

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0071910 (43) 공개일자 2014년06월12일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C08J 3/14 (2006.01) G03F 7/004 (2006.01)		(71) 출원인 마루젠 세끼유가가꾸 가부시키키가이샤 일본 도쿄도 주오구 이리후네 2초메 1방 1고
(21) 출원번호 10-2013-0147225	(22) 출원일자 2013년11월29일 심사청구일자 없음	(72) 발명자 오이카와 토모 일본국 치바켄 이치하라시 고이미나미카이간 3반 치 마루젠 세끼유가가꾸 가부시키키가이샤 나이
(30) 우선권주장 JP-P-2012-265529 2012년12월04일 일본(JP)		(74) 대리인 특허법인 원전

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 포트리스그래피용 수지의 정제 방법

(57) 요약

[과제] 포트리스그래피에 있어서 레지스터 패턴의 현상 결함이나 포트리스그래피용 수지의 보존 안정성 저하를 초래하는 요인이 되는, 포트리스그래피용 수지에 포함되는 미반응 모노머나 중합개시제 등의 저분자량 불순물을 보다 효과적으로 제거할 수 있는, 포트리스그래피용 수지의 정제 방법을 제공한다.

[해결 수단] 본 발명에 의한 포트리스그래피용 수지의 정제 방법은, 조작(a): 양용매와 빈용매를 포함하는 용액 중에 수지가 분산되어 있는 슬러리를 교반하는 조작, 이어서, 조작(b): 그 슬러리에 빈용매를 추가하여 양용매의 빈용매에 대한 비율을 낮춘 후에, 수지와 용액을 분리하는 조작을 포함하는 것을 특징으로 한다.

특허청구의 범위

청구항 1

조작(a): 양용매와 빈용매를 포함하는 용액 중에 수지가 분산되어 있는 슬러리를 교반하는 조작, 이어서,

조작(b): 상기 슬러리에 빈용매를 추가하여 양용매의 빈용매에 대한 비율을 낮춘 후에, 수지와 용액을 분리하는 조작

을 포함하는 것을 특징으로 하는 포트리스그래피용 수지의 정제 방법.

청구항 2

제1항 또는 제2항에 있어서,

조작(a)에 있어서의 수지가, 중합반응 후의 중합액으로부터 얻어진 것인, 포트리스그래피용 수지의 정제 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

조작(a)가, 중합반응 후의 중합액을 빈용매와 접촉시켜 수지를 석출시킨 슬러리를 교반하는 조작인, 포트리스그래피용 수지의 정제 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

조작(a)가, 중합반응 후의 중합액을 빈용매와 접촉시켜 수지를 석출시킨 슬러리를 교반하는 조작이며, 조작(b)에 있어서 슬러리에 추가하는 빈용매의 양이, 조작(a) 및 조작(b)에서 사용하는 빈용매 총량의 20질량% 이상인, 포트리스그래피용 수지의 정제 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서,

조작(a)가, 중합반응 후의 중합액과 빈용매와의 접촉에 의해 석출시킨 수지를 고액 분리하여 얻어진 수지와, 양용매와 빈용매를 포함하는 용액을 혼합한 슬러리를 교반하는 조작인, 포트리스그래피용 수지의 정제 방법.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서,

조작(a)가, 중합반응 후의 중합액과 빈용매와의 접촉에 의해 석출시킨 수지를 고액 분리하여 얻어진 수지와, 양용매와 빈용매를 포함하는 용액을 혼합한 슬러리를 교반하는 조작이며, 조작(b)에 있어서 추가하는 빈용매의 양이, 조작(a) 및 조작(b)에서 사용하는 빈용매 총량의 40질량% 이상인, 포트리스그래피용 수지의 정제 방법.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서,

조작(b)에서 추가하는 빈용매가 물을 포함하여 이루어지는, 포트리스그래피용 수지의 정제 방법.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 수지가 분체상인, 포트리스그래피용 수지의 정제 방법.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 기재된 포트리스그래피용 수지의 정제 방법을 포함하는, 포트리스그래피용 수지의 제조 방법.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은, 포트리소그래피용 수지의 정제 방법 및 그 정제 방법을 포함하는 포트리소그래피용 수지의 제조 방법에 관한 것이다. 더 상세하게는, 중합반응 후의 중합액을 정제하는 조작을 포함하는 포트리소그래피용 수지의 정제 방법 및 그 정제 방법을 포함하는 포트리소그래피용 수지의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 포트리소그래피에 있어서는, 집적도의 증대에 따라, 보다 미세한 패턴의 형성이 요구되고 있고, 현재는 KrF 엑시머 레이저광(파장 248nm)이나 ArF 엑시머 레이저광(파장 193nm)에 의한 포트리소그래피 기술이 양산에 사용되고 있다. 또한, 엑시머 레이저와 액침(液浸) 리소그래피 기술을 조합함으로써 50nm 정도 이하의 레벨로의 미세 가공이 가능하다고 한다. 더욱이, 파장이 짧은 F2 엑시머 레이저광(파장 157nm)이나, 이들 엑시머 레이저보다 단파장인 EUV(극자외선)나 X선, 또한, 전자선에 의한 포트리소그래피 기술에 대하여도 연구 개발이 진행되고 있다.

[0003] 이와 같이 패턴의 미세화가 진행되는 중, 포트리소그래피에 이용되는 수지에는 보다 고도의 품질이 요구되고 있다. 예를 들면, 수지 중에 미반응의 모노머나 중합개시제 유래 화합물 등의 저분자량 불순물을 포함하고 있으면, 레지스터 패턴의 현상 결함이나 수지의 보존 안정성 저하를 초래하는 요인이 되기 때문에, 이것을 제거하는 것이 바람직하다. 저분자량 불순물을 제거하는 방법으로서, 라디칼 중합반응에 의해 얻어진 지환기를 가지는 산분해성 수지를 함유하는 반응 용액에, 그 수지가 난용 또는 불용의 용매를, 그 반응 용액의 5배 미만의 체적량으로 접촉시킴으로써 수지 고체를 석출시키는 방법(일본국 특허공개 2005-002236호 공보(특허문헌 1))이 알려져 있다. 또한, 산에 의해 그 일부가 이탈하여 알칼리 가용성 기능을 발현하는 기(基)를 가지는 모노머 단위를 포함하는 폴리머를 유기용매에 의한 침전을 행한 후, 더욱더 수성용매에 의한 재침전, 린스 또는 리펄프(repulping) 조작으로 행하는 방법(일본국 특허공개 2006-070167호 공보(특허문헌 2))이 알려져 있다. 더욱이, 산의 작용에 의해 알칼리 현상액에 대한 용해 속도가 증대되는 수지를 포함하는 용액(a)에 빈용매(貧溶媒)를 포함하는 용매(b)를 첨가하여 용액(c)을 조제하고, 이 용액(c)을 빈용매를 포함하는 용매(d)에 첨가하여, 산의 작용에 의해 알칼리 현상액에 대한 용해 속도가 증대되는 수지를 석출시키는 방법(일본국 특허공개 2008-127462호 공보(특허문헌 3)) 등이 알려져 있다. 그러나, 특허문헌 1 및 특허문헌 2의 방법은 저분자량 불순물의 제거 성능이 충분하다고는 할 수 없고, 이것을 보충하려면 정제 회수를 늘리는 것 등이 필요하기 때문에, 공정수나 사용하는 용제량 등 제조 비용을 증대시키는 문제가 있었다. 또한, 특허문헌 3의 방법은, 수지가 석출되지 않는 범위에서 중합 용액에 빈용매를 적하(滴下)하는 공정이 있지만, 이와 같이 대량의 수지 용액에 대해 적하 등의 방법에 의해 빈용매를 첨가하는 조작에서는, 육안으로 확인하기 어려운 점착질(粘着質)의 수지가 석출되어, 기벽(器壁) 등에 부착되어 버릴 우려가 있다.

발명의 내용

[0004] 본 발명은 상기한 배경기술을 감안하여 이루어진 것이며, 그 목적은, 정제가 불충분한 수지(「조제 수지」라고 함)로부터 미반응 모노머와 중합개시제 등의 저분자량 불순물을 보다 효과적으로 제거할 수 있는, 포트리소그래피용 수지의 제조 방법을 제공하는 데 있다.

[0005] 본 발명자 등은 상기 과제를 해결하기 위해 예의 검토한 결과, 수지의 구성단위가 되는 모노머와 중합개시제를 유기용매에 용해하여 용액 상태로 중합한 후, 이 중합액을 빈용매에 투입하여 수지를 석출시켜 여과하고, 또 석출한 수지를 용매로 세정함으로써 저분자량 불순물을 제거하는 공정에 있어서, 그 순서를 궁리함으로써 보다 효과적으로 정제할 수 있다는 것을 찾아냈다.

[0006] 즉, 본 발명의 일 형태에 따르면,

[0007] 조작(a): 양용매(良溶媒)와 빈용매를 포함하는 용액 중에 수지가 분산되어 있는 슬러리를 교반하는 조작, 이어서,

[0008] 조작(b): 상기 슬러리에 빈용매를 추가하여 양용매의 빈용매에 대한 비율을 낮춘 후에, 수지와 용액을 분리하는 조작

[0009] 을 포함하는 것을 특징으로 하는 포트리소그래피용 수지의 정제 방법이 제공된다.

- [0010] 본 발명의 형태에 있어서는, 조작(a)에 있어서의 수지가, 중합반응 후의 중합액으로부터 얻어진 것이어도 된다.
- [0011] 본 발명의 형태에 있어서는, 조작(a)가, 중합반응 후의 중합액을 빈용매와 접촉시켜 수지를 석출시킨 슬러리를 교반하는 조작이어도 된다.
- [0012] 본 발명의 형태에 있어서는, 조작(a)가, 중합반응 후의 중합액을 빈용매와 접촉시켜 수지를 석출시킨 슬러리를 교반하는 조작이며, 조작(b)에 있어서 슬러리에 추가하는 빈용매의 양이, 조작(a) 및 조작(b)에서 사용하는 빈용매 총량의 20질량% 이상이어도 된다.
- [0013] 본 발명의 형태에 있어서는, 조작(a)가, 중합반응 후의 중합액과 빈용매와의 접촉에 의해 석출시킨 수지를 고액 분리하여 얻어진 수지와, 양용매와 빈용매를 포함하는 용액을 혼합한 슬러리를 교반하는 조작이어도 된다.
- [0014] 본 발명의 형태에 있어서는, 조작(a)가, 중합반응 후의 중합액과 빈용매와의 접촉에 의해 석출시킨 수지를 고액 분리하여 얻어진 수지와, 양용매와 빈용매를 포함하는 용액을 혼합한 슬러리를 교반하는 조작이며, 조작(b)에 있어서 추가하는 빈용매의 양이, 조작(a) 및 조작(b)에서 사용하는 빈용매 총량의 40질량% 이상이어도 된다.
- [0015] 본 발명의 형태에 있어서는, 조작(b)에서 추가하는 빈용매가 물을 포함하여 이루어지는 것이어도 된다.
- [0016] 본 발명의 형태에 있어서는, 상기 수지가 분체상(粉體狀)이어도 된다.
- [0017] 또한, 본 발명의 다른 형태에 의하면, 상기한 포트리스오그래피용 수지의 정제 방법을 포함하는, 포트리스오그래피용 수지의 제조 방법이 제공된다.
- [0018] 본 발명에 의하면, 보다 적은 작업량과 용매 사용량으로, 저분자량 불순물을 보다 효과적으로 제거할 수 있는, 포트리스오그래피용 수지의 정제 방법을 제공할 수 있다. 더욱이, 그 정제 방법을 포함하는 포트리스오그래피용 수지의 제조 방법을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 이하, 본 발명의 실시형태에 관하여 설명하지만, 본 발명은 이하의 실시형태에 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 취지를 벗어나지 않는 범위에서, 당업자의 통상의 지식에 기초하여, 이하의 실시형태에 대해 적절히 변경, 개량 등이 가해진 것도 본 발명의 범위에 들어간다는 것을 이해하여야 한다.
- [0020] (포트리스오그래피용 수지의 제조 방법)
- [0021] 본 발명의 포트리스오그래피용 수지의 제조 방법은, 하기의 포트리스오그래피용 수지의 정제 방법을 포함하는 것이다. 본 발명의 포트리스오그래피용 수지의 제조 방법에 있어서는, 포트리스오그래피용 수지의 구조나 중합 공정은 특별히 한정되지 않으며, 종래 공지의 것을 이용할 수 있다.
- [0022] 본 발명의 제조 방법에 의해 제조되는 포트리스오그래피용 수지는, 특별히 한정되지 않지만, 레지스터용 수지, 하층막용 수지, 반사 방지막용 수지, 오버코트용 수지, 및 갭 필(gap filling)용 수지 등을 들 수 있다.
- [0023] 예를 들면, 화학 증폭 포지티브형 레지스터용 수지는, 카르복실기나 페놀성 히드록시기 등의 알칼리 가용성기를, 아세탈이나 3급 탄화수소기 등 산의 작용으로 해리하는 기(이하, 「산해리성 용해 억제기」라고 함)로 보호한 구조를 가지는 반복 단위를 가지는 것을 들 수 있다. 노광원으로서 KrF 엑시머 레이저를 이용하는 경우, 히드록시스티렌 유래의 반복 단위, 또는 히드록시스티렌 유래의 페놀성 히드록실기를 산해리성 용해 억제기로 보호한 반복 단위를 가지는 것이 바람직하다. 또한, 노광원으로서 ArF 엑시머 레이저를 이용하는 경우, 193nm의 파장에 대한 흡광계수가 작은 (α -알킬)아크릴산 유래의 카르복실기를 산해리성 용해 억제기로 보호한 반복 단위 등을 가지는 것이 바람직하다. 또한, 반도체 기판 등에 대한 밀착성을 높이거나, 리소그래피 용제나 알칼리 현상액에 대한 용해성을 조정하거나 하기 위해, 락톤 구조나 히드록실기 등의 극성기를 가지는 반복 단위를 가지는 것이 바람직하다. 더욱 필요에 따라, 리소그래피 용제나 알칼리 현상액에 대한 용해성을 조정하기 위해, 알칼리 현상액으로의 용해를 억제함과 동시에 산의 작용으로 해리하지 않는 기(이하, 「산안정성 용해 억제기」라고 함)를 가지는 반복 단위 등을 가져도 된다.
- [0024] 예를 들면, 반사 방지막용 수지는, 248nm나 193nm의 파장에 대한 흡광계수나 굴절률을 높이기 위한 관능기로서, 벤젠환, 나프탈렌환, 및 안트라센환 등의 방향환을 가지는 반복 단위를 가지는 것을 들 수 있다. 더욱 필요에 따라, 레지스터막과의 혼합을 피하기 위해서, 경화제 등과 반응하여 경화 가능한 아미노기, 아미드기, 히드록실기, 및 에폭시기 등의 반응성 관능기를 가지는 반복 단위를 가져도 된다.
- [0025] 이러한 수지는, 스티렌계, 아크릴레이트계, 및 노르보르넨계 등의 에틸렌성 이중 결합을 가지는 골격에 여러 가

지의 치환기가 붙어도 되는 모노머 등으로부터 합성할 수 있다. 또한, 에틸렌성 이중 결합을 가지는 스티렌계의 골격이란, 예를 들면, 스티렌이나 비닐나프탈렌 등을 들 수 있고, 에틸렌성 이중 결합을 가지는 아크릴레이트계의 골격이란, 예를 들면, 아크릴산이나 메타크릴산, 또는 그것들로부터 유도되는 아크릴레이트나 메타크릴레이트 등을 들 수 있으며, 에틸렌성 이중 결합을 가지는 노르보르넨계의 골격이란, 예를 들면, 노르보르넨, 트리스클로데센, 테트라시클로도데센 등을 들 수 있다.

[0026] 알칼리 가용성기로서는 카르복실기, 페놀성 히드록실기, 히드록시플루오로 알킬기, 술폰기 등을 들 수 있고, 그 중에서도 카르복실기, 페놀성 히드록실기, 히드록시플루오로 알킬기가 바람직하다. 이러한 기를 가지는 반복 단위를 부여하는 모노머로서, 구체적으로는, 아크릴산, 메타크릴산, 말레인산, 프말산, α -트리플루오로메틸 아크릴산, 5-노르보르넨-2-카르복실산, 2-트리플루오로메틸-5-노르보르넨-2-카르복실산, 카르복시테트라시클로[4.4.0.12,5.17,10]도데실메타크릴레이트 등의 에틸렌성 이중 결합을 가지는 카르복실산류; p-히드록시스티렌, m-히드록시스티렌, p-히드록시- α -메틸스티렌, 2-히드록시-6-비닐나프탈렌 등의 페놀성 히드록실기를 가지는 모노머; p-(2-히드록시-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로필)스티렌, 5-(2-히드록시-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로필)메틸-2-노르보르닐-(메타)아크릴레이트, 5-(2-히드록시-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로필)메틸-2-노르보르넨 등의 히드록시플루오로알킬기를 가지는 모노머 등을 들 수 있다.

[0027] 산해리성 용해 억제기로서는 3급 탄화수소기나 아세탈 구조를 형성하는 기가 바람직하고, 구체적으로는, tert-부틸기, tert-아밀기, 1-메틸-1-시클로펜틸기, 1-에틸-1-시클로펜틸기, 1-메틸-1-시클로헥실기, 1-에틸-1-시클로헥실기, 2-메틸-2-아다만틸기, 2-에틸-2-아다만틸기, 2-프로필-2-아다만틸기, 2-(1-아다만틸)-2-프로필기, 8-메틸-8-트리시클로[5.2.1.02,6]데카닐기, 8-에틸-8-트리시클로[5.2.1.02,6]데카닐기, 8-메틸-8-테트라시클로[4.4.0.12,5.17,10]도데카닐기, 8-에틸-8-테트라시클로[4.4.0.12,5.17,10]도데카닐기 등의 포화 탄화 수소기; 1-메톡시에틸기, 1-에톡시에틸기, 1-iso-프로폭시에틸기, 1-n-부톡시에틸기, 1-tert-부톡시에틸기, 1-시클로펜틸옥시에틸기, 1-시클로헥실옥시에틸기, 1-트리시클로[5.2.1.02,6]데카닐옥시에틸기, 메톡시메틸기, 에톡시메틸기, iso-프로폭시메틸기, n-부톡시메틸기, tert-부톡시메틸기, 시클로펜틸옥시메틸기, 시클로헥실옥시메틸기, 트리시클로[5.2.1.02,6]데카닐옥시메틸기, 2-테트라히드로푸라닐기, 2-테트라히드로피라닐기 등의 합산소 탄화 수소기 등을 들 수 있다.

[0028] 알칼리 가용성기를 산해리성 용해 억제기로 보호한 구조를 가지는 반복 단위는, 상기 알칼리 가용성기를 가지는 모노머에 있어서 알칼리 가용성기의 수소 원자가 산해리성 용해 억제기로 치환된 구조를 가지는 모노머를 중합함으로써 얻을 수 있다. 또는, 알칼리 가용성기를 가지는 모노머를 중합한 후, 산촉매 존재하에서 비닐에테르나 할로겐화알킬에테르와 반응시켜 폴리머에 산해리성 용해 억제기를 도입할 수도 있다.

[0029] 반도체 기관 등에 대한 밀착성을 높이기 위한 극성기로서는 락톤 구조를 가지는 기, 알코올성 히드록실기, 에테르 구조를 가지는 기, 니트릴기 등을 들 수 있고, 그 중에서도 락톤 구조를 가지는 기나 알코올성 히드록실기가 바람직하다. 락톤 구조를 가지는 기의 구체적인 예로서는, γ -부티롤락톤, γ -발레롤락톤, δ -발레롤락톤, 1,3-시클로헥산카르보락톤, 2,6-노르보르난카르보락톤, 4-옥사트리시클로[5.2.1.02,6]데칸-3-온, 메발론산 δ -락톤 등의 락톤 구조를 포함하는 치환기를 들 수 있다. 또한, 알코올성 히드록실기의 구체적인 예로서는, 히드록시메틸기, 히드록시에틸기, 히드록시프로필기, 3-히드록시-1-아다만틸기, 3,5-디히드록시-1-아다만틸기 등의 히드록시알킬기 등을 들 수 있다.

[0030] 산안정성 용해 억제기로서는, 구체적으로는, 메틸기, 에틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 이소보닐기, 1-아다만틸기, 2-아다만틸기, 트리시클로[5.2.1.02,6]데카닐기, 테트라시클로[4.4.0.12,5.17,10]도데실기, 벤질기, 9-안트라센메틸기 등을 들 수 있다. 리소그래피 용제나 알칼리 현상액에 대한 용해성을 조정하기 위한 산안정성기를 가지는 반복 단위는, 상기 알칼리 가용성기를 가지는 모노머에 있어서의 알칼리 가용성 기의 수소 원자가 산안정성 용해 억제기로 치환된 구조를 가지는 모노머를 중합함으로써 얻을 수 있다.

[0031] 그 밖에, 산안정성 용해 억제기를 가지는 반복 단위와 동일한 효과를 가지는 반복 단위로서, 스티렌, α -메틸스티렌, 비닐나프탈렌, 인텐, 아세나프탈렌, 노르보르넨, 트리스클로데센, 테트라시클로도데센 등의 에틸렌성 이중 결합을 가지는 비극성 모노머를 중합함으로써 얻어지는 구조를 들 수 있다.

[0032] (중합 공정)

[0033] 본 발명의 제조 방법에 있어서의 중합 공정은, 특별히 한정되지 않지만, 라디칼 중합, 양이온 중합, 리빙 음이온 중합, 및 개환 중합 등, 종래 공지의 중합 방법을 적용할 수 있다.

[0034] 라디칼 중합에 의한 방법의 경우, 원료 모노머, 라디칼 중합개시제, 필요에 따라 연쇄이동제 등을 용매에 용해

한 상태에서, 바람직하게는 질소 등의 불활성 가스 분위기하에, 가열 교반함으로써 행해진다. 예를 들면, 모노머, 중합개시제, 연쇄이동제 등 모든 원료를 용매에 용해하여 중합 온도로 가열하는 이른바 일괄 중합법이나, 모노머를 용매에 용해하여 중합 온도로 가열한 후에 중합개시제 등을 첨가하는 방법, 또한, 모노머나 중합개시제 등을 용매에 용해한 용액을, 중합 온도로 가열한 용매에 적하하는 이른바 적하 중합법 등에 의해 실시할 수 있다. 그 중에서도 적하 중합법은, 제조로트 마다의 재현성이 높기 때문에 바람직하고, 특히 모노머와 라디칼 발생원인 중합개시제를 따로 적하하는 이른바 독립 적하법이 바람직하다. 또한, 모노머, 중합개시제, 연쇄이동제 등은 각각 미리 일부를 중합계 내에 공급하여 둘 수 있다. 적하법에 있어서는, 중합계 내의 단량체의 농도 및 조성, 라디칼 농도 등에 따라 각각의 공급액의 조성이나 공급 속도를 변화시킴으로써, 공중합체의 분자량 분포나 조성 분포를 제어할 수 있다.

[0035] 라디칼 중합개시제로서는, 예를 들면, 아조이소부티로니트릴, 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온산메틸) 등의 아조계 중합개시제, 벤조일퍼옥사이드 등의 과산화물계 중합개시제를 사용할 수 있다. 아조계 중합개시제는 취급의 안전성이 뛰어나므로 바람직하다. 다만, 아조계 중합개시제 중에는 금속 불순물이 다량으로 포함되어 있는 것도 있어 레지스터 성능 등에 악영향을 미치는 경우도 있으므로, 그 경우는, 미리 중합개시제를 유기용제 등에 용해시킨 용액을, 수용매로 추출, 또는 이온교환 수지나 금속을 포착하는 기능을 가지는 필터에 접촉시키는 등으로 하여, 금속 불순물을 제거하여 두는 것이 바람직하다.

[0036] 연쇄이동제는, 연쇄이동제로서 공지의 것을, 필요에 따라 이용할 수 있다. 그 중에서도 티올 화합물이 바람직하고, 공지의 티올 화합물 중에서 폭넓게 선택할 수 있다. 연쇄이동제의 사용량은, 목적으로 하는 분자량이나, 단량체, 중합개시제, 연쇄이동제 및 용매 등의 종류, 반복 단위 조성, 중합 온도나 적하 속도 등에 따라 선택할 수 있다.

[0037] 중합반응에 이용되는 용매는, 모노머, 중합개시제, 연쇄이동제, 및 중합반응 생성물을 안정적으로 용해할 수 있는 용매이면 특별히 제한되지 않는다. 중합 용매로서 물, 케톤류, 알코올류, 에테르알코올, 에스테르류, 에테르에스테르류, 에테르류, 방향족 탄화수소류, 그 밖에, N,N-디메틸포름아미드, 아세트니트릴 등, 여러 가지의 용매를 사용할 수 있다. 이들은, 단독 또는 2종 이상을 혼합하여 이용할 수 있다.

[0038] 중합 용매의 사용량에는 특별히 제한은 없지만, 용매의 사용량이 너무 적으면 단량체가 석출되거나 너무 고점도가 되어 중합계를 균일하게 유지할 수 없게 되거나 하는 경우가 있으며, 너무 많으면 단량체의 전화율(轉化率)이 불충분하거나 공중합체의 분자량이 원하는 값까지 높일 수 없거나 하는 경우가 있다. 통상, 단량체 1중량부에 대해 0.5~20중량부, 바람직하게는 1~10중량부이다.

[0039] 반응조 내에 초기에 채워지는 중합 용매(이하, 초기 채움 용매라고 함)의 양은, 교반이 가능한 최저량 이상이면 되지만, 필요 이상으로 많으면, 공급할 수 있는 단량체 용액량이 적게 되어, 생산 효율이 저하되기 때문에 바람직하지 않다. 통상은, 최종 채움량(즉, 초기 채움 용매와, 적하하는 단량체 용액 및 개시제 용액의 총량)에 대해, 예를 들면 용량비로 1/30 이상, 바람직하게는 1/20~1/2, 특히 바람직하게는 1/10~1/3의 범위에서 선택한다. 또한, 초기 채움 용매에 단량체 및/또는 중합개시제의 일부를 미리 혼합해도 된다.

[0040] 적하 시간은, 단시간이면 분자량 분포가 넓어지기 쉽거나, 한 번에 대량의 용액이 적하되기 때문에 중합액의 온도 저하가 일어나므로 바람직하지 않다. 반대로, 장시간이면 공중합체에 필요 이상의 열이력이 미치고, 생산성이 저하되므로 바람직하지 않다. 따라서, 통상 0.5~24시간, 바람직하게는 1~12시간, 특히 바람직하게는 2~8시간의 범위에서 선택한다.

[0041] 또한, 적하 종료 후는, 일정시간 온도를 유지하거나, 또는 더욱 승온하는 등으로 하여 숙성을 행하여, 잔존하는 미반응 단량체를 반응시키는 것이 바람직하다. 숙성 시간은 너무 길면 시간 당의 생산 효율이 저하되고, 공중합체에 필요 이상의 열이력이 미치므로 바람직하지 않다. 따라서, 통상 12시간 이내, 바람직하게는 6시간 이내, 특히 바람직하게는 1~4시간의 범위에서 선택한다.

[0042] 중합 온도는, 용매, 단량체, 연쇄이동제 등의 비점, 중합개시제의 반감기 온도 등에 따라 적절히 선택할 수 있다. 바람직하게는 40~160℃, 특히 바람직하게는 60~120℃의 범위에서 선택한다. 중합 온도는, 공중합체의 분자량이나 공중합 조성에 크게 영향을 주므로, 정밀하게 제어할 필요가 있는 한편, 중합반응은 일반적으로 발열 반응이기 때문에 일정 온도로 제어하는 것이 어렵다. 이 때문에, 목표로 하는 중합 온도에 가까운 비점을 가지는 적어도 1종 이상의 화합물을 중합 용매로서 함유시키고, 또한, 중합 온도를, 그 화합물의 중합 압력에 있어서의 초류점(初留点) 이상으로 설정하는 것이 바람직하다. 이 방법에 의하면, 중합 용매의 기화 잠열에 의해 중합 온도의 상승을 억제할 수 있다.

- [0043] 중합 압력은, 적절히 설정할 수 있지만, 개시제로부터 라디칼이 발생할 때에, 아조계의 경우는 질소 가스가, 과산화물의 경우는 산소 가스가 발생하므로, 중합 압력의 변동을 억제하기 위해, 중합계를 개방계(開放系)로 하여 대기압 근방에서 행하는 것이 바람직하다.
- [0044] (포트리소그래피용 수지의 정제 방법)
- [0045] 본 발명의 포트리소그래피용 수지의 정제 방법은, 조작(a): 양용매와 빈용매를 포함하는 용액 중에 수지가 분산되어 있는 슬러리를 교반하는 조작, 이어서, 조작(b): 상기 슬러리에 빈용매를 추가하여 양용매의 빈용매에 대한 비율(양용매/빈용매)을 낮춘 후에, 수지와 용액을 분리하는 조작을 포함하는 것을 특징으로 하는 것이다. 본 발명의 정제 방법에 의하면, 보다 적은 작업량과 용매 사용량으로, 중합 용매, 미반응 모노머, 올리고머, 중합 개시제나 연쇄이동제, 및 이러한 반응 부산물 등의 저분자량 불순물을 효과적으로 제거할 수 있다. 통상, 중합하여 얻어진 수지는 이러한 저분자량 불순물을 포함하고 있어, 정제에 의해 제거함으로써, 미세한 패턴을 형성하는 리소그래피에 있어서 적합하게 사용할 수 있다. 본 발명의 정제 방법에 있어서는, 조작(a) 및 조작(b)를, 하기의 침전정제에 적용해도 되고, 하기의 세정정제에 적용해도 되며, 양쪽에 적용해도 된다.
- [0046] (침전정제)
- [0047] 침전정제에서는, 중합반응액과 빈용매를 접촉시켜 수지를 석출시키고, 불순물을 빈용매층으로 추출한 후, 석출된 수지를 여과, 디칸테이션(decantation), 원심분리 등의 방법으로 액체로부터 분리한다. 본 발명에서는 상기한 조작(a) 및 조작(b)를 포함하는 침전정제에 의해 저분자량 불순물을 제거할 수 있다. 구체적으로는, 조작(a): 중합반응 후의 중합액을, 필요에 따라 양용매를 가하여 희석한 후, 빈용매와 접촉시켜 수지를 석출시킨 슬러리를 교반하여, 불순물을 빈용매상(貧溶媒相)으로 추출한다. 이어서, 조작(b): 조작(a) 및 조작(b)에서 사용하는 빈용매 총량의 20질량% 이상, 바람직하게는 20질량% 이상 80질량% 이하의 빈용매를 슬러리에 추가하여 양용매의 빈용매에 대한 비율을 낮춘 후에, 석출한 수지를 여과, 디칸테이션, 원심분리 등의 방법으로 용매로부터 분리한다.
- [0048] 침전정제에 있어서의 빈용매의 사용량은, 수지를 저분자량 불순물과 분리할 수 있으면 특별히 제한되지 않지만, 가능한 한 수지가 분체상으로 석출되는 것이 바람직하고, 석출물이 응집되거나 점착되지 않고, 여과 등의 분리조작이 용이하게 할 수 있는 조건에서 행하는 것이 바람직하다. 그 때문에, 사용하는 빈용매의 적정량을 아는 것은 중요하다. 이하에, 침전정제에 사용하는 빈용매량의 기준을 구하는 실험 순서 1~5를 나타낸다.
- [0049] (실험 순서)
- [0050] 1. 덮개 부착 유리제 용기를 복수 준비하고, 사용하는 조제 수지 용액량의 2배~5배, 또는 2배~10배의 범위에서 양을 변화시킨 빈용매를 넣는다.
- [0051] 2. 소정량(수g 정도)의 조제 수지 용액을 순서 1의 용기 각각에 첨가하고, 덮개를 덮어 격렬하게 교반하여 수지를 석출시킨다.
- [0052] 3. 큰 입자가 존재하는 경우, 스푼 등으로 수지를 미세하게 분쇄한다.
- [0053] 4. 정제 작업을 행하는 온도하에 1일 정치(靜置)시켜, 수지의 모양을 하기의 평가로 육안 관찰한다.
- [0054] 평가 A: 분체상의 수지는 응집되어 있지 않다. 상등액은 거의 투명하다.
- [0055] 평가 B: 분체상의 수지의 일부가 응집되어 있다.
- [0056] 평가 C: 수지가 응고되어 있다.
- [0057] 평가 D: 정치 시작으로부터 30분 이내에 수지가 응고된다.
- [0058] 평가 E: 수지가 분체상으로 석출되지 않고, 괴상(塊狀)으로 석출된다.
- [0059] 평가 F: 석출량이 분명하게 적다.
- [0060] 평가 G: 액이 유화된다.
- [0061] 5. 평가 A를 받을 수 있는 빈용매량에 의해, 실제의 침전정제에 사용되는 빈용매량을 계산한다.
- [0062] 경향으로서는, 빈용매의 양이 많을수록 분체상의 수지가 석출되기 쉽고, 수지의 응집도 일어나기 어렵다. 한편, 빈용매의 양이 적을수록 수지가 응집·응고되기 쉽고, 또는 유화된다.

- [0063] 더욱이, 후에 계속되는 여과의 작업성의 면에서는 여과면의 문막힘을 방지하기 위해, 침전정제의 빈용매를 많이 사용하여, 석출되는 수지가 응집되지 않는 것이 바람직하다. 한편, 경제성의 면에서는 용매량이 적은 것이 바람직하기 때문에, 상기 실험에서 평가 A를 받을 수 있는 최소량의 빈용매를 이용하는 것이 바람직하다.
- [0064] 본 발명을 적용한 침전정제는, 먼저, 상기 순서 1~5에서 구한 빈용매량의 일부, 구체적으로는 상기 실험에서 평가 B 또는 C에 상당하는 양의 빈용매를 정제조에 투입한다. 정제조의 빈용매를 충분히 교반하면서 중합액을 빈용매에 투입하여 수지를 석출시키고, 중합액의 투입이 끝난 후에도 교반은 계속한다. 이에 의해, 빈용매량이 상기 평가 B 또는 C에 상당해도, 수지가 침강·응집되는 것을 막을 수 있다. 일정시간 슬러리를 교반한 후, 상기 평가 A에 상당하게 될 때까지 슬러리에 빈용매를 추가 투입한다. 추가한 빈용매를 투입하고 있는 동안, 또한, 투입이 끝난 후에도 일정시간은 계속 교반하는 것이 바람직하다. 석출한 수지를 여과, 디캔테이션, 원심분리 등의 방법으로 용매로부터 분리함으로써, 웨트 케이크(wet cake)가 얻어진다.
- [0065] (세정정제)
- [0066] 상기 침전정제에 의해 얻어진 웨트 케이크는, 저분자량 불순물을 더 저감하기 위하여, 빈용매로 더 세정하는 것이 바람직하다. 또한, 이 세정정제에 이용하는 빈용매는 그 수지의 양용매를 포함해도 된다. 본 발명에서는 상기한 조작(a) 및 조작(b)를 포함하는 세정정제에 의해 저분자량 불순물을 제거할 수 있다. 구체적으로는, 조작(a): 중합반응 후의 중합액과 빈용매와의 접촉에 의해 석출시킨 수지를 고액 분리하여 얻어진 수지와, 양용매와 빈용매를 포함하는 용액을 혼합한 슬러리를 교반하여, 불순물을 빈용매상으로 추출한다. 이어서, 조작(b): 조작(a) 및 조작(b)에서 사용하는 빈용매 총량의 40질량% 이상, 바람직하게는 40질량% 이상 80질량% 이하의 빈용매를 슬러리에 추가하여 양용매의 빈용매에 대한 비율을 낮춘 후에, 수지를 여과, 디캔테이션, 원심분리 등의 방법으로 용매로부터 분리한다.
- [0067] 본 발명을 적용한 세정정제는, 침전정제 후의 웨트 케이크를 정제조에 되돌리고, 먼저, 빈용매를 투입하여 슬러리 상태로 교반하고 있는 곳에 양용매를 투입하여 일정시간 더 계속 교반한다. 이 때의 양용매의 빈용매에 대한 비율은, 앞서 설명한 침전정제에 있어서 수지를 먼저 석출시켰을 때의 비율을 기준으로 하면 된다. 일정시간 슬러리를 교반한 후, 빈용매를 더 추가 투입한다. 이것도 앞서 설명한 침전정제에서 빈용매를 추가 투입한 후의 양용매의 빈용매에 대한 비율과 동일하거나, 또는 그것보다 약간 작은 비율이 되도록 빈용매를 추가 투입한다. 추가의 빈용매를 투입하고 있는 동안, 또한, 투입이 끝난 후에도 일정시간은 계속 교반하는 것이 바람직하다. 슬러리 중의 분체상의 수지는 여과, 디캔테이션, 원심분리 등의 방법으로 빈용매로부터 분리한다.
- [0068] 본 발명의 정제 방법에 있어서의 침전정제 및/또는 세정정제에 의해, 수지 중의 저분자량 불순물을 효과적으로 제거할 수 있다. 그 이유는, 침전정제에 있어서는, 양용매의 빈용매에 대한 비율이 높은 상태로 수지를 석출시키기 때문에, 수지가 큰 입자로서 석출되어 안으로 저분자량 불순물을 함유하여 버리는 것을 막아, 충분히 불순물의 용매 추출을 할 수 있는 것과, 또한, 세정정제에 대해서도 양용매의 빈용매에 대한 비율이 높은 상태로 수지의 세정을 행함으로써 충분히 불순물의 용매 추출을 할 수 있는 것 등이 추찰(推察)된다. 그리고 모두 고액분리 전에 빈용매를 추가하여 양용매의 빈용매에 대한 비율을 낮춤으로써, 수지의 점착이나 응집을 막아, 그 후의 여과 등의 작업을 용이하게 행할 수 있다.
- [0069] 본 명세서에 있어서의 빈용매란, 수지 1g을 용매 10g에 용해시켰을 때의 수지 용해량이 0.2g 이하인 용매를 말한다. 빈용매의 종류는, 수지를 석출시켜 저분자량 불순물과 분리할 수 있으면 특별히 제한되지 않는다. 수지의 빈용매에 대한 용해도, 중합에 이용한 용매의 종류와 양, 불순물의 종류와 양 등에 따라 적절히 선택할 수 있다. 빈용매로서는, 예를 들면, 물, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 에틸렌글리콜, 젯산에틸 등의 수산기를 가지는 화합물, 펜탄, n-헥산, iso-헥산, n-헵탄, 시클로헵탄, 에틸시클로헥산 등의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 포화탄화수소류, 또는, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소류를 들 수 있다. 이러한 용매는, 각각 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 이용할 수 있다.
- [0070] 본 명세서에 있어서의 양용매란, 빈용매보다 수지의 용해성이 뛰어난 용매를 말한다. 양용매의 종류는, 전술한 중합 용매나 후술하는 도막 형성용 용매로 예시하는 용매 등을 들 수 있다. 이러한 용매는, 각각 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 이용할 수 있다.
- [0071] 정제 공정의 온도는, 수지의 중량 평균 분자량, 분자량 분포, 저분자량 불순물의 제거율, 나아가서는 리소그래피에 있어서의 여러 가지의 특성 등에 크게 영향을 주기 때문에, 엄밀하게 제어할 필요가 있다. 정제 공정의 온도는, 너무 낮으면 정제 용매에 대한 불순물의 추출이 불충분하게 되고, 불순물의 제거가 충분히 행해지지 않기 때문에 효율적이 아니며, 반대로 너무 높으면 공중합체가 정제 용매로 용출되어, 공중합체의 저분자 영역에 있

어서의 조성 밸런스가 무너지거나, 수율이 저하되거나 하기 때문에 바람직하지 않다. 이 때문에, 정제 공정은 온도 0~40℃의 범위에서, 바람직하게는 0~30℃의 범위에서 실시하는 것이 바람직하다.

- [0072] 정제 후의 수지는, 건조하여 분체로서 꺼내거나, 다시 양용매에 수지를 용해시킨 후, 리소그래피 수지 조성물에 적절한 도막 형성용 용매로 치환해도 된다. 치환의 방법은, 수지 용액을 감압하에서 가열하여 정제에 이용한 용매 등의 저비점 물질을 유거(留去)시키고, 여기에 도막 형성용 용매를 공급하면서 초기의 용매와 공급한 용매를 함께 더 유거시킴으로써 행한다.
- [0073] 감압 가열시의 온도는, 공중합체가 변질되지 않는 온도이면 특별히 제한되지 않지만, 통상 100℃ 이하가 바람직하고, 80℃ 이하가 보다 바람직하고, 더 바람직하게는 70℃ 이하, 특히 바람직하게는 60℃ 이하이다.
- [0074] 또한, 용매를 치환할 때에, 나중에 공급하는 도막 형성용 용매의 양은, 너무 적으면 저비점 화합물을 충분히 제거할 수 없고, 너무 많으면 치환하는 데 시간이 걸려, 공중합체에 필요 이상으로 열이력을 주기 때문에 바람직하지 않다. 그 공급량은, 통상, 마무리 용액의 용매로서 필요한 양의 1.05배~10배, 바람직하게는 1.1배~5배, 특히 바람직하게는 1.2배~3배의 범위에서 선택할 수 있다.
- [0075] 도막 형성용의 용매로서는, 공중합체를 용해하는 것이라면 특별히 제한되지 않지만, 통상, 비점, 반도체 기판이나 그 밖의 도포막에 대한 영향, 리소그래피에 이용되는 방사선의 흡수를 감안하여 선택된다. 도막 형성용으로 일반적으로 이용되는 용매의 예로서는, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜n-부틸에테르, 디프로필렌글리콜n-프로필에테르, 디프로필렌글리콜n-부틸에테르, 젯산에틸, 메틸아밀케톤, γ -부티롤락톤, 시클로헥사논, 4-메틸-2-펜탄올 등의 용매를 들 수 있다.
- [0076] 더욱이, 공중합체로부터 금속 불순물을 제거하는 공정을 행하는 것이 바람직하다. 이 공정은, 공중합체 용액을, 양이온 교환능을 가지는 필터나, 폴리아미드폴리아민에피클로로히드린 양이온 수지 등의 양의 제타 전위를 가지는 물질을 포함하는 필터에 통액(通液)시키는 공정이다. 또한, 이러한 공정은 조합하여 실시할 수 있다.
- [0077] 폴리아미드폴리아민에피클로로히드린 양이온 수지 등의 양의 제타 전위를 가지는 물질을 포함하는 필터로서, 구체적으로는, (이하, 상표) 큐노(주) 제 Zeta Plus 040 QSH나 Zeta Plus 020 GN, 또는 LifeASSURE EF Series 등을 예시할 수 있다.
- [0078] 더욱이, 레지스터의 패턴 결함의 원인이 되기 때문에 바람직하지 않은 하이폴리머 등의 마이크로겔을 제거하기 위해, 공중합체 용액(또는 상기한 도막 형성용 용액)을 필터로 여과하는 것이 바람직하다. 필터의 여과 정도(精度)는, 0.2 μ m 이하, 바람직하게는 0.1 μ m 이하, 특히 바람직하게는 0.05 μ m 이하이다. 필터의 재질은, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀, 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리아크릴로니트릴 등의 극성기 함유 수지, 불화폴리에틸렌 등의 불소 함유 수지를 들 수 있고, 특히 바람직하게는 폴리아미드이다. 폴리아미드계 필터의 예로서는, (이하, 상표), 니혼 폴(주) 제의 Ultipleat P-Nylon 66, Ultipor N66, 큐노(주) 제의 LifeASSURE PSN Series, LifeASSURE EF Series 등을 들 수 있다. 폴리올레핀계 필터로서는, 니혼 인테그리스(주) 제의 Microguard Plus HC10, Optimizer D 등을 들 수 있다. 이러한 필터는 각각 단독으로 이용해도 2종류 이상을 조합하여 이용해도 된다.
- [0079] [실시예]
- [0080] 이하, 실시예를 들어, 본 발명의 실시형태를 더 구체적으로 설명한다. 다만, 본 발명은, 이러한 실시예에 아무런 제약되는 것은 아니다.
- [0081] 실시예에 이용한 단량체를 이하에 나타낸다.
- [0082] E: 2-에틸-2-아다만틸메타크릴레이트
- [0083] I: 2-이소프로필-2-아다만틸메타크릴레이트
- [0084] C: 1-메틸-1-시클로펜틸메타크릴레이트
- [0085] Ad: (2-아다만틸옥시)메틸메타크릴레이트
- [0086] Na: 3,5-노르보르난락톤-2-일아크릴레이트
- [0087] N: 3,5-노르보르난락톤-2-일메타크릴레이트

- [0088] G: γ -부티롤락톤- α -메타크릴레이트
- [0089] O: 3-히드록시-1-아다만틸메타크릴레이트
- [0090] (수지 중의 잔존 모노머 농도)
- [0091] 중합액 또는 수지 중의 잔존 모노머의 농도는 고속 액체 크로마토그래피로 분석했다. 중합반응 후의 중합액 또는 정제의 각 공정에서 얻어지는 웨트 케이크 0.10g를 테트라히드로푸란 1ml에 용해하여 분석용 시료를 조제했다. 장치에의 시료 주입량은 5 μ l로 했다.
- [0092] 장치: 토소 제 GPC8220
- [0093] 검출기: 시차굴절률(RI) 검출기
- [0094] 컬럼: 토소 제 TSKgel SuperHZ1000(\times 4개)
- [0095] 용리액: 테트라히드로푸란
- [0096] (수지의 중량평균분자량 및 분산도)
- [0097] 수지의 중량평균분자량(Mw) 및 분산도(Mw/Mn)는, 폴리스티렌을 표준품으로서 겔 퍼미네이션 크로마토그래피(gel permeation chromatography)에 의해 구했다. 중합반응 종료시의 중합액의 분석은, 중합액 0.10g를 테트라히드로푸란 1ml에 용해하여 분석용 시료를 조제했다. 장치에의 시료 주입량은 60 μ l로 했다. 정제·건조 후의 수지의 분석은, 분체 0.02g을 테트라히드로푸란 1ml에 용해하여 분석용 시료를 조제했다. 장치에의 시료 주입량은 60 μ l로 했다.
- [0098] 장치: 토소 제 GPC8220
- [0099] 검출기: 시차굴절률(RI) 검출기
- [0100] 컬럼: 쇼와전공 제 KF-804 L(\times 3개)
- [0101] 용리액: 테트라히드로푸란
- [0102] (수지의 공중합 조성)
- [0103] 수지의 공중합 조성은 ^{13}C -NMR로 분석했다. 정제·건조 후의 수지 1g과 Cr(III) 아세틸아세토네이트 0.1g을, 중아세톤 1.5g과 메틸에틸케톤 0.5g의 혼합 용매에 용해하여 분석용 시료를 조제했다.
- [0104] 장치: 부르커제 AVANCE400
- [0105] 핵종: ^{13}C
- [0106] 측정법: 인버스 게이트 디커플링(Inverse gated decoupling)
- [0107] 적산(積算) 회수: 6000회
- [0108] 측정 튜브직경: 10mm ϕ
- [0109] 합성예 1
- [0110] 모노머 Na(노르보르난락톤아크릴레이트) 156g 및 모노머 E(2-에틸-2-아다만틸메타크릴레이트) 186g을 메틸에틸케톤 440g에 용해하여, 균일한 모노머 용액을 조제했다. 또한, 2,2-아조비스이소낙산디메틸 8.6g을 메틸에틸케톤 90g에 용해하여, 균일한 중합개시제 용액을 조제했다. 교반기와 냉각기를 구비한 파이렉스(등록상표) 제의 2L 4구 플라스크 반응용기에 메틸에틸케톤 300g을 넣고, 질소 분위기로 한 후, 온도 79 $^{\circ}\text{C}$ 로 가열했다. 실온(약 25 $^{\circ}\text{C}$)으로 유지한 모노머 용액 및 중합개시제 용액을, 각각 정량 펌프를 이용하여, 일정 속도로 4시간 걸쳐, 79 \sim 81 $^{\circ}\text{C}$ 로 유지한 반응용기 중에 각각 적하 공급했다. 적하 종료 후, 79 \sim 81 $^{\circ}\text{C}$ 를 유지한 채로 2시간 더 숙성시킨 후, 실온까지 냉각하여 중합액을 꺼냈다. 이 중합액의 일부를 샘플링하여 GPC 분석한 결과, Mw=8100, Mw/Mn=2.05였다.
- [0111] 더욱이 이 중합액의 일부를 사용하여, 침전정제에 사용하는 빈용매의 양을 결정하기 위한 시험을 행하였다. 덮개 부착 스크류 관병(screw cap vial) 4개에 빈용매로서 메탄올을 각각 4g, 6g, 8g, 10g(처리하는 중합액의 2배량, 3배량, 4배량, 5배량) 넣고, 각각 합성예 1의 중합액 2g을 첨가하여 격렬하게 흔들어 섞어 수지를 석출시킨

고, 큰 입자는 더 금속 스푼으로 미세하게 분쇄했다. 실온으로 1일 정치 시킨 후의 수지의 모양을 관찰했다. 메탄올 4g의 경우 수지가 한 덩어리로 응집했다. 메탄올 6g의 경우는 수지의 일부가 응집했다. 메탄올 8g 및 10g의 경우, 분체상의 수지는 침강되어 있었지만 응집은 확인되지 않았다. 따라서 침전정제에는 빈용매로서 중합액의 4배량의 메탄올을 사용한다.

[0112] 실시예 1

[0113] (침전정제) 정제용기에 메탄올 440g을 넣어 교반기로 교반하면서, 합성예 1의 중합액 200g을 부어서 분체상의 수지를 석출시키고, 그대로 15분간 교반했다. 그 후 메탄올 360g을 추가하여 15분간 더 교반했다. 이것을 여과하여 얻어진 웨트 케이크를 WC1로 했다.

[0114] (세정정제(1회째)) 웨트 케이크 WC1를 다시 정제용기로 되돌리고, 메탄올 160g과 메틸에틸케톤 40g을 순서대로 부어서 15분간 교반한 후, 메탄올 200g을 더 추가하여 15분간 교반했다. 이것을 여과하여 얻어진 웨트 케이크를 WC2로 했다.

[0115] (세정정제(2번째)) 세정정제(1회째)와 같은 조작을 행했다. 얻어진 웨트 케이크를 WC3로 했다.

[0116] 침전정제, 세정정제(1회째), 및 세정정제(2회째)에 이용한 빈용매의 첨가량을 표 1에 나타냈다.

[0117] 웨트 케이크 WC1, WC2, WC3는 각각 일부를 샘플링하여 LC분석에 의해 각 공정에 있어서의 수지 중의 잔류 모노머량을 분석했다. 분석 결과를 표 2에 나타냈다. 또한, 웨트 케이크 WC3는 감압 하, 40℃에서 건조시켜, 건조 수지를 얻었다. 얻어진 수지의 모노머 조성비, Mw, Mw/Mn의 분석 결과를 표 3에 나타냈다.

[0118] 비교예 1

[0119] (침전정제) 정제용기에 메탄올 800g을 넣고, 교반기로 교반하면서 합성예 1의 중합액 200g을 부어서 분체상의 수지를 석출시키고, 그대로 30분간 교반했다. 이것을 여과하여 얻어진 웨트 케이크를 WC1로 했다.

[0120] (세정정제(1회째)) 웨트 케이크 WC1를 다시 정제용기로 되돌리고, 메탄올 360g과 메틸에틸케톤 40g을 순서대로 부어서 30분간 교반했다. 이것을 여과하여 얻어진 웨트 케이크를 WC2로 했다.

[0121] (세정정제(2번째)) 세정정제(1회째)와 같은 조작을 행했다. 얻어진 웨트 케이크를 WC3로 했다.

[0122] 침전정제, 세정정제(1회째), 및 세정정제(2번째)에 이용한 빈용매의 첨가량을 표 1에 나타냈다.

[0123] 웨트 케이크 WC1, WC2, WC3는 각각 일부를 샘플링하여 LC분석에 의해 각 공정에 있어서의 수지 중의 잔류 모노머량을 분석했다. 분석 결과를 표 2에 나타냈다. 또한, 웨트 케이크 WC3는 감압 하, 40℃에서 건조시켜, 건조 수지를 얻었다. 얻어진 수지의 모노머 조성비, Mw, Mw/Mn의 분석 결과를 표 3에 나타냈다.

[0124] 합성예 2

[0125] 모노머 G(감마부티롤락톤메타크릴레이트) 82g, 모노머 N(노르보르난락톤메타크릴레이트) 71g, 모노머 Ad((2-아다만틸옥시)메틸메타크릴레이트) 140g, 모노머 O(3-히드록시-1-아다만틸메타크릴레이트) 57g을, 메틸에틸케톤 480g에 용해하여, 균일한 모노머 용액을 조제했다. 또한, 2,2-아조비스이소낙산디메틸 18.4g을 메틸에틸케톤 80g에 용해하여, 균일한 중합개시제 용액을 조제했다. 교반기와 냉각기를 구비한 파이렉스(등록상표) 제의 2L 4구 플라스크 반응용기에 메틸에틸케톤 237g을 넣고, 질소 분위기로 한 후, 온도 79℃로 가열했다. 실온(약 25℃)으로 유지한 모노머 용액 및 중합개시제 용액을 각각 정량 펌프를 이용하여, 일정 속도로 3시간 걸쳐, 79~81℃로 유지한 반응용기 중에 각각 적하 공급했다. 적하 종료 후, 79~81℃를 유지한 채로 2시간 더 숙성시킨 후, 실온까지 냉각하여 중합액을 꺼냈다. 이 중합액의 일부를 샘플링하여 분석한 결과, Mw=9300, Mw/Mn=2.04, 잔류 모노머량 3.33질량%였다.

[0126] 더욱이 이 중합액의 일부를 사용하여, 침전정제에 사용하는 빈용매의 양을 결정하기 위한 시험을 행하였다. 텀 개 부착 스크류 관병 4개에 빈용매로서 헥산을 각각 4g, 6g, 8g, 10g(처리하는 중합액의 2배량, 3배량, 4배량, 5배량) 넣고, 각각 합성예 1의 중합액 2g을 첨가하여 격렬하게 흔들어 섞어 수지를 석출시키고, 큰 입자는 더 금속 스푼으로 미세하게 분쇄했다. 실온으로 1일 정치시킨 후의 수지의 모양을 관찰했다. 헥산 4g의 경우 수지가 한 덩어리로 응집했다. 헥산 6g의 경우는 수지의 일부가 응집했다. 헥산 8g 및 10g의 경우, 분체상의 수지는 침강되어 있었지만 응집은 확인되지 않았다. 따라서 침전정제에는 빈용매로서 조제 수지(중합액)의 4배량의 헥산을 사용한다.

[0127] 실시예 2

- [0128] (침전정제) 정제용기에 헥산 440g을 넣어 교반기로 교반하면서, 합성에 2의 중합액 200g을 부어서 분체상의 수지를 석출시키고, 그대로 15분간 교반했다. 그 후 헥산 360g을 추가하여 15분간 더 교반했다. 이것을 여과하여 얻어진 웨트 케이크를 WC1로 했다.
- [0129] (세정정제(1회째)) 웨트 케이크 WC1를 다시 정제용기로 되돌리고, 헥산 160g과 메틸에틸케톤 40g을 순서대로 부어서 15분간 교반한 후, 헥산 200g을 더 추가하여 15분간 교반했다. 이것을 여과하여 얻어진 웨트 케이크를 WC2로 했다.
- [0130] (세정정제(2번째)) 세정정제(1회째)와 같은 조작을 행했다. 얻어진 웨트 케이크를 WC3로 했다.
- [0131] 침전정제, 세정정제(1회째), 및 세정정제(2번째)에 이용한 빈용매의 첨가량을 표 1에 나타냈다.
- [0132] 웨트 케이크 WC1, WC2, WC3는 각각 일부를 샘플링하여 LC분석에 의해 각 공정에 있어서의 수지 중의 잔류 모노머량을 분석했다. 분석 결과를 표 2에 나타냈다. 또한, 웨트 케이크 WC3는 감압 하, 40℃에서 건조시켜, 건조 수지를 얻었다. 얻어진 수지의 모노머 조성비, Mw, Mw/Mn의 분석 결과를 표 3에 나타냈다.
- [0133] 비교예 2
- [0134] (침전정제) 정제용기에 헥산 800g을 넣어, 교반기로 교반하면서 합성에 1의 중합액 200g을 부어서 분체상의 수지를 석출시키고, 그대로 30분간 교반했다. 이것을 여과하여 얻어진 웨트 케이크를 WC1로 했다.
- [0135] (세정정제(1회째)) 웨트 케이크 WC1를 다시 정제용기로 되돌리고, 헥산 360g과 메틸에틸케톤 40g을 순서대로 부어서 30분간 교반했다. 이것을 여과하여 얻어진 웨트 케이크를 WC2로 했다.
- [0136] (세정정제(2번째)) 세정정제(1회째)와 같은 조작을 행했다. 얻어진 웨트 케이크를 WC3로 했다.
- [0137] 침전정제, 세정정제(1회째), 및 세정정제(2번째)에 이용한 빈용매의 첨가량을 표 1에 나타냈다.
- [0138] 웨트 케이크 WC1, WC2, WC3는 각각 일부를 샘플링하여 LC분석에 의해 각 공정에 있어서의 수지 중의 잔류 모노머량을 분석했다. 분석 결과를 표 2에 나타냈다. 또한, 웨트 케이크 WC3는 감압 하, 40℃에서 건조시켜, 건조 수지를 얻었다. 얻어진 수지의 모노머 조성비, Mw, Mw/Mn의 분석 결과를 표 3에 나타냈다.
- [0139] 합성에 3
- [0140] 모노머 G(감마부티롤락톤메타크릴레이트) 110g, 모노머 O(3-히드록시-1-아다만틸메타크릴레이트) 68g을 메틸에틸케톤 300g에 용해하여, 균일한 모노머 용액을 조제했다. 또한, 2,2-아조비스이소낙산디메틸 16.6g을 메틸에틸케톤 90g에 용해하여, 균일한 중합개시제 용액을 조제했다. 교반기와 냉각기를 구비한 파이렉스(등록상표) 제의 2L 4구 플라스크 반응용기에 메틸에틸케톤 200g과 모노머 I(2-이소프로필-2-아다만틸메타크릴레이트) 226g을 넣고, 균일한 용액으로 하여 질소 분위기로 한 후, 반응용기 내의 용액을 79℃로 가열했다. 대략 250℃로 유지한 모노머 용액 및 중합개시제 용액을 각각 다른 저장조로부터 정량 펌프를 이용하여, 일정 속도로 3시간 걸쳐, 79~81℃로 유지한 반응용기 중에 각각 적하 공급했다. 적하 종료 후, 79~81℃를 유지한 채로 2시간 더 숙성시킨 후, 실온까지 냉각하여 중합액을 꺼냈다. 이 중합액의 일부를 샘플링하여 분석한 결과, Mw=7300, Mw/Mn=2.0g, 잔류 모노머량은 19.0질량%였다.
- [0141] 더욱이 이 중합액의 일부를 사용하여, 침전정제에 사용하는 빈용매의 양을 결정하기 위한 시험을 행했다. 텃개 부착 스크류 관병 5개에 빈용매로서 메탄올을 각각 4g, 6g, 8g, 10g(처리하는 중합액의 2배량, 3배량, 4배량, 5배량), 및 메탄올/물(중량비9/1) 8g을 넣고, 각각 합성에 1의 중합액 2g을 첨가하여 격렬하게 흔들어 섞어 수지를 석출시키고, 큰 입자는 더 금속 스푼으로 미세하게 분쇄했다. 메탄올 4g의 경우, 곧바로 수지가 한 덩어리로 응집했다. 나머지는 실온으로 1일 정치 시킨 후의 수지의 모양을 관찰했다. 메탄올 6g의 경우, 수지가 한 덩어리로 응집했다. 메탄올 8g의 경우는 수지의 일부가 응집했다. 메탄올 10g 및 물/메탄올(중량비9/1) 8g의 경우, 분체상의 수지의 응집은 확인되지 않았다. 따라서 침전정제에는 빈용매로서 조제 수지(중합액)의 4배량의 메탄올/물(중량비9/1)을 사용한다.
- [0142] 실시예 3
- [0143] (침전정제) 정제용기에 메탄올 640g을 넣어 교반기로 교반하면서, 합성에 3의 중합액 200g을 부어서 분체상의 수지를 석출시키고, 15분간 교반했다. 다른 용기에 메탄올 80g과 물 80g을 혼합하여, 발열했기 때문에 실온까지 냉각했다. 이 메탄올/물 혼합 용액 160g을 상기 슬러리에 추가하여 15분간 더 교반했다. 이것을 여과하여 얻어진 웨트 케이크를 WC1로 했다.

- [0144] (세정정제(1회째)) 웨트 케이크 WC1를 다시 정제용기로 되돌리고, 메탄올 600g을 부어서 30분간 교반했다. 이것을 여과하여 얻어진 웨트 케이크를 WC2로 했다.
- [0145] (세정정제(2번째)) 세정정제(1회째)와 같은 조작을 행했다. 얻어진 웨트 케이크를 WC3로 했다.
- [0146] 침전정제, 세정정제(1회째), 및 세정정제(2번째)에 이용한 비용매의 첨가량을 표 1에 나타냈다.
- [0147] 웨트 케이크 WC1, WC2, WC3는 각각 일부를 샘플링하여 LC분석에 의해 각 공정에 있어서의 수지 중의 잔류 모노머량을 분석했다. 분석 결과를 표 2에 나타냈다. 또한, 웨트 케이크 WC3는 감압 하, 40℃에서 건조시켜, 건조수지를 얻었다. 얻어진 수지의 모노머 조성비, Mw, Mw/Mn의 분석 결과를 표 3에 나타냈다.
- [0148] 비교예 3
- [0149] (침전정제) 정제용기에 메탄올 720g과 물 80g을 넣고, 혼합에 의해 발열했기 때문에 실온까지 냉각했다. 이 메탄올/물 혼합액을 교반기로 교반하면서, 합성예 3의 중합액 200g을 부어서 분체상의 수지를 석출시키고, 그대로 30분간 교반했다. 이것을 여과하여 얻어진 웨트 케이크를 WC1로 했다.
- [0150] (세정정제(1회째)) 웨트 케이크 WC1를 다시 정제용기로 되돌리고, 메탄올 600g을 부어서 30분간 교반했다. 이것을 여과하여 얻어진 웨트 케이크를 WC2로 했다.
- [0151] (세정정제(2번째)) 세정정제(1회째)와 같은 조작을 행했다. 얻어진 웨트 케이크를 WC3로 했다.
- [0152] 침전정제, 세정정제(1회째), 및 세정정제(2번째)에 이용한 비용매의 첨가량을 표 1에 나타냈다.
- [0153] 웨트 케이크 WC1, WC2, WC3는 각각 일부를 샘플링하여 LC분석에 의해 각 공정에 있어서의 수지 중의 잔류 모노머량을 측정했다. 분석 결과를 표 2에 나타냈다. 또한, 웨트 케이크 WC3는 감압 하, 40℃에서 건조시켜, 건조수지를 얻었다. 얻어진 수지의 모노머 조성비, Mw, Mw/Mn의 분석 결과를 표 3에 나타냈다.
- [0154] 합성예 4
- [0155] 모노머 C(1-메틸-1-시클로펜틸메타크릴레이트) 99g, 모노머 G(감마부티롤락톤메타크릴레이트) 57g, 모노머 O(3-히드록시-1-아다만틸메타크릴레이트) 54g, 및 2,2-아조비스이소낙산디메틸 7.15g을 메틸에틸케톤 391g에 용해하여, 균일한 적하 용액을 조제했다. 교반기와 냉각기를 구비한 파이렉스(등록상표) 제의 2L 4구 플라스크 반응용기에 메틸에틸케톤 98g 및 2,2-아조비스이소낙산 디메틸 0.79g을 넣고, 질소 분위기로 한 후, 반응용기 내의 용액을 79℃로 가열했다. 대략 25℃로 유지한 적하액을, 정량 펌프를 이용하여 일정 속도로 4시간 걸쳐, 79~81℃로 유지한 반응용기 중에 적하 공급했다. 적하 종료 후, 79~81℃를 유지한 채로 1시간 더 숙성시킨 후, 실온까지 냉각하여 중합액을 꺼냈다. 이 중합액의 일부를 샘플링하여 분석한 결과, Mw=11300, Mw/Mn=1.98, 잔류 모노머량은 8.21질량였다.
- [0156] 실시예 4
- [0157] (침전정제) 정제용기에 헥산 80g과 메틸터셔리부틸에테르 520g을 넣어 교반기로 교반하면서, 합성예 4의 중합액 200g을 부어서 분체상의 수지를 석출시키고, 25분간 교반했다. 그 후 헥산 120g과 메틸터셔리부틸에테르 80g을 추가하여 5분간 더 교반했다. 이것을 여과하여 얻어진 웨트 케이크를 WC1로 했다.
- [0158] (세정정제(1회째)) 웨트 케이크 WC1를 다시 정제용기로 되돌리고, 헥산 450g과 메틸에틸케톤 150g을 순서대로 부어서 30분간 교반했다. 이것을 여과하여 얻어진 웨트 케이크를 WC2로 했다.
- [0159] (세정정제(2번째)) 세정정제(1회째)와 같은 조작을 행했다. 얻어진 웨트 케이크를 WC3로 했다.
- [0160] 침전정제, 세정정제(1회째), 및 세정정제(2번째)에 이용한 비용매의 첨가량을 표 1에 나타냈다.
- [0161] 웨트 케이크 WC1, WC2, WC3는 각각 일부를 샘플링하여 LC분석에 의해 각 공정에 있어서의 수지 중의 잔류 모노머량을 분석했다. 분석 결과를 표 2에 나타냈다. 또한, 웨트 케이크 WC3는 감압 하, 40℃에서 건조시켜, 건조수지를 얻었다. 얻어진 수지의 모노머 조성비, Mw, Mw/Mn의 분석 결과를 표 3에 나타냈다.
- [0162] 비교예 4
- [0163] (침전정제) 정제용기에 헥산 200g과 메틸터셔리부틸에테르 600g을 넣어 교반기로 교반하면서, 합성예 4의 중합액 200g을 부어서 분체상의 수지를 석출시키고, 30분간 교반했다. 이것을 여과하여 얻어진 웨트 케이크를 WC1로 했다.

- [0164] (세정정제(1회째)) 웨트 케이크 WC1를 다시 정제용기로 되돌리고, 헥산 450g과 메틸에틸케톤 150g을 순서대로 부어서 30분간 교반했다. 이것을 여과하여 얻어진 웨트 케이크를 WC2로 했다.
- [0165] (세정정제(2번째)) 세정정제(1회째)와 같은 조작을 행했다. 얻어진 웨트 케이크를 WC3로 했다.
- [0166] 침전정제, 세정정제(1회째), 및 세정정제(2번째)에 이용한 비용매의 첨가량을 표 1에 나타냈다.
- [0167] 웨트 케이크 WC1, WC2, WC3는 각각 일부를 샘플링하여 LC분석에 의해 각 공정에 있어서의 수지 중의 잔류 모노머량을 측정했다. 분석 결과를 표 2에 나타냈다. 또한, 웨트 케이크 WC3는 감압 하, 40℃에서 건조시켜, 건조 수지를 얻었다. 얻어진 수지의 모노머 조성비, Mw, Mw/Mn의 분석 결과를 표 3에 나타냈다.

표 1

	정제과정								
	침전정제			세정정제 1회째			세정정제 2회째		
	중합액 (g)	정제용기에 채워진 비용매 (g)	추가하는 비용매 (g)	처음 첨가하는 비용매 (g)	처음 첨가하는 양용매 (g)	추가하는 비용매 (g)	처음 첨가하는 비용매 (g)	처음 첨가하는 양용매 (g)	추가하는 비용매 (g)
실시예 1	200 (내, MEK 140)	MeOH 440	MeOH 360	MeOH 160	MEK 40	MeOH 200	MeOH 160	MEK 40	MeOH 200
비교예 1	200 (내, MEK 140)	MeOH 800	없음	MeOH 360	MEK 40	없음	MeOH 360	MEK 40	없음
실시예 2	200 (내, MEK 140)	Hex 440	Hex 360	Hex 160	MEK 40	Hex 200	Hex 160	MEK 40	Hex 200
비교예 2	200 (내, MEK 140)	Hex 800	없음	Hex 360	MEK 40	없음	Hex 360	MEK 40	없음
실시예 3	200 (내, MEK 140)	MeOH 640	MeOH 80 물 80	MeOH 600	없음	없음	MeOH 600	없음	없음
비교예 3	200 (내, MEK 140)	MeOH 720 물 80	없음	MeOH 600	없음	없음	MeOH 600	없음	없음
실시예 4	200 (내, MEK 138)	Hex 80 MTBE 520	Hex 120 MTBE 80	Hex 450	MEK 150	없음	Hex 450	MEK 150	없음
비교예 4	200 (내, MEK 138)	Hex 200 MTBE 600	없음	Hex 450	MEK 150	없음	Hex 450	MEK 150	없음

※ MEK: 메틸에틸케톤 MeOH: 메탄올 Hex: 헥산 MTBE: 메틸tert-부틸에테르

[0168]

표 2

	잔존 모노머 농도 (LC면적%)			
	중합직후 중합액	침전정제 WC1	세정정제 (1회째) WC2	세정정제 (2회째) WC3
실시예 1	9.38	1.33	0.4	0.26
비교예 1	9.38	1.48	1.28	1.08
실시예 2	3.33	0.57	0.25	0.15
비교예 2	3.33	1.49	1.07	0.53
실시예 3	19.0	3.8	0.78	0.13
비교예 3	19.0	5.09	1.41	0.35
실시예 4	8.21	0.80	0.11	0.02
비교예 4	8.21	1.16	0.38	0.18

[0169]

표 3

	공중합 조성비 (몰 %)								Mw	Mw/Mn
	E	I	C	Ad	Na	N	G	O		
실시예1	50				50				8400	1.82
비교예1	50				50				8400	1.86
실시예2				34		21	30	15	9500	1.92
비교예2				34		21	30	15	9400	1.97
실시예3		40					42	18	7800	1.80
비교예3		40					42	18	7700	1.87
실시예4			49				30	21	13000	1.56
비교예4			49				30	21	12300	1.62

[0170]

[0171]

본 발명의 방법에 의하면, 종전과 동일한 용매량 또는 공정수로 수지 중의 잔존 모노머량을 절반 이하로 줄일 수 있다. 또는, 잔존 모노머량이 종전의 레벨로 되는 것이면, 정제 회수를 줄일 수 있어, 제조 비용을 낮추는 것이 가능하게 된다.