

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2014-527200

(P2014-527200A)

(43) 公表日 平成26年10月9日(2014.10.9)

(51) Int.Cl.		F I			テーマコード (参考)
GO3F 7/32 (2006.01)		GO3F 7/32	501		2H196
HO1L 21/027 (2006.01)		HO1L 21/30	570		5F146

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2014-525053 (P2014-525053)	(71) 出願人	505005049
(86) (22) 出願日	平成24年8月1日 (2012.8.1)		スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー
(85) 翻訳文提出日	平成26年4月7日 (2014.4.7)		アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427, スリーエム センター
(86) 国際出願番号	PCT/US2012/049158	(74) 代理人	100088155
(87) 国際公開番号	W02013/022673		弁理士 長谷川 芳樹
(87) 国際公開日	平成25年2月14日 (2013.2.14)	(74) 代理人	100128381
(31) 優先権主張番号	61/522,057		弁理士 清水 義憲
(32) 優先日	平成23年8月10日 (2011.8.10)	(74) 代理人	100162640
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 柳 康樹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フォトレジスト洗浄溶液用のパーフルオロアルキルスルホンアミド界面活性剤

(57) 【要約】

フォトレジスト材料をイオン性界面活性剤水溶液に曝露することと、上記フォトレジスト材料中又は上記フォトレジスト材料上にフルオロケミカル層が形成されるまで前記イオン性界面活性剤水溶液のpHを変化させることと、を含む、フォトレジスト材料の表面を改質する方法。上記イオン性界面活性剤水溶液は、式： R_fSO_2NH-R' （式中、 $R_f = C_nF_{2n+1}$ 、且つ $n = 1 \sim 6$ 、 $R' = -H$ 、 $-CH_3$ 、及び $-CH_2CH_2OH$ ）のパーフルオロアルキルスルホンアミドを含む。上記イオン性界面活性剤水溶液は、パーフルオロアルキルスルホンアミドのpKaの約3pH単位以内のpHを有する。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

フォトレジスト材料の表面を改質する方法であって、
前記フォトレジスト材料を、式 (I) を有するパーフルオロアルキルスルホンアミドを含むイオン性界面活性剤水溶液に曝露することと、



(式中、 $R_f = C_n F_{2n+1}$ - 且つ $n = 1 \sim 6$ 、 $R' = -H$ 、 $-CH_3$ 、及び $-CH_2CH_2OH$) ; 及び

前記フォトレジスト材料中又は前記フォトレジスト材料上にフルオロケミカル層が形成されるまで前記イオン性界面活性剤水溶液の pH を変化させることと、を含み、

前記イオン性界面活性剤水溶液が、パーフルオロアルキルスルホンアミドの pKa の約 3 pH 単位以内の pH を有する、方法。

10

【請求項 2】

前記イオン性界面活性剤水溶液が、パーフルオロアルキルスルホンアミドの pKa の約 2 pH 単位以内の pH を有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記イオン性界面活性剤水溶液の pH を変化させることが、前記フォトレジスト材料を実質的に融解させないことを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記イオン性界面活性剤水溶液の pH を変化させることが、前記フォトレジスト材料上において実質的に変形させないことを含む、請求項 1 に記載の方法。

20

【請求項 5】

前記イオン性界面活性剤水溶液が、約 10 ppm ~ 約 10,000 ppm の濃度を有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

前記イオン性界面活性剤水溶液が、約 50 ppm ~ 約 5,000 ppm の濃度を有する、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

前記イオン性界面活性剤水溶液の中性スルホンアミドのスルホンアミド塩に対する比が、約 99.9 : 0.1 ~ 約 0.1 : 99.9 である、請求項 1 に記載の方法。

30

【請求項 8】

前記フォトレジスト材料を乾燥させて、前記イオン性界面活性剤水溶液を除去することを更に含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

前記フォトレジスト材料を脱イオン水で洗浄することを更に含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

$n = 4$ である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】

前記イオン性界面活性剤水溶液が、 $C_4F_9SO_2N(H)CH_2CH_2OH$ 、 $C_4F_9SO_2NH_2$ 、及び $C_4F_9SO_2N(H)CH_3$ からなる群から選択される、請求項 1 に記載の方法。

40

【請求項 12】

前記フォトレジストが、パターンングされたフォトレジストである、請求項 1 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

[関連出願の相互参照]

本願は、2011年8月10日に提出された米国仮出願第 61 / 522,057 号の優

50

先権を主張するものであり、この開示は、参照によってその全体が本明細書に組み込まれる。

【0002】

[技術分野]

本発明は、一般的に、パーフルオロアルキルスルホンアミド界面活性剤に関する。特に、本発明は、パーフルオロアルキルスルホンアミド水溶液のpHを変化させることによってフォトレジスト表面の改質を制御する方法である。

【0003】

[背景]

集積回路は、一連のパターニングされた機能層（絶縁体、金属ワイヤ等）からなる。各層の構造は、フォトリソグラフィを介してマスクから転写され、次いで、エッチング又はイオン注入される。フォトリソグラフィプロセスにおいて、機能層は、フォトレジストフィルムによって覆われる。回路のパターンは、酸に不安定なペンダント保護基、光酸発生成成分（PAG）、及び更なる添加剤を含むポリマーからなる化学的に増幅されたフォトレジストを用いて製作される。パターニングされたマスクを通して紫外線で露光する際、PAGは、分解され、低濃度の酸を発生させる。露光後のベークにおいて、酸は拡散し、不溶性ポリマーのペンダント基を切断する脱保護反応を触媒して、現像液に可溶性であるポリマーを形成させる。

10

【0004】

ポジ型フォトレジストの露光領域を、一般的にテトラメチルアンモニウムヒドロキシドを含む水溶液を用いて現像液に溶解させることによって除去し、未露光フォトレジストラインのパターンを残す。フィーチャーサイズを最小化するという要求に応えるためには、フォトレジスト構造の幅を適切に縮めなければならない。その高さは、エッチング耐性を保持しなければならないため、同じ方法で低減することはできない。アスペクト比が増加すると、フォトレジストラインの機械的強度が低下し、現像プロセス中に構造を崩壊させる。このパターン崩壊は、現像後及び乾燥工程中にライン間で作用する毛管力の不均衡によって引き起こされる。

20

【0005】

パターン崩壊を防ぎながらフィーチャーサイズを減少させるために多数のアプローチが開発されている。パターン崩壊を防ぐための洗浄流体の重要なパラメータは、洗浄流体の表面張力及びフォトレジスト上における洗浄流体の接触角である。（Tanaka, T.; Morigami, M.; Atoda, N.; (1993) Jpn. J. Appl. Phys.; Vol 32; pg 6059~6064）。洗浄工程中の表面張力及び接触角を制御するための有望なアプローチは、フォトリソグラフィプロセスの現像及び/又は洗浄工程において界面活性剤溶液を組み込むことである。界面活性剤を洗浄液に添加すると、パターン崩壊が減少することがいくつかの研究で示されている。更なる利点としては、欠陥が減少することや、線端粗さ（LER）及び線幅粗さ（LWR）が減少することが挙げられる。界面活性剤による洗浄は、フォトレジストにおける水性流体の接触角を制御するため（米国特許第7,741,260号）、及びウォーターマークを低減するため（米国特許出願公開第2008/0280230号及び同第2008/0299487号）に用いられている。

30

40

【0006】

いくつかの研究では、フォトレジスト表面における界面活性剤の吸着の重要性について論じられている（Tanaka, K., et al.; (2003); Proc. of SPIE 5039, pp 1366~1381）。具体的には、レジスト表面と相互作用してプロファイルを平滑にする表面コンディショニング条件を使用することも論じられている（Zhang, P. et al.; (2006); Proc. of SPIE 6153; 61533Y）。これら研究は、フォトレジスト上又は中への界面活性剤の吸着を通じた界面活性剤とフォトレジストとの相互作用が、LER、ウォーターディフェクトの低減にとって重要であり、また、界面活性剤による洗浄の他の利点にとって重要である可能

50

性があることを示す。

【0007】

しかし、高濃度の炭化水素界面活性剤は、フォトレジストを融解させ、パターン崩壊を増幅することがある(Watanbe, M.; Tomo, Y.; Yamabe, M.; Kiba, Y.; Tanaka, K.; Wakakizu, S.; Kitano, J.; Yamada, Y.; (2004) Proc SPIE 5376:830)。更に、界面活性剤による洗浄の効果は、フォトレジストに依存する(Pret, A.V.; Gronheid, R.; Foubert, P.; (2010) J. Micro/Nanolith. MEMS and MOEMS; Vol 9; 041203)。界面活性剤を洗浄液に添加すると多くの利点を得られる可能性があるが、特定のフォトレジストに対して最適な界面活性剤を同定することは複雑なプロセスであり得る。界面活性剤の濃度以外に、公知の候補は、界面活性剤とフォトレジストとの相互作用を調整するためのプロセスハンドルを全く提供していない。

10

【0008】

更に、対象となる界面活性剤は、完全に溶解するように洗浄溶液(例えば、水)に対して十分可溶性でなければならず、そうでなければ、フォトレジストの表面に不所望の欠陥が導入されることがある。

【0009】

[概要]

一実施形態では、本発明は、フォトレジスト材料の表面を改質する方法である。前記方法は、フォトレジスト材料をイオン性界面活性剤水溶液に曝露することと、前記フォトレジスト材料中又は前記フォトレジスト材料上にフルオロケミカル層が形成されるまで前記イオン性界面活性剤水溶液のpHを変化させることと、を含む。前記イオン性界面活性剤水溶液は、式： R_fSO_2NH-R' (式中、 $R_f = C_nF_{2n+1}$ -及び $n = 1 \sim 6$ 、 $R' = -H$ 、 $-CH_3$ 、及び $-CH_2CH_2OH$)のパーフルオロアルキルスルホンアミドを含む。イオン性界面活性剤水溶液は、パーフルオロアルキルスルホンアミドのpKaの約3pH単位以内のpHを有する。

20

【0010】

本発明は、フォトレジスト材料の表面と、イオン性界面活性剤水溶液、例えば、パーフルオロアルキルスルホンアミド水溶液とを接触させ、前記イオン性界面活性剤水溶液のpHを変化させて所望の結果を得ることによって、フォトレジスト材料の表面を改質する方法について記載する。表面改質は、フォトレジスト表面層上又は中に界面活性剤を吸着させることにより達成され、吸着のレベルはpHに依存する。一実施形態では、イオン性界面活性剤水溶液は、イオン性界面活性剤洗浄溶液である。イオン性界面活性剤水溶液は、フォトレジスト材料との相互作用を調整可能であり、フォトレジスト材料及び半導体製造要件に依って、必要に応じた調整を行うことができる。

30

【0011】

一実施形態では、イオン性界面活性剤水溶液は、式(I)のパーフルオロアルキルスルホンアミド水溶液である：



40

(式中、 $R_f = C_nF_{2n+1}$ -且つ $n = 1 \sim 6$ 、並びに $R' = -H$ 、 $-CH_3$ 、及び $-CH_2CH_2OH$)。

【0012】

R' が、2超の炭素原子を含む炭化水素アルキル基、例えば、 $-C_3H_7$ であるより高級な同族体は、本発明のpH調整方法を用いてフォトレジストの表面上に無欠陥吸着フルオロケミカル層を付与するのに有用であるように、広いpH範囲にわたって洗浄溶液に対する十分な溶解度を有しない。

【0013】

一実施形態では、パーフルオロアルキルスルホンアミド水溶液は、約10ppm~約10,000ppm、特に約50ppm~約5000ppmの濃度を有する。一実施形態で

50

は、パーフルオロアルキルスルホンアミド水溶液は、パーフルオロアルキルスルホンアミドの pK_a の約 3 pH 単位以内の pH、特に、パーフルオロアルキルスルホンアミドの pK_a の約 2 pH 単位以内の pH を有する。例えば、パーフルオロアルキルスルホンアミドの pK_a が 6.5 である場合、パーフルオロアルキルスルホンアミド水溶液の pH 範囲は、約 3.5 ~ 約 9.5 となる。一実施形態では、パーフルオロアルキルスルホンアミド水溶液は、中性スルホンアミドのスルホンアミド塩に対する比が約 99.9 : 0.1 ~ 0.1 : 99.9、特に約 99 : 1 ~ 1 : 99 である。好適なパーフルオロアルキルスルホンアミド水溶液の例としては、希アンモニア水中の $C_4F_9SO_2N(H)CH_2CH_2OH(N-HFBSE)$ 、 $C_4F_9SO_2N(H)CH_3(N-MeFBSA)$ 及び $C_4F_9SO_2NH_2(N-HFBSA)$ が挙げられるが、これらに限定されない。明細書の残りには、イオン性界面活性剤水溶液をパーフルオロアルキルスルホンアミド水溶液として記載しているが、イオン性界面活性剤水溶液は、本発明の意図する範囲から逸脱することなく任意のイオン性界面活性剤を含み得る。

10

20

30

40

50

【0014】

フォトレジスト材料の表面は、フォトレジスト材料の表面上におけるパーフルオロアルキルスルホンアミド水溶液の吸着のレベルを制御することによって改質される。一実施形態では、フォトレジスト材料は、パターニングされたフォトレジストである。表面張力、及びフォトレジスト材料中又はフォトレジスト材料上へのパーフルオロアルキルスルホンアミド水溶液の吸着は、両方とも、水性パーフルオロアルキルスルホンアミド水溶液の pH を変化させることによって制御することができる。溶液の pH を低下させることによって、パーフルオロアルキルスルホンアミドのパーフルオロアルキルスルホンアミド塩に体する比が上昇するので、表面張力が著しく低下する。N-HFBSE 及び N-HFBSA の場合、表面張力は、pH が低下するにつれて、 pK_a を超えて直線的に減少する。表面張力は、例えば、プレート法を用いて Kruss K12 張力計を用いて測定することができる。

【0015】

フォトレジスト材料の表面改質、又はフォトレジスト材料への吸着は、フォトレジスト材料の質量変化を測定することによって求めることができる。質量変化は、例えば、Q-Sense E4 QCM-D (水晶振動子マイクロバランス - 散逸) を用いて測定することができる。QCM-D は、フォトレジスト材料上におけるパーフルオロアルキルスルホンアミド水溶液の吸着質量に比例する振動数シフトを測定する。QCM-D によって測定される振動数シフトの増加 (負の振動数シフト) は、吸着質量の増加を示し、これは、パーフルオロアルキルスルホンアミド水溶液の pH が低下したときにみられる。

【0016】

パーフルオロアルキルスルホンアミド水溶液を調製する 1 つの方法は、まずアンモニア水を水に添加して溶液を形成することを含む。市販の好適なアンモニアの一例としては、Mallinkrodt Chemicals から入手可能な、製品番号 3265-45 の 28 ~ 30% アンモニア水が挙げられるが、これらに限定されない。一実施形態では、水は、18.2 M 水である。次いで、融解パーフルオロアルキルスルホンアミドを溶液に入れて、パーフルオロアルキルスルホンアミド水溶液を作製する。溶液を約 1 時間混合し、一晩かけて沈降させる。次いで、溶液を濾過して、不溶性物質及び粒子を除去する。一実施形態では、濾過膜は、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリエチレン (PE)、ポリエーテルスルホン (PES)、又はガラス繊維である。一実施形態では、フィルタは、少なくとも 1 μm 等級、特に少なくとも 0.2 μm 等級である。

【0017】

フォトレジスト材料の表面は、例えば、まずフォトレジスト材料をパーフルオロアルキルスルホンアミド水溶液に曝露することによって、リソグラフィプロセスにおいて改質される。一実施形態では、フォトレジスト材料を脱イオン (DI) 水洗浄液で洗浄した後、フォトレジスト材料をパーフルオロアルキルスルホンアミド水溶液洗浄液に曝露する。別の実施形態では、フォトレジスト材料をパーフルオロアルキルスルホンアミド水溶液に

曝露した後、フォトレジスト材料をDI水洗浄液で洗浄する。

【0018】

パーフルオロアルキルスルホンアミド水溶液のpHは、フォトレジスト材料上にフルオロケミカル層が形成されるまで変化させ得る。また、pHは、パターンングされたフォトレジスト材料のLER又はLWRが少なくとも約10%、特に少なくとも約25%減少するまで変化させ得る。また、pHは、フォトレジスト材料上におけるウォーターディフェクトの量が少なくとも約25%、特に少なくとも約50%減少するまで変化させ得る。全ての場合、フォトレジスト材料は、パターンングされた表面上において融解、変形、又は他の欠陥を確実に生じさせないようにモニタしなければならない。任意の変形若しくはウォーターマーク若しくは粒子の欠陥の形成、又は任意のフィーチャーの融解若しくはパターン崩壊が生じたかどうか等、フォトレジストの性能にとって重要な様々なパラメータを測定するためにパターンングされたフォトレジスト材料の表面上で(例えば、SEMによって)データを撮像してもよい。プロセスウインドウ、臨界線寸法(CD)、LER、及びLWRに対する界面活性剤洗浄液の影響も同様に求めることができる。

10

【0019】

フォトレジスト材料を所望の通り改質した後、フォトレジスト材料を乾燥させてフォトレジスト材料の表面からパーフルオロアルキルスルホンアミド水溶液を除去する。一実施形態では、フォトレジスト材料をスピン乾燥によって乾燥させる。制御されているpHのパーフルオロアルキルスルホンアミドの水溶液に曝露した後、乾燥時間のフォトレジスト材料のpHは少なくとも約10%、特に少なくとも約25%低下し得る。

20

【実施例】

【0020】

本発明について以下の実施例でより具体的に説明するが、本発明の範囲内での多数の修正及び変形が当業者には明らかとなるため、以下の実施例は例示のみを目的としたものである。別段の指定がない限り、以下の実施例で報告される全ての部、百分率、及び比率は、重量を基準としたものである。

【0021】

これら溶液の表面張力は、プレート法を用いてKrusss K12張力計(Krusss Optronics, Hamburg, Germanyから入手)により測定した。

【0022】

界面活性剤のフォトレジスト材料(EPIC 2135 193nmフォトレジスト、Dow Chemical Co., Midland, MIから入手可能)への吸着は、Q-Sense E4 QCM-Dマイクロバランス(Bolin Scientific, Vastra Frolunda, SWEDENから入手可能)を用いて測定した。この機器は、センサ上にコーティングされた薄膜の特性評価を行うために、水晶センサの散逸及び振動数シフトの両方を分析する。これにより、薄膜上に吸着される材料の質量及び薄膜の粘弾特性を測定することができる。特に、それにより、界面活性剤溶液に曝露されている間にフォトレジスト材料に吸着される質量を測定することができる。

30

【0023】

金メッキ水晶センサ(QSX 301, Biolin Scientific, Sweden)を、スピンコーティングによってフォトレジスト(EPIC 2135 193nm)で片面コーティングした。1~3滴のレジスト材料を清潔なセンサに塗布した。次いで、センサを27秒間1500rpmで回転させた。60秒間120のホットプレート上にセンサを置くことによってレジストをベークした。

40

【0024】

次いで、コーティングされたセンサを3段階で試験した。全ての段階中、散逸及び振動数シフトを複数の帯域でモニタした。第1段階では、18メガオームの水を4~5分間かけてセンサ上を移動させてベースラインを確立した。この段階中に振動数シフト又は散逸は観察されなかった。いったんベースラインが確立されたら、流れを界面活性剤溶液(150µL/分)に変えることによって第2段階を開始した。振動数シフト及び散逸が安定

50

化するまで(10～15分間)この流れを続けた。振動数シフトについて報告された値は、この時点で測定された。第3段階では、流れを18メガオームの水に戻した。振動数シフト及び散逸を5～10分間再度モニタリングして、吸着が可逆的であるかどうかを判定した。

【0025】

実施例1：水酸化アンモニウムを含む $C_4F_9SO_2N(H)CH_2CH_2OH$

米国特許第3734962号の実施例9に従って $C_4F_9SO_2N(H)CH_2CH_2OH(N-HFBSE)$ を調製した。融解 $N-HFBSE$ を、18.2メガオームの水で希釈したアンモニア水(29%アンモニア水溶液、Mallinkrodt Chemicals, St. Louis, MOから入手可能)に溶解させることによって $N-HFBSE$ の25%溶液を調製した。溶液を1時間混合し、一晩かけて沈降させ、次いで、0.2 μm のポリテトラフルオロエチレン(PTFE)シリンジフィルタで濾過した。以下の表1に従って実施例1～7を調製した。

10

【0026】

【表1】

表1. $N-HFBSE/NH_4OH$ のサンプル調製

実施例	NH_4OH の重量%	水の質量(g)	29% NH_3 の質量(g)	$N-HFBSE$ の質量(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

20

【0027】

表面張力及び吸着試験用に、これら溶液を2500ppm界面活性剤($N-HFBSE$)になるように水で更に希釈した。

【0028】

界面活性剤溶液を流している間の実施例1～7の $N-HFBSE$ の表面張力及び定常状態の振動数シフト吸着を以下の表2に記録した。

【0029】

30

【表2】

表2. 2500ppmの $N-HFBSE/NH_4OH$

実施例	サンプル	pH	表面張力(dyn/cm)	振動数シフト
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

40

【0030】

実施例2 - テトラメチルアンモニウムヒドロキシドを含む $C_4F_9SO_2N(H)CH_2CH_2OH$

融解 $N-HFBSE$ を、18.2メガオームの水で希釈したテトラメチルアンモニウム水溶液(TMAH、25%水溶液、Alfa Aesar, Ward Hill, MAから入手可能)に溶解させることによって $N-HFBSE$ の25%溶液を調製した。溶液を1時間混合し、一晩かけて沈降させ、次いで、0.45 μm のポリテトラフルオロエチレン(PTFE)シリンジフィルタで濾過した。以下の表3に従って実施例8～14を調製した。

【0031】

50

【表 3】

表 3. N-HFBSE/TMAHのサンプル調製

実施例	TMAHの重量%	水の質量(g)	25% TMAHの質量(g)	N-HFBSEの質量(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

【0032】

10

表面張力及び吸着試験用に、これら溶液を2000ppm界面活性剤(N-HFBSE)になるように水で更に希釈した。実施例8~14の表面張力及び振動数シフトを以下の表4に報告する。

【0033】

【表 4】

表 4. 2000ppmのN-HFBSE/TMAH

実施例	サンプル	pH	表面張力(dyn/cm)	振動数シフト
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

20

【0034】

実施例3 - 水酸化アンモニウムを含む $C_4F_9SO_2NH_2$

米国特許第6890452号に従って $C_4F_9SO_2NH_2$ (N-HFBSA)を調製した。融解N-HFBSAを、18.2メガオームの水で希釈したアンモニア水に溶解させることによって、N-HFBSAの25%溶液を調製した。溶液を1時間混合し、一晩かけて沈降させ、次いで、 $0.45\mu m$ のポリテトラフルオロエチレン(PTFE)シリンジフィルタで濾過した。以下の表5に従って実施例15~20を調製した。

30

【0035】

【表 5】

表 5: N-HFBSA/ NH_4OH のサンプル調製

実施例	NH_4OH の重量%	水の質量(g)	29% NH_3 の質量(g)	N-HFBSAの質量(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

40

【0036】

表面張力及び吸着試験用に、これら溶液を2000ppm界面活性剤(N-HFBSA)になるように水で更に希釈した。表面張力及び振動数シフトを以下の表6に報告する。

【0037】

【表 6】

表 6 : 2000 ppm の N-HFBSA / NH₄OH

実施例	サンプル	pH	表面張力(dyn/cm)	振動数シフト
15	1.5% NH ₄ OH	6.1	36.4	6
16	2.0% NH ₄ OH	6.4	39.5	4
17	2.5% NH ₄ OH	6.8	43.3	4
18	3.0% NH ₄ OH	7.3	49.6	3
19	4.0% NH ₄ OH	8.6	59.2	3
20	5.0% NH ₄ OH	8.9	58.3	3

【0038】

10

実施例 4 - テトラメチルアンモニウムヒドロキシドを含む C₄F₉SO₂NH₂

2.50 g の融解 N-HFBSA を 6.086 g のテトラメチルアンモニウム及び 1.412 g の 1.82 メガオームの水に溶解させることによって、N-HFBSA の 2.5% 溶液を調製した。溶液を 1 時間混合し、一晩かけて沈降させ、次いで、0.45 μm のポリテトラフルオロエチレン (PTFE) シリンジフィルタで濾過した。

【0039】

0.62 g の 70% 硝酸を 60.41 g の 18.2 メガオームの水に添加することによって、希硝酸溶液を調製した。N-HFBSA / TMAH 溶液を、2000 ppm 界面活性剤 (N-HFBSA) になるように水で希釈し、18.2 メガオームの水及び希硝酸を用いて、得られる溶液の pH を変化させた。これら溶液を、表面張力及び吸着試験について分析した。表面張力及び振動数シフトを以下の表 7 に報告する。

20

【0040】

【表 7】

表 7 : 2000 ppm の N-HFBSA / TMAH

実施例	pH	表面張力(dyn/cm)	振動数シフト
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

30

【0041】

実施例 5 - テトラメチルアンモニウムヒドロキシドを含む C₄F₉SO₂N(H)CH₃

国際公開第 2001/30873 号に従って C₄F₉SO₂N(H)CH₃ を調製した。融解 C₄F₉SO₂N(H)CH₃ を、18.2 メガオームの水で希釈した水性テトラメチルアンモニウムに溶解させることによって C₄F₉SO₂N(H)CH₃ の 2.5% 溶液を調製した。溶液を 1 時間混合し、一晩かけて沈降させ、次いで、0.45 μm のポリテトラフルオロエチレン (PTFE) シリンジフィルタで濾過した。以下の表 8 に従って実施例 27 ~ 30 を調製した。

40

【0042】

【表 8】

表 8 : C₄F₉SO₂N(H)CH₃ / TMAH のサンプル調製

実施例	TMAH の重量%	水の質量 (g)	25% TMAH の質量 (g)	C ₄ F ₉ SO ₂ N(H)CH ₃ の質量 (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

【0043】

表面張力及び吸着試験用に、これら溶液を 2000 ppm 界面活性剤 (C₄F₉SO₂

50

N (H) C H ₃) になるように水で更に希釈した。表面張力及び振動数シフトを以下の表 9 に報告する。

【 0 0 4 4 】

【 表 9 】

表 9 : 2 0 0 0 p p m の C ₄ F ₉ S O ₂ N (H) C H ₃ / TMAH

実施例	サンプル	pH	表面張力(dyn/cm)	振動数シフト
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

10

【 0 0 4 5 】

比較例 1 - 水酸化アンモニウムを含む C ₃ F ₇ C O ₂ H

米国特許第 2 5 6 7 0 1 1 号に従って C ₃ F ₇ C O ₂ H を調製した。C ₃ F ₇ C O ₂ H を、1 8 . 2 メガオームの水で希釈したアンモニア水に溶解させることによって、C ₃ F ₇ C O ₂ H の 2 5 % 溶液を調製した。溶液を 1 時間混合し、一晩かけて沈降させ、次いで、0 . 4 5 μ m のポリテトラフルオロエチレン (P T F E) シリンジフィルタで濾過した。以下の表 1 0 に従って実施例 3 1 ~ 3 4 を調製した。

【 0 0 4 6 】

【 表 1 0 】

表 1 0 : C ₃ F ₇ C O ₂ H / N H ₄ O H のサンプル調製

実施例	NH ₄ OHの重量%	水の質量(g)	29% NH ₃ の質量(g)	C ₃ F ₇ CO ₂ Hの質量(g)
31	2.1% NH ₄ OH	7.159	0.347	2.499
32	4.1% NH ₄ OH	6.820	0.678	2.499
33	7.6% NH ₄ OH	6.471	1.032	2.498
34	8.2% NH ₄ OH	6.132	1.371	2.500

20

【 0 0 4 7 】

表面張力及び吸着試験用に、これら溶液を 2 0 0 0 p p m (C ₃ F ₇ C O ₂ H) になるように水で更に希釈した。表面張力及び振動数シフトを以下の表 1 1 に報告する。

【 0 0 4 8 】

【 表 1 1 】

表 1 1 : 2 0 0 0 p p m の C ₃ F ₇ C O ₂ H / N H ₄ O H

実施例	サンプル	pH	表面張力(dyn/cm)	振動数シフト
31	2.1% NH ₄ OH	2.4	70.5	3
32	4.1% NH ₄ OH	3.2	70.7	1
33	7.6% NH ₄ OH	9.0	69.9	1
34	8.2% NH ₄ OH	9.3	70.5	1

30

【 0 0 4 9 】

好ましい実施形態を参照しながら本発明を記載してきたが、当業者は、本発明の趣旨及び範囲から逸脱することなく、形態及び詳細の変更を行えることを認識するであろう。

40

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2012/049158
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(8) - C09K 13/08 (2013.01) USPC - 252/79.3 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC.		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC(8) - C08F 114/18; C09K 13/00, 13/04, 13/06, 13/08; H01L 21/302, 21/3083 (2013.01) USPC - 252/79.1, 79.2, 79.3, 79.4; 438/745; 510/257, 492, 494; 526/243, 248 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched CPC - C09K 13/00, 13/04, 13/06, 13/08 (2013.01) Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) MicroPatent, Orbit.com, Google Patents and Public AppFT		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2005/0148491 A1 (SAVU et al) 07 July 2005 (07.07.2005) entire document	1-12
Y	US 2004/0089840 A1 (PARENT et al) 13 May 2004 (13.05.2004) entire document	1-12
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/>		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 22 February 2013		Date of mailing of the international search report 13 MAR 2013
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-3201		Authorized officer: Blaine R. Copenheaver PCT Helpdesk: 571-272-4900 PCT OSP: 571-272-7774

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN

(72)発明者 ケーレン, ジェーソン エム.

アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427
, スリーエム センター

(72)発明者 サヴ, パトリシア エム.

アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427
, スリーエム センター

(72)発明者 ピノー, マシュー ジェー.

アメリカ合衆国, ミネソタ州, ウッドバリー, パインハースト ロード 7907

Fターム(参考) 2H196 AA25 DA01 GA08 HA35

5F146 JA22 JA27