

УДК 541.64:542.954

СИНТЕЗ И РЕАКЦИИ ПОЛИИЗОИМИДА
НА ОСНОВЕ 4,4'-ИЗОФТАЛОИЛ-бис-ФТАЛЕВОГО АНГИДРИДА
С НУКЛЕОФИЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИ

© 1996 г. А. Я. Вайнер, И. Е. Досовицкая, К. М. Дюмаев

Государственный научный центр Российской Федерации

"Научно-исследовательский институт органических полупродуктов и красителей"
103787 Москва, Б. Садовая, 16, корп. 4

Поступила в редакцию 22.04.95 г.

Изучены закономерности циклизации полиамидокислот на основе 4,4'-изофталоил-бис-фталевого ангидрида и *m*-фенилендиамина в N-метилпирролидоне под действием N,N'-дициклогексилкарбодиимида и полимераналогичных превращений полученного полиизоимида в реакциях с третичными аминами и 2-гидроксиэтилметакрилатом. В присутствии третичных аминов происходит трансформация изоимидных циклов в имидные, причем эффективность нуклеофильного реагента в данной реакции тем выше, чем больше его основность. Установлено, что в присутствии 1,8-дизабицикло-[5.4.0]-ундекена-7 в мягких условиях в растворе наблюдается практически количественное превращение полиизоимида в соответствующий полиимид. При взаимодействии полиизоимида и 2-гидроксиэтилметакрилата получен ненасыщенный полиамидоэфир, который может быть использован в качестве полимерной основы при разработке материалов для микролитографии.

В современной микроэлектронике широкое применение находят полиимиды, что обусловлено их высокой термической и химической стабильностью, хорошими механическими и изолирующими свойствами, достаточной адгезией и совместимостью с технологическими процессами производства полупроводниковых приборов. Этот комплекс свойств полиимидов позволяет использовать их для формирования пассивирующих и защитных слоев, при проведении взрывной литографии и в процессах сборки микросхем, а также в качестве межслойных диэлектриков и масок в процессах ионной имплантации и плазмохимического травления.

Для всех указанных областей применения важнейшим моментом является формирование топологического рисунка в полиимидном слое. Наиболее плодотворным для этой цели стало использование негативных фоторезистов на основе метакрилатных производных полиамидокислот (ПАМК), что позволяет значительно упростить технологию создания рельефного изображения [1–4].

В связи с промышленным освоением производства негативных фоторезистов на основе ненасыщенных производных ПАМК появилась довольно обширная литература, посвященная синтезу этих полимерных связующих [2, 4]. Первоначально последние получали как правило в две стадии. На первой стадии проводили конденсацию диангидрида тетракарбоновой кислоты с 2-гидроксиэтилметакрилатом (ГЭМА) или подобными спиртами в среде таких полярных растворителей, как N-метил-2-пирролидон (МП) или

4-бутиrolактон [2]. Затем ненасыщенные диалкиловые эфиры тетракарбоновых кислот превращали в соответствующие дихлорангидриды, которые далее конденсировали с ароматическими диаминами. Рост потребности в ненасыщенных производных ПАМК сделал необходимой разработку более экономичного способа получения указанных полимерных связующих с исключением синтеза промежуточных дихлорангидридов, которые, в частности, служат источником загрязнения поверхности подложек хлорид-ионами. Таким усовершенствованным способом получения метакрилатных производных ПАМК стала непосредственная конденсация диалкиловых эфиров тетракарбоновых кислот с ароматическими диаминами в присутствии N,N'-дициклогексилкарбодиимида (ДЦК) [1]. Новый способ синтеза ненасыщенных форполимеров позволяет получать очень чистый продукт с весьма узким ММР, что значительно повышает разрешающую способность и светочувствительность негативных фоторезистов.

Альтернативный метод синтеза метакрилатных эфиров ПАМК был предложен сотрудниками фирмы "Du Pont", в соответствии с которым ПАМК предварительно подвергают изоимидизации с последующей обработкой полиизоимида с ГЭМА [5–8].

С практической точки зрения последний метод синтеза ненасыщенных форполимеров имеет очевидные преимущества, однако сведения о полимераналогичных превращениях ПАМК, позво-

ляющих получать указанные полимерные связующие, весьма ограничены.

В рамках проводимых нами исследований по разработке негативных термостойких фотополимеров в настоящей работе мы осуществили более детальное изучение реакций в цепях ПАМК, приводящих через промежуточное образование полизоимида к синтезу метакрилатных эфиров этих полимеров.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

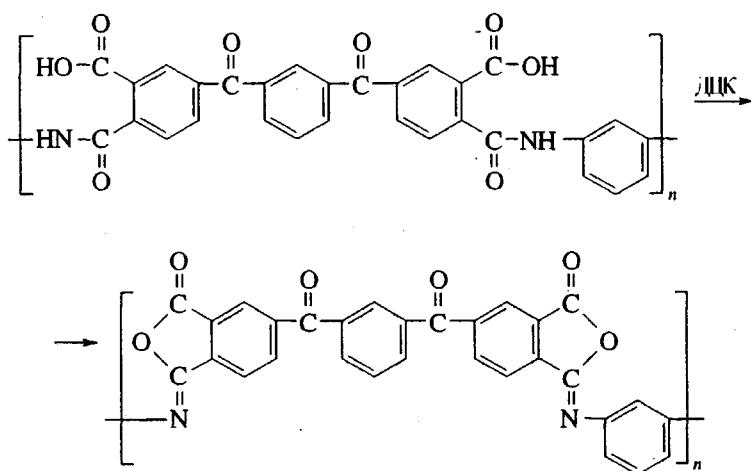
Объектом исследования служила ПАМК на основе 4,4'-изофталоил-бис-фталевого ангидрида (ИБФА) и *m*-фенилендиамина (ФДА) [9–11].

Циклодегидратацию ПАМК на основе указанных мономеров осуществляли при действии ДЦК в МП при температуре ~0°C в течение 24 ч. Реакция экзотермична, причем температуру реакционной массы можно регулировать за счет скорости добавления дегидратирующего агента. Для успешного протекания соответствующей реакции требуется избыток ДЦК. Лучшие результаты были получены при мольных соотношениях этого реагента с *o*-карбоксиамидными фрагментами в пределах 1.2–1.5. Циклодегидратация форполимера сопровождается выпадением в осадок дициклогексимочевины. Характерным для образования изоимида группировок является изменение цвета реакционного раствора от светло-желтого в начале добавления ДЦК до интенсивного красного в конце реакции. Полизоимид выделяли путем высаживания в хлористый метилен. Высушенный в вакууме циклизованный полимер, имеющий яркий красно-оранжевый цвет, растворяется в аprotонных амидных растворителях.

За химической трансформацией исследуемого форполимера под действием ДЦК следили посредством ИК-спектроскопии. По мере роста степени циклизации характерные для *o*-карбоксиамидных звеньев полосы поглощения в областях 3240–3320 см^{−1} (валентные колебания N–H и O–H), 1660 см^{−1} (Амид I) и 1545 см^{−1} (Амид II) постепенно исчезают. Наблюдаются появление и рост интенсивностей полос поглощения в областях 1810 (в дублете с 1720) и 920 см^{−1}, характерных для изоимида цикла [12, 13].

В ИК-спектре конечного продукта циклодегидратации исследуемого форполимера полоса Амид II (1545 см^{−1}) становится слабым плечом на склоне полосы 1500 см^{−1} (колебания ароматического кольца). Более сложная картина наблюдается в случае полосы Амид I (1660 см^{−1}), которая в спектре исходной ПАМК перекрывается с полосой 1670 см^{−1} (карбонил бензофенонового фрагмента), а в спектре конечного продукта маскируется полосами 1670 и 1720 см^{−1}. Что касается характерных для имидного цикла полос поглощения в областях 1790, 1380 и 730 см^{−1}, то это поглощение носит фоновый характер.

Таким образом, данные ИК-спектроскопии позволяют утверждать, что при циклодегидратации рассматриваемой ПАМК под действием ДЦК *o*-карбоксиамидные группировки практически количественно превращаются в изоимида без сколько-нибудь заметного присутствия имидных фрагментов. Расчеты, проведенные по формулам работ [13, 14], показывают, что содержание изоимида групп в синтезированном нами полизоимиде составляет ~94 мол. %. На основании изложенного химическую трансформацию ПАМК в исследуемом процессе можно представить схемой



Следует отметить, что обработка синтезированных нами метилового эфира исследуемой ПАМК и натриевой соли последней в среде МП с ДЦК не привела к появлению в полимерных цепях изоимида группировок. Сказанное под-

тверждает постулированный в литературе механизм дегидратации амидокислот под действием ДЦК, в соответствии с которым происходит первоначальное взаимодействие карбоксильной группы с указанным реагентом [15].

Изоимидные звенья термодинамически менее стабильны, чем имидные, и превращаются в последние при высоких температурах [16], причем эта конверсия является экзотермической реакцией [17]. Изомеризация синтезированного нами полиизоимида начинается при температурах около 200°C. Термообработка пленки исследуемого полиизоимида при ~300°C в течение 30 мин сопровождается практически полной конверсией изоимидных фрагментов в имидные, о чём можно судить по соответствующему ИК-спектру, в пределах погрешности данного метода анализа (~5%). В этом спектре отсутствуют полосы поглощения изоимидных групп (1810 и 920 см⁻¹), *o*-амидокислотных звеньев (1660 и 1545 см⁻¹) и наблюдаются интенсивные полосы поглощения в областях 1790, 1720, 1380 и 730 см⁻¹, характерные для имидных циклов.

Дополнительная информация относительно термической изомеризации синтезированного нами полиизоимида была получена при анализе термограмм ДСК. На соответствующей кривой можно видеть два пика: один из которых – эндотермический при 190°C, а другой, весьма сильный, при 285°C – экзотермический. Повторное снятие термограммы с использованием того же образца привело к кривой ДСК, на которой исчезли оба предыдущих пика и появился новый эндотермический пик при 245°C.

Анализ ИК-спектра образца полиизоимида после регистрации первой термограммы показывает практически полное отсутствие полос поглощения изоимидных фрагментов (1810 и 920 см⁻¹) и появление интенсивных полос поглощения имидных циклов (1790, 1720, 1380 и 730 см⁻¹). Очевидно, что наблюдаемый на первой термограмме экзотермический пик, в свете сказанного, относится к реакции изомеризации изоимидных групп в имидные, а эндотермический пик характеризует температуру стеклования некоего разнозвенного полимера, содержащего одновременно обе изомерные циклические структуры.

Эндотермический пик на второй термограмме относится к температуре стеклования полностью трансформированного полимера, имеющего практически только имидные циклы. Для сравнения укажем, что температура стеклования изучаемого форполимера, термически имидизированного по классической схеме ступенчатого подъёма температуры, имеет значение 259°C.

Химическая перегруппировка изоимидных циклов в имидные в присутствии нуклеофильных реагентов достаточно подробно описана в литературе [16, 18–20]. Нас же эта проблема интересовала лишь в связи с необходимостью найти инертный растворитель для реакции изучаемого полиизоимида с ненасыщенным спиртом, а также

возможный катализатор указанной перегруппировки.

Невысокая гидролитическая стабильность полиизоимида и способность изоимидных циклов легко раскрываться под действием различных нуклеофильных агентов делают необходимой особо тщательную очистку аминых аprotонных растворителей в качестве среды для проведения алкоголиза исследуемого полиизоимида. Предварительные опыты показали, что наиболее стабильные результаты по трансформации полиизоимида достигаются при использовании в качестве реакционной среды МП, который в диапазоне 20–80°C оказался вполне инертным по отношению к изоимидным циклам.

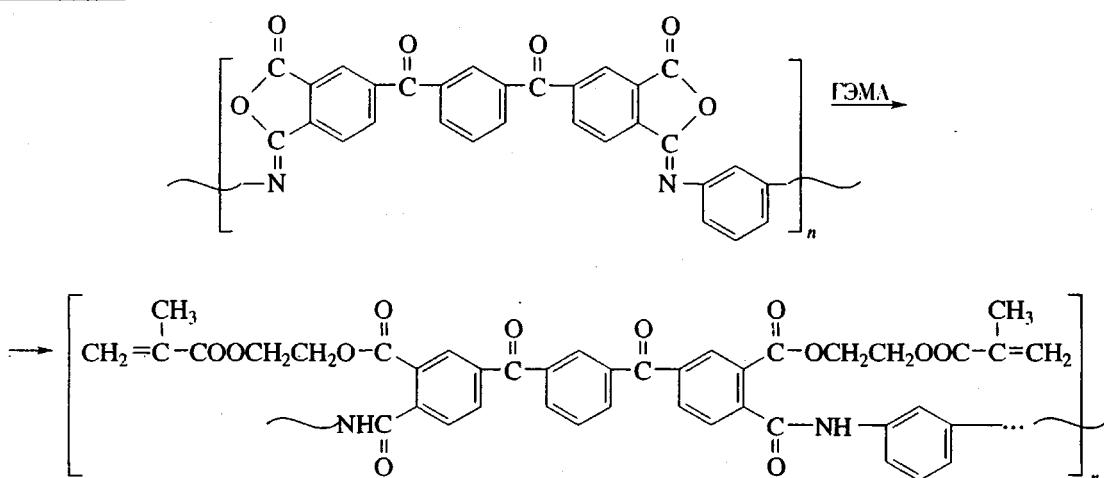
Этерификация полиизоимида в гомогенных условиях большим избытком ГЭМА, как мы уже отмечали, была описана в патентной литературе [5]. Что касается алкоголиза изоимидных циклов в присутствии катализаторов, то механизм подобных катализитических превращений остается малоизученным. Попытки использовать карбоновые кислоты, амиды и третичные амины для катализа раскрытия изоимидных циклов в полиизоимиде спиртами как правило были неудачными, поскольку указанные реагенты способствуют изомеризации полимера с образованием имидных группировок.

Показательными в этом смысле являются проведенные нами опыты с исследуемым полиизоимидом в присутствии таких оснований, как пиридин, триэтиламин и 1,8-диазабицикло-[5.4.0]-ундекен-7 (ДБУ). Установлено, что все эти соединения вызывают изомеризацию полиизоимида с превращением изоимидных циклов в имидные, причем просматривается определенная корреляция между эффективностью реагента как нуклеофильного катализатора изомеризации и его основностью. Указанную серию опытов проводили с 5%-ными растворами полиизоимида в МП при 50°C и содержании нуклеофильного реагента 10% от массы полимера. Реагенты характеризуются значениями pK_a 11.5 (ДБУ), 10.8 (триэтиламин) и 5.2 (пиридин) [21, 22]. Наивысшая скорость изомеризации наблюдалась в случае высокоосновного ДБУ, а самая низкая – при использовании пиридинина. Так, полное исчезновение изоимидных групп в присутствии ДБУ происходило за 1 ч, а под действием триэтиламина только через ~8 ч. Пиридин при проведении реакции в течение 8 ч вызывал примерно 65%-ную конверсию в имидные группы.

Химические превращения исследуемого полиизоимида под действием ДБУ протекают в мягких условиях с количественным выходом имидных циклов, причем в отличие от термической изомеризации конечный полимер сохраняет растворимость в МП, хотя и ограниченную 2%-ной

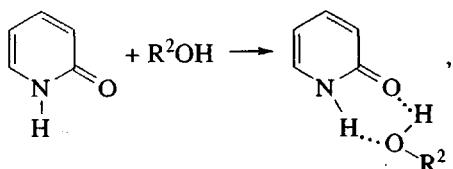
концентрацией. Образцы полизоимида, подвергнутые термической или химической изомеризации, характеризуются идентичными ИК-спектрами.

Ненасыщенный полиамидоэфир получали при обработке полизоимида в среде МП с ГЭМА. Количественный выход *o*-карбоалкоксиамидных фрагментов достигался в условиях реакции нуклеофильного присоединения в присутствии трехкратного мольного избытка спирта по отношению к изоимидным циклам при 50°C в течение 7 ч.



В литературе есть упоминание о возможности катализа раскрытия изоимидных циклов алифатическими спиртами – 2-гидроксипиридином [23]. Нами была изучена каталитическая активность этого соединения при взаимодействии рассматриваемого полизоимида и ГЭМА. Эффективность 2-гидроксипиридина в катализе алкоголиза изоимидных групп оказалась довольно невысокой: в присутствии 20% указанного реагента (от массы полизоимида) полная конверсия в амидоэфирные звенья наблюдалась в тех же условиях, что и в холостом опыте, но при полуторном мольном избытке ГЭМА по отношению к изоимидным группам (по сравнению с трехкратным избытком в отсутствие катализатора).

Известно, что 2-гидроксипиридин существует в форме пиридона [22]. Таутомерия этого реагента влияет на его химическое поведение. Пиридон принадлежит к соединениям, способным давать так называемые амбидентные анионы, содержащие два нуклеофильных центра. Можно предположить, что ускорение алкоголиза полизоимида указанным бифункциональным катализатором протекает через первоначальное образование следующего переходного состояния [24]:



В пределах точности метода ИК-спектроскопии можно считать, что полученный указанным способом полиамидоэфир практически не содержит остаточных изоимидных групп. В ИК-спектре ненасыщенного полимера отсутствуют полосы поглощения изоимидных циклов (1810 и 920 см⁻¹) и имеется полоса поглощения при 1730 см⁻¹ (карбонил сложноэфирной связи). Кроме этого, наблюдаются полосы поглощения в областях 945 и 815 см⁻¹, характерные для деформационных колебаний двойной связи. Синтез метакрилатного производного исследуемой ПАМК можно представить схемой

где R² – алифатический радикал.

В заключение необходимо остановиться на оптических и термических характеристиках ненасыщенного полиамидоэфира, так как последние в значительной мере определяют важнейшие литографические параметры соответствующих резистов.

Электронный спектр исходной ПАМК в диапазоне 300–400 нм представляет собой суперпозицию полос поглощения, обусловленных различными колебательными переходами [25]. Известно [23, 26], что изоимидные звенья поглощают свет в более длинноволновой области, чем соответствующие имиды и *o*-карбооксиамиды. Циклизация исследуемой ПАМК под действием ДЦК приводит к появлению в электронном спектре конечного полимера дополнительной полосы поглощения с максимумом при 455 нм, очевидно, относящейся к изоимидным циклам, причем интенсивность этой полосы увеличивается по мере роста содержания указанных звеньев в полимерных цепях.

При химической или термической изомеризации полизоимида с трансформацией изоимидных звеньев в имидные длинноволновая полоса при 455 нм постепенно исчезает, превращаясь в характерный для полизоимида медленно спадающий "хвост" в диапазоне 380–550 нм. Аналогичная ситуация наблюдается и при алкоголизе полизоимида с ГЭМА. Довольно значительное

собственное поглощение синтезированного ненасыщенного полиамидоэфира при длине волны менее 400 нм делает необходимым для применения такого полимера в резистах введение в последние различного рода фотосенсибилизаторов [2].

В современных установках экспонирования для формирования топологических элементов структуры методом оптической фотолитографии широкое применение находят ртутные лампы высокого давления с основным излучением на длинах волн 365, 405 и 435 нм. В соответствии со спектром испускания ртутных ламп и осуществляется подбор фотоинициаторов для негативных фоторезистов. В настоящей работе в качестве достаточно эффективного сенсибилизатора мы использовали тиоксантон, имеющий максимум поглощения при 410 нм. При содержании этого соединения в количестве 5% от массы ненасыщенного полиамидоэфира соответствующий фоторезист при экспонировании нефильтрованным светом лампы ДРШ-500 обладает светочувствительностью порядка 180–230 мДж/см², что находится в диапазоне значений, характерных для промышленных фоторезистов на основе метакрилатных производных полиимидов [4].

Структурирование пленки такого резиста на экспонированных участках происходит вследствие фотоинициированной полимеризации ненасыщенных групп. Анализ ИК-спектра пленки синтезированного полиамидоэфира, подвергнутой облучению полихроматическим УФ-светом при дозе 250 мДж/см², показывает, что конверсия метакрилатных групп, определенная по уменьшению интенсивности полосы поглощения при 945 см⁻¹, в указанных условиях не превышает 75–80%. Очевидно, что возрастающая в процессе полимеризации жесткость полимерной сетки не позволяет всем реакционноспособным группам взаимодействовать между собой и с растущими макрорадикалами.

Высокая термостойкость рассматриваемых фоторезистов достигается в процессе имидизации проявленной пленки резиста, причем для оптимизации электрофизических параметров этот процесс циклизации следует проводить с максимально возможной полнотой. Термические свойства синтезированного метакрилатного производного ПАМК изучали методами ДСК и ТГА. Следует отметить, что термообработка данного полимера в атмосфере аргона при 400°C в течение 2 ч приводит к практически количественной имидизации. В ИК-спектре полимера после термообработки наблюдаются полосы поглощения при 1790, 1720, 1380 и 730 см⁻¹, относящиеся к имидным циклам, и в областях 945 и 815 см⁻¹, характерных для метакрилатных двойных связей.

Анализ методом ГЖХ летучих продуктов термолиза пленки ненасыщенного полиамидоэфира

Термические свойства полиимидов на основе ИБФА и ФДА

Полимер	T_c , °C	Температуры потери массы*, °C	
		2%	5%
Образец 1**	256	438	483
Образец 2***	254	430	475

* На воздухе, 10 град/мин.

** Продукт количественной изомеризации полиизоимида в присутствии ДБУ.

*** Продукт термолиза метакрилатного эфира ПАМК при 400°C в течение 2 ч.

при 400°C в течение 2 ч показывает, что основным компонентом смеси является ГЭМА, содержание которого превышает 95%. Кроме того, среди летучих продуктов обнаружены диметакрилат этиленгликоля, этиленгликоль, вода, метан, этилен, этан, пропан, CO и CO₂. Общее содержание летучих продуктов по данным ТГА составляет ~36% от массы пленки полимера, что близко к теоретическому значению при количественной циклизации (~35%).

В таблице приведены термические параметры термолизованного ненасыщенного полиамидоэфира и полиимида, полученного при исчерпывающей изомеризации синтезированного нами полиизоимида в МП в присутствии ДБУ. Отметим, что полиимид теряет свою растворимость в обычных органических растворителях в процессе снятия термограммы ДСК или в условиях ТГА.

Как видно, оба полученных различными методами полимера обладают примерно одинаковыми термическими свойствами. Отметим высокую термостабильность этих полимеров, вполне достаточную для использования в технологии производства полупроводниковых приборов [4].

Адекватная светочувствительность резистов на основе синтезированных метакрилатных производных ПАМК и высокая стабильность термолизованных продуктов этих полимеров позволяют использовать последние в качестве полимерной основы при разработке новых материалов для микролитографии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества и растворители. В работе использовали коммерческие препараты фирмы "Aldrich Chemical": ДЦК – $T_{пп} = 34\text{--}35^\circ\text{C}$ (по лит. данным [27] $T_{пп} = 34\text{--}35^\circ\text{C}$); 2-гидроксиридин – $T_{пп} = 105\text{--}107^\circ\text{C}$ (по лит. данным [27] $T_{пп} = 105\text{--}107^\circ\text{C}$); ДБУ – $T_{кип} = 80\text{--}83^\circ\text{C}/0.6 \text{ мм рт. ст.}$ (по лит. данным [27] $T_{кип} = 80\text{--}83^\circ\text{C}/0.6 \text{ мм рт. ст.}$). Технический ГЭМА очищали по методике [28], $T_{кип} = 88\text{--}89^\circ\text{C}/0.5 \text{ мм рт. ст.}$ (по лит. данным [29]).

$T_{\text{кип}} = 87\text{--}89^\circ\text{C}/0.5 \text{ мм рт. ст.}$). МП очищали перегонкой в вакууме над CaH_2 , затем выдерживали над молекулярными ситами 4 Å; остальные вещества и растворители очищали по стандартным методикам [30]; их константы соответствовали литературным данным.

Синтез ИБФА осуществляли по методике [9, 10]. Продукт в виде тонкого белого порошка сушили в вакууме. Выход 84%. $T_{\text{пл}} = 215\text{--}216^\circ\text{C}$ (по лит. данным [9, 10] $T_{\text{пл}} = 215^\circ\text{C}$).

Найдено, %:	C 67.65;	H 2.41.
Для $\text{C}_{24}\text{H}_{10}\text{O}_8$ вычислено, %:	C 67.61;	H 2.35.

ПАМК на основе ИБФА и ФДА получали в МП по стандартной методике [9, 10]. Для последующей химической трансформации форполимер выделяли осаждением в изопропанол. Осадок отфильтровывали, промывали изопропанолом и бензолом, сушили в вакууме при комнатной температуре, выход полимера 85%. Приведенная вязкость растворов ПАМК в МП (0.5%, 35°C) 0.6 дL/g.

Синтез полизоимида. К раствору 52.4 г ПАМК (0.1 моля) в 500 мл МП при перемешивании прикалывали в течение 1 ч при $\sim 0^\circ\text{C}$ раствор 28.8 г ДЦК (0.14 моля) в 100 мл МП. Реакционную смесь при постоянном перемешивании выдерживали при указанной температуре 24 ч. В процессе реакции из раствора выпадал осадок дициклогексилмочевины, а цвет раствора изменялся от светло-желтого до красного. Выпавшую мочевину отделяли при фильтровании, полимер высаживали в хлористый метилен, несколько раз промывали хлористым метиленом, сушили в вакууме при комнатной температуре. Выход полимера практически количественный. Приведенная вязкость раствора (0.5%, 35°C) в МП 0.38 дL/g.

Этерификация полизоимида. К раствору 48.8 г полизоимида (0.1 моля) в 500 мл МП добавляли при перемешивании 39 г ГЭМА (0.3 моля) и реакционную массу выдерживали при 50°C в течение 5 ч. Далее раствор полимера охлаждали до комнатной температуры, полиамидоэфир высаживали в хлористый метилен, осадок отделяли фильтрованием, тщательно промывали хлористым метиленом и сушили в вакууме при комнатной температуре. Выход полимера практически количественный.

Натриевую соль ПАМК получали обработкой исходного форполимера гидридом Na по методике [31]; метиловый эфир ПАМК получали этерификацией натриевой соли ПАМК с CH_3I в МП по описанной методике [31].

Контроль за чистотой полученных соединений осуществляли методом ТХС на пластинах Silufol UV-254. ГЖХ проводили на хроматографе фирмы "Becker Delft" с пламенно-ионизационным де-

тектором. Длина колонки 1.3 м, внутренний диаметр 2 мм. Неподвижная фаза – полиэтиленгликольдицинат, 5% от массы носителя (хромосорб W, 80–100 меш), газ-носитель азот. Температуру колонки меняли в диапазоне 100–200°C со скоростью 4 град/мин.

Температуру плавления веществ измеряли с помощью блока Кофлера. Изучение теплофизических свойств полимеров проводили на калориметре фирмы "Perkin-Elmer DSC-4" при скорости нагревания 10 град/мин (навеска 8 мг) в атмосфере аргона. Термостойкость полимеров оценивали на воздухе по данным ТГА на термогравиметрической системе "Perkin-Elmer TGS-2" при скорости нагревания 10 град/мин.

Спектральные исследования проводили с образцами полимеров в виде пленок толщиной 1–2 мкм, отлитых на кварцевых пластинках из растворов в МП. ИК-спектры записывали на фурье-спектрометре "Bruker IFS-113V" в диапазоне частот 400–4000 cm^{-1} . Электронные спектры регистрировали на спектрофотометре "Perkin-Elmer Lambda 5 UV-VIS".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ahne H., Rubner R. // Siemens Forsch. Entwickl. Ber. 1987. B16. № 3. S. 112.
2. Вайнер А.Я., Дюмаев К.М. // Хим. пром-сть. 1989. № 7. С. 3.
3. Nader A.E., Imai K., Craig J.D., Lazaridis C.N., Murray D.O., Pottiger M.T., Lawtenberger W.J. // Polymers for Microelectronics / Ed. by Tabata Y., Mita I., Nonogaki S., Horie K., Tagawa S. Tokyo: Kodansha, 1990. P. 823.
4. Ahne H., Leuscher R., Rubner R. // Polymers for Adv. Technol. 1993. V. 4. № 4. P. 217.
5. Fryd M., Goff D.L. Pat. 4551522 USA // Chem. Abstrs. 1986. V. 104. № 16. P. 130498 v.
6. Pottiger M.T., Goff D.L. // Proc. Electrochem. Soc. 1988. № 88-17. P. 79.
7. Pottiger M.T., Goff D.L., Lawtenberger W.J. // Proc. 38th Electronic Components Conf. New York, 1988.
8. Pottiger M.T. // Solid State Technol. 1989. V. 32. № 12. P. S1.
9. Pratt J.R., Blackwell D.A., St. Clair T.L., Allphin N.L. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1988. V. 29. № 1. P. 128.
10. Pratt J.R., Blackwell D.A., St. Clair T.L., Allphin N.L. // Polym. Eng. Sci. 1989. V. 29. № 1. P. 63.
11. Progar D.J., St. Clair T.L., Pratt J.R. // Polyimides: Materials, Chemistry and Characterization / Ed. by Feder C., Khojasteh M.M., McGrath J.E. Amsterdam: Elsevier, 1989. P. 151.
12. Zurakowska-Orszagh J., Chreptowicz T., Orzeszko A., Kaminski J. // Eur. Polym. J. 1979. V. 15. № 4. P. 409.
13. Котон М.М., Мелешко Т.К., Кудрявцев В.В., Нечаев П.П., Камзолкина Е.В., Богорад Н.Н. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 4. С. 715.

14. Kudryavtsev V.V., Zubkov V.A., Meleshko T.K., Yakimansky A.V., Hofman I.V. // Polyimides: Materials, Chemistry and Characterization / Ed. by Feder C., Khojasteh M.M., McGrath J.E. Amsterdam: Elsevier, 1989. P. 419.
15. Liberek B. // Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim. 1962, V. 10, № 5. P. 227.
16. Curtin D.Y., Miller L.L. // Tetrahedron Lett. 1965. № 23. P. 1869.
17. Bott R.H., Taylor L.T., Ward T.C. // Am. Chem. Soc., Symp. Ser. 1988. № 364. P. 459.
18. Orzeszko A., Kosinska-Banbula W. // Eur. Polym. J. 1991. V. 27. № 10. P. 1107.
19. Wallace J.S., Tan L.S., Arnold F.E. // Polymer. 1990. V. 31. № 12. P. 2411.
20. Kurita K., Suzuki Y., Enari T., Kikuchi M., Nishimura S., Ishii S. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1994. V. 32. № 2. P. 393.
21. Nishikubo T., Kameyama A., Ozari K. // Polym. J. 1984. V. 26. № 5. P. 593.
22. Пакетт Л. Основы современной химии гетероциклических соединений. М.: Мир, 1971.
23. Hedaya E., Hinman R.L., Theodoropoulos S. // J. Org. Chem. 1966. V. 31. № 5. P. 1311, 1317.
24. Satchell D.P.N., Satchell R.S. // Chem. Soc. Rev. 1975. V. 4. № 2. P. 231.
25. Martin P.S., Washman E.D., Frank S.W. // Polyimides: Materials, Chemistry and Characterization / Ed. by Feder C., Khojasteh M.M., McGrath J.E. Amsterdam: Elsevier, 1989. P. 371.
26. Нурмухаметов Р.Н., Лихачев Д.Ю., Лавров С.В., Кардаш И.Е. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 2. С. 392.
27. Aldrich: Catalog Handboook of Fine Chemicals. 1992–1993.
28. Лавров Н.А., Николаев А.Ф., Ведерников В.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1987. Т. 30. № 10. С. 89.
29. Gallardo A., San Roman J. // Polymer. 1994. V. 35. № 12. P. 2501.
30. Perrin D.D., Armarego W.L.F., Perrin D.F. // Purification of Laboratory Chemicals. Oxford: Pergamon Press, 1966.
31. Yamashita T., Higuchi H., Horie K., Mita I. // Polymers for Microelectronics / Ed. by Tabata Y., Mita I., Nonogaki S., Horie K., Tagawa S. Tokyo: Kodansha, 1990. P. 837.

Synthesis and Reactions of 4,4'-Isophthaloylbisphthalic Anhydride Based Polyisoimide with Nucleophilic Reagents

A. Ya. Vainer, I. E. Dosovitskaya, and K. M. Dyumaev

State Research Center "Institute of Organic Semiproducts and Dyes" (NIOPIC)
ul. Bol'shaya Sadovaya 16, korp. 4, Moscow, 103787 Russia

Abstract—The laws of cyclization of polyimide acids based on 4,4'-isophthaloylbisphthalic anhydride and *m*-phenylenediamine in N-methylpyrrolidone in the presence of N,N'-dicyclohexylcarbodiimide and polymer-analogous transformations of the resulting polyisoimide in reactions with tertiary amines and 2-hydroxyethyl methacrylate were studied. Isoimide-imide rearrangement occurs in the presence of tertiary amines: the higher the basicity of nucleophilic reagent, the higher its efficiency in this reaction. It was shown that polyisoimide almost quantitatively converts to the corresponding polyimide in the presence of 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene in solution under mild conditions. Reaction of polyisoimide with 2-hydroxyethyl methacrylate yields unsaturated poly(amidoester), which can be used as a polymeric basis for microlithographic materials.