



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년03월09일
 (11) 등록번호 10-1020776
 (24) 등록일자 2011년03월02일

(51) Int. Cl.

C08F 214/18 (2006.01) C08J 5/22 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2004-0025802

(22) 출원일자 2004년04월14일

심사청구일자 2009년02월24일

(65) 공개번호 10-2004-0090488

(43) 공개일자 2004년10월25일

(30) 우선권주장

MI2003A000773 2003년04월15일 이탈리아(IT)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020020085802 A

EP0645406 A

EP1256592 A

(73) 특허권자

솔베이 솔렉시스 에스.피.에이.

이탈리아 밀라노 아이-20021 볼라테 비알레 룸바
르디아 20

(72) 발명자

아르첼라빈센조

이탈리아공화국밀라노20014
네비아노, 비아기오바니XXIII, 21

아포스톨로마르코

이탈리아공화국노바라, 28043
벨린자고, 비아카롤라28

트리울지프란체스코

이탈리아공화국20127밀라노비아에프.티, 마리네띠3

(74) 대리인

조의제

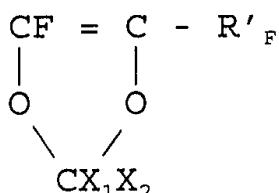
전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 신귀임

(54) 비정질 퍼플루오르화 중합체들

(57) 요 약

157nm에서 투명막들을 제조하기 위한 비정질 퍼플루오르화중합체들의 용도로, 상기 퍼플루오르화중합체들은 불안정한 이온성말단기들인 COF, COOH 또는 그것들의 아미드유도체들, 에스테르들 또는 염들이 없고, 상기 중합체들은 화학식(IA)의 퍼플루오로디옥솔들로부터 유도되는 고리형단위들로 형성되며:



(IA)

여기서 R'_{F} 는 R_{F} 또는 OR_{F} 이고, R_{F} 는 1 내지 5개의 탄소원자들을 가진 퍼플루오로알킬라디칼이고; X_1 및 X_2 는 서로 같거나 다른 F, CF_3 이고;

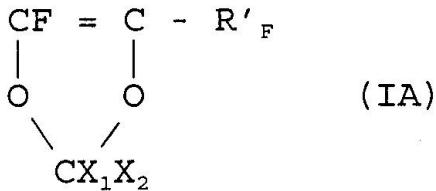
상기 중합체들은 산소원자들을 선택적으로 포함하는 퍼플루오르화 공단량체들로부터 유도되는 단위들을 선택적으로 포함하고;

상기 중합체들에서 화학식(IA)의 퍼플루오로디옥솔들로부터 유도된 고리형 단위들은 95몰% 이상으로 존재한다.

특허청구의 범위

청구항 1

비정질 퍼플루오르화중합체들을 사용하여 157nm에서 투명막들을 제조하는 방법으로서, 상기 퍼플루오르화중합체들은 COF, COOH 또는 이들의 아미드유도체들, 이들의 에스테르들 또는 이들의 염들인 이온성말단기들이 전혀 없고, 상기 중합체들은 화학식(IA)의 퍼플루오로디옥솔들로부터 유도된 고리형단위들로 형성되며:



여기서 R'_{F} 는 R_{F} 또는 OR_{F} 이고, R_{F} 는 1 내지 5개의 탄소원자들을 가진 선형 또는 가지형의 퍼플루오로알킬라디칼이고, X_1 및 X_2 는 서로 같거나 다른 F, CF_3 이고;

상기 중합체들은 산소원자들을 선택적으로 포함하는 적어도 하나의 에틸렌형 불포화구조를 포함하는 퍼플루오르화 공단량체들로부터 유도되는 단위들을 선택적으로 포함하고;

상기 중합체들에서 화학식(IA)의 퍼플루오로디옥솔들로부터 유도된 고리형 단위들은 95몰% 이상 존재하며;

상기 이온성말단기들은 FT-IR 분광법(Fourier Transform IR spectroscopy)을 이용하여 측정되고:

COOH기들(파장 $3600-3500\text{cm}^{-1}$ 및 $1820-1770\text{cm}^{-1}$) 및/또는 COF기들($1900-1830\text{cm}^{-1}$)에 대한 피크들이 상기 중합체의 IR 스펙트럼에서 측정되지 않는 비정질 퍼플루오르화중합체들을 사용하여 157nm에서 투명막들을 제조하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 화학식(IA)의 퍼플루오로디옥솔들에서 $\text{R}'_{\text{F}}=\text{OCF}_3$; $\text{X}_1=\text{X}_2=\text{F}$ 인 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 비정질 퍼플루오르화중합체들에서 이용가능한 선택적 공단량체는 이하에서 하나 이상 선택되는 방법:

- 테트라플루오로에틸렌(TFE), 헥사플루오로프로펜(HFP)과 같은 C_2-C_8 퍼플루오로올레핀들;
- 퍼플루오로알킬비닐에테르들(PAVE) $\text{CF}_2=\text{CFOR}_{\text{f}}$, 여기서 R_{f} 는 C_1-C_6 의 퍼플루오로알킬;
- 퍼플루오로옥시알킬비닐에테르들 $\text{CF}_2=\text{CFOX}$, 여기서 X는 C_1-C_{12} 의 알킬, 또는 C_1-C_{12} 의 옥시알킬, 또는 하나 이상의 에테르기들을 가지는 C_1-C_{12} 의 (페)플루오로옥시알킬;
- 퍼플루오로디옥솔들, 여기서 화학식(IA)에서 $\text{R}'_{\text{F}}=\text{F}$; X_1 및 X_2 는 서로 같거나 다른 것으로 F 또는 R_{F} 에서 선택되고;
- 일반식 $\text{CFX}_{\text{AI}}=\text{CX}_{\text{AI}}\text{OCF}_2\text{OR}_{\text{AI}}$ (A-I)의 퍼플루오로비닐에테르들(MOVE), 여기서:

- R_{AI} 는 선형, 가지형의 C_2-C_6 퍼플루오로알킬기, 또는 C_5-C_6 의 고리기, 또는 1 내지 3개의 산소원자들을 포함하는 선형 또는 가지형의 C_2-C_6 퍼플루오로옥시알킬기; R_{AI} 는 Cl, Br, I에서 선택된 같거나 다른 1 또는 2개의 원자들을 선택적으로 포함할 수 있고;

- $\text{X}_{\text{AI}}=\text{F}$;

상기 일반식의 화합물들은 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{Y}_{\text{AI}}$ (A-II)이고 여기서 $\text{Y}_{\text{AI}}=\text{F}$, OCF_3 .

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 중합체들은 화학식(IA)에서 $R'F=OCF_3$; $X_1=X_2=F$ 인 퍼플루오로디옥솔들의 단일중합체들인 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 막들은 퍼플루오르화용매들에서의 제1항에 따른 비정질 퍼플루오르화중합체용액들로부터 개시하여, 주조, 스펀코팅 또는 다른 기존방법들에 의해 형성되는 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 중합체용액들에 사용하는 퍼플루오르화용매들은 200°C보다 낮은 비등점을 가진 퍼플루오로알칸들, 퍼플루오로폴리에테르들; 3차 퍼플루오로아민들에서 선택되는 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, (OCF_2) 및 (OCF_2CF_2)의 반복단위들을 포함하는 선형구조를 가지는 퍼플루오로폴리에테르들이 용매로 사용되는 방법.

청구항 8

삭제

명세서**발명의 상세한 설명****발명의 목적****발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술**

[0001] 본 발명은 157nm의 파장에서 50%보다 높은 투과율, 바람직하게는 55%보다 높은 투과율을 가지며, 이하에 서술되는 방법들로 측정된 바에 따라 불안정한 이온성말단기들, 보다 상세하게는 COF, COOH 또는 그것들의 에스테르들, 염들 또는 아미드유도체들이 없는 비정질 퍼플루오르화중합체에 관한 것이다.

[0002] 보다 상세하게는, 본 발명은 특정한 고리형의 퍼플루오르화 구조들을 포함하는 비정질 퍼플루오르화중합체들에 관한 것이다. 상기와 같이 157nm의 파장에서 높은 투과율로 특징되어지는 상기 중합체들은, 157nm에서의 미소리소그래피(microlithographic)기술들에 의한 반도체제조용 보호막들에 이용할 수 있다.

[0003] 미소리소그래피응용들에 사용되는 비정질 퍼플루오르화중합체들은, 입사광, 특히 248nm 및 193nm의 파장에 대하여 가능한한 최저흡수를 보여야 한다고 알려진다. 157nm에서의 투명막들도 더 작은 침들 및 고밀도정보를 가지도록 요구되어진다.

[0004] 공지의 비정질 퍼플루오르화중합체들은, 248nm 및 그것들 중 일부는 193nm에서 우수한 투명성을 가진다. 그러나, 157nm의 파장에서, 상기 중합체들은 높은 흡수도 때문에 사용할 수 없다. 157nm에서 투명한 플루오르화중합체들은 현재 알려지지 않았으며, 따라서 시장에서 이용할 수 없다.

[0005] 비정질 퍼플루오르화중합체들은 일반적으로 넓은 파장범위에서 높은 투과도에 의해 특징되어지지만, 200nm보다 낮은 파장들에서의 투과도는 높지 않다. 이것은 주로, 본 기술분야에서 알려진 방법들에 의해 얻어진 비정질 플루오로중합체들이 200nm보다 낮은 파장에서 불충분한 투과도를 가진 플루오로중합의 혼합물들을 보이는 사실에 기인한다. 게다가, 200nm보다 낮은 파장에서의 응용들을 위한 비정질 퍼플루오르화 중합체들은, 200nm보다 낮은 파장에서 흡수하여 비정질 플루오르화중합체막들의 투과성을 감소시키는 COF, COOH형의 불안정한 이온성말단기들을 가능한한 최저량으로 포함하여야만 한다.

[0006] 본 기술분야에서, 상기 불안정한 이온성말단기들의 잔여량을 감소시키거나 중성화시키기 위한 다양한 방법들이 알려진다. 그러나, 그것들은 특히 COF 및 COOH와 같은 이온성말단기들을 실질적으로 제거하지는 못한다.

[0007] 중합체들에서 산말단기들(acid end groups)을 중성화하기 위하여 사용되는 방법들 중 하나는 플루오르화

(fluorination)이고: 플루오르화제는 일반적으로 플루오르원소를 사용하나, 다른 플루오르화제도 사용된다.

[0008] 종합체는 미국특허 제4,743,658호에 서술된 바와 같이 고체형으로 플루오르화될 수 있고, 또는 유럽특허 919 060호에 서술된 바와 같이 안정한 용매들에 용해되어 플루오르화될 수도 있다. 상기 방법들은 고온, 특히 200°C에서 불활성기체로 희석된 플루오르로 수행된다. 또한, 플루오르화 이전에, 연속적인 플루오르화를 용이하게 하기 위하여, 아민들 또는 3차 알코올들로 말단기들의 전처리(pre-treatment)가 수행될 수도 있다. 온도는 75°C 내지 200°C 범위이고, 종합체의 Tg보다 낮아야만 한다. WO 89/12240 및 미국특허 제4,966,435호를 참조하라.

[0009] 종래기술의 상기 방법들은, 불안정한 이온성말단기들의 감소는 얻어지나, 그것들의 완전한 제거가 일어나는 것은 아니다.

[0010] 본 출원인의 명의로 출원된 유럽특허출원 제1 256 591호에서는, COF, COOH 그것들의 에스테르들, 염들 또는 아미드유도체들과 같은 이온성말단기들이 실질적으로 없는 폐플루오르화 비정질종합체들이, 이하 서술된 분석방법들을 이용하여 서술되어 있다. 그러나, 200nm의 파장에서 95%보다 높은 투과도값들을 가지는 종합체들의 예들은 서술되어 있는 한편, 157nm에서의 투과도값들은 서술되지 않았다. 게다가, 157nm에서 높은 투과도값을 가지는 폴루오로종합체들의 선택을 제시할 수 있는 어떠한 암시도 없다.

[0011] 157nm에서의 투명막들을 제조하기 위하여 비정질 폐플루오르화종합체들에 요구되는 다른 본질적인 특성은, 종합체가 상기 제품들의 제조에 가능하도록 하는 충분한 기계적 특성들을 가지는 것이다.

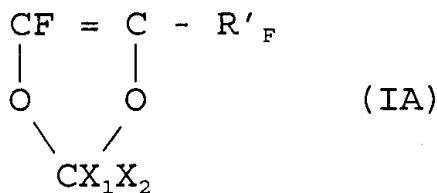
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

[0012] 미소리소그래피 응용들을 위하여, 157nm에서 50%보다 높은, 바람직하게는 55%보다 높은 투과도값 및 157nm에서의 투명막들을 제조하는데 적합한 기계적 특성들을 가진 비정질 폐플루오로종합체들을 가질 필요성이 느껴졌다.

[0013] 출원인은 예기치 못하고 놀랍게도, 상기 기술적 문제점을 해결할 수 있는 특정한 비정질 폐플루오로종합체들의 부류를 발견하였다.

발명의 구성 및 작용

[0014] 본 발명의 목적은, 157nm에서 투명막들을 제조하기 위하여 사용되는 비정질 폐플루오르화종합체들의 용도를 제공하는 것으로, 상기 폐플루오르화종합체들은 불안정한 이온성말단기들 COF, COOH 또는 그것들의 아미드유도체들, 에스테르들 또는 염들이 전혀 없으며, 상기 종합체들은 화학식(IA)의 폐플루오로디옥솔들로부터 유도된 고리단위들로 형성되고:



[0015]

[0016] 여기서, R'_{F} 는 R_{F} 또는 OR_{F} 이고, R_{F} 는 1 내지 5개의 탄소원자들을 가진 선형 또는 가지형의 폐플루오로알킬라디칼로, 바람직하게는 $\text{R}'_{\text{F}}=\text{OCF}_3$; X_1 및 X_2 는 서로 같거나 다른 F, CF_3 으로, 바람직하게는 $\text{X}_1=\text{X}_2=\text{F}$ 이고; 상기 종합체들은 산소원자들을 선택적으로 포함하는 적어도 하나의 에틸렌형 불포화구조를 포함하는 폐플루오르화 공단량체들로부터 유도되는 단위들을 선택적으로 포함하고; 고리형 단위들은 95몰% 이상, 보다 바람직하게는 97몰% 이상, 더욱 바람직하게는 100몰%로 존재한다.

[0017] 또한 본 발명에서 사용된 비정질 폐플루오르화종합체들은:

- ASTM 3418(DSC)방법에 따라 측정된 Tg는 180 내지 195°C, 바람직하게는 190 내지 192°C이고;

- ASTM D 2857-87방법에 따라 폐플루오로헵탄(Galden® D80)으로 30°C의 온도에서 측정된 고유점도는 13cc/g보다 높고 대개 100cc/g 까지인 특성들의 조합을 보인다.

[0020] 본 발명의 비정질 폐플루오르화종합체들에서, 이하에서 서술된 분석방법을 이용하여 불안정한 이온성말단기들은 측정되지 않았다.

[0021] 불안정한 이온성말단기들의 완전한 부재(absence)를 측정하기 위한 분석방법은, Nicolet® Nexus FT-IR장비(256 주사, 분해능 2cm^{-1})에 의한 FT-IR 분광(Fourier Transform IR spectroscopy)에 의해, 5mm의 직경 및 50 내지 300마이크론의 두께를 가진 소결중합체 분말형펠릿(1.75-10.5mg의 중합체)을 사용하여 4000cm^{-1} 및 400cm^{-1} 사이의 주사를 초기 수행하고, 그 다음 상기 펠릿을 암모니아증기로 포화된 환경에서 12시간동안 방치한 후 초기 스펙트럼과 동일조건들하에서 IR스펙트럼을 기록하고; 비처리된 견본스펙트럼(개시 스펙트럼)의 신호로부터 암모니아증기에 노출 후의 견본스펙트럼의 상응하는 신호들을 빼는 방법으로 두 스펙트럼을 보정하여

시차스펙트럼

[펠릿중량(g)/펠릿면적(cm^2)]

[0022] [0023] 의식으로 정규화되는 "시차(difference)"스펙트럼을 얻고; 암모니아증기와 반응 후에 이 반응물로 생성된 COOH 및 COF 말단기들에 대한 측정가능한 피크들을 통해 광학밀도들을 측정하고; 광학밀도들은, M.Pianca 외 공저의 "End groups in fluoropolymers"(J.Fluorine Chem.95(1999), p. 71-84, 여기서 참조용으로 포함됨)의 p.73의 표 1에 보고된 종결상수를 이용하여 폴리머의 mmoles/kg으로 변환되고; 상기 얻어진 값들은 폴리머의 극성말단기들/kg에 대한 잔여 극성말단기들의 mmoles 농도들을 보여주고; 중합체에서, COOH기들에 대한 스펙트럼피크들(파장 $3600-3500\text{cm}^{-1}$ 및 $1820-1770\text{cm}^{-1}$) 및/또는 COF기들($1900-1830\text{cm}^{-1}$)은 측정되지 않았다.

[0024] 플루오르화 이후, 상술된 과장범위들에 상응하는 본 발명에 따른 (공)중합체의 스펙트럼들은, IR스펙트럼 기준선의 불규칙성들로부터 구별가능한 피크들을 나타내지 않는다.

[0025] 여기서 사용된 이온성말단기들의 분석방법은, 0.05mmoles/kg 중합체의 하한까지 각 말단기의 양을 측정할 수 있고; 본 발명의 퍼플루오르화 비정질중합체들의 경우에 상기 IR스펙트럼은 기준선의 불규칙성들로부터 구별가능한 피크들을 나타내지 않는다.

[0026] 출원인은 예기치 못하게, 종래기술의 TTD $\geq 95\text{몰\%}$ 인 TTD단일중합체들 및 TTD공중합체들의 경우(미국특허 제5,495,028호 및 제5,883,477호), 상기 플루오르화방법을 거친 후에 상기 방법에 따른 IR스펙트럼들은 -COOH 및/또는 -COF기들에 상응하는 피크들이 완전히 없어지지 않음을 보여준다.

[0027] 환연하면, 종래기술의 상기 공중합체들의 스펙트럼들은, 플루오르화 이후, 정량 또는 감도한계(0.05mmoles/kg)보다 낮기 때문에 양을 측정할 수 있을 정도는 아니지만, 기준선의 불규칙성들로부터 분명히 가시적이고 구별할 수 있다.

[0028] 바람직하게는 퍼플루오로디옥솔들의 상기 화학식(IA)에서 $R'_F=OCF_3$; $X_1=X_2=F$ 이다.

[0029] 본 발명의 비정질 퍼플루오르화 공중합체들에 이용가능한 선택적 공단량체들은, 예컨대 이하에서 선택된 하나 또는 그 이상이다:

[0030] - 테트라플루오로에틸렌(TFE), 헥사플루오로프로펜(HFP)과 같은 C_2-C_8 퍼플루오로올레핀들;

[0031] - 퍼플루오로알킬비닐에테르들(PAVE) $CF_2=CFOR_f$, 여기서 R_f 는 예컨대 CF_3 , C_2F_5 , C_3F_7 와 같은 C_1-C_6 의 퍼플루오로알킬;

[0032] - 퍼플루오로옥시알킬비닐에테르들 $CF_2=CFOX$, 여기서 X는 C_1-C_{12} 의 알킬, 또는 C_1-C_{12} 의 옥시알킬, 또는 예컨대 퍼플루오로-2-프로포시프로필과 같은 하나 이상의 에테르기들을 가지는 C_1-C_{12} 의 (페)플루오로옥시알킬;

[0033] - 퍼플루오로디옥솔들, 여기서 화학식(IA)에서 $R'_F=F$; X_1 및 X_2 는 서로 같거나 다른 것으로 F 또는 R_F 에서 선택되고, 바람직하게는 $X_1=X_2=CF_3$ 이고;

[0034] - 일반식 $CFX_{AI}=CX_{AI}OCF_2OR_{AI}$ (A-I)의 퍼플루오로비닐에테르들(MOVE), 여기서, R_{AI} 는 C_2-C_6 의 선형, 가지형 퍼플루오로알킬기, 또는 C_5-C_6 의 고리기, 또는 1 내지 3개의 산소원자들을 포함한 C_2-C_6 의 선형 또는 가지형 퍼플루오로옥시알킬기; R_{AI} 는 선택적으로 Cl, Br, I에서 선택된 같거나 다른 1 또는 2개의 원자들을 포함할 수 있고; $X_{AI}=F$; $CF_2=CFOCF_2OCF_2CF_3$ (MOVE I) 및 $CF_2=CFOCF_2OCF_2CF_2OCF_3$ (MOVE II)가 바람직하다.

- [0035] 바람직하게는, 화학식(IA)에서 $R'_F=OCF_3$, $X_1=X_2=F$ 인 퍼플루오로디옥솔들의 단일중합체들이 사용된다.
- [0036] 화학식(IA)의 디옥솔들의 단일중합체들 및 공중합체들은, 반응혼합물이 금속면들과 접촉하지 않도록 한 상태에서 플루오르화용매들에서 불안정한 이온성말단기들을 제거하기 위한 용액의 플루오르화에 의한 중합단계를 포함하는 방법에 의해 제조된다.
- [0037] 중합단계는 에멀션, 혼탁액 또는 미소에멀션에서 수행되고, 반응온도는 60°C 미만, 바람직하게는 30 내지 50°C이고, 상술한 바와 같이 반응혼합물이 사용된 반응기의 금속부들과 접촉되지 않도록 하는 것을 특징으로 한다.
- [0038] 라디칼개시제들은, 예컨대 알칼리 또는 과황산암모늄들(ammonium persulphates), 과인산염들(superphosphates) 또는 과붕소산염들(perborates) 또는 과탄산염들(percarbonates)이고, 선택적으로 철, 구리 또는 은염들 또는 쉽게 산화할 수 있는 다른 금속들과 조합하여 사용할 수 있다.
- [0039] 에멀션중합이 이용되는 경우, 반응매질은 음이온성, 양이온성 및 비이온성이며, 수소화 및 플루오르화된 계면활성제들이 일반적으로 존재하고, 그들 중 플루오르화된 것이 특히 바람직하다.
- [0040] 플루오르화 계면활성제들 중, $R_f^3-X^-M^+$ 의 화학식을 가지는 음이온이 특히 바람직하고, 여기서 R_f^3 는 C₅-C₁₆의 (퍼)플루오로알킬사슬 또는 (퍼)플루오로폴리옥시알킬사슬이고, X⁻는 -COO⁻ 또는 -SO₃⁻이고, M⁺는 H⁺, NH₄⁺, 알칼리금속이온 중에서 선택된다. 가장 일반적으로 사용되는 것 중, 퍼플루오로옥탄산암모늄(ammonium perfluorooctanoate), 말단에 하나 이상의 카르복실기들을 가진 (퍼)플루오로폴리옥시알킬렌들((per)fluoropolyoxyalkylenes) 등이 언급된다. 미국특허 제4,990,283호 및 미국특허 제4,864,006호를 참조하라.
- [0041] 혼탁중합(suspension polymerization)이 사용되는 경우, 혼탁제로서, 폴리비닐알콜, 메틸셀룰로오스와 같은 알킬셀룰로오스, 비이온성 플루오르화 계면활성제들이 사용된다.
- [0042] 바람직하게는, 여기서 참조용으로 포함된 미국특허 제4,789,717호 및 미국특허 제4,864,006호에 따른 (퍼)플루오로폴리옥시알킬렌들의 미소에멀션중합이 이용된다.
- [0043] 선택적으로, 중합과정에서 사슬전이들(chain transfers)도 사용될 수 있다.
- [0044] 바람직하게는, 중합반응기의 내부는 유리, 또는 에나멜들, 또는 특히 PTFE, MFA, PFA, FEP, PCTFE와 같은 바람직하게는 퍼플루오르화중합체들인 플루오르화중합체들과 같은 불활성재들로 코팅된다.
- [0045] 또한, 전체를 유리반응기들로 사용할 수도 있다.
- [0046] 출원인에 의해 수행된 시험들은, 특히 플루오로중합체들의 제조에 통상 사용되는 Hastelloy® 및 AISI 316과 같은 강철과 같은 금속재반응기들을 사용하여 미소리소그래피 응용용 막들의 제조를 위한 우수한 기계적 특성을 가진 본 발명의 비정질 단일중합체들을 얻을 수 없다는 것을 보여준다. 게다가, 중합혼합물과 접촉하는 반응기의 금속부에 부식현상이 관찰되었다.
- [0047] 따라서, 강철반응기들에서 미소에멀션중합에 의한 TTD중합체들, 특히 95몰% 이상의 TTD 함량을 가지는 TTD공중합체들의 제조는 수행될 수 없었다.
- [0048] 상기 중합방법으로, 90% 이상과 같은 높은 변환率가 얻어진다. 또한 정량적인(quantitative) 변환도 얻어질 수 있다. 또한, 비반응된 단량체들은 회수되어 재사용될 수 있다.
- [0049] 상기와 같이, 상기 방법에 의해 얻을 수 있는 본 발명의 중합체들은 미소리소그래피 응용들을 위한 적합한 기계적 특성을 나타낸다.
- [0050] 특히, 본 발명의 중합체들로 생성된 막들은, 그것들이 형성되어 있는 지지체로부터 파괴없이 떼어진다. 또한, ASTM D 638방법에 따라 측정된 기계적 특성들은 우수하고: 탄성계수는 1,000MPa보다 높고 파괴응력은 20MPa보다 높다. 종래기술에 따라 제조된 화학식(IA)의 디옥솔계 중합체들은, 얻어진 견본들(specimens)이 깨지기 쉽고 시험조건들에 대한 저항성이 없어서, 상기 방법에 따른 기계적 특성들의 측정을 할 수 없었다.
- [0051] 따라서, 157nm에서 응용들을 위한 불충분한 투명성을 가지는 종래기술의 상기 중합체들은, 본 발명에 따른 용도에 대한 부적합한 기계적 특성들을 가진다.
- [0052] 비정질 퍼플루오르화중합체용액에서의 플루오르화단계는, 200 내지 500nm의 파장을 가지는 UV방사의 존재하에

10시간, 바람직하게는 20시간 내지 60시간의 반응시간동안 100°C보다 낮은 온도로 조절하고, 선택적으로 불활성 용매에서의 폴리머용액을 불활성기체들과 혼합하여 플루오르원소로 처리함으로써 플루오르화된다.

[0053] 사용된 방사는 200 내지 500nm 범위의 파장을 가지고, 예컨대 Hanau TQ 150수은램프로부터 방사된다.

[0054] 플루오르화온도는 0 내지 +100°C, 바람직하게는 +20°C 내지 +50°C의 범위에 이른다.

[0055] 바람직하게는, 퍼플루오르화용매에서의 중합체농도는 1 내지 10중량%가 포함된다.

[0056] 플루오르화에 이용할 수 있는 퍼플루오르화용매들로는, 바람직하게는 예컨대 Galden® LS165와 같은 200°C보다 낮은 비등점을 가진 예컨대 퍼플루오로알칸들, 퍼플루오로폴리에테르들; 3차 퍼플루오로아민들이 있다.

[0057] 이온성말단기들을 제거하기 위한 플루오르화방법은, 반응혼합물로부터 샘플들을 취하여 상기 방법에 의해 IR분광으로 말단기 존재를 분석하는 것이다. 상기 방법은, COOH기들($3600\text{--}3500\text{cm}^{-1}$, $1820\text{--}1770\text{cm}^{-1}$) 및/또는 COF기들($1900\text{--}1830\text{cm}^{-1}$)의 피크들이 더 이상 측정되지 않는 경우 종결된다.

[0058] 예기치 못하게 본 발명의 방법으로, 화학식(IA)의 하나 이상의 퍼플루오로디옥솔들로부터 유도된 고리형단위들을 포함하는 비정질 퍼플루오르화중합체들이 얻어지며, 상기 중합체들은 리소그래피응용들에 대하여 요구되는 바와 같은 157nm의 파장에서의 높은 투과성을 가진다.

[0059] 출원인은 예기치못하고 놀랍게도, 상기 방법을 이용함으로써 특히 157nm에서의 미소리소그래피용 보호막들을 제조하기에 적합한 기계적 특성들을 보이는 필름들 및 막들을 제조할 수 있다는 것을 알았다. 미국특허 제5,498,682호 및 미국특허 제5,883,177호에 서술된 방법들로 중합화되는 경우, 상술된 플루오르화를 거쳐 얻어진 공중합체들 및 단일중합체들은 불안정한 이온성말단기들의 완전한 부재(absence)를 보이지 않았고; 실질적으로 $3600\text{--}3500\text{cm}^{-1}$, $1820\text{--}1770\text{cm}^{-1}$, $1900\text{--}1830\text{cm}^{-1}$ 의 파장범위에서 피크들이 나타났다. 상기 피크들은 극성말단기들이 실질적으로 없는 종래기술의 중합체를 나타내지만, 157nm에서의 응용들로는 아직 부적합하다.

[0060] 출원인은, 플루오르화 이후의 상기 두 개의 특허들에 따라 제조된 공중합체들이, 감도한계(0.05mmoles/kg)보다는 낮으나 기준선의 불규칙성들로부터 분명히 가시적이고 구별할 수 있는 정량불가능한 잔여 피크들을 나타낸다는 것을 알았다. 퍼플루오로디옥솔에서의 퍼플루오로중합체 화학식(IA)의 함량을 증가시킴으로써, 이들 피크들은 보다 구별할 수 있게 된다.

[0061] 본 발명의 방법에 따라 얻어진 비정질 퍼플루오르화중합체들은 157nm에서의 높은 투과성과 조합된 우수한 기계적 특성들을 나타낸다. 이러한 특정한 특성들의 조합은, 상기 중합체들이 미소리소그래피응용들을 위한 막들 또는 보호필름들의 생산에 적합하게 한다.

[0062] 또한, 본 발명의 방법에서, 중합체는 금속오염물을 가지지 않는다는 것을 알았다. 이것은 157nm 미소리소그래피의 전형적인 방사조건들하에서 높은 필름 저항성을 얻을 수 있는 이점을 나타낸다.

[0063] 투명막들 또는 보호필름들은, 퍼플루오르화용매들에서의 비정질 퍼플루오르화중합체들 용액들로부터 개시하여, 주조, 스판코팅 또는 다른 기존의 방법들에 의해 도포된다.

[0064] 사용된 용매들은, 예컨대 Galden® LS165와 같은 바람직하게는 200°C보다 낮은 비등점을 가진 퍼플루오로알칸들, 퍼플루오로폴리에테르들; 3차 퍼플루오로아민들 등으로부터 선택된다.

[0065] 상기 용매들 중, 사슬 내에 (OCF_2) 및 (OCF_2CF_2)의 반복단위들을 포함하는 선형구조를 가지는 퍼플루오로폴리에테르들이 보다 바람직하다.

[0066] 상기 용매들에서의 중합체농도는 1 내지 10%이다.

[0067] 본 발명의 중합체들은 157nm보다 높은 파장, 특히 193 및 248nm에서도 사용될 수 있기 때문에, 다른 파장들을 이용한 다양한 미소리소그래피기술들을 위한 단일중합체(single polymeric material)로 이용될 수 있다.

[0068] 본 발명의 중합체들은 미소리소그래피방법시 UV방사에 저항적이다. 반대로, 비(non)-퍼플루오르화중합체들은 157nm에서의 상기 응용들 및 투명막들의 제조에 적합하지 않다.

[0069] 이하의 실시예들은 본 발명을 보다 구체적으로 설명하지만, 본원발명의 범위가 실시예들에 한정되는 것은 아니다.

[0070] 실시예들

[0071] 중합체Tg의 측정

Tg는 ASTM 3418방법에 따라 측정된다.

[0073] 고유점도의 측정

고유점도는 ASTM D 2857-87방법에 따른 퍼플루오로헵탄(Galden®D80)으로 30°C에서 측정되었다.

[0075] 이온성말단기들의 부재를 확인하기 위한 IR분광

IR분광은 Nicolet®Nexus FT-IR장비(256주사, 분해능 2cm^{-1})로 퓨리에변환에 의해, 5mm의 직경 및 50 내지 300 마이크론의 두께를 가진 소결중합체 분말형펠릿(1.75-10.5mg의 중합체)을 사용하여 4000cm^{-1} 및 400cm^{-1} 사이의 주사를 초기 수행하고, 그 다음 상기 펠릿을 암모니아증기로 포화된 환경에서 12시간동안 방치한 후 초기 스펙트럼과 동일조건들 하에서 IR스펙트럼을 기록하고; 비처리된 견본스펙트럼(개시 스펙트럼)의 신호로부터 암모니아증기에 노출 후의 견본스펙트럼의 상응하는 신호들을 빼는 방법으로 두 스펙트럼을 보정하여

시차스펙트럼

[펠릿중량(g)/펠릿면적(cm²)]

의식으로 정규화되는 "시차(difference)"스펙트럼을 얻으며; 암모니아증기와 반응 후에 이 반응물로 생성된 COOH 및 COF 말단기들에 대한 측정가능한 퍼크들을 통해 광학밀도들을 측정하고; 광학밀도들은, M.Pianca 와 공저의 "End groups in fluoropolymers"(J.Fluorine Chem.95(1999), p. 71-84, 여기서 참조용으로 포함됨)의 p.73의 표 1에 보고된 종결상수를 이용하여 폴리머의 mmoles/kg으로 변환되고; 상기 얻어진 값들은 폴리머의 극성말단기들/kg에 대한 잔여 극성말단기들의 mmoles 농도들을 보여준다.

[0079] 157nm에서의 투과도 측정

10중량%의 공중합체용액이 0.2마이크론의 다공성격막(porous septum)에서 여과된 후 주조에 의해 20마이크론 두께의 막이 얻어졌다.

막 투과도는 157nm에서 UV Perkin Elmer Lambda 2 분광기에 의해 측정되었다.

[0082] 실시예 1(비교예)

75°C 온도에서 AISI 316반응기를 이용한 TFE/TTD 20/80 공중합체의 제조

650rpm으로 작동하는 교반기가 구비된 5리터의 AISI 316 유리오토클레이브(glass autoclave)에서, 오일펌프에 의해 진공이 이루어진 후, 2,790mℓ의 탈염수, 6.67g/H₂O ℥의 미소에멀션을 연속적으로 공급하여 혼합함으로써 다음의 것들이 얻어졌다:

[0085] - 화학식 $\text{CF}_2\text{ClO}(\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_n(\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_2\text{COOH}$ 의 산말단기를 가지는 퍼플루오로폴리옥시알킬렌 7.5mℓ으로, 여기서 n/m=10, 평균분자량은 600;

[0086] - 30부피%의 수용성 NH₃ 7.5mℓ;

[0087] - 탈염수 15mℓ;

[0088] - 화학식 $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_n(\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_3$ 의 Galden®D02 4.5mℓ로, 여기서 n/m=20, 평균분자량 450.

[0089] 오토클레이브는 75°C로 가열되고 이 온도에서 33.3g/H₂O ℥의 TTD가 첨가되었다. TFE가스에 의해 오토클레이브 내부의 압력은 1.4MPa로 되었다. 이어서, 0.0925M 과황산칼륨용액 210mℓ가 공급되었다. 약 10분 후에 반응이 개시되었다. 반응압력은, 0.05MPa의 내부압력 감소시마다 TTD/TFE=1.4 중량비의 액상TTD 및 기상TFE를 반연속식으로 공급함으로써 일정하게 유지되었다. 이 반응은 약 320g의 TTD총량이 공급된 후에 종결되었다. 라텍스는 가스제거되어 고체농도 15중량%를 가지게 되었다. 중합체는 65중량%의 HNO₃를 첨가함으로써 응고되어 수용성 상에서 분리되고, 탈염수로 2회 세정된 후 85°C의 스토브로 100시간동안 건조되었다.

- [0090] 중합체 Tg는, TFE/TTD 20/80몰비 조성에 따라, 약 134.7°C였다. 퍼플루오로헵탄(Galden®D80)으로 30°C에서 측정된 고유점도는 36.6cc/g였다. IR분석에 의해, 중합체는 불안정한 이온성기 COOH 6mmoles/kg의 잔여량을 포함하게 된다는 것을 알았다.
- [0091] 실시예 1A(비교예)
- [0092] 실시예 1에서 얻어진 공중합체의 불안정한 이온성기들의 플루오르화(비교예).
- [0093] 퍼플루오르화용매 Galden®D100(b.p 100°C인 퍼플루오로폴리에테르)에 용해된 실시예 1(비교예)에서 얻어진 5중량% 공중합체용액 420g이, 기계적 교반기 및 수은증기침지UV램프(Hanau TQ 150)가 구비된 300ml 광화학유리반응기에 공급된다. 용액내에 1시간동안 질소를 공급하여 잔존하는 산소를 제거한 후, 25°C에서 30시간동안 UV조사하에 질소/플루오르의 부피비 1:1의 혼합물이 공급된다. 반응 후, 잔여의 플루오르 및 용매는 감압하에서 제거된다.
- [0094] 13시간의 플루오르화 이후, IR분석에 의해, 상기 반응에 의해 형성된 1mmole/kg의 잔여 COOH말단기들 및 1.4mmoles/kg의 COF말단기들이 여전히 남아있음을 확인하였다.
- [0095] 29시간의 플루오르화 이후, IR분석에 의해, COOH 및 COF말단기들에 대한 피크들은 정량할 수 없었다.
- [0096] 그러나, 스펙트럼은 흡수크기의 확장없이, -COOH기에 대한 $3600\text{-}3500\text{cm}^{-1}$ 및 $1820\text{-}1770\text{cm}^{-1}$, 및 -COF기에 대한 $1900\text{-}1830\text{cm}^{-1}$ 의 파장범위에 상응하는 기준선으로부터 구별되는 피크들을 보였다.
- [0097] 157nm에서 투과도는 5%로 측정되었다.
- [0098] 실시예 2
- [0099] TFE/TTD 3/97몰비의 공중합체의 제조
- [0100] 자기교반기가 구비된 1리터의 유리오토클레이브에서, 오일펌프에 의해 진공이 이루어진 후, 350ml의 탈염수, 15g의 미소에멀션을 연속적으로 공급하여 혼합함으로써 다음의 것들이 얻어졌다:
- [0101] - 화학식 $\text{CF}_2\text{ClO}(\text{CF}_2\text{-CF}(\text{CF}_3)\text{O})_n(\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_2\text{COOH}$ 의 산말단기를 가지는 퍼플루오로폴리옥시알킬렌 1.486ml로, 여기서 n/m=10, 평균분자량은 600;
- [0102] - 30부피%의 수용성 NH_3 1.486ml;
- [0103] - 탈염수 2.973ml;
- [0104] - 화학식 $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{-CF}(\text{CF}_3)\text{O})_n(\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_3$ 의 Galden®D02 9.054ml로, 여기서 n/m=20, 평균분자량 450.
- [0105] TTD 174g이 첨가되었다. 반응기에 0.03MPa의 기상TFE 0.72g이 공급되었다. 이어서, 0.1g의 과황산암모늄이 공급되었다. 오토클레이브는 50°C로 가열되었다. 반응은 12시간 후 종결되었다. 라텍스는 가스제거되었다. 황산암모늄을 첨가하여 응고되어 수용성 상에서 분리되고, 탈염수로 2회 세정된 후 120°C의 스토브로 16시간동안 건조되었다.
- [0106] 중합체 Tg는 약 134.7°C였다. 퍼플루오로헵탄(Galden®D80)으로 30°C에서 측정된 고유점도는 22cc/g였다. IR분석에 의해, 중합체는 불안정한 이온성기 COOH 6mmoles/kg의 잔여량을 포함하게 된다는 것을 알았다.
- [0107] 실시예 2A
- [0108] UV광 및 용매의 존재하에 실시예 2에서 얻어진 공중합체의 말단기들의 플루오르화
- [0109] 실시예 1A(비교예)가 반복되나 실시예 2에서 얻어진 공중합체를 사용한다.
- [0110] 기본노이즈로 인한 기준선진동들이 보일 때까지 흡수크기를 확장하면서 상기와 같이 측정된 IR스펙트럼은, 기준선으로부터 측정가능한 -COOH기에 대한 $3600\text{-}3500\text{cm}^{-1}$ 및 $1820\text{-}1770\text{cm}^{-1}$, 및 -COF기에 대한 $1900\text{-}1830\text{cm}^{-1}$ 에 이르는 파장에 상응하는 피크들을 나타내지 않았다.
- [0111] 157nm에서의 투과도값은 50%보다 높았다.

[0112] 실시예 3(비교예)

[0113] 실시예 1의 방법을 이용한 TFE/TTD 3/97 몰비의 공중합체의 제조

[0114] 실시예 1(비교예)와 동일한 방법으로 진행하나, 오토클레이브에 0.03MPa의 TFE를 공급하여 배치방식(batchwise)으로 진행하였다.

[0115] 중합체 Tg는 약 155°C였다. 퍼플루오로헵탄(Galden®D80)으로 30°C에서 측정된 고유점도는 7cc/g였다. IR분석에 의해, 중합체는 잔여의 불안정한 이온성기 COOH의 분석적으로 측정가능한 양을 포함한다는 것을 알았다.

[0116] 실시예 3A(비교예)

[0117] UV광 및 용매의 존재하에 실시예 3(비교예)의 공중합체의 불안정한 이온말단기들의 플루오르화

[0118] 실시예 1에 서술된 방법에 따르나, 실시예 3(비교예)의 공중합체를 사용한다.

[0119] 플루오르화의 29시간 후, IR분석에 의해, COOH 및 COF말단기들에 대한 피크들은 정량할 수 없었다.

[0120] 그러나, 스펙트럼은 흡수크기의 확장없이, -COOH기에 대한 $3600\text{-}3500\text{cm}^{-1}$ 및 $1820\text{-}1770\text{cm}^{-1}$, 및 -COF기에 대한 $1900\text{-}1830\text{cm}^{-1}$ 의 과장범위에 상응하는 기준선으로부터 구별되는 피크들을 보였다.

[0121] 157nm 에서의 투과도값은 측정되지 않았고, 이온성말단기들의 피크들은 존재하였다.

[0122] 실시예 4

[0123] 고유점도 20.1cc/g을 가지는 단일중합체 TTD의 제조

[0124] 자기교반기가 구비된 0.5리터의 유리오토클레이브에서, 오일펌프에 의해 진공이 이루어진 후, 150mℓ의 탈염수, $1.5\text{g}/\text{H}_2\text{O l}$ 의 미소에멀션을 공급하여 혼합함으로써 다음의 것들이 얻어졌다:

[0125] - 화학식 $\text{CF}_2\text{ClO}(\text{CF}_2\text{-CF}(\text{CF}_3)\text{O})_n(\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_2\text{COOH}$ 의 산말단기를 가지는 퍼플루오로폴리옥시알킬렌 0.11mℓ으로, 여기서 $n/m=10$, 평균분자량은 600;

[0126] - 30부피%의 수용성 NH_3 0.11mℓ;

[0127] - 탈염수 0.22mℓ;

[0128] - 화학식 $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{-CF}(\text{CF}_3)\text{O})_n(\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_3$ 의 Galden®D02 0.67mℓ로, 여기서 $n/m=20$, 평균분자량 450.

[0129] 오토클레이브는 50°C로 가열되고, 이 온도에서 TTD 100g이 첨가되었다. 이어서 과황산칼륨 1g이 공급되었다. 반응은 12시간 후 종결되었다. 라텍스는 가스제거되었다. 65중량%의 HNO_3 를 첨가하여 중합체는 응고되고, 수용성상에서 분리되어 탈염수로 2회 세정된 후 85°C의 스토브로 100시간동안 건조되었다.

[0130] 80g의 단일중합체(80% 변환)가 얻어졌다.

[0131] 중합체 Tg는 약 191°C였다. 퍼플루오로헵탄(Galden®D80)으로 30°C에서 측정된 고유점도는 20.1cc/g였다. IR분석에 의해, 중합체는 불안정한 이온성기 COOH 6mmoles/kg의 잔여량을 포함하게 된다는 것을 알았다.

[0132] 실시예 4A

[0133] UV광 및 용매의 존재하에 실시예 4에서 얻어진 공중합체의 말단기들의 플루오르화

[0134] 실시예 1A(비교예)가 반복되나 실시예 4에서 얻어진 공중합체를 사용한다.

[0135] 기본노이즈로 인한 기준선진동들이 보일 때까지 흡수크기를 확장하면서 상기와 같이 측정된 IR스펙트럼은, 기준선으로부터 측정가능한 -COOH기에 대한 $3600\text{-}3500\text{cm}^{-1}$ 및 $1820\text{-}1770\text{cm}^{-1}$, 및 -COF기에 대한 $1900\text{-}1830\text{cm}^{-1}$ 에 이르는 과장에 상응하는 피크들을 나타내지 않는다.

[0136] 157nm 에서의 투과도값은 55%보다 높았다.

발명의 효과

[0137]

본 발명에 따르면, 157nm 파장에서 비정질 플루오르화중합체막들의 투과성을 감소시키는 COF, COOH형의 불안정한 이온성말단기들을 최저가능량으로 포함함으로써, 157nm에서의 미소리소그래피용 보호막들을 제조하기에 적합한 기계적 특성들을 보이는 필름들 및 막들을 제조할 수 있다.