

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4964119号  
(P4964119)

(45) 発行日 平成24年6月27日 (2012. 6. 27)

(24) 登録日 平成24年4月6日 (2012. 4. 6)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 M 6/16 (2006. 01)

H O 1 M 6/16

Z

H O 1 M 10/05 (2010. 01)

H O 1 M 10/40

A

C O 7 D 213/18 (2006. 01)

C O 7 D 213/18

請求項の数 3 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2007-501965 (P2007-501965)  
 (86) (22) 出願日 平成17年3月4日 (2005. 3. 4)  
 (65) 公表番号 特表2007-527429 (P2007-527429A)  
 (43) 公表日 平成19年9月27日 (2007. 9. 27)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2005/006863  
 (87) 国際公開番号 W02005/092859  
 (87) 国際公開日 平成17年10月6日 (2005. 10. 6)  
 審査請求日 平成19年10月23日 (2007. 10. 23)  
 (31) 優先権主張番号 60/550, 471  
 (32) 優先日 平成16年3月5日 (2004. 3. 5)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

前置審査

(73) 特許権者 500575824  
 ハネウェル・インターナショナル・インコーポレーテッド  
 アメリカ合衆国ニュージャージー州07962-2245, モーリスタウン, コロンビア・ロード 101, ビー・オー・ボックス 2245  
 (74) 代理人 100140109  
 弁理士 小野 新次郎  
 (74) 代理人 100075270  
 弁理士 小林 泰  
 (74) 代理人 100080137  
 弁理士 千葉 昭男  
 (74) 代理人 100096013  
 弁理士 富田 博行

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複素環式アミン類のイオン液体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極及び負極を含み、その両方が、イオン液体を含む非水電解液と導電接触している電気化学デバイスであって、

前記電気化学デバイスは、電気化学キャパシタ、光起電デバイス、電位差による電気化学センサー、電界電量による電気化学センサー、バッテリー、燃料電池、及び電着デバイスからなる群から選択され、

前記イオン液体は、少なくとも1種の複素環式アミンと、アミン窒素1モルあたり2.8モル～3.2モルの無水フッ化水素との反応により形成され、且つ100未満の融点、1センチポアズと10,000センチポアズの間の粘度、及び1ミリジーメンズ/cmと600ミリジーメンズ/cmの間の比導電率を有し、ここで、前記少なくとも1種の複素環式アミンが、ピリジン又は -ピコリンであることを特徴とする、電気化学デバイス

【請求項 2】

少なくとも1種の無水溶媒中に溶解された有効量のイオン液体を含む、酸化ケイ素を除去するための無水エッチング溶液であって、前記イオン液体は、少なくとも1種の複素環式アミンと、アミン窒素1モルあたり2.8モル～3.2モルの無水フッ化水素との反応により形成され、且つ100未満の融点、1センチポアズと10,000センチポアズの間の粘度、及び1ミリジーメンズ/cmと600ミリジーメンズ/cmの間の比導電率を有し、ここで、前記少なくとも1種の複素環式アミンが、ピリジン又は -ピコリンで

10

20

あることを特徴とする、無水エッチング溶液。

【請求項3】

半導体基板から酸化ケイ素層を除去するための方法であって、請求項2記載の無水エッチング溶液を半導体基板の表面上の酸化ケイ素層と該酸化ケイ素層の一部が除去されるまで接触させることを含む、前記方法。

【発明の詳細な説明】

【発明の開示】

【0001】

発明の背景

本発明は、イオン液体とその調製法に関する。特に、本発明は、比較的低い温度で液体であるイオン液体に関する。本発明に従った化合物は、約100未満の温度で液体であり、好ましくは約60未満で液体であり、より好ましくは周囲温度又はその付近で液体である。

10

【0002】

目下、広い範囲の用途でイオン液体を溶媒として使用することに大きな関心が寄せられている。イオン液体は、完全にイオンから構成され、ごくわずかな蒸気圧をもつ低融点の塩である。可能性のある広い範囲のカチオン及びアニオンから慎重に選択することにより、低温にて液体であるイオン液体を調製することができる。所定の最終用途について溶媒としての液体の安定性を決定する極性や他の因子といった、数多くの他の溶媒特性は同様に制御することができる。

20

【0003】

慣用的な有機溶媒は、典型的には揮発性液体であり、大量に使用され、含有するのが困難である有害な蒸気を発生させるために、危険な化学薬品のリスト上で高くリストされている。一方、イオン液体は、非揮発性、不燃性で、高度に安定な溶媒であり、かくして、伝統的な揮発性有機溶媒の有望な代用品として急速に浮上している。

【0004】

イオン液体は工業用溶媒として有用性を有するだけではなく、例えば、プレパラティブ・ケミストリー (preparative chemistry) において使用するための高度に極性のある溶媒として、そして触媒として適している。イオン液体のごくわずかな蒸気圧により、分別蒸留による生成物の分離が容易になる。また、イオン液体は、電気化学、例えば、バッテ

30

【0005】

国際出願No. PCT/GB00/01090は、亜鉛、スズ及び鉄のハロゲン化物の特定の第四級アンモニウム塩であるイオン液体を開示している。開示されたイオン液体は、60未満で液体であり、製造するのに費用がかからないとのことである。亜鉛、スズ及び鉄のハロゲン化物の第四級アンモニウム塩は、三塩化アルミニウムの第四級アンモニウム塩であった以前の従来技術のイオン液体よりも水に対する感度が低いとのことである。

【0006】

Hagiwara et al., J. Fluorine Chem., 99, 1 (1999)及びJ. Electrochem. Soc., 149, D1(2002)は、最近、種々のイミダゾリウムフッ化物をフッ化水素と1:2.3の特定のモル比で組合わせて含む幾つかのイオン液体を開示した。それとは別に、従来技術の塩は、最小限に導電性であり、すべて粘性のある液体である。溶媒用途のために大きい流動性を持ち、また電気化学用途によく適している導電性をもつイオン液体に対する必要性が依然として存在する。

40

【0007】

好ましい態様の具体的説明

この必要性は本発明により充足される。目下のところ、アミン窒素あたりおよそ3モルのフッ化水素を使用して複素環式アミンから形成されたイオン液体は、亜鉛、スズ及び鉄のハロゲン化物の第四級塩より導電性が数桁大きいことを発見した。より具体的には、複

50

素環式アミンをアミン窒素 1 モルあたり約 2 . 8 モル ~ 3 . 2 モルのフッ化水素と混合すると、従来技術の欠点が解決されるだけでなく、低い融点をはじめとする望ましい塩様 (salt-like) 特性を有するイオン液体が得られることを発見した。また、本発明のイオン液体は、望ましいことに、低い、水のような粘性を有する。

【 0 0 0 8 】

従って、本発明の位置の側面によれば、複素環式アミンと、アミン窒素 1 モルあたり約 2 . 8 モル ~ 約 3 . 2 モルの無水フッ化水素との反応により形成される、約 1 0 0 未満の融点を有するイオン液体が提供される。

【 0 0 0 9 】

本発明に従ったイオン液体は、本発明に従った単一の複素環式アミン、あるいは、2 種又はそれより多い複素環式アミンの塩からなっているてもよい。単一の複素環式化合物は、その各々が塩に転化される複数のアミン窒素原子を含有しているてもよい。

【 0 0 1 0 】

本発明に従ったイオン液体は、ブレパラティブ・ケミストリーなどの既知のイオン液体用途において、また、触媒としても使用することができる。しかし、本発明のイオン液体は、電気化学キャパシタ、光起電デバイス、電位差及び電解電量による電気化学センサー、バッテリー、燃料電池、及び電着デバイスなどの電気化学デバイスのための非水電解液として特に有用である。

【 0 0 1 1 】

従って、本発明の別の側面によれば、正極及び負極を含み、その両方が非水電解液としての本発明に従ったイオン液体と導電接触している、電気化学デバイスが提供される。

【 0 0 1 2 】

本発明のイオン液体は、マイクロエレクトロニクスによる半導体製造に使用されるウェットエッチング技術において使用するのに適している。特に、このイオン液体は、ケイ素ウェーハ及び他の半導体基板上の  $\text{SiO}_2$  層及び構造物をアルミニウムの存在下で選択的にエッチングするのに使用することができる。このエッチングの選択性は、都合のよいことに、MEMS デバイス上の酸化ケイ素犠牲コーティングを除去するのに使用することができる。

【 0 0 1 3 】

従って、本発明の別の側面によれば、有効量の本発明に従ったイオン液体が少なくとも 1 種の無水溶媒中に溶解している、酸化ケイ素を除去するための無水エッチング溶液が提供される。本発明の目的のため、酸化ケイ素は、 $\text{SiO}_2$  及び存在し得る他のケイ素酸化物化合物であると定義される。

【 0 0 1 4 】

本発明のイオン液体が溶解することができるあらゆる無水溶媒は、本発明の無水溶媒として使用することができる。一般的には、これらは極性無水溶媒である。従って、本発明には、少なくとも 1 種の無水溶解は極性溶媒であるこれまでに説明したような組成物が含まれる。

【 0 0 1 5 】

このように、本発明は、酸化ケイ素層を半導体基板から除去することができる方法を提供する。従って、本発明の更に別の側面によれば、酸化ケイ素層を半導体基板から除去するための方法であって、本発明に従った無水エッチング溶液を、酸化ケイ素の一部が除去されるまで、半導体基板の表面上の酸化ケイ素層と接触させる方法が提供される。本発明のこの側面の一態様にしたがえば、半導体基板はケイ素ウェーハである。本発明のこの側面の別の態様にしたがえば、半導体基板は、酸化物コーティング犠牲層とともに少なくとも 1 種のアルミニウム成分を含有する。

【 0 0 1 6 】

本発明のイオン液体は、単独で、又は、2 種若しくはそれより多くをともに混合した場合にイオン液体として作用するが、複素環式アミンとフッ化水素との塩を形成することにより調製される。本発明に関して使用するのに適する複素環式アミン類は、ピロール、イ

10

20

30

40

50

ミダゾール、プリン、ピラゾール、ピリジン、ピリダジン、ピラジン、キノリン、キナゾリン、ピリミジンなどといった芳香族であってもよく、あるいは、完全に飽和であるピロリジン、ピロリドン、ピペラジン、ピペリジンなど、非芳香族であるが不飽和であるピロリンなどといった非芳香族であってもよい。

#### 【0017】

本発明に関して使用するのに適する複素環式アミン類としては、5～7個の環員を含有する単環式化合物であって、1～3個の環員がヘテロ原子であり、そのうち少なくとも1個が窒素である化合物が挙げられる。他の適するヘテロ原子環員としては、酸素、硫黄などが挙げられる。1～3個の窒素原子を含有する単環複素環式アミンが好ましく、すべての環ヘテロ原子が窒素原子である構造がより好ましい。

10

#### 【0018】

また、本発明に関して使用するのに適する複素環式アミン類としては、8～14個の環員をもち、1～3個のヘテロ原子を含有し、その少なくとも1個が窒素である、多環縮合の2又は3個の環構造も挙げられる。8～10個の環員を含有する多環の2環縮合構造が好ましい。また、この環構造には、酸素、硫黄などの他のヘテロ原子が含まれていてもよい。1～3個の窒素を含有する多環縮合環構造が好ましく、すべての環ヘテロ原子が窒素である構造が最も好ましい。

#### 【0019】

本発明に関して使用するのに適する複素環式アミン類としては、同じ又は異なる単一環構造、あるいは、(ビスピリジンなどの)互いに直接結合した多環の複合環構造のダイマー及びトリマーが挙げられる。ダイマーが好ましい。互いに直接連結する代わりに、ダイマー及びトリマーの環構造は、適する二官能性リガンドにより連結していてもよい。

20

#### 【0020】

また、本発明に関して使用するのに適する複素環式アミン類は、置換された環であってもよい。単一の環置換基が存在していてもよく、あるいは、3個までの同じ又は異なる置換基を使用してもよい。環置換基は、炭素原子又は適する窒素原子にくっつくことができる。

#### 【0021】

適する環置換基の例としては、これらに限定されないが、ハロゲン(塩素、臭素、フッ素及びヨウ素を含む)、アミノ、シアノ、ヒドロキシ、ニトロ、ケト、フェニル、炭素原子1～3個の低級アルキル、炭素原子1～4個のアルケン又はアルキン、炭素原子3～6個のシクロアルキル又はシクロアルケン、炭素原子1～4個のアルデヒド、 $-R_1C(=O)R_2$ 、 $-R_1OR_2$ 、 $-R_1OC(=O)R_2$ 、 $-R_1C(=O)OR_2$ (式中、 $R_1$ は結合、炭素原子1～3個の低級アルキル、炭素原子2～3個のアルケン、又はフェニルであり、 $R_2$ は、水素、炭素原子1～3個の低級アルキル、炭素原子2～3個のアルケン、又はフェニルである。)などが挙げられる。 $R_1$ 及び $R_2$ の低級アルキル基、アルケン基、及びフェニル基は、更に場合により、1個又はそれより多いハロゲン、アミノ、シアノ、ヒドロキシ、ニトロ、フェニル、炭素原子1～3個の低級アルキル、及び炭素原子1～3個の低級アルコキシで置換されていてもよい。好ましい置換基は、 $C_aH_bBr_cCl_dF_eI_fN_gO_h$ (式中、 $a$ は1～3であり、 $b$ 、 $e$ は0～9であり、 $c$ 、 $d$ 、 $f$ 、 $g$ は、各々0～2であり、 $b \sim h$ の合計は1～9である(両端を含む)。)である。

30

40

#### 【0022】

本発明に従った複素環式アミン塩は、約100未満の融点を有する。本発明の目的のため、「融点」は示差走査熱量計により測定される。本発明の複素環式アミン塩の中では、約60未満の融点を有するものが好ましく、室温未満の融点を有する複素環式アミン塩が更により好ましい。本発明の目的のため、室温は25と定義する。また、本発明に従った複素環式アミン塩は、振動リード粘度計を用いて室温で測定した場合に、約1～約100,000センチポアズの粘度を有する。10,000センチポアズ未満の粘度が好ましい。

#### 【0023】

50

本発明に従ったイオン液体は、フッ化水素などの腐蝕環境において導電率を測定するのに適する一般的な導電率メーターにより測定したときに、約 1 ~ 約 6 0 0 ミリジーメンズ / c m ( m S / c m )、好ましくは、約 2 0 ミリジーメンズ / c m より大きい比導電率を有する。

#### 【 0 0 2 4 】

本発明の範囲内の特定の複素環式アミン化合物の例としては、 - ピコリン ( 2 - メチル - ピリジン )、2 - アミノ - 3 - メチルピリジン、ナイアシン、ナイシニアミド ( ビタミン B )、2 - アミノ - ピリジン、 - ピコリン ( 3 - メチルピリジン )、3 - シアノピリジン、4 - シアノピリジン、4 - ジメチル - アミノピリジン、1 , 3 - ジ - ( 4 - ピラジル ) - プロパン、4 - エチルピリジン、 - ピコリン ( 4 - メチルピリジン )、2 , 6 - ルチジン、3 , 5 - ルチジン、混合ピコリン、混合アルキルピコリン、4 - フェニルプロピルピリジン、ポリアルキルピリジン、ピリドキシン ( ビタミン B )、3 - ピリジルカルピノール、2 - ビニルピリジン、4 - ビニルピリジンなどといった、ピリジン及び置換ピリジン化合物が挙げられる。

#### 【 0 0 2 5 】

また、本発明に関して使用するのに適する非ピリジン複素環式アミン類の例としては、2 - エタノール - ピペリジン、1 , 3 - ジ - ( 4 - ピペリジニル ) プロパンなどといった、ピペリジン及び置換ピペリジン化合物；ピロール及び置換ピロール；ピロリジン及び置換ピロリジン；N - メチルピロリドンなどのピロリドン及び置換ピロリドン；イミダゾリン及び置換イミダゾリン；オキサゾール及び置換オキサゾール；チアゾール及び置換チアゾール；ピラゾール及び置換ピラゾール；ピロリン及び置換ピロリン；ピリミジン及び置換ピリミジン；プリン及び置換プリン；キノリン及びイソキノリン、ならびに置換キノリン及び置換イソキノリンなどが挙げられる。

#### 【 0 0 2 6 】

本発明に従ったイオン液体は、典型的には別の密封容器である無水 H F 供給源に密封状態で連絡しているオートクレーブなどの攪拌器付きの金属製又はプラスチック製密封容器中で、1 種又はそれより多い複素環式アミンを化学量論量の無水 H F、すなわち、アミン窒素 1 モルあたり約 2 . 8 モル ~ 約 3 . 2 モルの無水 H F と単に混合することにより、調製することができる。この塩形成は高度に発熱性であることから、この容器 ( 混合用 ) は熱を除去するためにジャケット付であるものとする。これら容器 ( 混合用及び H F 用 ) とその間の連絡は、密封して無水 H F の環境への曝露から保護する。また、無水 H F は O l a h 試薬 ( その調製は米国特許 No. 5, 073, 674 に開示されている ) の形態で送達してもよい。

#### 【 0 0 2 7 】

一般的には追加の試薬は使用しないが、ある環境においては、イオン液体、特に本発明に従ったイオン液体である溶媒中で反応を実施することが都合のよい場合がある。塩生成物の蒸気圧がごくわずかであることから、過剰な試薬は蒸留により容易に除去される。

#### 【 0 0 2 8 】

次いで、イオン液体ではなく好ましくは本質的に極性がある任意の溶媒、例えば、燃料電池、電気化学キャパシタ、リチウムバッテリーなどの非水充電式バッテリー、光起電池などといった電気化学用途において使用するための溶媒を使用して、本発明のイオン液体の粘性を溶解し、更に希釈してもよい。好ましい溶媒としては、プロピレンカーボネート、アセトニトリルなどが挙げられる。

#### 【 0 0 2 9 】

本発明に従ったイオン液体としては、2 種又はそれより多い本発明に従ったイオン液体化合物の混合物が挙げられる。かかるイオン液体は、複素環式アミンの対応する混合物から始めることにより調製してもよく、あるいは、各々のイオン液体化合物を個別に調製してから、組合わせてイオン液体混合物を形成してもよい。

#### 【 0 0 3 0 】

本発明に従ったイオン液体は、広い範囲の目的のために使用することができる；例えば

、かかる液体は、極性であるが非水性である溶媒、又は蒸気圧がごくわずかである溶媒が必要とされる、予備化学における化学反応などの用途を実施するのに有用である。また、本発明に従ったイオン液体は、熱貯蔵流体としても使用することができる。これらイオン液体は、更に、例えば、遷移金属錯体などのイオン種を溶解するための不活性媒体として、また、単独又は他の金属イオンと複合化した後のいずれかに、触媒又は化学試薬として、使用してもよい。

#### 【0031】

そのために本発明のイオン液体が有用である、極性であるが非水性である溶媒が必要とされる溶媒系用途としては、セルロースリサイクル、ポリエチレンリサイクルなどの接触分解反応、キラル触媒作用、H e c k 反応などのカップリング反応、スルホン化反応、ニトロ化反応、酸化反応、求核置換反応、オレフィン重合反応、アクチニド抽出、アルキル化反応、ヒドロホルミル化反応、二量化反応、水添反応、ディールズ - アルダー反応、置換反応、アリール化反応、フリーデル - クラフツ反応などが挙げられる。

10

#### 【0032】

本発明のイオン液体は、電気化学キャパシタ、光起電デバイス、電位差又は電解電量による電気化学センサー、バッテリー、燃料電池、及び電着デバイスなどの電気化学デバイスにおける非水電解液として使用するのに特に良く適合している。従って、本発明には、正極及び負極が、本発明のイオン液体から本質的になる非水電解液と導電接触しているような電気化学デバイスが含まれる。他の慣用的な電解液添加物が存在していてもよい。これらデバイスは他の点では慣用的なものであり、更なる説明を必要としない。当業者であれば、本発明に従ったイオン液体のかかるデバイスの非水電解液としての使用法を理解するであろう。

20

#### 【0033】

また、本発明のイオン液体は、半導体基板から酸化ケイ素層を除去するための腐蝕液組成物において使用するのに特に良く適合している。腐蝕液組成物は、1種又はそれより多い無水溶媒中に1種又はそれより多い本発明に従ったイオン液体を有効量溶解することにより調製される。好ましいイオン液体はピリジン・3 H F である。

#### 【0034】

溶媒は、好ましくは本質的に極性があるものであり、プロピレンカーボネート、アセトニトリルなどの一般的な溶媒が挙げられる。好ましい無水溶媒は、ポリオール、カルボン酸、カルボン酸の誘導体、有機硫黄化合物、これらの2種又はそれより多い混合物から選択される。

30

#### 【0035】

とりわけ、ポリオールの例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリメチレングリコール、ポリエチレングリコール、及びグリセロールが挙げられる。特に、比較的低い粘性をもつポリオールが好ましい。更に、ポリアルキレングリコール、特に250~6,000の数平均分子量をもつポリエチレングリコールも好ましく、より好ましくは、250~5,000未満、特に250~1,000の分子量を有する。

#### 【0036】

カルボン酸としては、周囲条件において液体である、脂肪族、脂環式、及び芳香族の酸が挙げられ、1又はそれより多い酸基を有していてもよい。とりわけ、例としては、ギ酸、酢酸、及びプロピオン酸が挙げられる。また、それらのエステル又はアミドなどのカルボン酸の酸誘導体も適する溶媒である。更に、カルボン酸又はカルボン酸誘導体のアクリル誘導体、を使用することが可能である。ヒドロキシル基及びハロゲン、可能な置換基のなかに含まれる。また、アミノカルボン酸も可能な溶媒のなかに含まれ、アセトトリルなどのニトリルも同様である。

40

#### 【0037】

サルフェート、スルホネート、スルホキシド、スルホン、又はサルファイトなどの無水有機硫黄化合物も適する溶媒であり、DMSO、ジメチルサルファイト、ジエチルサルファイト、グリコールサルファイト、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ジプロピルス

50

ルホン、ジブチルスルホン、テトラメチレンスルホン、メチルスルホラン、ジエチルスルホキシド、ジプロピルスルホキシド、ジブチルスルホキシド、テトラメチレンスルホキシド、エチルメタンスルホキシド、1,4-ブタンジオールビス(メタンスルホネート)、ジエチルサルフェート、ジプロピルサルフェート、ジブチルサルフェート、ジヘキシルサルフェート、ジオクチルサルフェートなどが挙げられる。

【0038】

そのうえ、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、ジイソプロピルカーボネート、ジブチルカーボネートも適する無水溶媒である。プロピレンカーボネートが特に好ましい。

【0039】

脂肪族及び芳香族アミンは、表面-活性特性を促進するが、これも腐蝕液組成物に添加してもよい。炭素原子5~12個の鎖長をもつ脂肪族アミンを使用するのが好ましい。アミンは置換されていてもよく、溶解性の目的のために必要な場合は、とりわけ、OH基又はハロゲン化物残基は可能な置換基である。

【0040】

イオン液体の濃度を調節して、1分あたり約1250オングストロームまでの酸化ケイ素層除去速度を提供することができる。1分あたり1オングストロームの低い速度を得ることが可能である。これらの速度は、重量基準で約0.01~約10%、好ましくは、約0.1~約5重量%のイオン液体濃度により得られる。

【0041】

半導体エッチング組成物において慣用的に使用される他の酸を当技術分野で認められる量で添加してもよい。かかる酸の例としては、これらに限定されないが、フッ化水素酸、フッ化スルホン酸、硫酸、硝酸、酢酸、オルトリン酸、臭化水素酸などが挙げられる。フッ化アンモニウム及び他のフッ化化合物などの他の酸化ケイ素除去性化合物が存在することができる。

【0042】

本発明のエッチング組成物は、本発明の範囲内に含まれる多様な酸化ケイ素エッチングプロセスに対して広く適用可能である。これらエッチングプロセスは本質的には慣用的であり、本発明のエッチング組成物中に水が存在しないことにより、アルミニウムの存在下で酸化ケイ素層の高度に高い選択的な除去が可能となることを除いては、更なる説明を要しない。本発明のエッチング組成物は、酸化ケイ素犠牲コーティング層を、マイクロ-エレクトロニクスメカニカル(MEMS)デバイスのアルミニウムセンサーなどの、半導体基板のアルミニウム成分から除去する方法に特によく適合しており、本発明のエッチング方法はかかる方法を含む。

【0043】

本発明の数多くの好ましい態様のうち幾つかを以下の非限定的な実施例において説明する。

実施例1 - フッ化水素を伴うピリジン塩の形成

約60グラムの無水フッ化水素を、攪拌器付のオートクレーブ中に含有された約55グラムのピリジンにゆっくり添加し、ピリジン対HFのモル比を1:3とした。反応の熱がひき混合物が冷却されたら、115グラムの液体を含有するオートクレーブを、ピリジンより90度高くフッ化水素より160高い、180にて沸騰させた。この液体は、各成分に分離することができなかった。この物質の分析により、イオン液体[ピリジン・H<sup>+</sup>][H<sub>2</sub>F<sub>3</sub>]<sup>-</sup>(又はピリジン・3HF)としての新規化合物の構造が確認された。純粋なイオン液体の導電率は、98mS/cmと測定された。この液体は、ガラスと反応するO1aH試薬とは異なり、ホウケイ酸ガラスをエッチングしなかった。

【0044】

このイオン液体をプロピレンカーボネート中に溶解し(すべての割合において可溶であった)、導電率を測定した。導電率は、イオン液体濃度の関数として0~98mS/cmになめらかに変化した。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 4 5 】

また、このイオン液体をアセトニトリル中に溶解し（同様に、すべての割合において可溶であった）、導電率を測定した。導電率は、同様になめらかに変化し、約 8 0 重量 % のイオン液体濃度において 1 0 4 m S / c m の最大値であった。

## 実施例 2 - フッ化水素を伴う - ピコリン塩の形成

約 6 0 グラムの無水フッ化水素を、攪拌器付のオートクレーブ中に含有された約 6 9 グラムの - ピコリンにゆっくり添加し、ピコリン対 H F のモル比を 1 : 3 とした。反応の熱がひき混合物が冷却されたら、1 2 9 グラムの液体を含有するオートクレーブを、 - ピコリンより 8 0 高くフッ化水素より 1 8 0 高い、2 0 0 にて沸騰させた。この液体は、各成分に分離することができなかった。この物質の分析により、イオン液体 [ - ピコリン・H<sup>+</sup> ] [ H<sub>2</sub>F<sub>3</sub> ]<sup>-</sup>（又は - ピコリン・3 H F ）としての新規化合物の構造が確認された。純粋なイオン液体の導電率は、7 3 m S / c m と測定された。この液体は、ガラスと反応する O l a h 試薬とは異なり、ホウケイ酸ガラスをエッチングしなかった。

10

## 実施例 3 - 二酸化ケイ素のエッチング

実施例 1 のピリジン塩の溶液を種々の濃度でプロピレンカーボネート中に溶解した。M E M s デバイス製造に使用される二酸化ケイ素を被覆したケイ素ウェーハをその中に浸漬した。エッチング速度は非常に速く、この速度はプロピレンカーボネート中のピリジン塩濃度に比例していた。

## 【 0 0 4 6 】

20

前述の実施例は、多種多様な溶媒用途において有用性があり、また、種々の電気化学デバイスのための非水電解液として製造することができる、本発明に従った多種多様な化合物を説明している。前述の実施例から明らかな特性に基づけば、当業者にとっては、本発明に従った化合物により広い範囲の他の用途が可能であること、及び、本発明は、実施例には具体的に説明していないが、説明した原則を適用することにより得ることができる広い範囲の化合物を含むことが明らかとなるであろう。

---

 フロントページの続き

- (74)代理人 100139642  
弁理士 相馬 貴昌
- (72)発明者 パオネサ, マーティン・アール  
アメリカ合衆国ニューヨーク州 1 4 3 0 4 , ナイアガラ・フォールズ, ジョアン・サークル 6 8  
9 5
- (72)発明者 マクファーランド, ジョン・エイ  
アメリカ合衆国アリゾナ州 8 5 2 6 0 , スコッツデイル, イースト・サニーサイド・ドライブ 9  
4 7 8
- (72)発明者 シーア, ジョージ・エイ  
アメリカ合衆国ニューヨーク州 1 4 2 2 8 , アムハースト, オクトーバー・レーン 7 1
- (72)発明者 ズバ, ヴァレンティン・ティー  
アメリカ合衆国ニューヨーク州 1 4 1 2 7 , オーチャード・パーク, グリーンフィールド・ストリ  
ート 2 0
- (72)発明者 シン, ラジヴ・アール  
アメリカ合衆国ニューヨーク州 1 4 0 6 8 , ゲッツヴィル, フォックスファイア・ドライブ 1 8

審査官 早乙女 智美

- (56)参考文献 国際公開第 0 2 / 0 6 0 8 3 8 (WO, A 1)  
特開 2 0 0 1 - 1 3 1 1 4 2 (JP, A)  
特開 2 0 0 3 - 3 1 3 1 8 1 (JP, A)  
特開平 0 7 - 2 9 2 4 9 0 (JP, A)  
特開平 0 8 - 2 3 9 7 8 7 (JP, A)  
国際公開第 0 3 / 0 6 1 8 0 3 (WO, A 1)  
国際公開第 0 0 / 0 5 6 7 0 0 (WO, A 1)  
国際公開第 0 2 / 0 7 6 9 2 4 (WO, A 1)  
DAGMAR BOENIGK, JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY., 1 9 8 8 年, V110 N7, P2135-  
2139  
UE, M., Application of Low-Viscosity Ionic Liquid to the Electrolyte of Double-Layer C  
apacitors, Journal of The Electrochemical Society, 2 0 0 3 年, 150(4), p. A499-A502  
HAGIWARA, R., A Highly Conductive Room Temperature Molten Fluoride: EMIF・2.3HF, Journ  
al of The Electrochemical Society, 2 0 0 2 年, 149(1), p. D1-D6  
松本一彦, フルオロ酸塩基反応を用いて合成されたイオン性液体, 第 2 6 回フッ素化学討論会講  
演要旨集, 2 0 0 2 年, 26, p. 166-167

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 6/16  
H01M 10/40  
C07D 213/18  
REGISTRY(STN)  
CAplus(STN)  
JSTPlus(JDreamII)  
JST7580(JDreamII)