ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия Б, 2022, том 64, № 1, с. 53–59

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

УДК 541(64+14):547.538.141

СИНТЕЗ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА С *П*-ФЕНИЛЗАМЕЩЕННЫМИ ЦИКЛОПРОПИЛМЕТАКРИЛАТАМИ

© 2022 г. К. Г. Гулиев[a],*, А. Э. Рзаева[a], Н. Я. Ищенко[a], А. М. Гулиев[a]

[a] *Институт полимерных материалов Национальной академии наук Азербайджана*
Az5004 Сумгайыт, ул. С. Вургуна, 124, Азербайджан
**e-mail: kazimguliyev46@gmail.com*

Поступила в редакцию 01.05.2021 г.
После доработки 05.10.2021 г.
Принята к публикации 19.10.2021 г.

Проведена радикальная сополимеризация *п*-фенилзамещенных циклопропилметакрилатов со стиролом. Получен новый циклопропансодержащий негативный фоточувствительный сополимер. Установлены состав и структура полученного сополимера. Определены значения констант относительной активности мономеров и рассчитаны параметры *Q*–*e* по Алфрею–Прайсу. Выявлена зависимость фоточувствительности от состава сополимера. Синтезированный сополимер имеет фоточувствительность 55.3–56.0 $см^2$/Дж и может быть использован для создания негативного фоторезистного материала.

DOI: 10.31857/S2308113922010016

В последнее время синтез новых фоточувствительных полимеров с заданными свойствами является актуальной задачей. В связи с расширением областей их применения в микроэлектронике, фотолитографии, голографии, в фотоотверждаемых покрытиях и т.д. [1–4].

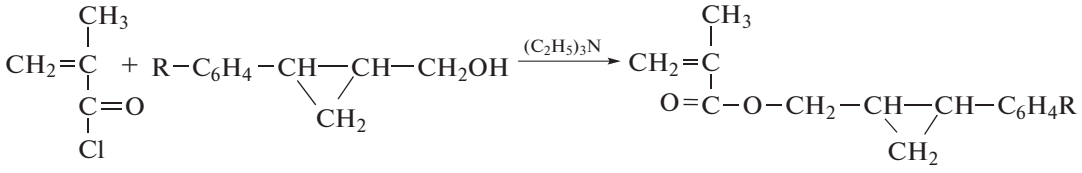
Условия применения фоторезиста определяются его целевым назначением и требуют расширения ассортимента фоточувствительных материалов. Поэтому интерес специалистов к получению новых типов негативных фоторезистов, отвечающих современным требованиям, не ослабевает [5–8].

Известно, что высокомолекулярные соединения на основе метакрилатных мономеров активно применяются в микроэлектронике в качестве высокоэффективных фото- и электронорезистов при изготовлении интегральных микросхем. Так, новые акрилатные мономеры и полимеры на их основе обладают высокой чувствительностью к различным источникам облучения [9–11].

Функциональнозамещенные полициклопропилсодержащие полимеры также весьма перспективны в плане создания новых фоточувствительных материалов. Синтез таких полимеров был обусловлен, прежде всего, наличием в их составе макромолекул реакционных функциональных фрагментов различной природы в виде боковых радикалов, в частности циклопропансодержащих.

Настоящая работа является продолжением исследований, проведенных ранее в области сополимеризации функциональнозамещенных циклопропилстиролов [12–19].

Основная цель представленного исследования заключается в разработке нового негативного фоторезиста на основе *п*-фенилзамещенных циклопропилметакрилатов. Синтез мономеров был осуществлен взаимодействием метакрилоилхлорида с соответствующим *п*-замещенным фенилциклопропанолом в присутствии третичного амина:



где R = Cl (соединение **1**) и NO_2 (соединение **2**).

Наличие в макромолекулах синтезированных циклопропилзамещенных полиметакрилатов напряженных циклопропильных групп должно придать сополимерам высокую чувствительность к различным видам облучения. Кроме того, указанные сополимеры могут служить подходящими оптически прозрачными полимерными материалами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез 2-п-фенилзамещенных-1-оксиметилциклопропилметакрилатов. Общая методика

В колбу с обратным холодильником помещали 0.5 моля (74 г) 2-*п*-хлор-фенил-1-гидроксиметилциклопропана в среде третичного амина, затем при 30°С в течение 2 ч при перемешивании по каплям добавляли 0.6 моля метакрилоилхлорида в 30 мл абсолютного бензола. После завершения реакции смесь экстрагировали, сушили и отгоняли сначала легкие фракции, а затем перегоняли основную фракцию при пониженном давлении. Аналогично синтезировали соединение 2.

В ИК-спектрах соединений 1, 2 содержатся полосы поглощения в области 1435–1440 и 3095–3100 $см^{-1}$ ($\nu_{с-н\ цикла}$), 2880, 2940, 2980 $см^{-1}$ ($\nu_{с-н\ алиф}$), 750–760 $см^{-1}$ (ν_{Cl}), 1365 и 1335 $см^{-1}$ (NO_2).

2-пара-хлорфенил-1-оксиметилциклопропилметакрилат (1). Выход продукта составил 96%; температура кипения $T_{кип}$ = 110–115°С (3 мм рт. ст.), n_D^{20} = 1.4105, d_4^{20} = 0.970, MR_D = 63.787. Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д.): 7.36 м ($4H_{аром}$), 1.88 м (1H, $CH_{циклопроп}$), 2.63 м (1H, $CH_{циклопроп}$), 1.58 м (1H, $CH_{2циклопроп}$), 1.64 м (1H, $CH_{2циклопроп}$), 4.11 д (2H, CH_2O), 5.49 с (1H, $CH_{2винил.\ г}$), 5.92 с (1H, $CH_{2винил.\ г}$), 1.66 с (3H, CH_3–C=).

	C	H	Cl
Найдено, %:	67.24	5.57	14.81
Вычислено, % для $C_{14}H_{15}O_2Cl$:	67.07	5.98	14.17

2-пара-нитрофенил-1-оксиметилциклопропилметакрилат (2). Выход продукта составил 94%; $T_{кип}$ = 117–125°С (3 мм рт.ст), n_D^{20} = 1.4080, d_4^{20} = = 0.950, MR_D = 67.585. Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д.): 7.60 м ($4H_{аром}$), 2.18 м (1H, $CH_{циклопроп}$), 2.70 м (1H, $CH_{циклопроп}$), 1.66 м (1H, $CH_{2циклопроп}$), 1.72 м (1H, $CH_{2циклопроп}$), 4.22 д (2H, CH_2O), 5.66 с (1H, $CH_{2винил.\ г}$), 6.01 с (1H, $CH_{2винил.\ г}$), 1.89 с (3H, CH_3–C=).

	C	H	N
Найдено, %:	64.73	5.18	5.66
Вычислено, % для $C_{14}H_{15}O_4N$:	64.36	5.75	5.36

Сополимеризацию синтезированных мономеров со стиролом осуществляли в запаянных в атмосфере азота ампулах в растворе бензола. Суммарная концентрация исходных мономеров была постоянной и составляла 1.0 моль/л, а соотношение исходных мономеров менялось (табл. 1). Полимеризационной раствор, содержащий мономер и инициатор ДАК, помещали в стеклянную ампулу, смесь продували потоком бескислородного азота в течение 10 мин, после чего пробирку плотно закрывали и помещали в термостат при 343 К. Количество инициатора составляло 0.4 моль/л от суммарной массы сомономеров. Образовавшийся сополимер очищали двукратным переосаждением из бензольного раствора в метанол и сушили при остаточном давлении (15–20 мм рт. ст.) и температуре 30°С до постоянной массы.

Турбидиметрическое титрование проводили при 20°С на спектрофотометре КФК-2 (λ = 590 нм). Для титрования 0.03 г сополимера растворяли в 5 мл бензола и при перемешивании добавляли 0.1 мл осадителя (гексан).

Характеристическую вязкость определяли в бензоле в вискозиметре Уббелоде: [η] = 0.92–0.93 дл/г. Состав сополимеров устанавливали по данным элементного анализа.

ИК-спектры сополимеров записывали на приборе “AgilentCary 630 FTIR”, спектры ЯМР ^{1}H регистрировали на спектрометре “Bruker AFR-300” в $CDCl_3$, химические сдвиги определяли относительно тетраметилсилана. Чистоту синтезированных соединений контролировали методом газожидкостной хроматографии.

Сополимер *п*-хлорфенил-циклопропил–МА со стиролом.

	C	H	Cl
Найдено, %:	74.22	6.34	10.57
Вычислено, % для $C_{22}H_{23}O_2Cl$:	74.47	6.48	10.01

Сополимер *п*-нитрофенил-циклопропил–МА со стиролом.

	C	H	N
Найдено, %:	72.61	6.10	3.46
Вычислено, % для $C_{22}H_{23}O_4N$:	72.32	6.30	3.83

Как видно из табл. 1, состав сополимеров изменяется в широком диапазоне при различных соотношениях исходных мономеров. Реакционная система остается гомогенной в бензоле, вплоть до конверсии 95%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Все полученные сополимеры после очистки и сушки представляли собой белые порошки, растворимые в ароматических и хлорсодержащих углеводородах, но нерастворимые в низших спиртах и диэтиловом эфире.

Таблица 1. Сополимеризация соединений 1 и 2 (M_1) со стиролом (M_2)

Состав исходной смеси, мол. %		Состав сополимеров*, мол. %		r_1	r_2	Q_1	e_1	$r_1 r_2$
M_1	M_2	m_1	m_2					
Сополимер 1 со стиролом								
10	90	25.38	74.62	0.38 ± 0.03	0.22 ± 0.02	1.26 ± 0.01	0.77 ± 0.02	0.0836
25	75	40.12	59.88					
50	50	53.06	46.94					
75	25	66.56	33.44					
90	10	81.19	18.81					
Сополимер 2 со стиролом								
10	90	27.01	72.99	0.41 ± 0.03	0.20 ± 0.02	1.39 ± 0.01	0.78 ± 0.02	0.0820
25	75	41.53	58.47					
50	50	54.02	45.98					
75	25	67.64	32.36					
90	10	82.11	17.89					

*Состав сополимеров определяли при глубинах превращения 5–10%.

В результате проведенных исследований впервые были получены с высоким выходом образцы сополимеров со стиролом разного состава. Выявлено, что сополимеры стирола с мономером 2 на высоких степенях конверсии обогащены звеньями последнего. Установление структуры всех синтезированных сополимеров доказано ИК-спектрами (рис. 1). Полосы поглощения в ИК-спектре

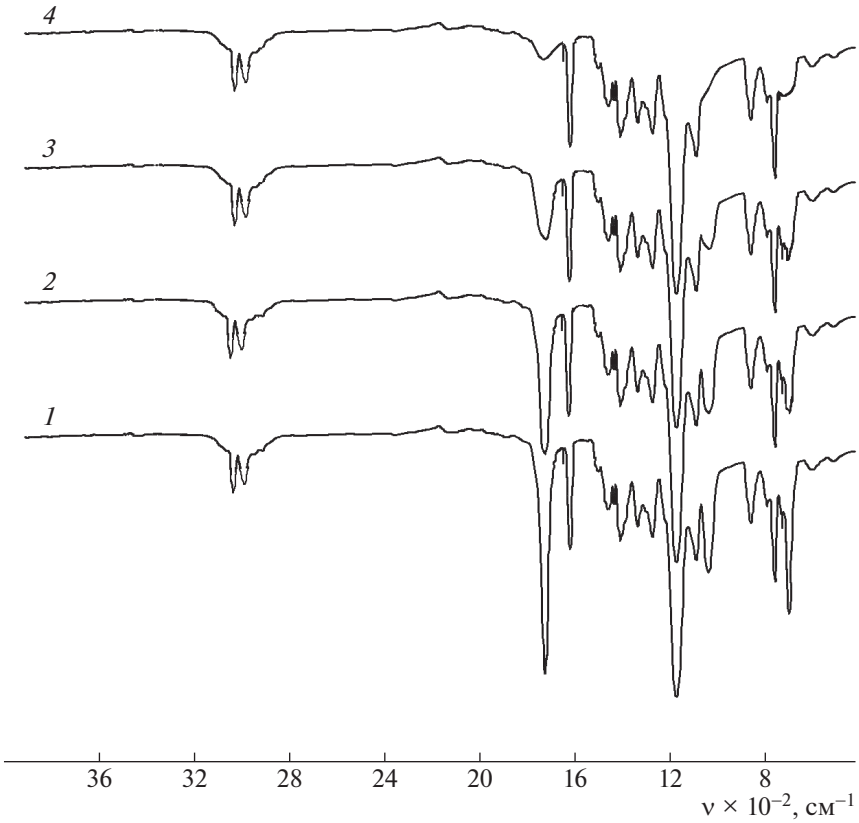


Рис. 1. ИК-спектры пленки сополимера на основе 2-*п*-хлорфенил-1-оксиметилциклопропилметакрилата и стирола. Время облучения 0 (*1*), 10 (*2*), 15 (*3*) и 40 с (*4*).

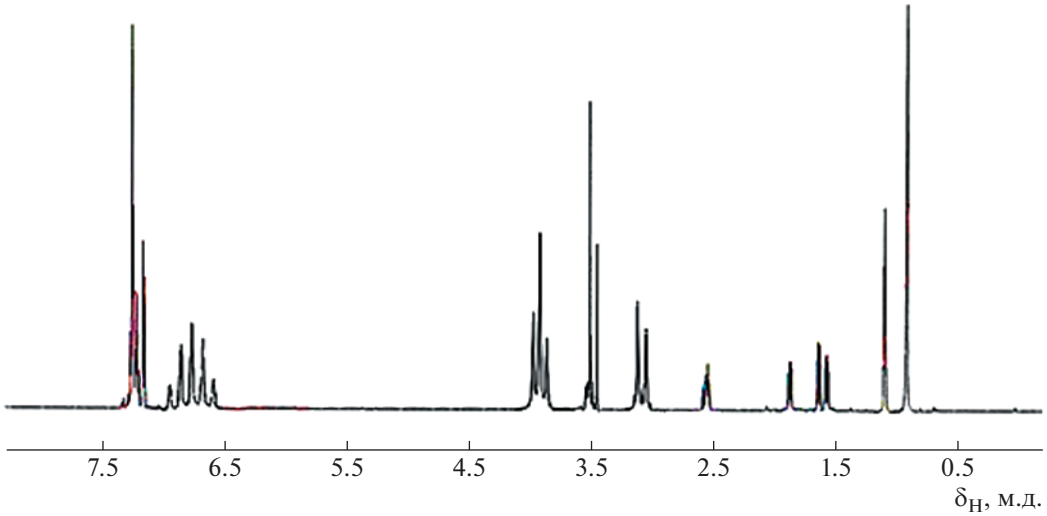


Рис. 2. ЯМР-спектр сополимера стирола с *n*-хлорфенилциклопропилметакрилатом.

исходного мономера при 950 и 1635–1640 $см^{-1}$, относящиеся к деформационным и валентным колебаниям винильной группы, при сополимеризации полностью исчезают. Полосы поглощения, характерные для бензольного (1490, 1510, 1605 $см^{-1}$) и циклопропанового (1035–1040 $см^{-1}$) кольца, после полимеризации сохраняются. Полосы 1720 и 1110 $см^{-1}$, характерные для связей >C=O и –O– соответственно, присутствуют в ИК-спектрах сополимеров.

В ЯМР-спектре (рис. 2) сополимера отчетливо проявляются резонансные сигналы, относящиеся к протонам бензольного ядра (δ = 6.80–7.20 м.д.) и циклопропанового кольца (δ = 1.58–2.70 м.д.), а сигналы протонов винильной группы (δ = 5.10–6.65 м.д.) в спектре ЯМР отсутствуют. Результаты спектральных анализов показывают, что сополимеризация протекает только за счет раскрытия двойных связей без участия циклопропанового фрагмента с сохранением остальных реакционноспособных функциональных групп мономера 2.

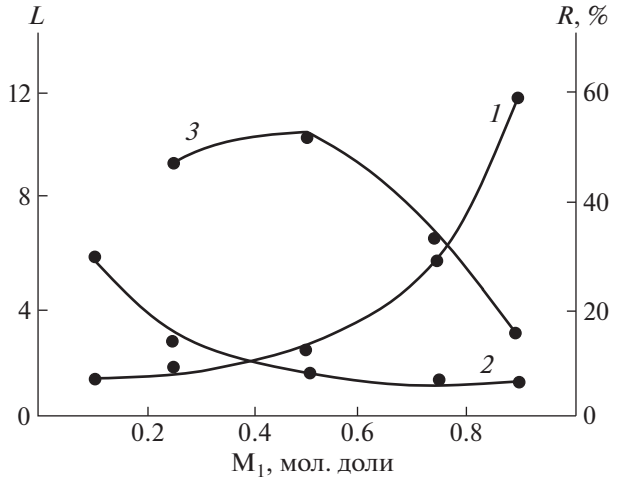


Рис. 3. Микроструктура сополимера стирола с *n*-хлорфенилциклопропилметакрилатом: *1* – длина блоков метакрилата, *2* – длина блоков стирола, *3* – параметр блочности *R*.

Константы сополимеризации были определены по методу Файнмана и Росса с использованием данных элементного анализа, а параметры *Q* и *e* – по методу [20]. С целью более подробного исследования структуры синтезированных сополимеров (сополимера *n*-хлорфенил-циклопропилметакрилат со стиролом) по уравнениям из работы [21] была рассчитана длина блоков *L* и значение параметра блочности *R* (рис. 3). Длина блоков метакрилатов увеличивается с повышением их доли в составе сополимера. Из полученных результатов следует, что значения скорости полимеризации *n*-фенилзамещенных циклопропилметакрилатов 1 и 2 в условиях радикальной сополимеризации близки. Соответственно близки рассчитанные значения параметров *Q* и *e* для обоих мономеров, т.е. в указанных условиях хлор и нитрогруппа оказывают практически одинаковое влияние на активность двойной связи в молекуле синтезированных мономеров 1 и 2.

Синтезированные сополимеры образуют прочные, прозрачные и эластичные пленки (светопропускание 89%, $n_D^{20} = 1.6110$), обладающие высокими механическими свойствами и хорошей термической стабильностью.

Сополимеры на основе циклопропилзамещенных метакрилатов и стирола являются устойчивыми до 300–350°C, потеря массы при 380°C

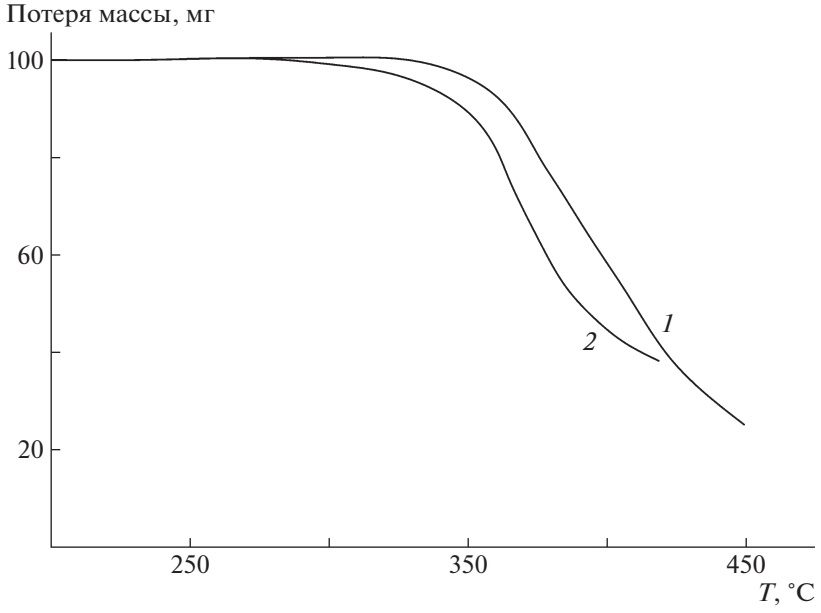


Рис. 4. Кривые ТГА сополимеров стирола с мономером 1 (*1*) и мономером 2 (*2*).

составляет ~6% (рис. 4). Следовательно, в реальных условиях термообработки проявленного изображения в слоях негативных фоторезистов на основе указанных сополимеров (~250°C, 20 мин) из соответствующих полимерных пленок не выделяются летучие продукты, что повышает защитные свойства резистов.

Наличие в боковых звеньях макромолекул синтезированных сополимеров реакционноспособных группировок способствует сшивке под действием УФ-облучения. Это новый тип негативных фоточувствительных полимеров.

Из данных табл. 2 видно, что исследуемые сополимеры обладают высокими фоточувствительными характеристиками, соответствующими современным требованиям микроэлектроники, и могут быть использованы в качестве фоторезистов для изготовления интегральных микросхем с субмикронными размерами элементов.

Фотохимические исследования синтезированных сополимеров показали, что предполагаемая схема структурирования аналогична, приведенной в работе [22]. Благодаря наличию в макромолекулах сильнопоглощающих световую энергию фрагментов с циклопропановыми фрагментами, синтезированные сополимеры являются фоточувствительными.

Процесс структурирования полученных циклопропансодержащих сополимеров был изучен ИК-спектроскопией. Показано, что в зависимости от продолжительности облучения (10–60 с) интенсивность максимумов полос поглощения, характерных для циклопропанового кольца (1030–1035 $см^{-1}$), связи C–Cl (675 $см^{-1}$) и карбонильной группы (1720 $см^{-1}$), значительно падает,

Таблица 2. Фоточувствительность сополимеров на основе циклопропилзамещенных полиметакрилатов

Сополимер стирола с соединением	Концентрация, мас. %	Толщина пленки, мкм	Фоточувствительность, $см^2/Дж$
1	5.0	0.15	54.4
	8.0	0.15	55.3
	10.0	0.20	51.4
2	5.0	0.15	55.2
	8.0	0.15	56.0
	10.0	0.20	53.2

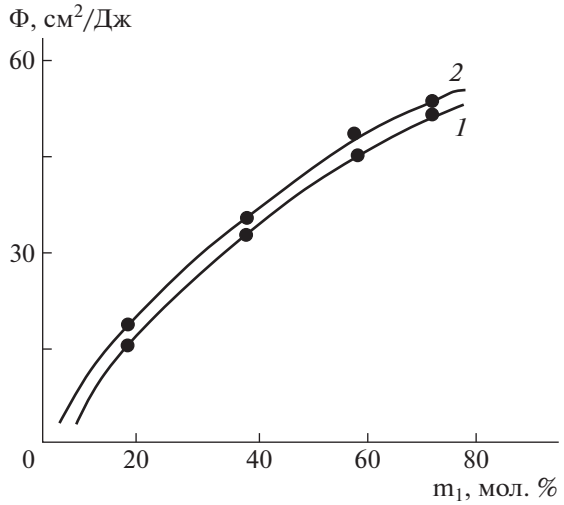


Рис. 5. Зависимость фоточувствительности (Ф) сополимеров от их состава: *1* – сополимер стирола с мономером 1, *2* – сополимер стирола с мономером 2.

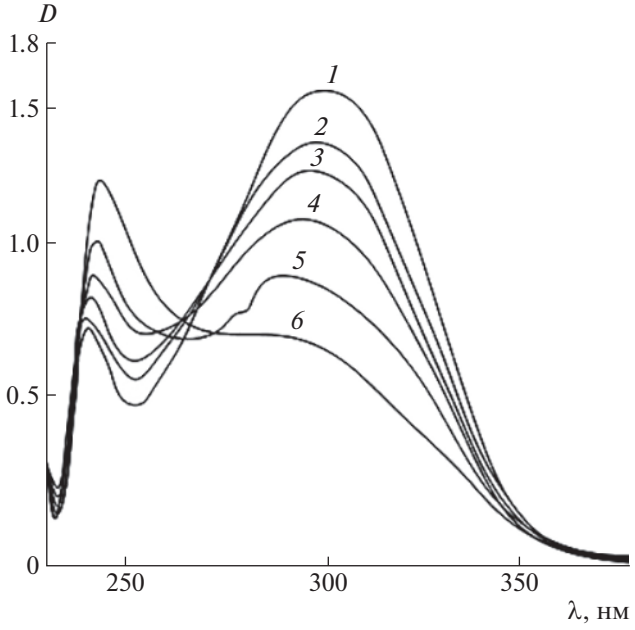


Рис. 6. Изменение УФ-спектров при облучении сополимера стирола с мономером 2. Время облучения 0 (*1*), 10 (*2*), 30 (*3*), 100 (*4*), 200 (*5*) и 600 с (*6*).

а затем эти полосы практически полностью исчезают (см. рис. 1). Данный факт указывает на то, что процесс структурирования протекает за счет циклопропанового кольца, карбонильной группы и связи C–Cl.

Полоса поглощения при 1720 $см^{-1}$, характерная для карбонильной группы в сложноэфирном фрагменте и находящейся в сопряжении с циклопропановой, после облучения смещается до 1740 $см^{-1}$, что, вероятно, связано с раскрытием циклопропанового кольца и нарушением сопряжения.

Установлено, что фоточувствительность сополимеров находится в прямой зависимости от содержания звеньев 1, 2 и с увеличением их содержания фоточувствительность увеличивается (рис. 5).

Влияние облучения на фоточувствительные сополимеры было показано по УФ-спектрам (рис. 6). При облучении достаточно очевидно прогрессирующее уменьшение или исчезновение фотоактивных фрагментов. Облучение приводит к быстрому уменьшению интенсивности максимумов 296 и 300 нм и почти полному их исчезновению в течение 6 мин облучения.

Таким образом, наличие в макромолекулах сополимеров циклопропанового кольца, атомов хлора и карбонильных групп позволило создать на базе сополимера материал с высокой фоточувствительностью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Daniel J.C., Savas K., Faiz R.* // J. Vacuum Sci. Technol. B. 2017. V. 35. № 1. P. 011601.
2. *Daniel J.C., Jason T.W., Rajan P., Faiz R.* // Semicond. Sci. Technol. 2016. V. 31. № 2. P. 025010.
3. *Jing Q., Jianfang C., Zhoggang W., Xiuyou H., Mingshan Z.* // Opt. Mater. 2014. V. 36. № 4. P. 804.
4. *Kemin W., Rong C., Juming G., Jun N.* // J. Appl. Polym. Sci. 2012. V. 123. № 1. P. 26.
5. *Gut K.* // Proc. Eng. 2012. V. 47. P. 326.
6. *Kunka D., Mohr J., Nazmov V., Meiser J., Meyer P., Amberger M., Koch F., Schulz J., Walter M., Duttenhofer T.* // Microsyst. Technol. 2014. V. 20. № 10–11. P. 2023.
7. *Pire M., Norvez S., Iliopoulos I., Rossignol B.L., Leibler L.* // Polymer. 2011. V. 52. № 23. P. 5243.
8. *Challioui A., Oulmidi A., Bouammali B., Mahy R., Derouet D., Brosse J.C., Fontaine L.* // J. Mater. Environ. Sci. 2016. V. 7. № 6. P. 1898.
9. *Shunya İto, Shu Kaneko, Cheol Min Yun, Kei Kobayashi, Masaru Nakagawa* // Langmuir. 2014. V. 30. № 24. P. 7127.
10. *Shekh M.I., Patel D.M., Patel K.P., Patel R.M.* // Fibers Polym. 2016. V. 17. № 3. P. 358.
11. *Zhang X., Yu Xu, Li L., Yan B., Bao J., Zhang A.* // J. Appl. Polym. Sci. 2019. V. 136. № 21. P. 47487.
12. *Guliev K.G., Ponomareva G.Z., Guliev A.M.* // Russ. J. Appl. Chem. 2006. V. 79. № 3. P. 488.
13. *Guliev K.G., Ponomareva G.Z., Guliev A.M.* // Polymer Science B. 2007. V. 49. № 8. P. 196.

14. *Гулиев К.Г., Пономарева Г.З., Мамедли С.Б.* // Процессы нефтехимии и нефтепереработки. 2009. Т. 10. № 2. С. 183.

15. *Guliev K.G., Alieva A.M., Guliev A.M.* // Russ. J. Appl. Chem. 2013. V. 86. № 1. P. 92.

16. *Guliyev K.G., Rzayeva A.E., Mamedli S.B., Khamedova U.A., Nurullayeva D.R., Guliyev A.M.* // World J. Res. Rev. (WJRR). 2017. V. 5. № 5. P. 01.

17. Applied Chemistry and Chemical Engineering: Principles, Methodology, and Evaluation Methods / Eds by A.K. Haghi, Lionello Pogliani, Devrim Balköse, Omari V. Mukbaniani, Andrew G. Mercader. Boca Raton: Apple Acad. Press., 2018.

18. *Гулиев К.Г., Рзаева А.Э., Гулиев А.М., Ищенко Н.Я.* // Нефтегазовые технологии и аналитика. 2019. № 4. С. 77.

19. *Guliyev K.G., Rzayeva A.E., Aliyeva A.M., Ponomareva G.Z., Dzhafarov R.D., Guliyev A.M.* // Sci. Technol. Polym. Adv. Mater. Georgia. 2019. Ch. 11. P. 149.

20. *Ham G.E.* Copolymerization. New York: Interscience, 1964.

21. *Зильберман Е.Н.* // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 1. С. 33.

22. *Guliyev K.G., Rzayeva A.E., Guliyev A.M.* // Russ. J. Appl. Chem. 2019. V. 92. № 9. P. 1131.