(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2005-113142
(P2005-113142A)
(43)公開日　平成17年4月28日(2005.4.28)

(51)Int.Cl.[7]	FI		テーマコード（参考）
C08G 65/04	C08G 65/04		4H006
C07C 43/12	C07C 43/12		4J005
G03F 7/20	G03F 7/20	521	5F046
H01L 21/027	H01L 21/30	515D	
	H01L 21/30	516F	

審査請求 未請求　請求項の数 6　OL　（全 12 頁）

(21)出願番号　特願2004-290632 (P2004-290632)
(22)出願日　平成16年10月1日 (2004.10.1)
(31)優先権主張番号　MI2003A001914
(32)優先日　平成15年10月3日 (2003.10.3)
(33)優先権主張国　イタリア(IT)

(71)出願人　503023047
ソルヴェイ　ソレクシス　エス．ピー．エー．
Ｓｏｌｖａｙ　Ｓｏｌｅｘｉｓ　Ｓ．ｐ．Ａ．
イタリア、ミラノ、ヴィア　トゥラティ　１２
Ｖｉａ　Ｔｕｒａｔｉ　１２　－　ＭＩＬＡＮＯ，Ｉｔａｌｙ
(74)代理人　100065248
弁理士　野河　信太郎
(72)発明者　マッティア　バッシ
イタリア、２０１４６　ミラノ、ヴィア　フラ　バートロメオ　４

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ペルフルオロポリエーテル

(57)【要約】
【課題】250 nm未満の波長の範囲において、従来技術のペルフルオロポリエーテルと比較して、非常により低い吸光度を有する液体を入手可能とする。
【解決手段】^{19}F-NMRにより測定される塩素原子を実質的に有さない、次の式：
X_1-O$(CF_2O)_n(CF_2CF_2O)_m(CF_2CF_2CF_2O)_p(CF_2CF_2CF_2CF_2O)_q$-$X_2$　(I)
(式中：
- 繰返し単位-CF_2O-、-CF_2CF_2O-、-$CF_2CF_2CF_2O$-、-$CF_2CF_2CF_2CF_2O$-は、鎖に沿って統計的に分布しており；
- -X_1および-X_2は互いに同一または異なって、式-$(CF_2)_zCF_3$（式中、zは0～3の整数である)を有するペルフルオロアルキル鎖末端基であり；
- n、m、pおよびqは0～100に含まれる整数であるが、
但し：
- n、m、pおよびqのうち少なくとも1つはゼロとは異なり；
- 酸素原子と炭素原子との間の比O/Cは、0.33より高い)
を有するペルフルオロポリエーテルの、250 nm未満、特に157 nmの波長において光を透過する液体としての、光学システムにおける使用により上記の課題を解決する。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
^{19}F-NMRにより測定される塩素原子を実質的に有さない、次の式：
X_1-O$(CF_2O)_n(CF_2CF_2O)_m(CF_2CF_2CF_2O)_p(CF_2CF_2CF_2CF_2O)_q$-$X_2$　　(I)
(式中：
- 繰返し単位-CF_2O-、-CF_2CF_2O-、-$CF_2CF_2CF_2O$-、-$CF_2CF_2CF_2CF_2O$-は、鎖に沿って統計的に分布しており；
- -X_1および-X_2は互いに同一または異なって、式-$(CF_2)_zCF_3$（式中、zは0～3の整数である)を有するペルフルオロアルキル鎖末端基であり；
- n、m、pおよびqは0～100に含まれる整数であるが、
但し：
- n、m、pおよびqのうち少なくとも1つはゼロとは異なり；
- 酸素原子と炭素原子との間の比O/Cは、0.33より高い)
を有するペルフルオロポリエーテルの、250 nm未満、特に157 nmの波長において光を透過する液体としての、光学システムにおける使用。
【請求項２】
式(I)の物質が、220～60000、好ましくは285～40000の数平均分子量を有する、請求項1に記載の使用。
【請求項３】
塩素原子の量が、式(I)の液体の1 meq/Kg未満である、請求項1または2に記載の使用。
【請求項４】
式(I)の物質が、実質的に溶解ガス、特に酸素を含まない、請求項1～3のいずれか1項に記載の使用。
【請求項５】
ペルフルオロポリエーテルが、250 nm未満の波長において液浸で作動するリソグラフィシステムにおけるインデックスマッチング媒質として用いられる、請求項1～4のいずれか1項に記載の使用。
【請求項６】
液浸で作動するリソグラフィシステムの波長が、157 nmのものである請求項1～5のいずれか1項に記載の使用。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、光学用途、とくに液浸リソグラフィにおいて、250 nm未満の波長でより低い吸光度を有する液体の使用に関する。
より具体的には、本発明は、光学用途、とくに液浸リソグラフィにおいて、250 nm未満の波長でより低い吸光度を有する特定のペルフルオロポリエーテルの使用に関する。
さらにより具体的には、本発明の液体は、157 nmの波長が用いられる液浸リソグラフィにおいて有用である。
【背景技術】
【０００２】
電磁放射線を用いて物体の像をつくるかまたは投影する全てのシステムにおいて、解像限界は回折現象により固定されることがよく知られている。回折限界において作動する光学システムの解像度の一般的な定義は、通常、等式：
$r_o = k_1 \lambda / NA$
(式中、r_oは解像度であり；λは波長であり；k_1はレイリー定数と呼ばれる定数であって、これはライティングおよび光の投射または採取に依存する；NAは開口数(number opening)であり、$NA = n \sin\theta_o$（ここで、nは媒質屈折率であり、θ_oはシステムの半開口角(half-opening angle)またはレンズ採取角(lens collecting angle)である)と定義される)
で表されるレイリー基準(Rayleigh criterium)である。

【０００３】
溶解し得る最小の臨界サイズ(細部)は、r_0解像度に連結している。特に、マスクイメージがシリコンウェハー上に堆積された感光性材料上に投影されている、集積電子装置の製造に現在用いられているリソグラフィ投影システムにおいて、r_0解像度は集積回路上に描き得る細部の最小限のサイズを定義する。r_0の減少により、集積装置上の印刷し得る電子回路の密度が増加する。r_0の減少は、次のようにして得ることができる：
1) λの減少、投影装置内の光放射を発生するのに用いられる源を修飾する。それぞれレーザー源としてのKrF (248 nm)およびArF (193 nm)、そして最近では、レーザー源としてのF_2 (157 nm)を用いることにより波長を減少させることが可能であった。157 nm未満の波長の使用は、適切なレーザー源および光学的材料の実質的な欠如により、強く妨げられている。現在、157 nm未満の波長を有するレーザー源は市場で入手可能ではない。
【０００４】
2) k_1減少：最初の数年の値90 (0.7～0.9)から、通常のリソグラフィ技術の今日における利用可能な限界を表す、0.5未満の値にレイリー定数を減少させる目的で、一連のRET (解像向上技術)で定義される技術が開発されている。
【０００５】
3) NA開口数の増加。空気中または真空(n = 1)でのこのサイズの固有限界は1である。サンプルおよび第一の光学要素(通常はレンズである)の間への、1より高い屈折率を有するインデックスマッチング媒質(index matching medium)の導入はよく知られた技術であり、例えば得ることができる開口数のかなりの増加を伴う、液浸顕微鏡の開発を許容している。
【０００６】
インデックスマッチング媒質としては、従来技術においては、基体(例えばフォトレジスト)の屈折率に近く、いずれにしろ1より大きい屈折率を有し、光学システム中の所望の光路に光を透過し得る流体を意図している。
【０００７】
これらの用途において用いられるインデックスマッチング媒質の必須の要件は、全ての光路に対して実質的に変わらない光線の経路を保証するのに充分低い吸光度であることである。最後の光学要素と基体との間の光が通過する液層は、これらの2つの要素を分ける距離(作動距離、WD)を定義する。これらは、例えばリソグラフィ装置内で、非常に早い相対運動であることができる。この距離を増加させる可能性は、装置のドローイングと実現の一連の問題、例えば機械的公差、流体動力学および熱交換を単純化させる。
【０００８】
リソグラフィ装置における液体の使用は従来技術においてよく知られており、例えば米国特許第4,509,852号(特許文献1)および米国特許第4,480,910号(特許文献2)参照。これらの参照特許は、248 nm以上のオーダーの波長の使用に言及している。米国特許第4,480,910号において用いられている液体は水、トリクロロトリフルオロエタン、クロロベンゼンであり；米国特許第4,509,852号において用いられている液体はベンゼン、モノブロモベンゼン、1-ブロモ2-ヨードベンゼン、ジメチルナフタレン、エチルナフタレン、2,3-ジメチルアニリン、2-フェニルエチルアミン、イソプロピルオキシベンゼン、モノブロモナフタレンである。上記の特許においては、これらの液体が157 nmにおいて透過性であることの言及はない。
【０００９】
米国特許出願2002/0163629号(特許文献3)では、220 nm未満、特に157 nmでの波長において作動するリソグラフ装置のためのペルフルオロポリエーテル(PFPE)の使用が記載されている。この特許出願において、フォンブリン(Fomblin (登録商標)) Zとして商業的に知られているペルフルオロポリエーテルの吸光度のデータが報告されている。この特許出願において、157 nmにおけるこの液体の吸光度は、90%の光透過率に相当する50μmの作動距離の使用を許容することが記載されている。
【特許文献１】米国特許第4,509,852号明細書

【特許文献２】米国特許第4,480,910号明細書
【特許文献３】米国特許出願2002/0163629号明細書
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【００１０】
250 nm未満の波長の範囲において、特に157 nmにおいて、従来技術のペルフルオロポリエーテルと比較して、非常により低い吸光度を有する液体を入手可能とする必要性が感じられていた。これは、より高い作動距離の値の利用、例えば光透過率90％での1 mmの作動距離を許容するであろう。
【００１１】
本出願人は、驚くべきことに、そして予期せぬことに、上記の技術的問題を満足する液体を見出した。
【課題を解決するための手段】
【００１２】
本発明の目的は、^{19}F-NMRにより測定される塩素原子を実質的に有さない、次の式：
X_1-O$(CF_2O)_n(CF_2CF_2O)_m(CF_2CF_2CF_2O)_p(CF_2CF_2CF_2CF_2O)_q$-$X_2$　　(I)
(式中：
- 繰返し単位-CF_2O-、-CF_2CF_2O-、-$CF_2CF_2CF_2O$-、-$CF_2CF_2CF_2CF_2O$-は、鎖に沿って統計的に分布しており；
- -X_1および-X_2は互いに同一または異なって、式-$(CF_2)_zCF_3$（式中、zは0～3の整数である)を有するペルフルオロアルキル鎖末端基であり；
- n、m、pおよびqは0～100に含まれる整数であるが、
但し：
- n、m、pおよびqのうち少なくとも1つはゼロとは異なり；
- 酸素原子と炭素原子との間の比O/Cは、0.33より高い)
を有するペルフルオロポリエーテルの、250 nm未満、特に157 nmの波長において光を透過する液体としての、光学システムにおける使用である。
【００１３】
実質的に塩素を有さないとは、それらの量が^{19}F-NMR分析法の感度限界未満であり、すなわち式(I)の液体の1 meq/Kg未満であることを意味する。
【００１４】
式(I)の物質が、220～60000、好ましくは285～40000の数平均分子量を有し、かつ20℃の温度で液体である。
【００１５】
上述のように、式(I)のペルフルオロポリエーテルは、インデックスマッチング媒質として用いられて、基体と光投影または光採取システムの少なくとも一部分との間に介在する。
【００１６】
本発明のペルフルオロポリエーテルは、式(I)に報告されるように直鎖状PFPEであり、市販のPFPEに関して1オーダーの大きさで低い、157 nmでの吸光度を示す。実施例参照。
【００１７】
特に、本出願人は、驚くべきことに、そして予期せぬことに、本発明の化合物の吸光度が、類似の構造を有する公知のPFPE（例えばフォンブリン(Fomblin；登録商標) Z、フォンブリン(登録商標) M)のものより低いことを見出した。
【００１８】
本出願人により行われたテストは、157 nmの波長での本発明のペルフルオロポリエーテルが、従来技術の公知のその他のペルフルオロポリエーテルとの比較においてさえも、明らかにより低い吸光度を有することを示している。従来技術のその他のペルフルオロポリエーテルとは、デムナム(Demnum；登録商標)、クライトックス(Krytox；登録商標)、フォンブリン(登録商標) Yの名前で販売されている製品を意味する。

【００１９】
したがって、式(I)の化合物が250 nm未満の波長における光学的用途に、そして特により低い吸光度を有する、157 nmでの液浸により作動するリソグラフィ投影システムのために特に適していることは、全く予期されなかった。
【００２０】
さらに、本出願人は、本発明の化合物の良好な光学的特性は、数平均分子量に依存しないことを見出している。実施例参照。
【００２１】
したがって、本発明の化合物を用いて、ペルフルオロポリエーテルの光学的特性を変更することなく、物質の流動学的特徴(分子量に関係する)を調節することが可能である。式(I)の化合物を用いて、光学システムが作動する、広い範囲の流体-動力学的条件を満足することが可能であるので、これは有利である。
【００２２】
本発明の液体ペルフルオロポリエーテルは、実質的に溶解ガス、特に酸素なしで用いられるのが好ましい。実質的に酸素なしという用語は、液体中の残存酸素濃度が$2 \cdot 10^{-5}$ meq/Kg-ポリマー以下であるのを意味する。処理は、通常、機械的ポンプを用いて、通常、真空下、例えば10^{-3} mbarで行われる。脱気は、サンプルをまず室温に保ち、次いでそれを液体窒素中で冷却することにより行うのが好ましい。ペルフルオロポリエーテルが低沸点を示す場合、該プロセスは、化合物を液体窒素で冷却し、続いて脱気を行うことにより行うのが好ましい。
【００２３】
本発明のペルフルオロポリエーテルは、250 nm未満、特に157 nmの波長で液浸において作動するリソグラフィシステムにおけるインデックスマッチング媒質として用いるのに特に適している。
【００２４】
本発明の式(I)のペルフルオロポリエーテルは、次の工程：
a) 次の反応：
a1) UV光の存在下、低温、通常-40℃～-100℃において、次の一般式：
$C_yF_{(2y+2-x)}H_x$ (II)
(式中、yは2～4の整数であり；xは0または1に等しい整数である)
で表されるペルフルオロカーボンおよび(モノ)ヒドロフルオロカーボンの間で選択される、反応条件下で液体の溶媒中の、不活性ガスで希釈された、分子量調整剤としてのフッ素の存在下でのTFE光酸化；
または
【００２５】
a2) -40℃～-100℃の温度範囲で0～12 barの間の圧力において、塩素も含む、反応条件下で不活性の溶媒中で操作することによる、ラジカル開始剤としてフッ素または式：
R_fOF (III)
(R_fは、1～3の炭素原子のペルフルオロアルキル基である)
のハイポフルオライト(hypofluorite)を用いるTFE酸化
の1つを行って過酸化ペルフルオロポリエーテルを合成し；
b) 150℃～250℃の温度において、任意の元素状フッ素または式(III)のハイポフルオライトから選択される分子量調整剤の存在下で、工程a)で得られる過酸化物を熱処理し；
【００２６】
c) 100℃～250℃の温度において工程b)で得られるポリマーを、フッ素を用いて処理するか、または-50℃～120℃の温度においてUV照射下でフッ素を用いて処理する
を含む方法により得ることができる。
【００２７】
工程a1)において、通常、フッ素は、フッ素／テトラフルオロエチレンのモル比が$2 \cdot 10^{-2}$～$1.2 \cdot 10^{-3}$、好ましくは$1.2 \cdot 10^{-2}$～$1.7 \cdot 10^{-3}$の範囲内になるような量で添加され、

かつ1/50～1/1000の容量比で不活性ガスを用いて希釈される。

【００２８】

工程a1)において用いられる溶媒は：ペルフルオロプロパン(C_3F_8)、ヒドロペンタフルオロエタン(C_2F_5H)および2-ヒドロヘプタフルオロプロパン(CF_3CFHCF_3)またはC_4F_9H (例えば、$CF_3CFHCF_2CF_3$、$(CF_3)CH$、$HCF_2CF_2CF_2CF_3$)が好ましい。

【００２９】

工程a1)において用いられる溶媒は、合成温度(-40℃～-80℃)において液体であり、高分子量の過酸化ポリマーであっても可溶化して均質な溶液を形成する。過酸化ポリマーの分離がないので、これは、本発明の方法の注目すべき利点を示す。これは、制御されない粘度の上昇による産業用の工場のパイプの詰まりが起こらないので、本発明の方法の産業上の使用を可能にする；熱交換は非常に効率的であり、これは、過酸化ポリマーの制御されない分解を回避する。

【００３０】

他にも、予期せぬことに、工程a1)において用いられる溶媒が、爆発の危険性を回避する、ポリマー中の低い過酸化物含量、すなわち4～5 (g-活性酸素／ポリマー100 g)と組み合わされた、高い生産性を維持するように高い反応速度論を許容することが見出されている。

【００３１】

予期せぬことに、工程a1)における分子量の調節剤としての希釈されたフッ素の使用が、反応物の粘度を熱交換に有利なように調節させ、合成中に溶媒からのポリマーの分離を避けることが見出された。

【００３２】

上述したように、工程a1)において用いられるフッ素は、ガスで希釈されなければならない。一般には不活性ガス、例えば窒素またはヘリウムが希釈ガスとして用いられる。

フッ素を希釈するのに、酸素を用いることもでき、後者は、本発明の反応において、反応物である。実際に、本出願人により、希釈されていないフッ素を用いた場合、フッ素は制御されない局部反応およびガス状の分解産物を発生し、リアクターおよびUV照射下での重合の場合に光学システム(UVランプ)の汚染のために、プロセスの中断を導くことが見出されている。さらに、これらの場合に、4～5 (g-活性酸素／ポリマー100 g)より高い、制御されないP.O.増加が起こる可能性があり、システム中における爆発の危険性を導く。希釈して用いた場合、工程a1)においてフッ素は分子量調整剤として、90%のオーダーの非常に高い選択性で作用する。

【００３３】

本出願人は、さらに、工程a1)におけるフッ素が、反応誘導時間を減少させ、そして実質的になくし、反応活性化剤の使用を回避さすことを見出している。

【００３４】

UV光を使用せずにTFE酸化を行う工程a2)において、用いられる溶媒は、上述したもの、または塩素化溶媒であり得る。例えば、任意にCOF_2と混合したCF_2Cl_2が挙げられる。

【００３５】

本発明の方法の工程a)および工程b)は、不連続、半連続または連続方式で行うことができる。

工程b)は、ポリマー中に過酸化物が実質的に存在しなくなったときに終了する。実質的に存在しないことは、その値(P.O.)が、用いられる分析方法の感度限界(1 ppm)に等しいか、またはそれより低いことを意味する。実施例参照。

【００３６】

工程b)において、存在する場合に、フッ素または式(III)のハイポフルオライトは、$1 \cdot 10^{-2}$～3モル・h/Kg-ポリマー、好ましくは$2 \cdot 10^{-2}$～2モル・h/Kg-ポリマーの流速で用いられる。

【００３７】

工程c)は、通常、不連続方式で行われる。該反応は、^{19}F-NMR分析において、官能性末

端基(主に-OCF_2COFおよび-OCOF)がペルフルオロアルキル末端基に変換されているのが観察されるときに(方法の感度限界：1 meq/Kg-ポリマー)終了する。

【００３８】

任意に、生成物を蒸留して、与えられた数平均分子量および決定された分子量分布を有するフラクションを得ることができる。

【実施例】

【００３９】

次の実施例は、説明のために与えられ、本発明を限定する目的ではない。

実施例

吸光度測定方法

吸光度の測定は、水素蒸気ランプ、および0.5 nmの解像度で、100～250 nmの間の透過および反射の測定を行うことができる1200ライン/mmのクロモ-イリジウム格子を備えた、真空下で運転するVUV (真空UV)分光計で行う。

【００４０】

サンプルを、25ミクロン～2 nmの範囲の厚さを有するPTFEスペーサーにより分割された2つのCaF_2窓を備えたアルミニウム密閉セル中に入れる。測定を、ランプの強度の可能性のある変動を補正し得る複光線法(double ray technique)を用いて行う。吸光度の値は、実験的測定値から、空のセルを用いて得られた窓の吸光度を減ずることにより算出される。透過率測定の精度は、5%のオーダーである。報告される吸光度は、式

$A\ (cm^{-1}) = \log_{10}\ (T)/s$

(式中、Tは透過率であり、sは窓の間に置かれているスペーサーの厚み(cm)である)

により算出される。

【００４１】

まずサンプルを室温に維持し、次いでそれを液体窒素で冷却することにより、真空下での機械的ポンプ(10^{-3} mbar)を用いる処理によりサンプルを注意して脱気して、溶解ガスを除去する。脱気した物質を、気密の「ロタフロ(Rotaflo)」栓を備えたガラスの小瓶中に保存する。

【００４２】

測定セルを充填し、窒素を流した乾燥箱中で密閉して、サンプルからの空気の吸収を回避する。

【００４３】

meq/Kgとしての塩素化末端基の量の測定

この量は、次の式：

【数１】

$$\frac{1000 \times 2 \times (\%\text{-}CF_2Cl + \%\text{-}CF_2CF_2Cl) \times 10}{Mn}$$

(式中：

(% -CF_2Cl + % -CF_2CF_2Cl) = ^{19}F-NMRにより測定される、塩素化末端基のモルパーセントの合計であり；

Mn = 例えば^{19}F-NMRにより測定される、数平均分子量である)

により算出される。

方法の感度限界は、1 meq/Kgである。

【００４４】

過酸化物量(P.O.)の測定方法

過酸化物含量の分析は、次の方法に従って、ヨウ素滴定により行われる。秤量されたポリマー量(数グラム)を、出願人により製造された約20 mlのガルデン(登録商標) ZT 130 (-CF_2H末端基を有するヒドロフルオロポリエーテル)中に溶解する。氷酢酸1 mlおよびイソプロピルアルコール中の5% w/wヨウ化ナトリウム溶液30 mlを添加する。得られた懸濁物

を、完全なヨウ化物の溶解まで、15分間攪拌下に放置する。過酸化物との反応から発生したヨウ素を、既知の力価を有するチオ硫酸ナトリウム水溶液を用いて、白金電極および参照電極を備えた電位差滴定装置、メトラー(登録商標) DL40を用いることにより滴定する。

過酸化物含量(P.O.)は、ポリマー100 g当たりの活性酸素(m.w. 16)のgで表される。

方法の感度限界は、1 ppmである。

【００４５】

動粘度の測定方法

測定は、予め20℃にしたCannon-Fenskeタイプの粘度計を用いて行う。

【００４６】

数平均分子量の測定方法

分子量は、^{19}F-NMRにより、400 MHzの周波数で運転する装置を用いることにより測定する。

スペクトルは、主鎖の末端基(CF_3O-、CF_3CF_2O-、$ClCF_2O$-、$ClCF_2CF_2O$-、$FC(O)CF_2O$-、$FC(O)O$-)、およびポリマー鎖中に存在する繰返し単位に結合するフッ素原子によるシグナルを示す。

【００４７】

末端基およびそれぞれポリマー鎖中に存在する繰返し単位に結合するフッ素原子のシグナルの間の比から、数平均分子量が算出される。

【００４８】

酸素原子／炭素原子の比(O/C)の測定方法

予めのポリマーの^{19}F-NMR分析により、種々の繰返し単位のそれぞれのモルパーセントが測定される。存在する各繰返し単位中に含まれる炭素および酸素原子の数から、O/Cモル比が算出される。

【００４９】

実施例1

数平均分子量19400およびO/C比 = 0.70を有する、塩素化末端基を有さないペルフルオロポリエーテルの合成

a) 過酸化ペルフルオロポリエーテルの合成

高圧水銀ランプ(Hanau TQ 150)を挿入した同軸のシースを内部に備え、ランプにより放射されたUV放射線を透過する循環流体(ガルデン(登録商標) D100)で冷却されており、さらに-75℃に維持されているコンデンサーおよび外部の浴により-50℃に冷却されている反応ガスの供給ラインを備えた円筒形の光化学反応器を用いる。2-ヒドロヘプタフルオロプロパン(R 227 ea) 850 gを導入する。次いで、酸素18.0 Nl/hの供給を開始し、その直後にUVランプを点灯する。次いで、テトラフルオロエチレン9.0 Nl/hを、別のバブリング入口を介して供給し、窒素中の1モル%のフッ素混合物2.5 Nl/hを酸素と共に供給する；反応物の流速をテストの全期間中(300分間)、一定に維持し、反応器の温度を-50℃に維持する。

【００５０】

反応の全期間中、溶液は均質なままである。

反応の最後に、反応物の供給を中断し、UVランプを消し、溶媒およびガス状の副産物を蒸発させる。脱気後の回収された物質の重量は91.3 gでP.O. = 2.28であり；^{19}F-NMR分析により、次の構造を確認する：

X_3-$O(CF_2O)_{n1}(CF_2CF_2O)_{m1}(O)_h$-$X_4$

(式中、-X_3および-X_4末端基は、互いに同一または異なる)。末端基および末端基の合計についてのそれぞれのモルパーセントは、次のとおりである：-CF_3、41.2%；-CF_2CF_3、42.4%；-CF_2COF、16.3%。数平均分子量は18000であり；h/(n1+m1) = 0.108、m1/n1 = 0.90；O/C = 0.76。

【００５１】

b) 熱処理

前の工程で得られた物質58.7 gを、マグネティックスターラー、熱電対による温度測定のためのシース、窒素入口およびガス状物質の出口を備えたガラスの反応器に導入する。窒素5 Nl/hを、テストの全期間に渡って供給する。システムの温度を、攪拌下に、油浴により150℃に到達するまで徐々に上昇させる。150℃を1時間保持する。続いて、温度を、190℃に到達するまで毎時間10℃で上昇させる。反応混合物を、この温度で2時間保持する。次いで、反応温度を230℃に到達するまで2時間ごとに10℃で上昇させる。この温度で2時間後、反応混合物を235℃で4時間処理する。

【００５２】

最後にこれを冷却し、物質41.2 gを回収し、過酸化物を有さない結果となる；^{19}F-NMR分析により、次の構造を確認する：

X_5-O$(CF_2O)_n(CF_2CF_2O)_m(CF_2CF_2CF_2O)_p(CF_2CF_2CF_2CF_2O)_q$-$X_6$

(式中、-X_5および-X_6末端基は、互いに同一または異なる)。末端基および末端基の合計についてのそれぞれのモルパーセントは、次のとおりである：-CF_3、37.6%；-CF_2CF_3、42.7%；-CF_2COF、19.7%。数平均分子量は19000であり；m/n = 0.59；(p+q)/ (m+n+p+q) = 0.023；n/(n+m+p+q) = 0.613；O/C = 0.70。

【００５３】

c) 酸末端基の中和

工程b)で得られた物質を、元素状フッ素(5 Nl/h)で230℃において10時間処理する。物質39.7 gを得て、次の構造を有する：

X_1-O$(CF_2O)_n(CF_2CF_2O)_m(CF_2CF_2CF_2O)_p(CF_2CF_2CF_2CF_2O)_q$-$X_2$

(式中、-X_1および-X_2末端基は、互いに同一または異なる)。末端基および末端基の合計についてのそれぞれのモルパーセントは、次のとおりである：-CF_3、59.0%；-CF_2CF_3、41.0%。数平均分子量は19400であり；m/n = 0.60；(p+q)/(m+n+p+q) = 0.023；n/(n+m+p+q) = 0.613；O/C = 0.70。

【００５４】

^{19}F-NMR分析により、物質中に塩素化末端基がないことを確認する。

物質の分析的特性、特に157 nmでの吸光度を表1に報告する。

【００５５】

実施例2

数平均分子量4000およびO/C = 0.54を有する、塩素化末端基を有さないペルフルオロポリエーテルの合成

a) 過酸化ペルフルオロポリエーテルの合成

モル比1:1でのジクロロジフルオロメタンとCOF_2との混合物20 Lを、-80℃の温度で、25 LのAISIスチール反応器に導入する。酸素400 Nl/hを供給して、反応器の内部を10絶対barの圧力にする。次いで、フッ素2 Nl/h、TFE 224 Nl/hを供給し、圧力および温度を上記の値に180分間維持する。

【００５６】

反応の最後に、P.O. = 2.7を有する物質2.4 kgを回収する。^{19}F-NMR分析により、次の構造を確認する：

X_3-O$(CF_2O)_{n1}(CF_2CF_2O)_{m1}(O)_h$-$X_4$

(式中、-X_3および-X_4末端基は、互いに同一または異なる)。末端基および末端基の合計についてのそれぞれのモルパーセントは、次のとおりである：-CF_3、2.0%；-CF_2CF_3、98.0%。数平均分子量は16200であり；h/(n1+m1) = 0.198、m1/n1 = 6.8；O/C = 0.64。

【００５７】

b) 熱処理

スターラー、温度調節のためのシース、滴下ロート、移動剤であるメチル ハイポフルオライト(CF_3OF)の添加および反応ガス(主にCOF_2)の出口のための二方向パイプフィッティング、得られた物質の連続的な出口のためのガラスのバブリング入口を備え、反応器内の反応物のレベルが一定に保たれるような高さを有する500 mlのガラスフラスコを用いる。前の工程で得られた過酸化ペルフルオロポリエーテル195 gを供給し、油浴を用いて攪

拌下に、230℃の温度に到達するまでゆっくりと加熱する。続いて、反応器中に、172 g/hに等しい流速で過酸化ペルフルオロポリエーテルを、そして同時にメチル ハイポフルオライト移動剤を1.2 Nl/hの流速で連続的に供給するのを開始する。これらの流速を10時間一定に維持し、反応産物を連続的に回収する。

【００５８】

この時間の最後に、反応を中断する。1.375 gの量に相当する回収した物質を、残存P.O.量の除去まで、反応器中で攪拌下に240℃で加熱する。

得られた物質は、次の構造式：

$X_5\text{-}O(CF_2O)_n(CF_2CF_2O)_m(CF_2CF_2CF_2O)_p(CF_2CF_2CF_2CF_2O)_q\text{-}X_6$

(式中、-X_5および-X_6末端基は、互いに同一または異なる)を有する。末端基および末端基の合計についてのそれぞれのモルパーセントは、次のとおりである：CF_3-、8.0%；CF_3CF_2-、85.5%；$CF_3CF_2CF_2$-、3.0%；$CF_3CF_2CF_2CF_2$、3.0%；-CF_2COF、0.5%。数平均分子量は4000であり、鎖単位のモル比はそれぞれm/n = 2.34；(p+q)/(m+n+p+q) = 0.078およびn/(n+m+p+q) = 0.276であり；O/C = 0.54。

【００５９】

c) 光化学的経路による酸末端基の中和

150 W高圧水銀ランプを備えた光化学反応器中に、工程b)で得られた物質を導入し、光化学的フッ素化を、50℃の温度で、5 L/hに等しい流速のガス状フッ素を用いて、合計11時間行う。

【００６０】

^{19}F-NMR分析により、物質が次の構造：

$X_1\text{-}O(CF_2O)_n(CF_2CF_2O)_m(CF_2CF_2CF_2O)_p(CF_2CF_2CF_2CF_2O)_q\text{-}X_2$

(式中、X_1およびX_2は、互いに同一または異なる)を有する結果となる。末端基および末端基の合計についてのそれぞれのモルパーセントは、次のとおりである：-CF_3、10.0%；CF_3CF_2-、85.0%；$CF_3CF_2CF_2$-、2.5%；$CF_3CF_2CF_2CF_2$-、2.5%。数平均分子量は4000である。鎖単位のモル比は次のとおりである：m/n = 2.34；n/(n+m+p+q) = 0.276；(p+q)/(m+n+p+q) = 0.078； O/C = 0.54。

物質の分析的特性、特に157 nmでの吸光度を表1に報告する。

【００６１】

実施例3～5（比較）

市販製品であるフォンブリン(登録商標) Zおよびフォンブリン(登録商標) Mは、反応溶媒としてCFC 12 (CF_2Cl_2)を用い、その後、熱処理、続いて酸末端基の中和を行う光化学プロセスにより得られる(D. Sianesiら、"Organic Fluorine Chemistry, Principles and Commercial Applications" Plenum Press 1994、第431～461頁、特に第431～440頁；"Fluoropolymers '92 6th-8th January 1991 at UMIST - Manchester" 論文14中のG. Marchionniら、"Perfluoropolyethers: Synthesis and Commercial Products")。

【００６２】

フォンブリン(登録商標) Zの3つの異なる市販のサンプルを、表1のようにして分析する。

実施例3 (比較)において、フォンブリン(登録商標) Z 25の市販サンプルを用い、実施例4 (比較)において、フォンブリン(登録商標) M 60のサンプル、実施例5 (比較)において、フォンブリン(登録商標) M 30のサンプルを用いる。

表から、これらの検体の157 nmにおける吸光度は、本発明の化合物のものより、約1オーダーの大きさで高いことが観察される。

【００６３】

【表１】

サンプル	Mn	塩素化末端基 (meq/Kg)	η (cSt)	吸光度 (cm^{-1})
実施例1	19400	0	650	0.5
実施例2	4000	0	30	0.5
実施例3(比較)	15200	26.6	260	5.0
実施例4(比較)	19700	38.3	600	7.5
実施例5(比較)	15100	71.8	280	12.5

実施例で得られたサンプルの157 nmでの吸光度の測定。
表中、次のパラメータも報告される：数平均分子量(Mn)、動粘度(η)、meq/Kgで表される塩素化末端基の量。

フロントページの続き

(72)発明者　ピエール　アントニオ　ガーダ
イタリア、ミラノ、２００２０　アレセ、ヴィア　トゥエンティーフィフス　アプリル　１５

Ｆターム(参考) 4H006 AA03 AB92 GP01 GP20
4J005 AB00 BA00 BB01
5F046 BA03 CB24 DA27