



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년07월16일
(11) 등록번호 10-2000800
(24) 등록일자 2019년07월10일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/26 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2014-7005930
- (22) 출원일자(국제) 2012년08월01일
심사청구일자 2017년07월14일
- (85) 번역문제출일자 2014년03월05일
- (65) 공개번호 10-2014-0052010
- (43) 공개일자 2014년05월02일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2012/049158
- (87) 국제공개번호 WO 2013/022673
국제공개일자 2013년02월14일
- (30) 우선권주장
61/522,057 2011년08월10일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문현
KR1020050072795 A
JP2003513123 A
JP2000338654 A

- (73) 특허권자
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
스 33427 쓰리엠 센터
- (72) 발명자
커렌 제이슨 엠
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오
피스 박스 33427 쓰리엠 센터
사부 패트리시아 엠
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오
피스 박스 33427 쓰리엠 센터
핀노우 매튜 제이
미국 55125 미네소타주 우드베리 파인허스트 로드
7907
- (74) 대리인
양영준, 김영

전체 청구항 수 : 총 2 항

심사관 : 안선형

(54) 발명의 명칭 포토레지스트 헹굼 용액용 퍼플루오로알킬 셀폰아미드 계면활성제

(57) 요 약

포토레지스트 재료를 이온성 계면활성제 수용액에 노출시키고, 퍼플루오로케미칼 층이 그 포토레지스트 재료 내 또는 위에 형성될 때까지 이온성 계면활성제 수용액의 pH를 변화시키는 것을 포함하는 포토레지스트 재료의 표면 변경 방법이 제공된다. 이온성 계면활성제 수용액은 다음 화학식의 퍼플루오로알킬 셀폰아미드를 포함한다: R_fSO_2NH-R' [식 중, $R_f=C_nF_{2n+1-}$ 및 $n=1$ 내지 6, $R'=-H$, $-CH_3$ 및 $-CH_2CH_2OH$]. 이온성 계면활성제 수용액은 퍼플루오로알킬 셀폰아미드의 pK_a 의 약 3 pH 단위 내의 pH를 갖는다.

명세서

청구범위

청구항 1

포토레지스트 재료를, 하기 화학식 I의 퍼플루오로알킬 살폰아미드를 포함하는 이온성 계면활성제 수용액에 노출시키는 것을 포함하며:

[화학식 I]



[식 중, $R_f=C_nF_{2n+1}-$ 및 $n=1$ 내지 6, $R'=-H$, $-CH_3$ 및 $-CH_2CH_2OH$];

여기에서, 상기 이온성 계면활성제 수용액의 pH는 플루오로케미칼 층이 포토레지스트 재료 내 또는 위에 형성되도록 변화되고,

이온성 계면활성제 수용액은 퍼플루오로알킬 살폰아미드의 pK_a 의 3 pH 단위 내의 pH를 갖는 것인, 포토레지스트 재료의 표면 개질 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 퍼플루오로알킬 살폰아미드는 $C_4F_9SO_2N(H)CH_2CH_2OH$, $C_4F_9SO_2NH_2$, 및 $C_4F_9SO_2N(H)CH_3$ 로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것인, 포토레지스트 재료의 표면 개질 방법.

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원에 대한 상호 참조

[0002] 본 출원은 미국 가출원 연번 제 61/522,057호 (2011년 8월 10일 출원)의 우선권을 주장하며, 그의 개시 내용은 그 전체가 본 명세서에 참고문헌으로 포함된다.

[0003] 본 발명은 일반적으로 퍼플루오로알킬 살론아미드 계면활성제에 관한 것이다. 구체적으로, 본 발명은 퍼플루오로알킬 살론아미드 수용액의 pH 변화에 의한 포토레지스트 표면 변경 제어 방법이다.

배경 기술

[0004] 집적 회로는 일련의 패턴된 기능성 층들 (절연체, 금속선 등)로 이루어진다. 각 층의 구조는 포토리소그래피에 이어서 에칭 또는 이온주입을 통하여 마스크로부터 전달된다. 포토리소그래피 공정에서, 기능성 층은 포토레지스트 필름에 의하여 덮힌다. 회로 패턴은 산-불안정성 펜던트 보호기를 갖는 중합체, 광산발생제 (PAG), 및 추가적인 첨가제들로 이루어지는 화학적으로 증폭된 포토레지스트로 제작된다. 패턴된 마스크를 통한 UV 방사선에 노출시, PAG는 분해되어 저농도의 산을 생성한다. 노광 후 베이크 (post-exposure bake)에서, 산은 확산되고, 불용성 중합체의 펜던트기를 분열시키는 탈보호화 반응을 촉매하여, 현상액 중에 가용성인 중합체의 형성을 결과로서 생성한다.

[0005] 포지티브 톤 (positive tone) 포토레지스트의 노출된 영역은, 일반적으로 물 중 테트라메틸 수산화암모늄을 포함하는 용액을 이용하여 현상액 내 용해에 의하여 제거되어, 비노출된 포토레지스트 선의 패턴을 남긴다. 피처 (feature) 크기를 최소화하는 요구를 충족시키기 위하여, 포토레지스트 구조의 폭은 적절하게 수축되어야만 한다. 에칭 저항성이 보유되어야만 하므로, 그의 높이는 동일한 방식으로 감소될 수 없다. 애스팩트(aspect) 비의 증가에 따라, 포토레지스트 선의 기계적 강도는 감소되어, 현상 공정 동안 구조물의 붕괴를 일으킨다. 이 패턴 붕괴는 현상 후 및 건조 단계 동안의 라인 사이에 작용하는 불균형화된 모세관 힘에 의하여 유발된다.

[0006] 패턴 붕괴를 방지하는 한편, 피처 크기의 감소를 달성하기 위한 다수의 시도가 개발되어 왔다. 패턴 붕괴를 방지하기 위한 헹굼 유체의 주요 변수들은 헹굼 유액의 표면 장력 및 헹굼 유액의 포토레지스트에 대한 접촉각이다. (문헌[Tanaka, T.; Morigami, M.; Atoda, N.;(1993) *Jpn. J. Appl.*; Vol 32; pg 6059-6064]). 헹굼 단계 동안 표면장력 및 접촉각을 제어하는데 유망한 시도는, 포토리소그래피 공정의 현상 및/또는 헹굼 단계에서 계면활성제 용액을 통합하는 것이다. 헹굼액에 계면활성제의 첨가는 몇가지 연구에서 패턴 붕괴를 감소시키는 것으로 나타났다. 추가적인 장점들로는, 결함의 감소 및 선 가장자리 거칠기 (line edge roughness, LER) 및 선 폭 거칠기 (line width roughness, LWR)의 감소가 포함된다. 계면활성제 헹굼제는 포토레지스트에 대한 수성 유액의 접촉각을 제어하고 (미국 특허 제 7,741,260호), 워터마크 (water mark)를 감소시키는데 사용되어 왔다 (미국 특허 출원 공보 제 2008/0280230호 및 제 2008/0299487호).

[0007] 몇몇 연구들은 포토레지스트 표면에 대한 계면활성제 흡착의 중요성을 논의하였다 (문헌[Tanaka, K., et al; (2003); *Proc. of SPIE* 5039, pp 1366-1381]). 구체적으로, 레지스트 표면과 상호작용하여 프로파일을 매끄럽게 하는 표면 컨디셔닝 용액의 이용도 논의되어 왔다 (Zhang, P., et al; (2006); *Proc. of SPIE* 6153; 61533Y). 이들 연구는, 계면활성제의 포토레지스트 위 또는 포토레지스트 내로의 흡착을 통한 포토레지스트와 계면활성제의 상호작용은 LER, 물 결함의 감소 및 계면활성제 헹굼의 다른 이익들에 대해 잠재적인 중요 요소라는 것을 증명한다.

[0008] 그러나, 높은 탄화수소 계면활성제 농도는 포토레지스트를 용융시키고 패턴 붕괴를 증폭시킬 수 있다 (문헌 [Watane, M.; Tomo, Y.; Yamabe, M.; Kiba, Y.; Tanaka, K.; Wakakizu, S; Kitano, J.; Yamada, Y.; (2004) *Proc SPIE* 5376:830]). 추가적으로, 계면활성제 헹굼제의 효과는 포토레지스트에 따라 달라진다 (문헌[Pret, A.V; Gronheid, R.; Foubert, P.; (2010) *J. Micro/Nanolith. MEMS and MOEMS*; Vol 9; 041203]). 헹굼액에의 계면활성제 첨가는 많은 잠재적인 이익들을 가지지만, 특정 포토레지스트에 대한 최적 계면활성제의 동정은 복잡한 공정일 수 있다. 계면활성제 농도 외에, 알려진 후보들은 포토레지스트와 계면활성제 상호작용의 조율을

위한 어떤 공정 수단도 제공하지 않는다.

[0009] 나아가, 문제의 계면활성제는 헹굼 용액 (예로서, 물)에 충분히 가용성이어서 완전히 용해되어야만 하는데, 그렇지 않은 경우 원치않는 결함들이 포토레지스트의 표면 상에 도입될 수 있다.

발명의 내용

[0010] 한 실시 양태에서, 본 발명은 포토레지스트 재료의 표면 변경 방법이다. 본 방법은 포토레지스트 재료를 이온성 계면활성제 수용액에 노출시키고, 플루오로케미칼 층이 포토레지스트 재료 내 또는 그 위에 형성될 때까지 이온성 계면활성제 수용액의 pH를 변화시키는 것을 포함한다. 이온성 계면활성제 수용액은 화학식 R_fSO_2NH-R' [식 중, $R_f=C_nF_{2n+1-}$ 이고, $n=1$ 내지 6 , $R'=-H$, $-CH_3$ 및 $-CH_2CH_2OH$]의 퍼플루오로알킬 설폰아미드를 포함한다. 이온성 계면활성제 수용액은 퍼플루오로알킬 설폰아미드의 pKa 의 약 3 pH 단위 내의 pH를 갖는다.

[0011] [발명의 상세한 설명]

[0012] 본 발명은 포토레지스트 재료의 표면을 이온성 계면활성제 수용액, 예로서 퍼플루오로알킬 설폰아미드 수용액과 접촉시키고, 이온성 계면활성제 수용액의 pH를 변화시켜 원하는 결과를 수득하는, 포토레지스트 재료의 표면의 변경 방법을 설명한다. 표면 변경은 포토레지스트 표면 층 위 또는 안으로의 계면활성제의 흡착을 통하여 달성되고, 흡착 수준은 pH 의존성이다. 한 실시양태에서, 이온성 계면활성제 수용액은 이온성 계면활성제 헹굼액이다. 이온성 계면활성제 수용액은 포토레지스트 재료와 조율가능한 상호작용을 가지며, 포토레지스트 재료 및 반도체 제조 요구조건에 따라 요구되는대로 조절하여 맞추는 것을 가능하게 한다.

[0013] 한 실시 양태에서, 이온성 계면활성제 수용액은 하기 화학식 I의 퍼플루오로알킬 설폰아미드 수용액이다.

[화학식 I]

R_fSO_2NH-R'

[0016] 식 중, $R_f=C_nF_{2n+1-}$ 이고, $n=1$ 내지 6 이고, $R'=-H$, $-CH_3$ 및 $-CH_2CH_2OH$ 이다.

[0017] R' 이 2 초과의 탄소 원자, 예컨대 $-C_3H_7$ 을 포함하는 탄화수소 알킬기인 보다 고급의 동족체는, 본 발명의 pH 조정 방법을 이용하여 무결함의 흡착된 플루오로케미칼 층을 포토레지스트의 표면 상에 부여하는데 유용하도록 하는 광범위한 pH 범위에 걸쳐서, 헹굼액에 충분한 용해성을 갖지 않는다.

[0018] 한 실시 양태에서, 퍼플루오로알킬 설폰아미드 수용액은 약 10 ppm 내지 약 $10,000$ ppm의 농도 및 특히 약 50 ppm 내지 약 5000 ppm의 농도를 갖는다. 한 실시 양태에서, 퍼플루오로알킬 설폰아미드 수용액은 퍼플루오로알킬 설폰아미드의 pKa 의 약 3 pH 단위 내의 pH, 특히 퍼플루오로알킬 설폰아미드의 pKa 의 약 2 pH 단위 내의 pH를 갖는다. 예로서, 퍼플루오로알킬 설폰아미드의 pKa 가 6.5 인 경우, 퍼플루오로알킬 설폰아미드 수용액의 pH 범위는 약 3.5 내지 약 9.5 사이일 수 있다. 한 실시 양태에서, 퍼플루오로알킬 설폰아미드 수용액은, 중성 설폰아미드 대 설폰아미드 염의 비가 약 $99.9:0.1$ 내지 $0.1:99.9$ 이고, 특히 약 $99:1$ 내지 $1:99$ 이다. 적합한 퍼플루오로알킬 설폰아미드 수용액의 예로는, 이에 제한되지 않지만, 수성 암모니아 희석액 중 $C_4F_9SO_2N(H)CH_2CH_2OH$ (N-HFBSE), $C_4F_9SO_2N(H)CH_3$ (N-MeFBSA) 및 $C_4F_9SO_2NH_2$ (N-HFBSA)가 포함된다. 본 명세서의 나머지 부분에서 이온성 계면활성제 수용액은 퍼플루오로알킬 설폰아미드 수용액으로서 설명되지만, 이온성 계면활성제 수용액은 본 발명의 의도된 범주를 벗어나지 않으면서 임의의 이온성 계면활성제를 포함할 수 있다.

[0019] 포토레지스트 재료의 표면은, 포토레지스트 재료의 표면 상에서 퍼플루오로알킬 설폰아미드 수용액의 흡착 수준을 제어함으로써 변경된다. 한 실시 양태에서, 포토레지스트 재료는 패턴된 포토레지스트이다. 퍼플루오로알킬 설폰아미드 수용액의, 포토레지스트 재료 내 또는 그 위에서의 표면장력 및 흡착은 모두 물 중 퍼플루오로알킬 설폰아미드 수용액의 pH를 변경함으로써 제어될 수 있다. 용액의 pH를 감소시킴으로써, 퍼플루오로알킬 설폰아미드 대 퍼플루오로알킬 설폰아미드 염의 비가 증가됨에 따라, 표면장력은 현저히 감소된다. N-HFBSE 및 N-HFBSA의 경우, 표면장력은 pH가 감소함에 따라, pKa 초과로 선형적으로 감소한다. 표면장력은 플레이트법을 이용하여 예로서, Krüss K12 장력계를 이용하여 측정될 수 있다.

[0020] 포토레지스트 재료의 표면 변경 또는 그에 대한 흡착은 포토레지스트 재료의 질량 변화를 측정함으로써 결정될 수 있다. 질량 변화는 예로서 Q-Sense E4 QCM-D (석영 결정 미량천칭- 분산성(dissipative))을 이용하여 측정될 수 있다. QCM-D는 주파수 전위(shift)를 측정하며, 이는 퍼플루오로알킬 설폰아미드 수용액의 포토레지스트

재료 상으로의 질량 흡광도에 비례한다. QCM-D에 의하여 측정된 증가된 (음성) 주파수 전위는 질량 흡광도의 증가를 나타내며, 이는 퍼플루오로알킬 설폰아미드 수용액의 pH 감소에 따라 관찰된다.

[0021] 퍼플루오로알킬 설폰아미드 수용액의 한 제조방법은 먼저 수성 암모니아를 물에 첨가하여 용액을 형성하는 것을 포함한다. 상업적으로 적합한 암모니아의 한 예는, 이에 제한되지는 않지만, Mallinkrodt Chemicals로부터 입수 가능한, 제품번호 3265-45의, 28-30%의 물 중 암모니아를 포함한다. 한 실시 양태에서, 물은 18.2 MΩ의 물이다. 용용된 퍼플루오로알킬 설폰아미드를 그 후 용액에 채워넣어 퍼플루오로알킬 설폰아미드 수용액을 제조한다. 용액을 약 1시간 동안 혼합하고, 하룻밤 동안 침전되도록 둔다. 용액을 그 후 여과하여 불용성 재료 및 입자들을 제거한다. 한 실시 양태에서, 필터 막은 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE), 폴리에틸렌 (PE), 폴리에테르 설폰 (PES) 또는 유리 섬유이다. 한 실시 양태에서, 필터는 적어도 1 μm 등급이고, 특히 적어도 0.2 μm 등급이다.

[0022] 포토레지스트 재료의 표면은 예로서 리소그래피 공정에서, 포토레지스트 재료를 먼저 퍼플루오로알킬 설폰아미드 수용액에 노출시킴으로써 변경된다. 한 실시 양태에서, 포토레지스트 재료를 퍼플루오로알킬 설폰아미드 수용액 행굼액에 노출시키기 전에, 포토레지스트 재료를 탈이온수 (DI) 행굼액으로 행군다. 또 다른 실시 양태에서, 포토레지스트 재료를 DI 행굼액으로 행구고, 이어서 포토레지스트 재료를 퍼플루오로알킬 설폰아미드 수용액에 노출시킨다.

[0023] 플루오로케미칼 층이 포토레지스트 재료 상에 형성될 때까지 퍼플루오로알킬 설폰아미드 수용액의 pH는 변화될 수 있다. pH는 패턴된 포토레지스트 재료의 LER 또는 LWR이 적어도 약 10% 감소, 특히 적어도 약 25% 감소될 때까지 변경될 수도 있다. pH는, 포토레지스트 재료 상의 물 결합의 양이 적어도 약 25% 감소, 특히 적어도 약 50% 감소될 때까지 변경될 수 있다. 모든 경우에서, 포토레지스트 재료는 패턴된 표면 상에서 용융, 변형 또는 기타 결함이 일어나지 않는 것을 보장하도록 모니터링되어야만 한다. 데이터 이미지화를 패턴된 포토레지스트 재료 (예로서, SEM에 의하여)의 표면 상에서 수행하여, 예컨대 임의의 변형 또는 워터 마크 또는 입자 결함의 형성 또는 피처의 임의의 용융 또는 패턴 붕괴가 있는지의 여부와 같이 포토레지스트 성능에 중요한 각종 변수를 측정할 수 있다. 공정 범위(process window), 임계 라인 규모 (critical line dimensions: CD), LER 및 LWR에 대한 계면활성제 행굼액의 영향도 결정될 수 있다.

[0024] 포토레지스트 재료를 원하는 바에 따라 변경한 후, 포토레지스트 재료를 건조시켜 퍼플루오로알킬 설폰아미드 수용액을 포토레지스트 재료 표면으로부터 제거한다. 한 실시 양태에서, 포토레지스트 재료는 스판 건조에 의하여 건조된다. 제어된 pH에서, 퍼플루오로알킬 설폰아미드 수용액에 노출 후, 포토레지스트 재료의 건조시간은 적어도 약 10% 감소 및 특히 적어도 약 25% 감소될 수 있다.

실시예

[0026] 본 발명은, 본 발명의 범주 내에 있는 많은 변형 및 변경이 당업자에게는 명백할 것이기 때문에 단지 예시로서 의도된 하기의 예에서 더욱 상세하게 설명된다. 달리 언급되지 않는다면, 하기 실시예에서 보고된 모든 부, 백분율, 및 비는 중량 기준이다.

[0027] 이들 용액에의 표면 장력은 플레이트법을 이용하여 Krüss K12 장력계 (Kreuss Optronics [Hamburg, Germany 소재]로부터 입수 가능)로 측정하였다.

[0028] 포토레지스트 재료 (EPIC 2135 193nm 포토레지스트, Dow Chemical Co. [Midland, MI 소재]로부터 입수 가능)에 대한 계면활성제의 흡착은 Q-Sense E4 QCM-D 미량천칭 (Bolin Scientific [Västra Frölunda, SWEDEN 소재]로부터 입수 가능)을 이용하여 측정하였다. 이 기기는 석영 결정 센서의 분산 (dissipation) 및 주파수 전위를 모두 분석하여 센서 상에 코팅된 박막을 특징화한다. 이는 박막 상에 흡착된 물질의 질량 및 박막의 점탄성 특성이 측정되는 것을 가능하게 한다. 구체적으로, 이는 계면활성제 용액에 대한 노출 동안 포토레지스트 재료 상에 흡착된 질량의 측정을 가능하게 한다.

[0029] 도금된 석영 결정 센서 (QSX 301, Biolin Scientific [Sweden 소재])를 스판 코팅에 의하여 포토레지스트 (EPIC 2135 193 nm)로 단면 코팅하였다. 레지스트 재료 1 내지 3 방울을 깨끗한 센서에 적용하였다. 센서를 그 후 1500 rpm으로 27초 동안 스피닝하였다. 센서를 120°C 핫플레이트에서 60 초 동안 위치시킴으로써 레지스트를 베이크하였다.

[0030] 코팅된 센서는 그 후 3개의 단계에서 시험하였다. 모든 단계 동안, 분산 및 주파수 전위를 다수의 밴드 상에서 모니터링하였다. 제 1 상에서, 18 메가오옴(megaohm)의 물을 4분 내지 5분 동안 센서 위에 흐르게 하여 기선

(baseline)을 수립하였다. 주파수 전위 또는 분산은 이 단계 동안 관찰되지 않았다. 일단 기선이 수립되면, 유동을 계면활성제 용액으로 변경하여 제 2 단계를 시작하였다 (150 μ L/분). 주파수 전위 및 분산이 안정화될 때까지 (10 내지 15 분), 이 유동을 계속하였다. 주파수 전위에 대한 기록된 값을 이 시기에 측정하였다. 제 3 단계에서, 유동은 18 메가오옴의 물로 다시 전위되었다. 주파수에서의 전위 및 분산을 5 내지 10 분 동안 다시 모니터링하여, 흡광도가 가역적인지의 여부를 결정하였다.

[0031] 실시예 1: 수산화 암모늄을 이용한 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

[0032] $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (N-HFBSE)를 US3734962의 실시예 9에 따라 제조하였다. 18.2 메가오옴의 물로 희석된 수성 암모니아 (물 중 29% 암모니아, Mallinkrodt Chemicals [St. Louis, MO 소재]로부터 입수가능)에 용융 N-HFBSE를 용해시킴으로써 N-HFBSE의 25% 용액을 제조하였다. 용액을 1시간 동안 혼합하고, 하룻밤동안 두어 침전시킨 후, 0.2 μm 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE) 주사기 필터를 통하여 여과시켰다. 실시예 1-7을 하기 표 1에 따라 제조하였다.

[0033] [표 1]

N-HFBSE/ NH_4OH 의 샘플 제조

실시예	중량% NH_4OH	불질량(g)	29 질량% NH_3 (g)	N-HFBSE 질량(g)
1	1.0% NH_4OH	14.66	0.34	5.01
2	1.5% NH_4OH	14.49	0.53	5.04
3	2.0% NH_4OH	14.32	0.70	5.01
4	2.5% NH_4OH	14.13	0.86	5.01
5	3.0% NH_4OH	13.97	1.02	5.08
6	4.0% NH_4OH	13.62	1.39	4.99
7	5.0% NH_4OH	13.28	1.73	5.02

[0034]

[0035] 표면장력 및 흡착 시험을 위하여, 이들 용액을 물을 이용하여 2500 ppm 계면활성제 (N-HFBSE)로 더욱 희석시켰다.

[0036] 계면활성제 용액 유동 동안 실시예 1~7의 N-HFBSE의 표면장력 및 정상 상태 주파수 전위 흡광도를 하기 표 2에 기록하였다.

[0037] [표 2]

2500ppm의 N-HFBSE/ NH_4OH

실시예	샘플	pH	표면장력 dyn/cm	주파수 전위
1	1.0% NH_4OH	6.8	19.6	13
2	1.5% NH_4OH	7.3	23.6	8
3	2.0% NH_4OH	7.7	29.7	5
4	2.5% NH_4OH	8.2	37.1	2
5	3.0% NH_4OH	8.7	48.8	0
6	4.0% NH_4OH	9.2	53.0	0
7	5.0% NH_4OH	9.4	55.2	0

[0038]

[0039] 실시예 2 - 테트라메틸 수산화암모늄을 이용한 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

[0040] 18.2 메가오옴의 물로 희석된 수성 테트라메틸 암모늄 (TMAH, 물 중 25%, Alfa Aesar [Ward Hill, MA 소재]로부터 입수가능)에 용융 N-HFBSE를 용해시킴으로써 N-HFBSE의 25% 용액을 제조하였다. 용액을 1시간 동안 혼합하고, 하룻밤동안 두어 침전시킨 후, 0.45 μm 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE) 주사기 필터를 통하여 여과시켰다. 실시예 8-14를 하기 표 3에 따라 제조하였다.

[0041]

[표 3]

N-HFBSE/TMAH 의 샘플 제조

실시 예	중량% TMAH	물 질량(g)	25 질량% TMAH (g)	N-HFBSE 질량 (g)
8	2.1% TMAH	13.31	1.69	4.99
9	3.2% TMAH	12.46	2.58	5.02
10	4.2% TMAH	11.22	3.37	5.15
11	5.3% TMAH	10.77	4.21	5.05
12	6.3% TMAH	9.93	5.08	4.99
13	8.5% TMAH	8.23	6.76	5.02
14	10.6% TMAH	6.54	8.47	5.01

[0042]

표면장력 및 흡착 시험을 위하여, 이를 용액을 물을 이용하여 2000 ppm 계면활성제 (N-HFBSE)로 더욱 희석시켰다. 실시예 8-14의 표면장력 및 주파수 전위를 하기 표 4에 기록하였다.

[0044]

[표 4]

2000ppm 의 N-HFBSE/TMAH

실시 예	샘플	pH	표면장력 (dyn/cm)	주파수 전위
8	2.1% TMAH	6.7	20.3	12
9	3.2% TMAH	7.0	22.5	9
10	4.2% TMAH	7.2	25.5	8
11	5.3% TMAH	7.6	30.8	
12	6.3% TMAH	8.3	40.5	4
13	8.5% TMAH	11.2	58.1	3
14	10.6% TMAH	11.5	56.8	3

[0045]

[0046]

실시예 3 - 수산화 암모늄을 이용한 $C_4F_9SO_2NH_2$

$C_4F_9SO_2NH_2$ (N-HFBSA)를 US6890452에 따라 제조하였다. 18.2 메가오옴의 물로 희석된 수성 암모니아 중에 용용 N-HFBSA를 용해시킴으로써 N-HFBSA의 25% 용액을 제조하였다. 용액을 1시간 동안 혼합하고, 하룻밤 동안 두어 침전시킨 후, 0.45 μm 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE) 주사기 필터를 통하여 여과시켰다. 실시예 15-20을 하기 표 5에 따라 제조하였다.

[0048]

[표 5]

N-HFBSA / NH_4OH 의 샘플 제조

실시 예	질량% NH_4OH	물 질량(g)	29 질량% NH_3 (g)	질량 N-HFBSA (g)
15	1.5% NH_4OH	14.50	0.50	5.01
16	2.0% NH_4OH	14.33	0.68	5.04
17	2.5% NH_4OH	14.16	0.84	5.00
18	3.0% NH_4OH	14.00	1.01	5.00
19	4.0% NH_4OH	13.65	1.34	5.00
20	5.0% NH_4OH	13.32	1.68	5.01

[0049]

[0050]

표면장력 및 흡착 시험을 위하여, 이를 용액을 물을 이용하여 2000 ppm 계면활성제 (N-HFBSA)로 더욱 희석시켰다. 표면장력 및 주파수 전위를 하기 표 6에 기록하였다.

[0051]

[표 6]

2000ppm 의 N-HFBSA / NH_4OH

실시 예	샘플	pH	표면장력 (dyn/cm)	주파수 전위
15	1.5% NH_4OH	6.1	36.4	6
16	2.0% NH_4OH	6.4	39.5	4
17	2.5% NH_4OH	6.8	43.3	4
18	3.0% NH_4OH	7.3	49.6	3
19	4.0% NH_4OH	8.6	59.2	3
20	5.0% NH_4OH	8.9	58.3	3

[0052]

실시예 4 - 테트라메틸 수산화암모늄을 이용한 $C_4F_9SO_2NH_2$

[0054]

6.086 g의 테트라메틸 암모늄 및 1.412 g의 18.2 메가오옴의 물 중에 2.50 g의 용용 N-HFBSA를 용해시킴으로써

N-HFBSA의 25% 용액을 제조하였다. 용액을 1시간 동안 혼합하고, 하룻밤 동안 두어 침전시킨 후, 0.45 μm 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE) 주사기 필터를 통하여 여과시켰다.

[0055] 0.62 g의 70% 질산을 60.41 g의 18.2 메가오옴의 물에 첨가함으로써 희석 질산 용액을 제조하였다. N-HFBSA / TMAH 용액을 물을 이용하여 2000 ppm 계면활성제 (N-HFBSA)로 희석시키고, 18.2 메가오옴의 물과 희석 질산을 이용하여 생성된 용액의 pH를 변화시켰다. 표면장력 및 흡착 시험에 대하여 이를 용액을 분석하였다. 표면장력 및 주파수 전위를 하기 표 7에 기록하였다.

[0056]

[표 7]

2000ppm 의 N-HFBSA / TMAH

실시 예	pH	표면장력 (dyn/cm)	주파수 전위
21	5.7	32.9	7
22	6.2	36.8	5
23	6.9	44.5	3
24	11.0	65.0	2
25	11.4	65.1	2
26	11.7	65.2	3

[0057]

[0058] 실시예 5 - 테트라메틸 수산화암모늄을 이용한 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{H})\text{CH}_3$

[0059] $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{H})\text{CH}_3$ 을 WO2001/30873에 따라 제조하였다. 18.2 메가오옴의 물로 희석된 수성 테트라메틸 암모늄에 용융 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{H})\text{CH}_3$ 을 용해시킴으로써, $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{H})\text{CH}_3$ 의 25% 용액을 제조하였다. 용액을 1시간 동안 혼합하고, 하룻밤 동안 두어 침전시킨 후, 0.45 μm 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE) 주사기 필터를 통하여 여과시켰다. 실시예 27-30을 하기 표 8에 따라 제조하였다.

[0060]

[표 8]

$\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{H})\text{CH}_3$ / TMAH 의 샘플 제조

실시 예	총량% TMAH	물 질량(g)	25 질량% TMAH (g)	질량 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{H})\text{CH}_3$ (g)
27	5.8% TMAH	2.070	0.925	1.011
28	6.9% TMAH	1.889	1.118	0.998
29	9.3% TMAH	1.522	1.491	0.994
30	11.6% TMAH	1.147	1.857	1.003

[0061]

[0062] 표면 장력 및 흡착 시험을 위하여, 이를 용액을 물을 이용하여 2000 ppm 계면활성제 ($\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{H})\text{CH}_3$)로 더욱 희석시켰다. 표면 장력 및 주파수 전위를 하기 표 9에 기록하였다.

[0063]

[표 9]

2000ppm 의 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{H})\text{CH}_3$ / TMAH

실시 예	샘플	pH	표면장력 (dyn/cm)	주파수 전위
27	5.8% TMAH	8.1	30.7	17
28	6.9% TMAH	8.9	39.7	3
29	9.3% TMAH	11.2	47.0	3
30	11.6% TMAH	11.5	45.1	3

[0064]

[비교예 1 - 수산화 암모늄을 이용한 $\text{C}_3\text{F}_7\text{CO}_2\text{H}$]

[0066] $\text{C}_3\text{F}_7\text{CO}_2\text{H}$ 를 US2567011에 따라 제조하였다. $\text{C}_3\text{F}_7\text{CO}_2\text{H}$ 를 18.2 메가오옴의 물로 희석된 수성 암모니아에 용해시킴으로써 $\text{C}_3\text{F}_7\text{CO}_2\text{H}$ 의 25% 용액을 제조하였다. 용액을 1시간 동안 혼합하고, 하룻밤동안 두어 침전시킨 후, 0.45 μm 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE) 주사기 필터를 통하여 여과시켰다. 실시예 31-34를 하기 표 10에 따라 제조하였다.

[0067]

[표 10]

 $C_3F_7CO_2H$ / NH_4OH 의 샘플 제조

실시 예	중량% NH_4OH	물 질량(g)	29 질량% NH_3 (g)	$C_3F_7CO_2H$ 질량(g)
31	2.1% NH_4OH	7.159	0.347	2.499
32	4.1% NH_4OH	6.820	0.678	2.499
33	7.6% NH_4OH	6.471	1.032	2.498
34	8.2% NH_4OH	6.132	1.371	2.500

[0068]

[0069] 표면 장력 및 흡착 시험을 위하여, 이를 용액을 물을 이용하여 2000 ppm 계면활성제 ($C_3F_7CO_2H$)로 더욱 희석시켰다. 표면 장력 및 주파수 전위를 하기 표 11에 기록하였다.

[0070]

[표 11]

2000ppm 의 $C_3F_7CO_2H$ / NH_4OH

실시 예	샘플	pH	표면장력 (dyn/cm)	주파수 전위
31	2.1% NH_4OH	2.4	70.5	3
32	4.1% NH_4OH	3.2	70.7	1
33	7.6% NH_4OH	9.0	69.9	1
34	8.2% NH_4OH	9.3	70.5	1

[0071]

[0072] 본 발명은 바람직한 실시 형태들을 참조하여 설명되었지만, 당업자는 본 발명의 사상 및 범주로부터 벗어남이 없이 형태 및 상세 사항에 있어서 변경이 이루어질 수 있음을 인식할 것이다.