

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08F 34/02 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410043001.0

[45] 授权公告日 2007 年 11 月 21 日

[11] 授权公告号 CN 100349932C

[22] 申请日 2004.4.15

[21] 申请号 200410043001.0

[30] 优先权

[32] 2003.4.15 [33] IT [31] MI2003A000773

[73] 专利权人 索尔维索莱克西斯公司

地址 意大利米兰

[72] 发明人 V·阿尔切拉 M·阿波斯托洛

F·特留尔兹

[56] 参考文献

EP1256592 A 2002.11.13

EP0645406 A 1995.3.29

审查员 肖 刚

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 韦欣华 刘 冬

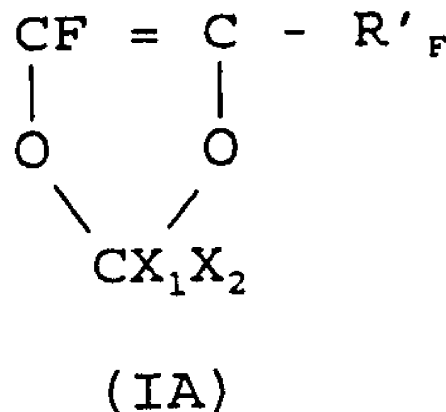
权利要求书 3 页 说明书 15 页

[54] 发明名称

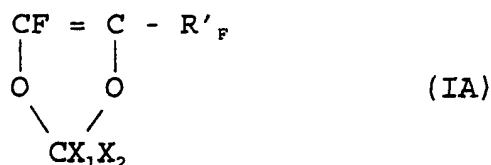
无定形的全氟化聚合物

[57] 摘要

无定形全氟化聚合物在用于制备 157nm 下的透明薄膜中的用途, 所述全氟化聚合物不含不稳定离子端基 COF、COOH 或它们的酰胺酸衍生物、酯类或盐类; 所述聚合物由式(IA)的全氟间二氧杂环戊烯衍生而得的环状单元所形成: 其中 R'_F 等于 R_F 或 OR_F , 其中 R_F 为具有 1-5 个碳原子的全氟烷基基团; X_1 和 X_2 二者相同或不同, 为 F, CF_3 ; 所述聚合物任选地含有由任选含有氧原子的全氟化共聚单体衍生而得的单元; 在该聚合物中, 由式(IA)的全氟间二氧杂环戊烯衍生的环状单元的量 $\geq 95\%$ mol。



1. 无定形全氟化聚合物在用于制备在 157 nm 下的透明薄膜中的用途, 该全氟化聚合物完全不含不稳定的离子端基, 该聚合物由式 (IA) 的全氟间二氧杂环戊烯衍生而得的环状单元形成:



其中 R'_{F} 等于 R_{F} 或 OR_{F} , 其中 R_{F} 为具有 1-5 个碳原子的直链或支链的全氟烷基基团; X_1 和 X_2 二者相同或不同, 为 F、 CF_3 ; ;

所述聚合物任选地含有由全氟化的共聚单体衍生而得的单元, 该全氟化的共聚单体含有至少一个乙烯型不饱和度, 任选地含有氧原子;

在所述聚合物中, 由式 (IA) 的全氟间二氧杂环戊烯衍生而得的环状单元的含量 $\geq 95\% \text{mol}$,

所述离子端基通过下列方法使用傅里叶变换红外光谱, 用 Nicolet® Nexus- FT 红外线设备 (256 扫描, 分辨率 2 cm^{-1}) 进行测定:

先在直径为 5 mm、厚度为 50~300 微米的烧结的聚合物粉末颗粒 (1.75 - 10.5 mg 聚合物) 上, 在 4000 cm^{-1} 到 400 cm^{-1} 之间进行扫描, 然后将聚合物颗粒转移到被氨蒸气饱和的环境中保持 12 小时, 在该过程结束后, 在与最初记录红外光谱相同的条件下记录红外光谱; 通过精心制作这两个光谱, 从与未处理样品有关的最初的光谱信号中减去暴露在氨蒸气中后样品的光谱中相应的信号, 可以制出“差”光谱; 其可以由下列方程式归一化:

"差光谱"

[粒料重量 (g) / 粒料面积(cm^2)]

测量在与氨蒸气反应后与 COOH 和 COF 端基有关的光密度, 采用此反应物, 该端基产生可检测峰; 在聚合物的光谱中没有检测到有关 COOH 基团的波长为 $3600\text{-}3500$, $1820\text{-}1770 \text{ cm}^{-1}$ 的光谱峰和/或有关 COF 基团的波长为 $1900\text{-}1830$

cm^{-1} 的光谱峰。

2. 根据权利要求 1 所述的用途, 其中式 IA 中, $R'_F = \text{OCF}_3$ 。
3. 根据权利要求 1 所述的用途, 其中式 IA 中, $X_1 = X_2 = \text{F}$ 。
4. 根据权利要求 1 所述的用途, 其中由式 (IA) 的全氟间二氧杂环戊烯衍生而得的环状单元的含量 $> 97\% \text{mol}$ 。

5. 根据权利要求 4 所述的用途, 其中由式 (IA) 的全氟间二氧杂环戊烯衍生而得的环状单元的含量为 $100\% \text{mol}$ 。

6. 根据权利要求 1 所述的用途, 其中不稳定离子端基是 COF 、 COOH 或它们的酰胺酸衍生物、酯类或盐类。

7. 根据权利要求 1-6 任一项所述的用途, 其中在全氟间二氧杂环戊烯的式 (IA) 中 $R'_F = \text{OCF}_3$, $X_1 = X_2 = \text{F}$ 。

8. 根据权利要求 1-6 任一项所述的用途, 其中可用于无定形全氟化聚合物的任选的共聚单体选自下列一个或多个单体:

- $\text{C}_2\text{-C}_8$ 的全氟烯烃;
- $\text{CF}_2 = \text{CFOR}_f$ 全氟烷基乙烯基醚 (PAVE), 其中 R_f 是 $\text{C}_1 - \text{C}_6$ 的全氟烷基;
- $\text{CF}_2 = \text{CFOX}$ 全氟氧化烷基乙烯基醚, 其中 X 是 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 的烷基, 或 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 的氧化烷基, 或 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 的具有一个或多个醚基团的 (全) 氟氧化烷基;
- 全氟间二氧杂环戊烯, 其中在式 (IA) 中 $R'_F = \text{F}$; X_1 和 X_2 二者相同或不同, 选自 F 或 R_f ;
- 通式为 $\text{CFX}_{\text{Al}} = \text{CX}_{\text{Al}}\text{OCF}_2\text{OR}_{\text{Al}}$ (A-I) 的全氟乙烯基醚 (MOVE), 其中:
 R_{Al} 是直链、支链的 $\text{C}_2\text{-C}_6$ 全氟化烷基, 或 $\text{C}_5\text{-C}_6$ 的环状基团, 或 $\text{C}_2\text{-C}_6$ 直链、支链的含有 1 至 3 个氧原子的全氟代氧化烷基基团; R_{Al} 可以任选地含有 1 至 2 个相同或不同的选自于下列的原子: Cl 、 Br 、 I ;

$X_{\text{Al}} = \text{F}$ 。

9. 根据权利要求 8 的用途, 其中:

- $\text{C}_2\text{-C}_8$ 的全氟烯烃为四氟乙烯 (TFE)、六氟丙烯 (HFP);
- $\text{CF}_2 = \text{CFOR}_f$ 全氟烷基乙烯基醚中 R_f 是 CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7 ;
- $\text{CF}_2 = \text{CFOX}$ 全氟氧化烷基乙烯基醚为全氟-2-丙氧基-丙基;
- 式 (IA) 全氟间二氧杂环戊烯中 $X_1 = X_2 = \text{CF}_3$;

- 通式为 $\text{CFX}_{\text{Al}}=\text{CX}_{\text{Al}}\text{OCF}_2\text{OR}_{\text{Al}}$ (A-I) 的全氟乙烯基醚 (MOVE) 为如下通式的化合物: $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{Y}_{\text{Al}}$ (A-II), 其中 $\text{Y}_{\text{Al}}=\text{F}$ 、 OCF_3 。

10. 根据权利要求 9 的用途, 其中通式为 $\text{CFX}_{\text{Al}}=\text{CX}_{\text{Al}}\text{OCF}_2\text{OR}_{\text{Al}}$ (A-I) 的全氟乙烯基醚 (MOVE) 为 (MOVE I) $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_3$ 和 (MOVE II) $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ 。

11. 根据权利要求 1-6 任一项所述的用途, 其中该聚合物是式 (IA) 的全氟间二氧杂环戊烯的均聚物, 其中 $\text{R}'_{\text{F}}=\text{OCF}_3$, $\text{X}_1=\text{X}_2=\text{F}$ 。

12. 根据权利要求 1-6 任一项所述的用途, 其中薄膜是由权利要求 1-6 任一项的无定形全氟化聚合物在全氟化溶剂中的溶液通过流延、旋涂, 或其它惯用方法形成的。

13. 根据权利要求 12 所述的用途, 其中用于聚合物溶液的全氟化溶剂选自下组物质: 全氟链烷烃, 全氟聚醚, 叔全氟胺。

14. 根据权利要求 13 所述的用途, 其中用于聚合物溶液的全氟化溶剂为沸点低于 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的全氟聚醚。

15. 根据权利要求 14 所述的用途, 其中用于聚合物溶液的全氟化溶剂为 **Galden[®] LS165**。

16. 根据权利要求 13 所述的用途, 其中使用在链中具有含有 (OCF_2) 和 $(\text{OCF}_2\text{CF}_2)$ 重复单元的线性结构的全氟聚醚作为溶剂。

无定形的全氟化聚合物

技术领域

本发明涉及一种在 157nm 波长下透射率大于 50%，优选透射率大于 55% 的无定形全氟化聚合物。该聚合物不含不稳定的离子端基，特别是 COF、COOH 或者它们相应的酯类、盐类或酰胺酸衍生物，该端基由下面报道的方法所测定。

更具体地说，本发明涉及含有特定的环状全氟化结构的无定形全氟化聚合物。正如所说的，该聚合物的特征在于在 157 nm 波长下具有高透射率，它在 157 nm 下通过显微光刻技术在半导体生产中可用作保护膜。

众所周知，要使无定形全氟化聚合物可用于显微光刻应用，该聚合物对于一定波长的入射光而言必须具有最小可能的吸收，尤其在 248 nm 和 193 nm 下。透明薄膜在 157 nm 下还需要具有越来越较小的芯片并且是信息密集的。

背景技术

已知的无定形全氟化聚合物在 248 nm 波长下具有良好透明度，并且其中有些还在 193nm 波长也具有良好透明度。然而在波长为 157nm 下时，由于所述聚合物显示出高吸收性而不能使用。在 157 纳米下透明的氟化聚合物目前是未知的并且没有销售。

无定形全氟化聚合物通常以宽的波长范围内高的透射率为特征，然而当波长小于 200 纳米时透射率并不高。这主要是由于如下事实：由本领域中已知的技术获得的无定形含氟聚合物显示了含氟聚合物组合物在波长小于 200 纳米时透射率不能让人满意。此外在波长小于 200 纳米时用于上述用途的无定形全氟化聚合物必须含有最低可能量的不稳定离子端基，主要是 COF、COOM 这类基团，该基团在波长小于 200 纳米下吸收，降低了无定形氟化聚合物薄膜在这些波长下的透射率。

用于减少或中和所述不稳定离子端基的剩留量的各种方法在本领域是已知的。然而他们不能基本消除离子端基，尤其是 COF 和 COOH 端基。

用来中和聚合物中酸端基的一种方法是氟化法：氟化剂通常是氟元素，但是也用其它氟化剂。

正如在美国专利 US4,743,658 中所描述的, 聚合物能够在固态下氟化, 或如 EP 919 060 所描述的溶于对氟化稳定的溶剂中时氟化。这种处理方法是在用惰性气体稀释的氟存在下在高温下, 特别是在 200 °C 左右进行的。在氟化作用之前, 采用胺类或叔醇预先处理端基能够促进随后的氟化过程。温度在 75°C -200°C 范围内并且必须低于聚合物的玻璃化温度, 参见 WO 89/12240 和美国专利 US4,966,435。

如所述, 通过现有技术的这些方法, 可以减少聚合物中的不稳定端基, 但不能彻底地消除它们。

在以申请人名义的专利申请 EP 1 256 591 中, 描述了一种全氟化无定形聚合物, 通过使用下面报导的分析法, 该聚合物基本上不含离子端基, 特别是 COF, COOH, 它们的酯类、盐或酰胺酸的衍生物。在实施例记载了在 200 nm 波长下透射率值高于 95% 的聚合物, 但没有记载该聚合物在 157 nm 波长下的透射率值。而且没有可以选择在 157 nm 波长下具有高透射率的含氟聚合物的提示。

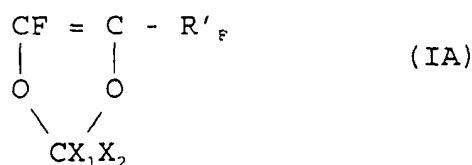
用于制备在 157 nm 波长下透明薄膜的无定形全氟化聚合物所要求的另一个基本特征是聚合物具有足够的可制备制品的机械性能。

人们已经意识到需要得到一种用于显微光刻应用的无定形全氟聚合物, 该含氟聚合物在 157 nm 波长下透射率值高于 50%, 优选高于 55%, 并且具有可制备在 157nm 下透明薄膜的合适的机械性能。

申请人出乎意料地并令人吃惊地发现了一种特定种类的能解决以上技术问题的无定形全氟聚合物。

发明内容

本发明的一个目的是无定形全氟化聚合物在制备在 157 nm 下的透明薄膜中的用途, 该全氟化聚合物完全不含不稳定离子端基 COF、COOH 或它们的酰胺酸的衍生物, 酯类或盐类, 该聚合物由式 (IA) 全氟间二氧杂环戊烯衍生而得的环状单元形成:



其中 R'_F 与 R_F 或 OR_F 相同, 其中 R_F 为具有 1-5 个碳原子的直链或直链的全氟烷基基团, 优选 $R'_F = OCF_3$; X_1 和 X_2 二者相同或不同, 为 F、 CF_3 ; 优选 $X_1 = X_2 = F$; 所述聚合物任选地含有由具有至少一个乙烯型不饱和度的全氟化共聚单体衍生而得的单元, 任选地含有氧原子; 该聚合物中环状单元含量 $\geq 95\text{mol}\%$; 更优选 $\geq 97\text{mol}\%$, 仍然更优选 $\geq 100\text{mol}\%$ 。

用于本发明的无定形全氟化聚合物还表现出下列性质的组合:

- 玻璃化温度, 按照美国实验和材料学会 3418 (DSC) 方法测定, 从 180°C 到 195°C , 优选从 190°C 到 192°C ;
- 特性粘度, 在 30°C 温度下在全氟庚烷 (Galden[®] D 80) 中按照美国实验和材料学会 ASTM D 2857-87 方法测定, 高于 13 cc/g, 通常最高 100 cc/g。

使用下面所描述的分析法在本发明的无定形全氟化聚合物中检测不到不稳定离子端基。

测定完全不含不稳定离子端基的分析法是通过傅里叶变换红外光谱分析由 Nicolet[®] Nexus FT-IR 设备 (256 扫描, 分辨率 2 cm^{-1}) 来进行的, 其中对烧结聚合物粉末粒料进行的最初扫描在 4000 cm^{-1} 到 400 cm^{-1} 之间, 该烧结聚合物粉末粒料的直径为 5 mm、厚度为 50~300 微米 (聚合物为 1.75 - 10.5 mg), 然后在氨蒸气饱和的环境下把粒料保持 12 小时, 然后在与最初记录红外光谱相同的条件下记录红外光谱; 通过精心制作这两个光谱, 从与未处理样品有关的光谱 (最初的光谱) 的信号中减去暴露在氨蒸气中后的样品的光谱中相应的信号, 可以获得“差”光谱; 其可以由下列方程式使之归一化:

差光谱

[粒料重量 (g)/粒料面积(cm^2)]

通过测量在与氨蒸气反应后与 COOH 和 COF 端基有关的光密度, 采用此反应物, 端基产生可检测峰; 可使用消光系数将该光密度转变为毫摩尔/千克聚合物, 该消光系数由 M. Pianca 等人报道在出版物 (“(含氟聚合物中的端基) End groups in fluoropolymers”, J. Fluorine Chem. 95 (1999), 71-84) 中第 73 页表 1 中; 该测定值显示了残留极性端基的浓度, 以毫摩尔极性端基/千克聚合物表示; 在聚合物的光谱中没有检测到有关 COOH 基团 (波长 $3600\text{-}3500, 1820\text{-}1770\text{ cm}^{-1}$) 和/或 COF 基团 ($1900\text{-}1830\text{ cm}^{-1}$) 的光谱峰。

根据本发明(共)聚合物的光谱,在氟化后,在与上述波长范围相应的条件下,没有出现与上述不规则的红外光谱基线不同的峰。

本发明使用的离子端基分析法可以在聚合物含量下限为 0.05mmol/kg 以内测量出各端基的量;就本发明的全氟化无定形聚合物来说,正如上面所说的,红外光谱没有出现与上述不规则的红外光谱基线不同的峰。

申请人已经出乎意料地发现,参见对比实施例,就现有技术(US 5,495,028 和 US 5,883,477)中的 TTD 均聚物和 TTD 95%≥的 TTD 共聚物而言,在经过上述的氟化工艺过程后,根据上述方法得到的红外光谱中并不是完全没有与 COOH 和/或 COF 基团相应的谱峰。

在其它方面,现有技术中的共聚物在氟化作用后的光谱具有残留的谱峰,虽然残留端基的含量低于本方法的灵敏度极限(0.05mmol/kg)而不能计量,但也能被清楚地看见并且与不规则的基线相区别。

在通式(IA)的全氟间二氧杂环戊烯中,优选 $R'_F = OCF_3$, $X_1 = X_2 = F$ 。

可用于本发明的无定形全氟化共聚物中的任选共聚单体选自,例如,一种或多种下列的单体:

- $C_2 - C_8$ 的全氟烯烃,例如四氟乙烯(TFE)、六氟丙烯(HFP);
- $CF_2 = CFOR_f$ 全氟烷基乙烯基醚(PAVE),其中 R_f 是 $C_1 - C_6$ 的全氟烷基,例如 CF_3 , C_2F_5 , C_3F_7 ;
- $CF_2 = CFOX$ 全氟氧化烷基乙烯基醚,其中 X 是 $C_1 - C_{12}$ 的烷基,或 $C_1 - C_{12}$ 的氧化烷基,或 $C_1 - C_{12}$ 的具有一个或多个醚基团的(全)氟氧化烷基,例如全氟-2-丙氧基丙基;
- 全氟间二氧杂环戊烯,其中在通式(IA)中 $R'_F = F$; X_1 和 X_2 ,二者相同或不同,选自 F 或 R_F ,优选 $X_1 = X_2 = CF_3$;

- 具有下列通式的全氟乙烯基醚(MOVE) $CFX_{Al} = CX_{Al}OCF_2OR_{Al}(A-I)$, 其中 R_{Al} 是 $C_2 - C_6$ 的直链,支链的全氟烷基,或 $C_5 - C_6$ 的环状基团,或 $C_2 - C_6$ 直链,支链的含有 1 至 3 个氧原子的全氟代氧化烷基基团; R_{Al} 任选地含有 1 至 2 个相同或不同的原子,其选自下列原子: Cl, Br, I; $X_{Al} = F$; 如下通式的化合物: $CF_2 = CFOCF_2OCF_2CF_2Y_{Al}(A-II)$, 其中 $Y_{Al} = F, OCF_3$; 特别地化合物(MOVE I) $CF_2 = CPOCF_2OCF_2CF_3$ 和 (MOVE II) $CF_2 = CFOCF_2OCF_2CF_2OCF_3$ 是优选的。

优选使用具有通式(IA)结构的全氟间二氧杂环戊烯均聚物,其中 $R'_F = OCF_3$, $X_1 = X_2 = F$ 。

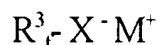
具有通式 (IA) 结构的间二氧杂环戊烯的均聚物和共聚物是通过下列方法制备的, 该方法包括其中反应混合物不和金属表面接触的聚合步骤, 然后在氟化溶剂中在溶解状态下通过氟化作用消除不稳定离子端基。

该聚合步骤是在乳液, 悬浮液或微乳液中进行的, 其特征在于反应温度低于 60 °C, 优选从 30 °C 到 50°C, 而且在使用的反应器中, 正如所说的, 反应混合物不与金属表面接触。

自由基引发剂是, 例如, 过硫酸、过磷酸、过硼酸或过碳酸的碱金属盐或铵盐, 任选与铁, 一价铜或银盐或其它容易氧化的金属组合。

当使用乳液聚合时, 在反应介质中通常存在阴离子的, 阳离子和非离子的, 氢化的和氟化的表面活性剂, 那些氟化的表面活性剂是特别优选的。

在氟化表面活性剂之中, 那些具有下列通式结构的阴离子表面活性剂:



是特别优选的, 其中 R^3_{f} 为 C_5 - C_{16} (全) 氟烷基链或 (全) 全氟聚氧化烷基链, X^- 是 $-\text{COO}^-$ 或 $-\text{SO}_3^-$, M^+ 选自于: H^+ 、 NH_4^+ 、碱金属离子。最通常使用的表面活性剂中, 提到了下列表面活性剂: 全氟辛酸铵盐、以一个或多个羧基作为端基的 (全) 氟聚氧化烯烃, 等等。参见专利 US 4,990,283 和 US 4,864,006。

当使用悬浮聚合时, 使用作为悬浮剂的聚乙烯醇、烷基纤维素例如甲基纤维素, 非离子的氟化表面活性剂。

根据美国专利 US4,789,717 和美国专利 US4,864,006, 优选使用的是 (全) -氟聚氧化烯烃的微乳液聚合。

在聚合过程中还可以任选使用链转移剂。

优选聚合反应器内部用玻璃或用如下惰性材料来覆盖: 例如搪瓷、氟化聚合物, 优选全氟化聚合物, 特别是聚四氟乙烯 (PTFE)、氟 (代) 乙酸甲酯 (MFA)、全氟烷氧基树脂 (PFA)、氟化乙丙烯共聚物 (FEP)、聚三氟氯乙烯 (PCTFE)。

还有可能使用全玻璃的反应器。

申请人进行的试验表明了使用那些制备含氟聚合物中常用的金属材料反应器, 例如钢, 特别是哈斯特洛伊镍基耐蚀耐热合金 (Hastelloy®) 和 AISI 316, 不可能得到具有良好机械性能的本发明的无定形均聚物, 不能制备用于显微光刻应用的薄膜。而且, 在和聚合物混合物接触的反应器的金属零件上发现了腐

蚀现象。

因此通过在钢反应器中进行微乳液聚合制备，不能得到具有上述综合性能的 TTD 聚合物，尤其是制备含量高于或等于 95mol%TTD 共聚物时。

采用上述的聚合工艺能获得高转化率，甚至获得高于 90%的转化率。还有可能获得定量的转化率。此外，未反应的单体能够再回收和再使用。

正如所说的，用上述工艺获得的本发明的聚合物表现出适用于显微光刻应用的机械性能。

尤其是用本发明的聚合物生产的薄膜在与形成它们的载体分离时不会破裂。此外根据美国实验和材料学会 D 638 方法测量得到的机械性能是优良的：弹性模量高于 1,000 MPa 并且断裂应力高于 20 MPa。按照现有技术制备的基于通式 (IA) 的间二氧杂环戊烯的聚合物不能通过按上述方法来进行的机械性能测试，因为获得的样品是易碎的并且在试验条件下经受不了测试。

因此现有技术公开的聚合物，除了在波长 157 nm 下其透明度不够之外，具有不适用于本发明用途的机械性能。

在无定形全氟化聚合物溶液中的氟化步骤通过采用元素氟对聚合物处理而进行，任选地在与惰性气体的掺混物中，在对氟化为惰性的溶剂的溶液中，在波长为 200 至 500 nm 的紫外线存在下，操作温度低于 100 °C，反应时间为从 10 h 到 60 h，优选从 20 h 到 60 h。

使用的辐射线具有 200 至 500 nm 的波长范围，例如由水银灯 Hanau TQ 150 发出的射线。

氟化温度优选 0 °C 到 +100 °C 的温度范围，更优选+20 °C到+50 °C的温度范围。

在全氟化溶剂中聚合物的浓度优选包括在 1%wt 至 10%wt 的范围内。

可在氟化反应中可用的全氟化溶剂是，例如，全氟链烷烃、全氟聚醚，优选沸点低于 200°C 的全氟化溶剂，例如 Golden® LS165、叔全氟胺，等。

在用于消除离子端基的氟化步骤之后，从反应混合物中取样并且用上述方法用红外光谱分析端基的存在。当有关 COOH 基团 ($3600-3500\text{ cm}^{-1}$, $1820-1770\text{ cm}^{-1}$) 和/或 COF 基团 ($1900-1830\text{ cm}^{-1}$) 的峰不再被检测出的时候，工艺结束。

出乎意料地，用本发明的工艺可以获得含有由一种或多种通式 (IA) 的全

氟间二氧杂环戊烯衍生得到的环状单元的无定形全氟化聚合物，该聚合物具有在 157 nm 波长下的高透射率，可满足光刻术的应用。

通过使用上述工艺方法，申请人出乎意料地并且令人吃惊地发现能够制备具有合适机械性能的膜和薄膜，尤其是在 157 nm 下，该膜和薄膜可用于制备显微光刻术的保护膜。如果使用美国专利 US5,498,682 和美国专利 US5,883,177 中描述的工艺来聚合，由该聚合工艺获得的共聚物和均聚物，经过上述氟化作用，没有表现出完全不含不稳定离子端基；实际上聚合物在下述波长范围：3600-3500 cm^{-1} ，1820-1770 cm^{-1} ，1900-1830 cm^{-1} 表现出峰。该峰反应了现有聚合物基本上不含极性端基，然而在 157 nm 波长下聚合物仍然不适合于应用。

申请人发现在氟化之后，根据上述的两个专利制备的共聚物，由于残留峰低于该方法的灵敏度极限（0.05mmol/kg）无法计量，但是可以清楚地看见与不规则的基线不同的峰。通过提高通式（IA）的全氟间二氧杂环戊烯在全氟聚合物中的含量，这些波峰变得更好区分。

根据本发明的工艺获得的无定形全氟化聚合物表现出优良的机械性能和与其相结合的在 157 nm 波长下的高透射率。这些独有的综合性能使得这些聚合物适合生产用于显微光刻应用的薄膜或保护膜。

此外还发现，使用本发明的工艺，聚合物不含金属杂质。这样，在 157 nm 显微光刻术典型的辐射条件下，可以获得高薄膜电阻）的优点。

透明的薄膜或保护膜是从在全氟化溶剂中的无定形全氟化聚合物的溶液出发，用流延、旋涂，或其它惯用方法来施涂的。

使用的溶剂选自于下列物质：全氟链烷基、全氟聚醚，优选沸点低于 200 °C 的，例如 Galden® LS165、叔全氟胺等。

在所述的溶剂中，具有在链中含有（ OCF_2 ）和（ OCF_2CF_2 ）重复单元的线性结构的全氟聚醚是特别优选的。

聚合物在所述的溶剂中的浓度为 1 到 10%。

本发明聚合物即使在波长高于 157 nm，特别是 193 和 248 nm 下，也能使用，因此可得到使用不同的波长的用于各种显微光刻技术的单一的聚合物材料。

本发明的聚合物在显微光刻工艺期间能抗紫外线辐射。相反，非全氟化聚合物不适合上述应用并且不适合在 157 nm 下透明薄膜的制备。

具体实施方式

下列实施例阐明了本发明的内容，但不限制其范围。

实施例

聚合物玻璃化温度的测定

根据美国实验和材料学会 (ASTM) 3418 方法来测定玻璃化温度。

特性粘度的测定法

该特性粘度是根据美国实验和材料学会 (ASTM) D285-87 的方法在全氟庚烷 (Galden® D80) 中，在 30 °C 下测定的。

红外光谱检验不含离子端基

红外光谱是用傅里叶变换由 Nicolet® Nexus FT - IR 设备 (256 扫描，分辨率 2 cm^{-1}) 通过如下方式来进行的：使用直径为 51 mm、厚度为 510~300 微米的烧结聚合物粉末粒料 (聚合物为 1.751 - 10.51 mg)，最初在 4000 cm^{-1} 到 400 cm^{-1} 之间对烧结聚合物粉末粒料进行扫描，然后在氨蒸气饱和的环境下把粒料保持 12 小时，然后在与最初记录红外光谱相同的条件下记录红外光谱；通过精心制作这两个光谱，从与未处理样品有关的光谱 (最初的光谱) 的信号中减去暴露在氨蒸气中后样品光谱中的相应信号而，可以获得“差”光谱；其可以由下列方程式归一化：

"差光谱"

[粒料重量 (g) / 粒料面积(cm^2)]

通过测量与氨蒸气反应后与 COOH 和 COF 端基有关的光密度，采用此反应物，这些端基产生可检测的峰；可使用消光系数将该光密度转变为毫摩尔/千克聚合物，该消光系数由 M. Pianca 等人报道在出版物 (“(含氟聚合物中的端基) End groups in fluoropolymers”，J. Fluorine Chem. 95 (1999)，71-84) 中第 73 页表 1 中；该测定值显示了残留极性端基的浓度，以毫摩尔极性端基/千克聚合物表示。

在 157 nm 下透射率的测定

将 10%wt 的共聚物溶液用 0.2 微米的多孔隔膜过滤，并且通过流延成膜，获得厚度为 20 微米的膜。

膜的透射率是在 157 nm 波长下，用紫外线-可见光-Perkin Elmer Lambda 2

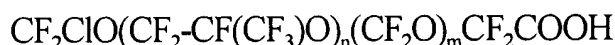
分光光度计来进行测量的。

实施例 1 (对比例)

使用 AISI 316 反应器并且在温度为 75 °C 下制备 TFE / TTD= 20 / 80 的共聚物。

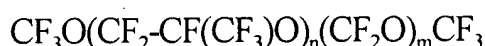
用油泵抽真空后，依次向装备着转速为 650 rpm 的搅拌器的 5 升 AISI 316 高压釜加入 2,790 ml 软化水、混合如下物质得到的 6.67 g/l 水微乳液：

7.5ml 具有酸端基的全氟聚氧化烯烃，该全氟聚氧化烯烃的通式为：



其中 $n/m = 10$ ，平均分子量为 600；

- 30% 体积 NH_3 的水溶液 7.5 ml；
- 15 ml 软化水；
- 4.5 ml 具有下列通式结构的 Galden[®] D02：



其中 $n/m = 20$ ，平均分子量为 450。

把高压釜加热至 75°C，并且在此温度下添加 33.3 (g/l 水) 的 TTD。用四氟乙烯 (TFE) 气体使高压釜内部压力达到 1.4 MPa。随后加入 210 ml 0.0925M 的过硫酸钾溶液。大约 10 分钟后反应开始。反应压力是由如下方式保持恒定的：每当内压力减少 0.05 MPa 时，就以半连续式的方法把重量比为 TTD / TFE = 1.4 的液体的 TTD 和气体的 TFE 加入反应釜。在整个过程加入了 320g 的 TTD 后，反应结束。把胶乳脱气，并最终得到具有 15%wt 固体浓度的胶乳。添加 65% (W/W) HNO_3 使聚合物凝结，把聚合物从水相中分离出来，再用软化水洗涤两次，放在烘箱中在 85°C 下干燥 10h。

聚合物的玻璃化温度大约为 134.7 °C，与 TFE/TTD=20/80 (mol) 的组成相对应。在全氟庚烷 (Galden[®] DS0) 中在 30°C 下测量得到的特性粘度为 36.6 cc/g。通过红外光谱分析，聚合物最终包含了剩余量为 6mmol/kg 的不稳定离子基 COOH。

实施例 1A (对比例)

对由实施例 1 得到的共聚物的不稳定离子基进行氟化 (对比)。

把由实施例 1(对比例)得到的溶于全氟化溶剂 Galden[®] D100(沸点为 100 °C 的全氟聚醚) 的 420g 5%wt 共聚物溶液加入到 300ml 光化学玻璃反应器中，该

光化学玻璃反应器装备着机械搅拌器和汞蒸汽的浸渍的紫外线灯（Hanau TQ 150）。向溶液中输入氮气 1h 至完全排除氧气为止，然后在紫外线照射下在温度为 25 °C 下输入体积比为 1:1 的氮/氟混合物，时间为 30h，反应完成后，通过减压来除掉残留的氟和溶剂。

在氟化作用 13 小时后，用红外光谱分析仍然发现 1mmol/kg 的残留 COOH 端基和 1.4 mmol/kg 由反应形成的 COF 端基。

在氟化作用 29 小时后，用红外光谱分析，无法定量测量出由 COOH 和 COF 端基产生的谱峰。

然而，即使吸光率数值范围没有扩大，光谱中也表现出本身与基线区别的峰，相应于-COOH 基团的波长范围 3600-3500 和 1820-1770 cm^{-1} 以及-COF 基团的波长范围 1900-1830 cm^{-1} 。

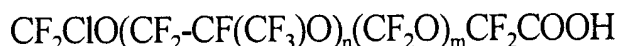
在 157nm 下测量的透射率：5%。

实施例 2

TFE/TTD=3/97 (mol) 的共聚物的制备

在用油泵抽真空后，向装备着磁力搅拌的 1 升高压釜中，依次加入 350 ml 的软化水，15 ml 通过混合如下物质得到的微乳液：

- 1.486ml 下列通式的具有酸端基的全氟聚氧化烯烃：



其中 $n/m = 10$ ，平均分子量为 600；

- 1.486 ml 的 30% 体积的 NH_3 的水溶液
- 2.973 ml 的软化水；
- 9.054 ml 具有下列通式结构的 Galden® D02：



其中 $n/m = 20$ ，平均分子量为 450；

加入 174 g 的 TTD。向反应器加入 0.03 MPa 的 0.72g 的气体四氟乙烯（TFE）。随后加入 0.1 g 的过硫酸铵。把高压釜加热到 50°C。12 小时后反应结束。把胶乳脱气。添加硫酸铝使聚合物凝结，使聚合物从水相中分离出来，再用软化水洗涤两次并在烘箱中在 120°C 下干燥 16h。

聚合物的玻璃化温度大约为 184.5 °C。在全氟庚烷（Galden® D80）中在 30 °C 下测量出的特性粘度为 22 cc/g。通过红外光谱分析，聚合物最终含有剩

余量为 6mmol/kg 的不稳定离子基 COOH。

实施例 2A

在 UV 光和溶剂存在下，对实施例 2 获得的共聚物的端基进行氟化作用。

重复实施例 1A（对比例），但是使用实施例 2 获得的共聚物。

按上述方式测定的红外光谱，其吸光率数值范围扩大直到充分显示由于地面噪音而产生的基线振动，不显示相应于-COOH 基团的波长范围 3600-3500 和 1820-1770 cm^{-1} 以及-COF 基团的波长范围 1900 - 1830 cm^{-1} 并与基线相区别的峰。

在 157 nm 下透射率>50%。

实施例 3 (对比例)

用实施例 1（对比例）的方法制备 TFE / TTD=3/97（mol）的共聚物

以实施例 1（对比例）的方式来进行，但是向高压釜加入 0.03 MPa 的四氟乙烯并且采用间歇法进行。

聚合物的玻璃化温度大约为 155 $^{\circ}\text{C}$ 。在全氟庚烷(Galden[®] D80)中在 30 $^{\circ}\text{C}$ 下测量出的特性粘度为 7 cc/g。通过红外光谱分析，聚合物最终含有一定量残留的并且可分析测定的不稳定离子基团 COOH。

实施例 3A (对比例)

在 UV 光和溶剂存在的情况下，对实施例 3（对比例）得到的共聚物的不稳定离子端基进行氟化作用。

按照实施例 1 描述的方法，但是使用实施例 3（对比例）的共聚物。

在氟化作用 29 小时后，用红外光谱分析，无法计量由 COOH 和 COF 端基产生的谱峰。

然而，即使吸光率数值范围没有扩大光谱中表现出本身与基线区别的峰，相应于-COOH 基团的波长范围 3600-3500 和 1820-1770 cm^{-1} 以及相应于-COF 基团的波长范围 1900-1830 cm^{-1} 。

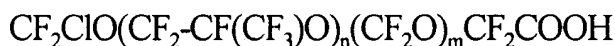
在离子端基的谱峰存在下，在 157 nm 波长下没有测定透射率。

实施例 4

制备特性粘度为 20.1 cc/g 的均聚物 TTD

用油泵抽真空后，依次向 0.5 升、装备有磁力搅拌的玻璃高压釜加入 150 ml 软化水、混合如下物质得到的 1.5（g/l 水）的微乳液：

- 0.11ml 的下列通式的具有酸端基的全氟聚氧化烯烃:



其中 $n/m = 10$, 平均分子量为 600;

- 0.11 ml 的 30% 体积的 NH_3 的水溶液
- 0.22 ml 软化水;
- 0.67 ml 具有下列通式结构的 Galden[®] D02:



其中 $n/m = 20$, 平均分子量为 450;

把高压釜加热至 50 °C, 并且在此温度下加入 100g TTD。随后加入 1 g 的过硫酸钾。96 小时后反应结束。把胶乳脱气。添加 65% W/W 的 HNO_3 使聚合物凝结, 使聚合物从水相中分离出来, 再用软化水洗涤两次并把聚合物放入烘箱在 85°C 下干燥 10h。

得到 80 g 的均聚物 (转化率 80%)。

聚合物的玻璃化温度大约为 191 °C。在全氟庚烷(Galden[®] D80)中在 30 °C 下测量出的特性粘度为 20.1 cc/g。通过红外光谱分析, 聚合物最终含有残留量为 6mmol/kg 的不稳定离子基 COOH 。

EXAMPLE 4A

在 UV 光和溶剂存在下, 对实施例 4 获得的共聚物的端基进行氟化作用。

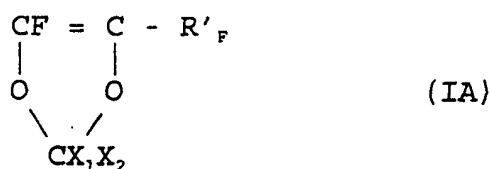
重复实施例 1A (对比例), 但是使用实施例 4 获得的均聚物。

按上述方式测定的红外光谱, 同样地扩大吸光率数值范围直到充分显示由于地面噪音而产生的基线振动, 不显示相应于 -COOH 基团的波长范围 3600 - 3500 和 1820 - 1770 cm^{-1} , 相应于 -COF 基团的波长范围 1900 - 1830 cm^{-1} 并与基线区别的峰。

在 157 nm 下测量的透射率: >55%。

本发明涉及以下具体技术方案:

1. 无定形全氟化聚合物在用于制备在 157 nm 下的透明薄膜中的用途, 该全氟化聚合物完全不含不稳定的离子端基, 该聚合物由式 (IA) 的全氟间二氧杂环戊烯衍生而得的环状单元形成:



其中 R'_{F} 等于 R_{F} 或 OR_{F} , 其中 R_{F} 为具有 1-5 个碳原子的直链或支链的全氟烷基基团; X_1 和 X_2 二者相同或不同, 为 F、 CF_3 ; ;

所述聚合物任选地含有由全氟化的共聚单体衍生而得的单元, 该全氟化的共聚单体含有至少一个乙烯型不饱和度, 任选地含有氧原子;

在所述聚合物中, 由式 (IA) 的全氟间二氧杂环戊烯衍生而得的环状单元的含量 $\geq 95\% \text{mol}$,

所述离子端基通过下列方法使用傅里叶变换红外光谱, 用 Nicolet® Nexus- FT 红外线设备 (256 扫描, 分辨率 2 cm^{-1}) 进行测定:

先在直径为 5 mm、厚度为 50~300 微米的烧结的聚合物粉末颗粒 (1.75 - 10.5 mg 聚合物) 上, 在 4000 cm^{-1} 到 400 cm^{-1} 之间进行扫描, 然后将聚合物颗粒转移到被氨蒸气饱和的环境中保持 12 小时, 在该过程结束后, 在与最初记录红外光谱相同的条件下记录红外光谱; 通过精心制作这两个光谱, 从与未处理样品有关的最初的光谱信号中减去暴露在氨蒸气中后样品的光谱中相应的信号, 可以制出“差”光谱; 其可以由下列方程式归一化:

"差光谱"

[粒料重量 (g) / 粒料面积 (cm^2)]

测量在与氨蒸气反应后与 COOH 和 COF 端基有关的光密度, 采用此反应物, 该端基产生可检测峰; 在聚合物的光谱中没有检测到有关 COOH 基团的波长为 $3600\text{-}3500$, $1820\text{-}1770 \text{ cm}^{-1}$ 的光谱峰和/或有关 COF 基团的波长为 $1900\text{-}1830 \text{ cm}^{-1}$ 的光谱峰。

2. 根据技术方案1所述的用途, 其中式IA中, $R'_F = OCF_3$ 。
3. 根据技术方案1所述的用途, 其中式IA中, $X_1 = X_2 = F$ 。
4. 根据技术方案1所述的用途, 其中由式(IA)的全氟间二氧杂环戊烯衍生而得的环状单元的含量 $> 97\%mol$ 。
5. 根据技术方案4所述的用途, 其中由式(IA)的全氟间二氧杂环戊烯衍生而得的环状单元的含量为 $100\%mol$ 。
6. 根据技术方案1所述的用途, 其中不稳定离子端基是COF、COOH或它们的酰胺酸衍生物、酯类或盐类。
7. 根据技术方案1-6任一项所述的用途, 其中在全氟间二氧杂环戊烯的式(IA)中 $R'_F = OCF_3$, $X_1 = X_2 = F$ 。
8. 根据技术方案1-6任一项所述的用途, 其中可用于无定形全氟化聚合物的任选的共聚单体选自下列一个或多个单体:
 - C_2-C_8 的全氟烯烃;
 - $CF_2 = CFOR_f$ 全氟烷基乙烯基醚(PAVE), 其中 R_f 是 $C_1 - C_6$ 的全氟烷基;
 - $CF_2 = CFOX$ 全氟氧化烷基乙烯基醚, 其中X是 C_1-C_{12} 的烷基, 或 C_1-C_{12} 的氧化烷基, 或 C_1-C_{12} 的具有一个或多个醚基团的(全)氟氧化烷基;
 - 全氟间二氧杂环戊烯, 其中在式(IA)中 $R'_F = F$; X_1 和 X_2 二者相同或不同, 选自F或 R_f ;
 - 通式为 $CFX_{AI} = CX_{AI}OCF_2OR_{AI}$ (A-I)的全氟乙烯基醚(MOVE), 其中:
 R_{AI} 是直链、支链的 $C_2 - C_6$ 全氟化烷基, 或 $C_5 - C_6$ 的环状基团, 或 $C_2 - C_6$ 直链、支链的含有1至3个氧原子的全氟代氧化烷基基团; R_{AI} 可以任选地含有1至2个相同或不同的选自于下列的原子: Cl、Br、I;
 $X_{AI} = F$ 。
9. 根据技术方案8的用途, 其中:
 - C_2-C_8 的全氟烯烃为四氟乙烯(TFE)、六氟丙烯(HFP);
 - $CF_2 = CFOR_f$ 全氟烷基乙烯基醚中 R_f 是 CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7 ;
 - $CF_2 = CFOX$ 全氟氧化烷基乙烯基醚为全氟-2-丙氧基-丙基;
 - 式(IA)全氟间二氧杂环戊烯中 $X_1 = X_2 = CF_3$;
 - 通式为 $CFX_{AI} = CX_{AI}OCF_2OR_{AI}$ (A-I)的全氟乙烯基醚(MOVE)为如下

通式的化合物： $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{Y}_{\text{Al}}$ (A-II)，其中 $\text{Y}_{\text{Al}}=\text{F}$ 、 OCF_3 。

10. 根据技术方案 9 的用途，其中通式为 $\text{CFX}_{\text{Al}}=\text{CX}_{\text{Al}}\text{OCF}_2\text{OR}_{\text{Al}}$ (A-I) 的全氟乙烯基醚 (MOVE) 为 (MOVE I) $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_3$ 和 (MOVE II) $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ 。

11. 根据技术方案 1-6 任一项所述的用途，其中该聚合物是式 (IA) 的全氟间二氧杂环戊烯的均聚物，其中 $\text{R}'_{\text{F}}=\text{OCF}_3$ ， $\text{X}_1=\text{X}_2=\text{F}$ 。

12. 根据技术方案 1-6 任一项所述的用途，其中薄膜是由技术方案 1-6 任一项的无定形全氟化聚合物在全氟化溶剂中的溶液通过流延、旋涂，或其它惯用方法形成的。

13. 根据技术方案 12 所述的用途，其中用于聚合物溶液的全氟化溶剂选自下组物质：全氟链烷烃，全氟聚醚，叔全氟胺。

14. 根据技术方案 13 所述的用途，其中用于聚合物溶液的全氟化溶剂为沸点低于 200 °C 的全氟聚醚。

15. 根据技术方案 14 所述的用途，其中用于聚合物溶液的全氟化溶剂为 Galden® LS165。

16. 根据技术方案 13 所述的用途，其中使用在链中具有含有 (OCF_2) 和 $(\text{OCF}_2\text{CF}_2)$ 重复单元的线性结构的全氟聚醚作为溶剂。