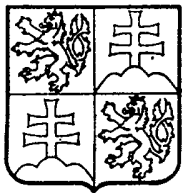


ČESKÁ A SLOVENSKÁ  
FEDERATIVNÍ  
REPUBLIKA  
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD  
PRO VYNÁLEZY

# POPIS VYNÁLEZU

## K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

270 650

(21) PV 2374-89.W  
(22) Přihlášeno 17 04 89

(40) Zveřejněno 14 11 89  
(45) Vydáno 04 06 91

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>  
G 03 F 7/26

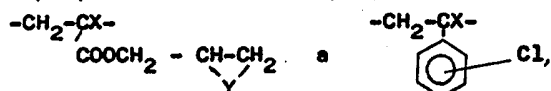
(75) Autor vynálezu

MAROUŠEK VLADIMÍR ing. CSc.,  
BEDNÁŘ BOHUMIL doc. ing. CSc., PRAHA,  
LÁZNIČKA VLADIMÍR RNDr., BRNO

(54)

Kopolymery 2,3-epoxypropyl- a  
(2,3-epithiopropyl)-2-propenoátů a  
způsob jejich přípravy

(57) Kopolymery 2,3-epoxypropyl- a (2,3-  
-epithiopropyl)-2-propenoátů obsahující  
v polymerní řetězci skupiny



kde X je vodík nebo methyl a Y je atom  
kyslíku nebo síry. Kopolymery jsou při-  
pravovány radikálovou polymerizací v blo-  
ku, roztoku nebo suspenzi.

Vynález se týká kopolymerů 2,3-epoxypropyl- a (2,3-epithiopropyl)-2-propenoátů a způsobu jejich přípravy, které mohou být použity jako elektronové a rentgenové rezistory v mikroelektronice.

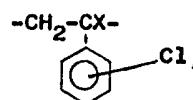
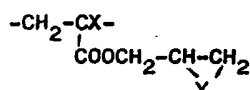
2,3-epoxypropyl- a (2,3-epithiopropyl)-2-propenoáty jsou obecně využívány jako monomery tam, kde lze s výhodou uplatnit jejich dvojitou reaktivitu, tj. přítomnost reaktivní dvojné vazby a reaktivního trojčlenného heterocyklu. Jsou popsány polymery připravené aniontovou nebo kationtovou polymerizací cyklů, rovněž tak jako homo- i. kopolymery připravené radikálovou polymerizací probíhající na vinylové skupině.

Reaktivity oxiranových, resp. thiiranových cyklů přítomných v bočních řetězcích polymerů připravených radikálovou polymerizací nebo kopolymerizací 2,3-epoxypropyl resp. (2,3-epithiopropyl)-2-propenoátů lze využít pro různé účely. Polymerologickými reakcemi různých reagentů s oxiranovými skupinami kopolymeru 2,3-epoxypropylmethakrylát-ethylendimethakrylát byly např. připraveny selektivní sorbenty a katalyzátory (Kálal J., Švec F., Maroušek V., J. Polym. Sci., Symp. No. 47, 155 /1974/). Schopnost thiiranové skupiny vázat rtuť, zlato a některé další kovy z vodných roztoků jejich solí byla využita při přípravě makroporézních sorbentů (Čs. autorské osvědčení č. 220145 a č. 235768).

Byly studovány i aplikace homo- a kopolymerů 2,3-epoxypropyl- a (2,3-epithiopropyl)-2-propenoátů jako polymerních rezistů ve fotolitografii i elektronové litografii. Homopolymer 2,3-epoxypropylmethakrylátu patří mezi nejcitlivější negativní elektronové rezistory, má však malou hodnotu kontrastu a rovněž horší odolnost při plasmatickém leptu. Tyto nevýhody je možné potlačit kopolymerizací se styrenem nebo ještě lépe s chlorderiváty styrenu.

Byla připravena řada kopolymerů 2,3-epoxypropylmethakrylátu s halogenderiváty styrenu, dosud však nebyla popsána příprava kopolymerů s chlorderiváty  $\alpha$ -methylstyrenu, rovněž tak jako kopolymery 2,3-epithiopropylmethakrylátu s chlorderiváty styrenu a  $\alpha$ -methylstyrenu.

Tento nedostatek odstraňují kopolymery 2,3-epoxypropyl- a (2,3-epithiopropyl)-2-propenoátů vyznačené tím, že obsahují v polymerním řetězci skupiny



kde X je vodík nebo methyl a Y je atom kyslíku nebo síry.

Podstatnou výhodou kopolymerů 2,3-epoxypropyl- a (2,3-epithiopropyl)-2-propenoátů podle vynálezu je skutečnost, že tyto kopolymery spojují ve svých vlastnostech vysokou citlivost vůči ionizujícímu záření s výbornou adhezí k podložce a současně i s dobrou odolností vůči plasmatickému leptu.

Výše uvedené kopolymery se připravují radikálovou polymerizací provedenou v bloku, roztoku nebo suspenzi. Jako iniciátory polymerizace lze použít jak azoiniciátory s výhodou alifatické azonitrily, tak i běžné peroxidické iniciátory jako dibenzoylperoxid apod. Kopolymery lze připravit rovněž i fotopolymerizací působením viditelného nebo ultrafialového světla v přítomnosti běžně používaných fotoiniciátorů nebo derivátů fenylazoisobutyronitrilu.

Složení kopolymerů a jejich molární hmotnost lze měnit v širokém intervalu v závislosti na složení polymerační násadě a polymeračních podmínkách. S rostoucím obsahem halogenderivátů styrenu v násadě klesala rychlost kopolymerizace. Tento pokles byl u kopolymerů s 4-chlor- $\alpha$ -methylstyrenem doprovázen i výrazným poklesem molárních hmot-

ností produktu, přičemž rychlost kopolymerizace byla přibližně o řád nižší než u 4-chlorstyrenu.

#### Příklad 1

Roztok 181 g (2,3-epoxypropyl)-2-methyl-2-propenoátu, 34,3 g 4-chlor- $\alpha$ -methylstyrenu a 0,99 g 2,2'-azobis-isobutyronitrilu ve 200 ml toluenu byl zahříván na 60 °C po dobu 28 hodin. Získaný roztok polymeru byl vysrážen v desetinásobném objemu n-hexanu. Izolovaný polymer byl po rozpuštění v chloroformu znovu vysrážen v n-hexanu. Po izolaci byl sušen do konstantní hmotnosti při 25 °C/0,1 kPa. Bylo získáno 51 g (konverze 24 %) kopolymeru obsahujícího 4,88 % hm chloru a majícího  $M_w = 82\,600\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  a  $M_w/M_n = 1,51$ . Kopolymer byl použit jako citlivý elektronový rezist.

#### Příklad 2

50 g směsi (2,3-epoxypropyl)-2-propenoátu a (2,3-epithiopropyl)-2-methyl-2-propenoátu (1:1 hm), ve které byl rozpuštěn iniciátor dibenzoylperoxid ( $15\cdot 10^{-2}\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ), bylo nalito do 405 ml 1% roztoku polyvinylpyrrolidonu v destilované vodě. Po 15 minutovém probublávání směsi dusíkem byla náseada nalita do míchaného termostátovaného autoklávu. Po 8 hodinách míchání při teplotě 80 °C byl izolovaný sférický polymer promyt vodou a ethylalkoholem a vysušen.

#### Příklad 3

Roztok 3,0 g (2,3-epithiopropyl)-2-methyl-2-propenoátu, 10,88 g 4-chlorstyrenu a 0,74 g 2,2'-azo-bis-isobutyronitrilu v 26 ml dioxanu byl zahříván na teplotu 60 °C po dobu 270 minut. Získaný roztok kopolymeru byl vysrážen v přebytku petroletheru a izolovaný polymer vysušen. Bylo získáno 7,02 g (50,6 % konverze) kopolymeru obsahujícího 22 % mol (2,3-epithiopropyl)-2-methyl-2-propenoátu, jehož  $M_n = 14\,500\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Negativní elektronový rezist připravený z tohoto kopolymeru měl citlivost  $D_g\,0,5 = 6,5\cdot 10^{-7}\text{ C}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

#### Příklad 4

Polymerizace monomerní směsi obsahující 2,76 g (2,3-epithiopropyl)-2-methyl-2-propenoátu, 5,21 g (2,3-epoxypropyl)-2-methyl-2-propenoátu a 3,1 g 4-chlorstyrenu byla prováděna v roztoku dioxanu (objemový poměr monomery:rozpuštědlo = 1:2) za iniciace 2,2'-azo-bis-isobutyronitrilu ( $C_0 = 15\cdot 10^{-2}\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) při teplotě 60 °C. Po 80 minutách zahřívání byl roztok polymeru vysrážen v přebytku n-heptanu a po přesrážení z chloroformového roztoku izolován a sušen při 35 °C/0,1 kPa do konstantní hmotnosti. Získaný kopolymer (31,1 % konverze) mající  $M_n = 11\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  obsahoval 5,18 % hm S a 8,47 % hm Cl.

#### Příklad 5

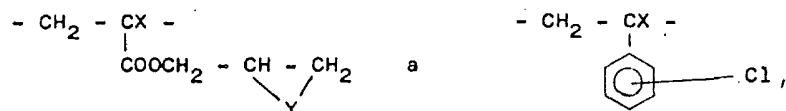
Směs 0,5 g (2,3-epithiopropyl)-2-methyl-2-propenoátu, 3,0 g (2,3-epoxypropyl)-2-methyl-2-propenoátu a 6,5 g 4-chlor- $\alpha$ -methylstyrenu, obsahující 0,25 g 2,2'-azo-bis-isobutyronitrilu, byla po probublání dusíkem zahřívána na teplotu 60 °C po dobu 8 hodin. Vzniklý kopolymer, izolovaný obdobně jako v př. 1, měl  $M_w = 65\,400\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  a byl použit pro přípravu negativního rezistu.

#### Příklad 6

Analogicky jako v př. 3 byly připraveny kopolymery (2,3-epithiopropyl)-2-propenoátu s 2-chlorstyrenem a (2,3-epithiopropyl)-2-methyl-2-propenoátu s (2,3-epoxypropyl)-2-methyl-2-propenoátem a 3-chlorstyrenem.

## PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Kopolymerý 2,3-epoxypropyl- a (2,3-epithiopropyl)-2-propenoátu obsahující v polymerním řetězci skupiny



kde X je vodík nebo methyl a Y je atom kyslíku nebo síry.

2. Způsob přípravy kopolymerů 2,3-epoxypropyl- a (2,3-epithiopropyl)-2-propenoátů podle bodu 1, vyznačený tím, že se na směs monomerů nebo jejich roztok či suspenzi působí radikálovým iniciátorem.