



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 02801424.3

[45] 授权公告日 2005 年 12 月 28 日

[11] 授权公告号 CN 1233685C

[22] 申请日 2002.4.25 [21] 申请号 02801424.3

[30] 优先权

[32] 2001. 4. 27 [33] JP [31] 132434/01

[32] 2002. 3. 11 [33] JP [31] 64653/02

[86] 国际申请 PCT/JP2002/004140 2002. 4. 25

[87] 国际公布 WO2002/088216 日 2002. 11. 7

[85] 进入国家阶段日期 2002. 12. 27

[71] 专利权人 三井化学株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 须永忠弘 河野宽 河村宪守

落合贵志 重松茂人 中野隆志

森田智行 井尾博文 山本喜博

审查员 黄建成

[74] 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司

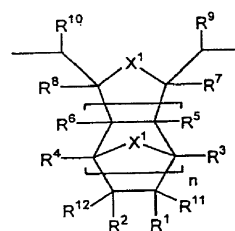
代理人 皋吉甫

权利要求书 5 页 说明书 69 页 附图 6 页

[54] 发明名称 含氟环烯聚合物,其环烯单体,聚合物制备方法及应用

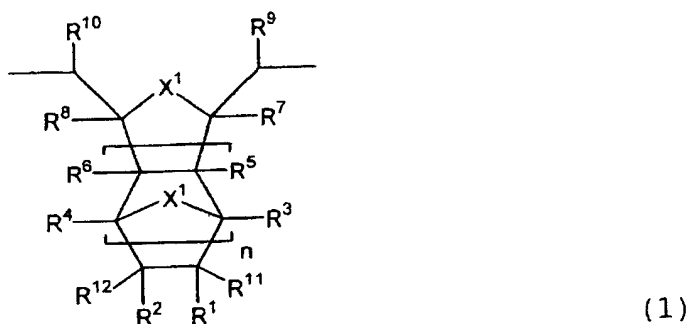
[57] 摘要

本发明旨为提供一种在不超过 193nm 的真空紫外区域具有优异的光透射性能的含氟聚合物,一种优选用于制备该含氟聚合物的单体,一种用于制备该含氟聚合物的方法以及该含氟聚合物的应用。含氟环烯聚合物具有至少一个由下列结构式(1)代表的重复单元结构,其对 157nm 的紫外光具有不大于 $3.0 \mu\text{m}^{-1}$ 的吸收系数。其中, R^1 至 R^{12} 各自为氟、具有 1~20 个碳原子的含氟烷基等; X^1 为 $-\text{CR}^a\text{R}^b-$ 、 $-\text{NR}^a-$ 和 $-\text{PR}^a-$ (R^a 和 R^b 各自为氟、具有 1~20 个碳原子的含氟烷基,氢、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、具有 1~20 个碳原子的烷基等); R^1 至 R^{12} 中的至少一个以及 X^1 为氟或含氟基团; n 为 0 或 1~3 的整数。



(1)

1. 一种含氟环烯聚合物，其具有至少一个由下列结构式(1)代表的重复单元结构，并具有对 157nm 的紫外光的不大于 $3.0 \mu m^{-1}$ 的吸收系数；



其中， R^1 至 R^{12} 中的至少一个以及 X^1 为下列氟或含氟基团，

R^1 至 R^{12} 各自为氟或含氟基团，该含氟基团选自具有 1~20 个碳原子的含氟烷基、具有 1~20 个碳原子的含氟芳基、具有 1~20 个碳原子的含氟和含硅的烷基、具有 1~20 个碳原子的含氟烷氧基、具有 2~20 个碳原子的含氟和含醚基的烷基、具有 2~20 个碳原子的含氟烷氧羰基、具有 2~20 个碳原子的含氟烷基羰基、具有 3~20 个碳原子的含氟和含酯基的烷基、具有 2~20 个碳原子的含氟和含羧基的烷基、具有 2~20 个碳原子的含氟和含氰基的烷基、具有 1~20 个碳原子的含氟和含氯烷基、具有 1~20 个碳原子的含氟和含溴烷基、具有 1~20 个碳原子的含氟和含碘烷基，

X^1 为含氟基团，其选自 $-CR^aR^b-$ 、 $-NR^a-$ 和 $-PR^a-$ ，满足 $-CR^aR^b-$ 中的 R^a 和 R^b 的至少一个以及 $-NR^a-$ 和 $-PR^a-$ 中的 R^a 各自选自氟、具有 1~20 个碳原子的含氟烷基、具有 1~20 个碳原子的含氟和含硅烷基、具有 1~20 个碳原子的含氟烷氧基、具有 2~20 个碳原子的含氟和含醚基的烷基、具有 2~20 个碳原子的含氟烷氧羰基、具有 2~20 个碳原子的含氟烷基羰基、具有 3~20 个碳原子的含氟和含酯基的烷基、具

有 2~20 个碳原子的含氟和含羧基的烷基、具有 2~20 个碳原子的含氟和含氰基的烷基、具有 1~20 个碳原子的含氟和含氯烷基、具有 1~20 个碳原子的含氟和含溴烷基、具有 1~20 个碳原子的含氟和含碘烷基，

X^1 可以选自—O—和—S—，

R^1 、 R^2 、 R^{11} 和 R^{12} 中的至少两个相互键连形成环状结构，并且，

n 为 0 或 1~3 的整数。

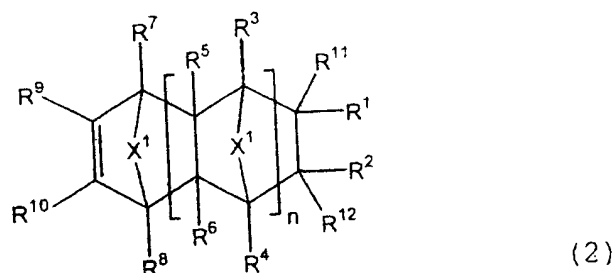
2. 根据权利要求 1 所述的含氟环烯聚合物，其中，在结构式 (1) 中，

除了各自为氟或含氟基团的 R^1 至 R^{12} 外的 R^1 至 R^{12} 各自为氢或选自：具有 1~20 个碳原子的烷基、具有 1~20 个碳原子的含硅烷基、具有 1~20 个碳原子的烷氧基、具有 2~20 个碳原子的烷氧羰基、羰基、具有 2~20 个碳原子的烷基羰基、氰基、具有 2~20 个碳原子的含氰基的烷基、具有 3~20 个碳原子的含酯基的烷基、具有 2~20 个碳原子的含醚基的烷基、羟基羰基、具有 2~20 个碳原子的含羧基的烷基、羟基、具有 1~20 个碳原子的含羟基的烷基、氯、溴、碘、具有 1~20 个碳原子的含氯烷基、具有 1~20 个碳原子的含溴烷基、具有 1~20 个碳原子的含碘烷基，

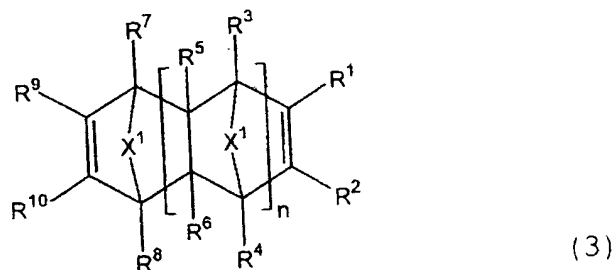
当 X^1 为含氟基团以外的基团时， R^a 和 R^b 各自为氢或选自以下的一种基团：具有 1~20 个碳原子的烷基、具有 1~20 个碳原子的含硅烷基、具有 1~20 个碳原子的烷氧基、具有 2~20 个碳原子的烷氧羰基、羰基、具有 2~20 个碳原子的烷基羰基、氰基、具有 2~20 个碳原子的含氰基的烷基、具有 3~20 个碳原子的含酯基的烷基、具有 2~20 个碳原子的含醚基的烷基、羟基羰基、具有 2~20 个碳原子的含羧基的烷基、羟基、具有 1~20 个碳原子的含羟基的烷基、氯、溴、碘、具有 1~20 个碳原子的含氯烷基、具有 1~20 个碳原子的含溴烷基、具有 1~20 个碳原子的含碘烷基的基团，并且， X^1 可以选自—O—和—S—，并且

R^1 、 R^2 、 R^{11} 和 R^{12} 中的至少两个相互键连形成环状结构。

3. 一种权利要求 1 中的含氟环烯聚合物的环烯单体，其由下列结构式 (2) 或 (3) 表示：



(2)



(3)

其中，结构式(2)中的 R^1 至 R^{12} 中的至少一个和 X^1 以及结构式(3)中的 R^1 至 R^{10} 中的至少一个和 X^1 各自为氟或含氟基团，

结构式(2)中的 R^1 至 R^{12} 以及结构式(3)中的 R^1 至 R^{10} 各自为氟或选自下列含氟基团：具有 1~20 个碳原子的含氟烷基、具有 1~20 个碳原子的含氟芳基、具有 1~20 个碳原子的含氟和含硅烷基、具有 1~20 个碳原子的含氟烷氧基、具有 2~20 个碳原子的含氟和含醚基的烷基、具有 2~20 个碳原子的含氟烷氧羰基、具有 2~20 个碳原子的含氟烷基羰基、具有 3~20 个碳原子的含氟和含酯基的烷基、具有 2~20 个碳原子的含氟和含羧基的烷基、具有 2~20 个碳原子的含氟和含氰基的烷基、具有 1~20 个碳原子的含氟和含氯烷基、具有 1~20 个碳原子的含氟和含溴烷基、具有 1~20 个碳原子的含氟和含碘烷基，

结构式(2)及结构式(3)中的 X^1 为含氟基团，其选自 $-CR^aR^b-$ 、 $-NR^a-$ 和 $-PR^a-$ ，满足 $-CR^aR^b-$ 中的 R^a 和 R^b 的至少一个以及 $-NR^a-$ 和 $-PR^a-$ 中的 R^a 各自选自氟、具有 1~20 个碳原子的含氟烷基、具有 1~20 个碳原子的含氟和含硅烷基、具有 1~20 个碳原子的含氟烷氧基、具有 2~20 个碳原子的含氟和含醚基的烷基、具有 2~20 个碳原子的含氟烷氧羰基、具有 2~20 个碳原子的含氟烷基羰基、具有 3~20 个碳原

子的含氟和含酯基的烷基、具有 2~20 个碳原子的含氟和含羧基的烷基、具有 2~20 个碳原子的含氟和含氰基的烷基、具有 1~20 个碳原子的含氟和含氯烷基、具有 1~20 个碳原子的含氟和含溴烷基、具有 1~20 个碳原子的含氟和含碘烷基，

结构式 (2) 中的除了各自为氟或含氟基团的 R^1 至 R^{12} 外的 R^1 至 R^{12} 以及结构式 (3) 中的除了各自为氟或含氟基团的 R^1 至 R^{10} 外的 R^1 至 R^{10} 各自为氢或选自下列基团：具有 1~20 个碳原子的烷基、具有 1~20 个碳原子的含硅烷基、具有 1~20 个碳原子的烷氧基、具有 2~20 个碳原子的烷氧羰基、羰基、具有 2~20 个碳原子的烷基羰基、氰基、具有 2~20 个碳原子的含氰基的烷基、具有 3~20 个碳原子的含酯基的烷基、具有 2~20 个碳原子的含醚基的烷基、羟基羰基、具有 2~20 个碳原子的含羧基的烷基、羟基、具有 1~20 个碳原子的含羟基的烷基、氯、溴、碘、具有 1~20 个碳原子的含氯烷基、具有 1~20 个碳原子的含溴烷基、具有 1~20 个碳原子的含碘烷基的基团，

当 X^1 是结构式 (2) 和 (3) 中的除含氟基以外的基团， R^a 和 R^b 各自为氢或选自以下的一种基团：具有 1~20 个碳原子的烷基、具有 1~20 个碳原子的含硅烷基、具有 1~20 个碳原子的烷氧基、具有 2~20 个碳原子的烷氧羰基、羰基、具有 2~20 个碳原子的烷基羰基、氰基、具有 2~20 个碳原子的含氰基的烷基、具有 3~20 个碳原子的含酯基的烷基、具有 2~20 个碳原子的含醚基的烷基、羟基羰基、具有 2~20 个碳原子的含羧基的烷基、羟基、具有 1~20 个碳原子的含羟基的烷基、氯、溴、碘、具有 1~20 个碳原子的含氯烷基、具有 1~20 个碳原子的含溴烷基、具有 1~20 个碳原子的含碘烷基的基团，并且， X^1 可以选自 $-O-$ 和 $-S-$ ，

结构式 (2) 中的 R^1 、 R^2 、 R^{11} 和 R^{12} 可以相互键连形成环状结构，结构式 (3) 中的 R^1 和 R^2 可以相互键连形成环状结构，并且，

n 为 0 或 1~3 的整数。

4. 一种制备权利要求 1 中的含氟环烯聚合物的方法，其包括将至少一种由结构式 (2) 或 (3) 所代表的环烯单体进行开环易位聚合，然后

将获得的开环易位聚合物进行加氢反应、氟化氢加成反应和氟加成反应中的至少一种反应。

5. 根据权利要求 1 所述的含氟环烯聚合物, 其中, 由结构式 (1) 代表的重复单元结构具有以下特点: 在每个单元结构的末端键连有甲基的分子模型和在具有与前述分子模型相同的碳骨架结构, 但其中氟被氢取代的分子模型之间的 HOMO 分子轨道能量差为 $0.2\text{eV} \sim 1.5\text{eV}$ 。

6. 权利要求 3 所述的含氟环烯聚合物的环烯单体, 其中, 结构式 (2) 中 R^1 至 R^{12} 中含有的总氟原子数目以及结构式 (3) 中 R^1 至 R^{10} 中含有的总氟原子数目各自不少于 3。

7. 根据权利要求 1 所述的含氟环烯聚合物, 其通过使用两种或多种由结构式 (2) 或 (3) 所代表的并且在 R^1 、 R^2 、 R^{11} 、 R^{12} 和 n 中至少有一个为不同的环烯单体作为起始单体而获得。

8. 根据权利要求 1 所述的含氟环烯聚合物, 其通过至少一种由结构式 (2) 或 (3) 所代表的环烯单体作为起始单体制得, 其中, X^1 为 $-\text{CR}^a\text{R}^b-$ 以及至少一种由结构式 (2) 或 (3) 所代表的环烯单体, 其中, X^1 为 $-\text{O}-$ 。

9. 根据权利要求 1 所述的含氟环烯聚合物, 其通过使用由结构式 (2) 或 (3) 代表的环烯单体和含氟单环烯烃作为起始单体来制备。

10. 根据权利要求 1 所述的含氟环烯聚合物, 其通过凝胶渗透色谱法 (GPC), 以聚苯乙烯标准测定的重均分子量为 $500 \sim 1,000,000$ 。

11. 一种含有权利要求 1、2、5、7、8、9 或 10 中任意一项的含氟环烯聚合物的光学器件。

12. 一种含有权利要求 1、2、5、7、8、9 或 10 中任意一项的含氟环烯聚合物的薄膜和涂布材料以及使用该薄膜和涂布材料的照相胶片。

13. 一种光致抗蚀剂组合物, 其含有权利要求 1、2、5、7、8、9 或 10 中任意一项的含氟环烯聚合物。

14. 一种通过石印术形成图案的方法, 该方法使用了权利要求 12 或 13 中的薄膜、涂布材料或使用了该薄膜和涂布材料的照相胶片和光致抗蚀剂组合物中的至少一种。

含氟环烯聚合物，其环烯单体，聚合物制备方法及聚合物的应用技术领域

本发明涉及一种含氟环烯聚合物、其环烯单体及该聚合物的制备方法和用途。本发明尤其涉及一种含氟环烯聚合物，其具有优异的耐热性、耐光性和光透射性，被用作使用真空紫外光对半导体进行精加工的材料，以及一种用于制备所述聚合物的环烯单体、制备该聚合物的方法和该含氟环烯聚合物的用途，如光学器件、薄膜、涂布材料、照相胶片、光致抗蚀剂组合物和通过使用该光致抗蚀剂组合物的石印术来形成图案的方法。

背景技术

近年来，高度集成的半导体集成电路得到发展，大规模集成电路（LSI）或超大规模集成电路（VLSI）已被投入实际应用。对于此种用途，集成电路的最小图案趋于亚微米级区域且石印术技术趋于更加精细。为了形成精细的图案，关键是使用的石印术技术包括：在用抗蚀剂对其上形成有薄膜的基片进行涂布，在抗蚀剂涂布的基片上覆盖一个作为防尘膜的照相胶片以防止外部物质如灰尘等的粘附；进行曝光而形成希望图案的潜象；显影所述潜象而形成保护膜图案；使用保护膜图案作为印相幕罩进行干蚀刻；然后移去保护层得到希望的图案。

在石印术技术中，g-线（波长：436nm）或i-线（波长：365nm）紫外光被用作曝光用光，为使图案精细化，使用远紫外光、真空紫外光、电子束（EB）、X-光等具有更短波长的光作为曝光用光。特别是近年来，以激光束（波长为248nm的KrF受激激光束、波长为193nm的ArF受激激光束和波长为157nm的F₂受激激光束）作为曝光用光被受到注意，并且它们有望用于形成精细图案。

没有一种聚合物能够被具有短波长紫外区域的光透射，特别是如157nm的F₂激光束的真空紫外（VUV）区域，并且这种材料很难选择。

顺便指出，Bloomstein等报道MgF₂和CaF₂是有希望作为使用真空

紫外区域光的无机光学材料 (J. Vac. Sci. Technol. B15, 2112, 1997)。在该报道中, 还报道了作为有机聚合物材料, 特氟隆 (注册商标) 在透射率上优于 PMMA、PVC 和 PAA, 并且对于 $0.1\ \mu\text{m}$ 的膜厚, 它显示出约 83% 的透射率。还进一步报道了有关硅氧烷聚合物, 对于 $0.1\ \mu\text{m}$ 的膜厚, 甲基硅氧烷显示出约 79% 的透射率, 但是该透射率还不是很高。

抗蚀剂材料的例子包括: 含有降冰片烯与砜的具有双环结构的共聚物, 其中的降冰片烯含有双三氟甲基甲醇官能团 (ACS Symp. Ser. 706, 208, 1998); 含氟烯键式不饱和化合物单体如四氟乙烯和多环烯键式不饱和化合物单体如降冰片烯 (WO 00 / 17712) 的共聚物; 由引入有双三氟烷基甲醇 $-C(R_f)(R_{f'})OH$ (R_f 和 $R_{f'}$ 为相同的或不同的氟化烷基) 官能团的含烯键式双键化合物而得到的氟化聚合物; 以及该氟化聚合物与 TFE (WO 00/67072) 的共聚物。

尽管 OH 基趋于改善与硅基片的粘附力, 但位于氟原子附近的 OH 基的酸性增加从而与由酸分解导致凝胶化而产生的残余羧酸进行反应。

用于石印术的防尘膜如照相胶片含有一个照相胶片框, 该框由铝或其类似物以及透明膜制成, 所述透明膜是由将树脂如硝酸纤维素平铺于该框的一侧表面, 并通过在框的另一侧表面上涂布粘连剂而被安装在印相幕罩上而制成的。由于照相胶片可以防止外来物质由外部引入到电路图案的表面, 即使外来物质粘连在照相胶片膜上, 外来物质的图案也位于曝光焦点以外, 并且其不会转移, 从而基本不会产生问题。

如上所述, 随着集成电路最小图案的精细化, 促使了对具有更短波长的光的使用。因此, 促进了能经受更短波长曝光用光能量的薄膜材料的发展。例如, 当 KrF 受激激光被用作曝光用光源时, 含有在远紫外区具有相对较小吸收的含氟聚合物被用作照相胶片膜, 这些含氟聚合物如, 可商业获得的含氟树脂 CYTOP (商标名, 由 Asahi Glass Co., Ltd. 购得) 或可商业获得的含氟树脂 Teflon (注册商标) AF (商标名, 由美国杜邦公司购得), (日本特开平 39963 / 1991, 日本特开平 104155 / 1992 等)。

为了解决由含氟烯键式的不饱和化合物如四氟乙烯和偏二氟乙烯合成的含氟聚合物的光散射特点引起的光透射问题, 提出了由全氟双官能

的不饱和化合物单体经自由基环化聚合反应或由全氟环化单体经自由基聚合反应而得到全氟脂肪族环化聚合物(日本特开平 238111 / 1988, 131214 / 1989, 131215 / 1989, 67262 / 1991), 这些聚合物显示出对 193nm 紫外光的足够的透射性。另外, 还有报道将四氟乙烯和六氟化丙烯或具有硅氧烷键(WO 98 / 36324)的聚合物的共聚物薄膜用作用波长为 140nm—200nm 的紫外光作为曝光用光时的照相胶片膜。

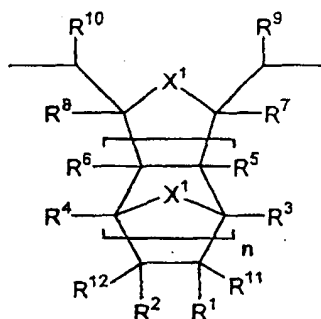
全氟脂肪族环化聚合物对 157nm 的真空紫外光的透射性相对较好, 但是由于其通过环化聚合反应合成, 必然使单体中所含的氟的量增加, 这将导致水排斥性的产生。对于由开环易位聚合获得的具有双键的聚合物, 其中在全氟脂肪族环化聚合物中的部分氟原子被氢原子或有机基团取代, 其对 157nm 的真空紫外光的透射性由于双键的吸收而降低, 并且吸收系数变得非常高。另外, 由于其在 157nm 处存在光吸收带, 在如光分解(光老化)的情况下其耐候性变得较差, 故该聚合物不能被使用。因此, 有待于进一步开发具有优异的耐候性和粘附性的并且其在 157nm 的真空紫外区域具有极低的光吸收系数聚合物。

为解决上述问题, 本发明人认真研究了具有优异的光透射性、光学性能、电性能、耐热性、对基片的粘附性和光电阻的氟化聚合物, 其可作为用于光学材料、薄膜、棱镜等的光学涂布材料或抗蚀剂材料的基础聚合物。结果, 本发明人发现了一种新型的含氟聚合物, 其满足作为光学材料、薄膜、棱镜等用的光学涂布材料或抗蚀剂材料所需的各种性质。基于此发现而完成了本发明。

即, 本发明的目的之一是提供一种新型的含氟聚合物, 其可用作光学材料、薄膜、棱镜等用的光学涂布材料或抗蚀剂材料, 并且其满足在不高于 193nm 的真空紫外区域的光透射, 尤其是在 157nm 真空紫外区域的光透射的要求, 并满足光学性能、电性能、耐热性、对基片的粘附性和耐光性的要求。本发明的另一目的是提供优选用于制备该聚合物的单体。本发明的再一目的是提供制备该聚合物的方法。本发明的另一目的是提供该聚合物的用途。

发明内容

根据本发明的含氟环烯聚合物，其特征是具有由以下结构式（1）所表示的重复单元结构，并对 157nm 的紫外光具有不大于 $3.0 \mu\text{m}^{-1}$ 的吸收系数；



(1)

其中， R^1 至 R^{12} 中的至少一个以及 X^1 为下列的氟或含氟基团，

R^1 至 R^{12} 各自为氟或含氟基团，该含氟基团选自具有 1~20 个碳原子的含氟烷基、具有 1~20 个碳原子的含氟芳基、具有 1~20 个碳原子的含氟和含硅的烷基、具有 1~20 个碳原子的含氟烷氧基、具有 2~20 个碳原子的含氟和含醚基的烷基、具有 2~20 个碳原子的含氟烷氧羰基、具有 2~20 个碳原子的含氟烷基羰基、具有 3~20 个碳原子的含氟和含酯基的烷基、具有 2~20 个碳原子的含氟和含羧基的烷基、具有 2~20 个碳原子的含氟和含氰基的烷基、具有 1~20 个碳原子的含氟和含氯烷基、具有 1~20 个碳原子的含氟和含溴烷基、具有 1~20 个碳原子的含氟和含碘烷基，

X^1 为含氟基团，其选自 $-\text{CR}^a\text{R}^b-$ 、 $-\text{NR}^a-$ 和 $-\text{PR}^a-$ （满足 $-\text{CR}^a\text{R}^b-$ 中的 R^a 和 R^b 的至少一个以及 $-\text{NR}^a-$ 和 $-\text{PR}^a-$ 中的 R^a 各自选自氟、具有 1~20 个碳原子的含氟烷基、具有 1~20 个碳原子的含氟和含硅烷基、具有 1~20 个碳原子的含氟烷氧基、具有 2~20 个碳原子的含氟和含醚基的烷基、具有 2~20 个碳原子的含氟烷氧羰基、具有 2~20 个碳原子的含氟烷基羰基、具有 3~20 个碳原子的含氟和含酯基的烷基、具有 2~20 个碳原子的含氟和含羧基的烷基、具有 2~20 个碳原子的含氟和含氰基的烷基、具有 1~20 个碳原子的含氟和含氯烷基、具有 1~20 个碳原子的含氟和含溴烷基、具有 1~20 个碳原子的含氟和含碘烷基），

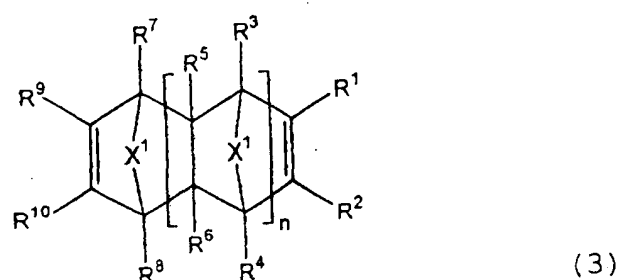
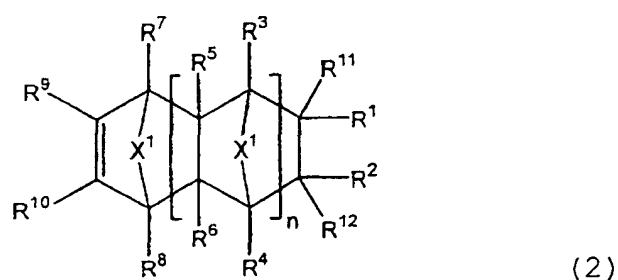
结构式（1）中的除了各自为氟或含氟基团的 R^1 至 R^{12} 外的 R^1 至 R^{12} 各自为氢或选自下列基团：具有 1~20 个碳原子的烷基、具有 1~20 个

碳原子的含硅烷基、具有 1~20 个碳原子的烷氧基、具有 2~20 个碳原子的烷氧羰基、羰基、具有 2~20 个碳原子的烷基羰基、氰基、具有 2~20 个碳原子的含氰基的烷基、具有 3~20 个碳原子的含酯基的烷基、具有 2~20 个碳原子的含醚基的烷基、羟基羰基、具有 2~20 个碳原子的含羧基的烷基、羟基、具有 1~20 个碳原子的含羟基的烷基、氯、溴、碘、具有 1~20 个碳原子的含氯烷基、具有 1~20 个碳原子的含溴烷基、具有 1~20 个碳原子的含碘烷基的基团，

当 X^1 为含氟基团以外的基团时， R^a 和 R^b 各自为氢或选自以下的一种基团：具有 1~20 个碳原子的烷基、具有 1~20 个碳原子的含硅烷基、具有 1~20 个碳原子的烷氧基、具有 2~20 个碳原子的烷氧羰基、羰基、具有 2~20 个碳原子的烷基羰基、氰基、具有 2~20 个碳原子的含氰基的烷基、具有 3~20 个碳原子的含酯基的烷基、具有 2~20 个碳原子的含醚基的烷基、羟基羰基、具有 2~20 个碳原子的含羧基的烷基、羟基、具有 1~20 个碳原子的含羟基的烷基、氯、溴、碘、具有 1~20 个碳原子的含氯烷基、具有 1~20 个碳原子的含溴烷基、具有 1~20 个碳原子的含碘烷基的基团，并且， X^1 可以选自—O—和—S—，

R^1 、 R^2 、 R^{11} 和 R^{12} 中的至少两个相互键连形成环状结构，并且， n 为 0 或 1~3 的整数。

根据本发明的含氟环烯聚合物的环烯单体由下列结构式 (2) 或 (3) 代表：



其中，结构式(2)中的 R^1 至 R^{12} 中的至少一个和 X^1 以及结构式(3)中的 R^1 至 R^{10} 中的至少一个和 X^1 各自为氟或含氟基团，

结构式(2)中的 R^1 至 R^{12} 以及结构式(3)中的 R^1 至 R^{10} 各自为氟或选自含氟基团：具有 1~20 个碳原子的含氟烷基、具有 1~20 个碳原子的含氟芳基、具有 1~20 个碳原子的含氟和含硅烷基、具有 1~20 个碳原子的含氟烷氧基、具有 2~20 个碳原子的含氟和含醚基的烷基、具有 2~20 个碳原子的含氟烷氧羰基、具有 2~20 个碳原子的含氟烷基羰基、具有 3~20 个碳原子的含氟和含醚基的烷基、具有 2~20 个碳原子的含氟和含羧基的烷基、具有 2~20 个碳原子的含氟和含氰基的烷基、具有 1~20 个碳原子的含氟和含氯烷基、具有 1~20 个碳原子的含氟和含溴烷基、具有 1~20 个碳原子的含氟和含碘烷基，

结构式(2)以及结构式(3)中的 X^1 为含氟基团，其选自 $-CR^aR^b-$ 、 $-NR^a-$ 和 $-PR^a-$ (满足 $-CR^aR^b-$ 中的 R^a 和 R^b 的至少一个以及 $-NR^a-$ 和 $-PR^a-$ 中的 R^a 各自选自氟、具有 1~20 个碳原子的含氟烷基、具有 1~20 个碳原子的含氟和含硅烷基、具有 1~20 个碳原子的含氟烷氧基、具有 2~20 个碳原子的含氟和含醚基的烷基、具有 2~20 个碳原子的含氟烷氧羰基、具有 2~20 个碳原子的含氟烷基羰基、具有 3~20 个碳原子的含氟和含酯基的烷基、具有 2~20 个碳原子的含氟和含羧基的烷基、具有 2~20 个碳原子的含氟和含氰基的烷基、具有 1~20 个碳原子的含氟和含氯烷基、具有 1~20 个碳原子的含氟和含溴烷基、具有 1~20 个碳原子的含氟和含碘烷基)，

结构式(2)中的除了各自为氟或含氟基团的 R^1 至 R^{12} 外的 R^1 至 R^{12} 以及结构式(3)中的除了各自为氟或含氟基团的 R^1 至 R^{10} 外的 R^1 至 R^{10} 各自为氢或选自下列基团：具有 1~20 个碳原子的烷基、具有 1~20 个碳原子的含硅烷基、具有 1~20 个碳原子的烷氧基、具有 2~20 个碳原子的烷氧羰基、羰基、具有 2~20 个碳原子的烷基羰基、氰基、具有 2~20 个碳原子的含氰基的烷基、具有 3~20 个碳原子的含酯基的烷基、具有 2~20 个碳原子的含醚基的烷基、羟基羰基、具有 2~20 个碳原子的含羧基的烷基、羟基、具有 1~20 个碳原子的含羟基的烷基、氯、溴、

碘、具有 1~20 个碳原子的含氟烷基、具有 1~20 个碳原子的含溴烷基、具有 1~20 个碳原子的含碘烷基的基团，

其中， X^1 是结构式 (2) 和 (3) 中的除含氟基以外的基团， R^a 和 R^b 各自为氢或选自以下的一种基团：具有 1~20 个碳原子的烷基、具有 1~20 个碳原子的含硅烷基、具有 1~20 个碳原子的烷氧基、具有 2~20 个碳原子的烷氧羰基、羰基、具有 2~20 个碳原子的烷基羰基、氰基、具有 2~20 个碳原子的含氰基的烷基、具有 3~20 个碳原子的含酯基的烷基、具有 2~20 个碳原子的含醚基的烷基、羟基羰基、具有 2~20 个碳原子的含羧基的烷基、羟基、具有 1~20 个碳原子的含羟基的烷基、氯、溴、碘、具有 1~20 个碳原子的含氟烷基、具有 1~20 个碳原子的含溴烷基、具有 1~20 个碳原子的含碘烷基的基团，并且， X^1 可以选自 $-O-$ 和 $-S-$ ，

R^1 、 R^2 、 R^{11} 和 R^{12} 中的至少两个相互键连形成环状结构，并且， n 为 0 或 1~3 的整数。

根据本发明的制备含氟环烯聚合物的方法包括：将至少一种由结构式 (2) 或 (3) 所代表的环烯单体进行开环易位聚合，然后将获得的开环易位聚合物进行加氢、氟化氢加成和氟加成中的至少一种反应。

在根据本发明的含氟环烯聚合物中，由结构式 (1) 代表的重复单元结构具有以下特点：在每个单元结构的末端键连有甲基的分子模型和在具有与前述分子模型相同的碳骨架结构，但其中氟被氢取代的分子模型之间的 HOMO 分子轨道能量差为 0.2eV~1.5eV。

在环烯单体中，结构式 (2) 中的 R^1 至 R^{12} 中含有的总氟原子数目以及结构式 (3) 中的 R^1 至 R^{10} 中含有的总氟原子数目均不少于 3。

根据本发明的含氟环烯聚合物优选为使用两种或多种由结构式 (2) 或 (3) 所代表的并且在 R^1 、 R^2 、 R^{11} 、 R^{12} 和 n 中至少有一个不相同的环烯单体作为起始单体而获得。该含氟环烯聚合物也优选为使用至少一种结构式 (2) 或 (3) 的环烯单体，其中， X^1 为 $-CR^aR^b-$ 以及至少一种结构式 (2) 或 (3) 的环烯单体，其中， X^1 为 $-O-$ 作为起始原料来制得。该含氟环烯聚合物也可使用由结构式 (2) 或 (3) 代表的环烯单体和含

氟单环烯烃作为起始原料来制备。

根据本发明的含氟环烯聚合物通过凝胶渗透色谱法 (GPC)，以聚苯乙烯标准测定的重均分子量(M_w)为 500~1,000,000。

根据本发明的光学器件、薄膜和涂布材料各自含有含氟环烯聚合物。根据本发明的照相胶片使用含有含氟环烯聚合物的薄膜。根据本发明的光致抗蚀剂组合物含有该含氟环烯聚合物。

根据本发明的使用石印术形成图案的过程使用了光学器件、薄膜、涂布材料、照相胶片和光致抗蚀剂组合物中的任意一种。

附图说明

图 1 为实施例 1 和实施例 2 的含氟环烯聚合物的 VUV 光谱。

图 2 为实施例 8 和实施例 9 的含氟环烯聚合物的 VUV 光谱。

图 3 为实施例 8 的含氟环烯聚合物的 ^{13}C -NMR 谱。

图 4 为实施例 9 的含氟环烯聚合物的 ^{13}C -NMR 谱。

图 5 为由实施例 14 的含氟环烯聚合物制成的照相胶片膜的 VUV 光谱。

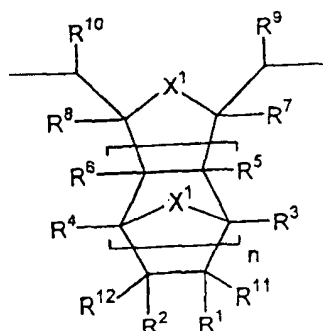
图 6 为照相胶片的一个简单结构示意图。其中，1 代表照相胶片膜，2 代表膜粘合剂，3 代表框架，4 代表印相幕罩粘合剂，5 代表衬垫，6 代表内壁粘合剂。

具体实施方式

根据本发明的含氟环烯聚合物，下面将对聚合物的环烯单体、制备该聚合物的方法和该聚合物的使用作详细的说明。

含氟环烯聚合物

根据本发明的含氟环烯聚合物至少具有一个由下列结构式 (1) 所代表的在聚合物重复单元中的单元结构。



(1)

在结构式(1)中, R^1 至 R^{12} 中的至少一个以及 X^1 为氟或含氟基团。

当 R^1 至 R^{12} 中的至少一个为氟或含氟基团时, R^1 至 R^{12} 各自为氟或选自以下含氟基团: 具有 1~20 个碳原子的含氟烷基, 如氟甲基、二氟甲基、三氟甲基、三氟乙基、五氟乙基、六氟异丙基、七氟异丙基、七氟丙基、六氟-2-甲基异丙基、九氟丁基或全氟环戊基;

具有 1~20 个碳原子的含氟芳基, 如, 五氟苯基或六氟萘基;

具有 1~20 个碳原子的含氟和含硅烷基, 如三氟丙基二甲基硅基、三(三氟甲基)硅基或全氟辛基二(三氟甲基)硅基;

具有 1~20 个碳原子的含氟烷氧基, 如, 三氟甲氧基、三氟乙氧基、五氟丙氧基、五氟丁氧基、六氟-2-甲基异丙基、六氟丁氧基、全氟环戊氧基、四氟吡喃-2-氧基或全氟呋喃-2-基氧基;

具有 2~20 个碳原子的含氟和含醚基的烷基, 如, 三氟甲氧基甲基、三氟乙氧基甲基、五氟丙氧基甲基、五氟丁氧基甲基、六氟-2-甲基异丙氧基甲基、七氟丁氧基甲基、2, 2-二(三氟甲基)二氧戊环甲基、四氟吡喃-2-基氧基甲基或全氟呋喃-2-基氧基甲基;

具有 2~20 个碳原子的含氟烷氧羰基, 如, 三氟甲氧基羰基、三氟乙氧基羰基、五氟丙氧基羰基、五氟丁氧基羰基、六氟-2-甲基异丙氧基羰基、七氟丁氧基羰基、全氟环戊氧基羰基、四氟吡喃-2-基氧基羰基或全氟呋喃-2-基氧基羰基;

具有 2~20 个碳原子的含氟烷基羰基, 如, 三氟甲基羰基、三氟乙基羰基、五氟丙基羰基、五氟丁基羰基、六氟-2-甲基异丙基羰基、七氟丁基羰基、全氟环戊基羰基、四氟吡喃-2-基羰基或全氟呋喃-2-基羰基;

具有 3~20 个碳原子的含氟和含醚基的烷基, 如, 碳三氟甲氧基甲基、碳三氟乙氧基甲基、碳五氟丙氧基甲基、碳五氟丁氧基甲基、碳(六氟-2-甲基异丙氧基)甲基、碳七氟丁氧基甲基、碳全氟环戊基甲基、碳四氟吡喃-2-基氧基甲基或碳全氟呋喃-2-基氧基甲基;

具有 2~20 个碳原子的含氟和含羧基的烷基, 如, 羧基三氟甲基、羧基四氟乙基、羧基六氟异丙基、羧基六氟-2-甲基异丙基或羧基五氟

环丙基;

具有 2~20 个碳原子的含氟和含氰基的烷基, 如, 1-氰基四氟乙基或 1-氰基六氟丙基; 以及

具有 1~20 个碳原子的含氟和含氯烷基、具有 1~20 个碳原子的含氟和含溴烷基、具有 1~20 个碳原子的含氟和含碘烷基, 如溴三氟乙基、溴四氟乙基、2-溴四氟异丙基和六氟-2-溴乙基异丙基。

当至少一个 X^1 为含氟基团时, X^1 为选自如 $-CR^aR^b-$ 、 $-NR^a-$ 和 $-PR^a-$ 中的含氟基团。

$-CR^aR^b-$ 中的 R^a 和 R^b 的至少一个以及 $-NR^a-$ 和 $-PR^a-$ 中的 R^a 各自选自氟、具有 1~20 个碳原子的含氟烷基、具有 1~20 个碳原子的含氟和含硅烷基、具有 1~20 个碳原子的含氟烷氧基、具有 1~20 个碳原子的含氟和含醚基的烷基、具有 1~20 个碳原子的含氟烷氧羰基、具有 1~20 个碳原子的含氟烷基羰基、具有 1~20 个碳原子的含氟和含酯基的烷基、具有 1~20 个碳原子的含氟和含羧基的烷基、具有 1~20 个碳原子的含氟和含氰基的烷基、具有 1~20 个碳原子的含氟和含氯烷基、具有 1~20 个碳原子的含氟和含溴烷基、具有 1~20 个碳原子的含氟和含碘烷基。这些基团的例子包括与先前描述的 R^1 和 R^2 相同的含氟基团。

当结构式(2)中的 R^1 至 R^{12} 中的两个或多个各自为氟或含氟基团时, 它们可以相同或不同, 当结构式(1)中的两个或多个 X^1 各自为含氟基团时, 它们可以相同或不同。

在结构式(1)中的除了各自为氟或含氟基团的 R^1 至 R^{12} 外的 R^1 至 R^{12} 各自为氢、氯、溴、碘或选自下列的基团:

具有 1~20 个碳原子的烷基, 如, 甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、环己基或 menthyl 孟基;

具有 1~20 个碳原子的含硅烷基, 如, 三甲基硅基、二甲基乙基硅基或二甲基环戊基硅基;

具有 1~20 个碳原子的烷氧基, 如, 甲氧基、乙氧基、异丙氧基、叔丁氧基或 menthoxy 孟氧基;

具有 2~20 个碳原子的烷氧羰基, 如, 甲氧基羰基、乙氧基羰基、

正丙氧基羰基、异丙氧基羰基、正丁氧基羰基、叔丁氧基羰基、环己氧基羰基、四氢吡喃-2-基氧基羰基、四氢呋喃-2-基氧基羰基、1-乙氧基乙氧基羰基或1-丁氧基乙氧基羰基；

羰基；

具有 2~20 个碳原子的烷基羰基，如，甲基羰基、乙基羰基、正丙基羰基、异丙基羰基、正丁基羰基、叔丁基羰基、环己基羰基、四氢吡喃-2-基羰基、四氢呋喃-2-基羰基；

氰基；

具有 2~20 个碳原子的含氰基的烷基，如，氰基甲基、氰基以及、氰基丙基、氰基丁基或氰基己基；

具有 3~20 个碳原子的含酯基的烷基，如，碳甲氧基甲基、碳乙氧基甲基、碳丙氧基甲基、碳丁氧基甲基、碳（2-甲基异丙氧基）甲基、碳丁氧基乙基、碳环戊基甲基、碳四氢吡喃-2-基氧基甲基或碳四氢呋喃-2-基氧基甲基；

具有 2~20 个碳原子的含醚基的烷基，如，甲氧基甲基、乙氧基甲基、丙氧基甲基、丁氧基甲基、2-甲基异丙氧基甲基、丁氧基甲基、2,2-二甲基二氧戊环甲基、四氢吡喃-2-基氧基甲基或四氢呋喃-2-基氧基甲基；

羟基羰基；

具有 2~20 个碳原子的含羧基的烷基，例如，羧甲基、羧乙基或羧丙基；

羟基；

具有 1~20 个碳原子的含羧基的烷基，如，羟甲基、羟乙基、羟丙基、羟丁基、羟己基、甲醇或糖类（如，葡萄糖）；以及

具有 1~20 个碳原子的含氯的烷基，具有 1~20 个碳原子的含溴的烷基，具有 1~20 个碳原子的含碘的烷基，如氯甲基、溴甲基、碘甲基、二氯甲基、二溴甲基、二碘甲基、三氯甲基、三溴甲基和三碘甲基。

当 X^1 为非含氟基团时， R^a 和 R^b 各自为如，氢、氯、溴、碘或选自：具有 1~20 个碳原子的烷基、具有 1~20 个碳原子的含硅烷基、具有 1~

20个碳原子的烷氧基、具有2~20个碳原子的烷氧羰基、羰基、具有2~20个碳原子的烷基羰基、氰基、具有2~20个碳原子的含氰基的烷基、具有3~20个碳原子的含酯基的烷基、具有2~20个碳原子的含醚基的烷基、羟基羰基、具有2~20个碳原子含羧基的烷基、羟基、具有1~20个碳原子的含羟基的烷基、具有1~20个碳原子的含氟烷基、具有1~20个碳原子的含溴烷基、具有1~20个碳原子的含碘烷基。这些基团的例子包括如前所述的 R^1 和 R^2 的不含氟的基团。 X^1 可以为—O—或—S—。

当 X^1 为非含氟基团时，其优选为—O—或—CH₂—

当 R^1 至 R^{12} 和 X^1 中的两个或多个基团为除氟或含氟基团以外时，它们可以相同或不同。

R^1 、 R^2 、 R^{11} 和 R^{12} 中的至少两个相互键连形成环状结构

n 为0或1~3的整数，优选为0或1。

本发明的含氟环烯聚合物可以仅由结构式(1)代表的重复单元结构制得，或其可以含有与结构式(1)代表的重复单元结构不同的重复单元结构。

在本发明的含氟环烯聚合物中，在结构式(1)代表的重复单元结构中， R^1 至 R^{12} 中含的氟原子总数优选为不小于3。

如果氟原子总数为1或2，则由氟原子的诱导效应产生的紫外吸收波长向短波长位移不理想。因此，对157nm的光透射没有改善，并且吸收系数有时会变得高于 $3\mu\text{m}^{-1}$ 。所以氟原子的总数优选为3~30。

除结构式(1)表示的重复单元以外的重复单元结构例如为，由含氟或不含氟的环烯得到的重复单元结构，该环烯可与由下面结构式(2)或(3)所示的环烯在至少有一个环烯是由结构式(2)或(3)代表的易位聚合反应中一同使用。

本发明的含氟环烯聚合物优选为只含有一种由结构式(1)所代表的单元结构；或优选为含有两种或多种单元结构，这些结构与结构式(1) R^1 至 R^{12} 、 X^1 和 n 中的至少一种不同；或优选为含有至少一种单元结构，其中结构式(1)中的 X^1 为—O—；或优选为含有结构式(1)代表的单元结构以及有含氟单环烯烃得到的单元结构。

当薄膜如照相胶片膜被连接或压接在一个铝制框架上时，含有两种或多种与结构式(1) R^1 至 R^{12} 、 X^1 和 n 中的至少一个不同的单元结构的含氟环烯聚合物，以及含有至少一种在结构式(1)中的 X^1 为 $-CR^aR^b-$ 的单元结构和在结构式(1)中的 X^1 为 $-O-$ 的单元结构的含氟环烯聚合物具有优异的对金属框架的粘附力。另外，当这些聚合物被涂布在硅晶片上用作光致抗蚀剂并进行曝光时，它们显示出优异的对晶片的粘附力。另外，光致抗蚀剂的分辨率或其在碱性显影溶液中的溶解性（显影性质）可以通过改变上述单元结构的比例而被任意设定，并且可以对抗蚀剂的性质进行适当的选择。特别是对于改善键合性、粘附性和显影性， X^1 优选为 $-O-$ 。

除结构式(1)所代表的重复单元结构外，重复单元结构可以被含在含氟环烯聚合物中，其含量不超过 90mol%，优选为不超过 30mol%。

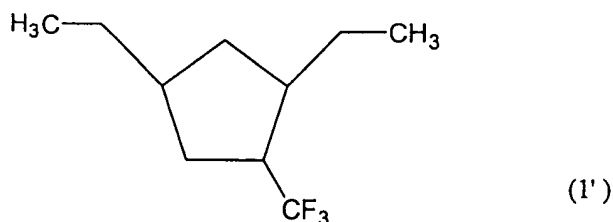
本发明的含氟环烯聚合物通过凝胶渗透色谱法（GPC），以聚苯乙烯标准测定的重均分子量（MW）为 500~1,000,000，优选为 3,000~500,000。聚合物的分子重量分布 M_w / M_n 的优选范围是 1.0~3.0。

如果重均分子量 M_w 低于 500，则显示不出聚合物的性质，并且光电阻有时会变差。如果重均分子量 M_w 高于 1,000,000，则由于流动性的降低导致的坏的影响有时会被施加于薄膜、涂布材料和光致抗蚀剂材料的成膜性质或旋转涂布（spin-coating）性质上。类似的，如果分子重量分布 M_w / M_n 大于 3.0，坏的影响有时会被施加于薄膜如照相胶片膜、涂布材料和光致抗蚀剂材料的成膜性质或旋转涂布性质上。

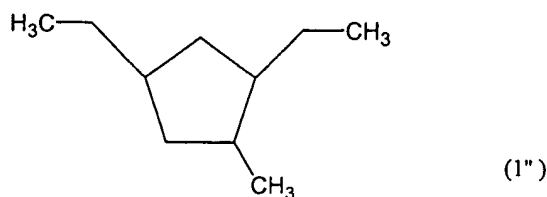
在本发明的含氟环烯聚合物中，由结构式(1)代表的重复单元结构优选为具有以下特点：在每个单元结构的末端键连有甲基的分子模型和在具有与前述分子模型相同的碳骨架结构，但其中氟被氢取代的分子模型之间的 HOMO 分子轨道能量差为 0.2eV~1.5eV。

这里所用的“HOMO”意为“最高占据分子轨道”，HOMO 能量的差值为，如，根据半经验轨道方法（PM3 方法）计算出的分子模型（化学结构式(1')）的 HOMO 能量与分子模型（化学结构式(1'')）的 HOMO 能量的差值，其中，化学结构式(1')中，结构式(1)中的重复结构单

元的两端被开环易位聚合物的氢化聚合物的甲基封端，且 R^2 为 CF_3 ， X^1 为 CH_2 ，其余为氢， n 为 0；化学式 (1'') 中的对应于化学结构式 (1') 的分子模型中的氟被氢取代。



(分子模型，其中，结构式 (1) 中的重复结构单元的两端被开环易位聚合物的氢化聚合物的甲基封端，且 R^2 为 CF_3 ， X^1 为 CH_2 ，其余为氢， n 为 0。)



(分子模型，其中，结构式 (1) 中的重复结构单元的两端被开环易位聚合物的氢化聚合物的甲基封端，氟被开环易位聚合物的氢化聚合物的氢取代，且 R^2 为 CF_3 ， X^1 为 CH_2 ，其余为氢， n 为 0。)

当 HOMO 能量差在 0.2eV~1.5eV 的范围内时，含氟聚合物在 157nm 的真空紫外光处的吸收系数变为不大于 $3.0 \mu m^{-1}$ 。结构单元的分子模型的 HOMO 能量差可以很好地表示吸收系数的程度。

本发明的含氟聚合物在 157nm 的真空紫外光处的吸收系数不大于 $3.0 \mu m^{-1}$ 。如果在此波长处的吸收系数超过 $3.0 \mu m^{-1}$ 时，由于吸收的光能使抗蚀剂的光电阻降低而使聚合物受到损坏或当用于照相胶片膜等时导致显著的光能量的损失，因此在半导体制造中产生问题。另外，由于光吸收产生的光能量损失而不能获得在半导体生产中等能够形成极精细图

案的光量，因此，可能会产生聚合物不能应用于使用真空紫外光的石印术的问题。

在本发明中，吸收系数由下列对数方程代表：

$$\text{吸收系数} (\mu \text{ m}^{-1}) = \text{Log}_{10} [T_0 / T_s] / t_s \quad (1)$$

方程(1)中，吸收系数的单位表示为膜厚或形成于 CaF_2 基片上的旋转涂膜的厚度 $\mu \text{ m}$ 的倒数， T_0 为空白透射率，即，当样品为膜时， T_0 为空气中的透射率，当样品为形成于 CaF_2 基片上的旋转涂膜时， T_0 为未涂布基片的透射率，即在涂布前测定的透射率。 T_s 为样品膜或涂布于 CaF_2 基片上的样品的透射率。这些透射率可通过真空紫外光谱测定。 t_s 为样品膜或涂布于 CaF_2 基片上的样品的厚度，用 $\mu \text{ m}$ 表示。

本发明的含氟环烯聚合物具有在从可见光到真空紫外光的广阔区域内的优异的光透射率并具有低的光折射指数。在可见光区域的折射指数不大于 1.50。

该含氟环烯聚合物在可见光区域的光透射率为 95~100%，在 KrF 受基激光器或 ArF 受基激光器产生的紫外光区域的光透射率为 80~100%。

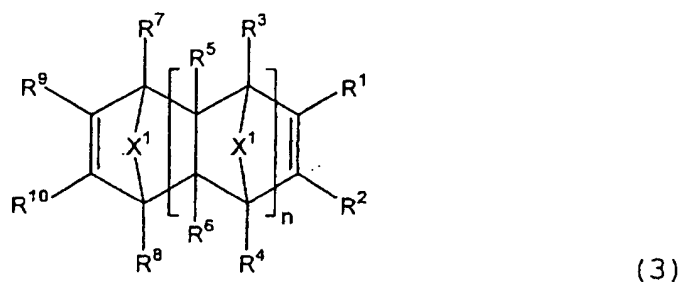
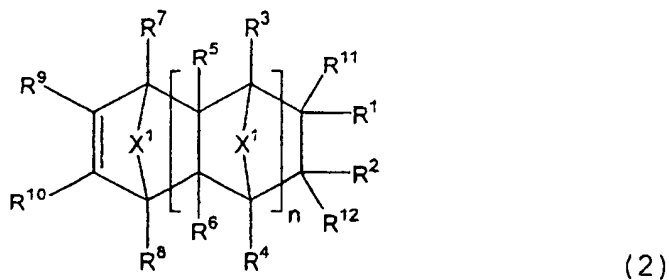
玻璃化转变温度 (T_g) 是聚合物耐热性的一个指标，其取决于聚合物的结构或分子量。可以设计出一种 T_g 不低于 100℃ 的含氟环烯聚合物。具有高 T_g 的聚合物由于其光性能和热性能而可被用作光学器件。另外，对环烯聚合物的设计有可能赋予该含氟环烯聚合物化学稳定性和耐水性。

本发明的具有至少一个结构式(1)代表的重复单元结构的含氟环烯共聚物的制备如，通过将至少一种由结构式(2)或(3)代表的环烯单体进行开环易位聚合，然后将得到的开环易位聚合物进行加氢反应、氟化氢加成反应和氟加成反应中的至少一种反应。

下面，对用于合成本发明含氟环烯聚合物的优选单体进行说明。

环烯单体

本发明的含氟环烯聚合物的环烯单体由以下结构式(2)或(3)表示：



在结构式(2)中, R¹至R¹²中的至少一个和X¹为氟或含氟基团, 在结构式(3)中, R¹至R¹⁰和X¹中的至少一个为氟或含氟基团。

当结构式(2)的R¹至R¹²中至少一个以及结构式(3)的R¹至R¹⁰中至少一个各自为氟或含氟基团时, R¹至R¹²以及R¹至R¹⁰各自为, 如, 选自以下的氟或含氟基团: 具有1~20个碳原子的含氟烷基、具有1~20个碳原子的含氟芳基、具有1~20个碳原子的含氟和含硅烷基、具有1~20个碳原子的含氟和含硅烷基、具有2~20个碳原子的含氟和含醚基的烷基、具有2~20个碳原子的含氟烷氧羰基、具有2~20个碳原子的含氟烷基羰基、具有3~20个碳原子的含氟和含酯基的烷基、具有2~20个碳原子的含氟和含羧基的烷基、具有2~20个碳原子的含氟和含氰基的烷基、具有1~20个碳原子的含氟和含氯烷基、具有1~20个碳原子的含氟和含溴烷基、具有1~20个碳原子的含氟和含碘烷基。这些基团的例子包括与前面已经提到的结构式(1)中的R¹至R¹²相同的含氟基团。

当结构式(2)和(3)中的至少一个X¹为含氟基团是, X¹选自如—CR^aR^b—、—NR^a—和—PR^a—的含氟基团。

—CR^aR^b—中的R^a和R^b的至少一个以及—NR^a—和—PR^a—中的R^a各自选自氟、具有1~20个碳原子的含氟烷基、具有1~20个碳原子的含氟和含硅烷基、含氟烷氧基、具有1~20个碳原子的含氟和含醚基的烷基、具有2~20个碳原子的含氟烷氧羰基、具有2~20个碳原子的含

氟烷基羰基、具有 3~20 个碳原子的含氟和含酯基的烷基、具有 2~20 个碳原子的含氟和含羧基的烷基、具有 2~20 个碳原子的含氟和含氰基的烷基、具有 1~20 个碳原子的含氟和含氯烷基、具有 1~20 个碳原子的含氟和含溴烷基、具有 1~20 个碳原子的含氟和含碘烷基。这些基团的例子包括与前面已经提到的结构式(1)中的 R^1 至 R^{12} 相同的含氟基团。

当结构式(2)中的 R^1 至 R^{12} 中的两个或多个各自为氟或含氟基团时，它们可以相同或不同，当结构式(2)中的两个或多个 X^1 各自为含氟基团时，它们可以相同或不同。当结构式(3)中的 R^1 至 R^{10} 中的两个或多个各自为氟或含氟基团时，它们可以相同或不同，当结构式(3)中的两个或多个 X^1 各自为含氟基团时，它们可以相同或不同。

结构式(2)中的除了各自为氟或含氟基团的 R^1 至 R^{12} 外的 R^1 至 R^{12} 以及结构式(3)中的除了各自为氟或含氟基团的 R^1 至 R^{10} 外的 R^1 至 R^{10} 各自选自如，氢、具有 1~20 个碳原子的烷基、具有 1~20 个碳原子的含硅烷基、具有 1~20 个碳原子的烷氧基、具有 2~20 个碳原子的烷氧羰基、羰基、具有 2~20 个碳原子的烷基羰基、氰基、具有 2~20 个碳原子的含氰基的烷基、具有 3~20 个碳原子的含酯基的烷基、具有 2~20 个碳原子的含醚基的烷基、羟基羰基、具有 2~20 个碳原子的含羧基的烷基、羟基、具有 1~20 个碳原子的含羟基的烷基、氯、溴、碘、具有 1~20 个碳原子的含氯烷基、具有 1~20 个碳原子的含溴烷基、具有 1~20 个碳原子的含碘烷基。这些基团的例子包括与前面已经提到的结构式(1)中的 R^1 至 R^{12} 相同的不含氟基团。

当结构式(2)和(3)中的 X^1 为含氟基团以外的基团时， R^a 和 R^b 各自为氢、氯、溴、碘、具有 1~20 个碳原子的烷基、具有 1~20 个碳原子的含硅烷基、具有 1~20 个碳原子的烷氧基、具有 2~20 个碳原子的烷氧羰基、羰基、具有 2~20 个碳原子的烷基羰基、氰基、具有 2~20 个碳原子的含氰基的烷基、具有 3~20 个碳原子的含酯基的烷基、具有 2~20 个碳原子的含醚基的烷基、羟基羰基、具有 2~20 个碳原子的含羧基的烷基、羟基、具有 1~20 个碳原子的含羟基的烷基、具有 1~20 个碳原子的含氯烷基、具有 1~20 个碳原子的含溴烷基、具有 1~20 个

碳原子的含碘烷基的基团，这些基团的例子包括与前面已经提到的结构式 (1) 中的 R^1 至 R^{12} 相同的不含氟基团。

X^1 可以选自 $-O-$ 和 $-S-$ ，

n 为 0 或 1~3 的整数。

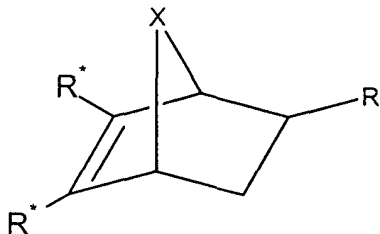
当 X^1 为非含氟基团时， X^1 优选为 $-O-$ 或 $-CH_2-$ 。

当结构式 (2) 的 R^1 至 R^{12} 中有两个或多个基团为非氟或非含氟基团时，它们可以相同或不同，当结构式 (2) 的 X^1 中有两个或多个基团为非氟或非含氟基团时，它们可以相同或不同；当结构式 (3) 的 R^1 至 R^{10} 中有两个或多个基团为非氟或非含氟基团时，它们可以相同或不同，当结构式 (3) 的 X^1 中有两个或多个基团为非氟或非含氟基团时，它们可以相同或不同。

在结构式 (2) 中， R^1 、 R^2 、 R^{11} 和 R^{12} 可以相互键连形成环状结构，并且在结构式 (2) 中， R^1 和 R^2 可以相互键连形成环状结构。

由结构式 (2) 表示的环烯单体包括：5-三氟甲基二环 [2.2.1] 庚-2-烯、5-三氟甲基-7-氧二环 [2.2.1] 庚-2-烯、5, 6-二氟-5, 6-双三氟甲基二环 [2.2.1] 庚-2-烯、5, 6-二氟-5-三氟甲基-6-五氟二环 [2.2.1] 庚-2-烯、5-氟-5-五氟乙基-6, 6-双三氟甲基二环 [2.2.1] 庚-2-烯、5, 6-二氟-5-三氟甲基-6-七氟异丙基二环 [2.2.1] 庚-2-烯、5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9-八氟三环 [5.2.1.0^{5,9}] 癸-2-烯和 5, 6-二(九氟丁基)二环 [2.2.1] 庚-2-烯。

例如，它们可为下列结构



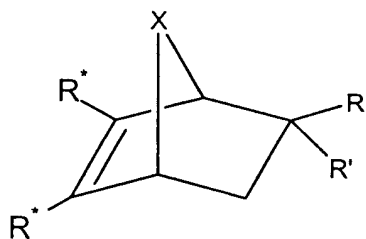
其中， X 为 CH_2 、 CF_2 、 $C(CF_3)_2$ 、 O 或 S ，

R 为 F 、 CF_3 、 CF_2CF_3 、 C_3F_7 、 C_4F_9 、 $CF(CF_3)_2$ 、 $C(CF_3)_3$ 、 C_6F_{11} 、 C_6F_5 、 $Si(CF_3)_3$ 、 OCF_3 、 $COOCF_3$ 、 $COOCCH_3(CF_3)_2$ 、 $COOC(CF_3)_3$ 、 $COOC_2F_5(C_5H_8)$ 、

CF_2OCF_3 、 CF_2OH 、 $\text{CF}_2\text{OCOCF}_3$ 、 CF_2COOH 或 CF_2CN ,

R^* 为 H、R、 CH_3 、 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 、 OCH_3 、 CH_2OH 、 COOCH_3 、 $\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{COOC}_2\text{H}_5(\text{C}_5\text{H}_8)$ 、 CH_2OCH_3 、 $\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$ 、 COOH 、 CN 、 OH 或 Br , 且

R 和 R^* 相互独立。



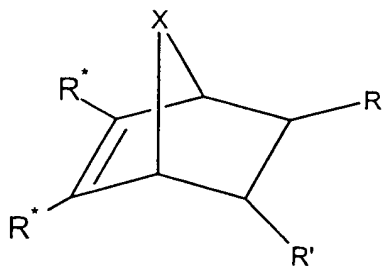
其中, X 为 CH_2 、 CF_2 、 $\text{C}(\text{CF}_3)_2$ 、O 或 S,

R 为 F、 CF_3 、 CF_2CF_3 、 C_3F_7 、 C_4F_9 、 $\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{C}(\text{CF}_3)_3$ 、 C_6F_{11} 、 C_6F_5 、 $\text{Si}(\text{CF}_3)_3$ 、 OCF_3 、 COOCF_3 、 $\text{COOCCH}_3(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{COOC}(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{COOC}_2\text{F}_5(\text{C}_5\text{H}_8)$ 、 CF_2OCF_3 、 CF_2OH 、 $\text{CF}_2\text{OCOCF}_3$ 、 CF_2COOH 或 CF_2CN ,

R' 为 R、 CH_3 、 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 、 OCH_3 、 CH_2OH 、 COOCH_3 、 $\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{COOC}_2\text{H}_5(\text{C}_5\text{H}_8)$ 、 CH_2OCH_3 、 $\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$ 、 COOH 、 CN 、 OH 或 Br ,

R^* 为 H 或 R' , 且

R、 R' 和 R^* 相互独立。



其中, X 为 CH_2 、 CF_2 、 $\text{C}(\text{CF}_3)_2$ 、O 或 S,

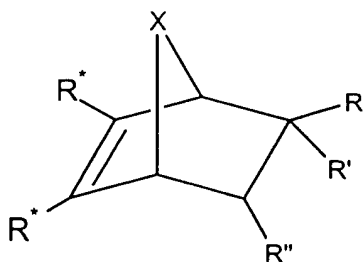
R 为 F、 CF_3 、 CF_2CF_3 、 C_3F_7 、 C_4F_9 、 $\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{C}(\text{CF}_3)_3$ 、 C_6F_{11} 、 C_6F_5 、 $\text{Si}(\text{CF}_3)_3$ 、 OCF_3 、 COOCF_3 、 $\text{COOCCH}_3(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{COOC}(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{COOC}_2\text{F}_5(\text{C}_5\text{H}_8)$ 、 CF_2OCF_3 、 CF_2OH 、 $\text{CF}_2\text{OCOCF}_3$ 、 CF_2COOH 或 CF_2CN ,

R' 为 R、 CH_3 、 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 、 OCH_3 、 CH_2OH 、 COOCH_3 、

$\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{COOC}_2\text{H}_5(\text{C}_5\text{H}_8)$ 、 CH_2OCH_3 、 $\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$ 、 COOH 、 CN 、 OH 或 Br ,

R^* 为 H 或 R' , 且

R 、 R' 和 R^* 相互独立。



其中, X 为 CH_2 、 CF_2 、 $\text{C}(\text{CF}_3)_2$ 、 O 或 S ,

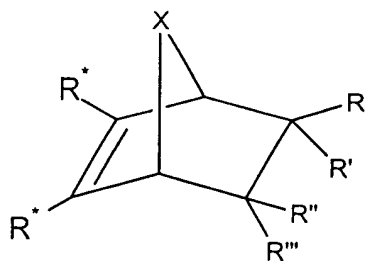
R 为 F 、 CF_3 、 CF_2CF_3 、 C_3F_7 、 C_4F_9 、 $\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{C}(\text{CF}_3)_3$ 、 C_6F_{11} 、 C_6F_5 、 $\text{Si}(\text{CF}_3)_3$ 、 OCF_3 、 COOCF_3 、 $\text{COOCCH}_3(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{COOC}(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{COOC}_2\text{F}_5(\text{C}_5\text{H}_8)$ 、 CF_2OCF_3 、 CF_2OH 、 $\text{CF}_2\text{OCOCF}_3$ 、 CF_2COOH 或 CF_2CN ,

R' 为 R 、 CH_3 、 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 、 OCH_3 、 CH_2OH 、 COOCH_3 、 $\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{COOC}_2\text{H}_5(\text{C}_5\text{H}_8)$ 、 CH_2OCH_3 、 $\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$ 、 COOH 、 CN 、 OH 或 Br ,

R'' 为 R' ,

R^* 为 H 或 R' , 且

R 、 R' 、 R'' 和 R^* 相互独立。



其中, X 为 CH_2 、 CF_2 、 $\text{C}(\text{CF}_3)_2$ 、 O 或 S ,

R 为 F 、 CF_3 、 CF_2CF_3 、 C_3F_7 、 C_4F_9 、 $\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{C}(\text{CF}_3)_3$ 、 C_6F_{11} 、 C_6F_5 、 $\text{Si}(\text{CF}_3)_3$ 、 OCF_3 、 COOCF_3 、 $\text{COOCCH}_3(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{COOC}(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{COOC}_2\text{F}_5(\text{C}_5\text{H}_8)$ 、 CF_2OCF_3 、 CF_2OH 、 $\text{CF}_2\text{OCOCF}_3$ 、 CF_2COOH 或 CF_2CN ,

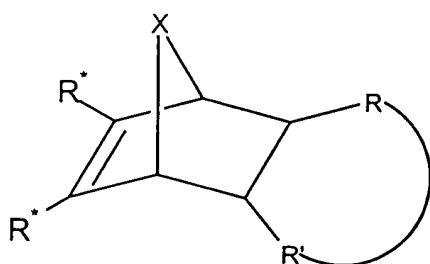
R' 为 R 、 CH_3 、 $C(CH_3)_3$ 、 $Si(CH_3)_3$ 、 OCH_3 、 CH_2OH 、 $COOCH_3$ 、 $COOC(CH_3)_3$ 、 $COOC_2H_5(C_5H_8)$ 、 CH_2OCH_3 、 CH_2OCOCH_3 、 $COOH$ 、 CN 、 OH 或 Br ,

R'' 为 R' ,

R''' 为 R' ,

R^* 为 H 或 R' , 且

R 、 R' 、 R'' 、 R''' 和 R^* 相互独立。



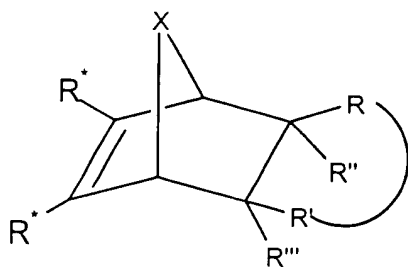
其中, X 为 CH_2 、 CF_2 、 $C(CF_3)_2$ 、 O 或 S ,

R 为 F 、 CF_2 、 $CFCF$ 、 CHF_3 、 $C(CF_3)_2$ 、 $(CF_2)_2$ 、 $(CF_2)_3$ 、 CHC_6F_5 、 $Si(CF_3)_2$ 、 CF_2OCF_2 、 $CFOH$ 、 $COCF_2$ 、 $CFOOCF_2$ 、 $CFCOOH$ 或 $CFCN$,

R' 为 R 、 CH_2 、 $(CH_2)_2$ 、 $(CH_2)_3$ 、 $Si(CH_3)_2$ 、 CH_2OCH_2 、 $CHOH$ 、 $COOCH_2$ 、 $CHCOOH$ 、 CO 、 $CHOCH_3$ 、 O 或 $CHOCHOCH_3$,

R^* 为 H 或 F 、 CF_3 、 CF_2CF_3 、 C_3F_7 、 C_4F_9 、 $CF(CF_3)_2$ 、 $C(CF_3)_3$ 、 C_6F_{11} 、 C_6F_5 、 $Si(CF_3)_3$ 、 OCF_3 、 $COOCF_3$ 、 $COOCCH_3(CF_3)_2$ 、 $COOC(CF_3)_3$ 、 $COOC_2F_5(C_5H_8)$ 、 CF_2OCF_3 、 CF_2OH 、 CF_2OCOCF_3 、 CF_2COOH 、 CF_2CN 、 CH_3 、 $C(CH_3)_3$ 、 $Si(CH_3)_3$ 、 OCH_3 、 CH_2OH 、 $COOCH_3$ 、 $COOC(CH_3)_3$ 、 $COOC_2H_5(C_5H_8)$ 、 CH_2OCH_3 、 CH_2OCOCH_3 、 $COOH$ 、 CN 、 OH 或 Br , 且

R 、 R' 和 R^* 相互独立。



其中, X 为 CH_2 、 CF_2 、 $\text{C}(\text{CF}_3)_2$ 、O 或 S,

R 为 CF_2 、 CFCF 、 CHCF_3 、 $\text{C}(\text{CF}_3)_2$ 、 $(\text{CF}_2)_2$ 、 $(\text{CF}_2)_3$ 、 CHC_6F_5 、 $\text{Si}(\text{CF}_3)_2$ 、 CF_2OCF_2 、 CFOH 、 COCF_2 、 CFOOCF_2 、 CFCOOH 、 CFCN 、 CH_2 、 $(\text{CH}_2)_2$ 、 $(\text{CH}_2)_3$ 、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ 、 CH_2OCH_2 、 CHOH 、 COOCH_2 、 CHCOOH 、 CO 、 CHOCH_3 或 CHOCHOCH_3 ,

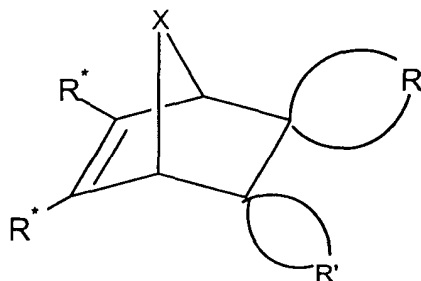
R' 为 R,

R'' 为 F、 CF_3 、 CF_2CF_3 、 C_3F_7 、 C_4F_9 、 $\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{C}(\text{CF}_3)_3$ 、 C_6F_{11} 、 C_6F_5 、 $\text{Si}(\text{CF}_3)_3$ 、 OCF_3 、 COOCF_3 、 $\text{COOCCH}_3(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{COOC}(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{COOC}_2\text{F}_5(\text{C}_5\text{H}_8)$ 、 CF_2OCF_3 、 CF_2OH 、 $\text{CF}_2\text{OCOCF}_3$ 、 CF_2COOH 、 CF_2CN 、 CH_3 、 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 、 OCH_3 、 CH_2OH 、 COOCH_3 、 $\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{COOC}_2\text{H}_5(\text{C}_5\text{H}_8)$ 、 CH_2OCH_3 、 $\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$ 、 COOH 、 CN 、 OH 或 Br ,

R''' 为 R'',

R* 为 H 或 R'', 且

R、R'、R''、R''' 和 R* 相互独立。

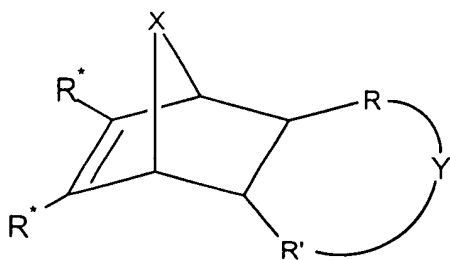


其中, X 为 CH_2 、 CF_2 、 $\text{C}(\text{CF}_3)_2$ 、O 或 S,

R 为 $(\text{CF}_2)_2$ 、 $(\text{CF}_2)_3$ 、 $(\text{CF}_2)_4$ 、 $(\text{CF}_2)_5$ 或 $(\text{CF}_2)_6$,

R* 为 H 或 R', 且

R、R' 和 R* 相互独立,



其中, X 为 CH_2 、 CF_2 、 $\text{C}(\text{CF}_3)_2$ 、O 或 S,

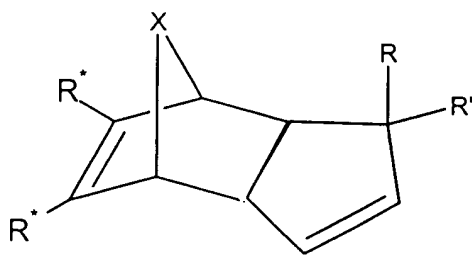
Y 为 O、CO、 NCF_3 、 NCH_3 或 NC_6F_5 ,

R 为 CF_2 、 CFCF 、 CHCF_3 、 $\text{C}(\text{CF}_3)_2$ 、 $(\text{CF}_2)_2$ 、 $(\text{CF}_2)_3$ 、 CHC_6F_5 、 $\text{Si}(\text{CF}_3)_2$ 、 CF_2OCF_2 、 CFOH 、 COCF_2 、 CFOOCF_2 、 CFCOOH 、 CFCN ,

R' 为 R、 CH_2 、 $(\text{CH}_2)_2$ 、 $(\text{CH}_2)_3$ 、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ 、 CH_2OCH_2 、 CHOH 、 COOCH_2 、 CHCOOH 、CO、 CHOCH_3 、O 或 CHOCHOCH_3 ,

R* 为 H 或 F、 CF_3 、 CF_2CF_3 、 C_3F_7 、 C_4F_9 、 $\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{C}(\text{CF}_3)_3$ 、 C_6F_{11} 、 C_6F_5 、 $\text{Si}(\text{CF}_3)_3$ 、 OCF_3 、 COOCF_3 、 $\text{COOCCH}_3(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{COOC}(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{COOC}_2\text{F}_5(\text{C}_5\text{H}_8)$ 、 CF_2OCF_3 、 CF_2OH 、 $\text{CF}_2\text{OCOCF}_3$ 、 CF_2COOH 、 CF_2CN 、 CH_3 、 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 、 OCH_3 、 CH_2OH 、 COOCH_3 、 $\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{COOC}_2\text{H}_5(\text{C}_5\text{H}_8)$ 、 CH_2OCH_3 、 $\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$ 、 COOH 、CN、OH 或 Br, 且

R、R' 和 R* 相互独立,



其中, X 为 CH_2 、 CF_2 、 $\text{C}(\text{CF}_3)_2$ 、O 或 S,

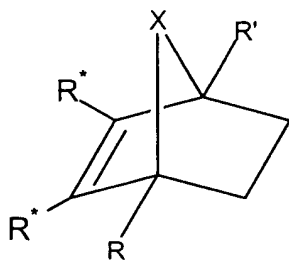
R 为 F、 CF_3 、 CF_2CF_3 、 C_3F_7 、 C_4F_9 、 $\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{C}(\text{CF}_3)_3$ 、 C_6F_{11} 、 C_6F_5 、 $\text{Si}(\text{CF}_3)_3$ 、 OCF_3 、 COOCF_3 、 $\text{COOCCH}_3(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{COOC}(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{COOC}_2\text{F}_5(\text{C}_5\text{H}_8)$ 、 CF_2OCF_3 、 CF_2OH 、 $\text{CF}_2\text{OCOCF}_3$ 、 CF_2COOH 或 CF_2CN ,

R' 为 R、 CH_3 、 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 、 OCH_3 、 CH_2OH 、 COOCH_3 、 $\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{COOC}_2\text{H}_5(\text{C}_5\text{H}_8)$ 、 CH_2OCH_3 、 $\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$ 、 COOH 、CN、

OH 或 Br,

R^* 为 H 或 R' , 且

R 、 R' 和 R^* 相互独立,



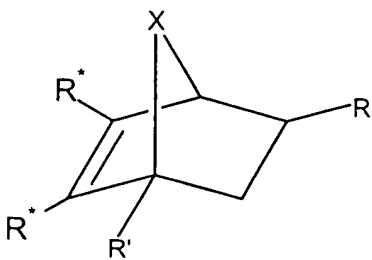
其中, X 为 CH_2 、 CF_2 、 $C(CF_3)_2$ 、O 或 S,

R 为 F、 CF_3 、 CF_2CF_3 、 C_3F_7 、 C_4F_9 、 $CF(CF_3)_2$ 、 $C(CF_3)_3$ 、 C_6F_{11} 、 C_6F_5 、 $Si(CF_3)_3$ 、 OCF_3 、 $COOCF_3$ 、 $COOCCH_3(CF_3)_2$ 、 $COOC(CF_3)_3$ 、 $COOC_2F_5(C_5H_8)$ 、 CF_2OCF_3 、 CF_2OH 、 CF_2OCOCF_3 、 CF_2COOH 或 CF_2CN ,

R' 为 R 、 CH_3 、 $C(CH_3)_3$ 、 $Si(CH_3)_3$ 、 OCH_3 、 CH_2OH 、 $COOCH_3$ 、 $COOC(CH_3)_3$ 、 $COOC_2H_5(C_5H_8)$ 、 CH_2OCH_3 、 CH_2OCOCH_3 、 $COOH$ 、 CN 、OH 或 Br,

R^* 为 H 或 R' , 且

R 、 R' 和 R^* 相互独立,



其中, X 为 CH_2 、 CF_2 、 $C(CF_3)_2$ 、O 或 S,

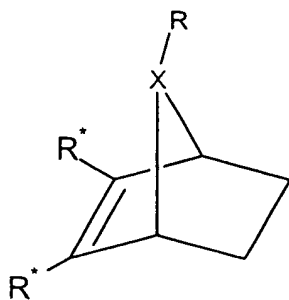
R 为 F、 CF_3 、 CF_2CF_3 、 C_3F_7 、 C_4F_9 、 $CF(CF_3)_2$ 、 $C(CF_3)_3$ 、 C_6F_{11} 、 C_6F_5 、 $Si(CF_3)_3$ 、 OCF_3 、 $COOCF_3$ 、 $COOCCH_3(CF_3)_2$ 、 $COOC(CF_3)_3$ 、 $COOC_2F_5(C_5H_8)$ 、 CF_2OCF_3 、 CF_2OH 、 CF_2OCOCF_3 、 CF_2COOH 或 CF_2CN ,

R' 为 R 、 CH_3 、 $C(CH_3)_3$ 、 $Si(CH_3)_3$ 、 OCH_3 、 CH_2OH 、 $COOCH_3$ 、

$\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{COOC}_2\text{H}_5(\text{C}_5\text{H}_8)$ 、 CH_2OCH_3 、 $\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$ 、 COOH 、 CN 、 OH 或 Br ,

R^* 为 H 或 R' , 且

R 、 R' 和 R^* 相互独立,

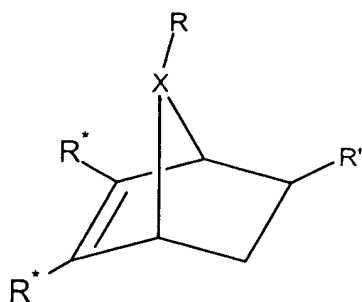


其中, X 为 N 或 P ,

R 为 F 、 CF_3 、 CF_2CF_3 、 C_3F_7 、 C_4F_9 、 $\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{C}(\text{CF}_3)_3$ 、 C_6F_{11} 、 C_6F_5 、 $\text{Si}(\text{CF}_3)_3$ 、 OCF_3 、 COOCF_3 、 $\text{COOCCH}_3(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{COOC}(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{COOC}_2\text{F}_5(\text{C}_5\text{H}_8)$ 、 CF_2OCF_3 、 CF_2OH 、 $\text{CF}_2\text{OCOCF}_3$ 、 CF_2COOH 或 CF_2CN ,

R' 为 H 、 R 、 CH_3 、 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 、 OCH_3 、 CH_2OH 、 COOCH_3 、 $\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{COOC}_2\text{H}_5(\text{C}_5\text{H}_8)$ 、 CH_2OCH_3 、 $\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$ 、 COOH 、 CN 、 OH 或 Br , 且

R 和 R^* 相互独立,



其中, X 为 N 或 P ,

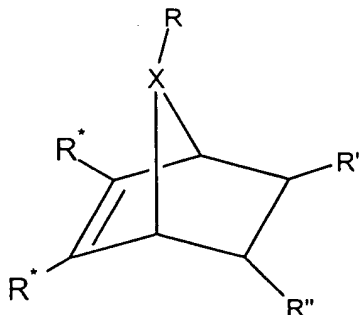
R 为 F 、 CF_3 、 CF_2CF_3 、 C_3F_7 、 C_4F_9 、 $\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{C}(\text{CF}_3)_3$ 、 C_6F_{11} 、 C_6F_5 、 $\text{Si}(\text{CF}_3)_3$ 、 OCF_3 、 COOCF_3 、 $\text{COOCCH}_3(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{COOC}(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{COOC}_2\text{F}_5(\text{C}_5\text{H}_8)$ 、 CF_2OCF_3 、 CF_2OH 、 $\text{CF}_2\text{OCOCF}_3$ 、 CF_2COOH 、 CF_2CN 、 CH_3 、 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 、 OCH_3 、 CH_2OH 、 COOCH_3 、 $\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{COOC}_2\text{H}_5(\text{C}_5\text{H}_8)$ 、

CH_2OCH_3 、 $\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$ 、 COOH 、 CN 、 OH 或 Br ,

R' 为 R ,

R^* 为 H 或 R' , 且

R 、 R' 和 R^* 相互独立,



其中, X 为 N 或 P ,

R 为 F 、 CF_3 、 CF_2CF_3 、 C_3F_7 、 C_4F_9 、 $\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{C}(\text{CF}_3)_3$ 、 C_6F_{11} 、 C_6F_5 、 $\text{Si}(\text{CF}_3)_3$ 、 OCF_3 、 COOCF_3 、 $\text{COOCCH}_3(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{COOC}(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{COOC}_2\text{F}_5(\text{C}_5\text{H}_8)$ 、 CF_2OCF_3 、 CF_2OH 、 $\text{CF}_2\text{OCOCF}_3$ 、 CF_2COOH 、 CF_2CN 、 CH_3 、 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 、 OCH_3 、 CH_2OH 、 COOCH_3 、 $\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{COOC}_2\text{H}_5(\text{C}_5\text{H}_8)$ 、 CH_2OCH_3 、 $\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$ 、 COOH 、 CN 、 OH 或 Br ,

R' 为 R ,

R'' 为 R' ,

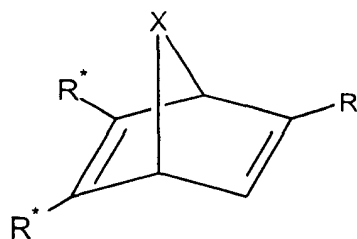
R^* 为 H 或 R' , 且

R 、 R' 、 R'' 和 R^* 相互独立,

另外也可获得的是结构式 (2) 的四环 $[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]$ -3-十二烯结构的衍生物, 其中, n 为 1; 结构式 (2) 的六环 $[6.6.1.1^{3.6}.1^{10.13}.0^{2.7}.0^{9.14}]$ -4-十七烯结构的衍生物, 其中, n 为 2; 结构式 (2) 的八环 $[8.8.0.1^{2.9}.1^{4.7}.1^{11.18}.1^{13.16}.0^{3.8}.0^{12.17}]$ -5-二十二烯结构的衍生物, 其中, n 为 3; 它们都具有与上述结构式 (2) 的二环 $[2.2.1]$ 庚-2-烯结构 (其中, n 为 0) 相同的取代。

由结构式 (3) 代表的环烯单体包括: 5, 6-双三氟甲基二环 $[2.2.1]$ 庚-2, 5-二烯、全氟二环 $[2.2.1]$ 庚-2, 5-二烯和 5, 6-双三氟甲基-7-氧二环 $[2.2.1]$ 庚-2, 5-二烯。

例如，以下结构。

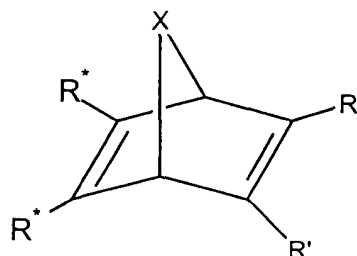


其中，X 为 CH_2 、 CF_2 、 $\text{C}(\text{CF}_3)_2$ 、O 或 S，

R 为 F、 CF_3 、 CF_2CF_3 、 C_3F_7 、 C_4F_9 、 $\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{C}(\text{CF}_3)_3$ 、 C_6F_{11} 、 C_6F_5 、 $\text{Si}(\text{CF}_3)_3$ 、 OCF_3 、 COOCF_3 、 $\text{COOCCH}_3(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{COOC}(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{COOC}_2\text{F}_5(\text{C}_5\text{H}_8)$ 、 CF_2OCF_3 、 CF_2OH 、 $\text{CF}_2\text{OCOCF}_3$ 、 CF_2COOH 或 CF_2CN ，

R^* 为 H、R、 CH_3 、 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 、 OCH_3 、 CH_2OH 、 COOCH_3 、 $\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{COOC}_2\text{H}_5(\text{C}_5\text{H}_8)$ 、 CH_2OCH_3 、 $\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$ 、 COOH 、 CN 、 OH 或 Br ，且

R 和 R^* 相互独立。



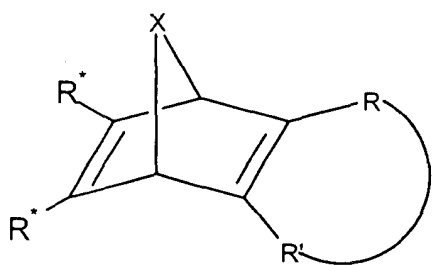
其中，X 为 CH_2 、 CF_2 、 $\text{C}(\text{CF}_3)_2$ 、O 或 S，

R 为 F、 CF_3 、 CF_2CF_3 、 C_3F_7 、 C_4F_9 、 $\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{C}(\text{CF}_3)_3$ 、 C_6F_{11} 、 C_6F_5 、 $\text{Si}(\text{CF}_3)_3$ 、 OCF_3 、 COOCF_3 、 $\text{COOCCH}_3(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{COOC}(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{COOC}_2\text{F}_5(\text{C}_5\text{H}_8)$ 、 CF_2OCF_3 、 CF_2OH 、 $\text{CF}_2\text{OCOCF}_3$ 、 CF_2COOH 或 CF_2CN ，

R' 为 R、 CH_3 、 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 、 OCH_3 、 CH_2OH 、 COOCH_3 、 $\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{COOC}_2\text{H}_5(\text{C}_5\text{H}_8)$ 、 CH_2OCH_3 、 $\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$ 、 COOH 、 CN 、 OH 或 Br ，

R^* 为 H 或 R' ，且

R、 R' 和 R^* 相互独立。



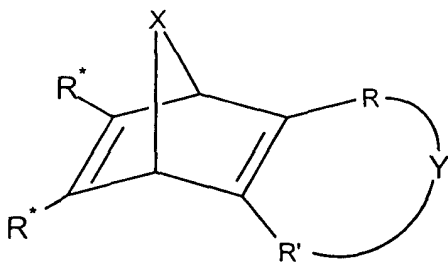
其中, X 为 CH_2 、 CF_2 、 $\text{C}(\text{CF}_3)_2$ 、O 或 S,

R 为 CF_2 、 CFCF 、 CHCF_3 、 $\text{C}(\text{CF}_3)_2$ 、 $(\text{CF}_2)_2$ 、 $(\text{CF}_2)_3$ 、 CHC_6F_5 、 $\text{Si}(\text{CF}_3)_2$ 、 CF_2OCF_2 、 CFOH 、 COCF_2 、 CFOOCF_2 、 CFCOOH 或 CFCN ,

R' 为 R、 CH_2 、 $(\text{CH}_2)_2$ 、 $(\text{CH}_2)_3$ 、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ 、 CH_2OCH_2 、 CHOH 、 COOCH_2 、 CHCOOH 、CO、 CHOCH_3 、O 或 CHOCOCH_3 ,

R* 为 H 或 F、 CF_3 、 CF_2CF_3 、 C_3F_7 、 C_4F_9 、 $\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{C}(\text{CF}_3)_3$ 、 C_6F_{11} 、 C_6F_5 、 $\text{Si}(\text{CF}_3)_3$ 、 OCF_3 、 COOCF_3 、 $\text{COOCCH}_3(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{COOC}(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{COOC}_2\text{F}_5(\text{C}_5\text{H}_8)$ 、 CF_2OCF_3 、 CF_2OH 、 $\text{CF}_2\text{OCOCF}_3$ 、 CF_2COOH 、 CF_2CN 、 CH_3 、 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 、 OCH_3 、 CH_2OH 、 COOCH_3 、 $\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{COOC}_2\text{H}_5(\text{C}_5\text{H}_8)$ 、 CH_2OCH_3 、 $\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$ 、 COOH 、CN、OH 或 Br, 且

R、R' 和 R* 相互独立。



其中, X 为 CH_2 、 CF_2 、 $\text{C}(\text{CF}_3)_2$ 、O 或 S,

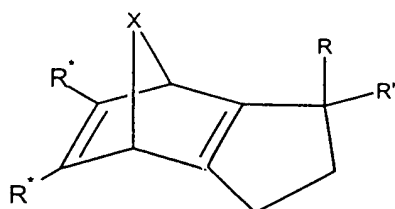
Y 为 O、CO、 NCF_3 、 NCH_3 或 NC_6F_5 ,

R 为 CF_2 、 CFCF 、 CHCF_3 、 $\text{C}(\text{CF}_3)_2$ 、 $(\text{CF}_2)_2$ 、 $(\text{CF}_2)_3$ 、 CHC_6F_5 、 $\text{Si}(\text{CF}_3)_2$ 、 CF_2OCF_2 、 CFOH 、 COCF_2 、 CFOOCF_2 、 CFCOOH 、 CFCN ,

R' 为 R、 CH_2 、 $(\text{CH}_2)_2$ 、 $(\text{CH}_2)_3$ 、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ 、 CH_2OCH_2 、 CHOH 、 COOCH_2 、 CHCOOH 、CO、 CHOCH_3 、O 或 CHOCOCH_3 ,

R* 为 H 或 F、 CF_3 、 CF_2CF_3 、 C_3F_7 、 C_4F_9 、 $\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{C}(\text{CF}_3)_3$ 、 C_6F_{11} 、 C_6F_5 、 $\text{Si}(\text{CF}_3)_3$ 、 OCF_3 、 COOCF_3 、 $\text{COOCCH}_3(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{COOC}(\text{CF}_3)_3$ 、

COOC₂F₅(C₅H₈)、CF₂OCF₃、CF₂OH、CF₂OCOCF₃、CF₂COOH、CF₂CN、CH₃、C(CH₃)₃、Si(CH₃)₃、OCH₃、CH₂OH、COOCH₃、COOC(CH₃)₃、COOC₂H₅(C₅H₈)、CH₂OCH₃、CH₂OCOCH₃、COOH、CN、OH 或 Br, 且 R、R' 和 R* 相互独立,



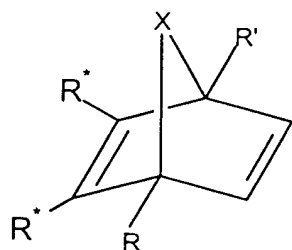
其中, X 为 CH₂、CF₂、C(CF₃)₂、O 或 S,

R 为 F、CF₃、CF₂CF₃、C₃F₇、C₄F₉、CF(CF₃)₂、C(CF₃)₃、C₆F₁₁、C₆F₅、Si(CF₃)₃、OCF₃、COOCF₃、COOCCH₃(CF₃)₂、COOC(CF₃)₃、COOC₂F₅(C₅H₈)、CF₂OCF₃、CF₂OH、CF₂OCOCF₃、CF₂COOH 或 CF₂CN,

R' 为 R、CH₃、C(CH₃)₃、Si(CH₃)₃、OCH₃、CH₂OH、COOCH₃、COOC(CH₃)₃、COOC₂H₅(C₅H₈)、CH₂OCH₃、CH₂OCOCH₃、COOH、CN、OH 或 Br,

R* 为 H 或 R', 且

R、R' 和 R* 相互独立,



其中, X 为 CH₂、CF₂、C(CF₃)₂、O 或 S,

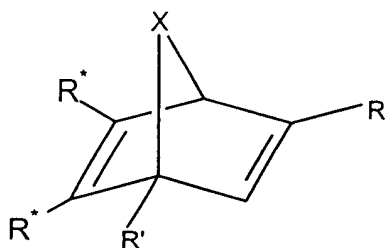
R 为 F、CF₃、CF₂CF₃、C₃F₇、C₄F₉、CF(CF₃)₂、C(CF₃)₃、C₆F₁₁、C₆F₅、Si(CF₃)₃、OCF₃、COOCF₃、COOCCH₃(CF₃)₂、COOC(CF₃)₃、COOC₂F₅(C₅H₈)、CF₂OCF₃、CF₂OH、CF₂OCOCF₃、CF₂COOH 或 CF₂CN,

R' 为 R、CH₃、C(CH₃)₃、Si(CH₃)₃、OCH₃、CH₂OH、COOCH₃、

$\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{COOC}_2\text{H}_5(\text{C}_5\text{H}_8)$ 、 CH_2OCH_3 、 $\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$ 、 COOH 、 CN 、 OH 或 Br ,

R^* 为 H 或 R' , 且

R 、 R' 和 R^* 相互独立,



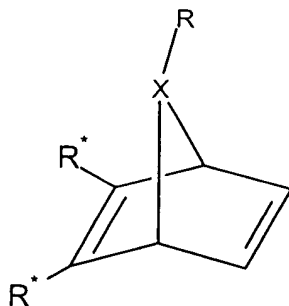
其中, X 为 CH_2 、 CF_2 、 $\text{C}(\text{CF}_3)_2$ 、 O 或 S ,

R 为 F 、 CF_3 、 CF_2CF_3 、 C_3F_7 、 C_4F_9 、 $\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{C}(\text{CF}_3)_3$ 、 C_6F_{11} 、 C_6F_5 、 $\text{Si}(\text{CF}_3)_3$ 、 OCF_3 、 COOCF_3 、 $\text{COOCCH}_3(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{COOC}(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{COOC}_2\text{F}_5(\text{C}_5\text{H}_8)$ 、 CF_2OCF_3 、 CF_2OH 、 $\text{CF}_2\text{OCOCF}_3$ 、 CF_2COOH 或 CF_2CN ,

R' 为 R 、 CH_3 、 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 、 OCH_3 、 CH_2OH 、 COOCH_3 、 $\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{COOC}_2\text{H}_5(\text{C}_5\text{H}_8)$ 、 CH_2OCH_3 、 $\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$ 、 COOH 、 CN 、 OH 或 Br ,

R^* 为 H 或 R' , 且

R 、 R' 和 R^* 相互独立,



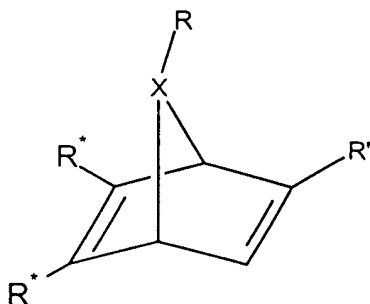
其中, X 为 N 或 P ,

R 为 F 、 CF_3 、 CF_2CF_3 、 C_3F_7 、 C_4F_9 、 $\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{C}(\text{CF}_3)_3$ 、 C_6F_{11} 、 C_6F_5 、 $\text{Si}(\text{CF}_3)_3$ 、 OCF_3 、 COOCF_3 、 $\text{COOCCH}_3(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{COOC}(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{COOC}_2\text{F}_5(\text{C}_5\text{H}_8)$ 、 CF_2OCF_3 、 CF_2OH 、 $\text{CF}_2\text{OCOCF}_3$ 、 CF_2COOH 或 CF_2CN ,

R' 为 H 、 R 、 CH_3 、 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 、 OCH_3 、 CH_2OH 、 COOCH_3 、 $\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{COOC}_2\text{H}_5(\text{C}_5\text{H}_8)$ 、 CH_2OCH_3 、 $\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$ 、 COOH 、 CN 、

OH 或 Br, 且

R 和 R^{*}相互独立,



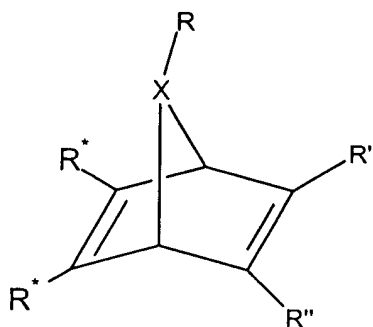
其中, X 为 N 或 P,

R 为 F、CF₃、CF₂CF₃、C₃F₇、C₄F₉、CF(CF₃)₂、C(CF₃)₃、C₆F₁₁、C₆F₅、Si(CF₃)₃、OCF₃、COOCF₃、COOCCH₃(CF₃)₂、COOC(CF₃)₃、COOC₂F₅(C₅H₈)、CF₂OCF₃、CF₂OH、CF₂OCOCF₃、CF₂COOH、CF₂CN、CH₃、C(CH₃)₃、Si(CH₃)₃、OCH₃、CH₂OH、COOCH₃、COOC(CH₃)₃、COOC₂H₅(C₅H₈)、CH₂OCH₃、CH₂OCOCH₃、COOH、CN、OH 或 Br,

R' 为 R,

R^{*} 为 H 或 R', 且

R、R' 和 R^{*}相互独立,



其中, X 为 N 或 P,

R 为 F、CF₃、CF₂CF₃、C₃F₇、C₄F₉、CF(CF₃)₂、C(CF₃)₃、C₆F₁₁、C₆F₅、Si(CF₃)₃、OCF₃、COOCF₃、COOCCH₃(CF₃)₂、COOC(CF₃)₃、COOC₂F₅(C₅H₈)、CF₂OCF₃、CF₂OH、CF₂OCOCF₃、CF₂COOH、CF₂CN、CH₃、C(CH₃)₃、Si(CH₃)₃、OCH₃、CH₂OH、COOCH₃、COOC(CH₃)₃、COOC₂H₅(C₅H₈)、CH₂OCH₃、CH₂OCOCH₃、COOH、CN、OH 或 Br,

R' 为 R ,

R'' 为 R ,

R^* 为 H 或 R' , 且

R 、 R' 、 R'' 和 R^* 相互独立,

另外也可获得的是结构式 (3) 的四环 $[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]$ 十二-3, 8-二烯结构的衍生物, 其中, n 为 1; 结构式 (3) 的六环 $[6.6.1.1^{3.6}.1^{10.13}.0^{2.7}.0^{9.14}]$ 十七-4, 11-二烯结构的衍生物, 其中, n 为 2; 结构式 (3) 的八环 $[8.8.0.1^{2.9}.1^{4.7}.1^{11.18}.1^{13.16}.0^{3.8}.0^{12.17}]$ 二十二-5, 14-二烯结构的衍生物, 其中, n 为 3; 它们都具有与上述结构式 (3) 的二环 $[2.2.1]$ 庚-2, 5-二烯结构 (其中, n 为 0) 相同的取代。

作为结构式 (2) 或 (3) 代表的环烯单体的例子还可以为含氟二环庚烯衍生物, 例如, 全氟二环 $[2.2.1]$ 庚-2-烯; 含氟二环庚二烯衍生物, 例如, 全氟二环 $[2.2.1]$ 庚-2, 5-二烯; 含氟四环十二烯衍生物, 例如, 全氟四环 $[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]$ -3-十二烯。

在环烯单体中, 结构式 (2) 中的 R^1 至 R^2 中的氟原子的总数以及结构式 (3) 中 R^1 至 R^{10} 中的氟原子的总数各自优选为不低于 3。

由结构式 (2) 或 (3) 代表的环烯单体可以通过将含氟烯烃如二烯亲和物与环戊二烯、呋喃、噻吩、吡咯等进行公知的狄尔斯-阿尔德加成反应而合成。

环烯单体还可以通过其他方法合成, 例如, 对具有醇、羧酸、酯、酮、醛、醚、酰胺等极性基团的二环烯烃或如二环二烯、四环烯、四环二烯、八环烯和八环二烯等的环烯用四氟化硫和 DAST 等氟试剂进行氟化, 将氟引入到环烯上的方法, 或将含氟醇化合物、含氟羧酸化合物、含氟硅化合物、含氟卤化 (如溴化或碘化) 碳氢化合物等进行偶合反应、缩合反应或加成反应而将氟引入环烯。

含氟环烯聚合物的制备方法

本发明的具有至少一个由结构式 (1) 代表的从复单元结构的含氟环烯聚合物的制备包括将至少一种由结构式 (2) 或 (3) 代表的环烯单体进行开环易位聚合, 然后将得到的聚合物进行加氢反应、氟化氢加成反

应和氟加成反应中的至少一种反应。

在本发明中，由结构式(2)或(3)代表的在 R^1 至 R^{12} 、 R^1 至 R^{10} 、 X^1 和 n 环中至少有一个不同的两种和多种环烯单体可以进行开环易位聚合反应；或者至少一种在结构式(2)或(3)中 X^1 为 $-CR^aR^b-$ 的环烯单体与至少一种在结构式(2)或(3)中 X^1 为 $-O-$ 的环烯单体可以进行共聚反应。

在本发明的至少一种由结构式(2)或(3)代表的环烯单体的开环易位聚合反应中，由结构式(2)或(3)代表的环烯单体可以与下列物质进行共聚：

不含氟的聚环环烯，例如，二环庚烯衍生物，如：二环[2.2.1]庚-2-烯、5-甲基二环[2.2.1]庚-2-烯、5-乙基二环[2.2.1]庚-2-烯、5-氯二环[2.2.1]庚-2-烯、5-溴二环[2.2.1]庚-2-烯、5-甲基-6-甲基二环[2.2.1]庚-2-烯；双环庚二烯衍生物，如：二环[2.2.1]庚-2，5-二烯、5-甲基二环[2.2.1]庚-2，5-二烯、5-乙基二环[2.2.1]庚-2，5-二烯、5-氯二环[2.2.1]庚-2，5-二烯、5-溴二环[2.2.1]庚-2，5-二烯、5-甲基-6-甲基二环[2.2.1]庚-2，5-二烯；四环十二烯衍生物，如：四环[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]-3-十二烯、8-甲基四环[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]-3-十二烯、8-乙基四环[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]-3-十二烯、8-氯代四环[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]-3-十二烯、8-溴代四环[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]-3-十二烯和8-甲基-9-甲基四环[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]-3-十二烯；六环十七烯衍生物，如：六环[6.6.1.1^{3.6}.1^{10.13}.0^{2.7}.0^{9.14}]-4-十七烯、11-甲基六环[6.6.1.1^{3.6}.1^{10.13}.0^{2.7}.0^{9.14}]-4-十七烯和11-乙基六环[6.6.1.1^{3.6}.1^{10.13}.0^{2.7}.0^{9.14}]-4-十七烯；八环二十二烯衍生物，如：八环[8.8.0.1^{2.9}.1^{4.7}.1^{11.18}.1^{13.16}.0^{3.8}.0^{12.17}]-5-二十二烯、14-甲基八环[8.8.0.1^{2.9}.1^{4.7}.1^{11.18}.1^{13.16}.0^{3.8}.0^{12.17}]-5-二十二烯和14-乙基八环[8.8.0.1^{2.9}.1^{4.7}.1^{11.18}.1^{13.16}.0^{3.8}.0^{12.17}]-5-二十二烯；和含有或不含氟的单环环烯，例如环丁烯、含氟环丁烯，如全氟环丁烯；环戊烯，含氟环戊烯，如全氟环戊烯；环庚烯，含氟环庚烯，如全氟环庚烯；环辛烯，含氟环辛烯，如全氟环辛烯。

对用于合成本发明使用的上述环烯的含氟环烯聚合物的聚合用催化剂没有特别的限制，只要求通过其能使易位聚合反应得以实现。这些催化剂的例子包括：

钨型亚烷基催化剂，如 $W(N-2,6-Pr^i_2C_6H_3)(CHBu^t)(OBu^t)_2$ 、
 $W(N-2,6-Pr^i_2C_6H_3)(CHBu^t)(OCMe_2CF_3)_2$ 、
 $W(N-2,6-Pr^i_2C_6H_3)(CHBu^t)(OCMe_2(CF_3)_2)_2$ 、
 $W(N-2,6-Pr^i_2C_6H_3)(CHCMe_2Ph)(OBu^t)_2$ 、
 $W(N-2,6-Pr^i_2C_6H_3)(CHCMe_2Ph)(OCMe_2CF_3)_2$ 、
 $W(N-2,6-Pr^i_2C_6H_3)(CHCMe_2Ph)(OCMe_2(CF_3)_2)_2$ 、
 $W(N-2,6-Me_2C_6H_3)(CHCHCMe_2Ph)(OBu^t)_2(PR_3)$ 、
 $W(N-2,6-Me_2C_6H_3)(CHCHCMe_2)(OBu^t)_2(PR_3)$ 、
 $W(N-2,6-Me_2C_6H_3)(CHCHCPh_2)(OBu^t)_2(PR_3)$ 、
 $W(N-2,6-Me_2C_6H_3)(CHCHCMePh)(OCMe_2(CF_3)_2)(PR_3)$ 、
 $W(N-2,6-Me_2C_6H_3)(CHCHCMe_2)(OCMe_2(CF_3)_2)(PR_3)$ 、
 $W(N-2,6-Me_2C_6H_3)(CHCHCPh_2)(OCMe_2(CF_3)_2)(PR_3)$ 、
 $W(N-2,6-Me_2C_6H_3)(CHCHCMePh)(OCMe_2(CF_3)_2)(PR_3)$ 、
 $W(N-2,6-Me_2C_6H_3)(CHCHCMe_2)(OCMe_2(CF_3)_2)(PR_3)$ 、
 $W(N-2,6-Me_2C_6H_3)(CHCHCPh_2)(OCMe_2(CF_3)_2)(PR_3)$ 、
 $W(N-2,6-Pr^i_2C_6H_3)(CHCHCMePh)(OCMe_2(CF_3)_2)(PR_3)$ 、
 $W(N-2,6-Pr^i_2C_6H_3)(CHCHCMePh)(OCMe_2(CF_3)_2)(PR_3)$ 、
 $W(N-2,6-Pr^i_2C_6H_3)(CHCHCMePh)(OPh)_2(PR_3)$ 或
 $W(N-2,6-Me_2C_6H_3)(CHCHCMePh)(OBu^t)_2(Py)$ 、
 $W(N-2,6-Me_2C_6H_3)(CHCHCMe_2)(OBu^t)_2(Py)$ 、
 $W(N-2,6-Me_2C_6H_3)(CHCHCPh_2)(OBu^t)_2(Py)$ 、
 $W(N-2,6-Me_2C_6H_3)(CHCHCMePh)(OCMe_2(CF_3)_2)(Py)$ 、
 $W(N-2,6-Me_2C_6H_3)(CHCHCMe_2)(OCMe_2(CF_3)_2)(Py)$ 、
 $W(N-2,6-Me_2C_6H_3)(CHCHCPh_2)(OCMe_2(CF_3)_2)(Py)$ 、
 $W(N-2,6-Me_2C_6H_3)(CHCHCMe_2)(OCMe_2(CF_3)_2)(Py)$ 、
 $W(N-2,6-Me_2C_6H_3)(CHCHCPh_2)(OCMe_2(CF_3)_2)(Py)$ 、

$\text{W}(\text{N-2,6-Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CHCHCMePh})(\text{OCMe}_2(\text{CF}_3))_2(\text{Py})$ 、
 $\text{W}(\text{N-2,6-Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CHCHCMePh})(\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2)_2(\text{Py})$ 、
 $\text{W}(\text{N-2,6-Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CHCHCMePh})(\text{OPh})_2(\text{Py})$ (在这些化学式中，
 Pr^i 表示异丙基，R 表示烷基如甲基或以及，或烷氧基如甲氧基或乙氧基，
 Bu^t 表示叔丁基，Me 表示甲基，Ph 表示苯基，Py 表示吡啶基)；
 钨型亚烷基催化剂，如，

$\text{Mo}(\text{N-2,6-Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CHBu}^t)(\text{OBu}^t)_2$ 、
 $\text{Mo}(\text{N-2,6-Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CHBu}^t)(\text{OCMe}_2\text{CF}_3)_2$ 、
 $\text{Mo}(\text{N-2,6-Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CHBu}^t)(\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2)_2$ 、
 $\text{Mo}(\text{N-2,6-Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{OBu}^t)_2(\text{PR}_3)$ 、
 $\text{Mo}(\text{N-2,6-Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{OCMe}_2\text{CF}_3)_2(\text{PR}_3)$ 、
 $\text{Mo}(\text{N-2,6-Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{OCMe}_2(\text{CF}_3)_2)_2(\text{PR}_3)$ 、
 $\text{Mo}(\text{N-2,6-Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{OBu}^t)_2(\text{Py})$ 、
 $\text{Mo}(\text{N-2,6-Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{OCMe}_2\text{CF}_3)_2(\text{Py})$ 和
 $\text{Mo}(\text{N-2,6-Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2)_2(\text{Py})$ (在这些化学
 式中， Pr^i 表示异丙基，R 表示烷基如甲基或以及，或烷氧基如甲氧基或
 乙氧基，

Bu^t 表示叔丁基，Me 表示甲基，Ph 表示苯基，Py 表示吡啶基)；
 铼型亚烷基催化剂，如，

$\text{Re}(\text{CBu}^t)(\text{CHBu}^t)(\text{O-2,6-Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)_2$ 、 $\text{Re}(\text{CBu}^t)(\text{CHBu}^t)(\text{O-2-Bu}^t\text{C}_6\text{H}_4)_2$ 、

$\text{Re}(\text{CBu}^t)(\text{CHBu}^t)(\text{OCMe}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{Re}(\text{CBu}^t)(\text{CHBu}^t)(\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2)_2$ 和
 $\text{Re}(\text{CBu}^t)(\text{CHBu}^t)(\text{O-2,6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2$ (在这些化学式中， Bu^t 表示叔丁基)；
 钨型亚烷基催化剂，如，

$\text{Ta}[\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})\text{CHMe}_3](\text{O-2,6-Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{Py}$

和 $\text{Ta}[\text{C}(\text{Ph})\text{C}(\text{Ph})\text{CHMe}_3](\text{O-2,6-Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{Py}$ (在这些化学式中，Me
 表示甲基，Ph 表示苯基，Py 表示吡啶基)；以及

钨型亚烷基催化剂和环丁烷钨催化剂 (titanacyclobutane)，如，
 $\text{Ru}(\text{CHCHCPh}_2)(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ 和

$\text{Ru}(\text{CHCHCPh}_2)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3)_2\text{Cl}_2$ (在这些化学式中, Ph 表示苯基)。

上述的开环易位催化剂可以单独使用, 也可两种或多种结合使用。

除上述的开环易位催化剂外, 也可应用一种将有机过渡金属络合物、过渡金属卤化物或过渡金属氧化物与作为共催化剂的路易斯酸相结合的开环易位催化剂体系, 例如, 一种含有钼、钨等的过渡金属卤素络合物、过渡金属卤化物或过渡金属氧化物的开环易位催化剂以及作为共催化剂的有机铝化合物、有机锡化合物、或含锂、钠、镁、锌、镉、硼等的有机金属化合物的开环易位催化剂。

例如, 可以是:

有机过渡金属卤素络合物和有机金属化合物组合的催化剂, 其中, 有机过渡金属卤素络合物具体如钨型卤素络合物, 如 $\text{W}(\text{N-2,6-Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{thf})(\text{OBu}^t)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{W}(\text{N-2,6-Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{thf})(\text{OCMe}_2\text{CF}_3)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{W}(\text{N-2,6-Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{thf})(\text{OCMe}_2(\text{CF}_3)_2)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{W}(\text{N-2,6-Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{thf})(\text{OBu}^t)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{W}(\text{N-2,6-Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{thf})(\text{OCMe}_2\text{CF}_3)_2\text{Cl}_2$ 和 $\text{W}(\text{N-2,6-Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{thf})(\text{OCMe}_2(\text{CF}_3)_2)_2\text{Cl}_2$ (在这些化学式中, Pri 表示异丙基, Bu^t 表示叔丁基, Me 表示甲基, Ph 表示苯基, thf 表示四氢呋喃),; 和

有机过渡金属卤素络合物与有机金属化合物组合的催化剂, 具体地, 钼型卤素络合物, 如 $\text{Mo}(\text{N-2,6-Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{thf})(\text{OBu}^t)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Mo}(\text{N-2,6-Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{thf})(\text{OCMe}_2\text{CF}_3)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Mo}(\text{N-2,6-Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{thf})(\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Mo}(\text{N-2,6-Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{thf})(\text{OBu}^t)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Mo}(\text{N-2,6-Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{thf})(\text{OCMe}_2\text{CF}_3)_2\text{Cl}_2$ 和 $\text{Mo}(\text{N-2,6-Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{thf})(\text{OCMe}((\text{CF}_3)_2)_2\text{Cl}_2$ (在这些化学式中, Prⁱ 表示异丙基, Bu^t 表示叔丁基, Me 表示甲基, Ph 表示苯基, thf 表示四氢呋喃), 或为 WCl_6 、 WOCl_4 、 ReCl_5 、 MoCl_5 、 TiCl_4 、 RuCl_3 、 IrCl_3 等,。

作为共催化剂的有机金属化合物的例子包括有机铝化合物, 如三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、三己基铝、三辛基铝、三苯基铝、三苄基铝、一氯化二乙基铝、一氯化二正丁基铝、一溴化二乙基铝、一碘化二乙基铝、一氢化二乙基铝、三氯化二乙基铝和二氯化乙基铝; 有机锡化合物, 如四甲基锡、二乙基二甲基锡、四乙基锡、二丁基二乙基锡、四丁基锡、四辛基锡、氟化三辛基锡、氯化三辛基锡、溴化三辛基锡、

碘化三辛基锡、二氟化二丁基锡、二氯化二丁基锡、二溴化二丁基锡、二碘化二丁基锡、三氟化丁基锡、三氯化丁基锡、三溴化丁基锡和三碘化丁基锡；有机锂化合物，如，正丁基锂；有机钠化合物，如正戊基钠；有机镁化合物，如碘化甲基镁、溴化乙基镁、溴化甲基镁、溴化正丙基镁、氯化叔丁基镁和氯化烯丙基镁；有机锌化合物，如二乙基锌；有机镉化合物，如二乙基镉；有机硼化合物，如三甲基硼，三乙基硼和三正丁基硼。

在开环易位聚合反应中，环烯与开环易位催化剂的摩尔比率如下：当催化剂为钨、钼、铈、钽、钽等的过渡金属亚烷基催化剂或环丁烷钛（titanacyclobutane）催化剂时，环烯与过渡金属亚烷基络合物的摩尔比的范围为 2~10000，优选为 10~5000。

当开环易位催化剂含有有机过渡金属卤素络合物、过渡金属卤化物或过渡金属氧化物以及有机金属化合物时，环烯与有机过渡金属卤素络合物、过渡金属卤化物或过渡金属氧化物的摩尔比的范围为 2~10000，优选为 10~5000，作为共催化剂的有机金属化合物与有机过渡金属卤素络合物、过渡金属卤化物或过渡金属氧化物的摩尔比的范围为 0.1~10，优选为 1~5。

开环易位聚合反应可以在无溶剂或有溶剂存在下进行。这些溶剂的例子包括：醚，如四氢呋喃、二乙基醚、二丁基醚、二甲氧基乙烷和二氧杂环己烷；芳香烃，如苯、甲苯、二甲苯和乙基苯；脂肪烃，如戊烷、己烷和庚烷；脂环族烃，如环戊烷、环己烷、甲基环己烷、二甲基环己烷和萘烷；卤化烃，如二氯甲烷、二氯乙烷、二氯乙烯、四氯乙烷、氯苯和三氯苯；含氟芳香烃，如氟苯、二氟苯、六氟苯、三氟甲基苯和六氟化间二甲苯；含氟脂肪烃，如全氟己烷；含氟脂环烃，如全氟环十氢化萘；以及含氟醚，如全氟-2-丁基四氢呋喃。这些溶剂可以两种或多种混合使用。

可以使用一种作为链转移剂提高催化剂效率的烯烃。这种烯烃的例子包括 α -烯烃，如乙烯、丙烯、丁烯、戊烯、己烯和辛烯，以及含氟 α -烯烃，其中，这些 α -烯烃被氟取代；含硅烯烃，如乙基三甲基

硅烷、烯丙基三甲基硅烷、烯丙基三乙基硅烷和烯丙基三异丙基硅烷以及它们的含氟含硅烯烃；以及非共轭二烯，如 1, 4-戊二烯、1, 5-己二烯和 1, 6-己二烯，以及含氟的非共轭二烯，其中这些二烯被氟取代。这些烯烃、含氟烯烃、二烯或含氟二烯可以单独使用，也可以两种或多种组合使用。

允许同时存在的 α -烯烃、含氟 α -烯烃、二烯或含氟二烯的用量基于 1 当量的环烯单体来说，为 0.001~1000，优选为 0.01~100。 α -烯烃、含氟 α -烯烃、二烯或含氟二烯的用量基于 1 当量过渡金属亚烷基络合物的亚烷基或过渡金属卤化物来说，为 0.1~1000，优选为 1~500。

在开环易位聚合反应中，单体 / 开环易位催化剂溶剂的浓度范围为 0.1~100mol/l，但其依赖于使用的单体的反应性或溶解性。聚合反应在温度为 -30℃~150℃ 下进行 120 小时。反应通过使用减活化剂终止，减活化剂如丁醛等醛类，丙酮等酮类、甲醇等醇类，或它们的含氟化合物，由此获得开环易位聚合物溶液。

根据本发明的含氟环烯聚合物可以通过将开环易位聚合物进行氢化反应、氟化氢加成和氟加成中至少一种反应而得到。

氢化反应可以使用一种已知的氢化反应催化剂来进行。氟化氢加成和氟加成可以通过将开环易位聚合物与氟化氢或氟按照已知的方法进行接触而进行。

通过使开环易位聚合物的双键进行氢化反应、氟化氢加成和氟加成中至少一种反应，可以使真空紫外 (VUV) 吸收低波长区域移动。这可以从双键的吸收带甚至可以位于 ArF 受激激光束的 193nm 波长处而容易地理解。因此，为了尽可能提高 VUV 在 F2 激光束的 VUV 波长为 157nm 区域的透射率，关键是对开环易位聚合物的双键进行氢化反应、氟化氢加成和氟加成中至少一种反应。

下面对开环易位聚合物的氢化反应进行详细描述。

用于氢化反应的催化剂包括：非均相催化剂、金属催化剂，如钯、铂、铂氧化物、铑和钌；以及支持型金属催化剂，其中的金属如钯、铂、镍、铑和钌被支持在碳、二氧化硅、氧化铝、二氧化钛、氧化镁、硅藻

土和合成沸石等载体上；均相催化剂，如环烷酸镍 / 三乙基铝、镍乙酰基 acetonato / 三异丁基铝、辛酸钴 / 正丁基锂，二氯化二茂钛 / 二乙基铝氯化物、乙酸铈、二氯双（三苯基膦）钯、氯化三（三苯基膦）铈、dihydridotetrakis（三苯基膦）钨、（三环己基膦）（1，5-环辛二烯）（吡啶）和铈六氟磷酸盐。另外的氢化反应均相催化剂含有由以下化学式（4）代表的有机金属络合物和有氢的胺类化合物。



在化学式（4）中，M 为钨、铈、铈、铈、钯、铂或镍。

H 为氢。

Q 为卤素，如氯原子、氟原子、溴原子或碘原子。

T 为 CO、NO、甲苯、乙腈或四氢呋喃。

Z 为有机磷化合物残基，由 $\text{PR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ 代表（P 为磷， R^1 、 R^2 和 R^3 相同或不同，且各自独立地为直链、支链或环状的烷基、烃基、芳基、烷氧基或芳氧基）。

有机磷化合物的例子包括三甲基膦、三乙基膦、三异丙基膦、三正丙基膦、三叔丁基膦、三异丁基膦、三正丁基膦、三环己基膦、三苯基膦、甲基二苯基膦、二甲基苯基膦、三一对一甲苯基膦、三一间一甲苯基膦、三一对一甲苯基膦，二乙基苯基膦、二氯（乙基）膦、二氯（苯基）膦、氯二苯基膦、三甲基亚磷酸盐、三异丙基亚磷酸盐和三苯基亚磷酸盐。

k 为 0 或整数 1，h 为 1~3 的整数，p 为 0 或整数 1，q 为 2~4 的整数。

由化学式表示的有机金属络合物的例子包括：

二氯双（三苯基膦）镍、二氯双（三苯基膦）钯、二氯双（三苯基膦）铂、氯三（三苯基膦）铈、二氯三（三苯基膦）铈、二氯氢化二（三苯基膦）铈、二氯三（三苯基膦）钨、二氯四（三苯基膦）钨、三氯硝基双（三苯基膦）钨、二氯双（乙腈）双（三苯基膦）钨、二氯双（四氢呋喃）双（三苯基膦）钨、氯氢化（甲苯）三（三苯基膦）钨、氯氢化羰基三（三苯基膦）钨、氯氢化羰基三（二乙基苯基膦）钨、氯氢化

亚硝酰基三（三苯基膦）钌、二氯三（三甲基膦）钌、二氯三（三乙基膦）钌、二氯三（三环己基膦）钌、二氯三（三苯基膦）钌、二氯三（三甲基二苯基膦）钌、二氯三（三二甲基苯基膦）钌、二氯三（三间一甲苯基膦）钌、二氯三（二氯乙基苯基膦）钌、二氯三（二氯苯基膦）钌、二氯三（三甲基苯基膦）钌和二氯三（三苯基膦）钌。

胺化合物的例子包括伯胺化合物，如甲胺、乙胺、苯胺、乙二胺和 1,3-二氨基环丁烷；仲胺化合物，如二甲基胺、甲基异丙基胺和 N-甲基苯胺；叔胺化合物，如三甲基胺、三乙基胺、三苯基胺、N,N-二甲基苯胺、吡啶和 γ -甲基吡啶。其中，优选使用叔胺化合物。尤其是当使用三乙基胺时，氢化程度显著提高。

这些有机金属络合物和胺类化合物可以按照不同比例两种或多种结合使用。

在开环易位聚合物的氢化反应中，基于开环易位聚合物的氢化反应催化剂的用量以金属计，为 5ppm~100%重量，优选为 100ppm~20%重量。当含有有机金属络合物和胺类化合物的氢化反应催化剂被使用时，基于开环易位聚合物的有机金属络合物的用量范围为 5~50000ppm，优选为 10~10000ppm，特别优选为 50~1000ppm。基于有机金属络合物的胺类化合物的用量范围为 0.1 当量~1000 当量，优选为 0.5 当量~500 当量，特别优选为 1 当量~100 当量。

作为含有有机金属络合物和胺类化合物的氢化反应催化剂，可以使用先前的通过将有机金属络合物与胺类化合物接触而得到的催化剂，但也可以将有机金属络合物与胺类化合物直接加入到反应体系中而无需事先将它们接触。

对用于开环易位聚合物的氢化反应的溶剂没有特别的限制，只要该溶剂能够溶解开环易位聚合物且其本身不发生氢化即可。这类溶剂的例子包括：醚，如四氢呋喃、二乙醚、二丁醚和二甲氧基乙烷；芳香烃，如苯、甲苯、二甲苯和乙苯；脂肪烃，如戊烷、己烷和庚烷；脂环烃，如环戊烷、环己烷、甲基环己烷、二甲基环己烷和蔡烷；卤化烃，如二氯甲烷、二氯乙烷、二氯乙烯、四氯乙烷、氯苯和三氯苯；含氟芳香烃，

如氟苯、二氟苯、六氟苯、三氟甲基苯和六氟化间二甲苯；含氟脂肪烃，如全氟己烷；含氟脂环烃，如全氟环十氢化萘；以及含氟醚，如全氟-2-丁基四氢呋喃。这些溶剂可以两种或多种混合使用。

开环易位聚合物的氢化反应在氢气压力通常为大气压~30Mpa 下进行，优选为在 0.5~20MPa，特别优选为在 2~15MPa 下进行，反应温度范围通常在 0~300℃，优选为室温~250℃，特别优选为 50~200℃。

下面对开环易位聚合物的氟加成反应进行详细描述。

氟化氢加成反应或氟加成反应可以通过将开环易位聚合物的双键与氟化氢或氟接触进行。由于开环易位聚合物与氟化氢或氟的催化反应速度快，使用液相 / 固相反应或液相 / 液相反应比使用气相 / 固相反应更好。另外，考虑到除热的限制，在液体介质中的进行的液相反应或在使用惰性气体稀释的气相中进行的反应比使用高浓度氟化氢或氟的反应更好。

液相反应的液体介质可以为能够溶解开环易位聚合物的溶剂或能够悬浮该聚合物的溶剂，只要该液体介质是不与氟化氢或氟反应的溶剂即可，而对其没有特别的限制。这种液体介质的例子包括：醚、如四氢呋喃、二乙醚、二丁醚和二甲氧基乙烷；芳香烃，如苯、甲苯、二甲苯和乙苯；脂肪烃，如戊烷、己烷和庚烷；脂环烃，如环戊烷、环己烷、甲基环己烷、二甲基环己烷和萘烷；卤化烃，如二氯甲烷、二氯乙烷、二氯乙烯、四氯乙烷、氯苯和三氯苯；含氟芳香烃，如氟苯、二氟苯、六氟苯、三氟甲基苯和六氟化间二甲苯；含氟脂肪烃，如全氟己烷；含氟脂环烃，如全氟环十氢化萘；以及含氟醚，如全氟-2-丁基四氢呋喃。这些溶剂可以两种或多种混合使用。

对用于稀释氟化氢或氟的惰性气体没有特别的限制，只要该惰性气体不与氟化氢或氟反应即可。这种惰性气体的例子包括惰性气体，如，氮、氩和氦，以及烃类气体，如甲烷、乙烷和丙烷。这些气体可以两种或多种混合使用。

氟化氢或氟与开环易位聚合物的接触量比率取决于双键的数目，基于至少一个双键部分使用等摩尔的氟化氢或氟。基于双键部分的摩尔数

的氟化氢或氟的用量范围为 1~100 摩尔当量，优选为 1~20 摩尔当量。

开环易位聚合物的氟化氢加成反应或氟加成反应的的温度范围通常为 -100~200℃，优选为室温~150℃，特别优选为 50~100℃。对反应压力没有特别的限制，优选为大气压~10MPa，更优选为大气压~1MPa。当开环易位聚合物溶解于溶剂中时，聚合物的浓度范围为 1~80%重量，优选为 5~50%重量。含有氟化氢或氟的气相与含有开环易位聚合物的固相的反应优选为在流动或搅拌下进行，但也可以使固相处于静止并与气相接触进行加成反应。

在本发明中，当开环易位聚合物的双键部分地被氢化后，它们可以与氟化氢或氟接触而进一步进行氟加成反应。被部分氢化的双键的含量基于总双键含量为不超过 95%，优选为不超过 90%。在完成氢化反应后紧接着将氟化氢或氟加入到氢化反应的溶液中进行加成反应。另外，也可以将氢化反应后得到的聚合物溶液与贫溶剂接触而沉淀出聚合物，然后再将固体的聚合物与氟化氢或氟接触，或将固体聚合物再次溶解于溶剂中，并与氟化氢或氟接触。

通过与氟化氢或氟接触而得到的含氟环烯聚合物中的过量的氟化氢或氟可以通过已知的中和处理而除去。在加成反应后，将含氟环烯聚合物与氢氧化钠、碳酸氢钠、二乙胺等有机胺或碱溶液或如吡啶等碱有机溶液接触，进行中和反应和洗涤。这样，可除去残余的氟化氢或氟。在这一处理中，理想的接触在室温~200℃下，优选为室温~100℃，并在搅拌或流动下进行，但是，对条件没有特别的限制。

当开环易位聚合物的主链烯烃部分的所有双键都被氟加成时，在暴露于波长 157nm 的紫外光下，即具有高能量的真空紫外光下，在氟原子和碳原子之间的双键上将发生氟离子的离解，结果，聚合物的主链有时会发生分裂反应而使聚合物变质。特别是在与主链的氟-碳键相邻处的碳原子之间，这种离解反应显著发生。相反，在氢原子和碳原子之间的键上，与上述情况相比，离解反应很难发生，因此主链含有一定量的氢-碳键是重要的。为了防止由于氟离子离解产生的聚合物的变质，优选为在氢化反应催化剂存在下将氟化氢加成到烯烃部分的部分氢化的双键

上,然后将剩余双键与氟接触,从而改善聚合物在真空紫外区域的光电阻。

当在开环易位聚合物上进行氢化、氟化氢加成或氟加成反应中的至少一种反应时,开环易位聚合物可在从开环易位聚合物溶液中分离后再次溶解于溶剂中,但是,氢化反应也可以在加入金属催化剂或支持型金属催化剂进行,而不需要进行分离,所述金属催化剂或支持型金属催化剂如,一种前述的非均相催化剂或含有机金属络合物的氢化反应催化剂或含有机金属络合物和胺类化合物的前述的均相催化剂。

这时,在完成开环易位聚合反应或氢化反应后,残留在聚合物中的开环易位催化剂或氢化反应催化剂可以通过已知的方法除去。例如,过滤法、吸收剂吸收法、向良溶剂溶液中加入有机酸如乳酸、贫溶剂和水,然后在室温下或加热下从体系中萃取除去残留催化剂的方法,以及将良溶剂溶液或聚合物浆液与碱性化合物和酸化合物接触,然后洗涤体系除去残余催化剂的方法。

对由经过了氢化反应、氟化氢加成或氟加成中至少一种反应的开环易位聚合物得到的含氟环烯聚合物溶液中回收含氟环烯聚合物的方法没有特别的限制,可以使用已知的方法。例如,可以使用的方法有:将反应溶液在搅拌下引入贫溶剂中以固化含氟环烯聚合物并通过过滤、离心分离、倾析等回收聚合物的方法、将蒸汽鼓入反应溶液中沉淀含氟环烯聚合物的汽提法、加热反应溶液直接除去溶剂的方法。

通过进行氢化反应、氟化氢加成或氟加成中至少一种反应,容易得到不低于90%,也可以得到不低于95%,特别是不低于99%的氢化度或氟加成度值。如果氢化度或氟加成度低于90%,则会降低真空紫外光的透射,而得不到预期的光电阻。具有不低于90%的双键被进行氢化反应、氟化氢加成或氟加成的含氟环烯聚合物具有优异的真空紫外光的透射率和耐光性,可以被作用于真空紫外光如F2激光束的薄膜或涂布材料。另外,含氟环烯聚合物可被作用于真空紫外光如F2激光束的抗蚀性聚合物。

在本发明中,开环易位聚合物被进行氢化反应、氟化氢加成或氟加

成中至少一种反应而得到开环易位聚合物的氢化产物、氟化氢加成产物或氟加成产物，然后，可根据需要将所得产物的官能团进行部分水解而将官能团转化为羧酸或醇。被水解的官能团为烷氧羰基、烷氧羰基氧基、烷氧羰基烷基、烷氧羰基氧烷基、烷基羰基氧基、烷基磺酰基氧基、芳基磺酰基氧基、烷氧基和烷氧烷基。该水解可以是任意一种酸水解，其在酸催化剂如硫酸、氢氯酸、硝酸、甲苯磺酸、三氟乙酸或乙酸的存在下进行，也可以是任意一种碱水解，其在碱催化剂如氢氧化钠、氢氧化钾或氢氧化钡的存在下进行，或也可以为使用乙酸钠、碘化锂等的中性水解。

水解可以改善用于真空紫外光如F2激光束的含有含氟环烯聚合物的薄膜或涂布材料的对基片或光学基片如棱镜的粘附性。另外，可以改善用于真空紫外光如F2激光束的含有含氟环烯聚合物的抗蚀性聚合物的对硅基片的粘附性或在碱性显影液中的溶解性。

在水解过程中，可以使用任何一种水溶剂和有机溶剂。有机溶剂的例子包括：醇，如甲醇和乙醇；酮，如丙酮；醚，如四氢呋喃、二乙醚、二丁醚、二甲氧基乙烷和二氧杂环己烷；芳香烃，如苯、甲苯、二甲苯和乙基苯；脂肪烃，如戊烷、己烷、庚烷和辛烷；羧酸，如乙酸；硝基化合物，如硝基甲烷；吡啶如吡啶和二甲基吡啶；甲酰胺，如二甲基甲酰胺；含氟芳香烃，如氟苯、二氟苯、六氟苯、三氟甲基苯和六氟化间二甲苯；含氟脂肪烃，如全氟己烷；含氟脂环烃，如全氟环十氢化萘；以及含氟醚，如全氟-2-丁基四氢呋喃。这些溶剂可以与水或醇混合使用，或单独使用有机溶剂。另外，这些溶剂可以两种或多种混合使用。反应温度通常为0~300℃，优选为室温~250℃。

在酸水解或碱水解后，用碱或酸分别进行中和。水解后，对从溶液或含开环易位聚合物的氢化产物、氟化氢加成产物或氟加成产物的浆液中回收聚合物的方法没有特别的限制，可以使用已知的方法进行。对于溶液可以使用的方法有：将反应液在搅拌下引入贫溶剂中沉淀开环易位聚合物的氢化产物、氟化氢加成产物或氟加成产物，然后，将所得浆液过滤、离心分离、倾析等回收聚合物的方法，将蒸汽鼓入反应溶液中沉

淀聚合物的汽提法、加热反应溶液直接除去溶剂的方法。对于浆液可以使用的方法有：如将浆液过滤、离心分离、倾析等回收聚合物的方法。

用途

本发明的含氟环烯聚合物具有从可见光至真空紫外光的广阔区域内的优异的光透射性，并具有低的光折射率。另外，本发明的聚合物可被赋予耐热性、化学稳定性和防水性。

使用具有这些性能的含氟环烯聚合物的优选例子包括光学器件、薄膜、照相胶片或涂布材料。

光学器件的例子包括信息盘的基片如，光磁盘、着色剂型盘、音乐压缩盘和图像音乐同步记录与复制盘；用于照相机、VTR、复印机、OHP、投影 TV 和打印机的照片型或投影型棱镜和反射镜透镜；由信息盘或条形码获取信息的棱镜；眼镜和护目镜的自动灯或棱镜；信息传送器件，如光纤及其连接器；用于信息记录或信息显示领域的膜或薄片，如性状不同于盘形（光学卡 optical card）的信息记录基片、液晶基片、相移膜(phase shift film)、偏光膜、光引导板（light guide board）和保护性防潮膜；反射膜，如具有高折射性膜的复合双层膜。

涂布材料是通过将含氟环烯聚合物溶解于合适的溶剂中得到溶液，然后将该溶液浇注到实施的基础材料上或基片上并干燥溶液形成薄膜或涂膜而得到的。薄膜和照相胶片膜是通过剥去所形成的薄膜和涂膜而得到的。

对于制备溶液的溶剂，没有特别的限制，只要是可溶解含氟环烯聚合物的溶剂即可。这样的溶剂例子包括：含氟芳香烃，如六氟化间二甲苯、三氟甲苯、氟苯、二氟苯、六氟苯、三氟甲基苯和六氟化间二甲苯；含氟脂肪烃，如全氟己烷；含氟脂环烃，如全氟环十氢化萘；含氟醚，如全氟-2-丁基四氢呋喃；脂肪烃，如环戊烷、环己烷、甲基环己烷、二甲基环己烷和萘烷；酮，如环己酮。

在成膜前，含氟环烯聚合物的溶液最好通过一个由合适孔径的过滤器进行过滤以除去不溶性杂质，如痕量的金属成分和痕量的胶质成分。

溶液中的含氟环烯聚合物的浓度通常为 1~20% 重量，优选为 2~10

%重量。如果溶液的烯烃聚合物浓度低于上述范围的下限，则成膜或除去杂质的效率将降低。另一方面，如果浓度高于上述范围的上限，则溶液粘度增加，使成膜或除去杂质的可行性将降低。

为了使含氟环烯聚合物溶液形成薄膜，可以使用公知的膜注方法如，旋转涂布法或刮涂法，优选为将聚合物溶液灌注到一个光滑的基片表面上，如玻璃板上，形成薄膜。薄膜厚度可以通过改变溶液粘度、基片旋转速度等来容易地进行控制。基片上的薄膜通过合适的方法进行干燥，如使用热空气或用红外线辐射以除去残余溶剂。

作为照相胶片膜的薄膜厚度通常在 $0.05 \sim 10 \mu\text{m}$ ，膜厚优选为通过对短波长光曝光时的透射波长变高而确定的。在波长为 157nm 的 F2 激光束下，通常厚度为 $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ 是合适的。

根据本发明的薄膜、涂布材料和照相胶片可以作为单层薄膜或涂膜使用，也可作为多层膜使用，在它们上含有在其一侧或两侧表面上形成的膜和已知的无机或有机防反射膜。

用于通过石印术形成图案过程的照相胶片是将由上述步骤得到的薄膜涂布在照相胶片框的一侧上，并用粘合剂或双面胶涂布于框的另一侧，所设计的照相胶片是与印相幕罩相符合的。

作为照相胶片框可以使用由金属如铝、铝合金或不锈钢制得的框，也可以使用由合成树脂制得的框，还可以使用由陶瓷制得的框，而没有特别的限制。

为了将薄膜涂布在照相胶片框上，可以使用已知的粘合剂，如，有机硅树脂粘合剂或氟树脂粘合剂。根据照相胶片的这种结构，可以防止从外部引入外来物质。即使是外来物质粘在膜上，外来物质的图案也位于曝光焦点以外，并且其不会转移，从而基本不会产生问题。

为了防止灰尘落入照相胶片，可以使用一种就其本身是已知的粘性材料在照相胶片框或照相胶片膜的内侧形成一层膜。即是说，在照相胶片框或照相胶片膜的内侧形成一层膜的优点在于可以防止灰尘进入照相胶片，并且可以通过固定浮尘而防止粘附到印相幕罩上。

在本发明的通过石印术形成图案的过程中，具有由上述过程制得的

照相胶片膜的照相胶片被装放在一个遮光模或光网（reticle）上，其中，由铬膜等沉积膜制得的电路图案在一个玻璃基片上形成，电路图案通过使用具有极短波长的曝光用光，特别是波长为 157nm 的 F2 激光束，进行曝光而使电路图案转移到涂布有光致抗蚀剂的硅片上。

根据本发明，即使使用具有极短波长的曝光用光，特别是波长为 157nm 的 F2 激光束，由光解造成的照相胶片膜寿命降低也很少发生，并且其透射率良好。因此，通过石印术可以在相对较长的时间里稳定地形成清晰和精细的图案。

本发明的光致抗蚀剂组合物使用了前述的含氟环烯聚合物作为光致抗蚀剂的基础聚合物，例如，该组合物使用酸发生器和溶剂并与含氟环烯聚合物一同用作正片光致抗蚀剂。

这里使用的酸发生器是在暴露于活性辐射如受激激光束下能产布朗斯台德酸或路易斯酸的物质。对酸发生器没有特别的限制，其可以选自迄今已公知的用于化学放大型光致抗蚀剂的酸发生器的任何一种。

对于光致抗蚀剂组合物，通常用于光致抗蚀剂的添加剂，如可以添加用于改善抗蚀剂膜性能的树脂、增塑剂、热稳定剂、抗氧剂、粘度改善剂、着色剂表面活性剂、抗晕影剂、有机羧酸和胺，对其添加量的要求是不能对光致抗蚀剂组合物的性能产生坏的影响。

通过使用本发明的光致抗蚀剂组合物，可以用已知的石印术形成图案。例如，用传统的如旋转涂布法将光致抗蚀剂组合物涂于硅片等基片的表面，使膜厚为 0.5~2.0 μm ，然后在一个 50~160℃ 的热板上预焙 1~20 分钟，优选为在 80~120℃ 下预焙 1~10 分钟，除去溶剂，从而形成光致抗蚀剂膜。然后，将一个用于形成理想图案的印相幕罩放在光致抗蚀剂膜上，然后对光致抗蚀剂膜用活性光或如远紫外光、KrF 受激激光束、ArF 受激激光束、F2 受激激光束、X 光或电子束等放射线进行辐射，并且光致抗蚀剂膜在一个热板上于 50~160℃ 下进行热处理（曝光后烘焙）1~10 分钟。然后，曝光部分用浓度为 0.1~5%，优选为 1~3% 的四甲基氢氧化铵等的碱性水溶液等的显影溶液洗涤，洗涤按照传统的浸渍、轧染或喷雾进行，使浮雕（relief）图案在基片上形成。

通过使用本发明的光致抗蚀剂组合物而形成的浮雕 (relief) 图案在分辨率和对比度上都是极好的。本发明的含氟环烯聚合物在作为对于 F2 激光束的光致抗蚀剂基本聚合物时是特别有用的。另外, 通过使用上述形成的印相幕罩图案, 基片可以被蚀刻。

实施例

本发明用下面的实施例进行进一步的描述, 但其对本发明决不产生任何限制。

在实施例中获得的聚合物的性能数值是通过以下方法测得的。

平均分子量

将获得的含氟环烯聚合物溶解于四氢呋喃中, 通过凝胶渗透色谱 (GPC) 测定, 用 Nippon Bunko 830-R1 和 UVIDEC-100-VI 作检测器以及 Shodex K-805、804、803 和 82.5 柱在室温下, 流速为 1.0ml/min 下, 通过聚苯乙烯标准, 校正分子量。

氢化度

将含氟环烯聚合物的粉末溶于氘代氯仿中、氘代四氢呋喃、六氟苯或氘代丙酮中, 使用 270MHz-¹H-NMR 谱仪测定, 计算吸收谱中键连于主链双键碳氢的 δ 为 4.5~7.0ppm 范围内的积分面积, 或使用 67.5MHz-¹³C-NMR 谱仪测定, 计算吸收谱中主链双键碳的在 δ 为 90~160ppm 处的积分面积。

VUV (真空紫外) 吸收光谱

将聚合物溶液用旋转涂布机以 200~800 转 / 分的速度在 CaF₂ 盘上涂成厚度为 0.1~0.8 μ m 的膜, 并干燥。然后, 用 Acton-502 或 Bunko Keiki UV-201 型真空紫外分光光度计测试膜的 VUV 吸收谱以测定 157nm 处的吸收系数, 膜厚度使用探针型膜厚度计 Decktack 3030 进行测量。

折射率

将 5 重量%的聚合物溶液 (溶剂: 六氟化间二甲苯 / 环己酮 (3 / 1) 的混合溶剂) 滴到一个 4-英寸的硅片上并用旋转涂布机在 300 转 / 分 $\times$ 60 秒的条件下进行涂布, 然后在氮气下干燥 160 $^{\circ}$ C $\times$ 10 分钟, 制备用于

测试折射率的样品。然后薄膜样品的折射率使用薄膜测量仪 F20-UV (由 FILMETICS Co. 制造) 通过折射率分光镜在测试波长为 350~850nm 下进行测试。

可见至紫外吸收谱

将聚合物溶液用旋转涂布机以 50~300 转 / 分的速度在 CaF_2 盘上涂成厚度为 0.8~1.0 μm 的膜, 并干燥。然后, 用 Shimadzu Seisakusho UV-3100S 型可见和紫外分光光度计测试所得膜的吸收谱, 测试在 400nm 和 193nm 处的透射率。膜厚度使用探针型膜厚度计 Decktack 3030 进行测量。

玻璃化转化温度与 5% 分解温度

玻璃化转化温度与 5% 分解温度通过 Shimadzu Seisajusho DSC-50 和 TA-50 进行测试。

HOMO 能量差

在计算 HOMO 能量差中, 使用了分子轨道方法计算软件 MOPAC 93, 使用的关于结构优化的关键词为 EF, LET, DDMIN=0 和 GNORM=0.3。

实施例 1

在氮气中, 将 5g 按照前述方法以及后面将描述的按照实施例 7 中的方法合成的 5-三氟甲基二环 [2.2.1] 庚-2-烯作为环烯单体放入一个 100ml 的烧瓶中, 并溶解于 50ml 的四氢呋喃 (此后, 简称为 “THF”) 中, 然后用电磁搅拌子进行搅拌。向溶液中加入 91mg $\text{W}(\text{N}-2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CHCHCMe}_2)(\text{OBu}^t)_2(\text{PMe}_3)$ 作为开环易位聚合反应的催化剂, 反应混合液在室温下搅拌 16 小时。然后, 加入 69 μl 丁醛, 并将反应混合液搅拌 30 分钟以终止反应。

将所得的开环易位聚合物溶液引入到 500ml 的甲醇中沉淀开环易位聚合物, 过滤该聚合物, 用甲醇洗涤, 并真空干燥得到 3.5g 开环易位聚合物粉末。

然后, 在一个 200ml 的高压锅中, 将 2g 开环易位聚合物粉末溶解于 50ml 的十氢化萘中, 然后加入 4g 的 5% 的 Pd/C 作为氢化反应催化剂, 并在氢气压力为 10MPa 和 140°C 的条件下进行氢化反应 24 小时。然后,

温度恢复至室温，释放氢气。氢化的开环易位聚合物被过滤，并使用 Soxhlet 萃取器用 THF 对其进行萃取。将萃取物引入甲醇中沉淀开环易位聚合物的氢化产物，然后过滤分离并真空干燥。这样得到 1.25g 白色粉末状的氢化开环易位聚合物（含氟环烯聚合物）。在由此得到的含氟环烯聚合物的 ^1H -NMR 谱中，没有观察到任何归属于主链烯烃上的质子吸收峰，因此，由 ^1H -NMR 谱计算的氢化度为 100%。用 GPC 测得的重均分子量 M_w 为 55,500， M_w / M_n 为 1.04。

配制 2 重量%的所得含氟环烯聚合物的六氟化间二甲苯溶液。将溶液滴到 CaF_2 基片上并用旋转涂布机以 800 转 / 分的速度进行涂布，然后将涂布基片在 160°C 下干燥，测 VUV 谱。谱图见附图 1。聚合物在 157nm 处的吸收系数为 $1.172 \mu\text{m}^{-1}$ 。

实施例 2

在氮气中，将 5g 按照前述方法以及后面将描述的实施例 7 中的方法合成的 5, 6-双三氟甲基二环 [2.2.1] 庚-2, 5-二烯放入一个 100ml 的烧瓶中作为环烯单体，并溶解于 50ml 的 THF 中，然后用电磁搅拌子进行搅拌。向溶液中加入 65mg $\text{W}(\text{N}-2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CHCHCMe}_2)(\text{OBu}^t)_2(\text{PMe}_3)$ 作为开环易位聚合反应的催化剂，反应混合液在室温下搅拌 16 小时。然后，加入 $49 \mu\text{l}$ 丁醛，并将反应混合液搅拌 30 分钟以终止反应。将所得的开环易位聚合物溶液引入到 500ml 的甲醇中沉淀开环易位聚合物，过滤该聚合物，用甲醇洗涤，并真空干燥得到 4.9g 开环易位聚合物粉末。

然后，在一个 200ml 的高压锅中，将 2g 开环易位聚合物粉末溶解于 50ml 的 THF 中，然后加入 4g 的 5% 的 Pd/C 作为氢化反应催化剂，并在氢气压力为 10MPa 和 140°C 的条件下进行氢化反应 24 小时。然后，温度恢复至室温，释放氢气。氢化的开环易位聚合物被过滤且 Pd/C 被从其中除去，将过滤物引入甲醇中沉淀开环易位聚合物的氢化产物，然后过滤分离并真空干燥。这样得到 1.25g 白色粉末状的氢化开环易位聚合物（含氟环烯聚合物）。

在此得到的含氟环烯聚合物的 ^1H -NMR 谱和 ^{13}C -NMR 谱中，没

有观察到任何归属于主链双键和五元环上碳的吸收峰,由 ^1H -NMR 谱和 ^{13}C -NMR 谱计算的氢化度为 100%。用 GPC 测得的重均分子量 M_w 为 57,500, M_w / M_n 为 1.04。

同实施例 1, 将所得的含氟环烯聚合物涂布在 CaF_2 基片上, 然后, 涂布基片在 160°C 下干燥, 测 VUV 谱。谱图见附图 1。聚合物在 157nm 处的吸收系数为 $0.190 \mu\text{m}^{-1}$ 。

实施例 3

在氮气中, 将 5g 按照前述方法以及后面将描述的实施例 7 中的方法合成的 5, 6-双三氟甲基-7-氧二环 [2.2.1] 庚-2, 5-二烯放入一个 100ml 的烧瓶中作为环烯单体, 并溶解于 50ml 的 THF 中, 然后用电磁搅拌子进行搅拌。向溶液中加入 113mg $\text{Mo}(\text{N-2,6-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CHCMe}_2)(\text{OBu}^t)_2$ 作为开环易位聚合反应的催化剂, 反应混合液在室温下搅拌 16 小时。然后, 加入 80 μl 丁醛, 并将反应混合液搅拌 30 分钟以终止反应。将所得的开环易位聚合物溶液引入到甲醇中进行与实施例 2 相同的操作, 得到 4.6g 开环易位聚合物粉末。

然后, 在一个 200ml 的高压锅中, 将 2g 开环易位聚合物粉末进行与实施例 2 相同的氢化反应。过滤得到氢化的开环易位聚合物。然后, 用甲醇沉淀开环易位聚合物的氢化产物, 并真空干燥得到 1.6g 白色粉末状的氢化开环易位聚合物 (含氟环烯聚合物)。

在此得到的含氟环烯聚合物的 ^1H -NMR 谱和 ^{13}C -NMR 谱中, 没有观察到任何归属于主链双键和五元环上碳的吸收峰, 因此, 由 ^1H -NMR 谱和 ^{13}C -NMR 谱计算的氢化度为 100%。用 GPC 测得的重均分子量 M_w 为 30,750, M_w / M_n 为 1.10。

同实施例 2, 进行所得的含氟环烯聚合物的 VUV 谱测试。在 157nm 处的吸收系数为 $0.16 \mu\text{m}^{-1}$ 。

实施例 4

与实施例 3 相同的方式进行开环易位聚合反应, 但使用 5g 的按照前述方法以及后面将描述的实施例 7 中的方法合成的 5-三氟甲基-7-氧二环 [2.2.1] 庚-2-烯作为环烯单体。这样得到 3.9g 开环易位聚合物粉

末。

然后，将 2g 开环易位聚合物粉末进行与实施例 3 相同的氢化反应。过滤所得的氢化的开环易位聚合物。然后，用甲醇沉淀开环易位聚合物的氢化产物，并真空干燥得到 1.36g 白色粉末状的氢化开环易位聚合物（含氟环烯聚合物）。

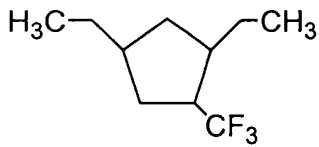
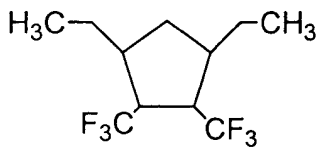
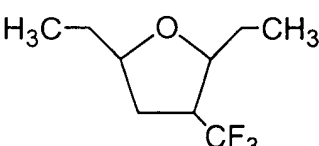
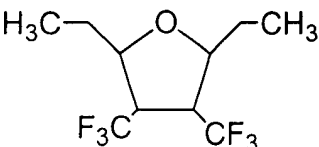
在所得含氟环烯聚合物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱中，没有观察到任何归属于主链烯烃上的质子吸收峰，由 $^1\text{H-NMR}$ 谱计算的氢化度为 100%。用 GPC 测得的重均分子量 M_w 为 27,000， M_w / M_n 为 1.05。

同实施例 3，进行所得的含氟环烯聚合物的 VUV 谱测试。在 157nm 处的吸收系数为 $1.082 \mu \text{m}^{-1}$ 。

实施例 5

在实施例 1—4 中合成的开环易位聚合物的氢化产物的分子模型间的 HOMO 能量差用分子轨道方法计算软件 MOPAC 93 进行计算，所述模型将表 1。

表 1

	含氟分子模型*1	HOMO 能量*2(ev)	HOMO 能量*3(ev)	HOMO 能量差
实施例 1		-11.56	-11.09	0.47
实施例 2		-11.97	-11.10	0.87
实施例 3		-10.82	-10.39	0.43
实施例 4		-11.23	-10.40	0.83

- *1:对应于含氟聚合物重复单元结构的含氟分子模型
- *2: 含氟分子模型的 HOMO 能量
- *3:分子模型的 HOMO 能量, 其中, 氟被氢取代

对比例 1

与实施例 3 相同的方式进行开环易位聚合反应, 但使用 5g 的 5-甲基二环 [2.2.1] 庚-2-烯作为环烯单体。这样得到 4.9g 开环易位聚合物粉末。

然后, 将 2g 开环易位聚合物粉末进行与实施例 3 相同的氢化反应。过滤所得的氢化的开环易位聚合物。然后, 用甲醇沉淀开环易位聚合物的氢化产物, 并真空干燥得到 1.89g 氢化开环易位聚合物白色粉末。

在所得含氟环烯聚合物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱中, 没有观察到任何归属于主链烯烃上的质子吸收峰, 由 $^1\text{H-NMR}$ 谱计算的氢化度为 100%。用 GPC 测得的重均分子量 M_w 为 37,000, M_w / M_n 为 1.09。

同实施例 3, 进行所得的含氟环烯聚合物的 VUV 谱测试。与之不同的是使用了 2 重量%的所得氢化开环易位聚合物的环己烷溶液代替 2 重量%的所得氢化开环易位聚合物的六氟化间二甲苯溶液在 157nm 处的吸收系数为 $23.9 \mu\text{m}^{-1}$ 。

对比例 2

与实施例 3 相同的方式进行开环易位聚合反应, 但使用 5g 的 8-氰基四环 [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-十二烯作为环烯单体。这样得到 4.9g 开环易位聚合物粉末。

然后, 在一个 200ml 的高压锅中, 将 2g 开环易位聚合物粉末溶解于 50ml 的 THF 中, 然后加入 THF (30ml) 的预先制备的 dichlorotetrakis (三苯基膦) 钯 (2.0mg) 和三乙胺 (0.8mg) 溶液作为氢化反应催化剂, 氢化反应在氢气压力为 8.1MPa 和 165°C 的条件下进行氢化反应 5 小时。然后, 温度恢复至室温, 释放氢气。氢化的开环易位聚合物被过滤且 Pd/C 被从其中除去, 将过滤物引入甲醇中沉淀开环易位聚合物的氢化产物,

然后过滤分离并真空干燥。这样得到 1.79g 白色粉末状的氢化开环易位聚合物。

在所得含氟环烯聚合物的 ^1H -NMR 谱中, 没有观察到任何归属于主链烯烃上的质子吸收峰, 由 ^1H -NMR 谱计算的氢化度为 100%。用 GPC 测得的重均分子量 M_w 为 60,000, M_w / M_n 为 1.08。

同实施例 3, 进行所得的含氟环烯聚合物的 VUV 谱测试。与之不同的是使用了 2 重量%的所得氢化开环易位聚合物的 THF 溶液代替 2 重量%的所得氢化开环易位聚合物的六氟化间二甲苯溶液, 在 157nm 处的吸收系数为 $32.3 \mu\text{m}^{-1}$ 。

对比例 3

配制实施例 1 中获得的 2 重量%的开环易位聚合物 5-三氟甲基二环 [2.2.1] 庚-2-烯粉末的六氟化间二甲苯溶液, 而不进行聚合物粉末的氢化反应。将溶液滴到 CaF_2 基片上并用旋转涂布机以 800 转 / 分的速度涂布。然后涂布基片在 160°C 下干燥, 测量 VUV 谱。聚合物在 157nm 处的吸收系数为 $33 \mu\text{m}^{-1}$ 。

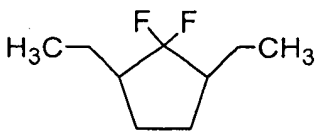
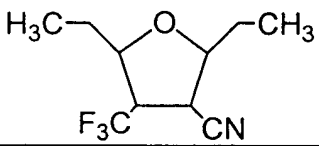
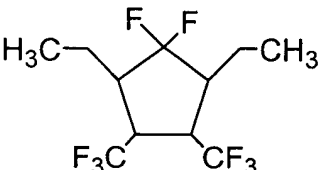
对比例 4

配制实施例 1 中获得的 2 重量%的开环易位聚合物 5, 6-双三氟甲基二环 [2.2.1] 庚-2, 5-二烯粉末的六氟化间二甲苯溶液, 而不进行聚合物粉末的氢化反应。将溶液滴到 CaF_2 基片上并用旋转涂布机以 800 转 / 分的速度涂布。然后涂布基片在 160°C 下干燥, 测量 VUV 谱。聚合物在 157nm 处的吸收系数为 $43 \mu\text{m}^{-1}$ 。

实施例 6

表 2 中的分子模型间的 HOMO 能量差用分子轨道方法计算软件 MOPAC 93 进行计算。

表 2

	含氟分子模型*1	HOMO 能量*2(ev)	HOMO 能量*3(ev)	HOMO 能量差
实施例 6-1		-11.50	-11.10	0.40
实施例 6-2		-11.17	-10.73	0.44
实施例 6-3		-12.20	-11.10	1.10

*1:对应于含氟聚合物重复单元结构的含氟分子模型

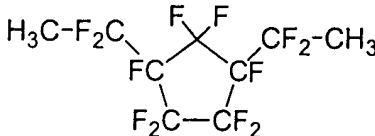
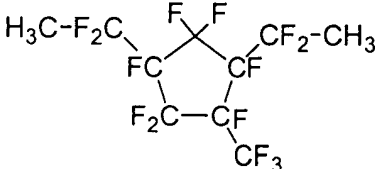
*2: 含氟分子模型的 HOMO 能量

*3:分子模型的 HOMO 能量，其中，氟被氢取代

参考例 1

表 3 中的分子模型间的 HOMO 能量差用分子轨道方法计算软件 MOPAC 93 进行计算。

表 3

	含氟分子模型*1	HOMO 能量*2(ev)	HOMO 能量*3(ev)	HOMO 能量差
参考例 1-1		-13.25	-11.10	2.15
参考例 1-2		-13.32	-11.09	2.23

*1:对应于含氟聚合物重复单元结构的含氟分子模型

*2: 含氟分子模型的 HOMO 能量

*3:分子模型的 HOMO 能量，其中，氟被氢取代

实施例 7

(a) 5, 6-二氟-5, 6-双三氟甲基-7-二环 [2.2.1] 庚-2-烯的合成

在一个 70ml 的高压锅中, 加入 6.3g 二氯环戊二烯、150mg 氢醌和 20g 八氟-2-丁烯, 在 90℃下加热 1 小时。然后, 将所得反应液进行精馏得到 6.8g 的 5, 6-二氟-5, 6-双三氟甲基-7-二环 [2.2.1] 庚-2-烯。

^1H -NMR (在 CDCl_3 中, δ ppm): 6.31 (2H, s), 3.30&3.23 (2H, s&s), 2.27&2.00 (2H, m&m); ^{13}C -NMR (在 CDCl_3 中, δ ppm): 135.1 (dt), 134.4 (d), 133.9 (m), 122.3 (ddq, $J_{\text{CF}}=282.8\text{Hz}$), 122.0 (dq, $J_{\text{CF}}=282.3\text{Hz}$), 103-100 (m), 100-97 (m), 48.6 (d), 46.9 (d), 45.0 (bs)

(b) 5, 6-二氟-5-三氟甲基-6-五氟乙基-7-二环 [2.2.1] 庚-2-烯的合成

在一个 70ml 的高压锅中, 加入 6.3g 二氯环戊二烯、150mg 氢醌和 25g 八氟-2-丁烯, 在室温下搅拌 5 天。然后, 将所得反应液进行精馏得到 8.7g 的 5, 6-二氟-5-三氟甲基-6-五氟乙基-7-二环 [2.2.1] 庚-2-烯。

^1H -NMR (在 CDCl_3 中, δ ppm): 6.33&6.29 (2H, s&s), 3.48, 3.30&3.22 (2H, s, s&s), 2.25&1.90 (2H, m&d); ^{13}C -NMR (在 CDCl_3 中, δ ppm): 135.3 (m), 135.0 (m), 134.2 (dt), 122.0 (tq, $J_{\text{CF}}=281.6\text{Hz}$), 118.8 (dq, $J_{\text{CF}}=287.8\text{Hz}$), 112.0 (m), 104-101 (m), 101-98 (m), 49.5 (m), 49.2 (m), 48.3(d), 47.5 (q), 47.2 (q), 46.6 (d), 44.7 (d), 44.7 (bs)

(c) 5-氟-5-五氟乙基-6, 6-双三氟甲基-7-二环 [2.2.1] 庚-2-烯的合成

在一个 70ml 的高压锅中, 加入 2.6g 环戊二烯和 20g 全氟-2-甲基-2-戊烯, 在 60℃下加热 4 小时。然后, 将所得反应液进行精馏得到 7.0g 的 5-氟-5-五氟乙基-6, 6-双三氟甲基-7-二环 [2.2.1] 庚-2-烯。

^1H -NMR (在 CDCl_3 中, δ ppm): 6.50, 6.39&6.29 (2H, m, m&m),

3.52&3.38 (2H, d&s), 2.43, 2.25&1.84 (2H, dd, d&m); ^{13}C -NMR (在 CDCl_3 中, δ ppm): 138.9 (s), 138.0 (s), 135.2 (t), 134.2 (dd), 123.7 (dq, $J_{\text{CF}}=285.8\text{Hz}$), 123.4 (tq, $J_{\text{CF}}=282.9\text{Hz}$), 123.2 (qq, $J_{\text{CF}}=285.0\text{Hz}$), 121.3 (mt, $J_{\text{CF}}=283.9\text{Hz}$), 114-103 (m), 68.5 (m), 51.1(m), 50.8(m), 50.3(m), 49.9 (m), 48.0 (s), 47.8 (d), 45.8 (bs)

(d) 5,6-二氟-5-三氟甲基-6-七氟异丙基-7-二环 [2.2.1] 庚-2-烯的合成

在一个 70ml 的高压锅中, 加入 6.0g 的二环戊二烯、150mg 氢醌和 30g 全氟-4-甲基-2-戊烯, 在 180°C 下加热 12 小时。然后, 将所得反应液进行精馏得到 6.5g 的 5,6-二氟-5-三氟甲基-6-七氟异丙基-7-二环 [2.2.1] 庚-2-烯。

^1H -NMR (在 CDCl_3 中, δ ppm): 6.37, 6.30&6.26 (2H, s, s&m), 3.63, 3.40, 3.29&3.23 (2H, s, s, s&d), 2.23&1.94 (2H, m&m); ^{13}C -NMR (在 CDCl_3 中, δ ppm): 135.8 (d), 135.3 (t), 134.8 (d), 134.7 (d), 122.5 (mq, $J_{\text{CF}}=281.1\text{Hz}$), 122.0 (dq, $J_{\text{CF}}=282.9\text{Hz}$), 120.9 (mq, $J_{\text{CF}}=286.2\text{Hz}$), 120.3 (dq, $J_{\text{CF}}=287.5\text{Hz}$), 120.2 (mq, $J_{\text{CF}}=287.9\text{Hz}$), 105-89 (m), 51.1 (d), 49.6(d), 49.5(d), 47.8 (d), 43.9 (s)

(e) 5,6,6,7,7,8,8,9-八氟三环 [5.2.1.0^{5,9}] 癸-2-烯的合成

向一个带有磁搅拌器的 50ml 高压锅中, 放入 12.27g 的环戊二烯, 39.38g 的全氟环丙烯和 0.29g 的氢醌, 然后用氮气对高压锅加压。在 150°C 下搅拌 72 小时后, 将所得反应液进行精馏得到 18.27g 的 5,6,6,7,7,8,8,9-八氟三环 [5.2.1.0^{5,9}] 癸-2-烯

^1H -NMR (在 CDCl_3 中, δ ppm): 6.46 (2H, s), 6.11 (2H, s), 3.38 (2H, s), 3.23 (2H, s), 2.44 (1H, d), 2.19 (1H, d), 1.80 (2H, m); ^{13}C -NMR (在 CDCl_3 中, δ ppm): 136.6 (m), 135.1 (m), 114.1 (m, $J_{\text{CF}}=279.0\text{Hz}$), 113.2 (m, $J_{\text{CF}}=275.8\text{Hz}$), 98.9 (m, $J_{\text{CF}}=223.9\text{Hz}$), 48.9 (m), 45.1 (m), 41.4 (m)

(f) 5, 6-双-九氟丁基-二环 [2.2.1] 庚-2-烯的合成

在氮气中, 将 16.74g 的反式-5H, 6H-十八氟-5-癸烯, 7.154g 的环戊二烯和 0.150g 的氢醌放入一个 50ml 的耐压容器中, 在 70°C 下搅

拌 44 小时。静止反应液使溶液分为两层，下层进行真空蒸馏得到 9.558g 的 5, 6-双-九氟丁基-二环 [2.2.1] 庚-2-烯。

^1H -NMR (在 C_6D_6 中, δ ppm): 1.30 (1H, d), 1.45 (1H, d), 2.39 (1H, d), 2.92 (1H, d), 2.96 (1H, d), 2.97 (1H, m), 5.94 (2H, m); ^{13}C -NMR (在 C_6D_6 中, δ ppm): 43.19 (t), 43.46 (m), 43.46 (m), 43.89 (dd), 44.41 (m), 48.19 (d), 109.71 (t, $J_{\text{CF}}=267\text{Hz}$), 111.90 (m, $J_{\text{CF}}=264\text{Hz}$), 117.9 (tt, $J_{\text{CF}}=256\text{Hz}$), 118.3 (qt, $J_{\text{CF}}=286\text{Hz}$), 136.1 (d), 136.4 (s)

实施例 8

在氮气中, 将 3g 在实施例 7 中合成的 5, 6-二氟-5-三氟甲基-6-五氟乙基-7-二环 [2.2.1] 庚-2-烯放入一个 100ml 的烧瓶中并用 24g 的六氟化间二甲苯溶解, 然后用磁搅拌子搅拌。向溶液中加入 79.2mg 的 $\text{Mo}(\text{N}-2,6-\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CHBu}^t)(\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2)_2$, 反应在室温下进行 3 天。然后加入 34mg 丁醛, 并将反应混合液搅拌 30 分钟以终止反应。

将所得的开环易位聚合物溶液引入到 500ml 甲醇中沉淀开环易位聚合物, 然后过滤用甲醇洗涤并真空干燥。得到 3.0g 开环易位聚合物粉末。

然后, 在一个 70ml 的高压锅中, 将 1.7g 开环易位聚合物粉末溶解于 THF 中, 然后加入 3g 的 5% 的 Pd/C, 并在氢气压力为 10MPa 和 140°C 的条件下进行氢化反应 178 小时。然后, 温度恢复至室温, 释放氢气。氢化的开环易位聚合物被过滤且 Pd/C 被从其中除去, 将过滤物引入甲醇中沉淀开环易位聚合物的氢化产物, 然后过滤分离并真空干燥。这样得到 1.6g 氢化开环易位聚合物 (含氟环烯聚合物) 白色粉末。

在所得含氟环烯聚合物的 ^1H -NMR 谱和 ^{13}C -NMR 谱 (见图 3) 中, 没有观察到任何归属于主链双键的吸收峰, 因此由 ^1H -NMR 谱和 ^{13}C -NMR 谱计算的氢化度为 100%。用 GPC 测得的重均分子量 M_w 为 27,800, M_w / M_n 为 1.29。

配制 6 重量%的所得含氟环烯聚合物的六氟化间二甲苯溶液。将溶液滴到 CaF_2 基片上并用旋转涂布机以 500 转 / 分的速度进行涂布, 然后在涂布基片在 100°C 下真空干燥, 测 VUV 谱。谱图见附图 2。157nm 处的吸收系数为 $0.086 \mu\text{m}^{-1}$ 。

^{13}C -NMR (在 $\text{THF}-d_8$ 中, δ ppm): 122.9 (dq, $J_{\text{CF}}=283.5\text{Hz}$), 104-102(m), 102-99 (m), 48.6 (d), 48.5 (d), 42.7 (d), 33.3 (bs), 29.6 (s), 27.8 (m), 27.4 (m), 26.8 (bs), 26.3 (m)

实施例 9

在氮气中, 将 3g 在实施例 7 中合成的 5, 6-二氟-5, 6-双三氟甲基-7-二环 [2.2.1] 庚-2-烯放入一个 100ml 的烧瓶中并用 24g 的六氟化间二甲苯溶解, 然后用磁搅拌子搅拌。向溶液中加入 103mg 的 $\text{W}(\text{N-2,6-Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CHCHCMe}_2)(\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2)_2(\text{P}(\text{OMe})_3)$, 反应在室温下进行 2 天。然后加入 41mg 丁醛, 并将反应混合液搅拌 30 分钟以终止反应。将所得的开环易位聚合物溶液引入到甲醇中并进行与实施例 8 相同的操作, 到 3.0g 开环易位聚合物粉末。

然后, 在一个 70ml 的高压锅中, 将 0.5g 开环易位聚合物粉末溶解于 THF 中, 然后加入 2g 的 5% 的 Rh/C, 并在 140°C 的条件下进行氢化反应 120 小时。然后, 进行与实施例 8 相同的操作, 得到 0.45g 白色粉末状的氢化开环易位聚合物 (含氟环烯聚合物)。

在所得含氟环烯聚合物的 ^1H -NMR 谱和 ^{13}C -NMR 谱 (见图 4) 中, 没有观察到任何归属于主链碳的双键的吸收峰, 因此由 ^1H -NMR 谱和 ^{13}C -NMR 谱计算的氢化度为 100%。用 GPC 测得的重均分子量 Mw 为 22,300, Mw / Mn 为 1.28。

将所得含氟环烯聚合物以与实施例 8 相同的操作涂布到 CaF_2 基片上, 测 VUV 谱。谱图见附图 2。157nm 处的吸收系数为 $0.169\mu\text{m}^{-1}$ 。

^{13}C -NMR (在 $\text{THF}-d_8$ 中, δ ppm): 122.6 (dq, $J_{\text{CF}}=285.7\text{Hz}$), 118.5 (tq, $J_{\text{CF}}=288.2\text{Hz}$), 112.2 (mt, $J_{\text{CF}}=264.2\text{Hz}$), 104-102(m), 102-100 (m), 100-99 (m), 48.8 (m), 47.3 (bd), 41.5 (m), 32.3 (m), 28.6 (s), 28-25 (m)

实施例 10

在氮气中, 将 4g 在实施例 7 中合成的 5-氟-5-五氟乙基-6, 6-双三氟甲基-7-二环 [2.2.1] 庚-2-烯放入一个 100ml 的烧瓶中并用 32g 的六氟化间二甲苯溶解, 然后用磁搅拌子搅拌。向溶液中加入 103mg 的 $\text{W}(\text{N-2,6-Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CHCHCMe}_2)(\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2)_2(\text{P}(\text{OMe})_3)$, 反应

在室温下进行 3 天。然后加入 41mg 丁醛，并将反应混合液搅拌 30 分钟以终止反应。将所得的开环易位聚合物溶液引入到甲醇中并进行与实施例 8 相同的操作，得到 1.3g 开环易位聚合物粉末。

然后，在一个 70ml 的高压锅中，将 1.0g 开环易位聚合物粉末溶解于 THF 中，然后加入 0.5g 的 5% 的 Rh/Al₂O₃ 作为氢化反应催化剂，并在氢气压力为 12MPa，140℃ 的条件下进行氢化反应 86 小时。然后，进行与实施例 8 相同的操作，得到 0.9g 白色粉末状的氢化开环易位聚合物（含氟环烯聚合物）。

在所得含氟环烯聚合物的 ¹H-NMR 谱和 ¹³C-NMR 谱中，没有观察到任何归属于主链碳的双键的吸收峰，因此由 ¹H-NMR 谱和 ¹³C-NMR 谱计算的氢化度为 100%。用 GPC 测得的重均分子量 Mw 为 9,800，Mw / Mn 为 1.09。

将所得含氟环烯聚合物以与实施例 8 相同的操作涂布到 CaF₂ 基片上，测 VUV 谱。157nm 处的吸收系数为 0.223 μm⁻¹。

实施例 11

在氮气中，将 3g 在实施例 7 中合成的 5,6-二氟-5-三氟甲基-6-七氟异丙基-7-二环 [2.2.1] 庚-2-烯放入一个 100ml 的烧瓶中并用 28g 的六氟化间二甲苯溶解，然后用磁搅拌子搅拌。向溶液中加入 79.3mg 的 Mo(N-2,6-Prⁱ₂C₆H₃)(CHBu^t)(OCMe(CF₃)₂)₂，反应在室温下进行 3 天。然后加入 36mg 丁醛，并将反应混合液搅拌 30 分钟以终止反应。将所得的开环易位聚合物溶液引入到甲醇中并进行与实施例 10 相同的操作，得到 2.5g 开环易位聚合物粉末。

然后，在一个 70ml 的高压锅中，将 0.9g 开环易位聚合物粉末溶解于 THF 中，然后加入 0.5g 的 5% 的 Rh/Al₂O₃，并在氢气压力为 11MPa，140℃ 的条件下进行氢化反应 66 小时。然后，进行与实施例 10 相同的操作，得到 0.8g 白色粉末状的氢化开环易位聚合物（含氟环烯聚合物）。

在所得含氟环烯聚合物的 ¹H-NMR 谱和 ¹³C-NMR 谱中，没有观察到任何归属于主链碳的双键的吸收峰，因此由 ¹H-NMR 谱和 ¹³C-NMR 谱计算的氢化度为 100%。用 GPC 测得的重均分子量 Mw 为 15,000，

Mw / Mn 为 1.05。

将所得含氟环烯聚合物以与实施例 10 相同的操作涂布到 CaF_2 基片上，测 VUV 谱。157nm 处的吸收系数为 $0.187 \mu\text{m}^{-1}$ 。

实施例 12

在氮气中，将 7.042g 在实施例 7 中合成的 5,6,6,7,7,8,8,9-八氟三环[5.2.1.0^{5,9}]癸-2-烯放入一个 100ml 的烧瓶中并用 50g 的六氟化间二甲苯溶解，然后用磁搅拌子搅拌。向溶液中加入 178mg 的 $\text{Mo}(\text{N}-2,6\text{-Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CHBu}^t)(\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2)_2$ ，反应在室温下进行 64 小时。然后加入 82mg 丁醛，并将反应混合液搅拌 30 分钟以终止反应。将所得的开环易位聚合物溶液的溶剂在减压下被除去，剩余物溶解于 20ml 的丙酮中。将所得溶液引入到甲醇-水（甲醇：水=1：1）中并进行与实施例 10 相同的操作，到 5.64g 开环易位聚合物粉末。

然后，在一个 70ml 的高压锅中，将 2g 开环易位聚合物粉末溶解于 THF 中，然后进行与实施例 10 相同的氢化反应操作，除了用 0.7gRh 黑代替 5% 的 $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ，然后进行与实施例 10 相同的操作，得到 1.6g 白色粉末状的氢化开环易位聚合物（含氟环烯聚合物）。

在所得含氟环烯聚合物的 ^1H -NMR 谱和 ^{13}C -NMR 谱中，没有观察到任何归属于主链碳的双键的吸收峰，因此由 ^1H -NMR 谱和 ^{13}C -NMR 谱计算的氢化度为 100%。用 GPC 测得的重均分子量 Mw 为 23,000，Mw / Mn 为 1.19。

将所得含氟环烯聚合物以与实施例 10 相同的操作涂布到 CaF_2 基片上，测 VUV 谱。157nm 处的吸收系数为 $0.126 \mu\text{m}^{-1}$ 。

实施例 13

在氮气中，将 2.1g 在实施例 7 中合成的 5,6-双（九氟丁基）-二环[2.2.1]庚-2-烯放入一个 50ml 的烧瓶中并用 18.2g 的三氟甲苯溶解，然后用磁搅拌子搅拌。向溶液中加入 26.2mg 的 $\text{Mo}(\text{N}-2,6\text{-Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CHCMe}_3)(\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2)_2$ ，反应在室温下进行 6 小时。然后加入 14mg 丁醛，并将反应混合液搅拌 30 分钟以终止反应。将所得的开环易位聚合物溶液引入到甲醇-1N 氢氯酸混合溶液（甲醇：1N 氢氯酸=100：

1) 中并进行与实施例 10 相同的操作, 得到 2.0g 开环易位聚合物粉末。

然后, 在一个 70ml 的高压锅中, 将 2g 开环易位聚合物粉末溶解于 THF 中, 然后进行与实施例 10 相同的氢化反应操作, 然后进行与实施例 10 相同的操作, 得到 1.9g 白色粉末状的氢化开环易位聚合物 (含氟环烯聚合物)。

在所得含氟环烯聚合物的 ^1H -NMR 谱和 ^{13}C -NMR 谱中, 没有观察到任何归属于主链碳的双键的吸收峰, 因此由 ^1H -NMR 谱和 ^{13}C -NMR 谱计算的氢化度为 100%。用 GPC 测得的重均分子量 M_w 为 53,000, M_w / M_n 为 1.10。

将所得含氟环烯聚合物以与实施例 10 相同的操作涂布到 CaF_2 基片上, 测 VUV 谱。157nm 处的吸收系数为 $0.091 \mu\text{m}^{-1}$ 。

实施例 14

将实施例 8 合成的含氟环烯聚合物溶解于六氟化间二甲苯中得到 5 重量%的溶液。将溶液通过特氟隆 (Teflon, 注册商标) 制的膜过滤器 (孔径: $1.0 \mu\text{m}$) 以配制涂布溶液。将该溶液用一个旋转涂布机以 800 转 / 分的速度在 5 小时内于真空下涂布于一个玻璃基片上, 得到在玻璃基片上的透明膜。

对一个涂布有粘连层的照相胶片膜的铝框 (内径: 2cm) 进行加热并压合在上述膜上。完成粘合后, 照相胶片框从玻璃基片上分离, 得到一个厚度为 $0.8 \mu\text{m}$ 的均匀薄膜。

对该所得薄膜进行 UVU 光谱测试, 见附图 5。157nm 处的吸收系数为 $0.050 \mu\text{m}^{-1}$ 。

实施例 15

在氮气中, 将 3g 5, 6-二氟-5-三氟甲基-6-五氟乙基-7-二环 [2.2.1] 庚-2-烯和 1g 的十氟环己烯放入一个 100ml 的烧瓶中并用 24g 的六氟化间二甲苯溶解, 然后用磁搅拌子搅拌。向溶液中加入 110mg 的 $\text{W}(\text{N}-2,6-\text{Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CHCHMe}_2)(\text{OC}(\text{CF}_3)_2)_2(\text{P}(\text{OMe})_3)$, 反应在室温下进行 3 天。然后加入 34mg 丁醛, 并将反应混合液搅拌 30 分钟以终止反应。

将所得的开环易位聚合物溶液引入到 500ml 甲醇中沉淀开环易位聚

合物，然后过滤用甲醇洗涤并真空干燥。得到 3.5g 开环易位聚合物粉末。

然后，在一个 70ml 的高压锅中，将 3.0g 开环易位聚合物粉末溶解于 THF 中，然后加入 3g 的 5% 的 Rh/C，并在氢气压力为 10MPa 和 100°C 的条件下进行氢化反应 120 小时。然后，进行与实施例 8 相同的操作得到 3.0g 白色粉末状的氢化开环易位聚合物（含氟环烯聚合物）。

在所得含氟环烯聚合物的 ^1H -NMR 谱和 ^{13}C -NMR 谱中，没有观察到任何归属于主链双键的吸收峰，因此由 ^1H -NMR 谱和 ^{13}C -NMR 谱计算的氢化度为 100%。用 GPC 测得的重均分子量 Mw 为 35,200，Mw / Mn 为 1.30。

配制 6 重量%的所得含氟环烯聚合物的六氟化间二甲苯溶液。将溶液滴到 CaF_2 基片上并用旋转涂布机以 500 转 / 分的速度进行涂布，然后涂布基片在 100°C 下真空干燥，测 VUV 谱。157nm 处的吸收系数为 $0.043 \mu\text{m}^{-1}$ 。

实施例 16

以与实施例 15 相同的方式得到 4.3g 开环易位聚合物，但使用 1.5g 的全氟二环 [2.2.1] 庚-2，5-二烯代替 1g 的十氟环己烯。

然后，在一个 70ml 的高压锅中，将 3.0g 开环易位聚合物粉末溶解于 THF 中，以与实施例 15 相同的方式进行氢化反应，得到 3.0g 白色粉末状的氢化开环易位聚合物（含氟环烯聚合物）。

在所得含氟环烯聚合物的 ^1H -NMR 谱和 ^{13}C -NMR 谱中，没有观察到任何归属于主链双键的吸收峰，因此由 ^1H -NMR 谱和 ^{13}C -NMR 谱计算的氢化度为 100%。用 GPC 测得的重均分子量 Mw 为 43,400，Mw / Mn 为 1.27。

配制 6 重量%的所得含氟环烯聚合物的六氟化间二甲苯溶液。将溶液滴到 CaF_2 基片上并用旋转涂布机以 500 转 / 分的速度进行涂布，然后涂布基片在 100°C 下真空干燥，测 VUV 谱。157nm 处的吸收系数为 $0.039 \mu\text{m}^{-1}$ 。

实施例 17

以与实施例 15 相同的方式得到 4.5g 开环易位聚合物，但使用 1.5g

的 6-三氟甲基-7-氧二环[2.2.1]庚-2-烯-5-羧酸-1,1-双(三氟甲基)乙基酯代替 1g 的十氟环己烯。然后,在一个 70ml 的高压锅中,将 3.0g 开环易位聚合物粉末溶解于 THF 中,以与实施例 15 相同的方式进行氢化反应,得到 3.0g 白色粉末状的氢化开环易位聚合物(含氟环烯聚合物)。

在所得含氟环烯聚合物的 ^1H -NMR 谱和 ^{13}C -NMR 谱中,没有观察到任何归属于主链双键的吸收峰,因此由 ^1H -NMR 谱和 ^{13}C -NMR 谱计算的氢化度为 100%。用 GPC 测得的重均分子量 M_w 为 38,900, M_w/M_n 为 1.35。

配制 6 重量%的所得含氟环烯聚合物的六氟化间二甲苯溶液。将溶液滴到 CaF_2 基片上并用旋转涂布机以 500 转/分的速度进行涂布,然后涂布基片在 100°C 下真空干燥,测 VUV 谱。 157nm 处的吸收系数为 $1.23\ \mu\text{m}^{-1}$ 。

实施例 18

将实施例 17 中获得的 2.0g 的含氟环烯聚合物和 0.04g 的双(对叔丁基苯基)碘鎓三氟甲烷磺酸盐溶于 15g 的丙二醇一甲基醚醋酸酯中,溶液通过一个 $0.1\ \mu\text{m}$ 的微过滤器制备正片光致抗蚀剂溶液。

然后,用旋转涂布机将光致抗蚀剂溶液涂布在一个硅片上,并在一个热板上于 110°C 下干燥 90 秒,形成厚度为 $0.5\ \mu\text{m}$ 的正片光致抗蚀剂层。

该光致抗蚀剂层用 ArF 受激激光束(193nm)使用 ArF 曝光器(由 Nikon K.K.,制造, $\text{NA}=0.55$)进行选择辐射,然后在 100°C 下加热 90 秒,用 2.38%的氢氧化四甲铵水溶液显影 60 秒,用蒸馏水洗涤 30 秒,干燥得到光致抗蚀图轮廓。

用灵敏度(mJ/cm^2 , 能量量)表示的曝光时间为 $25\ \text{mJ}/\text{cm}^2$,其中,由上述操作形成的 $0.18\ \mu\text{m}$ 的线路与间隔之间的比率变为 1:1。

通过 SEM(扫描电子显微镜, Hitachi. Ltd.,制造 S-4500)拍摄的显微照片观察由上述操作形成的 $0.18\ \mu\text{m}$ 的光致抗蚀剂层的截面形状。结果显示光致抗蚀图具有与基片垂直的矩形形状,且没有图案颠倒。

由于该聚合物对于 F2 波长(157nm)具有足够的透明性,因而被证

明是一种对 F2 激光束有用的抗蚀性聚合物，其显示出了如上所述的在 ArF 曝光下形成优异的图案的能力。

实施例 19

将实施例 8 合成的含氟环烯聚合物溶解于六氟化间二甲苯中得到 5 重量%的溶液。将溶液通过特氟隆 (Teflon, 注册商标) 制的膜过滤器 (孔径: $1.0\ \mu\text{m}$) 以配制涂布溶液。

将该溶液用一个旋转涂布机以 800 转 / 分的速度均匀地涂布于一个玻璃基片上 (尺寸: $200\text{mm}\times 200\text{mm}$)。

然后, 涂布基片在 80°C 下真空干燥 5 小时以除去溶剂, 这样, 在玻璃板上得到透明的含氟环烯聚合物膜。然后, 使用一个用 ABS 树脂制的临时框 (外围尺寸: 200mm^2 , 内围尺寸: 180mm^2) 将上述获得的聚合物膜从玻璃板上分离, 制备一个仅由聚合物制得的自支持膜。该聚合物膜的厚度为 $0.8\ \mu\text{m}$ 。

在铝合金照相胶片框 (尺寸: 长边 $149\text{mm}\times$ 短边 $124\text{mm}\times$ 高 6.3mm , 壁厚: 2mm) 的一侧表面上涂布氟型粘合剂, 并将含氟环烯聚合物膜从临时框转移到照相胶片框以制备照相胶片。测所得照相胶片膜的 VUV 谱。157nm 处的吸收系数为 $0.050\ \mu\text{m}^{-1}$ 。

使用所得的照相胶片作为防尘膜或印相幕罩, 通过 ArF 曝光器 (由 Nikon K. K., 制造, $\text{NA}=0.55$) 按照与实施例 18 相同的方法形成 0.18mm 的光致抗蚀图。结果, 光致抗蚀图具有与基片垂直的矩形性状, 且没有图案颠倒。由于该聚合物对于 F2 波长 (157nm) 具有足够的透明性, 因而被证明是一种对 F2 激光束有用的抗蚀性聚合物, 如上所述, 其显示出了在 ArF 曝光下优异的图案形成能力。

在波长为 157nm 的激光束下曝光 $64\text{mJ}/\text{cm}^2$ 后, 测 VUV 谱。吸收系数为 $0.050\ \mu\text{m}^{-1}$, 没有观察到任何变化, 因此证明该聚合物不会因聚合物变质而造成透明度降低, 其具有优异的光电阻。

实施例 20

开环易位聚合反应和氢化反应按照与实施例 15 相同的方式进行, 但使用 3-三氟甲基-7-二环 [2.2.1] 庚-2-烯-3-羧酸叔丁基酯代替

5,6-二氟-5-三氟甲基-6-七氟异丙基-7-二环[2.2.1]庚-2-烯, 使用 5,6-双三氟甲基-7-氧二环[2.2.1]庚-2, 5-二烯代替十氟环己烯, 且加入的催化剂 $W(N-2,6-Pr^i_2C_6H_3)(CHCHMe_2)(OC(CF_3)_3)_2(P(OMe)_3)$ 的量变为 250mg。这样得到 2.3g 的白色粉末状的开环易位聚合物(含氟环烯聚合物)。

在所得含氟环烯聚合物的 ^1H-NMR 谱和 $^{13}C-NMR$ 谱中, 没有观察到任何归属于主链双键的吸收峰, 因此由 ^1H-NMR 谱和 $^{13}C-NMR$ 谱计算的氢化度为 100%。用 GPC 测得的重均分子量 M_w 为 18,200, M_w / M_n 为 1.27。

在一个 500ml 的烧瓶中, 将 2.0g 的含氟环烯聚合物加入到含有 200ml 六氟化间二甲苯和 0.4ml 三氟乙酸的溶液中, 在 70℃下搅拌 1 小时。蒸馏除去溶剂后, 将残余物溶解在六氟化间二甲苯中, 向所得溶液中加入甲醇沉淀聚合物。过滤聚合物并真空干燥, 得到 1.6g 的白色粉末状的含氟环烯聚合物的部分水解的氢化开环易位聚合物(含氟环烯聚合物)。在所得的聚合物中, 15 摩尔%的酯基被水解。部分水解的开环易位聚合物的氢化产物的数均分子量 M_n 由 GPC 测得为 16,900, M_w / M_n 为 1.29。

配制 6 重量%的所得部分水解的含氟环烯聚合物的氢化产物的六氟化间二甲苯溶液, 将溶液滴到 CaF_2 基片上并用旋转涂布机以 500 转/分的速度进行涂布, 然后涂膜在 100℃下真空干燥, 测 VUV 谱。157nm 处的吸收系数为 $1.42 \mu m^{-1}$ 。

实施例 21

将 2.0g 由实施例 20 获得的含氟环烯聚合物和 0.02g 三苯基铈三氟酸酯溶解于 13g 的丙二醇一甲基醚醋酸酯中, 溶液通过一个 $0.1 \mu m$ 的微过滤器制备正片光致抗蚀剂溶液。

然后, 用旋转涂布机将光致抗蚀剂溶液涂布在一个硅片上, 并在一个热板上于 110℃下干燥 90 秒, 形成厚度为 $0.5 \mu m$ 的正片光致抗蚀剂层。该光致抗蚀剂层用 ArF 受激激光束(193nm)使用 ArF 曝光器(由 Nikon K.K.制造, $NA=0.55$)进行选择辐射, 然后在 100℃下加热 90 秒, 用 2.38%的氢氧化四甲铵水溶液显影 60 秒, 用蒸馏水洗涤 30 秒, 干燥得到

光致抗蚀图轮廓。

用灵敏度 (mJ/cm^2 , 能量量) 表示的曝光时间为 $20 \text{ mJ}/\text{cm}^2$, 其中, 由上述操作形成的 $0.18 \mu\text{m}$ 的线路与间隔之间的比率变为 1:1。

通过 SEM (扫描电子显微镜, Hitachi, Ltd., 制造 S-4500) 拍摄的显微照片观察由上述操作形成的 $0.18 \mu\text{m}$ 的光致抗蚀剂层的截面性状。结果显示光致抗蚀图具有与基片垂直的矩形性状, 且没有图案颠倒。

由于本发明的含氟环烯聚合物对于 F2 波长 (157nm) 具有足够的透明性, 因而被证明是一种对 F2 即光束有用的抗蚀性聚合物, 其显示出了如上所述的在 ArF 曝光下优异的图案形成能力。

实施例 22

将 3g 的 5, 6-二氟-5-三氟甲基-6-五氟乙基-7-二环 [2.2.1] 庚-2-烯按照与实施例 8 相同的方式溶解于 24g 六氟化间二甲苯中。向溶液中加入 79.2mg 的 $\text{Mo}(\text{N}-2,6-\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CHBu}^t)(\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2)_2$, 反应在室温下进行 3 天。然后加入 34mg 丁醛, 并将反应混合液搅拌 30 分钟以终止反应。然后, 将所得开环易位聚合物溶液进行与实施例 8 相同的操作沉淀开环易位聚合物, 过滤聚合物, 用甲醇洗涤并真空干燥。得到 3.0g 开环易位聚合物粉末。

然后, 在一个有特氟隆炉衬的 100 ml 的高压锅中, 将 2.7g 开环易位聚合物粉末溶解于六氟化间二甲苯中。然后, 引入 0.35g 的氟化氢气体, 对高压锅施加氮气压力, 在 30°C 下进行加成反应 100 小时。在高压锅于室温下放出氮气后, 剩余的氟化氢气体用氮气在 50°C 下代替, 并释放。将反应溶液引入甲醇中沉淀开环易位聚合物的氟化氢加成产物, 用水和热水充分地洗涤加成产物, 并过滤分离以及真空干燥, 得到 2.8g 白色粉末状的开环易位聚合物的氟化氢加成产物 (含氟环烯聚合物)。

在所得含氟环烯聚合物的 ^1H -NMR 谱和 ^{13}C -NMR 谱中, 没有观察到任何归属于主链碳的双键的吸收峰。用 GPC 测得的重均分子量 M_w 为 32,700, M_w / M_n 为 1.39。

按照实施例 8 的方式将得到的含氟环烯聚合物涂布到 CaF_2 基片上, 然后涂布基片在 100°C 下真空干燥, 测 VUV 谱。 157nm 处的吸收系数为

0.066 μm^{-1} 。

实施例 23

按照与实施例 22 相同的方式获得 1.7g 开环易位聚合物，但是将该在实施例 22 中获得的 1.7g 开环易位聚合物进行氢化反应 40 小时。由 ^1H -NMR 谱知，所得开环易位聚合物的氢化度为 40%，该开环易位聚合物为部分氢化的聚合物。

然后，在一个有特氟隆炉衬的 100 ml 的高压锅中，将开环易位聚合物粉末溶解于六氟化间二甲苯中。然后，引入 0.40g 的氟气，对高压锅施加氮气压力，在 30℃下进行加成反应 100 小时。在高压锅于室温下放出氮气后，剩余的氟气用氮气在 50℃下代替，并释放。将反应溶液引入甲醇中沉淀开环易位聚合物的清 / 氟加成产物，用水和热水充分地洗涤加成产物，并过滤分离以及真空干燥，得到 1.9g 白色粉末状的开环易位聚合物的氢 / 氟加成产物（含氟环烯聚合物）。

在所得含氟环烯聚合物的 ^1H -NMR 谱和 ^{13}C -NMR 谱中，没有观察到任何归属于主链碳的双键的吸收峰。用 GPC 测得的重均分子量 Mw 为 31,500，Mw / Mn 为 1.33。

按照实施例 22 的方式将得到的含氟环烯聚合物涂布到 CaF_2 基片上，然后涂布基片在 100℃下真空干燥，测 VUV 谱。157nm 处的吸收系数为 0.073 μm^{-1} 。

实施例 24

对实施例 1—4，实施例 8—13 中合成的含氟环烯聚合物进行折射率、193nm 和 400nm 波长处的光透射率、玻璃化转化温度（Tg）和 5%分解温度（Td5）测试，结果示于表 4。

表 4

	实施例 1 中合成的聚合物	实施例 2 中合成的聚合物	实施例 3 中合成的聚合物	实施例 4 中合成的聚合物	实施例 8 中合成的聚合物	实施例 9 中合成的聚合物
折射率	1.42	1.41	1.41	1.42	1.37	1.39
透射率						
400nm	100	100	100	100	100	100
193nm	100	100	99	99	100	100
Tg (°C)	47	72	44	25	105	120
Td5 (°C)	395	399	372	374	394	389

表 4（接上）

	实施例 10 中合成的聚合物	实施例 11 中合成的聚合物	实施例 12 中合成的聚合物	实施例 13 中合成的聚合物
折射率	1.32	1.32	1.29	1.34
透射率				
400nm	100	100	100	100
193nm	100	100	100	100
Tg (°C)	142	95	154	89
Td5 (°C)	402	399	430	328

折射率测量波长：633nm

透射率测量波长：400nm 和 193nm

对比例 5

对比例 1 和 2 中合成的环烯聚合物进行折射率、波长 193nm 和 400nm 处的光透射率、玻璃化转化温度（T_g）和 5%分解温度（T_{d5}）测试，结果示于表 5。

表 5

	对比例 1 中合成的聚合物	对比例 2 中合成的聚合物
折射率	1.49	1.54
透射率		
400nm	100	99
193nm	100	90
Tg (°C)	15	206
Td5 (°C)	423	430

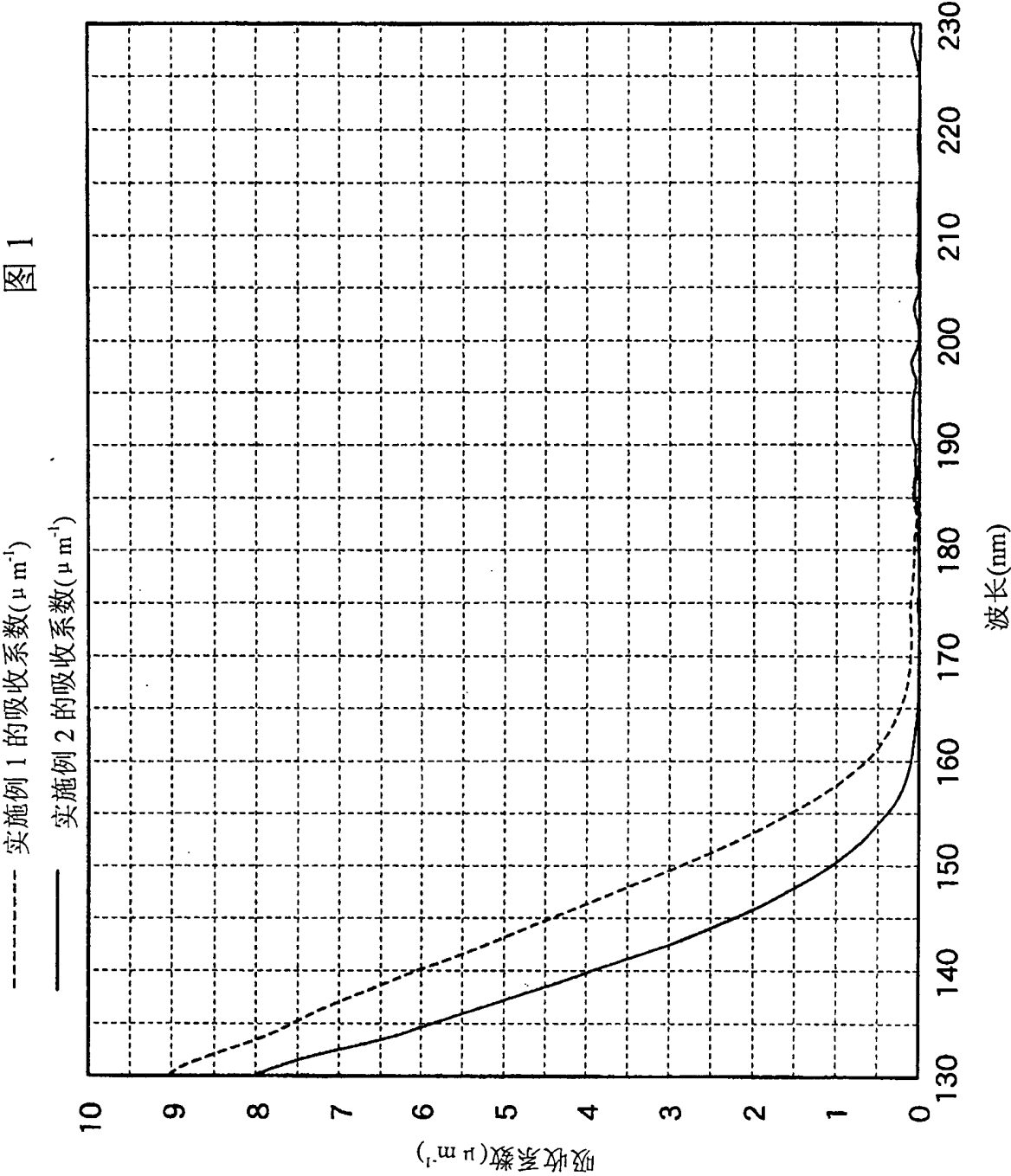
折射率测量波长：633nm

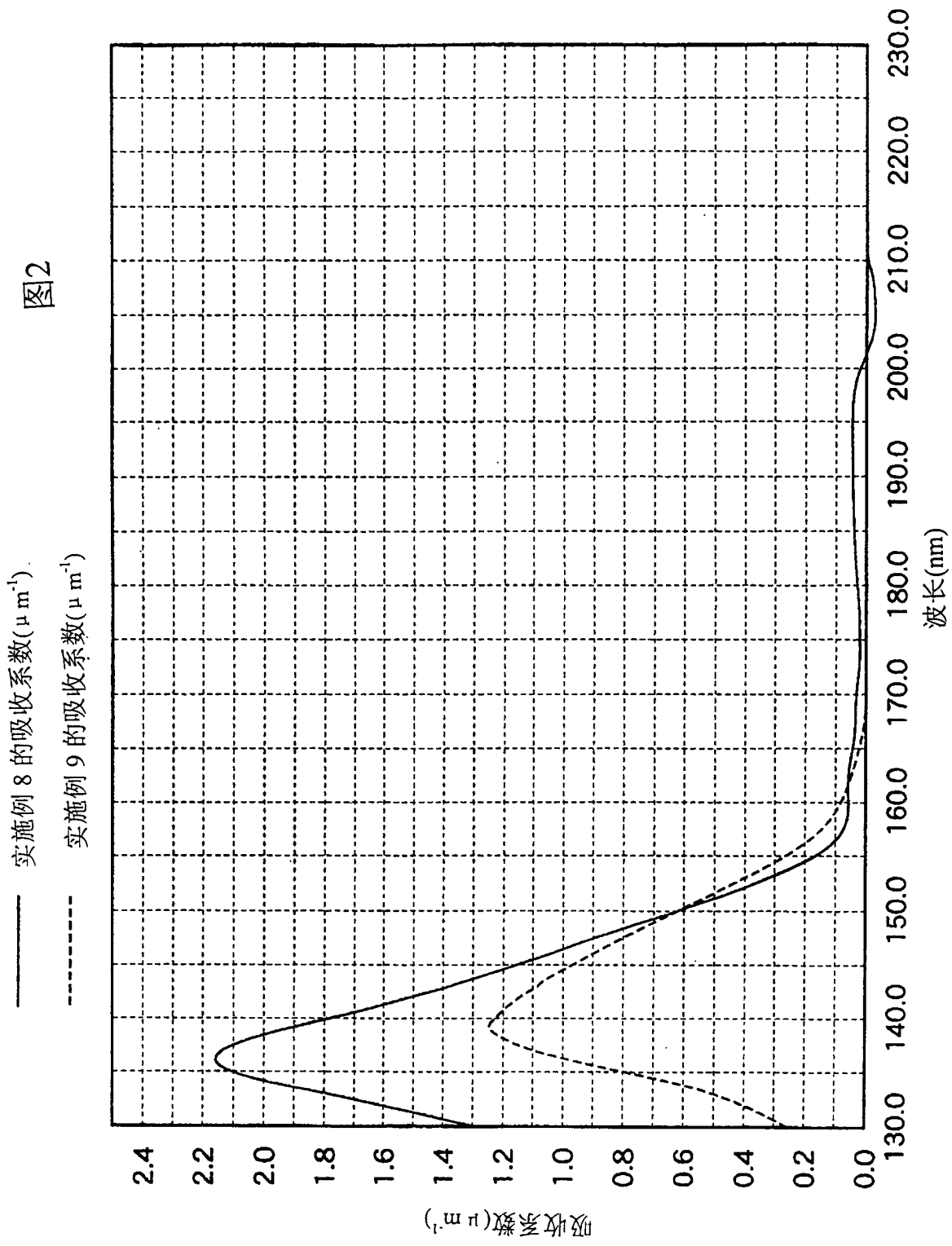
透射率测量波长：400nm 和 193nm

工业应用性

本发明的含氟环烯聚合物在真空紫外区域具有优异的光透射性。并且本发明的聚合物具有优异的电性能、耐热性和对基片的粘附性，几乎不会受到光解影响而发生变质，并具有优异的光电阻，适合于作为使用真空紫外光生产半导体的照相胶片、光致抗蚀剂材料和光学材料。根据本发明的含氟环烯单体和制备含氟环烯聚合物具有巨大的工业价值。

图 1





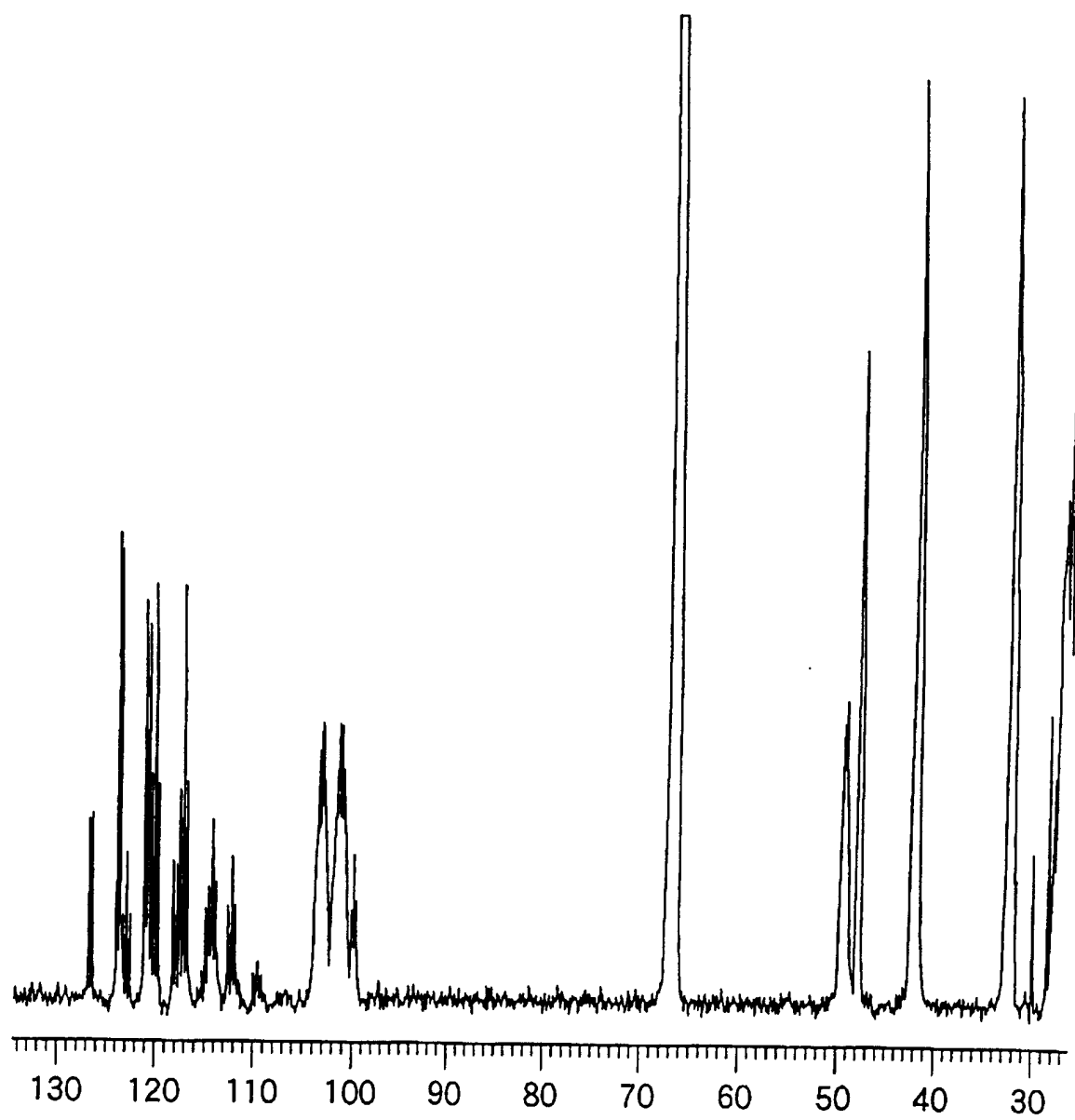


图 3

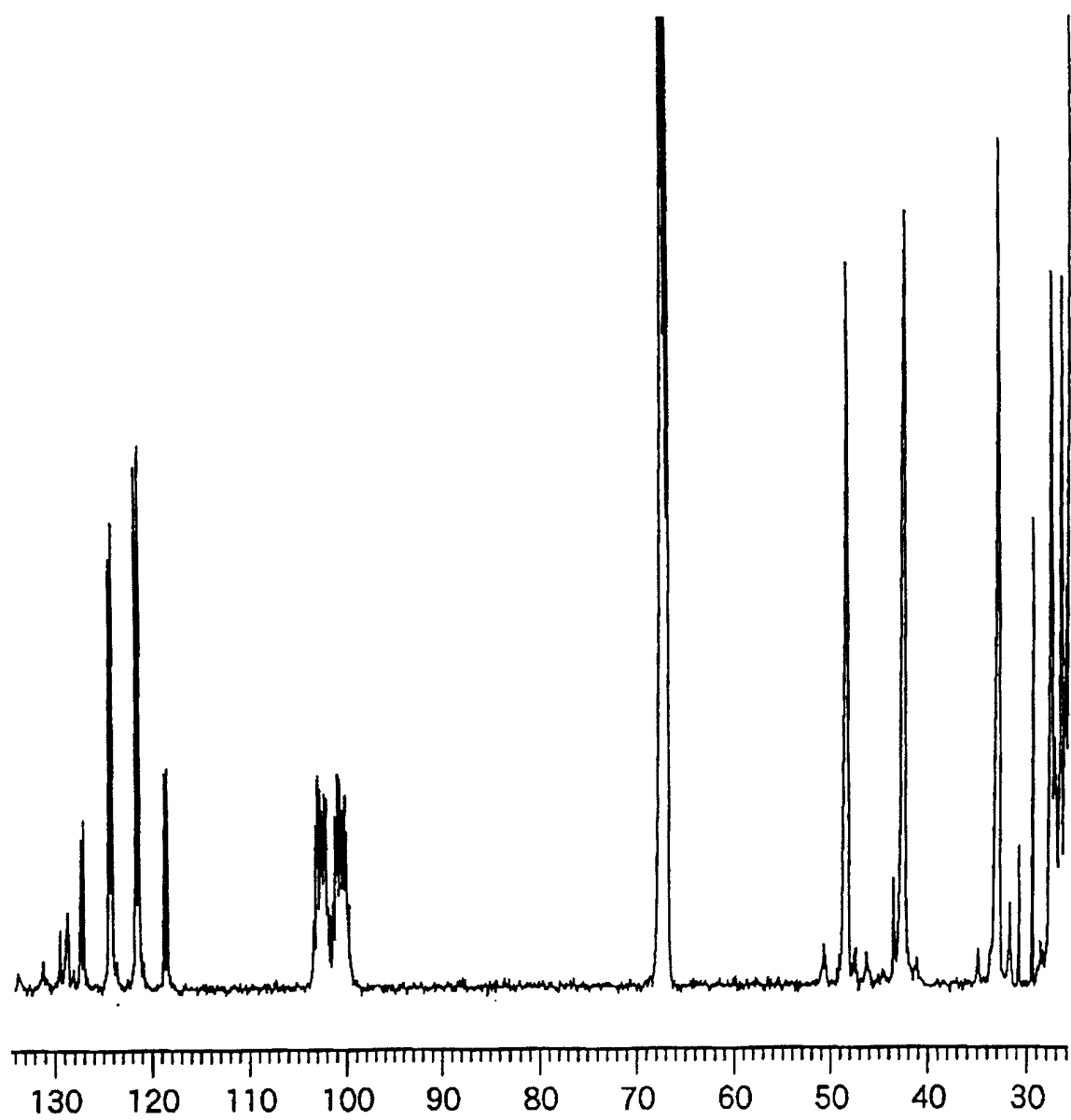


图 4

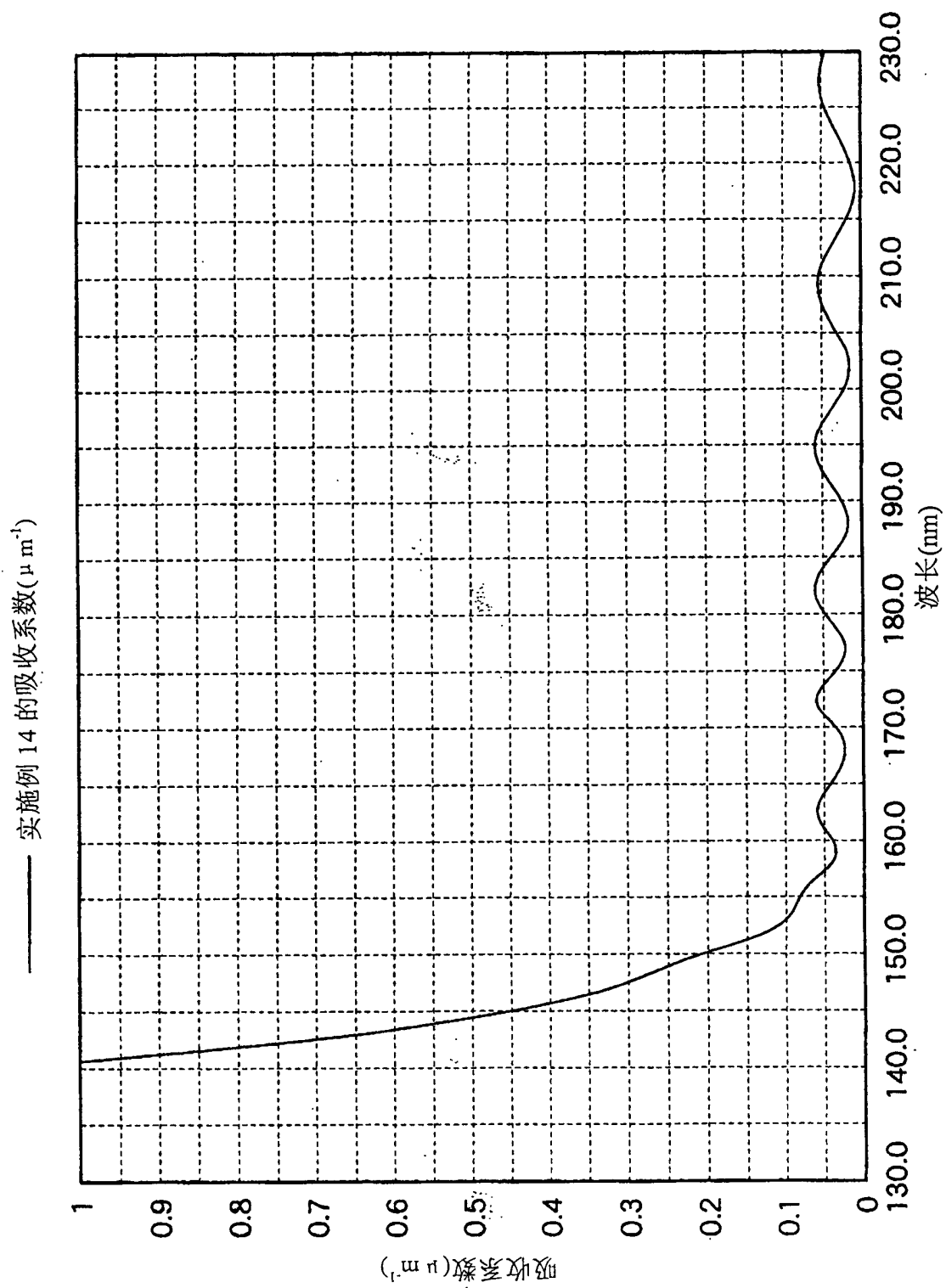


图 6

