触角 (CA) 和低滑动角 (SA)，它们可称为疏水性的。已经观察到，当与其它材料相比同时呈现出高 CA 和低 SA 的顶部涂层在水性基浸入式光刻方法中使用，在宽范围的扫描速度内由于非保留浸入流

体而观察到很少或没有缺陷。其中当位于或接近非浸入式光刻法使用的扫描速度观察到这样的结果,可认为这样的保护层或顶部涂层具有高的扫描能力。

[0029] 已经发现,为得到具有足够高疏水性的顶部涂层,如由 CA 和 SA 值所定义的,用于形成这样的层的聚合物可能包含一个或多个具有氟化侧基、或很少或没有官能度的烃侧基的重复单元。示例的氟化侧基包括部分氟化或全氟化的烷基;通常具有两个(2)或更多个碳原子的烷基醚基团或烷基酯基团;同时具有烷基部分和芳基部分的烷芳基,其中这样的部分的一个或二者同时是至少部分氟化和其中烷基部分通常具有一(1)个或多个碳原子,等。

[0030] 除了具有足够高的疏水性,如通过提供高接触角和低滑动角所证明,这样的顶部涂层有足够的含水碱溶解性,以使得不削弱下面的光刻胶层中所期望图像的显影是所需的。已经发现,这样的足够的含水碱溶解性可通过包含具有含质子酸部分的侧官能团的重复单元实现,该质子酸部分具有足够低的 pKa 值以可溶解在预期用于下面的光刻胶层中显影所期望图像的含水碱溶液中。一种这样的质子酸部分是羧酸基团。此外已经发现,氟化醇基和氟化磺酰胺基也可以归类为具有足够低的 pKa 值的质子酸部分,以提供含水碱溶解性而与羧酸基团不同,有利地有些疏水性。例如,如下表 L-1 和 L-2 所示,之前已知的氟化醇 2-(二环 [2.2.1] 庚-5-烯-2-基甲基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙-2-醇(HFANB)和氟化磺酰胺 N-(二环(2.2.1)庚-5-烯-2-基甲基)-1,1,1-三氟甲磺酰胺(TFSNB)的各种均聚物分别呈现出 73 度-80 度和 16 度-23 度范围的 CA 和 SA,其中 DR 的范围为 175-2254nm/s。

[0031] 但是,尽管 HFANB 和 TFSNB 均聚物的 CA,SA 和 DR 具有所示前景,但并没有提供 CA,SA 和 DR 的组合,该组合能够形成提供在浸入式光刻法中处于或接近用于非浸入式光刻法扫描速度的扫描速度的顶部涂层。这也就是说,没有均聚物呈现出高的扫描能力。

[0032] 进一步,对于同时具有卓越的疏水性和含水碱溶解性的组合来说,提供能够形成具有超过 80 度的 CA 和 10 度或更小的 SA,同时也提供超过 750nm/s 的 DR 的膜的聚合物,也是较需要的。仍进一步,对于同时具有卓越的疏水性和含水碱溶解性的组合来说,提供能够形成具有超过 82 度的 CA 和 8 度或更小的 SA,同时也提供超过 950nm/s 的 DR 的膜的聚合物,也是需要的。关于羧酸官能团,这样的基团可有利地提供高的含水碱溶解性,但本质上通常是亲水性的,因此,当其包含在聚合物中时,减少由其形成的层的 CA 和增加 SA。因此,根据本发明的聚合物实施方案通常包含数种类型的重复单元以提供调整的聚合物的组合来提供所需的具体的疏水程度和含水碱溶解度。这样的数种类型的重复单元包含上述的示例性官能团,以及如上面所提到的具有氟化侧基或具有很少或没有官能性的烃侧基的重复单元,和下面将要讨论的间隔官能团的重复单元。

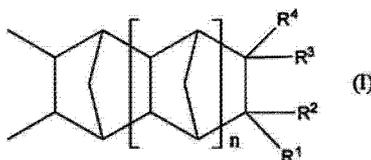
[0033] 然而最近,Nikon 的研究指出,“抗蚀剂/顶部涂层的接触角与最大扫描速度不相关,不仅对疏水性涂层(静态接触角 >100 度)也对亲水性涂层(静态接触角 ~ 60 度)在大于 500mm/s 时达到成功的扫描。相反,将 50 微升的水滴的滑动角确定为扫描能力不足的材料较强指示。Nikon 确认小于 40 度的滑动角是以大于 500mm/s 的速度无气泡扫描的必要条件(见“Immersion Lithography: System Design and Its Impact on Defectivity”,Nikon, Summer 2005)。因此,只考虑 SA 和 DR,提供能够形成具有 10 度或更小的 SA 同时也提供超过 950nm/s 的 DR 的膜的聚合物是所需的。另外,提供能够形成 8.5 度

或更小的 SA,同时还提供超过 650nm/s 的 DR 的聚合物也是所需的,并且提供能够形成 6.5 度或更小的 SA 同时还提供超过 350nm/s 的 DR 的聚合物也导致想要的结果。

[0034] 因此,除了在顶部涂层聚合物中使用官能团,例如羧酸,氟化醇或氟化磺酰胺基团,也已发现,通过向这样的侧基中并入间隔部分可以实现浸入式光刻法使用所需的高疏水性。这就是说,侧基的官能部分被隔开远离聚合物主链。因此,根据本发明的顶部涂层聚合物实施方案包含具有间隔部分的官能化侧基,该间隔部分选自烷基、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ (醚)和 $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ (二醇)部分,其中这样的烷基部分包含 1-6 个碳原子,这样的醚部分包含 1-4 个醚基,和这样的二醇部分包含 1-3 个这样的二醇基。

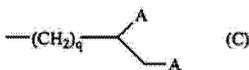
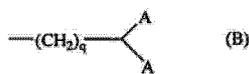
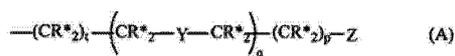
[0035] 因此,在根据本发明的一些实施方案中,提供同时实现含水碱溶解性和疏水性,并包含至少一个如通式 I 所表示的重复单元的非自可成像聚合物。

[0036]



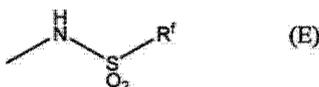
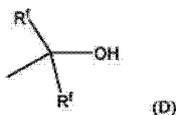
[0037] 在通式 I 中, n 是 0-5 的整数,包括端值。也在通式 I 中,每个 R^1, R^2, R^3 和 R^4 独立地表示氢,线性或支化烷基,或线性或支化的卤代烷基,而 R^1-R^4 的至少一个是下列之一:

[0038]



[0039] 其中 Z 是 pK_a 小于 11 的质子酸基团; Y 是 O 或 S, t 是 0-5 的整数; p 是 0-3 的整数;每个 q 独立地为 1-3 的整数; R^* 独立地表示氢、甲基或乙基;基团 (B) 和 (C) 中的每个 A 是如上定义的基团 (A)。示例性的质子酸基团包括,但不限于,氟化醇、氟化磺酰胺和羧酸,例如如下描述的基团 (D), (E) 和 (F)。

[0040]



[0041] $-\text{COOH}$ (F)

[0042] 其中 R^f 独立地为 $\text{C}_n\text{Q}_{2n+1}$, 式中 Q 独立地表示 F 或 H;条件是至少一个 Q 是 F;和其中 n 独立地表示 1-4 的整数。

[0043] 顶部涂层组合物的一些实施方案包括上述的非自可成像聚合物的顶部涂层组合物,其中 Z 是选自通式 E 或 F 所代表的基团,并且进一步的一些实施方案包括至少一个另外的与上述第一降冰片烯型重复单元不同的降冰片烯型重复单元。

[0044] 浸入式光刻方法的一些实施方案包括上述非自可成像聚合物的顶部涂层组合物，其中 Z 选自通式 E 或 F 所表示的基团，且进一步一些实施方案包含一个或多个酸性部分或表面活性剂其中溶剂选自正丁醇，异丁醇，正戊醇，4-甲基-2-戊醇，2-辛醇，2-全氟丁基乙醇 ($C_4F_9CH_2CH_2OH$)，全氟丙基甲醇 ($(C_3F_7)(CH_2OH)$)， $H(CF_2)_2CH_2-O-(CF_2)_2-H$ ， $H(CF_2)_7-(CO)O-CH_3$ ， $H(CF_2)_4-(CO)O-C_2H_5$ ，二异丙醚，二异丁醚，二戊醚，甲基叔丁基醚和它们的混合物。

[0045] 在依据本发明的顶部涂层聚合物的实施方案中，聚合物的所需平均分子量 (Mw) 为 2,000-80,000。在其它的实施方案中，Mw 为 2,000-30,000，和仍在另外的实施方案中为 2,000-15,000。然而，应当理解，依据本发明的其它实施方案包含具有其它平均分子量范围的顶部涂层聚合物，并且这样的聚合物可具有比上述提供的示例 Mw 范围高或低的 Mw。因此，这样的其它 Mw 范围理解为在本发明的范围内。进一步对于以上提供的 Mw 范围，应注意本文所指的任何聚合物的 Mw 是使用具有适宜的标准物的凝胶渗透色谱 (GPC) 测量，除非另有说明。

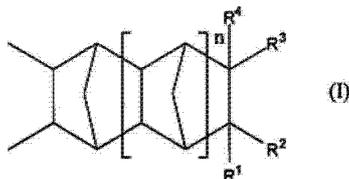
[0046] 用于本发明的单体的乙烯基加成聚合反应的适合的催化剂是钯配位聚合催化剂。这种类型的有利催化剂在美国专利号 6,455,650B1 和美国专利号 6,903,171B2 中公开。

[0047] 应当理解本发明的一些顶部涂层聚合物实施方案包含具有由通式 I 所表示的重复单元的聚合物。此外，本发明的一些实施方案中包含不在这样的通式范围内的重复单元。例如，可能使用包含非降冰片烯型单体，例如基于乙烯、CO、甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯或其它的单体的一些实施方案。在这样的单体情况下，在大多数情况下也需要使用其它的聚合方法。例如，在基于甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯的聚合物的聚合情况下，在许多情况下需要使用自由基引发剂，而非催化剂以完成聚合。有利的自由基聚合引发剂和这样的聚合方法在 Encyclopedia of Polymer Science, John Wiley & Sons, 13, 708 (1988) 中公开。应进一步注意，聚合物内存在的任何特定的重复单元的具体数量是“聚合物设计”方法的结果。也就是说，重复单元的物理和化学性质通常由形成它们的均聚物确定，并且该均聚物的这样的物理和化学性质与待形成的层的所需性质进行比较。基于这种比较，选择一种或多种其它重复单元和制备这样的聚合物的测试组合物并且进而形成其中确定了物理和化学性质的层。作为这样的聚合物设计方法的实例，形成数种降冰片烯型单体的均聚物，和然后铸成已完成接触角和滑动角测量的膜。基于上述均聚物的测量，可以形成具有两种或更多种类型的重复单元的聚合物，其具有高接触角和低滑动角和 / 或在含水碱溶液例如 0.26NTMAH 中所需的溶解速率。

[0048] 单体和聚合

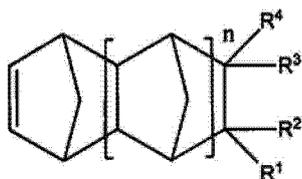
[0049] 由一个或多个适宜的通式 I 所表示的任何一种或多种类型的重复单元所表示的前述非自可成像聚合物通常衍生自适宜的相似单体。因此，以实例的方式，其中例如通式 I 的重复单元是所需的，

[0050]



[0051] 如下所示的相似单体 (IA) 可以用于形成聚合物：

[0052]



IA

[0053] 在依据本发明的实施方案中,其中具有由通式 I 表示的重复单元的类型聚合物是所需的,这样的聚合物可以通过所需重复单元的合适的、相似单体的加成聚合反应(2,3 链接(enchainment))制备;其中这样的加成聚合是在如本文之前所讨论的单组分或多组分第 VIII 族过渡金属催化剂存在下进行。

[0054] 对于依据本发明的实施方案,上述的加成聚合通过使所需单体与钯催化剂络合物,链转移剂和任选的活化剂接触而实施。示例的催化剂在美国专利号 6,455,650B1('650 专利)和 PCT 申请号 W02005/042147A2('147 申请)中描述,两者的相关部分通过引用并入本文。

[0055] 在 '650 专利中,催化剂络合物通常描述为:

[0056] $[(R')_z M(L')_x(L'')_y]_b [WCA]_d$ 催化剂通式 I

[0057] 其中的 M 表示第 10 族过渡金属例如钯;R' 表示阴离子烃基配位体;L' 表示第 15 族中性电子给体配位体例如含磷配位体;L'' 表示不稳定的中性电子给体配位体;x 是 1 或 2;y 是 0、1、2 或 3,其中 x、y 和 z 的总和为 4;b 和 d 分别表示阳离子络合物和弱配位反阴离子络合物(WCA)用于平衡整体催化剂络合物电荷的次数的数值。

[0058] 在 '147 申请中,催化剂络合物描述为衍生自:

[0059] $[(E(R)_3)_a Pd(Q)(LB)_b]_p [WCA]_r$ 催化剂通式 Ia

[0060] $[(E(R)_3)(E(R)_2R^*)Pd(LB)]_p [WCA]_r$ 催化剂通式 Ib

[0061] 在催化剂通式 Ia 中, $E(R)_3$ 表示第 15 族中性电子给体配位体,其中 E 选自元素周期表第 15 族元素,和 R 独立地表示氢(或其同位素之一),或含阴离子烃基的部分;Q 是选自羧酸酯、硫代羧酸酯和二硫代羧酸酯基团的阴离子配位体;LB 是路易斯碱;WCA 表示弱配位阴离子;a 表示 1、2 或 3 的整数;b 表示 0、1 或 2 的整数,其中 a+b 的总和为 1、2 或 3;p 和 r 表示钯阳离子和弱配位阴离子用于平衡催化剂通式 Ia 的结构上的电荷的次数的数值。在示例性实施方案中,p 和 r 独立地选自 1 和 2 的整数。在通式 Ib 中,E、R、r、p 和 $E(R)_3$ 如催化剂通式 Ia 所定义,和 $E(R)_2R^*$ 也表示第 15 族中性电子给体配位体,其中 R^* 是键合到 Pd 且具有相对于 Pd 中心的 P 氢的含阴离子烃基的部分。在示例性实施方案中,p 和 r 独立地选自 1 和 2 的整数。

[0062] 也已发现,在催化剂通式 Ia 中,Q 可选自乙酰丙酮化物("acac")及其衍生物。这样的衍生物可以是其中一个或多个 acac 的氧被硫原子取代的硫代衍生物,或者其中一个或多个 acac 的氢被适宜的取代基所取代的烷基衍生物。其中 Q 为 acac 或其衍生物,a 是 1 或 2 的整数,b 是 0 或 1 的整数,且 a+b 的总和为 1 或 2。

[0063] 如本文所述,弱配位阴离子(WCA)定义为其负电荷能够离域的通常大的和体积大(bulky)的阴离子,并且其与本发明的钯阳离子仅弱配位,而且非常容易被溶剂、单体或中性路易斯碱替代。更具体地,WCA 对钯阳离子起到稳定阴离子的作用,但并不转移至阳离子而形成中性产物。WCA 阴离子是相对惰性的因为它是非氧化性,非还原性和非亲核性的。

[0064] 可用于聚合的单组分催化剂的实例选自通过引用并入本文的美国专利号 7,759,439B2 的第 15 页中所列出的那些催化剂。这样的名单包括 Pd-1206, Pd-1394 和 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 等。

[0065] 在 '810 公布的申请的上述名单中也发现代表性的助催化剂复合物,和包括四(五氟苯基)硼酸锂二乙醚 (LiFABA) 和 N-二甲基苯胺四-(五氟苯基)硼酸盐 (DANFABA) 等。上述 '650 专利中也描述了仍其它合适的活化剂复合物。

[0066] 根据本发明的一些多组分催化剂的实施方案,单体:催化剂:助催化剂的摩尔比范围可为 500:1:5-20,000:1:5 或 500:1:1-20,000:1:1。在一些这样的实施方案中,摩尔比为 5,000:1:4-1,000:1:2,和仍在其它这样的实施方案中,3,000:1:3-1,000:1:2 的摩尔比是有利的。依据本发明实施方案中的一个实例具有 1,000:1:6 的单体:催化剂:助催化剂的摩尔比。应当意识到,适当的摩尔比可以并将取决于以下而变化:特定催化剂体系的活性,所选单体的反应性,以及所需形成的聚合物的分子量等。此外,对于本发明的其中利用单组分催化剂的实施方案,可消除添加助催化剂的步骤。但是,发现通常 5,000:1:4-5,000:1:2,特别是 2,000:1:3-1,000:1:3 的比值有用。

[0067] 用于加成聚合反应的适合的聚合溶剂包含脂肪族和芳族溶剂。这些包括脂肪族(非极性)烃,如戊烷,己烷,庚烷,辛烷和环己烷;卤代烷溶剂例如二氯甲烷,三氯甲烷,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,和 1-氯戊烷;酯类例如乙酸乙酯,乙酸异戊酯;醚类例如二乙醚;芳族溶剂例如苯,甲苯,邻-、间-、和对-二甲苯,均三甲苯,氯苯,邻-二氯苯, **Freon®112** 卤化碳溶剂,氟苯,邻-二氟苯,对-二氟苯,五氟苯,六氟苯,和邻-二氯苯。水可以用作溶剂。其它有机溶剂例如二乙醚,四氢呋喃,乙酸酯(例如乙酸乙酯),酯,内酯,酮和酰胺可能是有用的。上述溶剂的两种或更多种的混合物可能是有用的。

[0068] 在溶液法中,聚合反应可以通过将预形成催化剂或单独催化剂组分的溶液加入到待聚合的降冰片烯型单体或单体混合物的溶液中进行。在一些实施方案中,溶解在溶剂中的单体的量为 5wt-50wt%,和在其它的实施方案中为 10wt-30wt%,和仍在其它的实施方案中为 10wt-20wt%。在预形成的催化剂或催化剂组分加入到单体溶液中后,搅动(例如搅拌)反应介质以确保催化剂和单体组分的完全混合,并且通常加热反应介质一段用于聚合的足够时间,其在一个实施方案中通常为少于 24 小时的时间段。

[0069] 对于根据本发明的实施方案,使用间歇式聚合方法或在本文中所称的半间歇聚合方法形成聚合物。对于前者,将反应引发剂加入到含包含用于聚合反应的所有单体的溶液的反应容器中。而对于后者利用计量的聚合方法,其中将用于聚合的一种或多种单体以预定的速率计量加入含反应引发剂的反应容器中,如在美国专利号 7,858,721B2 的第 11 栏,第 13-20 行并且继续在第 11 栏,第 41-54 行中所描述和公开的。

[0070] 虽然聚合反应的反应温度可为 0°C - 150°C ,发现通常温度为 10°C - 120°C ,或甚至 60°C - 80°C 是有利的。

[0071] 聚合物组合物

[0072] 根据本发明的一些实施方案包含前面讨论的顶部涂层聚合物实施方案的组合物,其中这样的顶部涂层组合物包含选择用以在浸入式光刻方法期间提供形成光刻胶层上面的膜和/或实现这样的膜的所需性能的适宜的聚合物(该聚合物具有之前公开的任何适宜

的摩尔比和 M_w 范围的重复单元)、适宜的铸塑溶剂和一种或多种任选的组分（添加剂）。这样的组合物有利于形成覆盖在基片上的膜，如下将更详细地讨论。

[0073] 本发明的一些聚合物组合物实施方案可以包含适宜的量的两种或更多种不同的顶部涂层聚合物（例如上面所述），适宜的铸塑溶剂和任选的一种或多种添加剂的共混物。也就是说，根据本发明的顶部涂层组合物实施方案可以包含两种或更多种顶部涂层聚合物的共混物。

[0074] 对于本发明的上面提到的顶部涂层聚合物组合物的实施方案有利的铸塑溶剂是能够溶解聚合物而与之之前在基片上形成的光刻胶膜不混溶的溶剂。这样的溶剂通常包括具有 1-10 个碳原子的醇溶剂，具有 1-10 个碳原子的部分或全部氟化的醇溶剂，具有 4-15 个碳原子的部分或全部氟化的烷基醚溶剂，具有 4-15 个碳原子的部分或全部氟化的烷基酯溶剂。根据上述标准的示例性溶剂是正丁醇，异丁醇，正戊醇，4-甲基-2-戊醇，2-辛醇，2-全氟丁基乙醇 ($C_4F_9CH_2CH_2OH$)，全氟丙基甲醇 ($(C_3F_7)(CH_2OH)$)， $H(CF_2)_2CH_2-O-(CF_2)_2-H$ ， $H(CF_2)_7-(CO)O-CH_3$ ， $H(CF_2)_4-(CO)O-C_2H_5$ ，二异丙醚，二异丁醚，二戊醚，甲基叔丁醚和它们的混合物。

[0075] 如上所述，根据本发明的顶部涂层组合物的实施方案可进一步包含一种或多种任选的添加剂。一种这样的任选添加剂是例如 XR-104(Dainippon Ink and Chemicals, Inc. 的商品名)的表面活性剂，但本发明不应受限于此。其它任选的添加剂包括酸性部分，溶解抑制剂，增塑剂，稳定剂，着色剂和防光晕剂等。

[0076] 本发明的顶部涂层组合物实施方案用于形成覆盖基片上形成的光刻胶膜的顶部涂层或层膜。这样的膜通常用于接收如在浸入式光刻方法中采用的浸入流体。在一些实施方案中，通常这样的顶部涂层膜的厚度为 10 纳米 (nm)-2000nm。在一些实施方案中，它可为 20nm-200nm，和在其它的实施方案中为 30nm-160nm。然而应理解大于或小于上面提供的范围的其它膜的厚度也是有用的，并且因此在本发明实施方案的范围内。也应理解，适宜地使用本发明的顶部涂层组合物获得的任何特定的膜厚度，取决于利用的涂覆方法，以及在这样的组合物内顶部涂层聚合物的量和存在的任选添加剂的量。其中使用旋转涂覆方法时（下面更详细描述）发现对于一些实施方案，顶部涂层聚合物的量的范围为 0.1wt% -30wt%，而在其它的实施方案中这样的量为 0.3wt%-15wt%，和在仍在其它的实施方案中为 0.5wt% -7.5wt%。这样的 wt% 值是相对于这样的顶部涂层组合物的总量（重量）。然而，应理解大于或小于上面提供的范围的顶部涂层聚合物的量的范围也是有用的，并且因此在本发明实施方案的范围内。

[0077] 当将任选的表面活性剂加入到这样的顶部涂层组合物中时，一些实施方案使用 0.001wt% -10wt% 的这样的表面活性剂范围，其它实施方案为 0.01wt% -1wt%，和仍其它实施方案为 0.05wt% -0.5wt%，这样的量是相对在这样的组合物中顶部涂层聚合物的量。当任选的酸性部分加入到这样的顶部涂层组合物中时，一些实施方案采用 0.1wt% -10wt% 这样的酸性化合物范围，其它实施方案为 0.2wt% -5wt% 的范围，和仍其它实施方案为 0.3wt% -1wt%，这样的量是相对于这样的组合物中顶部涂层聚合物的量。

[0078] 浸入式光刻方法

[0079] 根据本发明的一些浸入式光刻方法的实施方案使用前面描述的可成像聚合物组合物实施方案（光刻胶组合物）用于形成覆盖基片例如半导体基片的可成像层。在这样的

实施方案中,使用旋转涂覆首先将光刻胶组合物施用到基片例如硅晶片表面以形成具有第一所需厚度的光刻胶层。然后将具有上述材料的保护层施用在光刻胶层上。该保护层可以以类似的方式例如通过使用旋转涂覆施用到光刻胶。然后将该层进行成像曝光,例如使用 ArF 准分子激光器 (193nm) 通过所需的掩模图案。当使用碱性显影液使图像显影时,获得在光刻胶层上产生的图像。在根据本发明的实施方案中,在施用保护层之前,首先将覆盖基片活性表面的光刻胶层加热至第一温度持续第一时间段,然后在施用保护层之后,将光刻胶层和覆盖光刻胶层的保护层加热到第二温度持续第二时间段。在进一步的实施方案中,成像曝光之后,将该层曝光后烘烤 (PEB) 第三温度和第三时间段,和然后冷却后,使用碱性显影液使图像显影。通常在每个加热步骤中加热该层的温度为 70°C -140°C, 40-180s, 在一些实施方案中为 60-90s (秒)。通常使用与较早加热步骤相同或相似的时间和温度进行 PEB。碱性显影液通常是 0.1-10wt% 的四甲基氢氧化铵 (TMAH) 水溶液和典型的 0.26N TMAH 溶液。以这种方式,获得忠实于掩模图案的抗蚀剂图案。

[0080] 此外,虽然已发现 ArF 准分子激光器有利于从本发明的可成像聚合物组合物形成的光刻胶层成像,但是应注意其它类型的辐射对形成图案化的光刻胶层也是有效的。例如,较长的波长例如 365nm 和例如由 F₂ 激光, EUV (超紫外辐射) 源, VUV (真空紫外线辐射) 源, 电子束, X 射线和软 X-射线获得的较短的波长也可以有效地使用。

[0081] 有利地,本发明的顶部涂层可以溶解在使用的含水碱显影剂溶液中。因此,一旦曝光于这样的溶液,顶部涂层易于除去以使光刻胶层完全呈现于显影剂溶液。以这种方式得到忠实于掩模图案的抗蚀剂图案而不需要单独的顶部涂层去除步骤。应注意本发明的顶部涂层形成组合物适合用于任何适宜的光刻胶材料,其中适宜的含义是与保护层形成组合物表现出很少或没有混合的光刻胶材料。

[0082] 可与当各自形成时的前述顶部涂层组合物和 / 或光刻胶组合物使用的光刻系统的以下描述出现于在半导体基片 (晶片) 上 / 中制造多个集成电路 (IC) 的示例性上下文中。示例的 IC 包含由数千或数百万个晶体管, 动态、静态或闪存阵列或任何其它专用电路制造的通用目的微处理器。然而,本领域技术人员将意识到本文描述的方法和设备也可以应用到使用光刻法制造的任意制品的制造,例如微 - 机器, 磁盘驱动头, 基因芯片, 微电子机械系统 (MEMS) 等。

[0083] 示例性的 IC 处理配置器可包括用于使图案成像到晶片或该晶片区域上的浸入式光刻系统。光刻胶组合物或成像层覆盖晶片。光刻系统可以是,例如分步重复曝光系统或分步扫描曝光系统,但并不限于这些示例性系统。光刻系统可包括光源和用于引导光能朝着掩模 (有时称为十字线) 和然后至晶片上面的成像层的透镜阵列或构造。虽然光能通常具有 193nm 的波长,也可使用其它更高或更低的波长例如实施例 157nm 或 248nm。

[0084] 掩模选择性地阻止光能使得由该掩模限定的光能图案朝着晶片转移。成像子系统,例如步进组件或扫描组件或它们的组合,顺序地引导由掩模透射的能量图案至晶片上的系列所需位置。该成像子系统可包括用于缩放和引导能量图案以成像 (或曝光) 光能图案的形式朝着晶片的系列透镜和 / 或反射镜。

[0085] 成像图案 (或曝光图案) 由成像子系统传输通过通常具有相对高折射率 (例如大于 1 但小于成像层折射率的折射率) 的浸入介质。浸入介质通常是液体。在一个实施例中,纯化的去离子水与 193nm 的光源 (例如, 氩氟 (ArF) 激光) 一起使用。

[0086] 根据本发明的顶部涂层组合物实施方案可用于形成覆盖光刻胶成像层的顶部涂层。这样的顶部涂层接收浸入材料,并防止或抑制这样的液浸介质(IM)或其组分的进入到下面的成像层。以这种方式,可以防止或至少抑制由于IM产生的不忠实于初始掩模图案的抗蚀剂上的图案。

[0087] 因此,在根据本发明的一些实施方案中,用于在基片上产生图像的方法包括:(a) 首先用光刻胶组合物涂覆基片以在其上形成成像层;(b) 第二用依据本发明的顶部涂层组合物涂覆基片,以形成覆盖成像层的顶部涂层;(c) 使该基片和之上的层成像曝光于适宜的辐射;和(d) 显影图像。应进一步注意,对于上述步骤(a),光刻胶组合物可以是当形成层时,与顶部涂层聚合物或用于形成其可铸塑的顶部涂层聚合物层组合物的溶剂基本上没有交互作用的基本上任何组合物。

[0088] 对于上述的各个方法,第一涂覆涉及用含光刻胶组合物的膜涂覆基片。适宜的基片包括硅、陶瓷、聚合物等。第二涂覆用于使利用根据本发明的顶部涂层组合物形成的膜覆盖成像层。成像曝光包括使选择的成像层或光刻胶层的部分曝光于适宜的辐射。最后,显影图像包括首先除去可能已形成的任何顶部涂层,和然后使由成像曝光产生的图像显影。由于使用根据本发明的顶部涂层组合物形成的任意顶部涂层在含水碱溶液中是可溶的,和因为这样的溶液也用于在典型的成像层中显影图像,因此根据本发明的实施方案可以对顶部涂层去除和图象显影二者使用相同的溶剂。在一些实施方案中,顶部涂层去除和图象显影二者可以采用单一的方法。用于这样的单一的方法的合适溶剂材料包括含水碱溶液,例如无金属离子的含水碱例如0.26N的TMAH或者其它适宜的含水碱溶液。

[0089] 根据本发明的实施方案还涉及集成电路组件,例如集成电路芯片、多芯片模块,或由本发明方法制造的电路板。集成电路组件包含通过如上所述的任何涂覆、曝光和显影方法在基片上形成的电路。

[0090] 在基片曝光、显影和蚀刻之后,通过本领域已知技术例如蒸发、喷镀、电镀、化学气相沉积法或激光诱导沉积利用导电材料例如导电金属涂覆基片从而可在曝光区域形成电路图案。可将膜表面抛光以除去任何多余的导电材料。在制造电路的过程中以类似的技术也可以沉积介电材料。在制造p或n掺杂的电路晶体管的方法中可将无机离子例如硼、磷,或砷植入基片中。用于形成电路的其它技术对本领域技术人员是众所周知的。

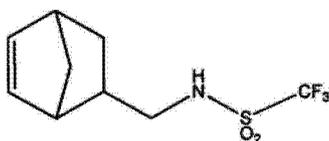
[0091] 典型地,一旦形成,顶部涂层呈现出至少一个以下所需性能:1) 在含水碱显影剂(作为实施例,0.26N的四甲基氢氧化铵(TMAH))中快速溶解;和2) 在用于成像曝光的波长例如193nm处的高透明度或低光学密度。第一个性能是需要的使得容易地将顶部涂层集成到典型的图案过程流中。第二个性能是需要的使得顶部涂层不妨碍成像层的光刻性能。

[0092] 下面的实施例包括聚合反应,和其中所用的单体的详细描述。这样的描述可以用于制备本发明的实施方案中采用的聚合物。尽管这些实施例和其中所述材料属于本发明的实施方案范围内,但是呈现它们仅用于说明目的,并且不意指为这样的范围上的限制。本文所呈现的其它实施例涉及本发明实施方案的聚合物和聚合物组合物的特性。用于使本发明聚合物设计的实施方案能够进行,以及用于证明本发明这样的聚合物和聚合物组合物可用于本文所述的浸入式光刻方法,这样的特性是值得关注的。

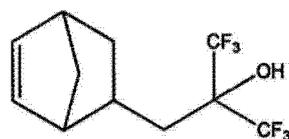
[0093] 如在聚合实施例和整个说明书中使用的,单体对催化剂和助催化剂的比值是摩尔比。另外,在实施例中术语“鼓泡”或“鼓泡的”重复使用,这样的术语理解为使氮气通过液

体以除去溶解的氧。仍更进一步,在实施例中使用许多缩写语或缩写。为了辅助理解这些实施例,以下提供这样的缩写语或缩写及它们的全部含义的下列名单:

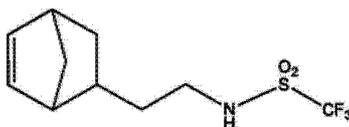
- [0094] THF :四氢呋喃
 [0095] NaH :氢化钠
 [0096] NBCH₂OH :二环 [2. 2. 1] 庚 -5- 烯 -2- 基甲醇
 [0097] NBCH₂CH₂OH :2-(二环 [2. 2. 1] 庚 -5- 烯 -2- 基) 乙醇
 [0098] NBCH₂CH₂CH₂CH₂OH :4-(二环 [2. 2. 1] 庚 -5- 烯 -2- 基) 丁 -1- 醇
 [0099] NaNBMMHFP :2-((二环 [2. 2. 1] 庚 -5- 烯 -2- 基甲氧基) 甲基)-1, 1, 1, 3, 3, 3- 六氟丙 -2- 醇钠
 [0100] NBMMHFP :2-((二环 [2. 2. 1] 庚 -2- 基甲氧基) 甲基)-1, 1, 1, 3, 3, 3- 六氟丙 -2- 醇
 [0101] NaNBMMHFP :2-((二环 [2. 2. 1] 庚 -5- 烯 -2- 基丁氧基) 甲基)-1, 1, 1, 3, 3, 3- 六氟丙 -2- 醇钠
 [0102] MeOH :甲醇
 [0103] Mw :重均分子量
 [0104] Mn :数均分子量
 [0105] PDI :多分散度 (PDI=Mw/Mn)
 [0106] ¹H-NMR :质子核磁共振光谱
 [0107] ¹³CNMR :碳核磁共振光谱
 [0108] GPC :凝胶渗透色谱法
 [0109] 此外,提供显示具有适当的缩写词或缩写的下列单体结构,以进一步辅助理解实施例。
 [0110]



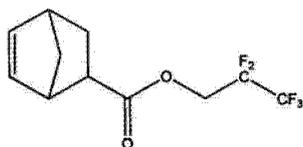
- [0111] N-(二环 [2. 2. 1] 庚 -5- 烯 -2- 基甲基)-1, 1, 1- 三氟甲磺酰胺 TFSNB (M1)
 [0112]



- [0113] 2-(二环 [2. 2. 1] 庚 -5- 烯 -2- 基甲基)-1, 1, 1, 3, 3, 3- 六氟丙 -2- 醇 HFANB(M2)
 [0114]

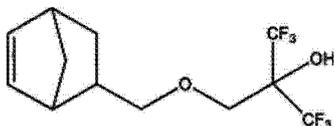


- [0115] N-(2-(二环 [2. 2. 1] 庚 -5- 烯 -2- 基) 乙基)-1, 1, 1- 三氟甲磺酰胺 TFSEtNB(M3)
 [0116]



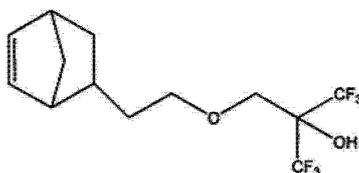
[0117] 2,2,3,3,3-五氟丙基二环[2.2.1]庚-5-烯-2-羧酸酯 FPCNB (M4)

[0118]



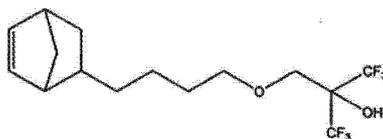
[0119] 2-((二环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲氧基)甲基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙-2-醇 MMHFPPNB (M5)

[0120]



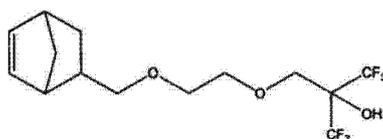
[0121] 2-((2-(二环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)乙氧基)甲基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙-2-醇 EMHFPPNB (M6)

[0122]



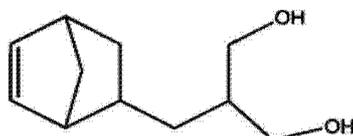
[0123] 2-((4-(二环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)丁氧基)甲基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙-2-醇 BMHFPPNB (M7)

[0124]



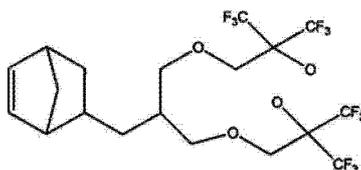
[0125] 2-((2-(二环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲氧基)乙氧基)甲基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙-2-醇 G1yMHFPPNB (M8)

[0126]



[0127] 2-(二环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲基)1,3-丙二醇 MM(MOH)₂NB (M9)

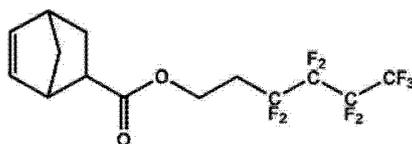
[0128]



[0129] 2,2'-(((2-(二环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲基)1,3-丙二基)双(氧基))双

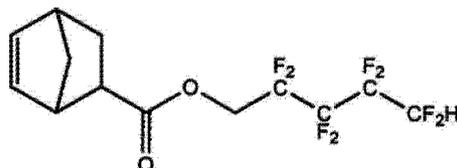
(亚甲基)双(1,1,1,3,3,3-六氟丙-2-醇)MM(MMHFP)₂NB(M10)

[0130]



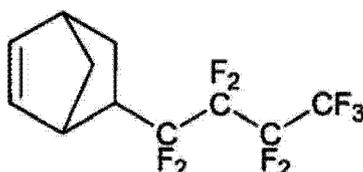
[0131] 3,3,4,4,5,5,6,6,6-九氟己基二环[2.2.1]庚-5-烯-2-羧酸酯 FHCNB(M11)

[0132]



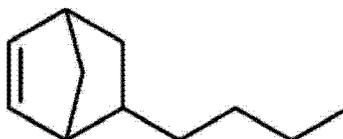
[0133] 2,2,3,3,4,4,5,5-八氟戊基二环[2.2.1]庚-5-烯-2-羧酸酯 FOHCNB(M12)

[0134]



[0135] 5-(全氟丁基)二环[2.2.1]庚-2-烯 NBC₄F₉(M13)

[0136]



[0137] 5-丁基二环[2.2.1]庚-2-烯 BuNB(M14)

[0138] 如下完成接触角(CA)的测量:将3 μL的纯水滴放置在涂覆的基片上三个不同位置并且使用商用接触角测角器(Rame-Hart型#100-00)确定在每个位置处的液滴的接触角。报导值是三次测量的平均。

[0139] 如下完成滑动角(SA)的测量:将50 μL分配至涂覆的基片上,该基片位于可增加该基片自水平位置(倾斜角=0)的倾斜角的专用仪器中。液滴开始滑动的倾斜角作为滑动角。报导值是两次测量的平均。

[0140] 如下完成溶解速率的测量:在干净的空间内,将聚合物溶液(典型地,20%的在PGMEA,MIBC或异丁醇中)在500rpm旋转涂覆至4英寸热氧化物涂覆的晶片上持续10s,接着跳至2000rpm持续60s。然后将晶片在130°C软烘烤120s。通过使用厚度检测溶液DRM420-L溶解速率监控器的干涉仪方法测量膜在0.26N四甲基氢氧化铵中的溶解速率。

[0141] 光学密度(OD)测量:通过用约15wt%的所需聚合物溶液(典型地在丙二醇甲基醚乙酸酯(PGMEA)中)旋转涂覆1英寸石英晶片制备样品。在样品在130°C在加热板上软烘烤60s,和允许冷却后,在193nm使用Cary 400扫描UV-Vis分光光度计测量每个的光学吸光度。参考光束中使用空白的石英晶片。为确定每个样品的膜厚度,将部分膜从石英晶片移出和使用Tencor轮廓仪测量厚度。计算光密度为吸光度/厚度(以微米计)的比值。应注意到获得的所有OD值揭示了足够低的值以允许下面的光刻胶层的曝光而没有明显的图像退化。

具体实施方式

[0142] 单体合成实施例 S-1. TFSNB(M1) 的合成

[0143] 向配备有磁力搅拌器和加料漏斗的干燥的 1L 圆底烧瓶中加入 500mL 干四氢呋喃, 165mL 三乙胺和 80g (0.65mol) 5-降冰片烯-2-甲胺。将反应混合物冷却到 0°C。通过加料漏斗将 100g (0.59mol) 1,1,1-三氟甲磺酰氯加入该混合物并且将反应混合物搅拌过夜。将反应混合物过滤以除去三乙基铵盐酸盐。通过旋转蒸发从滤液中除去挥发物得到固体。将该固体溶解于二乙醚中,并用去离子水将得到的溶液萃取数次。使用脱色碳处理和经过无水硫酸钠干燥后,将有机相过滤并通过旋转蒸发除去溶剂。将得到的黄色油状产物通过具有己烷/醚 (10:1) 混合物的二氧化硅柱洗脱以得到收率为 60% 的无色油。该产物通过 ¹H, ¹³CNMR 和质谱确认。

[0144] 单体合成实施例 S-2. TFSEtNB(M3) 的合成

[0145] 向配备有磁力搅拌器和加料漏斗的干燥的 1L 圆底烧瓶中加入 500mL 干四氢呋喃, 59g (0.58mol) 三乙胺和 77g (0.56mol) 5-降冰片烯-2-乙胺。将反应混合物冷却到 0°C。通过加料漏斗将 98g (0.58mol) 1,1,1-三氟甲磺酰氯加入该混合物并且允许该反应混合物加温至环境温度。将反应混合物搅拌 40h, 过滤以除去三乙基铵盐酸盐。通过旋转蒸发从滤液中除去挥发物得到 146g 粗产物。将该粗产物溶解于 330g 己烷和 200g 四氢呋喃中,用 300g 20% 的硫酸水溶液萃取 3 次,之后用 300g 去离子水萃取 3 次。通过旋转蒸发将有机溶液浓缩并且在降低的压力下使用短程蒸馏头蒸馏以获得 102g 最终产物,用 ¹H NMR 光谱表征。

[0146] 单体合成实施例 S-3. MMHFPNB(M5) 的合成

[0147] 将 NaH (60%, 554g, 13.8mol) 放置于装有机械搅拌器,加料漏斗,热电偶套管,有氮气入口的冷凝器的 22L 的 4 颈烧瓶中。加入 5300mL 干 THF 并且开始搅拌。将得到的淤浆机械搅拌同时冷却至 -13°C。将内-/外-NBCH₂OH (1,300g, 10.47mol) 溶解在 1000ml 干 THF 中并被迅速逐滴加入到 NaH/THF 混合物中。加入时间为 30min 且温度范围为 -13°C 至 -2°C。当温度下降到 -4°C 时,移去冷却浴和允许反应加温至室温并搅拌过夜。将反应冷却至 -11°C,并且逐滴加入 1,900g (10.55mol) 六氟异丁烯环氧化物 (HFIBO)。加入时间为 2.5h 且温度范围从 -10°C 至 +7°C。气相色谱分析表明存在 15% 内-/外-NBCH₂OH 和 83.4% 内-/外-MMHFPNB。允许该混合物加温至室温,此时它开始小放热至 28°C 伴有剧烈放气。在室温下 6.6h 后,气相色谱分析表明 0.7% 未反应的内-NBCH₂OH 和 91.4% 的内-/外-MMHFPNB。

[0148] 加入另外的 10.4g HFIBO 并允许该混合物搅拌过夜。气相色谱分析表明 0.2-0.3% 未反应的内-/外-NBCH₂OH 和 93.2-97.7% 的内-/外-MMHFPNB。在将混合物冷却至 -3°C 之前将其又搅拌 5.25h。在 30min 内非常缓慢地加入初始的 100ml 水以急冷氢化钠。温度范围从 -3°C 至 +8°C。当放热停止后,加入另外的 200ml 水。将所得溶液旋转蒸发以得到 4082g NaNBMMHFP 棕色固体。

[0149] 下面,将该固体分成三部分,1743g,1712g 和 627g。每部分分别被 2000ml,1800ml 和 750ml 的热庚烷吸纳。产生的浑浊溶液通过 C 盐 (Celite) 过滤助剂过滤。获得的滤液从沉淀的 NaOH 中倾析。允许该溶液冷却过夜以沉淀硬晶体。通过过滤收集以得到这些硬晶体 (R1) 2094g。气相色谱分析 (在酸化样品上) 显示 0.09% NBMeOH, 97.7% 内-/外-MMHFPNB,

和 2.0% 内 -/ 外 -NBaMMHFP 加合物。将这些晶体 (R1) 溶解在 2100ml 沸腾的庚烷中。将庚烷上层清液从不溶的 NaOH 固体中倾析。当 NaNBMMHFP 溶液在冰浴中冷却时, 进行机械搅拌。过滤在庚烷中得到的晶体得到 1845g (R2), 对于该 R2 气相色谱分析 (在酸化样品上) 显示没有 NBCH₂OH, 和 98.1% 内 -/ 外 -MMHFPNB。将初始母液 (自 R1 的 ML1) 旋转蒸发。通过过滤收集产生的固体得到 641g 0.04% NBCH₂OH 和 96.5% MMHFPNB。将滤液 (ML2) 旋转蒸发直至固体沉淀。通过过滤收集这些得到 422g, 气相色谱分析表明其 (在酸化样品上) 没有 NBCH₂OH, 98.2% MMHFPNB, 和 1.7% NBMMHFP 加合物。

[0150] 之前使用的 C 盐 (Celite) 过助滤剂在 ~1000ml 庚烷中回流并过滤。将滤液旋转蒸发得到 199g 白色固体。从热庚烷中将这重结晶以得到 137g, 其显示没有 NBCH₂OH, 98.3% 的 MMHFPNB 异构体和 1.8% NBaMMHFP 加合物。将自 ML2 的母液 (ML3) 旋转蒸发直至固体沉淀。将这些过滤并用庚烷洗涤以得到含 0.3% NBCH₂OH 的 34g。将自 R2 的母液 (R2ML) 旋转蒸发直至固体沉淀。将这些过滤并用庚烷洗涤以得到 239g, 其在气相色谱分析中表明没有 NBCH₂OH。将自 C 盐 (Celite) 萃取和 R2ML 的母液合并并旋转蒸发直至固体沉淀。将这些过滤并用庚烷洗涤以得到 56.5g, 其在气相色谱分析中表明没有 NBCH₂OH。将 NaOH 固体用 200ml 庚烷加热, 倾倒入 C 盐 (Celite) 垫, 并把得到的滤液旋转蒸发得到 39.8g 固体。将这些从庚烷中重结晶得到 34.7g, 气相色谱分析显示没有 NBCH₂OH。将所有的固体和小于 0.04% 的 NBCH₂OH 晶体合并得到 3332g, 产率 98%。

[0151] 将这些分成三部分并如下溶解在水中: 1438.2g 在 1500ml 水中, 1226g 在 1500ml 水中, 633g 在 750ml 水中。将 75ml 水中溶解的另外的 34.77g 加入到 633g/750ml 样品中。每次用 500ml 浓盐酸使 1500ml 溶液酸化, 而 825ml 溶液用 250ml 浓盐酸进行处理。将分离的下相合并以得到 3736g 浑浊的 MMHFPNB 液体。这用 500ml 和 1000ml 的 3.5N HCl, 和 1000ml 盐水洗涤。液体没有澄清。将该液体分成两个 1400ml 部分, 并且每部分用二氯甲烷稀释至 2000ml。每份溶液用 3×1000ml 盐水洗涤至 pH4, 且然后经过硫酸钠干燥。干燥溶液的气相色谱分析显示没有 NBCH₂OH, 98.6% 的 MMHFPNB 异构体和 1.4% 的 NBaMMHFP 加合物。将该溶液过滤并旋转蒸发以得到 3240g。这通过 12 英寸的维格娄分馏柱 (Vigreux column) 真空蒸馏以在约 88.0°C (1.8 托) 回收该产物共 2298g (收率 72%)。分析最终产物为 98.4% 的内 -/ 外 -MMHFPNB 和 1.7% 的 NBaMMHFP 异构体。内 -/ 外 - 比值为 83:17。

[0152] 单体合成实施例 S-4. EMHFPNB (M6) 的合成

[0153] 将 NaH (60%, 97g, 2.43mol, 1.5 当量) 放置于装有机械搅拌器, 加料漏斗, 氮气入口和热电偶套管的 5L 的 4 颈烧瓶中。反应装置在氮气吹扫下通过用热风干燥机加热至 130°C 而预干燥。加入干 THF (800ml), 和将得到的淤浆进行机械搅拌同时冷却至 -11.3°C。将内 -/ 外 -NBCH₂CH₂OH (223g, 1.62mol) 溶解于 200ml 干 THF 中, 并且快速逐滴加入至 NaH/THF 混合物中。加入时间为 6min 且温度范围从 -11°C 到 -5°C。将反应加温至室温并搅拌过夜。将反应冷却至 -13°C 和逐滴加入 299g (1.66mol) 六氟异丁烯环氧化物 (HFIBO)。加入时间为 26min 且温度加温至 -7°C。在 1h 时间段内将混合物加温至室温。气相色谱分析显示 41%NBCH₂CH₂OH 和 59%EMHFPNB。在室温下 4h 后, 气相色谱分析检测到 15% 未反应的内 -/ 外 -NBCH₂CH₂OH。将混合物加热至 34-41°C 持续 3.5h 以得到 4.6%NBCH₂CH₂OH 和 89.5%EMHFPNB。在 34°C 继续加热并过夜 (14h), 得到 2.0%NBCH₂CH₂OH 和 93.3%EMHFPNB。在 37-40°C 加热持续另外三小时, 没有得到该反应的进一步进展。将混合物冷却至 -8°C 并加入 800ml 水以急冷。用 3×300ml

庚烷洗涤该混合物,这移除一些未反应的 $\text{NBCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, 和然后用 275ml 浓盐酸酸化。将有机层与下面的水相分离并用 500ml 盐水洗涤至 pH 2。气相色谱分析表明 1.8% $\text{NBCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 和 96.8%EMHFPNB。用 300ml 25% 的 NaOH 水溶液处理有机相, 和然后旋转蒸发以在 20-2 托先移去 THF 和然后移去水。这产生 658.6g 褐色固体。

[0154] 下面, 将固体溶解在 500ml 热庚烷中。将该庚烷部分从已经分离的下面的水相倾析。将庚烷溶液在甲醇/冰浴中冷却以诱导结晶。过滤并用庚烷洗涤得到含 0.3% $\text{NBCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 和 98.9%EMHFPNB 的白色固体。从 500ml 沸腾的庚烷中重结晶该固体。将庚烷溶液从已经分离的少量的水相中再倾析。将庚烷溶液在甲醇/冰中冷却, 并通过过滤收集得到的晶体。这得到 401.18g 白色固体, 根据气相色谱分析其显示没有 $\text{NBCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 存在。将钠盐溶解于 500ml 温水中。将得到的庚烷相分离。剩余的水相用 150ml 浓盐酸酸化至 pH<2。在充分混合后分离下方的产物相, 得到 239.36g 橙色液体。

[0155] 这用 250ml 二氯甲烷稀释, 并用 $2 \times 200\text{ml}$ 3.5N 的 HCl 洗涤至澄清。用 $3 \times 500\text{ml}$ 盐水洗涤二氯甲烷溶液至 pH4。将该溶液经过硫酸钠干燥, 过滤和旋转蒸发以得到 ~260g。

[0156] 将该材料通过 12 英寸的维格娄分馏柱 (Vigreux column) 蒸馏以得到以下馏分: (i) 49-78 °C (1.30-1.50 托), 7.08g, 99.5% 的 EMHFPNB, 0.2% 的 $\text{NBCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$; (ii) 73-69 °C (0.97 托), 122.14g, 99.8% 的 MMHFPNB, 0.13% 的 $\text{NBCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, 和 (iii) 70-67 °C (1.15-0.91 托), 113.68g, 99.7% 的 EMHFPNB, 没有检测到 $\text{NBCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 。得到纯度 >99.7% 的产物 235.82g (收率 46%)。

[0157] 单体合成实施例 S-5. BMHFPNB (M7) 的合成

[0158] 将 NaH (60%, 32.8g, 0.82mol, 1.5 当量) 放置于装有机械搅拌器, 加料漏斗, 氮气入口和热电偶套管的 2L 的四颈烧瓶中。加入干 THF (320ml) 并将得到的淤浆进行机械搅拌同时冷却至 -12 °C。将内-/外- $\text{NBCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (NBBuOH) (90.9g, 0.547mol) 溶解在 60ml 干 THF 中, 并快速逐滴加入到 NaH/THF 混合物中。加入时间为 14min 且温度范围为 -13 °C 到 -11 °C。允许该混合物加温至室温并搅拌过夜。将反应冷却至 -9 °C 和逐滴加入 101.9g (0.566mol) 六氟异丁烯环氧化物 (HFIBO)。加入时间为 9min 且温度范围为 -9 °C 至 -4 °C。允许该混合物在 45min 内加温至室温。气相色谱分析显示 50.6% 未反应的 NBBuOH 和 44.8% 的 HFIBO 加合物。在室温下 9h 后获得的相色谱分析显示 9.5% 未反应的 NBBuOH 和 83.4% 的产物。在室温下另外 19h 得到 4.7% 未反应的 NBBuOH 和 90.9% 的产物。加入另外的 10.8g HFIBO。10min 后, 气相色谱分析显示 4.6% 未反应的 NBBuOH 和 91.5% 的产物。将混合物从 30-39 °C 加热持续 1 小时。气相色谱分析显示 2.4% 的未反应的 NBBuOH 和 91.7% 的产物。将该混合物在室温下搅拌持续另外三天, 得到总反应时间 119.4h。气相色谱分析显示无初始物质剩余, 而产物转化率为 93.8%。也存在 4% 的假定为双 HFIBO 加合物的未知杂质。将该混合物冷却至 -14.2 °C 且加入 330ml 水以急冷。4min 后, 温度达到 -2.1 °C 并且没有发生进一步放热。然后迅速加入剩余的水。用 $3 \times 300\text{ml}$ 庚烷萃取该冷的混合物。庚烷萃取除去 HFIBO 低聚物和一些可疑的双 HFIBO 加合物。庚烷萃取物的组成为 41.3% 产物, 12.2% 假定的双 HFIBO 加合物, 和 >45% 的低聚物。将庚烷萃取物旋转蒸发至 28.42g。

[0159] 用 70ml 浓盐酸将水相酸化至 pH<2。将相分离并且将上层有机相用 $2 \times 250\text{ml}$ 盐水洗涤至 pH5。这经过硫酸钠干燥, 过滤和旋转蒸发得到 185g (收率 98%) 的黄色液体。气相色谱分析显示 94.8% 的产物和 4.0% 的假定的双 HFIBO 加合物。用 $2 \times 200\text{ml}$ 二氯甲烷萃

取酸化的水相。用 400ml 盐水洗涤二氯甲烷萃取物至 pH5, 然后经过硫酸钠干燥, 过滤和旋转蒸发以得到仅 3.3g 的另外的物质。气相色谱分析显示其组合物等同于大批量 (185g) 样品。将 185g 样品溶解在 200ml 甲苯中, 并用 200ml 25% 的 KOH 水溶液进行处理。将得到的乳白色悬浮液充分地旋转蒸发以得到黄色油。该油不能结晶或固化。将该油溶解在 200ml 庚烷中, 并用 90ml 浓盐酸酸化。

[0160] 将水相除去和然后将庚烷部分用 25% 的含水氢氧化钠分部分处理直到分离出少量的含水 NaOH 相。共添加 110ml 25% 的氢氧化钠水溶液。将少量水相除去和将剩余的庚烷相旋转蒸发至黄色油。这在甲醇 / 冰浴中冷却, 导致作为蜡的 NaNBBMHFP 的固化。该蜡 (18g) 在 20ml 庚烷中成浆并然后加热至溶解。允许由此产生的浑浊混合物静置, 这允许水沉降且澄清庚烷相。将水除去和然后将庚烷溶液在甲醇 - 冰中冷却以诱导结晶。将产生的结晶在 40ml 庚烷中成浆, 过滤并用庚烷洗涤以得到分析为 98.6% 产物和 0.5% 假定的双 HFIBO 加合物的固体。将剩余的 218.60g NaNBBMHFP 蜡溶解在 200ml 热庚烷中。允许混合物静置并让残留的水分离。将水相除去并将剩余的溶液在甲醇 - 冰浴中冷却以诱导结晶。将该固体与 300ml 庚烷混合, 过滤并用庚烷洗涤。这得到具有 98.0% 纯度和 0.7% 的双 HFIBO 加合物的物质。将试验产物和大批量晶体产物合并得到 268g。将其溶解在 300ml 热庚烷中, 在甲醇 - 冰浴中冷却以诱导结晶, 和然后进行搅拌以诱导细晶体的结晶。用 200ml 庚烷稀释晶体以产生淤浆, 然后过滤并用庚烷洗涤。这产生具有纯度 98.8% 的 233g。以刚描述的方式从 300ml 庚烷使这些晶体又再结晶, 又得到 98.8% 纯度的物质。将该晶体分散在 300ml 去离子水中, 由于残留的庚烷而产生混浊的、黑暗溶液。用 200ml 水进一步稀释 NaNBBMHFP 溶液。用 50ml 浓盐酸使该溶液酸化至 pH<2。将相分离。用 100ml 盐水洗涤上层的有机相至 pH 6。这经过硫酸钠干燥, 过滤并旋转蒸发得到 137g (收率 72%) 具有悬浮固体的混浊液体。这用二氯甲烷稀释并用 2×100ml 3.5N HCl 洗涤。然后用 100ml 和 2×200ml 盐水洗涤有机相至 pH6。将有机溶液经过硫酸钠干燥, 过滤并旋转蒸发以得到 139.5g 透明的黄色液体。气相色谱分析显示 99.0% 的纯度。将该物质进行真空蒸馏以得到 126.8g (收率 76%) 纯度 >98.5% 的内 - / 外 -NBBMHFP。

[0161] 单体合成实施例 S-6. G1yMHFPNB (M8) 的合成

[0162] 向配备有磁力搅拌器, 冷凝器和加料漏斗的干燥的 1L 圆底烧瓶中加入 400ml 干四氢呋喃, 7.8g (0.032mol) 氢化钠和 46g (0.27mol) 2-(二环 [2.2.1] 庚-5-烯-2-基甲氧基) 乙醇 (NBG1yOH)。将反应混合物加热至 50℃ 并且在氮气气氛中搅拌过夜, 并在干冰中冷却。通过加料漏斗向该混合物中加入 63g (0.35mol) 的 1,1,1,3,3,3-六氟环氧乙烷 (HFIBO) 并允许该反应混合物加温至环境温度并搅拌 3.5h。将得到的溶液用 150g 20% 的硫酸溶液进行处理, 接着用 150g 去离子水萃取 3 次。通过旋转蒸发浓缩该溶液以得到 80g 最终产物, 用 ¹H NMR 光谱进行表征。

[0163] 单体合成实施例 S-7. MM (MMHFP) 2NB (M10) 的合成

[0164] 在干燥箱中向配备有磁力搅拌器的干燥的 120ml 反应容器中加入 10ml 干四氢呋喃和 1.56g (0.065mol) 氢化钠。向此悬浮液中加入溶解在 20ml 干四氢呋喃中的 5.0g (0.027mol) 2-(二环 [2.2.1] 庚-5-烯-2-基甲基)-1,3-丙-二醇 (MM(MOH)₂NB)。气体逸出停止后将容器密封。将反应混合物加热到 40℃, 同时排出通过注射器针头逸出的任何气体并搅拌 15h。该混合物在冰 / 水浴中冷却。通过注射器移动向此混合物中加入

12.6g (0.068mol) 1, 1, 1, 3, 3, 3- 六氟环氧乙烷 (HFIBO)。允许该反应混合物加温至环境温度并搅拌 20h。将产生的溶液用 75g 30% 的硫酸溶液进行处理,接着用 100mL 去离子水萃取 2 次。通过旋转蒸发将有机相浓缩以除去溶剂,得到 13g 最终产物,用 ¹H NMR 光谱表征。

[0165] 聚合物合成实施例

[0166] 聚合物合成实施例 P-1(a-c)。HFANB(M2) 的聚合。

[0167] 向反应容器中装入 HFANB, 甲苯和乙酸乙酯, 且用氮气鼓泡。将该容器密封并放置在干燥箱中。将固体 Pd-1206 和 DANFABA 加入到该混合物中。将容器密封并从干燥箱中取出。基于单体的摩尔百分数加入用氮气鼓泡的所需量的甲酸。然后将混合物加热至所需温度 (1a 为 100°C, 1b 和 1c 为 110°C) 并搅拌 17h。将催化剂和单体从反应混合物中移出, 和得到作为干粉的聚合物。进行四氢呋喃中的聚合物溶液的凝胶渗透色谱法分析以确定分子量 (表 P-1)。

[0168] 在下面各表中, 其中存在的对于单体的值是 g, 摩尔 (g, mol), Pd-1206 的值是 g, 毫摩尔 (g, mmol), DANFABA 的值是 (g, mmol), 甲苯 (Tol.) 和乙酸乙酯 (EA) 的值是 (g), 甲酸 (FA) 的值是 (mol%) 和产率的值是 (%)。

[0169] 表 P-1

实施例	M2	Pd-1206	DANFABA	Tol.	EA	FA	收率	Mw	PDI
1a	11.0,	0.024,	0.048,	11.4	3.81	1	61	21,919	2.45
	0.040	0.020	0.060						
1b	8.22,	0.018,	0.036,	8.93	2.98	10	45	4,558	1.72
	0.030	0.015	0.045						
1c	8.22,	0.018,	0.036,	8.93	2.98	20	38	3,660	1.66
	0.030	0.015	0.045						

[0171] 聚合物合成实施例 P-2(a-c)。TFSNB(M1) 的聚合。

[0172] 向反应容器中装入 TFSNB, 甲苯和乙酸乙酯, 且用氮气鼓泡。将该容器密封并放置在干燥箱中。将固体 Pd-1206 和 DANFABA 加入到该混合物中。将容器从干燥箱中取出, 基于单体的摩尔百分数加入用氮气鼓泡的所需量的甲酸。将溶液加热到所需温度 (实施例 3a 为 100°C 和实施例 3b 和 3c 为 110°C) 并搅拌 17h。将催化剂和单体从混合物中移出, 和得到作为干粉的聚合物。进行四氢呋喃中的聚合物溶液的凝胶渗透色谱法分析以确定分子量 (表 P-2)。

[0173] 表 P-2

实施例	M1	Pd-1206	DANFABA	Tol.	EA	FA	收率	Mw	PDI
[0174] 2a	10.2,	0.024,	0.048,	11.4	3.81	1	89	16,824	2.40
	0.040	0.020	0.060						
2b	7.66,	0.018,	0.036,	8.47	2.82	10	59	2,860	1.43
	0.030	0.015	0.045						
2c	7.66,	0.018,	0.036,	8.47	2.82	20	46	2,121	1.31
	0.030	0.015	0.045						

[0175] 聚合物合成实施例 P-3 ;TFSEtNB(M3) 的聚合

[0176] 向反应容器中装入 TFSEtNB, 甲苯和乙酸乙酯和装入氮气。将该容器密封并放置在干燥箱中。加入固体 Pd-1206 和 DANFABA。将容器从干燥箱中取出并基于单体的摩尔百分数加入用氮气鼓泡的所需量的甲酸。将溶液加热至 100℃ 并搅拌 17h。将催化剂和单体从反应混合物中移出, 得到作为干粉的聚合物。进行四氢呋喃中的聚合物溶液的凝胶渗透色谱法分析以确定分子量 (表 P-3)。PDI 确定为 1.68。

[0177] 表 P-3

实施例	M3	Pd-1206	DANFABA	Tol.	EA	FA	收率	Mw
[0178] 3	8.07,	0.018,	0.036,	8.93	2.98	20	32	4,472
	0.030	0.015	0.045					

[0179] 聚合物合成实施例 P-4(a-b) ;MMHFNB(M5) 的聚合

[0180] 向反应容器中装入 MMHFNB, 甲苯和乙酸乙酯, 且用氮气鼓泡。将此容器密封并放置在干燥箱中。将 DANFABA 加入到容器中并从干燥箱中取出容器, 和基于单体的摩尔百分数加入用氮气鼓泡的所需量的甲酸。在压盖样品瓶内的乙酸乙酯中单独制备 Pd-1206 溶液 (2 重量百分数) 并密封在干燥箱中。将反应容器加热至 100℃。将 Pd-1206 溶液加入到加热的反应混合物中, 并对实施例 5a 搅拌 17h 和对实施例 5b 搅拌 20h。将催化剂和单体从反应混合物中移出, 得到作为干粉的聚合物。进行四氢呋喃中的聚合物溶液的凝胶渗透色谱法分析以确定分子量 (表 P-4)。

[0181] 表 P-4

实施例	M5	Pd-1206	DANFABA	Tol.	EA	FA	收率	Mw	PDI
[0182] 4a	6.06,	0.024,	0.096,	6.74	2.24	4	64	13,841	2.81
	0.020	0.020	0.120						
4b	39.5,	0.157,	0.312,	43.2	15.5	20	76	5,247	1.89
	0.130	0.130	0.390						

[0183] 聚合物合成实施例 P-5(a-b)。MMHFNB(M5) 的聚合

[0184] 向反应容器中装入 MMHFNB, 甲酸, DANFABA, 甲苯和乙酸乙酯。在干燥箱中, 在压

盖样品瓶内的乙酸乙酯中制备 Pd-1206 溶液 (2 重量百分数) 并密封。将反应器中的溶液在氮气气氛下加热至 100°C, 将乙酸乙酯中的 Pd-1206 溶液通过压力缸加入到加热的反应混合物中, 并搅拌所需要的时间持续 16-17h。将催化剂和单体从反应混合物中移出, 和得到在 4- 甲基戊 -2- 醇中的聚合物溶液。进行凝胶渗透色谱分析以确定该聚合物的分子量 (表 P-5)。实施例 4a 和 4b 的 PDI 确定为 1.49。

[0185] 表 P-5

实施例	M5	Pd-1206	DANFABA	Tol.	EA	FA	收率	Mw
P-5a	494,	1.96,	3.90,	540	180	20	73	3,673
	1.63	1.63	4.87					
P-5b	1,201,	4.76,	9.489,	1,313	438	20	74	3,545
	3.95	3.90	11.80					

[0187] 聚合物合成实施例 P-6 (A-E)。EMHFPNB (M6) 的聚合

[0188] 向反应容器中装入 EMHFPNB, 甲苯和乙酸乙酯, 且用氮气鼓泡。将容器密封并放置在干燥箱中。在实施例 7a, 7c, 7d 和 7e 中, 将固体 Pd-1206 和 DANFABA 加入到该反应容器中, 密封并从干燥箱中取出。在实施例 7b 中, 将 DANFABA 加入到反应容器中并从干燥箱中取出。在压盖样品瓶内的乙酸乙酯中单独制备 Pd-1206 溶液 (2 重量百分数) 并密封在干燥箱中用于实施例 7b 中。基于单体的摩尔百分数加入用氮气鼓泡的所需量的甲酸。将混合物加热到 100°C。在实施例 7b 中, 将乙酸乙酯中的 Pd-1206 溶液加入到加热的反应混合物中。将反应混合物搅拌约过夜的持续时间持续 17-20h。将催化剂和单体从反应混合物中移出, 得到作为干粉的聚合物。进行四氢呋喃中的聚合物溶液的凝胶渗透色谱法分析以确定分子量 (表 P-6)。

[0189] 表 P-6

[0190]

实施例	M6	Pd-1206	DANFABA	Tol.	EA	FA	收率	Mw	PDI
6a	16.7, 0.05	0.064, 0.01	0.127, 0.16	17.9	5.97	40	85	28,656	3.61
6b	6.36, 0.02	0.024, 0.02	0.096, 0.12	7.03	2.34	5	61	18,321	2.94
6c	41.3, 0.13	0.157, 0.13	0.312, 0.39	44.8	14.9	30	85	11,106	2.63
6d	4.73, 0.02	0.018, 0.002	0.036, 0.05	5.15	1.72	30	59	4,504	1.85
6e	4.73, 0.02	0.018, 0.002	0.036, 0.05	5.15	1.72	35	68	3,391	1.54

[0191] 聚合物合成实施例 P-7(a-b)。EMHFPNB(M6) 的聚合

[0192] 向适宜尺寸的反应器中装入 EMHFPNB, 甲酸, DANFABA, 甲苯和乙酸乙酯。在干燥箱中, 在压盖样品瓶内的乙酸乙酯中制备 Pd-1206 溶液 (2 重量百分数) 并密封。将反应器中的溶液在氮气气氛下加热到 100°C 并将乙酸乙酯中的 Pd-1206 溶液通过压力缸加入到加热的反应混合物中。将反应混合物搅拌所需要的持续时间持续 16-17h。将催化剂和单体从反应混合物中移出, 得到在 4-甲基戊-2-醇中的聚合物溶液。进行凝胶渗透色谱分析以确定该聚合物的分子量 (表 P-7)。

[0193] 表 P-7

实施例	M6	Pd-1206	DANFABA	Tol.	EA	FA	收率	Mw	PDI
7a	410, 1.29	1.56, 1.29	3.09, 3.87	445	147	30	79	7,672	1.87
7b	1,199, 3.77	4.55, 3.80	9.06, 11.30	1,305	435	26	62	7,645	1.91

[0195] 聚合物合成实施例 P-8(a-d)。BMHFPNB(M7) 的聚合

[0196] 向反应容器中装入 BMHFPNB, 甲苯和乙酸乙酯, 且用氮气鼓泡。将该容器密封并放置在干燥箱中。将 DANFABA 加入该反应容器中。将容器密封并从干燥箱中取出。在干燥箱中, 在单独的压盖样品瓶内的乙酸乙酯中制备 Pd-1206 溶液 (2 重量百分数) 并密封。基于单体的摩尔百分数将用氮气鼓泡的所需量的甲酸加入反应容器并加热到 100°C。将乙酸乙酯中的 Pd-1206 溶液加入到加热的容器中并搅拌 17h (实施例 8c 为 18h)。将催化剂和单体从反应混合物中移出, 得到作为干粉的聚合物。进行四氢呋喃中的聚合物溶液的凝胶渗透色谱法分析以确定分子量 (表 P-8)。

[0197] 表 P-8

实施例	M7	Pd-1206	DANFABA	Tol.	EA	FA	收率	Mw	PDI	
[0198]	8a	6.92,	0.02,	0.10,	7.63	2.54	10	45	33,872	3.75
		0.02	0.02	0.12						
	8b	6.92,	0.02,	0.10,	7.63	2.54	20	58	25,128	3.29
		0.02	0.02	0.12						
8c	30.1,	0.11,	0.21,	51.6	13.8	0.3	66	19,699	2.34	
	0.09	0.09	0.26							
8d	6.92,	0.02,	0.10,	7.63	2.54	40	55	15,895	2.61	
	0.02	0.02	0.12							

[0199] 聚合物合成实施例 P-9。BMHFPNB(M7) 的聚合

[0200] 向适宜尺寸的反应器中装入 EMHFPNB, 甲酸, DANFABA, 甲苯和乙酸乙酯。在干燥箱中, 在压盖样品瓶内的乙酸乙酯中制备 Pd-1206 溶液 (2 重量百分数) 并密封。将反应器中的溶液在氮气气氛下加热到 100°C。将乙酸乙酯中的 Pd-1206 溶液通过压力缸加入到加热的反应混合物中。将混合物搅拌 18h。将催化剂和单体从反应混合物中移出和得到作为干粉的聚合物。进行凝胶渗透色谱分析以确定该聚合物的分子量 (表 P-9)。

[0201] 表 P-9

实施例	M7	Pd-1206	DANFABA	Tol.	EA	FA	收率	Mw	PDI	
[0202]	9	260,	0.91,	1.80,	445	148	30	63	21,470	2.59
		0.75	0.75	2.25						

[0203] 聚合物合成实施例 P-10(a-c)。GlyMHFPNB(M8) 的聚合

[0204] 向反应容器中装入 GlyMHFPNB, 甲苯和乙酸乙酯, 且用氮气鼓泡。将容器密封并放置在干燥箱中。加入固体 Pd-1206 和 DANFABA。将容器从干燥箱中取出, 并基于单体的摩尔百分数加入用氮气鼓泡的所需量的甲酸。将混合物加热至 100°C 并搅拌 17h。将催化剂和单体从反应混合物中移出, 和得到作为干粉的聚合物。进行四氢呋喃中的聚合物溶液的凝胶渗透色谱法分析以确定分子量 (表 P-10)。

[0205] 表 P-10

实施例	M8	Pd-1206	DANFABA	Tol.	EA	FA	收率	Mw	PDI
10a	10.44,	0.02,	0.04,	11.7	3.89	3	89	31,820	4.55
	0.03	0.02	0.05						
10b	10.44,	0.02,	0.04,	11.6	3.87	10	49	16,011	3.27
	0.03	0.02	0.05						
10c	10.44,	0.02,	0.04,	11.6	3.87	20	58	12,084	2.89
	0.03	0.02	0.05						

[0206]

[0207] 聚合物合成实施例 11(a-b)。GlyMHFPNB(M8) 的聚合

[0208] 向适宜尺寸的反应器中装入 GlyMHFPNB, 甲酸, DANFABA, 甲苯和乙酸乙酯。在干燥箱中, 在压盖样品瓶内的乙酸乙酯中制备 Pd-1206 溶液 (2 重量百分数) 并密封。将反应器中的溶液在氮气气氛下加热到 100°C。将乙酸乙酯中的 Pd-1206 溶液通过压力缸加入到加热的反应混合物中, 并对于实施例 11a 搅拌 16h 和实施例 11b 搅拌 18h。将催化剂和单体从反应混合物中移出和得到作为干粉的聚合物。进行凝胶渗透色谱分析以确定聚合物的分子量 (表 P-11)。

[0209] 表 P-11

实施例	M8	Pd-1206	DANFABA	Tol.	EA	FA	收率	Mw	PDI
11a	125,	0.43,	0.87,	136	45	30	75	9,950	2.32
	0.36	0.36	1.08						
11b	125,	0.43,	0.87,	277	93	30	78	6,580	2.03
	0.36	0.36	1.08						

[0210]

[0211] 聚合物合成实施例 P-12(a-c)。MMHFPNB(M5) 和 FPCNB(M4) 的聚合

[0212] 向反应容器中装入 MMHFPNB, FPCNB, 甲苯和乙酸乙酯, 且用氮气鼓泡。将容器密封并放置在干燥箱中。将 Pd-1206 和 DANFABA 加入到容器中。将容器从干燥箱中取出, 并基于单体的摩尔百分数加入用氮气鼓泡的所需量的甲酸。将溶液加热至 100°C 并搅拌 22h。将催化剂和单体从反应混合物中移出和得到作为干粉的聚合物。使用 H-NMR 光谱确定该聚合物组成。进行四氢呋喃中的聚合物溶液的凝胶渗透色谱法分析以确定分子量 (表 P-12)。

[0213] 表 P-12

[0214]

实施例	M5	M11	Pd-1206	DANFABA	Tol.	EA	FA	收率	Mw	PDI
12a	7.78, 0.03	1.73, 0.01	0.04, 0.03	0.08, 0.10	10.5	3.5	10	71	5,795	1.78
12b	7.45, 0.03	2.84, 0.01	0.04, 0.04	0.08, 0.11	11.4	3.79	10	63	4,775	1.63
12c	7.45, 0.03	2.84, 0.01	0.04, 0.04	0.08, 0.11	11.3	3.76	15	83	3,434	1.51

[0215] 聚合物合成实施例 13(A-C)。EMHFPNB(M6) 和 FPCNB(M4) 的聚合

[0216] 向反应容器中装入 EMHFPNB, FPCNB, 甲苯和乙酸乙酯, 且用氮气鼓泡。将容器密封并放置在干燥箱中。加入固体 Pd-1206 和 DANFABA。将容器从干燥箱中取出, 并基于单体的摩尔百分数加入用氮气鼓泡的所需量的甲酸。将该溶液加热至 100°C 搅拌 22h。将催化剂和单体从反应混合物中移出和得到作为干粉的聚合物。使用 H-NMR 光谱确定该聚合物的组成。进行四氢呋喃中的聚合物溶液的凝胶渗透色谱法分析以确定分子量 (表 P-13)。

[0217] 表 P-13

[0218]

实施 例	M6	M4	Pd-1206	DANFABA	Tol.	EA	FA	收率	Mw	PDI
13a	10.18, 0.03	2.16, 0.01	0.048, 0.04	0.10, 0.12	13.6	4.5	10	76	11,917	2.62
13b	8.90, 0.03	3.24, 0.01	0.048, 0.04	0.10, 0.12	13.4	4.5	10	76	8,551	2.24
13c	8.90, 0.03	3.24, 0.01	0.048, 0.04	0.10, 0.12	13.4	4.5	15	69	7,683	2.10

[0219] 聚合物合成实施例 P-14(a-c)。G1yMHFPNB(M8) 和 FPCNB(M4) 的聚合

[0220] 向反应容器中装入 G1yMHFPNB, FPCNB, 甲苯和乙酸乙酯, 且用氮气鼓泡。将容器密封并放置在干燥箱中。将固体 Pd-1206 和 DANFABA 加入到容器中。将容器从干燥箱中取出, 并基于单体的摩尔百分数加入用氮气鼓泡的所需量的甲酸。将该溶液加热至 100°C 并搅拌 17h。将催化剂和单体从反应混合物中移出和得到作为干粉的聚合物。进行四氢呋喃中的聚合物溶液的凝胶渗透色谱法分析以确定分子量 (表 P-14)。

[0221] 表 P-14

[0222]

实施例	M8	M4	Pd-1206	DANFABA	Tol.	EA	FA	收率	Mw	PDI
14a	6.26,	0.540,	0.02,	0.05,	7.39	2.46	30	84	8,905	2.55
	0.018	0.002	0.02	0.06						
14b	5.57,	1.08,	0.02,	0.05,	7.22	2.41	30	66	7,786	2.54
	0.016	0.004	0.02	0.06						
14c	13.4,	3.11,	0.03,	0.06,	18.0	6.0	30	82	8,700	2.42
	0.039	0.012	0.03	0.08						

[0223] 聚合物合成实施例 P-15。使用一种单体的可控添加的 MMHFPNB (M5) 和 FPCNB (M4) 的聚合

[0224] 向适宜尺寸的反应器中装入 FPCNB, 甲酸, DANFABA, 甲苯, 乙酸乙酯和总 MMHFPNB (准确量参见下表 P-15) 的一部分 (79.3 重量百分数)。将剩余的 (20.7 重量百分数) MMHFPNB 加入到与反应器相连的注射泵中。在干燥箱中, 将 Pd-1206 固体加入到压力缸中。将无水乙酸乙酯真空地添加到压力缸中, 得到 7 重量百分数的 Pd-1206 溶液。将反应器中的溶液在氮气气氛下加热到 100°C, 并将乙酸乙酯中的 Pd-1206 溶液转移到加热的反应混合物中。在催化剂注入后启动含 MMHFPNB 的注射泵并根据预定的时间表将单体加入到反应器中: 最初 8min 3.208g/min, 接下来 16min 3.228g/min, 接下来 11min 2.544g/min, 接下来 14min 2.044g/min, 接下来 33min 0.980g/min, 和接下来 102min 0.324g/min。

[0225] 其中以可控方式向反应容器中加入单体的用于聚合的预定时间表按如下确定。该聚合首先在一个批次中进行而没有控制添加, 同时通过在时间间隔时从反应容器中提取样品来监测各单体的消耗。样品中未反应的单体的量由气相色谱分析进行确定。基于这些分析计算两种单体相对于彼此的反应性。估计反应性较高的单体的可控添加时间表, 并根据该时间表利用一种或两种单体的一部分的可控添加进行第二聚合。对于该第二聚合, 在时间间隔时确定各单体的消耗。对控制添加时间表进行优化直到两种单体以可比较的速度通过聚合被消耗。

[0226] 将反应混合物搅拌持续所需的持续时间 4-5h。聚合反应进行两次并将两次反应混合物合并。将催化剂和残留单体从反应混合物中移出。使用 Mettler Toledo 卤素水分测定仪, 基于纯化的聚合物溶液中固体聚合物的含量确定收率。使用 ¹⁹F-NMR 光谱确定聚合物的组成。使用凝胶渗透色谱分析确定聚合物的分子量。确定水的接触角、滑动角和聚合物薄膜在 0.26N TMAH 中的溶解速率 (表 P-15)。

[0227] 表 P-15

[0228]

实施例	M5	M4	Pd1206	DANFABA	Tol.	EA	FA	收率	Mw	PDI
P-15	1,856,	431,	9.7,	19.2,	2,538	846	25.6,	83	4,710	1.50
	6.4	1.6	0.008	0.024			0.06			

[0229] 聚合物合成实施例 P-16 (a-c)。GlyMHFPNB (M8) 和 NBC4F9 (M13) 的聚合

[0230] 向反应容器中装入总 GlyMHFPNB 的一部分 (17.5 重量分数), NBC4F9, 甲苯和乙酸乙酯, 且用氮气鼓泡。将容器密封并放置在干燥箱中, 将 DANFABA (0.02g, 0.2mmol) 加入容器中。将剩余的 (82.5 重量百分数) GlyMHFPNB 加入到与反应器相连的注射泵中。在单独的容器中将所需量的 Pd-1206 (0.08g, 0.07mmol) 与乙酸乙酯混合以制备 1 重量百分数的 Pd-1206 溶液并密封。基于单体的摩尔百分数将用氮气鼓泡的所需量的甲酸加入到第一容器中。将溶液加热到 100°C 并用注射器将乙酸乙酯中的 Pd-1206 催化剂转移到反应容器中。在催化剂注入后启动含 GlyMHFPNB 的注射泵并根据预定的时间表将单体加入到反应器中:

[0231] 16a: 最初 31min 0.244g/min, 接下来 75min 0.172g/min, 接下来 130min 0.137g/min, 接下来 207min 0.098g/min, 接下来 316min 0.069g/min, 接下来 447min 0.057g/min, 接下来 601min 0.049g/min。

[0232] 16b: 最初 30min 0.15g/min, 接下来 80min 0.120g/min, 接下来 150min 0.110g/min, 接下来 240min 0.090g/min, 接下来 350min 0.070g/min, 接下来 470min 0.060g/min 和接下来 600min 0.040g/min。

[0233] 16c: 最初 30min 0.15g/min, 接下来 80min 0.110g/min, 接下来 150min 0.080g/min, 接下来 240min 0.060g/min, 接下来 350min 0.040g/min, 接下来 470min 0.030g/min 和接下来 610min 0.020g/min。

[0234] 在反应容器的内容物保持在 100°C 总共 20h 之后, 将反应混合物冷却至环境温度。将催化剂和残留单体从反应混合物中移出, 和得到作为干粉的聚合物。使用 ¹⁹F-NMR 光谱确定该聚合物的组成。进行凝胶渗透色谱分析以确定聚合物的分子量 (表 P-16)。

[0235] 表 P-16

实施例	M8	M13	Tol.	EA	FA	收率	Mw	PDI
16a	55.7, 0.16	12.5, 0.04	91.8	30.8	30	84	2,831	1.23
[0236] 16b	55.7, 0.16	12.3, 0.04	“	“	“	54	3,218	1.25
16c	45.24, 0.13	21.8, 0.07	92.0	30.7	15	“	2,902	1.25

[0237] 聚合物合成实施例 P-17 (a-c)。GlyMHFPNB (M8) 和 FHCNB (M11) 的聚合

[0238] 向适宜尺寸的反应瓶中装入 GlyMHFPNB, FHCNB, 甲酸, DANFABA (0.08g, 0.11mmol), 甲苯和乙酸乙酯。在干燥箱中, 将 Pd-1206 (0.04g, 0.04mmol) 固体加入到隔瓶中。使用注射器将无水乙酸乙酯加入隔瓶中, 得到 1 重量百分数的 Pd-1206 溶液。将反应器中的溶液在氮气气氛下加热至 110°C, 并将乙酸乙酯中的 Pd-1206 溶液转移到加热的反应混合物中。将反应混合物搅拌所需的持续时间持续 16-17h。使用 Mettler Toledo 卤素水份测定仪, 基于反应混合物中的固体聚合物含量确定单体到聚合物的转化百分数。将催化剂和残留单体从反应混合物中移出。使用 ¹H-NMR 光谱确定该聚合物的组成。进行凝胶渗透色谱分析确定聚合物的分子量 (表 P-17)。

[0239] 表 P-17

实施例	M8	M11	Tol.	EA	FA	收率	Mw	PDI
17a	21.9, 0.06	2.69, 0.007	27.0	9.0	30	100	7,790	2.02
17b	20.7, 0.06	4.03, 0.01	“	“	“	“	7,330	1.94
17c	19.5, 0.06	5.38, 0.014	“	“	“	“	6,920	1.86

[0241] 聚合物合成实施例 P-18。GlyMHFPNB (M8) 和 FOHCNB (M12) 的聚合

[0242] 向适宜尺寸的反应瓶中装入 GlyMHFPNB, FOHCNB, 甲酸, DANFABA (0.08g, 0.11mmol), 甲苯和乙酸乙酯。在干燥箱中, 将 Pd-1206 (0.04g, 0.04mmol) 固体加入到隔瓶中。使用注射器将无水乙酸乙酯加入到隔瓶中, 得到 1 重量百分数的 Pd-1206 溶液。将反应器中的溶液在氮气气氛下加热至 110°C, 并将乙酸乙酯中的 Pd-1206 溶液转移到加热的反应混合物中。将反应混合物搅拌所需的持续时间持续 16-17h。使用 Mettler Toledo 卤素水份测定仪, 基于反应混合物中的固体聚合物含量确定单体到聚合物的转化百分数。将催化剂和残留单体从反应混合物中移出。将催化剂和残留单体从反应混合物中移出。使用 H-NMR 光谱确定该聚合物的组成。凝胶渗透色谱分析确定聚合物的分子量 (表 P-18)。

[0243] 表 P-18

实施例	M10	M11	Tol.	EA	FA	收率	Mw	PDI
18a	21.9, 0.06	2.47, 0.007	27.0	9.0	30	100	12,070	2.71
18b	20.8, 0.06	3.70, 0.011	“	“	“	“	7,980	2.14
18c	19.5, 0.06	4.93, 0.014	“	“	“	“	7,300	2.01

[0245] 聚合物合成实施例 P-19。MM (MMHFP)₂NB (M10) 和 FHCNB (M11) 的聚合

[0246] 向反应容器中装入 MM (MMHFP)₂NB, FHCNB, 甲苯和乙酸乙酯, 且用氮气鼓泡。将容器密封并放置在干燥箱中。将 Pd-1206 (0.02g, 0.01mmol) 和 DANFABA (0.03g, 0.04mmol) 加入到容器中。将容器从干燥箱中取出, 并基于单体的摩尔百分数加入用氮气鼓泡的所需量的甲酸。将溶液加热至 100°C 并搅拌 16h。将催化剂和单体从反应混合物中移出和得到作为干粉的聚合物。使用 ¹⁹F-NMR 光谱确定聚合物的组成。进行四氢呋喃中的聚合物溶液的凝胶渗透色谱法分析以确定分子量 (表 P-19)。

[0247] 表 P-19

[0248]

实施例	M10	M11	Tol.	EA	FA	收率	Mw	PDI
19	3.65, .01	1.00, 0.003	5.1	1.7	20	54	5,334	1.23

[0249] 聚合物合成实施例 P-20 (A-B)。MMHFBNB (M5) 和 NBC₄F₉ (M13) 的聚合

[0250] 向反应容器中装入总 MMHFBNB 的一部分 (30 重量百分数), 总 NBC₄F₉ 的一部分, 甲苯和乙酸乙酯, 且用氮气鼓泡。将容器密封并放置在干燥箱中, 将 DANFABA 加入到容器中。将剩余的 (70 重量百分数) MMHFBNB 加入到与反应器相连的注射泵中。在单独的容器中将所需量的 Pd-1206 与乙酸乙酯混合以制备 1 重量百分数的 Pd-1206 溶液并密封。基于单体的摩尔百分数, 将用氮气鼓泡的所需量的甲酸加入到第一容器中。将溶液加热到 100°C, 并将乙酸乙酯中的 Pd-1206 催化剂使用注射器转移到反应容器中。在催化剂注入后启动含 MMHFBNB 的注射泵并根据预定的时间表将单体加入到反应器中:

[0251] 20a: 最初 30min 0.140g/min, 接下来 75min 0.130g/min, 接下来 135min 0.110g/min, 接下来 225min 0.070g/min, 接下来 335min 0.040g/min, 接下来 447min 0.030g/min 和接下来 601min 0.049g/min。

[0252] 20b: 最初 30min 0.15g/min, 接下来 80min 0.120g/min, 接下来 150min 0.110g/min, 接下来 240min 0.090g/min, 接下来 350min 0.070g/min, 接下来 465min 0.060g/min 和接下来 605min 0.020g/min。

[0253] 在反应容器的内容物保持在 100°C 持续 20h 之后, 将反应混合物冷却至环境温度。将催化剂和残留单体从反应混合物中移出和得到作为干粉的聚合物。使用 ¹⁹F-NMR 光谱确定该聚合物的组成。进行凝胶渗透色谱分析确定该聚合物的分子量 (表 P-20)。

[0254] 表 P-20

[0255]

实施例	M5	M13	Pd-1206	DANFABA	Tol.	EA	FA	收率	Mw	PDI
20a	48.6,	12.5,	0.10,	0.02,	82.6	27.5	25	58	1,933	1.11
	0.16	0.04	0.08	0.24						
20b	42.6,	18.7,	0.08,	0.02,	83.4	27.8	20	60	2,079	1.18
	0.14	0.06	0.07	0.20						

[0256] 聚合物合成实施例 P-21 (A-B)。GlyMHFBNB (M8) 和 BuNB (M14) 的聚合

[0257] 向反应容器中装入 GlyMHFBNB, 总 BuNB (72 重量百分数用于 21a 和 86 质量百分数用于 21b) 的一部分, 甲苯和乙酸乙酯, 且用氮气鼓泡。将容器密封并放置在干燥箱中, 将 DANFABA 加入到容器中。将剩余的 BuNB (28 重量百分数用于 21a 和 14 重量百分数用于 21b) 加入到与反应器相连的注射泵中。在单独的容器中将所需量的 Pd-1206 与乙酸乙酯混合以制备 1 重量百分数的 Pd-1206 溶液并密封。基于单体的摩尔百分数, 将用氮气鼓泡的所需量的甲酸加入到第一容器中。将溶液加热至 110°C, 用注射使器将乙酸乙酯中的 Pd-1206 催化剂转移到反应容器中。在催化剂注入后启动含 BuNB 的注射泵并根据预定的时间表将单体加入到反应器中:

[0258] 21a:最初 4min0.188g/min,接下来 26min0.125g/min,接下来 25min0.083mmolg/min,接下来 35min0.075g/min,接下来 65min0.025g/min 和接下来 500min0.002g/min。

[0259] 21b:最初 4min0.547g/min,接下来 10min0.282g/min,接下来 16min0.263g/min,接下来 25min0.160g/min,接下来 35min0.094g/min,接下来 65min0.031g/min 和接下来 500min0.002g/min。

[0260] 在反应容器的内容物保持在 100°C 持续 20h 之后,将反应混合物冷却至环境温度。将催化剂和残留单体从反应混合物中移出和得到作为干粉的聚合物。进行凝胶渗透色谱分析确定该聚合物的分子量(表 P-21)。

[0261] 表 P-21

[0262]

实施例	M8	M14	Pd-1206	DANFABA	Tol.	EA	FA	收率	Mw	PDI
21a	48.7,	9.0,	0.12,	0.24,	97.8	32.4	30	70	5,530	2.67
	0.14	0.06	0.10	0.30						
21b	60.9,	11.3,	0.15,	0.30,	122.2	40.7	30	89	5,540	1.59
	0.18	0.08	0.13	0.38						

[0263] 聚合物合成实施例 P-22(A-B)。MM(MMHFP)2NB(M10) 的聚合

[0264] 向反应容器中装入 MM(MMHFP)₂NB, 甲苯和乙酸乙酯, 且用氮气鼓泡。将容器密封并放置在干燥箱中。加入固体 Pd-1206 和 DANFABA。将容器从干燥箱中取出, 并基于单体的摩尔百分数, 加入用氮气鼓泡的所需量的甲酸。将混合物加热至 100°C 并搅拌 16h。将催化剂和单体从反应混合物中移出和得到作为干粉的聚合物。进行四氢呋喃中的聚合物溶液的凝胶渗透色谱法分析以确定分子量(表 P-22)。

[0265] 表 P-22

[0266]

实施例	M10	Pd-1206	DANFABA	Tol.	EA	FA	收率	Mw	PDI
22a	4.06,	0.02,	0.03,	4.5	1.5	10	25	6,306	1.26
	0.01	0.01	0.04						
22b	4.06,	0.02,	0.03,	4.4	1.5	20	25	5,139	1.23
	0.01	0.01	0.04						

[0267] 聚合物薄膜特性

[0268] 聚合物薄膜特性实施例 L-1。在浸入式光刻法中作为顶部涂层的 HFANB(M2) 均聚物的薄膜特性

[0269] 将表 L-1 中指出的聚合物自异丁醇中 20wt% 的溶液旋涂于空白硅晶片上, 并在 90°C 烘烤 2min。确定了表 L-1 至 L-10(包含) 中以度来测量的水接触角(CA)、水滑动角(SA) 和在含水碱显影液(0.26N TMAH) 中的溶解速率(DR)。结果在表 L-1 中。

[0270] 表 L-1

实施例	聚合物 实施例	Mw	PDI	CA	SA	DR	
[0271]	L-1a	1a	21,919	2.45	74	23	175nm/s
	L-1b	1b	4,558	1.72	74	18	642nm/s
	L-1c	1c	3,660	1.66	79	16	758nm/s

[0272] 聚合物薄膜特性实施例 L-2。在浸入式光刻法中作为顶部涂层的 TFSNB (M1) 均聚物的薄膜特性

[0273] 将表 L-2 中指出的聚合物自异丁醇中 20wt% 的溶液旋涂于空白硅晶片上,并在 90°C 烘烤 2min。确定了水接触角 (CA)、水滑动角 (SA) 和在含水碱显影液 (0.26N TMAH) 中的溶解速率 (DR)。结果在表 L-2 中。

[0274] 表 L-2

实施例	聚合物 实施例	Mw	PDI	CA	SA	DR	
[0275]	L-2a	2a	16,824	2.40	73	20	1024nm/s
	L-2b	2b	2,860	1.43	78	22	1731nm/s
	L-2c	2c	2,121	1.31	80	22	2254nm/s

[0276] 聚合物薄膜特性实施例 L-3。在浸入式光刻法中作为顶部涂层的 TFSEtNB (M3) 均聚物的薄膜特性

[0277] 将表 L-3 中指出的聚合物自异丁醇中 20wt% 的溶液旋涂于空白硅晶片上,并在 90°C 烘烤 2min。确定了水接触角 (CA)、水滑动角 (SA) 和在含水碱显影液 (0.26N TMAH) 中的溶解速率 (DR)。结果在表 L-3 中。

[0278] 表 L-3

实施例	聚合物 实施例	Mw	PDI	CA	SA	DR	
[0279]	L-3	3	4,472	1.68	85	15	599nm/s

[0280] 聚合物薄膜特性实施例 L-4。在浸入式光刻法中作为顶部涂层的 MMHFPNB (M5) 均聚物的薄膜特性

[0281] 将表 L-4 中指出的聚合物自异丁醇中 20wt% 的溶液 (20wt% 4-甲基戊-2-醇用于实施例 6a、6b 和 6c) 旋涂于空白硅晶片上,并在 90°C 烘烤 2min。确定了水接触角 (CA)、水滑动角 (SA) 和在含水碱显影液 (0.26NTMAH) 中的溶解速率 (DR)。结果在表 L-4 中。

[0282] 表 L-4

实施例	聚合物 实施例	Mw	PDI	CA	SA	DR (nm/s)
L-4a	4a	13,841	2.81	78	9	805
L-4b	4b	5,247	1.89			1,546
L-4c	5a	3,673	1.49			2,137
L-4d	5b	3,545	1.46	80	10	2,025

[0283] 聚合物薄膜特性实施例 L-5。在浸入式光刻法中作为顶部涂层的 EMHFPNB (M6) 均聚物的薄膜特性

[0285] 将表 L-5 中指出的聚合物自异丁醇中 20wt% 的溶液 (20wt% 4-甲基戊-2-醇用于实施例 8a 和 8b) 旋涂于空白硅晶片上。确定了水接触角 (CA)、水滑动角 (SA) 和在含水碱显影液 (0.26N TMAH) 中的溶解速率 (DR)。结果在表 L-5 中。

[0286] 表 L-5

实施例	聚合物 实施例	Mw	PDI	CA	SA	DR (nm/s)
L-5a	6a	28,656	3.61	80	5	234
L-5b	6b	18,321	2.94	79	9	492
L-5c	6c	11,106	2.63			523
L-5d	6d	4,504	1.85			1,485
L-5e	6e	3,391	1.54			1,749
L-5f	7a	7,672	1.87			650
L-5g	7b	7,645	1.91	80	5	690

[0287] 聚合物薄膜特性实施例 L-6。在浸入式光刻法中作为顶部涂层的 BMHFPNB (M7) 均聚物的薄膜特性

[0289] 将表 L-6 中指出的聚合物自异丁醇中 20wt% 的溶液 (20wt% 4-甲基戊-2-醇用于实施例 10) 旋涂于空白硅晶片上。确定了水接触角 (CA)、水滑动角 (SA) 和在含水碱显影液 (0.26N TMAH) 中的溶解速率 (DR)。结果在表 L-6 中。

[0290] 表 L-6

实施例	聚合物 实施例	Mw	PDI	CA	SA	DR (nm/s)
L-6a	8a	33,872	3.75	79	5	160
L-6b	8b	25,128	3.29	79	9	204
L-6c	8c	19,699	2.34	77	4	190
L-6d	8d	15,895	2.61	78	9	385
L-6f	9	21,470	2.59	80	6	164

[0291] 聚合物薄膜特性实施例 L-7。在浸入式光刻法中作为顶部涂层的 GlyMHFPNB (M8) 均聚物的薄膜特性

[0293] 将表 L-8 中指出的聚合物自异丁醇中 20wt% 的溶液 (20wt% 4-甲基戊-2-醇用于实施例 13a 和 13b) 旋涂于空白硅晶片上。确定了水接触角 (CA)、水滑动角 (SA) 和在含水碱显影液 (0.26N TMAH) 中的溶解速率 (DR)。结果在表 L-7 中。

[0294] 表 L-7

实施例	聚合物 实施例	Mw	PDI	CA	SA	DR (nm/s)
L-7a	10a	31,820	4.55	85	6	1,031
L-7b	10b	16,011	3.27	86	5	1,176
L-7c	10c	12,084	2.89	86	7	1,609
L-7d	11a	9,950	2.32	86	4	1,755
L-7e	11b	6,580	2.03	86	6	2,767

[0296] 聚合物薄膜特性实施例 L-8。在浸入式光刻法中作为顶部涂层的 MMHFPNB/FPCNB (M5/M4) 聚合物的薄膜特性。(间歇式聚合方法)

[0297] 将表 L-9 中指出的聚合物自异丁醇中 20wt% 的溶液旋涂于空白硅晶片上。确定了水接触角 (CA)、水滑动角 (SA) 和在含水碱显影液 (0.26NTMAH) 中的溶解速率 (DR)。结果在表 L-8 中。

[0298] 表 L-8

实施例	聚合物 实施例	M5/M4 组合物	Mw	PDI	CA	SA	DR (nm/s)
L-8a	12a	84/16	5,795	1.78	85	14	223
L-8b	12b	74/26	4,775	1.63	86	13	39
L-8c	12c	71/29	3,434	1.51	92	15	31

[0300] 聚合物薄膜特性实施例 L-9。在浸入式光刻法中作为顶部涂层的 EMHF/PNB/FPCNB (M6/M4) 聚合物的薄膜特性。

[0301] 将表 L-10 中指出的聚合物自异丁醇中 20wt% 的溶液旋涂于空白硅晶片上。确定了水接触角 (CA)、水滑动角 (SA) 和在含水碱显影液 (0.26N TMAH) 中的溶解速率 (DR)。结果在表 L-9 中。

[0302] 表 L-9

实施例	聚合物 实施例	M6/M4 组合物	Mw	PDI	CA	SA	DR
[0303] L-9a	13a	79/19	11,917	2.62	89	9	31nm/s
L-9b	13b	74/26	8,551	2.24	88	8	7nm/s
L-9c	13c	75/25	7,683	2.10	90	10	8nm/s

[0304] 聚合物薄膜特性实施例 L-10。在浸入式光刻法中作为顶部涂层的 GlyMHF/PNB/FPCNB (M8/M4) 聚合物的薄膜特性

[0305] 将表 L-11 中指出的聚合物自异丁醇中 20wt% 的溶液 (20wt% 4-甲基戊-2-醇用于实施例 16c) 旋涂于空白硅晶片上。确定了水接触角 (CA)、水滑动角 (SA) 和在含水碱显影液 (0.26N TMAH) 中的溶解速率 (DR)。结果在表 L-10 中。

[0306] 表 L-10

实施例	聚合物 实施例	M8/M4 组合物	Mw	PDI	CA	SA	DR (nm/s)
[0307] L-10a	14a	90/10	8,905	2.55	86		997
L-10b	14b	80/20	7,786	2.54	89		599
L-10c	14c	77/23	8,700	2.42	87	7	405

[0308] 聚合物薄膜特性实施例 L-11。在浸入式光刻法中作为顶部涂层的均聚物的薄膜特性

[0309] 将表 L-10 中指出的聚合物自 4-甲基戊-2-醇中 20wt% 的溶液旋涂于空白硅晶片上。确定了薄膜的光学密度 (OD)。结果在表 L-11 中。

[0310] 表 L-11

实施例	聚合物 实施例	聚合物	Mw	PDI	OD (μm^{-1})
L-11a	**	pMMHF ₂ PNB	5,750	1.94	0.042
L-11b	**	pEMHF ₂ PNB	7,570	1.85	0.052
L-11c	**	pBMHF ₂ PNB	21,470	2.59	0.032
L-11d	11-b	pGlyMHF ₂ PNB	6,580	1.94	0.109
L-11e	11-a	pGlyMHF ₂ PNB	9,950	2.32	0.081

[0312] ** 根据本文提供的示例性步骤制备测量的均聚物。

[0313] 聚合物薄膜特性实施例 L-12。在浸入式光刻法中作为顶部涂层的 MMHF₂PNB/FPCNB (M5/M4) 聚合物的薄膜特性。(半间歇式聚合方法)

[0314] 将表 L-12 中指出的聚合物自 4-甲基戊-2-醇中 20wt% 的溶液旋涂于空白硅晶片上。确定了水接触角 (CA)、水滑动角 (SA) 和在含水碱显影液 (0.26N TMAH) 中的溶解速率 (DR)。结果在表 L-12 中。

[0315] 表 L-12

实施例	聚合物 实施例	(M5/M4) 组合物	Mw	PDI	CA	SA	DR nm/s
12	15	81/19	4,710	1.49	83	6	169

[0317] 聚合物薄膜特性实施例 L-13。在浸入式光刻法中作为顶部涂层的 GlyMHF₂PNB/NBC₄F₉ (M8/M13) 聚合物的薄膜特性。

[0318] 将表 L-13 中指出的聚合物自 4-甲基戊-2-醇中 20wt% 的溶液旋涂于空白硅晶片上。确定了水接触角 (CA)、水滑动角 (SA) 和在含水碱显影液 (0.26N TMAH) 中的溶解速率 (DR)。结果在表 L-13 中。

[0319] 表 L-13

实施例	聚合物 实施例	(M8/M13) 组合物	Mw	PDI	CA	SA	DR nm/s
L-13a	16a	85/15	2,831	1.23	86	9	1,589
L-13b	16b	80/20	3,218	1.25	88	14	1,277
L-13c	16c	75/25	2,902	1.25	92	18	350

[0321] 聚合物薄膜特性实施例 L-14。在浸入式光刻法中作为顶部涂层的 GlyMHF₂PNB/FHCNB (M8/M11) 聚合物的薄膜特性。

[0322] 将表 L-14 中指出的聚合物自 4-甲基戊-2-醇中 20wt% 的溶液旋涂于空白硅晶片上。确定了水接触角 (CA)、水滑动角 (SA) 和在含水碱显影液 (0.26N TMAH) 中的溶解速率 (DR)。结果在表 L-14 中。

[0323] 表 L-14

实施例	聚合物 实施例	(M8/M11) 组合物	Mw	PDI	CA	SA	DR nm/s
[0324] L-14a	17a	88/12	7,790	2.02	88	12	348
L-14b	17b	85/15	7,330	1.94	91	12	259
L-14c	17c	82/18	6,920	1.86	93	14	142

[0325] 聚合物薄膜特性实施例 L-15。在浸入式光刻法中作为顶部涂层的 GlyMHFPNB/FOHCNB (M8/M12) 聚合物的薄膜特性。

[0326] 将表 L-15 中指出的聚合物自 4-甲基戊-2-醇中 20wt% 的溶液旋涂于空白硅晶片上。确定了水接触角 (CA)、水滑动角 (SA) 和在含水碱显影液 (0.26N TMAH) 中的溶解速率 (DR)。结果在表 L-15 中。

[0327] 表 L-15

实施例	聚合物 实施例	(M8/M12) 组合物	Mw	PDI	CA	SA	DR nm/s
[0328] L-15a	18a	89/11	12,070	2.71	87	5	383
L-15b	18b	86/14	7,980	2.14	85	9	399
L-15c	18c	81/19	7,300	2.01	86	10	263

[0329] 聚合物薄膜特性实施例 L-16。在浸入式光刻法中作为顶部涂层的 MM(MMHFP) 2NB/FHCNB (M10/M11) 聚合物的薄膜特性。

[0330] 将表 L-16 中指出的聚合物自异丁醇中 20wt% 的溶液旋涂于空白硅晶片上。确定了水接触角 (CA) 和水滑动角 (SA)。结果在表 L-16 中。

[0331] 表 L-16

实施例	聚合物 实施例	(M10/M11) 组合物	Mw	PDI	CA	SA
[0332] L-16a	19	72/28	5,334	1.23	89	23

[0333] 聚合物薄膜特性实施例 L-17。在浸入式光刻法中作为顶部涂层的 MMHFPNB/NBC₄F₉ (M5/M13) 聚合物的薄膜特性。

[0334] 将表 L-17 中指出的聚合物自 4-甲基戊-2-醇中 20wt% 的溶液旋涂于空白硅晶片上。确定了水接触角 (CA)、水滑动角 (SA) 和在含水碱显影液 (0.26N TMAH) 中的溶解速率 (DR)。结果在表 L-17 中。

[0335] 表 L-17

实施例	聚合物 实施例	(M5/M13) 组合物	Mw	PDI	CA	SA	DR nm/s	
[0336]	L-17a	20a	85/15	1,933	1.11	85	6	935
	L-17b	20b	76/24	2,079	1.18	90	10	163

[0337] 聚合物薄膜特性实施例 L-18。在浸入式光刻法中作为顶部涂层的 GlyMHFPNB/BuNB(M8/M14) 聚合物的薄膜特性。

[0338] 将表 L-17 中指出的聚合物自 4-甲基戊-2-醇中 20wt% 的溶液旋涂于空白硅晶片上。确定了水接触角 (CA)、水滑动角 (SA) 和在含水碱显影液 (0.26N TMAH) 中的溶解速率 (DR)。结果在表 L-18 中。

[0339] 表 L-18

实施例	聚合物 实施例	(M8/M14) 组合物	Mw	PDI	CA	SA	DR nm/s	
[0340]	L-18a	21a	85/15	5,530	1.67	86	9	1,058
	L-18b	21b	79/21	5,540	1.59	86	5	567

[0341] 聚合物薄膜特性实施例 L-19。在浸入式光刻法中作为顶部涂层的 MM(MMHFP)₂NB(M10) 均聚物的薄膜特性。

[0342] 将表 L-16 中指出的聚合物自异丁醇中 20wt% 的溶液旋涂于空白硅晶片上。确定了水接触角 (CA)、水滑动角 (SA) 和在含水碱显影液 (0.26N TMAH) 中的溶解速率 (DR)。结果在表 L-19 中。

[0343] 表 L-19

实施例	聚合物 实施例	Mw	PDI	CA	SA	DR nm/s	
[0344]	L-19a	22a	6,306	1.26	81	17	1,061
	L-19b	22b	5,139	1.23	81	19	--

[0345] 虽然已知包含的烷基间隔部分通常提供增加的疏水性 (如通过 CA/SA 测量的), 但是这样的增加通常是在牺牲含水碱溶解性 (如通过 DR 测量的) 的情况下。例如, 比较上面表 L-2 和 L-3 中提供的数据, 可看出从 TSFNB 类似物中的甲基间隔增加部分到乙基间隔部分导致疏水性的增加而同时 DR 显著降低。

[0346] 虽然对于上述提及的任意间隔部分可预期这样的效果, 但是出乎意料地发现包含醚和二醇间隔部分同时增加疏水性和含水碱溶解性。例如, 表 L-1 表明 HFANB 均聚物 1a 的 DR 为 175nm/秒而醚间隔的 MMHFNB 均聚物 4a (表 L-4) 的 DR 为 805nm/秒。关于疏水性, 1a 的 CA 和 SA 值为 74 和 23 度, 而 4a 的 CA 和 SA 值为 78 和 9 度。此外, 表 L-7 表明二醇间隔的均聚物 1a 的类似物显示出疏水性和含水碱溶解性的相似的增加。具体地, 发现均聚物 7a(GlyMHFPNB) 的 CA 为 86 度, SA 为 5 度和 DR 为 1176nm/秒。

[0347] 关于根据本公开内容的聚合物实施方案,出乎意料地发现包含具有氟化侧基的重复单元增加疏水性而仅略微影响 DR。更具体地,具有羧基化氟化侧基的重复单元显著地增加疏水性。例如,表 L-18 表明聚合物 GlyMHFPNB 和非氟化 BuNB18a 的 DR 为 1,058,表 L-13 表明聚合物 GlyMHFPNB 和氟化 NBC₄F₉ 的 DR 为 1589,表 L-17 表明聚合物 MMHFPNB 和氟化 NBC₄F₉17a 的 DR 为 935,而表 L-15 表明聚合物 MMHFPNB 和羧基氟化 FOHCNB 15a 的 DR 为 383。关于疏水性,18a 的 CA 和 SA 值为 86 和 9,13a 的 CA 和 SA 值为 86 和 9,和 17a 的 CA 和 SA 值为 85 和 6,而 15a 的 CA 和 SA 值为 87 和 5。

[0348] 关于间歇式和半间歇式聚合方法,发现半间歇式方法增加疏水性。例如,表 L-8 表明聚合物 MMHFPNB 和 FPCNB8a(间歇式方法)的 CA 和 SA 值为 85 和 14,而表 L-12 表明同样聚合物(半间歇式方法)的 CA 和 SA 值为 83 和 6。

[0349] 现在应该认识到已经描述的非自可成像降冰片烯型聚合物可用于浸入式光刻方法,在浸入式光刻方法中形成覆盖光刻胶层的顶部涂层,制备这样的聚合物的方法,利用这样的聚合物的组合物和利用这样的组合物的浸入式光刻方法。

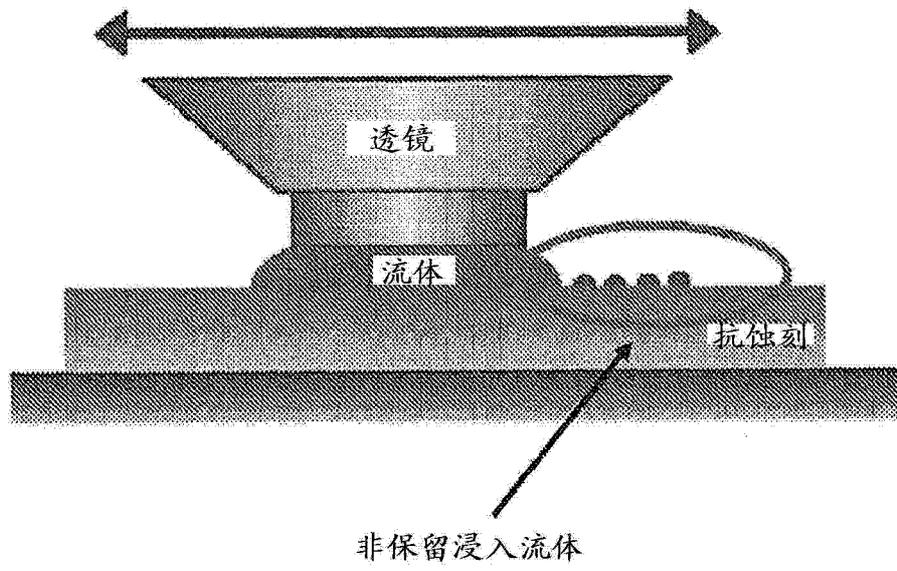


图 1

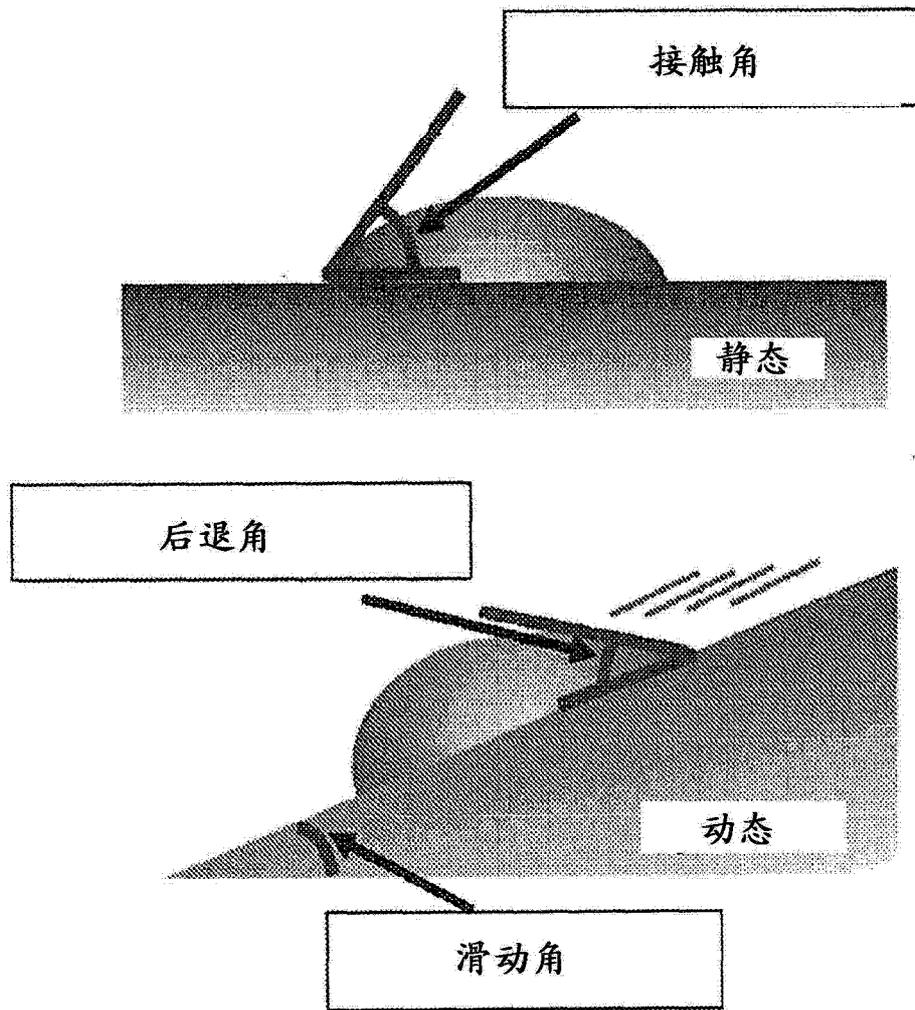


图 2