



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1926227 B

(45) 授权公告日 2010.06.23

(21) 申请号 200580006889.3

(22) 申请日 2005.02.01

(30) 优先权数据

10/792,456 2004.03.03 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2006.09.04

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2005/002907 2005.02.01

(87) PCT申请的公布数据

W02005/095567 EN 2005.10.13

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 帕特里西亚·M·萨武

威廉姆·M·拉曼纳

迈克尔·J·帕伦特

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 郁春艳 郭国清

(51) Int. Cl.

C11D 1/00(2006.01)

C11D 11/00(2006.01)

C11D 3/02(2006.01)

(56) 对比文件

GB 1599414 A, 1981.09.30, 全文.

EP 0561236 A, 1993.09.22, 权利要求1-7,
说明书第2页第49行至第3页第18行.

EP 0073863 A, 1983.03.16, 全文.

EP 0416126 A, 1991.03.13, 全文.

JP 05275446 A, 1993.10.22, 摘要, 权利要求
1, 实施例1-3.

审查员 陈伊诺

权利要求书 1 页 说明书 14 页

(54) 发明名称

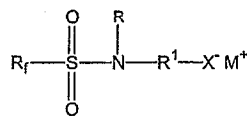
用于水性清洗溶液的氟化磺酰胺表面活性剂

(57) 摘要

本发明涉及阴离子N-取代的氟化磺酰胺表面活性剂及其在清洗溶液和酸蚀刻溶液中的用途。该清洗和蚀刻溶液适用于多种基材,例如,可以清洗和蚀刻含氧化硅的基材。

1. 一种组合物,其包括:

(a) 至少 10ppm 的至少一种下式的表面活性剂:



其中:

R_f 是 $\text{C}_2 \sim \text{C}_6$ 全氟烷基;

R 是 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{25}$ 烷基,羟烷基,氧化烷基胺,或任选含有链中氧、氮或硫原子的氨基;

R^1 是式 $-\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{CHOH})_o\text{C}_m\text{H}_{2m}-$ 的亚烷基,其中 n 和 m 独立地是 $1 \sim 6$, o 是 0 或 1,及其中该亚烷基任选含有链中氧、氮或硫原子;

X^- 是 SO_3^- ;和

M^+ 是阳离子;

(b) 溶剂;和

(c) 氧化剂。

2. 如权利要求 1 所述的组合物,其中所述氧化剂是 HNO_3 、 H_2O_2 、 O_3 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 或其混合物。

3. 如权利要求 1 所述的组合物,其中所述阳离子是碱金属、碱土金属、过渡金属或镧离子。

4. 如权利要求 1 所述的组合物,其中 R_f 是 $\text{C}_3 \sim \text{C}_5$ 全氟烷基。

5. 如权利要求 1 所述的组合物,包括 10ppm \sim 1000ppm 的所述表面活性剂。

6. 如权利要求 1 所述的组合物,其还包含碱性材料。

7. 一种清洗基材的方法,包括使基材与权利要求 1 所述的组合物接触。

用于水性清洗溶液的氟化磺酰胺表面活性剂

发明领域

[0001] 本发明涉及氟化磺酰胺表面活性剂及其在清洗溶液如水性缓冲酸蚀刻溶液中的用途。该蚀刻溶液适用于多种基材,例如,可以蚀刻含氧化硅的基材。

[0002] 发明背景

[0003] 微电子器件如集成电路、平板显示器和微机电系统的用途已在新型商用和消费电子设备如电脑、便携式电话、电子日历、个人数字助手和医疗电子设备中蓬勃发展。这类器件也已成为更多消费品如电视、立体声元件和汽车的集成部件。

[0004] 这些器件含有一个或多个极高质量的半导体芯片,该芯片含有多层电路图型。通常需要接近 350 个处理步骤以将裸硅晶片表面转变成具有足够复杂度和质量的半导体芯片,从而适用于例如电脑中的高性能逻辑器件。半导体芯片制造中最常用的处理步骤是晶片-清洗步骤,占总处理步骤的 10% 以上。这些清洗步骤通常是如下两步中的一种:氧化和蚀刻(或二者组合)。在氧化性清洗步骤中,使用氧化性组合物来氧化硅或多晶硅表面,通常通过使晶片与过氧化物或臭氧水性溶液接触来实现。在蚀刻清洗步骤中,蚀刻组合物用于在栅极氧化或外延沉积之前从硅或多晶硅表面除去天然和沉积的氧化硅薄膜和有机杂质,通常通过使晶片与酸水溶液接触来实现。参见,例如, L. A. Zazzera 和 J. F. Moulder, *J. Electrochem. Soc.*, 136, No. 2, 484(1989)。得到的半导体芯片的最终性能很大程度上取决于每一清洗步骤进行的程度。

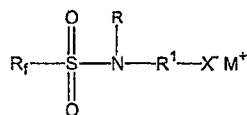
[0005] 在清洗半导体晶片的发展中,已研发出多种化学方法,并且一些已成为工业标准。这些工业标准称作标准清洗-1(SC-1;也称作 RCA-1)和标准清洗-2(SC-2;也称作 RCA-2)。SC-1 具有碱性 pH,含有氢氧化铵(NH₄OH)、过氧化氢(H₂O₂)和水。通常,SC-1 用在第一步骤中,除去金属离子和氧化物表面有机材料。此过程之后进行 SC-2,以除去重金属、碱金属和金属氢氧化物杂质。SC-2 具有酸性 pH,含有盐酸、过氧化氢和水。如果半导体晶片被有机材料严重污染,那么可以使用硫酸(H₂SO₄)和过氧化氢(H₂O₂)的溶液。这些溶液称作 Piranha。(参见 Burkman 等人, *Handbook of Semiconductor Wafer Cleaning Technology*, Chapter 3, Aqueous Cleaning Processes; 120-3)。可用于清洗晶片表面的其他材料包括 HF、HBr、磷酸、硝酸、乙酸、臭氧和其混合物的水溶液。

[0006] 发明概述

[0007] 本发明提供一种组合物,其包括一种或多种衍生于 C₂-C₆ 全氟烷烃磺酰氟的含氟表面活性剂,和特别是全氟丁烷磺酰氟(PBSF),其含有大于甲基的 N-取代的烷基侧链。这些表面活性剂出乎意料地将水和其他水性介质的表面张力降低到与氮未被取代或被甲基取代的 PBSF 材料所得到的低值相同或相似。这些组合物用在清洗基材中,其包括清洗或抛光硅或 GaAs,用包括金属、导电聚合物、绝缘材料的各种组合物的薄膜涂覆的硅或 GaAs 晶片,和含铜的基材,例如铜互连(copper interconnect)。

[0008] 本发明一方面包括一种组合物,其包括:(a)至少 10ppm,通常约 10ppm~约 1000ppm 的至少一种下式表面活性剂:

[0009]



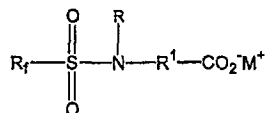
[0010] 其中： R_f 是 $\text{C}_2 \sim \text{C}_6$ 全氟烷基； R 是 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{25}$ 烷基，羟烷基，氧化烷基胺，或任选含有链中氧、氮或硫原子的氨基； R^1 是式 $-\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{CHOH})_o\text{C}_m\text{H}_{2m}-$ 的亚烷基，其中 n 和 m 独立地是 $1 \sim 6$ ， o 是 0 或 1 ，及其中亚烷基任选含有链中氧、氮或硫原子； X^- 是 $-\text{SO}_3^-$ 或 $-\text{CO}_2^-$ ； M^+ 是阳离子；和 (b) 溶剂；和 (c) 氧化剂。

[0011] 该组合物优选用水作溶剂。该组合物还可包括酸如盐酸以使介质成为酸性，或包括碱性材料，例如氢氧化铵，以使介质成为碱性。

[0012] 本发明第二方面包括一种清洗基材的方法，包括如下步骤：(a) 提供上述组合物；(b) 提供基材，其包括至少一个表面，该表面通常具有至少一种金属互联和 / 或薄膜，该金属互联和 / 或薄膜在表面上具有至少一种不需要的材料；(c) 使基材表面和组合物相互接触形成界面；和 (d) 除去不需要的表面材料。

[0013] 本发明的另一个实施方案是水性酸清洗溶液；其含有酸；和下式的表面活性剂：

[0014]

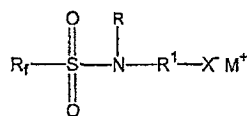


[0015] 其中： R_f 是 $\text{C}_2 \sim \text{C}_6$ 全氟烷基； R 是 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{25}$ 烷基，羟烷基，或任选含有链中氧、氮或硫原子的氨基； R^1 是式 $-\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{CHOH})_o\text{C}_m\text{H}_{2m}-$ 的亚烷基，其中 n 和 m 独立地是 $1 \sim 6$ ， o 是 0 或 1 ，及其中亚烷基任选含有链中氧、氮或硫原子； M^+ 是阳离子。

[0016] 通常，所述酸是氢氟酸和 / 或氟化铷盐络合物，例如氟化铵。

[0017] 本发明的另一个实施方案是一种水性清洗溶液，其包括至少 10ppm 的下式表面活性剂：

[0018]



[0019] 其中 R_f ， R ， R^1 ， X^- 和 M^+ 按上述所定义的，其中

[0020] 溶液的 pH 为 7 或更大。

[0021] 氟化表面活性剂在水性酸蚀刻溶液中足够稳定，并且有利地可降低其表面张力，从而有效地使硅基材如集成电路具有纳米尺度特征，且在水性酸蚀刻溶液中是可溶的。本发明的溶液具有下面的一个或多个优点；此溶液与常规蚀刻溶液具有相同的蚀刻速率和具有低的表面张力。此外，此溶液不起泡，污染基材的颗粒含量低，经漂洗后表面残渣较少或没有。过滤时或长期保存后此溶液也具有改进的稳定性，并最终具有优异的基材表面光滑性。通过适当地选择酸或酸混合物也可以蚀刻并清洗其他基材，包括金属和氧化物。

[0022] 在一个方面中，本发明涉及用于半导体和集成电路制造中的蚀刻溶液，该组合物包括氟化表面活性剂、氟化氢和 / 或其氟化铷盐络合物。有利的是，本发明提供用于蚀刻并除去残渣的水性蚀刻溶液，其含有相对低浓度的表面活性剂，但可有效地润湿基材并具有有效的蚀刻速率。

[0023] 在另一方面中，本发明涉及一种通过使基材与均相蚀刻溶液接触足以实现预定蚀

刻程度的时间,来蚀刻所述基材的方法,所述均相蚀刻溶液包括氟化表面活性剂和酸。在优选的实施方案中,本发明涉及一种通过基材与均相蚀刻溶液接触至足以实现预定蚀刻程度的时间,来蚀刻所述基材的方法,所述均相蚀刻溶液包括氟化表面活性剂、HF 和 / 或氟化鎊盐络合物。本发明提供一种低表面张力的蚀刻溶液,其容易渗透复杂的微观结构并润湿硅基材的表面。

[0024] 示例性实施方案详细说明

[0025] 本发明涉及用于清洗基材和也用作蚀刻溶液的组合物。清洗基材用的组合物包括至少一种氟化表面活性剂、溶剂和氧化剂。蚀刻组合物或溶液是含有酸和至少一种氟化表面活性剂的水性溶液。

[0026] 用于本发明中的基材包括硅、锗、GaAs、InP 和其他 III-V 和 II-VI 化合物半导体。可以理解,由于在集成电路制造中包括大量处理步骤,所以基材会包括多层硅、多晶硅、金属及其氧化物、抗蚀剂、掩膜和电介质。本发明也特别适用于硅基微机电 (MEMS) 器件的蚀刻和去除。MEMS 的蚀刻清洗和干燥具有与半导体芯片制造相似的问题。当基材是铜互联时,本文中定义成含有铜的表面图案。本文中薄膜定义成在基材如硅晶片上材料的薄涂层,例如,铜金属、氮化硅、光刻胶或介电材料的薄膜。

[0027] 可以理解,所用的端点数字范围包括此范围内所有的数字和分数(例如 1 ~ 5 包括 1, 1.5, 2, 2.75, 3, 3.80, 4 及 5)。可以理解,所有的数字和分数可用术语“约”来修饰。可以理解,本文中“一种”包括单数和复数。

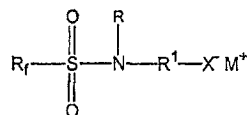
[0028] 术语“烷基”指直链或支链、环状或无环烷基,如甲基、乙基、丙基、丁基、辛基、异丙基、叔丁基、仲戊基等。烷基包括例如 1 ~ 12 个碳原子、1 ~ 8 个碳原子或优选 1 ~ 6 个碳原子。

[0029] 术语“全氟烷基”指完全氟化的单价直链或支链、环状或无环饱和烷基,例如, CF_3CF_2- 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}(\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 等。一个或多个非相邻的 $-\text{CF}_2-$ 基团可被链中氧或氮原子取代,例如, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-$ 等。全氟烷基包括,例如,2 ~ 6 个碳原子、优选 3 ~ 5 个碳原子和最优选 4 个碳原子。

[0030] 酰胺盐表面活性剂

[0031] 本发明的酰胺盐可以由下式表示:

[0032]



[0033] 其中: R_f 是 $\text{C}_2 \sim \text{C}_6$ 全氟烷基; R 是 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{25}$ 烷基,羟烷基,氧化烷基胺,或任选含有链中氧、氮或硫原子的氨烷基; R^1 是式 $-\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{CHOH})_o\text{C}_m\text{H}_{2m}-$ 的亚烷基,其中 n 和 m 独立地是 1 ~ 6, o 是 0 或 1, 及其中亚烷基任选含有链中氧、氮或硫原子; X^- 是 $-\text{SO}_3^-$ 或 $-\text{CO}_2^-$; M^+ 是阳离子。

[0034] R 基团可以是烷基,羟烷基,氧化烷基胺或氨烷基。特别地, R 可为式 $-\text{C}_p\text{H}_{2p+1}$ 的烷基,式 $-\text{C}_p\text{H}_{2p}-\text{OH}$ 的羟烷基,式 $-\text{C}_p\text{H}_{2p}\text{N}^+\text{R}^2\text{R}^3\text{O}^-$ 的氧化烷基胺,或式 $-\text{C}_p\text{H}_{2p}-\text{NR}^2\text{R}^3$ 的氨烷基,其中 p 是 1 ~ 6 的整数,及 R^2 和 R^3 独立地是 H 或 1 ~ 6 个碳原子的烷基。 R 基团可进一步包括链中氧、氮原子或硫原子,其中 $-\text{CH}_2-$ 基团可被 $-\text{O}-$ 或 $-\text{NR}^4-$ 基团替代,其中 R^4 是 H- 或 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ 烷基。优选的是,这种链中原子不在杂原子的 α 位,例如,位于 R 基团的羟烷基或氨烷基

中。

[0035] R^1 是式 $-C_nH_{2n}(CHOH)_oC_mH_{2m}-$ 的亚烷基, 其中 n 和 m 独立地是 $1 \sim 6$, o 是 0 或 1 , 及其中亚烷基任选含有上述的链中氧、氮或硫原子。 R^1 优选是 $-C_nH_{2n}(CHOH)_oC_mH_{2m}-$, 其中 n 和 m 独立地是 $1 \sim 6$ 。

[0036] X^- 是 $-CO_2^-$, 其中所述表面活性剂用于含酸的水性蚀刻溶液。

[0037] M^+ 代表无机或有机阳离子。适合的无机阳离子包括金属阳离子, 包括过渡金属阳离子, 碱金属-和碱土金属-阳离子。适合的有机阳离子可包括鎓阳离子, 如铵, 包括伯、仲、叔和季铵阳离子, 铈, 及磷阳离子。对于多种蚀刻应用而言, 如在半导体制备中, 金属可能对器件的后续电子性能有不利影响, 为此, 铵阳离子, 包括伯、仲、叔和季铵阳离子是优选的。

[0038] R_f 优选是 $C_3 \sim C_5$ 全氟烷基, 最优选是 C_4 全氟烷基。

[0039] 许多以前公知的氟化表面活性剂含有全氟辛基部分, 如全氟辛烷磺酸酯阴离子 (PFOS)。据报道某些含有全氟辛基的化合物易于生物积聚在活的有机体中; 这样使得含氟化合物产生一些潜在的问题。例如, 参见美国专利 5, 688, 884。因此, 需要含氟表面活性剂, 其可有效地提供所需的性能, 并可有效地从体内除去 (包括组合物及其降解产物)。

[0040] 可以预料到, 本发明的表面活性剂, 其含有相对较短的全氟烷基片段的阴离子 (< 8 个全氟化碳原子), 当接触环境中的生物、热、氧化、水解及光解条件时, 将裂解成功能性的短链碳氟降解产物, 而不发生生物积聚。例如, 本发明包括全氟丁基部分如 $CF_3CF_2CF_2CF_2^-$ 的组合物, 预期可从身体内远比全氟辛基更能有效地去除。为此, 上式中 R_f 基团的优选实施方案包括含有总数 $3 \sim 5$ 个碳原子的全氟烷基, $C_mF_{2m+1}^-$ 。

[0041] 一般地, 可首先通过从氟磺酰胺和极性溶剂的适当含氟化合物中产生阴离子来制备本发明的表面活性剂。含氟磺酰胺可以按照美国专利 3, 702, 504 中所述的制备。磺酰胺盐可通过使式 R_f-SO_2NRH 的化合物与强碱反应形成式 R_f-SO_2NR 的氮中心阴离子来制备。然后这些阴离子可进一步与含有亲电试剂 $-R^1-X^-$ 的磺酸酯基团或羧酸酯基团的亲电试剂反应, 从而得到本发明的表面活性剂。关于制备本发明这些表面活性剂化合物的更详细的内容可以参考实施例。

[0042] 溶剂

[0043] 本发明的溶剂是水、极性有机溶剂或其混合物。本文中极性溶剂定义成在室温下介电常数大于 5 的溶剂。适合的极性有机溶剂的实例包括但不限于酯, 如甲酸甲酯, 甲酸乙酯, 乙酸甲酯, 碳酸二甲酯, 碳酸二乙酯, 碳酸亚丙酯, 碳酸亚乙酯和丁内酯 (例如, γ 丁内酯); 腈, 如乙腈和苯甲腈; 硝基化合物, 如硝基甲烷或硝基苯; 酰胺, 如 N, N -二甲基甲酰胺, N, N -二乙基甲酰胺, 和 N -甲基吡咯烷酮; 亚砜, 如二甲基亚砜; 砜, 如二甲基砜、环丁砜, 和其他环丁砜; 噁唑烷酮, 如 N -甲基-2-噁唑烷酮和其混合物。

[0044] 特别适合的溶剂是水, 更特别是去离子水。优选的极性有机溶剂是乙腈。

[0045] 氧化剂和其他添加剂

[0046] 氧化剂包括但不限于例如 HNO_3 , H_2O_2 , O_3 , $Fe(NO_3)_3$ 等。其他任选的添加剂可以包括, 例如, 研磨粒子, 酸 (例如, H_2SO_4 , 稀 HF 水溶液, HCl), 腐蚀抑制剂 (例如, 苯并三唑, 甲苯基三唑 (TTA)), 螯合剂 (例如, 柠檬酸铵, 亚氨基二乙酸 (IDA), EDTA), 电解质 (例如, 磷酸氢铵), 其他表面活性剂, 增白剂, 均平剂等。通常作为添加剂的氧化剂浓度为 $10ppm \sim 100, 000ppm$ 。

[0047] 对于抛光应用而言,通常本发明的组合物可以包括研磨粒子或与固定研磨剂混合使用。适合的研磨粒子包括但不限于氧化铝,氧化硅,和/或氧化铈。通常研磨粒子的浓度为约 3wt. %~约 10wt. %。固定研磨剂通常是固定在聚合物中的研磨粒子。

[0048] 对于 ECMD 应用而言,本发明的组合物还包括铜盐,可以是溶于溶剂中的任何铜盐(即,通常溶剂中铜阳离子浓度至少 0.10M)。适合的铜盐包括但不限于铜酰亚胺,甲基化铜,有机磺酸铜,硫酸铜或其混合物。铜盐通常在溶剂中的浓度为约 0.10M~约 1.5M。

[0049] 制备组合物的方法

[0050] 可以通过在溶剂优选去离子水中至少部分溶解或分散酰胺盐表面活性剂来制备本发明的组合物。

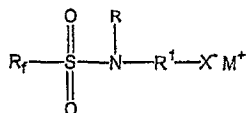
[0051] 表面活性剂通常的使用浓度使得可容易地控制蚀刻或清洗速率。

[0052] 方法

[0053] 本发明的组合物特别适用于清洗基材,例如,硅晶片和/或清洗金属互联和/或薄膜。抛光的实例包括但不限于化学机械抛光(CMP),化学增强抛光(CEP)和电化学机械沉积(ECMD)。清洗的实例包括但不限于晶片清洗。

[0054] 本发明提供一种清洗基材的方法,包括如下步骤:(a)提供组合物,其含有:(i)至少 10ppm 的至少一种下式的表面活性剂:

[0055]



[0056] 其中: R_f 是 $\text{C}_2 \sim \text{C}_6$ 全氟烷基; R 是 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{25}$ 烷基,羟烷基,或任选含有链中氧、氮或硫原子的氨烷基; R^1 是式 $-\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{CHOH})_o\text{C}_m\text{H}_{2m}-$ 的亚烷基,其中 n 和 m 独立地是 $1 \sim 6$, o 是 0 或 1,及其中亚烷基任选含有链中氧、氮或硫原子; X^- 是 $-\text{SO}_3^-$ 或 $-\text{CO}_2^-$; M^+ 是阳离子;(ii) 溶剂;和 (iii) 氧化剂;(b) 提供基材,其包括至少一个表面,该表面具有至少一种金属互联和/或薄膜,该金属互联和/或薄膜在表面上具有至少一种不需要的材料;(c) 使基材表面与组合物相互接触形成界面;和 (d) 除去不需要的表面材料。

[0057] 当金属是铜时,该方法还可包括施加力以促进铜在界面溶解的步骤。

[0058] 可选择地,可以将一种或多种添加剂加到组合物中。

[0059] 不需要的材料包括但不限于残渣,薄膜和包含金属氧化物的杂质。

[0060] 本发明适合的基材包括但不限于用包括金属、导电聚合物和绝缘材料的各种组合物的薄膜涂覆的硅或 GaAs 晶片。

[0061] 含铜基材和组合物通常通过浸渍、喷涂或旋涂法接触。

[0062] 本发明的组合物,包括上述氟化磺酰胺表面活性剂的羧酸盐及酸如氟化氢和/或氟化镧盐络合物,适用于在基材上进行各种蚀刻操作,如在半导体制造中需要的那些操作。本文中,“基材”指微电子制造中使用的晶片和芯片,包括硅、锗、GaAs、InP 和其他 III-V 和 II-VI 化合物半导体。该组合物可有效地将亲水性氧化硅转化成可溶性或挥发性的氟化硅。

[0063] 通过适当选择酸也可蚀刻其他基材,如金属。氟化表面活性剂可有效地降低酸水溶液的表面张力,使基材有效地润湿。

[0064] 本发明的蚀刻组合物和方法可增强润湿,这在小的几何图案中和对于具有较大长

宽比、低颗粒污染及低表面粗糙而言是特别重要的,所有这些性能都可提高制造效率,通过降低缺陷来提高晶片产率、通过降低清洗次数提高晶片生产、或因降低表面活性剂的过滤损失使蚀刻浴的使用寿命延长。

[0065] 性能改进部分是由于因所用的氟化表面活性剂引起蚀刻溶液表面张力降低所致,这有助于提高表面润湿。在 25℃ 测量时,蚀刻溶液的表面张力通常小于 50dynes/cm,优选小于 23dynes/cm,最优选为 15dynes/cm ~ 20dynes/cm。

[0066] 可以任何顺序通过将酸水溶液与氟化表面活性剂混合来制备蚀刻溶液。优选的蚀刻溶液包括氢氟酸和氟化镱盐络合物。对氧化的硅基材而言,根据所需要的基材和蚀刻速率,氟化氢浓度可以在大范围内变化,即 0.1wt. % ~ 49wt. %。一般地, HF 浓度约为 0.1wt. % ~ 10wt. %。如果用氟化镱盐络合物如氟化铵代替所有或部分 HF,那么氟化物镱盐的量可以通过 HF 酸的当量来确定。

[0067] 本发明提供一种通过在一定温度下使基材与本发明的蚀刻溶液接触一定时间来蚀刻该基材的方法,所述温度和接触时间足以达到所需的蚀刻程度。优选地,所述基材是氧化的硅基材,所述蚀刻溶液是本发明所述的缓冲氧化物蚀刻溶液。通常氧化的硅基材在 15 ~ 40℃ 下被蚀刻。需要时,所述的蚀刻方法还可包括从蚀刻的基材上漂洗掉蚀刻溶液的步骤。在一个实施方案中,该溶液可以用水漂洗,优选是去离子水。在另一个实施方案中,使用梯度蚀刻方法用去离子水缓慢替代所述的蚀刻溶液。

[0068] 需要时,除了本发明的上述表面活性剂之外,蚀刻溶液还可以包括第二表面活性剂。该第二表面活性剂包括蚀刻领域公知的氟化和非氟化表面活性剂。可以参考 Kikuyama 等人, IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing, Vol. 3, 1990, pp 99-108。通常,第二表面活性剂可以占总表面活性剂的 0 ~ 80 重量%;第一和第二表面活性剂的总量为 10ppm ~ 1000ppm。

[0069] 表面活性剂的用量足以将溶液的表面张力降低至所需程度。对于湿法蚀刻硅基材而言,表面活性剂通常用量足以将所得溶液的表面张力降低至 50dynes/cm 或更小,优选 23dynes/cm 或更小。通常溶液包括 10ppm ~ 1000ppm 的表面活性剂,优选是 100ppm ~ 500ppm。在低于 10ppm 时,溶液不具有需要的低表面张力,且在硅基材上具有较大接触角。在高于 1000ppm 时,溶液性能或蚀刻性能几乎没有提高。

[0070] 通过适当选择酸或酸混合物也可蚀刻其他基材。金、铜、钼、铂和镍铬铁合金基材可以用盐酸和硝酸的混合物蚀刻。铝基材可以用磷酸和硝酸的混合物蚀刻,可任选地包括乙酸作为缓冲液。硅基材可以用氢氟酸、硝酸和乙酸的混合物蚀刻。通常,氟化表面活性剂的用量按前述用于缓冲氧化物蚀刻中的量。可以使用三氧化铬和氢氟酸混合物制备 SIRTIL 蚀刻溶液,以确定单晶硅中的缺陷。

[0071] 本发明的目的、特征和优点由下面实施例进一步阐明,但在这些实施例中所述的具体材料及其量、其他条件和细节不应作为对本发明的限制。除非另有所指或显而易见,所有的材料都是在商业上可得到的或对于本领域所属技术人员是公知的。

实施例

[0072] 除非另有所指,所有份数、百分比和比例都是按重量计。

[0073] 测试方法

[0074] 测试过程 I- 表面张力测定

[0075] 所有表面张力均使用 Kruss K12 张力计测定。使用 Wilhelmy 铂板 (PL12) 和玻璃样品容器进行操作。上述所有部分均从 Kruss USA, Charlotte, NC 得到。

[0076] 术语表

[0077]

描述符	说明/结构和/或结构式
CHPS	3-氯-2-羟基-1-丙烷磺酸钠盐; $\text{ClCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}\cdot\text{H}_2\text{O}$
二甘醇二甲醚	二 (2- 甲 氧 基 乙 基) 醚 ; $(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$
溴乙酸乙酯	$\text{BrCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$
己烷	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$
己胺	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$
MTBE	甲基-叔丁基醚; $\text{CH}_3\text{OC}(\text{CH}_3)_3$
正辛胺	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{NH}_2$
三乙胺	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$
PBSF	全氟丁烷磺酰氟; $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{F}$
1,4-丁烷磺内酯	
1,3-丙烷磺内酯	
三乙胺	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

[0078] 术语表中所有材料均得自于 Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI。

[0079] $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 基本上可根据美国专利 5,085,786 (Alm 等人) 用 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{F}$ 替换 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{SO}_2\text{F}$ 来制备。

[0080] $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)$ 基本上可根据 WO 01/30873A1, 实施例 1A 用等摩尔量 $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_5$ 替换 NH_2CH_3 来制备。

[0081] 制备 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NH}_2$

[0082] 向安装有指形冷凝器 (-78°C)、顶置式搅拌器、热电偶和用于气体加入的塑料管的 3- 颈圆底烧瓶中加入全氟丁烷磺酰氟 (PBSF; 500.0g; 1.6 摩尔; 从 Sigma Aldrich Company 得到)、异丙基醚 (600mL; 从 Sigma-Aldrich 得到), 并置于室温水浴中。加入氨气 (90.0g; 5.3 摩尔) 3 小时。混合物最终温度是 13°C 。

[0083] 混合物搅拌过夜, 温热至室温, 常压下蒸馏出溶剂。当反应器温度达到 95°C 时, 将温度设置点降低至 74°C , 加入去离子水 (400mL), 然后以保持温度低于 85°C 的速率加入硫酸 (100g, 浓度 95%)。混合物搅拌约 15 分钟, 然后除去上层水相。用硫酸水溶液 (50.0g; 在 400mL 水中浓度 95%)、然后用去离子水 (500mL) 洗涤得到的固体。

[0084] 加热混合物, 在使水流过冷凝器情况下真空除去溶剂, 直到混合物温度达到 75°C 。在 12torr 和 $120^\circ\text{C} \sim 160^\circ\text{C}$ 的温度下蒸馏分离固体。得到 454g 白色至奶油色固体,

$C_4F_9SO_2NH_2$ (96% 产率)。

[0085] 制备 $C_4F_9SO_2NH(C_2H_4OH)$

[0086] 向安装有顶置式搅拌器、热电偶及回流冷凝器的 5L 圆底烧瓶中加入 $C_4F_9SO_2NH_2$ (2000g ;6.69 摩尔), 碳酸亚乙酯 (245g ;2.78 摩尔), 及碳酸钠 (48.5g ;0.45 摩尔 ; Na_2CO_3)。于 120°C 下加热搅拌混合物 1 小时。此时加入更多碳酸亚乙酯 (154g ;1.75 摩尔), 混合物再加热 1.5 小时。再加入碳酸亚乙酯 (154g ;1.75 摩尔) 后, 混合物再加热 4.5 小时。

[0087] 混合物冷却至 89°C, 加入去离子水 (1000mL), 然后加入硫酸 (56g ;浓)。搅拌混合物 30 分钟, 停止搅拌, 使其分成两相。真空抽吸除去上层水相, 向残余有机层中加入去离子水 (1000mL), 混合物在 89°C 下再搅拌 30 分钟。反应混合物加到分离漏斗中, 从上层水相中分离下层有机相, 得到 2163g 粗 $C_4F_9SO_2NH(C_2H_4OH)$ 。

[0088] GC 分析表明粗材料含 66% 的所需材料。粗 $C_4F_9SO_2NH(C_2H_4OH)$ 置于安装有顶置式搅拌器、热电偶、真空计、六筛板蒸馏塔及蒸馏头和接收器的 3 升烧瓶中。减压除去水, 直到反应器温度达到 87°C (@29mm Hg), 然后分馏。在头温度为 120°C -134°C、反应器温度 156°C -170°C 及 4-9mm Hg 真空度下收集高纯度 $C_4F_9SO_2NH(C_2H_4OH)$ (大于 95% gc 分析)。共分离得到 1075g (校正% 转化率, 产率是 74%)。

[0089] 制备 $C_4F_9SO_2NHC_3H_7$

[0090] 向安装有冷凝器、顶置式搅拌器、热电偶和加料漏斗的 3- 颈圆底烧瓶中加入 PBSF (100.0g ;0.33 摩尔)。然后 30 分钟内加入正丙胺 (40.0g ;0.68 摩尔), 加入速率使得温度不超过 55°C。混合物在 72°C 下回流 2 小时。然后加入去离子水 (300mL), 保持温度高于 60°C。混合物搅拌约 15 分钟, 弃去上层水相。得到的固体用硫酸溶液 (300mL ;5%) 和去离子水 (300mL) 洗涤。分离出粘稠黄色液体, 为 $C_4F_9SO_2NHC_3H_7$ (99.0g)。

[0091] 制备 $C_4F_9SO_2NHC_4H_9$

[0092] 基本上根据制备 $C_4F_9SO_2NHC_3H_7$ 的过程制备 $C_4F_9SO_2NHC_4H_9$, 除了用等摩尔量的正丁胺替换正丙胺。

[0093] 制备 $C_4F_9SO_2NHC_6H_{13}$

[0094] 向安装有热电偶、顶置式搅拌器、滴液漏斗和加热套的 2 升烧瓶中加入 PBSF (543g ;1.80mole)。向搅拌的材料中缓慢加入己胺 (194.0g ;1.90mole) 和三乙胺 (194.0g ;1.90mole) 的混合物; 搅拌得到的混合物, 并在 65°C 下加热 2 小时。加入水 (555.0g), 再搅拌 30 分钟。分离出下层相, 放入烧瓶中, 加热至 60°C。向加热的混合物中加入硫酸 (50g 浓硫酸和 500g 水)。分离出两相混合物的下层相, 用水 (500g) 洗涤, 并置于带有一板式蒸馏头的烧瓶中。将烧瓶加热到 80°C, 在 20-25mmHg 下收集蒸馏物 1 小时。烧瓶中残余的材料在 8mm Hg 和温度 138°C -143°C 下进一步蒸馏, 得到 $C_4F_9SO_2NHC_6H_{13}$ (561.0g ;82% 产率)。NMR 和 GC/MS 证实是所需的材料。

[0095] 制备 FC-1 : $C_4F_9SO_2N(C_3H_7)CH_2CH_2CH_2COOK$

[0096] 向安装有热电偶、顶置式搅拌器和加热套的 1 升烧瓶中加入 $C_4F_9SO_2NH(C_3H_7)$ (56.0g ;0.164mole)、 K_2CO_3 (24.8g ;0.179mole ;粉末), $NaClOAc$ (24.8g ;0.182mole) 和二甘醇二甲醚 (8.0g)。得到的混合物在 140°C 下加热 18 小时。烧瓶冷却到 100°C, 加入去离子水 (200mL)。混合物进一步冷却到室温, 分离出下层相, 用去离子水 (200mL) 洗涤。分离出

黄色油 ($C_4F_9SO_2N(C_3H_7)CH_2CH_2CH_2COOCH_3$; 65.0g)。

[0097] 向安装有加热套和顶置式搅拌器的圆底烧瓶中加入 $C_4F_9SO_2N(C_3H_7)CH_2CH_2CH_2COOCH_3$ (63.0g; 0.143mole), KOH (11.0g; 0.196mole; 小球), 异丙醇 (22mL) 和去离子水 (18mL)。得到的混合物回流过夜, 冷却到室温, 得到 $C_4F_9SO_2N(C_3H_7)CH_2CH_2CH_2COOK$ (108.6g; 53.4% 固体) 的溶液。

[0098] 制备 FC-2; $C_4F_9SO_2N(C_3H_7)(CH_2)_5COOK$

[0099] 向安装有顶置式搅拌器、热电偶和加热套的 1 升烧瓶中加入 $C_4F_9SO_2NH(C_3H_7)$ (61.0g; 0.179mole)、 K_2CO_3 (32.3g; 0.232mole; 粉末), $Br(CH_2)_5COOC_2H_5$ (52.0g; 0.234mole) 和二甘醇二甲醚 (50.0g)。得到的混合物在 140°C 下加热 18 小时。烧瓶冷却到 100°C, 加入去离子水 (300mL)。混合物进一步冷却到室温, 分离出下层相, 用去离子水 (300mL) 洗涤。分离出黄色油 ($C_4F_9SO_2N(C_3H_7)(CH_2)_5COOC_2H_5$; 90.0g)。

[0100] 向安装有顶置式搅拌器的圆底烧瓶中加入 $C_4F_9SO_2N(C_3H_7)(CH_2)_5COOC_2H_5$ (63.0g; 0.143mole), KOH (13.1g; 0.234mole; 小球), 异丙醇 (26mL) 和去离子水 (21mL)。得到的混合物回流过夜, 冷却到室温, 得到 $C_4F_9SO_2N(C_3H_7)(CH_2)_5COOK$ (61.3% 固体) 的溶液。

[0101] 制备 FC-3; $C_4F_9SO_2N(C_3H_7)CH_2COONa$

[0102] 向安装有热电偶、加热套和顶置式搅拌器的 1 升烧瓶中加入 $C_4F_9SO_2NH(C_3H_7)$ (104.0g; 0.301mole), NaOH (12.5g; 0.32mole; 小球) 和去离子水 (104.0mL)。得到的混合物在 98°C 下加热 5 小时。向该混合物中加入 NaClOAc (41.6g; 0.357mole) 和 KI (3.0g; 0.018mole), 然后温度升至 100°C, 达 5 小时。经冷却到室温, 形成两相, 分离出下层相, 加热到 100°C, 用去离子水 (100mL) 洗涤。经冷却, 分离出淡黄色固体, 用 LC/MS 表征, 是 $C_4F_9SO_2N(C_3H_7)CH_2COONa$ (41%) 和 $C_4F_9SO_2NH(C_3H_7)$ (57%) 的混合物。

[0103] 制备 FC-4; $C_4F_9SO_2N(C_2H_5)CH_2COONa$

[0104] 向安装有热电偶、加热套和顶置式搅拌器的 1 升烧瓶中加入 $C_4F_9SO_2NH(C_2H_5)$ (52.3g; 0.066mole), NaOH (3.1g; 0.07mole; 小球), 和去离子水 (22.0mL)。得到的混合物在 98°C 下加热 5 小时。向混合物中加入 ClOAcNa (9.1g; 0.078mole), 然后温度升至 100°C, 达 18 小时。经冷却到室温, 过滤混合物, 收集的白色固体在烘箱中干燥, 形成两相, 白色固体 / 凝胶, 分离出下层相, 加热到 100°C, 用去离子水 (100mL) 洗涤。经冷却, 分离出白色固体, 用 LC/MS 表征, 是 $C_4F_9SO_2N(C_2H_5)CH_2COONa$ (52%) 和 $C_4F_9SO_2NH(C_2H_5)$ (35%) 的混合物。

[0105] 制备 FC-5; $C_4F_9SO_2N(C_6H_{13})CH_2CH(OH)CH_2SO_3NH_4$

[0106] 向安装有加热套和顶置式搅拌器的 1 升烧瓶中加入 $C_4F_9SO_2NH(C_6H_{13})$ (71.0g; 0.198mole), KOH (8.2g; 0.458mole; 48%), 和去离子水 (100.0mL)。得到的混合物在 98°C 下加热 45 分钟。混合物冷却到 76°C, 加入 CHPS (89.6g; 0.458mole), 然后温度升至 100°C, 达 18 小时。此后, 将水 (750g) 加到混合物中, 混合物冷却到 17°C, 分离出下层相。向该相中加入水 (290g) 和硫酸 (289g; 浓)。加入硫酸后, 加入水 (140mL), 得到的混合物加热到 86°C, 达 30min。然后, 混合物冷却到 30°C, 加入 MTBE (706g)。分离醚相, 用等份硫酸 (30g, 300mL 水中) 洗涤两次。用 NH_4OH (55.6g; 28% 水溶液) 中和得到的醚相, 干燥得到 $C_4F_9SO_2N(C_6H_{13})CH_2CH(OH)CH_2SO_3NH_4$ (206.0g)。

[0107] 制备 FC-6; $C_4F_9SO_2N(CH_2CH_2OCH_3)CH_2COONa$

[0108] 向安装有热电偶、加热套和顶置式搅拌器的 1 升烧瓶中加入 $C_4F_9SO_2NH(CH_2CH_2OCH_3)$

(52.3g ;0.144mole), NaOH(6.0g ;0.15mole ;小球), 和去离子水 (50.0mL)。得到的混合物在 98℃ 下加热 5 小时。向该混合物中加入 ClOAcNa (20.0g ;0.172mole) 和 KI (1.0g ;0.006mole), 然后温度升至 100℃, 达 18 小时。经冷却到 70℃, 形成两相。分离出下层相, 用去离子水 (50mL) 洗涤。经冷却到室温, 形成淡黄色固体, 用 LC/MS 分析, 是 $C_4F_9SO_2N(CH_2CH_2OCH_3)CH_2COONa$ (38%) 和 $C_4F_9SO_2NH(CH_2CH_2OCH_3)$ (48%) 的混合物。

[0109] 制备 FC-7 ; $C_4F_9SO_2N(CH_3)CH_2COONa$

[0110] 向安装有热电偶、加热套和顶置式搅拌器的 1 升烧瓶中加入 $C_4F_9SO_2NH(CH_3)$ (53.0g ;0.168mole), NaOH(7.8g ;0.195mole ;小球), 和去离子水 (50.0mL)。得到的混合物在 98℃ 下加热 5 小时。向混合物中加入 NaClOAc (23.0g ;0.197mole), 然后温度升至 100℃, 达 18 小时。经冷却到室温, 析出白色固体。过滤混合物, 收集的白色固体在烘箱中干燥, 得到 $C_4F_9SO_2N(CH_3)CH_2COONa$ (50.0g)。

[0111] 制备 FC-8 ; $C_4F_9SO_2N(CH_3)CH_2CH(OH)CH_2SO_3Na$

[0112] 向安装有热电偶、加热套和顶置式搅拌器的 1 升烧瓶中加入 $C_4F_9SO_2NH(CH_3)$ (90.8g ;0.29mole), CHPS(62.5g, 0.32mole), NaOH(12.5g ;0.30mole ;小球) 和去离子水 (100.0mL)。得到的混合物在 95℃ 下加热过夜。经冷却到室温, 析出白色固体。过滤混合物, 收集的白色固体在烘箱中干燥, 得到 $C_4F_9SO_2N(CH_3)CH_2CH(OH)CH_2SO_3Na$ (111.0g ;81% 产率)。

[0113] 制备 FC-9 ; $C_4F_9SO_2N(Et)CH_2CH(OH)CH_2SO_3Na$

[0114] 向安装有热电偶、回流冷凝器、加热套和顶置式搅拌器的 1 升烧瓶中加入 $C_4F_9SO_2NH(C_2H_5)$ (92.0g ;0.28 摩尔), NaOH(14.0g ;0.30mole ;小球) 和去离子水 (90mL)。得到的混合物在 98℃ 下加热 5 小时。混合物的温度降至 76℃, 加入 CHPS(69.0g, 0.35 摩尔) 和去离子水 (20mL)。混合物温度升至 100℃, 并保持 18 小时。此后, 缓慢加入去离子水 (150mL), 混合物冷却至 30℃, 析出白色固体。从白色固体中倾出液体, 将去离子水 (250mL) 加到固体中, 温度升至 50℃, 溶解白色固体。经冷却到室温, 析出白色固体, 过滤, 用两份去离子水 (每份 150mL) 洗涤, 干燥。用 nmr 和 GC/MS 分析白色固体的重氮化衍生物, 结果证实为式 $C_4F_9SO_2N(Et)CH_2CH(OH)CH_2SO_3Na$ (119.0g ;88% 产率)。

[0115] 制备 FC-10 ; $C_4F_9SO_2N(Pr)CH_2CH(OH)CH_2SO_3Na$

[0116] 向安装有热电偶、回流冷凝器、加热套和顶置式搅拌器的 1 升烧瓶中加入 $C_4F_9SO_2NH(C_3H_7)$ (93.6g ;0.274mole), NaOH(13.6g ;0.34mole ;小球) 和去离子水 (90.0mL)。得到的混合物在 98℃ 下加热 45 分钟。然后混合物的温度降至 76℃, 加入 CHPS(67.9g ;0.344mole) 和去离子水 (20mL)。混合物温度升至 100℃, 并保持 18 小时。此后, 缓慢加入去离子水 (250mL)。混合物冷却至 30℃, 形成两相, 油状黄色相和水相。从油相中倾出水, 将去离子水 (250mL) 加到黄色油中。得到的混合物加热至 50℃, 溶解油, 再冷却到 19℃。从混合物中蒸发水得到奶油色固体, 经分析是 $C_4F_9SO_2N(Pr)CH_2CH(OH)CH_2SO_3Na$ (111.4g ;81% 产率)。

[0117] 制备 FC-11 ; $C_4F_9SO_2N(C_2H_5)C_3H_6SO_3Li$

[0118] 向安装有冷凝器、加热套和搅拌器的 500mL 圆底烧瓶中加入 $C_4F_9SO_2NH(C_2H_5)$ (15.0g, 0.0458 摩尔), LiOH·H₂O(2.1g ;0.05 摩尔) 和 MTBE(100mL)。得到的混合物在回流温度下加热搅拌 1.5 小时。冷却至室温后, 过滤混合物。透明无色滤液与 1,3-丙烷磺内酯 (6.12g ;0.05 摩尔) 混合, 并加热到约 50℃ 达 1.5 小时, 沉淀出白色固体。冷却至室温后,

通过烧结的玻璃粉抽吸过滤 MTBE 悬浮液分离出白色固体,并两次用 150mL MTBE 洗涤沉淀,除去可能残留的溶解性原料。通过抽吸部分干燥固体,然后进一步在真空炉中于 50-60℃、 10^{-2} torr 下干燥约 1 小时。得到白色结晶固体 (13.75g ;产率 66%)。在 d_6 -丙酮中记录 200MHz 时的 ^1H NMR 谱,与 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_3\text{H}_6\text{SO}_3\text{Li}$ 的结构相符。

[0119] 制备 FC-12 ; $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{n-C}_3\text{H}_7)\text{C}_3\text{H}_6\text{SO}_3\text{Li}$

[0120] 向安装有冷凝器、加热套、热电偶和搅拌器的 500mL 圆底烧瓶中加入 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NH}(\text{n-C}_3\text{H}_7)$ (15.635g, 0.04585 摩尔), $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2.104g ;0.05014 摩尔) 和 MTBE (150mL)。得到的混合物回流搅拌 1.5 小时。冷却至室温后,过滤反应混合物,将透明无色滤液与 1,3-丙烷磺内酯 (6.124g ;0.05014 摩尔) 混合,并加热到约 55℃,达 3.0 小时。将混合物冷却至室温后,加入己烷 (150mL),搅拌下形成白色粘稠半固体沉淀。从混合物中倾出溶剂,加入己烷 (150mL)。在室温下搅拌几天,使产物进一步结晶至破碎成为固体粒子悬浮液。抽吸过滤悬浮液,固体产物用两份己烷洗涤,通过抽吸部分干燥。进一步在真空炉中于 50℃、 10^{-2} torr 下干燥过夜。共收集到 16.9g 产物 (78.6% 产率),白色自由流动粉末。LC-MS 分析表明材料是 87% $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{n-C}_3\text{H}_7)\text{C}_3\text{H}_6\text{SO}_3^-$,其余部分包括 $:\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{n-C}_3\text{H}_7)\text{C}_3\text{H}_6\text{SO}_3\text{C}_3\text{H}_6\text{SO}_3^-$ (9.6%) 和

[0121] $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{n-C}_3\text{H}_7)\text{C}_3\text{H}_6\text{SO}_3\text{C}_3\text{H}_6\text{SO}_3\text{C}_3\text{H}_6\text{SO}_3^-$ (1.6%)。

[0122] 制备 FC-13 ; $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)\text{C}_3\text{H}_6\text{SO}_3\text{Li}$

[0123] 基本上根据制备 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{n-C}_3\text{H}_7)\text{C}_3\text{H}_6\text{SO}_3\text{Li}$ 的过程制备 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)\text{C}_3\text{H}_6\text{SO}_3\text{Li}$,除了用等摩尔量的 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NH}(\text{n-C}_4\text{H}_9)$ 替换 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NH}(\text{n-C}_3\text{H}_7)$ 。

[0124] 制备 FC-14 ; $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_3\text{H}_6\text{SO}_3\text{Li}$

[0125] 向安装有冷凝器、加热套、热电偶和搅拌器的 500mL 圆底烧瓶中加入 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NH}(\text{Me})$ (14.35g ;0.04585 摩尔), $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2.104g ;0.05014 摩尔) 和 MTBE (100mL)。得到的混合物回流搅拌 1.5 小时。冷却至室温后,过滤反应混合物,将透明无色滤液与 1,3-丙烷磺内酯 (6.12g ;0.0501 摩尔) 混合,并加热到 50℃,达 1.5 小时,形成白色沉淀。冷却至室温后,通过烧结的玻璃粉抽吸过滤分离出产物,并用两等份 MTBE (每份 150mL) 洗涤。通过抽吸部分干燥固体,然后进一步在真空炉中于 50-60℃、 10^{-2} torr 下干燥约 5 小时。收集到 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_3\text{H}_6\text{SO}_3\text{Li}$,白色粉末 (19.2g ;95% 产率)。

[0126] 制备 FC-15 ; $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$

[0127] 向安装有热电偶、加料漏斗、加热套、回流冷凝管和顶置式搅拌器的 1 升烧瓶中加入 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NH}(\text{C}_4\text{H}_9)$ (133.0g ;0.375 摩尔) 和碳酸钠 (33.0g)。混合物加热到 93℃,8 小时内缓慢加入溴乙酸乙酯 (69.0g ;0.411 摩尔),得到的混合物在 93℃ 下搅拌过夜。向混合物中加入水 (120.0mL),温度为 56℃,在保持温度低于 100℃ 的速率下加入硫酸 (39.0g ;浓)。形成两相,收集下层,用水 (150mL) 洗涤。蒸馏该粗材料 (110-125℃ ;3.3mm Hg),得到 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (107.0g)。向安装有热电偶、加料漏斗、加热套、回流冷凝管和顶置式搅拌器的 1 升烧瓶中加入 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (103.0g ;0.241 摩尔), KOH (18.0g ;0.273 摩尔),水 (50mL) 和异丙醇 (50.0g)。混合物加热回流 2 小时,装上 Dean-Stark 分水 器。当从分水器中除去异丙醇时,将等量水加到反应混合物中。当反应混合物达到 101℃ 时,加入水 (25mL),混合物冷却到 56℃ ;加入硫酸 (26.7g ;浓),温度升至 78℃,出现两相。蒸馏下面的相 (139-147℃ ;3.6mm Hg),得到奶油色固体 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ 。

[0128] 制备 FC-16 ; $C_4F_9SO_2N(C_3H_7)CH_2CO_2H$

[0129] 向安装有热电偶、加料漏斗、加热套、回流冷凝管和顶置式搅拌器的 1 升烧瓶中加入 $C_4F_9SO_2NH(C_3H_7)$ (120.0g ;0.352 摩尔) 和碳酸钠 (39.0g)。混合物加热到 93℃,4 小时内缓慢加入溴乙酸乙酯 (62.0g ;0.371 摩尔),得到的混合物在 93℃下搅拌过夜。向混合物中加入水 (120.0mL),温度为 56℃,在保持温度低于 100℃的速率下加入硫酸 (23.8g ;浓)。形成两相,收集下层,用水 (150mL) 洗涤。蒸馏该粗材料 (95-121℃ ;4.0mm Hg),得到 $C_4F_9SO_2N(C_3H_7)CH_2CO_2C_2H_5$ (132.0g)。向安装有热电偶、加料漏斗、加热套、回流冷凝管和顶置式搅拌器的 1 升烧瓶中加入 $C_4F_9SO_2N(C_3H_7)CH_2CO_2C_2H_5$ (116.0g ;0.27 摩尔), KOH (20.0g ;0.303 摩尔), 水 (60mL) 和异丙醇 (60.0g)。混合物加热回流 2 小时,装上 Dean-Stark 分水器。当从分水器中除去异丙醇时,将等量水加到反应混合物中。当反应混合物达到 101℃时,加入水 (25mL),混合物冷却到 56℃;加入硫酸 (31.0g ;浓),温度升至 78℃,出现两相。蒸馏和分离下面的相 (136-142℃ ;4.0-5.4mm Hg),得到白色固体 $C_4F_9SO_2N(C_3H_7)CH_2CO_2H$ (71.0g)。

[0130] 向 4 盎司的玻璃瓶中加入 $C_4F_9SO_2N(C_3H_7)CH_2CO_2H$ (2.09g ;0.0126 摩尔), 水 (15.1g) 和 NH_4OH (0.8g ;28% 水溶液), 并加热到 60℃。混合物冷却到室温,使用表 1 所列的溶剂将适合的等份稀释到 2000ppm。使用上述测试方法测定表面张力值 (dyne/cm)。

[0131] 制备 FC-17 ; $C_4F_9SO_2N(C_4H_9)CH_2CH(OH)CH_2SO_3Na$

[0132] 向安装有顶置式搅拌器、热电偶、回流冷凝管和加热套的 1 升烧瓶中加入 $C_4F_9SO_2NH(C_4H_9)$ (79.8g ;0.222 摩尔), 水 (80mL) 和 NaOH (11.5g ;0.299 摩尔 ;小球), 加热到 98℃。45 分钟后,烧瓶冷却到 76℃,加入 CHPS (58.8g ;0.299 摩尔)。然后将烧瓶的温度升至 100℃。18 小时后,加入水 (210mL),将烧瓶冷却到 35℃。形成两相,分离下层粘稠黄色液体,用水 (670mL) 处理,加热到 60℃。经冷却,形成固体,过滤,干燥得到 $C_4F_9SO_2N(C_4H_9)CH_2CH(OH)SO_3Na$ (76.0g)。

[0133] 制备 FC-18 ; $C_4F_9SO_2N(C_4H_9)CH_2CH(OH)CH_2SO_3NH_4$

[0134] 向安装有顶置式搅拌器、热电偶、回流冷凝管和加热套的 1 升烧瓶中加入 $C_4F_9SO_2N(C_4H_9)CH_2CH(OH)CH_2SO_3Na$ (50.0g), 水 (50.0g) 和硫酸 (50.0g ;浓)。再加入水 (250.0g),烧瓶温度升至 86℃,达 30 分钟。经冷却到 30℃,加入甲基-叔丁基醚 (217.0g),形成两相。分离上层相,用两等份稀硫酸 (6.2g 浓硫酸,250mL 水) 洗涤,用氢氧化铵 (NH_4OH ;13.0g 28% ;水溶液) 中和。分离上层相,干燥,得到 $C_4F_9SO_2N(C_4H_9)CH_2CH(OH)CH_2SO_3NH_4$ (39.0g)。

[0135] 制备 FC-19 ; $C_4F_9SO_2N(C_3H_7)CH_2CH(OH)CH_2SO_3NH_4$

[0136] 基本上按照制备 FC-17 的过程进行,除了用 $C_4F_9SO_2N(C_3H_7)CH_2CH(OH)SO_3Na$ (23.7g) 替换 $C_4F_9SO_2N(C_4H_9)CH_2CH(OH)SO_3Na$ 。该过程得到 $C_4F_9SO_2N(C_3H_7)CH_2CH(OH)CH_2SO_3NH_4$ (20.8g)。

[0137] 制备 FC-20 ; $C_4F_9SO_2N(C_2H_4OH)C_3H_6SO_3Li$

[0138] 向安装有冷凝器、加热套和搅拌器的 500mL 圆底烧瓶中加入 $C_4F_9SO_2NH(C_2H_4OH)$ (4.2g,0.012mole ;如上制备), $LiOH \cdot H_2O$ (0.56g ;0.013mole) 和 MTBE (50mL)。搅拌的同时,得到的混合物在回流温度下加热 1.5 小时。冷却至室温后,过滤混合物。将透明无色的滤液与 1,3-丙烷磺内酯 (1.64g ;0.013mole) 混合,并加热至 50℃达 1.5 小时,得到白色固体沉淀。冷却至室温后,通过烧结的玻璃料抽吸过滤 MTBE 悬浮液分离出不溶白色固体,并两次用 150mL MTBE 洗涤沉淀,以除去可能残留的可溶性原料。通过抽吸部分干燥固体,然后进

一步在真空炉中于 50–80°C、 10^{-2} torr 下干燥约 1 小时。得到白色结晶固体 $C_4F_9SO_2N(C_2H_4OH)C_3H_6SO_3Li$ (3.39g ;59%产率)。

[0139] 制备 FC-21 ; $C_4F_9SO_2N(C_2H_4OH)C_4H_8SO_3Li$

[0140] $C_4F_9SO_2N(C_2H_4OH)C_4H_8SO_3Li$ 基本上可根据制备 FC-20 中所述的过程制备,除了使用下面的相应量:使用 $C_4F_9SO_2NH(C_2H_4OH)$ (4.2g ;0.012 摩尔;上述制备的), $LiOH \cdot H_2O$ (0.565g ;0.013 摩尔), MTBE (50mL) 和 (75mL), 并用 1,4-丁烷磺内酯 (1.83g ;0.013 摩尔) 替换 1,3-丙烷磺内酯。此外,在常压下沸腾蒸发大部分 MTBE 后,加入 DME,并在 85°C 下回流 1 小时,得到白色固体沉淀。分离得到白色固体 $C_4F_9SO_2N(C_2H_4OH)C_4H_8SO_3Li$ (1.39g ;23.5%产率)。

[0141] 制备 FC-22 ; $C_4F_9SO_2N(H)(CH_2)_3N^+(CH_3)_2(CH_2)_3SO_3^-$

[0142] 向安装有冷凝器、加热套和搅拌器并处于氮气中的 500mL 圆底烧瓶中加入 $C_4F_9SO_2NH(CH_2)_3N(CH_3)_2$ (15.0g,0.039 摩尔), 1,3-丙烷磺内酯 (5.25g ;0.042 摩尔) 和 MTBE (100mL)。混合物在回流温度下搅拌 27 小时。冷却至室温后,通过烧结的玻璃料抽吸过滤 MTBE 悬浮液分离出不溶的白色固体,并三次用 100mL MTBE 洗涤沉淀。通过抽吸部分干燥固体,然后进一步在真空炉中于 50–80°C、 10^{-2} torr 下干燥约 45 分钟。分离得到白色固体 $C_4F_9SO_2N(H)(CH_2)_3N^+(CH_3)_2(CH_2)_3SO_3^-$ (18.36g ;93%产率)。

[0143] 制备 FC-23 ; $C_4F_9SO_2N(C_6H_{13})CH_2COOK$

[0144] 向安装有顶置式搅拌器、热电偶、加料漏斗、加热套和回流冷凝管的 500mL 圆底烧瓶中加入 $C_4F_9SO_2NH(C_6H_{13})$ (123.0g ;0.320 摩尔) 和 K_2CO_3 (38.0g ;0.275 摩尔)。得到的混合物加热到 93°C,8 小时内缓慢加入溴乙酸乙酯 (60.0g ;0.358 摩尔)。烧瓶搅拌过夜,早晨加入水 (120mL)。得到的混合物加热到 75°C,缓慢加入浓硫酸 (39.0g),以保持温度低于 100°C。形成两相。使下层相与上层相分离(同时仍为 75°C),用水 (150mL) 洗涤,粗固体材料与溶剂分离,真空 (10mm Hg) 中 116°C 下干燥 (144.0g)。然后将该粗固体 (144.0g ;0.241 摩尔) 和 KOH (23.5g ;0.273 摩尔),水 (65mL) 和异丙醇 (65.0g) 置于安装有顶置式搅拌器、热电偶和回流冷凝管的 1 升圆底烧瓶中。烧瓶加热到 100°C 达 2 小时,得到 $C_4F_9SO_2N(C_6H_{13})CH_2COOK$ 的琥珀色溶液 (48wt. % 固体)。

[0145] 通过将适当量的添加剂与各种(在表 1 所示的)溶剂混合,得到各种浓度的溶液。使用上述测试方法测定表面张力值。

[0146] 表 1 使用测试过程 1 测定的表面张力值 (°)

[0147]

实施例	表面张力值(°)				
	水 (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			

[0148] * 比较例, 未加入含氟物质

[0149] 本领域所属技术人员能够明白, 在不脱离本发明精神和范围内可以对本发明做出各种修改和变化。应该理解, 不意图将本发明不适当地限制于示例性的实施方案和实施例, 这些实施例和实施方案用于举例说明, 本发明的范围仅由下面的权利要求书限定。