

【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 0 8 G 61/00 (2006.01)

【F I】

C 0 8 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

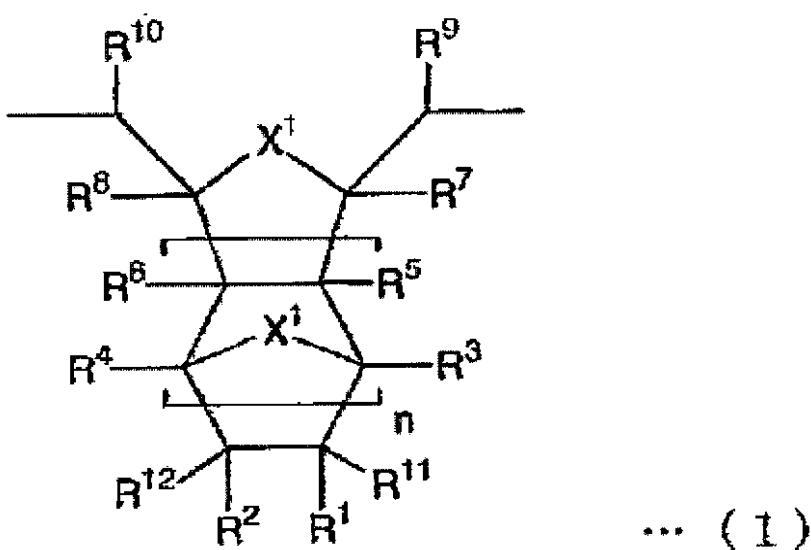
【補正の内容】

【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、157 nmの紫外線に対する吸収係数が $3.0 \mu m^{-1}$ 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、R¹～R¹²およびX¹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

R¹～R¹²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R¹～R¹²以外のR¹～R¹²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、

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、

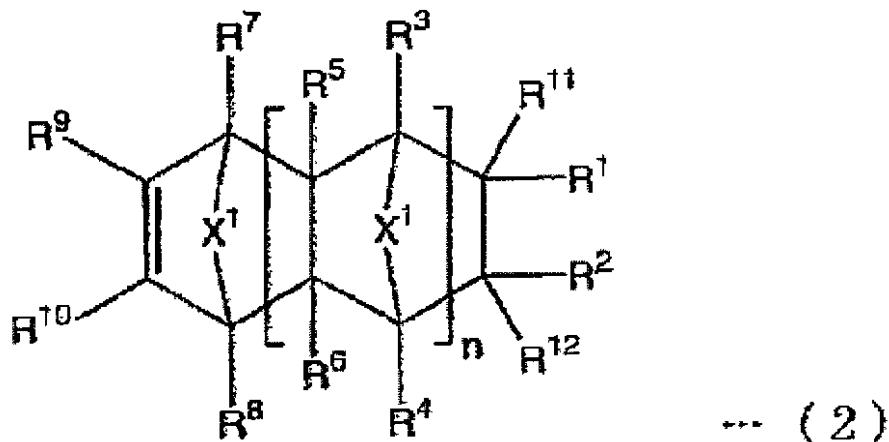
R¹、R²、R¹¹およびR¹²のうち少なくとも2つが、互いに結合して環構造を形成してもよく、

nは、0または1～3の整数を示す。）。

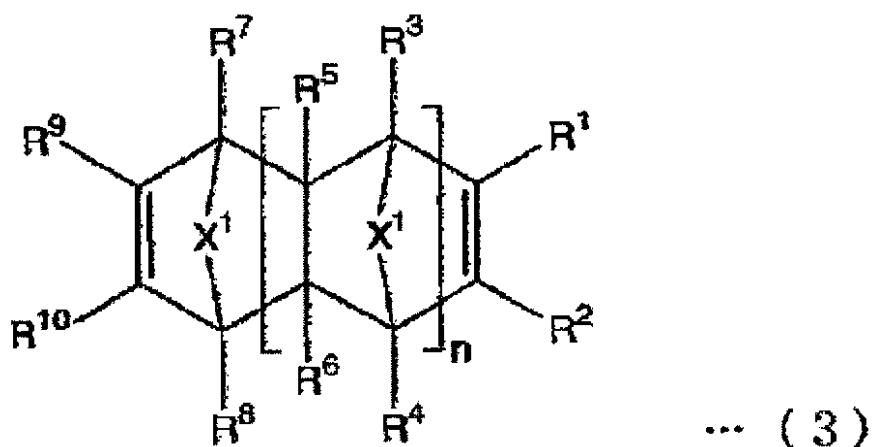
【請求項2】

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单量体；

【化2】



【化3】



(式(2)において、R¹～R¹²およびX¹のうち少なくとも1つ、式(3)において、R¹～R¹⁰およびX¹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R¹～R¹²および式(3)中のR¹～R¹⁰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X¹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R¹～R¹²以外のR¹～R¹²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R¹～R¹⁰以外のR¹～R¹⁰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X¹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、X¹は、-O-または-S-から選ばれてもよく、

式(2)中、R¹、R²、R¹¹およびR¹²が互いに結合して環構造を形成してもよく、式(3)中、R¹およびR²が互いに結合して環構造を形成してもよく、

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单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0.2eV～1.5eV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R¹～R¹²に含まれる全フッ素原子数の総和および式(3)中のR¹～R¹⁰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单量体。

【請求項6】

上記式(2)または式(3)で表され、R¹～R¹²、R¹～R¹⁰、X¹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单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、X¹が、-CR^aR^b-である少なくとも1種類の環状オレフィン系单量体と、X¹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单量体と、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】

ゲルパーキュレ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 (M_w) 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。