



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년06월22일
 (11) 등록번호 10-0904014
 (24) 등록일자 2009년06월15일

(51) Int. Cl.

C08F 14/18 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2002-0024229
 (22) 출원일자 2002년05월02일
 심사청구일자 2007년03월09일
 (65) 공개번호 10-2002-0085802
 (43) 공개일자 2002년11월16일
 (30) 우선권주장 MI2001A000921 2001년05월07일 이탈리아(IT)
 (56) 선행기술조사문헌 EP0645406 B
 KR1019990045424 A
 JP2001048922 A

전체 청구항 수 : 총 15 항

(73) 특허권자

오시몬트 에스.페.아.

이탈리아공화국, 밀라노, 피아체타 마우릴리오 보시 3

(72) 발명자

토르텔리비토

이탈리아공화국20100밀라노비아알코르시카46

칼리니피에란젤로

이탈리아공화국20017RH0밀라노비아카푸아나3

(74) 대리인

조의제

심사관 : 신귀임

(54) 비정질 (피)플루오르화 중합체들

(57) 요약

다음의 이온말단기들을 측정하기 위해 이용된 방법이 니콜렛 넥서스 FT-IR(Nicolet Nexus FT-IR) 장치(256스캐닝, 해상도 2cm^{-1})에 의한 IR 분광법일 때, COF, COOH, 그들의 아미드유도체들, 에스테르들 또는 염들의 이온말단기 각각을 0.05mmoles/kg 중합체 보다 낮은 양으로 함유하는 비정질 (피)플루오르화 중합체들.

특허청구의 범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

100℃이하의 온도에서 조작하고, 200 내지 500nm의 파장을 갖는 자외선 조사하에서, 플루오르화에 불활성인 용매에서 선택적으로 불활성기체와 혼합하여 원소 불소로 처리하여

불안정한 이온말단기가 실제적으로 없는, 즉, COF, COOH 또는 그들의 아미드유도체, 에스테르 또는 염들의 이온 말단기 각각을 0.05mmoles/Kg 중합체 보다 낮은 양으로 함유하는 비정질 (피)플루오르화 중합체로서, 여기서 상기 0.05mmoles/Kg은 검출 한계이고, 상기 말단기들을 측정하기 위해 이용된 방법이 니콜릿 넥서스 FT-IR 장치 (256스캐닝, 해상도 2cm⁻¹)에 의한 푸리에 변환 IR 분광법이고, 여기서 직경이 5mm이고 두께가 50-300마이크론인

소결된 중합체 분말펠릿에 대해, $4,000\text{cm}^{-1}$ 내지 400cm^{-1} 의 스캐닝이 처음에 실시되고, 그런 다음 상기 펠릿은 암모니아증기로 포화된 환경에서 12시간 동안 유지되고, 마지막으로 초기 IR 스펙트럼과 동일한 조건하에서 IR 스펙트럼을 기록하고; 암모니아증기에 노출된 후 표본스펙트럼에 대응하는 스펙트럼신호를 미처리샘플(초기스펙트럼)에 대한 스펙트럼의 신호에서 빼서 2개의 스펙트럼들을 만들어, "시차" 스펙트럼을 얻는데, 다음 식에 의해 표준화되고:

"시차 스펙트럼"

[펠릿중량 (g) / 펠릿면적 (cm²)]

암모니아증기와 반응한 말단기들에 대한 광학밀도가 측정되고; 광학밀도들은 M. 피안카 등에 의한 논문 "플루오로중합체들에서의 말단기들" J. 불소 화학 95(1999), 71-84의 73페이지, 표 1인 아래의 표

IR 분광법 말단기 할당 및 흡광계수			
주파수(cm-1)	기	할당	흡광계수(1/mol cm)
3557	COOH	OH str.	165
3555	CONH ₂	NH ₂ asymm. str.	220
3438	CONH ₂	NH ₂ asymm. str.	220
3300-3000	COOH(H)	OH str.	없음
3005	CF ₂ H	CH str.	351 ^a
3003	CH ₂ CH ₃	CH str.	34
1884	COF	CO str.	215
1813	COOH	CO str.	230
1784	CF=CF ₂	CC str.	455
1775	COOH(H)	CO str.	1700
1768	CONH ₂	CO str.	940
1670	COO ⁻ X ⁺	COO ⁻ asymm. str.	없음
1587	CONH ₂	NH ₂ def.	220

Asymm. str.= 비대칭적 스트레칭(asymmetric stretching)

Symm. str.= 대칭적 스트레칭(symmetric stretching)

Def.= 변형 운동

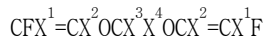
H = 수소결합

^a 1/mol cm², 적분된 흡광 데이터가 사용됨

에 기록된 흡광계수를 이용하여 mmoles/kg 중합체로 전환되고, 여기서 이 비정질 중합체는 유리전이온도만을 갖는 완전한 비정질 중합체이거나 또는 유리전이온도 및 용융온도를 갖고, 온도범위 0-100°C에서 퍼플루오르화 용매에서 적어도 1중량%로 용해될 수 있는 반결정질 중합체인 비정질 (피)플루오르화 중합체이고, 여기서 상기 비정질 (피)플루오르화 중합체는 다음:

- C₂-C₈ 퍼플루오로올레핀들;
- C₂-C₈ 클로로-플루오로올레핀들;
- CF₂=CFOR_f (피)플루오로알킬비닐에테르들(PAVE), 여기서 R_f는 C₁-C₆ (피)플루오로알킬;
- CF₂=CFOX (피)플루오로-옥시알킬비닐에테르들, 여기서 X는 C₁-C₁₂ 알킬, C₁-C₁₂ 옥시알킬, 하나 이상의 에테르기들을 갖는 C₁-C₁₂ (피)플루오로-옥시알킬에서 선택됨;
- 플루오로설폰 단량체;

- 플루오로디옥솔들;
- $CF_2=CFOCF_2CF_2CF=CF_2$,



타입의 콘주게이트되지 않은 디엔들, X^1 및 X^2 는 여기서 서로 같거나 다르고 F, Cl 또는 H이고; X^3 및 X^4 는 서로 같거나 다르고 F 또는 CF_3 임,

중에서 선택되는 하나 이상의 플루오르화 공단량체를 함유하는 비정질 (피)플루오르화 중합체를 제조하는 방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 사용된 조사는 200 내지 500nm 범위의 파장을 갖는 방법.

청구항 16

제14항에 있어서, 상기 반응온도는 0 내지 +100℃의 범위에 있는 방법.

청구항 17

제14항에 있어서, 피플루오르화 용매에서의 중합체 농도는 1-11중량%의 범위에 있는 방법.

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

제16항에 있어서, 상기 반응온도는 +20 내지 +50℃의 범위에 있는 방법.

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

제14항에 있어서, 비정질 (퍼)플루오르화 중합체가 고리형 퍼플루오르화 구조들을 함유하는 방법.

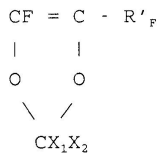
청구항 34

제14항에 있어서, 상기 퍼플루오르화 용매들은 퍼플루오로알칸들, 퍼플루오로폴리에테르들, 삼차 퍼플루오로아민들을 포함하는 그룹에서 선택되는 방법.

청구항 35

제14항에 있어서, 상기 플루오로디옥솔들은 다음 식:

화학식 1a



여기서 R'_F는 F, R_F 또는 OR_F 이고, R_F는 1-5 탄소원자들을 갖는 선형 또는 가능할 때 분지형 퍼플루오로알킬 라디칼이고; 서로 같거나 다른 X₁ 및 X₂는 F 또는 CF₃임

을 갖는 방법.

청구항 36

제35항에 있어서, 상기 화학식 1a에서 R'_F = OR_F이고; X₁ = X₂ = F인 방법.

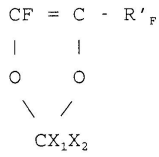
청구항 37

제33항에 있어서, 고리형 단량체 또는 중합반응에서 고리형 구조를 발생시키는 단량체의 양은 15 내지 100몰%의 범위에 있는 방법.

청구항 38

제37항에 있어서, 상기 고리형 단량체는 다음 식을 갖는 플루오로디옥솔:

화학식 1a



여기서 R'_F는 OR_F 이고, R_F는 1-5 탄소원자들을 갖는 선형 또는 가능할 때 분지형 퍼플루오로알킬 라디칼이고; X₁ = X₂ = F임,

이고, 공단량체는 테트라플루오로에틸렌인 방법.

청구항 39

제38항에 있어서, 고리형 단량체의 몰%양은 40 내지 95%의 범위에 있는 방법.

청구항 40

제33항에 있어서, 상기 고리형 단량체와 공중합될 수 있거나 중합반응에서 고리화될 수 있는 공단량체는 다음:

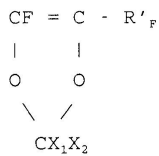
TFE, 클로로트리플루오로에틸렌(CTFE), 헥사플루오로프로펜(HFP), 퍼플루오로알킬비닐에테르들 또는 퍼플루오로 옥시알킬비닐에테르들

중에서 하나 이상 선택되는 방법.

청구항 41

제14항에 있어서, (퍼)플루오르화 중합체가 다음 식:

화학식 1a



여기서 R'_F는 OR_F 이고, R_F는 1-5 탄소원자들을 갖는 선형 또는 가능할 때 분지형 퍼플루오로알킬 라디칼이고; X₁ = X₂ = F임,

을 갖는 플루오로디옥솔

및 테트라플루오로에틸렌을 0 내지 20몰%의 양으로 포함하는 방법.

청구항 42

제14항에 있어서, 상기 (퍼)플루오르화 중합체는 TFE 및 HFP에 기초하는 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

<1> 본 발명은 불안정한 이온말단기, 특히 COF, COOH 또는 그들의 해당 에스테르들, 염들 또는 아마이드유도체들이 실재적으로 없는, 상기 말단기들이 이하의 기술된 방법에 의해 검출되지 않는 비정질 (퍼)플루오르화 중합체들에

관한 것이다.

- <2> 더욱 상세하게는 본 발명은 고리형 퍼플루오르화 구조들을 함유하는 비정질 (피)플루오르화 중합체들에 관한 것이다.
- <3> 상기 중합체들은 파장 150 - 250nm에서 높은 투명도를 특징으로 한다. 따라서, 상기 중합체들은 248nm, 193nm 및 157nm에서 마이크로리소그래피에 의한 반도체들의 생산에서 보호막을 얻기 위해 사용될 수 있다.
- <4> 마이크로리소그래피적 응용으로 사용될 때 비정질 플루오르화 중합체들이 입사광의 파장에 대해 가능한 가장 낮은 흡수를 나타내야 한다고 알려져 있다. 이 응용에서 더 작고 더 빠른 칩들을 갖기 위해, 플루오르중합체들은 248nm - 193nm, 바람직하게는 157nm까지의 더 낮은 파장에서 투명도를 갖도록 요구된다.
- <5> 비정질 플루오르화 중합체들은 광범위한 파장에서의 높은 투명도로 특징지어지나, 250nm이하의 파장에서 투명도는 높지 않다. 이것은 주로, 종래 기술의 공지의 통상의 합성에 의해 수득된 비정질 중합체들이 불안정한 극성 이온말단기들을, 주로 COF, COOH 타입을 함유하여, 250nm 이하의 파장에서 흡수하고 상기 파장범위까지 비정질 (피)플루오르화 중합체의 막투명도를 감소시킨다는 사실에 기인한다.
- <6> 상기 극성말단기들의 잔류량을 감소시키거나 중화시키기 위한 다양한 공정들이 종래기술에서 공지되어 있으나, 공지방법들은 이온 말단기들을, 특히 COF 및 COOH 말단기를 실제적으로 제거하지는 못한다.
- <7> 중합체에서 산말단기들을 중화하기 위해 사용된 방법들 중 하나는 플루오르화에 의한 것이다: 플루오르화제는 일반적으로 원소 불소이나, 또한 다른 플루오르화제들도 사용된다.
- <8> 중합체는 USP 4,743,658에서 설명된 대로 고체형태로서 또는 EP 919,060에 설명된 대로 플루오르화에 안정한 용매들에서 용해된 상태에서 플루오르화될 수 있다. 양 처리들은 고온, 특히 200°C에서 불활성기체로 희석된 불소로 수행된다. 또는, 플루오르화 전에 연속하는 플루오르화 반응에 유리하도록 말단기들의 전-처리가 삼차아민 또는 알콜들로 수행된다. 온도는 75-200°C 범위내이고, 중합체 Tg 보다 낮아야 한다. 특허출원 WO 89/12,240 및 USP4,966,435를 참조할 수 있다.

상기 선행 기술의 방법에 의해, 극성 말단기의 감소가 얻어지지만 실질적으로 완전히 제거되는 것은 아니다. 또한, 어떤 경우, 공정 도중, 예를 들면 COF와 같은 다른 극성 말단기가 형성된다. 비교예 참조.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <9> 상술한 대로 비정질 (피)플루오르화 중합체들에서 극성말단기들의 잔류존재는 광학적 특성을 악화시키고 마이크로리소그래피 분야에서 특히 200 nm, 더욱 특히 180 nm의 파장에서 그들을 사용할 수 없게 한다.
- <10> 출원인은, 이하 기재된 분석법에 기초하여 이온말단기, 특히 COF, COOH, 그들의 에스테르들, 염들 또는 아마이드 유도체들이 실제적으로 없는 (피)플루오르화 비정질 중합체들을 예기치않게 놀랍게도 발견하였다.

발명의 구성 및 작용

- <11> 본 발명의 목적은 불안정한 이온말단기, 특히 COF, COOH 또는 그들의 아마이드유도체들, 에스테르 또는 염들이 실제적으로 없는 비정질 (피)플루오르화 중합체들을 제공하는 것이고, 상기 말단기들은 이하의 기재된 방법에 의해 검출되지 않고, 즉 각 이온말단기는 전체양에서 0.05mmoles/Kg 중합체 이하이고; 산말단기들의 측정법은 니콜렛 넥서스(Nicolet Nexus) FT-IR 장치(256스캐닝, 해상도 2cm⁻¹)에 의한 푸리에 변환(Fourier transform) IR 분광법이고, 여기서 직경이 5mm이고 두께가 50-300마이크론인 소결된 중합체 분말펠릿에 대해, 4,000cm⁻¹ 내지 400cm⁻¹의 스캐닝이 처음에 수행되고, 그런 다음 그 펠릿은 암모니아증기로 포화된 환경에서 12시간 동안 유지되고, 마지막으로 초기 IR 스펙트럼과 동일한 조건하에서 IR 스펙트럼을 기록하고; 암모니아증기에 노출된 후 표본스펙트럼에 대응하는 스펙트럼 신호를 미처리샘플(초기 스펙트럼)에 대한 스펙트럼의 신호들에서 빼서 2개의 스펙트럼들을 만들어, "시차" 스펙트럼("difference" spectrum)을 얻는데, 다음 식에 의해 표준화된다:

"시차 스펙트럼"

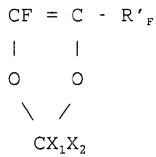
[펠릿중량 (g) / 펠릿면적 (cm²)]

- <12>
- <13> 암모니아증기와 반응한 말단기들에 대한 광학밀도가 측정되고; 상기 말단기들은 COOH 및 COF 말단기들이고, 암모니아증기들로 검출할 수 있는 피크들이 발생하고; 광학밀도들은 M. 피안카(Pianca) 등에 의한 논문 "플루오르

중합체들에서의 말단기들" J. 불소 화학 95(1999), 71-84(여기에 참고로 결합됨)의 73페이지, 표 1에 보고된 흡광계수를 이용하여 mmoles/kg 중합체로 전환되고; 측정된 값들은 극성말단기들의 mmoles/ 중합체 kg로서 잔류 극성말단기들의 농도를 나타내고; 비정질 (피)플루오르화 중합체들의 스펙트럼에서 COOH기들(3,600-3,500, 1,820-1,770cm⁻¹) 및/또는 COF기(1,900-1,830cm⁻¹)에 관한 밴드들은 검출되지 않고, 그 방법의 검출한계는 0.05mmoles/kg 중합체이다.

- <14> 더욱 상세하게는 본 발명은 고리형 피플루오르화 구조들을 함유하는 비정질 (피)플루오르화 중합체들에 관한 것이다.
- <15> 적절하게 상기 비정질 중합체들 이외에, 본 발명에 따른 비정질 중합체들은, 온도범위 0-100℃, 바람직하게는 20-50℃에서 피플루오르화 용매에서 적어도 1중량% 용해될 수 있다면 반결정질 중합체도 의미한다. 완전한 비정질 중합체들은 유리전이온도만을 나타내지만 용융온도는 아니고; 반결정질 중합체는 유리전이온도 및 용융온도를 나타낸다.
- <16> 피플루오르화 용매들로서, 예를 들어 갈덴(Galden[®]) LS165, 삼차 피플루오로아민들 등과 같은 바람직하게 200℃ 이하의 끓는점을 갖는 피플루오로알칸들, 피플루오로폴리에테르들이 예를 들어 언급될 수 있다.
- <17> 본 발명에 따른 비정질 중합체들은 다음 중에서 선택되는 하나 이상의 플루오르화 공단위체들을 함유한다:
- <18> - 테트라플루오로에틸렌(TFE), 헥사플루오로프로펜(HFP)과 같은 C₂-C₈ 피플루오로올레핀들;
- <19> - 클로로트리플루오로에틸렌(CTFE)과 같은 C₂-C₈ 클로로-플루오로올레핀들;
- <20> - CF₂=CFOR_f (피)플루오로알킬비닐에테르들(PAVE), 여기서 R_f는 C₁-C₆ (피)플루오로알킬, 예를 들어 CF₃, C₂F₅, C₃F₇이고;
- <21> - CF₂=CFOX (피)플루오로-옥시알킬비닐에테르들, 여기서 X는 C₁-C₁₂ 알킬 또는 C₁-C₁₂ 옥시알킬 또는 예를 들어 피플루오로-2-프로폭시-프로필과 같은 하나 이상의 에테르기들을 갖는 C₁-C₁₂ (피)플루오로-옥시알킬이고;
- <22> - 바람직하게 다음에서 선택되는 플루오로설폰 단량체들:
- <23> - F₂C=CF-O-CF₂-CF₂-SO₂F;
- <24> - F₂C=CF-O-[CF₂-CXF-O]_n-CF₂-CF₂-SO₂F
- <25> 여기서 X = Cl, F 또는 CF₃; n = 1-10
- <26> - F₂C=CF-O-CF₂-CF₂-CF₂-SO₂F;
- <27> - 플루오로디옥솔들, 바람직하게는 피플루오로디옥솔들;
- <28> - 그 타입의 콘주게이트되지 않은 디엔들:
- <29> CF₂=CFOCF₂CF₂CF=CF₂
- <30> CFX¹=CX²OCX³X⁴OCX²=CX¹F
- <31> 여기서 서로 같거나 다른 X¹ 및 X²는 F, Cl 또는 H이고; 서로 같거나 다른 X³ 및 X⁴는 F 또는 CF₃이고, 중합동안 고리형 중합화한다.
- <32> 플루오로디옥솔중에서 다음 식의 플루오로디옥솔이 언급될 수 있다:

화학식 1a



- <33>
- <34> 여기서 R'_F는 F, R_F 또는 OR_F 이고, R_F는 1-5 탄소원자들을 갖는 선형 또는 가능할 때 분지형 퍼플루오로알킬 라디칼이고; 서로 같거나 다른 X₁ 및 X₂는 F 또는 CF₃이다.
- <35> 화학식 1a에서 바람직하게 R'_F = OR_F이고, R_F는 바람직하게 CF₃이고; X₁ = X₂ = F, 화합물은 여기서 TTD로서 표시된다.
- <36> 고리형 단량체들 또는 중합반응에서 고리형 구조를 발생시키는 단량체들이 존재할 때, 상기 단량체들의 양은 15 내지 100몰%, 바람직하게 25 내지 100몰%의 범위에 있다.
- <37> 고리형 단량체가 TTD일 때, 중합체에서의 몰%의 양은 40 내지 95%의 범위에 있다.
- <38> 고리형 단량체들과 공중합될 수 있거나 중합반응에서 고리화될 수 있는 공단량체들은 다음에서 하나 이상 선택될 수 있다: TFE, 클로로트리플루오로에틸렌(CTFE), 헥사플루오로프로펜(HFP), 퍼플루오로알킬비닐에테르들 또는 상기에서 정의된 대로의 퍼플루오로옥시알킬비닐에테르들.
- <39> 본 발명에 따른 바람직한 공중합체들은 테트라플루오로에틸렌과 TTD의 공중합체들이고, 다른 공단량체들이 존재할 때 일반적으로 0 내지 20몰%, 바람직하게는 10몰%이하의 양으로 존재한다.
- <40> 본 발명에 따른 TTD 디옥솔들 및 각각의 동중합체들 및 공중합체들은 예를 들어 USP 5,498,682 및 USP 5,883,177에 따라 준비된다.
- <41> 본 발명에 따라 사용될 수 있는 고리형 구조를 함유하지 않는 다른 비정질 중합체들은 TFE 및 HFP에 기초하고, 선택적으로 상기에서 정의된 대로의 퍼플루오로비닐에테르들, 바람직하게는 퍼플루오로메틸비닐에테르(PMVE), 퍼플루오로에틸비닐에테르(PEVE), 퍼플루오로프로필비닐에테르(PPVE)를 함유한다.
- <42> 본 발명의 비정질 중합체들은 종래기술에서 공지된 방법에 따라 에멀션, 바람직하게는 마이크로에멀션, 현탁액에서 또는 벌크(bulk)에서의 중합법에 따라 제조될 수 있다. 특히, 본 발명의 비정질 중합체들은 종래기술에서 공지된 방법에 따라 예를 들어 피셀페이트, 피포스페이트, 알칼린 또는 암모늄피보레이트 또는 피카르보네이트들과 같은 라디칼 개시제의 존재하에서, 선택적으로 철, 구리 또는 은 염들 또는 쉽게 산화할 수 있는 금속과 함께, 수용성 에멀션에서 단량체들의 공중합반응에 의해 제조될 수 있다. 반응매지에 다양한 형태의 계면활성제들이 존재할 때, 플루오르화된 계면활성제들이 특히 바람직하다. 중합반응은 일반적으로 10MPa까지의 압력하에서 25-150℃의 온도범위에서 수행된다. 제조는 바람직하게 USP 4,789,717 및 USP 4,864,006에 따라 (퍼)플루오로폴리옥시알킬렌들의 마이크로에멀션에서 수행된다. 또한 선택적으로 중합반응에서 종래기술의 주지된 연쇄이동제가 사용될 수 있다.
- <43> 본 발명의 다른 목적은, 상기에서 정의된 대로의 이온말단기들이 실제로 없는 또는 감소된 양을 함유하는 본 발명에 따른 비정질 (퍼)플루오르화된 중합체들의 제조하는 방법이고, 그 방법은 100℃이하의 온도에서 조작하고, 200 내지 500nm의 파장을 갖는 자외선 조사하에서, 플루오르화에 불활성인 용매에서 선택적으로 불활성기체와 혼합하여 원소 불소로 처리하는 것이다.
- <44> 사용된 조사는 예를 들어 수은램프 Hanau TQ 150에서 방출되는 200 내지 500nm 범위의 파장을 갖는다.
- <45> 반응온도는 바람직하게 0 내지 +100℃, 더욱 바람직하게는 +20 내지 +50℃의 범위이다.
- <46> 바람직하게 퍼플루오르화 용매에서의 중합체 농도는 1-11중량%의 범위에 있다.
- <47> 플루오르화 말기에 용매는 증류에 의해 회수되어 적절하게 재사용될 수 있다.
- <48> 상술한 대로, 플루오르화 전후 산 말단기의 측정은 IR 분광법에 의해 수행되는데, 50 내지 300마이크론의 두께를 갖을 수 있는 소결된 중합체분말 펠릿상에서 4,000cm⁻¹ 내지 400cm⁻¹의 스캐닝을 실시한다. IR에 의할 때,

플루오르화 공정말기에 COOH기들(3,600-3,500, 1,820-1,770cm⁻¹) 및/또는 COF기들(1,900-1,830cm⁻¹)과 관련된 밴드들은 더 이상 검출되지 않는다. 방법의 검출한계는 0.05mmoles/Kg중합체이다.

- <49> 상술한 대로, 본 발명의 중합체들은 특히 150 내지 250 nm의 넓은 파장범위에서의 높은 투명도(transparency)로 특징지어진다. 따라서, 상기 중합체들은 상기 파장범위에서 특히 248nm, 193nm 및 157nm에서 마이크로리소그래피기술에 의한 반도체생산에서 투명한 보호막들을 얻기 위해 사용가능하다.
- <50> 보호막들은 캐스팅, 스핀도포법 또는 다른 종래방법에 의해 도포된다.
- <51> 다음 실시예들은 본 발명을 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위를 제한하기 위한 것은 아니다.
- <52> 실시예들
- <53> IR 분광법에 의한 이온말단기들의 측정
- <54> 소량의 견본(3.5mg)이 압력(3.5ton/cm²)하에 놓이고 5mm의 직경과 100마이크론의 두께를 갖는 펠릿이 제조된다.
- <55> 4,000 내지 400cm⁻¹의 스펙트럼이 니콜렛 벡서스 FT-IR 장치(256스캐닝, 해상도 2cm⁻¹)에 의해 기록된다.
- <56> 펠릿은 암모니아증기로 포화된 환경으로 옮겨진다. 12시간 후 견본은 암모니아로 포화된 환경으로부터 꺼내지고 IR 스펙트럼이 동일조건들하에서 다시 기록된다.
- <57> 견본에 대한 스펙트럼신호에서 암모니아증기에 노출된 후 견본스펙트럼의 대응하는 신호들을 빼서, "시차" 스펙트럼이 얻어지는데, 다음 식에 의해 표준화된다.

"시차 스펙트럼"

[펠릿중량 (g) / 펠릿면적 (cm²)]

- <58> [펠릿중량 (g) / 펠릿면적 (cm²)]
- <59> 암모니아증기들과 반응되는 말단기들과 관련된 광학밀도들이 측정된다. 그들은 일반적으로 COOH 또는 COF 기들이다. 광학밀도들은 M. 피안카 등에 의한 논문 "플루오르중합체들에서 말단기들", J. 불소 화학. 95(1999), 71-84의 73페이지, 표 1에 보고된 흡광계수들을 이용하여 mmoles/kg중합체로 전환된다. 측정된 값들은 극성말단기들의 몰/ 중합체의 kg으로서 잔류 극성말단기들의 농도를 표현한다.
- <60> 실시예 1(비교예)
- <61> UV조사 및 용매가 없는 실온에서의 말단기들의 일반적인 플루오르화 공정
- <62> USP 5,883,177의 실시예 2에 따라 제조되고 100℃에서 1시간 동안 질소흐름(1 Nl/h)에서 건조된 TFE/TTD 비가 41/59몰인 비정질 TFE-TTD 공중합체 14g이 가스입구용 다공성 격벽이 구비된 50 ml의 유리반응기에 도입된다. 이 중합체는 6.1 mmoles/Kg의 COOH 말단기들의 초기함량을 갖는다.
- <63> 그런 다음 1:1몰의 질소/불소(1 Nl/h) 혼합물이 1시간 동안 25℃에서 공급되고, 그런 다음 순수한 불소(1 Nl/h)가 25h 동안 공급된다. 반응말기에 질소가 반응기를 세척하기 위해 공급되고(0.5h), 그런 다음 중합체 견본이 IR에 의해 분석된다.
- <64> 플루오르화의 말기에 잔류 COOH말단기들은 1 mmoles/Kg의 양으로 존재하고 COF말단기들은 3.9 mmoles/Kg의 양으로 존재한다.
- <65> 실시예 2(비교예)
- <66> UV 조사 및 용매가 없는 80℃에서의 말단기들의 일반적인 플루오르화 공정
- <67> 순수한 불소가 80℃로 유지된 반응기안으로 10시간동안 공급되는 것을 제외하고 실시예 1이 반복된다.
- <68> 플루오르화 말기에, 잔류 COOH말단기들이 1.1 mmoles/Kg양으로 존재하고 COF말단기들은 3.3 mmoles/Kg으로 존재한다.
- <69> 실시예 3(비교예)
- <70> UV 조사 및 용매가 없는 100℃에서의 말단기들의 일반적인 플루오르화 공정
- <71> 순수한 불소가 100℃로 유지된 반응기안으로 10시간동안 공급되는 것을 제외하고 실시예 1이 반복된다.

- <72> 플루오르화 말기에, 잔류 COOH말단기들이 0.6 mmoles/Kg양으로 존재하고 COF말단기들은 4.3 mmoles/Kg으로 존재한다.
- <73> 실시예 4(비교예)
- <74> UV 조사가 없고 용매는 사용되는 25℃에서의 말단기들의 플루오르화 공정.
- <75> 실시예 1의 공중합체 2g 및 갈텐 LS165(끓는점 165℃을 갖는 퍼플루오로폴리에테르) 40ml가 100ml 모델반응기 안으로 공급된다. 오토클레이브는 감압되고 질소에 의해 다시 대기압으로 된다. 그 단계는 2회 반복된다. 반응기 내에서 다시 감압된 후, 순수한 불소가 0.3MPa에 도달할 때까지 공급된다.
- <76> 오토클레이브는 30시간동안 25℃에서 교반하에 방치된다.
- <77> 과잉의 불소 및 용매는 감압하에서 제거된다.
- <78> 플루오르화 말기에 잔류 COOH 말단기들은 1.1 mmoles/Kg양으로 존재하고 형성된 COF말단기들은 0.9 mmoles/Kg으로 존재한다.
- <79> 실시예 5(비교예)
- <80> EP 918,060의 실시예 4에 따른 말단기들의 플루오르화 공정
- <81> 퍼플루오로트리부틸아민용매에서의 실시예 4에서 사용된 6중량%의 공중합체 용액 90g이 100ml 모델반응기에 공급된다. 오토클레이브는 감압되고 그런 다음 질소에 의해 대기압으로 된다. 그 단계는 2회 반복된다. 반응기 내에서 다시 감압된 후, 부피비 5:1의 질소/불소 혼합물이 0.7MPa에 도달할 때까지 공급된다.
- <82> 오토클레이브는 10시간동안 195℃에서 교반하에 유지된다.
- <83> 과잉의 불소 및 용매는 감압하에서 제거된다.
- <84> 플루오르화 말기에 잔류 COOH 말단기들은 1.4 mmoles/Kg양으로 존재하고 COF말단기들은 2.5 mmoles/Kg으로 존재한다.
- <85> 실시예 6
- <86> UV광 및 용매의 존재하에서 말단기들의 플루오르화 공정.
- <87> 갈텐 D100(끓는점 100℃을 갖는 퍼플루오로폴리에테르)에서 실시예 1(비교예)에서 사용된 6중량%의 공중합체 420g이 기계교반기 및 수은증기 UV 침액램프(immersion lamp, Hanau TQ 150)가 구비된 300ml 광화학 유리반응기로 공급된다. 현존하는 산소를 제거하기 위해 1h 동안 질소가 용액안으로 공급되고, 그런 다음 부피비 1:1의 질소/불소 혼합물이 25℃에서 30h 동안 UV 조사하에서 공급된다. 반응 후 잔류 불소 및 용매는 감압을 이용하여 제거된다.
- <88> 잔류 말단기들의 전체양은 방법의 감도한계 보다 낮은 결과를 나타내고, 따라서 0.05 mmoles/Kg 중합체 이하이다.
- <89> 실시예 7
- <90> 공중합체 TFE/TTD 60/40의 제조
- <91> 탈염수 2790 ml, USP 4,864,006에서 설명된 대로 제조된 마이크로에멀션 6.67g/liter H₂O가, 오일펌프에 의해 진공이 만들어진 후 650rpm에서 작동하는 교반기를 구비한 5l AISI 316 오토클레이브에 연속하여 도입된다. 오토클레이브는 75℃까지 가열되고 이 온도에서 TTD 33.3 g/liter H₂O가 첨가된다. 오토클레이브 내부압력은 TFE 기체에 의해 1.4MPa로 되고, 연이어서 0.0925 M 포타슘퍼셀레이트 용액 210cc가 도입된다. 약 10분 후, 반응이 시작한다. 반응압력은 내부압력이 0.05MPa 감소할 때마다 중량비 TTD/TFE =1.4의 액체 TTD 및 기체 TFE를 반연속적인 방식으로 공급하여 일정하게 유지된다. 반응은 총 약 320g의 TTD를 공급한 후 정지된다. 라텍스는 배출되고 고체의 농도 15중량%을 갖는다. 그런 다음 65% w/w에서 HNO₃로 응결되고, 액체상으로부터 분리되고, 탈염수로 2회 세척되고 100h 동안 85℃, 스토브에서 건조된다.
- <92> 중합체 Tg는 약 90℃이다. 따라서, 중합체는 비정질이다. IR 분석에서 중합체는 12mmoles/kg의 극성 COOH기들의 잔류양을 함유하는 결과를 나타낸다.

- <93> 실시예 7A
- <94> UV광 및 용매의 존재하에서의 말단기들의 플루오르화 공정
- <95> 실시예 6에서 사용된 동일한 실험조건들 및 조작과정들로, 갈텐 LS165에서 농도 5.6중량%로 용해된 실시예 7의 TFE/TTD 공중합체가 플루오르화된다.
- <96> 플루오르화 34시간 후, IR 분광법에 의한 상기 방법에 의해 COOH 및 COF 말단기들의 검출가능한 피크는 더 이상 없다는 것이 입증된다.
- <97> 실시예 8
- <98> 공중합체 CTFE/TTD 75/25의 제조
- <99> 탈염수 3,300 ml, USP 4,864,006에 따라 제조된 마이크로에멀션 24g 및 TTD 490g이, 오일펌프에 의해 진공이 만들어진 후 650rpm에서 작동하는 교반기를 구비한 하스텔로이 C(Hastelloy C)에서의 5l 오토클레이브에 연속하여 도입된다. 반응기는 75℃까지 가열되고 기체 CTFE에 의해 1.4 MPa 압력이 된다. 그런 다음, 물에서의 용액 23g/포타슘퍼설페이트 liter 30ml가 도입된다. 내부압력감소가 0.025 MPa일 때, 내부압력은 CTFE의 첨가에 의해 일정하게 유지된다. 동시에 TTD 0.5g이 중합에서 반응된 CTFE의 각 그램당 공급된다. 반응의 4시간 및 8시간 후, 개시제용액의 15ml 분량(aliquots)이 오토클레이브로 도입된다. 약 11시간후, 반응은 반응가스혼합물로부터 반응기를 소개하여 정지된다: 고체 17중량%를 함유하는 라텍스가 배출된다. 라텍스는 -20℃에서 냉각, 65 중량% HNO₃로 처리하여 응결된다. 액체상으로부터 회수된 후, 탈염수로 2회 세척되고 48h 동안 90℃, 스토브에서 건조된다.
- <100> 공중합체 Tg는 약 104℃이고, 따라서 비정질이다. COOH 말단기들의 양은 7.0mmoles/kg이다.
- <101> 실시예 8A
- <102> UV광 및 용매의 존재하에서 말단기들의 플루오르화 공정
- <103> 실시예 6에서 사용된 동일한 실험조건들 및 조작과정들로, 실시예 8의 CTFE/TTD 공중합체가 플루오르화되고, 용매 갈텐 D100에서의 4중량% 용액에서 용해된다.
- <104> 플루오르화 29시간 후, IR 분광법에 의한 상기 방법에 의해 COOH 및 COF 말단기들의 검출가능한 피크는 더 이상 없다는 것이 입증된다.
- <105> 실시예 9
- <106> UV광 및 용매의 존재하에서의 말단기들의 플루오르화 공정
- <107> 실시예 6에서 사용된 동일한 실험조건들 및 조작과정들로, USP 5,883,177의 실시예 5에 따라 제조된 TFE/TTD 22/78 공중합체가 플루오르화되고, 갈텐 D100에서의 5중량% 용액에서 용해된다. 중합체는 7.0 mmoles/kg의 COOH 말단기들의 초기함량을 갖는다.
- <108> 플루오르화 13시간 후, IR 분석에 의하면 COOH말단기 1mmole/kg 중합체 및 형성된 COF 말단기들 1.4mmoles/kg 중합체가 아직 측정된다.
- <109> 플루오르화 29시간 후, IR 분석에 의해 COOH 및 COF말단기들에 의한 피크들은 검출되지 않는다.
- <110> 실시예 10(비교예)
- <111> 230℃에서 UV광 없이 용액에서의 플루오르화
- <112> 용매 갈텐 D100에 용해된 실시예 4에서 사용된 1.3중량% 공중합체 용액 90g이 100ml 모넬반응기안으로 도입된다. 오토클레이브는 감압되고 그런 다음 질소에 의해 대기압으로 회복된다. 그 단계는 2회 반복된다. 반응기 내에서 다시 감압된 후, 부피비 1:1의 질소/불소 혼합물이 압력 1.9 MPa에 도달할 때까지 반응기에 공급된다.
- <113> 오토클레이브는 12시간동안 230℃에서 교반하에 유지된다.
- <114> 과잉의 불소 및 용매는 감압하에서 제거된다.
- <115> 중합체 잔류 COOH 말단기들은 4.9 mmoles/Kg양으로 존재하고 형성된 COF말단기들은 11 mmoles/Kg으로 존재한다.

- <116> 실시예 11(비교예)
- <117> 용매없이 UV광의 존재하에서의 말단기의 플루오르화 공정
- <118> 실시예 1에서 사용된 공중합체 14g이 20cc 석영유리병(quartz phial)으로 옮겨진다. 현존하는 산소를 제거하기 위해 1h 동안 질소가 반응기에 공급되고, 그런 다음 순수한 불소가 반응기 외부에 위치한 램프에서 발광되는 UV 조사의 존재하에서 20℃에서 25h 동안 공급된다. 반응 후 잔류 불소 및 용매는 감압하에서 제거된다.
- <119> 플루오르화 말기에 잔류 COOH 말단기가 1.6 mmoles/Kg의 양으로 존재하고 COF 말단기가 2.4 mmoles/Kg 존재한다.
- <120> 실시예 12
- <121> UV 분광법에 의한 투과도(transmittance) 측정
- <122> 초기함량이 7.0mmoles/kg인 COOH말단기들을 갖는 농도가 10중량%인 실시예 9에서 사용된 공중합체의 용액이 0.2 마이크로미터 다공성 격벽에 의해 여과되고 캐스팅에 의해 막으로 변형되어 두께가 20마이크론인 막이 얻어진다.
- <123> 막 투과도는 UV-비저블 퍼킨엘머 램다 2 스펙트로미터에 의해 800 내지 200 nm의 범위에서 측정된다.
- <124> 200 nm에서의 투과도값은 79.3%이다. 다른 막 표본이 제조되는데, 동일한 기술을 이용하여 이전 것과 동일한 두께를 갖는, 실시예 9의 부분적으로 플루오르화된 공중합체(플루오르화 시간 13시간)을 이용한다. 200nm에서의 막 투과도는 89%이다.
- <125> 실시예 9의 완전히 플루오르화된 공중합체 표본에 대한 반복된 분석은 투과도 95%이상을 제공한다.

발명의 효과

- <126> 상술한 구성의 본 발명에 의한 비정질 (피)플루오르화 중합체는, 이온말단기, 특히 COF, COOH, 그들의 에스테르들, 염들 또는 아미드유도체들이 실제적으로 없어, 광학적 특성이 개선되고 마이크로리소그래피 분야에서 적절하게 사용될 수 있다.