

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7507155号
(P7507155)

(45)発行日 令和6年6月27日(2024.6.27)

(24)登録日 令和6年6月19日(2024.6.19)

(51)国際特許分類

F I

H 0 1 L 21/304 (2006.01)

H 0 1 L 21/304 6 4 7 B

H 0 1 L 21/306 (2006.01)

H 0 1 L 21/304 6 2 2 D

C 1 1 D 17/08 (2006.01)

H 0 1 L 21/306 D

C 1 1 D 1/75 (2006.01)

C 1 1 D 17/08

C 1 1 D 3/04 (2006.01)

C 1 1 D 1/75

請求項の数 10 (全35頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2021-533423(P2021-533423)

(86)(22)出願日 令和1年12月12日(2019.12.12)

(65)公表番号 特表2022-514222(P2022-514222
A)

(43)公表日 令和4年2月10日(2022.2.10)

(86)国際出願番号 PCT/IB2019/060716

(87)国際公開番号 WO2020/121248

(87)国際公開日 令和2年6月18日(2020.6.18)

審査請求日 令和4年12月9日(2022.12.9)

(31)優先権主張番号 62/778,565

(32)優先日 平成30年12月12日(2018.12.12)

(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)

(73)特許権者 505005049

スリーエム イノベイティブ プロパティ
ズ カンパニー

アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3

3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト

オフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリー
エム センター

(74)代理人 100130339

弁理士 藤井 憲

(74)代理人 100110803

弁理士 赤澤 太朗

(74)代理人 100135909

弁理士 野村 和歌子

(74)代理人 100133042

弁理士 佃 誠玄

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 フッ素化アミノオキシド界面活性剤

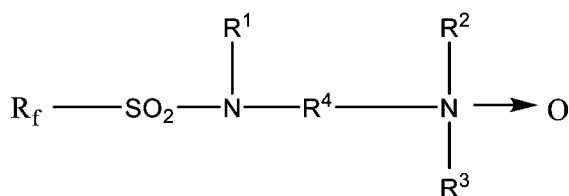
(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

水性界面活性剤組成物であって、

i) 下記式：

【化1】



〔式中、 R_f は、ペルフルオロアルキル基であり、 R^1 、 R^2 、及び R^3 のそれぞれは、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルキル、アルコキシ、又はアリアルであり、 R^4 は、1個～20個の炭素原子を有するアリーレン又はアルキレンであり、前記アルキル及びアルキレンは、環状又は非環式であってもよく、(鎖状に)連結された窒素ヘテロ原子を任意に含有してもよい〕の界面活性剤と

ii) 水性溶媒と、

を含み、前記組成物が有するイオン性汚染物質が1000ppb未満である、水性界面活性剤組成物。

【請求項2】

R_f が、3 個～5 個の炭素原子を有する、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

前記界面活性剤が、前記組成物の少なくとも 0.001 重量%の濃度で存在する、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 4】

前記界面活性剤が、最大で前記組成物の 1 重量%の濃度で存在する、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 5】

500ppb 未満のイオン性汚染物質を有する、請求項 1～4 のいずれか一項に記載の組成物。

10

【請求項 6】

前記水性溶媒が、水溶性有機溶媒である、請求項 1～5 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 7】

1 重量%未満の有機溶媒を含む、請求項 1～6 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 8】

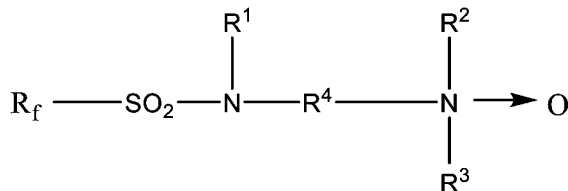
前記組成物が、iii) 研磨粒子、他の酸、酸化剤、エッチング剤、腐食防止剤、キレート剤、電解質、界面活性剤、光沢剤、及びレベラーからなる群から選択される 1 つ以上の添加剤を更に含む、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 9】

a) 少なくとも 0.001 重量%の、下記式：

20

【化 2】



〔式中、 R_f は、ペルフルオロアルキル基であり、 R^1 、 R^2 、及び R^3 のそれぞれは、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、アルコキシ、又はアリールであり、 R^4 は、1 個～20 個の炭素原子を有するアリーレン又はアルキレンであり、前記アルキル及びアルキレンは、環状又は非環状であってもよく、(鎖状に) 連結された窒素ヘテロ原子を任意に含有してもよい〕の界面活性剤と、b) 水性溶媒と、c) 酸化剤と、を含む、組成物。

30

【請求項 10】

前記酸化剤が、硝酸、 HNO_3 、 H_2O_2 、 $Fe(NO_3)_3$ 、 O_3 、及びこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 9 に記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、特定のフッ素化アミンオキシド界面活性剤、及び水性エッチング溶液中などの洗浄溶液中でのその使用を目的とする。エッチング及び洗浄溶液は、フォトリソグラフィ中又は RCA 洗浄溶液中のシリコンウェハのリンスのような半導体加工において、多種多様な基材と共に使用することができる。

40

【背景技術】

【0002】

集積回路、フラットパネルディスプレイ、及び微小電気機械システムなどのマイクロ電子デバイスの使用は、コンピュータ、ラップトップ、電子書籍リーダー、携帯電話、及び医療用電子機器などの新たなビジネス及び消費者向け電子機器において急速に成長している。このようなデバイスはまた、テレビ、家庭電気製品、及び自動車などの、より確立された消費者製品の不可欠な部分となっている。

【0003】

50

これらのデバイスは、今度は、回路パターンの多くの層を含む１つ以上の非常に高品質の半導体チップを含む。例えば、裸のシリコンウェハ表面を十分な複雑性及び品質の半導体チップに変換してパーソナルコンピュータに見られる高性能論理デバイスにおいて使用するために、多くの処理工程が必要とされる。

【０００４】

半導体チップ製造の最も一般的な加工工程は、全処理工程の１０％以上を占める、ウェハ洗浄工程である。これらの洗浄工程は、通常、３つの種類：酸化、エッチング、又は貫通フラッシングのうちの１つ（又は３つの組み合わせ）である。酸化洗浄工程中、酸化組成物は、典型的には、ウェハを過氧化物又はオゾン水溶液と接触させることによって、シリコン又はポリシリコン表面を酸化するために使用される。エッチング洗浄工程中に、エッチング組成物を使用して、典型的にはウェハを水性酸と接触させることによって、ゲート酸化又はエピタキシャル成長の前に、シリコン又はポリシリコン表面から天然の並びに堆積された酸化ケイ素膜及び有機汚染物質を除去するために使用される。例えば、L. A. Zazzera and J. F. Moulder, J. Electrochem. Soc., 136, No. 2, 484 (1989)を参照されたい。貫通フラッシング中に、水を使用して、パターン特徴部に存在し得る試薬の全てを除去する。フォトリソグラフィ処理では、水を使用して、前の工程で水酸化テトラメチルアンモニウムを用いてマスクが現像された後の工程においてパターン特徴部に存在し得る全ての水酸化テトラメチルアンモニウムを除去する。得られる半導体チップの最終的な性能は、各洗浄工程がどのように行われたかに大きく依存するであろう。

【０００５】

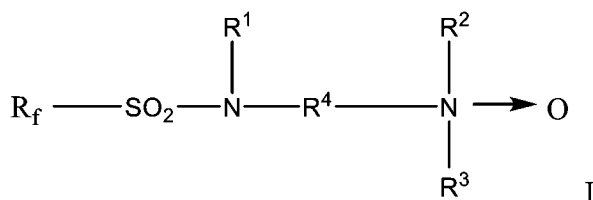
半導体ウェハの洗浄の開発において、いくつかの化学物質が探索されており、わずかが業界標準として残っている。これらの業界標準は、標準洗浄 - １ (Standard Clean-1) (SC-1、RCA-1としても知られる) 及び標準洗浄 - ２ (Standard Clean-2) (SC-2、RCA-2としても知られる) として知られている。SC-1は、アルカリ性pHを有し、水酸化アンモニウム (NH₄OH)、過酸化水素 (H₂O₂) 及び水を含有する。典型的には、SC-1は、金属イオン及び酸化物表面有機物質を除去するために最初の工程で使用される。次いで、この手順は、SC-2の適用に続き、重金属、アルカリ及び金属水酸化物汚染物質を除去する。SC-2は酸性pHを有し、塩酸 (HCl)、過酸化水素及び水を含有する。半導体ウェハが有機物質で非常に汚染されている場合、硫酸 (H₂SO₄) 及び過酸化水素 (H₂O₂) の溶液を使用することができる。これらの溶液は、ピラニア (Piranha) と呼ばれる (Burkmanら, Handbook of Semiconductor Wafer Cleaning Technology, Chapter 3, Aqueous Cleaning Processes; 120-3を参照されたい)。ウェハ表面を洗浄するために使用された他の物質としては、フッ化水素 (HF)、臭化水素 (HBr)、リン酸、硝酸、酢酸、クエン酸、オゾン、及びこれらの混合物の水溶液が挙げられるが、これらに限定されない。

【発明の概要】

【０００６】

本発明は、下記式：

【化１】



[式中、R_f はペルフルオロアルキル基であり、R¹、R² 及び R³ のそれぞれは、C₁ ~ C₂₀ アルキル、アルコキシ、又はアリールであり、R⁴ は、アルキレン、アリーレン、又はこれらの組み合わせである] の１つ以上のフッ素系界面活性剤を含む組成物を提供す

る。R⁴は、好ましくは、環状又は非環式であり得る1個～20個の炭素のアルキレンであり、N、O、及びSからなる群から選択される連結された又は末端のヘテロ原子を任意に含有してもよい。最も好ましくは、R⁴は、2個～10個の炭素原子のアルキレンである。

【0007】

水性組成物は、金属、導電性ポリマー、絶縁材料、及び例えば銅配線(copper interconnects)などの銅含有基材も含む様々な組成物の薄膜でコーティングされたシリコン又はGaAs、シリコン又はGaAsウェハを洗浄又は研磨することを含む基材の洗浄に有用である。

【0008】

一態様では、本発明は、(a)少なくとも10ppm、典型的には、約10～約1000ppmの少なくとも1つの式Iの界面活性剤を含む組成物を含む。組成物は、好ましくは、水を溶媒として用いる。組成物は、媒体を酸性にするために塩酸などの酸又は媒体を塩基性にするためにアルカリ性物質、例えば水酸化アンモニウムを更に含んでもよい。

【0009】

第2の態様は、(a)上記で定義した組成物を提供する工程と、(b)典型的には、少なくとも1つの金属配線及び/又は膜を有する少なくとも1つの表面を含む基材を提供する工程であって、金属配線及び/又は膜が、表面上に少なくとも1つの不要な物質を有する、少なくとも1つの表面を含む基材を提供する工程と、(c)基材の表面と組成物とを互いに接触させて界面を形成する工程と、(d)不要な表面物質の除去を可能にする工程と、を含む、基材を洗浄する方法を含む。

【0010】

別の態様は、酸、及び式Iの界面活性剤を含有する水性酸洗浄溶液である。典型的な酸としては、フッ化水素酸、塩化水素酸、硝酸、硫酸、リン酸、酢酸及び/又はクエン酸が挙げられるが、これらに限定されない。溶液は、任意に、過酸化物(例えば過酸化水素)又はオゾンなどの他の添加剤を含む。

【0011】

本発明の更に別の実施形態は、少なくとも0.001重量%の式Iの界面活性剤を含有する水性洗浄溶液であり、この溶液は、7以上のpHを有する。

【0012】

別の態様は、塩基、及び式Iの界面活性剤を含有する水性塩基性洗浄溶液である。典型的な塩基としては、水酸化アンモニウム、水酸化テトラメチルアンモニウム、及び/又は水酸化テトラブチルアンモニウムが挙げられるが、これらに限定されない。溶液は、任意に、過酸化物(例えば、過酸化水素)を含む。

【0013】

本発明の更に別の実施形態は、少なくとも10ppmの式1の界面活性剤を含有する水性洗浄溶液であり、この溶液は、7以下のpHを有する。

【0014】

本発明の更に別の実施形態は、貫通フラッシングで使用するための低イオン水中の、少なくとも10百万分率(ppm)の式Iの界面活性剤を含有する水性洗浄溶液である。

【0015】

フッ素化界面活性剤は、水性酸溶液中で十分に安定であり、ナノスケール特徴部が、集積回路などのシリコン基材上で効果的に生成され、水性酸エッチング溶液に可溶性であり、汚染源ではないように金属が少ないように、その表面張力を有利に低減する。本発明の溶液は、次の利点：溶液が従来のエッチング溶液と本質的に同じエッチング速度を有すること、低表面張力を有すること、低発泡性から非発泡性であること、基材を汚染し得る微粒子を除去するために濾過することができること、すすぎ時に表面残留物を残すことが少ないか、又は全く残さないこと、長期保管に安定であること、及び優れた基材表面の平滑性をもたらすこと、のうちの1つ以上を提供する。金属及び酸化物を含む他の基材もまた、酸又は酸の混合物の適切な選択によってエッチング及び洗浄され得る。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 6 】

一態様では、本発明は、半導体及び集積回路製造において有用な洗浄溶液に関し、組成物は、フッ素化界面活性剤、水酸化アンモニウム及び過酸化水素を含む（SC - 1）。有利には、本発明は、比較的低濃度の界面活性剤を含有するが、基材を効果的に濡らし、効率的なエッチング速度を有する、金属又は有機物などの残留物の除去に有用な水性エッチング溶液を提供する。

【 0 0 1 7 】

別の態様では、本発明は、半導体及び集積回路製造において有用な洗浄溶液に関し、組成物は、フッ素化界面活性剤、塩化水素及び過酸化水素を含む（SC - 2）。有利には、本発明は、比較的低濃度の界面活性剤を含有するが、基材を効果的に濡らし、効率的なエッチング速度を有する、重金属又は金属水酸化物などの残留物の除去に有用な水性エッチング溶液を提供する。

10

【 0 0 1 8 】

別の態様では、本発明は、フッ素化界面活性剤、硫酸及び過酸化水素を含む均質なエッチング溶液（ピラニア溶液）と基材を接触させることによる、基材の酸化洗浄プロセスに関する。好ましい実施形態では、本発明は、フッ素化界面活性剤、硫酸及び過酸化水素を含む均質なエッチング溶液（ピラニア溶液）と基材を、所定の洗浄度を達成するのに十分な時間接触させることによる、基材の洗浄プロセスに関する。本発明は、複雑な微細構造を容易に貫通し、シリコン基材上の表面を濡らして全ての有機残留物を破壊する低表面張力を有する洗浄溶液を提供する。

20

【 0 0 1 9 】

別の態様では、本発明は、基材を、フッ素化界面活性剤及びフッ化水素を含む均質なエッチング溶液と接触させて、酸化物層及び金属不純物を除去することによる、基材のエッチングプロセスに関する。任意に、溶液は、フッ化アンモニウムを含んでもよい。

【 0 0 2 0 】

別の態様では、本発明は、基材を、基材上の押圧された領域から試薬及び金属をフラッシングすることによって所定の洗浄度を達成するのに十分な時間、中性低金属水（18メガオーム）中にフッ素化界面活性剤を含む均質溶液と接触させることによる、基材の洗浄プロセスに関する。

【 0 0 2 1 】

水性洗浄組成物は、非常に低い金属含有量で調製されてもよい。金属イオンによるウェハ表面汚染を最小限に抑えるために、より低い金属イオン濃度が好ましい。T a k a h a s h i らにより報告されているように、金属不純物は、集積回路製造における収率損失の50%超を占める。高感度反応セルICP - MSによる半導体グレードのリン酸における微量金属不純物の決定、www.agilent.com/cs/library/applications/5988-8901EN.pdfを参照されたい。

30

【 0 0 2 2 】

本発明は、インスタント界面活性剤を含み、誘導結合プラズマ（ICP）によって測定されるように1,000ppb未満、好ましくは500ppb未満、最も好ましくは200ppb未満の金属を含むイオン種含有量を有する水性組成物を提供する。蒸留は、これらの物質から金属汚染物質を除去する効果的な手段である。

40

【 0 0 2 3 】

用語「アルキル」は、メチル、エチル、プロピル、ブチル、オクチル、イソプロピル、tert - ブチル、sec - ペンチルなどの、直鎖又は分枝鎖、環状又は非環式炭化水素基を指す。アルキル基は、例えば、1個～12個の炭素原子、1個～8個の炭素原子、又は好ましくは1個～6個の炭素原子を含む。

【 0 0 2 4 】

用語「ペルフルオロアルキル」は、例えば、 CF_3CF_2- 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}(\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2-$ などの完全フッ素化された一価の直鎖又は分枝鎖、環状又は非環式の飽和

50

炭化水素基を指す。ペルフルオロアルキル基は、例えば、2個～10個の炭素原子、好ましくは3個～5個の炭素原子、最も好ましくは4個の炭素原子を含む。

【発明を実施するための形態】

【0025】

式Iの界面活性剤に関して、 R_f は、 $C_2 \sim C_8$ ペルフルオロアルキル基、好ましくは $C_3 \sim C_5$ であり、 R^1 、 R^2 及び R^3 のそれぞれは、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、アルコキシ又はアリールである。アルキル基は、カテナリー窒素原子によって任意に中断されている。好ましくは、 R^1 は、 $C_1 \sim C_4$ 基である。好ましくは、アルキレン R^2 及び R^3 は、独立して、 $C_1 \sim C_4$ 基である。 $(CH_2)_n$ によって定義されるアルキレンは、カテナリー酸素原子によって任意に中断されており、すなわち、 $-C_4H_8-O-C_3H_6-$ である。

10

【0026】

環境で見出される生物学的、熱的、酸化的、加水分解、及び光分解条件に曝露された場合に、比較的短いペルフルオロアルカリセグメント（8個未満の全フッ素化炭素原子）を含有する本発明の界面活性剤は、生体内蓄積しない機能的な短鎖フルオロカーボン分解生成物に分解されることが予想される。例えば、 $CF_3CF_2CF_2CF_2-$ などのペルフルオロブチル部分を含有する本発明の組成物は、ペルフルオロオクチルよりもはるかに効果的に身体から除去することが予想される。このため、上記式中の R_f 基の好ましい実施形態としては、合計で3個～5個の炭素原子を含有するペルフルオロアルキル基 $C_mF_{2m+1}-$ が挙げられる。

【0027】

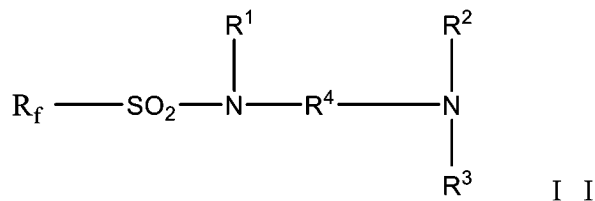
20

本発明は、基材を洗浄するために使用され、エッチング溶液としても使用される水性組成物を提供する。いくつかの実施形態では、基材を洗浄するための組成物は、式Iの少なくとも1つのフッ素化界面活性剤、水性溶媒及び酸化剤を含む。エッチング組成物又は溶液は、酸及び少なくとも1つのフッ素化界面活性剤を含有する水溶液である。

【0028】

式Iの界面活性剤は、フッ素化スルホンルハロゲン化物を、式 $HNR^1-R^4-NR^2R^3$ のジアミンと反応させて、アミノアルキルスルホンアミド化合物：

【化2】



30

〔式中、 R_f 及び $R^1 \sim R^4$ は、前に定義されたとおりである〕を生成することによって、続いてN-オキシドに酸化することによって、調製することができる。あるいは、中間体IIは、必要な R^1 基を提供するために $R^1 = H$ である式Iのスルホンアミドのアルキル化によって調製されてもよい。有用な酸化剤としては、過酸化水素、過カルボン酸、アルキルヒドロペルオキシド、及びオゾンが挙げられる。過酸化水素は、好ましい酸化剤である（Kirk Othmer, 3rd ed., v. 2, pp. 259～271を参照されたい）。中間体IIは、イオン性汚染物質（金属を含む）をppbレベルまで、すなわち、半導体製造のための所望の濃度まで低減するために蒸留することができ、次いで、低イオン容器及び溶媒で、有効な界面活性剤である所望のアミノオキシドに変換することができる。式Iの他の関連するスルホンアミド化合物（式中、 $R^1 = H$ ）は、蒸留不可能であり、本界面活性剤の低金属含有量を達成することはできない。

40

【0029】

本発明において有用な基材としては、シリコン、ゲルマニウム、GaAs、InP及び他のIII-V族及びII-VI族の化合物半導体が挙げられる。集積回路製造に關する多数の処理工程により、基材は、シリコン、ポリシリコン、金属並びにそれらの酸化物

50

の層、レジスト、マスク、及び誘電体の層を含んでもよいことが理解されるであろう。本発明はまた、シリコンベースの微小電気機械（MEMS）デバイスのエッチング及び放出に特に有用である。MEMSの洗浄及び乾燥は、半導体チップ製造のためのものと同様の問題を有する。基材が銅配線である場合、本明細書では、銅を含有する表面パターンとして定義される。本明細書において、膜は、シリコンウェハなどの基材上の物質の薄いコーティング、例えば、銅金属、窒化ケイ素、フォトレジスト、又は誘電体の膜として定義される。

【0030】

組成物は水性であり、水溶性有機溶媒、具体的には極性有機溶媒を含んでもよい。極性溶媒は、本明細書では、室温で5超の比誘電率を有するものとして定義される。好適な極性有機溶媒の例としては、ギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸メチル、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸プロピレン、炭酸エチレン、及びブチロラクトン（例えば、ガンマブチロラクトン）などのエステル；アセトニトリル及びベンゾニトリルなどのニトリル；ニトロメタン又はニトロベンゼンなどのニトロ化合物；N，N - ジメチルホルムアミド、N，N - ジエチルホルムアミド、N - メチルピロリジノンなどのアミド；ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド；ジメチルスルホン、テトラメチレンスルホン、及び他のスルホランなどのスルホン；N - メチル - 2 - オキサゾリジノンなどのオキサゾリジノン；エタノール及びイソプロパノールなどのアルコール、並びにこれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。

【0031】

特に好適な溶媒は、水であり、特に脱イオン水である。好ましい極性有機溶媒は、イソプロパノールである。

【0032】

本発明の組成物は、基材、例えば、シリコンウェハ及び／又は金属配線及び／又は膜の洗浄に特に有用である。研磨の例としては、化学的機械的研磨（chemical mechanical polishing、CMP）、化学的強化研磨（chemical enhanced polishing、CEP）、及び電気化学的機械的堆積（electrochemical mechanical deposition、ECMD）が挙げられるが、これらに限定されない。洗浄の例としては、ウェハ洗浄が挙げられるが、これらに限定されない。

【0033】

本発明は、（a）（i）少なくとも10ppmの式Iの界面活性剤、ii）任意に極性有機溶媒、及び（iii）洗浄剤と、を含有する水性組成物を提供する工程と、（b）基材を提供する工程と、（c）基材と組成物とを接触させて、望ましくない表面物質の除去を促進する工程と、を含む、基材を洗浄する方法を提供する。

【0034】

洗浄剤は、フッ化水素酸、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸、酢酸、及び／又はクエン酸などを含んでもよく、水溶液中で0.1%～98%の量で使用される。あるいは、洗浄剤は、水酸化アンモニウム、水酸化テトラメチルアンモニウム及び／又は水酸化テトラブチルアンモニウムなどを含んでもよく、水溶液中で0.1%～50%の量で使用される。任意に、洗浄剤は、過酸化物（例えば、過酸化水素）、オゾン及び／又は他の添加剤を含んでもよい。いくつかの好ましい実施形態では、組成物は、少なくとも10ppmの式Iの界面活性剤を含む。

【0035】

除去される望ましくない物質としては、有機物、金属、金属水酸化物、及び金属酸化物を含む、残留物、膜、及び汚染物質が挙げられるが、これらに限定されない。本発明の好適な基材としては、金属、導電性ポリマー、及び絶縁材料を含む様々な組成物の薄膜でコーティングされたシリコン又はGaAsウェハが挙げられるが、これらに限定されない。

【0036】

金属などの他の基材はまた、酸、塩基、又は過酸化物の適切な選択によって洗浄されてもよい。フッ素化界面活性剤は、溶液の表面張力を効果的に低減し、基材の効果的な湿潤

10

20

30

40

50

を可能にする。

【 0 0 3 7 】

本発明の組成物及び方法は、向上した湿潤を提供することができ、これは、小さい幾何学的パターンにおいて、及び大きなアスペクト比を有する特徴部、粒子汚染の低減、表面粗さの低減に特に重要であり、これらの全ては、ウェハの収量を増加させるために欠陥を低下させることにより、ウェハ生産を増加させるために洗浄時間を減少させることにより、又は界面活性剤の濾過損失を低減することによって、より長いエッチング浴寿命を可能にすることによって、製造効率の改善をもたらし得る。

【 0 0 3 8 】

改善された性能は、表面の改善された湿潤に寄与する、使用されるフッ素化界面活性剤による洗浄溶液の低表面張力にある程度は起因する。洗浄溶液の表面張力は、一般に、25 で測定したとき、50 ダイン / c m 未満、好ましくは30 ダイン / c m 未満、最も好ましくは25 ダイン / c m 未満である。

【 0 0 3 9 】

洗浄溶液は、水性酸、塩基、又は過酸化物及びフッ素化界面活性剤を任意の順序で組み合わせることによって調製されてもよい。酸化シリコン基材では、酸、塩基、又は過酸化物の濃度は、基材及び所望のエッチング速度に応じて、広く変化してもよく、すなわち、0.1 重量% ~ 98 重量%であってもよい。一般に、フッ化水素酸、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸、酢酸、クエン酸、水酸化アンモニウム、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウム及び / 又は過酸化水素の濃度は、約0.1 重量% ~ 10 重量%である。

【 0 0 4 0 】

本発明は、基材を本発明の洗浄溶液と、所望の洗浄度を生成するのに十分な時間及び温度で接触させることによって、基材を洗浄するためのプロセスを提供する。好ましくは、基材は酸化シリコン基材である。通常、酸化シリコン基材は、15 ~ 100 でエッチングされる。所望であれば、洗浄プロセスは、洗浄溶液をエッチングされた基材からすぐ工程を更に含んでもよい。一実施形態では、溶液を、水で、好ましくは脱イオン水ですすいでもよい。別の実施形態では、エッチング溶液は、勾配洗浄プロセスで、ゆっくりと脱イオン水に置き換えられる。

【 0 0 4 1 】

所望であれば、溶液は、本発明の上記界面活性剤に加えて、第2の界面活性剤を更に含んでもよい。このような第2の界面活性剤としては、エッチング技術において既知のようなフッ素化界面活性剤及び非フッ素化界面活性剤の両方を含む。K i k u y a m a r a , I E E E T r a n s a c t i o n s o n S e m i c o n d u c t o r M a n u f a c t u r i n g , V o l . 3 , 1 9 9 0 , p p 9 9 - 1 0 8 を参照することができる。一般に、第2の界面活性剤は、全界面活性剤の0 重量% ~ 80 重量%を構成してもよく、第1及び第2の界面活性剤の総量は、10 百万分率 ~ 10 , 0 0 0 百万分率を構成する。

【 0 0 4 2 】

別の実施形態では、本開示は、10 % ~ 15 % の H_2O_2 と、25 % ~ 50 % の範囲の H_2SO_4 と、0.001 重量%の式 I の界面活性剤の少なくとも1つと、を含むエッチング組成物を提供する。

【 0 0 4 3 】

界面活性剤は、溶液の表面張力を所望の程度まで低減するのに十分な量で使用される。シリコン基材の湿式エッチングのために、界面活性剤は、一般に、25 で測定したときに、50 ダイン / c m 以下、好ましくは30 ダイン / c m 未満、最も好ましくは25 ダイン / c m までの得られる溶液の表面張力を低減するのに十分な量で使用される。一般に、この溶液は、10 百万分率 ~ 10 , 0 0 0 百万分率の界面活性剤を含有し、好ましくは100 百万分率 ~ 1000 百万分率である。10 百万分率未満では、溶液は、シリコン基材上で望ましい低減された表面張力及び低い接触角を示さない場合がある。

【 0 0 4 4 】

10

20

30

40

50

他の基材もまた、酸又は酸混合物の適切な選択によってエッチングされてもよい。金、インジウム、モリブデン、白金、及びニクロム基材は、塩酸及び硝酸の混合物でエッチングされてもよい。アルミニウム基材は、リン酸と硝酸との混合物でエッチングされてもよく、任意に緩衝剤として酢酸を含んでもよい。シリコン基材は、フッ化水素、硝酸、及び酢酸の混合物でエッチングされてもよい。一般に、フッ素化界面活性剤は、前述した洗浄、エッチング、又はフラッシングのために記載される量で使用される。S I R T L エッチング溶液は、三酸化クロムとフッ化水素酸との混合物を使用して調製して、単結晶シリコン中の欠陥を決定することができる。

【0045】

追加の任意の添加剤としては、例えば、研磨粒子、酸（例えば、 H_2SO_4 、希水性 HF、HCl）、腐食防止剤（例えば、ベンゾトリアゾール、トリルトリアゾール（TTA））、キレート剤（例えば、クエン酸アンモニウム、イミノ二酢酸（IDA）、EDTA）、電解質（例えば、リン酸水素アンモニウム）、他の界面活性剤、光沢剤、レベラーなどを挙げることができる。典型的には、酸化剤は、10～100,000ppmの範囲の濃度で存在する添加剤である。

10

【0046】

本開示は、RCA洗浄操作において使用され得る組成物を更に提供する。一実施形態では、本開示は、0.001重量%～0.5重量%の式Iの界面活性剤と、1重量%～10重量%、好ましくは3重量%～5重量%の NH_4OH と、1重量%～10重量%、好ましくは3重量%～5重量%の H_2O_2 と、脱イオン水と、を含む水性界面活性剤組成物を提供する。（SC-1洗浄組成物）。

20

【0047】

一実施形態では、本開示は、0.001重量%～0.5重量%の式Iの界面活性剤と、0.25重量%～10重量%、好ましくは0.5重量%～5重量%のHFと、脱イオン水と、を含む水性洗浄組成物を提供する。

【0048】

更に別の実施形態では、本開示は、0.001重量%～0.5重量%の式Iの界面活性剤と、1重量%～10重量%、好ましくは4重量%～6重量%のHClと、1重量%～10重量%、好ましくは3重量%～5重量%の H_2O_2 と、脱イオン水と、を含む水性界面活性剤組成物を提供する。（SC-2）

30

【0049】

上記のRCA洗浄組成物は、有機汚染物質を水性水酸化アンモニウム/過酸化水素で除去する（有機物の洗浄+粒子の洗浄）ために、薄い酸化物層水中に溶解したフッ化水素を使用して除去するために、イオン性汚染物質を過酸化水素を含む水性HClを使用して除去する（イオン洗浄）ために、その後の水すすぎに順次使用されてもよい。

【0050】

水性界面活性剤組成物はまた、重量%範囲の式Iの界面活性剤と、重量%範囲の有機酸、重量%範囲の H_2O_2 と、研磨粒子と、任意に極性有機溶媒又は水性溶媒と、を含む、CMPスラリー組成物に使用することもできる。有機酸は、クエン酸、シュウ酸、コハク酸、及びアルキルスルホン酸から選択され得る。研磨用途では、典型的には、本発明の組成物は、研磨粒子を含むか、又は固定研磨剤と組み合わせて使用されるかのいずれかである。好適な研磨粒子としては、アルミナ、シリカ、及び/又は酸化セリウムが挙げられるが、これらに限定されない。一般的に、研磨粒子は、約3重量%～約10重量%の範囲の濃度で存在する。固定研磨剤は、典型的には、ポリマーに固定された研磨粒子である。

40

【0051】

電気化学的機械的堆積（ECMD）用途の場合、本発明の組成物は、溶媒に可溶性である任意の銅塩であってもよい銅塩を更に含む（すなわち、典型的には、銅カチオンの濃度は溶媒中で少なくとも0.10Mである）。好適な銅塩としては、銅イミド、銅メチド、オルガノスルホン酸銅、硫酸銅、又はこれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。銅塩は、典型的には、溶媒中に約0.10M～約1.5Mの範囲の濃度で存在する。

50

【実施例】

【0052】

特に記載のない限り、実施例及び本明細書のその他の箇所における全ての部、百分率、比などは、重量によるものである。別段の指示がない限り、他の全ての試薬はSigma-Aldrich Company (St. Louis, Missouri) などのファインケミカル業者から入手したか、又は入手可能であり、あるいは公知の方法で合成することができる。表1(以下)に、実施例で使用した材料及びそれらの供給元を一覧で示す。

【0053】

【表1】

表1. 材料リスト

名称	説明
ジメチルアミノプロピルアミン	Sigma-Aldrich Chemical Company, St. Louis, MOから入手。
ペルフルオロブタンスルホニルフルオリド	3M Company, Maplewood, MNから入手
ヘキサン	VWR International, LLC.Radnor, PAから入手
N,N',N'-トリメチルアミノ1,3-プロピルアミン	Pfaltz & Bauer Waterbury, CTから入手
N,N-ジエチル-N-メチルエチレンジアミン	東京化成工業株式会社(東京、日本)から入手
N,N-ジエチル-エチレンジアミン	東京化成工業株式会社(東京、日本)から入手
1-メチルピペラジン	Sigma-Aldrich Chemical Company, St. Louis, MOから入手。
1-エチルピペラジン	Alfa Aesar.Ward Hill, MAから入手
アミノエチル-モルホリン	Alfa Aesar.Ward Hill, MAから入手
N(iPr) ₂ Et	ジイソプロピルエチルアミン、Avocado Research Chemicals Limited London, UK.から入手した。
ジプロピルサルフェート	
ジメチルサルフェート	Sigma-Aldrich Chemical Company, St. Louis, MOから入手。
トリル酸メチル	東京化成工業株式会社(東京、日本)から入手
トリル酸エチル	Alfa Aesar.Ward Hill, MAから入手
3-(ジエチルアミノ)プロピルアミン	Sigma-Aldrich Chemical Company, St. Louis, MOから入手。
THF	テトラヒドロフラン、EMD Millipore Corporation.Billerica, MAから入手
DCM	ジクロロメタン、EMD Millipore Corporation.Billerica, MAから入手
MeCN	アセトニトリル、EMD Millipore Corporation.Billerica, MAから入手
アセトン	EMD Millipore Corporation.Billerica, MAから入手
NEt ₃	トリエチルアミン、EMD Millipore Corporation.Billerica, MAから入手
K ₂ CO ₃	炭酸カリウム、VWR International, LLC.Radnor, PAから入手
NaHCO ₃	重炭酸ナトリウム、Avantor Performance Materials, Center Valley, PAから入手
Na ₂ SO ₄	硫酸ナトリウム、Alfa Aesar.Ward Hill, MAから入手
酢酸エチル	VWR International, LLC.Radnor, PAから入手
ヘプタン	VWR International, LLC.Radnor, PAから入手
ヘキサン	VWR International, LLC.Radnor, PAから入手
30%過酸化水素	Avantor Performance Materials, Center Valley, PAから入手
イソプロパノール	VWR International, LLC.Radnor, PAから入手
PhMe	トルエン、VWR International, LLC.Radnor, PAから入手
DMF	ジメチルホルムアミド、EMD Millipore Corporation.Billerica, MAから入手
トリエチレングリコールモノメチルエーテル	東京化成工業株式会社(東京、日本)から入手
TsCl	塩化p-トルエンスルホニル、Alfa Aesar, Ward Hill, MAから入手
2-ブロモエタノール	Pfaltz & Bauer Waterbury, CTから入手
[ジメチル-(トリメチルシリルアミノ)シリル]メタン	Alfa Aesar.Ward Hill, MAから入手
MeI	ヨウ化メチル、Alfa Aesar.Ward Hill, MAから入手
nPrI	ヨウ化n-プロピル、Sigma-Aldrich Chemical Company, St. Louis, MOから入手
nPrBr	臭化n-プロピル、Oakwood Chemical, Estill, SC.から入手
nBuI	ヨウ化n-ブチル、Sigma-Aldrich Chemical Company, St. Louis, MOから入手
nOctI	ヨウ化n-オクチル、Sigma-Aldrich Chemical Company, St. Louis, MOから入手
オキサチアン2,2-ジオキソド	1,4-ブタンスルトン、Sigma-Aldrich Chemical Company, St. Louis, MOから入手

【0054】

試験方法

I P C 試験方法

I C P 試料を秤量し、次いで 1 0 5 で濃縮硝酸で消化し、次いで水で希釈し、P e r k i n E l m e r 8 3 0 0 上で金属を測定した。

【 0 0 5 5 】

表面張力試験方法

試料は、以下の溶媒：水、2 . 5 重量 % の水酸化テトラメチルアンモニウム、2 . 5 重量 % の塩酸、又は 5 0 % 硫酸の 2 0 グラム (g) 中の所望の濃度 2 5 0 百万分率 (p p m) 又は 2 0 0 0 p p m (重量 / 重量) で調製した。表面張力は、K r u s s K 1 0 0 C , A n a l y t i c a l I n s t r u m e n t N o . 1 2 2 2 で測定した。表面張力は、 ± 1 ダイン / c m で較正する。

10

【 0 0 5 6 】

N M R (^1H 及び ^{19}F) 試験方法

別途記載のない限り、試料を CDCl_3 中に溶解し、B r u k e r F T N M R 機器を使用して、 ^1H N M R (5 0 0 M H z) 及び ^{19}F N M R (5 0 0 M H z) スペクトルを得た。

【 0 0 5 7 】

L C / M S 試験方法

A g i l e n t 6 2 3 0 L C / M S T O F を使用して、H P L C - H R M S により試料を分析した。

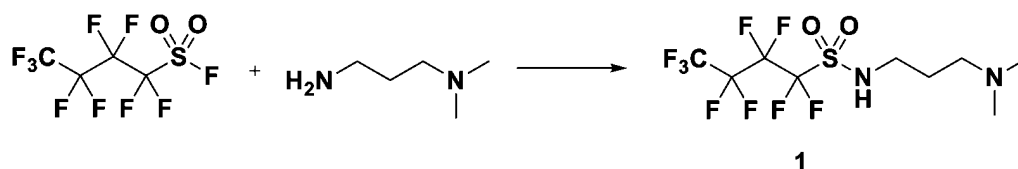
20

【 0 0 5 8 】

実施例

N - (ジメチルアミノ) プロピル) - 1 , 1 , 2 , 2 , 3 , 3 , 4 , 4 , 4 - ノンフルオロブタン - 1 - スルホンアミド (1) の合成：

【 化 3 】



30

オーバーヘッド攪拌機、熱電対、滴下漏斗、及び還流凝縮器を備えた三つ口 2 L フラスコに、ジメチルアミノプロピルアミン (6 4 2 g 、 6 . 2 9 m o l) 及び 2 0 0 0 g のヘキサンを入れた。良好な攪拌を行い、分画されたフッ化ペルフルオロブタンスルホニル (9 9 2 g 、 3 . 2 8 m o l) を 1 時間かけて添加した。その後、本バッチを、5 0 で更に 2 時間攪拌した。2 時間後、ディーンスタークトラップ (デカンターアセンブリ) をフラスコと凝縮器との間に挿入した。バッチ温度を 6 0 まで上昇させたが、トラップ内で凝縮する液体は観察されなかった。フラスコを 4 7 に冷却し、5 0 0 m L の 1 8 メグオーム (megohm) 水を反応混合物に添加した。

【 0 0 5 9 】

40

フラスコ内容物の温度を 6 1 に上昇させ、5 0 0 m L のヘキサンを除去した。この時点で、更に 5 0 0 m L の 1 8 メグオーム水を添加した。これを、2 0 0 0 m L の 1 8 メグオーム水がフラスコに添加され、ポット温度が 7 0 に達し、ヘキサンが除去されるまで続けた。この時点でフラスコ内容物が泡状になり、フラスコを 2 1 に冷却した。フラスコの内容物を 1 5 分間沈降させた。この時点で、4 インチ長 7 0 ミクロンの多孔質ポリエチレンロッド (直径 1 / 2 インチ) を使用して、液体内容物 (溶解したジメチルアミノプロピルアミンフッ化水素酸塩を有する水) をフラスコから、真空が適用された別のフィルターフラスコに吸い上げて移した。

【 0 0 6 0 】

別の 2 0 0 0 m L の 1 8 メグオーム水を添加し、固体 D M A P アミドを水と 3 0 分間攪

50

拌した。バッチを沈殿させ、前述のように水を除去した。

【 0 0 6 1 】

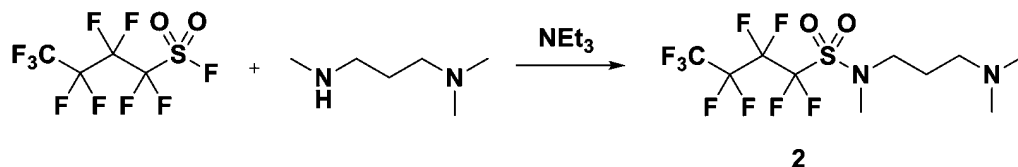
次いで、別の 2 0 0 0 m L の 1 8 メグオーム水を添加し、フラスコを攪拌し、水を吸い上げて、フラスコ中に白色固体の湿潤ケーキを残した。白色固体を振盪し、水でトレイに流し、物質を室温で一晩乾燥させ、続いて 1 0 0 で 3 時間乾燥させた。合計 1 1 5 5 g の白色固体を単離した。収率 (%) は 9 1 % (1 1 5 5 / 1 2 6 1) であった。白色粉末を I P D に供し、結果を表 2 に報告する。

【 0 0 6 2 】

N - メチル - N - (ジメチルアミノ) プロピル) - 1 , 1 , 2 , 2 , 3 , 3 , 4 , 4 , 4 - ノンフルオロ - ブタン - 1 - スルホンアミド (2) の合成 :

10

【 化 4 】



オーバーヘッド攪拌機、熱電対、滴下漏斗、及び還流凝縮器を備えた三つ口 1 L フラスコに、分画されたフッ化ペルフルオロブタンスルホン (1 5 6 g 、 0 . 5 1 6 m o l) を入れた。良好な攪拌で、N , N ' , N ' - トリメチルアミノ 1 , 3 - プロピルアミン (6 0 g 、 0 . 5 1 7 m o l) 及びトリエチルアミン (5 2 g 、 0 . 5 1 4 m o l) を 1 時間かけて添加した。その後、本バッチを、7 1 で更に 2 時間攪拌した。この時点の最後に、バッチを室温に冷却し、3 5 0 m L の水を添加した。下側フッ素系化学物質層を分離し、6 0 0 m L の水で再度洗浄して、1 9 1 g の粗フッ素系化学物質を得た。粗フッ素系化学物質を真空下 (1 9 . 5 m m) で蒸留し、1 4 2 ~ 1 4 4 のヘッド温度で蒸留した透明な液体物質 1 0 1 g を得た。G C - M S は、所望の物質 (2) に対して一貫していた。蒸留された物質を、金属イオンのレベルについて I C P に供した。

20

【 0 0 6 3 】

表 2 は結果を含む。表 2 で分かるように、化合物 2 は、2 6 1 十億分率 (p p b) の全金属を有し、一方、多量の 1 8 メグオーム水で洗浄することによって精製されたスルホンアミド窒素上に水素を有する類似の物質は、9 7 9 0 p p b で金属を有した。1 4 0 の融点を有しているため、化合物 1 は容易に蒸留されず、その類似体は、示差走査熱量測定によって測定したときに - 1 の融点を有した。

30

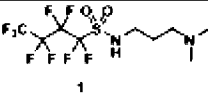
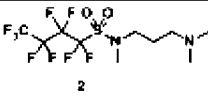
【 0 0 6 4 】

40

50

【表 2】

表2. ICPによるアミド中の金属の十億分率

元素	ppb(沈殿3X)(1)	ppb(蒸留)(2)
		
Al	400	nd
As	nd	nd
Ba	119	nd
Ca	nd	36
Cd	nd	nd
Cr	39	nd
Cu	nd	nd
Fe	1001	nd
K	4100	nd
Li	100	nd
Mg	nd	nd
Mn	11	nd
Mo	nd	nd
Na	3900	32
Ni	50	nd
Pb	nd	nd
Sn	nd	nd
Sr	nd	nd
Ti	60	nd
V	nd	nd
Zn	nd	193
Zr	nd	nd
上記の合計	9790 ppb	261 ppb

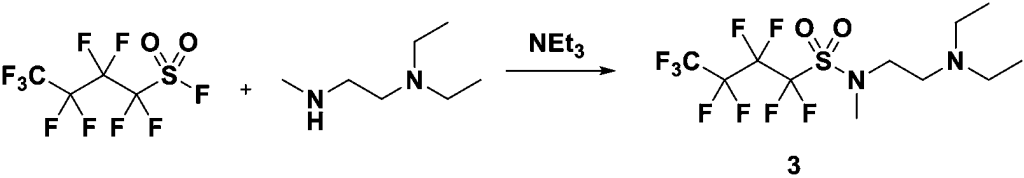
nd＝検出されず

【 0 0 6 5 】

調製例

(N - メチル - N - (ジメチルアミノ) エチル) - 1 , 1 , 2 , 2 , 3 , 3 , 4 , 4 , 4 - ノンフルオロブタン - 1 - スルホンアミド (3) の合成 :

【化 5】



オーバーヘッド攪拌機、熱電対、滴下漏斗、及び還流凝縮器を備えた三つ口 1 L フラスコに、N , N - ジエチル - N - メチルエチレンジアミン (8 1 g 、 0 . 6 2 m o l) 、トリエチルアミン (8 9 g 、 0 . 8 0 m o l) 及び 3 0 0 g のヘキサンを入れた。良好な攪拌を行い、分画されたフッ化ペルフルオロブタンスルホニル (1 8 8 g 、 0 . 6 2 m o l) を 1 時間かけて添加した。その後、本バッチを、5 0 で更に 2 時間攪拌した。2 時間後、ディーンスターク (Dean-stark) トラップ (デカンターアセンブリ) をフラスコと凝縮器との間に挿入した。フラスコを 4 7 に冷却し、5 0 0 m L の水を反応混合物に添加した。フラスコ内容物の温度を 6 1 に上昇させ、5 0 0 m L のヘキサンを除去した。更に 5 0 0 m L の水を添加し、バッチを 6 0 で分割した。下側フッ素系化学物質相を、別の 1 0 0 0 m L の水で洗浄した。次いで、下側のフッ素系化学物質相を真空 (7 . 9 m m ~ 8 . 6 m m 、 1 2 5 ~ 1 3 5) で蒸留して、黄色固体である物質 1 2 6 g を得た。蒸留物質の G C - M S は、4 1 2 の親イオンを有する所望の生成物 (3) であることを確

10

20

30

40

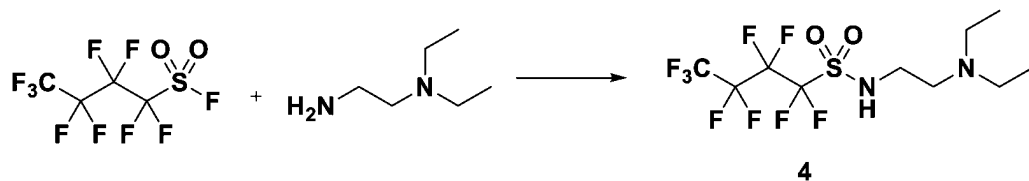
50

認した。融点をDSCによって決定し、3であることが判明した。 ^1H 及び ^{19}F NMRデータは、所望の化合物と一致した。

【0066】

N-(ジエチルアミノ)エチル)-1,1,2,2,3,3,4,4,4-ノンフルオロ-ブタン-1-スルホンアミド(4)の合成:

【化6】



10

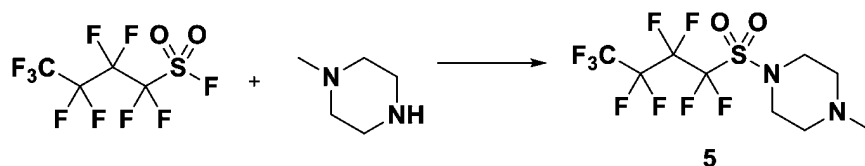
オーバーヘッド攪拌機、熱電対、滴下漏斗、及び還流凝縮器を備えた三つ口1Lフラスコに、N,N-ジエチル-エチレンジアミン(383g、3.31mol)及び700gのヘキサンを入れた。良好な攪拌を行い、分画されたフッ化ペルフルオロブタンスルホン(500g、1.656mol)を1時間かけて添加した。その後、本バッチを、50で更に2時間攪拌した。2時間後、ディーンスタークトラップ(デカンターアセンブリ)をフラスコと凝縮器との間に挿入した。フラスコを47に冷却し、1000mLの水を反応混合物に添加した。フラスコ内容物の温度を61に上昇させ、500mLのヘキサンを除去した。更に500mLの水を添加し、バッチを60で分割した。下側フッ素系化学物質相を、別の1500mLの水で洗浄した。次いで、下側のフッ素系化学物質相を真空(4.7mm~6.8mm、140~147)で蒸留して、物質580gを得た。蒸留物質のGC-MSは、398の親イオンを有する所望の生成物(4)であることを確認した。融点をDSCによって決定し、101であることが判明した。

20

【0067】

N-((4N'-メチル)-ピペラジノ)-1,1,2,2,3,3,4,4,4-ノンフルオロブタン-1-スルホンアミド(5)の合成:

【化7】



30

オーバーヘッド攪拌機、熱電対、滴下漏斗、及び還流凝縮器を備えた三つ口1Lフラスコに、1-メチルピペラジン(133g、1.32mol)、及び400gのヘキサンを入れた。良好な攪拌を行い、分画されたフッ化ペルフルオロブタンスルホン(200g、0.662mol)を1時間かけて添加した。その後、本バッチを、50で更に2時間攪拌した。2時間後、ディーンスタークトラップ(デカンターアセンブリ)をフラスコと凝縮器との間に挿入した。フラスコを47に冷却し、500mLの水を反応混合物に添加した。フラスコ内容物の温度を61に上昇させ、500mLのヘキサンを除去した。更に500mLの水を添加し、バッチを60で分割した。下側フッ素系化学物質相を、別の1000mLの水で洗浄した。次いで、下側のフッ素系化学物質相(212g)を真空下(8.5mm、ヘッド温度は120である)で蒸留して、21gの前留分(precut)を得て、その後、(6.7mm~7.9mm、110~125)で、178gの最初に液体であった中間留分(heart cut)物質を得た。蒸留物質のGC-MSは、382の親イオンを有する所望の生成物(5)であることを確認した。融点をDSCによって決定し、23であることが判明した。

40

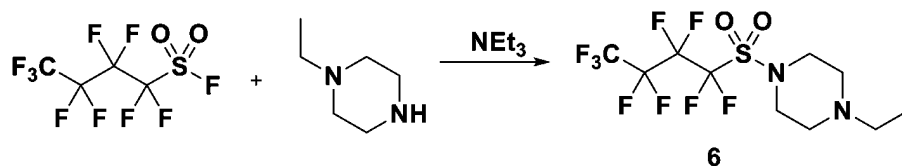
【0068】

N-((4N'-エチル)-ピペラジノ)-1,1,2,2,3,3,4,4,4-ノン

50

フルオロブタン - 1 - スルホンアミド (6) の合成 :

【化 8】

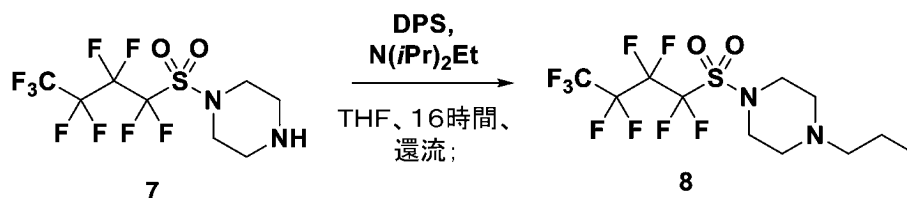


オーバーヘッド攪拌機、熱電対、滴下漏斗、及び還流凝縮器を備えた三つ口 2 L フラスコに、1 - エチルピペラジン (195 g、1.71 mol)、及びトリエチルアミン (172 g、1.71 mol) を入れた。良好な攪拌を行い、分画されたフッ化ペルフルオロブタンスルホニル (500 g、1.66 mol) を 1 時間かけて添加した。その後、本バッチを、70 °C で更に 2 時間攪拌した。2 時間後、900 mL の水を添加した。次いで、下側フッ素系化学物質相 (640 g) を別の 1000 mL の水で 2 回洗浄して、564 g の下側のフッ素系化学物質相を得た。次いで、下側のフッ素系化学物質相を真空下 20 mm ~ 24 mm、122 ~ 124 °C のヘッド温度で蒸留して、17 g の前留分を得て、その後、(5.7 mm ~ 8.5 mm、122 ~ 124 °C) で、519 g の最初に液体であった中間留分物質を得た。蒸留物質の GC - MS は、396 の親イオンを有する所望の生成物 (6) であることを確認した。融点を DSC によって決定し、8 °C であることが判明した。

【 0069】

N - ((4 N' - プロピル) - ピペラジノ) - 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 4 - ノンフルオロブタン - 1 - スルホンアミド (8) の合成 :

【化 9】



1 - ((ペルフルオロブチル) スルホニル) ピペラジン (7) を、国際公開第 2017 / 100045 A 号 : P E - 1、15 頁、5 ~ 23 行のように調製した。

【 0070】

凝縮器を備える 250 mL の丸底フラスコに、1 - ((ペルフルオロブチル) スルホニル) ピペラジン (7) (10.0 g、27.2 mmol)、THF (55 mL)、及び N (i P r)₂ E t (4.0 g、5.4 mL、31 mmol) を入れた。激しく攪拌しながら、硫酸ジプロピル (5.0 g、4.5 mL、27 mmol) を添加し、反応物を 16 時間還流させた後、反応物を冷却し、250 mL の H₂O で希釈し、250 mL の酢酸エチルで希釈した。層を分離し、有機層をブラインで洗浄し、次いで Na₂SO₄ で乾燥させ、濾過し、真空下で濃縮して、淡黄色の油状物 (8) (11.0 g、26.8 mmol、収率 99%) を得た。融点を DSC によって決定し、29 °C であることが判明した。¹H 及び ¹⁹F NMR データは、所望の化合物と一致した。

【 0071】

N - ((アミノエチル) モルホリノ) - 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 4 - ノンフルオロブタン - 1 - スルホンアミド (9) の合成 :

10

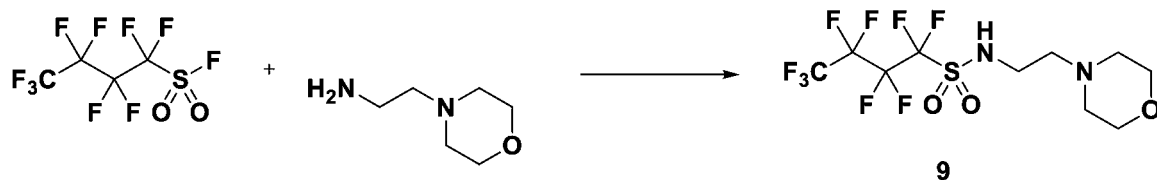
20

30

40

50

【化 1 0】

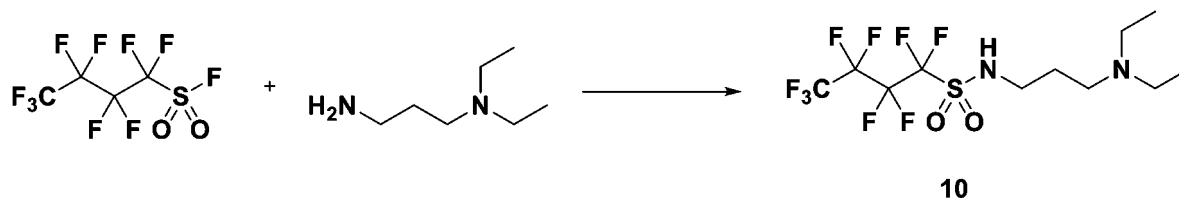


オーバーヘッド攪拌機、熱電対、滴下漏斗、及び還流凝縮器を備えた三つ口 2 L フラスコに、アミノエチル - モルホリン (3 4 2 g、2 . 6 6 m o l) 及び 6 0 0 g のヘキサンを入れた。良好な攪拌を行い、分画されたフッ化ペルフルオロブタンスルホニル (4 0 2 g、1 . 3 3 m o l) を 1 時間かけて添加した。その後、本バッチを、6 0 で更に 2 時間攪拌した。2 時間後、ディーンスタークトラップ (デカンターアセンブリ) をフラスコと凝縮器との間に挿入した。ヘキサン及び未反応の P B S F を、ポットが 9 2 に達するまでディーンスタークトラップに取り除いた後、5 0 0 m L の水を添加し、バッチ温度を 8 6 を超えて維持し、そうでなければ固体が形成し始めて、洗浄を妨害する。洗浄を 5 0 0 m L の水で 2 回繰り返した。ポットが 1 4 0 に達するまで、バッチを大気圧で取り除いた。減圧下で物質を蒸留することを試みたが、真空トラップ及びホース内に物質が昇華することによって多くの場合真空が失われた。物質をジャーの熱湯に注ぎ、秤量した (4 2 7 g) 。融点を D S C によって決定し、9 4 であることが判明した。

【 0 0 7 2】

N - (ジエチルアミノ) プロピル) - 1 , 1 , 2 , 2 , 3 , 3 , 4 , 4 , 4 - ノンフルオロ - ブタン - 1 - スルホンアミド (1 0) の合成 :

【化 1 1】



オーバーヘッド攪拌機、熱電対、滴下漏斗、及び還流凝縮器を備えた三つ口 2 L フラスコに、3 - (ジエチルアミノ) プロピルアミン (4 8 0 g、3 . 3 1 m o l) 及び 7 0 0 g のヘキサンを入れた。良好な攪拌を行い、分画されたフッ化ペルフルオロブタンスルホニル (5 0 0 g、1 . 6 5 6 m o l) を 1 時間かけて添加した。その後、本バッチを、5 0 で更に 2 時間攪拌した。2 時間後、ディーンスタークトラップ (デカンターアセンブリ) をフラスコと凝縮器との間に挿入した。フラスコを 4 7 に冷却し、1 0 0 0 m L の水を反応混合物に添加した。フラスコ内容物の温度を 6 1 に上昇させ、5 0 0 m L のヘキサンを除去した。更に 5 0 0 m L の水を添加し、バッチを 6 0 で分割した。下側フッ素系化学物質相を、別の 1 5 0 0 m L の水で洗浄した。次いで、下側のフッ素系化学物質相を真空 (5 . 7 m m ~ 7 . 0 m m、1 4 8 ~ 1 5 1) で蒸留して、6 0 5 g の黄色固体を得た。蒸留物質の G C - M S は、4 1 2 の親イオンを有する所望の生成物 (1 0) であることを確認した。融点を D S C によって決定し、8 6 であることが判明した。

【 0 0 7 3】

N - [3 - (ジエチルアミノ) プロピル] - 1 , 1 , 2 , 2 , 3 , 3 , 4 , 4 , 4 - ノナフルオロ - N - メチル - ブタン - 1 - スルホンアミド (3 7) の合成 :

10

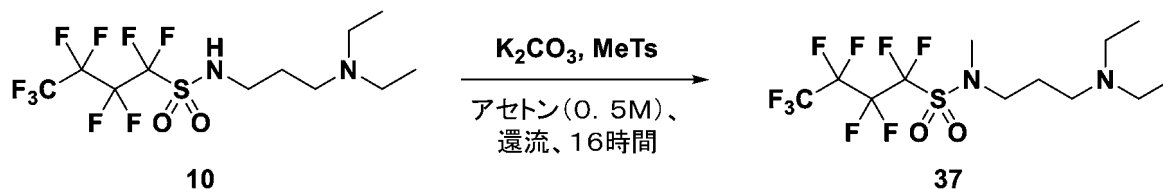
20

30

40

50

【化 1 2】

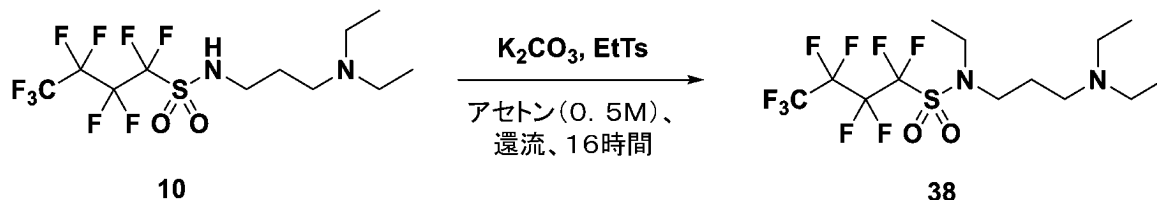


250 mL の丸底フラスコに、N - [3 - (ジエチルアミノ) プロピル] - 1 , 1 , 2 , 2 , 3 , 3 , 4 , 4 , 4 - ノナフルオロ - ブタン - 1 - スルホンアミド (10 、 10 . 0 g 、 24 . 3 mmol)、K₂CO₃ (7 . 0 g 、 51 mmol)、及び 120 mL のアセトンを入れた。攪拌しながらトシル酸メチル (4 . 70 g 、 25 . 2 mmol) を添加し、反応物を室温で 16 時間攪拌した。次いで、反応物を 300 mL の H₂O で希釈し、有機層を分離し、水層を 50 mL の DCM で 2 回洗浄し、合わせた有機物を Na₂SO₄ で乾燥させ、濾過し、真空下で濃縮し、真空下で蒸留し (95 @ 150 ミリトル)、無色透明の液体を得た (37 、 6 . 8 g 、 66 % 収率)。¹H 及び ¹⁹F NMR データは、所望の化合物と一致した。

【 0 0 7 4 】

N - (3 - (ジエチルアミノ) プロピル) - N - エチル - 1 , 1 , 2 , 2 , 3 , 3 , 4 , 4 , 4 - ノナフルオロブタン - 1 - スルホンアミド (38) の合成：

【化 1 3】

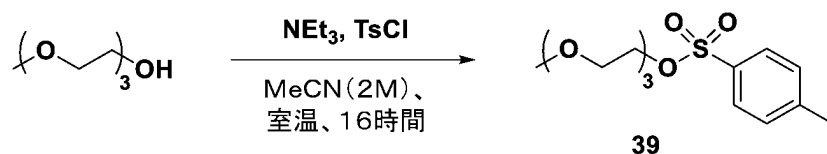


熱電対、オーバーヘッド攪拌機、及び添加漏斗を装備した 1 L の三つ口フラスコに、N - [3 - (ジエチルアミノ) プロピル] - 1 , 1 , 2 , 2 , 3 , 3 , 4 , 4 , 4 - ノナフルオロ - ブタン - 1 - スルホンアミド (10 、 36 . 0 g 、 97 . 1 mmol)、K₂CO₃ (12 . 7 g 、 101 . 9 mmol)、及び 150 mL のアセトンを入れた。攪拌しながら、30 mL のアセトンに溶解したトシル酸エチル (18 . 4 g 、 101 . 9 mmol) を添加し、反応物を還流下で 16 時間攪拌した。バッチを室温に冷却し、ブフナー漏斗を用いて # 4 濾紙で濾過した。ブフナー漏斗中のケーキを、追加の 100 mL のアセトンでフラッシュした。ポット温度が 89 に達するまで、アセトンを大気圧で除去して 46 g を得た。残りを真空下で (500 ミリトルで 112) 蒸留し、無色透明の液体 (38 、 30 . 6 g 、 80 % 収率) を得た。GC / MS は、所望の構造に一致していた。¹H 及び ¹⁹F NMR データは、所望の化合物と一致した。

【 0 0 7 5 】

2 - (2 - (2 - メトキシエトキシ) エトキシ) エチル 4 - メチルベンゼンスルホネート (39) の合成：

【化 1 4】



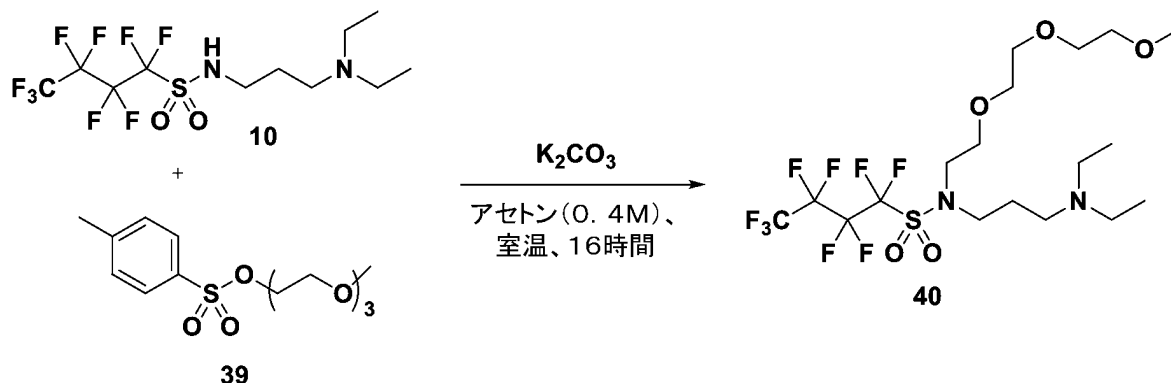
250 mL 丸底フラスコに、トリエチレングリコールモノメチルエーテル (15 g 、 91 mmol)、MeCN (46 mL)、及び NEt₃ (9 . 5 g 、 13 mL 、 95 mmol) を入れ、氷 / 水浴中で 5 に冷却した。TsCl (17 g 、 89 mmol) を 10 分

かけてゆっくり添加し、次いで反応物を氷浴から取り出し、室温で一晩撹拌した。次いで、得られた混合物を濾過し、100 mLの酢酸エチルで希釈し、50 mLの飽和NaHCO₃溶液で2回洗浄し、100 mLのH₂O及び100 mLのブライン溶液で洗浄した。有機相をNa₂SO₄で乾燥させ、濃縮して透明な明黄色油状物(26.0 g、81.7 mmol、92%収率)を得て、これを更に精製することなく使用した。¹H NMRデータは、所望の化合物と一致した。

【0076】

N-(3-(ジエチルアミノ)プロピル)-1,1,2,2,3,3,4,4,4-ノナフルオロ-N-(2-(2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ)エチル)ブタン-1-スルホンアミド(40)の合成:

【化15】

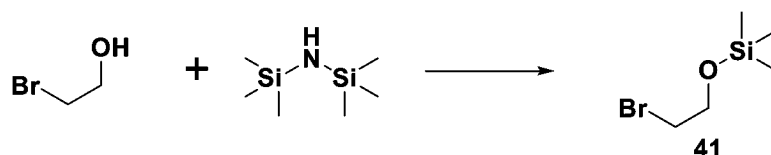


250 mLの丸底フラスコに、N-[3-(ジエチルアミノ)プロピル]-1,1,2,2,3,3,4,4,4-ノナフルオロ-ブタン-1-スルホンアミド(N-[3-(ジエチルアミノ)プロピル]-1,1,2,2,3,3,4,4,4-ノナフルオロ-ブタン-1-スルホンアミド(10、10.0 g、24.3 mmol)、K₂CO₃(7.0 g、51 mmol)、及び60 mLのアセトンを入れた。撹拌しながらトシル酸塩(39、8.0 g、26.6 mmol)を添加し、反応物を室温で16時間撹拌した。次いで、反応物を濾過し、濾液をヘプタン中に溶解して濃縮し、2番目の濃縮物を濾過して、橙色スラリーを得た。次いで、この物質を蒸留し(160 @ 40ミリトル)、透明な無色油状物としてアルキル化スルホンアミド(40、7.0 g、52%収率)を単離した。¹H及び¹⁹F NMRデータは、所望の化合物と一致した。

【0077】

2-プロモエトキシ(トリメチル)シラン(41)の合成:

【化16】



250 mL丸底フラスコを氷水浴中で0 に冷却し、2-プロモエタノール(20.0 g、11.3 mL、160 mmol)及び[ジメチル-(トリメチルシリルアミノ)シリル]メタン(14.0 g、18.1 mL、160 mmol)を入れ、反応物を氷浴から取り出し、室温で撹拌し、2時間後、反応物をNMRによって完了したと見なされ、セライトのプラグを通して濾過して、粗2-プロモエトキシ(トリメチル)シラン(41、26.9 g、収率85%)を得て、これを更なる精製なしに使用した。¹H NMRデータは、所望の化合物と一致した。

【0078】

N-(3-(ジエチルアミノ)プロピル)-1,1,2,2,3,3,4,4,4-ノナフルオロ-N-(2-ヒドロキシエチル)ブタン-1-スルホンアミド(42)の合成:

10

20

30

40

50

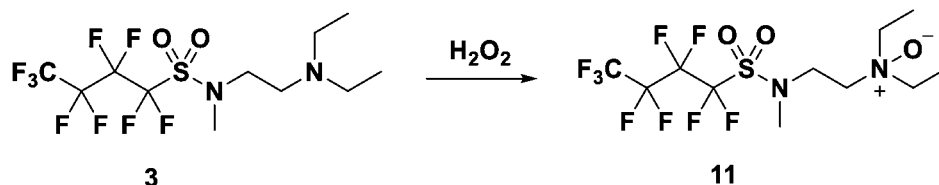
水を添加し、反応物を約 20 分間攪拌し、次いで得られた白色固体を濾過し、真空下で乾燥した (44、9.6 g、収率 93%)。 ^1H 及び ^{19}F NMR データは、所望の化合物と一致した。

【0081】

表 3、4、及び 5 における物質の合成

(N - メチル - N - (ジエチルアミノ)エチル) - 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 4 - ノンフルオロブタン - 1 - スルホンアミドオキシド (11) の合成:

【化 20】



10

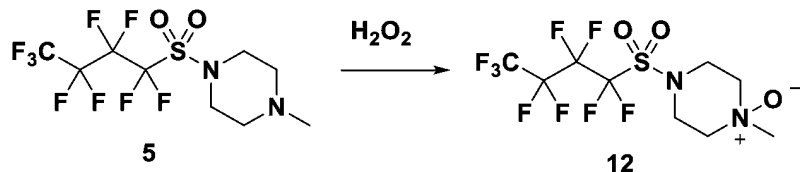
オーバーヘッド攪拌機、熱電対、滴下漏斗、及び還流凝縮器を備えた三つ口 1 L フラスコに、(N - メチル - N - (ジエチルアミノ)エチル) - 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 4 - ノンフルオロブタン - 1 - スルホンアミド (3、40 g、0.97 mol)、及び 50 g のイソプロパノールを入れた。フラスコを 67 に加熱した。良好な攪拌で、30% 過酸化水素 (22 g、0.21 mol) を 1 時間かけて添加した。フラスコを、67 で一晩良好に攪拌しながら加熱した。 ^1H -、 ^19F -、及び ^{13}C - NMR は、溶液が、36% の所望の (N - メチル - N - (ジエチルアミノ)エチル) - 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 4 - ノンフルオロブタン - 1 - スルホンアミド酸化物 (11) であることを示した。LC/MS (負のエレクトロスプレー法) データ及び ^1H 及び ^{19}F NMR データは、所望の化合物と一致した。

20

【0082】

N - ((4N' - メチル) - ピペラジノ) - 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 4 - ノンフルオロブタン - 1 - スルホンアミドアミンオキシド (12) の合成:

【化 21】



30

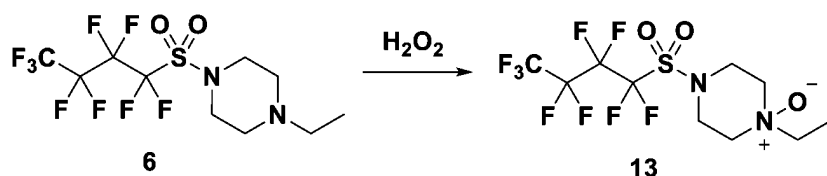
オーバーヘッド攪拌機、熱電対、滴下漏斗、及び還流凝縮器を備えた三つ口 1 L フラスコに、N - ((4N' - メチル) - ピペラジノ) - 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 4 - ノンフルオロブタン - 1 - スルホンアミド (5、25 g、0.0652 mol)、及び 50 g のイソプロパノールを入れた。フラスコを 78 に加熱した。良好な攪拌で、30% 過酸化水素 (15 g、0.1305 mol) を 1 時間かけて添加した。フラスコを、80 で一晩良好に攪拌しながら加熱した。この時間の終了時に、フラスコの内容物を注ぎ、真空オーブンで乾燥させて、白色固体 27 g を得た。LC/MS 負イオン化により、398 の MW をもたらす ($\text{M}^+ \text{C}_9\text{H}_3\text{F}_9\text{O}_2$) 457 の質量をもたらした。

40

【0083】

N - ((4N' - エチル) - ピペラジノ) - 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 4 - ノンフルオロブタン - 1 - スルホンアミドオキシド (13) の合成:

【化 2 2】



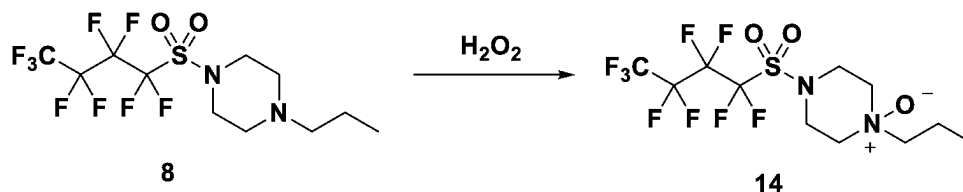
オーバーヘッド攪拌機、熱電対、滴下漏斗、及び還流凝縮器を備えた三つ口 1 L フラスコに、N - ((4 N ' - エチル) - ピペラジノ) - 1 , 1 , 2 , 2 , 3 , 3 , 4 , 4 , 4 - ノンフルオロブタン - 1 - スルホンアミド (6 , 1 4 4 g , 0 . 3 6 3 m o l) 、及び 1 8 1 . 5 g のイソプロパノールを入れた。フラスコを 8 0 ° に加熱した。良好な攪拌で、3 0 % 過酸化水素 (8 2 . 5 g , 0 . 7 2 7 m o l) を 2 時間かけて添加した。フラスコを、8 0 ° で一晩良好に攪拌しながら加熱した。LC / MS (負のエレクトロスプレー法) データは、所望の化合物と一致した。

10

【 0 0 8 4】

N - ((4 N ' - プロピル) - ピペラジノ) - 1 , 1 , 2 , 2 , 3 , 3 , 4 , 4 , 4 - ノンフルオロブタン - 1 - スルホンアミドオキシド (1 4) の合成 :

【化 2 3】



20

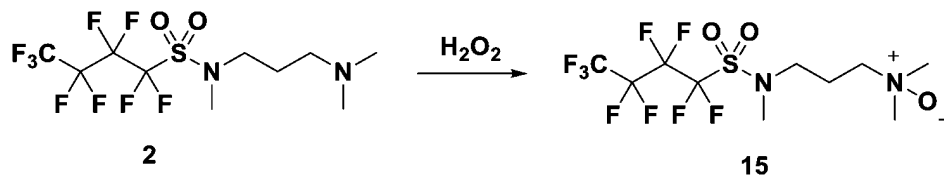
オーバーヘッド攪拌機、熱電対、滴下漏斗、及び還流凝縮器を備えた三つ口 1 L フラスコに、N - ((4 N ' - プロピル) - ピペラジノ) - 1 , 1 , 2 , 2 , 3 , 3 , 4 , 4 , 4 - ノンフルオロブタン - 1 - スルホンアミド (8 , 1 0 . 5 g , 0 . 0 2 6 2 5 m o l) 、及び 2 0 g のイソプロパノールを入れた。フラスコを 8 0 ° に加熱した。良好な攪拌で、3 0 % 過酸化水素 (2 0 . 0 g , 0 . 1 7 6 m o l) を 2 時間かけて添加した。フラスコを、8 0 ° で一晩良好に攪拌しながら加熱した。LC / MS (負のエレクトロスプレー法) データは、所望の化合物と一致した。

30

【 0 0 8 5】

N - メチル - N - (ジメチルアミノ) プロピル - 1 , 1 , 2 , 2 , 3 , 3 , 4 , 4 , 4 - ノンフルオロ - ブタン - 1 - スルホンアミドオキシド (1 5) の合成の合成 :

【化 2 4】



40

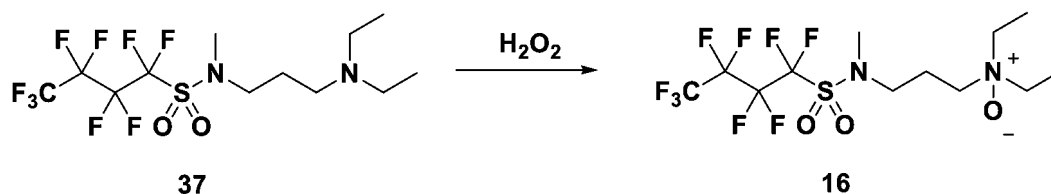
オーバーヘッド攪拌機、熱電対、滴下漏斗、及び還流凝縮器を備えた三つ口 1 L フラスコに、N - メチル - N - (ジメチルアミノ) プロピル - 1 , 1 , 2 , 2 , 3 , 3 , 4 , 4 , 4 - ノンフルオロ - ブタン - 1 - スルホンアミド (2 , 4 0 g , 0 . 1 0 m o l) 、及び 5 0 g のイソプロパノールを入れた。フラスコを 8 0 ° に加熱した。良好な攪拌で、3 0 % 過酸化水素 (2 2 . 7 g , 0 . 2 0 0 m o l) を 2 時間かけて添加した。フラスコを、8 0 ° で一晩良好に攪拌しながら加熱した。LC / MS (負のエレクトロスプレー法) データは、所望の化合物と一致した。

【 0 0 8 6】

N - [3 - (ジエチルアミノ) プロピル] - 1 , 1 , 2 , 2 , 3 , 3 , 4 , 4 , 4 - ノ

50

ナフルオロ - N - メチル - ブタン - 1 - スルホンアミドオキシド (16) の合成：
【化 25】

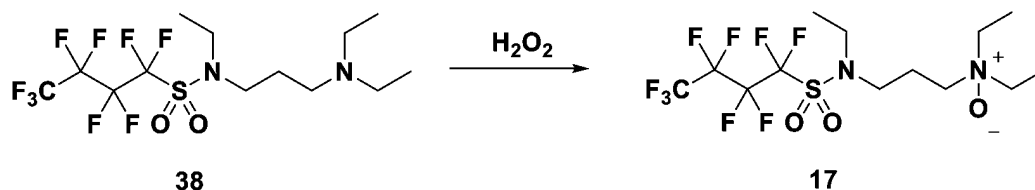


オーバーヘッド攪拌機、熱電対、滴下漏斗、及び還流凝縮器を備えた三つ口 1 L フラスコに、N - (3 - (ジエチルアミノ) プロピル) - N - エチル - 1 , 1 , 2 , 2 , 3 , 3 , 4 , 4 , 4 - ノナフルオロブタン - 1 - スルホンアミド (37、6 . 0 g、45 mmol)、及び 20 g のイソプロパノールを入れた。フラスコを 80 ° に加熱した。良好な攪拌で、30 % 過酸化水素 (4 . 0 g、35 mmol) を 45 分間かけて添加した。フラスコを、80 ° で一晩良好に攪拌しながら加熱した。LC / MS (負のエレクトロスプレー法) データは、所望の化合物と一致した。

【 0087】

N - エチル - N - (ジエチルアミノ) プロピル - 1 , 1 , 2 , 2 , 3 , 3 , 4 , 4 , 4 - ノナフルオロブタン - 1 - スルホンアミドオキシド (17) の合成：

【化 26】

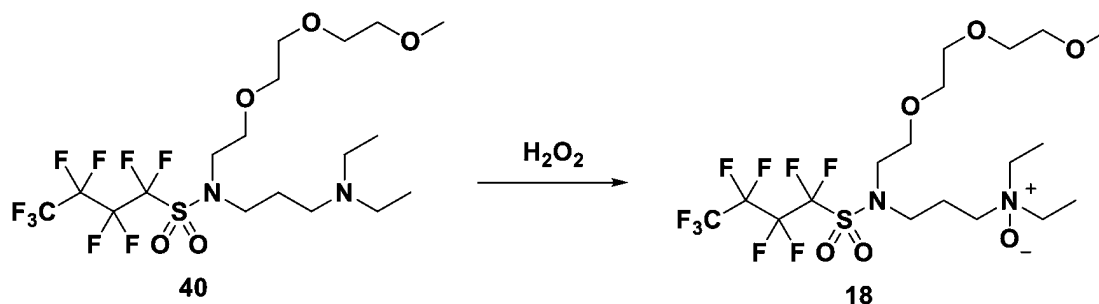


オーバーヘッド攪拌機、熱電対、滴下漏斗、及び還流凝縮器を備えた三つ口 1 L フラスコに、N - (3 - (ジエチルアミノ) プロピル) - N - エチル - 1 , 1 , 2 , 2 , 3 , 3 , 4 , 4 , 4 - ノナフルオロブタン - 1 - スルホンアミド (38、20 . 0 g、0 . 0454 mol)、及び 30 g のイソプロパノールを入れた。フラスコを 80 ° に加熱した。良好な攪拌で、30 % 過酸化水素 (11 . 0 g、0 . 0969 mol) を 2 時間かけて添加した。フラスコを、80 ° で一晩良好に攪拌しながら加熱した。LC / MS (負のエレクトロスプレー法) データは、所望の化合物と一致した。

【 0088】

N - (3 - (ジエチルアミノ) プロピル) - 1 , 1 , 2 , 2 , 3 , 3 , 4 , 4 , 4 - ノナフルオロ - N - (2 - (2 - (2 - メトキシエトキシ) エトキシ) エチル) ブタン - 1 - スルホンアミドオキシド (18) の合成：

【化 27】



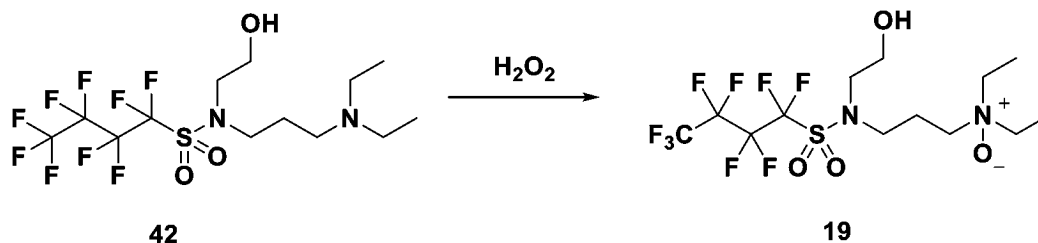
オーバーヘッド攪拌機、熱電対、滴下漏斗、及び還流凝縮器を備えた三つ口 1 L フラスコに、N - (3 - (ジエチルアミノ) プロピル) - 1 , 1 , 2 , 2 , 3 , 3 , 4 , 4 , 4 - ノナフルオロ - N - (2 - (2 - (2 - メトキシエトキシ) エトキシ) エチル) ブタン - 1 - スルホンアミド (40、6 . 0 g、0 . 012 mol)、及び 14 g のイソプロパ

ノールを入れた。フラスコを 80 に加熱した。良好な攪拌で、30%過酸化水素(3.0 g、0.026 mol)を45分間かけて添加した。フラスコを、80 で一晩良好に攪拌しながら加熱した。0.59 gの溶液を60 で1時間蒸発させたとき、0.17 gの残渣を得た(固形分=28.8%)。

【0089】

N,N-ジエチル-3-((1,1,2,2,3,3,4,4,4-ノナフルオロ-N-(2-ヒドロキシエチル)ブチル)スルホンアミド)プロパン-1-アミノオキシド(19)の合成:

【化28】



10

オーバーヘッド攪拌機、熱電対、滴下漏斗、及び還流凝縮器を備えた三口1 L フラスコに、N-(3-(ジエチルアミノ)プロピル)-1,1,2,2,3,3,4,4,4-ノナフルオロ-N-(2-(2-ヒドロキシエチル)ブタン-1-スルホンアミド(42、16 g、35 mmol)、及び32 gのイソプロパノールを入れた。フラスコを65 に加熱した。良好な攪拌で、6.8 gの30%過酸化水素(6.8 g、59 mmol)を45分間かけて添加した。フラスコを、65 で一晩良好に攪拌しながら加熱した。LC/MSは、所望の構造と一致した。

20

【0090】

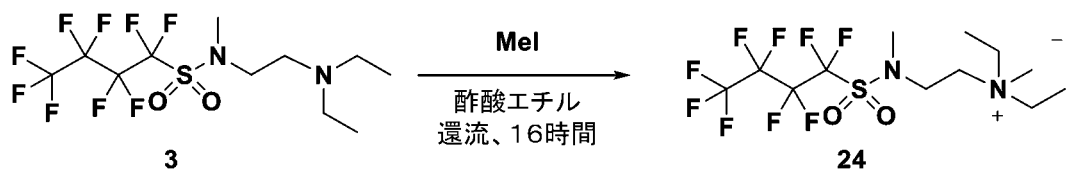
化合物20~23を、化合物13の合成について記載した手順に従って、相当する三級アミンから合成した。

【0091】

N,N-ジエチル-N-メチル-2-((1,1,2,2,3,3,4,4,4-ノナフルオロ-N-メチルブチル)スルホンアミド)エタン-1-アミニウムヨード(24)の合成:

30

【化29】



凝縮器を備えた250 mLの丸底フラスコに、N-[2-(ジエチルアミノ)エチル]-1,1,2,2,3,3,4,4,4-ノナフルオロ-N-メチル-ブタン-1-スルホンアミド(3、10.0 g、24.2 mmol)、120 mLの酢酸エチル、及びMeI(7.0 g、49 mmol)を入れた。反応物を加熱して16時間還流させ、白色沈殿物を形成させた。室温まで冷却の際に、この固体を濾過し、高真空下で乾燥させて、白色固体(24、12.6 g、22.7 mmol、収率94%)を得た。¹H及び¹⁹F NMRデータは、所望の化合物と一致した。

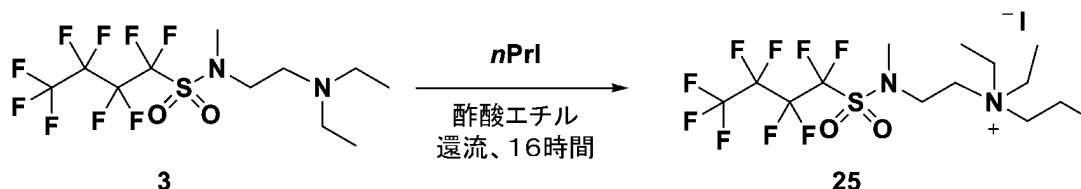
40

【0092】

N,N-ジエチル-N-(2-((1,1,2,2,3,3,4,4,4-ノナフルオロ-N-メチルブチル)スルホンアミド)エチル)プロパン-1-アミニウムヨード(25)の合成:

50

【化 3 0】

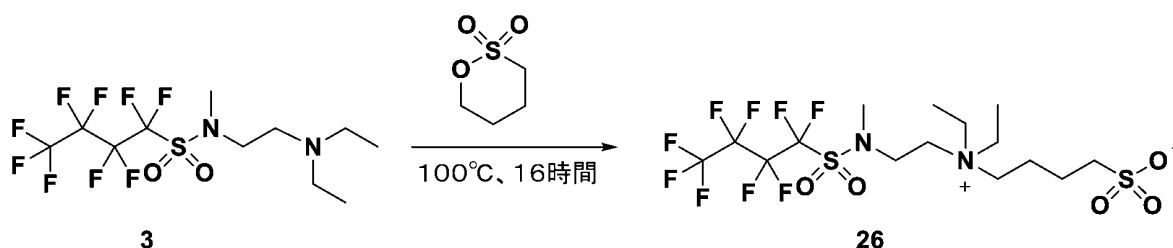


凝縮器を備えた 250 mL の丸底フラスコに、N - [2 - (ジエチルアミノ) エチル] - 1 , 1 , 2 , 2 , 3 , 3 , 4 , 4 , 4 - ノナフルオロ - N - メチル - ブタン - 1 - スルホンアミド (3 、 10.0 g 、 24.3 mmol) 、 120 mL の酢酸エチル、及び n P r I (8.3 g 、 4.8 mL 、 49 mmol) を添加し、反応物を加熱して、16 時間還流させ、白色沈殿物を形成させた。室温まで冷却の際に、この固体を濾過し、高真空下で乾燥させて、白色固体 (25 、 3.8 g 、 6.5 mmol 、 収率 27 %) を得た。¹H 及び ¹⁹F NMR データは、所望の化合物と一致した。

【 0 0 9 3】

4 - (ジエチル (2 - ((1 , 1 , 2 , 2 , 3 , 3 , 4 , 4 , 4 - ノナフルオロ - N - メチルブチル) スルホンアミド) エチル) アンモニオ) ブタン - 1 - スルホネート (26) の合成 :

【化 3 1】

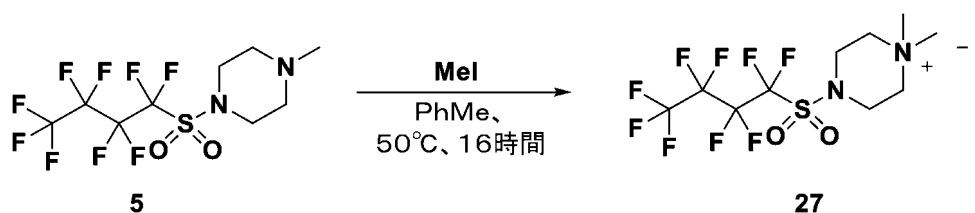


100 mL の厚壁丸底フラスコに、1 - メチル - 4 N - [2 - (ジエチルアミノ) エチル] - 1 , 1 , 2 , 2 , 3 , 3 , 4 , 4 , 4 - ノナフルオロ - N - メチル - ブタン - 1 - スルホンアミド (3 、 5.0 g 、 12 mmol) 及びオキサチアン 2 , 2 - ジオキシド (6.6 g 、 48 mmol) をテフロンプラグで封止し、100 で 16 時間加熱し、反応物を冷却し、固体を濾過し、次いでトルエンで洗浄して白色固体 (26 、 4.9 g 、 8.9 mmol 、 74 % 収率) を得た。¹H 及び ¹⁹F NMR ((C D ₃) C O ₂ D 中) データは、所望の化合物と一致した。

【 0 0 9 4】

1 , 1 - ジメチル - 4 - ((ペルフルオロブチル) スルホニル) ピペラジン - 1 - イウムヨージド (27) の合成 :

【化 3 2】



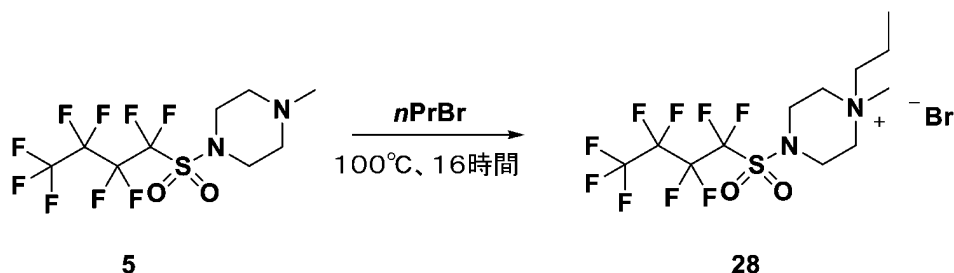
25 mL の厚壁丸底フラスコに、1 - メチル - 4 - ((ペルフルオロブチル) スルホニル) ピペラジン (5 、 5.0 g 、 13 mmol) 、トルエン (10 mL) 、及び Me I (2.0 g 、 0.88 mL 、 14 mmol) を充填し、テフロンプラグで封止し、50 で 16 時間加熱した。反応物を冷却し、固体を濾過し、次いでトルエンで洗浄して、白色固体 (27 、 6.60 g 、 12.6 mmol 、 97 % 収率) を得た。¹H 及び ¹⁹F NMR

($\text{CO}(\text{CD}_3)_2$ 中) データは、所望の化合物と一致した。

【0095】

1 - メチル - 4 - ((ペルフルオロブチル) スルホニル) - 1 - プロピルピペラジン - 1 - イニウムブロミド (28) の合成：

【化33】



10

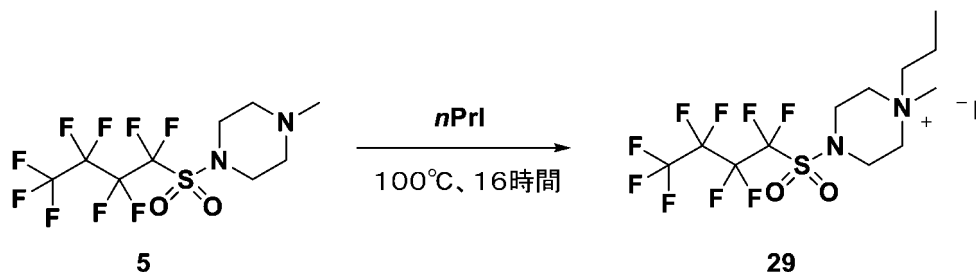
25 mL の厚壁丸底フラスコに、1 - メチル - 4 - ((ペルフルオロブチル) スルホニル) ピペラジン (5、5.0 g、13 mmol) 及び $n\text{PrBr}$ (3.4 g、2.6 mL、28 mmol) を充填し、テフロンプラグで封止し、100 で16時間加熱した。反応物を冷却し、固体を濾過し、次いでトルエンで洗浄して白色固体 (28、1.05 g、2.47 mmol、19% 収率) を得た。 ^1H 及び ^{19}F NMR ($\text{CO}(\text{CD}_3)_2$ 中) データは、所望の化合物と一致した。

【0096】

20

1 - メチル - 4 - ((ペルフルオロブチル) スルホニル) - 1 - プロピルピペラジン - 1 - イウムヨード (29) の合成：

【化34】



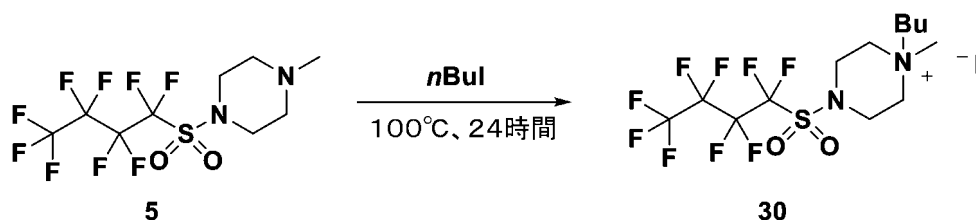
30

25 mL の厚壁丸底フラスコに、1 - メチル - 4 - ((ペルフルオロブチル) スルホニル) ピペラジン (5、5.0 g、13 mmol) 及び $n\text{PrI}$ (4.8 g、2.8 mL、28 mmol) を充填し、テフロンプラグで封止し、100 で16時間加熱した。反応物を冷却し、固体を濾過し、次いでトルエンで洗浄して白色固体 (29、2.3 g、5.3 mmol、41% 収率) を得た。 ^1H 及び ^{19}F NMR ($\text{CO}(\text{CD}_3)_2$ 中) データは、所望の化合物と一致した。

【0097】

1 - ブチル - 1 - メチル - 4 - ((ペルフルオロブチル) スルホニル) ピペラジン - 1 - イウムヨード (30) の合成：

【化35】



40

25 mL の厚壁丸底フラスコに、1 - メチル - 4 - ((ペルフルオロブチル) スルホニル) ピペラジン (5、5.0 g、13 mmol) 及び $n\text{BuI}$ (4.8 g、3.0 mL、

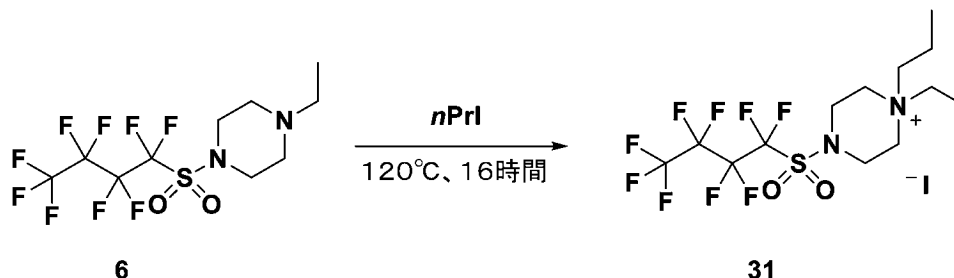
50

26 mmol) を充填し、テフロンプラグで封止し、110 で24時間加熱した。反応物を冷却し、固体を濾過し、次いでトルエン及び酢酸エチルで洗浄して、白色固体(30、3.9 g、6.89 mmol、53%収率)を得た。 ^1H 及び ^{19}F NMR($\text{CO}(\text{CD}_3)_2$ 中)データは、所望の化合物と一致した。

【0098】

1-エチル-4-((ペルフルオロブチル)スルホニル)-1-プロピルピペラジン-1-イウムヨード(31)の合成:

【化36】



10

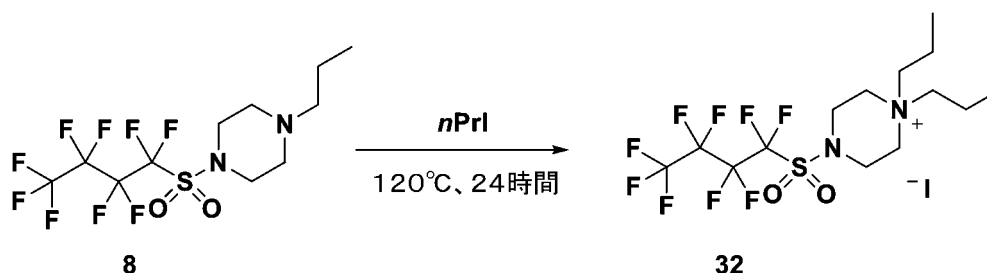
25 mLの厚壁丸底フラスコに、1-エチル-4-((ペルフルオロブチル)スルホニル)ピペラジン(6、5.0 g、13 mmol)及びnPrI(4.2 g、2.4 mL、25 mmol)を充填し、テフロンプラグで封止し、120 で24時間加熱した。反応物を冷却し、固体を濾過し、次いでトルエンで洗浄し、高真空下で乾燥させて、白色固体(31、2.5 g、4.4 mmol、35%収率)を得た。 ^1H 及び ^{19}F NMR($\text{CO}(\text{CD}_3)_2$ 中)データは、所望の化合物と一致した。

20

【0099】

4-((ペルフルオロブチル)スルホニル)-1,1-ジプロピルピペラジン-1-イウムヨード(32)の合成:

【化37】



30

25 mLの厚壁丸底フラスコに、1-((ペルフルオロブチル)スルホニル)-4-プロピルピペラジン(8、5.0 g、12 mmol)及びnPrI(4.2 g、2.4 mL、25 mmol)を充填し、テフロンプラグで封止し、120 で24時間加熱した。反応物をトルエンで希釈し、固体を濾過し、次いでトルエンで洗浄した。次いで、この固体をDI H₂Oに懸濁し、16時間攪拌し、濾過し、高真空下で乾燥させて、淡褐色の固体(32、2.1 g、3.6 mmol、30%収率)を得た。 ^1H 及び ^{19}F NMR($\text{CO}(\text{CD}_3)_2$ 中)データは、所望の化合物と一致した。

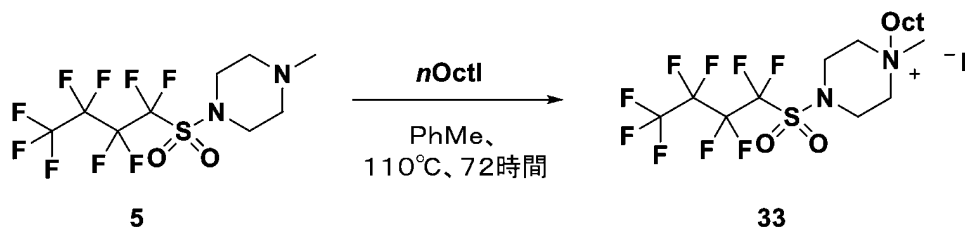
40

【0100】

1-メチル-1-オクタノイル-4-((ペルフルオロブチル)スルホニル)ピペラジン-1-イウムヨード(33)の合成:

50

【化 3 8】



25 mL の厚壁丸底フラスコに、1 - メチル - 4 - ((ペルフルオロブチル) スルホンル) ピペラジン (5、5.0 g、13 mmol)、10 mL のトルエン、及び *n*OctI (6.2 g、4.7 mL、26 mmol) を充填し、テフロンプラグで封止し、110 で72時間加熱した。反応物を冷却し、固体を濾過し、次いでトルエン及び酢酸エチルで洗浄して白色固体 (33、1.67 g、2.73 mmol、21% 収率) を得た。¹H 及び ¹⁹F NMR (CO(CD₃)₂ 中) データは、所望の化合物と一致した。

10

【0101】

N, N, N - トリメチル - 3 - ((ペルフルオロブチル) スルホンアミド) プロパン - 1 - アミニウムヨード (34) の合成 :

【化 3 9】



20

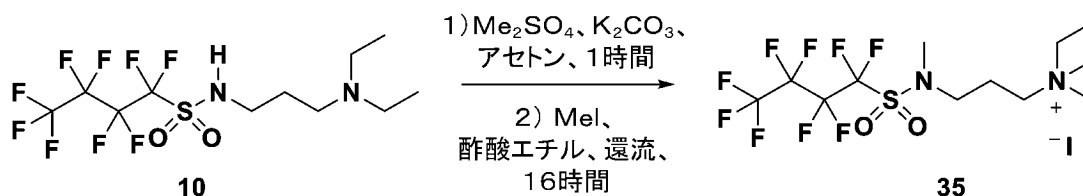
25 mL の厚壁丸底フラスコに、N - (3 - (ジメチルアミノ) プロピル) - 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 4 - ノナフルオロブタン - 1 - スルホンアミド (1、2.5 g、6.5 mmol) 及び MeI (3.0 g、1.3 mL、21 mmol) を充填し、テフロンプラグで封止し、100 で16時間加熱した。反応物を冷却し、固体を濾過し、次いでトルエンで洗浄して白色固体 (34、3.3 g、6.3 mmol、96% 収率) を得た。¹H 及び ¹⁹F NMR (CO(CD₃)₂ 中) データは、所望の化合物と一致した。

30

【0102】

N, N - ジエチル - N - メチル - 3 - ((1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 4 - ノナフルオロ - N - メチルブチル) スルホンアミド) プロパン - 1 - アミニウムヨード (35) の合成 :

【化 4 0】



40

250 mL 丸底フラスコに、N - [3 - (ジエチルアミノ) プロピル] - 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 4 - ノナフルオロ - ブタン - 1 - スルホンアミド (10、10 g、24.3 mmol)、K₂CO₃ (7.0 g、51 mmol)、120 mL アセトン、及びジメチルサルフェート (3.6 g、2.7 mL、29 mmol) を室温で1時間攪拌した後、100 mL のDI H₂Oを添加し、反応物を約20分間攪拌した後、120 mL の酢酸エチルを加え、層を分離した。水層を再び100 mL の酢酸エチルで洗浄し (少量の塩水は、形成するエマルジョンを破壊するのに有用であり得る)、合わせた有機相をNa₂SO₄で乾燥させ、濾過し、減圧下で濃縮して、凝縮器を取り付けた250 mL フラスコ中の120 mL の酢酸エチル中に直ちに溶解した淡黄色油を得た後、MeI (8.0

50

【 0 1 0 3 】

【化 4 1】



20

【 0 1 0 4 】

以下の表において、実施例は、E X - として指定され、比較例は、C E - として指定される。

【 0 1 0 5 】

30

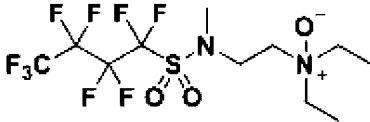
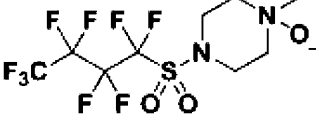
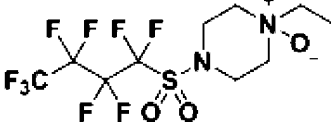
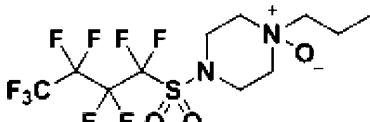
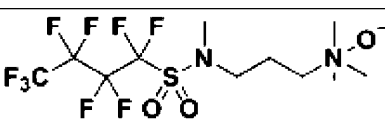
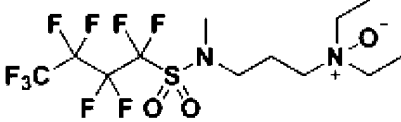
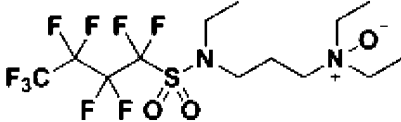
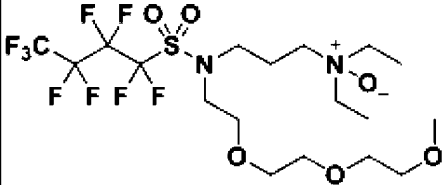
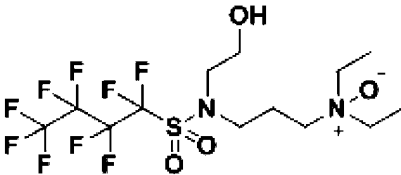


40

【 0 1 0 6 】

【表 3】

表3. 2000ppmの酸化アミンの表面張力(ダイン/cm)

実施例	化合物番号	構造	水	2.5% TMAH	2.5% HCl
EX-1	11		20.7	22	21
EX-2	12		19.2	24.5	22
EX-3	13		24	25	21
EX-4	14		20	25	22
EX-5	15		17.9	21.8	23*
EX-6	16		21.7	22.9	24.8
EX-7	17		21.9	25	22.6
EX-8	18		22.5	23.7	25.1
EX-9	19		20	26	25

* 完全に可溶性ではない

【 0 1 0 7 】

10

20

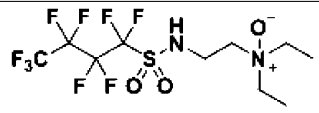
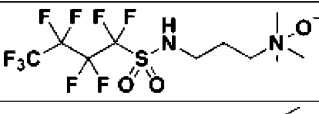
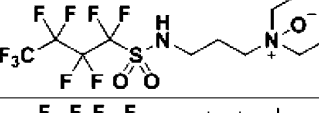
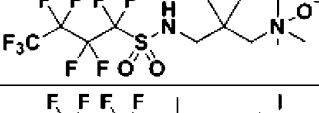
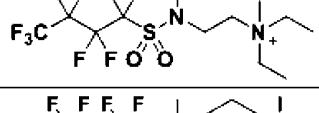
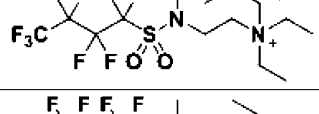
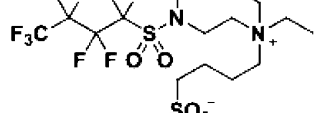
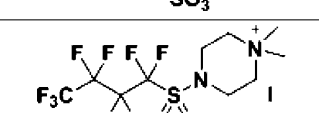
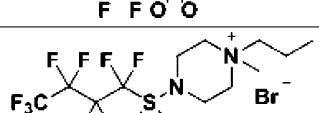
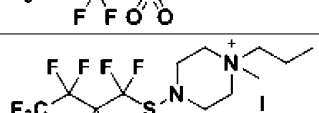
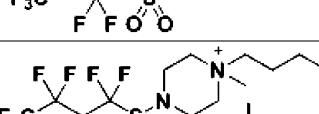
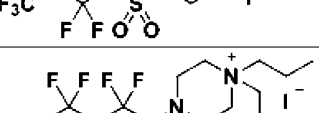
30

40

50

【表 4 - 1】

表4. ペルフルオロブタンスルホンアミド比較例2000ppmの表面張力(ダイン/cm)

実施例	番号	構造	水	2.5% TMAH	2.5% HCl
CE-1	20		不溶性	-	-
CE-2	21		18.5	28	22
CE-3	22		22.1	35.1	22
CE-4	23		不溶性	-	-
CE-5	24		44.5	-	-
CE-6	25		39	38	-
CE-7	26		42.7	34.4	-
CE-8	27		43.3	26.5	-
CE-9	28		46.1	32.7	-
CE-10	29		30.4	35.5*	-
CE-11	30		35.8	35.8	-
CE-12	31		38	42	37

【 0 1 0 8 】

10

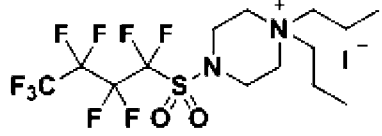
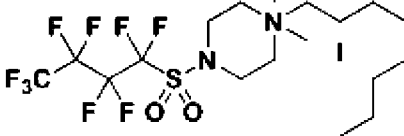
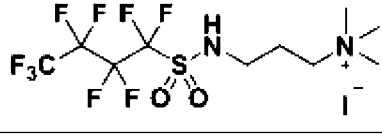
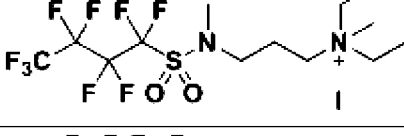
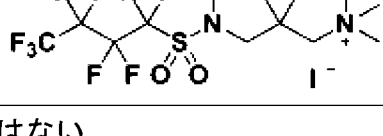
20

30

40

50

【表 4 - 2】
(表4の続き)

実施例	番号	構造	水	2.5% TMAH	2.5% HCl
CE-13	32		32	25	40
CE-14	33		32.4 *	26.8*	-
CE-15	34		48.8	35.5	-
CE-16	35		41.2	30.3	-
CE-17	36		38.7	34.9	-

* 完全に可溶性ではない

【 0 1 0 9 】
表 5 は、水中 2 5 0 百万分率 (p p m) のアミンオキシド界面活性剤及び比較例、 2 . 5 % 水酸化テトラメチルアンモニウム、 2 . 5 % H C l 、及び 5 0 % 硫酸を示す。
【 0 1 1 0 】

10

20

30

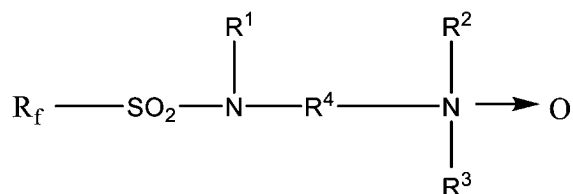
40

50

表5. 250ppmでの表面張力

実施例	番号	構造	水	2.5% TMAH	2.5% HCl	50% 硫酸
EX-7	17		20.9	32.7	25.1	24.9
CE-3	22		25.6	-	-	-
EX-5	15		27.9	36.4	31.5	27.5
EX-1	11		33.5	-	-	-
EX-8	18		34.4	-	-	-
EX-3	13		38.8	-	-	-
CE-2	21		-	-	-	37

【化 4 2】



(3) 前記界面活性剤が、前記組成物の少なくとも0.001重量%の濃度で存在する、

項目 1 に記載の組成物。

(4) 前記界面活性剤が、最大で前記組成物の 1 重量 % の濃度で存在する、項目 1 に記載の組成物。

(5) 5 0 0 p p b 未満のイオン性汚染物質を有する、項目 1 ~ 4 のいずれかに記載の組成物。

(6) 前記任意の溶媒が、水溶性有機溶媒である、項目 1 ~ 5 のいずれかに記載の組成物。

(7) 1 重量 % 未満の有機溶媒を含む、項目 1 ~ 6 のいずれかに記載の組成物。

(8) 前記組成物が、i i i) 研磨粒子、他の酸、酸化剤、エッチング剤、腐食防止剤、キレート剤、電解質、界面活性剤、光沢剤、及びレベラーからなる群から選択される 1 つ以上の添加剤を更に含む、項目 1 に記載の組成物。

(9) a) 少なくとも 0 . 0 0 1 重量 % の項目 1 に記載の界面活性剤と、b) 任意の水性溶媒と、c) 酸化剤と、を含む、組成物。

(1 0) 前記酸化剤が、硝酸、 HNO_3 、 H_2O_2 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 O_3 、及びこれらの混合物からなる群から選択される、項目 9 に記載の組成物。

(1 1) 0 . 0 0 1 重量 % ~ 0 . 5 重量 % の範囲の前記界面活性剤と、1 重量 % ~ 1 0 重量 %、好ましくは 3 重量 % ~ 5 重量 % の NH_4OH と、1 重量 % ~ 1 0 重量 %、好ましくは 3 重量 % ~ 5 重量 % の H_2O_2 と、脱イオン水と、を含む、項目 1 に記載の水性界面活性剤組成物。

(1 2) 基材を項目 1 1 に記載の組成物と接触させる工程を含む、有機汚染物質の除去のための R C A 洗浄プロセス。

(1 3) 0 . 0 0 1 重量 % ~ 0 . 5 重量 % の前記式 I の界面活性剤と、0 . 2 5 重量 % ~ 1 0 重量 %、好ましくは 0 . 5 重量 % ~ 5 重量 % の HF と、脱イオン水と、を含む、項目 1 に記載の水性界面活性剤組成物。

(1 4) 基材を項目 1 3 に記載の組成物と接触させる工程を含む、基材から酸化物層を除去するための洗浄プロセス。

(1 5) 0 . 0 0 1 重量 % ~ 0 . 5 重量 % の前記式 I の界面活性剤と、1 重量 % ~ 1 0 重量 %、好ましくは 4 重量 % ~ 6 重量 % の範囲の HCl と、1 重量 % ~ 1 0 重量 %、好ましくは 3 重量 % ~ 5 重量 % の H_2O_2 と、脱イオン水と、を含む、項目 1 に記載の水性界面活性剤組成物 (S C - 2 洗浄組成物) 。

(1 6) 基材を項目 1 5 に記載の組成物と接触させる工程を含む、イオン性汚染物質の除去 (イオン洗浄) のため R C A 洗浄プロセス。

(1 7) R C A 洗浄組成物の工程を含む R C A 洗浄プロセスであって、前記工程は順次使用されてもよく、前記工程は、項目 1 1 に記載の組成物を使用して、有機汚染物質を水酸化アンモニウム / 過酸化水素水溶液で除去するための、項目 1 3 に記載の組成物を使用して、薄い酸化物層を水に溶解したフッ化水素を使用して除去するための、又は項目 1 5 に記載の組成物を使用して、イオン性汚染物質を過酸化水素を含む HCl 水溶液を使用して除去するためのものである、R C A 洗浄プロセス。

(1 8) 項目 1 に記載の組成物を含む C M P スラリー組成物であって、0 . 0 0 1 重量 % ~ 0 . 5 重量 % の前記界面活性剤と、1 重量 % ~ 1 0 重量 % の有機酸と、1 ~ 1 0 重量 % の H_2O_2 と、水性溶媒と、研磨粒子と、を含む、C M P スラリー組成物。

(1 9) 前記有機酸が、クエン酸、シュウ酸、コハク酸、及びアルキルスルホン酸から選択される、項目 1 8 に記載の C M P スラリー。

(2 0) 1 0 重量 % ~ 1 5 重量 % の H_2O_2 と、2 5 重量 % ~ 5 0 重量 % の H_2SO_4 と、少なくとも 0 . 0 0 1 重量 % の前記界面活性剤と、を含む、項目 1 に記載の組成物。

(2 1) 基材を項目 2 0 に記載の組成物と接触させることを含む、エッチングプロセス。

(2 2) 前記アミノオキシドが、前記前駆体アミンを過酸化物で処理することによって調製される、項目 1 ~ 2 1 のいずれかに記載の組成物。

(2 3) 前記前駆体アミンが、下記式：

10

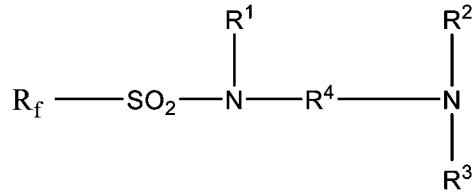
20

30

40

50

【化 4 3】



〔式中、 R_f は、ペルフルオロアルキル基であり、 R^1 、 R^2 、及び R^3 のそれぞれは、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルキル、アルコキシ、又はアリールであり、 R^4 は、1 個～20 個の炭素原子、好ましくは 2 個～8 個の炭素原子を有するアリーレン又はアルキレンであり、前記アルキル及びアルキレンは、環状又は非環式であってもよく、連結された窒素ヘテロ原子を任意に含有してもよい〕のものである、項目 22 に記載の組成物。

(24) 前記前駆体アミンが、酸化前に蒸留されている、項目 23 に記載の組成物。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

C 1 1 D	3/39 (2006.01)	C 1 1 D	3/04	
C 1 1 D	3/20 (2006.01)	C 1 1 D	3/39	
C 1 1 D	3/34 (2006.01)	C 1 1 D	3/20	
C 0 9 K	3/14 (2006.01)	C 1 1 D	3/34	
C 0 9 G	1/02 (2006.01)	C 0 9 K	3/14	5 5 0 Z
		C 0 9 G	1/02	

(74)代理人 100171701

弁理士 浅村 敬一

(72)発明者 サブ, パトリシア エム.

アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス
3 3 4 2 7, スリーエム センター

(72)発明者 ウンタイト, ニコラス エル.

アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス
3 3 4 2 7, スリーエム センター

(72)発明者 ケーレン, ジェイソン エム.

アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス
3 3 4 2 7, スリーエム センター

審査官 正山 旭

(56)参考文献

特表 2 0 0 7 - 5 2 6 9 4 4 (J P , A)
特表 2 0 0 6 - 5 0 5 6 6 7 (J P , A)
特表 2 0 1 9 - 5 1 9 8 0 4 (J P , A)
特表 2 0 0 6 - 5 0 5 6 6 8 (J P , A)
特開 2 0 0 7 - 1 0 6 9 5 8 (J P , A)
特開 2 0 2 0 - 0 5 5 7 8 3 (J P , A)
米国特許出願公開第 2 0 0 7 / 0 0 4 9 6 4 6 (U S , A 1)
米国特許出願公開第 2 0 0 4 / 0 0 8 9 8 4 0 (U S , A 1)
米国特許出願公開第 2 0 1 9 / 0 2 5 0 5 1 5 (U S , A 1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

H 0 1 L 2 1 / 3 0 4
H 0 1 L 2 1 / 3 0 6
C 1 1 D 1 7 / 0 8
C 1 1 D 1 / 7 5
C 1 1 D 3 / 0 4
C 1 1 D 3 / 3 9
C 1 1 D 3 / 2 0
C 1 1 D 3 / 3 4
C 0 9 K 3 / 1 4
C 0 9 G 1 / 0 2