

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 3 区分

【発行日】平成 21 年 3 月 5 日 (2009.3.5)

【公開番号】特開 2008-239995 (P2008-239995A)

【公開日】平成 20 年 10 月 9 日 (2008.10.9)

【年通号数】公開・登録公報 2008-040

【出願番号】特願 2008-130940 (P2008-130940)

【国際特許分類】

C 08 G 61/00 (2006.01)

【F I】

C 08 G 61/00

【手続補正書】

【提出日】平成 21 年 1 月 16 日 (2009.1.16)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

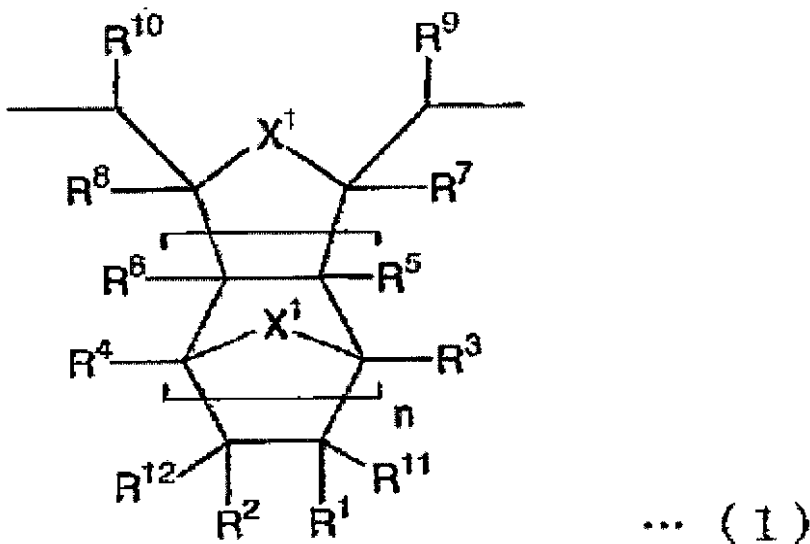
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも下記式〔1〕で表される繰返し単位構造を有するポリマーであり、かつ、157nmの紫外線に対する吸収係数が $3.0\mu\text{m}^{-1}$ 以下であることを特徴とするフッ素含有環状オレフィンポリマー；

【化 1】



(式(1)中、 $R^1 \sim R^{12}$ および X^1 のうち少なくとも1つは、下記フッ素またはフッ素を含有する基であって、かつ

$R^1 \sim R^{12}$ は、フッ素またはフッ素を含有する炭素数1～20のアルキル、フッ素を含有する炭素数1～20のアリール、フッ素を含有する炭素数1～20のケイ素含有アルキル、フッ素を含有する炭素数1～20のアルコキシ、フッ素を含有する炭素数2～20のエーテル基含有アルキル、フッ素を含有する炭素数2～20のアルコシカルボニル、フッ素を含有する炭素数2～20のアルキルカルボニル、フッ素を含有する炭素数3～20のエステル基含有アルキル、フッ素を含有する炭素数2～20のカルボキシ基含有アルキル、フッ素を含有する炭素数2～20のシアノ基含有アルキル、フッ素を含有する炭素数

1 ~ 20 の塩素含有アルキル、フッ素を含有する炭素数 1 ~ 20 の臭素含有アルキルおよびフッ素を含有する炭素数 1 ~ 20 のヨウ素含有アルキルから選ばれるフッ素を含有する基であり、

X^1 は、 $-CR^aR^b-$ 、 $-NR^a-$ および $-PR^a-$ (但し、 $-CR^aR^b-$ は R^a および R^b のうち少なくとも 1 つ、 $-NR^a-$ および $-PR^a-$ は R^a が、フッ素、フッ素を含有する炭素数 1 ~ 20 のアルキル、フッ素を含有する炭素数 1 ~ 20 のケイ素含有アルキル、フッ素を含有する炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ、フッ素を含有する炭素数 2 ~ 20 のエーテル基含有アルキル、フッ素を含有する炭素数 2 ~ 20 のアルコシカルボニル、フッ素を含有する炭素数 2 ~ 20 のアルキルカルボニル、フッ素を含有する炭素数 3 ~ 20 のエステル基含有アルキル、フッ素を含有する炭素数 2 ~ 20 のカルボキシ基含有アルキル、フッ素を含有する炭素数 2 ~ 20 のシアノ基含有アルキル、フッ素を含有する炭素数 1 ~ 20 の塩素含有アルキル、フッ素を含有する炭素数 1 ~ 20 の臭素含有アルキルおよびフッ素を含有する炭素数 1 ~ 20 のヨウ素含有アルキルから選ばれる。) から選ばれるフッ素を含有する基であり、

フッ素またはフッ素を含有する基である $R^1 \sim R^{12}$ 以外の $R^1 \sim R^{12}$ が、水素または炭素数 1 ~ 20 のアルキル、炭素数 1 ~ 20 のケイ素含有アルキル、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ、炭素数 2 ~ 20 のアルコシカルボニル、カルボニル、炭素数 2 ~ 20 のアルキルカルボニル、シアノ、炭素数 2 ~ 20 のシアノ基含有アルキル、炭素数 3 ~ 20 のエステル基含有アルキル、炭素数 2 ~ 20 のエーテル基含有アルキル、ヒドロキシカルボニル、炭素数 2 ~ 20 のカルボキシ基含有アルキル、ヒドロキシ、炭素数 1 ~ 20 のヒドロキシ基含有アルキル、塩素、臭素、ヨウ素、炭素数 1 ~ 20 の塩素含有アルキル、炭素数 1 ~ 20 の臭素含有アルキルおよび炭素数 1 ~ 20 のヨウ素含有アルキルから選ばれる基であり、

X^1 がフッ素を含有する基であるとき以外の R^a および R^b が、水素、または炭素数 1 ~ 20 のアルキル、炭素数 1 ~ 20 のケイ素含有アルキル、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ、炭素数 2 ~ 20 のアルコシカルボニル、カルボニル、炭素数 2 ~ 20 のアルキルカルボニル、シアノ、炭素数 2 ~ 20 のシアノ基含有アルキル、炭素数 3 ~ 20 のエステル基含有アルキル、炭素数 2 ~ 20 のエーテル基含有アルキル、ヒドロキシカルボニル、炭素数 2 ~ 20 のカルボキシ基含有アルキル、ヒドロキシ、炭素数 1 ~ 20 のヒドロキシ基含有アルキル、塩素、臭素、ヨウ素、炭素数 1 ~ 20 の塩素含有アルキル、炭素数 1 ~ 20 の臭素含有アルキルおよび炭素数 1 ~ 20 のヨウ素含有アルキルから選ばれる基であり、

また、 X^1 は、 $-O-$ または $-S-$ から選ばれてもよく、

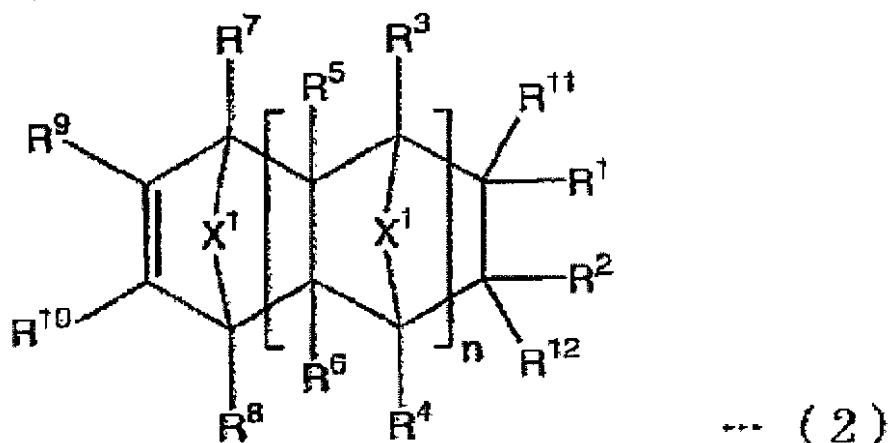
R^1 、 R^2 、 R^{11} および R^{12} のうち少なくとも 2 つが、互いに結合して環構造を形成しているてもよく、

n は、0 または 1 ~ 3 の整数を示す。)。

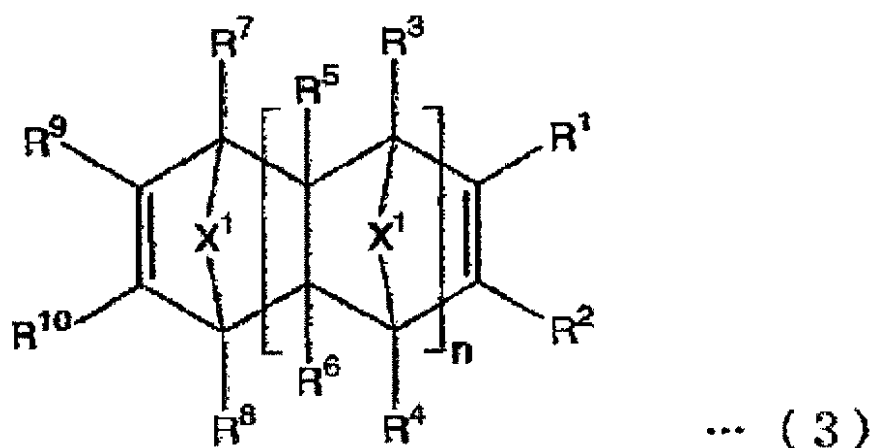
【請求項 2】

下記式 (2) または下記式 (3) で表されることを特徴とする請求項 1 に記載のフッ素含有環状オレフィンポリマーの環状オレフィン系単量体；

【化 2】



【化 3】



(式(2)において、 $R^1 \sim R^{12}$ および X^1 のうち少なくとも1つ、式(3)において、 $R^1 \sim R^{10}$ および X^1 のうち少なくとも1つは、フッ素またはフッ素を含有する基であって、かつ

式(2)中の $R^1 \sim R^{12}$ および式(3)中の $R^1 \sim R^{10}$ は、フッ素またはフッ素を含有する炭素数1～20のアルキル、フッ素を含有する炭素数1～20のアリール、フッ素を含有する炭素数1～20のケイ素含有アルキル、フッ素を含有する炭素数1～20のアルコキシ、フッ素を含有する炭素数2～20のエーテル基含有アルキル、フッ素を含有する炭素数2～20のアルコキシカルボニル、フッ素を含有する炭素数2～20のアルキルカルボニル、フッ素を含有する炭素数3～20のエステル基含有アルキル、フッ素を含有する炭素数2～20のカルボキシ基含有アルキル、フッ素を含有する炭素数2～20のシアノ基含有アルキル、フッ素を含有する炭素数1～20の塩素含有アルキル、フッ素を含有する炭素数2～20の臭素含有アルキルおよびフッ素を含有する炭素数1～20のヨウ素含有アルキルから選ばれるフッ素を含有する基であり、

式(2)および式(3)中 X^1 は、 $-CR^aR^b-$ 、 $-NR^a-$ および $-PR^a-$ (但し、 $-CR^aR^b-$ は R^a および R^b のうち少なくとも1つ、 $-NR^a-$ および $-PR^a-$ は R^a が、フッ素またはフッ素を含有する炭素数1～20のアルキル、フッ素を含有する炭素数1～20のケイ素含有アルキル、フッ素を含有する炭素数1～20のアルコキシ、フッ素を含有する炭素数2～20のエーテル基含有アルキル、フッ素を含有する炭素数2～20のアルコキシカルボニル、フッ素を含有する炭素数2～20のアルキルカルボニル、フッ素を含有する炭素数3～20のエステル基含有アルキル、フッ素を含有する炭素数2～20のカルボキシ基含有アルキル、フッ素を含有する炭素数2～20のシアノ基含有アルキル、フッ素を含有する炭素数1～20の塩素含有アルキル、フッ素を含有する炭素数1～20の臭素含有アルキルおよびフッ素を含有する炭素数1～20のヨウ素含有アルキルから選ばれる。)から選ばれるフッ素を含有する基であり、

式(2)においてフッ素またはフッ素を含有する基である $R^1 \sim R^{12}$ 以外の $R^1 \sim R^{12}$ および式(3)においてフッ素またはフッ素を含有する基である $R^1 \sim R^{10}$ 以外の $R^1 \sim R^{10}$ は、水素または炭素数1～20のアルキル、炭素数1～20のケイ素含有アルキル、炭素数1～20のアルコキシ、炭素数2～20のアルコキシカルボニル、カルボニル、炭素数2～20のアルキルカルボニル、シアノ、炭素数2～20のシアノ基含有アルキル、炭素数3～20のエステル基含有アルキル、炭素数2～20のエーテル基含有アルキル、ヒドロキシカルボニル、炭素数2～20のカルボキシ基含有アルキル、ヒドロキシ、炭素数1～20のヒドロキシ基含有アルキル、塩素、臭素、ヨウ素、炭素数1～20の塩素含有アルキル、炭素数1～20の臭素含有アルキルおよび炭素数1～20のヨウ素含有アルキルから選ばれる基であり、

式(2)および(3)において X^1 がフッ素を含有する基であるとき以外の R^a および R^b は、水素、または炭素数1～20のアルキル、炭素数1～20のケイ素含有アルキル、炭素数1～20のアルコキシ、炭素数2～20のアルコキシカルボニル、カルボニル、炭素数2～20のアルキルカルボニル、シアノ、炭素数2～20のシアノ基含有アルキル、炭素数3～20のエステル基含有アルキル、炭素数2～20のエーテル基含有アルキル、ヒドロキシカルボニル、炭素数2～20のカルボキシ基含有アルキル、ヒドロキシ、炭素数1～20のヒドロキシ基含有アルキル、塩素、臭素、ヨウ素、炭素数1～20の塩素含有アルキル、炭素数1～20の臭素含有アルキルおよび炭素数1～20のヨウ素含有アルキルから選ばれる基であり、また、 X^1 は、 $-O-$ または $-S-$ から選ばれてもよく、

式(2)中、 R^1 、 R^2 、 R^{11} および R^{12} が互いに結合して環構造を形成していてもよく、式(3)中、 R^1 および R^2 が互いに結合して環構造を形成していてもよく、

n は、0または1～3の整数を示す。)。

【請求項3】

上記式(2)または式(3)で表される少なくとも1種類の環状オレフィン系単量体を開環メタセシス重合し、得られた開環メタセシス重合体を、水素添加、フッ化水素添加およびフッ素添加の少なくともいずれか1つをすることを特徴とする請求項1に記載のフッ素含有環状オレフィンポリマーの製造方法。

【請求項4】

少なくとも上記式(1)で表される繰返し単位構造を有するポリマーが、単位構造の両末端にメチルを結合させた分子モデルと、そのフッ素を水素で置換した同じ炭素骨格の分子モデルとの間のHOMO分子軌道エネルギー差が0.2 eV～1.5 eVの繰返し単位構造であることを特徴とする請求項1に記載のフッ素含有環状オレフィンポリマー。

【請求項5】

上記式(2)中の $R^1 \sim R^{12}$ に含まれる全フッ素原子数の総和および式(3)中の $R^1 \sim R^{10}$ に含まれる全フッ素原子数の総和が、3以上であることを特徴とする請求項2に記載のフッ素含有環状オレフィンポリマーの環状オレフィン系単量体。

【請求項6】

上記式(2)または式(3)で表され、 $R^1 \sim R^{12}$ 、 $R^1 \sim R^{10}$ 、 X^1 および n の少なくとも1つが互いに異なる2種類以上の環状オレフィン系単量体を原料モノマーとして得られたものであることを特徴とする請求項1に記載のフッ素含有環状オレフィンポリマー。

【請求項7】

上記式(2)または式(3)において、 X^1 が、 $-CR^aR^b-$ である少なくとも1種類の環状オレフィン系単量体と、 X^1 が、 $-O-$ である少なくとも1種類の環状オレフィンとを原料モノマーとして得られたものであることを特徴とする請求項1に記載のフッ素含有環状オレフィンポリマー。

【請求項8】

上記式(2)または式(3)で表される環状オレフィン系単量体と、フッ素含有モノシクロオレフィンとを原料モノマーとして得られたものであることを特徴とする請求項1に記載のフッ素含有環状オレフィンポリマー。

【請求項9】

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定したポリスチレン換算の重量平均分子量（Mw）が、500～1,000,000の範囲にあることを特徴とする請求項1に記載のフッ素含有環状オレフィンポリマー。

【請求項10】

請求項1に記載のフッ素含有環状オレフィンポリマーからなる薄膜、被覆材およびこれを用いたペリクルおよびフォトレジスト組成物の少なくともいずれか1つを利用することを特徴とするリソグラフィによるパターン形成方法。