



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년05월17일
(11) 등록번호 10-1146389
(24) 등록일자 2012년05월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C11D 11/00 (2006.01) C11D 3/02 (2006.01)
C11D 1/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2006-7020667
(22) 출원일자(국제) 2005년02월01일
심사청구일자 2009년12월28일
(85) 번역문제출일자 2006년10월02일
(65) 공개번호 10-2007-0004022
(43) 공개일자 2007년01월05일
(86) 국제출원번호 PCT/US2005/002907
(87) 국제공개번호 WO 2005/095567
국제공개일자 2005년10월13일
(30) 우선권주장
10/792,456 2004년03월03일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
W02004044092 A1
EP0561236 A
전체 청구항 수 : 총 5 항

(73) 특허권자
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
스 33427 쓰리엠 센터
(72) 발명자
사부, 파트리샤 엠.
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오
피스 박스 33427쓰리엠 센터
라만나, 윌리엄 엠.
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오
피스 박스 33427쓰리엠 센터
페어렌트, 마이클 제이.
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오
피스 박스 33427쓰리엠 센터
(74) 대리인
김영, 주성민

심사관 : 고영수

(54) 발명의 명칭 수정 세정액용 플루오르화 설폰아미드 계면활성제

(57) 요약

본 발명은 음이온성 N-치환된 플루오르화 설폰아미드 계면활성제, 및 세정액 및 산 에칭 용액으로서의 그의 용도에 관한 것이다. 세정액 및 에칭 용액은 온갖 종류의 기관, 예를 들어 실리콘 옥사이드-함유 기관의 세정 및 에칭에 사용된다.

특허청구의 범위

청구항 1

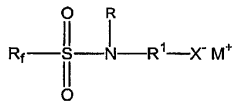
(a) 10ppm(parts per million) 이상의 하나 이상의 하기 화학식 1의 계면활성제;

(b) 용매; 및

(c) 산화제

를 포함하는 조성물.

[화학식 1]



상기 식에서,

R_f 는 C_2 내지 C_6 퍼플루오로알킬기이고;

R 은 커티너리(catenary) 산소, 질소 또는 황 원자가 선택적으로 개입된 C_2 내지 C_{25} 알킬, 하이드록시알킬, 알킬 아민 옥사이드 또는 아미노알킬기이고;

R^1 은 커티너리 산소, 질소 또는 황 원자가 선택적으로 개입된 식 $-\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{CHOH})_o\text{C}_m\text{H}_{2m}-$ 의 기이고, 이때 n 및 m 은 독립적으로 1 내지 6이고, o 는 0 또는 1이고;

X^- 는 $-\text{SO}_3^-$ 또는 $-\text{CO}_2^-$ 이고;

M^+ 는 양이온이다.

청구항 2

(a) 제1항에 따른 조성물을 제공하고;

(b) 기관을 제공하고;

(c) 계면을 형성하도록 기관의 표면 및 조성물을 서로 접촉시키고;

(d) 불필요한 잔류물, 필름 및 오염물을 제거하는 단계

를 포함하는 기관의 세정 방법.

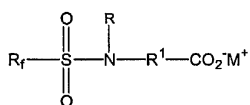
청구항 3

(a) 산; 및

(b) 하기 화학식 2의 계면활성제

를 포함하는 수성 세정액.

[화학식 2]



상기 식에서,

R_f 는 C_2 내지 C_6 퍼플루오로알킬기이고;

R은 커티너리 산소, 질소 또는 황 원자가 선택적으로 개입된 C₂ 내지 C₂₅ 알킬, 하이드록시알킬, 알킬아민 옥사이드 또는 아미노알킬기이고;

R¹은 커티너리 산소, 질소 또는 황 원자가 선택적으로 개입된 식 -C_nH_{2n}(CHOH)_oC_mH_{2m}-의 기이고, 이때 n 및 m은 독립적으로 1 내지 6이고, o는 0 또는 1이고;

M⁺는 양이온이다.

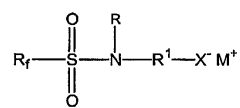
청구항 4

제3항에 따른 세정액과 기관을 접촉시키는 것을 포함하는 기관의 세정 방법.

청구항 5

10ppm 이상의 하나 이상의 하기 화학식 1의 계면활성제를 포함하며 pH가 7 이상인 수성 세정액.

[화학식 1]



상기 식에서,

R_f는 C₂ 내지 C₆ 퍼플루오로알킬기이고;

R은 커티너리 산소, 질소 또는 황 원자가 선택적으로 개입된 C₂ 내지 C₂₅ 알킬, 하이드록시알킬, 알킬아민 옥사이드 또는 아미노알킬기이고;

R¹은 커티너리 산소, 질소 또는 황 원자가 선택적으로 개입된 식 -C_nH_{2n}(CHOH)_oC_mH_{2m}-의 기이고, 이때 n 및 m은 독립적으로 1 내지 6이고, o는 0 또는 1이고;

X⁻는 -SO₃⁻ 또는 -CO₂⁻이고;

M⁺는 양이온이다.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

청구항 45

삭제

청구항 46

삭제

청구항 47

삭제

청구항 48

삭제

청구항 49

삭제

청구항 50

삭제

청구항 51

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 특정 플루오르화 설펜아미드 계면활성제, 및 수성 완충된 산 에칭 용액과 같은 세정액으로서의 그의 용도에 관한 것이다. 에칭 용액은 온갖 종류의 기관, 예를 들어 실리콘 옥사이드-함유 기관을 에칭하는데 사용될 수 있다.

배경기술

[0002] 집적 회로, 평판 디스플레이 및 마이크로전자기계 시스템과 같은 마이크로전자 장치의 사용은 퍼스널 컴퓨터, 휴대폰, 전자 달력, 개인 휴대 정보 단말기 및 의료용 전자장치와 같은 신규 사업 및 소비자 전자 장비에서 급증하고 있다. 또한, 이러한 장치는 텔레비전, 스테레오 컴포넌트 및 자동차와 같이, 더욱 정작된 소비자 제품 중 없어서는 안 될 부분이 되어 버렸다.

[0003] 이들 장치는 수많은 층의 회로 패턴을 포함하는 하나 이상의 고품질 반도체 칩을 차례로 함유한다. 비피복 실리콘 웨이퍼 표면을, 예를 들어 퍼스널 컴퓨터에서 발견되는 고성능 논리 장치에 사용될 수 있도록 충분한 복잡성(complexity) 및 품질을 갖는 반도체 칩으로 전환시키는데 전형적으로 대략 350번의 프로세싱 단계가 요구된다. 반도체 칩을 제조하는데 가장 통상적인 프로세싱 단계는 웨이퍼-세정 단계로서 전체 프로세싱 단계의 약 10%를 차지한다. 이러한 세정 단계는 보통 두 유형 중 하나이다: 산화성 및 에칭 유형(또는 이 둘의 조합). 산화성 세정 단계 동안에는, 산화성 조성물을 사용하여, 전형적으로는 웨이퍼를 수성 퍼옥사이드 또는 오존 용액과 접촉시킴으로써 실리콘 또는 폴리실리콘 표면을 산화시킨다. 에칭 세정 단계 동안에는, 에칭 조성물을 사용하여, 전형적으로는 웨이퍼를 수성 산과 접촉시킴으로써 게이트 산화 또는 에피택셜(epitaxial) 침착 이전에 실리콘 또는 폴리실리콘 표면으로부터 본래의 그리고 침착된 실리콘 옥사이드 필름 및 유기 오염물을 제거한다. 예를 들어, 자제라(L.A. Zazzera) 및 모울더(J.F. Moulder)의 문헌[J. Electrochem. Soc., 136, No. 2, 484 (1989)]을 참조한다. 생성된 반도체 칩의 최종 성능은 각각의 세정 단계를 어떻게 잘 수행했는가에 크게 좌우될 것이다.

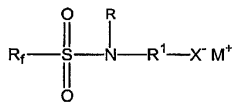
[0004] 반도체 웨이퍼 세정을 개발하는데 있어서, 여러 화합물들이 검토되어 왔고, 몇몇은 업계 표준물로서 존재한다. 이들 업계 표준물로는 스탠다드 클린-1(Standard Clean-1)(SC-1; RCA-1로도 공지됨) 및 스탠다드 클린-2(SC-2; RCA-2로도 공지됨)로서 공지되어 있다. SC-1은 알칼리성 pH를 갖고 암모늄 하이드록사이드(NH_4OH), 하이드로전 퍼옥사이드(H_2O_2) 및 물을 함유한다. 전형적으로, SC-1은 금속 이온 및 옥사이드 표면 유기 물질을 제거하는 제 1 단계에서 사용된다. 그 다음 이 과정 이후에 SC-2를 적용하여 중금속, 알칼리 금속 및 금속 하이드록사이드 오염물을 제거한다. SC-2는 산성 pH를 갖고 염산, 하이드로전 퍼옥사이드 및 물을 함유한다. 반도체 웨이퍼가 유기 물질로 심하게 오염되어 있다면 황산(H_2SO_4) 및 하이드로전 퍼옥사이드(H_2O_2)의 용액이 사용될 수 있다. 이들 용액은 피라냐(Piranha)라 부른다. (부르크만(Burkman) 등의 문헌[Handbook of Semiconductor Wafer Cleaning Technology, Chapter 3, Aqueous Cleaning Processes; 120-3] 참조). 웨이퍼 표면을 세정하는데 사용되었던 기타 물질로는 HF, HBr, 인산, 질산, 아세트산, 오존 및 이들의 혼합물의 수성 용액을 포함한다.

[0005] 발명의 요약

[0006] 본 발명은 메틸 보다 긴 N-치환된 알킬 측쇄를 포함하는, $\text{C}_2\text{-C}_6$ 퍼플루오로알칸 설펜일 플루오라이드, 구체적으로는 퍼플루오로부탄 설펜일 플루오라이드(PBSF)로부터 유도된 하나 이상의 플루오르화합물의 계면활성제를 포함하는 조성물을 제공한다. 이들 계면활성제는 놀랍게도 질소가 치환되지 않거나 메틸 치환된 PBSF 물질에 의해 달성된 것과 동일하거나 유사하게 낮은 값까지 물 및 기타 수성 매질의 표면 장력을 낮춘다. 이들 조성물은 금속, 전도성 중합체, 절연 물질을 포함하는 다양한 조성물의 얇은 필름으로 피복된 실리콘 또는 GaAs, 실리콘 또는 GaAs 웨이퍼, 및 구리-함유 기관, 예를 들어 구리 인터커넥트(interconnect)를 세정하거나 연마하는 것을 비롯한 기관의 세정에 유용하다.

[0007] 본 발명의 한 양태는 (a) 10ppm(parts per million) 이상, 전형적으로는 약 10 내지 약 1000ppm의 하나 이상의 하기 화학식 1의 계면활성제; (b) 용매; 및 (c) 산화제를 포함하는 조성물을 포함한다.

화학식 1



[0008]

[0009] 상기 식에서,

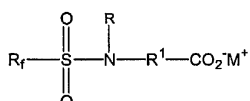
[0010] R_f 는 C_2 내지 C_6 퍼플루오로알킬기이고; R은 커티너리(catenary) 산소, 질소 또는 황 원자가 선택적으로 개입된 C_2 내지 C_{25} 알킬, 하이드록시알킬, 알킬아민 옥사이드 또는 아미노알킬기이고; R^1 은 식 $-\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{CHOH})_o\text{C}_m\text{H}_{2m}-$ 의 기이고, 이때 n 및 m은 독립적으로 1 내지 6이고, o는 0 또는 1이고, 알킬렌은 커티너리 산소, 질소 또는 황 원자가 선택적으로 개입되고; X^- 는 $-\text{SO}_3^-$ 또는 $-\text{CO}_2^-$ 이고; M^+ 는 양이온이다.

[0011] 조성물은 바람직하게는 용매로서 물을 이용한다. 조성물은 매질을 산성으로 만들기 위해 염산과 같은 산을 추가로 포함하거나, 매질을 염기성으로 만들기 위해 알칼리성 물질, 예를 들어 암모늄 하이드록사이드를 추가로 포함할 수 있다.

[0012] 본 발명의 제 2 양태는 (a) 상기 정의된 바와 같은 조성물을 제공하고; (b) 전형적으로 표면에 하나 이상의 불필요한 물질을 갖는 금속 인터커넥트 및/또는 필름을 하나 이상 갖는 표면을 하나 이상 포함하는 기관을 제공하고; (c) 계면을 형성하도록 기관의 표면 및 조성물을 서로 접촉시키고; (d) 불필요한 표면 물질을 제거하는 단계를 포함하는 기관의 세정 방법을 포함한다.

[0013] 본 발명의 다른 실시태양은 산 및 하기 화학식 2의 계면활성제를 포함하는 수성 산 세정액이다.

화학식 2



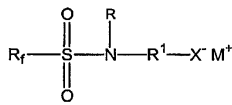
[0014]

[0015] 상기 식에서,
 [0016] R_f 는 C_2 내지 C_6 퍼플루오로알킬기이고; R은 커티너리 산소, 질소 또는 황 원자가 선택적으로 개입된 C_2 내지 C_{25} 알킬, 하이드록시알킬 또는 아미노알킬기이고; R^1 은 식 $-C_nH_{2n}(CHOH)_oC_mH_{2m}-$ 의 기이고, 이때 n 및 m은 독립적으로 1 내지 6이고, o는 0 또는 1이고, 알킬렌은 커티너리 산소, 질소 또는 황 원자가 선택적으로 개입되고; M^+ 는 양이온이다.

[0017] 전형적으로 산은 하이드로전 플루오라이드 및/또는 오늄 플루오라이드 착체, 예를 들어 암모늄 플루오라이드이다.

[0018] 본 발명의 또다른 실시태양은 10ppm 이상의 하기 화학식 1의 계면활성제를 포함하며 pH가 7 이상인 수성 세정액이다.

[0019] [화학식 1]



[0020]

[0021] 상기 식에서,

[0022] R_f , R, R^1 , X^- 및 M^+ 은 상기 정의된 바와 같다.

[0023] 플루오르화 계면활성제는 수성 산 에칭 용액에서 충분히 안정하고, 나노스케일의 특징이 집적 회로와 같은 실리콘 기판상에 효과적으로 생성될 수 있도록 표면 장력을 유리하게 감소시키고, 수성 산 에칭 용액 중에 가용성이다. 본 발명의 용액은 다음과 같은 하나 이상의 이점을 제공한다: 용액은 종래의 에칭 용액과 동일한 에칭 속도를 갖고, 낮은 표면 장력을 갖는다. 또한, 이는 비발포성으로 기판을 오염시킬 수 있는 미립자 중에 낮게 존재하고, 행굴 때 표면에 잔류물을 적게 남기거나 전혀 남기지 않는다. 또한, 여과되거나 장기 보관된 후에도 개선된 성능 안정성을 나타내고, 결정적으로 뛰어난 기관 표면 평활도를 제공한다. 금속 및 옥사이드를 포함하는 다른 기관도 에칭되어 산 또는 산 혼합물을 적절히 선택하여 세정될 수 있다.

[0024] 한 양태에서, 본 발명은 반도체 및 집적 회로 제조에 유용한 에칭 용액에 관한 것으로, 조성물은 플루오르화 계면활성제, 하이드로전 플루오라이드 및 이의 오늄 플루오라이드 착체를 포함한다. 유리하게는 본 발명은 계면활성제를 비교적 낮은 농도로 포함하지만 기관을 효과적으로 적시고 효율적인 에칭 속도를 갖는, 잔류물의 제거와 에칭에 유용한 수성 에칭 용액을 제공한다.

[0025] 다른 양태에서, 본 발명은 기관을 소정의 에칭 정도를 달성하기에 충분한 시간 동안 플루오르화 계면활성제 및 산을 포함하는 균일한 에칭 용액과 접촉시킴으로써 기관을 에칭하는 방법에 관한 것이다. 바람직한 실시태양에서, 본 발명은 기관을 소정의 에칭 정도를 달성하기에 충분한 시간 동안 플루오르화 계면활성제, HF 및/또는 오늄 플루오라이드 착체를 포함하는 균일한 에칭 용액과 접촉시킴으로써 기관을 에칭하는 방법에 관한 것이다. 본 발명은 복잡한 미세구조를 용이하게 통과하고 실리콘 기판상의 표면을 적시도록 낮은 표면 장력을 갖는 에칭 용액을 제공한다.

발명의 상세한 설명

[0026] 본 발명은 기관을 세정하는데 사용되고, 또한 에칭 용액으로서 사용되는 조성물에 관한 것이다. 기관 세정용 조성물은 하나 이상의 플루오르화 계면활성제, 용매 및 산화제를 포함한다. 에칭 조성물 또는 용액은 산 및 하나 이상의 플루오르화 계면활성제를 함유한 수성 용액이다.

[0027] 본 발명에 유용한 기관으로는 실리콘, 게르마늄, GaAs, InP 및 기타 III-V 및 II-VI 화합물 반도체를 포함한다. 집적 회로 제조에 수많은 프로세싱 단계가 수반되므로, 기관은 실리콘, 폴리실리콘, 금속 및 이들의 옥사이드 층, 레지스트 마스크 및 유전체를 포함할 수도 있는 것으로 이해될 것이다. 본 발명은 또한 실리콘계 마이크로전자기계(MEMS) 장치의 에칭 및 릴리스에 특히 유용하다. MEMS의 에칭 세정 및 건조는 반도체 칩 제조에 있어서와 유사한 문제점을 갖는다. 기관이 구리 인터커넥트인 경우, 본원에서는 구리를 함유한 표면 패턴으로서 정의된다. 필름은 본원에서는 실리콘 웨이퍼와 같은 기관상의 물질의 얇은 피복물, 예를 들어 구리 금속, 실리콘

나이트라이드, 포토레지스트 또는 유전체의 필름으로서 정의된다.

[0028] 종말점까지의 수치 범위의 열거는 상기 범위 내의 모든 수 및 분수를 포함하는 것으로 이해해야 한다(예를 들어, 1 내지 5는 1, 1.5, 2, 2.75, 3, 3.80, 4 및 5를 포함함). 모든 수 및 그의 분수는 "약"이란 용어에 의해 변경되는 것으로 가정됨을 이해해야 한다. 본원에 사용된 "부정관사"는 단수 및 복수 둘다를 포함하는 것으로 이해해야 한다.

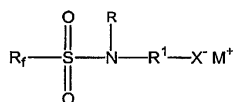
[0029] "알킬"이란 용어는 직쇄 또는 분지쇄, 환식 또는 비환식 탄화수소 라디칼, 예를 들어 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 옥틸, 아이소프로필, t-부틸, s-펜틸 등을 일컫는다. 알킬기는, 예를 들어 1 내지 12개의 탄소원자, 1 내지 8개의 탄소원자 또는 바람직하게는 1 내지 6개의 탄소원자를 포함한다.

[0030] "퍼플루오로알킬"이란 용어는 완전히 플루오르화된 일가 직쇄 또는 분지쇄, 환식 또는 비환식 포화 탄화수소 라디칼, 예를 들어 CF_3CF_2- , $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$, $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2\text{CF}_2-$, $\text{CF}_3\text{CF}(\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 등을 일컫는다. 하나 이상의 비인접 $-\text{CF}_2-$ 기는 커티너리 산소 또는 질소 원자에 의해 치환될 수 있는데, 예를 들어 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-$ 등이 있다. 퍼플루오로알킬기는, 예를 들어 2 내지 6개의 탄소원자, 바람직하게는 3 내지 5개의 탄소원자, 가장 바람직하게는 4개의 탄소원자를 포함한다.

[0031] 아미드 염 계면활성제

[0032] 본 발명의 아미드 염은 하기 화학식 1에 의해 나타낼 수 있다.

[0033] [화학식 1]



[0034]

[0035] 상기 식에서,

[0036] R_1 는 C_2 내지 C_6 퍼플루오로알킬기이고; R은 커티너리 산소, 질소 또는 황 원자가 선택적으로 개입된 C_2 내지 C_{25} 알킬, 하이드록시알킬, 알킬아민 옥사이드 또는 아미노알킬기이고; R^1 은 식 $-\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{CHOH})_o\text{C}_m\text{H}_{2m}-$ 의 기이고, 이때 n 및 m은 독립적으로 1 내지 6이고, o는 0 또는 1이고, 알킬렌은 커티너리 산소, 질소 또는 황 원자가 선택적으로 개입되고; X^- 는 $-\text{SO}_3^-$ 또는 $-\text{CO}_2^-$ 이고; M^+ 는 양이온이다.

[0037] R 기는 알킬, 하이드록시알킬, 알킬아민 옥사이드 또는 아미노알킬 기일 수 있다. 구체적으로, R은 식 $-\text{C}_p\text{H}_{2p+1}$ 의 알킬기, 식 $-\text{C}_p\text{H}_{2p}-\text{OH}$ 의 하이드록시알킬기, 식 $-\text{C}_p\text{H}_{2p}\text{N}^+\text{R}^2\text{R}^3\text{O}^-$ 의 알킬아민 옥사이드, 또는 식 $-\text{C}_p\text{H}_{2p}-\text{NR}^2\text{R}^3$ 의 아미노알킬기(여기서, p는 1 내지 6의 정수이고, R^2 및 R^3 은 독립적으로 H 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기임)일 수 있다. R 기는 커티너리 산소, 질소 또는 황 원자를 추가로 포함할 수도 있는데, 이때 $-\text{CH}_2-$ 기는 $-\text{O}-$ 또는 $-\text{NR}^4-$ 기에 의해 대체되고, 이때 R^4 는 H- 또는, C_1 내지 C_6 알킬기이다. 이러한 커티너리 원자는, R 기의 하이드록시알킬 또는 아미노알킬 기에서 발견될 수 있는 것과 같이, 헤테로원자에 대해 알파 위치에 존재하지 않는 것이 바람직하다.

[0038] R^1 은 식 $-\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{CHOH})_o\text{C}_m\text{H}_{2m}-$ 의 알킬렌 기이고, 이때 n 및 m은 독립적으로 1 내지 6이고, o는 0 또는 1이고, 알킬렌은 전술한 바와 같이 커티너리 산소, 질소 또는 황 원자에 의해 선택적으로 개입된다. R^1 은 바람직하게는 $-\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{CHOH})_o\text{C}_m\text{H}_{2m}-$ (이때, n 및 m은 독립적으로 1 내지 6임)이다.

[0039] X^- 는 $-\text{CO}_2^-$ 이고, 이때 계면활성제는 산을 포함하는 수성 에칭 용액 중에서 사용된다.

[0040] M^+ 는 무기 또는 유기 양이온을 나타낸다. 적절한 무기 양이온으로는 전이 금속 양이온, 및 알칼리- 및 알칼리 토금속 양이온을 비롯한 금속 양이온을 포함한다. 적절한 유기 양이온으로는 1차, 2차, 3차 및 4차 암모늄 양이온, 설포늄 및 포스포늄 양이온을 비롯한, 암모늄과 같은 오늄 양이온을 포함한다. 반도체의 제조와 같은 수

많은 에칭 용도에 있어, 금속은 장치의 후속적인 전자 성능에 불리한 영향을 미칠 수도 있고, 이러한 이유로 1차, 2차, 3차 및 4차 암모늄 양이온을 비롯한 암모늄이 바람직하다.

[0041] R_f 는 바람직하게는 C_3 내지 C_5 퍼플루오로알킬기, 가장 바람직하게는 C_4 퍼플루오로알킬기이다.

[0042] 앞서 공지된 수많은 플루오르화 계면활성제는 퍼플루오로 옥탄 설포네이트 음이온(PFOS)와 같은 퍼플루오로옥틸 잔기를 함유한다. 어떤 퍼플루오로옥틸-함유 화합물은 살아있는 유기체에서 생축적(bio-accumulate)되는 경향이 있을 수 있고, 이러한 경향은 몇몇 플루오르화합물에 대해서 가능한 일로서 인용되었음이 보고되어 있다. 예를 들어, 미국 특허 제 5,688,884 호를 참조한다. 그 결과, 목적하는 성능을 제공하는데 효과적이고, 본체로부터 보다 효율적으로 제거(조성물 및 그의 분해 생성물의 제거를 포함함)되는 플루오르-함유 계면활성제가 요망된다.

[0043] 환경에서 발견되는 생물학적, 열적, 산화된, 가수분해 및 광분해 조건에 노출된 경우 비교적 짧은 퍼플루오로알칼리 단편(8개 미만의 퍼플루오르화된 탄소 원자)을 갖는 음이온을 함유한 본 발명의 계면활성제는 생축적되지 않는 작용성 단쇄 플루오로카본 분해 생성물로 변할 것으로 예측된다. 예를 들어, $CF_3CF_2CF_2CF_2-$ 와 같은 퍼플루오로부터 잔기를 함유한 본 발명의 조성물은 퍼플루오로옥틸보다 훨씬 더 효과적으로 본체로부터 제거될 것으로 예측된다. 이러한 이유로 상기 화학식에서 R_f 기의 바람직한 실시태양은 총 3 내지 5개의 탄소원자를 함유한 퍼플루오로알킬 기 $C_mF_{2m+1}-$ 를 포함한다.

[0044] 일반적으로, 본 발명의 계면활성제는 먼저 설포나미드 및 극성 용매의 적당한 플루오르화합물로부터 음이온을 생성시킴으로써 제조된다. 설포나미드의 플루오르화합물은 미국 특허 제 3,702,504 호에 기재된 바와 같이 제조될 수 있다. 설포나미드 염은 식 R_f-SO_2NRH 의 화합물을 강한 염기와 반응시켜 식 $R_f-SO_2N^-R$ 의 질소-중심 음이온을 형성함으로써 생성될 수 있다. 그 다음 음이온을 식 친전자체- R^1-X^- 의 설포네이트 또는 카복실레이트 기 중 하나를 함유한 친전자체와 추가로 반응시켜 본 발명의 계면활성제를 생성한다. 본 발명의 이들 계면활성제 화합물의 제조에 관한 추가의 상세한 내용은 실시예와 관련해서 찾아 볼 수 있다.

[0045] **용매**

[0046] 본 발명의 용매는 물, 극성 유기 용매, 또는 이들의 혼합물이다. 극성 용매는 본원에서는 실온에서 5보다 큰 유전상수를 갖는 것으로 정의된다. 적당한 극성 유기 용매의 예로는 메틸 포름에이트, 에틸 포름에이트, 메틸 아세테이트, 다이메틸 카보네이트, 다이에틸 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트 및 부티로락톤(예: 감마 부티로락톤)과 같은 에스테르; 아세토니트릴 및 벤조니트릴과 같은 니트릴; 니트로메탄 또는 니트로벤젠과 같은 니트로 화합물; N,N-다이메틸포름아미드, N,N-다이에틸포름아미드 및 N-메틸피롤리딘과 같은 아미드; 다이메틸 설폭사이드와 같은 설폭사이드; 다이메틸설포, 테트라메틸렌 설포 및 기타 설포란과 같은 설포; N-메틸-2-옥사졸리딘과 같은 옥사졸리딘 및 이들이 혼합물을 포함하지만 이들로 한정되지 않는다.

[0047] 특히 적당한 용매로는 물, 구체적으로는 탈이온수가 있다. 바람직한 극성 유기 용매로는 아세토니트릴이 있다.

[0048] **산화제 및 기타 첨가제**

[0049] 산화제로는, 예를 들어 HNO_3 , H_2O_2 , O_3 , $Fe(NO_3)_3$ 등을 포함하지만 이들로 한정되지 않는다. 또다른 선택적 첨가제로는, 예를 들어 연마성 입자, 산(예: H_2SO_4 , 희석된 수성 HF, HCl), 부식 억제제(예: 벤조트리아졸, 톨릴트리아졸(TTA)), 킬레이트제(예: 암모늄 시트레이트, 이미노디아아세트산(IDA), EDTA), 전해질(예: 암모늄 하이드로전 포스페이트), 기타 계면활성제, 광택제, 레벨러 등을 들 수 있다. 전형적으로 산화제는 10 내지 100,000 ppm 범위의 농도로 존재하는 첨가제이다.

[0050] 폴리싱 용도에 있어, 전형적으로 본 발명의 조성물은 연마성 입자를 포함하거나 고정 연마제와 조합하여 사용된다. 적당한 연마성 입자로는 알루미나, 실리카 및/또는 세륨 옥사이드를 포함하지만 이들로 한정되지 않는다. 일반적으로 연마성 입자는 약 3 내지 약 10중량% 범위의 농도로 존재한다. 고정된 연마제는 전형적으로 중합체 중에 고정된 연마성 입자이다.

[0051] ECMD 용도에 있어, 본 발명의 조성물은 용매에 녹는 임의의 구리 염일 수 있는 구리 염(즉, 전형적으로 구리 양이온의 농도는 용매 중에서 0.10M 이상임)을 추가로 포함한다. 적당한 구리 염으로는 구리 이미드, 구리 메타이드, 구리 오가노-설포네이트, 구리 설페이트 또는 이들의 혼합물을 포함하지만 이들로 한정되지 않는다. 구

리 염은 전형적으로 용매 중에 약 0.10 내지 약 1.5M 범위의 농도로 존재한다.

[0052] **조성물의 제조 방법**

[0053] 본 발명의 조성물은 아마이드 염 계면활성제를 용매, 바람직하게는 탈이온수에 적어도 부분적으로 용해시키거나 분산시킴으로써 제조될 수 있다.

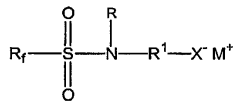
[0054] 계면활성제는 일반적으로 에칭 또는 세정 속도가 용이하게 조절될 수 있도록 일정한 농도로 사용된다.

[0055] **방법**

[0056] 본 발명의 조성물은 기판, 예를 들어 실리콘 웨이퍼를 세정하고/하거나 인터커넥트 및/또는 필름을 세정하는데 특히 유용하다. 폴리싱의 예로는 화학 기계적 폴리싱(CMP), 화학적 강화 폴리싱(CEP), 및 전기화학 기계적 침착(ECMD)을 포함하지만 이들로 한정되지 않는다. 세정의 예로는 웨이퍼 세정을 포함하지만 이로 한정되지 않는다.

[0057] 본 발명은 (a) (i) 10ppm 이상의 하나 이상의 하기 화학식 1의 계면활성제; (ii) 용매; 및 (iii) 산화제를 함유한 조성물을 제공하고; (b) 표면에 하나 이상의 불필요한 물질을 갖는 금속 인터커넥트 및/또는 필름을 하나 이상 갖는 표면을 하나 이상 포함하는 기판을 제공하고; (c) 기판의 표면과 조성물을 서로 접촉시켜 계면을 형성하고; (d) 불필요한 표면 물질을 제거하는 단계를 포함하는 기판의 세정 방법을 제공한다.

[0058] [화학식 1]



[0059]

[0060] 상기 식에서,

[0061] R₁는 C₂ 내지 C₆ 퍼플루오로알킬기이고; R은 커티너리 산소, 질소 또는 황 원자가 선택적으로 개입된 C₂ 내지 C₂₅ 알킬, 하이드록시알킬 또는 아미노알킬기이고; R¹은 식 -C_nH_{2n}(CHOH)_oC_mH_{2m}-의 기이고, 이때 n 및 m은 독립적으로 1 내지 6이고, o는 0 또는 1이고, 알킬렌은 커티너리 산소, 질소 또는 황 원자가 선택적으로 개입되고; X⁻는 -SO₃⁻ 또는 -CO₂⁻이고; M⁺는 양이온이다.

[0062] 이 방법은 금속이 구리인 경우 계면에서 구리 용해를 촉진하는 힘을 적용하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

[0063] 선택적으로, 하나 이상의 첨가제가 조성물에 첨가될 수 있다.

[0064] 불필요한 물질로는 잔류물, 필름, 및 금속 산화물을 포함하는 오염물을 포함하지만 이들로 한정되지 않는다.

[0065] 본 발명의 적당한 기판으로는 금속, 전도성 중합체 및 절연 물질을 포함하는 다양한 조성물의 얇은 필름으로 피복된 실리콘 또는 GaAs 웨이퍼를 포함하지만 이들로 한정되지 않는다.

[0066] 구리-함유 기판 및 조성물을 전형적으로 액침, 분무 또는 스핀 분배에 의해 접촉시킨다.

[0067] 상기 정의된 바와 같은 플루오르화 실폰아미드 계면활성제의 카복실레이트 염, 하이드로전 플루오라이드와 같은 산 및 오늄 플루오라이드 착체를 함유한, 본 발명의 조성물은 반도체 제조시 공정에 필요할 수 있는 기판상에 수행되는 다양한 에칭 공정에 유용하다. 본원에서 사용된 바와 같은 "기판"은 실리콘, 게르마늄, GaAs, InP 및 기타 III-V 및 II-VI 화합물 반도체를 비롯한 마이크로전자 제조에 사용되는 웨이퍼 및 칩을 일컫는다. 조성물은 친수성 실리콘 옥사이드를 가용성 또는 휘발성 실리콘 플루오라이드로 효과적으로 전환시킬 수 있다.

[0068] 또한, 금속과 같은 다른 기판은 산을 적절히 선택하여 에칭시킬 수 있다. 플루오르화 계면활성제는 수성 산의 표면 장력을 효과적으로 감소시켜, 기판을 효과적으로 습식시킨다.

[0069] 본 발명의 에칭 조성물 및 방법은 향상된 습식을 제공할 수 있는데, 이는 작은 기하학적 패턴과 큰 종횡비, 감소된 미립자 오염, 및 감소된 표면 조도를 갖는 특징부에 있어 특히 중요하며, 이들 모두는 결함을 줄여 웨이퍼 수율을 증가시키거나, 세정 시간을 줄여 웨이퍼 생산량을 증가시키거나, 계면활성제의 여과 손실을 감소시켜 에칭 중탕 시간을 보다 길게 함으로써 제조 효율을 개선시킬 수 있다.

[0070] 이러한 개선된 성능은 사용된 플루오르화 계면활성제로 인한 에칭 용액의 낮은 표면 장력에 부분적으로 기인하

는데, 이는 표면의 개선된 습식에 기여한다. 에칭 용액의 표면 장력은 25℃에서 측정했을 때 일반적으로는 50dynes/cm 미만, 바람직하게는 23dynes/cm 미만, 가장 바람직하게는 15 내지 20dynes/cm이다.

[0071] 에칭 용액은 수성 산 및 플루오르화 계면활성제를 임의의 순서로 혼합함으로써 제조될 수 있다. 바람직하게, 에칭 용액은 하이드로전 플루오라이드 및 오늄 플루오라이드 착체를 포함한다. 산화된 실리콘 기관의 경우, 하이드로전 플루오라이드의 농도는 폭넓게 변할 수 있는데, 즉 기관 및 목적하는 에칭 속도에 따라 0.1 내지 49중량%이다. 일반적으로, HF의 농도는 약 0.1 내지 10중량%이다. HF 전부 또는 HF 일부가 암모늄 플루오라이드와 같은 오늄 플루오라이드 착체로 대체된다면, 오늄 플루오라이드의 양은 HF 산 동등량에 의해 결정될 수 있다.

[0072] 본 발명은 기관을 본 발명의 에칭 용액과 목적하는 정도의 에칭을 수행하는데 충분한 시간 및 온도에서 접촉시킴으로써 기관을 에칭하는 방법을 제공한다. 바람직하게, 기관은 산화된 실리콘 기관이고, 에칭 용액은 본원에 기재된 바와 같이 완충된 옥사이드 에칭 용액이다. 보통 산화된 실리콘 기관은 15 내지 40℃에서 에칭된다. 필요하다면, 에칭 방법은 에칭된 기관으로부터 에칭 용액을 행구는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 한 실시태양에서, 용액을 물, 바람직하게는 탈이온수로 행굴 수 있다. 다른 실시태양에서, 에칭 용액은 증감 에칭 공정에서 탈이온수로 천천히 교환된다.

[0073] 필요하다면, 에칭 용액은 전술한 본 발명의 계면활성제 이외에 제 2 계면활성제를 추가로 포함할 수 있다. 이러한 제 2 계면활성제는 종래 에칭 기술분야에 공지된 바와 같은 플루오르화 계면활성제 및 비플루오르화 계면활성제를 둘다 포함한다. 기쿠야마(KiKuyama) 등의 문헌[IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing, Vol. 3, 1990, pp99-108]을 참조할 수 있다. 일반적으로, 제 2 계면활성제는 총 0 내지 80중량%의 계면활성제를 포함할 수 있고, 제 1 및 제 2 계면활성제의 총량은 10 내지 1000ppm을 차지한다.

[0074] 계면활성제는 용액의 표면 장력을 목적하는 정도로 감소시키기에 충분한 양으로 사용된다. 실리콘 기관의 습식 에칭에 있어, 계면활성제는 일반적으로 생성된 용액의 표면 장력을 50dynes/cm 이하, 바람직하게는 23dynes/cm 이하까지 감소시키기에 충분한 양으로 사용된다. 일반적으로 용액은 10 내지 1000ppm, 바람직하게는 100 내지 500ppm의 계면활성제를 포함한다. 10ppm 미만에서는 실리콘 기관상에서 용액이 원하는 정도로 감소된 표면 장력 및 큰 접촉각을 나타낼 수 없다. 1000ppm을 초과하면 용액의 특성 또는 에칭 성능에 있어서 개선이 거의 없다.

[0075] 또한, 다른 기관은 산 또는 산 혼합물을 적절히 선택함으로써 에칭될 수 있다. 금, 인듐, 몰리브덴, 백금 및 니크롬 기관은 염산과 질산의 혼합물로 에칭될 수 있다. 알루미늄 기관은 인산과 질산의 혼합물로 에칭될 수 있고, 완충액으로서 아세트산을 선택적으로 포함할 수 있다. 실리콘 기관은 플루오르화수소산, 질산 및 아세트산의 혼합물로 에칭될 수 있다. 일반적으로, 플루오르화 계면활성제는 앞서 기재된 완충된 옥사이드 에칭용으로 기재된 양으로 사용된다. SIRTIL 에칭 용액은 단일 결정 실리콘에서의 결함을 측정하기 위해 크롬 트리옥사이드 및 플루오르화수소산의 혼합물을 사용하여 제조될 수 있다.

[0076] 본 발명의 목적, 특징부 및 이점은, 인용된 구체적인 물질 및 양 뿐만 아니라 기타 조건 및 세목으로 한정되지 않고 하기 실시예에 의해 추가로 설명된다. 모든 물질은 달리 언급하거나 나타내지 않는 한 시판되거나 당해 분야의 숙련자에게 공지되어 있다.

실시예

[0077] 모든 부, 퍼센트 및 비는 달리 구체적으로 언급하지 않는 한 중량을 기준으로 한다.



[0078] 시험 방법

[0079] 시험 절차 I-표면 장력 측정

[0080] 모든 표면 장력은 크루스(Kruss) K12 텐시오미터를 사용하여 측정하였다. 윌헬미(Wilhelmy) 백금 플레이트(PL12) 및 유리 샘플 용기를 사용하여 프로그램을 실시하였다. 상기 참조한 모든 부분은 노스캐롤라이나주 샬럿 소재 크루스 유에스에이(Kruss USA)로부터 구입가능하다.

[0081] 용어집

기술어	기술/구조 및/또는 화학식
CHPS	3-클로로-2-하이드록시-1-프로판설포네이트 나트륨 염: $\text{ClCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}\cdot\text{H}_2\text{O}$
다이글라임	비스(2-메톡시에틸)에테르; $(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$

에틸 브로모아세테이트	$\text{BrCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$
헥산	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$
헥실아민	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$
MTBE	메틸-t-부틸 에테르; $\text{CH}_3\text{OC}(\text{CH}_3)_3$
n-옥틸아민	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{NH}_2$
트리에틸아민	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$
PBSF	퍼플루오로부탄설폰일 플루오라이드; $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{F}$
1,4-부탄 설통	
1,3-프로판 설통	
트리에틸 아민	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

- [0083] 용어집에 목록으로 기재된 모든 물질은 위스콘신주 밀워키 소재 시그마-알드리치(Sigma-Aldrich)로부터 구입 가능하다.
- [0084] $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 는 기본적으로 미국 특허 제 5,085,786 호(아름(Alm) 등)에 따라 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{SO}_2\text{F}$ 를 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{F}$ 로 대체시켜 제조할 수 있다.
- [0085] $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)$ 는 기본적으로 WO 01/30873 A1 실시예 1A에 따라 NH_2CH_3 를 동등량의 $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_5$ 로 대체시켜 제조할 수 있다.
- [0086] $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NH}_2$ 의 제조
- [0087] 찬 팽거 콘덴서(-78℃), 오버헤드 교반기, 열전기쌍 및 가스 첨가용 플라스틱 튜브가 장착된 3구 환저 플라스크를 퍼플루오로부탄설폰일 플루오라이드(PBSF; 500.0g; 1.6mole; 시그마-알드리치 컴파니로부터 구입함) 및 아이소프로필 에테르(600ml; 시그마-알드리치로부터 구입함)로 충전시키고, 실온의 수욕에 놓아 두었다. 암모니아 가스(90.0g; 5.3mole)를 3시간에 걸쳐 첨가하였다. 혼합물의 최종 온도는 13℃였다.
- [0088] 혼합물을 하룻밤 동안 교반하고 실온으로 가온시킨 후, 용매를 대기압에서 증류시켰다. 용기 온도가 95℃에 도달할 때, 온도 설정치를 74℃로 낮추고 탈이온수(400ml)를 첨가하고, 이어서 85℃ 미만의 온도를 유지하는 속도로 황산(100g, 진한 황산, 95%)을 첨가하였다. 배치를 약 15분간 교반한 후, 상부 수성상을 회수하였다. 생성된 고형물을 수성 황산(50.0g, 진한 황산, 400ml 물 중 95%), 이어서 탈이온수(500ml)로 세척하였다.
- [0089] 배치 온도가 75℃에 도달할 때까지 콘덴서를 통해 물을 흐르게 하면서 혼합물을 가열하고 용매를 진공하에 제거하였다. 고형물을 12 torr 및 120 내지 160℃의 온도에서 증류에 의해 분리하였다. 454g의 백색 내지 크림색 고형물 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NH}_2$ (96% 수율)을 수득하였다.
- [0090] $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})$ 의 제조
- [0091] 오버헤드 교반기, 열전기쌍 및 환류 콘덴서가 장착된 5ℓ 환저 플라스크를 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NH}_2$ (2000g; 6.69mole), 에틸렌 카보네이트(245g; 2.78mole) 및 나트륨 카보네이트(48.5g; 0.45mole; Na_2CO_3)로 충전시켰다. 혼합물을 120℃에서 한 시간 동안 교반하면서 가열하였다. 이때, 에틸렌 카보네이트(154g; 1.75mole)를 좀 더 첨가하고, 혼합물을 추가로 한 시간 반 동안 가열하였다. 추가의 에틸렌 카보네이트(154g; 1.75mole)를 첨가한 후, 배치를 또다시 4시간 30분 동안 가열하였다.
- [0092] 혼합물을 89℃로 냉각하고, 탈이온수(1000ml), 이어서 황산(56g; 진한 황산)을 첨가하였다. 배치를 30분간 흔들고, 교반을 중단하고, 두 상으로 분리시켰다. 상부 수성상 층을 진공 흡입에 의해 제거하고, 탈이온수(1000ml)를 남은 유기층에 첨가하고, 혼합물을 추가 30분간 89℃에서 교반하였다. 반응 혼합물을 개별 깔대기에 부어, 하부 유기상을 상부 수성상으로부터 분리하여 2163g의 조질 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})$ 를 수득하였다.

- [0093] GC 분석은 조질 물질이 66%의 목적하는 물질을 함유하는 것을 보여주었다. 조질 $C_4F_9SO_2NH(C_2H_4OH)$ 를 조합된 증류 헤드 및 수액기와 함께 오버헤드 교반기, 열전기쌍, 진공 게이지 및 6개의 체판 증류 컬럼이 장착된 3리터 플라스크에 넣었다. 용기 온도가 $87^\circ C$ ($29mmHg$)에 도달할 때까지 물을 감압하에 제거하고, 이어서 분별 증류를 수행하였다. 고순도 $C_4F_9SO_2NH(C_2H_4OH)$ (95% 이상, gc 분석)를 120 내지 $134^\circ C$ 의 헤드 온도, 156 내지 $170^\circ C$ 의 용기 온도 및 4 내지 $9mmHg$ 의 진공에서 수거하였다; 총 1075g을 분리하였다(% 전환률로 수정, % 수율은 74%였다).
- [0094] $C_4F_9SO_2NHC_3H_7$ 의 제조
- [0095] 콘덴서, 오버헤드 교반기, 열전기쌍 및 첨가 깔대기가 장착된 3구 환저 플라스크를 PBSF(100.0g; 0.33mole)로 충전시켰다. n-프로필 아민(40.0g; 0.678mole)을 온도가 30분의 시간에 걸쳐 $55^\circ C$ 를 초과하지 않는 속도로 첨가하였다. 혼합물을 $72^\circ C$ 에서 2시간 동안 환류시켰다. 그 다음 탈이온수(300ml)를 첨가하고, 온도를 $60^\circ C$ 초과로 유지시켰다. 배치를 약 15분간 교반한 후, 상부 수성상을 제거하였다. 생성된 고형물을 황산 용액(300ml; 5%), 이어서 탈이온수(300ml)로 세척하였다. 점성 황색 액체가 분리되고 $C_4F_9SO_2NHC_3H_7$ (99.0g)로서 간주되었다.
- [0096] $C_4F_9SO_2NHC_4H_9$ 의 제조
- [0097] $C_4F_9SO_2NHC_4H_9$ 의 제조는 기본적으로 n-프로필 아민이 동등량의 n-부틸 아민으로 대체된 것을 제외하고는 $C_4F_9SO_2NHC_3H_7$ 의 제조에 관해 기술된 절차를 따른다.
- [0098] $C_4F_9SO_2NHC_6H_{13}$ 의 제조
- [0099] 열전기쌍, 오버헤드 교반기, 적가 깔대기 및 가열 맨틀이 장착된 2리터 플라스크를 PBSF(543g; 1.80mole)로 충전시켰다. 이 교반된 물질에 헥실 아민(194.0g; 1.90mole) 및 트리에틸아민(194.0g; 1.90mole)의 혼합물을 천천히 첨가하고; 생성된 혼합물을 교반하고, $65^\circ C$ 에서 2시간 동안 가열하였다. 그 다음 물(555.0g)을 첨가하고, 추가 30분간 교반하였다. 하부 상을 분리하고, 플라스크에 붓고, $60^\circ C$ 로 가열하였다. 이 가열된 혼합물에 황산(50g 진한 황산 및 500g 물)을 첨가하였다. 그 다음 생성된 두 상 혼합물의 하부 상을 분리하고, 물(500g)로 세척하고, 한개의 플레이트 증류 헤드가 장착된 플라스크에 넣었다. 이 플라스크를 20 내지 $25mmHg$ 에서 $80^\circ C$ 로 가열하고, 증류물을 1시간에 걸쳐 수거하였다. 플라스크에 남아 있는 물질을 $8mmHg$ 및 138 내지 $143^\circ C$ 의 용기 온도에서 추가 증류시켜, $C_4F_9SO_2NHC_6H_{13}$ (561.0g; 82% 수율)을 수득하였다. NMR 및 GC/MS는 목적하는 물질과 일치하였다.
- [0100] FC-1; $C_4F_9SO_2N(C_3H_7)CH_2CH_2CH_2COOK$ 의 제조
- [0101] 열전기쌍, 오버헤드 교반기 및 가열 맨틀이 장착된 1리터 플라스크를 $C_4F_9SO_2NH(C_3H_7)$ (56.0g; 0.164mole), K_2CO_3 (24.8g; 0.179mole; 분말), $NaClOAc$ (24.8g; 0.182mole) 및 다이글라임(8.0g)으로 충전시켰다. 생성된 혼합물을 $140^\circ C$ 에서 18시간 동안 가열하였다. 플라스크를 $100^\circ C$ 로 냉각하고 탈이온수(200ml)를 첨가하였다. 배치를 실온으로 추가 냉각시키고, 하부 상을 분리하고, 탈이온수(200ml)로 세척하였다. 황색 오일 ($C_4F_9SO_2N(C_3H_7)CH_2CH_2CH_2COOCH_3$; 65.0g)을 분리하였다.
- [0102] 가열 맨틀 및 오버헤드 교반기가 장착된 환저 플라스크를 $C_4F_9SO_2N(C_3H_7)CH_2CH_2CH_2COOCH_3$ (63.0g; 0.143mole), KOH(11.0g; 0.196mole; 펠렛), 아이소프로판올(22ml) 및 탈이온수(18ml)로 충전시켰다. 생성된 혼합물을 하룻밤 동안 환류시키고, 실온으로 냉각시켜 $C_4F_9SO_2N(C_3H_7)CH_2CH_2CH_2COOK$ (108.6g; 53.4% 고형물)의 용액을 수득하였다.
- [0103] FC-2; $C_4F_9SO_2N(C_3H_7)(CH_2)_5COOK$ 의 제조
- [0104] 오버헤드 교반기, 열전기쌍 및 가열 맨틀이 장착된 1리터 플라스크를 $C_4F_9SO_2NH(C_3H_7)$ (61.0g; 0.179mole), K_2CO_3 (32.3g; 0.232mole; 분말), $Br(CH_2)_5COOC_2H_5$ (52.0g; 0.234mole) 및 다이글라임(50.0g)으로 충전시켰다. 생성된 혼합물을 $140^\circ C$ 에서 18시간 동안 가열하였다. 그 다음 플라스크를 $100^\circ C$ 로 냉각하고 탈이온수(300ml)를 첨가하였다. 배치를 실온으로 추가 냉각시키고, 하부 상을 분리하고, 탈이온수(300ml)로 세척하였다. 황색 오

일($C_4F_9SO_2N(C_3H_7)(CH_2)_5COOC_2H_5$; 90.0g)을 분리하였다.

[0105] 오버헤드 교반기가 장착된 환저 플라스크를 $C_4F_9SO_2N(C_3H_7)(CH_2)_5COOC_2H_5$ (63.0g; 0.143mole), KOH(13.1g; 0.234mole; 펠렛), 아이소프로판올(26ml) 및 탈이온수(21ml)로 충전시켰다. 생성된 혼합물을 하룻밤 동안 환류시키고, 실온으로 냉각시켜 $C_4F_9SO_2N(C_3H_7)(CH_2)_5COOK$ (61.3% 고형물)의 용액을 수득하였다.

[0106] FC-3; $C_4F_9SO_2N(C_3H_7)CH_2COONa$ 의 제조

[0107] 열전기쌍, 가열 맨틀 및 오버헤드 교반기가 장착된 1리터 플라스크를 $C_4F_9SO_2NH(C_3H_7)$ (104.0g; 0.301mole), NaOH(12.5g; 0.32mole; 펠렛) 및 탈이온수(104.0ml)로 충전시켰다. 생성된 혼합물을 98℃에서 5시간 동안 가열하였다. 이 혼합물에 NaClOAc(41.6g; 0.357mole) 및 KI(3.0g; 0.018mole)를 첨가한 후, 온도를 5시간 동안 100℃로 높였다. 실온으로의 냉각시, 두 상이 형성되고 하부 상을 분리하고, 100℃로 가열하고, 탈이온수(100ml)로 세척하였다. 냉각시, 옅은 황색 고형물이 분리되고, LC/MS에 의해 $C_4F_9SO_2N(C_3H_7)CH_2COONa$ (41%) 및 $C_4F_9SO_2NH(C_3H_7)$ (57%)의 혼합물로서 확인되었다.

[0108] FC-4; $C_4F_9SO_2N(C_2H_5)CH_2COONa$ 의 제조

[0109] 열전기쌍, 가열 맨틀 및 오버헤드 교반기가 장착된 1리터 플라스크를 $C_4F_9SO_2NH(C_2H_5)$ (52.3g; 0.066mole), NaOH(3.1g; 0.07mole; 펠렛) 및 탈이온수(22.0ml)로 충전시켰다. 생성된 혼합물을 98℃에서 5시간 동안 가열하였다. 이 혼합물에 ClOAcNa(9.1g; 0.078mole)를 첨가한 후, 온도를 100℃로 높여 18시간 동안 유지시켰다. 실온으로의 냉각시, 혼합물을 여과하고, 회수된 백색 고형물을 오븐 건조시키고, 백색 고형물/겔이 침전되고, 두 상이 형성되면 하부 상을 분리하고, 100℃로 가열하고, 탈이온수(100ml)로 세척하였다. 냉각시, 백색 고형물이 분리되고, LC/MS를 이용하여 $C_4F_9SO_2N(C_2H_5)CH_2COONa$ (52%) 및 $C_4F_9SO_2NH(C_2H_5)$ (35%)의 혼합물로서 확인되었다.

[0110] FC-5; $C_4F_9SO_2N(C_6H_{13})CH_2CH(OH)CH_2SO_3NH_4$ 의 제조

[0111] 가열 맨틀 및 오버헤드 교반기가 장착된 1리터 플라스크를 $C_4F_9SO_2NH(C_6H_{13})$ (71.0g; 0.198mole), KOH(8.2g; 0.458mole; 48%) 및 탈이온수(100.0ml)로 충전시켰다. 생성된 혼합물을 98℃에서 45분간 가열하였다. 혼합물을 76℃로 냉각시키고, CHPS(89.6g; 0.458mole)를 첨가한 후, 온도를 100℃로 높여 18시간 동안 유지시켰다. 그 후, 물(750g)을 이 혼합물에 첨가하고, 혼합물을 17℃로 냉각시키고, 하부 상을 분리하였다. 이 상에 물(290g) 및 황산(289g, 진한 황산)을 첨가하였다. 황산 첨가 후, 물(140ml)을 첨가하고, 생성된 혼합물을 86℃에서 30분간 가열하였다. 이어서 혼합물을 30℃로 냉각하고, MTBE(706g)을 첨가하였다. 에테르 상을 분리하고, 분취량의 황산(300ml 물 중 30g의 진한 황산)을 이용하여 두 번 세척하였다. 생성된 에테르 상을 NH_4OH (55.6g; 28% 수성)으로 중화하고, 건조시켜 $C_4F_9SO_2N(C_6H_{13})CH_2CH(OH)CH_2SO_3NH_4$ (206.0g)을 수득하였다.

[0112] FC-6; $C_4F_9SO_2N(CH_2CH_2OCH_3)CH_2COONa$ 의 제조

[0113] 열전기쌍, 가열 맨틀 및 오버헤드 교반기가 장착된 1리터 플라스크를 $C_4F_9SO_2NH(CH_2CH_2OCH_3)$ (52.3g; 0.144mole), NaOH(6.0g; 0.15mole; 펠렛) 및 탈이온수(50.0ml)로 충전시켰다. 생성된 혼합물을 98℃에서 5시간 동안 가열하였다. 이 혼합물에 ClOAcNa(20.0g; 0.172mole) 및 KI(1.0g; 0.006mole)를 첨가한 후, 온도를 100℃로 높여 18시간 동안 유지시켰다. 70℃로의 냉각시, 두 상이 형성되었다. 하부 상을 분리하고, 탈이온수(50ml)로 세척하였다. 실온으로의 냉각시, 옅은 황색 고형물이 형성되고, 이를 LC/MS를 이용하여 분석하여 $C_4F_9SO_2N(CH_2CH_2OCH_3)CH_2COONa$ (38%) 및 $C_4F_9SO_2NH(CH_2CH_2OCH_3)$ (48%)의 혼합물로서 확인되었다.

[0114] FC-7; $C_4F_9SO_2N(CH_3)CH_2COONa$ 의 제조

[0115] 열전기쌍, 가열 맨틀 및 오버헤드 교반기가 장착된 1리터 플라스크를 $C_4F_9SO_2NH(CH_3)$ (53.0g; 0.168mole), NaOH(7.8g; 0.195mole; 펠렛) 및 탈이온수(50.0ml)로 충전시켰다. 생성된 혼합물을 98℃에서 5시간 동안 가열하였다. 이 혼합물에 NaClOAc(23.0g; 0.197mole)를 첨가한 후, 온도를 100℃로 높여 18시간 동안 유지시켰다. 실온으로의 냉각시, 백색 고형물이 침전되었다. 혼합물을 여과하고, 회수된 백색 고형물을 오븐 건조시켜 $C_4F_9SO_2N(CH_3)CH_2COONa$ (50.0g)을 수득하였다.

[0116] FC-8; $C_4F_9SO_2N(CH_3)CH_2CH(OH)CH_2SO_3Na$ 의 제조

[0117] 열전기쌍, 가열 맨틀 및 오버헤드 교반기가 장착된 1리터 플라스크를 $C_4F_9SO_2NH(CH_3)$ (90.8g; 0.29mole), CHPS(62.5g; 0.32mole), NaOH(12.5g; 0.30mole; 펠렛) 및 탈이온수(100.0ml)로 충전시켰다. 생성된 혼합물을 95℃에서 하룻밤 동안 가열하였다. 실온으로의 냉각시, 백색 고형물이 침전되었다. 혼합물을 여과하고, 회수된 백색 고형물을 오븐 건조시켜 $C_4F_9SO_2N(CH_3)CH_2CH(OH)CH_2SO_3Na$ (111.0g; 81% 수율)을 수득하였다.

[0118] FC-9; $C_4F_9SO_2N(Et)CH_2CH(OH)CH_2SO_3Na$ 의 제조

[0119] 열전기쌍, 환류 콘덴서, 가열 맨틀 및 오버헤드 교반기가 장착된 1리터 플라스크를 $C_4F_9SO_2NH(C_2H_5)$ (92.0g; 0.28mole), NaOH(14.0g; 0.30mole; 펠렛) 및 탈이온수(90.0ml)로 충전시켰다. 생성된 혼합물을 98℃에서 5시간 동안 가열하였다. 그 다음, 혼합물의 온도를 76℃까지 낮추고, CHPS(69.0g; 0.35mole) 및 탈이온수(20ml)를 첨가하였다. 그 다음, 혼합물의 온도를 18시간 동안 100℃로 높였다. 그 후, 탈이온수(150ml)를 천천히 첨가하고, 혼합물을 30℃로 냉각시키고, 이때 백색 침전물이 형성되었다. 그 다음, 액체를 백색 고형물로부터 가만히 따르고, 탈이온수(250ml)를 상기 고형물에 첨가하고, 온도를 50℃로 올려 백색 고형물을 용해시켰다. 실온으로의 냉각시 백색 고형물이 침전되고, 이를 여과하고 탈이온수(150ml, 각각)로 두 번 세척하고, 건조시켰다. 백색 고형물의 다이아조화된 유도체를 nmr 및 GC/MS에 의해 분석한 결과, 화학식 $C_4F_9SO_2N(Et)CH_2CH(OH)CH_2SO_3Na$ (119.0g; 88% 수율)과 일치하였다.

[0120] FC-10; $C_4F_9SO_2N(Pr)CH_2CH(OH)CH_2SO_3Na$ 의 제조

[0121] 열전기쌍, 환류 콘덴서, 가열 맨틀 및 오버헤드 교반기가 장착된 1리터 플라스크를 $C_4F_9SO_2NH(C_3H_7)$ (93.6g; 0.274mole), NaOH(13.6g; 0.34mole; 펠렛) 및 탈이온수(90.0ml)로 충전시켰다. 생성된 혼합물을 98℃에서 45분간 가열하였다. 그 다음, 혼합물의 온도를 76℃까지 낮추고, CHPS(67.9g; 0.344mole)를 첨가하였다. 그 다음, 혼합물의 온도를 18시간 동안 100℃로 높였다. 그 후, 탈이온수(250ml)를 천천히 첨가하고, 혼합물을 30℃로 냉각시키고, 이때 두 상, 즉 오일성 황색 상 및 물이 존재한다. 물을 오일성 상으로부터 가만히 따르고, 탈이온수(250ml)를 상기 황색 오일에 첨가하였다. 그 다음, 생성된 혼합물을 50℃로 가열하고, 오일을 용해시키고, 19℃로 냉각시켰다. 혼합물로부터 물을 증발시켜 크림색 고형물을 수득하고, 이를 분석하여 $C_4F_9SO_2N(Pr)CH_2CH(OH)CH_2SO_3Na$ (111.4g; 81% 수율)임을 확인하였다.

[0122] FC-11; $C_4F_9SO_2N(C_2H_5)C_3H_6SO_3Li$ 의 제조

[0123] 콘덴서, 가열 맨틀 및 교반기가 장착된 500ml 환저 플라스크를 $C_4F_9SO_2NH(C_2H_5)$ (15.0g; 0.0458mole), LiOH·H₂O(2.1g; 0.05mole) 및 MTBE(100ml)로 충전시켰다. 생성된 혼합물을 교반하면서 환류 온도에서 1.5시간 동안 가열하였다. 실온으로 냉각시킨 후, 혼합물을 여과하였다. 1,3-프로판 설통(6.12g; 0.05mole)과 함께 투명한 무색 여액을 모으고, 약 50℃에서 1.5시간 동안 가열하여 백색 고형물을 침전시켰다. 실온으로 냉각시킨 후, 소결 유리 프리트를 통한 흡입에 의해 MTBE 현탁액을 여과하여 백색 고형물을 분리하고 침전물을 150ml의 MTBE로 두 번 세척하여 가능한 잔류 가용성 추출물질을 제거하였다. 고형물을 흡입에 의해 부분적으로 건조시킨 후 50 내지 60℃, 10⁻² torr에서 약 1시간 동안 진공 오븐 내에서 추가 건조시켰다. 백색 결정질 고형물(13.75g; 66% 수율). d₆-아세톤 중 200MHz에서 보고된 ¹H NMR 스펙트럼은 $C_4F_9SO_2N(C_2H_5)C_3H_6SO_3Li$ 의 구조와 일치하였다.

[0124] FC-12; $C_4F_9SO_2N(n-C_3H_7)C_3H_6SO_3Li$ 의 제조

[0125] 콘덴서, 가열 맨틀, 열전기쌍 및 교반기가 장착된 500ml 환저 플라스크를 $C_4F_9SO_2NH(n-C_3H_7)$ (15.635g; 0.04585mole), LiOH·H₂O(2.104g; 0.05014mole) 및 MTBE(150ml)로 충전시켰다. 생성된 혼합물을 교반하면서 1.5시간 동안 환류시켰다. 실온으로의 냉각시, 반응 혼합물을 여과하고, 1,3-프로판 설통(6.124g; 0.05014mole)과 함께 투명한 무색 여액을 모으고, 3.0시간 동안 약 55℃에서 가열하였다. 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 교반하면서 헥산(150ml)을 첨가하여 백색의 점착성 반고체 침전물을 형성시켰다. 이 혼합물로부터 용매를 가만히 따르고, 헥산(150ml)을 첨가하였다. 실온에서 며칠간 교반시켜 생성물을 고형물 입자의 현탁액으로 분배될 수 있는 온도까지 추가 결정화하였다. 현탁액을 흡입에 의해 여과하고, 고체 생성물을 헥산으로

두 번 세척하고, 흡입에 의해 부분적으로 건조시켰다. 추가 건조는 50°C , 10^{-2} Torr에서 하룻밤 동안 진공 오븐 내에서 수행하였다. 총 16.9g의 생성물(78.6% 수율)이 백색의 흐르지 않는 분말로서 회수되었다. LC-MS 분석에 의해 이 물질은 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{n-C}_3\text{H}_7)\text{C}_3\text{H}_6\text{SO}_3^-$ (87%)이고, 나머지 대부분은 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{n-C}_3\text{H}_7)\text{C}_3\text{H}_6\text{SO}_3\text{C}_3\text{H}_6\text{SO}_3^-$ (9.6%) 및 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{n-C}_3\text{H}_7)\text{C}_3\text{H}_6\text{SO}_3\text{C}_3\text{H}_6\text{SO}_3\text{C}_3\text{H}_6\text{SO}_3^-$ (1.6%)임을 확인하였다.

[0126] FC-13; $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)\text{C}_3\text{H}_6\text{SO}_3\text{Li}$ 의 제조

[0127] $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)\text{C}_3\text{H}_6\text{SO}_3\text{Li}$ 의 제조는 기본적으로 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NH}(\text{n-C}_3\text{H}_7)$ 가 동등량의 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)$ 로 대체된 것을 제외하고는 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{n-C}_3\text{H}_7)\text{C}_3\text{H}_6\text{SO}_3\text{Li}$ 의 제조에 관해 기술된 절차를 따른다.

[0128] FC-14; $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_3\text{H}_6\text{SO}_3\text{Li}$ 의 제조

[0129] 콘덴서, 가열 맨틀, 열전기쌍 및 교반기가 장착된 500ml 환저 플라스크를 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NH}(\text{Me})$ (14.35g; 0.04585mole), $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (2.104g; 0.05014mole) 및 MTBE(100ml)로 충전시켰다. 생성된 혼합물을 1.5시간 동안 환류시켰다. 실온으로 냉각시킨 후, 반응 혼합물을 여과하고, 1,3-프로판 설통(6.12g; 0.0501mole)과 함께 투명한 무색 여액을 모으고, 약 50°C 에서 1.5시간 동안 가열하여 백색 침전물을 형성시켰다. 실온으로 냉각시킨 후, 소결 유리 프리트를 통한 흡입 여과에 의해 생성물을 분리하고, 2 분취량의 MTBE(각각 150ml)로 세척하였다. 고형물을 흡입에 의해 부분적으로 건조시킨 후, 50 내지 60°C , 10^{-2} torr에서 약 5시간 동안 진공 오븐 내에서 추가 건조시켰다. 백색 분말(19.2g; 95% 수율)로서 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_3\text{H}_6\text{SO}_3\text{Li}$ 를 회수하였다.

[0130] FC-15; $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ 의 제조

[0131] 열전기쌍, 첨가 깔대기, 가열 맨틀, 환류 콘덴서 및 오버헤드 교반기가 장착된 1리터 플라스크를 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NH}(\text{C}_4\text{H}_9)$ (133.0g; 0.375mole) 및 나트륨 카보네이트(33.0g)로 충전시켰다. 혼합물을 93°C 로 가열하고, 에틸 브로모아세테이트(69.0g; 0.411mole)를 8시간에 걸쳐 천천히 첨가한 후, 생성된 혼합물을 93°C 에서 하룻밤 동안 교반하였다. 이 혼합물에 물(120.0ml)을 첨가하고, 이때 온도는 56°C 인데, 이때 황산(39.0g; 진한 황산)을 온도를 100°C 미만으로 유지하는 속도로 첨가하였다. 두 상이 형성되고, 저부 층을 회수하고, 물(150ml)로 세척하였다. 이 조질 물질을 증류시켜(110 내지 125°C ; 3.3mmHg) $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (107.0g)을 수득하였다.

[0132] 열전기쌍, 첨가 깔대기, 가열 맨틀, 환류 콘덴서 및 오버헤드 교반기가 장착된 1리터 플라스크를 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (103.0g; 0.241mole), KOH(18.0g; 0.273mole), 물(50ml) 및 아이소프로판올(50.0g)로 충전시켰다. 혼합물을 환류 온도에서 2시간 동안 가열하고, 딥-스탁(Dean-Stark) 트랩을 추가하였다. 아이소프로판올이 트랩으로부터 회수되자 마자, 동등량의 물을 상기 반응 혼합물에 첨가하였다. 반응 혼합물이 101°C 에 도달할 때, 물(25ml)을 첨가하고, 혼합물을 56°C 로 냉각시키고; 황산(26.7g; 진한 황산)을 첨가함에 따라 온도가 78°C 까지 오르고 두 상이 나타났다. 저부 상을 증류시켜(139 내지 147°C ; 3.6mmHg) 크림색 고형물 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ 을 수득하였다.

[0133] FC-16; $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ 의 제조

[0134] 열전기쌍, 첨가 깔대기, 가열 맨틀, 환류 콘덴서 및 오버헤드 교반기가 장착된 1리터 플라스크를 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NH}(\text{C}_3\text{H}_7)$ (120.0g; 0.352mole) 및 나트륨 카보네이트(39.0g)로 충전시켰다. 혼합물을 93°C 로 가열하고, 에틸 브로모아세테이트(62.0g; 0.371mole)를 4시간에 걸쳐 천천히 첨가한 후, 생성된 혼합물을 93°C 에서 하룻밤 동안 교반하였다. 이 혼합물에 물(120.0ml)을 첨가하고, 이때 온도는 56°C 인데, 이때 황산(23.8g; 진한 황산)을 온도를 100°C 미만으로 유지하는 속도로 첨가하였다. 두 상이 형성되고, 저부 층을 회수하고, 물(150ml)로 세척하였다. 이 조질 물질을 증류시켜(95 내지 121°C ; 4.0mmHg) $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (132.0g)을 수득하였다.

[0135] 열전기쌍, 첨가 깔대기, 가열 맨틀, 환류 콘덴서 및 오버헤드 교반기가 장착된 1리터 플라스크를 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (116.0g; 0.27mole), KOH(20.0g; 0.303mole), 물(60ml) 및 아이소프로판올(60.0g)로 충전시켰다. 혼합물을 환류 온도에서 2시간 동안 가열하고, 딥-스탁 트랩을 추가하였다. 아이소프로판올이 트랩

으로부터 회수되자 마자, 동등량의 물을 상기 반응 혼합물에 첨가하였다. 반응 혼합물이 101℃에 도달할 때, 물(25ml)을 첨가하고, 혼합물을 56℃로 냉각시키고; 황산(31.0g; 진한 황산)을 첨가함에 따라 온도가 78℃까지 오르고 두 상이 나타났다. 저부 상을 분리하고 증류시켜(136 내지 142℃; 4.0 내지 5.4mmHg) 백색 고형물 $C_4F_9SO_2N(C_3H_7)CH_2CO_2H$ (71.0g)을 수득하였다.

[0136] 4온스 유리병을 $C_4F_9SO_2N(C_3H_7)CH_2CO_2H$ (2.09g; 0.0126mole), 물(15.1g) 및 NH_4OH (0.8g; 28% 수용)으로 충전시키고, 60℃로 가열하였다. 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 적당한 분취량을 표 1에 목록으로 기재된 용매를 이용하여 2000ppm으로 희석시켰다. 상기 기술된 시험 방법을 이용하여 표면 장력 값(dyne/cm)을 측정하였다.

[0137] FC-17; $C_4F_9SO_2N(C_4H_9)CH_2CH(OH)CH_2SO_3Na$ 의 제조

[0138] 오버헤드 교반기, 열전기쌍, 환류 콘덴서 및 가열 맨틀이 장착된 1리터 플라스크를 $C_4F_9SO_2NH(C_4H_9)$ (79.8g; 0.222mole), 물(80ml) 및 $NaOH$ (11.5g; 0.299mole; 펠렛)으로 충전시키고, 98℃로 가열하였다. 45분 후, 플라스크를 76℃로 냉각하고, $CHPS$ (58.8g; 0.299mole)를 첨가하였다. 그 다음, 플라스크의 온도를 100℃로 높였다. 18시간 후, 물(210ml)을 첨가하고, 플라스크를 35℃로 냉각시켰다. 두 상이 형성되고, 하부의 짙은 황색 액체를 분리하고, 물(670ml)로 처리하고, 60℃로 가열하였다. 냉각함에 따라 고형물이 형성되고, 이를 여과하고 건조시켜 $C_4F_9SO_2N(C_4H_9)CH_2CH(OH)SO_3Na$ (76.0g)을 수득하였다.

[0139] FC-18; $C_4F_9SO_2N(C_4H_9)CH_2CH(OH)CH_2SO_3NH_4$ 의 제조

[0140] 오버헤드 교반기, 열전기쌍, 환류 콘덴서 및 가열 맨틀이 장착된 1리터 플라스크를 $C_4F_9SO_2N(C_4H_9)CH_2CH(OH)CH_2SO_3Na$ (50.0g), 물(50.0g) 및 황산(50.0g; 진한 황산)으로 충전시켰다. 그 다음 추가의 물(250.0g)을 첨가하고, 플라스크 온도를 30분동안 86℃로 올렸다. 30℃로 냉각시킨 후, 메틸-t-부틸 에테르(217.0g)를 첨가하고, 두 상이 생성되었다. 상부 상을 분리하고, 2 분취량의 희석된 황산(250ml 물 중 6.2g 진한 황산)으로 세척하고, 암모늄 하이드록사이드(NH_4OH ; 13.0g 28%; 수용)으로 중화시켰다. 상부 상을 분리하고 건조시켜 $C_4F_9SO_2N(C_4H_9)CH_2CH(OH)CH_2SO_3NH_4$ (39.0g)을 수득하였다.

[0141] FC-19; $C_4F_9SO_2N(C_3H_7)CH_2CH(OH)CH_2SO_3NH_4$ 의 제조

[0142] $C_4F_9SO_2N(C_4H_9)CH_2CH(OH)SO_3Na$ 를 $C_4F_9SO_2N(C_3H_7)CH_2CH(OH)SO_3Na$ (23.7g)으로 대체한 것을 제외하고는 기본적으로 FC-17의 제조에 관해 기술된 절차를 따랐다. 상기 방법에 의해 $C_4F_9SO_2N(C_3H_7)CH_2CH(OH)CH_2SO_3NH_4$ (20.8g)을 수득하였다.

[0143] FC-20; $C_4F_9SO_2N(C_2H_4OH)C_3H_6SO_3Li$ 의 제조

[0144] 콘덴서, 가열 맨틀 및 교반기가 장착된 500ml 환저 플라스크를 $C_4F_9SO_2NH(C_2H_4OH)$ (4.2g, 0.012mole; 상기 제조된 바와 같음), $LiOH \cdot H_2O$ (0.56g; 0.013mole) 및 MTBE (50ml)로 충전시켰다. 생성된 혼합물을 환류 온도에서 1.5시간 동안 교반하면서 가열하였다. 실온으로 냉각시킨 후, 혼합물을 여과하였다. 1,3-프로판 설통(1.64g; 0.013mole)과 함께 투명한 무색 여액을 모으고, 약 50℃에서 1.5시간 동안 가열하여 백색 고형물을 침전시켰다. 실온으로 냉각시킨 후, 소결 유리 프리트를 통한 흡입에 의한 MTBE 현탁액의 여과에 의해 백색 고형물을 분리하고, 150ml의 MTBE로 두 번 침전물을 세척하여 가능한 잔류 가용성 출발물질을 제거하였다. 고형물을 흡입에 의해 부분적으로 건조시킨 후, 50 내지 60℃, 10^{-2} torr에서 약 1시간 동안 진공 오븐 내에서 추가 건조시켰다. 백색 결정질 고형물 $C_4F_9SO_2N(C_2H_4OH)C_3H_6SO_3Li$ (3.39g; 59% 수율)를 수득하였다.

[0145] FC-21; $C_4F_9SO_2N(C_2H_4OH)C_4H_8SO_3Li$ 의 제조

[0146] $C_4F_9SO_2N(C_2H_4OH)C_4H_8SO_3Li$ 는 기본적으로 상응하는 양의 하기 화합물을 사용한 점을 제외하고는 FC-20의 제조에 기술된 절차에 따라 제조되었다: $C_4F_9SO_2NH(C_2H_4OH)$ (4.2g; 0.012mole; 상기 제조된 바와 같음), $LiOH \cdot H_2O$ (0.565g; 0.013mole), MTBE (50ml) 및 (75ml), 및 1,3-프로판 설통은 1,4-부탄 설통(1.83g; 0.013mole)으로 대체됨. 또한, 대부분의 MTBE를 대기압에서 비등시켜 증발시킨 후, DME를 첨가하고, 85℃에서 1시간 동안 환류를 다시 시

작하여 백색 고형물을 침전시켰다. 백색 고형물 $C_4F_9SO_2N(C_2H_4OH)C_4H_8SO_3Li$ (1.39g; 23.5% 수율)을 분리하였다.

[0147] FC-22; $C_4F_9SO_2N(H)(CH_2)_3N^+(CH_3)_2(CH_2)_3SO_3^-$ 의 제조

[0148] 질소 분위기하에 콘덴서, 가열 맨틀 및 교반기가 장착된 500ml 환저 플라스크를 $C_4F_9SO_2NH(CH_2)_3N(CH_3)_2$ (15.0g, 0.039mole), 1,3-프로판 설통(5.25g; 0.042mole) 및 MTBE(100ml)로 충전시켰다. 혼합물을 27시간 동안 교반하면서 환류 온도에서 유지시켰다. 실온으로 냉각시킨 후, 소결 유리 프리트를 통한 흡입에 의한 MTBE 현탁액의 여과에 의해 비가용성 고체 백색 생성물을 분리하고, 침전물을 100ml의 MTBE로 세번 세척하였다. 고형물을 흡입에 의해 부분적으로 건조시킨 후, 50 내지 80℃, 10^{-2} Torr에서 약 45분간 진공 오븐 내에서 추가 건조시켰다. 백색 고형물 $C_4F_9SO_2N(H)(CH_2)_3N^+(CH_3)_2(CH_2)_3SO_3^-$ (18.36g; 93% 수율)를 수득하였다.

[0149] FC-23; $C_4F_9SO_2N(C_6H_{13})CH_2COOK$ 의 제조

[0150] 오버헤드 교반기, 열전기쌍, 첨가 깔대기, 가열 맨틀 및 환류 콘덴서가 장착된 500ml 환저 플라스크를 $C_4F_9SO_2NH(C_6H_{13})$ (123.0g, 0.320mole) 및 K_2CO_3 (38.0g; 0.275mole)로 충전시켰다. 생성된 혼합물을 93℃로 가열하고, 에틸 브로모아세테이트(60.0g; 0.358mole)를 8시간에 걸쳐 천천히 첨가하였다. 플라스크를 하룻밤 동안 추가 교반하고, 아침에 물(120ml)을 첨가하였다. 그 다음 생성된 혼합물을 75℃로 가열하고, 온도를 100℃ 미만으로 유지하도록 진한 황산(39.0g)을 천천히 첨가하였다. 두 상이 형성되었다. 하부 상을 상부 상으로부터 분리하고(여전히 75℃에서), 물(150ml)로 세척하고, 조질 고체 물질을 용매로부터 분리하고, 116℃에서 진공(10mmHg)하에 건조시켰다(144.0g). 그 다음 이 조질 고형물(144.0g; 0.241mole)을 오버헤드 교반기, 열전기쌍 및 환류 콘덴서가 장착된 1리터 환저 플라스크에 KOH(23.5g; 0.273mole), 물(65ml) 및 아이소프로판올(65.0g)과 함께 넣었다. 그 다음 플라스크를 2시간 동안 100℃로 가열하여, $C_4F_9SO_2N(C_6H_{13})CH_2COOK$ (48중량% 고형물)의 호박색 용액을 수득하였다.

[0151] 적절한 양의 첨가제를 혼합하여 다양한 용매(표 1에 목록으로 기재된 바와 같음) 중의 다양한 농도의 용액을 만들었다. 전술한 시험 방법을 이용하여 표면 장력 값을 측정하였다.

표 1

시험 절차 1을 사용하여 측정된 표면 장력 값(°)					
표면 장력 값(°)					
실시예	물 (2000 ppm)	KOH 10% (2000 ppm)	HCl 18.5%	H ₂ SO ₄ 50%	H ₃ PO ₄
FC-1	27.30	18.7			
FC-2	22.61	18.99			
FC-3	32.3	18.0	37.08	36.7	26.45
FC-4	34.05	17.91	34.10	27.84	32.44
FC-5	19.45	18.97			
FC-6	38.52	21.18	28.41	26.26	21.47
FC-7	27.00	17.30			
FC-8	34.70		--	--	--
FC-9	30.00	19.80	--	--	--
FC-10		21.1	--	--	--
FC-11	48.08	24.09	--	--	--
FC-12	37.97	18.98	--	--	--
FC-13	31.06	19.30	--	--	--
FC-14	54.0	38.8	--	--	--
FC-15	29.08	17.97		22.29	--
FC-16	38.19	18.1	--	44.67	44.96
FC-17		19.13	--	--	--
FC-18		19.37	--	--	--
FC-19		18.85	--	--	--
FC-20	56.18	61.62	--	--	--
FC-21	56.31	31.72	--	--	--
FC-22	26.63	24.44	--	--	--
FC-23	22.19	18.98			
*C-1	72	77			
* 플루오르화합물이 전혀 첨가되지 않은 비교예					

[0152]

[0153]

본 발명의 다양한 변형 및 변화는 본 발명의 취지 및 범주를 벗어나지 않으면서 당해 기술분야의 숙련자에게 자명하게 될 것이다. 본 발명은 본원에 기술된 예시적인 실시태양 및 실시예에 의해 과도하게 제한하고자 하는 것은 아니며 이러한 실시예 및 실시태양은 실시예에 의해 나타내고, 다만 본 발명의 범주는 다음과 같은 본원에 기재된 청구의 범위에 의해서만 제한하고자 함을 이해해야 한다.