

(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2004-315822

(P2004-315822A)

(43) 公開日 平成16年11月11日(2004. 11. 11)

(51) Int.Cl.⁷

C08F 34/02

G03F 1/14

H01L 21/027

// G03F 7/11

F I

C08F 34/02

G03F 1/14

H01L 21/30

G03F 7/11

J

575

501

テーマコード (参考)

2H025

2H095

4J100

5F046

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2004-117951 (P2004-117951)

(22) 出願日 平成16年4月13日 (2004. 4. 13)

(31) 優先権主張番号 M12003A000773

(32) 優先日 平成15年4月15日 (2003. 4. 15)

(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. ビー. 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 - MIL

ANO, Italy

(74) 代理人 100065248

弁理士 野河 信太郎

(72) 発明者 ヴィンセンゾ アルセッラ

イタリア、ミラノ、20014 ナーヴィ

アノ、ヴィア ジョバンニ トゥエンティ

ーサード、21

最終頁に続く

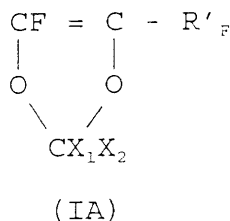
(54) 【発明の名称】 非晶質パーフルオロ化ポリマー

(57) 【要約】

【課題】フルオロポリマーが50%より高い、好ましくは55%より高い、波長157 nmにおける透過率と、波長157 nmにおいて透明フィルムを製造するために適した機械的特性を有する、マイクロリソグラフィでの使用のための非晶質パーフルオロ化ポリマーを入手可能とする。

【解決手段】パーフルオロ化ポリマーが不安定なイオン性末端基COF、COOHまたはそれらのアミド誘導体、エステルもしくは塩を有さず、該ポリマーが式：

【化1】



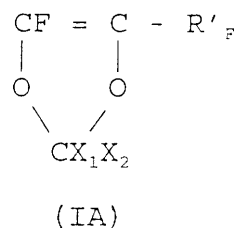
(式中、R'_FはR_FまたはOR_F(ここで、R_Fは1～5個の炭素原子を有するパーフルオロアルキル基である)に等しく；X₁およびX₂は互いに同一または異なって、FまたはCF₃である)のパーフルオロジオキソールから誘導される環状単位からつくられ、該ポリマーが、任意に酸素原子を含有するパーフルオロ化コモノマーから誘導される単位

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

パーフルオロ化ポリマーが不安定なイオン性末端基を全く有さず、
該ポリマーが式：

【化 1】



10

(式中、 R'_{F} は R_{F} または OR_{F} (ここで、 R_{F} は1~5個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐鎖のパーフルオロアルキル基である)に等しく； X_1 および X_2 は互いに同一または異なって、Fまたは CF_3 である)のパーフルオロジオキソールから誘導される環状単位からつくられ、
該ポリマーが、少なくとも1つのエチレンタイプの不飽和を含有し、任意に酸素原子を含有するパーフルオロ化コモノマーから誘導される単位を任意に含み、
該ポリマー中において、式(IA)のパーフルオロジオキソールから誘導される環状単位が、
95モル%であり、

20

該イオン性末端基がニコレット(登録商標)ネクススFT-IR装置(256スキャン、解像度 2 cm^{-1})によるフーリエ変換IR分光法を用いて次の方法：

直径5 mmおよび厚さ50~300ミクロンを有する、焼結ポリマーの粉末ペレット(1.75~10.5 mgのポリマー)で、まず 4000 cm^{-1} ~ 400 cm^{-1} のスキャンを行い、次いでペレットをアンモニア蒸気で飽和した環境に12時間移し；

この期間の最後に、最初のIRスペクトルと同じ条件下でIRスペクトルを記録し；

未処理の試験片に関するスペクトル(開始スペクトル)のシグナルから、アンモニア蒸気への曝露後の試験片のスペクトルの対応するシグナルを減ずることにより2つのスペクトルを合成することにより、次の式：

【数 1】

30

”差スペクトル”

[ペレット重量(g) / ペレット面積(cm^2)]

により標準化される「差」スペクトルを描き、アンモニア蒸気との反応後の COOH および COF 末端基(末端基がこの反応物とともに検出可能なピークを生じさせる)に関する吸光度を測定し；

エム・ピアンからの刊行物(「エンドグループスインプルオロポリマーズ」、ジャーナル・オブ・フルオライン・ケミストリー、第95巻(1999)、第71~84頁、本明細書中に参照として組み込まれる)の第73頁の表1に報告された吸光係数を用いることにより、吸光度をミリモル/kg-ポリマーに変換し；

40

得られた値が、ポリマーkg当たりの極性末端基ミリモルとしての残存極性末端基の濃度を示し；

ポリマーにおいて、 COOH 基(波長 $3600\sim 3500$ 、 $1820\sim 1770\text{ cm}^{-1}$)および/または COF 基($1900\sim 1830\text{ cm}^{-1}$)に関するスペクトルピークが検出不可能である

により測定されたものである、

波長157 nmにおける透明フィルムを製造するための非晶質パーフルオロ化ポリマーの使用。

【請求項 2】

不安定なイオン性末端基が、 COF 、 COOH またはそれらのアミド誘導体、エステルもしくは

50

は塩である、請求項1に記載の使用。

【請求項3】

パーフルオロジオキソールの式(IA)において、 $R'_F = OCF_3$ であり、 $X_1 = X_2 = F$ である、請求項1または2に記載の使用。

【請求項4】

非晶質パーフルオロ化ポリマーにおいて使用可能な任意のコモノマーが、次の：

- テトラフルオロエチレン(TFE)、ヘキサフルオロプロペン(HFP)のような $C_2 \sim C_8$ パーフルオロオレフィン；
- $CF_2=CFOR_f$ パーフルオロアルキルビニルエーテル(PAVE) (式中、 R_f は $C_1 \sim C_6$ パーフルオロアルキル、例えば CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7 である)；
- $CF_2=CFOX$ パーフルオロ-オキシアルキルビニルエーテル(式中、 X は、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルまたは $C_1 \sim C_{12}$ オキシアルキルまたは1つ以上のエーテル基を有する $C_1 \sim C_{12}$ (パー)フルオロ-オキシアルキル、例えばパーフルオロ-2-プロポキシ-プロピルである)；
- パーフルオロジオキソール(ここで、式(IA)において、 $R'_F = F$ であり； X_1 および X_2 は互いに同一または異なって、 F または CF_3 から選択され、好ましくは $X_1 = X_2 = F$ である)；
- 一般式 $CFX_{A1}=CX_{A1}OCF_2OR_{A1}$ (A-I)

(式中：

- R_{A1} は、直鎖もしくは分岐鎖の $C_2 \sim C_6$ パーフルオロアルキル基、または1～3個の酸素原子を有する $C_5 \sim C_6$ の環状もしくは $C_2 \sim C_6$ の直鎖もしくは分岐鎖のパーフルオロオキシアルキル基であり； R_{A1} は次の：Cl、BrおよびIから選択される、同一または異なる1～2個の原子を任意に含有することができ；

- $X_{A1} = F$ である)、

一般式 $CF_2=CFOCF_2OCF_2CF_2OY_{A1}$ (A-II)

(式中、 $Y_{A1} = F$ または CF_3 である)

のパーフルオロビニルエーテル(MOVE)、特に(MOVE I) $CF_2=CFOCF_2OCF_2CF_3$ および(MOVE II) $CF_2=CFOCF_2OCF_2CF_2OCF_3$ が好ましい

の1つ以上から選択される、請求項1～3のいずれか1項に記載の使用。

【請求項5】

ポリマーが、式(IA) (式中、 $R'_F = OCF_3$ であり、 $X_1 = X_2 = F$ である)のパーフルオロジオキソールのホモポリマーである、請求項1～4のいずれか1項に記載の使用。

【請求項6】

フィルムが、パーフルオロ化溶剤中の請求項1～5のいずれか1項に記載の非晶質パーフルオロ化ポリマーの溶液から出発して、流延、スピンコーティングまたは他の通常の方法によりつくられる、請求項1～5のいずれか1項に記載の使用。

【請求項7】

ポリマー溶液に用いられるパーフルオロ化溶剤が、次の：例えばガルデン(登録商標) L S165のような、好ましくは沸点が200 より低いパーフルオロアルカンおよびパーフルオロポリエーテル；ならびに第3級パーフルオロアミンなどの群より選択される、請求項6に記載の使用。

【請求項8】

溶剤として、鎖中に繰返し単位(OCF_2)および(OCF_2CF_2)を含有する直鎖構造を有するパーフルオロポリエーテルを用いる、請求項6または7に記載の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、波長157 nmにおいて50%より高い、好ましくは55%より高い透過率を有し、本明細書中の下記に報告される方法により決定される不安定な末端基、特にCOF、COOHまたはそれらの対応するエステル、塩もしくはアミド誘導体を有さない、非晶質パーフルオロ化ポリマーに関する。

【0002】

10

20

30

40

50

より詳しくは、本発明は特定の環状パーフルオロ化構造を持つ非晶質パーフルオロ化ポリマーに関する。上記のように波長157 nmにおける高い透過率を特徴とする該ポリマーは、157 nmでのマイクロリソグラフィ技術による半導体製造における保護フィルムに用いることができる。

【背景技術】

【0003】

マイクロリソグラフィでの使用で用いられる非晶質パーフルオロ化ポリマーは、特に248 nmおよび193 nmの入射光の波長について、あり得る吸収が最低でなければならない。157 nmでの透明フィルムも、より小さいチップおよび情報密度を得るのに要求される。

【0004】

公知の非晶質パーフルオロ化ポリマーは、248 nmにおいて良好な透明性を示し、それらのうちのあるものは193 nmにおいても良好な透明性を示す。しかしながら、157 nmの波長においては、高い吸収を示すので、該ポリマーを使用することができない。157 nmにおいて透明なフッ素化ポリマーは現在知られておらず、市場で入手可能ではない。

【0005】

非晶質パーフルオロ化ポリマーは、一般に、広い波長範囲における高い透過率を特徴とするが、200 nmより低い波長における透過率は高くない。これは、主に、当該技術の公知の方法により得られる非晶質のフルオロポリマーが、200 nmより低い波長における透過率が不十分なフルオロポリマー性組成物であるという事実による。さらに、200 nmより低い波長における使用のための非晶質パーフルオロ化ポリマーは、200 nmより低い波長において非晶質のフルオロ化ポリマーの透明性を減少させ、これらの波長において吸収する、主にC0F、C00Hタイプの不安定なイオン性末端基を、あり得る最低の量で含有しなければならない。

【0006】

上記不安定なイオン性末端基の残存量を減少させるかまたは中和させる種々の方法が、当該技術で知られている。しかしながらこれらは、特にC0FおよびC00H末端基に関して、イオン性末端基を実質的に除去することを許容するものではない。

ポリマー中の酸末端基を中和するのに用いられる方法の一つは、フッ素化である：フッ素化剤は、通常、元素状フッ素であるが、他のフッ素化剤も用いられる。

【0007】

ポリマーは、米国特許第4,743,658号に記載のように固体形態において(特許文献1)、または欧州特許第919 060号に記載のようにフッ素化に安定な溶剤に溶解して(特許文献2)、フッ素化することができる。処理は、高い温度、特に200 °Cのレベルで、不活性ガスで希釈したフッ素を用いて行われる。フッ素化の前に、アミンまたは第3級アルコールを用いて末端基の予備処理を行い、その後のフッ素化を促進することができる。温度は75 °C ~ 200 °Cの範囲であり、ポリマーのTgより低くなければならない。国際公開第89/12240号および米国特許第4,966,435号参照(特許文献3および4)。

従来技術のこれらの方法により、上述したように、不安定なイオン性末端基の減少が得られるが、その完全な除去を得ることはできない。

【0008】

本出願人による欧州特許出願第1 256 591号明細書(特許文献5)には、本明細書の下記の分析方法を用いることによる、イオン性末端基、特にC0F、C00H、それらのエステル、塩またはアミド誘導体を実質的に有さないパーフルオロ化非晶質ポリマーが記載されている。実施例には、200 nmの波長において95%より高い透過率の値を有するポリマーが記載されているが、157 nmにおける透過率の値は報告されていない。さらに、157 nmにおける高い透過率を有するフルオロポリマーの選択を示唆し得る記載もない。

【0009】

波長157 nmにおける透明フィルムを製造するための非晶質パーフルオロ化ポリマーに要求される、他の必須の特徴は、ポリマーがこれらの製品の製造を許容するのに十分な機械的特性を有することである。

10

20

30

40

50

- 【特許文献1】米国特許第4,743,658号明細書
 【特許文献2】欧州特許第919 060号明細書
 【特許文献3】国際公開第89/12240号パンフレット
 【特許文献4】米国特許第4,966,435号明細書
 【特許文献5】欧州特許出願第1 256 591号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

フルオロポリマーが50%より高い、好ましくは55%より高い157 nmにおける透過率と、157 nmにおいて透明フィルムを製造するために適した機械的特性を有する、マイクロリソグラフィでの使用のための非晶質パーフルオロ化ポリマーが入手可能となることへの必要性があった。

【0011】

本発明者らは、予期しないことに、また驚くべきことに、上記の技術的問題を解決する、非晶質パーフルオロポリマーの特定の種類を見出した。

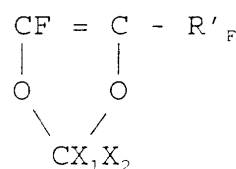
【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明の目的は、パーフルオロ化ポリマーが不安定なイオン性末端基であるCOF、COOHまたはそれらのアミン誘導体、エステルもしくは塩を全く有さず、該ポリマーが式：

【0013】

【化1】



(IA)

【0014】

(式中、R'_FはR_FまたはOR_F(ここで、R_Fは1~5個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐鎖のパーフルオロアルキル基である)に等しく、好ましくはR'_F = OCF₃である；X₁およびX₂は互いに同一または異なって、FまたはCF₃であり、好ましくはX₁ = X₂ = Fである)のパーフルオロジオキソールから誘導される環状単位からつくられ、

該ポリマーが、少なくとも1つのエチレンタイプの不飽和を含有し、任意に酸素原子を含有するパーフルオロ化モノマーから誘導される単位を任意に含み、

該環状単位が、95モル%、より好ましくは>97モル%、さらにより好ましくは100モル%である、波長157 nmにおいて透明フィルムを製造するための非晶質のパーフルオロ化ポリマーの使用である。

【0015】

本発明において用いられる非晶質パーフルオロ化ポリマーは、次の特性：

- ASTM 3418 (DSC)法に準拠して測定されるT_gが180 ~ 195、好ましくは190 ~ 192である；

- ASTM D 2857-87法に準拠してパーフルオロヘプタン(ガルデン(Galden)(登録商標)D 80)中で30の温度で測定される固有粘度が、13 cc/gより高く、通常は100 cc/gまでである；

の組み合わせを示す。

【0016】

本発明の非晶質パーフルオロ化ポリマーにおいては、不安定なイオン性末端基は、本明

細書の下記の分析方法を用いることにより検出不可能である。

不安定なイオン性末端基が全く存在しないことを測定する分析方法は、直径5 mmおよび厚さ50~300ミクロンを有する、焼結ポリマーの粉末ペレット(1.75~10.5 mgのポリマー)で、まず4000 cm^{-1} ~ 400 cm^{-1} のスキャンを行い、次いでペレットをアンモニア蒸気で飽和した環境に12時間保持し、次いで最初のIRスペクトルと同じ条件下でIRスペクトルを記録し；未処理の試験片に関するスペクトル(開始スペクトル)のシグナルから、アンモニア蒸気への曝露後の試験片のスペクトルの対応するシグナルを減ずることにより2つのスペクトルを合成することにより、次の式：

【0017】

【数1】

"差スペクトル"

[ペレット重量(g) / ペレット面積 (cm^2)]

10

【0018】

により標準化される「差」スペクトルを得、アンモニア蒸気との反応後のCOOHおよびCOF末端基(末端基がこの反応物とともに検出可能なピークを生じさせる)に関する吸光度を測定し；

エム・ピアンカ(M. Pianca)らの刊行物(「エンドグループスインプルオロポリマーズ」("End groups in fluoropolymers")、ジャーナル・オブ・フルオライン・ケミストリー(J. Fluorine Chem.)、第95巻(1999)、第71~84頁、本明細書中に参照として組み込まれる)の第73頁の表1に報告された吸光係数を用いることにより、吸光度をミリモル(mmole)/kg-ポリマーに変換し；

得られた値が、ポリマーkg当たりの極性末端基ミリモルでの残存極性末端基の濃度を示す；

により決定されたものであり、

ポリマーにおいて、COOH基(波長3600~3500、1820~1770 cm^{-1})および/またはCOF基(1900~1830 cm^{-1})に関するスペクトルピークが検出不可能である、

ニコレット(Nicolet (登録商標))ネクサス(Nexus) FT-IR装置(256スキャン、解像度2 cm^{-1})によるフーリエ変換IR分光法により行われる。

【0019】

本発明による(コ)ポリマーのスペクトルは、上述した波長範囲に対応して、IRスペクトルのベースラインの凹凸から区別可能なピークを示さない。

本明細書において用いられるイオン性末端基の分析方法は、各末端基の量を、0.05 ミリモル/Kg-ポリマーである下限まで測定することを許容する；本発明のパーフルオロ化非晶質ポリマーの場合、上述したように、IRスペクトルは、ベースラインの凹凸から区別可能なピークを示さない。

【0020】

本発明者らは、予期せぬことに、上記のフッ素化方法に供した後のTTD 95モル%である従来技術(米国特許第5,495,028号および米国特許第5,883,477号)のTTDホモポリマーおよびTTDコポリマーの場合、上記の方法に従ってIRスペクトルが得られ、-COOHおよび/または-COF基に相当するピークが完全に消滅していないことを示すことを見出した(比較例参照)。

言い換えると、従来技術の上記コポリマーのスペクトルは、フッ素化後に、方法の感度の限界より低い(0.05ミリモル/Kg)ので定量化できないが、ベースラインの凹凸からははっきりと明確であり区別できる残存ピークを示す。

【0021】

パーフルオロジオキソールの式(IA)において、 $R'_F = \text{OCF}_3$ であり、 $X_1 = X_2 = F$ であることが好ましい。このようなパーフルオロジオキソールを、TTDという。

【0022】

50

本発明の非晶質パーフルオロ化コポリマーにおいて用いることができる任意のコモノマーは、例えば次の：

- テトラフルオロエチレン (TFE)、ヘキサフルオロプロペン (HFP) のような $C_2 \sim C_8$ パーフルオロオレフィン；
- $CF_2=CFOR_f$ パーフルオロアルキルビニルエーテル (PAVE) (式中、 R_f は $C_1 \sim C_6$ パーフルオロアルキル、例えば CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7 である)；
- $CF_2=CFOX$ パーフルオロ-オキシアルキルビニルエーテル (式中、 X は、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルまたは $C_1 \sim C_{12}$ オキシアルキルまたは1つ以上のエーテル基を有する $C_1 \sim C_{12}$ (パー)フルオロ-オキシアルキル、例えばパーフルオロ-2-プロポキシ-プロピルである)；
- パーフルオロジオキソール (ここで、式 (IA) において、 $R'_F = F$ であり； X_1 および X_2 は互いに同一または異なって、 F または R_F から選択され、好ましくは $X_1 = X_2 = F$ である)；
- 一般式 $CFX_{A1}=CX_{A1}OCF_2OR_{A1}$ (A-I)

(式中：

- R_{A1} は、直鎖もしくは分岐鎖の $C_2 \sim C_6$ パーフルオロアルキル基、または1～3個の酸素原子を有する $C_5 \sim C_6$ の環状もしくは $C_2 \sim C_6$ の直鎖もしくは分岐鎖のパーフルオロオキシアルキル基であり； R_{A1} は次の：Cl、BrおよびIから選択される、同一または異なる1～2個の原子を任意に含有することができ；

- $X_{A1} = F$

である)

のパーフルオロビニルエーテル (MOVE)、特に化合物 (MOVE I) $CF_2=CFOCF_2OCF_2CF_3$ および (MOVE II) $CF_2=CFOCF_2OCF_2CF_2OCF_3$ が好ましいの1つ以上である。

好ましくは、式 (IA) (式中、 $R'_F = OCF_3$ であり、 $X_1 = X_2 = F$ である) のパーフルオロジオキソールのホモポリマーを用いる。

【0023】

式 (IA) のジオキソールのホモポリマーおよびコポリマーは、反応混合物が金属表面と接触しない重合工程と、それに続く、不安定なイオン性末端基を除去する、フッ素化溶剤の溶液中でのフッ素化を含む方法により製造される。

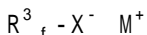
重合方法は、エマルジョン、懸濁またはマイクロエマルジョン中で行うことができ、反応温度が60より低く、好ましくは30～50であり、上述のように、用いる反応器中で反応混合物が金属表面と接触しないことを特徴とする。

ラジカル開始剤は、例えば、鉄(II)、銅(II)もしくは銀の塩または他の容易に酸化され得る金属と任意に組み合わせた、アルカリまたは過硫酸アンモニウム、スーパーホスフェート、パーボレートもしくはパーカーボネートである。

【0024】

エマルジョン重合を用いる場合、反応媒質中には、アニオン、カチオン、ノニオン、水素化またはフッ素化界面活性剤が通常存在し、フッ素化界面活性剤が特に好ましい。

フッ素化界面活性剤のうち、式：



(式中、 R^3_f は $C_5 \sim C_{16}$ の (パー)フルオロアルキル鎖または (パー)フルオロポリオキシアルキル鎖であり、 X^- は $-COO^-$ または $-SO_3^-$ であり、 M^+ は H^+ 、 NH_4^+ およびアルカリ金属イオンから選択される) を有するアニオン界面活性剤が特に好ましい。最もよく用いられるもののうち、次のものが挙げられる：アンモニウムパーフルオロオクタノエート、1つ以上のカルボキシ基を末端に有する (パー)フルオロポリオキシアルキレンなど。米国特許第4,990,283号および米国特許第4,864,006号参照。

【0025】

懸濁重合を用いる場合、懸濁剤としては、ポリビニルアルコール、例えばメチルセルロースのようなアルキルセルロース、ノニオンフッ素化界面活性剤が用いられる。

好ましくは、米国特許第4,789,717号および米国特許第4,864,006号に従って、(パー)フルオロポリオキシアルキレンのマイクロエマルジョン重合を用いる。

10

20

30

40

50

重合方法においては、連鎖移動剤を任意に用いることもできる。

【0026】

重合反応器は、ガラスによりまたはエナメル、フッ素化ポリマー、好ましくはパーフルオロ化ポリマー、特にPTFE、MFA、PFA、FEP、PCTFEのような不活性材料により内部を被覆されることが好ましい。

完全にガラスの反応器を用いることもできる。

【0027】

出願人により行われた試験は、フルオロポリマーの製造に通常用いられる、例えばスチール、特にハステロイ(登録商標)およびAISI 316のような金属材料の反応器を用いることにより、良好な機械的特性を有し、それによりマイクロリソグラフィでの使用のためのフィルム

10

【0028】

したがって特に95モル%以上のTTD含量を有するTTDコポリマーを製造する場合、上記の特性の組み合わせを有するTTDポリマーのスチール反応器中におけるマイクロエマルジョン重合による製造を行うことができない。

上記の重合方法により、高い変換率、90%より高いものさえ得られる。定量的な変換率を得ることもできる。また、未反応のモノマーを回収して再利用することができる。

【0029】

20

上述したように、上記の方法により得られる本発明のポリマーは、マイクロリソグラフィでの使用のために適切な機械的特性を示す。

特に、本発明のポリマーを用いて製造されたフィルムは、それがつくられた支持体から破損することなく分離することができる。さらに、ASTM D 638法に準拠して測定された機械的特性は良好である：弾性率は1000 MPaより高く、破断点応力は20 MPaより高い。従来技術に従って製造された式(IA)のジオキソールベースのポリマーは、得られた試験片が脆く、試験条件下に耐性がないので、上記の方法に準拠した機械的特性の測定を許容しない。

したがって、これらの従来技術のポリマーは、波長157 nmにおける不十分な透明性を有することの他にも、本発明による使用のためには不適切な機械的特性を有する。

30

【0030】

非晶質パーフルオロ化ポリマーの溶液中でのフッ素化工程は、200~500 nmの波長をもつUV放射の存在下で、フッ素化に不活性な溶剤の溶液中に、ポリマーを任意に不活性ガスと混合した元素状フッ素で処理することにより行われ、100より低い温度において、10時間、好ましくは20時間から60時間までの反応時間の間で行う。

【0031】

用いる放射は、200~500 nmの範囲の波長を有し、例えばHanau TQ 150水銀蒸気ランプから照射される。

フッ素化温度は、0~+100 の範囲が好ましく、+20 ~+50 がより好ましい。

パーフルオロ化溶剤中のポリマー濃度は、1~10重量%に包含されることが好ましい。

40

フッ素化において用いることができるパーフルオロ化溶剤は、例えばガルデン(登録商標) LS165のような、好ましくは200より低い沸点をもつパーフルオロアルカン、パーフルオロポリエーテル；第3級パーフルオロアミンなどである。

【0032】

イオン性末端基を除去するフッ素化方法に続いて、反応混合物からサンプルを取り出し、上記の方法を用いてIR分光法により末端基の存在を分析する。COOH基(3600~3500 cm^{-1} 、1820~1770 cm^{-1})および/またはCOF基(1900~1830 cm^{-1})に関するピークがもはや検出可能でなくなったときに、方法を終了する。

【0033】

予期せぬことに、本発明の方法により、式(IA)の1つ以上のパーフルオロジオキソール

50

から誘導される環状単位を含有する非晶質パーフルオロ化ポリマーが得られ、該ポリマーはリソグラフィの使用に要求されるような、157 nmの波長における高い透過率を有する。

【0034】

本発明者らは、予期せぬことに、また驚くべきことに、上記の方法を用いることにより、特に波長157 nmにおいて、マイクロリソグラフィのための保護薄膜の製造のために適切な機械的特性を示すフィルムおよび薄膜を製造することが可能であることを見出した。

米国特許第5,498,682号および米国特許第5,883,177号に記載の方法を重合に用いた場合、得られるコポリマーおよびホモポリマーは、上記のようにフッ素化に供して、不安定なイオン性末端基の完全な除去を示さない；実際、それらは、次の波長範囲においてピークを示す： $3600 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1820 \sim 1770 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1900 \sim 1830 \text{ cm}^{-1}$ 。該ピークは、従来技術のポリマーを実質的に極性末端基を有さないものとするが、波長157 nmにおける使用にはまだ適さない。

10

【0035】

本発明者らは、上記の2つの特許に従って製造したコポリマーは、フッ素化後に、方法の感度限界(0.05ミリモル/Kg)より低いために定量化されないが、明らかに認識できてベースラインの凹凸から区別し得る残存ピークを示すことを見出している。パーフルオロポリマーにおいて式(IA)のパーフルオロジオキソールの含量を増加させることにより、これらのピークはさらにより区別可能となる。

【0036】

本発明の方法により得られる非晶質パーフルオロ化ポリマーは、波長157 nmにおける高い透過率と組み合わせて、良好な機械的特性を示す。この特性の特定の組み合わせは、これらのポリマーを、マイクロリソグラフィでの使用のための薄膜または保護フィルムの製造に適したものとする。

20

【0037】

さらに本発明の方法により、ポリマーは、金属の汚染がなくなることが見出された。これは、波長157 nmにおけるマイクロリソグラフィの典型的な照射条件下での高いフィルム耐性を得る利点を示す。

【0038】

透明薄膜または保護フィルムは、パーフルオロ化溶剤中の非晶質パーフルオロ化ポリマーの溶液から出発して、流延、スピンコーティングまたは他の通常の方法により塗布される。

30

用いられる溶剤は、次から選択される：例えばガルデン(登録商標) LS165のような、好ましくは沸点が200 °より低いパーフルオロアルカンおよびパーフルオロポリエーテル；ならびに第3級パーフルオロアミンなどである。

上記の溶剤のうち、鎖中に繰返し単位(OCF_2)および(OCF_2CF_2)を含有する直鎖構造を有するパーフルオロポリエーテルが特に好ましい。

上記溶剤中のポリマー濃度は、1～10%である。

【0039】

本発明のポリマーは、157 nmより高い波長、特に193および248 nmであっても用いることができ、したがって異なる波長を用いる種々のマイクロリソグラフィ技術のための単一の高分子材料を入手可能とする。

40

本発明のポリマーは、マイクロリソグラフィ方法におけるUV照射に耐えるものである。その代わりに非パーフルオロ化ポリマーは、使用および157 nmにおける透明薄膜の製造に適切ではない。

【0040】

以下の実施例は本発明を説明するものであり、その範囲を限定するものではない。

実施例

ポリマーT_gの測定

T_gは、ASTM 3418法に準拠して測定する。

固有粘度の測定

50

固有粘度は、ASTM D 2857-87法に準拠して、パーフルオロヘプタン(ガルデン(登録商標) D80)中に30 において測定する。

【0041】

イオン性末端基が存在しないことを確認するIR分光法

IR分光法は、ニコレット(登録商標)ネクススFT-IR装置(256スキャン、解像度 2 cm^{-1})によるフーリエ変換を用いて、直径5 mmおよび厚さ50~300ミクロンを有する、焼結ポリマーの粉末ペレット(1.75~10.5 mgのポリマー)を用い、まず 4000 cm^{-1} ~ 400 cm^{-1} のスキャンを行い、次いでペレットをアンモニア蒸気で飽和した環境に12時間保持し、次いで最初のIRスペクトルと同じ条件下でIRスペクトルを記録し；未処理の試験片に関するスペクトル(開始スペクトル)のシグナルから、アンモニア蒸気への曝露後の試験片のスペクトルの対応するシグナルを減ずることにより2つのスペクトルを合成することにより、次の式：

【0042】

【数2】

”差スペクトル”

[ペレット重量(g) / ペレット面積 (cm^2)]

【0043】

により標準化される「差」スペクトルを得、アンモニア蒸気との反応後のCOOHおよびCOF末端基(末端基がこの反応物とともに検出可能なピークを生じさせる)に関する吸光度を測定し；

エム・ピアンからの刊行物(「エンドグループスインプルフルオロポリマーズ」、ジャーナル・オブ・フルオライン・ケミストリー、第95巻(1999)、第71~84頁、本明細書中に参照として組み込まれる)の第73頁の表1に報告された吸光係数を用いることにより、吸光度をミリモル/kg-ポリマーに変換し；得られた値が、ポリマーkg当たりの極性末端基ミリモルとしての残存極性末端基の濃度を示す

ことにより行う。

【0044】

波長157 nmにおける透過率の測定

10重量%のコポリマー溶液を0.2ミクロンの多孔性の隔壁でろ過し、流延によりフィルムにして、20ミクロンの厚さを有するフィルムを得る。

フィルムの透過性は、UV-可視パーキンエルマーラムダ2分光計により157 nmで測定する。

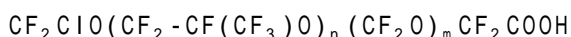
【0045】

実施例1(比較)

AISI 316反応器を用いた、75 の温度でのコポリマーの製造：TFE/ TTD = 20/ 80

650 rpmで作動する攪拌機を備えた5リットルのAISI 316オートクレーブに、油ポンプにより真空にした後、脱イオン水2790 mlと、

- 平均分子量600を有する、式：

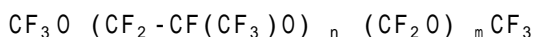


(式中、 $n/m = 10$ である)の、酸末端基を有するパーフルオロポリオキシアルキレン7.5 ml；

- 30容量%の NH_3 水溶液7.5 ml；

- 脱イオン水15 ml；

- 平均分子量450を有する、式：



(式中、 $n/m = 20$ である)のガルデン(登録商標) D02 4.5 ml

を混合することにより得られたマイクロエマルジョン6.67 g/ L- H_2O を連続して導入する。

【0046】

オートクレーブを75 に加熱し、この温度にてTTD 33.3 g/L-H₂Oを添加する。オートクレーブの内部の圧力を、TFEガスにより1.4 MPaにする。続いて0.0925Mの過硫酸カリウム210 mlを導入する。約10分後に反応が開始する。反応圧力は、内圧が0.05MPa低下する毎に、TTD/TFEの重量比が1.4にある液状TTDおよび気体状TFEを半連続的に供給することにより一定に維持する。約320 gの全てのTTDを供給した後に反応を終了する。ラテックスを脱気して、固形分濃度15重量%を得る。これに65% w/wのHNO₃を添加することにより凝固させ、ポリマーを水相から分離し、脱イオン水で2回洗浄し、85 の乾燥機で100時間乾燥させる。

【0047】

ポリマーのT_gは約134.7 であり、TFE/TTDがモル比で20/80の組成に相当する。パーフルオロヘプタン(ガルデン(登録商標) D80)中に30 で測定した固有粘度は、36.6 cc/gである。IR分析により、ポリマーは6ミリモル/Kgの、不安定なイオン性基であるCOOHの残存量を含有する。

10

【0048】

実施例1A (比較)

実施例1 (比較)で得られたコポリマーの不安定なイオン性基のフッ素化

パーフルオロ化溶剤ガルデン(登録商標) D100 (沸点100 をもつパーフルオロポリエーテル)中に、実施例1 (比較)で得られたコポリマーを5重量%で溶解した溶液420 gを、機械式攪拌機および浸漬型水銀蒸気UVランプ(Hanau TQ 150)を備えた300 mlの光化学ガラス反応器に導入する。存在する酸素を除去するために、溶液中に窒素を1時間供給し、次いで窒素/フッ素の容量比が1:1の混合物を、UV放射の存在下に25 で30時間供給する。反応後、残存フッ素および溶剤を減圧により除去する。

20

【0049】

13時間のフッ素化後、IR分析により、反応により形成された1ミリモル/kgの残存COOH末端基および1.4 ミリモル/kgのCOF末端基がまだ見出される。

29時間のフッ素化後、IR分析により、COOHおよびCOF末端基の特徴であるピークを定量することができない。

しかしながら、スペクトルは、吸光度のスケールを拡大しなくても、-COOH基に関する3600~3500および1820~1770 cm⁻¹ならびに-COF基に関する1900~1830 cm⁻¹の波長範囲に対応して、ベースラインから区別することができるピークを示す。

30

157 nmにおける透過率測定： 5%

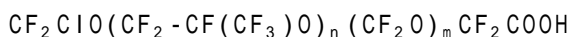
【0050】

実施例2

TFE/TTDのモル比が3/97のコポリマーの製造

磁気式攪拌機を備えた1リットルのオートクレーブに、油ポンプにより真空にした後、脱イオン水350 mlと、

- 平均分子量600を有する、式：



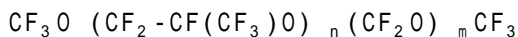
(式中、n/m = 10である)の、酸末端基を有するパーフルオロポリオキシアルキレン1.486 ml；

40

- 30容量%のNH₃水溶液1.486 ml；

- 脱イオン水2.973 ml；

- 平均分子量450を有する、式：



(式中、n/m = 20である)のガルデン(登録商標) D02 9.054 ml

を混合することにより得られたマイクロエマルジョン15 mlを連続して導入する。

【0051】

TTD 174 gを添加する。0.72 g に等しい0.03 MPaの気体状TFEを反応器に導入する。続いて過硫酸アンモニウム0.1 gを導入する。オートクレーブを50 に加熱する。反応を12時間後に終了する。ラテックスを脱気する。これに硫酸アルミニウムを添加することによ

50

り凝固させ、ポリマーを水相から分離し、脱イオン水で2回洗浄し、120 の乾燥機で16時間乾燥させる。

ポリマーのT_gは約184.5 である。パーフルオロヘプタン(ガルデン(登録商標)D80)中に30 で測定した固有粘度は、22 cc/gである。IR分析により、ポリマーは6ミリモル/Kgの、不安定なイオン性基であるCOOHの残存量を含有する。

【0052】

実施例2A

UV光および溶剤の存在下での実施例2で得られたコポリマーの末端基のフッ素化

実施例2で得られたコポリマーを用いること以外は実施例1A(比較)を繰り返す。

上記のようにして測定したIRスペクトルは、グラウンドノイズによるベースラインの振動がよく見えるまで吸光度のスケールを拡大しても、-COOH基に関する3600~3500および1820~1770 cm⁻¹ならびに-COF基に関する1900~1830 cm⁻¹の波長範囲に対応して、ベースラインから検出できるピークを示さない。

157 nmにおける透過率値：>50%

【0053】

実施例3(比較)

実施例1(比較)の方法を用いた、TFE/TTDのモル比が3/97であるコポリマーの製造

オートクレーブに0.03 MPaのTFEを導入し、バッチ式で進行しながら、実施例1(比較)のように操作する。

ポリマーのT_gは約155 である。パーフルオロヘプタン(ガルデン(登録商標)D80)中に30 で測定した固有粘度は、7 cc/gである。IR分析により、ポリマーは残存の、分析的に検出可能な量の不安定なイオン性基であるCOOHを含有する。

【0054】

実施例3A(比較)

UV光および溶剤の存在下での実施例3(比較)のコポリマーの不安定なイオン性末端基のフッ素化

実施例3(比較)のコポリマーを用いた以外は、実施例1に記載の方法に従う。

29時間のフッ素化後、IR分析により、COOHおよびCOF末端基の特徴であるピークを定量することができない。

しかしながら、スペクトルは、吸光度のスケールを拡大しなくても、-COOH基に関する3600~3500および1820~1770 cm⁻¹ならびに-COF基に関する1900~1830 cm⁻¹の波長範囲に対応して、ベースラインから区別することができるピークを示す。

157 nmにおける透過率は測定されず、イオン性末端基のピークは存在する。

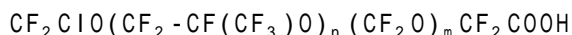
【0055】

実施例4

固有粘度20.1 cc/gを有するTTDホモポリマーの製造

磁気式攪拌機を備えた0.5リットルのガラス製オートクレーブに、油ポンプにより真空にした後、脱イオン水150 mlと、

- 平均分子量600を有する、式：

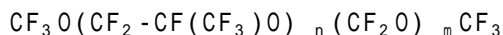


(式中、n/m = 10である)の、酸末端基を有するパーフルオロポリオキシアルキレン0.11 ml；

- 30容量%のNH₃水溶液0.11 ml；

- 脱イオン水0.22 ml；

- 平均分子量450を有する、式：



(式中、n/m = 20である)のガルデン(登録商標)D02 0.67 ml

を混合することにより得られたマイクロエマルジョン1.5 g/L-H₂Oを連続して導入する。

【0056】

オートクレーブを50 に加熱し、この温度でTTD 100 gを添加する。続いて過硫酸カリ

ウム1 gを導入する。96時間後に反応が終了する。ラテックスを脱気する。これに65% w/wの HNO_3 を添加することにより凝固させ、ポリマーを水相から分離し、脱イオン水で2回洗浄し、85 の乾燥機で100時間乾燥させる。

【0057】

ホモポリマー80 g (80%の変換率)を得る。

ポリマーのTgは約191 である。パーフルオロヘプタン(ガルデン(登録商標) D80)中に30 で測定した固有粘度は、20.1 cc/gである。IR分析により、ポリマーは6 ミリモル/Kgの、不安定なイオン性基であるCOOHの残存量を含有する。

【0058】

実施例4A

10

UV光および溶剤の存在下での実施例4で得られたコポリマーの末端基のフッ素化

実施例4で得られたホモポリマーを用いること以外は実施例1A (比較)を繰り返す。

上記のようにして測定したIRスペクトルは、グラウンドノイズによるベースラインの振動がよく見えるまで吸光度のスケールを拡大しても、-COOH基に関する3600~3500および1820~1770 cm^{-1} ならびに-COF基に関する1900~1830 cm^{-1} の波長範囲に対応して、ベースラインから検出できるピークを示さない。

157 nmにおける透過率値：> 55%

フロントページの続き

(72)発明者 マルコ アポストロ

イタリア、ノヴァラ、28043 ベリンザゴ、ヴィア カローラ 28

(72)発明者 フランセスコ トリウルツィ

イタリア、20127 ミラノ、ヴィア エフ・ティー・マリネッティ 3

Fターム(参考) 2H025 AA13 AB16 AC04 AC08 DA01

2H095 BA01 BC33

4J100 AC26Q AC27Q AE09Q AE38Q AE39Q AR32P BA02P BA02Q BB18P BB18Q

CA01 CA03 DA61 DA62 JA32 JA38

5F046 JA22

【要約の続き】

を任意に含み、

該ポリマー中において、式(IA)のパーフルオロジオキソールから誘導される環状単位が 95モル%である、
波長157 nmにおいて透明フィルムを製造するための非晶質のパーフルオロ化ポリマーの使用。

【選択図】なし