

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97141611

※申請日期：97年10月29日

※IPC分類：

C11D 3/32 (2006.01)

C11D 7/32 (2006.01)

H01L 21/70 (2006.01)

B08B 3/08 (2006.01)

C11D 11/00 (2006.01)

B01J 7/00 (2006.01)

一、發明名稱：

(中) 純化含有醯胺肟之清潔溶液的方法及其用途

(英) Process of purification of amidoxime containing cleaning solutions and their use

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 依凱希科技公司
(英) EKC TECHNOLOGY, INC.

代表人：(中) 1. 李 威敏
(英) 1. LEE, WAI MUN

地址：(中) 美國加州海沃德貝林頓廣場2520號
(英) 2520 Barrington Court, Hayward, CA 94545, USA

國籍：(中英) 美國 U.S.A.

三、發明人：(共 2 人)

1. 姓名：(中) 李 威敏
(英) LEE, WAI MUN

國籍：(中) 美國
(英) U.S.A.

2. 姓名：(中) 陳 啓宇
(英) CHEN, CHARLES C.Y.

國籍：(中) 美國
(英) U.S.A.

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 美國 ; 2007/10/29 ; 61/000,727 有主張優先權

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97141611

※申請日期：97年10月29日

※IPC分類：

C11D 3/32 (2006.01)

C11D 7/32 (2006.01)

H01L 21/70 (2006.01)

B08B 3/08 (2006.01)

C11D 11/00 (2006.01)

B01J 7/00 (2006.01)

一、發明名稱：

(中) 純化含有醯胺肟之清潔溶液的方法及其用途

(英) Process of purification of amidoxime containing cleaning solutions and their use

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 依凱希科技公司
(英) EKC TECHNOLOGY, INC.

代表人：(中) 1. 李 威敏
(英) 1. LEE, WAI MUN

地址：(中) 美國加州海沃德貝林頓廣場2520號
(英) 2520 Barrington Court, Hayward, CA 94545, USA

國籍：(中英) 美國 U.S.A.

三、發明人：(共 2 人)

1. 姓名：(中) 李 威敏
(英) LEE, WAI MUN

國籍：(中) 美國
(英) U.S.A.

2. 姓名：(中) 陳 啓宇
(英) CHEN, CHARLES C.Y.

國籍：(中) 美國
(英) U.S.A.

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 美國 ; 2007/10/29 ; 61/000,727 有主張優先權

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明有關一種包含具有金屬低總濃度之醯胺肟化合物組成物及其使用及製造方法。

【先前技術】

許多醯胺肟化合物可藉由以丙烯腈將親核劑氰乙化，之後藉由與羥基胺反應轉化成醯胺肟而製得。親核劑可包括但不限於下列者：

- 含有一或多個 -OH 或 -SH 基團之化合物，諸如水、醇、酚、肟、硫化氫及硫醇；
- 含有一或多個 -NH-基團之化合物，例如氨、一級及二級胺、胍及醯胺；
- 具有與羰基相鄰之 -CH-、-CH₂-或 -CH₃ 基團的酮或醛；及
- 其中 -CH- 或 -CH₂- 基團係位於 -CO₂R、-CN 或 -CONH-基團之間的化合物，諸如丙二酸酯、丙二醯胺及氰基乙醯胺。

氰乙化過程通常需要強鹼作為觸媒。該等鹼最常為鹼金屬氫氧化物，例如氫氧化鋰、氫氧化鈉及氫氧化鉀。此等金屬又可在醯胺肟化合物溶液中存在成為雜質。醯胺肟化合物溶液存有該等金屬無法被接受使用於電子業(詳言之，半導體製程)及作為羥基胺游離鹼及其他自由基敏感性反應化學物質之安定劑。

含有一或多個不飽和基團之化學化合物具有極強之進行自由基聚合的傾向。該等化合物係用為聚合物之目標製備(例如藉由自由基聚合)的單體。同時，進行自由基聚合之強烈傾向目前是不需要之缺點，自發性自由基聚合可在不飽和化合物之儲存期間及在化學及/或物理處理期間(例如蒸餾或精餾)，尤其是在熱及/或光作用下進行。該等未受控制之自由基聚合呈現相當危險之情況且經常以爆炸方式進行。顯示包含不飽和化合物之混合物時，以未受控制方式形成之聚合物可例如沈積於蒸發器之表面上，在此處因高溫而使得形成聚合物之傾向增加，因而導致非期望之熱傳降低。所形成之聚合物亦可封阻精餾管柱內部，造成非期望之壓力降。最後，必須中斷精餾過程以移除已形成之聚合物。

自由基聚合通常由微量金屬雜質造成；極需要含有低金屬離子之鉗合劑可有效地作為自由基淬滅體，以抑制不需要之聚合反應。

現代電子裝置(諸如半導體組件)之製造在歷史上已使用薄膜沈積及蝕刻製程，以建構三維電路，一般使用鋁導體及二氧化矽(SiO_2)絕緣層。層間之互連係使用光學微影術、光阻圖型化及電漿蝕刻建構，產生貫穿二氧化矽絕緣層之連接孔的複雜且極小型圖型。製造某些半導體晶片可能需要數百個步驟，每個步驟各有嚴苛之要求。對於增加裝置性能連同微型化之固定需求造成現在轉變成銅導體及較佳絕緣(低-k介電)薄膜，諸如摻雜之二氧化矽、氟化或

多孔絕緣層。就 Al/SiO₂ 系統而言，蝕刻後清潔調配物依賴含有諸如脛基胺之化學物質或其他溶劑之調配物。然而，此等調配物因為高量金屬雜質而不符合較新現代晶片設計及建構材料之要求。

此外，期望業界找出更有效且環境友善之水性為主之清潔劑。例如，Lee 發現(揭示於美國專利申請案編號 61/000,727)醯胺肟化合物之稀水溶液係為極有效之鉗合劑，使用於現代半導體製程包括前段製程、後段製程、化學機械平坦化後清潔步驟及化學機械平坦化製程之漿液系統中之清潔應用。

現代半導體晶片中，諸如連通"介層孔"或孔洞之特徵為 60 奈米之量級或更小尺寸之直徑。建構半導體晶片之許多階段中的另一項要求是金屬(尤其是金屬離子)於清潔調配物中之水準必須限制於 ppb 濃度或 ppb 水準。留在基材表面中之殘留金屬污染物可造成不需要之導電路徑或改變組成，因此，改變各種薄膜層之電性能，導致符合嚴謹最終性能規格之微組合體的良率降低。半導體晶圓製造中，與晶圓接觸之任何處理材料或液體皆需要超低金屬雜質(ppb 水準)，以避免影響所製造之積體電路的電性質。

期望製得具有極低金屬濃度之醯胺肟化合物，作為半導體製程中使用之組成物的組份。

【發明內容】

是故，本發明有關包含具有所需極低金屬濃度之醯胺

脲化合物組成物。而且，本發明提供製備及使用該等組成物之方法。

詳言之，本發明提供一種清潔基材之方法，其包含使基材與包含一或多種醯胺脲化合物及一或多種金屬之組成物接觸，其中金屬總濃度係低於 1000 ppb 且組成物之任一個別金屬的濃度係低於 250 ppb。於一具體實施態樣中，該基材係為使用於半導體或電子裝置製程中之表面或結構。

另一具體實施態樣中，該基材係為完全或部分製造之電子裝置或處理設備之物件的表面或結構。另一具體實施態樣中，該基材係為金屬或以矽為主之材料的表面或結構。另一具體實施態樣中，該基材係為金屬插塞；金屬或金屬化合物疊層物；或一或多層金屬氮化物、金屬氧化物、金屬氮氧化物、含有除磷、硼或硫以外之原子或化合物的金屬合金。再一具體實施態樣中，該基材係為包含矽、矽氧化物、氮化物、氮氧化物、以除矽以外之原子或化合物諸如磷、硼、硫、碳、氟或鍍修飾之矽材料及其二或更多者之組合物的表面或結構。

於一具體實施態樣中，前述方法所使用之組成物可進一步包括約 1%至約 15 重量%之有機溶劑。該等有機溶劑可包括但不限於二甲基亞砷、丙二醇、N-甲基-2-吡咯啉酮或其混合物。

於一具體實施態樣中，本發明方法所使用之組成物可進一步包括酸、鹼、含氟化合物、鉗合劑或其二或更多種

之組合物。該酸可包括羧酸、磷酸或其混合物。該鹼可包括脛基胺、氫氧化四烷基銨、烷醇胺或其混合物。該含氟化合物可包括氟化銨、雙氟化銨或其混合物。該鉗合劑可包括兒茶酚、苯并三唑或其混合物。

本發明亦提供一種包含一或多種醯胺脲化合物及一或多種金屬之組成物，其中金屬總濃度係低於 1000 ppb 且組成物之任一個別金屬的濃度係低於 250 ppb。該一或多種金屬可選自鋁、鈣、鉻、銅、鐵、鉛、鎂、錳、鎳、鉀、鈉及鋅及其二或更多者之組合物。較佳，該組成物係為水溶液形式。

本發明另外提供一種製造包含一或多種醯胺脲化合物之超低金屬濃度組成物的方法，該方法包含以下步驟：

(a)提供一或多個其中包含至少一種強酸性陽離子樹脂之容器；

(b)使該樹脂與強酸流接觸以產生經酸處理之樹脂；

(c)以與強酸流動相同流動方向之去離子水流洗滌該樹脂，以產生實質上不含可溶性酸之樹脂；

(d)使該經酸處理且經洗滌之樹脂與和強酸流相反流向之進料組成物流接觸，該進料組成物包含有含醯胺脲之溶液及一或多種金屬，其中該金屬總濃度大於約 1000 ppb 且個別金屬濃度大於約 250 ppb，以產生經樹脂處理含有醯胺脲之溶液及用過之樹脂；及

(e)分離且回收該經樹脂處理含有醯胺脲之溶液以形成組成物，其中該組成物之金屬總濃度低於 1000 ppb 且組

成物之任一個別金屬的濃度係低於 250 ppb。

應明瞭前文整體描述及下文詳述皆僅供例示及說明，用以提供所申請之發明的進一步說明。

發明之詳細說明

本發明所使用之商標係以大寫表示。

本發明所使用之術語“金屬總濃度”係表示特定金屬所分析之金屬總濃度，包括離子及非離子形式。本發明所使用之術語“個別金屬濃度”係表示個別金屬所分析之金屬濃度，包括離子及非離子形式。

本發明所使用之術語“去離子水”或“DI 水”係表示電阻係數 $>15 \text{ M ohm}$ 且較佳 $>17 \text{ M ohm}$ 之純水。電阻係數測量採用電導係數/電阻係數探針，諸如 NIST-可示蹤 VWR International(West Chester, Pa., USA)製造之 Digital Conductivity Meter, No. 23226-501。適於進行本發明之 DI 水經常得自“即用型”單元，諸如購自 Barnstead-Thermolyne(Dubuque, Iowa, USA)之 Sybron-Barnstead “NANOPURE II”單元。

本發明一部分有關一種組成物，其包含醯胺脲化合物及一或多種金屬，金屬濃度係低於該組成物之約 1000 ppb，較佳低於約 500 ppb。於一具體實施態樣中，個別金屬濃度係低於該組成物之約 250 ppb，較佳低於約 150 ppb，且更佳低於約 100 ppb。

存在於該等組成物中之金屬係微量金屬雜質，如下文

所詳細討論，有害於使用該等組成物的大部分應用。於一特定組成物中，該金屬係為由鈉、鎂、鋁、鉀、鈣、鐵、鎳及鋅所組成之群的成員及其二或更多者之組合物。此組成物包含醯胺肟化合物，鈉、鎂、鋁、鉀、鈣、鐵、鎳及鋅之濃度低於該組成物之 200 且較佳低於 100 ppb。本發明組成物之各種應用中，預期對整體金屬及個別金屬之特定要求改變。例如，使用於以銅為主之系統中時，用以降低銅濃度之特定要求實質上較不嚴苛。

該等低金屬總濃度醯胺肟化合物一即，包含一或多種金屬之醯胺肟化合物，其中該金屬總濃度係低於約 1000 ppb 且其中個別金屬濃度係低於約 250 ppb—於本發明稱為“電子級”或“半導體級”濕式化學物質，適於作為數種清潔及表面製備化學物質之組份，例如作為蝕刻後清潔調配物之組份。實際金屬總濃度及個別金屬之濃度視醯胺肟化合物組成物之最終用途而改變。因此，對特定應用而言，“電子級”或“半導體級”醯胺肟化合物可能需要金屬總濃度低於 500 ppb 且個別金屬濃度低於 100 ppb。該等調配物可達到例如經蝕刻“介層孔”或孔洞之可信清潔。

另一具體實施態樣中，本發明包含一種包含醯胺肟化合物及一或多種金屬之組成物，其中該金屬總濃度係低於該組成物之約 200 ppb，較佳低於約 150 ppb 且更佳低於約 100 ppb。個別金屬濃度係低於該組成物之約 100 ppb，較佳低於約 50 ppb，且更佳低於約 25 ppb。

通常所有已知之水溶性醯胺肟化合物可適用於本發明

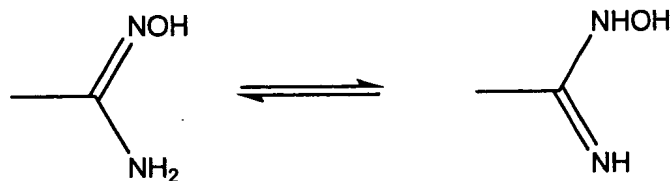
組成物及方法。特別重要的是可使用於半導體工業之醯胺脲化合物，諸如例如選自以下實例者。此等例示醯胺脲化合物亦包括其合成之反應路徑。

命名係使用 CambridgeSoft, MA 之 ChemBioDraw Ultra 自化學結構轉換成其對應之化學名稱。若為來自山梨糖醇之反應的產物，則氰乙基化山梨糖醇係由其 CAS# [2465-92-1] 給定為 1,2,3,4,5,6-六-O-(2-氰基乙基)己糖醇，化學式為 $C_{24}H_{32}N_6O_6$ ，而對應之醯胺脲化合物為 1,2,3,4,5,6-六-O-[3-(羥基胺基)-3-亞胺丙基己糖醇，CAS# [950752-25-7]。

縮寫

異丙醇	iPrOH
乙醇	EtOH
毫莫耳	mmole
當量	eq
乙酸乙酯	EtOAc
百萬分之份數	ppm
十億分之份數	ppb
甲醇	MeOH
克	g
乙醚	Et ₂ O
鹽酸	HCl
沸點	Bp
熔點	Mp
室溫	Rt, RT
分解	Dec
氫氧化四甲基銨	TMAH
氫氧化三甲基苄基銨(於 MeOH 中 40%)	Triton B,
乙二胺四甲酸	EDTA
二氯甲烷	CH ₂ Cl ₂
催化	Cat

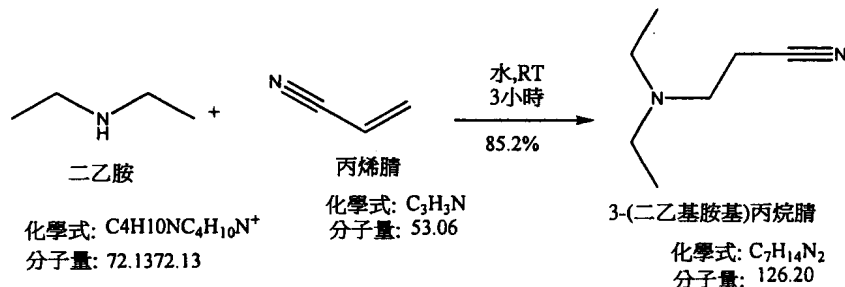
就本發明之目的而言，醯胺肟係為含有以下互變異構原子基團之化合物：



本發明提供始自腈及氰乙化之腈化合物之醯胺肟化合物例示合成。所有玻璃製品，包括玻璃刮勺，使用前皆以 5% HNO₃ 接著以去離子水淋洗。程序中使用去離子水。

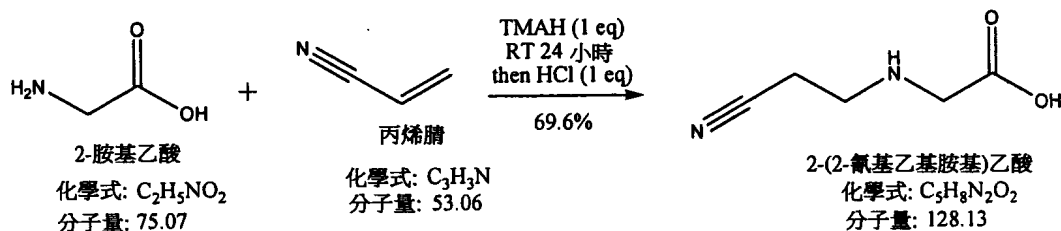
製造醯胺肟化合物類之腈前驅物的反應

二乙基胺辛(diethylaminexine)之氰乙化



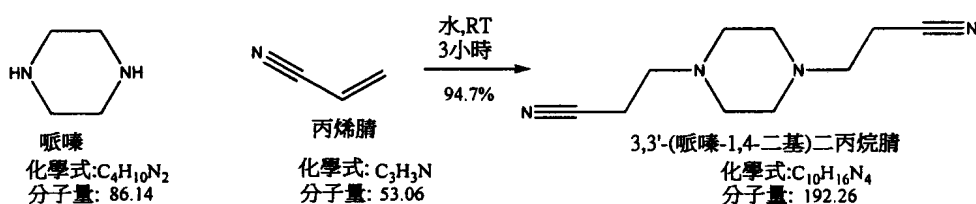
二乙基胺(1 克，13.67 毫莫耳)及丙烯腈(0.798 克，15 毫莫耳，1.1 當量)於水(10 厘米³)中之溶液於室溫攪拌 3 小時，之後混合物以二氯甲烷萃取(2×50 厘米³)。有機萃取液於減壓下蒸發，產生純氰乙基化之化合物 3-(二乙基胺基)丙烷腈(1.47 克，85.2%)的油狀物。

甘胺酸之單氰乙化



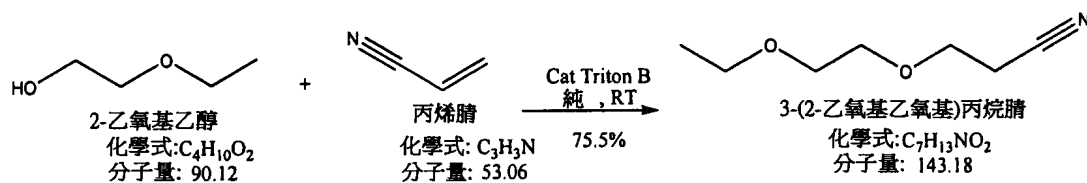
甘胺酸 (5 克, 67 毫莫耳) 懸浮於水 (10 厘米³) 中且緩緩添加 TMAH (於水中 25%, 24.3 克, 67 毫莫耳), 以冰浴將溫度保持於 30°C。混合物隨之冷卻至 10°C 且添加丙烯腈 (3.89 克, 73 毫莫耳)。混合物攪拌隔夜, 且使之緩緩溫至室溫。混合物隨之以 HCl 中和 (6M, 11.1 厘米³), 濃縮成 15 厘米³ 且以 EtOH 稀釋至 100 厘米³。過濾收集沉澱之固體, 溶解於熱水中 (6 厘米³) 且以 EtOH 再沉澱 (13 厘米³), 產生 2-(2-氰基乙基氨基)乙酸 (5.94 克, 69.6%) 之白色固體, mp 192°C (lit mp $190-191^{\circ}\text{C}$)。

哌嗪辛 (piperazinexine) 之氰乙化



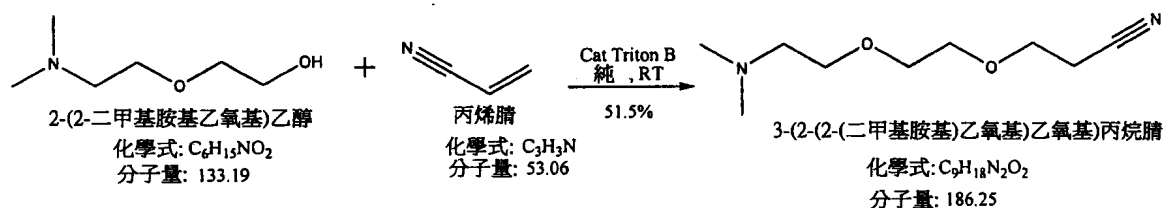
哌嗪 (1 克, 11.6 毫莫耳) 及丙烯腈 (1.6 克, 30.16 毫莫耳, 2.6 當量) 於水 (10 厘米³) 中之溶液於室溫攪拌 5 小時, 之後混合物以二氯甲烷萃取 (2×50 厘米³)。有機萃取液於減壓下蒸發, 產生純雙重氰乙基化之化合物 3,3'-(哌嗪-1,4-二基)二丙烷腈 (2.14 克, 94.7%) 之白色固體, mp $66-67^{\circ}\text{C}$ 。

2-乙氧基乙醇之氰乙化



於 2-乙氧基乙醇 (1 克, 11.1 毫莫耳) 及 Triton B (於 MeOH 中 40%, 0.138 克, 0.33 毫莫耳) 之經冰水冷卻之混合物中添加丙烯腈 (0.618 克, 11.6 毫莫耳)。混合物於室溫攪拌 24 小時。隨之以 0.1 M HCl 中和 (3.3 厘米³) 且以 CH₂Cl₂ 萃取 (2×10 厘米³)。萃取液於減壓下濃縮且殘留物進行 Kugelrohr 蒸餾, 產生產物 3-(2-乙氧基乙氧基)丙烷腈 (1.20 克, 75.5%) 之無色油, bp 100-130°C/20 托耳。

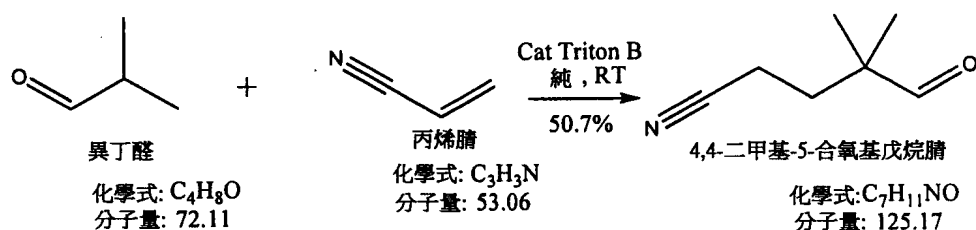
2-(2-二甲基胺基乙氧基)乙醇之氰乙化



於 2-(2-二甲基胺基乙氧基)乙醇 (1 克, 7.5 毫莫耳) 及 Triton B (於 MeOH 中 40%, 0.094 克, 0.225 毫莫耳) 之經冰水冷卻之混合物中添加丙烯腈 (0.418 克, 7.9 毫莫耳) 且混合物於室溫攪拌 24 小時。隨之以 0.1 M HCl 中和 (2.3 厘米³) 且以 CH₂Cl₂ 萃取 (2×10 厘米³)。萃取液於減壓下濃縮且殘留物藉管柱層析純化 (二氧化矽, Et₂O, 10% CH₂Cl₂, 0-

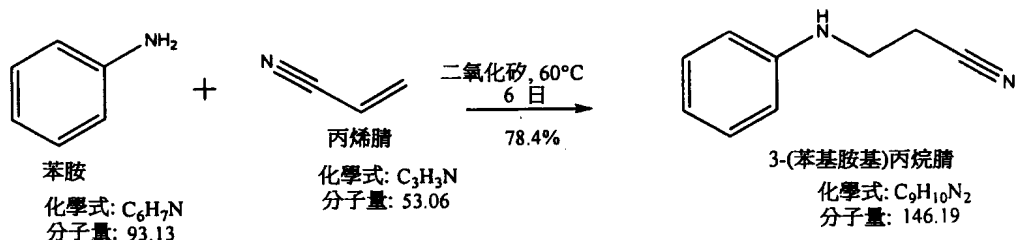
10% EtOH)，產生 3-(2-(2-(二甲基氨基)乙氧基)乙氧基)丙烷腈之油。

異丁醛之氰乙化



異丁醛 (1 克, 13.9 毫莫耳) 及 丙烯腈 (0.81 克, 15 毫莫耳) 充分混合且以冰浴冷卻。添加 Triton B (於 MeOH 中 40%, 0.58 克, 1.4 毫莫耳)。混合物於室溫攪拌隔夜。隨之以 0.1 M HCl 中和 (14 厘米³) 且以 CH₂Cl₂ 萃取 (100 厘米³)。萃取液於減壓下濃縮且殘留物進行 Kugelrohr 蒸餾，產生 4,4-二甲基-5-合氧基戊烷腈 (0.8 克, 50.7%) 的油狀物，bp 125-130°C/20 托耳。

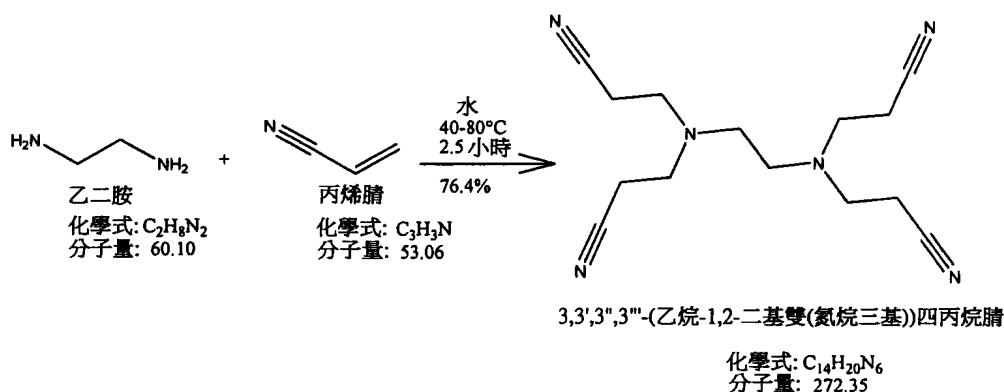
苯胺之氰乙化



藉由於真空中加熱至 100°C 以上且隨之於氮下冷卻至室溫而將二氧化矽活化。在經活化二氧化矽 (10 克) 上吸收苯胺 (1.86 克, 20 毫莫耳) 及 丙烯腈 (2.65 克, 50 毫莫耳) 且緊緊蓋上燒瓶。內容物隨後於 60°C 以磁性攪拌器攪拌 6 日。之後

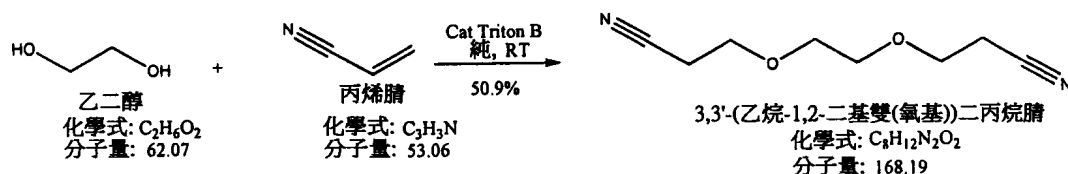
，混合物冷卻至室溫且以 MeOH 萃取。將萃取液蒸乾且殘留物於高度真空下進行 Kugelrohr 蒸餾，產生產物 3-(苯基胺基)丙烷腈(2.29 克，78.4%)的油狀物，其於放置時結晶；bp 120-150°C/1-2 托耳(lit bp 120°C/1 托耳)、mp 50.5-52.5°C。

乙二胺之氰乙化



於 40°C 下以 30 分鐘將丙烯腈(110 克，137 厘米³，2.08 莫耳)添加至乙二胺(25 克，27.8 厘米³，0.416 莫耳)及水(294 厘米³)的劇烈攪拌混合物中。添加期間，需以 25°C 水浴冷卻混合物，以使溫度保持於 40°C。混合物隨後於 40°C 攪拌額外 2 小時且於 80°C 2 小時。蒸除過量丙烯腈及一半之水，殘留物在冷卻至室溫時產生白色固體，其自 MeOH-水(9:1)再結晶，產生純產物 3,3',3'',3'''-(乙烷-1,2-二基雙(氮烷三基))四丙烷腈(86.6 克，76.4%)之白色結晶，mp 63-65°C。

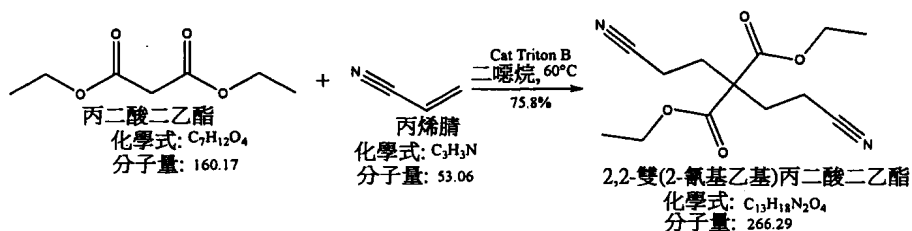
乙二醇之氰乙化



小規模：乙二醇(1 克，16.1 毫莫耳)與 Triton B(於 MeOH 中 40%，0.22 克，0.53 毫莫耳)混合且於冰浴中冷卻，在此同時添加丙烯腈(1.71 克，32.2 毫莫耳)。混合物於室溫攪拌 60 小時，之後以 0.1 M HCl 中和(0.6 厘米³)且以 CH₂Cl₂ 萃取(80 厘米³)。萃取液於減壓下濃縮且殘留物進行 Kugelrohr 蒸餾，產生 3,3'-(乙烷-1,2-二基雙(氧基))二丙烷腈(1.08 克，39.9%)之淺色油，bp 150-170°C/20 托耳。

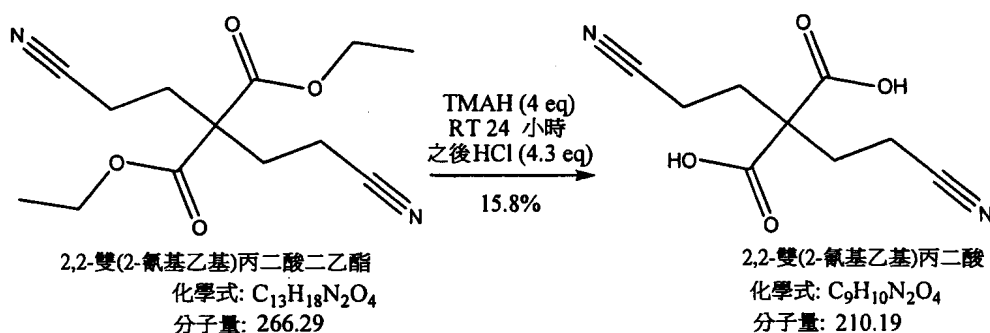
大規模：乙二醇(32.9 克，0.53 莫耳)與 Triton B(於 MeOH 中 40%，2.22 克，5.3 毫莫耳)混合且於冰浴中冷卻，在此同時添加丙烯腈(76.2 克，1.44 莫耳)。混合物緩緩溫至室溫且攪拌 60 小時，之後以 0.1 M HCl 中和(50 厘米³)且以 CH₂Cl₂ 萃取(300 厘米³)。萃取液流經二氧化矽柱塞三次，以減輕棕色，產生 86 克(最大產量)產物之琥珀色油，¹H-NMR 測純，含 10 克水(總重 96 克，水量藉 ¹H NMR 積分大小計算)。

丙二酸二乙酯之氰乙化



丙二酸二乙酯(1克, 6.2毫莫耳)及 Triton B(於 MeOH 中 40%, 0.13克, 0.31毫莫耳)於二噁烷(1.2厘米³)中之溶液中逐滴添加丙烯腈(0.658克, 12.4毫莫耳)且混合物於 60°C 攪拌隔夜。混合物隨之冷卻至室溫且以 0.1 M HCl 中和(3厘米³)並倒至冰水中(10厘米³)。結晶於 30分鐘期間沉澱。過濾收集此等物質且自 EtOH 再結晶(於冷凍器中冷卻後濾出), 產生 2,2-雙(2-氰基乙基)丙二酸二乙酯(1.25克, 75.8%)之白色固體, mp 62.2-63.5°C。

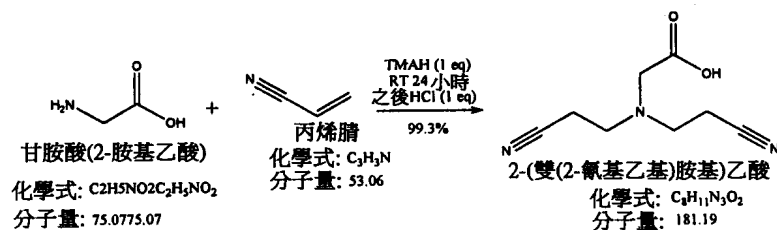
2,2-雙(2-氰基乙基)丙二酸二乙酯之水解



於室溫將 2,2-雙(2-氰基乙基)丙二酸二乙酯(2克, 7.51毫莫耳)添加至 TMAH(於水中 25%, 10.95克, 30.04毫莫耳)。混合物攪拌 24 小時, 隨之冷卻至 0°C。添加 12M HCl(2.69厘米³, 32.1毫莫耳)及冰(3克)之混合物, 混

合物以 CH_2Cl_2 萃取 (5×50 厘米³)。萃取液於真空下蒸發，產生 2,2-雙(2-氰基乙基)丙二酸 (0.25 克，15.8%) 之無色極黏稠油 (點燃分解 158°C)。

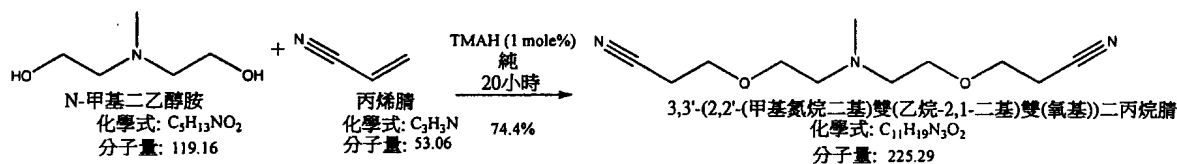
甘胺酸產生 2-(雙(2-氰基乙基)胺基)乙酸之二氰乙化



甘胺酸 (5 克，67 毫莫耳) 懸浮於水 (10 厘米³) 中且緩緩添加 TMAH (於水中 25%，24.3 克，67 毫莫耳)，以冰浴將溫度保持於 $<30^\circ\text{C}$ 。混合物隨之冷卻至 10°C 且添加丙烯腈 (7.78 克，146 毫莫耳)。混合物攪拌隔夜，且使之緩緩溫至室溫。隨後使用回流冷凝器於 50°C 加熱 2 小時。以冰冷卻之後，混合物以 HCl 中和 (6M，11.1 厘米³) 且濃縮成黏稠油。此物溶解於丙酮 (100 厘米³) 且濾除 NMe_4Cl 。濾液於減壓下濃縮，產生油，其再以丙酮 (100 厘米³) 處理一次且濾除更多 NMe_4Cl 。濾液濃縮產生 2-(雙(2-氰基乙基)胺基)乙酸 (11.99 克，99.3%) 之無色黏稠油，其於室溫結晶一週，產生固體產物，mp 73°C (lit mp $77.8-78.8^\circ\text{C}$)。雙重 ^{13}C 信號指出於 CDCl_3 溶液中之部分兩性離子形式。

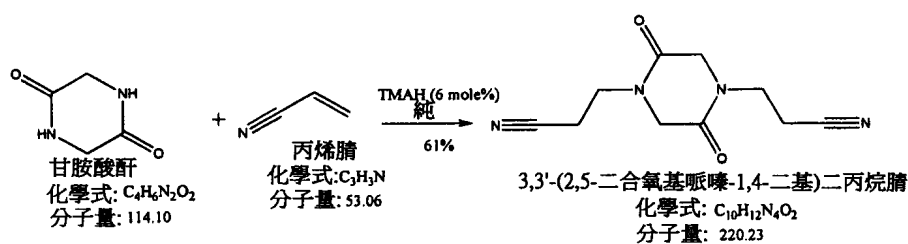
當文獻方法中使用 NaOH 時，所形成之 NaCl 較易去除，而僅需一次丙酮處理。

N-甲基二乙醇胺產生 3,3'-(2,2'-(甲基氮烷二基)雙(乙烷-2,1-二基)雙(氧基))二丙烷腈之二氰乙化



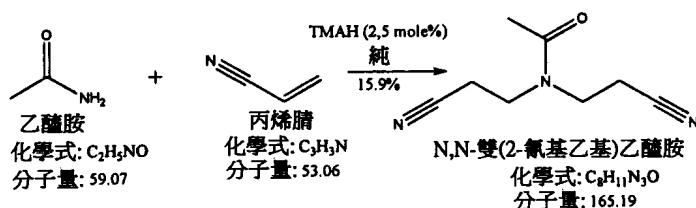
N-甲基二乙醇胺 (2 克, 17 毫莫耳) 及 丙烯腈 (2.33 克, 42 毫莫耳) 之冷卻攪拌混合物中添加 TMAH (於水中 25%, 0.25 厘米³, 0.254 克, 7 毫莫耳)。混合物隨之攪拌隔夜, 且使之緩緩溫至室溫。隨之使用 Et₂O 及 CH₂Cl₂ 之混合物 (1:1, 250 厘米³) 經二氧化矽過濾, 濾液於減壓下蒸發, 產生 3,3'-(2,2'-(甲基氮烷二基)雙(乙烷-2,1-二基)雙(氧基))二丙烷腈 (2.85 克, 74.4%) 之無色油。

甘胺酸酐之二氰乙化



甘胺酸酐 (2 克, 17.5 毫莫耳) 於 0°C 與 丙烯腈 (2.015 克, 38 毫莫耳) 混合, 添加 TMAH (於水中 25%, 0.1 厘米³, 0.1 克, 2.7 毫莫耳)。混合物隨之攪拌隔夜, 使之緩緩溫至室溫。所形成之固體自 EtOH 再結晶, 產生 3,3'-(2,5-二合氧基哌嗪-1,4-二基)二丙烷腈 (2.35 克, 61%) 之白色固體, mp 171-173°C (lit mp 166°C)。

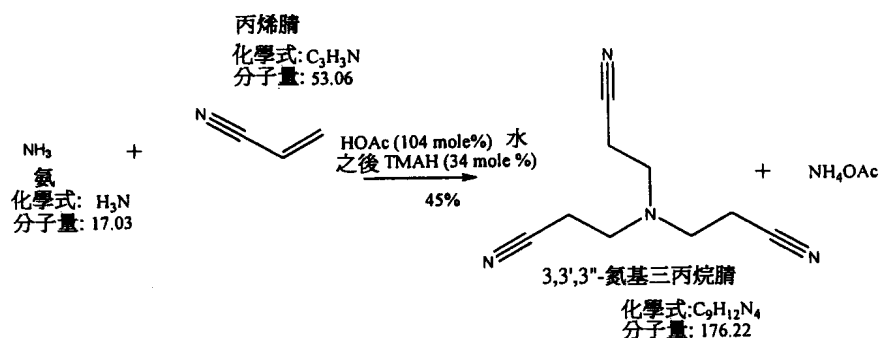
乙醯胺之 N,N-二氰乙化



乙醯胺 (2 克, 33.9 毫莫耳) 於 0°C 與 丙烯腈 (2.26 克, 42.7 毫莫耳) 混合, 添加 TMAH (於水中 25%, 0.06 厘米³, 0.06 克, 1.7 毫莫耳)。混合物隨之攪拌隔夜, 使之緩緩溫至室溫。混合物借助 Et₂O/CH₂Cl₂ (200 厘米³) 經二氧化矽墊過濾且濾液於減壓下濃縮。產物於 Kugelrohr 中旋轉在 150°C/2 mmHg 加熱, 以移除副產物, 產生 N,N-雙(2-氰基乙基)乙醯胺 (0.89 克, 15.9%) 之黏稠油。

醯胺中之 N-取代基因為醯胺旋轉而非等效。

氨之三氰乙化

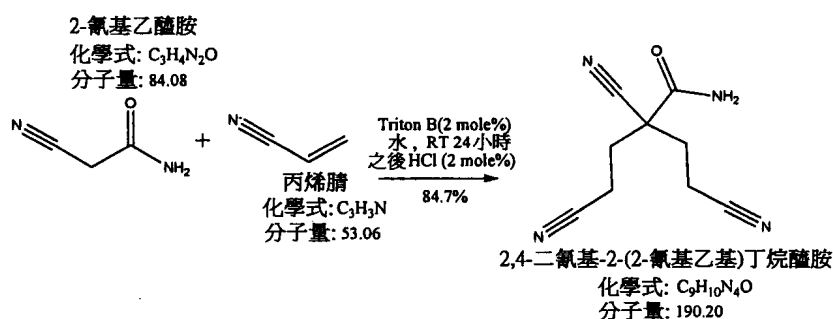


氨 (aq 35%, 4.29, 88 毫莫耳) 逐滴添加至於水 (9.75 厘米³) 中之冰冷 AcOH (5.5 克, 91.6 毫莫耳) 中, 接著 丙烯腈 (4.65 克, 87.6 毫莫耳)。混合物於回流下攪拌 3 日, 之後以冰冷卻, 添加 aq TMAH (於水中 25%, 10.94 克, 30 毫莫耳)。混合物保持以冰冷卻歷經 1 小時。過濾收集所形

成之結晶且以水洗滌。產物於高度真空中乾燥，產生 3,3',3''-氮基三丙烷腈 (2.36 克，45.8%) 之白色固體，mp 59-61°C (lit mp 59°C)。

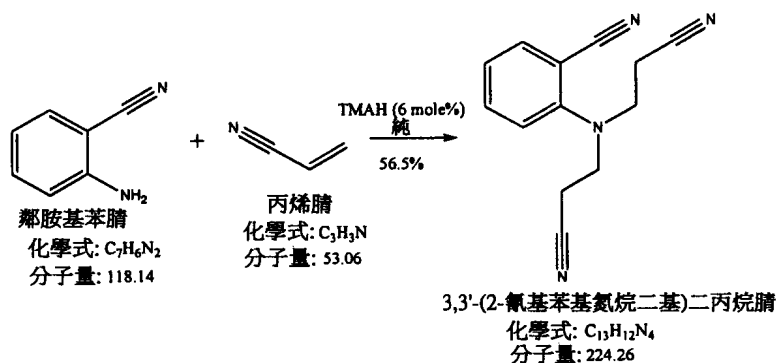
使用 NaOH 中和反應時 (文獻方法)，產率更高，54.4%

氰基乙醯胺之二氰乙化



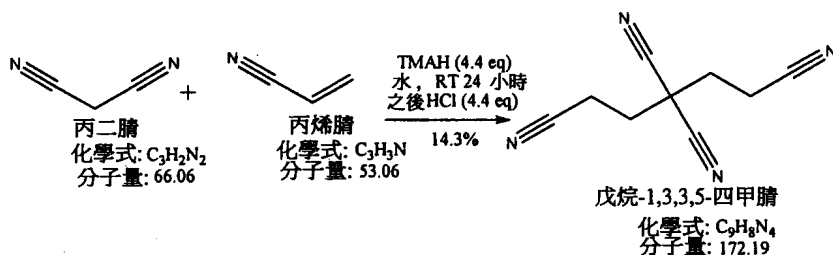
氰基乙醯胺 (2.52 克，29.7 毫莫耳) 及 Triton B (於 MeOH 中 40%，0.3 克，0.7 毫莫耳) 於水 (5 厘米³) 中之攪拌混合物於冷卻下以 30 分鐘添加丙烯腈 (3.18 克，59.9 毫莫耳)。混合物隨之於室溫攪拌 30 分鐘且隨之放置 1 小時。添加 EtOH (20 克) 及 1M HCl (0.7 厘米³)，且混合物加熱直至所有固體溶解。冷卻至室溫產生結晶，其經過濾收集且自 EtOH 再結晶，產生 2,4-二氰基-2-(2-氰基乙基)丁烷醯胺 (4.8 克，84.7%) 之淺黃色固體，mp 118-120°C (lit mp 118°C)。

鄰氨基苯腈之 N,N-二氰乙化



鄰氨基苯腈 (2 克, 16.9 毫莫耳) 於 0°C 與丙烯腈 (2.015 克, 38 毫莫耳) 混合, 添加 TMAH (於水中 25%, 0.1 厘米³, 0.1 克, 2.7 毫莫耳)。混合物隨之攪拌隔夜, 使之緩緩溫至室溫。產物溶解於 CH_2Cl_2 且使用 Et_2O 及 CH_2Cl_2 混合物 (1:1, 250 厘米³) 經二氧化矽過濾。將濾液蒸乾, 固體產物自 EtOH 再結晶 (5 厘米³), 產生 3,3'-(2-氰基苯基氮烷二基)二丙烷腈 (2.14 克, 56.5%) 之灰白色固體, mp $79-82^\circ\text{C}$ 。

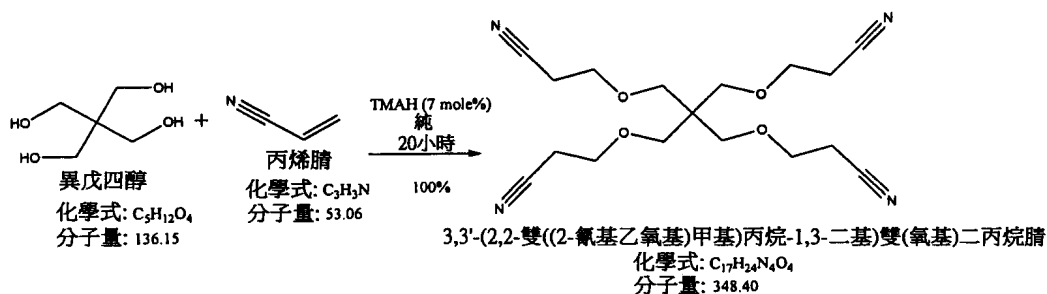
丙二腈之二氰乙化



丙二腈 (5 克, 75.7 毫莫耳) 溶解於二噁烷 (10 厘米³), 接著三甲基苄基氫氧化銨 (Triton B, 於 MeOH 中 40%, 1.38 克, 3.3 毫莫耳)。將混合物冷卻, 此同時添加丙烯腈 (8.3 克, 156 毫莫耳)。混合物攪拌隔夜, 使之緩緩溫至室

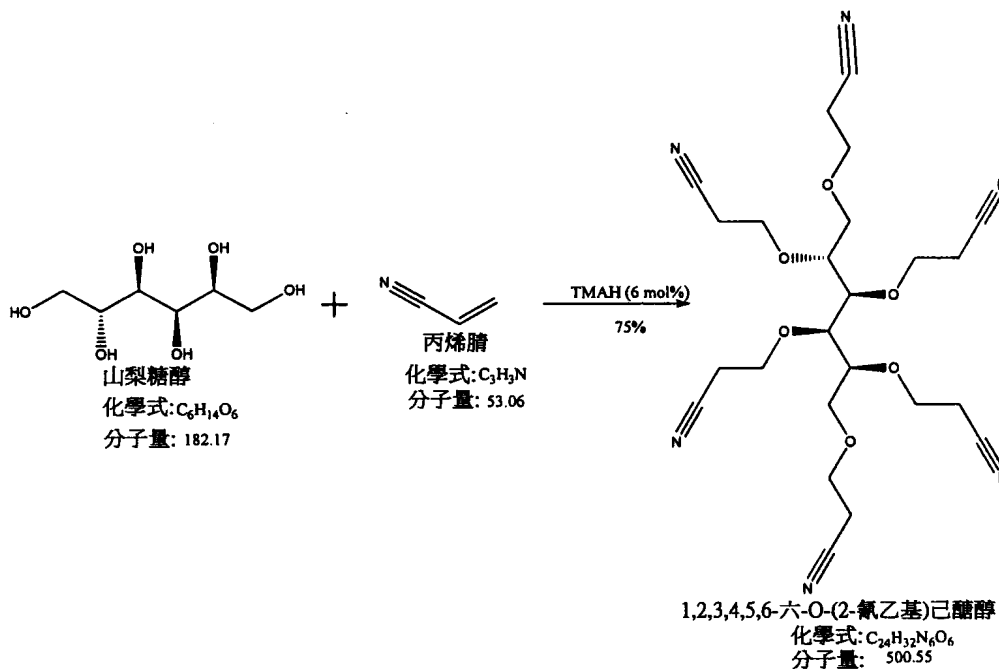
溫。隨之以 HCl 中和 (1 M, 3.3 厘米³) 且倒入冰水內。混合物以 CH₂Cl₂ 萃取 (200 厘米³) 且萃取液於減壓下蒸發。產物藉管柱層析純化 (二氧化矽, 1:1 EtOAc-石油) 接著再結晶, 產生 1,3,3,5-四甲腈 (1.86 克, 14.3%), mp 90-92 °C (lit mp 92 °C)。

異戊四醇之四氰乙化



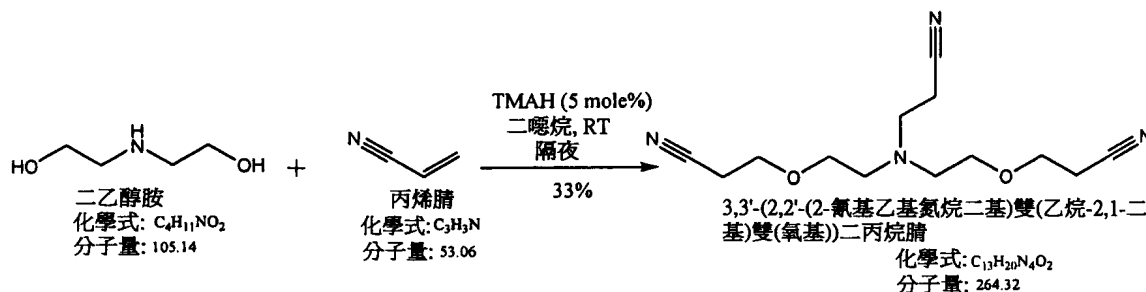
異戊四醇 (2 克, 14.7 毫莫耳) 與丙烯腈 (5 厘米³, 4.03 克, 76 毫莫耳) 混合且將混合物於冰浴中冷卻, 此同時添加氫氧化四甲基銨 (=TMAH, 於水中 25%, 0.25 厘米³, 0.254 克, 7 毫莫耳)。混合物隨之於室溫攪拌 20 小時。反應時間後, 混合物使用 Et₂O 及 CH₂Cl₂ 混合物 (1:1, 250 厘米³) 經二氧化矽過濾, 濾液於減壓下蒸發, 產生 3,3'-(2,2-雙((2-氰基乙氧基)甲基)丙烷-1,3-二基)雙(氧基)二丙烷腈 (5.12 克, 100%) 之無色油。

山梨糖醇之六氰乙化



山梨糖醇 (2 克, 11 毫莫耳) 與丙烯腈 (7 厘米³, 5.64 克, 106 毫莫耳) 混合且將混合物於冰浴中冷卻, 此同時添加氫氧化四甲基銨 (=TMAH, 於水中 25%, 0.25 厘米³, 0.254 克, 7 毫莫耳)。混合物隨之於室溫攪拌 48 小時, 在 24 小時後添加另一份 0.25 厘米³之 TMAH。反應時間後, 混合物 Et₂O 及 CH₂Cl₂ 混合物 (1:1, 250 厘米³) 經二氧化矽過濾使用, 且濾液於減壓下蒸發, 產生完全氰乙基化產物 (4.12 克, 75%) 之無色油。

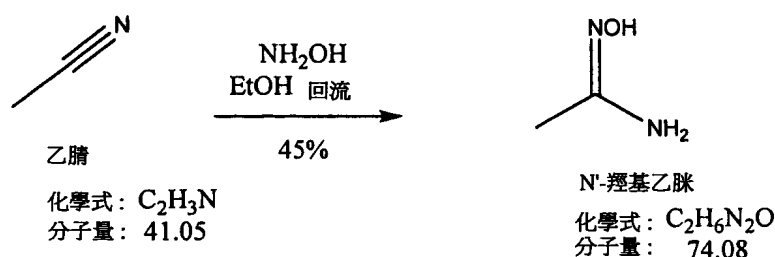
二乙醇胺產生 3,3'-(2,2'-(2-氰基乙基氮烷二基)雙(乙烷-2,1-二基)雙(氧基))二丙烷腈之三氰乙化



二乙醇胺 (2 克, 19 毫莫耳) 及 TMAH (於水中 25%, 0.34 厘米³, 0.35 克, 9.5 毫莫耳) 於二噁烷 (5 厘米³) 中之冰冷攪拌溶液逐滴添加丙烯腈 (3.53 克, 66.1 毫莫耳)。混合物隨之攪拌隔夜, 且使之溫至室溫。添加更多丙烯腈 (1.51 克, 28 毫莫耳) 及 TMAH (0.25 厘米³, 7 毫莫耳) 且持續攪拌額外 24 h。粗製混合物經二氧化矽墊過濾 (Et₂O/CH₂Cl₂ 作為溶離劑) 並蒸發以移除二噁烷。殘留物藉管柱層析純化 (二氧化矽, Et₂O 以移除雜質, 接著 EtOAc 以溶離產物), 產生 3,3'-(2,2'-(2-氰基乙基氮烷二基)雙(乙烷-2,1-二基)雙(氧基))二丙烷腈 (1.67 克, 33%) 的油狀物。

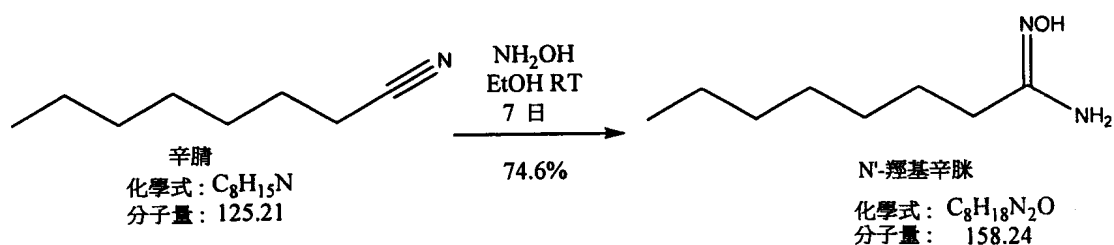
製造醯胺脒化合物類之反應

乙腈產生 N'-羥基乙脒之反應



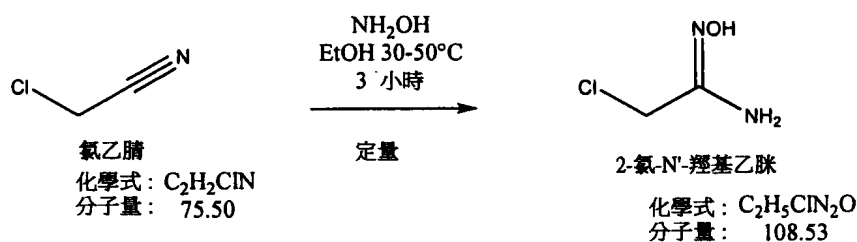
乙腈 (0.78 克, 19 毫莫耳) 及 羥基胺 (於水中 50%, 4.65 厘米³, 5.02 克, 76 毫莫耳, 4 當量) 於 EtOH (100 厘米³) 中之溶液於回流下攪拌 1 小時, 之後於減壓下移除溶劑且殘留物自 iPrOH 再結晶, 產生產物 N'-羥基乙脒 (0.63 克, 45%) 之固體, mp 134.5-136.5°C。

辛腈產生 N'-羥基辛脒之反應



辛腈 (1 克, 7.99 毫莫耳) 及 羥基胺 (於水中 50%, 0.74 厘米³, 0.79 克, 12 毫莫耳, 1.5 當量) 於 EtOH (1 厘米³) 中於室溫攪拌 7 日。隨之添加水 (10 厘米³)。此導致結晶沉澱, 過濾收集此等物質且於高度真空線中乾燥, 產生產物 N'-羥基辛脒 (0.94 克, 74.6%) 之白色固體, mp 73-75°C。

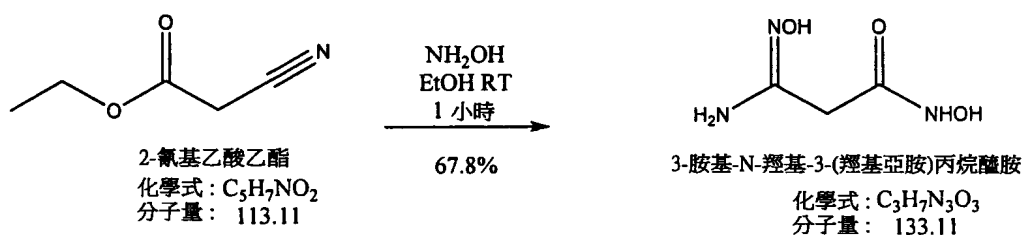
氯乙腈產生 2-氯-N'-羥基乙脒之反應



氯乙腈 (1 克, 13 毫莫耳) 及 羥基胺 (於水中 50%, 0.89 厘米³, 0.96 克, 14.6 毫莫耳, 1.1 當量) 於 EtOH (1 厘米³)

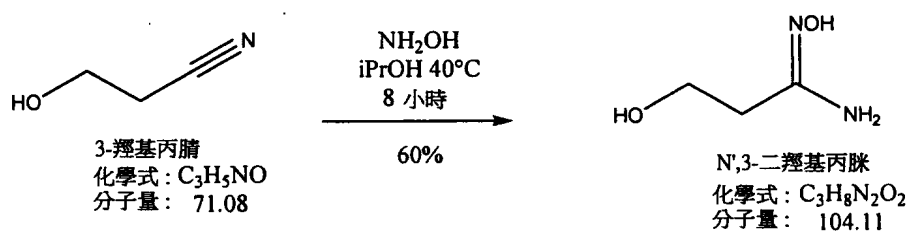
中於 30 至 50°C 攪拌 30 分鐘。混合物隨之以 Et₂O 萃取 (3x 50 厘米³)。萃取液於減壓下蒸發，產生產物 2-氯-N'-羥基乙脒 (0.81 克，57.4%) 之黃色固體，mp 79-80° C。

2-氰基乙酸乙酯產生 3-胺基-N-羥基-3-(羥基亞胺)丙烷醯胺之反應



使氰基乙酸乙酯 (1 克，8.84 毫莫耳) 及羥基胺 (於水中 50%，1.19 厘米³，1.29 克，19.4 毫莫耳，2.2 當量) 於 EtOH (1 厘米³) 中於室溫在隨意迴旋下放置 1 小時。所形成之結晶過濾收集且於高度真空線中乾燥，產生無色固體，3-胺基-N-羥基-3-(羥基亞胺)丙烷醯胺，mp 158°C (分解) (lit mp 150°C)。

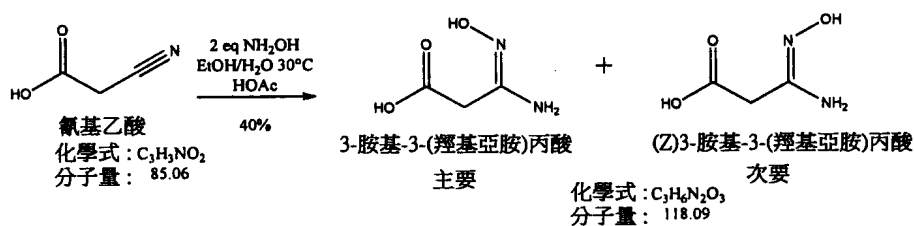
3-羥基丙腈產生 N',3-二羥基丙脒之反應



3-羥基丙腈及羥基胺之等莫耳混合物於攪拌下加熱至 40°C 歷經 8 小時。使溶液放置隔夜產生稍為灰白色之細沉

澱物。濾出沉澱之固體且以 $iPrOH$ 洗滌，乾燥成純的白色細結晶固體 $N',3$ -二羥基丙脒 mp $94^{\circ}C$ 。

2-氰基乙酸產生 3-胺基-3-(羥基亞胺)丙酸異構物之反應

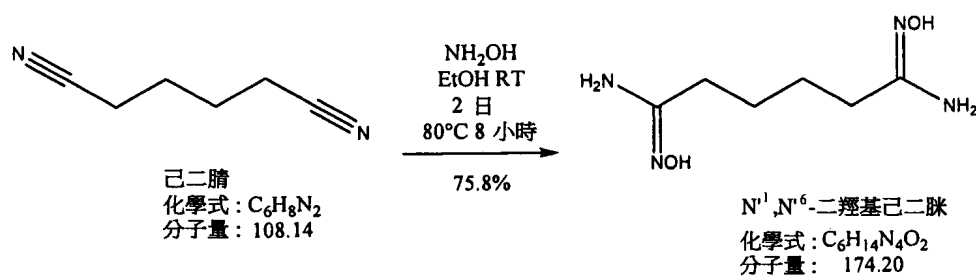


氰基乙酸 (1 克，11.8 毫莫耳) 溶解於 $EtOH$ (10 厘米³) 且添加羥基胺 (於水中 50%， 0.79 厘米³， 0.85 克， 12.9 毫莫耳， 1.1 當量)。混合物於 $40^{\circ}C$ 溫熱 30 分鐘，濾出所形成之結晶 (氰酸乙酸羥基胺) 且溶解於水 (5 厘米³)。添加額外羥基胺 (於水中 50%， 0.79 厘米³， 0.85 克， 12.9 毫莫耳， 1.1 當量) 且混合物於室溫攪拌隔夜。添加乙酸 (3 厘米³) 且混合物放置數小時。濾出沉澱之固體且於高度真空線中乾燥，產生產物 3-胺基-3-(羥基亞胺)丙酸 (0.56 克，40%) 之白色固體， mp $136.5^{\circ}C$ (lit $144^{\circ}C$) 之兩異構物。

產物使用 FTIR 及 NMR 特性分析如下： ν max (KBr)/ cm^{-1} 3500-3000(br)、3188, 2764, 1691, 1551, 1395, 1356, 1265 及 1076； δ H (300 MHz；DMSO- d_6 ；Me $_4$ Si) 10.0-9.0(br, NOH 及 COOH)、5.47(2 H, br s, NH $_2$) 及 2.93(2 H, s, CH $_2$)； δ C (75 MHz；DMSO- d_6 ；Me $_4$ Si) 170.5(COOH 次要異構物)，170.2(COOH 主要異構物)，

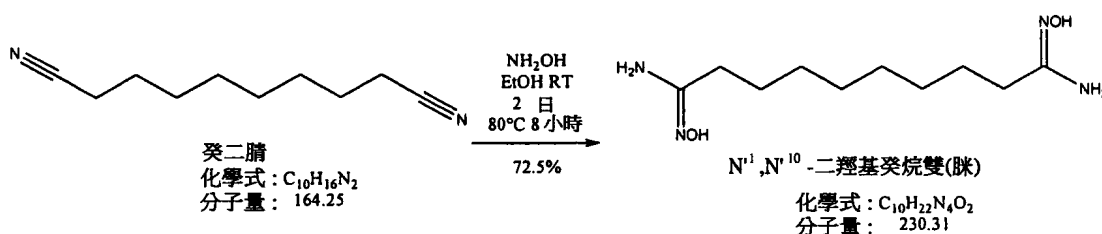
152.8(C(NOH)NH₂ 主要異構物) 148.0(C(NOH)NH₂ 次要異構物), 37.0(CH₂ 次要異構物)及 34.8(CH₂ 主要異構物)。

己二腈產生 N'¹,N'⁶-二羥基己二脒之反應



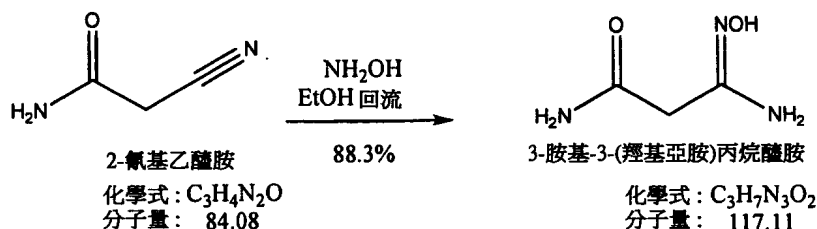
己二腈 (1 克, 9 毫莫耳) 及 羥基胺 (於水中 50%, 1.24 厘米³, 1.34 克, 20 毫莫耳, 2.2 當量) 於 EtOH (10 厘米³) 中在室溫攪拌 2 日且隨之於 80°C 歷經 8 小時。使混合物冷卻, 過濾收集沉澱之結晶且於高度真空線中乾燥, 產生產物 N'¹,N'⁶-二羥基己二脒 (1.19 克, 75.8%) 之白色固體, mp 160.5 (分解) (點燃分解 168-170°C)。

癸二腈產生 N'¹,N'¹⁰-二羥基癸烷雙(脒)之反應



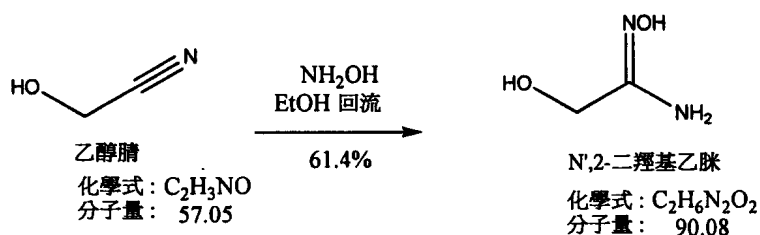
癸二腈 (1 克, 6 毫莫耳) 及 羥基胺 (於水中 50%, 0.85 厘米³, 0.88 克, 13.4 毫莫耳, 2.2 當量) 於 EtOH (12 厘米³) 中於室溫攪拌 2 日及隨之於 80°C 歷經 8h。使混合物冷卻, 過濾收集沉澱之結晶且於高度真空線中乾燥, 產生產物 N'¹,N'¹⁰-二羥基癸烷雙(脒) (1 克, 72.5%); mp 182°C。

2-氰基乙醯胺產生 3-胺基-3-(羥基亞胺)丙烷醯胺之反應



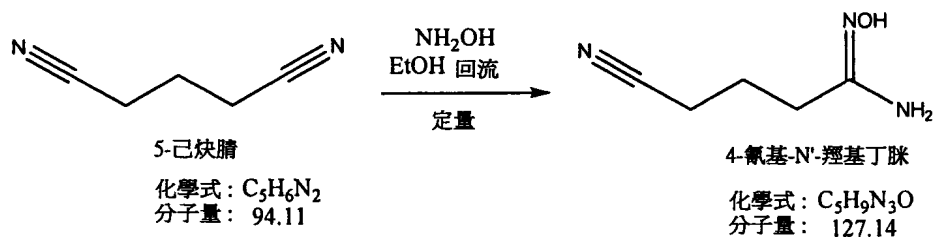
2-氰基乙醯胺 (1 克, 11.9 毫莫耳) 及 羥基胺 (0.8 厘米³, 13 毫莫耳, 1.1 當量) 於 EtOH (6 厘米³) 於回流下攪拌 2.5 小時。於減壓下移除溶劑且殘留物以 CH_2Cl_2 洗滌, 產生產物 3-胺基-3-(羥基亞胺)丙烷醯胺 (1.23 克, 88.3%) 之白色固體, mp 159°C。

乙醇腈產生 N',2-二羥基乙脒之反應



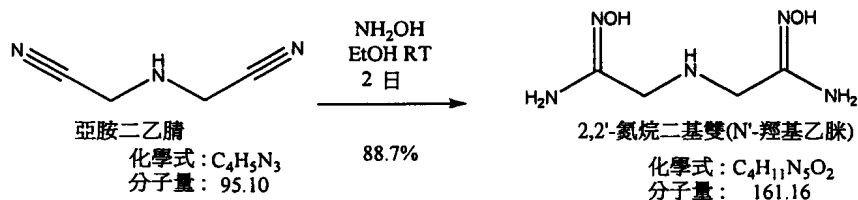
乙醇腈 (1 克, 17.5 毫莫耳) 及 羥基胺 (於水中 50%, 2.15 厘米³, 35 毫莫耳, 2 當量) 於 EtOH (10 厘米³) 中於回流下攪拌 6 小時且隨之於室溫歷經 24 小時。蒸發溶劑且殘留物藉管柱層析純化 (二氧化矽, 1:3 EtOH- CH_2Cl_2), 產生產物 N',2-二羥基乙脒 (0.967 克, 61.4%) 之灰白色固體, mp 63-65°C。

5-己炔腈產生 4-氰基-N'-羥基丁脒之反應



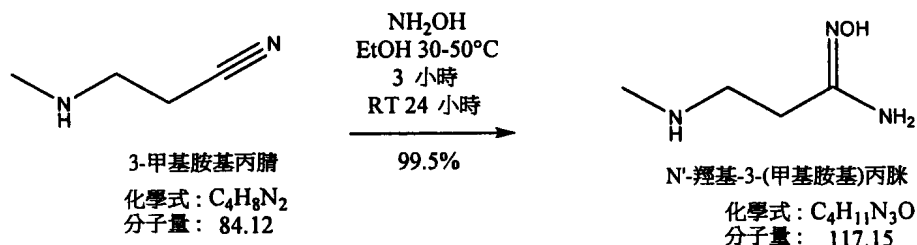
5-己炔腈 (0.93 克, 10 毫莫耳) 及羥基胺 (於水中 50% , 1.22 厘米³, 20 毫莫耳) 之溶液於回流下攪拌 10 小時, 之後於減壓下移除揮發物, 產生產物 4-氰基-N'-羥基丁脒 (1.30 克, 100%) 之白色固體, mp 99.5-101°C。

亞胺二乙腈產生 2,2'-氮烷二基雙(N'-羥基乙脒)之反應



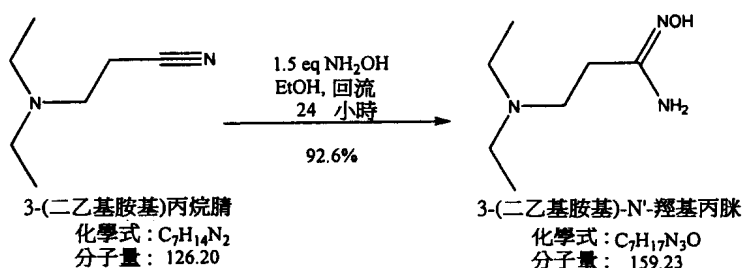
市售亞胺二乙腈 (Alfa-Aesar) 藉由將該化合物分散於水中且以二氯甲烷萃取, 之後自萃取液蒸發有機溶劑, 產生白色固體, 而加以純化。經純化亞胺二乙腈 (0.82 克) 及羥基胺 (於水中 50%, 2.12 毫升, 2.28 克, 34.5 毫莫耳, 4 當量) 於 MeOH (6.9 毫升) 及水 (6.8 毫升) 中於室溫攪拌 48 小時。於減壓下蒸發揮發物產生無色液體, 其以 EtOH 濕磨 (40°C), 產生 2,2'-氮烷二基雙(N'-羥基乙脒) (1.23 克, 88.7%) 之白色固體, mp 135-136°C, (lit mp 138°C)。

3-甲基胺基丙腈產生 N'-羥基-3-(甲基胺基)丙脒之反應



3-甲基胺基丙腈 (1 克, 11.9 毫莫耳) 及 羥基胺 (於水中 50%, 0.8 厘米³, 0.864 克, 13.1 毫莫耳, 1.1 當量) 於 EtOH (1 厘米³) 中之溶液於 30 至 50°C 攪拌 3 小時及隨之於室溫隔夜。於減壓下移除溶劑 (旋轉蒸發器接著高度真空線), 產生產物 N'-羥基-3-(甲基胺基)丙脒 (1.387 克, 99.5%) 之黏稠淺黃色油。

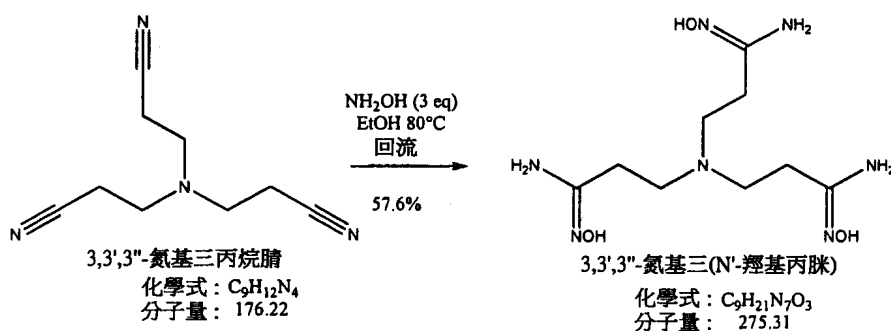
3-(二乙基胺基)丙烷腈產生 3-(二乙基胺基)-N'-羥基丙脒之反應



3-(二乙基胺基)丙烷腈 (1 克, 8 毫莫耳) 及 NH₂OH (於水中 50%, 0.73 厘米³, 11.9 毫莫耳) 於 EtOH (10 厘米³) 中之溶液加熱至回流歷經 24 小時, 之後藉旋轉蒸發器移除溶劑及過量羥基胺。殘留物冷凍乾燥且保持於高度真空線中直至緩緩固化, 產生 3-(二乙基胺基)-N'-羥基丙脒 (1.18

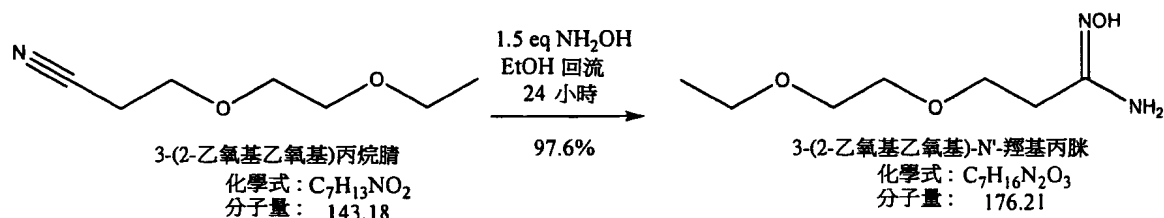
克，92.6%)之白色固體，mp 52-54°C。

3,3',3''-氮基三丙烷腈與羥基胺產生 3,3',3''-氮基三(N'-羥基丙脒)之反應



3,3',3''-氮基三丙烷腈(2 克，11.35 毫莫耳)及羥基胺(於水中 50%，2.25 克，34 毫莫耳)於 EtOH(25 厘米³)中之溶液於 80°C 攪拌隔夜，隨後於室溫歷經 24 小時。過濾收集白色沉澱物且於高度真空中乾燥，產生 3,3',3''-氮基三(N'-羥基丙脒)(1.80 克，57.6%)之白色結晶固體，mp 195-197°C(分解)

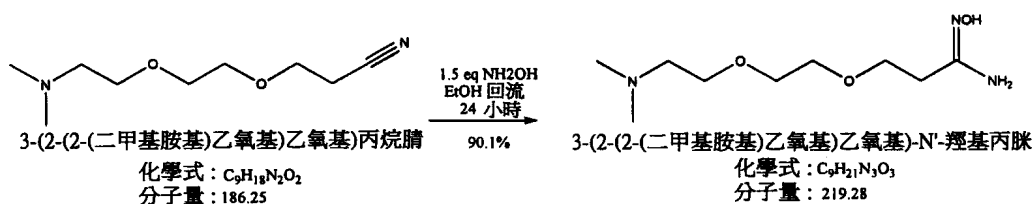
3-(2-乙氧基乙氧基)丙烷腈產生 3-(2-乙氧基乙氧基)-N'-羥基丙脒之反應



3-(2-乙氧基乙氧基)丙烷腈(1 克，7 毫莫耳)及 NH₂OH(於水中 50%，0.64 厘米³，10.5 毫莫耳)於 EtOH(10

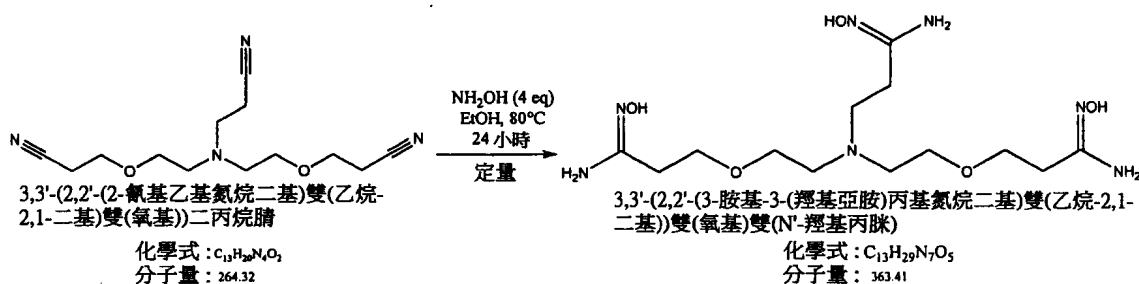
厘米³)中之溶液加熱至回流歷經 24 小時，之後藉旋轉蒸發器移除溶劑及過量羥基胺。殘留物冷凍乾燥且保持於高度真空線中歷經數小時，產生 3-(2-(2-乙氧基乙氧基)-N'-羥基丙脒 (1.2 克，97.6%)之無色油。

3-(2-(2-(二甲基胺基)乙氧基)乙氧基)丙烷腈產生 3-(2-(2-(二甲基胺基)乙氧基)乙氧基)-N'-羥基丙脒之反應



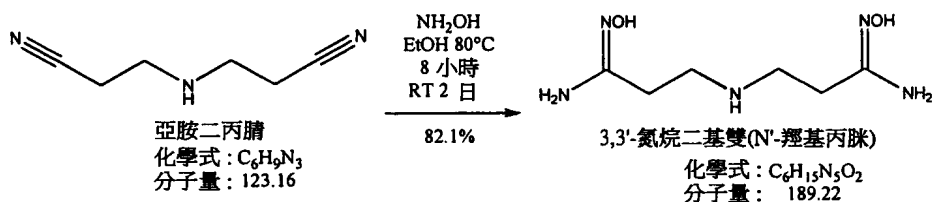
3-(2-(2-(二甲基胺基)乙氧基)乙氧基)丙烷腈 (0.5 克，2.68 毫莫耳)及 NH₂OH(於水中 50%，0.25 厘米³，4 毫莫耳)於 EtOH(10 厘米³)中之溶液於 80℃ 攪拌 24 小時，之後藉旋轉蒸發器移除溶劑及過量羥基胺。殘留物冷凍乾燥且保持於高度真空線中歷經數小時，產生 3-(2-(2-(二甲基胺基)乙氧基)乙氧基)-N'-羥基丙脒 (0.53 克，90.1%)之淡黃色油。

3,3'-(2,2'-(2-氰基乙基氮烷二基)雙(乙烷-2,1-二基)雙(氧基))二丙烷腈與羥基胺產生 3,3'-(2,2'-(3-胺基-3-(羥基亞胺)丙基氮烷二基)雙(乙烷-2,1-二基))雙(氧基)雙(N'-羥基丙脒)之反應



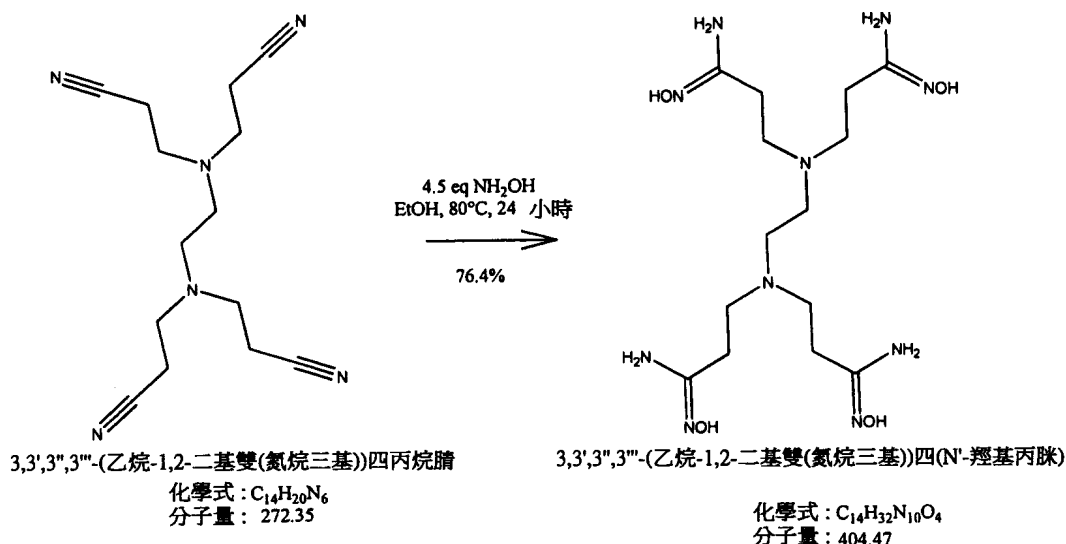
3,3'-(2,2'-(2-氰基乙基氮烷二基)雙(乙烷-2,1-二基)雙(氧基))二丙烷腈(0.8 克, 3 毫莫耳)以 NH_2OH (0.74 厘米³, 12.1 毫莫耳)於 EtOH(8 厘米³)處理產生 3,3'-(2,2'-(3-胺基-3-(羥基亞胺)丙基氮烷二基)雙(乙烷-2,1-二基))雙(氧基)雙(N'-羥基丙脒)(1.09 克, 100%)的油狀物。

亞胺二丙腈產生 3,3'-氮烷二基雙(N'-羥基丙脒)之反應



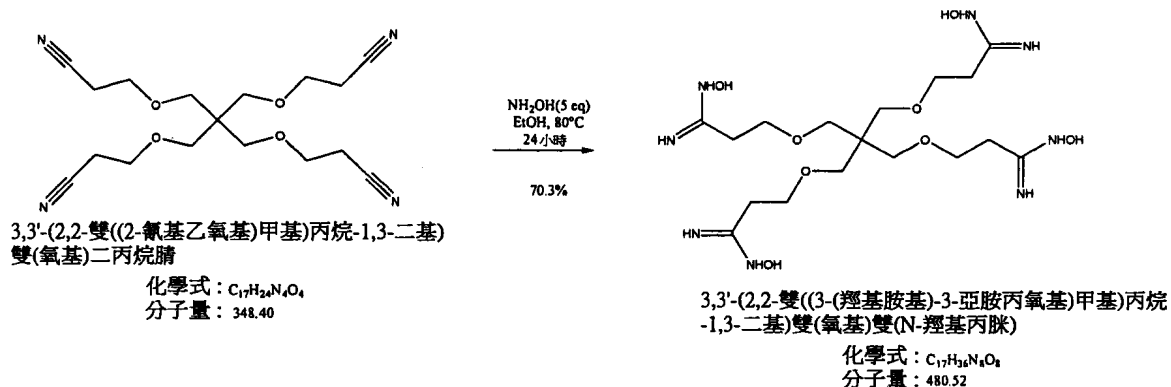
亞胺二丙腈(1 克, 8 毫莫耳)及羥基胺(於水中 50%, 1 厘米³, 1.07 克, 16 毫莫耳, 2 當量)於 EtOH(8 厘米³)中於室溫攪拌 2 日且隨之於 $80^\circ C$ 歷經 8 小時。使混合物冷卻, 過濾收集沉澱之結晶且於高度真空線中乾燥, 產生產物 3,3'-氮烷二基雙(N'-羥基丙脒)(1.24 克, 82.1%)之白色固體, mp $180^\circ C$ (lit $160^\circ C$)。

3,3',3'',3'''-(乙烷-1,2-二基雙(氮烷三基))四丙烷腈產生 3,3',3'',3'''-(乙烷-1,2-二基雙(氮烷三基))四(N'-羥基丙脒)之反應，產生 EDTA 類似物



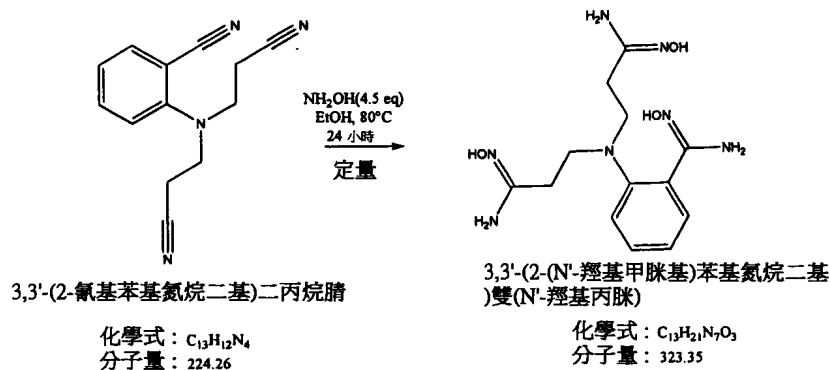
3,3',3'',3'''-(乙烷-1,2-二基雙(氮烷三基))四丙烷腈(1克，4毫莫耳)及 NH₂OH(於水中 50%，1.1 厘米³，18.1 毫莫耳)於 EtOH(10 厘米³)中之漿液於 80°C 攪拌 24 小時，隨後使之冷卻至室溫。過濾收集所形成之固體且於真空下乾燥，產生 3,3',3'',3'''-(乙烷-1,2-二基雙(氮烷三基))四(N'-羥基丙脒)(1.17 克，76.4%)之白色固體，mp 191-192°C。

3,3'-(2,2-雙((2-氰基乙氧基)甲基)丙烷-1,3-二基)雙(氧基)二丙烷腈與羥基胺產生 3,3'-(2,2-雙((3-(羥基胺基)-3-亞胺丙氧基)甲基)丙烷-1,3-二基)雙(氧基)雙(N-羥基丙脒)之反應



3,3'-(2,2-雙((2-氰基乙氧基)甲基)丙烷-1,3-二基)雙(氧基)二丙烷腈(1克, 2.9毫莫耳)於 EtOH(10毫升)中之溶液中添加 NH_2OH (於水中 50%, 0.88毫升, 0.948克, 14.4毫莫耳), 混合物於 $80^\circ C$ 攪拌 24 小時且隨之冷卻至室溫。於旋轉蒸發器中蒸發溶劑及過量 NH_2OH , 接著高度真空歷經 12 小時產生 3,3'-(2,2-雙((3-(羥基胺基)-3-亞胺丙氧基)甲基)丙烷-1,3-二基)雙(氧基)雙(N-羥基丙脒)(0.98克, 70.3%)之白色固體, mp $60^\circ C$ 。

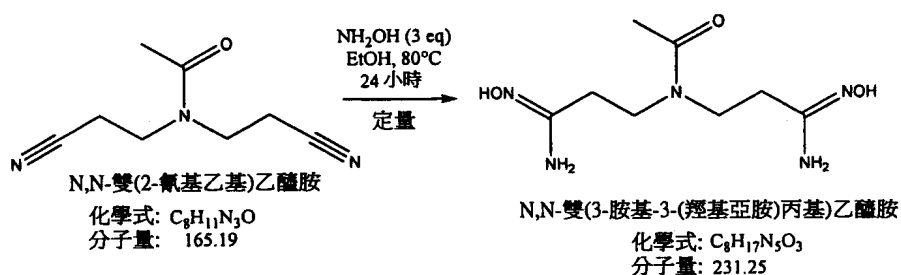
3,3'-(2-氰基苯基氮烷二基)二丙烷腈與羥基胺產生 3,3'-(2-(N'-羥基甲脒基)苯基氮烷二基)雙(N'-羥基丙脒)之反應



3,3'-(2-氰基苯基氮烷二基)二丙烷腈(1克, 4.46毫莫耳)

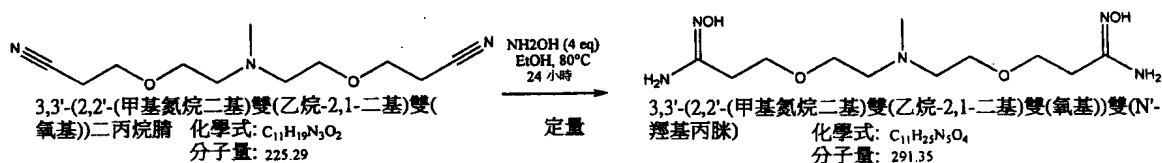
耳)以於 EtOH(10 毫升)中之 NH_2OH (1.23 毫升, 20 毫莫耳)處理, 產生粗產物, 其以 CH_2Cl_2 濕磨, 產生 3,3'-(2-(N'-羥基甲脒基)苯基氮烷二基)雙(N'-羥基丙脒)(1.44 克, 100%)之固體, 分解 81°C 。

N,N-雙(2-氰基乙基)乙醯胺與羥基胺產生 N,N-雙(3-胺基-3-(羥基亞胺)丙基)乙醯胺之反應



N,N-雙(2-氰基乙基)乙醯胺(0.5 克, 3.03 毫莫耳)以於 EtOH(5 毫升)中 NH_2OH (0.56 毫升, 9.1 毫莫耳)處理, 產生 N,N-雙(3-胺基-3-(羥基亞胺)丙基)乙醯胺(0.564 克, 100%)之白色固體, mp $56.4-58^\circ\text{C}$;

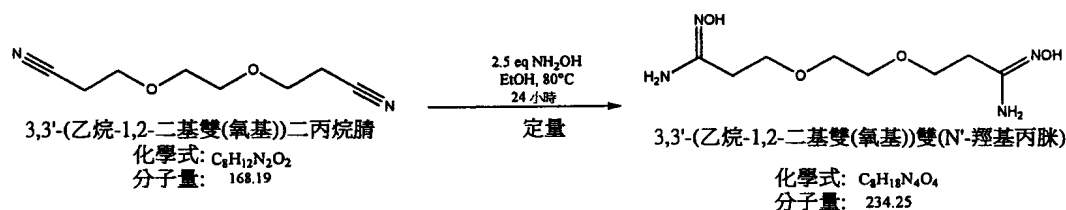
3,3'-(2,2'-(甲基氮烷二基)雙(乙烷-2,1-二基)雙(氧基))二丙烷腈與羥基胺產生 3,3'-(2,2'-(甲基氮烷二基)雙(乙烷-2,1-二基)雙(氧基))雙(N'-羥基丙脒)之反應



3,3'-(2,2'-(甲基氮烷二基)雙(乙烷-2,1-二基)雙(氧基))二丙烷腈(1 克, 4.4 毫莫耳)以於 EtOH(10 毫升)中

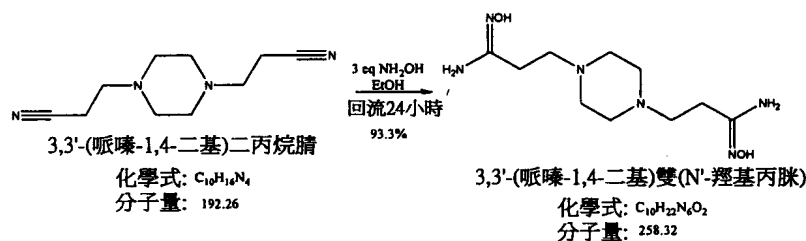
NH_2OH (0.82 毫升, 13.3 毫莫耳)處理, 產生 3,3'-(2,2'-(甲基氮烷二基)雙(乙烷-2,1-二基)雙(氧基))雙(N'-羥基丙脒)(1.28 克, 100%)的油狀物。

二醇衍生物 3,3'-(乙烷-1,2-二基雙(氧基))二丙烷脒產生 3,3'-(乙烷-1,2-二基雙(氧基))雙(N'-羥基丙脒)之反應



3,3'-(乙烷-1,2-二基雙(氧基))二丙烷脒(1 克, 5 毫莫耳)及 NH_2OH (於水中 50%, 0.77 厘米³, 12.5 毫莫耳)於 EtOH(10 厘米³)之溶液於 80°C 攪拌 24 小時且隨之於室溫歷經 24 小時。蒸除溶劑及過量 NH_2OH 且殘留物冷凍乾燥, 產生 3,3'-(乙烷-1,2-二基雙(氧基))雙(N'-羥基丙脒)(1.33 克, 100%)之黏稠油。

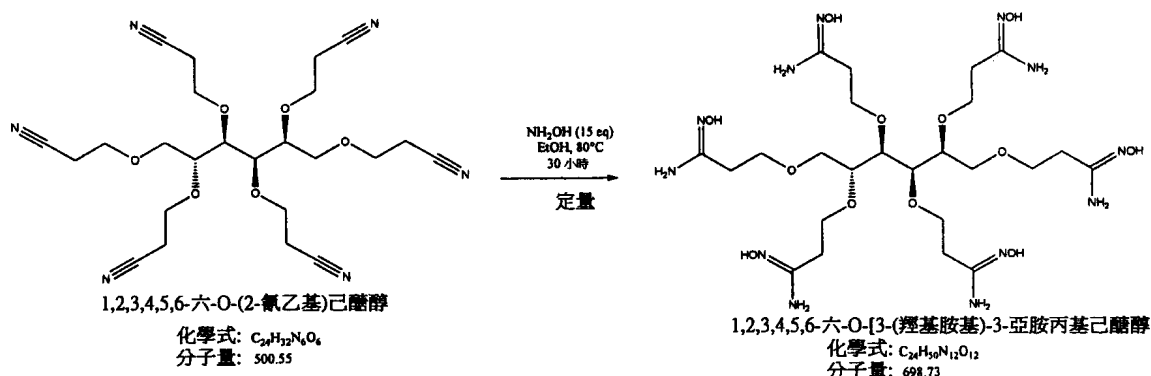
3,3'-(哌嗪-1,4-二基)二丙烷脒產生 3,3'-(哌嗪-1,4-二基)雙(N'-羥基丙脒)之反應



3,3'-(哌嗪-1,4-二基)二丙烷脒(1 克, 5.2 毫莫耳)及 NH_2OH (於水中 50%, 0.96 厘米³, 15.6 毫莫耳)於 EtOH(10

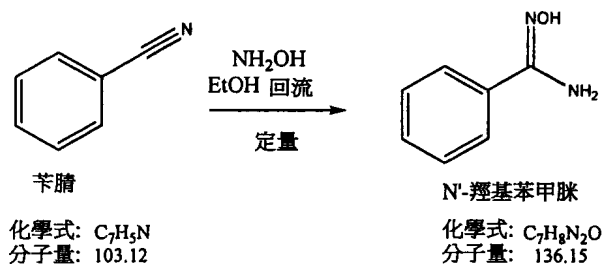
厘米³)中之溶液加熱至回流歷經 24 小時，之後使混合物冷卻至室溫。過濾收集所形成之固體且於高度真空線中乾燥，產生 3,3'-(吡嗪-1,4-二基)雙(N'-羥基丙脒)(1.25 克，93.3%)之白色固體，分解 238°C(在 >220°C 時變棕色)。

氰乙基化山梨糖醇化合物與羥基胺產生 1,2,3,4,5,6-六-O-[3-(羥基胺基)-3-亞胺丙基己醣醇之反應



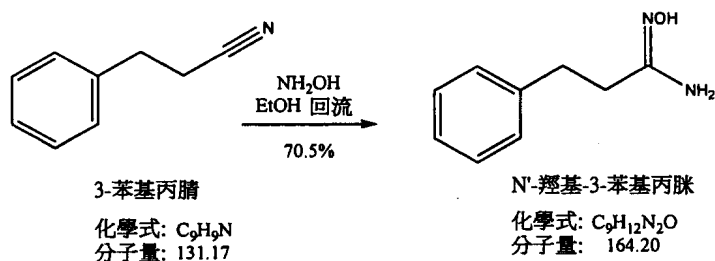
山梨糖醇之氰乙基化產物(0.48 克，0.96 毫莫耳)及 NH_2OH (於水中 50%，0.41 毫升，0.44 克，6.71 毫莫耳)於 EtOH(5 毫升)中之溶液於 80°C 攪拌 24 小時。蒸發溶劑且殘留物 NMR 分析顯示轉化不完全。產物溶解於水(10 毫升)及 EtOH(100 毫升)中，添加 NH_2OH (0.5 克，7.6 毫莫耳)。混合物於 80°C 攪拌另外 7 小時。於反應後移除所有揮發物，產生 1,2,3,4,5,6-六-O-[3-(羥基胺基)-3-亞胺丙基己醣醇、(0.67 克，100%)之白色固體，mp 92-94°C(分解)。

苄腈產生 N'-羥基苯甲脒之反應



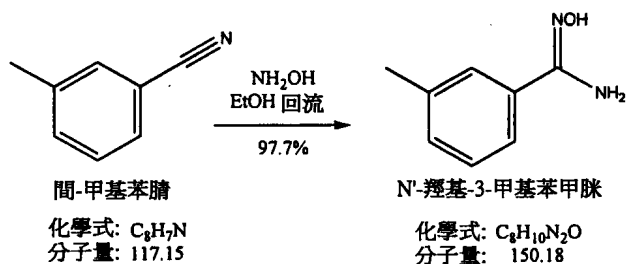
苄腈(0.99 厘米³, 1 克, 9.7 毫莫耳)及羥基胺(於水中 50%, 0.89 厘米³, 0.96 克, 14.55 毫莫耳, 1.5 當量)於 EtOH(10 厘米³)於回流下攪拌 48 小時。於減壓下蒸發溶劑且將水(10 厘米³)添加至殘留物。混合物以二氯甲烷萃取(100 厘米³)且有機萃取液於減壓下蒸發。殘留物藉管柱層析純化, 產生產物 N'-羥基苯甲脒(1.32 克, 100%)之白色結晶固體, mp 79-81°C(lit 79-80°C。此方法適於所有帶有苯環之起始物質。

3-苯基丙腈產生 N'-羥基-3-苯基丙脒之反應



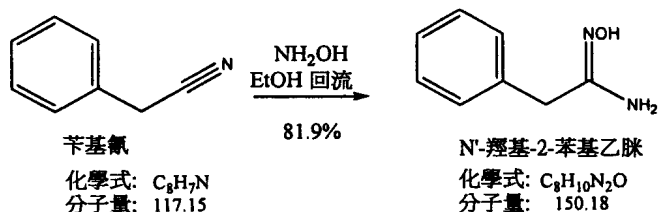
苯基丙腈(1 克, 7.6 毫莫耳)與羥基胺(於水中 50%, 0.94 厘米³, 15.2 毫莫耳, 2 當量)於 EtOH(7.6 厘米³)中依如同製備 N'-羥基苯甲脒之方式反應(EtOAc 使用於萃取), 產生產物 N'-羥基-3-苯基丙脒(0.88 克, 70.5%)之白色固體, mp 42-43°C。

間-甲基苯腈產生 N'-羥基-3-甲基苯甲脒之反應



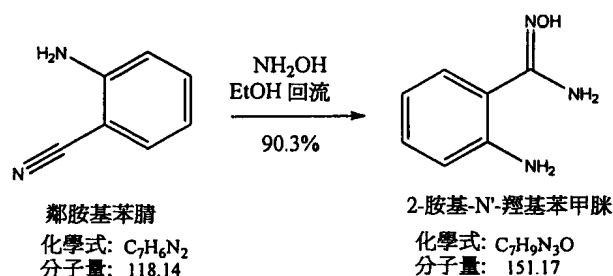
間-甲基苯腈 (1 克, 8.54 毫莫耳) 及 羥基胺 (0.78 厘米³, 12.8 毫莫耳, 1.5 當量) 於 EtOH (8.5 厘米³) 中之反應依如同製備 N'-羥基苯甲脒之方式進行, 產生產物 N'-羥基-3-甲基苯甲脒 (1.25 克, 97.7%) 之白色固體, mp 92°C (lit 88-90°C)。

苄基氰產生 N'-羥基-2-苯基乙脒之反應



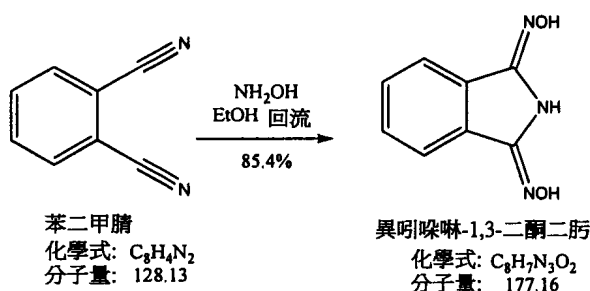
苄基氰 (1 克, 8.5 毫莫耳) 及 羥基胺 (於水中 50%, 1.04 厘米³, 17 毫莫耳, 2 當量) 於 EtOH (8.5 厘米³) 依如同製備 N'-羥基苯甲脒之方式反應 (EtOAc 使用於萃取), 產生產物 N'-羥基-2-苯基乙脒 (1.04 克, 81.9%) 之淺黃色固體, mp 63.5-64.5°C (lit 57-59°C)。

鄰氨基苯腈產生 2-氨基-N'-羥基苯甲脒之反應



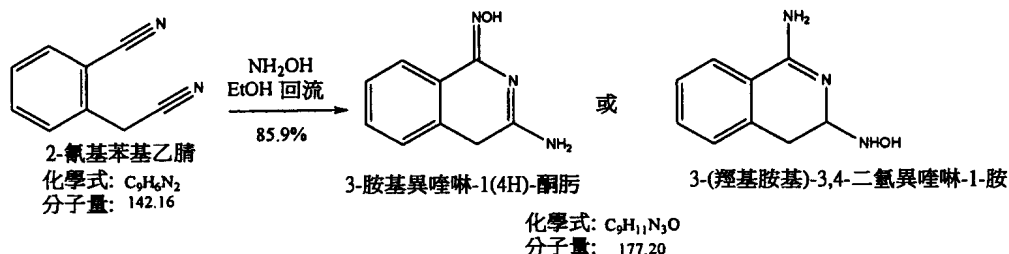
鄰氨基苯腈 (1 克, 8.5 毫莫耳) 及 羥基胺 (於水中 50% , 0.57 厘米³, 9.3 毫莫耳, 1.1 當量) 於 EtOH (42.5 厘米³) 中於回流下攪拌 24 小時, 之後於減壓下移除揮發物且殘留物分溶於水 (5 厘米³) 及 CH_2Cl_2 (100 厘米³) 之混。有機相於旋轉蒸發器中接著高度真空線中蒸乾, 產生產物 2-氨基-N'-羥基苯甲脒 (1.16 克, 90.3%) 之固體, mp 85-86°C。

苯二甲腈產生異吡啶啉-1,3-二酮二肟之反應



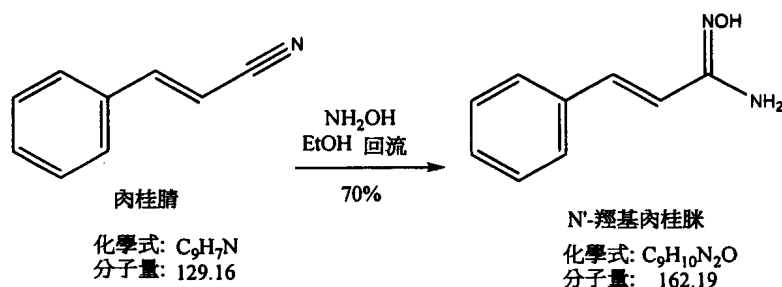
苯二甲腈 (1 克, 7.8 毫莫耳) 及 羥基胺 (1.9 厘米³, 31.2 毫莫耳, 4 當量) 於 EtOH (25 厘米³) 中於回流下攪拌 60 小時, 之後於減壓下移除揮發物且殘留物以 EtOH (2 厘米³) 及 CH_2Cl_2 (2 厘米³) 洗滌, 產生環化產物異吡啶啉-1,3-二酮二肟 (1.18 克, 85.4%) 之淺黃色固體, mp 272-275°C (分解) (lit 271°C)。

2-氰基苯基乙腈產生環化產物 3-胺基異喹啉-1(4H)-酮肟或 3-(羥基胺基)-3,4-二氫異喹啉-1-胺之反應



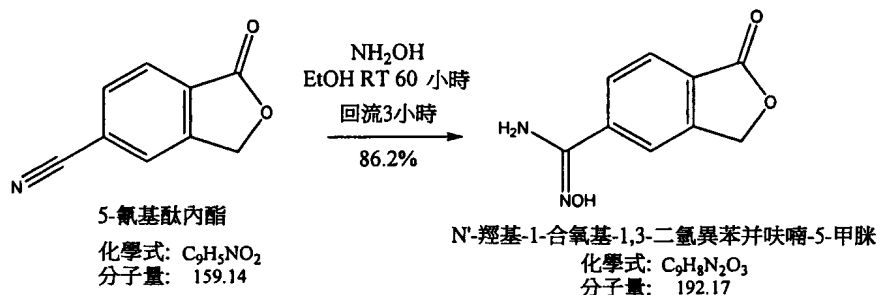
2-氰基苯基乙腈 (1 克, 7 毫莫耳) 及 羥基胺 (1.7 厘米³, 28.1 毫莫耳, 4 當量) 於 EtOH (25 厘米³) 中之溶液於回流下攪拌 60 小時, 之後於減壓下移除揮發物。殘留物自 EtOH-水再結晶 (1 : 4, 15 厘米³), 產生環化產物 3-胺基異喹啉-1(4H)-酮肟或 3-(羥基胺基)-3,4-二氫異喹啉-1-胺 (1.15 克, 85.9%) 之固體, mp 92.5-94.5 °C。

肉桂腈產生 N'-羥基肉桂脒之反應



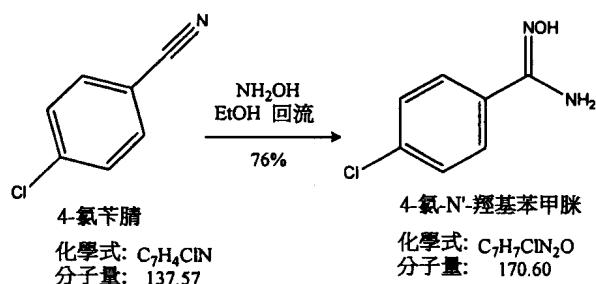
肉桂腈 (1 克, 7.74 毫莫耳) 及 羥基胺 (0.71 厘米³, 11.6 毫莫耳, 1.5 當量) 於 EtOH (7 厘米³) 中如 AO6 所述般反應 (純化需要兩次層析分離), 產生 N'-羥基肉桂脒 (0.88 克, 70%) 之淡橘色固體, mp 85-87 °C (lit 93 °C)。

5-氰基酞內酯產生產物 N'-羥基-1-合氧基-1,3-二氫異
 苯并呋喃-5-甲脒之反應



5-氰基酞內酯 (1 克, 6.28 毫莫耳) 及羥基胺 (於水中 50%, 0.77 厘米³, 0.83 克, 12.6 毫莫耳, 2 當量) 於 EtOH (50 厘米³) 中之溶液於室溫攪拌 60 小時且隨之於回流下 3 小時。冷卻至室溫且放置隔夜後, 過濾收集所形成之固體且於高度真空線中乾燥, 產生產物 N'-羥基-1-合氧基-1,3-二氫異苯并呋喃-5-甲脒 (1.04 克, 86.2%) 之白色固體, mp 223-226 °C (分解)。

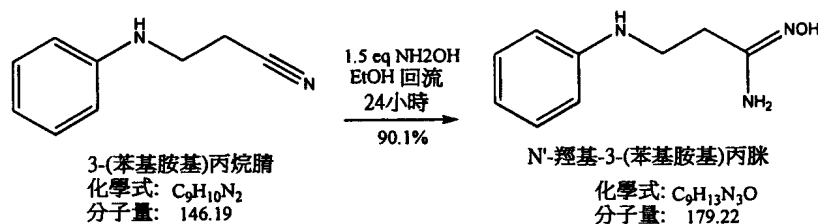
4-氯苄腈產生產物 4-氯-N'-羥基苯甲脒之反應



4-氯苄腈 (1 克, 7.23 毫莫耳) 及羥基胺 (於水中 50%, 0.67 厘米³, 10.9 毫莫耳, 1.5 當量) 於 EtOH (12.5 厘米³) 中之溶液於回流下攪拌 48 小時。於減壓下移除溶劑且殘留物以 CH_2Cl_2 (10 厘米³) 洗滌, 產生產物 4-氯-N'-羥基苯甲

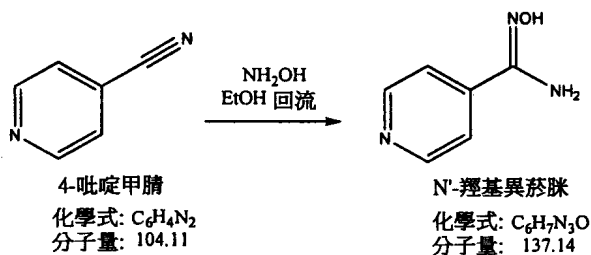
脒 (0.94 克, 76%) 之白色固體, mp 133-135°C。

3-(苯基胺基)丙烷腈產生 N'-羥基-3-(苯基胺基)丙脒之反應



3-(苯基胺基)丙烷腈 (1 克, 6.84 毫莫耳) 及 NH₂OH (於水中 50%, 0.63 厘米³, 10.26 毫莫耳) 於 EtOH (10 厘米³) 中之溶液加熱至回流歷經 24 小時, 之後藉旋轉蒸發器移除溶劑及過量羥基胺。於殘留物中添加水 (10 厘米³) 且混合物以 CH₂Cl₂ 萃取 (100 厘米³)。萃取液於減壓下濃縮且殘留物藉管柱層析純化 (二氧化矽, Et₂O), 產生 N'-羥基-3-(苯基胺基)丙脒 (0.77 克, 62.8%) 之白色固體, mp 93-95°C (lit mp 91-91.5°C)。

4-吡啶甲腈產生產物 N'-羥基異菸脒之反應



吡啶甲腈 (1 克, 9.6 毫莫耳) 及羥基胺 (於水中 50%, 0.88 厘米³, 14.4 毫莫耳, 1.5 當量) 於 EtOH (10 厘米³) 中於

回流下攪拌 18 小時，之後於減壓下移除揮發物且殘留物自 EtOH 再結晶，產生產物 N'-羥基異菸脒 (1.01 克，76.7%)之固體，mp 203-205℃。

於一具體實施態樣中，本發明以醯胺肟化合物為主之組成物係包含一或多種選自鋁、鈣、鉻、銅、鐵、鉛、鎂、錳、鎳、鉀、鈉、鋅及其混合物之金屬。金屬總濃度中之金屬亦可包括其他金屬。然而，組成物之最終應用可決定此等其他金屬之特定最大濃度。前述金屬排列係按字母順序，而非優先或重要性順序。電子工業一般需要所使用之化學物質符合工業標準，即 International Technology Roadmap for Semiconductors(ITRS Roadmap)所公布之此等金屬濃度下限。

該組成物通常為溶液形式，較佳為水溶液。醯胺肟化合物於溶液組成物中之濃度以組成物總重計可為 0.01%至該酸於溶液中之溶解度極限之範圍。較佳，醯胺肟化合物之濃度係低於溶解度極限以避免醯胺肟化合物沉澱及/或結晶。醯胺肟化合物於本發明溶液組成物中之期望濃度範圍係為該酸於溶液中之溶解度極限的 50%至 99%，且較佳為該酸於溶液中之溶解度極限的 75%至 98%。

於一具體實施態樣中，該方法包含以下步驟：(a)提供一或多個其中包含至少一種強酸性陽離子樹脂之容器；(b)使該樹脂與強酸流接觸，以製得經酸處理之樹脂；(c)以與強酸流動相同流動方向之去離子水流洗滌該樹脂，以產生實質上不含可溶性酸之樹脂；(d)使該經酸處理且經洗

滌之樹脂與和強酸流相反流向之進料組成物流接觸，該組成物包含醯胺肟化合物及一或多種金屬，其中該金屬總濃度大於約 1000 ppb 且個別金屬濃度大於約 250 ppb，以產生經樹脂處理醯胺肟化合物組合物及用過之樹脂；及(e)分離且回收該經樹脂處理醯胺肟化合物組成物。

醯胺肟化合物進料組成物視情況且較佳地保持於惰性氣體覆蓋下，諸如氮或任何在該等條件為惰性之氣體。該方法視情況進一步包含在步驟(b)使樹脂與強酸接觸之前先使樹脂與去離子水流接觸，以製得經洗滌之樹脂。較佳，此視情況進行之步驟中的去離子水流係與強酸流同向。實際上，在樹脂與強酸接觸之前或之後持續以 DI 水洗滌，直至輸出之電阻係數至少約 5 M ohm。

該方法再進一步視情況包含將用過之樹脂再生，以於步驟(e)之後重複使用。

經洗滌之樹脂係視情況大部分或完全以水來水合。所使用之 DI 水如同前述者且可為“超 DI 水”(即，18.3 M ohm)。

強酸及後續醯胺肟化合物溶液之逆向流動確定最後微量之陽離子會傾向位於醯胺肟化合物進料組成物之容器的入口，藉由使此等最後微量之陽離子瀝滲至醯胺肟化合物進料組成物內之情況減至最少，而使陽離子移除增至最大。

較佳流動方向係為強酸上升流且較致密之醯胺肟化合物進料組成物下降流。反之，即，較致密醯胺肟化合物進

料組成物上升流會導致樹脂非期望地擴展。

適當之離子膜包括但不限於纖維素膜。該等膜之特定實例包括但不限於 CUNO, Meriden Connecticut。

適當之強酸性陽離子樹脂包括但不限於經磺酸取代之樹脂。該等強酸性陽離子樹脂之特定實例有

- DOWEX M-31 及 DOWEX 650C UPW, 得自 Dow Chemical, Midland Mich.,

- Amberlyst 15, 得自 Rohm & Haas Co., Philadelphia Pa., 及

- DIAION PKT228L, DIAION SKT20L, DIAION RCP160M 及 DIAION CR20, 得自 Itochu Specialty Chemicals Inc., Japan。

DOWEX 及 AMBERLYST 樹脂皆為苯乙烯及二乙烯基苯之經磺化共聚物，H 型，但交聯度及孔徑可能相異。對鈉、鉀及其他單價微量金屬具有高度選擇性之 DIAION PKT228L 樹脂，及對二價及過渡金屬具有高度選擇性 DIAION CR20 樹脂，亦為磺化共聚物。強酸性陽離子樹脂具有強酸官能基，即，當於 0 至 14 之 pH 範圍中潤濕時，官能基高度解離。

較佳離子交換樹脂係為強酸陽離子樹脂，尤其是得自 Itochu Specialty Chemicals Inc. Japan 之 DIAION RCP160M、SKT20L 及 RCP145H。所有此等樹脂皆為苯乙烯之磺化共聚物。

特性	1.1.1 RCP145H	1.1.2 SKT20L	1.1.3 RCP160M
化學結構	Br-R-SO ₃ -H ⁺	R-SO ₃ -H ⁺	R-SO ₃ -H ⁺
物理結構	高多孔性	凝膠型	多孔性
離子型	H 型	H 型	H 型
載量(meq/ml 樹脂) ，最小	0.8	1.8	1.5
濕氣含量(%)	1.1.4 61~71	1.1.5 50-60	1.1.6 45-55
粒度分布			
於 1180 μ 上(%)	<5	<5	
通過 300 μ (%)	<1	<1	
>710 m(%)			<25
250-710 m(%)			>75
有效尺寸(mm)	> 0.4		
均勻係數	< 1.6	< 1.6	
視密度(g/l)	734(ref.)	777	730

操作強酸性陽離子樹脂、DI 水及低金屬總濃度溶液之方法係熟習此技術者所熟知。適於建構與具有低金屬總濃度之醯胺肟化合物接觸之可潤濕表面的材料非金屬。適於作為建構或設備內襯之材料的非金屬材料實例包括但不限於全氟碳化物樹脂、高密度聚(乙烯)(HDPE)、高密度聚(丙烯)(HDPP)、聚醯胺、聚酯、聚醯亞胺、聚胺基甲酸乙酯及諸如此類者。無法太強調具有極低陽離子濃度之溶液的操作需要嚴苛製程，諸如使用 100 級無塵室環境。

適當之離子交換樹脂容器較佳為圓柱形，期望每一容器各提供具有至少約 1:1 且較佳 >3:1 之長度對直徑比。容器可充填選擇且較佳水-潤濕強酸性陽離子樹脂，以於容器中產生至少 18 in(46 cm)之深度。可將二或更多個(

多個)容器串聯。亦可將多個容器並聯以幫助連續操作。多個容器之優點係熟習此技術者所熟知。

流經容器中所含樹脂(例如樹脂床)之溝流可實質降低樹脂之有效載量(meq/ml)。用以使該種溝流減至最少之技術係熟習此技術者所熟知。

容器一般係垂直配置。二或更多個容器可串聯且/或並聯或此等之組合。較佳在處理醯胺脲化合物期間之流動係為下降流。

再生及沖洗流較佳係相反方向(即,逆向)。此製程中以上升流較佳。此逆流式製程在醯胺脲化合物溶液處理期間的容器流出物上提供令人驚異之有效脫礦質作用。

可在每一容器之出口附接防止微粒洗出之濾器。適當之濾器的實例為 10 微米之在線濾器。容器亦可裝置不具有與液體接觸之金屬零件的正排量泵,諸如數位控制鐵弗龍膜片泵。泵頭之實例為完全鐵弗龍膜片泵頭,型號 07090-62(Cole-Parmer Instrument Company, Vernon Hills, Ill., USA)。

使用之前,將強酸性陽離子樹脂置入適當之容器內且樹脂視情況加以沖洗,即,與 DI 水流接觸,以自樹脂實質移除水溶性材料。例如,樹脂可使用至少 0.5 倍樹脂體積,且更佳至少一倍樹脂體積之 DI 水洗滌。DI 水沖洗產生經洗滌之樹脂。經洗滌之樹脂於所欲流向與強酸接觸,以產生經酸處理之樹脂。酸之流向較佳係與洗滌水(若用以預先或後續洗滌樹脂)相同。雖可使用任一強酸,但較

佳使用於 DI 水中約 2 至約 10% 硫酸之溶液。該酸應具有低金屬濃度。適當之市售級硫酸有 Sulfuric Acid, VLSI, 95.0-97.0% 及其他具有低或更低金屬濃度之經分析產品 (Mallinkrodt Baker, Chesterfield, Mo., USA)。可使用其他強無機酸取代硫酸，只要使用具有同等低金屬濃度之等級。

所使用強酸之體積可視其濃度及強酸性陽離子樹脂之體積而定。一般指導原則包括 (a) 足以提供至少約 40 當量硫酸 /ft³ 樹脂 (1400 eq/m³)-- 在製備通稱已為 H⁺ 型之樹脂時；或 (b) 提供至少約 0.75 至至少約 2.0 當量硫酸 / 當量樹脂交換載量。

所使用強酸性陽離子樹脂可在步驟 (e) 之後使用前述樹脂製備方法之步驟 (b) 及 (c) 再生，較佳先在步驟 (b) 使樹脂與強酸接觸之前先使樹脂與去離子水流接觸，以製得經洗滌之樹脂且使用夠強之無機酸，使樹脂恢復其原始低金屬濃度。就非 H⁺ 型之使用過樹脂的再生而言，一般指導原則包括 (1) 所使用硫酸之體積足以提供至少約 80 當量硫酸 /ft³ 或 (2) 提供至少約 3.0 至至少約 4.0 當量之硫酸 / 當量樹脂交換載量。該酸處理後接著以 DI 水沖洗，直至輸出之電阻係數接近新鮮 DI 水。實際上，以 DI 水沖洗持續至輸出之電阻係數至少約 5 M ohm，可能期望更高之電阻係數，且需要額外時間及體積之 DI 水方能達成。

包含金屬總濃度及 / 或個別金屬濃度高於前文針對電子級濕式化學物質所述者 (即總金屬大於 1000 ppb 且個別

金屬大於 250 ppb)之醯胺肟化合物的水性組成物隨後可與該經酸處理樹脂接觸。接觸可藉由一般技術者已知之任一方式進行。例如，溶液可藉由機械力(諸如例如正排量泵)流經強酸性陽離子樹脂。因為該等方式為一般技術者所熟知，故為簡略計，此處省略描述。水性組成物或溶液流經樹脂床之速率傳統上可以“空床接觸時間”(EBCT)方式測量。EBCT 係為進料流經該床時對一空床體積之時間。空床體積係為濕樹脂所佔之體積。EBCT 可為約至少 1 分鐘，較佳至少 5 分鐘，更佳至少 10 分鐘，或更佳至少 15 分鐘。接觸時間愈短，樹脂載量之利用愈沒效率。為防止最終產物被床中殘留 DI 水稀釋，可個別收集流經該床之第一部分醯胺肟化合物作為頭提分。頭提分係為溶離物之起始部分，其擱置丟棄或進一步處理，因不符合產品規格。可取此頭提分直至醯胺肟化合物之濃度係使得整體後續主溶離份符合醯胺肟化合物濃度之最終規格。該等頭提分一般具有低金屬濃度，且可濃縮，以新或再生之樹脂再處理，或用以幫助自所製備之樹脂床沖洗 DI 水。

本發明所使用之術語“試樣”係用以描述在適當之分析物測量間隔取得之份量，諸如實施例之 15 ml 份量。本發明所使用之術語“部分”係用以描述自容器溶離之產物的總體積，諸如實施例中於試樣間收集約 600 ml 溶離物。

於適當之間隔(諸如每小時)取得金屬分析用試樣(十二種金屬：鋁、鈣、鉻、銅、鐵、鉛、鎂、錳、鎳、鉀、鈉

及鋅)，適當地嚴格控制以防止污染。當金屬分析達到最大產物規格時，一般樹脂中保留有效載量。視情況可繼續流經容器，收集具有較低金屬濃度之產物，但金屬濃度太高而無法符合最終產物規格者進行後續以如前文所述般製備之新鮮或再生強酸性陽離子樹脂再處理。

實際上且基於待符合之特定規格組合，收集該等部分並結合，直至結合之溶離物中平均金屬濃度接近一或多個規格極限。然而，該管柱可持續用以處理進料溶液，分離流出物以應用於具有較不嚴苛之應用或經由新製備或再生樹脂再處理。此等後續部分雖然不符合規格，但當然含有較原始進料低之金屬濃度，因此在再處理製程中造成之金屬負載較低。

可控制溫度及濃度，以防止醯胺肟化合物結晶或沉澱。醯胺肟化合物水溶液之溶解度相對於溫度資料係已知或可輕易決定。一般操作溫度係為環境溫度。例如，若為70%醯胺肟化合物溶液，製造商之建議包括建議儲存於10℃至50℃間之溫度，以避免形成任何固相。

金屬分析可使用任何適當之敏感性方法進行，諸如感應耦合電漿質譜(ICP-MS)。

符合規格之經處理醯胺肟化合物溶液，諸如本發明組成物者，移自適當之非金屬包裝容器或加上內襯以防止與金屬接觸的容器。可能接觸本發明低金屬總濃度醯胺肟化合物組成物之適當包裝及內襯材料係如前文針對陽離子交換樹脂容器及其他處理設備所述。

超-低金屬濃度液體之操作需要嚴密保護防止不慎之污染。此等技術係熟習此技術者所熟知。

亦提供一種使用本發明組成物或由本發明方法製得之產物清潔基材或半導體相關設備之方法，諸如例如，移除電漿灰化殘留物或移除蝕刻後殘留物。該方法包含使基材與包含本發明組成物之溶液接觸，以清潔該基材。就本發明而言，此溶液係稱為“清潔溶液”。“清潔”意指自基材移除不需要之材料，諸如製造基材所致之殘留物。該基材可為完全或部分製造之電子裝置或處理設備之物件的表面或結構。該基材可包含絕緣材料、非絕緣材料及其組合。

該基材可為例如金屬或以矽為主之材料的表面或結構。

本發明有關表面或結構所使用之術語“金屬”可包括金屬、金屬合金、金屬化合物或其二或更多種之組合物。金屬表面或金屬結構之實例包括但不限於金屬插塞，諸如鎢插塞；氮化鈦、鋁、銅、鋁/銅合金、鈦、鎢、鉭及其他可使用於半導體製造之金屬中之二或更多種的金屬或金屬化合物疊層物；或至少一部分為一或多層金屬氮化物、金屬氧化物、金屬氮氧化物及/或含有除金屬以外之原子或化合物(諸如磷、硼或硫)之金屬合金或其二或更多種之組合物。

在此用以提供表面或結構之以矽為主的材料包含矽、矽氧化物、氮化物、氮氧化物及以除矽以外之原子或化合

物諸如磷、硼、硫、碳、氟或鍍修飾之矽材料及其二或更多者之組合物。

本發明用以清潔例如基材或半導體相關設備之組成物係為水溶液。本發明組成物包含低金屬濃度，該金屬存在於清潔溶液中之範圍約 0.01% 至約 80%，較佳約 1% 至約 50%，或更佳約 5% 至約 35 重量%之醯胺肟化合物。本發明組成物可進一步包含約 1 重量% 至約 75 重量% 之有機溶劑。一般，自本發明組成物製備之清潔溶液可藉進一步以 DI 水稀釋而使用。較佳係使用“超”DI 水來稀釋本發明組成物，以製備清潔溶液。“超”DI 水具有極高電阻係數，諸如約 18 M ohm 或更高。更佳，不僅使用“超”DI 水，亦依循嚴苛方法以使污染減至最少，諸如使用 100 級無塵室環境。

用以處理基材之溶液亦可包含無機酸，諸如磷酸或其鹽，範圍為約 0.01% 至約 5%。該酸可為例如磷酸或其鹽；焦磷酸；過碘酸；氟矽酸；或有機酸，諸如甲磺酸及羧酸，諸如檸檬酸、草酸、乙醇酸、酒石酸；或其二或更多種之組合物。

用以處理基材之溶液亦可包含範圍約 0.01% 至約 50% 之下文定義的鹼。該鹼可為四級銨化合物、氫氧化銨、氫氧化烷基銨、羥基胺、烷基羥基胺、烷醇胺、其他胺或其二或更多種之組合物。

用以處理基材之溶液亦可包含範圍約 0.001% 至約 0.5% 之含氟化合物。氟化合物可為氟化氫、氟化銨、雙氟

化銨或其二或更多種之組合物。

本發明溶液或組成物中可存有其他鉗合劑且範圍可為約 0.01%至約 25%。此等其他鉗合劑可包括例如兒茶酚、乙二胺四乙酸(EDTA)、二伸乙基三胺五乙酸(DTPA)或其二或更多種之組合物。

本發明溶液或組成物可包括範圍為約 0.01%至約 1%之界面活性劑。界面活性劑可為環氧基-聚醯胺化合物或其他已知界面活性劑。

例如，溶液可包含約 1%醯胺肟化合物、約 1.5%至約 2.5%之磷酸、約 0.5%至約 1%之羥基胺及約 0.005%至約 0.04%之雙氟化銨或基本上由其組成。備擇溶液可包含約 3%醯胺肟化合物、約 1.5%至約 2.5%之磷酸、約 0.5%至約 15%之羥基胺、約 0.005%至約 0.04%之雙氟化銨及約 0.05%至約 0.2%之環氧基-聚醯胺化合物或基本上由其組成。再者，另一備擇溶液可包含或約 5%醯胺肟化合物、約 1.5%至約 2.5%之磷酸；約 0.5%至約 1%之羥基胺；及約 0.005%至約 0.1%之氟化銨或基本上由其組成。溶液所示之所有百分比皆以重量計。

包含前文揭示組成物之清潔溶液可藉由一般技術者已知之任何方法與半導體基材接觸，諸如例如，將基材浸於溶液中、直接噴灑於基材表面、使溶液流過基材上或以清潔溶液沖洗基材。接觸可藉由機械攪拌、超音波、浸浴循環、旋轉或其他基材移動來改善。藉由改善接觸，可縮短清潔及傷害基材所需時間。

接觸可在各種條件下進行，包括例如環境壓力；在約 0 至約 100°C，或約 10 至約 50°C，或約 20 至約 30°C 範圍內之溫度；歷經一段時間，此時間可視待移除之殘留物、溫度或施加方法而定，且可在約 1 至約 100 分鐘，或約 3 至約 50 分鐘，或約 3 至約 15 分鐘，或約 3 至約 20 分鐘，或約 5 至約 10 分鐘，或約 5 至約 15 分鐘，或約 5 至約 20 分鐘範圍內。接觸亦可藉由評估不同時間之清潔效率及材料相容性而確定。

該方法可視情況包含淋洗該基材。淋洗可使用水、醇諸如異丙醇或水與醇兩者或一般技術者已知之任何淋洗材料進行，例如，美國專利編號 5,981,454 所揭示。

材料及試驗方法

試驗方法 1：陽離子交換樹脂管柱之製備及操作

實施例所使用之去離子 (DI) 水具有 17.8 M ohm 或更大之電阻係數，自購自 Barnstead-Thermolyne (Dubuque, Iowa, USA) 之 Sybron-Barnstead NANOPURE II “即用型”單元得到。

各實施例中，將新製陽離子交換樹脂裝至 2.5 cm 直徑 x 100 cm 硼矽酸鹽玻璃管柱至深度約 24” (61 cm)。樹脂隨後以 DI 水沖洗 (下降流)，直至流出物電阻係數至少 10 M ohm。樹脂隨後於 10 ml/mi 以約 2 床體積之 4% 硫酸 (電子級) 處理 (上升流)，隨後以 DI 水沖洗 (上升流)，直至本體酸被置換 (如流出物密度所決定)。該床隨後進一步以 DI

水沖洗(下降流)，直至流出物電阻係數讀數至少 5 M ohm。待純化之醯胺肱化合物溶液係於氮下儲存及進料。醯胺肱化合物溶液隨後於 10 ml/min 下降流(與酸預處理步驟逆流)流經已預處理之管柱。通常，每小時取 15-ml 床流出物試樣(約每 600 ml 溶離物)裝入已以 DI 水淋洗三次之聚乙烯瓶，使用 ICP-MS(試驗方法 2)分析金屬。

試驗方法 2. 使用(ICP-MS)感應耦合電漿質譜決定醯胺肱化合物溶液中金屬的微克/公斤濃度。

如試驗方法 1 所述般取得之醯胺肱化合物試樣以 DI 水稀釋，倍率是藉感應耦合電漿質譜(ICP-MS)分析可在校正標準範圍內之水準，諸如 10 至 1 比例。

所有試樣製備及分析皆於 100 級無塵室環境中進行。

自離子交換樹脂管柱收集之溶液中各元素之測定極限係約 1 ppb(十億分之 1 份數，ppb)。就接近偵測極限之分析而言，未預期某些試樣與試樣間之變化。

所使用之設備包括具有 Shield 炬管介面之 Agilent 7500s 或 7500cs ICP-MS 系統(Agilent Technologies, Palo Alto Calif.); ChemStation 及 FileView 套裝軟體(Agilent Technologies, 參見前文); ASX-100 Micro Volume Autosampler(Agilent Technologies, 參見前文); Mettler AG285-CR 分析天平(Mettler-Toledo, Columbus Ohio); Biohit e1000 電子吸量器(Biohit Oyj, Helsinki, Finland); 1-ml 聚丙烯吸頭(Corning, Inc., Corning N.Y.); 15-ml 及

50-ml 具有螺旋蓋之聚丙烯離心管 (Corning, Inc., 參見前文) ; 18-M ohm 去離子水 (ASTM Type II 水, ASTM D1193) ; 高純度氫 (物料編號 ARG-240L, MG Industries, Malvern Pa.) ; 高純度氫 (科學級, MG Industries, 參見前文) ; 100- μ L PFA 鐵弗龍微噴霧器 (物料編號 PFA-100, Elemental Scientific, Omamidoxime compound NB) ; 2.5 mm ID 之石英炬管 (物料編號 G1833-65423, Agilent Technologies, 參見前文) ; 6-ml 自動取樣器管瓶 (物料編號 G13160-65303 (Agilent Technologies, 參見前文) ; 含有各 10 ppb 之 Li、Y、Ce、Tl 及 Co 的 ICP-MS 校正溶液 (物料編號 5184-3566, Agilent Technologies, 參見前文) ; 由 Inorganic Ventures 特製及供應之 DUPEX CAL 3A 多元素標準品 (Lakewood N.J.), 含有 27 種各為 100 mg/kg 之元素且包括十二種重要元素 (Na、Mg、Al、K、Ca、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn 及 Pb) ; ULTREX II 65.0-70% 超純硝酸 (J. T. Baker, Phillipsburg N.J.) ; OMNITRACE 69.0-70.0% 硝酸 (EMD Chemicals, Gibbstown N.J.) 僅供清潔使用) ; 具有蓋子及至少 5-L 容量之一般用途塑膠容器 (VWR Scientific, West Chester Pa.) ; 及未使用可密封之塑膠袋 (VWR Scientific, 參見前文) 。管及管瓶並非必要於無塵室環境中製備。一般用途容器係藉充填 DI 水且添加 OMNITRACE 硝酸以製得約 5% 溶液而製備。自試樣管移除螺旋蓋, 該管及蓋在包含最少氣泡下連同自動取樣器管瓶浸入硝酸浴中。蓋上容器, 物件於浴中浸瀝最少 16 小時

，自浴中取出時，以 DI 水充分淋洗，密封且儲存於塑膠袋中，直至可使用。

操作標準品溶液係藉著將 500 微升 (μL) 之 100 mg/kg CAL3A 物料標準品吸量至乾淨 50-ml 管中而製備。使用 DI 水稀釋至 50-ml 標線，溶液稱為“1000 ppb 操作標準品”，其因此含有各 1000 ppb 之該 12 種分析物。將 500 μL 1000 ppb 操作標準品吸量至乾淨 50-ml 管中，以 DI 水稀釋至 50-ml 標線。此溶液稱為“10 ppb 操作標準品”。

校正標準品係藉由自試樣批料選擇一試樣以製備基質匹配標準品而製備。此試樣稱為試樣 A，非進料試樣。將 1.0 ml 試樣 A 吸量至九個乾淨 15-ml 離心管之各管中。

將下表 1 所示之量的操作標準品吸量至管中，每一管隨之各以 DI 水稀釋至 10-ml 標線。每一管各保持蓋著乾淨螺蓋直至進行分析。

表 1.

校正 標準品 (ppb)	基質匹配校正標準品之製備				元素 濃度 (ppb)
	體積, ml				
	試樣 A	10 ppb std	1000 ppb std	總	
0	1.0	0	0	10.0	0
0.1	1.0	0.1	0	10.0	0.1
0.5	1.0	0.5	0	10.0	0.5
1	1.0	1	0	10.0	1
2	1.0	2	0	10.0	2
10	1.0	0	0.1	10.0	10
50	1.0	0	0.5	10.0	50
100	1.0	0	1	10.0	100
200	1.0	0	2	10.0	200

乾淨空 15-ml 離心管於分析天平稱重，將 1 ml 原始溶離物試樣吸量至管中，記錄實際重量，而製備醯胺肟化合物溶液。此試樣稀釋至總量 10 ml，再次記錄實際重量。該管保持蓋著乾淨螺蓋直至進行分析。針對各個試樣重複此方法，各試樣之稀釋倍率係藉由經稀釋試樣之總重除以原始試樣重量而計算。

當進料試樣具有遠較為高之陽離子濃度時，進行額外之稀釋步驟。使用 1 ml 預先稀釋之進料試樣重複前述方法，該試樣使用相同稱重及稀釋倍率計算稀釋至 10 ml。該管保持蓋著乾淨螺蓋直至進行分析。針對所有進料試樣重複此方法，針對各者重新計算總稀釋倍率。此額外稀釋之結果，進料試樣係於較溶離物試樣稀約十倍下進行分析。進料試樣對特定分析物具有 32,000 ppb 或更高之濃度，參見下文。

除非另有陳述，否則所有分析皆於具有 Shield 炬管之 Agilent 7500s(或 7500cs) ICP-MS 系統上使用“冷電漿”(低 RF 功率)條件進行。氬電漿於冷電漿條件下之一般參數列於表 2。載體及摻合氣體係自相同氬源衍生。使用前述石英炬管。

表 2.

冷電漿之一般氫電漿參數	
參數	冷電漿條件
RF power(W)	600-900
試樣深度(mm)	11-13
炬管-H(mm)*	-2 至+2
炬管 V(mm)*	-2 至+2
載體氣體(L/min)	0.8 – 1.3
摻合氣體(L/min)	0.0-0.4
噴槍溫度(°C)	2

* 炬管對質譜儀之相對水平(H)及垂直(V)位置

使用自吸式 100- μ L PFA 微噴霧器於約 100 μ l/min 流速下將試樣或標準品導入儀器噴槍內。在導入校正溶液(參見前文)且依 Agilent 7500 ICP-MS ChemStation 操作手冊之指示(批號 G18333-65423, July 2001, Agilent Technologies, 參見前文)下調整 ICP-MS。一般, 將炬管及透鏡參數最佳化, 以使針對 Co 之信號最佳化(質量/電荷比或 m/z 59), 同時使表示電漿及儀器干擾之信號減至最小(即, m/z 40, m/z 56, 或 m/z 80)。

當位於 m/z 40 之氫電漿的背影信號相對高時, 利用 Agilent 7500cs ICP-MS 系統之反應構件測量鈣。反應構件採用表 3 所列之正常電漿條件。氫於 2.7 ml/min 流速作為反應氣體。反應構件之使用及調節的其他細節參考 Agilent 7500 ICP-MS ChemStation 操作手冊(參見前文)。反應構件方法進一步討論於以下“附錄”。

表 3.

使用於反應構件之一般正常電漿參數	
參數	正常電漿條件
RF power(W)	1200-1600
試樣深度(mm)	4-10
炬管-H(mm)*	-2 至+2
炬管 V(mm)*	-2 至+2
載體氣體(L/min)	0.8 – 1.3
摻合氣體(L/min)	0.0-0.4
噴槍溫度(°C)	2

* 炬管對質譜儀之相對水平(H)及垂直(V)位置

ChemStation 軟體稱為方法之程式控制各個試樣及校正標準品的測量及數據取得。各分析物及相關參數列於表 4。

表 4

分析物	ChemStation 測量參數			
	質譜 (m/z)	每份質譜之 測量時間(s)*	重複 次數	每份質譜取 得總時間(s)*
Na	23	0.5	3	1.5
Mg	24	0.5	3	1.5
Al	27	0.5	3	1.5
K	39	0.5	3	1.5
Ca	40	0.5	3	1.5
Cr	52	0.5	3	1.5
Mn	55	0.5	3	1.5
Fe	56	0.5	3	1.5
Ni	60	0.5	3	1.5
Cu	63	0.5	3	1.5
Zn	67	0.5	3	1.5
Pb	208	0.5	3	1.5

*此等欄位表示質譜儀在泵至下一質量前於第 2 欄所列之質量收集數據的時間週期

試樣吸取及安定化時間因而以相同 ChemStation 方法設定，且於調節過程中最佳化，因為此等時間因個別噴霧器而改變。調整此等時間，使得在開始取得數據時，信號計數具有 5%(n=200)之最大相對標準偏差。

ChemStation 方法設定各至少 20 秒之兩次測量後試樣淋洗。兩次淋洗係由兩個含有約 3%超純硝酸之去離子水的個別管瓶組成。

當藉 Agilent 7500cs(以下“附錄”)測量鈣時，使用不同且更縮簡之 ChemStation 方法。此程式類似於第一個，主要例外是使用正常電漿條件且鈣是唯一所測量之分析

物。

就起始校正檢定而言，將九個校正標準品(表 1)中每一個之一份量置入乾淨自動取樣器管瓶內，管瓶置入 ICP-MS 系統之自動取樣器中。依序自最低配置濃度(0(零) ppb)至具有最高濃度(200 ppb)分析標準品。分析所有標準品且使用 ChemStation 軟體後，證實各分析物之校正曲線為直線， r^2 -值至少 0.95。

藉由將一份各個試樣置入乾淨自動取樣器管瓶內，將其置入 ICP-MS 系統之自動取樣器內，得到校正標準品及試樣之分析。設定、儲存並執行 ChemStation 順序列表。將前述計算之所有試樣稀釋倍率輸入順序列表中。注意當測量鈣時，Agilent 7500cs 採用額外順序，使用類似但不同之 ChemStation 方法(參見以下“附錄”部分)。

所有九個校正標準品皆於順序開始時分析且在順序結束時再次分析，以證實在測量期間沒有發生明顯之信號漂移。所有九個校正標準品皆優先定期進行整個序，例如每一次在分析約 12 個試樣後。順序中包括至少一個由含有約 10%超純硝酸之 DI 水組成的儀器空白組。

具有較高分析物濃度之進料試樣在順序之最後分析，使試樣間任何可能之交叉污染減至最少。

來自校正標準品之結果用以於 ChemStation 數據分析模組中產生兩個別校正曲線。“低濃度”校正曲線採用標準品 0 ppb、0.1 ppb、0.5 ppb、1 ppb、2 ppb 且某些情況為 10 ppb。“高濃度”校正曲線採用標準品 0 ppb、10

ppb、50 ppb、100 ppb 及 200 ppb。每一曲線各先藉標準添加方法使用試樣 A 構成(參見前文)。每一曲線各使用 ChemStation 軟體轉換成外標準校正曲線。

所有試樣皆使用低濃度曲線及“Do List”指令處理。計算結果(現在乘以適當之稀釋倍率)隨後編輯於 FileView 軟體中，在此以 spreadsheet 格式存檔。使用高濃度曲線重複此先前步驟，產生第二組 spreadsheet 格式之結果。

將來自 FileView 之結果編輯且轉術 spreadsheet 格式，大部分結果係自低濃度曲線衍生。僅有發生在低濃度曲線範圍以上之測量係自高濃度曲線記錄。

例如，若特定測量範圍之低濃度曲線為 0 至 2 ppb，則任何高於 16 ppb 之測量(2 ppb 乘以一般稀釋倍數約 8)係取自高濃度曲線之數據。因此進料試樣結果係自高濃度曲線衍生。此外，任何大於估計值 32000 ppb 之測量(2 x 200 ppb 乘以一般約 80 之稀釋倍率)皆需要試樣之額外稀釋及再分析。

醯胺肱化合物中高濃度之鈣必需此種再分析。

最終記錄之所有結果皆四捨五入成最接近之整數 pg/kg 單位(即，4.7 ppb 記為 5 ppb)且記錄最多三個有效數字。1 ppb 或 <1 ppb 之測量係記錄為最差值 1 ppb，以便進行平均。

測量鈣之“附錄部分”

在正常電漿條件下使用氫電漿使得難以藉 ICP-MS 測

量鈣，因為鈣及氫之主要同位素皆具有 40 amu 之原子量。近年來，ICP-MS 分析已藉由降低電漿功率（稱為“冷電漿”條件），因而減少干擾鈣之氫離子的量，來修正此項問題。當使用 Agilent 7500s ICP-MS 系統時採用此種解決方式。

升級之 Agilent 7500cs 設備並非必要針對冷電漿條件最佳化，因其已藉由另一種解決方式具有使電漿干擾之影響減至最小或完全消除的能力。7500cs 含有介於電漿及質譜分析器之間的反應單元。測量鈣時，將氫導入該單元內，可藉以下兩反應中之一消除干擾之氫離子：



或



在電荷轉移反應(1)之情況下，形成之 Ar 不再游離化，且不再在質譜儀 m/z 40 處偵測出來。原子截取(2)之結果，Ar⁺變成 ArH⁺，現在僅可於 m/z 41 測得。Ca⁺不與反應單元內之 H² 反應；因此，反應 1 及 2 之結果，在 m/z 40 僅可測得 Ca⁺。此係使用 Agilent 7500cs ICP-MS 時利用此方法測量鈣的解決方式。

注意有關藉 ICP-MS 測量鈣之另一項問題是鈣為來自試樣操作、溶劑及其他背景污染來源最常見污染物之一。此分析方法需要基質匹配標準品且採用標準添加方法，綜

合起來可能掩蓋超微量水準之背景污染，尤其是當不含鈣醯胺脲化合物之實際空白組既非已知且亦無法取得時。此點強調在進行此方法時使用無塵室環境及超微量技術之需要。

前述 ICP-MS 方法之參考資料係為 Agilent 7500 ICP-MS ChemStation 操作手冊(批號 G18333-65423, July 2001, Agilent Technologies, Palo Alto Calif.)。

【實施方式】

實施例 - 用以降低金屬離子含量之醯胺脲化合物例示純化

醯胺脲化合物之進料溶液於氮氛圍下儲存且進料至樹脂管柱。實施例中，依試驗方法 1 收集 15-ml 管柱溶離物試樣，且使用試驗方法 2 獨立分析十二種金屬(鋁、鈣、鉻、銅、鐵、鉛、鎂、錳、鎳、鉀、鈉及鋅)。

表列結果中，列出平均濃度，對應於藉由結合部分之群而得到的濃度。

所有配件及製程管線皆為 PFA 或鐵弗龍，以避免金屬污染。鐵弗龍膜片泵驅動流經該床之流動。

實施例 1：來自使用氫氧化鉀作為觸媒之醯胺脲的純化

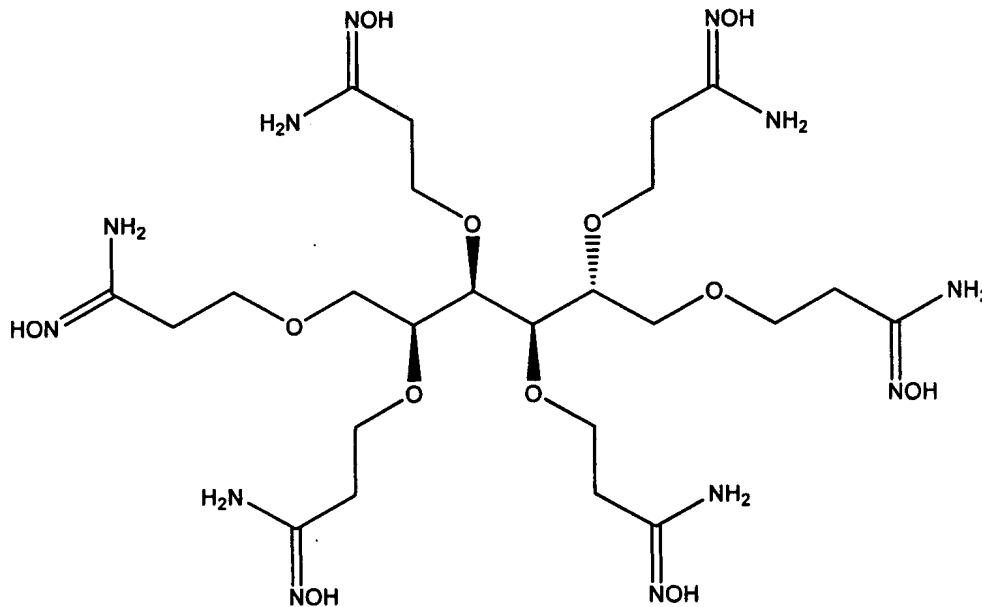
1,2,3,4,5,6-六-O-[3-(羥基胺基)-3-亞胺丙基己醣醇，
[950752-25-7]

200936749

分子式 $C_{24}H_{50}N_{12}O_{12}$

分子量範圍 698.73

結構式



醯胺脲分子係使用 KOH 為鹼觸媒自丙烯腈與山梨糖醇之反應製備，接著與脛基胺反應轉化成 1,2,3,4,5,6-六-O-[3-(脛胺基)-3-亞胺丙基己糖醇。

材料	供應商	重量
70%山梨糖醇溶液	CornProduct Specialty	668 克
KOH	Aldrich Chemical	9 克
對-脛基苯甲醚	Aldrich Chemical	0.3 克
丙烯腈	Aldrich Chemical	824 克
脛基胺游離鹼(50%)	BASF	1020 克
	總共	2522 克
	%KOH	0.36%

該 1,2,3,4,5,6-六-O-[3-(脛胺基)-3-亞胺丙基己糖醇含有約 3600 ppm 之鉀離子。製得 10% 溶液且流經裝填

RCP160M 之管柱。鉀濃度在單程中自約 360 ppm 降至低於 10 ppb，且離子總濃度降至低於 1000 ppb。

樹脂	RCP160M				
描述	強酸陽離子磺化之聚苯乙烯，多孔型				
反應觸媒	KOH 催化				
流經床之流速(ml/min)		33			
(ppb)	之前	第 1 程	第 2 程	第 3 程	第 4 程
鈉(ppb)	2154	9.69	3.87	1.65	1.36
鎂(ppb)	62	3.56	1.70	0.45	0.96
鋁	147	18.97	23.71	22.70	25.14
鉀(ppb)	356500	15.18	3.29	4.57	5.35
鈣(ppb)	2943	11.32	7.18	6.98	10.64
鉻(ppb)	22	6.77	7.34	7.37	7.89
錳(ppb)	28	5.98	5.63	10.01	7.36
鐵(ppb)	243	41.38	42.72	41.35	40.70
鎳(ppb)	100	4.54	4.47	7.30	6.12
銅(ppb)	1199	1.88	3.44	4.84	1.16
鋅(ppb)	240	3.29	2.04	2.43	2.12
鉛(ppb)	502	0.22	0.10	0.10	0.08
總共	364141	123	105	110	109
金屬離子減少%		99.966%	99.971%	99.970%	99.970%

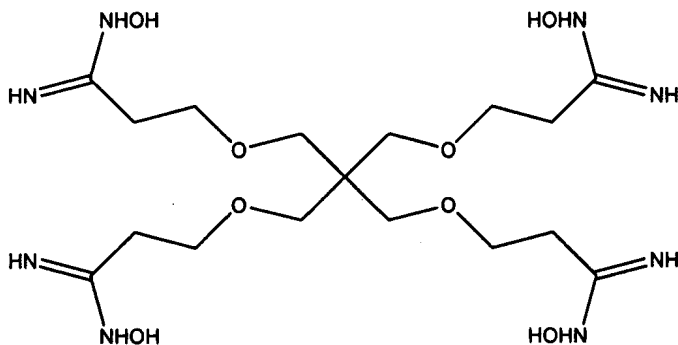
實施例 2 - 來自使用不含金屬離子觸媒 - 氫氧化四甲基銨的反應之醯胺肟的純化

3,3'-(2,2-雙((3-(羥基胺基)-3-亞胺丙氧基)甲基)丙烷-1,3-二基)雙(氧基)雙(N-羥基丙脒)

化學式：C₁₇H₃₆N₈O₈

分子量：480.52

結構式



醯胺脞分子係自丙烯腈與異戊四醇使用氫氧化四甲基鉍作為不含金屬離子之觸媒的鹼而製備，接著與羥基胺溶液反應轉化成 3,3'-(2,2-雙((3-(羥氨基)-3-亞胺丙氧基)甲基)丙烷-1,3-二基)雙(氧基)雙(N-羥基丙脞)。

材料	供應商	重量
異戊四醇	Aldrich Chemical	480 克
25%TMAH	Sachem Chemical	96 克
對-羥基苯甲醚	Aldrich Chemical	0.12 克
丙烯腈	Aldrich Chemical	224 克
羥基胺游離鹼(50%)	BASF	264 克
	總共	1064 克

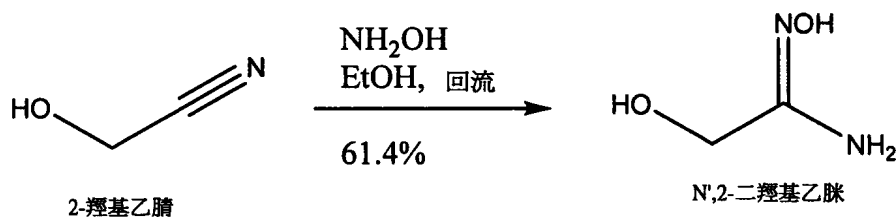
製得 10% 溶液且於各種流速下流經裝填 RCP160M 之管柱。經交換溶液在單程中整體金屬減少 50% 以上，使總離子低於 100 ppb。

樹脂	RCP160M				
描述	強酸陽離子磺化之聚苯乙烯，多孔型				
反應觸媒	TMAH 催化				
流經床之流速(ml/min)		2.7	4.3	29	33
金屬	之前	之後			
鋁	23	5.9	26.0	14	1.6
鈣(ppb)	11	12.0	4.7	9	3.1
鉻(ppb)	0	0.0	0.3	1	0.0
銅(ppb)	1	0.3	0.6	1	0.3
鉛(ppb)	1	0.1	0.2	1	0.0
鎂(ppb)	1	2.0	0.7	1	1.5
錳(ppb)	0	0.0	2.3	0	0.0
鉀(ppb)	5	1.1	0.4	4	0.4
鈉(ppb)	59	3.5	1.9	6	2.0
鎳(ppb)	1	1.4	1.3	1	1.3
鋅(ppb)	3	1.4	6.3	3	1.3
總共	105	28	45	40	12
金屬離子減少%		74%	57%	62%	89%

樹脂	SKT20L	
描述	強酸陽離子磺化之聚苯乙烯，凝膠型	
反應觸媒	TMAH 催化	
流經床之流速(ml/min)		73
金屬	之前	之後
鋁	22.1	20.8
鈣(ppb)	9.3	9.7
鉻(ppb)	0.2	0.2
銅(ppb)	1.4	1.3
鉛(ppb)	0.2	0.2
鎂(ppb)	0.9	0.7
錳(ppb)	0.1	0.1
鎳(ppb)	1.0	1.0
鉀(ppb)	4.3	1.1
鈉(ppb)	64.4	7.4
鋅(ppb)	4.0	4.1
總共	107.8	46.5
金屬離子減少%	56.87%	

實施例 3 - 使用離子交換膜純化

N',2-二羥基乙脒係藉著乙醇脒(2-羥基乙脒)與羥基胺反應而製備。



乙醇脒(1克, 17.5毫莫耳)及羥基胺(於水中50%, 2.15毫升, 35毫莫耳, 2當量)於EtOH(10毫升)中於回流

下攪拌 6 小時且隨之於室溫歷經 24 小時。蒸發溶劑且殘留物藉管柱層析純化(二氧化矽, 1:3 EtOH-CH₂Cl₂), 產生水溶性 N',2-二羥基乙脒(0.967 克, 61.4%)之灰白色固體, mp 63-65°C。

將 3 克 N',2-二羥基乙脒溶於 100 毫升 DI 水中, 溶液流經 CUNO Zeta Plus 40Q 離子交換膜。使用 ICP-MS(試驗方法 2)於經離子膜過濾前後之試樣上分析微量金屬。整體微量金屬減少 81%且離子總濃度降至低於 1000 ppb。

CUNO Zeta Plus 40Q, 直徑 = 48 mm		
金屬 (ppb)	之前	之後
鈉	2967.50	511.55
鎂	125.25	1.24
鋁	191.05	67.48
鉀	223.45	8.39
鈣	183.35	74.34
鉻	3.75	4.07
錳	7.18	8.93
鐵	83.07	24.16
鎳	12.58	12.44
銅	10.89	7.01
鋅	47.19	25.06
鉛	6.61	1.19
總共	3861.87	745.85
整體金屬離子減少 %		81%

存在本發明醯胺脲化合物溶液之微量金屬可使用離子膜(諸如 CUNO Zeta Plus 40Q 膜)大幅降低。未如離子交換樹脂般有效。

來自脛之較佳醯胺脲化合物的總表且不限於

ID	脛(N)	醯胺脲(AO)
3	3-羥基丙脛	N',3-二羥基丙脛
4	乙脛	NN'-羥基乙脛
5	3-甲基胺基丙脛	N'-羥基-3-(甲基胺基)丙脛
6	苄脛	N'-羥基苯甲脛
8	3,3' 亞胺二丙脛	3,3'-氮烷二基雙(N'-羥基丙脛)
9	辛脛	N'-羥基辛脛
10	3-苯基丙脛	N'-羥基-3-苯基丙脛
11	2-氰基乙酸乙酯	3-胺基-N'-羥基-3-(羥基亞胺)丙烷醯胺
12	2-氰基乙酸	3-胺基-3-(羥基亞胺)丙酸
13	2-氰基乙醯胺	3-胺基-3-(羥基亞胺)丙烷醯胺
15	己二脛	N'1,N'6-二羥基己二脛
16	癸二脛	N'1,N'10-二羥基癸烷雙(脛)
17	4-吡啶甲脛	N'-羥基異菸脛
18	間-甲基苯脛	N'-羥基-3-甲基苯甲脛
19	苯二甲脛	異吡啶啉-1,3-二酮二脛
20	乙醇脛	N',2-二羥基乙脛
21	氯乙脛	2-氯-N'-羥基乙脛
22	苄基氯	產物 N'-羥基-2-苯基乙脛
24	鄰胺基苯脛	2-胺基-N'-羥基苯甲脛
25	3,3' 亞胺二乙脛	2,2'-氮烷二基雙(N'-羥基乙脛)
26	5-氰基酞內酯	N'-羥基-1-合氧基-1,3-二氫異苯并呋喃-5-甲脛
27	2-氰基苯基乙脛	3-胺基異喹啉-1(4H)-酮脛或 3-(羥基胺基)-3,4-二氫異喹啉-1-胺
29	肉桂脛	N'-羥基肉桂脛
30	5-己炔脛	4-氰基-N'-羥基丁脛
31	4-氯苄脛	4-氯-N'-羥基苯甲脛

例如，N3 代表 3-羥基丙脛且 AO3 係為得自 3-羥基丙脛與羥基胺反應形成其對應之醯胺脲的 N',3-二羥基丙脛。

藉親核性化合物之氰乙化而得自脛之較佳醯胺脲化合物的總表如(不限於)下

ID	親核性化合物	氰乙基化之化合物(CE)	得自氰乙基化之化合物的醯胺脒(AO)
01	山梨糖醇	1,2,3,4,5,6-六-O-(2-氰基乙基)己糖醇	1,2,3,4,5,6-六-O-[3-(羥基胺基)-3-亞胺丙基]己糖醇
07	乙二胺	3,3',3'',3'''-(乙烷-1,2-二基雙(氮烷三基))四丙烷脒	3,3',3'',3'''-(乙烷-1,2-二基雙(氮烷三基))四(N'-羥基丙脒)
28	乙二醇	3,3'-(乙烷-1,2-二基雙(氧基))二丙烷脒	3,3'-(乙烷-1,2-二基雙(氧基))雙(N'-羥基丙脒)
34	二乙胺	3-(二乙基胺基)丙烷脒	3-(二乙基胺基)-N'-羥基丙脒
35	哌嗪	3,3'-(哌嗪-1,4-二基)二丙烷脒	3,3'-(哌嗪-1,4-二基)雙(N'-羥基丙脒)
36	2-乙氧基乙醇	3-(2-乙氧基乙氧基)丙烷脒	3-(2-乙氧基乙氧基)-N'-羥基丙脒
37	2-(2-二甲基胺基乙氧基)乙醇	3-(2-(2-(二甲基胺基)乙氧基)乙氧基)丙烷脒	3-(2-(2-(二甲基胺基)乙氧基)乙氧基)-N'-羥基丙脒
38	異丁醛	4,4-二甲基-5-合氧基戊烷脒	N'-羥基-4,4-二甲基-5-合氧基戊脒
39	丙二酸二乙酯	2,2-雙(2-氰基乙基)丙二酸二乙酯	2,2-雙(3-胺基-3-(羥基亞胺)丙基)丙二酸
40	苯胺	3-(苯基胺基)丙烷脒	N'-羥基-3-(苯基胺基)丙脒
41	氨	3,3',3''-氮基三丙烷脒	3,3',3''-氮基三(N'-羥基丙脒)
42	丙二酸二乙酯	2,2-雙(2-氰基乙基)丙二酸	2,2-雙(3-胺基-3-(羥基亞胺)丙基)丙二酸
43	甘胺酸(單氰乙基化)	2-(2-氰基乙基胺基)乙酸	2-(3-胺基-3-(羥基亞胺)丙基胺基)乙酸
44	甘胺酸(二氰乙基化)	2-(雙(2-氰基乙基)胺基)乙酸	2-(雙(3-胺基-3-(羥基亞胺)丙基)胺基)乙酸
45	丙二脒	丙烷-1,1,3-三甲脒	N1,N1',N3'-三羥基丙烷-1,1,3-三(甲脒)
46	氰基乙醯胺	2,4-二氰基-2-(2-氰基乙基)丁烷醯胺	5-胺基-2-(3-胺基-3-(羥基亞胺)丙基)-2-(N'-羥基甲脒基)-5-(羥基亞胺)戊醯胺
47	異戊四醇	3,3'-(2,2-雙((2-氰基乙氧基)甲基)丙烷-1,3-二基)雙(氧基)二丙烷脒	3,3'-(2,2-雙((3-(羥基胺基)-3-亞胺丙氧基)甲基)丙烷-1,3-二基)雙(氧基)雙(N'-羥基丙脒)
48	N-甲基二乙醇胺	3,3'-(2,2'-(甲基氮烷二基)雙(乙烷-2,1-二基)雙(氧基))二丙烷脒	3,3'-(2,2'-(甲基氮烷二基)雙(乙烷-2,1-二基)雙(氧基))雙(N'-羥基丙脒)
49	甘胺酸酐	3,3'-(2,5-二合氧基哌嗪-1,4-二基)二丙烷脒	3,3'-(2,5-二合氧基哌嗪-1,4-二基)雙(N'-羥基丙脒)

ID	親核性化合物	氰乙基化之化合物(CE)	得自氰乙基化之化合物的醯胺脞(AO)
50	乙醯胺	N,N-雙(2-氰基乙基)乙醯胺	N,N-雙(3-胺基-3-(羥基亞胺)丙基)乙醯胺
51	鄰胺基苯脞	3,3'-(2-氰基苯基氮烷二基)二丙烷脞	3,3'-(2-(N'-羥基甲脞基)苯基氮烷二基)雙(N'-羥基丙脞)
52	二乙醇胺	3,3'-(2,2'-(2-氰基乙基氮烷二基)雙(乙烷-2,1-二基)雙(氧基))二丙烷脞	3,3'-(2,2'-(3-胺基-3-(羥基亞胺)丙基氮烷二基)雙(乙烷-2,1-二基))雙(氧基)雙(N'-羥基丙脞)

例如，CE36 代表乙二醇之氰乙基化產物，且 AO36 係得自 3-(2-乙氧基乙氧基)丙烷脞與羥基胺反應，形成其對應之醯胺脞。

如圖 1 所示，本發明包括採用兩種金屬降低技術，以在合成醯胺脞化合物後達到極低水準之微量金屬。

雖然可在不偏離本發明精神或必要特徵下以各種形式具體實現本發明，但應瞭解前述具體實施態樣不限於前文描述之任何細節(除非另有陳述)，而應明確解釋為所附申請專利範圍所定義精神及範圍，因此，在申請專利範圍界限或該等界限之等效範圍內之所有改變及修飾皆涵蓋於所附申請專利範圍內。

雖本文已參考各種特定材料、方法及實例描述且說明本發明，但應瞭解本發明不限於針對該目的所選擇之材料及方法的特定組合。包含許多熟習此技術者可瞭解之該等細節的變化。說明書及實施例係視為僅供例示，本發明之實際範圍及精神係由以下申請專利範圍表示。本案所提及之所有參考資料、專利及專利申請案皆以引用方式全文併入本文。

【圖式簡單說明】

用以提供本發明之進一步瞭解且併入本文且構成本說明書之一部分的附圖係說明本發明具體實施態樣及用以說明本發明原理的描述。

圖 1 係為根據本發明之一具體實施態樣的醯胺肟純化過程。

五、中文發明摘要

發明之名稱：純化含有醯胺肟之清潔溶液的方法及其用途

本發明有關製造及使用具有低微量金屬雜質之醯胺肟化合物的方法。本發明進一步有關包含具有低微量金屬雜質之醯胺肟化合物的組成物，諸如可用於清潔半導體基材及/或設備或自彼移除殘留物的組成物。

六、英文發明摘要

發明之名稱：

**PROCESS OF PURIFICATION OF AMIDOXIME CONTAINING CLEANING
SOLUTIONS AND THEIR USE**

The invention relates to processes for producing and using amidoxime compounds with low trace metal impurities. The invention further relates to compositions comprising amidoxime compounds with low trace metal impurities, such compositions useful for cleaning or removing residues from semiconductor substrates and/or equipment.

十、申請專利範圍

1.一種清潔基材之方法，其包含使基材與包含一或多種醯胺肟化合物及一或多種金屬之組成物接觸，其中金屬總濃度係低於 1000 ppb 且組成物之任一個別金屬的濃度係低於 250 ppb，且其中該基材係為使用於半導體或電子裝置製程中之表面或結構。

2.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該基材係為完全或部分製造之電子裝置或處理設備之物件的表面或結構。

3.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該基材係為金屬或以矽為主之材料的表面或結構。

4.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該基材係為金屬插塞；金屬或金屬化合物疊層；或一或多層金屬氮化物、金屬氧化物、金屬氮氧化物、含有除磷、硼或硫以外之原子或化合物的金屬合金。

5.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該基材係為包含矽、矽氧化物、氮化物、氮氧化物、以除矽以外之原子或化合物諸如磷、硼、硫、碳、氟或鍺修飾之矽材料及其二或更多者之組合物的表面或結構。

6.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該組成物進一步包含約 1 重量%至約 15 重量%之有機溶劑。

7.如申請專利範圍第 6 項之方法，其中該有機溶劑包含二甲基亞砷、丙二醇、N-甲基-2-吡咯啉酮或其混合物。

8.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該組成物進一步包含酸、鹼、含氟化合物、鉗合劑或其二或更多種之組合物。

9.如申請專利範圍第 8 項之方法，其中該酸係為羧酸、磷酸或其混合物。

10.如申請專利範圍第 8 項之方法，其中該鹼係為經基胺、氫氧化四烷基銨、烷醇胺或其混合物。

11.如申請專利範圍第 8 項之方法，其中該含氟化合物係為氟化銨、雙氟化銨或其混合物。

12.如申請專利範圍第 8 項之方法，其中該鉗合劑係為兒茶酚、苯并三唑或其混合物。

13.一種包含一或多種醯胺肟化合物及一或多種金屬之組成物，其中金屬總濃度係低於 1000 ppb 且組成物之任一個別金屬的濃度係低於 250 ppb。

14.如申請專利範圍第 13 項之組成物，其中該一或多種金屬係選自鋁、鈣、鉻、銅、鐵、鉛、鎂、錳、鎳、鉀、鈉及鋅及其二或更多者之組合物。

15.如申請專利範圍第 14 項之組成物，其中該組成物係為水溶液形式。

16.如申請專利範圍第 15 項之組成物，其中該金屬總濃度係低於 500 ppb 且該組成物之任一個別金屬的濃度係低於 150 ppb。

17.如申請專利範圍第 16 項之組成物，其中該金屬總濃度係低於約 100 ppb。

18.如申請專利範圍第 16 項之組成物，其中該個別金屬濃度係低於約 50 ppb。

19.如申請專利範圍第 13 項之組成物，其中該一或多種醯胺脒化合物係選自 1,2,3,4,5,6-六-O-[3-(羥基胺基)-3-亞胺丙基己醣醇；3,3',3'',3'''-(乙烷-1,2-二基雙(氮烷三基))四(N'-羥基丙脒)；3,3'-(乙烷-1,2-二基雙(氧基))雙(N'-羥基丙脒)；3-(二乙基胺基)-N'-羥基丙脒；3,3'-(哌嗪-1,4-二基)雙(N'-羥基丙脒)；3-(2-乙氧基乙氧基)-N'-羥基丙脒；3-(2-(2-(二甲基胺基)乙氧基)乙氧基)-N'-羥基丙脒；N'-羥基-3-(苯基胺基)丙脒；3,3',3''-氮基三(N'-羥基丙脒)；3,3'-(2,2-雙((3-(羥基胺基)-3-亞胺丙氧基)甲基)丙烷-1,3-二基)雙(氧基)雙(N-羥基丙脒)；3,3'-(2,2'-(甲基氮烷二基)雙(乙烷-2,1-二基)雙(氧基))雙(N'-羥基丙脒)；N,N-雙(3-胺基-3-(羥基亞胺)丙基)乙醯胺；3,3'-(2-(N'-羥基甲脒基)苯基氮烷二基)雙(N'-羥基丙脒)；3,3'-(2,2'-(3-胺基-3-(羥基亞胺)丙基氮烷二基)雙(乙烷-2,1-二基))雙(氧基)雙(N'-羥基丙脒)及其組合物。

20.如申請專利範圍第 13 項之組成物，其中該一或多種醯胺脒化合物係選自 3,3',3'',3'''-(乙烷-1,2-二基雙(氮烷三基))四(N'-羥基丙脒)；3,3'-(乙烷-1,2-二基雙(氧基))雙(N'-羥基丙脒)；1,2,3,4,5,6-六-O-[3-(羥基胺基)-3-亞胺丙基己醣醇；3,3'-(2,2-雙((3-(羥基胺基)-3-亞胺丙氧基)甲基)丙烷-1,3-二基)雙(氧基)雙(N-羥基丙脒)；N',2-二羥基乙脒及其組合物。

21.如申請專利範圍第 13 項之組成物，其中該一或多種醯胺肟化合物存在濃度係為醯胺肟於組成物中溶解度極限之 1%至 60%。

22.一種製造包含一或多種醯胺肟化合物之超低金屬濃度組成物的方法，該方法包含以下步驟：

(a) 提供一或多個其中包含至少一種強酸性陽離子樹脂之容器；

(b) 使該樹脂與強酸流接觸，以產生經酸處理之樹脂；

(c) 以與強酸流相同流動方向之去離子水流洗滌該樹脂，以產生實質上不含可溶性酸之樹脂；

(d) 使該經酸處理且經洗滌之樹脂與和強酸流相反流向之進料組成物流接觸，該進料組成物包含有含醯胺肟之溶液及一或多種金屬，其中該金屬總濃度大於約 1000 ppb 且個別金屬濃度大於約 250 ppb，以產生經樹脂處理含有醯胺肟之溶液及用過之樹脂；及

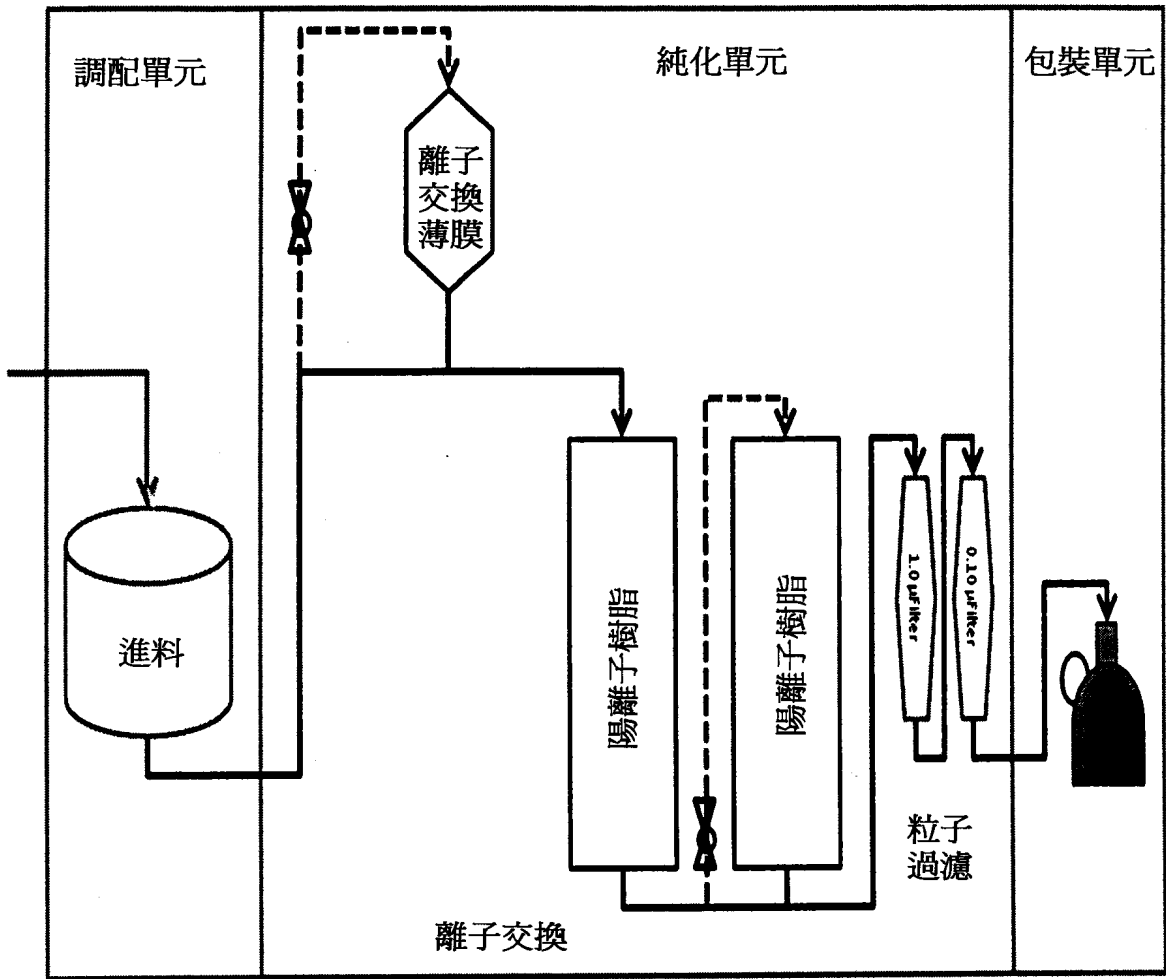
(e) 分離且回收該經樹脂處理含有醯胺肟之溶液以形成組成物，其中該組成物之金屬總濃度低於 1000 ppb 且組成物之任一個別金屬的濃度係低於 250 ppb。

23.如申請專利範圍第 22 項之方法，其進一步包含使該含有醯胺肟之溶液進料組成物保持於惰性氣體覆蓋下。

24.如申請專利範圍第 22 項之方法，其進一步包含在步驟(b)使樹脂與強酸接觸之前先使樹脂與去離子水流接觸，以製得經洗滌之樹脂。

25.如申請專利範圍第 17 項之方法，其中該強酸之流動方向係為上升流，且該含有醯胺肟之溶液進料組成物之流動方向係為下降流。

圖 1

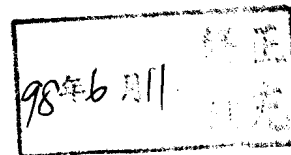


七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：第(1)圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

發明專利說明書

中文說明書替換頁(98年6月)

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：097141611

※申請日期：97年10月29日

※IPC分類：

一、發明名稱：

(中) 純化含有醯胺肟之清潔溶液的方法及其用途

(英) Process of purification of amidoxime containing cleaning solutions and their use

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 美商義凱西技術公司

(英) EKC TECHNOLOGY, INC.

代表人：(中) 1. 李 威敏

(英) 1. LEE, WAI MUN

地址：(中) 美國加州海瓦德巴林頓園區2520號

(英) 2520 BARRINGTON COURT, HAYWARD, CA 94545, U.S.A.

國籍：(中英) 美國 U.S.A.

三、發明人：(共 2 人)

1. 姓名：(中) 李 威敏

(英) LEE, WAI MUN

國籍：(中) 美國

(英) U.S.A.

2. 姓名：(中) 陳 啟宇

(英) CHEN, CHARLES C.Y.

國籍：(中) 美國

(英) U.S.A.

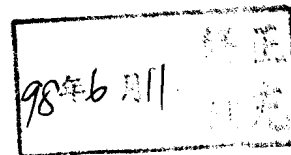
四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 美國 ; 2007/10/29 ; 61/000,727 有主張優先權

發明專利說明書



中文說明書替換頁(98年6月)

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：097141611

※申請日期：97年10月29日

※IPC分類：

一、發明名稱：

(中) 純化含有醯胺肟之清潔溶液的方法及其用途

(英) Process of purification of amidoxime containing cleaning solutions and their use

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 美商義凱西技術公司

(英) EKC TECHNOLOGY, INC.

代表人：(中) 1. 李 威敏

(英) 1. LEE, WAI MUN

地址：(中) 美國加州海瓦德巴林頓園區2520號

(英) 2520 BARRINGTON COURT, HAYWARD, CA 94545, U.S.A.

國籍：(中英) 美國 U.S.A.

三、發明人：(共 2 人)

1. 姓名：(中) 李 威敏

(英) LEE, WAI MUN

國籍：(中) 美國

(英) U.S.A.

2. 姓名：(中) 陳 啟宇

(英) CHEN, CHARLES C.Y.

國籍：(中) 美國

(英) U.S.A.

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 美國 ; 2007/10/29 ; 61/000,727 有主張優先權