



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 13 503 T2** 2007.02.08

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 256 591 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 13 503.6**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 009 416.5**

(96) Europäischer Anmeldetag: **25.04.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **13.11.2002**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **02.08.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **08.02.2007**

(51) Int Cl.⁸: **C08F 8/22** (2006.01)
G02B 1/04 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

MI20010921 07.05.2001 IT

(73) Patentinhaber:

Solvay Solexis S.p.A., Mailand/Milano, IT

(74) Vertreter:

Patentanwälte Weisse & Wolgast, 10623 Berlin

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, ES, FR, GB, IE, IT

(72) Erfinder:

**Tortelli, Vito, 20100 Milano, IT; Calini, Pierangelo,
20017 RHO, Milano, IT**

(54) Bezeichnung: **Amorphe (per)fluorierte Polymere**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft amorphe (per)fluorierte Polymere, die frei von im wesentlichen instabilen Endgruppen sind, insbesondere COF, COOH oder ihre zugehörigen Ester, Salze oder Amid-Derivate, wobei die Endgruppen nicht mit einem Verfahren detektierbar sind, dass nachstehend beschrieben wird.

[0002] Die vorliegende Erfindung betrifft insbesondere amorphe (per)fluorierte Polymere, die zyklische perfluorierte Strukturen enthalten.

[0003] Besagte Polymere sind durch eine hohe Transparenz bei Wellenlängen zwischen 150 nm und 250 nm gekennzeichnet. Die besagten Polymere sind daher verwendbar zur Herstellung von Schutzfilmen bei der Produktion von Halbleitern durch Mikrolithographie-Techniken bei 248 nm, 193 nm und 157 nm.

[0004] Es ist bekannt, dass amorphe fluorierte Polymere die geringst mögliche Absorption bezüglich der Wellenlänge des einfallenden Lichts aufweisen müssen, wenn sie für Mikrolithographie-Anwendungen verwendet werden. Bei dieser Anwendung sind Fluorpolymere erforderlich, die eine Transparenz bei kleineren und kleineren Wellenlängen zwischen 248 nm bis 193 nm und vorzugsweise sogar bei 157 nm aufweisen, damit man kleinere und kleinere und schnellere und schnellere Chips hat.

[0005] Die amorphen fluorierten Polymere sind gekennzeichnet durch eine hohe Transparenz in einem weiten Wellenlängenbereich, bei Wellenlängen unterhalb von 250 nm ist die Transparenz nicht hoch. Dies ist hauptsächlich aufgrund der Tatsache, dass die amorphen Polymere, die mit bekannten konventionellen Synthesen nach dem Stand der Technik hergestellt werden, instabile polare ionische Endgruppen enthalten, hauptsächlich vom COF-, COOH-Typ, die bei Wellenlängen unterhalb von 250 nm absorbieren, wodurch die Filmtransparenz des amorphen (per)fluorierten Polymers auf besagten Wellenlängenbereichen reduziert wird.

[0006] Verschiedene Prozesse zur Verringerung oder Neutralisierung der Restmengen an polaren Endgruppen sind aus dem Stand der Technik bekannt, die bekannten Verfahren erlauben jedoch nicht die wesentliche Eliminierung der ionischen Endgruppen, insbesondere der COF und COOH-Endgruppen.

[0007] Eines der Verfahren, das verwendet wurde um die sauren Endgruppen in Polymeren zu neutralisieren ist durch Fluorieren: Das Fluorierungsmittel ist im allgemeinen elementares Fluor, aber auch andere Fluorierungsmittel werden verwendet.

[0008] Das Polymer kann in fester Form fluoriert werden, wie es in der US 4 743 658 beschrieben ist, oder in Lösungsmitteln gelöst, die bezüglich der Fluorierung stabil sind, wie in der EP 918 060 beschrieben. Beide Behandlungen werden bei hohen Temperaturen durchgeführt, insbesondere in der Größenordnung von 200°C, mit Fluor, das in einem Inertgas verdünnt ist. Oder es kann vor der Fluorierung eine Vorbehandlung der Endgruppen mit tertiären Aminen oder Alkoholen durchgeführt werden, wodurch die nachfolgende Fluorierungsreaktion begünstigt wird. Die Temperaturen sind im Bereich von 75°C–200°C und müssen geringer sein als der Polymer Tg. Siehe Patentanmeldung WO 89/12240 und US-A-4 966 435.

[0009] Durch besagte Verfahren aus dem Stand der Technik wird eine Reduzierung der polaren Endgruppen erreicht, aber nicht ihr im wesentlichen vollständiges Verschwinden. Nebenbei werden in einigen Fällen während des Prozesses andere polare Endgruppen gebildet, wie zum Beispiel COF. Siehe die Vergleichsbeispiele.

[0010] Das verbleibende Vorhandensein von polaren Endgruppen in amorphen (per)fluorierten Polymeren, wie gesagt, verschlechtert ihre optischen Eigenschaften und deren Verwendung im Gebiet der Mikrolithographie, insbesondere bei Wellenlängen unterhalb von 200 nm, insbesondere unterhalb von 180 nm.

[0011] Die Anmelderin hat unerwarteterweise und überraschenderweise (per)fluorierte amorphe Polymere gefunden, die im wesentlichen frei von ionischen Endgruppen sind, insbesondere von COF, COOH, ihren Estern, Salzen oder Amid-Derivaten auf der Basis des nachstehend angegebenen Analysenverfahrens.

[0012] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind amorphe (per)fluorierte Polymere, die im wesentlichen frei von instabilen ionischen Endgruppen sind, insbesondere COF, COOH oder ihre Amid-Derivate, wobei besagte Endgruppen durch das unten angegebene Verfahren nicht detektierbar ist, d.h. dass jede Endgruppe in einer Menge enthalten ist, deren Gesamtmenge geringer als 0,05 mmol/kg Polymer ist; die Bestimmungsmethode für saure Endgruppen ist ein die Fourier-Transform-IR-Spektroskopie von Nicolet® Nexus FT-IR-Gerät ist (256 Scans, Auflösung 2 cm⁻¹), wobei auf einem gesinterten Polymer-Pulverpellet, das einen Durchmesser von

5 mm und eine Dicke von 50 bis 300 μ hat, (1,75–10,5 mg Polymer) anfänglich eine Messung zwischen 4000 cm^{-1} und 400 cm^{-1} durchgeführt wird, dann das Pellet für 12 Stunden in einer Umgebung gehalten wird, die mit Ammoniakdämpfen gesättigt ist; und schließlich das IR-Spektrum unter den gleichen Bedingungen wie das anfängliche IR-Spektrum aufgenommen wird; die beiden Spektren ausgewertet werden durch Subtrahieren von den Signalen des Spektrums, das sich auf die unbehandelte Probe bezieht (anfängliches Spektrum) die entsprechenden Probenspektren nach der Behandlung mit Ammoniakdämpfen, wodurch ein „Differenz“-Spektrum erhalten wird, das nach der folgenden Gleichung normalisiert wird:

„Differenzspektrum“

[Pelletgewicht (g)/Pelletfläche (cm^2)]

[0013] Die optischen Dichten, die sich auf die Endgruppen beziehen, welche mit den Ammoniakdämpfen reagiert haben, werden bestimmt; Besagte Endgruppen sind COH- und COF-Endgruppen, die detektierbare Peaks liefern. Die optischen Dichten werden in mmol/kg Polymer konvertiert, wobei die Extinktionskoeffizienten verwendet werden, die in Tabelle 1, Seite 73 des Artikels von M. Pianca et Yl. „End groups in fluoropolymers“, J. Fluorine Chem. 95 (1999), 71–84 angegeben sind. Die gefundenen Werte drücken die Konzentrationen der verbleibenden polaren Endgruppen in mmol an polaren Endgruppen/kg Polymer aus: In dem Spektrum der amorphen (per)fluorierten Polymere sind Banden, die sich auf COOH-Gruppen (3600–3500, 1820–1770 cm^{-1}) und/oder COF-Gruppen (1900–1830 cm^{-1}) beziehen, nicht detektierbar, wobei die Nachweisgrenze des Verfahrens bei 0,05 mmol/kg Polymer liegt.

[0014] Die Erfindung betrifft insbesondere amorphe, (per)fluorierte Polymere, die zyklische, perfluorierte Strukturen enthalten.

[0015] Mit amorphen Polymeren nach der vorliegenden Erfindung sind neben echten amorphen Polymeren auch semikristalline Polymere gemeint, vorausgesetzt, dass sie in perfluorierten Lösungsmitteln zumindest mit 1 Gew.-% bei Temperaturen im Bereich von 0°C–100°C, vorzugsweise 20°C–50°C lösbar sind. Die vollständig amorphen Polymere zeigen nur Glasübergangstemperaturen, aber keine Schmelztemperaturen; Semikristalline Polymere zeigen eine Glasübergangstemperatur und Schmelztemperaturen.

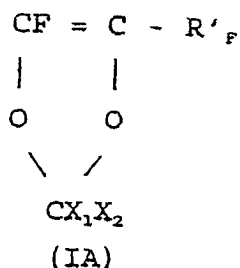
[0016] Als perfluorierte Lösungsmittel können Perfluoralkane, Perfluorpolyether, die vorzugsweise einen Siedepunkt unterhalb von 200°C haben, wie zum Beispiel Galden® LS165, Tertiäre Perfluoramine als Beispiel erwähnt werden.

[0017] Die amorphen Polymere nach der vorliegenden Erfindung enthalten ein oder mehrere der folgenden fluorierten Comonomere:

- $\text{C}_2\text{--C}_8$ Perfluorolefine, wie Tetrafluorethylen (TFE) Hexafluorpropen (HFP);
- $\text{C}_2\text{--C}_8$ Chlorfluorolefine, wie Chlortrifluorethylen (CTFE);
- $\text{CF}_2=\text{CFOR}_f$ (Per)Fluoralkylvinylether (PAVE), wobei R_f ein $\text{C}_1\text{--C}_6$ (Per)Fluoralkyl, zum Beispiel CF_3 , C_2F_5 , C_3F_7 ist;
- $\text{CF}_2=\text{CFOX}$ (Per)Fluoroxoalkylvinylether, wobei X ist: ein $\text{C}_1\text{--C}_{12}$ -alkyl oder $\text{C}_1\text{--C}_{12}$ -oxyalkyl oder ein $\text{C}_1\text{--C}_{12}$ -(Per)Fluoroxoalkyl mit einer oder mehreren Ethergruppen, zum Beispiel Perfluor-2-Propoxypropyl;
- Fluorsulphonmonomere, vorzugsweise ausgewählt aus den Folgenden
- $\text{F}_2\text{C}=\text{CF-O-CF}_2\text{--CF}_2\text{--SO}_2\text{F}$;
- $\text{F}_2\text{C}=\text{CF-O}[\text{CF}_2\text{--CXF-O}]_n\text{--CF}_2\text{--CF}_2\text{--SO}_2\text{F}$ wobei X=Cl, F oder CF_3 ; n = 1–10
- $\text{F}_2\text{C}=\text{CF-O-CF}_2\text{--CF}_2\text{--CF}_2\text{--SO}_2\text{F}$;
- Fluordioxole, vorzugsweise Perfluordioxole;
- Nichtkonjugierte Diene des Typs:
 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$,
 $\text{CFX}^1=\text{CX}^2\text{OCX}^3\text{X}^4\text{OCX}^2=\text{CX}^1\text{F}$

wobei X^1 und X^2 gleich oder unterschiedlich zueinander sind, F, Cl oder H sind; X^3 und X^4 gleich oder unterschiedlich zueinander sind, F oder CF_3 sind, die während der Polymerisation cyclopolymerisieren.

[0018] Unter den Fluordioxolen, die folgende Formel haben, können erwähnt werden:



wobei R'_{F} gleich F, R_{F} oder OR_{F} ist, wobei R_{F} ein lineares oder verzweigtes, wenn möglich Perfluoralkylradikal mit 1–5 Kohlenstoffatomen ist; X_1 und X_2 gleich oder unterschiedlich zueinander F oder CF_3 sind.

[0019] Vorzugsweise ist in der Formel (IA) $\text{R}'_{\text{F}} = \text{OR}_{\text{F}}$, R_{F} vorzugsweise CF_3 ist; $\text{X}_1 = \text{X}_2 = \text{F}$ und die Verbindung, die hier angezeigt ist, ist TTD.

[0020] Wenn zyklische Monomere oder Monomere vorhanden sind, die bei der Polymerisation zyklische Strukturen erzeugen, liegt die Menge dieser Monomere im allgemeinen im Bereich von 15 bis 100 mol-%, vorzugsweise 25% bis 100%;

[0021] Wenn das zyklische Monomer TTD ist, liegt die Menge in dem Polymer im Bereich von 40 bis 95 mol-%.

[0022] Die Comonomere, die mit zyklischen Monomeren Copolymerisiert werden können, oder die bei der Polymerisation zyklisch binden, sind ausgewählt aus einer oder mehreren der Folgenden: TFE, Chlortrifluorethylen (CTFE), Hexafluorpropen (HFP), Perfluoralkylvinylether oder Perfluoroxyalkylvinylether, wie oben definiert.

[0023] Die bevorzugten Copolymere nach der vorliegenden Erfindung sind die Copolymere von TTD mit Tetrafluorethylen und die anderen Comonomere, falls vorhanden, allgemein Mengen in %-Mengen in Mol im Bereich von 0%–20%, vorzugsweise weniger als 10 mol-%.

[0024] Die TTD Dioxole und die jeweiligen Homopolymere und Copolymere nach der vorliegenden Erfindung werden hergestellt zum Beispiel nach der US 5 498 682 und US 5 883 177.

[0025] Andere amorphe Polymere, die nach der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, die keine zyklischen Strukturen enthalten, basieren auf TFE und HFP, optional enthaltend Perfluorvinylether wie oben definiert, vorzugsweise Perfluormethylvinylether (PMVE), Perfluorethylvinylether (PEVE), Perfluorpropylvinylether (PPVE).

[0026] Die amorphen Polymere der vorliegenden Erfindung können hergestellt werden nach den Polymerisationsverfahren in Emulsion, vorzugsweise in Mikroemulsion, in Suspension oder in Schüttung nach den aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren. Insbesondere können die amorphen Polymere der vorliegenden Erfindung durch Copolymerisation von Monomeren in wässriger Emulsion nach Verfahren, die aus dem Stand der Technik bekannt sind, hergestellt werden bei Vorhandensein von Radikalinitiatoren, zum Beispiel Persulfate, Perphosphate, Alkalin oder Ammoniumperborate oder Percarbonate, optional in Kombination mit Eisen-, Kupfer- oder Silbersalzen oder anderen leicht oxidierbaren Metallen. Im Reaktionsmedium sind gewöhnlich auch Tenside verschiedener Art vorhanden, unter denen fluorierte Tenside besonders bevorzugt sind. Die Polymerisationsreaktion wird im allgemeinen bei Temperaturen im Bereich von 25°C–150°C unter einem Druck von bis zu 10 MPa durchgeführt. Die Herstellung wird vorzugsweise in Mikroemulsion von (Per)fluorpolyoxalkylenen nach der US 4 789 717 und US 4 864 006 durchgeführt. Optional können bei der Polymerisation auch gut bekannte Kettentransfermittel, die aus dem Stand der Technik bereits bekannt sind, verwendet werden.

[0027] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen amorphen (per)fluorierten Polymers, das eine verringerte Menge aufweist von den oben definierten ionischen Endgruppen oder im wesentlichen davon frei ist, durch Behandlung mit elementarem Fluorid, optional zusammen mit Inertgas in einem Lösungsmittel, das gegenüber Fluorierung inert ist, bei Vorliegen von Ultravioletter Strahlung, die eine Wellenlänge von 200 bis 500 nm hat, und bei Temperaturen von weniger als 100°C betrieben wird.

[0028] Die verwendete Strahlung hat eine Wellenlänge im Bereich von 200 bis 500 nm, die zum Beispiel von einer Quecksilberlampe Hanau TQ 150 abgestrahlt wird.

[0029] Die Reaktionstemperatur liegt vorzugsweise im Bereich von 0°C bis +100°C, vorzugsweise +20°C bis +50°C.

[0030] Vorzugsweise liegt die Polymerkonzentration in dem perfluorierten Lösungsmittel im Bereich von 1–11 Gewichts-%.

[0031] Am Ende der Fluorierung kann das Lösungsmittel durch Destillation wiedergewonnen und auf geeignete Weise wiederverwendet werden.

[0032] Wie gesagt, wird die Bestimmung der sauren Endgruppen vor und nach der Fluorierung durch IR-Spektroskopie durchgeführt, wobei ein Scanning zwischen 4000 cm^{-1} und 400 cm^{-1} durchgeführt wird, auf einem gesinterten Polymer-Pulverpellet, das eine Dicke von 50 bis 300 Mikrometer haben kann. Der Fluorierungsprozess endet, wenn die IR-Spektroskopiebande, die sich auf die COOH-Gruppen beziehen (3600–3500, 1820–1770 cm^{-1}) und/oder COF-Gruppen (1900–1830 cm^{-1}) beziehen, nicht mehr detektierbar sind. Die Nachweisgrenze des Verfahrens liegt bei 0,05 mmol/kg Polymer.

[0033] Wie gesagt, sind die Polymere der Erfindung durch eine hohe Transparenz in einem großen Wellenlängenbereich gekennzeichnet, insbesondere von 150 bis 250 nm. Besagte Polymere sind daher verwendbar bei der Herstellung von transparenten Schutzfilmen in der Halbleiterproduktion durch Mikrolithographie-Techniken im oben angegebenen Wellenlängenbereich, insbesondere bei 248 nm, 193 nm und 157 nm.

[0034] Die Schutzfilme werden durch Gießen, Rotationsbeschichten oder andere herkömmliche Verfahren aufgetragen.

[0035] Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Erfindungen und begrenzen nicht deren Umfang.

BEISPIELE Bestimmung der ionischen Endgruppen durch IR-Spektroskopie

[0036] Eine geringe Menge an Proben (3,5 mg) wird unter eine Presse gebracht (3,5 Tonnen/ cm^2) und ein Pellet, das einen 5 mm Durchmesser und eine Dicke von 100 Mikrometer hat, wird hergestellt.

[0037] Das Spektrum zwischen 4000 und 400 cm^{-1} wird mit einem Nicolet® Nexus FT-IR-Gerät (256 Scans, Auflösung 2 cm^{-1}) aufgenommen.

[0038] Das Pellet wird in eine Umgebung gebracht, die mit Ammoniakdämpfen gesättigt ist. Nach 12 Stunden wird die Probe aus der mit Ammoniakdämpfen gesättigten Umgebung genommen und das IR-Spektrum wird erneut unter denselben Bedingungen aufgenommen.

[0039] Durch Subtrahieren der Signale des Spektrums, das sich auf die unbehandelte Probe bezieht die entsprechenden Probenspektren nach der Behandlung mit Ammoniakdämpfen, wodurch ein „Differenz“-Spektrum erhalten wird, das nach der folgenden Gleichung normalisiert wird:

„Differenzspektrum“

[Pelletgewicht (g)/Pelletfläche (cm^2)]

[0040] Die optischen Dichten, die sich auf die Endgruppen beziehen, welche mit den Ammoniakdämpfen reagiert haben, werden bestimmt. Sie sind im allgemeinen COH- und COF-Endgruppen. Die optischen Dichten werden in mmol/kg Polymer konvertiert, wobei die Extinktionskoeffizienten verwendet werden, die in Tabelle 1, Seite 73 des Artikels von M. Pianca et al. „End groups in fluoropolymers“, J. Fluorine Chem. 95 (1999), 71–84 angegeben sind. Die gefundenen Werte drücken die Konzentrationen der verbleibenden polaren Endgruppen in mmol an polaren Endgruppen/kg Polymer aus.

BEISPIEL 1 (Vergleich)

Allgemeiner Fluorierungsprozess von Endgruppen bei Raumtemperatur in Abwesenheit von UV-Strahlung und Lösungsmittel

[0041] 14 g eines amorphen TFE-TTD Copolymers, TFE/TTD Verhältnis 41/59 mol, wird nach Beispiel 2 der

US-A-5 883 177 hergestellt und in einem Stickstoffstrom (1 NI/h) für eine Stunde bei 100°C getrocknet, wird in einem 50 ml Glasreaktor eingeführt, der mit einem porösen Septum für die Gaszufuhr versehen ist. Dieses Polymer hatte einen anfänglichen Gehalt an COOH-Endgruppen von 6,1 mmol/kg.

[0042] Dann wurde eine Mischung von 1:1 mol Stickstoff/Fluor (1NI/h) bei 25°C für eine Stunde zugeführt, dann reines Fluor (1NI/h) für 25 h. Am Ende der Reaktion wird Stickstoff zugeführt, um den Reaktor zu waschen (0,5 h), dann wurde die Polymerprobe mit IR analysiert.

[0043] Am Ende der Fluorierung liegt eine Menge an verbleibenden COOH-Endgruppen von 1 mmol/kg und COF von 3,9 mmol/kg vor.

BEISPIEL 2 (Vergleich)

Allgemeiner Fluorierungsprozess von Endgruppen bei 80°C in Abwesenheit von UV-Strahlung und Lösungsmittel

[0044] Beispiel 1 wird wiederholt, außer dass reines Fluor für 10 Stunden in den Reaktor zugeführt wurde, der bei 80°C gehalten wurde.

[0045] Am Ende der Fluorierung wurden verbleibende COOH Endgruppen in einer Menge von 1,1 mmol/kg und COF Endgruppen von 3,3 mmol/kg erhalten.

BEISPIEL 3 (Vergleich)

Allgemeiner Fluorierungsprozess von Endgruppen bei 100°C in Abwesenheit von UV-Strahlung und Lösungsmittel

[0046] Beispiel 1 wird wiederholt, außer dass reines Fluor für 10 Stunden in den Reaktor zugeführt wurde, der bei 100°C gehalten wurde.

[0047] Am Ende der Fluorierung wurden verbleibende COOH Endgruppen in einer Menge von 0,6 mmol/kg und COF Endgruppen von 4,3 mmol/kg erhalten.

BEISPIEL 4 (Vergleich)

Allgemeiner Fluorierungsprozess von Endgruppen bei 25°C in Abwesenheit von UV-Strahlung und bei dem Lösungsmittel verwendet wird

[0048] 2 g des Copolymers aus Beispiel 1 und 40 ml Galden® LS165 (Perfluorpolyether, der einen Siedepunkt von 165°C hat) werden einem 100 ml Monel-Reaktor zugeführt. Der Autoklav wird auf einen verringerten Druck gebracht und wird dann wieder mit Stickstoff auf Atmosphärendruck gebracht. Der Schritt wird ein zweites Mal wiederholt. Nachdem der Druck in dem Reaktor erneut reduziert wurde, wird reines Fluor zugeführt, bis 0,3 MPa erreicht werden.

[0049] Der Autoklav wird dann für 30 Stunden auf 25°C bei Rühren belassen.

[0050] Das überschüssige Fluor und das Lösungsmittel werden bei verringertem Druck entfernt.

[0051] Am Ende der Fluorierung wurden verbleibende COOH Endgruppen in einer Menge von 1,1 mmol/kg und COF Endgruppen von 0,9 mmol/kg erhalten.

BEISPIEL 5 (Vergleich)

Fluorierungsprozess der Endgruppen nach Beispiel 4 der EP 918 060

[0052] 90 g einer Lösung aus 6 Gew.-% des Copolymers aus Beispiel 4 in Perfluortributylamin-Lösungsmittel werden einem 100 ml Monel-Reaktor zugeführt. Der Autoklav wird auf einen verringerten Druck gebracht und wird dann wieder mit Stickstoff auf Atmosphärendruck gebracht. Der Schritt wird ein zweites Mal wiederholt. Nachdem der Druck in dem Reaktor erneut reduziert wurde, wird eine 5:1-Mischung nach Volumen Stickstoff/Fluor zugeführt, bis 0,7 MPa erreicht wird.

[0053] Der Autoklav wird dann für 10 Stunden auf 195°C gerührt.

[0054] Das überschüssige Fluor und das Lösungsmittel werden bei verringertem Druck entfernt.

[0055] Am Ende der Fluorierung wurden verbleibende COOH Endgruppen in einer Menge von 1,4 mmol/kg und COF Endgruppen von 2,5 mmol/kg erhalten.

BEISPIEL 6

Fluorierungsprozess von Endgruppen bei Vorliegen von UV-Strahlung und Lösungsmittel

[0056] 420 g einer Lösung mit 6 Gew.-% des Copolymers, das im Vergleichsbeispiel 1 verwendet wurde, in perfluoriertem Lösungsmittel Galden® D100 (Perfluoropolyether, der einen Siedepunkt von 100°C hat) werden einem 300 ml photochemischen Glasreaktor zugeführt, der mit einem mechanischem Rührer ausgestattet ist und einer UV-Quecksilberdampflampe (Hanau TQ150). Stickstoff wird für eine Stunde in die Lösung eingeführt, um vorhandenen Sauerstoff zu entfernen, dann wird eine Mischung von 1:1 bezogen auf das Volumen von Stickstoff/Fluor bei Vorliegen der UV-Strahlung für 30 h bei 25°C zugeführt. Nach der Reaktion wird das verbleibende Fluor und das Lösungsmittel durch Verwendung von reduziertem Druck entfernt.

[0057] Die Gesamtmenge der verbleibenden Endgruppen ergibt sich als geringer, als die Nachweisgrenze des Verfahrens und ist daher geringer als 0,05 mmol/kg Polymer.

BEISPIEL 7

Herstellung von Copolymer TFE/TTD 60/40

[0058] 2790 ml entmineralisiertes Wasser, 6,67 g/l H₂O an Mikroemulsion, die wie in der US-A-4 864 006 beschrieben hergestellt wurde, werden nacheinander in einen 5 L AISI 316 Autoklav eingeführt, der mit einem Rührer ausgestattet ist, welcher bei 650 min⁻¹ arbeitet, nachdem mit einer Ölpumpe ein Vakuum hergestellt wurde. Der Autoklav wird auf 75°C erwärmt und bei dieser Temperatur werden 33,3 g/l H₂O an TTD hinzugefügt. Der Druck innerhalb des Autoklav wird mit TFE-Gas auf 1,4 MPa gebracht, nachfolgend 210 qcm einer Lösung aus 0,0925 M Kaliumpersulfat eingeführt. Nach etwa 10 Minuten beginnt die Reaktion. Der Reaktionsdruck wird konstant gehalten, indem auf halbkontinuierliche Weise bei jedem Abfall des inneren Drucks auf 0,05 MPa flüssiges TTD und gasförmiges TFE im Gewichtsverhältnis von TTD/TFE = 1,4 h zugeführt wird. Die Reaktion wird gestoppt, nachdem insgesamt etwa 320 g TTD zugeführt wurden. Der Latex wird entgast und er hat eine 15 Gew.-%ige Konzentration des Feststoffs. Er wird dann mit HNO₃ bei 65% w/w koaguliert, von der wässrigen Phase getrennt, zwei Mal mit entmineralisiertem Wasser gewaschen und in einem Ofen bei 85°C 100 Stunden getrocknet.

[0059] Der Polymer Tg ist etwa 90°C. Das Polymer ist daher amorph. Bei der IR-Analyse ergibt das Polymer, dass es eine Restmenge von polaren COOH-Gruppen von 12 mmol/kg enthält.

BEISPIEL 7A

Fluorierungsprozess von Endgruppen bei Vorliegen von UV-Licht und Lösungsmittel

[0060] Bei den selben experimentellen Bedingungen und Arbeitsbedingungen, die in Beispiel 6 verwendet wurden, wird das TFE/TTD-Copolymer aus Beispiel 7 in einer 5,6 Gew.-%igen Konzentration in Galden LS165 gelöst, fluoriert.

[0061] Nach 34 Stunden Fluorierung wird mit dem oben angegebenen IR-Spektroskopie Verfahren verifiziert, dass keine nachweisbaren Peaks von COOH und COF-Endgruppen mehr vorhanden sind.

BEISPIEL 8

Herstellung von Copolymer CTFE/TTD 75/25

[0062] 3300 ml entmineralisiertes Wasser, 24 g Mikroemulsion, die wie in der US-A-4 864 006 beschrieben hergestellt wurde und 490 g TTD werden nacheinander in einen 51 Autoklav von Hastelloy C eingeführt, der mit einem Rührer bei 650 min⁻¹ ausgestattet ist, nachdem mit einer Ölpumpe ein Vakuum hergestellt wurde.

Der Autoklav wird auf 75°C erwärmt und mit CTFE-Gas auf 1,4 MPa gebracht. Dann werden 30 ml einer Lösung aus 23 g/l Kaliumpersulfat in Wasser eingeführt. Der innere Druck wird auf 0,025 MPa konstant gehalten, indem CTTD zugeführt wird, wenn der interne Druck um 0,025 MPa fällt. Gleichzeitig wird 0,5 g TTD für jedes Gramm CTFE, das bei der Polymerisation reagiert zugeführt. Nach der vierten und achten Stunde der Reaktion werden 15 ml Teile der Auslöserlösung in den Autoklav eingeführt. Nach etwa 11 Stunden wird die Reaktion gestoppt, wobei der Reaktor von der reagierenden Gasmischung evakuiert wird: Ein Latex der eine 17 Gew.-%ige Konzentration des Feststoffs hat, wird entladen. Der Latex wird durch Kühlen auf -20°C koaguliert, Behandlung mit HNO₃ bei 65% Gew.-%. Nach dem Abtrennen von der wässrigen Phase wird er zwei Mal mit entmineralisiertem Wasser gewaschen und in einem Ofen bei 90°C 48 Stunden getrocknet. Das Copolymer hat ein Tg von etwa 104°C und ist daher amorph. Die Restmenge von COOH-Gruppen ist 7 mmol/kg.

BEISPIEL 8A

Fluorierungsprozess von Endgruppen bei Vorliegen von UV-Licht und Lösungsmittel

[0063] Bei den selben experimentellen Bedingungen und Arbeitsbedingungen, die in Beispiel 6 verwendet wurden, wird das CTFE/TTD-Copolymer aus Beispiel 8 fluoriert, gelöst in einer 4 Gew.-%igen Konzentration in Galden LS165 gelöst.

[0064] Nach 29 Stunden Fluorierung wird mit dem oben angegebenen IR-Spektroskopie Verfahren verifiziert, dass keine nachweisbaren Peaks von COOH und COF-Endgruppen mehr vorhanden sind.

BEISPIEL 9

Fluorierungsprozess von Endgruppen bei Vorliegen von UV-Licht und Lösungsmittel

[0065] Bei den selben experimentellen Bedingungen und Arbeitsbedingungen, die in Beispiel 6 verwendet wurden, wird das TFE/TTD-22/78-Copolymer, das wie in der US-A-5 883 177 beschrieben hergestellt wurde, fluoriert, gelöst in einer Lösung von 5 Gew.-% Galden D100. Das Polymer hat einen anfänglichen Gehalt an COOH Endgruppen von 7,0 mmol/kg.

[0066] Nach 13 Stunden Fluorierung wird mit der IR-Analyse 1 mmol/kg Polymer von verbleibenden COOH Endgruppen und 1,4 mmol/kg Polymer von COF Endgruppen, die gebildet wurden, immer noch gefunden.

[0067] Nach 29 Stunden Fluorierung waren bei der IR-Analyse Peaks, die COOH und COF Endgruppen zugeordnet werden können, nicht nachweisbar.

BEISPIEL 10 (Vergleich)

Fluorierung in einer Lösung bei 230°C ohne UV-Licht

[0068] 90 g einer Lösung aus 1,3 Gew.-% des Copolymers aus Beispiel 4 gelöst in dem Lösungsmittel Galden D100 werden einem 100 ml Monel-Reaktor zugeführt. Der Autoklav wird auf einen verringerten Druck gebracht und wird dann wieder mit Stickstoff auf Atmosphärendruck gebracht. Der Schritt wird ein zweites Mal wiederholt. Nachdem der Druck in dem Reaktor erneut reduziert wurde, wird eine 1:1-Mischung nach Volumen Stickstoff/Fluor zugeführt, bis 1,9 MPa erreicht wird.

[0069] Der Autoklav wird dann für 12 Stunden auf 230°C gerührt.

[0070] Das überschüssige Fluor und das Lösungsmittel werden am Ende bei verringertem Druck entfernt.

[0071] Verbleibende COOH Endgruppen des Polymers waren in einer Menge von 4,9 mmol/kg und COF Endgruppen von 11 mmol/kg erhalten.

BEISPIEL 11 (Vergleich)

Fluorierungsprozess von Endgruppen bei Vorliegen von UV-Licht in Abwesenheit eines Lösungsmittels

[0072] 14 g des Copolymers aus Beispiel 1 werden in einen 20 qcm Quarzbehälter übertragen. Stickstoff wird für eine Stunde dem Reaktor zugeführt, um vorhandenen Sauerstoff zu entfernen, dann wird bei Bestrahlung

mit UV-Licht, das von einer außerhalb des Reaktors angeordneten Lampe emittiert wird über 25 h bei 20°C reines Fluor zugeführt (1,3 NI/h). Nach der Reaktion des verbleibenden Fluors und das Lösungsmittel wird bei reduziertem Druck entfernt.

[0073] Am Ende der Fluorierung sind verbleibende COOH Endgruppen in einer Menge von 1,6 mmol/kg und COF 2,4 mmol/kg vorhanden.

BEISPIEL 12

Bestimmung der Transmission durch UV-Spektroskopie

[0074] Eine Lösung des Copolymers, das in Beispiel 9 verwendet wurde, aber bei einer Konzentration von 10 Gew.-%, die einen anfänglichen Gehalt an COOH-Endgruppen von 7,0 mmol/kg hat, wird mit einem 0,2 Mikrometer porösem Septum gefiltert und durch Gießen in einen Film transformiert, wodurch ein Film von 20 Mikrometer Dicke erhalten wird.

[0075] Die Durchlässigkeit des Films wird im Bereich von 800 nm bis 200 nm mit einem UV-Visible Perkin Elmer Lambda 2 Spektrometer bestimmt.

[0076] Der Transmissionswert bei 200 nm ist 79,3%. Eine weitere Filmprobe wird hergestellt, die die gleiche Dicke hat, wie die vorhergehende, indem die gleiche Technik angewendet wurde, wobei das teilweise fluorierte Copolymer verwendet wurde (Fluorierungsdauer 13 Stunden) aus Beispiel 9. Die Filmdurchlässigkeit bei 200 nm ist gleich 89%.

[0077] Die Analyse wird mit der ausreichend fluorierten Copolymerprobe aus Beispiel 9 wiederholt, was eine Transmission von >95% ergibt.

Patentansprüche

1. Amorphe (per)fluorierte Polymere enthaltend eine Menge, die geringer als 0,05 mmol/kg Polymer ist, frei von jeder der folgenden ionischen Endgruppen: COF, COOH, ihre Amid-Derivate, Ester oder Salze, wenn die verwendete Bestimmungsmethode für besagte Endgruppen die Fourier-Transform-IR-Spektroskopie von Nicolet® Nexus FT-IR-Gerät ist (256 Scans, Auflösung 2 cm⁻¹), wobei auf einem gesinterten Polymer-Pulverpellet, das einen Durchmesser von 5 mm und eine Dicke von 50 bis 300 µ hat, anfänglich eine Messung zwischen 4000 cm⁻¹ und 400 cm⁻¹ durchgeführt wird, dann das Pellet für 12 Stunden in einer Umgebung gehalten wird, die mit Ammoniakdämpfen gesättigt ist; und schließlich das IR-Spektrum unter den gleichen Bedingungen wie das anfängliche IR-Spektrum aufgenommen wird; die beiden Spektren ausgewertet werden durch Subtrahieren von den Signalen des Spektrums, das sich auf die unbehandelte Probe bezieht (anfängliches Spektrum) die entsprechenden Probenspektren nach der Behandlung mit Ammoniakdämpfen, wodurch ein „Differenz“-Spektrum erhalten wird, das nach der folgenden Gleichung normalisiert wird:

„Differenzspektrum“

[Pelletgewicht (g)/Pelletfläche (cm²)]

wodurch die optischen Dichten, die sich auf die Endgruppen beziehen, welche mit den Ammoniakdämpfen reagiert haben, gemessen werden, die optischen Dichten in mmol/kg Polymer konvertiert werden, wobei die Extinktionskoeffizienten verwendet werden, die in Tabelle 1, Seite 73 des Artikels von M. Pianca et al. „End groups in fluoropolymers“, J. Fluorine Chem. 95 (1999), 71–84 angegeben sind.

2. Amorphe (per)fluorierte Polymere nach Anspruch 1, enthaltend zyklische, perfluorierte Strukturen.

3. (Per)fluorierte Polymere nach einem der Ansprüche 1–2, wobei die amorphen Polymere ausgewählt sind aus den echten besagten amorphen Polymeren und semikristallinen Polymeren, die in perfluorierten Lösungsmitteln lösbar sind mit wenigstens 1 Gewichts-% bei Temperaturen im Bereich von 0°C–100°C, vorzugsweise 20°C–50°C.

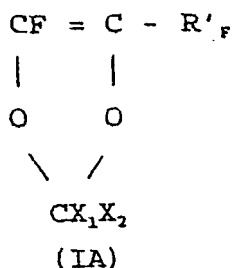
4. Semikristalline, (per)fluorierte Polymere nach Anspruch 3, wobei die perfluorierten Lösungsmittel ausgewählt sind aus der Gruppe, die enthält Perfluoralkane, Perfluorpolyether, die vorzugsweise einen Siedepunkt

unterhalb von 200°C haben, Tertiäre Perfluoramine.

5. (Per)fluorierte Polymere nach einem der Ansprüche 1–4, enthaltend ein oder mehrere der folgenden, fluorierten Comonomere:

- C₂-C₈ Perfluorolefine, vorzugsweise Tetrafluorethylen (TFE) Hexafluorpropen (HFP);
 - C₂-C₈ Chlorfluorolefine, vorzugsweise Chlortrifluorethylen (CTFE);
 - CF₂=CFOR_f (Per)Fluoralkylvinylether (PAVE), wobei R_f ein C₁-C₆ (Per)Fluoralkyl, vorzugsweise CF₃, C₂F₅, C₃F₇ ist;
 - CF₂=CFOX (Per)Fluoroxylalkylvinylether, wobei X aus den Folgenden ausgewählt ist: C₁-C₁₂-alkyl, C₁-C₁₂-oxylalkyl, C₁-C₁₂-(Per)Fluoroxylalkyl mit einer oder mehreren Ethergruppen, vorzugsweise Perfluor-2-Propoxypropyl;
 - Fluorsulphonmonomere, vorzugsweise ausgewählt aus den Folgenden
 - F₂C=CF-O-CF₂-CF₂-SO₂F;
 - F₂C=CF-O-[CF₂-CXF-O]_n-CF₂-CF₂-SO₂F
- wobei X=Cl, F oder CF₃; n = 1–10
- F₂C=CF-O-CF₂-CF₂-CF₂-SO₂F;
 - Fluordioxole, vorzugsweise Perfluordioxole;
 - Nichtkonjugierte Diene des Typs:
- $$\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2,$$
- $$\text{CFX}^1=\text{CX}^2\text{OCX}^3\text{X}^4\text{OCX}^2=\text{CX}^1\text{F}$$
- wobei X¹ und X² gleich oder unterschiedlich zueinander sind, F, Cl oder H sind; X³ und X⁴ gleich oder unterschiedlich zueinander sind, F oder CF₃ sind.

6. (Per)fluorierte Polymere nach Anspruch 5, wobei die Fluordioxole folgende Formel haben:



wobei R'_F gleich F, R_F oder OR_F ist, wobei R_F ein lineares oder verzweigtes, wenn möglich Perfluoralkylradikal mit 1–5 Kohlenstoffatomen ist; X₁ und X₂ gleich oder unterschiedlich zueinander F oder CF₃ sind.

7. (Per)fluorierte Polymere nach Anspruch 6, wobei in der Formel (IA) R'_F=OR_F, R_F vorzugsweise CF₃ ist; X₁=X₂=F.

8. (Per)fluorierte Polymere nach einem der Ansprüche 2–7, wobei die Menge der cyclischen Monomere oder der Monomere, die während der Polymerisation cyclische Strukturen erzeugen im Bereich von 15 bis 100 mol-%, vorzugsweise 25% bis 100% liegen;

9. (Per)fluorierte Polymere nach Anspruch 8, wobei das cyclische Monomer das Dioxol aus Anspruch 7 und das Comonomer Tetrafluorethylen ist.

10. (Per)fluorierte Polymere nach Anspruch 9, wobei die %-Menge in Mol des cyclischen Monomers im Bereich von 40 bis 95% liegt.

11. (Per)fluorierte Polymere nach einem der Ansprüche 2–10, wobei die Comonomere, die copolymerisierbar sind mit cyclischen Monomeren oder die während der Polymerisation cyclisch werden, ausgewählt sind aus einer oder mehreren der Folgenden: TFE, Chlortrifluorethylen (CTFE), Hexafluorpropen (HFP), Perfluoralkylvinylether oder Perfluoroxylalkylvinylether.

12. (Per)fluorierte Polymere nach einem der Ansprüche 1–11, enthaltend das Dioxol aus Anspruch 7, Tetrafluorethylen und optional andere Comonomere in %-Mengen in Mol im Bereich von 0%–20%, vorzugsweise weniger als 10 mol-%.

13. (Per)fluorierte Polymere nach einem der Ansprüche 1–5, wobei die (per)fluorierten Polymere auf TFE und HFP basieren, optional enthaltend Perfluorvinylether wie oben definiert, vorzugsweise Perfluormethylvi-

nylether (PMVE), Perfluorethylvinylether (PEVE), Perfluorpropylvinylether (PPVE).

14. Ein Verfahren zur Herstellung von amorphen (per)fluorierten Polymeren der Ansprüche 1–13, durch Behandlung mit elementarem Fluor, optional gemischt mit einem Inertgas, in einem inerten Lösungsmittel zur Fluorierung, bei Vorliegen von ultravioletter Strahlung, die eine Wellenlänge von 200 bis 500 nm hat, bei Betriebstemperaturen unterhalb von 100°C.

15. Ein Verfahren nach Anspruch 14, wobei die verwendete Strahlung eine Wellenlänge im Bereich von 200 bis 500 nm hat.

16. Ein Verfahren nach einem der Ansprüche 14–15, wobei die Reaktionstemperatur im Bereich von 0°C bis +100°C, vorzugsweise +20°C bis +50°C liegt.

17. Ein Verfahren nach einem der Ansprüche 14–16, wobei die Polymerkonzentration in dem perfluorierten Lösungsmittel im Bereich von 1–11 Gewichts-% liegt.

18. Verwendung von Polymeren nach den Ansprüchen 1–13 für optische Anwendungen, insbesondere optische Fasern und zur Herstellung von transparenten Schutzfilmen für mikrolithographische Anwendungen.

19. Verwendung nach Anspruch 18, wobei der Schutzfilm zwischen 150 und 250 nm transparent ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen