

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 99804515.2

C08G 61/08 (2006.01)

G03F 7/038 (2006.01)

G03F 7/075 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 5 月 16 日

[11] 授权公告号 CN 1315906C

[22] 申请日 1999.2.19 [21] 申请号 99804515.2

[30] 优先权

[32] 1998. 2. 23 [33] US [31] 60/075,558

[86] 国际申请 PCT/US1999/003771 1999. 2. 19

[87] 国际公布 WO1999/042510 英 1999. 8. 26

[85] 进入国家阶段日期 2000. 9. 26

[73] 专利权人 住友电木株式会社

地址 日本东京

共同专利权人 国际商业机器公司

[72] 发明人 S·杰艾罗曼 G·M·本艾迪克特

L·F·罗德斯 R·维卡里

R·D·艾伦 R·A·迪彼特罗

R·苏瑞亚库玛曼 T·沃洛

[56] 参考文献

JP60 - 52845A 1985. 3. 26

EP0789278A 1997. 8. 13

WO9733198A 1997. 9. 12

审查员 张海成

[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

代理人 刘金辉

权利要求书 9 页 说明书 48 页 附图 3 页

[54] 发明名称

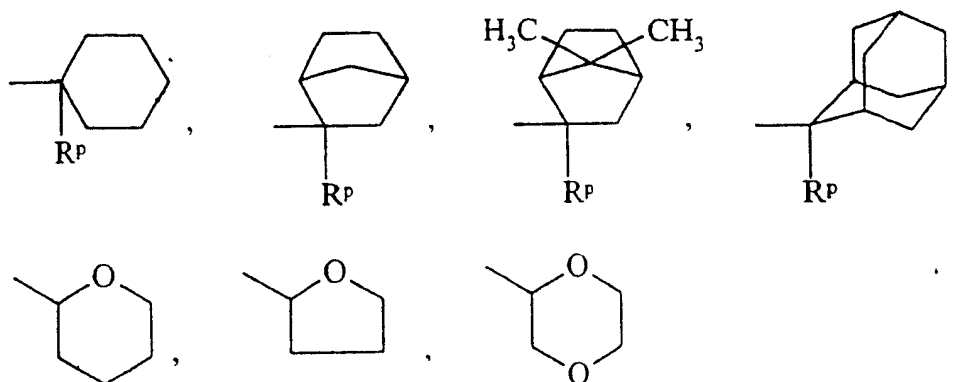
改性的多环聚合物

[57] 摘要

本发明涉及环状聚合物和其在照相平版印刷应用中的用途。这些环状聚合物含有酸不稳定官能侧基和含保护的羟基部分的官能基团。这些聚合物通过使羟基侧基部分脱保护并使该含脱保护羟基的部分与共反应剂反应而进行后改性。发现这些后-官能化的聚合物可用于化学放大光刻胶组合物中。

1. 一种含环状主链的聚合物, 所述主链包括酸不稳定官能侧基和被保护羟基部分, 所述被保护羟基部分包含能够由不进攻所述酸不稳定官能团的脱保护试剂选择性去除的保护基团。

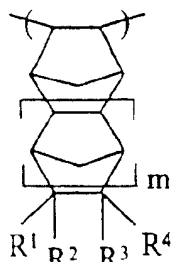
2. 权利要求1的聚合物, 其中所述酸不稳定官能侧基被含酸不稳定基团的酯部分封端, 所述酸不稳定基团选自二环丙基甲基、二甲基环丙基甲基、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{CH}(\text{R}^p)\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}(\text{R}^p)\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ 和如下环状基团:



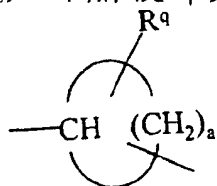
或其混合物, 其中 R^p 表示氢和线性或支化(C_1 至 C_5)烷基; 所述被保护官能基团含甲硅烷基保护的羟基部分。

3. 权利要求2的聚合物, 其中所述被保护官能基团由通式 $-(\text{CH}_2)_n\text{OG}$ 、 $-(\text{CH}_2)_n\text{C}(\text{O})\text{OG}'$ 和 $-(\text{CH}_2)_n-(\text{C}_6\text{至}\text{C}_{14})$ 芳基- OG 的基团表示, 其中 n 为0至10的整数, G 为通式 $-\text{Si}(\text{R}^{15})_3$ 的甲硅烷基保护基团, 其中 R^{15} 独立地表示线性和支化(C_1 至 C_{10})烷基、(C_6 至 C_{14})芳基和取代的(C_6 至 C_{14})芳基, 其中所述取代基选自线性和支化(C_1 至 C_5)烷基; 和 G' 表示 G 或 $-\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ 。

4. 一种包括环状重复单元的聚合物, 其中所述重复单元的一部分含酸不稳定侧基, 所述重复单元的另一部分含被保护官能侧基, 所述含酸不稳定侧基的重复单元由如下结构表示:



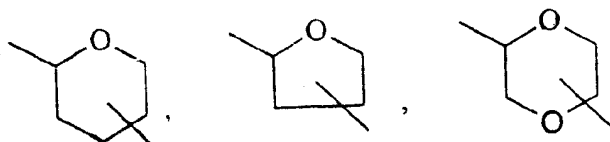
m 为 0 至 10 的整数, 其中 R^1 至 R^4 独立地表示选自基团 $-(A)_n C(O) OR'$, $-(A)_n -C(O) OR$, $-(A)_n -OR$, $-(A)_n -OC(O) R$, $-(A)_n -C(O) R$, $-(A)_n -OC(O) OR$, $-(A)_n -OCH_2 C(O) OR'$, $-(A)_n -C(O) O-A'-OCH_2 C(O) OR'$, $-(A)_n -OC(O) -A' -C(O) OR'$, $-(A)_n -C(R)_2 CH(R) (C(O) OR'')$ 和 $-(A)_n -C(R)_2 CH(C(O) OR'')$ 的取代基, 条件是 R^1 至 R^4 中至少一个选自含 R' 的酸不稳定基团, A 和 A' 独立地表示选自如下的二价桥连或间隔基团: 选自线性和支化 (C_1 至 C_{10}) 亚烷基的二价烃基; 选自如下通式表示的取代和未取代 (C_3 至 C_8) 环脂族部分的二价环烃基:



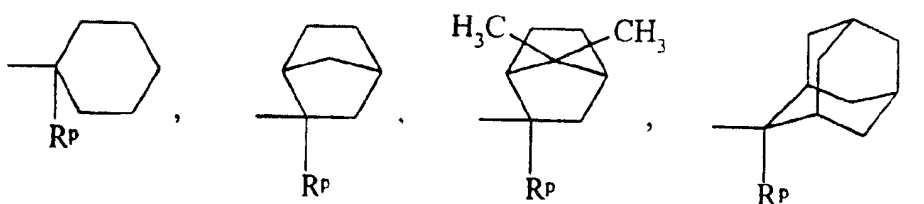
其中“ a ”为 2 至 7 的整数, 和 R^q 当存在时表示线性和支化 (C_1 至 C_{10}) 烷; 选自 (C_2 至 C_{10}) 亚烷基醚和如下通式的聚醚的二价含氧基团:

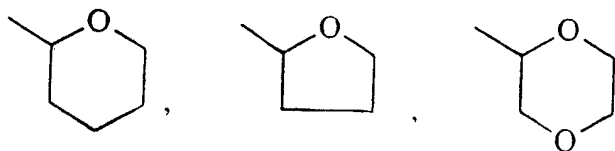


其中 x 为 1 至 5 的整数, y 为 2 至 50 的整数, 条件是聚醚间隔部分上的末端氧原子不能与相邻基团上的末端氧原子直接连接形成过氧化物链; 和如下结构表示的二价环状醚和环状二醚:

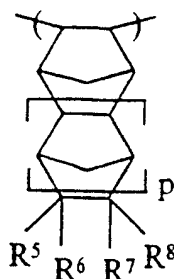


其中 R 表示线性或支化 (C_1 - C_{10}) 烷基, R' 为选自二环丙基甲基、二甲基环丙基甲基、 $-C(CH_3)_3$ 、 $-CH(R^p) OCH_2 CH_3$ 、 $-CH(R^p) OC(CH_3)_3$ 和如下环状基团:





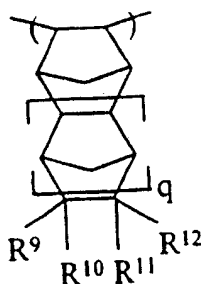
或其混合物的酸不稳定基团，其中 R^p 表示氢和线性或支化(C_1 至 C_5)烷基；所述含被保护官能基团的重复单元由如下结构表示：



其中 p 为0至5的整数； R^5 至 R^8 独立地表示氢、线性和支化(C_1 至 C_{20})烷基、 $-(CH_2)_n C(O)OR$ 、 $-(CH_2)_n OR$ 、 $-(CH_2)_n OC(O)R$ 、 $-(CH_2)_n C(O)R$ 、 $-(CH_2)_n OC(O)OR$ ，其中 R 为线性或支化(C_1 至 C_{10})烷基，条件是 R^5 至 R^8 中至少一个选自自由 $-(CH_2)_n OG$ 、 $-(CH_2)_n C(O)OG$ 和 $-(CH_2)_n - (C_6 \text{至} C_{14})$ 芳基- OG' 表示的被保护官能基团，其中 n 为0至10的整数， G 为选自基团 $-Si(R^{15})_3$ 的保护基团，其中 R^{15} 独立地表示线性和支化(C_1 至 C_{10})烷基、(C_6 至 C_{14})芳基、取代(C_6 至 C_{14})芳基，其中所述取代基选自线性和支化(C_1 至 C_5)烷基， G' 表 G 或 $-C(O)CH_3$ ，

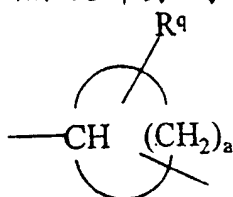
R'' 独立地表示上述 R 和 R' 的定义。

5. 权利要求4的聚合物，还包括如下结构表示的重复单元：



其中 q 为0至5的整数； R^9 至 R^{12} 独立地表示氢、线性或支化(C_1 至 C_{10})烷基，或选自如下基团的取代基： $-(A)_n - C(O)OR''$ ， $-(A)_n - OR''$ ， $-(A)_n - OC(O)R''$ ， $-(A)_n - OC(O)OR''$ ， $-(A)_n - C(O)R''$ ， $-(A)_n - OC(O)C(O)OR''$ ，

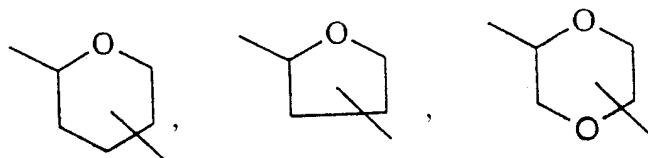
$-(A)_n-O-A'-C(O)OR''$, $-(A)_n-OC(O)-A'-C(O)OR''$,
 $-(A)_n-C(O)O-A'-C(O)OR''$, $-(A)_n-C(O)-A'-OR''$,
 $-(A)_n-C(O)O-A'-OC(O)OR''$, $-(A)_n-C(O)O-A'-O-A'-C(O)OR''$,
 $-(A)_n-C(O)O-A'-OC(O)C(O)OR''$, $-(A)_n-C(R'')_2CH(R'')(C(O)OR'')$ 和
 $-(A)_n-C(R'')_2CH(C(O)OR'')_2$; R^9 和 R^{12} 可与连接它们的环碳原子一起表示
 环状酸酐基团; A 和 A' 独立地表示选自如下的二价桥连或间隔基团:
 选自线性和支化 (C_1 至 C_{10}) 亚烷基的二价烃基; 选自如下通式表示的取
 代和未取代 (C_3 至 C_8) 环脂族部分的二价环烃基:



其中“a”为 2 至 7 的整数, 和 R^9 当存在时表示线性和支化 (C_1 至 C_{10})
 烷; 选自 (C_2 至 C_{10}) 亚烷基醚和如下通式的聚醚的二价含氧基团:



其中 x 为 1 至 5 的整数, y 为 2 至 50 的整数, 条件是聚醚间隔部分上
 的末端氧原子不与相邻基团上的末端氧原子直接连接形成过氧化物
 键; 和如下结构表示的二价环状醚和环状二醚:



R'' 独立地表示线性和支化 (C_1 至 C_{10}) 烷基、线性和支化 (C_1 至 C_{10}) 烷氧
 基亚烷基、聚醚、单环和多环 (C_4 至 C_{20}) 环脂族部分、环醚、环酮和环
 酯。

6. 一种后官能化含环状重复单元的聚合物的方法, 包括如下步骤:

a) 提供包括含酸不稳定官能侧基的环状重复单元和含有含被保护羟基
 部分的官能侧基的环状重复单元的基础聚合物, 所述被保护羟基部分
 包含能够由不进攻所述酸不稳定官能团的脱保护试剂选择性去除的保
 护基团;

b) 使被保护羟基部分脱保护得到含游离羟基的官能基团;

c) 将游离羟基与共反应部分反应得到后官能化的聚合物产物, 其中所述共反应部分选自琥珀酸酐、通式 $R^{16}-NCO$ 的异氰酸酯、通式 $R^{16}-SO_2-O-SO_2-R^{16}$ 的磺酸酯和通式 $R^{16}-C(O)O(O)C-R^{16}$ 的部分, 其中在上述通式中, R^{16} 为线性或支化 (C_1-C_{10}) 烷基、 (C_6-C_{20}) 芳基、 (C_7-C_{24}) 芳烷基、或通式 $-(CH_2)_n-Si(R^{19})_3$ 表示的甲硅烷基, 其中 R^{19} 为线性或支化 (C_1-C_{10}) 烷基、 (C_6-C_{20}) 芳基、 (C_7-C_{24}) 芳烷基, n 为 0-10 的整数。

7. 权利要求 6 的方法, 其中被保护羟基部分选自甲硅烷基醚、甲硅烷基酯、乙酸酯和其混合物。

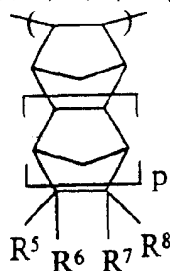
8. 权利要求 7 的方法, 其中含被保护羟基部分的官能基团选自 $-(CH_2)_nOG$ 、 $-(CH_2)_nC(O)OG$ 和 $-(CH_2)_n-(C_6\text{至}C_{14})\text{芳基}-OG'$, 其中 n 为 0 至 10 的整数, G 为式 $-Si(R^{15})_3$ 的甲硅烷基保护基团, 其中 R^{15} 独立地表示线性和支化 $(C_1\text{至}C_{10})$ 烷基、 $(C_6\text{至}C_{14})$ 芳基、取代 $(C_6\text{至}C_{14})$ 芳基, 其中所述取代基选自线性和支化 $(C_1\text{至}C_5)$ 烷基, G' 表示 G 或 $-C(O)CH_3$ 。

9. 权利要求 6 的方法, 其中脱保护的羟基部分选自醇、羧酸和其混合物。

10. 权利要求 9 的方法, 其中脱保护基团为醇, 所述聚合物与选自琥珀酸酐, 通式 $R^{16}-NCO$ 的异氰酸酯、通式 $R^{16}-SO_2-O-SO_2-R^{16}$ 的磺酸酯和通式 $R^{16}-C(O)O(O)C-R^{16}$ 的共反应部分的共反应部分共反应, 其中 R^{16} 独立地表示线性或支化 $(C_1\text{至}C_{10})$ 烷基、 $(C_6\text{至}C_{20})$ 芳基、 $(C_7\text{至}C_{24})$ 芳烷基, 或通式 $-(CH_2)_n-Si(R^{19})_3$ 表示的甲硅烷基, 其中 R^{19} 独立地表示线性或支化 $(C_1\text{至}C_{10})$ 烷基、 $(C_6\text{至}C_{20})$ 芳基、 $(C_7\text{至}C_{24})$ 芳烷基, n 为 0 至 10 的整数。

11. 权利要求 9 的方法, 其中脱保护基团为羧酸且所述聚合物与选自线性和支化缩醛、环状缩醛、原碳酸酯、乙烯基醚和其混合物的共反应部分共反应。

12. 一种制备后官能化的环状聚合物的方法, 包括将含如下通式的重复单元的基础聚合物与可和所述脱保护官能团共反应的部分反应,

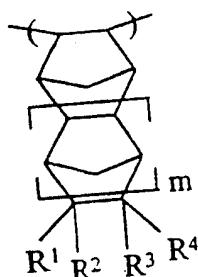


其中p为0至5的整数；R⁵至R⁸独立地表示氢、线性 and 支化(C₁至C₂₀)烷基、
 $-(CH_2)_n C(O)OR$ 、 $-(CH_2)_n OR$ 、 $-(CH_2)_n OC(O)R$ 、 $-(CH_2)_n C(O)R$ 、
 $-(CH_2)_n OC(O)OR$ ，其中R为线性或支化(C₁至C₁₀)烷基，条件是R⁵至R⁸中至少一个独立地选自由 $-(CH_2)_n OH$ 、 $-(CH_2)_n C(O)OH$ 和 $-(CH_2)_n - (C_6 \text{至} C_{14})$ 芳基-
 $-OH$ 表示的脱保护官能基团，其中n为0至10的整数。

13. 权利要求12的方法, 其中所述脱保护官能基团选自 $-(CH_2)_nOH$ 、 $-(CH_2)_n-(C_6\text{至}C_{14})$ 芳基-OH和其混合物, 所述共反应部分选自琥珀酸酐、通式 $R^{16}-NCO$ 的异氰酸酯、通式 $R^{16}-SO_2-O-SO_2-R^{16}$ 的磺酸酯和通式 $R^{16}-C(O)O(O)C-R^{16}$ 的共反应部分, 其中 R^{16} 独立地表示线性或支化(C_1 至 C_{10})烷基、(C_6 至 C_{20})芳基、(C_7 至 C_{24})芳烷基, 或通式 $-(CH_2)_n-Si(R^{19})_3$ 表示的甲硅烷基, 其中 R^{19} 独立地表示线性或支化(C_1 至 C_{10})烷基、(C_6 至 C_{20})芳基、(C_7 至 C_{24})芳烷基, n 为0至10的整数。

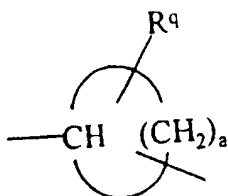
14. 权利要求12的方法, 其中所述脱保护官能基团为 $-(CH_2)_n C(O)OH$, 所述共反应部分选自线性和支化缩醛、环状缩醛、原碳酸酯、乙烯基醚和其混合物。

15. 权利要求12、13或14的方法，其中所述基础聚合物还包括如下通式的重复单元：



m 为 0 至 10 的整数, 其中 R^1 至 R^4 独立地表示选自 $-(A)_n C(O) OR^*$,
 $-(A)_n C(O) OR$, $-(A)_n OR$, $-(A)_n OC(O) R$, $-(A)_n C(O) R$, $-(A)_n OC(O) OR$,
 $-(A)_n OCH_2 C(O) OR^*$, $-(A)_n C(O) O-A'-OCH_2 C(O) OR^*$,
 $-(A)_n OC(O)-A'-C(O) OR^*$, $-(A)_n C(R)_2 CH(R) (C(O) OR^{**})$ 和
 $-(A)_n C(R)_2 CH(C(O) OR^{**})_2$ 的

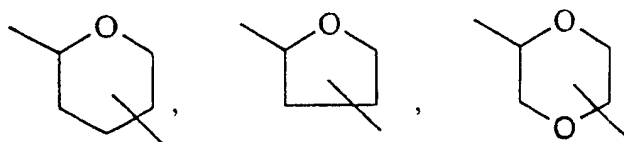
基团, 条件是 R^1 至 R^4 中至少一个选自含 R^* 的酸不稳定基团, A 和 A' 独立地表示选自如下的二价桥连或间隔基团: 选自线性和支化 (C_1 至 C_{10}) 亚烷基的二价烃基; 选自如下通式表示的取代和未取代 (C_3 至 C_8) 环脂族部分的二价环烃基:



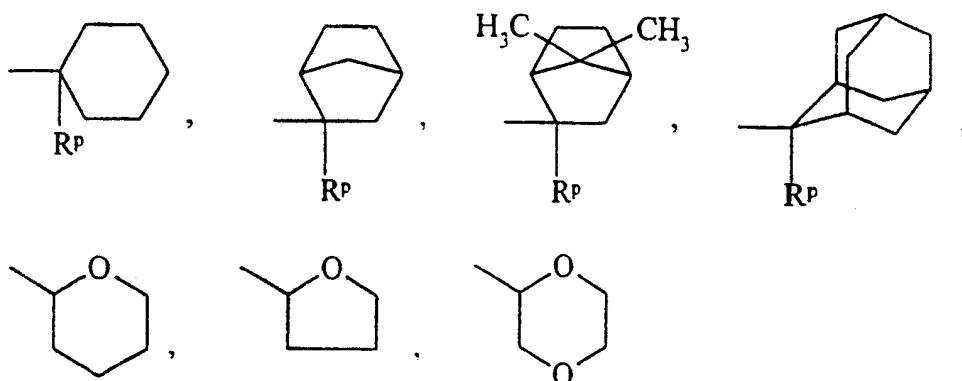
其中 “a” 为 2 至 7 的整数, 和 R^q 当存在时表示线性和支化 (C_1 至 C_{10}) 烷; 选自 (C_2 至 C_{10}) 亚烷基醚和如下通式的聚醚的二价含氧基团:



其中 x 为 1 至 5 的整数, y 为 2 至 50 的整数, 条件是聚醚间隔部分上的末端氧原子不与相邻基团上的末端氧原子直接连接形成过氧化物键; 和如下结构表示的二价环状醚和环状二醚:



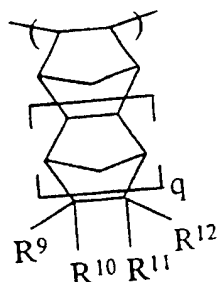
R 表示线性或支化 (C_1 - C_{10}) 烷基, R^* 表示选自二环丙基甲基、二甲基环丙基甲基、 $-C(CH_3)_3$ 、 $-CH(R^p)OCH_2CH_3$ 、 $-CH(R^p)OC(CH_3)_3$ 或下列环状基团:



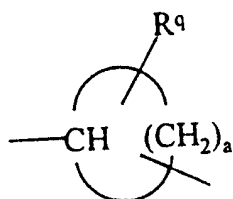
或其混合物的酸不稳定基团, 其中 R^p 表示氢或线性或支化 (C_1 至 C_5) 烷基,

R^{**} 独立地表示上述 R 和 R^* 的定义。

16. 权利要求 15 的方法, 其中所述基础聚合物还包括如下通式的重复单元:



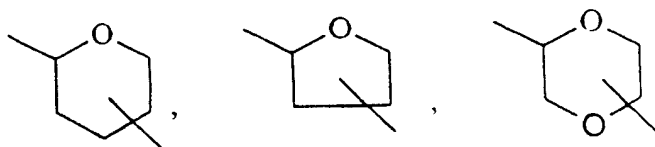
其中 q 为 0 至 5 的整数; R^9 至 R^{12} 独立地表示氢、线性或支化 (C_1 至 C_{10}) 烷基, 或选自如下基团的取代基: $-(A)_n-C(O)OR''$, $-(A)_n-OR''$, $-(A)_n-OC(O)R''$, $-(A)_n-OC(O)OR''$, $-(A)_n-C(O)R''$, $-(A)_n-OC(O)C(O)OR''$, $-(A)_n-O-A'-C(O)OR''$, $-(A)_n-OC(O)-A'-C(O)OR''$, $-(A)_n-C(O)O-A'-C(O)OR''$, $-(A)_n-C(O)-A'-OR''$, $-(A)_n-C(O)O-A'-OC(O)OR''$, $-(A)_n-C(O)O-A'-O-A'-C(O)OR''$, $-(A)_n-C(O)O-A'-OC(O)C(O)OR''$, $-(A)_n-C(R'')_2CH(R'')(C(O)OR'')$ 和 $-(A)_n-C(R'')_2CH(C(O)OR'')_2$; R^9 和 R^{12} 可与连接它们的环碳原子一起表示环状酸酐基团; A 和 A' 独立地表示选自如下的二价桥连或间隔基团: 选自线性或支化 (C_1 至 C_{10}) 亚烷基的二价烃基; 选自如下通式表示的取代和未取代 (C_3 至 C_8) 环脂族部分的二价环烃基:



其中 “ a ” 为 2 至 7 的整数, 和 R^q 当存在时表示线性或支化 (C_1 至 C_{10}) 烷; 选自 (C_2 至 C_{10}) 亚烷基醚和如下通式的聚醚的二价含氧基团:



其中 x 为 1 至 5 的整数, y 为 2 至 50 的整数, 条件是聚醚间隔部分上的末端氧原子不与相邻基团上的末端氧原子直接连接形成过氧化物键; 和如下结构表示的二价环状醚和环状二醚:



R''独立地表示线性和支化(C₁至C₁₀)烷基、线性和支化(C₁至C₁₀)烷氧基亚烷基、聚醚、单环和多环(C₄至C₂₀)环脂族部分、环醚、环酮和环酯。

改性的多环聚合物

本发明背景

1. 技术领域

本发明涉及多环聚合物和其在照相平版印刷应用中的使用方法。本发明更具体涉及改性含官能侧基的多环聚合物和其在制造集成电路(IC)的光刻胶组合物中的用途。

2. 背景

当今电子工业的趋势是日益需要更快且消耗较低能量的 IC。为满足这些要求, IC 必须是具有亚微米特征尺寸的高密度的。导线必须做得更细且排列更近。降低导线之间的间隔导致 IC 的效率同时提高, 使储存容量更大且信息在计算机芯片上的加工速度更快。为获得更薄的线宽和更小的特征尺寸, 需要更高的图形分辨率。

IC 的图形形成通过本领域已知的各种平版印刷工艺进行。采用紫外(UV)光和渐深 UV 光或其它辐射的照相平板印刷是生产 IC 器件中使用的基本且重要的工艺。将感光聚合物膜(光刻胶)涂于基材表面(如薄片)并干燥。然后将包含所需图形信息的光掩模紧靠光刻胶膜放置。用包括 UV 光、电子束、x-射线或离子束的各种成像辐射之一经上面的光掩模照射光刻胶。在照射下曝光时, 光刻胶发生化学变化并使溶解性改变。照射后, 将基材浸入显影溶液中, 使感光聚合物薄膜中的成像图形显影(即选择性除去曝光或未曝光区域)。根据所用光刻胶的类型或显影溶剂的极性, 在显影过程中除去薄膜曝光或未曝光的区域, 使下面的基材曝光, 然后通过刻蚀方法除去或改变曝光的图形或不需要的基材物质, 将所需的图形留在薄片的功能层上。余下的光刻胶物质起到阻止刻蚀的保护阻挡层的作用。除去余下的光刻胶物质即得图形化电路。刻蚀通等离子体刻蚀、溅射刻蚀和活性离子刻蚀(RIE)完成。

刻蚀通常包括将气体通入室中并在该气体存在下通过在两电极之间施加电压使气体电离。使用含有通过电压产生的离子物质的等离子体来刻蚀置于室中的基材。这些在等离子体中生成的离子物质作用于具有图形的基材上使其与表面物质相互作用形成可从表面除去的挥发性物质。活性离子刻蚀在基材中提供更好限定的垂直侧壁轮廓并使基材与基材之间的刻蚀更均匀。由于这些优点，活性离子刻蚀工艺在 IC 制造中已变成一种标准方法。

在制造高密度 IC 中，光刻胶膜的涂敷、曝光和显影是非常重要的。重要的是要控制成像和显影光刻胶的线宽接近容忍度。图形化光刻胶结构的轮廓必须与垂直侧壁笔直。此外，图形化抗蚀剂必须耐受随后的 IC 加工步骤，如 RIE。要求这些高性能聚合物抗蚀剂具有各种聚合物性能如亲水性、粘结性、照射曝光与未曝光区域之间的不同溶解性（即良好的分辨率和对比度性能）和耐 RIE 性能的优异平衡性。因此，化学放大抗蚀组合物在制造这些高密度 IC 器件中越来越流行。

Ito 等人的 US4,491,628 公开了一种含感光酸生成剂和聚合物组分的化学放大光刻胶组合物，所述聚合物组分具有酸不稳定侧基，包括羧酸的叔丁基酯和苯酚的叔丁基碳酸酯侧基。

Allen 等人的 US5,372,912 公开一种包括丙烯酸酯基共聚物、酚醛粘结剂和感光酸生成剂的化学放大光刻胶组合物。该共聚物组分包括丙烯酸或甲基丙烯酸、丙烯酸或甲基丙烯酸的烷基酯和具有酸不稳定侧基如羧酸的叔丁基酯和苯酚的叔丁基碳酸酯侧基的单体的反应产物。可通过改变公开的单体的含量调节该共聚物的性能。

The B.F. Goodrich Company 的国际专利申请 WO 97/33198 公开了一种化学放大光刻胶组合物，包括含具有酸不稳定侧基的重复单元的多环聚合物。此外，该聚合物可包括具有各种中性基团、酸基、烷基或其混合物侧基的多环重复单元。这些多环聚合物对短波长成像照射显示良好的透明性，同时能够承受 RIE 加工工艺。此外，可使用官能基团的宽变化可使本领域熟练技术人员在宽的应用范围内调节聚合物的性能。聚合物上的酸不稳定基团开裂使聚合物具有极性 or 溶解性，

而中性基团使聚合物具有亲水性或溶解性，促进润湿并改进薄膜的性能。酸基侧基使聚合物具有亲水性/润湿性，并使聚合物具有粘结性。烷基取代侧基可用于改变聚合物体系的 T_g 。

尽管上述多环聚合物通过使用选取的官能侧基显示调节适用于高性能光刻胶的性能的灵活性，但存在的缺点在于含这些官能团中某些的环烯烃单体难以有效直接聚合。例如，含羟基（例如醇、羧酸、苯酚）和氮（例如酰胺、腈）的官能团可能抑制用于聚合这些官能环烯烃单体的催化剂体系，导致降低所需聚合物的收率。此外，具有某些官能团的环烯烃单体难以通过常规合成路线合成和纯化或并非总是能市购到。因此，需要另一在技术上可行、有效且经济的合成具有官能侧基的光刻胶聚合物的路线。

本发明概述

本发明的总目的是提供官能化可用于光刻胶组合物的聚合物的另一方法。

本发明的另一目的是后官能化包括多环重复单元的聚合物。

本发明的第三个目的是后官能化包括含酸不稳定侧基部分的重复单元的多环聚合物。

本发明的第四个目的是提供另一官能化具有含羟基、氮和硫的基团的多环聚合物的方法。

本发明的第五个目的是将含羧酸的部分通过后官能化反应引入多环聚合物主链中。

本发明的第六个目的是提供亲水性增加的光刻胶聚合物。

已发现，本发明的上述目的可通过由后官能化方法将难以聚合的官能团引入聚合物中制备适用于光刻胶组合物的多环聚合物的方法实现，该后官能化方法包括(a)提供包括含酸不稳定侧基的重复单元和含保护的羟基侧基部分的重复单元的多环基础聚合物组合物；(b)使含羟基部分脱保护得到游离羟基；和(c)将游离羟基与共反应部分反应得到后官能化部分。

附图的简要描述

图 1 为印刷于 50/50 草酸酯/叔丁基酯抗蚀聚合物上的图象在 0.30 μm 特征分辨率下的 SEM 显微照片。

图 2 为印刷于本发明含 10 mol% 具有羧酸官能侧基的重复单元的抗蚀聚合物上的图象在 0.30 μm 特征分辨率下的 SEM 显微照片。

图 3 为印刷于本发明含 10 mol% 具有羧酸官能侧基的重复单元的抗蚀聚合物上的图象在 0.15 μm 特征分辨率和 1:1 间距 (pitch) 下的 SEM 显微照片。

图 4 为印刷于本发明含 10 mol% 具有羧酸官能侧基的重复单元的抗蚀聚合物上的图象在 0.12 μm 特征分辨率和 2:1 间距下的 SEM 显微照片。

图 5 为印刷于本发明含 20 mol% 具有羧酸官能侧基的重复单元的抗蚀聚合物上的图象在 0.16 μm 特征分辨率和 1:1 间距下的 SEM 显微照片。

图 6 为印刷于本发明含 20 mol% 具有羧酸官能侧基的重复单元的抗蚀聚合物上的图象在 0.10 μm 特征分辨率和 3:1 间距下的 SEM 显微照片。

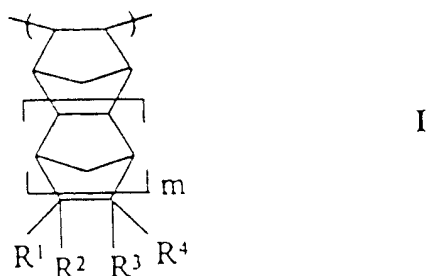
本发明详细描述

本发明涉及直接将官能基团引入包括含酸不稳定侧基的多环重复单元和含具有保护羟基的侧基部分的多环重复单元的基础聚合物中的方法。已发现该后官能化的聚合物可用于化学放大光刻胶组合物中。本发明方法适用于其中所需官能团不能通过直接聚合含所需官能团的单体引入聚合物中的情况。

本发明一方面中，将包括下述通式 I 和 II 的多环重复单元的基础聚合物后官能化，得到适用于化学放大光刻胶应用的聚合物。通式 I 的重复单元含酸不稳定侧基，通式 II 的重复单元包括含被保护羟基的侧基部分。此外，该基础聚合物组合物可非必要地含如下通式 III 的多环重复单元。本发明的基础聚合物通过含被保护羟基的侧基部分进

行后官能化。

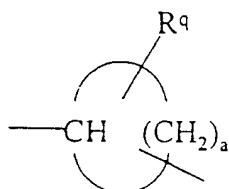
本发明的含酸不稳定重复单元由如下通式 I 表示:



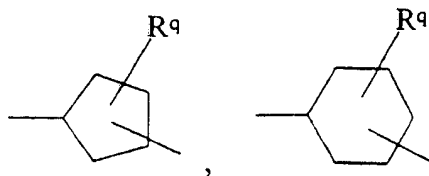
其中 R^1 至 R^4 独立地表示选自 $-(A)_nC(O)OR^*$, $-(A)_n-C(O)OR$, $-(A)_n-OR$, $-(A)_n-OC(O)R$, $-(A)_n-C(O)R$, $-(A)_n-OC(O)OR$, $-(A)_n-OCH_2C(O)OR^*$, $-(A)_n-C(O)O-A'-OCH_2C(O)OR^*$, $-(A)_n-OC(O)-A'-C(O)OR^*$, $-(A)_n-C(R)_2CH(R)(C(O)OR^{**})$ 和 $-(A)_n-C(R)_2CH(C(O)OR^{**})_2$ 的基团, 条件是 R^1 至 R^4 中至少一个选自含 R^* 的酸不稳定基团, 优选 $-(A)_nC(O)OR^*$ 。

A 和 A' 独立地表示选自二价烃基、二价环烃基、二价含氧基团以及二价环醚和环二醚的二价桥连或间隔基团, m 为 0 至 10 的整数, 优选 0 或 1; n 为 0 或 1 的整数。当 n 为 0 时, 显然 A 表示单共价键。术语二价是指在基团各末端处的自由价与两个不同基团连接。该二价烃基可由通式 $-(C_dH_{2d})-$ 表示, 其中 d 表示亚烷基链中的碳原子数并为 1 至 10 的整数。该二价烃基优选选自线性和支化 (C_1 至 C_{10}) 亚烷基如亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚戊基、亚己基、亚庚基、亚辛基、亚壬基和亚癸基。当为支化亚烷基时, 应理解线性亚烷基链中的氢原子被线性或支化 (C_1 至 C_5) 烷基取代。

二价环烃基包括如下通式表示的取代和未取代 (C_3 至 C_8) 环脂族部分:

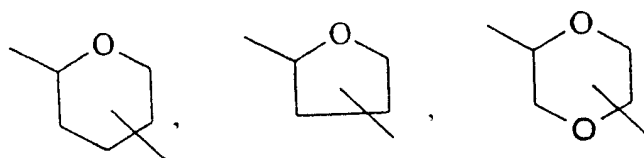


其中 a 为 2 至 7 的整数和 R^q (当存在时) 表示线性和支化 (C_1 至 C_{10}) 烷基。优选的二价环亚烷基包括如下结构表示的环亚戊基和环亚己基部分:



其中 R^q 为上面定义的。应注意，作为这里的说明和在整个说明书中，从环状结构和/或通式中伸出的两个键线表示该部分的二价特性，并表示环碳原子与相应通式中定义的相邻分子部分键合的点。正如本领域公知的，自环状结构中心伸出的斜键线表示该键非必要地与环中任一环碳原子连接。还应注意该键线连接的环碳原子将提供的氢原子要少一个以满足碳的价态要求。

优选的二价环状醚和二醚由如下结构表示：

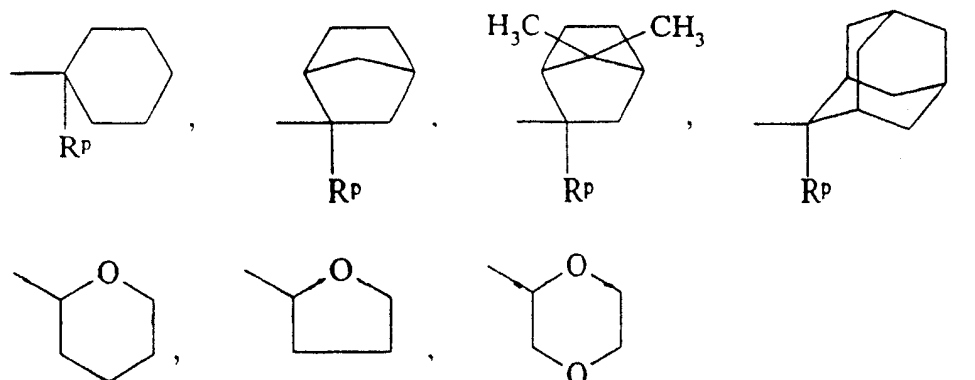


该二价含氧基团包括 (C_2 至 C_{10}) 亚烷基醚和聚醚。 (C_2 至 C_{10}) 亚烷基醚是指二价醚部分中的碳原子总数必须至少为 2 并不可超过 10。二价亚烷基醚由通式-亚烷基-O-亚烷基-表示，其中与氧原子键合的各亚烷基可以相同或不同，并选自亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚戊基、亚己基、亚庚基、亚辛基和亚壬基。这一系列中最简单的二价亚烷基醚为基团 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ 。优选的聚醚部分包括如下通式的二价基团：

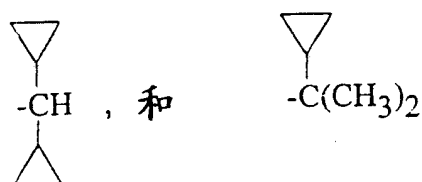


其中 x 为 1 至 5 的整数， y 为 2 至 50 的整数，条件是聚醚间隔部分上的末端氧原子不与相邻基团上的末端氧原子直接连接形成过氧化物键。换言之，当聚醚间隔基与上面 R^1 至 R^4 中所列的任一含末端氧取代基连接时，不考虑过氧化物键(即 $-\text{O}-\text{O}-$)。

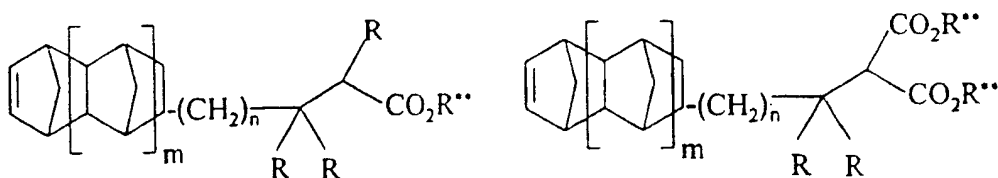
在上面的通式中 R 表示线性和支化 (C_1 至 C_{10}) 烷基， R' 表示选自 Dcmp、Dmcp、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{CH}(\text{R}^p)\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{R}^p)\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ 或下列环状结构的可通过光致酸 (photoacid) 引发剂开裂的部分 (即酸不稳定的封闭或保护基团)：



R^p 表示氢或线性或支化(C_1 至 C_5)烷基。该烷基取代基包括甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基、叔戊基和新戊基。在上面的结构中,自环状基团伸出的单键线表示碳原子环位置,在该位置上保护基团与相应的取代基键合。酸不稳定基团的例子包括1-甲基-1-环己基、异冰片基、2-甲基-2-异冰片基、2-甲基-2-金刚烷基、四氢呋喃基、四氢吡喃基、3-氧代环己酮基、甲羟戊酸内酯基、1-乙氧基乙基、1-叔丁氧基乙基、二环丙基甲基(Dcpm),和二甲基环丙基甲基(Dmcp)基团。 R'' 独立地表示上面定义的 R 和 R' 。该Dcpm和Dmcp基团分别由如下结构表示:



具有选自基团 $-(CH_2)_n C(R)_2 CH(R) (C(O)OR'')$ 或 $-(CH_2)_n C(R)_2 CH(C(O)OR'')$ 的取代基的上述通式的多环单体可表示如下:



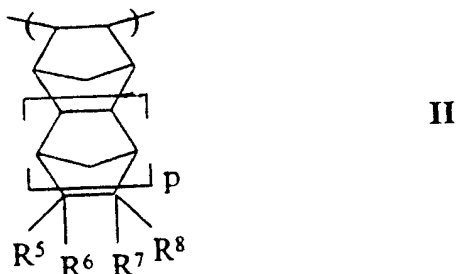
其中 m 为上面定义的, n 为0至10的整数。

用于本发明的保护羟基部分优选选自甲硅烷基醚、甲硅烷基酯、乙酸酯和其混合物。

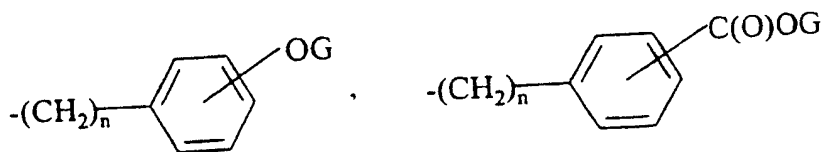
对本领域熟练技术人员而言显而易见的是,任何光致酸可开裂部分都适合实施本发明,只要聚合反应基本上不受此抑制即可。

优选的酸不稳定基团为保护的有机酯基团，其中保护或封闭基团在酸存在下进行开裂反应。羧酸的叔丁基酯是特别优选的。

下面通式 II 表示的重复单元包括含保护的羟基部分的侧基。羟基部分是指含羟基的任何官能团。为简化起见，保护的部分还可称为保护的氧基。术语保护的氧基是指免受不期望的反应的氧原子。含羟基官能团的代表性例子包括醇、羧酸和酚。术语保护的羟基部分是指羟基部分中氧原子上的氢原子被保护基团暂时取代。该保护基团起到使官能基团免受不期望的副反应的作用，或阻止与其它官能团或聚合基础聚合物所用催化剂的不期望的反应。含保护的羟基的侧基部分的重复单元由如下通式表示：



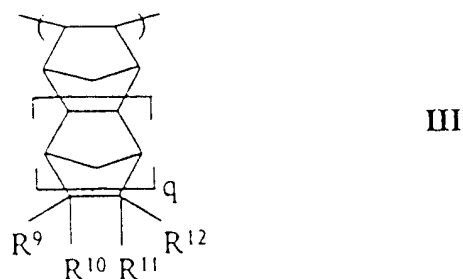
其中 R^5 至 R^8 独立地表示氢、线性和支化 (C_1 至 C_{20}) 烷基、 $-(CH_2)_nC(O)OR$ 、 $-(CH_2)_nOR$ 、 $-(CH_2)_nOC(O)R$ 、 $-(CH_2)_nC(O)R$ 、 $-(CH_2)_nOC(O)OR$ ，其中 R 为线性或支化 (C_1 至 C_{10}) 烷基。 R^5 至 R^8 中至少一个选自 $-(CH_2)_nOG$ 、 $-(CH_2)_nC(O)OG$ 和 $-(CH_2)_n-(C_6 \text{ 至 } C_{14})$ 芳基- OG' 表示的被保护基团。代表性芳基为苯基，萘基和蒽基。当芳基为苯基时，这些羟基被保护的取代基可表示如下：



其中 n 为 0 至 10，优选 0 至 5 的整数； p 为 0 至 5，优选 0 或 1 的整数； G 为选自通式 $-Si(R^{15})_3$ 的取代基的保护基团，其中 R^{15} 独立地表示线性和支化 (C_1 至 C_{10}) 烷基、芳基如苯基、芳烷基如被线性或支化 (C_1 至 C_5) 烷基取代的苯基， G' 表示 G 或 $-C(O)CH_3$ 。代表性的甲硅烷基包括三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、三异丙基甲硅烷基、二甲基异丙基甲硅烷基、二乙基异

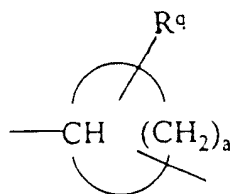
丙基甲硅烷基、二甲基己基甲硅烷基、二甲基苯基甲硅烷基、叔丁基二甲基甲硅烷基、叔丁基二苯基甲硅烷基、二叔丁基甲基甲硅烷基、三苄基甲硅烷基、三对二甲苯基甲硅烷基、三苯基甲硅烷基和二苯基甲基甲硅烷基。优选的保护基团包括三烷基甲硅烷基，其中最优选三甲基甲硅烷基。

本发明的基础聚合物可非必要地包含选自如下通式 III 的重复单元：

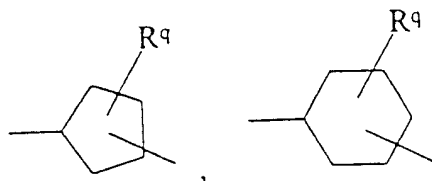


其中 R^9 至 R^{12} 独立地表示氢、线性或支化 (C_1 至 C_{10}) 烷基，或选自如下基团的取代基： $-(A)_n-C(O)OR''$ ， $-(A)_n-OR''$ ， $-(A)_n-OC(O)R''$ ， $-(A)_n-OC(O)OR''$ ， $-(A)_n-C(O)R''$ ， $-(A)_n-OC(O)C(O)OR''$ ， $-(A)_n-O-A'-C(O)OR''$ ， $-(A)_n-OC(O)-A'-C(O)OR''$ ， $-(A)_n-C(O)O-A'-C(O)OR''$ ， $-(A)_n-C(O)-A'-OR''$ ， $-(A)_n-C(O)O-A'-OC(O)OR''$ ， $-(A)_n-C(O)O-A'-O-A'-C(O)OR''$ ， $-(A)_n-C(O)O-A'-OC(O)C(O)OR''$ ， $-(A)_n-C(R'')_2CH(R'')(C(O)OR'')$ 和 $-(A)_n-C(R'')_2CH(C(O)OR'')_2$ ；和 q 为 0 至 5，优选 0 或 1 的整数。部分 A 和 A' 独立地表示选自二价烃基、二价环状烃基、二价含氧基团以及二价环醚和环二醚的二价桥连或间隔基团； n 为 0 或 1 的整数。当 n 为 0 时，显然 A 表示单共价键。术语二价是指在基团各末端处的自由价与两个不同基团连接。该二价烃基可由通式 $-(C_dH_{2d})-$ 表示，其中 d 表示亚烷基链中的碳原子数并为 1 至 10 的整数。该二价烃基优选选自线性和支化 (C_1 至 C_{10}) 亚烷基如亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚戊基、亚己基、亚庚基、亚辛基、亚壬基和亚癸基。当为支化亚烷基时，应理解线性亚烷基链中的氢原子被线性或支化 (C_1 至 C_5) 烷基取代。

二价环烃基包括如下通式表示的取代和未取代 (C_3 至 C_8) 环脂族部分：

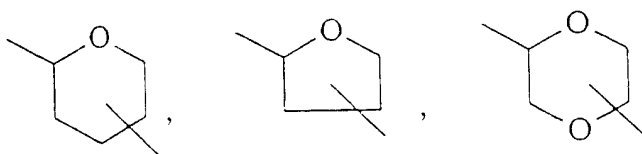


其中 a 为 2 至 7 的整数和 R^9 (当存在时) 表示线性和支化 (C_1 至 C_{10}) 烷基。优选的二价环亚烷基包括如下结构表示的环亚戊基和环亚己基部分:



其中 R^9 为上面定义的。

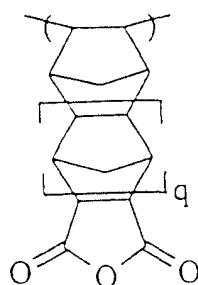
优选的二价环状醚和二醚由如下结构表示:



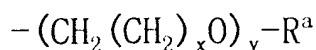
该二价含氧基团包括 (C_2 至 C_{10}) 亚烷基醚和聚醚。 (C_2 至 C_{10}) 亚烷基醚是指二价醚部分中的碳原子总数必须至少为 2 并不可超过 10。二价亚烷基醚由通式-亚烷基-O-亚烷基-表示, 其中与氧原子键合的各亚烷基可以相同或不同, 并选自亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚戊基、亚己基、亚庚基、亚辛基和亚壬基。这一系列中最简单的二价亚烷基醚为基团 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ 。优选的聚醚部分包括如下通式的二价基团:



其中 x 为 1 至 5 的整数, y 为 2 至 50 的整数, 条件是聚醚间隔部分上的末端氧原子不与相邻基团上的末端氧原子直接连接形成过氧化物键。换言之, 当聚醚间隔基与上面 R^9 至 R^{12} 中所列的任一含末端氧取代基连接时, 不考虑过氧化物键 (即 $-\text{O}-\text{O}-$)。 R^9 和 R^{12} 可与连接它们的环碳原子一起表示环状酸酐结构, 如下面表示的:



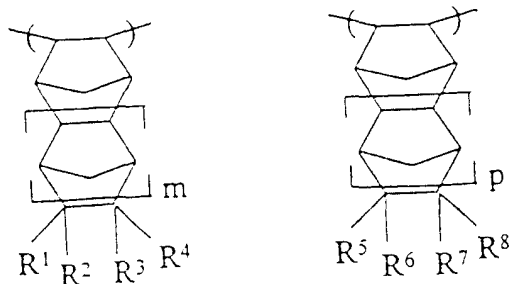
其中 q 为上面定义的。 R'' 独立地表示线性和支化 (C_1 至 C_{10}) 烷基、线性和支化 (C_1 至 C_{10}) 烷氧基亚烷基、聚醚、单环和多环 (C_4 至 C_{20}) 环脂族部分、环醚、环酮和环酯(内酯)。术语 (C_1 至 C_{10}) 烷氧基亚烷基是指末端烷基通过醚氧原子与亚烷基部分连接。该基团是可一般性表示为-亚烷基-O-烷基的基于烃的醚部分，其中亚烷基和烷基独立地含 1 至 10 个碳原子，且各自为线性或支化的。该聚醚基团可由如下通式表示：



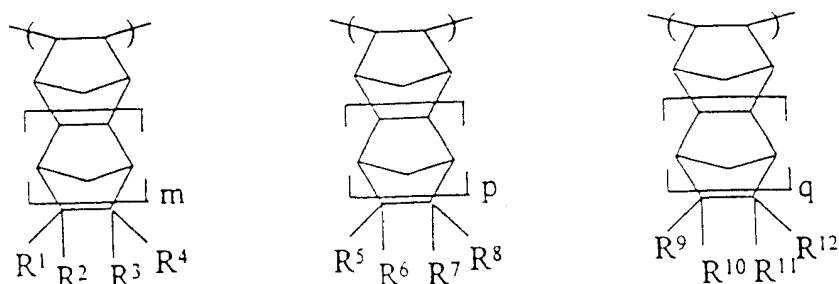
其中 x 为 1 至 5 的整数， y 为 2 至 50 的整数， R^a 表示线性或支化 (C_1 至 C_{10}) 烷基。优选的聚醚基团包括聚(环氧乙烷)和聚(环氧丙烷)。

单环环脂族单环部分的例子包括环丙基、环丁基、环戊基、环己基等。环脂族多环部分的例子包括降冰片基、金刚烷基、四氢二聚环戊二烯基(三环[5.2.1.0^{2,6}]癸基)等。环醚的例子包括四氢呋喃基和四氢吡喃基部分。环酮的例子为 3-氧代环己酮基部分。

本发明的基础聚合物包括通式 I 和 II 给出的重复单元与非必要结合的通式 III 给出的重复单元。包括通式 I 和通式 III 的重复单元的基础聚合物也认为在本发明范围内。因此，本发明的基础聚合物包括如下重复单元：



当包括通式 III 给出的非必要的重复单元时，本发明的基础聚合物包括如下重复单元：

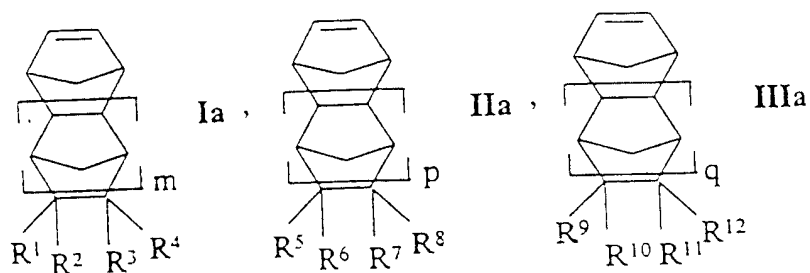


在上述聚合物中， R^1 至 R^{12} 、 m 、 p 和 q 为上面定义的，且 R^1 至 R^4 中至少一个必须为酸不稳定基团， R^5 至 R^8 中至少一个必须为含被保护羟基的部分。本发明的基础聚合物可包括这些重复单元的任何组合，只要在聚合物上存在含被保护羟基的侧基部分和酸不稳定侧基。

本发明的基础聚合物通常包括约 5 至约 95 mol% 含酸不稳定侧基的多环重复单元，和约 95 至约 5 mol% 含被保护羟基侧基部分的多环重复单元。本发明的聚合物可非必要地含约 5 至约 50 mol% 通式 III 给出的重复单元。

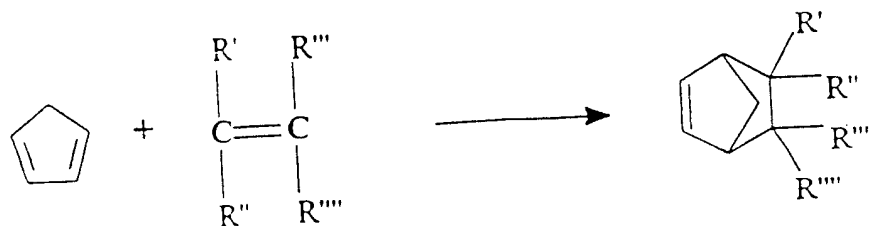
本发明的基础聚合物优选为包括通过 2,3-键相互连接的多环重复单元的加成聚合物，其中该 2,3-键沿预聚的多环单体的降冰片烯型部分中所含的双键形成。

本发明的基础聚合物可在单或多组分 VIII 族过渡金属催化剂体系存在下由如下通式 Ia、IIa 和 IIIa 给出的适当官能化降冰片烯型单体聚合：

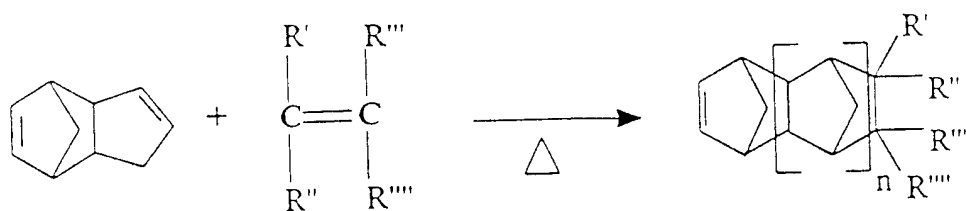


其中 R^1 至 R^{12} 、 m 、 p 和 q 为上面描述的。

制备本发明取代多环单体的经济路径依赖于 Diels-Alder 反应，其中环戊二烯 (CPD) 或取代 CPD 与合适取代的亲二烯体在高温下反应形成取代多环加合物，该路径通常由如下反应方案表示：

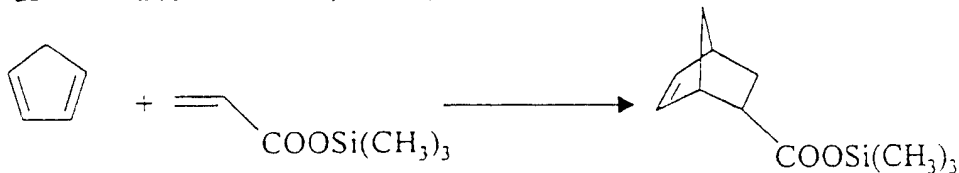


其它多环加合物可通过二聚环戊二烯 (DCPD) 在合适的亲二烯体存在下热裂解制备。该反应以 DCPD 裂解为 CPD 开始, 接着进行 CPD 与亲二烯体的 Diels-Alder 加成, 得到如下所示的加合物:



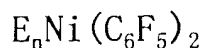
其中 R' 至 R'''' 独立地表示上述通式 I、II 和 III 中对 R^1 至 R^{12} 定义的取代基。

例如, 降冰片烯的三甲基甲硅烷基酯可通过环戊二烯与丙烯酰氧基三甲基硅烷按照如下反应方案进行 Diels-Alder 反应制备:



聚合这些单体的催化剂和方法描述于 1997 年 6 月 12 公开的国际专利申请 W097/33198 (The BFGoodrich Company) 中, 该专利的全部内容这里作为参考引入。

用于制备本发明中使用的聚合物的单组分催化剂体系由如下通式表示:



其中 n 为 1 或 2, E 表示中性 2 电子给体配体。当 n 为 1 时, E 优选为 π -芳烃配体如甲苯、苯和茚。当 n 为 2 时, E 优选选自二乙基醚、四氢呋喃 (THF) 和二噁烷。单体与催化剂在反应介质中的比例可为约 5000:1 至约 50:1。反应可在烃溶剂如环己烷、甲苯等中在温度约 0°C 至约 70°C , 优选 10°C 至约 50°C , 更优选约 20°C 至约 40°C 下进行。上

述通式的优选催化剂为(甲苯)双(全氟苯基)镍、(苯)双(全氟苯基)镍、(苯)双(全氟苯基)镍、双(四氢呋喃)双(全氟苯基)镍和双(二噁烷)双(全氟苯基)镍。

本发明的一个基本特征是, 当这些单体加入聚合反应器中时通式 IIa 给出的单体的含羟基部分被保护。否则, 含未保护羟基的部分趋于与 VIII 族金属催化剂反应, 由此导致活性降低。

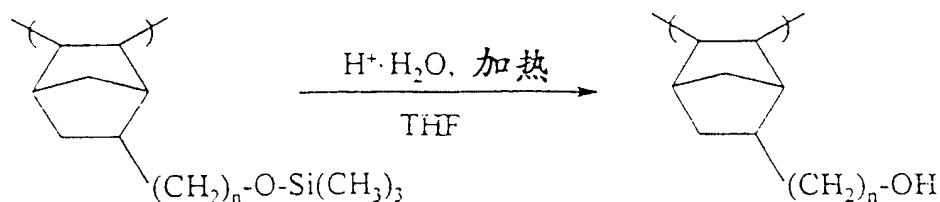
上述 G 中描述的保护基团通过本领域公知的工艺引入单体中并由例如 T.W. Green 和 P.G.M. Wuts 描述于 *有机合成中的保护基团* (*Protective Groups In Organic Synthesis*), 第二版, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1991 中。可使用其它保护基团, 只要它们容易引入单体中, 不与催化剂体系反应而抑制聚合反应, 容易从被保护部分除去, 且不进攻已除去保护的部分即可。该保护基团也应能够通过不进攻基础聚合物中的酸不稳定基团的脱保护试剂选择性除去。换言之, 该保护基团具有的活化能比酸不稳定基团低。

该保护基团优选也应具有比酸不稳定部分低的活化能以确保保护基团断裂, 同时保持酸不稳定基团原封不动。

在合成包括所需含被保护羟基的侧基部分的基础聚合物后, 将该含被保护羟基的部分脱保护得到含醇、羧酸或苯酚的官能团。保护基团的除去也充分描述于本领域中, 例如参见如上所述的 *有机合成中的保护基团* 中。代表性的脱保护反应列举如下:

醇:

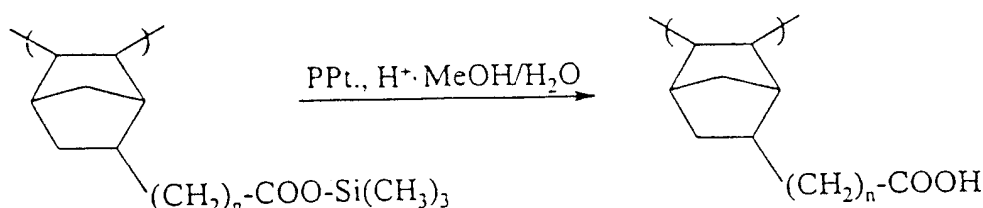
含被保护醇取代基(甲硅烷基醚)侧基的重复单元可通过在四氢呋喃溶剂存在下酸解脱保护, 如下式所示:



其中 n 为 0 至 10 的整数。

羧酸:

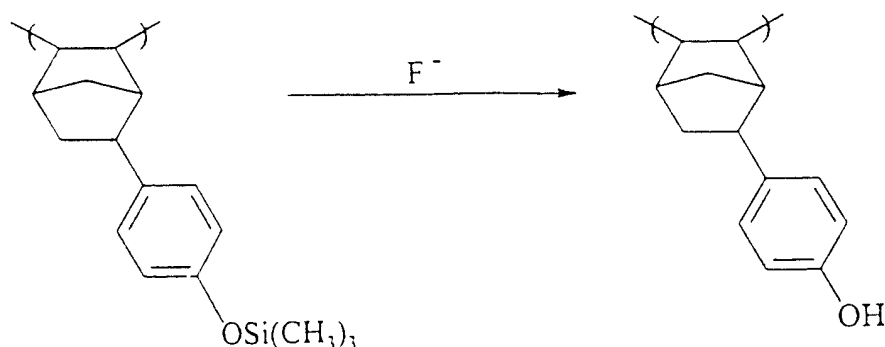
含被保护羧酸（甲硅烷基酯）取代基侧基的重复单元可按如上所述经酸解脱保护，或含该重复单元的基础聚合物可在甲醇水溶液中沉淀以对羧酸官能团进行水解。代表性脱保护反应列举如下：



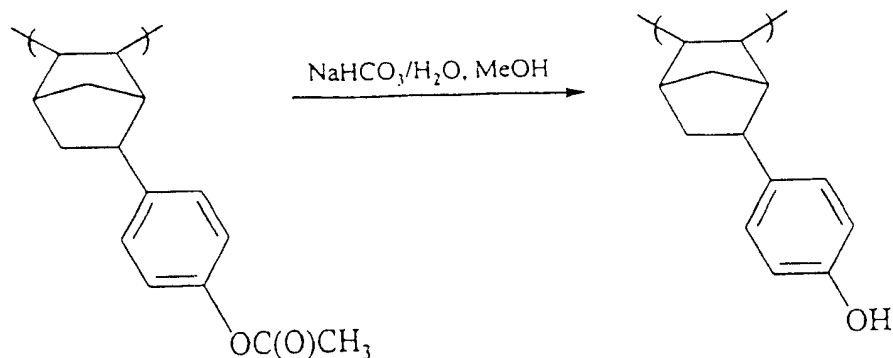
其中 n 为 0 至 10 的整数。如此生产的含酸的基础聚合物可在此时用于光刻胶应用或可按如下所述用共反应基团进行后官能化。

酚类:

含被保护苯酚基团（甲硅烷基醚）侧基的重复单元可通过将含相同基团的基础聚合物在酸性甲醇溶液中回流而脱保护。甲硅烷基醚保护基团中的三甲基甲硅烷基可由温和酸和碱或在氟离子（四烷基氟化铵）存在下开裂。反应方案可表示如下：

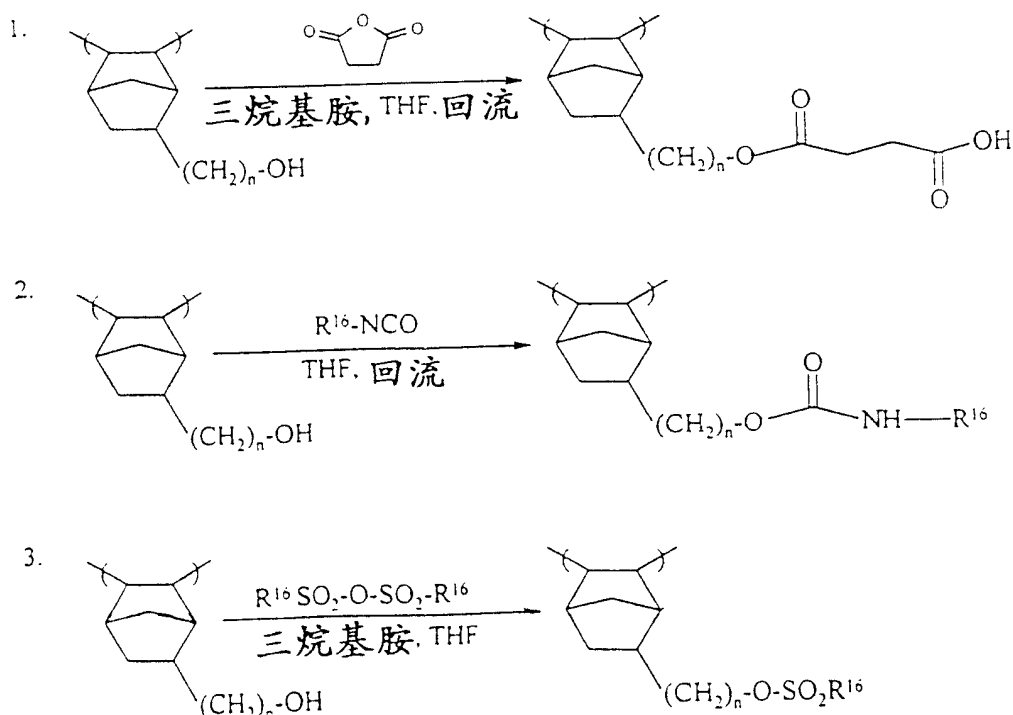


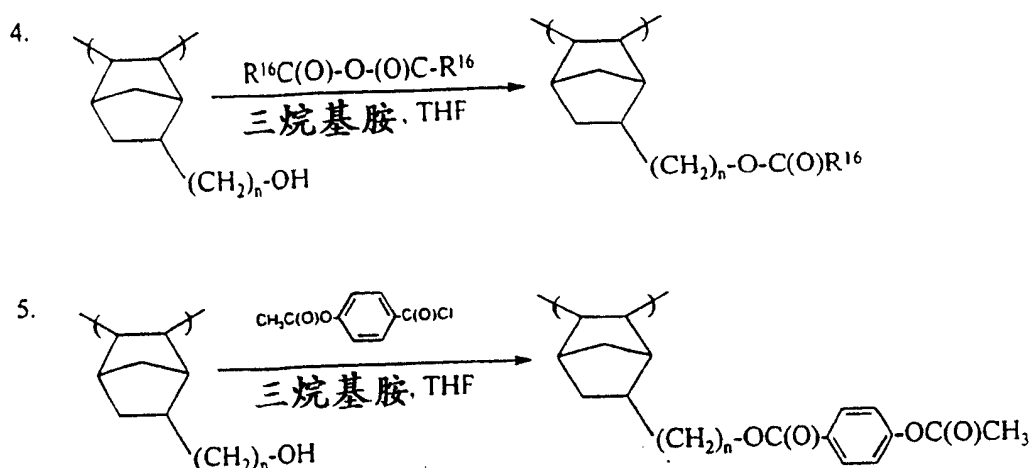
苯酚还可以乙酸苯基酯部分保护并在碳酸氢钠/甲醇水溶液存在下开裂生成苯酚，如下面所示的：



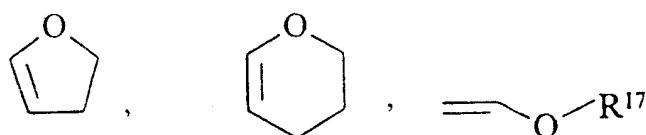
本发明的基础聚合物通过侧挂于基础聚合物中的多环重复单元上的脱保护醇和羧酸基团后官能化。本发明的脱保护基础聚合物可用增强光刻胶聚合物性能的任何共反应部分后官能化。

含醇侧基的基础聚合物可用琥珀酸酐，通式 $R^{16}-NCO$ 的异氰酸酯、通式 $R^{16}-SO_2-O-SO_2-R^{16}$ 的磺酸酯和通式 $R^{16}-C(O)O(O)C-R^{16}$ 的共反应部分后官能化，其中在上述通式中， R^{16} 为线性或支化 (C_1 至 C_{10}) 烷基、(C_6 至 C_{20}) 芳基、(C_7 至 C_{24}) 芳烷基，或通式 $-(CH_2)_n-Si(R^{19})_3$ 表示的甲硅烷基， R^{19} 为线性或支化 (C_1 至 C_{10}) 烷基、(C_6 至 C_{20}) 芳基、(C_7 至 C_{24}) 芳烷基， n 为 0 至 10 的整数。这里和整个说明书中使用的芳烷基是指具有线性或支化 (C_1 至 C_{10}) 烷基取代基的芳基。芳基和芳烷基的代表性例子为苯基、甲苯基、二甲苯基等。代表性反应列举如下：



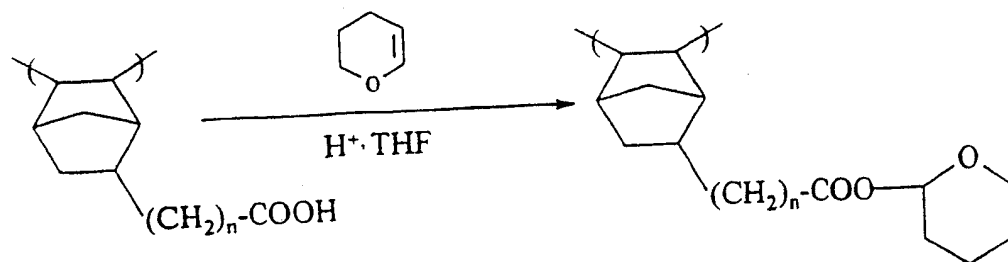


含羧酸侧基的基础聚合物可用线性和支化缩醛、环状缩醛、原碳酸酯、乙烯基醚和其混合物官能化。合适的线性和支化缩醛取代基包括甲氧基甲氧基、乙氧基甲氧基、正丙氧基甲氧基、正丁氧基甲氧基、苯氧基甲氧基、异丙氧基甲氧基、叔丁氧基甲氧基和三氯乙氧基甲氧基。合适的环状缩醛取代基包括四氢呋喃氧基和四氢吡喃氧基。合适的原碳酸酯取代基包括三甲氧基甲氧基、三乙氧基甲氧基、三正丙氧基甲氧基和二乙氧基甲氧基。烯醇醚包括乙烯基醚、1-丙烯基醚、1-丁烯基醚、1,3-丁二烯基醚和苯基乙烯基醚。代表性的共反应部分列举如下：

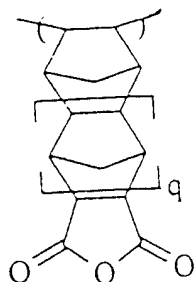


其中 R^{17} 表示线性或支化 (C_1 至 C_{10}) 烷基、(C_2 至 C_{10}) 链烯基或芳基。

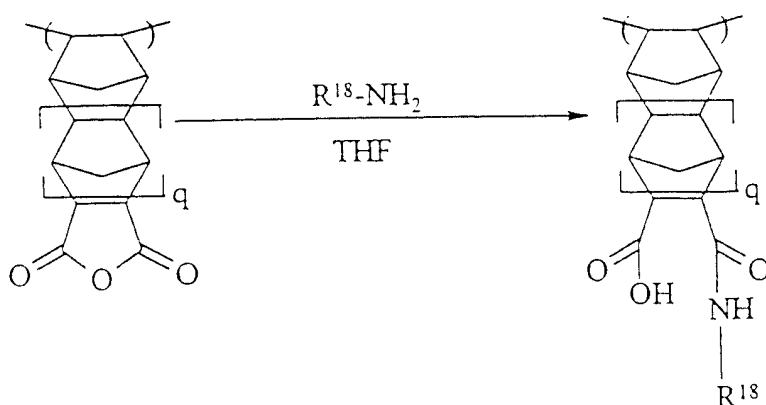
将上面的部分与所需的包括具有羧酸侧基的重复单元的基础聚合物反应。该反应在合适的溶剂中并在有助于进行该反应的温度下进行。羧酸部分的典型后官能化反应方案可表示如下：



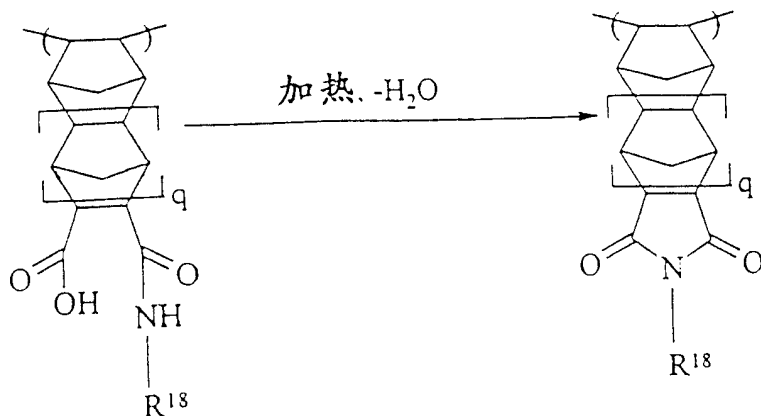
包括通式 I 和通式 III 的重复单元的基础聚合物可进行后官能化, 只要通式 III 的多环重复单元上的取代基适合该后反应, 且后反应条件对通式 I 的共重复单元上的酸不稳定基团无不利影响即可。已发现下面通式 III 的官能团 (其中 R^9 和 R^{12} 与连接它们的碳原子一起形成环状酸酐) 是进行后官能化反应的优良平台。



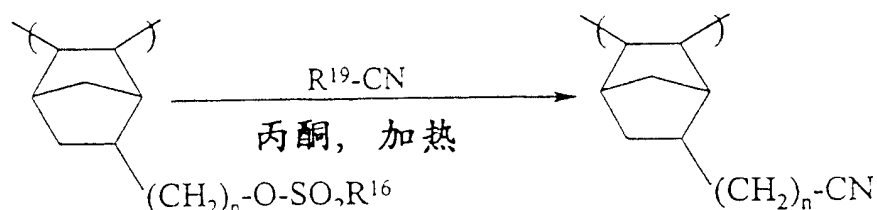
环状酸酐官能团可与胺 $R^{18}-NH_2$ 或醇反应得到二官能酸/酰胺或二官能酸/酯。酸酐官能团向二官能酸/酰胺的转化示意如下:



其中 R^{18} 为线性或支化 (C_1 至 C_{10}) 烷基、(C_6 至 C_{20}) 芳基或芳烷基。如此获得的二官能重复单元可通过在合适的溶剂中进行缩合反应环化, 生成酰亚胺官能团, 如下式所示:

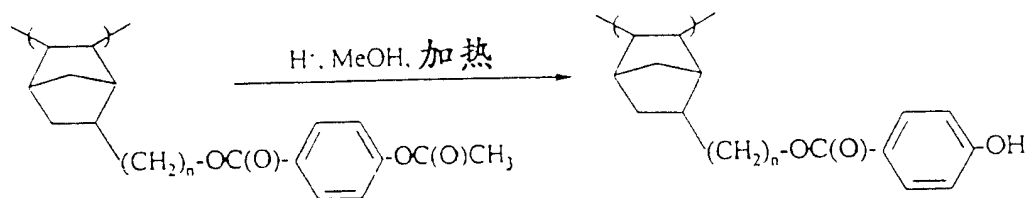


除了后官能化含所需的醇和羧酸的基础聚合物组合物外，还认识到本发明的后官能化聚合物组合物可进一步官能化以将侧基取代基引入聚合物主链中。例如，可通过磺酰基酯取代的聚合物与氰化物盐，例如氰化钠或有机腈如三甲基甲硅烷基腈在卤化物盐存在下反应生成具有腈取代的重复单元的聚合物而将腈基团引入聚合物中。该反应可表示如下：



其中 R^{19} 为能够通过卤化物盐如氯化钠、氟化钠等开裂的有机基团。

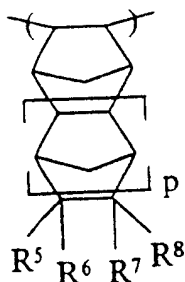
在另一反应中，上面等式 5 的后官能化产物可在酸性甲醇溶液存在下进一步反应使乙酸酯取代基自苯基环开裂，由此获得相应的苯酚。该反应可表示如下：



上述后官能化反应可通过使包括具有反应性侧基部分的重复单元的基础聚合物与所需的共反应部分在合适的溶剂中在诱导该反应且对反应物或所需产物无过度影响的温度下反应而进行。合适的溶剂包括芳烃溶剂如苯、氯苯、二甲苯和甲苯；卤代烃溶剂如二氯乙烷、二氯甲烷和四氯化碳；酸酐如乙酸乙酯和乙酸丁酯；和醚如四氢呋喃 (THF)。溶剂的选取取决于反应剂和所需的反应条件。优选的溶剂为醚，如二噁烷和 THF。将要反应的基础聚合物或官能化聚合物与合适的共反应剂一起溶于合适的溶剂中。然后将这些反应剂在搅拌下在合适的温度范围内反应，以进行有效的官能化反应。反应温度可为约 -100°C 至回流温度，取决于该反应的特点和溶剂。完成官能化后，将聚合物从反应介质中分离并按照常规工艺纯化。本发明含羟基部分的后官能化程

度通常为 10 至 100 mol%，优选 20 至 80 mol%，更优选 30 至 70 mol%。

本发明提供了一种制备后官能化的环状聚合物的方法，包括将含如下通式的重复单元的基础聚合物与可和所述脱保护官能团共反应的部分反应：



其中 p 为 0 至 5 的整数； R^5 至 R^8 独立地表示氢、线性和支化 (C_1 至 C_{20}) 烷基、 $-(CH_2)_n C(O)OR$ 、 $-(CH_2)_n OR$ 、 $-(CH_2)_n OC(O)R$ 、 $-(CH_2)_n C(O)R$ 、 $-(CH_2)_n OC(O)OR$ ，其中 R 为线性或支化 (C_1 至 C_{10}) 烷基，条件是 R^5 至 R^8 中至少一个独立地选自由 $-(CH_2)_n OH$ 、 $-(CH_2)_n C(O)OH$ 和 $-(CH_2)_n - (C_6 \text{ 至 } C_{14})$ 芳基 $-OH$ 表示的脱保护官能基团，其中 n 为 0 至 10 的整数。

根据一种具体实施方案，其中所述脱保护官能基团选自 $-(CH_2)_n OH$ 、 $-(CH_2)_n - (C_6 \text{ 至 } C_{14})$ 芳基 $-OH$ 和其混合物，所述共反应部分选自琥珀酸酐，通式 $R^{16}-NCO$ 的异氰酸酯、通式 $R^{16}-SO_2-O-SO_2-R^{16}$ 的磺酸酯和通式 $R^{16}-C(O)O(O)C-R^{16}$ 的共反应部分，其中 R^{16} 独立地表示线性或支化 (C_1 至 C_{10}) 烷基、(C_6 至 C_{20}) 芳基、(C_7 至 C_{24}) 芳烷基，或通式 $-(CH_2)_n-Si(R^{19})_3$ 表示的甲硅烷基，其中 R^{19} 独立地表示线性或支化 (C_1 至 C_{10}) 烷基、(C_6 至 C_{20}) 芳基、(C_7 至 C_{24}) 芳烷基， n 为 0 至 10 的整数。

本发明的光刻胶组合物包括公开的多环组合物、溶剂和光敏性酸生成剂（光引发剂）。可非必要地加入为组合物重量的至多约 20 wt% 的溶解抑制剂。合适的溶解抑制剂是胆酸叔丁酯 (t-butyl chelate) (J. V. Crivello 等人，化学放大电子束光刻胶，化学材料，1996, 8, 376-381)。

经辐射曝光后，辐射敏感性酸生成剂产生强酸。合适的光致酸生

成剂包括三氟甲磺酸盐(triflate)(例如三氟甲磺酸三苯基铯盐)、焦 酚(例如焦 酚的三甲磺酸酯); 盐如三芳基铯和二芳基碘的六氟锑酸盐、六氟砷酸盐、三氟甲磺酸盐; 羟基酰亚胺的酯、 α, α' -双磺酰基-重氮甲烷、硝基取代的苄醇的磺酸酯和萘醌-4-重氮化物(diazide)。其它合适的光致酸生成剂公开于Reichmanis等人, 化学材料, 3, 395, (1991)中。含三芳基铯或二芳基碘 盐的组合是优选的, 因为它们对深UV光(193-300 nm)敏感并得到非常高分辨率的影像。最优选的是未取代和对称或非对称取代的二芳基碘 或三芳基铯盐。光致酸引发剂组分占约1至100 w/w% (按聚合物计)。优选的浓度范围为5至50 w/w%。

本发明的光刻胶组合物非必要地含有能够使光致酸引发剂对从中UV至可见光的更长波长的光敏感的增感剂。根据预定用途, 这些增感剂包括多环芳烃如芘和 。光致酸引发剂的增感作用是公知的并描述于US 4, 250, 053、4, 371, 605和4, 491, 628中, 这些专利这里都作为参考引入。本发明对增感剂或光致酸引发剂的具体类型无限制。

本发明还涉及在基材上形成正色调光刻胶影像的方法, 包括如下步骤: (a)用包括本发明正色调光刻胶组合物的薄膜涂布基材; (b)对该薄膜进行成像辐射曝光; 和(c)对影像进行显影。

第一个步骤涉及用包括溶于合适溶剂中的正色调光刻胶组合物的薄膜涂布基材。合适的基材包括硅、陶瓷、聚合物等。合适的溶剂包括丙二醇甲基醚乙酸酯(PGMEA)、环己酮、丁酸乳酸酯、乳酸乙酯等。

该薄膜可用本领域已知工艺如旋涂或喷涂，或刮涂涂于基材上。在薄膜辐射曝光之前，优选将薄膜加热至约90至150℃的高温并保持约1分钟的短时间。在该方法的第二个步骤中，将薄膜进行辐射成像曝光，所述辐射合适地为电子束或电磁辐射，优选电磁辐射，如紫外线或x-射线，优选合适地波长为约193至514 nm，优选约193至248 nm的紫外线辐射。合适的辐射源包括汞、汞/氙和氙灯，氟化氩和氟化氪激光，x-射线或e-束。通过辐射敏感性酸生成剂吸收辐射，由此在曝光区域生成游离酸。游离酸催化共聚物的酸不稳定侧基的开裂，使共聚物从溶解抑制剂转化为溶解增强剂，由此增加曝光后的光刻胶组合物在碱水溶液中的溶解性。在薄膜辐射曝光之后，优选将薄膜再加热至约90至150℃的高温并保持约1分钟的短时间。

第三个步骤涉及用合适的溶剂对正色调影像显影。合适的溶剂包括碱水溶液，优选无金属离子的碱水溶液，如四甲基氢氧化铵或胆碱。本发明的组合物提供具有高对比度和直壁的正影像。本发明组合物的溶解性能还特别可通过简单改变共聚物的组成进行变化。

本发明还涉及一种集成电路组件，如通过本发明方法制备的集成电路芯片、多芯片组件或电路板。本发明的集成电路组件包括通过如下步骤在基材上形成的电路：(a)用包括本发明正色调光刻胶组合物的薄膜涂布基材；(b)对该薄膜进行成像辐射曝光；(c)对影像进行显影，使基材暴露；和(d)通过本领域公知的技术在基材上的显影薄膜内形成电路。

基材曝光后，可通过本领域已知技术如蒸发、溅射、电镀、化学蒸气淀积或激光诱发淀积用导电物质如导电金属涂布基材，在曝光区域形成电路图形。可对薄膜表面打磨以除去过量的导电物质。介电物质也可按类似方式在制备电路期间淀积。可将无机离子如硼、磷或砷在制备p或n掺杂电路晶体管的方法中引入基材中。形成电路的其它方式是本领域熟练技术人员公知的。

下面的实施例将详细描述本发明某些组合物的制备方法和用途。详细描述的制备方法落入上述更一般性描述的制备方法范围内并起到

举例说明的作用。给出的这些实施例仅用于说明目的，并非用于限制本发明范围。

实施例1

合成降冰片烯的叔丁基酯/三甲基甲硅烷基保护的降冰片醇共聚物 (50/50摩尔比)

在氮气气氛下向装有搅拌棒的玻璃管形瓶中加入17.6 g (0.089 mol) 三甲基甲硅烷基保护的降冰片醇、17.4 g (0.089 mol) 降冰片烯的叔丁基酯和80 ml 甲苯。在室温下向该反应溶液中通过注射器加入镍催化剂溶液 (单体与催化剂的比例: 200/1)。在干燥箱内通过将0.43 g (0.895 mmol) $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5)\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ 加入15 ml 甲苯中制备催化剂溶液。搅拌下聚合5小时后，加入溶于10 ml 丙酮中的0.255 g 1,2-环己二酮二肟的溶液以使Ni催化剂整合。观察到整合的Ni配合物立即沉淀。将该溶液搅拌过夜、过滤除去整合的配合物，将滤液浓缩并倒入丙酮中使聚合物沉淀。将沉淀出的聚合物过滤、再溶于四氢呋喃中，并用Amberlyst®IR-131 (Rohm& Haas)-聚苯乙烯/磺酸基湿离子交换树脂处理。将所得聚合物溶液浓缩并沉淀入甲醇中。将该聚合物过滤并真空干燥过夜。聚合物的产量为15.3 g (44%)。将该聚合物进一步用GPC、IR和NMR表征。观察到该聚合物的分子量为 $M_n = 47,000$, $M_w = 84,000$ 。IR清楚显示不存在任何羟基。 ^1H NMR显示该聚合物组成与初始单体加料比非常接近。

实施例2

由降冰片烯的叔丁基酯/三甲基甲硅烷基保护的降冰片醇共聚物 (50/50摩尔比)

合成降冰片烯的叔丁基酯/降冰片醇共聚物

在氮气气氛下向装有搅拌棒的玻璃管形瓶中加入17.6 g (0.089 mol) 三甲基甲硅烷基保护的降冰片醇、17.4 g (0.089 mol) 降冰片烯的叔丁基酯和80 ml 甲苯。在室温下向该反应溶液中通过注射器加入镍

催化剂溶液(单体与催化剂的比例: 200/1)。在干燥箱内通过将0.43 g (0.895 mmol) $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5)\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ 加入15 ml 甲苯中制备催化剂溶液。在搅拌下聚合5小时后, 加入溶于10 ml 丙酮中的0.255 g 1,2-环己二酮二肟的溶液以使Ni催化剂整合。观察到整合的Ni配合物立即沉淀。将该溶液搅拌过夜、过滤除去整合的配合物, 将滤液浓缩并倒入甲醇中使聚合物沉淀。为除去三甲基甲硅烷基保护基团, 将一部分沉淀的聚合物再溶于含少量去离子水的四氢呋喃中, 并用Amberlyst®IR-15 干离子交换树脂在50℃下处理5小时。将所得聚合物溶液浓缩并沉淀入甲醇中。将该沉淀的聚合物过滤并真空干燥过夜。聚合物的总产量为21.4 g (61%)。将该聚合物进一步用GPC、IR和NMR表征。观察到该聚合物的分子量为 $M_n = 36,000$, $M_w = 68,000$ 。IR清楚显示存在羟基。 ^1H NMR显示不存在三甲基甲硅烷基且该聚合物组成与初始单体加料比非常接近。

实施例3

由碳酸双环[2.2.1]庚-5-烯-2-甲基乙基酯/降冰片烯的叔丁基酯/三甲基甲硅烷基保护的降冰片醇三元共聚物(70/20/10)合成碳酸双环[2.2.1]庚-5-烯-2-甲基乙基酯/降冰片烯的叔丁基酯/降冰片醇三元共聚物

在氮气气氛下向装有搅拌棒的玻璃管形瓶中加入11.5 g (0.061 mol) 碳酸双环[2.2.1]庚-5-烯-2-甲基乙基酯、3.38 g (0.017 mol) 降冰片烯的叔丁基酯、1.71 g (8.7 mmol) 三甲基甲硅烷基保护的降冰片醇和40 ml 甲苯。在室温下向该反应溶液中通过注射器加入镍催化剂溶液(单体与催化剂的比例: 200/1)。在干燥箱内通过将0.211 g (0.435 mmol) $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5)\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ 加入5.0 ml 甲苯中制备催化剂溶液。在搅拌下聚合5小时后, 加入溶于5 ml 丙酮中的0.123 g 1,2-环己二酮二肟的溶液以使Ni催化剂整合。观察到整合的Ni配合物立即沉淀。将该溶液搅拌过夜、过滤除去整合的配合物, 将滤液浓缩并倒入甲醇中使聚合物沉淀。为除去三甲基甲硅烷基保护基团, 将一部分沉淀的聚合物再

溶于含5 ml去离子水的四氢呋喃中，并用Amberlyst®IR-15千离子交换树脂在50℃下处理5小时。将所得聚合物溶液浓缩并沉淀入甲醇中。将该沉淀的聚合物过滤并真空干燥过夜。聚合物的总产量为16.2 g (95%)。将该聚合物进一步用GPC、IR和NMR表征。观察到该聚合物的分子量为 $M_n = 45,000$ ， $M_w=85,000$ 。IR清楚显示存在羟基。¹H NMR显示不存在三甲基甲硅烷基且该聚合物组成与初始单体加料比非常接近。

实施例4

由碳酸双环[2.2.1]庚-5-烯-2-甲基乙基酯/降冰片烯的叔丁基酯/三甲基甲硅烷基保护的降冰片醇三元共聚物(60/30/10摩尔比)合成碳酸双环[2.2.1]庚-5-烯-2-甲基乙基酯/降冰片烯的叔丁基酯/降冰片醇三元共聚物

在氮气气氛下向装有搅拌棒的玻璃管形瓶中加入10.25 g (0.052 mol) 碳酸双环[2.2.1]庚-5-烯-2-甲基乙基酯、5.07 g (0.026 mol) 降冰片烯的叔丁基酯、1.71 g (8.7 mmol) 三甲基甲硅烷基保护的降冰片醇和40 ml甲苯。在室温下向该反应溶液中通过注射器加入镍催化剂溶液(单体与催化剂的比例: 200/1)。在干燥箱内通过将0.211 g (0.435 mmol) $(CH_3C_6H_5)Ni(C_6F_5)_2$ 加入5.0 ml甲苯中制备催化剂溶液。在搅拌下聚合5小时后，加入溶于5 ml丙酮中的0.123 g 1,2-环己二酮二肟的溶液以使Ni催化剂螯合。观察到螯合的Ni配合物立即沉淀。将该溶液搅拌过夜、过滤除去螯合的配合物，将滤液浓缩并倒入甲醇中使聚合物沉淀。为除去三甲基甲硅烷基保护基团，将一部分沉淀的聚合物再溶于含5 ml去离子水的四氢呋喃中，并用Amberlyst®IR-15千离子交换树脂在50℃下处理5小时。将所得聚合物溶液浓缩并沉淀入甲醇中。将该沉淀的聚合物过滤并真空干燥过夜。聚合物的总产量为15.3 g (90%)。将该聚合物进一步用GPC、IR和NMR表征。观察到该聚合物的分子量为 $M_n = 40,600$ ， $M_w=83,000$ 。IR清楚显示存在羟基。¹H NMR显示不存在三甲基甲硅烷基且该聚合物组成与初始单体加料比非常接近。

实施例5

由碳酸双环[2.2.1]庚-5-烯-2-甲基乙基酯/降冰片烯的叔丁基酯/三甲基甲硅烷基保护的降冰片醇三元共聚物(50/40/10摩尔比)合成碳酸双环[2.2.1]庚-5-烯-2-甲基乙基酯/降冰片烯的叔丁基酯/降冰片醇三元共聚物

在氮气气氛下向装有搅拌棒的玻璃管形瓶中加入25.1 g(0.128 mol)碳酸双环[2.2.1]庚-5-烯-2-甲基乙基酯、19.88 g(0.102 mol)降冰片烯的叔丁基酯、5.02 g(0.026 mol)三甲基甲硅烷基保护的降冰片醇和40 ml甲苯。在室温下向该反应溶液中通过注射器加入镍催化剂溶液(单体与催化剂的比例:200/1)。在干燥箱内通过将0.620 g(1.28 mmol) $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5)\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ 加入5.0 ml甲苯中制备催化剂溶液。在搅拌下聚合5小时后,加入溶于5 ml丙酮中的0.3636 g 1,2-环己二酮二肟的溶液以使Ni催化剂整合。观察到整合的Ni配合物立即沉淀。将该溶液搅拌过夜、过滤除去整合的配合物,将滤液浓缩并倒入甲醇中使聚合物沉淀。为除去三甲基甲硅烷基保护基团,将一部分沉淀的聚合物再溶于含5 ml去离子水的四氢呋喃中,并用Amberlyst®IR-15千离子交换树脂在50℃下处理5小时。将所得聚合物溶液浓缩并沉淀入甲醇中。将该沉淀的聚合物过滤并真空干燥过夜。聚合物的总产量为35.9 g(72%)。将该聚合物进一步用GPC、IR和NMR表征。观察到该聚合物的分子量为 $M_n = 34,600$, $M_w = 68,000$ 。IR清楚显示存在羟基。 ^1H NMR显示不存在三甲基甲硅烷基且该聚合物组成与初始单体加料比非常接近。

实施例6

由碳酸双环[2.2.1]庚-5-烯-2-甲基乙基酯/降冰片烯的叔丁基酯/三甲基甲硅烷基保护的降冰片醇三元共聚物(50/35/15摩尔比)合成碳酸双环[2.2.1]庚-5-烯-2-甲基乙基酯/降冰片烯的叔丁基酯/降冰片醇三元共聚物

在氮气气氛下向装有搅拌棒的玻璃管形瓶中加入12.5 g(0.638

mol) 碳酸双环[2.2.1]庚-5-烯-2-甲基乙基酯、8.68 g (0.045 mol) 降冰片烯的叔丁基酯、3.76 g (0.019 mol) 三甲基甲硅烷基保护的降冰片醇和40 ml甲苯。在室温下向该反应溶液中通过注射器加入镍催化剂溶液(单体与催化剂的比例: 200/1)。在干燥箱内通过将0.301 g (0.638 mmol) $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5)\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ 加入5.0 ml甲苯中制备催化剂溶液。在搅拌下聚合5小时后, 加入溶于5 ml丙酮中的0.181 g 1,2-环己二酮二肟的溶液以使Ni催化剂螯合。观察到螯合的Ni配合物立即沉淀。将该溶液搅拌过夜、过滤除去螯合的配合物, 将滤液浓缩并倒入甲醇中使聚合物沉淀。为除去三甲基甲硅烷基保护基团, 将一部分沉淀的聚合物再溶于含5 ml去离子水的四氢呋喃中, 并用Amberlyst®IR-15千离子交换树脂在50℃下处理5小时。将所得聚合物溶液浓缩并沉淀入甲醇中。将该沉淀的聚合物过滤并真空干燥过夜。聚合物的总产量为20.00 g (80%)。将该聚合物进一步用GPC、IR和NMR表征。观察到该聚合物的分子量为 $M_n = 34,300$, $M_w=72,000$ 。IR清楚显示存在羟基。 ^1H NMR显示不存在三甲基甲硅烷基且该聚合物组成与初始单体加料比非常接近。

实施例7

由碳酸双环[2.2.1]庚-5-烯-2-甲基乙基酯/降冰片烯的叔丁基酯/三甲基甲硅烷基保护的降冰片醇三元共聚物(50/30/20摩尔比)合成碳酸双环[2.2.1]庚-5-烯-2-甲基乙基酯/降冰片烯的叔丁基酯/降冰片醇三元共聚物

在氮气气氛下向装有搅拌棒的玻璃管形瓶中加入6.5 g (0.338 mol) 碳酸双环[2.2.1]庚-5-烯-2-甲基乙基酯、3.86 g (0.019 mol) 降冰片烯的叔丁基酯、2.6 g (0.013 mol) 三甲基甲硅烷基保护的降冰片醇和40 ml甲苯。在室温下向该反应溶液中通过注射器加入镍催化剂溶液(单体与催化剂的比例: 200/1)。在干燥箱内通过将0.301 g (0.638 mmol) $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5)\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ 加入5.0 ml甲苯中制备催化剂溶液。在搅拌下聚合5小时后, 加入溶于5 ml丙酮中的0.181 g 1,2-环己二酮二肟的

溶液以使Ni催化剂整合。观察到整合的Ni配合物立即沉淀。将该溶液搅拌过夜、过滤除去整合的配合物，将滤液浓缩并倒入甲醇中使聚合物沉淀。为除去三甲基甲硅烷基保护基团，将一部分沉淀的聚合物再溶于含5 ml去离子水的四氢呋喃中，并用Amberlyst®IR-15千离子交换树脂在50℃下处理5小时。将所得聚合物溶液浓缩并沉淀入甲醇中。将该沉淀的聚合物过滤并真空干燥过夜。聚合物的总产量为21.23 g (85%)。将该聚合物进一步用GPC、IR和NMR表征。观察到该聚合物的分子量为 $M_n = 34,300$ ， $M_w = 72,000$ 。IR清楚显示存在羟基。 ^1H NMR显示不存在三甲基甲硅烷基且该聚合物组成与初始单体加料比非常接近。

实施例8

由碳酸双环[2.2.1]庚-5-烯-2-甲基乙基酯/降冰片烯的叔丁基酯/三甲基甲硅烷基保护的降冰片醇三元共聚物(50/25/25摩尔比)合成碳酸双环[2.2.1]庚-5-烯-2-甲基乙基酯/降冰片烯的叔丁基酯/降冰片醇三元共聚物

在氮气气氛下向装有搅拌棒的玻璃管形瓶中加入12.5 g (0.638 mol) 碳酸双环[2.2.1]庚-5-烯-2-甲基乙基酯、6.21 g (0.032 mol) 降冰片烯的叔丁基酯、6.28 g (0.032 mol) 三甲基甲硅烷基保护的降冰片醇和62 ml甲苯。在室温下向该反应溶液中通过注射器加入镍催化剂溶液(单体与催化剂的比例: 200/1)。在干燥箱内通过将0.309 g (0.64 mmol) $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5)\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ 加入5.0 ml甲苯中制备催化剂溶液。在搅拌下聚合5小时后，加入溶于5 ml丙酮中的0.182 g 1,2-环己二酮二肟的溶液以使Ni催化剂整合。观察到整合的Ni配合物立即沉淀。将该溶液搅拌过夜、过滤除去整合的配合物，将滤液浓缩并倒入甲醇中使聚合物沉淀。为除去三甲基甲硅烷基保护基团，将一部分沉淀的聚合物再溶于含5 ml去离子水的四氢呋喃中，并用Amberlyst®IR-15千离子交换树脂在50℃下处理5小时。将所得聚合物溶液浓缩并沉淀入甲醇中。将该沉淀的聚合物过滤并真空干燥过夜。聚合物的总产量为16.6 g (66%)。将该聚合物进一步用GPC、IR和NMR表征。观察到该聚合物的分子

量为 $M_n = 41,300$, $M_w = 75,000$ 。IR 清楚显示存在羟基。 ^1H NMR 显示不存在三甲基甲硅烷基且该聚合物组成与初始单体加料比非常接近。

实施例9

由碳酸双环[2.2.1]庚-5-烯-2-甲基乙基酯/降冰片烯的叔丁基酯/三甲基甲硅烷基保护的降冰片醇三元共聚物(50/25/25摩尔比)合成碳酸双环[2.2.1]庚-5-烯-2-甲基乙基酯/降冰片烯的叔丁基酯/降冰片醇三元共聚物

在氮气气氛下向装有搅拌棒的玻璃管形瓶中加入12.5 g (0.638 mol) 碳酸双环[2.2.1]庚-5-烯-2-甲基乙基酯、6.21 g (0.032 mol) 降冰片烯的叔丁基酯、6.28 g (0.032 mol) 三甲基甲硅烷基保护的降冰片醇和62 ml 甲苯。在室温下向该反应溶液中通过注射器加入镍催化剂溶液(单体与催化剂的比例: 200/1)。在干燥箱内通过将0.309 g (0.64 mmol) $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5)\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ 加入5.0 ml 甲苯中制备催化剂溶液。在搅拌下聚合5小时后, 加入溶于5 ml 丙酮中的0.182 g 1,2-环己二酮二肟的溶液以使Ni催化剂螯合。观察到螯合的Ni配合物立即沉淀。将该溶液搅拌过夜、过滤除去螯合的配合物, 将滤液浓缩并倒入甲醇中使聚合物沉淀。为除去三甲基甲硅烷基保护基团, 将一部分沉淀的聚合物再溶于含5 ml 去离子水的四氢呋喃中, 并用Amberlyst®IR-15千离子交换树脂在50℃下处理5小时。将所得聚合物溶液浓缩并沉淀入甲醇中。将该沉淀的聚合物过滤并真空干燥过夜。聚合物的总产量为16.6 g (66%)。将该聚合物进一步用GPC、IR和NMR表征。观察到该聚合物的分子量为 $M_n = 41,300$, $M_w = 75,000$ 。IR 清楚显示存在羟基。 ^1H NMR 显示不存在三甲基甲硅烷基且该聚合物组成与初始单体加料比非常接近。

实施例10

由碳酸双环[2.2.1]庚-5-烯-2-甲基乙基酯/降冰片烯的叔丁基酯/三甲基甲硅烷基保护的降冰片醇三元共聚物(30/50/20摩尔比)合成碳酸双环[2.2.1]庚-5-烯-2-甲基乙基酯/降冰片烯的叔丁基酯/降冰片醇

三元共聚物

在氮气气氛下向装有搅拌棒的玻璃管形瓶中加入4.85 g (0.024 mol) 碳酸双环[2.2.1]庚-5-烯-2-甲基乙基酯、8.0 g (0.041 mol) 降冰片烯的叔丁基酯、3.23 g (0.016 mol) 三甲基甲硅烷基保护的降冰片醇和30 ml甲苯。在室温下向该反应溶液中通过注射器加入镍催化剂溶液(单体与催化剂的比例: 200/1)。在干燥箱内通过将0.199 g (0.412 mmol) $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5)\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ 加入15 ml甲苯中制备催化剂溶液。在搅拌下聚合5小时后,加入溶于5 ml丙酮中的0.117 g 1,2-环己二酮二肟的溶液以使Ni催化剂整合后。观察到整合的Ni配合物立即沉淀。将该溶液搅拌过夜、过滤除去整合的配合物,将滤液浓缩并倒入甲醇中使聚合物沉淀。为除去三甲基甲硅烷基保护基团,将一部分沉淀的聚合物再溶于含5 ml去离子水的四氢呋喃中,并用Amberlyst®IR-15干离子交换树脂在50℃下处理5小时。将所得聚合物溶液浓缩并沉淀入甲醇中。将该沉淀的聚合物过滤并真空干燥过夜。聚合物的总产量为9.7 g (60%)。将该聚合物进一步用GPC、IR和NMR表征。观察到该聚合物的分子量为 $M_n = 31,300$, $M_w=65,000$ 。IR清楚显示存在羟基。 ^1H NMR显示不存在三甲基甲硅烷基且该聚合物组成与初始单体加料比非常接近。

实施例11

由乙酸双环[2.2.1]庚-5-烯-2-甲酯/降冰片烯的叔丁基酯/三甲基甲硅烷基保护的降冰片醇三元共聚物(40/40/20摩尔比)合成乙酸双环[2.2.1]庚-5-烯-2-甲酯/降冰片烯的叔丁基酯/降冰片醇三元共聚物

在氮气气氛下向装有搅拌棒的玻璃管形瓶中加入1.10 g (6.65 mmol) 乙酸双环[2.2.1]庚-5-烯-2-甲酯、1.30 g (6.7 mmol)降冰片烯的叔丁基酯和0.60 g (3.08 mmol)三甲基甲硅烷基保护的降冰片醇。在室温下向该反应溶液中通过注射器加入镍催化剂溶液(单体与催化剂的比例: 200/1)。在干燥箱内通过将0.04g(0.083 mmol) $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5)\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ 加入7 ml甲苯中制备催化剂溶液。在搅拌下聚合5小

时后，加入溶于5 ml丙酮中的0.024 g 1,2-环己二酮二肟的溶液以使Ni催化剂螯合。观察到螯合的Ni配合物立即沉淀。将该溶液搅拌过夜、过滤除去螯合的配合物，将滤液浓缩并倒入甲醇中使聚合物沉淀。为除去三甲基甲硅烷基保护基团，将一部分沉淀的聚合物再溶于含5 ml去离子水的四氢呋喃中，并用Amberlyst®IR-15千离子交换树脂在50℃下处理5小时。将所得聚合物溶液浓缩并沉淀入甲醇中。将该沉淀的聚合物过滤并真空干燥过夜。聚合物的总产量为0.72 g (24%)。将该聚合物进一步用GPC、IR和NMR表征。观察到该聚合物的分子量为 $M_n = 19,000$ ， $M_w = 77,000$ 。IR清楚显示存在羟基。 ^1H NMR显示不存在三甲基甲硅烷基且该聚合物组成与初始单体加料比非常接近。

实施例12

由草酸双环[2.2.1]庚-5-烯-2-甲基乙基酯/降冰片烯的叔丁基酯/三甲基甲硅烷基保护的降冰片醇三元共聚物(70/20/10摩尔比)合成草酸双环[2.2.1]庚-5-烯-2-甲基乙基酯/降冰片烯的叔丁基酯/降冰片醇三元共聚物

在氮气气氛下向装有搅拌棒的玻璃管形瓶中加入16.02 g (0.071 mol) 草酸双环[2.2.1]庚-5-烯-2-甲基乙基酯、3.97 g (0.02 mol) 降冰片烯的叔丁基酯、2.00 g (0.01 mol) 三甲基甲硅烷基保护的降冰片醇和55 ml甲苯。在室温下向该反应溶液中通过注射器加入镍催化剂溶液(单体与催化剂的比例: 200/1)。在干燥箱内通过将0.247 g (0.51 mmol) $(CH_3C_6H_5)Ni(C_6F_5)_2$ 加入5.0 ml甲苯中制备催化剂溶液。在搅拌下聚合5小时后，加入溶于5 ml丙酮中的0.145 g 1,2-环己二酮二肟的溶液以使Ni催化剂螯合。观察到螯合的Ni配合物立即沉淀。将该溶液搅拌过夜、过滤除去螯合的配合物，将滤液浓缩并倒入甲醇中使聚合物沉淀。为除去三甲基甲硅烷基保护基团，将一部分沉淀的聚合物再溶于含5 ml去离子水的四氢呋喃中，并用Amberlyst®IR-15千离子交换树脂在50℃下处理5小时。将所得聚合物溶液浓缩并沉淀入甲醇中。将该沉淀的聚合物过滤并真空干燥过夜。聚合物的总产量为20.3 g (92

%)。将该聚合物进一步用GPC、IR和NMR表征。观察到该聚合物的分子量为 $M_n = 19,000$, $M_w = 77,000$ 。IR清楚显示存在羟基。 ^1H NMR显示不存在三甲基甲硅烷基且该聚合物组成与初始单体加料比非常接近。

实施例13

由降冰片烯的乙基酯/三甲基甲硅烷基保护的降冰片醇三元共聚物(70/20/10摩尔比)合成降冰片烯的乙基酯/降冰片醇共聚物

在氮气气氛下向装有搅拌棒的玻璃管形瓶中加入16.05 g (0.02 mol) 降冰片烯的乙基酯、18.96 g (0.097 mol) 三甲基甲硅烷基保护的降冰片醇和90 ml 甲苯。在室温下向该反应溶液中通过注射器加入镍催化剂溶液(单体与催化剂的比例: 200/1)。在干燥箱内通过将0.47 g (0.97 mmol) $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5)\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ 加入5.0 ml 甲苯中制备催化剂溶液。在搅拌下聚合5小时后, 加入溶于5 ml 丙酮中的0.275 g 1,2-环己二酮二肟的溶液以使Ni催化剂螯合。观察到螯合的Ni配合物立即沉淀。将该溶液搅拌过夜、过滤除去螯合的配合物, 将滤液浓缩并倒入甲醇中使聚合物沉淀。为除去三甲基甲硅烷基保护基团, 将一部分沉淀的聚合物再溶于含5 ml 去离子水的四氢呋喃中, 并用Amberlyst®IR-15 千离子交换树脂在50℃下处理5小时。将所得聚合物溶液浓缩并沉淀入甲醇中。将该沉淀的聚合物过滤并真空干燥过夜。聚合物的总产量为28.5 g (81%)。将该聚合物进一步用GPC、IR和NMR表征。观察到该聚合物的分子量为 $M_n = 49,000$, $M_w = 80,000$ 。IR清楚显示存在羟基。 ^1H NMR显示不存在三甲基甲硅烷基且该聚合物组成与初始单体加料比非常接近。

实施例14

用琥珀酸酐将降冰片烯的叔丁基酯/降冰片醇共聚物(50/50摩尔比)转化为降冰片烯的叔丁基酯/琥珀酸单(降冰片基甲基)酯共聚物

向装有回流冷凝器和温度计的干燥3-颈 50 ml 圆底烧瓶中放入0.5 g 实施例2中制备的降冰片烯的叔丁基酯/降冰片醇共聚物, 接着加入

0.014 g (0.14 mmol) 琥珀酸酐、10 ml 四氢呋喃和 4.2 μ l (0.028 mmol) 1, 8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯。将该混合物回流3小时, 然后用二甲基甲酰胺(DMF)稀释, 并在稀乙酸溶液中沉淀。将该沉淀的聚合物用甲醇洗涤除去未反应的琥珀酸酐, 过滤并在真空下干燥过夜。将该聚合物用IR和NMR表征。观察到聚合物的分子量为 $M_n=49,000$, $M_w=80,000$ 。IR和 ^1H 清楚地显示存在酸官能团。

实施例15

用琥珀酸酐将碳酸双环[2.2.1]庚-5-烯-2-甲基乙基酯/降冰片烯的叔丁基酯/降冰片醇三元共聚物(50/30/20摩尔比)转化为碳酸双环[2.2.1]庚-5-烯-2-甲基乙基酯/降冰片烯的叔丁基酯/琥珀酸单(降冰片基甲基)酯共聚物

向装有回流冷凝器和温度计的干燥3-颈 50 ml 圆底烧瓶中放入0.5 g 实施例7中获得的碳酸双环[2.2.1]庚-5-烯-2-甲基乙基酯/降冰片烯的叔丁基酯/降冰片醇三元共聚物, 接着加入0.042 g (0.14 mmol) 琥珀酸酐、10 ml 四氢呋喃和 57 μ l (0.379 mmol) 1, 8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯。将该混合物回流3小时, 然后冷却。将该聚合物在稀乙酸溶液中沉淀。将该沉淀的聚合物用甲醇洗涤除去未反应的琥珀酸酐, 过滤并在真空下干燥过夜。将该聚合物用IR和NMR表征。IR清楚地显示羟基官能团转化为酸官能团。

实施例16

用琥珀酸酐将碳酸双环[2.2.1]庚-5-烯-2-甲基乙基酯/降冰片烯的叔丁基酯/降冰片醇三元共聚物(50/40/10摩尔比)转化为碳酸双环[2.2.1]庚-5-烯-2-甲基乙基酯/降冰片烯的叔丁基酯/琥珀酸单(降冰片基甲基)酯共聚物

向装有回流冷凝器和温度计的干燥3-颈 50 ml 圆底烧瓶中放入0.5 g 实施例5中获得的碳酸双环[2.2.1]庚-5-烯-2-甲基乙基酯/降冰片烯的叔丁基酯/降冰片醇三元共聚物, 接着加入0.73 g (7.3 mmol) 琥

琥珀酸酐、35 ml四氢呋喃和325 l (2.18 mmol) 1, 8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯。将该混合物回流3小时, 然后冷却。将该聚合物在稀乙酸溶液中沉淀。将该沉淀的聚合物用甲醇洗涤除去未反应的琥珀酸酐, 过滤并在真空下干燥过夜。将该聚合物用IR和NMR表征。IR清楚地显示羟基官能团转化为酸官能团。

实施例17

用琥珀酸酐将碳酸双环[2.2.1]庚-5-烯-2-甲基乙基酯/降冰片烯的叔丁基酯/降冰片醇三元共聚物(50/35/15摩尔比)转化为碳酸双环[2.2.1]庚-5-烯-2-甲基乙基酯/降冰片烯的叔丁基酯/琥珀酸单(降冰片基甲基)酯共聚物

向装有回流冷凝器和温度计的干燥3-颈 250 ml圆底烧瓶中放入16.6 g实施例6中获得的碳酸双环[2.2.1]庚-5-烯-2-甲基乙基酯/降冰片烯的叔丁基酯/降冰片醇三元共聚物, 接着加入1.58 g (0.016 mmol) 琥珀酸酐、100 ml四氢呋喃和710 l (4.75 mmol) 1, 8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯。将该混合物回流3小时, 然后冷却, 用四氢呋喃稀释, 并将该聚合物在稀乙酸溶液中沉淀。将该沉淀的聚合物用甲醇洗涤除去未反应的琥珀酸酐, 过滤并在真空下干燥过夜。将该干燥的聚合物溶于四氢呋喃中, 并用Amberlyst®干燥离子交换树脂处理, 过滤、浓缩并在甲醇中沉淀。将该聚合物用IR、NMR和GPC表征。IR清楚地显示羟基官能团转化为酸官能团。测得聚合物的分子量为 $M_n=32,000$ 和 $M_w=84,000$ 。

实施例18

用琥珀酸酐将碳酸双环[2.2.1]庚-5-烯-2-甲基乙基酯/降冰片烯的叔丁基酯/降冰片醇三元共聚物(50/25/25摩尔比)转化为碳酸双环[2.2.1]庚-5-烯-2-甲基乙基酯/降冰片烯的叔丁基酯/琥珀酸单(降冰片基甲基)酯共聚物

向装有回流冷凝器和温度计的干燥3-颈 250 ml圆底烧瓶中放入

14.5 g 实施例8中获得的碳酸双环[2.2.1]庚-5-烯-2-甲基乙基酯/降冰片烯的叔丁基酯/降冰片醇三元共聚物,接着加入0.83 g (8.27 mmol)琥珀酸酐、100 ml四氢呋喃和370 l (2.48 mmol)1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯。将该混合物回流3小时,然后冷却,用四氢呋喃稀释,并将该聚合物在稀乙酸溶液中沉淀。将该沉淀的聚合物用甲醇洗涤除去未反应的琥珀酸酐,过滤并在真空下干燥过夜。将该干燥的聚合物溶于四氢呋喃中,并用Amberlyst®干燥离子交换树脂处理,过滤、浓缩并在甲醇中沉淀。将该聚合物用IR、NMR和GPC表征。IR清楚地显示羟基官能团转化为酸官能团。测得聚合物的分子量为 $M_n=43,000$ 和 $M_w=86,000$ 。

实施例19

用琥珀酸酐将草酸双环[2.2.1]庚-5-烯-2-甲基乙基酯/降冰片烯的叔丁基酯/降冰片醇三元共聚物(50/25/25摩尔比)转化为草酸双环[2.2.1]庚-5-烯-2-甲基乙基酯/降冰片烯的叔丁基酯/琥珀酸单(降冰片基甲基)酯共聚物

向装有回流冷凝器和温度计的干燥3-颈 250 ml圆底烧瓶中放入16.0 g 实施例12中获得的草酸双环[2.2.1]庚-5-烯-2-甲基乙基酯/降冰片烯的叔丁基酯/降冰片醇三元共聚物,接着加入2.0 g (0.02 mmol)琥珀酸酐、100 ml四氢呋喃和897 l (6.0 mmol)1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯。将该混合物回流3小时,然后冷却,并将该聚合物在稀乙酸溶液中沉淀。将该沉淀的聚合物用甲醇洗涤除去未反应的琥珀酸酐,过滤并在真空下干燥过夜。将该干燥的聚合物溶于四氢呋喃中,并用Amberlyst®干燥离子交换树脂处理,过滤、浓缩并在甲醇中沉淀。将该聚合物用IR、NMR和GPC表征。IR清楚地显示羟基官能团转化为酸官能团。测得聚合物的分子量为 $M_n=68,000$ 和 $M_w=149,000$ 。

实施例20

由草酸双环[2.2.1]庚-5-烯-2-甲基乙基酯/降冰片烯的叔丁基酯/降

冰片烯的三甲基甲硅烷基酯三元共聚物(50/40/10摩尔比)合成草酸双环[2.2.1]庚-5-烯-2-甲基乙基酯/降冰片烯的叔丁基酯/降冰片基羧酸三元共聚物

在氮气气氛下向装有搅拌棒的玻璃管形瓶中加入14.00 g (0.063 mol) 草酸双环[2.2.1]庚-5-烯-2-甲基乙基酯、9.70 g (0.05 mol) 降冰片烯的叔丁基酯、2.63 g (0.013 mol) 降冰片烯的三甲基甲硅烷基酯和65 ml 甲苯。在室温下向该反应溶液中通过注射器加入镍催化剂溶液(单体与催化剂的比例: 200/1)。在干燥箱内通过将0.303 g (0.62 mmol) $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5)\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ 加入5.0 ml 甲苯中制备催化剂溶液。在搅拌下聚合5小时后, 加入溶于5 ml 丙酮中的0.178 g 1,2-环己二酮二肟的溶液以使Ni催化剂螯合。观察到沉淀的Ni配合物立即沉淀。将该溶液搅拌过夜、过滤除去螯合的配合物, 将滤液浓缩然后倒入甲醇中使聚合物沉淀。为除去三甲基甲硅烷基保护基团, 将沉淀的聚合物再溶于四氢呋喃中, 并用Amberlyst®IR-15 千离子交换树脂在50℃下处理5小时。将所得聚合物溶液过滤、浓缩并沉淀入甲醇中。将该沉淀的聚合物过滤并真空干燥过夜。聚合物的总产量为13.4 g (51%)。将该聚合物进一步用GPC、IR和NMR表征。观察到该聚合物的分子量为 $M_n = 33,000$, $M_w = 85,000$ 。IR清楚显示存在酸官能团。 ^1H NMR显示不存在三甲基甲硅烷基且该聚合物组成与初始单体加料比非常接近。

实施例21

由草酸双环[2.2.1]庚-5-烯-2-甲基乙基酯/降冰片烯的三甲基甲硅烷基酯共聚物(50/50摩尔比)合成草酸双环[2.2.1]庚-5-烯-2-甲基乙基酯/降冰片基羧酸共聚物

在氮气气氛下向装有搅拌棒的玻璃管形瓶中加入1.03 g (4.6 mmol) 草酸双环[2.2.1]庚-5-烯-2-甲基乙基酯、0.962 g (4.57 mmol) 降冰片烯的三甲基甲硅烷基酯, 接着加入5 ml 环己烷和1 ml 乙酸乙酯。在室温下向该反应溶液中通过注射器加入镍催化剂溶液(单体与催化剂的比例: 200/1)。在干燥箱内通过将0.022 g (0.046 mmol)

(CH₃C₆H₅)Ni(C₆F₅)₂加入5.0 ml甲苯中制备催化剂溶液。在搅拌下聚合5小时并将溶液倒入甲醇中使聚合物沉淀。为除去三甲基甲硅烷基保护基团，将沉淀的聚合物再溶于四氢呋喃中，并用Amberlyst®IR-15千离子交换树脂在50℃下处理5小时。聚合物的总产量为0.64 g (32%)。将该聚合物进一步用GPC、IR和NMR表征。观察到该聚合物的分子量为Mn = 49,000, Mw=142,000。IR清楚显示存在酸官能团且该聚合物组成与初始单体加料比非常接近。

实施例22

由碳酸双环[2.2.1]庚-5-烯-2-甲基乙基酯/降冰片烯的叔丁基酯/降冰片烯的三甲基甲硅烷基酯三元共聚物(50/40/10摩尔比)合成碳酸双环[2.2.1]庚-5-烯-2-甲基乙基酯/降冰片烯的叔丁基酯/降冰片基羧酸三元共聚物

在氮气气氛下向装有搅拌棒的玻璃管形瓶中加入21.00 g (0.11 mol) 碳酸双环[2.2.1]庚-5-烯-2-甲基乙基酯、16.6 g (0.085 mol) 降冰片烯的叔丁基酯、4.5 g (0.021 mol) 降冰片烯的三甲基甲硅烷基酯和430 ml甲苯。在室温下向该反应溶液中通过注射器加入镍催化剂溶液(单体与催化剂的比例: 100/1)。在干燥箱内通过将1.038 g (2.14 mmol) (CH₃C₆H₅)Ni(C₆F₅)₂加入10 ml甲苯中制备催化剂溶液。在搅拌下聚合5小时后，加入溶于5 ml丙酮中的0.61 g 1,2-环己二酮二肟的溶液以使Ni催化剂整合。观察到沉淀的Ni配合物立即沉淀。将该溶液搅拌过夜、过滤除去整合的配合物，将滤液浓缩然后倒入甲醇中使聚合物沉淀。为除去三甲基甲硅烷基保护基团，将沉淀的聚合物再溶于四氢呋喃中，并用Amberlyst®IR-15千离子交换树脂在50℃下处理5小时。将所得聚合物溶液浓缩并在1N乙酸/甲醇溶液中沉淀。将所得聚合物过滤并真空干燥过夜。聚合物的总产量为31 g (75%)。将该聚合物进一步用GPC、IR和NMR表征。观察到该聚合物的分子量为Mn =18,000, Mw=36,000。IR清楚显示存在酸官能团。¹H NMR显示不存在三甲基甲硅烷基且该聚合物组成与初始单体加料比非常接近。

实施例23

由碳酸双环[2.2.1]庚-5-烯-2-甲基乙基酯/降冰片烯的叔丁基酯/降冰片烯的三甲基甲硅烷基酯三元共聚物(40/40/20摩尔比)合成碳酸双环[2.2.1]庚-5-烯-2-甲基乙基酯/降冰片烯的叔丁基酯/降冰片基羧酸三元共聚物

在氮气气氛下向装有搅拌棒的玻璃管形瓶中加入17.94 g (0.191 mol) 碳酸双环[2.2.1]庚-5-烯-2-甲基乙基酯、17.76 g (0.091 mol) 降冰片烯的叔丁基酯、9.6 g (0.046 mol) 降冰片烯的三甲基甲硅烷基酯和288 ml 甲苯。在室温下向该反应溶液中通过注射器加入镍催化剂溶液(单体与催化剂的比例: 100/1)。在干燥箱内通过将1.108 g (2.28 mmol) $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5)\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ 加入10 ml 甲苯中制备催化剂溶液。在搅拌下聚合5小时后, 加入溶于5 ml 丙酮中的0.65 g 1,2-环己二酮二肟的溶液以使Ni催化剂螯合。观察到沉淀的Ni配合物立即沉淀。将该溶液搅拌过夜、过滤除去螯合的配合物, 将滤液浓缩然后倒入甲醇中使聚合物沉淀。为除去三甲基甲硅烷基保护基团, 将沉淀的聚合物再溶于四氢呋喃中, 并用Amberlyst®IR-15干离子交换树脂在50℃下处理5小时。将所得聚合物溶液过滤、浓缩并在己烷中沉淀。将沉淀的聚合物过滤并真空干燥过夜。聚合物的总产量为29 g (64%)。将该聚合物进一步用GPC、IR和NMR表征。观察到该聚合物的分子量为 $M_n=17,000$, $M_w=33,700$ 。IR清楚显示存在酸官能团。 ^1H NMR显示不存在三甲基甲硅烷基且该聚合物组成与初始单体加料比非常接近。

实施例24

由碳酸双环[2.2.1]庚-5-烯-2-甲基乙基酯/降冰片烯的叔丁基酯/降冰片烯的三甲基甲硅烷基酯三元共聚物(50/25/25摩尔比)合成碳酸双环[2.2.1]庚-5-烯-2-甲基乙基酯/降冰片烯的叔丁基酯/降冰片基羧酸三元共聚物

在氮气气氛下向装有搅拌棒的玻璃管形瓶中加入19.74 g (0.1 mol)

碳酸双环[2.2.1]庚-5-烯-2-甲基乙基酯、9.75 g (0.501 mol)降冰片烯的叔丁基酯、10.56 g (0.050 mol)降冰片烯的三甲基甲硅烷基酯和253 ml甲苯。在室温下向该反应溶液中通过注射器加入镍催化剂溶液(单体与催化剂的比例: 100/1)。在干燥箱内通过将0.973 g (2.01 mmol) $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5)\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ 加入10 ml甲苯中制备催化剂溶液。在搅拌下聚合5小时后,将聚合物溶液用Amberlite® IRC-718 (Rohm & Haas)基于亚氨基乙酸的螯合树脂处理,接着用Amberlyst®IR-15干离子交换树脂在50℃下处理5小时后。将所得聚合物溶液过滤、浓缩并在己烷中沉淀。将沉淀的聚合物过滤并真空干燥过夜。聚合物的总产量为27.6 g (68%)。将该聚合物进一步用GPC、IR和NMR表征。观察到该聚合物的分子量为 $M_n=19,000$, $M_w=41,700$ 。IR清楚显示存在酸官能团。 ^1H NMR显示不存在三甲基甲硅烷基且该聚合物组成与初始单体加料比非常接近。

实施例25

由碳酸双环[2.2.1]庚-5-烯-2-甲基乙基酯/降冰片烯的叔丁基酯/降冰片烯的三甲基甲硅烷基酯的三元共聚物(50/35/15摩尔比)合成碳酸双环[2.2.1]庚-5-烯-2-甲基乙基酯/降冰片烯的叔丁基酯/降冰片基羧酸三元共聚物

在氮气气氛下向装有搅拌棒的玻璃管形瓶中加入21.34 g (0.11 mol) 碳酸双环[2.2.1]庚-5-烯-2-甲基乙基酯、14.8 g (0.076 mol) 降冰片烯的叔丁基酯、6.86 g (0.033 mol)降冰片烯的三甲基甲硅烷基酯和273 ml甲苯。在室温下向该反应溶液中通过注射器加入镍催化剂溶液(单体与催化剂的比例: 100/1)。在干燥箱内通过将1.055 g (2.17 mmol) $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5)\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ 加入10 ml甲苯中制备催化剂溶液。在搅拌下聚合5小时后,将聚合物溶液用Amberlite® IRC-718螯合树脂处理,接着用Amberlyst®IR-15干离子交换树脂在50℃下处理5小时后。将所得聚合物溶液过滤、浓缩并在己烷中沉淀。将沉淀的聚合物过滤并真空干燥过夜。聚合物的总产量为31.6 g (74%)。将该聚合物进一步用

GPC、IR和NMR表征。观察到该聚合物的分子量为 $M_n = 19,000$, $M_w = 40,000$ 。IR清楚显示存在酸官能团。 ^1H NMR显示不存在三甲基甲硅烷基且该聚合物组成与初始单体加料比非常接近。

实施例26

由碳酸双环[2.2.1]庚-5-烯-2-甲基乙基酯/降冰片烯的叔丁基酯/降冰片烯的三甲基甲硅烷基酯/四环十二碳烯的乙基酯四元共聚物(25/35/15/25摩尔比)合成碳酸双环[2.2.1]庚-5-烯-2-甲基乙基酯/降冰片烯的叔丁基酯/降冰片基羧酸/四环十二碳烯的乙基酯四元共聚物

在氮气气氛下向装有搅拌棒的玻璃管形瓶中加入10.68 g (0.052 mol) 碳酸双环[2.2.1]庚-5-烯-2-甲基乙基酯、12.64 g (0.054 mol) 四环十二碳烯的乙基酯、14.08 g (0.076 mol) 降冰片烯的叔丁基酯、6.86 g (0.033 mol) 降冰片烯的三甲基甲硅烷基酯和110 ml 甲苯。在室温下向该反应溶液中通过注射器加入镍催化剂溶液(单体与催化剂的比例: 100/1)。在干燥箱内通过将1.055 g (2.17 mmol) $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ 加入10 ml 甲苯中制备催化剂溶液。在搅拌下聚合5小时后, 将聚合物溶液用Amberlite® IRC-718 螯合树脂处理, 接着用Amberlyst® IR-15 阴离子交换树脂在50℃下处理5小时后。将所得聚合物溶液过滤、浓缩并在己烷中沉淀。将沉淀的聚合物过滤并真空干燥过夜。聚合物的总产量为27.9 g (62%)。将该聚合物进一步用GPC、IR和NMR表征。观察到该聚合物的分子量为 $M_n = 12,000$, $M_w = 26,000$ 。IR清楚显示存在酸官能团。 ^1H NMR显示不存在三甲基甲硅烷基且该聚合物组成与初始单体加料比非常接近。

实施例27

由碳酸双环[2.2.1]庚-5-烯-2-甲基乙基酯/降冰片烯的叔丁基酯/降冰片烯的三甲基甲硅烷基酯/四环十二碳烯的乙基酯四元共聚物(25/25/25/25摩尔比)合成碳酸双环[2.2.1]庚-5-烯-2-甲基乙基酯/

降冰片烯的叔丁基酯/降冰片基羧酸/四环十二碳烯的乙基酯四元共聚物

在氮气气氛下向装有搅拌棒的玻璃管形瓶中加入11.78 g (0.06 mol) 碳酸双环[2.2.1]庚-5-烯-2-甲基乙基酯、13.94 g (0.06 mol) 四环十二碳烯的乙基酯、11.66 g (0.06 mol) 降冰片烯的叔丁基酯、12.6 g (0.06 mol) 降冰片烯的三甲基甲硅烷基酯和110 ml 甲苯。在室温下向该反应溶液中通过注射器加入镍催化剂溶液(单体与催化剂的比例: 100/1)。在干燥箱内通过将1.16 g (2.17 mmol) $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5)\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ 加入10 ml 甲苯中制备催化剂溶液。在搅拌下聚合5小时后, 将聚合物溶液用Amberlite® IRC-718螯合树脂处理, 接着用Amberlyst® IR-15干离子交换树脂在50℃下处理5小时后。将所得聚合物溶液过滤、浓缩并在己烷中沉淀。将沉淀的聚合物过滤并真空干燥过夜。聚合物的总产量为26.1 g (52%)。将该聚合物进一步用GPC、IR和NMR表征。观察到该聚合物的分子量为 $M_n=12,000$, $M_w=26,000$ 。IR清楚显示存在酸官能团。 ^1H NMR显示不存在三甲基甲硅烷基且该聚合物组成与初始单体加料比非常接近。

实施例28

由碳酸双环[2.2.1]庚-5-烯-2-甲基乙基酯/降冰片烯的叔丁基酯/降冰片烯的三甲基甲硅烷基酯/草酸双环[2.2.1]庚-5-烯-甲基乙基酯四元共聚物(30/30/30/10摩尔比)合成碳酸双环[2.2.1]庚-5-烯-2-甲基乙基酯/降冰片烯的叔丁基酯/降冰片基羧酸/草酸双环[2.2.1]庚-5-烯-甲基乙基酯四元共聚物

在氮气气氛下向装有搅拌棒的玻璃管形瓶中加入10.31 g (0.053 mol) 碳酸双环[2.2.1]庚-5-烯-2-甲基乙基酯、11.78 g (0.052 mol) 草酸双环[2.2.1]庚-5-烯-甲基乙基酯、10.21 g (0.052 mol) 降冰片烯的叔丁基酯、3.68 g (0.017 mol) 降冰片烯的三甲基甲硅烷基酯和110 ml 甲苯。在室温下向该反应溶液中通过注射器加入镍催化剂溶液(单体与催化剂的比例: 100/1)。在干燥箱内通过将0.849 g (1.75 mmol)

$(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5)\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ 加入10 ml甲苯中制备催化剂溶液。在搅拌下聚合5小时后，将聚合物溶液用Amberlite® IRC-718 整合树脂处理，接着用Amberlyst®IR-15干离子交换树脂在50℃下处理5小时后。将所得聚合物溶液过滤、浓缩并在己烷中沉淀。将沉淀的聚合物过滤并真空干燥过夜。聚合物的总产量为29.1 g (81%)。将该聚合物进一步用GPC、IR和NMR表征。观察到该聚合物的分子量为 $M_n=25,000$ ， $M_w=68,000$ 。IR清楚显示存在酸官能团。 ^1H NMR显示不存在三甲基甲硅烷基且该聚合物组成与初始单体加料比非常接近。

实施例29

由碳酸双环[2.2.1]庚-5-烯-2-甲基乙基酯/降冰片烯的叔丁基酯/降冰片烯的三甲基甲硅烷基酯/双环[2.2.1]庚-5-烯-2-甲基甲基醚四元共聚物(30/30/30/10摩尔比)合成碳酸双环[2.2.1]庚-5-烯-2-甲基乙基酯/降冰片烯的叔丁基酯/降冰片基羧酸/双环[2.2.1]庚-5-烯-2-甲基甲基醚四元共聚物

在氮气气氛下向装有搅拌棒的玻璃管形瓶中加入13.11 g (0.067 mol) 碳酸双环[2.2.1]庚-5-烯-2-甲基乙基酯、9.23 g (0.067 mol) 双环[2.2.1]庚-5-烯-2-甲基甲基醚、12.98 g (0.067 mol) 降冰片烯的叔丁基酯、4.68 g (0.022 mol) 降冰片烯的三甲基甲硅烷基酯和110 ml甲苯。在室温下向该反应溶液中通过注射器加入镍催化剂溶液(单体与催化剂的比例: 100/1)。在干燥箱内通过将1.08 g (2.23 mmol) $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5)\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ 加入10 ml甲苯中制备催化剂溶液。在搅拌下聚合5小时后，加入溶于10 ml丙酮中的0.63 g 1,2-环己二酮二肟的溶液以使Ni催化剂整合。观察到沉淀的Ni配合物立即沉淀。将该溶液搅拌过夜、过滤除去整合的配合物，将滤液浓缩然后倒入甲醇中使聚合物沉淀。为除去三甲基甲硅烷基保护基团，将沉淀的聚合物再溶于四氢呋喃中，并用Amberlyst®IR-15干离子交换树脂在50℃下处理5小时。将所得聚合物溶液过滤、浓缩并沉淀入甲醇中。将该沉淀的聚合物过滤并真空干燥过夜。聚合物的总产量为31.7 g (79%)。将该聚合物进一

步用GPC、IR和NMR表征。观察到该聚合物的分子量为 $M_n = 18,000$, $M_w=35,700$ 。IR清楚显示存在酸官能团。 ^1H NMR显示不存在三甲基甲硅烷基且该聚合物组成与初始单体加料比非常接近。

实施例30

由碳酸双环[2.2.1]庚-5-烯-2-甲基乙基酯/降冰片烯的叔丁基酯/降冰片烯的三甲基甲硅烷基酯/双环[2.2.1]庚-5-烯四元共聚物(50/30/10/10摩尔比)合成碳酸双环[2.2.1]庚-5-烯-2-甲基乙基酯/降冰片烯的叔丁基酯/降冰片基羧酸/双环[2.2.1]庚-5-烯四元共聚物

在氮气气氛下向装有搅拌棒的玻璃管形瓶中加入20.99 g (0.107 mol) 碳酸双环[2.2.1]庚-5-烯-2-甲基乙基酯、2.01 g (0.021 mol) 双环[2.2.1]庚-5-烯、12.47 g (0.064 mol) 降冰片烯的叔丁基酯、4.5 g (0.021 mol) 降冰片烯的三甲基甲硅烷基酯和110 ml 甲苯。在室温下向该反应溶液中通过注射器加入镍催化剂溶液(单体与催化剂的比例: 100/1)。在干燥箱内通过将1.03 g (2.14 mmol) $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ 加入10 ml 甲苯中制备催化剂溶液。在搅拌下聚合5小时后,加入溶于10 ml 丙酮中的0.61 g 1,2-环己二酮二肟的溶液以使Ni催化剂整合。观察到沉淀的Ni配合物立即沉淀。将该溶液搅拌过夜、过滤除去整合的配合物,将滤液浓缩然后倒入甲醇中使聚合物沉淀。为除去三甲基甲硅烷基保护基团,将沉淀的聚合物再溶于四氢呋喃中,并用Amberlyst®IR-15阴离子交换树脂在50℃下处理5小时。将所得聚合物溶液过滤、浓缩并沉淀入甲醇中。将该沉淀的聚合物过滤并真空干燥过夜。聚合物的总产量为34.5 g (86%)。将该聚合物进一步用GPC、IR和NMR表征。观察到该聚合物的分子量为 $M_n = 20,000$, $M_w=46,700$ 。IR清楚显示存在酸官能团。 ^1H NMR显示不存在三甲基甲硅烷基且该聚合物组成与初始单体加料比非常接近。

实施例31

由碳酸双环[2.2.1]庚-5-烯-2-甲基乙基酯/降冰片烯的叔丁基酯/降

冰片基羧酸三元共聚物(50/25/25摩尔比)

引入四氢吡喃基保护基团

在氮气气氛下向装有搅拌棒的50 ml烧瓶中加入5g实施例24获得的羧酸三元共聚物、3 g Amberlyst®IR-15千离子交换树脂和15 ml 四氢呋喃。在室温下向该反应溶液中加入8 ml 二氢吡喃。将该溶液慢慢加热回流5小时。将所得聚合物溶液冷却、过滤、浓缩并沉淀入己烷中。将该沉淀的聚合物过滤并真空干燥过夜。将获得的树脂进行IR分析。预期聚合物中的酸官能团进行酯化反应，生成四氢吡喃氧基羰基。

实施例32

合成碳酸双环[2.2.1]庚-5-烯-2-甲基乙基酯/降冰片烯的叔丁基酯/内降冰片烯二酸酐(endonadic anhydride)三元共聚物并将酸酐官能团后改性为脂族酰亚胺官能团(50/40/10摩尔比)

在氮气气氛下向装有搅拌棒的玻璃管形瓶中加入1.56 g (7.95 mmol) 碳酸双环[2.2.1]庚-5-烯-2-甲基乙基酯、12.64 g (0.054 mmol) 四环十二碳烯的乙基酯、1.23 g (6.36 mmol) 降冰片烯的叔丁基酯、在5 ml甲苯中的0.26 g (1.59 mmol) 新制干燥的内降冰片烯二酸酐。在室温下向该反应溶液中加入镍催化剂溶液(单体与催化剂的比例: 200/1)。在干燥箱内通过将0.0383 g (0.08 mmol) $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ 加入5 ml甲苯中制备催化剂溶液。在搅拌下聚合5小时后，加入溶于10 ml丙酮中的0.023 g 1,2-环己二酮二肟的溶液以使Ni催化剂整合。观察到沉淀的Ni配合物立即沉淀。将该溶液搅拌过夜、过滤除去整合的配合物，将滤液浓缩然后倒入甲醇中使聚合物沉淀。将沉淀的聚合物再溶于四氢呋喃中，并用Amberlyst®IR-15千离子交换树脂在50℃下处理5小时。将所得聚合物溶液过滤、浓缩并沉淀入甲醇中。将该沉淀的聚合物过滤并真空干燥过夜。聚合物的总产量为1.1 g (36%)。将该聚合物进一步用GPC、IR和NMR表征。观察到该聚合物的分子量为 $M_n = 23,000$, $M_w = 49,000$ 。IR清楚显示存在酸官能团。 ^1H NMR

显示聚合物组成与初始单体加料比非常接近。

实施例33

将实施例32中获得的聚合物通过与脂族胺如环己胺反应进一步后官能化为酰胺酸。在氮气气氛下向装有搅拌棒的50 ml烧瓶中加入1 g含酸酐的三元共聚物和15 ml四氢呋喃。在室温下用注射器向反应溶液中加入5 ml环己胺。将溶液在室温下搅拌5小时。将所得聚合物溶液冷却，用乙酸酐、吡啶混合物在60℃下进行酰亚胺化，并在甲醇中沉淀。将沉淀的聚合物过滤并真空干燥过夜。

实施例34

4-羟基苄基醇与聚(降冰片烯甲醇-co-降冰片烯叔丁酯)(50/50摩尔比)反应

向装有搅拌棒的100 ml圆底烧瓶中加入1.35 g 共聚物和20 ml THF。聚合物溶解后，加入4-羟基苄基醇(0.67 g, 5 mmol)。将反应剂在室温下搅拌10分钟以确保完全溶解。将HCl (4滴)加入该溶液中。反应液在室温下搅拌20小时。将该聚合物通过如下方法分离：在水中沉淀、过滤、在80℃的真空烘箱中干燥24小时。所得聚合物的收率是定量的。NMR和IR证实苄基与聚合物连接。

实施例35

1-金刚烷异氰酸酯与聚(降冰片烯甲醇-co-降冰片烯叔丁酯)(50/50摩尔比)反应

向100 ml圆底烧瓶中加入聚(降冰片烯甲醇-co-降冰片烯叔丁酯)(2g)和1-金刚烷异氰酸酯(1.4 g)。将固体溶于THF (30 ml)中并将烧瓶装上回流冷凝器、搅拌棒和正氮气入口。将所得透明无色溶液回流5小时。然后将烧瓶冷却至室温，将所得物料在水(200 ml)中沉淀、过滤并真空干燥24小时。产量=2.66 g。

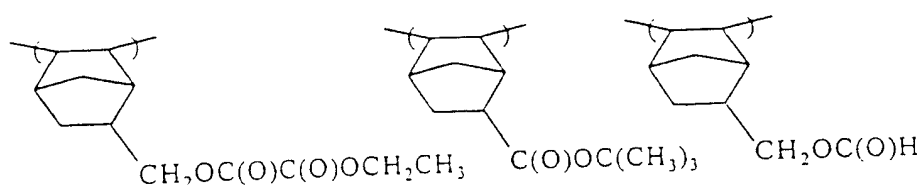
下面的实施例说明可通过将羧酸侧基后官能化加成到多环主链上

改进很多成像因素。抗蚀剂配料按如下方法配制：将示例性聚合物和光致酸生成剂溶于流延溶剂丙二醇甲基醚乙酸酯(PGMEA)中。将该抗蚀剂配料旋涂于硅片上并在130℃下烘烤1分钟。然后将涂布的硅片在ISI ArF Microstep 0.6 NA中在193 nm下通过双掩模曝光。曝光后将硅片在150℃下第二次烘烤1分钟，并用0.21 N四甲基氢氧化铵(TMAH)溶液显影20秒。

实施例36

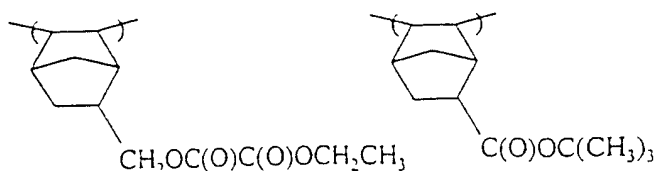
按上述方法制备抗蚀剂组合物和涂布硅片，不同的是无羧酸部分的共聚物的第一次烘烤温度为150℃。将成像和显影的含通过后官能化引入的羧酸部分的光刻胶聚合物的SEM显微照片与无含羧酸部分的光刻胶聚合物的SEM显微照片对比。该含羧酸的聚合物为实施例20中获得的三元共聚物，该聚合物含具有摩尔百分比为50/40/10的草酸酯/叔丁基酯/羧侧基的重复单元。该三元共聚物表示如下：

含草酸酯/叔丁基酯/羧酸的三元共聚物50/40/10



该无羧酸官能团的聚合物为含具有草酸酯/叔丁基酯(摩尔百分比50/50)侧基的重复单元的共聚物。该共聚物表示如下：

草酸酯/叔丁基酯共聚物50/50

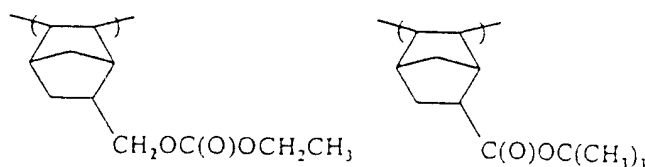


如图1所示，具有0.15μm特征尺寸的成像50/40/10抗蚀三元共聚物显示清晰显影和非常高的分辨率。如图2所示，在高分辨对比(sharp contrast)中，50/50共聚物在相对较高的0.3 μm特征尺寸下显示在大块曝光区域中具有可见浮渣的非常粗糙的显影。

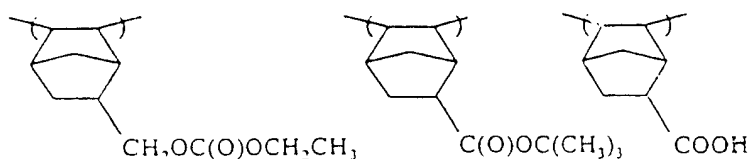
实施例37

本实施例中，将不含具有碳酸酯侧基和叔丁基酯侧基（摩尔百分比50/50）的含羧酸官能团的重复单元的共聚物与含具有摩尔百分比50/40/20和40/40/20的碳酸酯/叔丁基酯/羧酸侧基的重复单元的三元共聚物对比。按如下方法进行聚合物的成像实验和接触角测量。这些聚合物表示如下：

碳酸酯/叔丁基酯共聚物50/50



含碳酸酯/叔丁基酯/羧酸的三元共聚物50/40/10和40/40/20



通过将羧酸官能团后官能化引入聚合物主链中，可控制聚合物的溶解性和亲水性。测量各聚合物表面与水滴的接触角并记录在下表中。该接触角是聚合物亲水性的良好指标。

按如下方法测量接触角：

将聚合物溶于PGMEA中，然后通过0.45 μm Teflon®膜过滤。将过滤溶液旋涂于清洁的硅片上并在140℃下烘烤2分钟使薄膜干燥。

将涂布的硅片放在AST Products VCA图像接触角测角仪上，该接触角测角仪用于测量水滴轮廓与聚合物薄膜表面的相切角。将纯水（2 μl ）用高精度注射泵注射到涂布硅片的表面上。在2或3秒内测量放置于涂布硅片表面上的水滴接触角。对各样品进行重复试验以确保精度。

聚合物组成 碳酸酯/叔丁酯/酸	含酸官能团的 重复单元的mol %	接触角	聚合物 实施例
50/50/0	0	78°	---
50/40/10	10	74°	22
40/40/20	20	69°	23

该接触角与在平版印刷加工期间观察到的极大增强润湿性非常相关。接触角越小，聚合物的亲水性越好。

将这些聚合物配制为抗蚀组合物并按上述方法成像。成像实验的结果证明后官能化引入羧酸官能团对平版印刷性能具有很大影响。50/50共聚物（无羧酸官能团）显示高浮渣含量、粘附损失和不良成像。不能获得低于.45 μm 的影像（图中未包括）。加入含羧酸部分（即实施例22的50/40/10聚合物），可以显著降低特征尺寸。图3和4分别给出实施例22的聚合物的1:1间距 0.15 μm 和2:1间距 0.12 μm 影像的SEM显微照片。间距(pitch)为特征线和特征线之间的间隔与特征线宽度之间的比例。正如在这些图中说明的，印刷了良好限定的清晰影像。

通过加入更多的含羧酸部分（即实施例23的40/40/20聚合物），成像进一步改进了。如图5所示（在1:1间距下的0.16 μm 特征尺寸），特征轮廓变得更突出，且特征底部更清晰（很少浮渣）。图6（在3:1间距下的0.10 μm 特征尺寸）证明容易印制更小的特征。

这些实施例说明通过后官能化引入含羧酸部分带来亲水性的增加，导致影像质量（特征尺寸和图形美观性）大大提高。

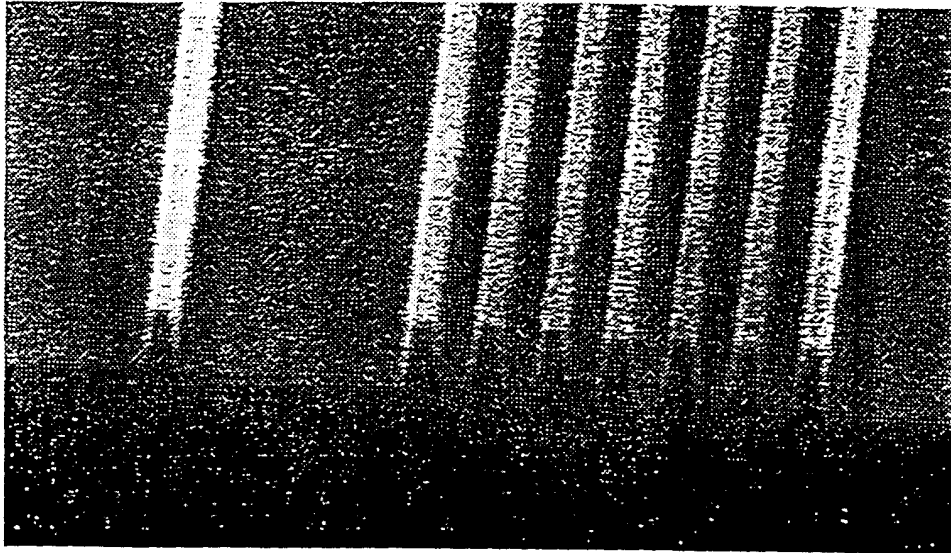


图 1

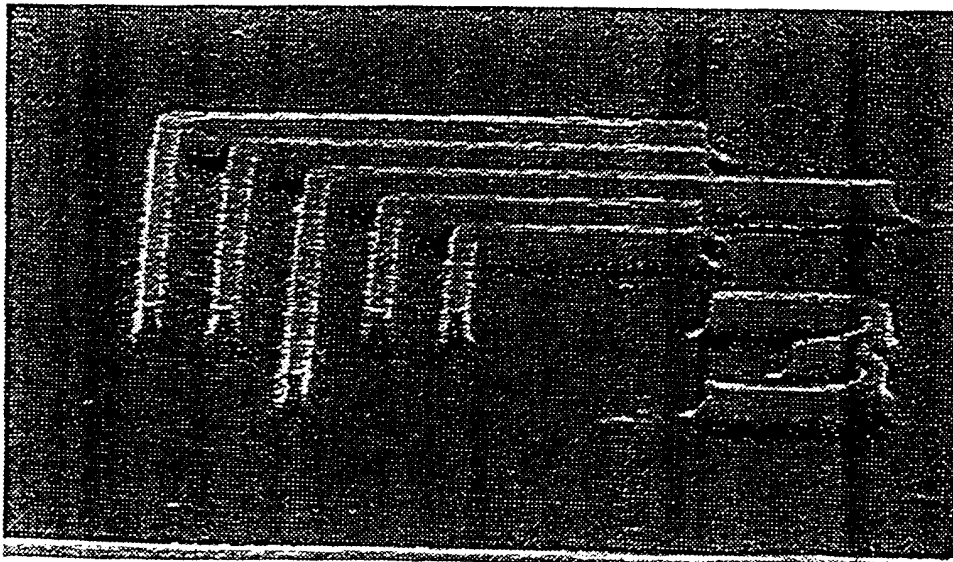


图 2

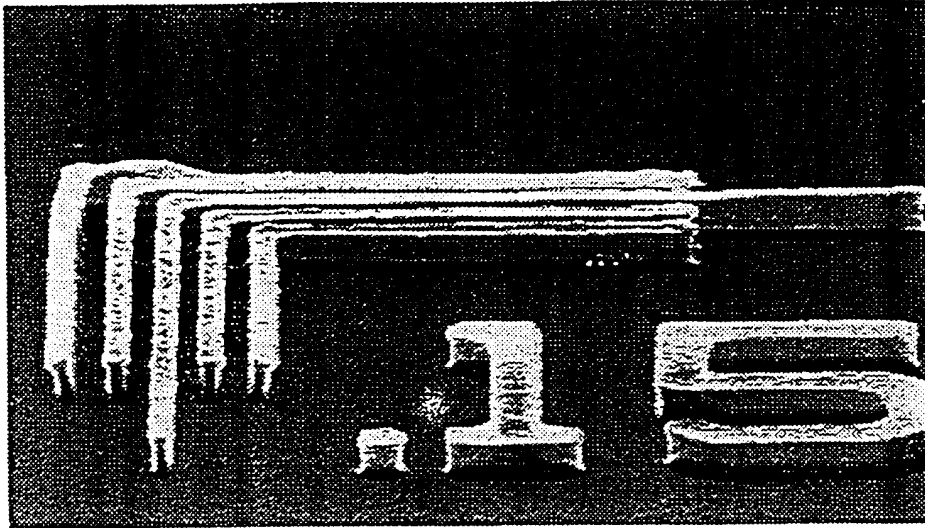


图 3

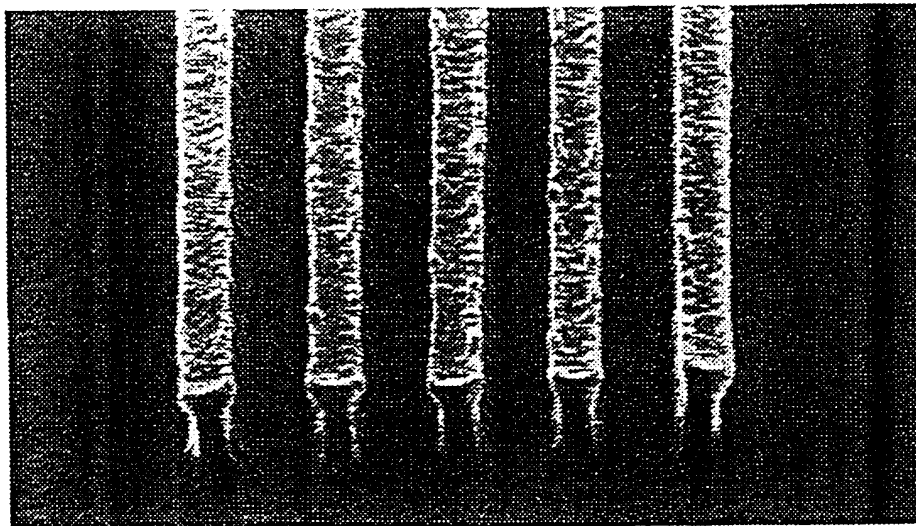


图 4

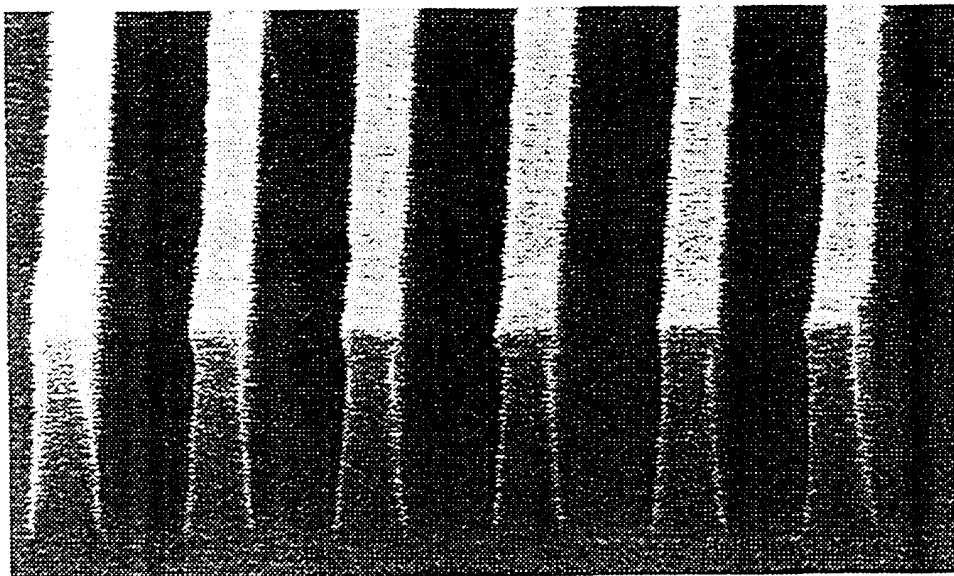


图 5

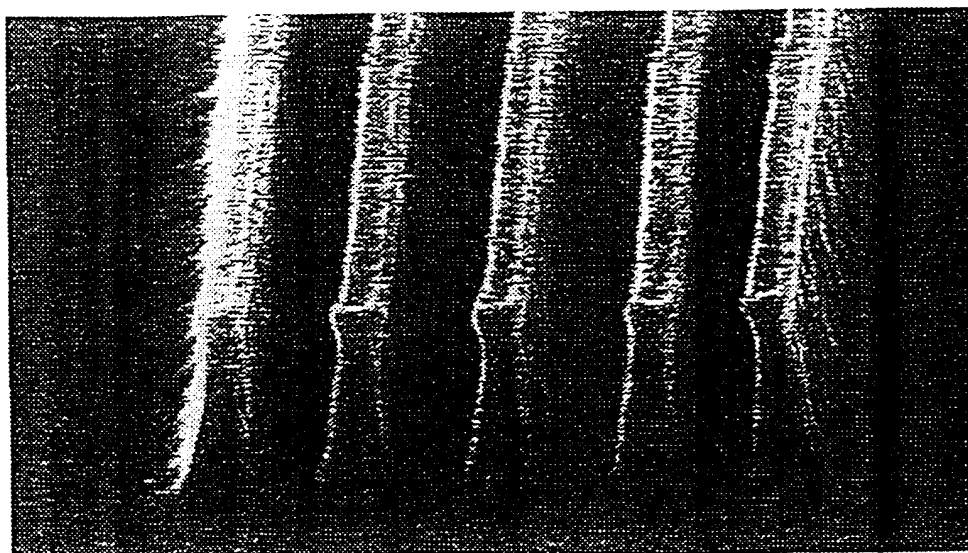


图 6