

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97141627

※申請日期：97年10月29日

※IPC分類：

C11D 3/32, (2006.01)

3/32, (2006.01)

H01L 21/00, (2006.01)

G03F 7/42, (2006.01)

H01L 21/02, (2006.01)

一、發明名稱：

- (中) 使用醯胺肟組成物在後段製程時清潔半導體裝置之方法
- (英) Methods of cleaning semiconductor devices at the back end of line using amidoxime compositions

二、申請人：(共 1 人)

- 1. 姓名：(中) 依凱希科技公司
(英) EKC TECHNOLOGY, INC.
- 代表人：(中) 1. 李 威敏
(英) 1. LEE, WAI MUN
- 地址：(中) 美國加州海沃德貝林頓廣場 2 5 2 0 號
(英) 2520 Barrington Court, Hayward, CA 94545, USA
- 國籍：(中英) 美國 U.S.A.

三、發明人：(共 1 人)

- 1. 姓名：(中) 李 威敏
(英) LEE, WAI MUN
- 國籍：(中) 美國
(英) U.S.A.

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

- 1. 美國 ; 2007/10/29 ; 61/000,727 有主張優先權
- 2. 美國 ; 2007/12/31 ; 61/006,224 有主張優先權

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97141627

※申請日期：97年10月29日

※IPC分類：

C11D 3/32, (2006.01)

3/32, (2006.01)

H01L 21/00, (2006.01)

G03F 7/42, (2006.01)

H01L 21/02, (2006.01)

一、發明名稱：

(中) 使用醯胺脲組成物在後段製程時清潔半導體裝置之方法 7/366 (2006.01)

(英) Methods of cleaning semiconductor devices at the back end of line using amidoxime compositions

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 依凱希科技公司
(英) EKC TECHNOLOGY, INC.

代表人：(中) 1. 李 威敏
(英) 1. LEE, WAI MUN

地址：(中) 美國加州海沃德貝林頓廣場 2 5 2 0 號
(英) 2520 Barrington Court, Hayward, CA 94545, USA

國籍：(中英) 美國 U.S.A.

三、發明人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 李 威敏
(英) LEE, WAI MUN

國籍：(中) 美國
(英) U.S.A.

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 美國 ; 2007/10/29 ; 61/000,727 有主張優先權

2. 美國 ; 2007/12/31 ; 61/006,224 有主張優先權

九、發明說明

相關申請案之前後參照

本案主張2007年10月29日申請之美國臨時申請案編號61/000,727及2007年12月31日申請之美國臨時申請案編號61/006,224的權利，兩案皆以引用方式全文併入本文。

【發明所屬之技術領域】

本發明關於半導體積體電路之製造，尤其有關包含醯胺肟化合物之清洗組成物於製造半導體積體電路之用途。

【先前技術】

前段製程(FEOL)操作係於裝置製造過程中直至第一次金屬化之前於半導體晶圓上進行。後段製程(BEOL)操作係於裝置製造過程中第一次金屬化之後於半導體晶圓上進行。

本發明有關半導體積體電路之製造，尤其有關包含醯胺肟化合物之清洗組成物於製造半導體積體電路之用途。該等清洗組成物可使用於自半導體基材清洗電漿蝕刻殘留物之方法及製造期間用以清洗表面之方法，尤其，主動組件(電晶體、電阻器等)與晶圓上之線路互連的表面一即，於BEOL過程中。

BEOL通常在第一層金屬沈積於晶圓上時開始。其包括接點、絕緣體、金屬層及用於晶片-對-封裝連接的結合部位。將晶圓切成個別積體電路晶片亦為BEOL過程。標

準積體電路(“IC”)製程涉及100個以上之步驟，包括晶圓清洗或表面製備。晶圓清洗及表面製備包括後光阻剝離/灰殘留物移除、原始氧化物移除及甚至選擇性蝕刻。雖然乾式製程持續發展且對某些應用提供獨特之優點，但大部分清洗/表面製程仍為“濕式”，包括使用化學物質諸如氫氟酸、鹽酸(HCl)、硫酸或磷酸之混合物；或過氧化氫，連同大量之用以稀釋及淋洗之去離子水。晶圓一般以分批浸漬或分批噴霧系統處理，或愈來愈常使用單一晶圓方式。趨勢是較稀之化學物質，借助某些形式之機械能，諸如超音波振盪或噴射-噴霧處理。

目前晶圓清洗之重要差異係為主要目的不僅是移除粒子，而有某些其他功能，諸如在蝕刻、剝離及/或灰化步驟之後移除氧化物及光阻殘留物。

表面亦可定徵為疏水性或親水性。半導體基材中親水性表面包括例如SiO₂、摻雜碳之氧化物(低k介電質)、氧化銅表面及經苯并三唑處理之銅表面。疏水性表面更難以清洗，一部分因為清洗溶液因高接觸角而無法充分潤濕。在乾燥步驟期間，溶液傾向於表面上結成“珠粒”，在表面上留下粒子，而非將粒子保持於溶液中。疏水性表面易由清洗溶液潤濕，在乾燥期間，表面上之任何粒子傾向保留於溶液中，直至自表面移除溶液。

用以描述潤濕且決定表面為疏水性或親水性之分析方法是測量接觸角。

接觸角為固體被液體潤濕之定量量度。幾何上定義為

液體在液體、氣體及固體交切之三相界面處所形成之角度。接觸角量度描述固體與液滴之間的界面張力特性。該項技術提供對表面分析產生大量資料之簡易方法。且因為該項技術極具表面靈敏度，故可使用於半導體清洗應用中。接觸角量度係為描述存在於固體、液體及蒸汽之間的界面張力之簡易方法。如圖1所示，當高表面張力液滴停留於低表面能固體上時，液體表面張力會使液滴形成球形(最低能量形狀)。相反地，當固體表面能超過液體表面張力時，液滴係為較平、較低側面形狀。

大部分清洗挑戰隨著結構變小且規格緊縮而演化。該演化被各種新材料、新積合方案及流程所驅動。

清洗半導體表面常見之另一項問題是污染物沈積於半導體裝置表面上。甚至是沈積數個具有不需要的組成之分子(諸如碳或鈉)的任何清洗溶液皆會對半導體裝置性能產生負面影響。需要淋洗步驟之清洗溶液亦會於表面上沈積污染物。因此，期望使用在半導體上留下極少至完全無殘留物之清洗化學物質。

亦期望清洗溶液中具有表面潤濕劑。表面潤濕劑借助停止因黏著於表面之液滴造成的表面起斑而防止半導體工件之污染。表面上起斑(亦稱水漬)會使測量光點缺陷之度量工具飽和，因而掩蓋半導體工件中之缺陷。

製造積體電路時，使用互連以使主動及被動裝置偶合，且使積體電路之不同層上的導體線路偶合。為使電阻係數保持低值，通常自良好導體製造互連，諸如金、銀、鋁

、銅或含鋁或銅之合金。使互連電阻係數保持低值會減少電路生成之熱，容許製造更高密度之電路。不幸的是即使是使用具有低電阻係數之導電性金屬，互連與主動或被動裝置間之界面或互連與導體線路間之界面仍具有高電阻係數。互連界面處之高電阻係數常經是因界面處不清潔表面所致。

標準 IC 製程包括一百個以上之步驟，其涉及晶圓清洗或表面製備，包括光阻剝離 / 灰化後殘留物移除、原始氧化物移除及甚至選擇性蝕刻。雖然乾式製程持續發展且對某些應用提供獨特之優點，但大部分清洗 / 表面製程仍為 " 濕式 "，有時涉及可能提供環境挑戰性之其他化學物質的使用。一部分因為環境因素，借助某些形式機械能 (諸如超音波振盪或噴射 - 噴霧處理) 而使用較稀之化學物質的情況增加。是故，需要可在稀釋形式下有效地使用之化學物質。

具有 65 奈米或更小尺度之關鍵尺寸的裝置已涉及銅導體及低 -k 介電質之積合。具有 65 奈米或更小尺度之關鍵尺寸的裝置需要交替之材料沈積製程及平坦化製程。在製程中幾乎每一蝕刻步驟之後，例如平坦化步驟、開溝步驟或蝕刻步驟，皆需要清洗過程以移除電漿蝕刻之殘留物、氧化劑、研磨劑、金屬或其他污染銅晶圓表面之殘留液體或粒子。目前新一代裝置之製造需要銅導體及低 -k 介電材料 (一般碳 - 二氧化矽或多孔二氧化矽材料)，兩者皆可與各種類型之先前技術移除劑反應且被其損壞。

低-k介電質尤其可能在清洗過程中受損(如蝕刻所證實)，改變孔隙度/尺寸，最後改變介電性質。需要用以移除殘留物而不會對受損之低-k層有任何影響(例如k-值位移及CD損失)的連續濕式製程。此外，認為銅表面控制對可信之電性質極重要：銅表面上氧化物層(CuO_x)需於濕式製程中移除，且需防止裸露之銅表面再氧化。

清洗需要及目標已同時變得更有需求。與以分批浸漬或分批噴霧系統處理相比，晶圓逐漸以單一晶圓方式處理，或愈來愈常使用單一晶圓方式。此需要較快速且有效之化學清洗。另外，晶圓清洗應用中，粒子移除可能不是主要目的，而是另有其他目的，諸如移除原始氧化物或在剝離灰化後移除光阻殘留物。是故，需要可同時使用於單一晶圓及分批處理而針對移除過程之各種目的的化學物質。

半導體清洗過程之此項問題增加使用含有更有效之錯合劑的化學物質的需要。

各種工業需要供金屬離子使用之錯合劑。相關目的及用途之實例有：清潔劑及清洗劑、工業清洗劑、電鍍、水處理及聚合、照相工業、紡織工業及在製紙工業及醫藥、化粧品、食品及植物飼養中之各種應用。

清洗半導體基材所使用之大部分調配物皆含有錯合劑，有時稱鉗合劑。

錯合劑之實例有氮基三乙酸(NTA)、乙二胺四乙酸(EDTA)、N,N'-雙(2-羥基苯基)乙二亞胺基二乙酸(HPED)、三伸乙基四氮基六乙酸(TTHA)、desferriferrioxamin B

、N,N',N''-三[2-(N-羥基羰基)乙基]-1,3,5-苯三甲醯胺(BAMTPH)及乙二胺二鄰羥基苯基乙酸(EDDHA)、乙二胺四亞甲基膦酸(EDTMP)、丙二胺四乙酸(PDTA)、羥基丙二胺四乙酸(HPDTA)、異絲胺酸二乙酸(ISDA)、 β -丙胺酸二乙酸(β -ADA)、羥基乙烷二膦酸、二伸乙基三胺四乙酸、二伸乙基三胺四亞甲基膦酸、羥基伸乙基胺基二乙酸、羥基乙基乙二胺三乙酸、二伸乙基三胺五乙酸及另外之二乙醇甘胺酸、乙醇甘胺酸、檸檬酸、乙醇酸、乙醛酸、乳酸、膦酸、葡萄糖甲酸或酒石酸、聚丙烯酸根、碳酸根、膦酸根及葡萄糖酸根。

某些情況中，生物可降解性亦無法令人滿意。因此，於習用測試中證明EDTA如同PDTA或HPDTA及對應之胺基亞甲基膦酸鹽般地具有不當之生物可降解性，而且，經常因為其磷含量而非所期望。磷亦為半導體裝置中之摻雜劑；因此，期望有含有非含磷化合物之清洗溶液。

許多金屬-鉗合官能性係已知。當中心金屬離子藉配位鍵連接至同一分子中之二或更多個非金屬原子(配位體)時金屬鉗合。以中心(金屬)原子作為各環之一部分而形成雜環性環。當錯合物變成較可溶於溶液中時，其發揮清洗過程之功能。若經錯合之產物不溶於溶液中，則其藉由於金屬表面頂上形成不可溶薄膜而變成鈍化劑。

目前作為半導體清洗錯合劑使用之錯合劑包括化合物諸如乙醇酸、乙醛酸、乳酸、膦酸等。其係為酸性，具有攻擊殘留物且同時移除金屬及金屬氧化物(諸如銅及氧化

銅)之傾向。此點呈現出調配劑在(例如)涉及金屬(諸如銅)之應用的問題是尋求僅對金屬氧化物具有選擇性而對金屬本身則否的鉗合功能。是故，需要對金屬基材不具侵襲性，而同時有效地針對在製程中產生之金屬離子殘留物提供鉗合性之錯合劑。

本發明係致力於此等問題。

【發明內容】

較佳具體實施態樣簡述

本發明之一具體實施態樣包括包含醯胺肟化合物之水性組成物於半導體應用中之用途，該醯胺肟化合物含有一或多個醯胺肟官能基，其中該醯胺肟化合物與表面上、殘留物中或兩者之金屬(或金屬氧化物)錯合。

本發明具體實施態樣係有關一種於積體電路製造期間自基材移除殘留物之方法，該方法包括以下步驟：提供包含金屬及/或金屬合金部分及/或層及其上具有有機、有機金屬及/或金屬氧化物蝕刻殘留物之表面的基材，及使該基材與包含至少一種醯胺肟化合物及水之組成物接觸，歷經時間及所處溫度係足以自基材移除殘留物。

一具體實施態樣中，本發明組成物可包括一或多種可溶混於水中之有機溶劑。該一或多種有機溶劑可存在量係約5%至約75重量%且可選自甘醇、亞砒、環丁砒及吡咯啉酮。

一具體實施態樣中，本發明組成物可視情況包括一或

多種界面活性劑。

一具體實施態樣中，本發明組成物可視情況包括一或多種附加之化合物，其含有與金屬或金屬氧化物錯合或鉗合之官能基。

一具體實施態樣中，本發明組成物可視情況包括一或多種酸化合物。該等酸化合物可為有機酸。一具體實施態樣中，該一或多種有機酸可存在量係約 0.2% 至約 45 重量% 且可選自甲烷磺酸、草酸、乳酸、檸檬酸、二甲苯磺酸、甲苯磺酸、十二烷基苯磺酸、甲酸、酒石酸、丙酸、苯甲酸、抗壞血酸、葡萄糖酸、蘋果酸、丙二酸、琥珀酸、沒食子酸、丁酸、三氟乙酸及其混合物。另一具體實施態樣中，該一或多種有機酸化合物存在量係約 0.2% 至約 15 重量%。

一具體實施態樣中，本發明組成物可視情況包括一或多種鹼性化合物。另一具體實施態樣中，該一或多種鹼性化合物可存在量係約 0.1% 至約 50 重量%，且該一或多種鹼性化合物可選自銨化合物；羥基胺；羥基胺衍生物；一或多個烷醇胺及其混合物。另一具體實施態樣中，該一或多種鹼性化合物可存在量係約 0.1% 至約 50 重量%，且該一或多種鹼性化合物可選自銨化合物；羥基胺；羥基胺衍生物；一或多個烷醇胺及其混合物。該一或多種鹼性化合物可包含羥基胺及 / 或羥基胺衍生物，存在量約 0.3% 至約 45 重量%。該羥基胺衍生物可為 N,N-二乙基羥基胺。羥基胺係存在於在水中之 50 % 溶液中。另一具體實施態樣中，該

銨化合物存在量係約 0.3% 至約 45 重量% 且係選自氫氧化四甲基銨 (TMAH)、TMAH 五水合物、BTMAH、TBAH、膽鹼及 THEMAH。另一具體實施態樣中，該烷醇胺組份存在量可為約 0.3% 至約 45 重量% 且可包含單乙醇胺、2-(2-羥基乙基胺基)乙醇、2-(2-胺基乙氧基)乙醇、N,N,N-三(2-羥基乙基)-氨、異丙醇胺、3-胺基-1-丙醇、2-胺基-1-丙醇、2-(N-甲基胺基)乙醇、2-(2-胺基乙基胺基)乙醇、三(羥基甲基)胺基乙烷或其混合物。

較佳烷醇胺可包括單乙醇胺、2-(2-羥基乙基胺基)乙醇、2-(2-胺基乙氧基)乙醇、N,N,N-三(2-羥基乙基)-氨、異丙醇胺、3-胺基-1-丙醇、2-胺基-1-丙醇、2-(N-甲基胺基)乙醇、2-(2-胺基乙基胺基)乙醇及其混合物。一具體實施態樣中，烷醇胺之範圍係約 0.3% 至約 65 重量%。

較佳具體實施態樣中，鹼性組份存在量可為約 0.3% 至約 65 重量%。鹼性組份亦可為 N,N-二乙基羥基胺、氫氧化三烷基銨或氫氧化四烷基銨，存在量約 0.5% 至約 15 重量%。另一較佳具體實施態樣中，該鹼性組份係為羥基胺或羥基胺衍生物。

該組成物可視情況包括具有氧化及還原潛力之化合物，諸如羥基胺、羥基胺衍生物、鹽或過氧化氫。

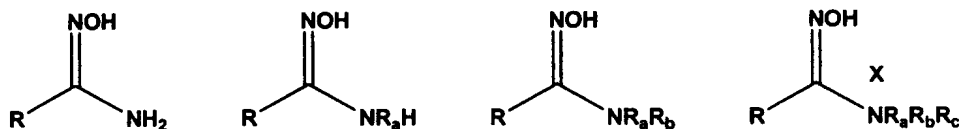
一具體實施態樣中，該組成物可視情況包括一或多種實質上不含金屬離子之含氟化合物。該一或多種含氟化合物可存在量係約 0.01% 至約 5 重量%，且該含氟化合物包含雙氟化銨、氟化四級銨、氟化銨或其混合物。

一具體實施態樣中，該組成物可視情況包括鉗合劑及/或腐蝕抑制劑。

本發明組成物預期前述視情況存在之組份的各種組合。例如，該組成物可包含或由至少一種醯胺肟化合物及水組成。或於另一例示態樣中，該組成物可包含至少一種醯胺肟化合物、水及一或多種可溶混於水中之有機溶劑。或於另一例示態樣中，該組成物可包含至少一種醯胺肟化合物、水及一或多種酸化合物。或於另一例示態樣中，該組成物可包含至少一種醯胺肟化合物、水及一或多種鹼性化合物。或於另一例示態樣中，該組成物可包含至少一種醯胺肟化合物、水、一或多種可溶混於水中之有機溶劑及一或多種酸性化合物。或於另一例示態樣中，該組成物可包含至少一種醯胺肟化合物、水及一或多種實質上不含金屬離子之含氟化合物。或於另一例示態樣中，該組成物可包含至少一種醯胺肟化合物、水、一或多種可與水溶混之有機溶劑及一或多種實質上不含金屬離子之含氟化合物。

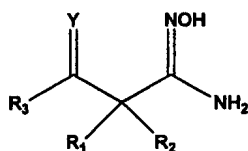
另一具體實施態樣中，組成物實質上不含有含氟化合物、酸化合物、有機溶劑、烷醇胺、四級銨化合物、羥基胺及羥基胺衍生物、不含羥基之胺、烷醇胺、非醯胺肟基鉗合劑及界面活性劑。

另一具體實施態樣中，該醯胺肟具有任一以下結構：



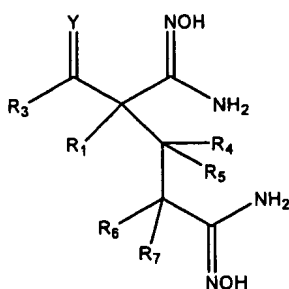
或其互變異構物，其中 X 係為相對離子且 R、R_a、R_b 及 R_c 係獨立選自烷基、雜烷基、芳基及雜芳基，且其中該烷基、雜烷基、芳基及雜芳基係視情況經取代。一具體實施態樣中，R 係為視情況經取代之烷基。另一具體實施態樣中，R 係為視情況經取代之雜烷基。

另一具體實施態樣中，該醯胺肟具有以下結構：



其中 R₁、R₂ 及 R₃ 係獨立選自氫、烷基、雜烷基、芳基或雜芳基，其中該烷基、雜烷基、芳基及雜芳基係視情況經取代，且其中 Y 係為 O、NH 或 NOH。

另一具體實施態樣中，該醯胺肟具有以下結構：



其中 R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆ 及 R₇ 係獨立選自氫、烷基、雜烷基、芳基及雜芳基，其中該烷基、雜烷基、芳基及雜芳基係視情況經取代，且其中 Y 係為 O、NH 或 NOH。

一具體實施態樣中，該醯胺脞係選自

1,2,3,4,5,6-六-O-[3-(羥基胺基)-3-亞胺丙基己醣醇；

3,3',3'',3'''-(乙烷-1,2-二基雙(氮烷三基))四(N'-羥基丙脞)；

3,3'-(乙烷-1,2-二基雙(氧基))雙(N'-羥基丙脞)；

3-(二乙基胺基)-N'-羥基丙脞；

3,3'-(哌嗪-1,4-二基)雙(N'-羥基丙脞)；

3-(2-乙氧基乙氧基)-N'-羥基丙脞；

3-(2-(2-(二甲基胺基)乙氧基)乙氧基)-N'-羥基丙脞；

N'-羥基-3-(苯基胺基)丙脞；

3,3',3''-氮基三(N'-羥基丙脞)；

3,3'-(2,2-雙((3-(羥基胺基)-3-亞胺丙氧基)甲基)丙烷-1,3-二基)雙(氧基)雙(N'-羥基丙脞)；

3,3'-(2,2'-(甲基氮烷二基)雙(乙烷-2,1-二基)雙(氧基))雙(N'-羥基丙脞)；

N,N-雙(3-胺基-3-(羥基亞胺)丙基)乙醯胺；

3,3'-(2-(N'-羥基甲脞基)苯基氮烷二基)雙(N'-羥基丙脞)；

3,3'-(2,2'-(3-胺基-3-(羥基亞胺)丙基氮烷二基)雙(乙烷-2,1-二基))雙(氧基)雙(N'-羥基丙脞)；

N',3-二羥基丙脞；

NN'-羥基乙脞；

N'-羥基-3-(甲基胺基)丙脞；

3,3'-氮烷二基雙(N'-羥基丙脞)；

- 3-胺基-3-(羥基亞胺)丙酸；
 - 3-胺基-3-(羥基亞胺)丙烷醯胺；
 - N'1,N'10-二羥基癸烷雙(脒)；
 - N'-羥基異菸脒；
 - 2-二羥基乙脒；
 - 2-氯-N'-羥基乙脒；
 - 2-胺基-N'-羥基苳脒；
 - 2,2'-氮烷二基雙(N'-羥基乙脒)；
 - N'-羥基-1-合氧基-1,3-二氫異苯并呋喃-5-甲脒；
 - 3-胺基異喹啉-1(4H)-酮肟；
 - 3-(羥基胺基)-3,4-二氫異喹啉-1-胺；
 - N'-羥基肉桂脒；
 - 4-氯-N'-羥基苳脒；
- 及其鹽。

一具體實施態樣中，醯胺肟化合物係自羥基胺與腈化合物之反應製備。另一具體實施態樣中，腈化合物可自親核性化合物以丙烯腈進行氰乙化而製備。親核性化合物可選自

- a. 含有一或多個-OH或-SH基團之化合物；
- b. 含有一或多個-NH-基團之化合物；
- c. 具有與羰基相鄰之-CH-、-CH₂-或-CH₃基團的酮或醛；及
- d. 丙二酸酯、丙二醯胺及氰基乙醯胺。

一具體實施態樣中，前述含有一或多個-OH或-SH基團

之化合物有醇、酚、脞、硫化氫及硫醇。

一具體實施態樣中，前述含有一或多個-NH-基團之化合物有氨、一級及二級胺、胼及醯胺。

一具體實施態樣中，該方法包括在積體電路製造期間自基材移除殘留物之前，進一步以水稀釋組成物。稀釋倍數可自約10至500。

一具體實施態樣中，該組成物可含約0.1%至約99.9%水及約0.01%至約99.9%之一或多種具有一或多個醯胺脞官能基的化合物。

一具體實施態樣中，該組成物含有約5%至約85重量%可溶混於水中之有機溶劑。

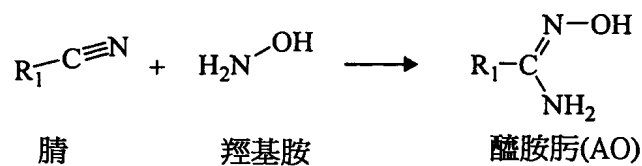
一具體實施態樣係為一種在互連製造期間使用包含以下之方法清洗基材的方法：至少約75重量%之水與視情況存在之有機溶劑的混合物；約0.5%至約10重量%至少一種含至少一個醯胺脞官能基之化合物；視情況一或多種其他酸化合物；及視情況一或多種含氟化合物。

本發明組成物可實質上不含額外組份。

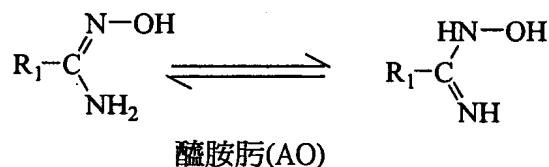
另一具體實施態樣中，水之濃度至少約85重量%。較佳至少約90%或至少95重量%。

醯胺脞基之較佳來源係來自腈化合物，此化合物係自選自以下之化合物的氰乙化所衍生：糖醇、羧基酸、糖酸、單體多元醇、多羧基醇、二醇醚、聚合多元醇、聚乙二醇、聚丙二醇、胺、醯胺、醯亞胺、胺基醇及合成聚合物。

含腈化合物與羥基胺之反應係如下，例如：



醯胺肟結構可表示為其如以下說明之共振形式



醯胺肟係藉由羥基胺與腈化合物之反應製得。進行氰乙化之最佳化合物包括下列者：

- 含有一或多個 -OH 或 -SH 基團之化合物，諸如水、醇、酚、肟、硫化氫及硫醇。
- 含有一或多個 -NH- 基團之化合物，例如氨、一級及二級胺、胍及醯胺。
- 具有與羰基相鄰之 -CH-、-CH₂- 或 -CH₃ 基團的酮或醛。
- 其中 -CH- 或 -CH₂- 基團係位於 -CO₂R、-CN 或 -CONH- 基團之間的化合物，諸如丙二酸酯、丙二醯胺及氰基乙醯胺。

前述化合物之表列可參見 The Chemical Rubber Company 出版之 CRC 手冊 -Table for Organic Compound Identification, 3rd Ed., 該表以引用方式併入本文。

含醯胺肟之調配物可視情況包括其他錯合劑，而醯胺肟化合物可在分子本身內具有其他具有鉗合官能性的官能基。

本發明組成物包括半導體加工組成物，其包含水及至少一種含有至少一個醯胺肟官能基的化合物。較佳具體實施態樣中，該至少一個醯胺肟官能基係自腈化合物衍生。

某些具體實施態樣中，該腈化合物係自選自以下之化合物的氰乙化所衍生：糖醇、羧基酸、糖酸、單體多元醇、多羧基醇、二醇醚、聚合多元醇、聚乙二醇、聚丙二醇、胺、醯胺、醯亞胺、胺基醇及合成聚合物。

另一具體實施態樣係為一種清洗晶圓之方法，其包含：將晶圓置入單一晶圓清洗工具中；以包含以下成份之溶液清洗該晶圓：水、具有醯胺肟基之化合物；量約0至約99重量百分比之有機溶劑；量約1至約45重量百分比之鹼；量約0.001至約25重量百分比之具氧化及還原潛能之化合物；量約0.001至約25重量百分比之活化劑；量約0至約15重量百分比之視情況存在之附加鉗合或錯合劑；量約10 ppm至約5重量百分比之界面活性劑；及量約0.001至約10重量百分比之氟離子來源。

另一具體實施態樣中，本發明組成物係於使用前稀釋至約1000重量份數之水對約1重量份數之該組成物，更佳係至約500重量份數之水對約1份該組成物，或至約100重量份數之水對約1份該組成物或至約10重量份數之水對約1份該組成物，或1份水對約1份該組成物，包括其間之比例

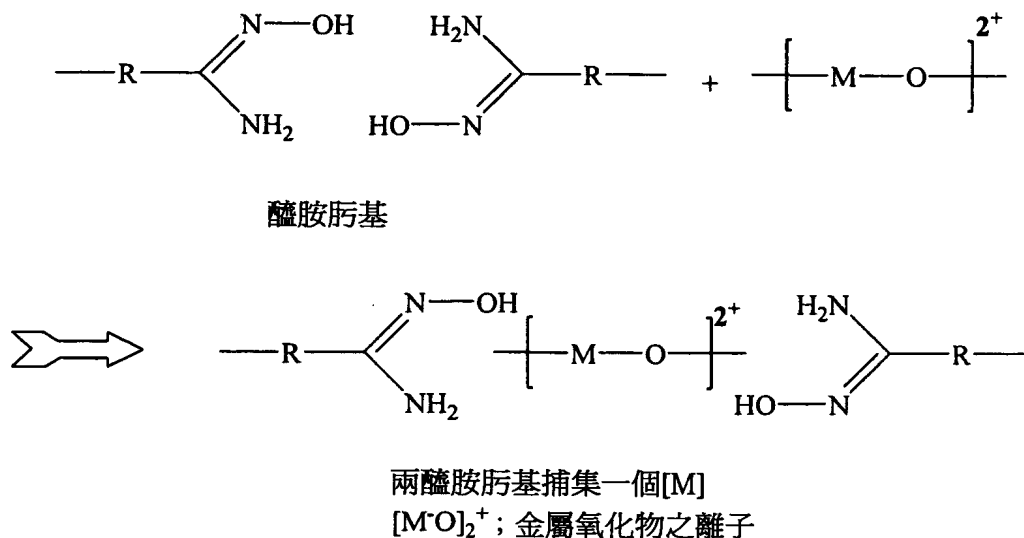
。稀釋係於使用於某些具體實施態樣中之前及使用於另一具體實施態樣之後進行。當於使用前進行時，在例如約一週內或約一日或約一小時內添加水。已發現新鮮稀釋物較在使用前約一週之前進行稀釋者更有效。使用前，例如，混合物與基材接觸。

較佳具體實施態樣之詳細描述

本發明係有關移除後段製程殘留物之方法，其使用水性組成物含有一或多種具有一或多個多牙鉗合基之錯合劑或化合物，其中至少一種用劑或基團係為醯胺肟。該等組成物展現改良之移除該等殘留物的性能，尤其是該殘留物含有金屬及金屬氧化物時。

一或多種醯胺肟化合物之稀水溶液可因其於廣幅 pH 範圍中鍵結金屬氧化物之功效，而適宜地用於自半導體基材清洗電漿灰化殘留物。下文說明醯胺肟基捕集金屬之原理：

：



除了該一或多種醯胺肟化合物或基團之外，該等組成物較佳含有其他具有鉗合/錯合官能基之鉗合劑或化合物。該等錯合劑之非詳盡實例包括氮基三乙酸(NTA)、乙二胺四乙酸(EDTA)、乙二胺四亞甲基膦酸(EDTMP)、丙二胺四乙酸(PDTA)、羥基丙二胺四乙酸(HPDTA)、異絲胺酸二乙酸(ISDA)、 β -丙胺酸二乙酸(β -ADA)、羥基乙烷二膦酸、二伸乙基三胺四乙酸、二伸乙基三胺四亞甲基膦酸、羥基伸乙基胺基二乙酸、羥基乙基乙二胺三乙酸、二伸乙基三胺五乙酸及其他二乙醇甘胺酸、乙醇甘胺酸、檸檬酸、乙醇酸、乙醛酸、乳酸、膦酸、葡萄糖甲酸、兒茶酚、沒食子酸、酒石酸及諸如羥胺酸、硫代羥胺酸、N-羥基脲、N-羥基胺基甲酸酯及N-亞硝基-烷基-羥基胺基之基團。

出乎意料的是發現添加該等化合物至殘留物移除、預清洗及剝離應用，有效地移除污染物，同時不會對基材表面產生負面影響。

在不受縛於任何特定理論下，應瞭解前文揭示之多牙配位基錯合劑與基材表面錯合，以移除該等表面上之污染物。醯胺肟分子可設計術藉由使金屬錯合物變不可溶而作為金屬表面上之鈍化劑。或該分子可藉由使含金屬之殘留物更可溶而作為清洗劑。

醯胺肟銅錯合物已顯示可於鹼性條件下輕易溶於水，而於酸性條件下較不可溶。是故，醯胺肟化學之鈍化/清洗效應可藉由改變pH而影響。

美國專利編號6,166,254，例如，討論自羥基胺游離鹼

水溶液及脛形成醯胺脞，諸如乙脛與羥基胺水溶液於環境溫度下反應，產生高純度乙醯胺脞。

熟習此技術者明瞭其他脛會依類似方式與羥基胺游離鹼反應。

已證實醯胺脞與金屬(諸如銅)錯合。亦已證實氰乙基化纖維素之醯胺脞與銅及其他金屬離子錯合。(參見 Altas H. Basta, *International Journal of Polymeric Materials*, 42, 1-26 (1998))。

本發明之一較佳具體實施態樣係有關含有一群較高 pH 錯合性化合物之組成物及其使用方法，該化合物包含至少兩個官能基而其中至少一個該基團係為醯胺脞。其他基團或錯合性化合物可選擇以有利於應用、化學性及/或條件。其他錯合基之實例包括羥胺酸、硫代羥胺酸、N-羥基脛、N-羥基胺基甲酸酯及 N-亞硝基-烷基-羥基胺。此等基團在與醯胺脞一起使用，藉由使金屬氧化物(諸如氧化銅)可溶於水溶液，而移除該種金屬氧化物殘留物時，提供增效之優點。與醯胺脞相同地，此等官能基可藉由與羥基胺或羥基胺衍生物反應形成。

關於可視情況與醯胺脞一起使用於本發明組成物之其他錯合劑，錯合劑可為市售品或可藉已知方法製備。先前已列出非詳盡表列。

增效官能基之一實例係為羥胺酸基。該等基團係眾所周知 (H. L. Yale, "The Hydroxamic Acids", *Chem. Rev.*, 209-256 (1943))。含羥胺酸基之聚合物係已知，且

可藉由將羥基胺加成於含酐之共聚物(諸如苯乙烯-順丁烯二酸酐共聚物或聚(乙烯基甲基醚/順丁烯二酸酐)共聚物)之酐基上或藉由羥基胺與酯基反應而製備。含羥胺酸之聚合物亦可藉由含有醯胺肟基之聚合物的酸催化水解製備(美國專利編號3,345,344)。

美國專利編號6,235,935, 例如, 討論自羥基胺水溶液及酐於環境溫度在不添加雜質(諸如鹽或酸)下進行反應而形成高純度肟。

硫代羥胺酸係為具有與醯胺肟具增效性的另一種類型官能基, 可藉由將羥基胺加成至二硫代羧酸而製備(H. L. Yale, Chem. Rev., 33, 209-256 (1943))。

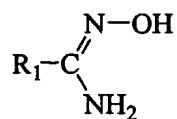
N-羥基脲係為具有與醯胺肟具增效性的另一種類型官能基, 可藉由使羥基胺與異氰酸酯反應而製備(A. O. Ilvespaa等人, Chime (Switz.) 18, 1-16 (1964))。

N-羥基胺基甲酸酯係為具有與醯胺肟具增效性的另一種類型官能基, 可藉由使羥基胺與直鏈或環狀碳酸酯進行反應而製備(A. O. Ilvespaa等人, Chimia (Switz.) 18, 1-16 (1964))。

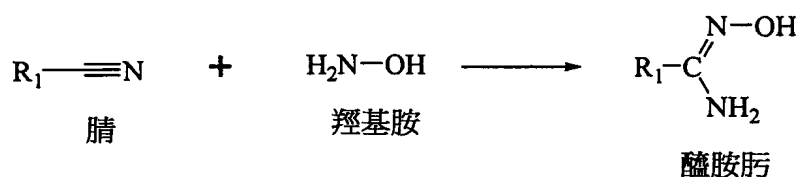
N-亞硝基-烷基-羥基胺係為具有與醯胺肟具增效性的另一種類型官能基, 可藉由烷基羥基胺之亞硝化而製備(M. Shiino等人, Bioorganic and Medicinal Chemistry 95, 1233-1240 (2001))。

本發明之一具體實施態樣包括使用水性清洗溶液預清洗基材或移除剝離或灰化殘留物之方法, 此清洗溶液包含

至少一種具有一或多個醯胺肟官能基之鉗合性化合物。



醯胺肟可藉由含腈化合物與羥基胺之反應製備。



形成醯胺肟鉗合性化合物之習用路徑係藉由將羥基胺加成至對應之腈化合物。有數種已知用以製備含腈化合物之方法，包括氰化加成反應，諸如氫氰化作用，含腈單體聚合以形成聚丙烯腈或丙烯腈與乙烯基單體之共聚物，及醯胺之脫水。合成腈之一般方法可參見 J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 4th ed., John Wiley and Sons, NY, (1992)。

CRC手冊(第344-368頁)所列可使用於本發明之腈化合物包括但不限於下列者：氰基乙炔、氰基乙醛、丙烯腈、氟乙腈、乙腈(或氰基甲烷)、三氯乙腈、甲基丙烯腈(或 α -甲基丙烯腈)、丙腈(或氰基乙烷)、異丁腈、三甲基乙腈(或第三丁基氰)、2-乙基丙烯腈、二氯乙腈、 α 氯異丁腈、正丁腈(或1-氰基丙烷)、反-巴豆腈、烯丙基氰、甲氧基乙腈、2-羥基異丁腈(或丙酮氰醇)、3-羥基-4-甲氧基

苜腈、2-甲基丁腈、氯乙腈、異戊腈、2,4-戊二烯腈、2-氯巴豆腈、乙氧基乙腈、2-甲基巴豆腈、2-溴異丁腈、4-戊烯腈、噻吩-2,3-二甲腈(或2,3-二氰基噻吩)、3,3-二甲基丙烯腈、戊腈(或1-氰基丁烷)、2-氯丁腈、二乙基乙腈、2-呋喃甲腈(或 β -糠腈; 2-氰基呋喃)、2-甲基乙醯基乙腈、環丁烷甲腈(或氰基環丁烷)、2-氯-3-甲基丁腈、異己腈(或4-甲基戊腈)、2,2-二甲基乙醯基乙腈、2-甲基己腈、3-甲氧基丙腈、正己腈(正己腈)、(乙基胺基)乙腈(或N-乙基胺基乙腈)、d,l-3-甲基己腈、氯順丁烯二腈、2-乙醯氧基丙腈(或O-乙醯基乙腈)、3-乙氧基丙腈、3-氯丁腈、3-氯丙腈、吡啶-3-甲腈(或3-氰基吡啶)、5-甲基己腈、噻吩-3-甲腈(或3-氰基噻吩)、d,l-4-甲基己腈、d,l-乳腈(或乙醛氰醇)、乙醇腈(或甲醛氰醇)、庚腈、4-氰基庚烷、苜腈、噻吩-2-甲腈(或2-氰基噻吩)、2-辛腈、4-氯丁腈、氰基乙酸甲酯、二苜腈、2-甲基苜腈(或2-甲氧基苜腈)、2,3,3-三甲基-1-環戊烯-1-甲腈(或 β -冰片腈)、辛腈(或辛腈)、1,1-二氰基丙烷(或乙基丙二腈)、氰基乙酸乙酯、1,1-二氰基丁烷(或丙基丙二腈)、3-甲基苜腈(或3-甲基苜腈)、環己腈、4,4-二氰基-1-丁烯(或烯丙基丙二腈)、3-異丙亞基-1-甲基-環戊烷-1-甲腈(或 β -葑醇腈)、3-羥基丙腈、1,1-二氰基-3-甲基丁烷(或異丁基丙二腈)、壬腈、2-苜基巴豆腈、伸乙基氰醇、2-苜基丙腈、苜基乙腈(或苜基氰)、苜氧基乙腈、4-羥基-丁腈、(3-甲苜基)乙腈(或間-二甲苜基氰)、(4-甲苜基)乙腈(或對-二甲苜基氰)、4-異丙基苜腈、(2-

甲苯基)乙腈(或鄰-二甲苯基氰)、癸腈、3-甲基-2-苯基丁腈、1,2-二氰基丙烷、1-十一烷腈(或1-十一烷腈)、2-苯基戊腈、10-十一烯腈(或10-十一烯腈)、3-苯基丙腈、2-氰基亞苳基二氰(或 α, α -二氰-鄰-甲基苯腈)、N-甲基苯胺基腈(或N-氰基-N-甲基苯胺)、3-(2-氰苯基)丙腈、1,3-二氰基-2-甲基丙烷(或2-甲基戊二腈)、O-苯甲醯基乳腈(或乳腈苯甲酸酯)、3-氰基亞苳基二氰(或 α, α -二氰-間-甲基苯腈)、4-氰基亞苳基二氰(或 α, α -二氰-對-甲基苯腈)、十二烷腈(或月桂腈)、1,3-二氰基丙烷(或戊二腈)、4-甲氧基對羥基苯丙腈(或3-(4-甲氧基苯基)-丙腈)、1,4-二氰基丁烷(己二腈)、1,2,2,3-四甲基-3-環戊烯-1-乙腈(或5-甲基- α -龍腦烯腈)、1-氰基環己烯、2-羥基丁腈(或丙醛氰醇)、副大風子腈、 α -氰- α -苯基乙腈、氰基乙酸丁酯、3-溴丙腈、2,4-二苯基丁腈、噻吩-2-乙腈、反-4-氰巴豆腈、2-氰基戊酸、壬二腈(或1,7-二氰基庚烷)、3-氰-2-羥基-2-甲基丙腈(或氰丙酮氰醇)、1,11-二氰基十一烷(或1,11-二氰基十一烷)、2-氰基丁酸、2-氰基聯苯、1,12-二氰基十二烷(或 α, ω -十二烷二氰)、1-氰基-4-異丙烯基環己烯、癸二腈(或1,8-二氰基辛烷)、辛二腈(或1,6-二氰基己烷)、3-氰基茛(或茛-3-甲腈)、胺基乙腈(或甘胺腈)、2-氰基二苯基甲烷、N-哌啶乙腈、3-氰-2-甲基苯腈、十四烷腈、肉桂腈、三氯丙烯腈、DL-杏仁腈(或苯甲醛氰醇)、十五烷腈、2-甲氧基苳腈、(2-氰苯基)乙腈(或2-氰苳基氰)、1,1-二氰基乙烷(或甲基丙二腈)、2-氰基吡啶(或2-吡啶甲

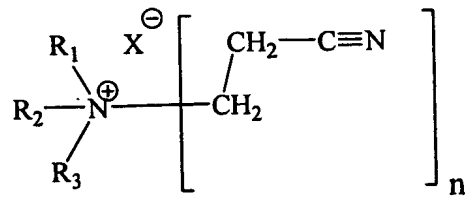
腈；吡啶甲腈)、4-甲基苯腈(或4-甲基苄腈)、D-杏仁腈、*d,l*-(2-溴苯基)乙腈(或2-溴苄基氰)、(4-氯苯基)乙腈(或4-氯苄基氰)、丙二腈(或亞甲基氰)、十六烷腈、順丁烯二腈(或順-1,2-二氰基乙烯)、2,2-二氰基丙烷(或二甲基丙二腈)、第三丁基乙腈(或新戊基氰)、1-萘基乙腈、4,4-二氰基庚烷(或二丙基丙二腈)、十七烷腈、1-萘甲腈(或1-氰基萘)、2-氰基丙酸、4-氯苄腈、香豆腈(或香豆-2-甲腈)、吡啶-3-乙腈、3-溴苄腈、2-(*N*-苯胺基)-丁腈、反-鄰-氯肉桂腈、十八烷腈、3-氯苄腈、2-氯苄腈、4-氯杏仁腈、十九烷腈、2-溴-4-甲基苯腈、3,3-二氰基戊烷(或二乙基丙二腈)、4-氰基丁酸、5-氯-2-甲基苯腈、(4-胺基苯基)乙腈(或4-胺基苄基氰)、內消旋-2,3-二甲基-琥珀腈、3-溴-4-甲基苯腈、(4-溴苯基)乙腈(或4-溴苄基氰)、*N*-苯胺基乙腈、3-氰基丙酸、3-氯-4-甲基苯腈、3,3-二苯基丙烯腈(β -苯基肉桂腈)、3-溴-2-羥基苄腈、4,4-二氰基庚烷(或二丙基丙二腈)、反-2,3-二苯基丙烯腈、二十烷腈、3-氰基吡啶(或菸鹼腈)、(4-碘苯基)乙腈(或4-碘苄基氰)、4-氰基二苯基甲烷、2-(*N*-苯胺基)戊腈、2-胺基苄腈(或鄰胺基苯腈)、2-溴苄腈、5-氰基噻唑、3-胺基苄腈、2-喹啉基乙腈、2-碘苄腈、2,4,6-三甲基苯甲腈、 α -胺基苄基氰、氰仿(或三氰基甲烷)、琥珀腈、2-碘-4-甲基苯腈(2-碘-4-甲基苯甲腈)、2,6-二硝基苯甲腈、*d,l*-2,3-二甲基琥珀腈、2-氯-4-甲基苯腈、4-甲氧基苄腈、2,4-二氯苄腈、4-甲氧基肉桂腈、3,5-二氯苄腈、順-1,4-二氰基環己烷、溴丙二腈、2-萘

甲腈(或2-氰基萘)、氰基乙酸、2-氰基-2-乙基丁酸(或二乙基氰基乙酸)、2,4-二苯基戊二腈、 β -氯-3-甲基苯腈、4-氯-2-甲基苯腈、1-氰基萘(或萘-1-甲腈)、苯基丙二腈(β -氰基苄基氰)、6-硝基-2-甲基苯腈、(4-羥基苯基)乙腈(或4-羥基苄基氰)、5-溴-2-甲基苯腈、 β -溴-2-甲基苯腈、2,2-二苯基戊二腈、(2-胺基苯基)乙腈(或2-胺基苄基氰)、3,4-二氯苄腈、1,2,2,3-四甲基環戊烯-1-甲腈(或龍腦腈)、二氰基二甲基胺(或雙(氰基甲基)胺)、二苯基乙腈(β -苯基苄基氰)、4-氰基-N,N-二甲基苯胺、1-氰基異喹啉、4-氰基吡啶、 β -氯-4-甲基苯腈(或4-氯基苄基氰)、2,5-二苯基戊腈、3-氰基苯甲醛(或3-甲醯基苄腈)、6-硝基-3-甲基苯腈、苯甲醯基乙腈、6-氯-2-甲基苯腈、8-氰基喹啉、2-硝基-3-甲基苯腈、2,3,4,5-四氯苄腈、4-氰基聯苯、2-萘基乙腈、順-2,3-二苯基丙烯腈、4-胺基苄腈(或4-氰基苯胺)、1-氰基-2-苯基丙烯腈(或亞苄基丙二腈)、5-溴-2,4-二甲基-苄腈、2-氰基三苯基甲烷、5-氰基喹啉、2,6-二甲基苄腈、苯基氰基乙酸、2-(N-苯胺基)-丙腈、2,4-二溴苄腈、 β -(2-硝基苯基)-丙烯腈、5-氯-2-硝基-4-甲基苯腈、 β -溴-3-甲基苯腈(或3-氯基苄基溴)、4-硝基-3-甲基苯腈、2-(N-苯胺基)-異丁腈、2-氰基喹啉、4-氰基戊酸(或2-甲基戊二單腈)、順丁烯二腈、4-氯苄腈、9-菲基乙腈、3,5-二溴苄腈、2-氯-3-硝基苄腈、2-羥基苄腈(或2-氰基酚)、4-氯-2-硝基苄腈、4-氯基三苯基甲烷、4-氯-3-硝基苄腈、3-硝基-4-甲基苯腈、2-氰基-3-苯基丙酸、3-氯基菲、2,3,3-三

苯基丙腈、4-氰基喹啉、4-溴-1-萘甲腈(或1-溴-4-氰基萘)、
 4-溴-2,5-二甲基苄腈、5-硝基-3-甲基苯腈、2,4-二硝基
 苄腈、4-硝基-2-甲基苯腈、6-氯-3-硝基苄腈、5-溴-3-硝
 基-2-甲基苯腈、2-硝基-4-甲基苯腈、9-氰基菲、3-氰基喹
 啉、2-氰基菲、3-硝基-2-甲基苯腈、2-硝基苄腈、4-氯-1-
 萘甲腈(或1-氯-4-氰基萘)、5-氰基萘(或萘-5-甲腈)、
 4-溴苄腈、2,4,5-三甲氧基苄腈、4-羥基苄腈(或4-氰基酚)
 、2,3-二苯基戊腈、 β -溴-4-甲基苯腈(或4-氰基苄基溴)、
 (4-硝基苯基)乙腈(或4-硝基苄基氰)、6-溴-3-硝基苄腈、
 (2-羥基苯基)乙腈(或2-羥基苄基氰)、3-硝基苄腈、4-溴-
 3-硝基苄腈、4-氰基偶氮基苯、二吡啶甲腈(或2,6-二氰基
 吡啶)、2-氰基己酸、二溴丙二腈(或溴二氰基甲烷)、1-氰
 基蔥、2,2,3-三苯基丙腈、1-氰基菲、2,3-二苯基丁腈、5-
 溴-3-硝基-4-甲基苯腈、2,5-二氯苄腈、2,5-二溴苄腈、5-
 溴-2-硝基-4-甲基苯腈、2-羥基-3-硝基苄腈(或2-氰基-6-硝
 基酚)、4-硝基-1-萘甲腈(或1-氰基-4-硝基萘)、4-乙醯胺
 基苄腈、6-氰基喹啉、芹菜腦腈(或2,5-二甲氧基-3,4-亞甲
 基二氧基苄腈)、1-硝基-2-萘甲腈(或2-氰基-1-硝基萘)、
 3,5-二氯-2-羥基苄腈、反式O-1,4-二氰基環己烷、3,3,3-三
 苯基丙腈、4-氰基-2-苯基喹啉(或2-苯基-4-喹啉基腈)、苯
 二甲腈(鄰-二氰基苯)、8-硝基-2-萘甲腈(或2-氰基-8-硝基
 萘)、5-氯-2-萘甲腈(或5-氯-2-氰基萘)、5-氯-1-萘甲腈(或
 5-氯-1-氰基萘)、3,5-二氯-4-羥基苄腈、4-硝基苄腈、5-
 溴-1-萘甲腈(或1-溴-5-氰基萘)、5-碘-2-萘甲腈(或2-氰基-

5-碘萘)、3-氰基-3-苯基丙酸、2-氰基-2-丙基戊醯胺(或二丙基氰基乙醯胺)、2,6-二溴苄腈、3-氯-4-羥基苄腈、5-氯-2,4-二硝基苄腈、4-苯甲醯胺苄腈(或N-苯甲醯基鄰胺基苄腈)、5-溴-2-羥基苄腈、*d,l*-2,3-二苯基琥珀腈、異苯二甲腈(或間-二氰基苯)、2-羥基-4-硝基苄腈(或2-氰基-5-硝基酚)、*d,l*-4-氰基-3,4-二苯基丁酸(或*d,l*-2,3-二苯基戊二單腈)、*d*-3-羧基-2,2,3-三甲基環戊基乙腈、5-氯-2-羥基苄腈(或4-氯-2-氰基酚)、2,3-二苯基肉桂腈(或氰基三苯基伸乙基)、1,7-二氰基萘、4,4'-二氰基二苯基甲烷、2,2'-聯苯二甲酸單腈(或2-羧基-2'-氰基聯苯)、5-硝基-2-萘甲腈(或2-氰基-5-硝基萘)、9-氰基蒽(或9-蒽甲腈)、2,3-二氰基吡啶、1,3-二氰基萘、3-氰基香豆素、2-氰基肉桂酸、2-氰基苯甲酸、1,2-二氰基萘、2-羥基-5-硝基苄腈(或2-氰基-4-硝基酚)、四氰基乙烯、5-硝基-1-萘甲腈(或1-氰基-5-硝基萘)、1,4-二氰基萘、1,6-二氰基萘、1,5-二氰基萘、3-氰基苯甲酸、4-氰基苯甲酸、對苯二甲腈(或對-二氰基苯)、1,8-二氰基萘、4,4'-二氰基聯苯、1-2,3-二苯基琥珀腈、1-氰基-9,10-蒽醌、2,3-二氰基萘、2,7-二氰基萘、2,6-二氰基萘。

本發明進一步包括“腈四級物”，下式之陽離子性亞硝酸根



其中 R₁ 係為 -H、-CH₃、C₂₋₂₄-烷基或-烯基、具有至少一個選自下群之取代基的經取代 C₂₋₂₄-烷基或-烯基：

-Cl、-Br、-OH、-NH₂、-CN；具有 C₁₋₂₄-烷基之烷基-或烯基芳基；或係為具有 C₁₋₂₄-烷基及至少一個位於芳族環上之額外取代基的經取代烷基-或烯基芳基，R₂及 R₃彼此獨立地選自 CH₂-CN、-CH₃、-CH₂-CH₃、-CH₂-CH₂-CH₃、-CH(CH₃)-CH₃、-CH₂-OH、-CH₂-CH₂-OH、-CH(OH)-CH₃、-CH₂-CH₂-CH₂-OH、-CH₂-CH(OH)-CH₃、-CH(OH)-CH₂-CH₃、-(CH₂CH₂-O)_nH，其中 n=1、2、3、4、5 或 6 且 X 係為陰離子。

該通式涵蓋許多可使用於本發明範圍內之陽離子性亞硝酸根。特佳情況是本發明清潔劑及清洗劑包含陽離子性亞硝酸根，其中 R₁ 係為甲基、乙基、丙基、異丙基或正丁基、正己基、正辛基、正癸基、正十二烷基、正十四烷基、正十六烷基或正十八烷基。R₂及 R₃ 較佳係選自甲基、乙基、丙基、異丙基及羥基乙基，其中該基團中之一或兩個亦可較佳地為氰基亞甲基。

為簡易合成之故，較佳化合物係其中基團 R₁至 R₃ 係相同，例如 (CH₃)₃N⁽⁺⁾CH₂-CN(X⁻)、(CH₃CH₂)₃N⁽⁺⁾CH₂-CNX⁻、(CH₃CH₂CH₂)₃N⁽⁺⁾CH₂-CNX⁻、(CH₃CH(CH₃))₃N⁽⁺⁾CH₂-CNX⁻ 或

$(\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_3\text{N}^{(+)}\text{CH}_2-\text{CNX}^-$ ，其中 X^- 較佳為選自以下之陰離子：氫氧根、氯、溴、碘、氫硫酸根、甲基硫酸根、對-甲苯磺酸根(甲苯磺酸根)或二甲苯磺酸根。

以下表 1 列出作為製備吾人聚醯胺脞之前驅物的典型丙烯腈聚合材料之實例。數字係為聚合物中各個單體之重量百分比。

90%丙烯腈	10%乙烯基乙腈	
50% 丙烯腈	50%甲基丙烯腈	
97%丙烯腈	3%乙酸乙烯酯	
50%丙烯腈	50%乙酸乙烯酯	
95%丙烯腈	5% 甲基丙烯酸甲酯	
65%丙烯腈	35% 丙烯酸甲酯	
45%丙烯腈	10% 丙烯酸甲酯	45%乙酸乙烯酯
44%丙烯腈	44%乙烯基氯	12% 丙烯酸甲酯
93%丙烯腈	7% 2-乙烯基吡啶	
26%丙烯腈	74% 丁二烯	
40%1 丙烯腈	60% 丁二烯	
33%丙烯腈	67%苯乙烯	
100%丙烯腈		

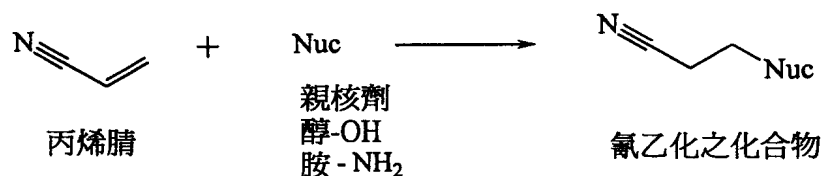
表1

表 2 所列之數種聚合物係市售品，諸如：

產品	製造商	組成
Orion	DuPont de Nemours	90% 丙烯腈
Acrilan	Chemstrand	90% 丙烯腈
Creslan	American Cyanamid	95-96% 丙烯腈
Zefran	Dow Chemical Co.	90% 丙烯腈
Verel	Eastman	約50% 丙烯腈
Dyrel	Carbide & Carbon Chemical	40% 丙烯腈-60%乙炔基氮
Darlan	B.F Goodrich	50莫耳百分比二氰亞乙烯 - 50莫耳百分比乙酸乙烯酯

表2

特別可用以得到亞硝酸根的路徑係稱“氰乙化”，其中丙烯腈與質子性親核劑（諸如醇及胺）進行共軛加成反應。其他不飽和亞硝酸根亦可用以取代丙烯腈。



用於氰乙化反應之較佳胺係為具有1至30個碳原子之一級胺及二級胺，及聚乙二胺。醇可為一級、二級或三級。氰乙化反應（或使用除丙烯腈以外之不飽和腈的“氰基烷基化”）較佳係於氰乙化觸媒存在下進行。較佳氰乙化觸媒包括氫氧化鋰、氫氧化鈉、氫氧化鉀及選自以下之金屬離子游離鹼：氫氧化四烷基銨，諸如氫氧化四甲基銨、TMAH五水合物、BTMAH（氫氧化苳基四甲基銨）、TBAH、膽鹼及TEMAH（氫氧化三（2-羥基乙基）甲基銨）。觸媒用

量以不飽和脂肪計，一般介於 0.05 莫耳 % 及 15 莫耳 % 之間。

較佳，氰基化物係由下列群衍生：

阿拉伯糖醇、赤藻糖醇、甘油、異麥芽酮糖醇、乳糖醇、麥芽糖醇、甘露糖醇、山梨糖醇、木糖醇、蔗糖及氫化澱粉水解物 (HSH)。

自下列羧基酸之群：羧基苯基乙酸 (杏仁酸)、2-羧基丙酸 (乳酸)、乙醇酸、羧基琥珀酸 (蘋果酸)、2,3-二羧基丁烷二酸 (酒石酸)、2-羧基-1,2,3-丙烷三甲酸 (檸檬酸)、抗壞血酸、2-羧基苯甲酸 (水楊酸)、3,4,5-三羧基苯甲酸 (沒食子酸)。

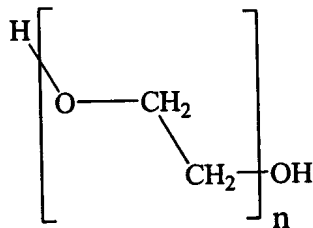
自下列糖酸之群：半乳糖酸、甘露糖酸、果糖酸、阿糖酸、木糖酸、核糖酸、2-脫氧核糖酸及海藻酸。

自下列胺基酸之群：丙胺酸、纈胺酸、白胺酸、異白胺酸、脯胺酸、色胺酸、苯基丙胺酸、甲硫胺酸、甘胺酸、絲胺酸、酪胺酸、蘇胺酸、半胱胺酸、天冬醯胺酸、麩醯胺、天冬胺酸、穀胺酸、離胺酸、精胺酸及組織胺酸。

自選自以下之單體多元醇 - 或多羧基醇，或二醇醚之群：乙醇、正或異丙醇、丁烷醇、二醇、丙烷 - 或丁烷二醇、甘油、二甘醇、丙基或丁基二甘醇、伸己二醇、乙二醇甲基醚、乙二醇乙基醚、乙二醇丙基醚、乙二醇單 - 正丁基醚、二乙二醇甲基醚、二乙二醇乙基醚、丙二醇甲基、乙基或丙基醚、二丙二醇甲基或乙基醚、甲氧基、乙氧基或丁氧基三甘醇、1-丁氧基乙氧基-2-丙醇、3-甲基-3-甲氧基丁烷醇、丙二醇第三丁基醚及異戊四醇。

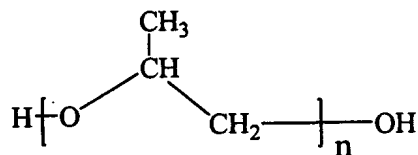
自選自聚乙二醇及聚丙二醇之群的聚合多元醇之群：

聚乙二醇(縮寫 PEGS) PEG係為滿足以下通式之乙二醇
聚合物



其中n可採用介於1(乙二醇,見下文)及約16之間的值。聚乙二醇係市售,例如商標名稱 Carbowax® RTM PEG 200 (Union Carbide)、Emkapol® 200 (ICI Americas)、Lipoxol® 200 MED (HOLS America)、Polyglycol® E-200 (Dow Chemical)、Alkapol® PEG 300 (Rhone-Poulenc)、Lutrol® E300 (BASF)及具有較高編號之對應商標。

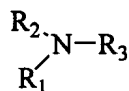
可符合本發明使用之聚丙二醇(PPGs)係為滿足以下通式之丙二醇聚合物



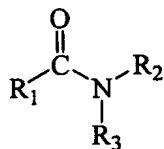
其中n可採用介於1(丙二醇)及約12之間的值。此處具有工業重要性的尤其有二-、三-及四丙二醇、即前式中n=2、3及4之代表。

有機氮化合物之群中：

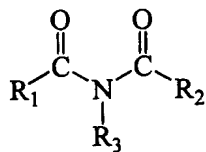
胺係為有機化合物及一種含有氮作為關鍵原子之官能基。胺在結構上類似氨，其中一或多個氫原子被諸如烷基、芳基及環狀基團之有機取代基所置換。下式之含有一或多個-NH-基團的化合物：



醯胺-醯胺係為其中一個氮取代基為醯基之胺；其通常以下式表示： $R_1(CO)NR_2R_3$ ，其中 R_2 及 R_3 中之任一者或兩者皆可為氫。詳言之，醯胺亦可視為其中羥基已被胺或氮所置換之羧酸衍生物，其中-CH-或-CH₂-基團係位於-CONH-基團之間。

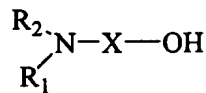


醯亞胺-醯亞胺係為由兩個鍵結於一級胺或氮之羰基組成的官能基。顯示醯亞胺部分之結構，其具有與羰基相鄰之-CH-、-CH₂-或-CH₃基團。



胺基醇(或烷醇胺)之群中-胺基醇係為兼含有胺官能基

及醇官能基之有機化合物，其中胺可為下式之一級或二級胺，其中 X 係獨立選自伸烷基、伸雜烷基、伸芳基、伸雜芳基、伸烷基-雜芳基或伸烷基-芳基。



合成聚合物之群中：合成聚合物，諸如丙酮-甲醛縮合物、丙酮-異丁醛縮合物、甲基乙基酮-甲醛縮合物、聚(烯丙基醇)、聚(巴豆醇)、聚(3-氯烯丙基醇)、乙烯-一氧化碳共聚物、來自丙烯、乙烯及一氧化碳之聚酮、聚(甲基烯丙基醇)、聚(甲基乙炔基酮)及聚(乙烯醇)。

合成聚合物諸如丙酮-甲醛縮合物、丙酮-異丁醛縮合物、甲基乙基酮-甲醛縮合物、聚(烯丙基醇)、聚(巴豆醇)、聚(3-氯烯丙基醇)、乙烯-一氧化碳共聚物、來自丙烯、乙烯及一氧化碳之聚酮、聚(甲基烯丙基醇)、聚(甲基乙炔基酮)及聚(乙烯醇)亦已經氰乙基化，且亦可作為進一步修飾成金屬-鍵結聚合物的平台。

此等氰乙基化物或氰烷基化物之腈基可與羥基胺反應形成醯胺脞。本發明所述用以製備醯胺脞基之方法中，羥基胺、羥基胺鹽酸鹽及羥基胺硫酸鹽係為適當之羥基胺來源。若使用羥基胺鹽取代羥基胺游離鹼，應使用諸如氫氧化鈉、碳酸鈉或金屬離子游離鹼如氫氧化銨、氫氧化四烷基銨之鹼來釋出游離鹼形式之羥基胺，以用於反應。

金屬離子游離鹼，諸如氫氧化銨或氫氧化四烷基銨之

群，諸如氫氧化四甲基銨、TMAH五水合物、BTMAH（氫氧化苳基四甲基銨）、TBAH、膽鹼及TEMAH（氫氧化三（2-羥基乙基）甲基銨）較佳。

金屬（諸如銅及其他）與含醯胺肟基之分子（例如蔗糖及山梨糖醇之醯胺肟）強力錯合，以鍵結金屬污染性殘留物。

本發明提供鍵結至金屬氧化物表面以產生氧化障壁之益處，尤其是其中醯胺肟係自經官能化之醯胺肟聚合物衍生，諸如自聚乙炔醇、聚丙烯腈及其共聚物衍生。

本發明採用“*The Chemistry of Acrylonitrile, 2nd ed.*”所提及之氰乙基化之化合物作為合成醯胺肟之起始物質，該參考資料以引用方式併入本文所揭示氰乙基化之化合物的內容中。用於合成醯胺肟之最佳起始物質係自氰乙基化糖醇（如蔗糖）或還原糖醇（如山梨糖醇）製備者。

本發明進一步提出當本發明所揭示之鉗合劑（例如，（1,2,3,4,5,6-（六-（2-醯胺肟基）乙氧基）己烷）與具有氧化及還原潛能之化合物（諸如羥基胺及其鹽、過氧化氫、肼）組合使用時增加CMP製程中金屬之整體移除量的優點。

因為本發明揭示之鉗合劑非以羧酸為主，而是含有多個配位體部位，本發明進一步提出對在半導體製程中發現之金屬離子（諸如尤其是以其中使用銅作為導電性金屬之領先技術電漿蝕刻後的殘留物）更有效可行之鍵結的優點。

本發明揭示之鉗合劑的另一項優點係該種鉗合劑可稀

釋使用作為銅CMP後清洗，因為此等化合物群之酸性低於有機酸且鹼性低於氨、氫氧化膽鹼及THEMAH。

製備醯胺脞之一般方法

製得脞化合物之氰乙化實例：

製備 β -乙氧基丙脞， $C_2H_5-O-CH_2-CH_2-CN$ 。

將25毫升2百分比氫氧化鈉水溶液及26克(33毫升)乙醇置於250毫升試劑瓶中，添加26.5克(33毫升)丙烯脞且以密合之軟木塞關閉瓶口。於搖動機中搖動形成之澄清均勻液體2小時。在前15分鐘期間，混合物溫度自 15° 升至 20° 且隨之逐漸降低至室溫；於約10分鐘後分離兩液體層。移除上層且添加少量之5百分比乙酸直至石蕊試紙呈中性；丟棄下層水層。以無水硫酸鎂乾燥、蒸餾並於 $172-174^\circ$ 收集 β -乙氧基丙脞。產量為32克。

β -正丙氧基丙脞， $C_3H_7-O-CH_2-CH_2-CN$ 。

將0.15克氫氧化鉀及33克(41毫升)無水正丙基醇導入150毫升長頸燒瓶中，緩緩溫熱至固體溶解，且隨之冷卻至室溫。夾住燒瓶頸部，裝置滴液漏斗、機械攪拌器及溫度計(適當地架於夾具中)。於攪拌下在2.5至30分鐘時間自滴液漏斗導入26.5克(33毫升)純丙烯脞(約每2秒1滴)。不使混合物溫度升高至 $35-45^\circ$ 以上；需要時，將反應燒瓶浸入冷水浴中。添加所有丙烯脞時，於沸水浴中在回流下加熱1小時；混合物變深色。收集、過濾並蒸餾。於 $187-189^\circ$

收集 β -正丙氧基丙腈。產量為38克。

β -二乙基胺基丙腈， $(C_2H_5)_2N-CH_2-CH_2-CN$

於250毫升裝置有回流冷凝器之圓底燒瓶中混合42.5克(60毫升)剛蒸餾之二乙基胺及26.5克(33毫升)純丙烯腈。於 50° 在水浴中加熱10小時及隨之於室溫放置2日。於水浴上餾除過量之二乙基胺，於減壓下自Claisen燒瓶蒸餾殘留物。於 $75-77^\circ/11\text{ mm}$ 收集 β -二乙基胺基丙腈。產量為54克。

β -二-正丁基胺基丙腈， $(C_4H_9)_2N-CH_2-CH_2-CN$

使用64.5克(85毫升)經再蒸餾二-正丁基胺及26.5克(33毫升)純丙烯腈如二乙基化合物般進行。於 50° 加熱且放置2日後，於減低壓力(空氣浴)下蒸餾整體產物；丟棄含有未改變之二-正丁基胺的低沸點部分，且於 $120-122^\circ/110\text{ mm}$ 收集 β -二-正丁基胺基丙腈。產量為55克。

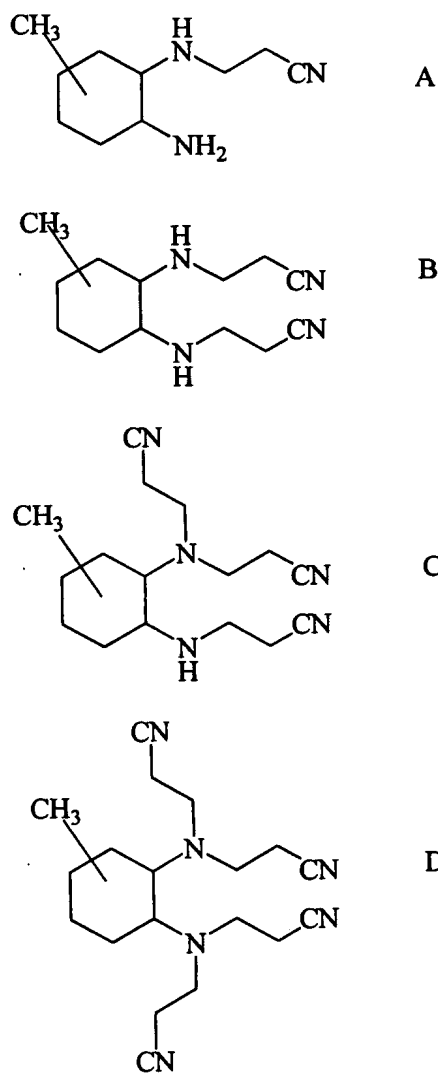
正丙基-2-氰基乙基丙二酸乙酯

將8.0克(10.0毫升)經再蒸餾丙烯腈添加至正丙基丙二酸乙酯(30.2克)及30百分比氫氧化鉀之甲醇溶液(4.0克)於第三丁基醇(100克)中之攪拌溶液中。添加期間反應混合物保持於 $30^\circ-35^\circ C$ 且另外攪拌3小時。以稀鹽酸(1:4)中和溶液，以水稀釋且以乙醚萃取。以無水硫酸鎂乾燥乙醚萃取液且餾除乙醚：殘留物(正丙基-2-氰基乙基丙二酸乙酯；

11克)於冰中冷卻時固化，且在自冰冷乙醇再結晶後於31°-32°熔化。

製備氰乙基化之化合物

氰乙基化二胺基環己烷係根據US 6,245,932製備，該案係以引用方式併入本文，氰乙基化甲基環己基胺係於水存在下輕易製備。



分析顯示單獨使用水作為催化促進劑時，幾乎未生成

展現二級胺氫反應且由結構 C 及 D 代表之化合物。

腈化合物與羥基胺反應形成醯胺肼化合物之實例如下

:

聚醯胺肼之製備及分析(參見美國專利 3,345,344)

80 重量份數分子量約 130,000 極細粉末形式(-300 目)之聚丙烯腈懸浮於 300 重量份數羥基胺硫酸鹽、140 重量份數氫氧化鈉及 2500 重量份數去離子水之溶液中。溶液之 pH 為 7.6。將混合物加熱至 90℃ 且保持該溫度 12 小時，所有時間皆處於劇烈攪拌下。將其冷卻至 35℃，濾出產物且以去離子水重複洗滌。樹脂在整個反應過程中保持不溶，但因化學及熱而稍微軟化。此導致其由極細粉末增長成 10 至 20 目之小型聚集物。產物重 130 克。產量 40 因為緊密結合之鹽而始終遠大於理論值。產物基本上為具有下列重複單元之聚醯胺肼。

羥基胺硫酸鹽及氫氧化鈉之混合物可使用等莫耳數之羥基胺游離鹼溶液取代。

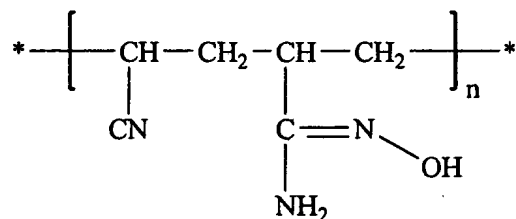


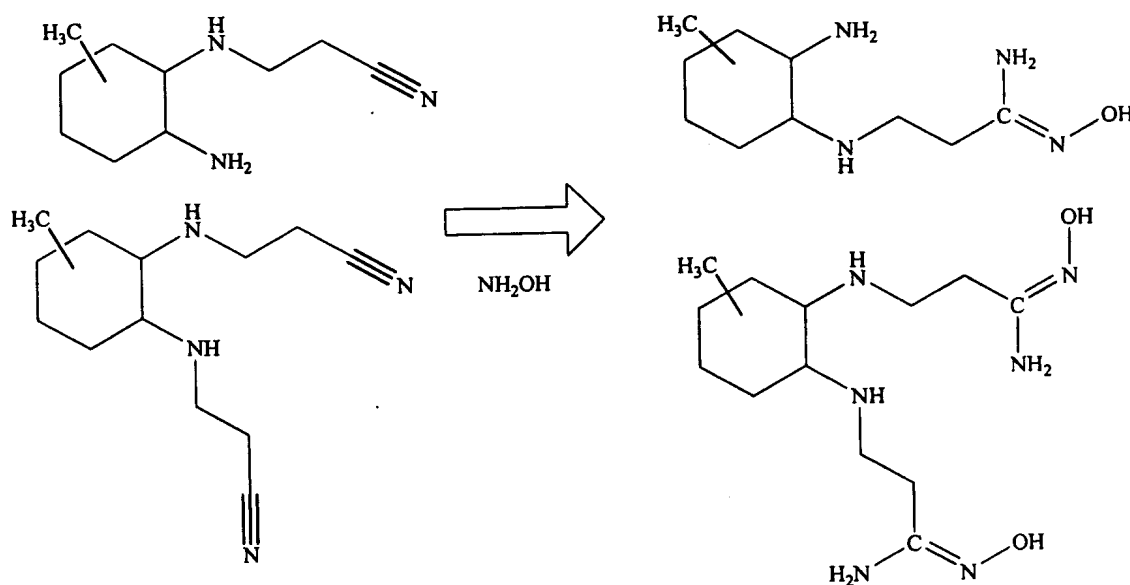
表 3 列出此產物分批藉眾所周知之 Dumas 及 Raschig 方法分析總氮及肼氮且觀察到下列值：

	百分比
總氮(Dumas方法)	22.1
脲氮 (Raschig方法)	6.95
醯胺脲氮(脲氮之兩倍量) (計算值)	13.9
腈氮(總氮醯胺脲氮間之差值) (計算值)	8.2

表3

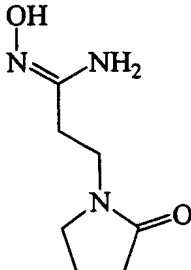
來自環脂族鄰位一級胺之氰乙化的反應產物之轉化(參見美國專利編號 6,245,932),

例如, 氰乙基化甲基環己基胺

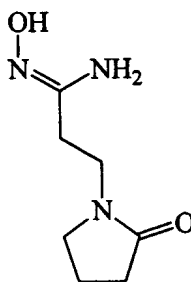


因為許多醯胺脲化合物類非市售品。醯胺脲鉗合性化合物亦可在摻合清洗調配物下於原位製備。

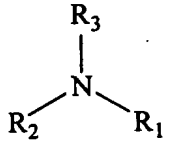
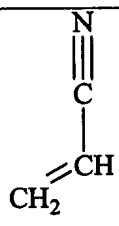
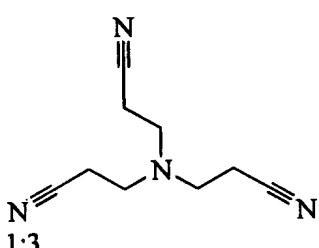
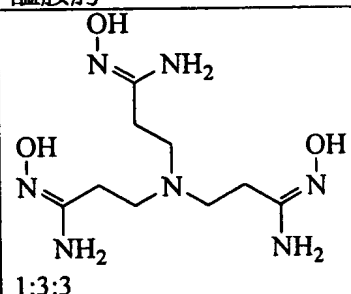
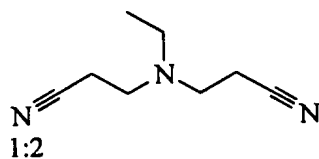
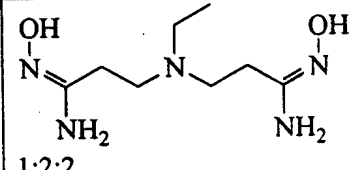
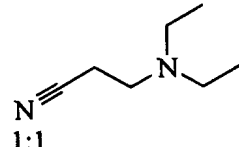
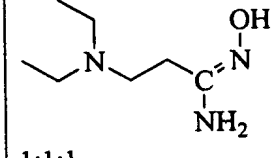
以下為可與本發明醯胺脲化合物一起使用之光阻剝除劑調配物：

		成份	MW	開始		步驟1後		步驟2後		結束		剝除劑組成
				莫耳	Wt	莫耳	Wt	莫耳	Wt	莫耳	Wt	
步驟1	胺	2-吡咯啉酮	85.11	1.00	85.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0%
	腈	丙烯腈	53.00	1.00	53.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0%
	金屬離子游離鹼	TMAH	91.00	0.05	4.55	0.05	4.55	0.05	4.55	0.05	4.55	2%
		水	18.00	0.76	13.65	0.76	13.65	0.76	13.70	0.76	13.68	6%
	氰乙基化之化合物		137.10	0.00	0.00	1.00	137.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0%
步驟2	氧化性/還原性化合物	羥基胺	31.00	1.00	31.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0%
	水	水	18.00	1.72	31.00	0.00	0.00	1.72	31.00	1.72	31.00	14%
	醯胺肪	醯胺肪	170.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.00	170.00	1.00	170.00	78%
											219.20	100%

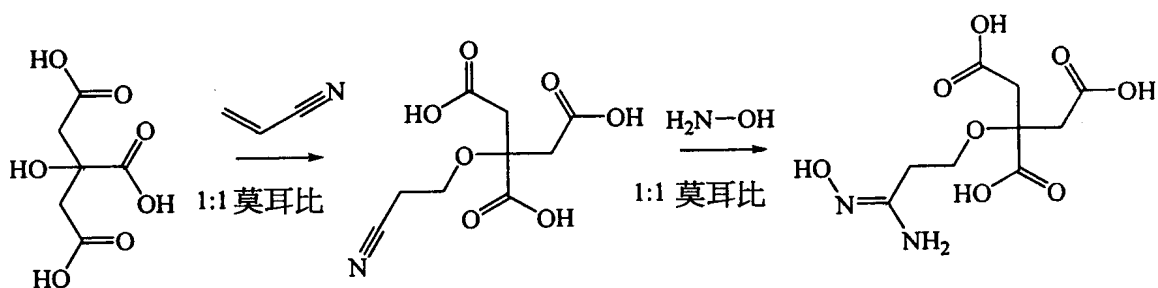
剝離組成物

	成份	剝除劑組成
金屬離子游離鹼	TMAH	2%
水	水	20%
醯胺肪		78%
		100%

自氮衍生之醯胺肟的實例

					$\text{H}_2\text{N}-\text{OH}$
R1	R2	R3	腈	醯胺肟	
-H	-H	-H	 1:3	 1:3:3	
CH ₃ CH ₂	H	H	 1:2	 1:2:2	
CH ₃ CH ₂	CH ₃ CH ₂	H	 1:1	 1:1:1	

自檸檬酸衍生之醯胺肟

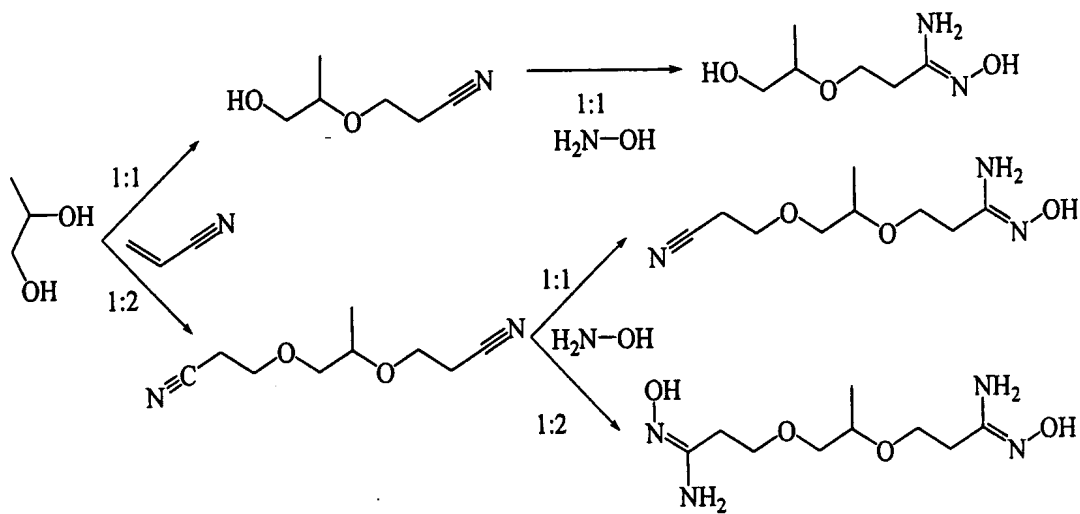


反應物	
CA:AN:HA 1:1:1	
CA:AN:HA 1:1:1	
CA:AN:HA 1:1:1	
CA:AN:HA 1:1:1	

自乳酸衍生之醯胺脲

 乳酸		醯胺脲化合物類	
-			
		1:1:1	1:1:2

自丙二醇衍生之醯胺肟

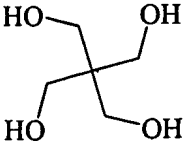
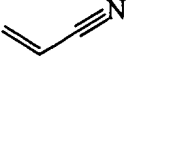
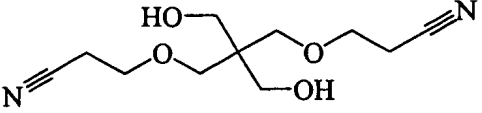
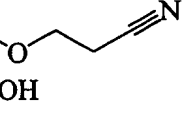
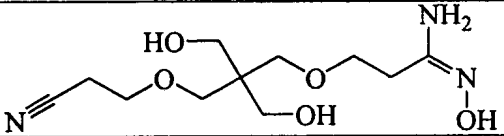
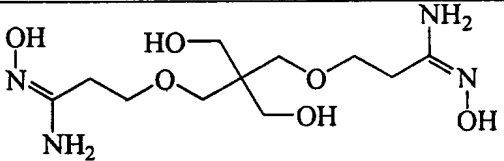


醯胺肟化合物類			
反應物	PG:AN:HA 1:1:1	PG:AN:HA 1:2:1	PG:AN:HA 1:2:2

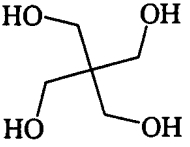
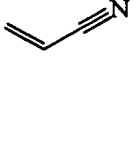
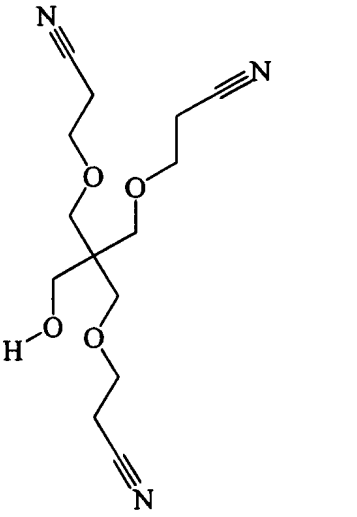

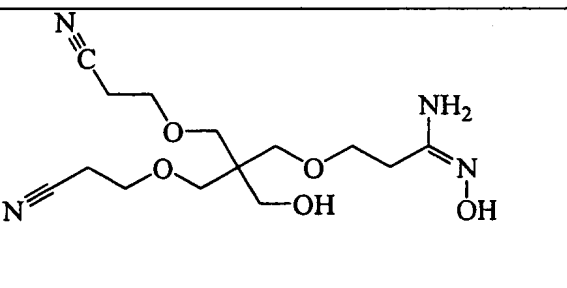
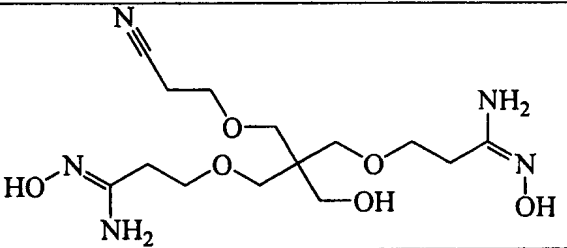
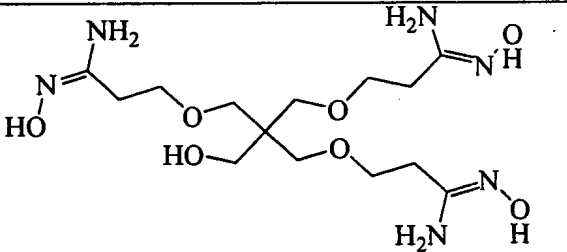
自異戊四醇 - DS1 衍生之醯胺肟

		H ₂ N-OH	醯胺肟化合物類
	1:1	1	

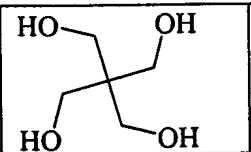
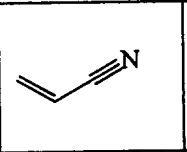
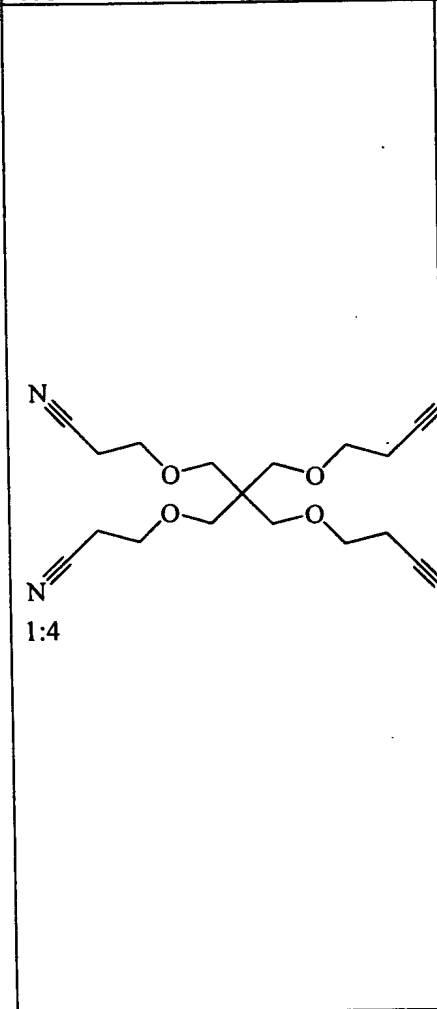
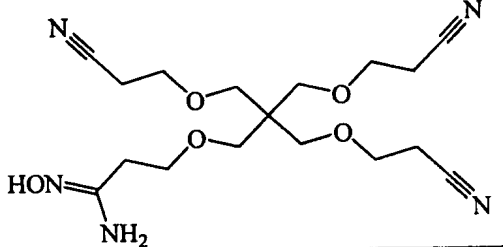
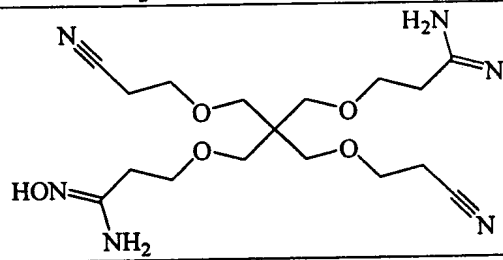
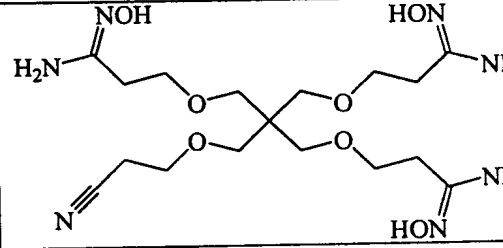
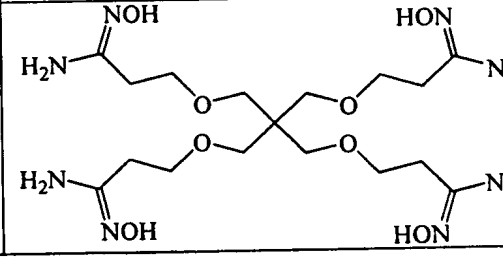
自異戊四醇 - DS2 衍生之醯胺脲

		H_2N-O	醯胺脲化合物類
 1:2		1	
		2	

自異戊四醇 - DS3 衍生之醯胺脲

		H_2N-OH	醯胺脲化合物類
 1:3		1	
		2	
		3	

自異戊四醇 - DS4 衍生之 醯胺脲

		H_2N-OH	醯胺脲化合物類
 <p>1:4</p>	1		
	2		
	3		
	4		

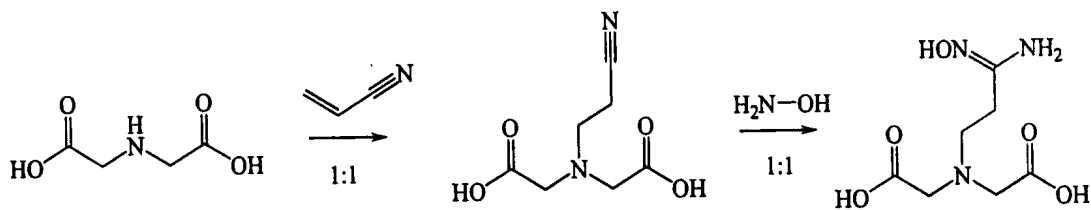
α -經取代乙酸

R	
-CH ₃	乙酸
-CH ₂ OH	乙醇酸
-CH ₂ NH ₂	甘胺酸
-CHO	乙醛酸

		H ₂ N-OH		
R		1	2	3
-CH ₃				
-CH ₂ OH				
-CH ₂ NH ₂				

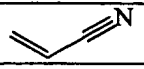
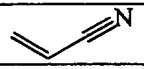

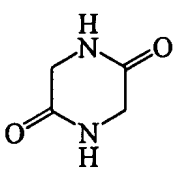
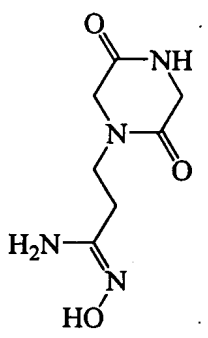
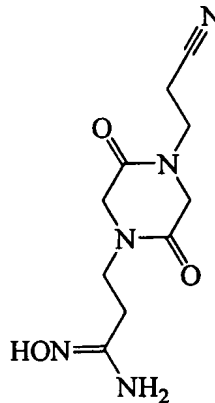
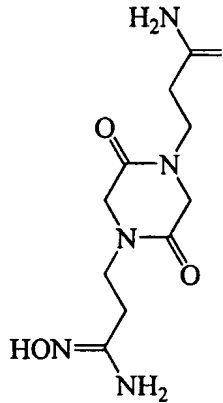
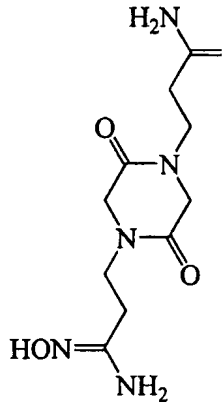
-CH ₂ NH ₂				
-CHO				

自亞胺二乙酸衍生之醯胺脞

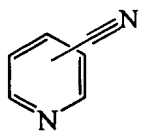
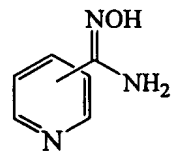
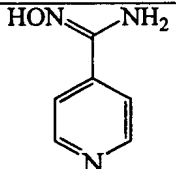


反應物		H ₂ N-OH		H ₂ N-OH		H ₂ N-OH
1	1	1	1	2	1	3

自 2,5-哌嗪二酮衍生之醯胺肟

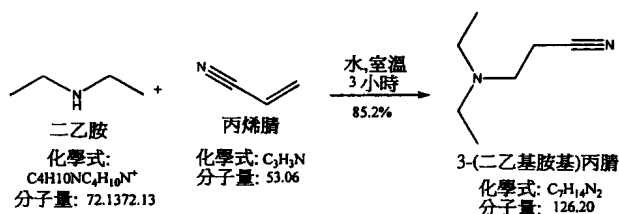
反應物		H ₂ N-OH		H ₂ N-OH		H ₂ N-OH
1	1	1	2	1	2	2
						

自 氰基吡啶衍生之醯胺肟

反應物	H ₂ N-OH	1594-57-6
		
2,3或4-氰基吡啶	2,3或4-醯胺肟吡啶	4-醯胺肟-吡啶

製造醯胺肟化合物類之臍前驅物的反應

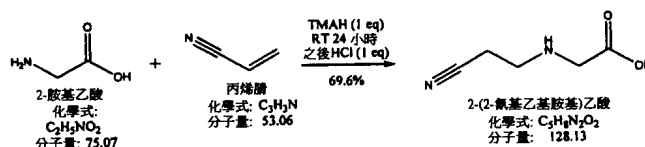
二乙基胺辛 (diethylaminexine) 之 氰乙化



二乙基胺 (1克, 13.67毫莫耳) 及 丙烯腈 (0.798克, 15毫莫耳, 1.1當量) 於水 (10厘米³) 中之溶液於室溫攪拌 3 小時, 之後混合物以二氯甲烷萃取 (2×50厘米³)。有機萃取液

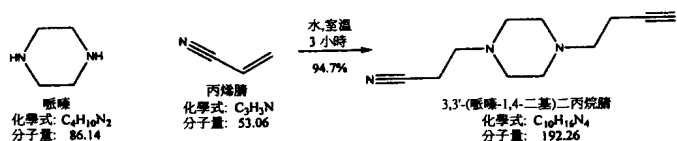
於減壓下蒸發，產生純氰乙基化之化合物 3-(二乙基胺基)丙烷腈 (1.47克，85.2%) 的油狀物。

甘胺酸之單氰乙化



甘胺酸 (5克，67毫莫耳) 懸浮於水 (10厘米³) 中且緩緩添加 TMAH (於水中 25%，24.3克，67毫莫耳)，以冰浴將溫度保持於 <30°C。混合物隨之冷卻至 10°C 且添加丙烯腈 (3.89克，73毫莫耳)。混合物攪拌隔夜，且使之緩緩溫至室溫。混合物隨之以 HCl 中和 (6M, 11.1厘米³)，濃縮成 15厘米³ 且以 EtOH 稀釋至 100厘米³。過濾收集沉澱之固體，溶解於熱水中 (6厘米³) 且以 EtOH 再沉澱 (13厘米³)，產生 2-(2-氰基乙基胺基)乙酸 (5.94克，69.6%) 之白色固體，mp 192°C (點燃 mp 190-191°C)。

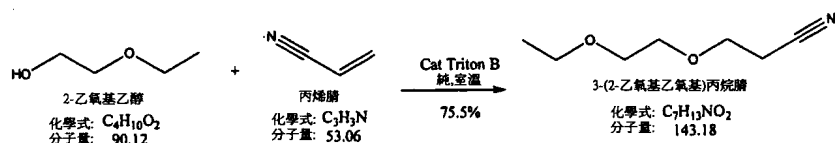
哌嗪辛 (piperatinexine) 之氰乙化



哌嗪 (1克，11.6毫莫耳) 及 丙烯腈 (1.6克，30.16毫莫耳)

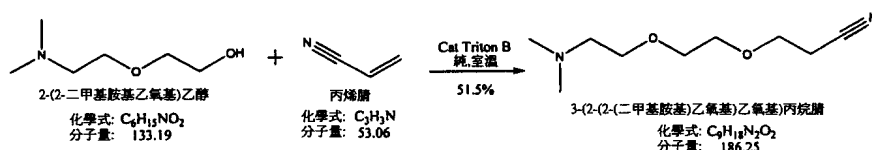
， 2.6當量)於水(10厘米³)中之溶液於室溫攪拌5小時，之後混合物以二氯甲烷萃取(2×50厘米³)。有機萃取液於減壓下蒸發，產生純雙重氰乙基化之化合物 3,3'-(哌嗪-1,4-二基)二丙烷腈(2.14克，94.7%)之白色固體，mp 66-67°C。

2-乙氧基乙醇之氰乙化



於 2-乙氧基乙醇(1克，11.1毫莫耳)及 Triton B (於 MeOH 中 40%，0.138克，0.33毫莫耳)之經冰水冷卻之混合物中添加丙烯腈(0.618克，11.6毫莫耳)且混合物於室溫攪拌 24 小時。隨之以 0.1 M HCl 中和(3.3厘米³)且以 CH₂Cl₂ 萃取(2×10厘米³)。萃取液於減壓下濃縮且殘留物進行 Kugelrohr 蒸餾，產生產物 3-(2-乙氧基乙氧基)丙烷腈(1.20克，75.5%)之無色油，bp 100-130°C/20托耳。

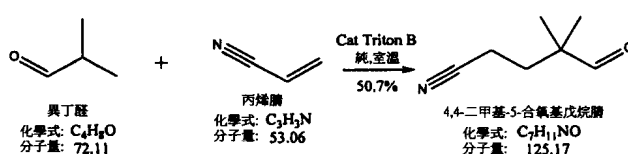
2-(2-二甲基胺基乙氧基)乙醇之氰乙化



於 2-(2-二甲基胺基乙氧基)乙醇(1克，7.5毫莫耳)及

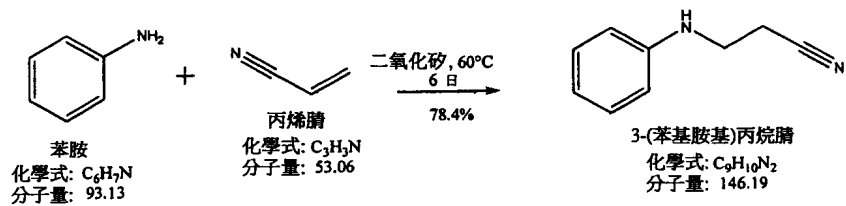
Triton B (於 MeOH 中 40%，0.094 克，0.225 毫莫耳) 之經冰水冷卻之混合物中添加丙烯腈 (0.418 克，7.9 毫莫耳) 且混合物於室溫攪拌 24 小時。隨之以 0.1 M HCl 中和 (2.3 厘米³) 且以 CH₂Cl₂ 萃取 (2×10 厘米³)。萃取液於減壓下濃縮且殘留物藉管柱層析純化 (二氧化矽，Et₂O，10% CH₂Cl₂，0-10% EtOH)，產生 3-(2-(2-(二甲基胺基)乙氧基)乙氧基)丙烷腈之油。

異丁醛之氰乙化



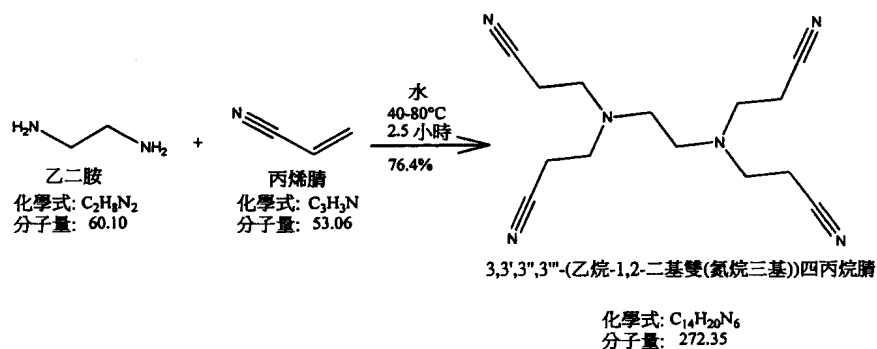
異丁醛 (1 克，13.9 毫莫耳) 及丙烯腈 (0.81 克，15 毫莫耳) 充分混合且以冰浴冷卻。添加 Triton B (於 MeOH 中 40%，0.58 克，1.4 毫莫耳)。混合物於室溫攪拌隔夜。隨之以 0.1 M HCl 中和 (14 厘米³) 且以 CH₂Cl₂ 萃取 (100 厘米³)。萃取液於減壓下濃縮且殘留物進行 Kugelrohr 蒸餾，產生產物 4,4-二甲基-5-合氧基戊烷腈 (0.8 克，50.7%) 的油狀物，bp 125-130°C/20 托耳。

苯胺之氰乙化



藉由於真空中加熱至 100°C 以上且隨之於氮下冷卻至室溫而將二氧化矽活化。在經活化二氧化矽 (10克) 上吸收苯胺 (1.86克, 20毫莫耳) 及丙烯腈 (2.65克, 50毫莫耳) 且緊緊蓋上燒瓶。內容物隨後於 60°C 以磁性攪拌器攪拌 6 日。之後, 混合物冷卻至室溫且以 MeOH 萃取。將萃取液蒸乾且殘留物於高度真空下進行 Kugelrohr 蒸餾, 產生產物 3-(苯基胺基)丙烷腈 (2.29克, 78.4%) 的油狀物, 其於放置時結晶; bp $120-150^{\circ}\text{C}/1-2$ 托耳 (lit bp $120^{\circ}\text{C}/1$ 托耳)、mp $50.5-52.5^{\circ}\text{C}$ 。

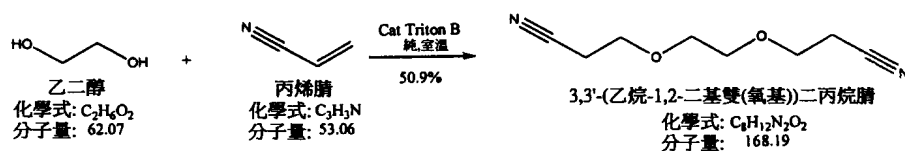
乙二胺之氰乙化



於 40°C 下以 30 分鐘將丙烯腈 (110克, 137 厘米³, 2.08 莫耳) 添加至乙二胺 (25克, 27.8 厘米³, 0.416 莫耳) 及水 (294 厘米³) 的劇烈攪拌混合物中。添加期間, 需以 25°C 水

浴冷卻混合物，以使溫度保持於 40℃。混合物隨後於 40℃ 攪拌額外 2 小時且於 80℃ 2 小時。蒸除過量丙烯腈及一半之水，殘留物在冷卻至室溫時產生白色固體，其自 MeOH-水 (9 : 1) 再結晶，產生純產物 3,3',3'',3'''-(乙烷-1,2-二基雙(氮烷三基))四丙烷腈 (86.6 克，76.4%) 之白色結晶，mp 63-65℃。

乙二醇之氰乙化

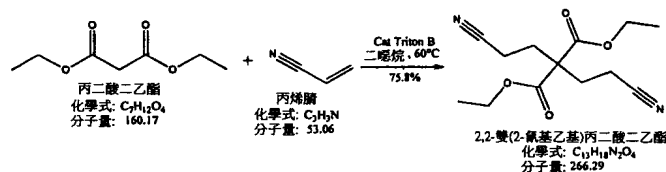


小規模：乙二醇 (1 克，16.1 毫莫耳) 與 Triton B (於 MeOH 中 40%，0.22 克，0.53 毫莫耳) 混合且於冰浴中冷卻，在此同時添加丙烯腈 (1.71 克，32.2 毫莫耳)。混合物於室溫攪拌 60 小時，之後以 0.1 M HCl 中和 (0.6 厘米³) 且以 CH₂Cl₂ 萃取 (80 厘米³)。萃取液於減壓下濃縮且殘留物進行 Kugelrohr 蒸餾，產生 3,3'-(乙烷-1,2-二基雙(氧基))二丙烷腈 (1.08 克，39.9%) 之淺色油，bp 150-170℃/20 托耳。

大規模：乙二醇 (32.9 克，0.53 莫耳) 與 Triton B (於 MeOH 中 40%，2.22 克，5.3 毫莫耳) 混合且於冰浴中冷卻，在此同時添加丙烯腈 (76.2 克，1.44 莫耳)。混合物緩緩溫至室溫且攪拌 60 小時，之後以 0.1 M HCl 中和 (50 厘米³) 且以 CH₂Cl₂ 萃取 (300 厘米³)。萃取液通經二氧化矽柱塞三次

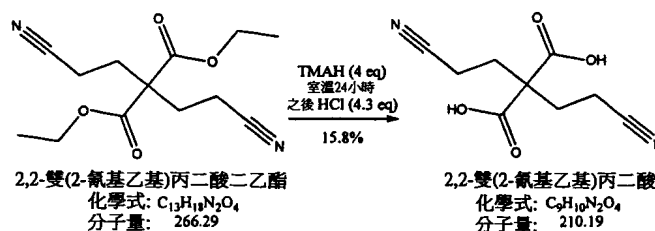
，以減輕棕色，產生 86 克 (最大產量) 產物之琥珀色油， ^1H -NMR 測純，含 10 克水 (總重 96 克，水量藉 ^1H NMR 積分大小計算)。

丙二酸二乙酯之氰乙化



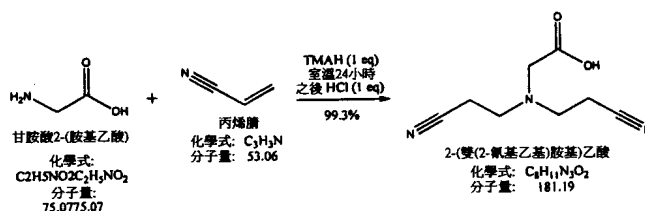
丙二酸二乙酯 (1 克，6.2 毫莫耳) 及 Triton B (於 MeOH 中 40%，0.13 克，0.31 毫莫耳) 於二噁烷 (1.2 厘米^3) 中之溶液中逐滴添加丙烯腈 (0.658 克，12.4 毫莫耳) 且混合物於 60°C 攪拌隔夜。混合物隨之冷卻至室溫且以 0.1 M HCl 中和 (3 厘米^3) 並倒至冰水中 (10 厘米^3)。結晶於 30 分鐘期間沉澱。過濾收集此等物質且自 EtOH 再結晶 (於冷凍器中冷卻後濾出)，產生 2,2-雙(2-氰基乙基)丙二酸二乙酯 (1.25 克，75.8%) 之白色固體，mp $62.2\text{--}63.5^\circ\text{C}$ 。

2,2-雙(2-氰基乙基)丙二酸二乙酯之水解



於室溫將 2,2-雙(2-氰基乙基)丙二酸二乙酯(2克, 7.51 毫莫耳)添加至 TMAH (於水中 25%, 10.95克, 30.04 毫莫耳)。混合物攪拌 24 小時, 隨之冷卻至 0°C。添加 12M HCl (2.69 厘米³, 32.1 毫莫耳)及冰(3克)之混合物, 混合物以 CH₂Cl₂ 萃取(5×50 厘米³)。萃取液於真空下蒸發, 產生 2,2-雙(2-氰基乙基)丙二酸(0.25克, 15.8%)之無色極黏稠油(點燃分解 158°C)。

甘胺酸產生 2-(雙(2-氰基乙基)胺基)乙酸之二氰乙化

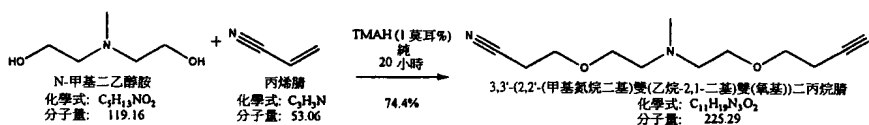


甘胺酸(5克, 67 毫莫耳)懸浮於水(10 厘米³)中且緩緩添加 TMAH (於水中 25%, 24.3 克, 67 毫莫耳), 以冰浴將溫度保持於 <30°C。混合物隨之冷卻至 10°C 且添加丙烯腈(7.78 克, 146 毫莫耳)。混合物攪拌隔夜, 且使之緩緩溫至室溫。隨後使用回流冷凝器於 50°C 加熱 2 小時。以冰冷卻之後, 混合物以 HCl 中和(6M, 11.1 厘米³)且濃縮成黏稠油。此物溶解於丙酮(100 厘米³)且濾除 NMe₄Cl。濾液於減壓下濃縮, 產生油, 其再以丙酮(100 厘米³)處理一次且濾除更多 NMe₄Cl。濾液濃縮產生 2-(雙(2-氰基乙基)胺基)乙酸(11.99 克, 99.3%)之無色黏稠油, 其於室溫結晶一週, 產

生固體產物，mp 73°C (點燃 mp 77.8-78.8°C。雙重 ^{13}C 信號指出於 CDCl_3 溶液中部分兩性離子形式。

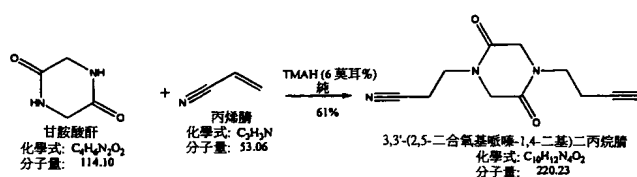
當文獻方法中使用 NaOH 時，所形成之 NaCl 較易去除，而僅需一次丙酮處理。

N -甲基二乙醇胺產生 3,3'-(2,2'-(甲基氮烷二基)雙(乙烷-2,1-二基)雙(氧基))二丙烷腈之二氰乙化



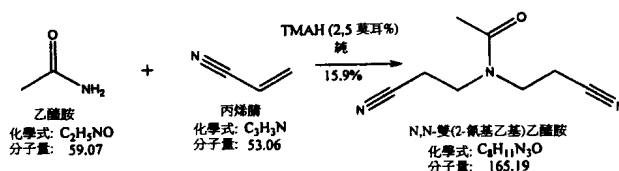
N -甲基二乙醇胺 (2 克，17 毫莫耳) 及 丙烯腈 (2.33 克，42 毫莫耳) 之冷卻攪拌混合物中添加 TMAH (於水中 25%，0.25 厘米³，0.254 克，7 毫莫耳)。混合物隨之攪拌隔夜，且使之緩緩溫至室溫。隨之使用 Et_2O 及 CH_2Cl_2 之混合物 (1 : 1，250 厘米³) 經二氧化矽過濾，濾液於減壓下蒸發，產生 3,3'-(2,2'-(甲基氮烷二基)雙(乙烷-2,1-二基)雙(氧基))二丙烷腈 (2.85 克，74.4%) 之無色油。

甘胺酸酐之二氰乙化



甘胺酸酐 (2 克, 17.5 毫莫耳) 於 0°C 與 丙烯腈 (2.015 克, 38 毫莫耳) 混合, 添加 TMAH (於水中 25%, 0.1 厘米³, 0.1 克, 2.7 毫莫耳)。混合物隨之攪拌隔夜, 使之緩緩溫至室溫。所形成之固體自 EtOH 再結晶, 產生 3,3'-(2,5-二合氧基哌嗪-1,4-二基)二丙烷腈 (2.35 克, 61%) 之白色固體, mp 171-173°C (點燃 mp 166°C)。

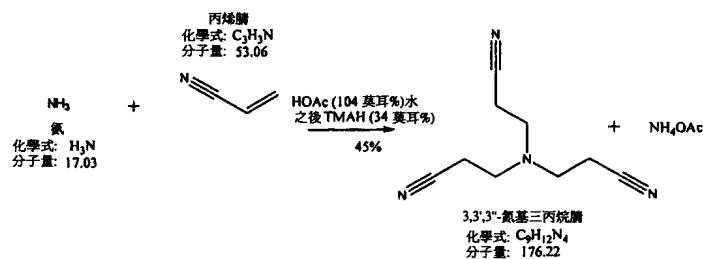
乙醯胺之 *N,N*-二氰乙化



乙醯胺 (2 克, 33.9 毫莫耳) 於 0°C 與 丙烯腈 (2.26 克, 42.7 毫莫耳) 混合, 添加 TMAH (於水中 25%, 0.06 厘米³, 0.06 克, 1.7 毫莫耳)。混合物隨之攪拌隔夜, 使之緩緩溫至室溫。混合物借助 Et₂O/CH₂Cl₂ (200 厘米³) 經二氧化矽墊過濾且濾液於減壓下濃縮。產物於 Kugelrohr 中旋轉在 150°C/2 mmHg 加熱, 以移除副產物, 產生 *N,N*-雙(2-氰基乙基)乙醯胺 (0.89 克, 15.9%) 之黏稠油。

醯胺中之 *N*-取代基因為醯胺旋轉而非等效。

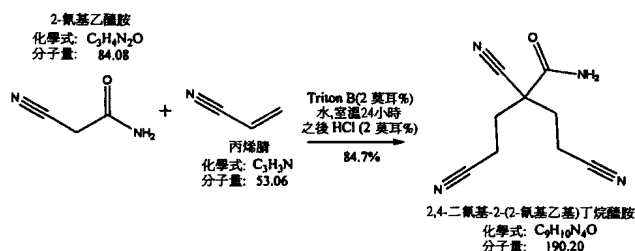
氨之三氰乙化



氨 (aq 35%, 4.29, 88 毫莫耳) 逐滴添加至於水 (9.75 厘米³) 中之冰冷 AcOH (5.5 克, 91.6 毫莫耳) 中, 接著丙烯腈 (4.65 克, 87.6 莫耳)。混合物於回流下攪拌 3 日, 之後以冰冷卻, 添加水性 TMAH (於水中 25%, 10.94 克, 30 毫莫耳)。混合物保持以冰冷卻歷經 1 小時。過濾收集所形成之結晶且以水洗滌。產物於高度真空中乾燥, 產生 3,3',3''-氮基三丙烷腈 (2.36 克, 45.8%) 之白色固體, mp 59-61°C (點燃 mp 59°C)。

使用 NaOH 中和反應時 (文獻方法), 產率更高, 54.4%。

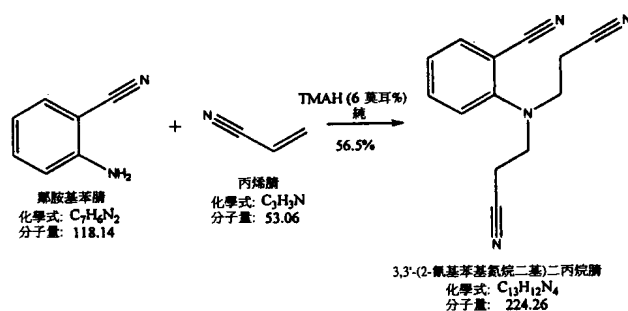
氰基乙醯胺之二氰乙化



氰基乙醯胺 (2.52 克, 29.7 毫莫耳) 及 Triton B (於 MeOH 中 40%, 0.3 克, 0.7 毫莫耳) 於水 (5 厘米³) 中之攪拌混合物於冷卻下以 30 分鐘添加丙烯腈 (3.18 克, 59.9 毫莫耳)。混

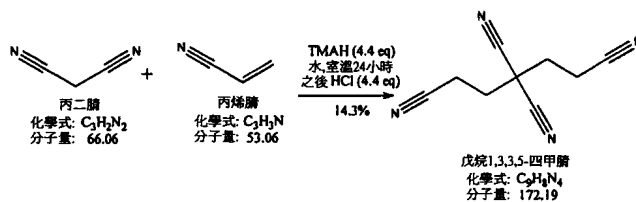
合物隨之於室溫攪拌30分鐘且隨之放置1小時。添加EtOH (20克)及1M HCl (0.7厘米³)，且混合物加熱直至所有固體溶解。冷卻至室溫產生結晶，其經過濾收集且自EtOH再結晶，產生2,4-二氰基-2-(2-氰基乙基)丁烷醯胺(4.8克，84.7%)之淺黃色固體，mp 118-120°C (點燃 mp 118°C)。

鄰胺基苯腈之N,N-二氰乙化



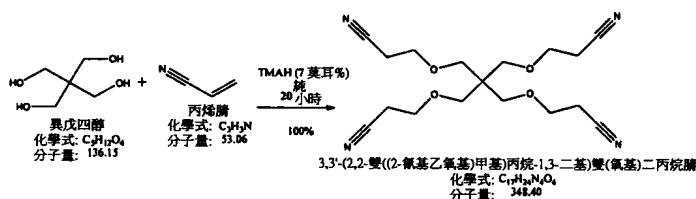
鄰胺基苯腈(2克，16.9毫莫耳)於0°C與丙烯腈(2.015克，38毫莫耳)混合，添加TMAH(於水中25%，0.1厘米³，0.1克，2.7毫莫耳)。混合物隨之攪拌隔夜，使之緩緩溫至室溫。產物溶解於CH₂Cl₂且使用Et₂O及CH₂Cl₂混合物(1:1，250厘米³)經二氧化矽過濾。將濾液蒸乾，固體產物自EtOH再結晶(5厘米³)，產生3,3'-(2-氰基苯基氮烷二基)二丙烷腈(2.14克，56.5%)之灰白色固體，mp 79-82°C。

丙二腈之二氰乙化



丙二腈 (5 克, 75.7 毫莫耳) 溶解於二噁烷 (10 厘米³), 接著三甲基苄基氫氧化銨 (Triton B, 於 MeOH 中 40%, 1.38 克, 3.3 毫莫耳)。將混合物冷卻, 此同時添加丙烯腈 (8.3 克, 156 毫莫耳)。混合物攪拌隔夜, 使之緩緩溫至室溫。隨之以 HCl 中和 (1 M, 3.3 厘米³) 且倒入冰水內。混合物以 CH_2Cl_2 萃取 (200 厘米³) 且萃取液於減壓下蒸發。產物藉管柱層析純化 (二氧化矽, 1:1 EtOAc-石油) 接著再結晶, 產生戊烷 1,3,3,5-四甲腈 (1.86 克, 14.3%), mp 90-92°C (點燃 mp 92°C)。

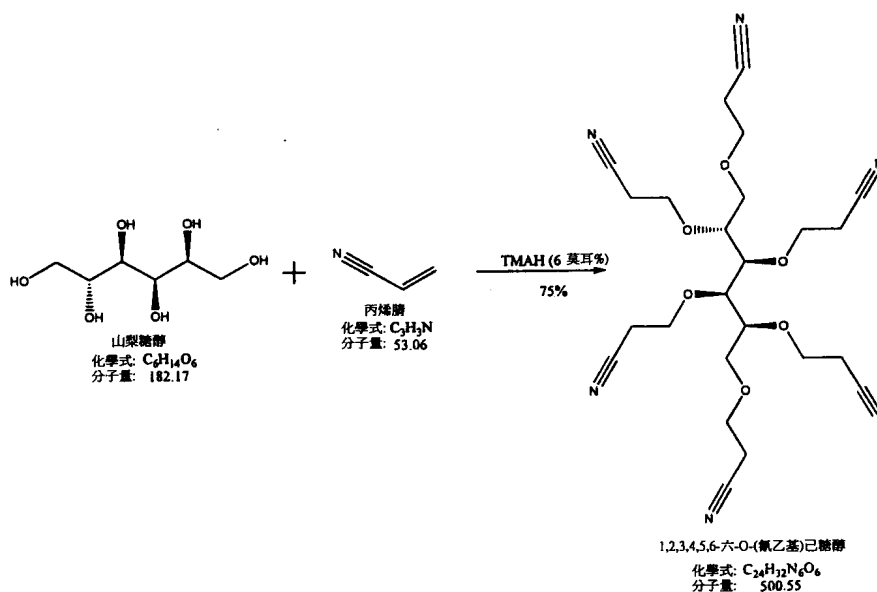
異戊四醇之四氰乙化



異戊四醇 (2 克, 14.7 毫莫耳) 與丙烯腈 (5 厘米³, 4.03 克, 76 毫莫耳) 混合且將混合物於冰浴中冷卻, 此同時添加氫氧化四甲基銨 (=TMAH, 於水中 25%, 0.25 厘米³, 0.254 克, 7 毫莫耳)。混合物隨之於室溫攪拌 20 小時。反應時間後, 混合物使用 Et_2O 及 CH_2Cl_2 混合物 (1:1, 250 厘米³) 經二

氧化矽過濾，濾液於減壓下蒸發，產生 3,3'-(2,2-雙((2-氰基乙氧基)甲基)丙烷-1,3-二基)雙(氧基)二丙烷腈 (5.12 克，100%) 之無色油。

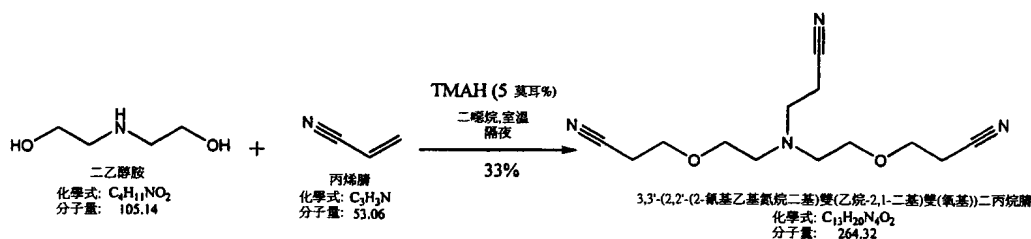
山梨糖醇之六氰乙化



山梨糖醇 (2 克，11 毫莫耳) 與 丙烯腈 (7 厘米³，5.64 克，106 毫莫耳) 混合且將混合物於冰浴中冷卻，此同時添加 氫氧化四甲基銨 (=TMAH，於水中 25%，0.25 厘米³，0.254 克，7 毫莫耳)。混合物隨之於室溫攪拌 48 小時，在 24 小時後添加另一份 0.25 厘米³ 之 TMAH。反應時間後，混合物 Et₂O 及 CH₂Cl₂ 混合物 (1 : 1，250 厘米³) 經 二氧化矽 過濾使用，且濾液於減壓下蒸發，產生 完全 氰乙基化 產物 (4.12 克，75%) 之無色油。

二乙醇胺 產生 3,3'-(2,2'-(2-氰基乙基氮烷二基)雙(乙烷-

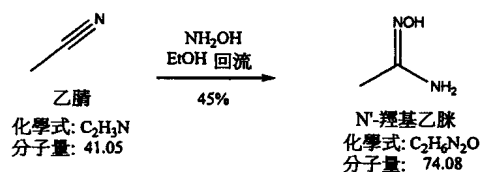
2,1-二基)雙(氧基))二丙烷脞之三氰乙化



二乙醇胺 (2 克, 19 毫莫耳) 及 TMAH (於水中 25%, 0.34 厘米³, 0.35 克, 9.5 毫莫耳) 於二噁烷 (5 厘米³) 中之冰冷攪拌溶液逐滴添加丙烯腈 (3.53 克, 66.1 毫莫耳)。混合物隨之攪拌隔夜, 且使之溫至室溫。添加更多丙烯腈 (1.51 克, 28 毫莫耳) 及 TMAH (0.25 厘米³, 7 毫莫耳) 且持續攪拌額外 24 h。粗製混合物經二氧化矽墊過濾 (Et₂O/CH₂Cl₂ 作為溶離劑) 並蒸發以移除二噁烷。殘留物藉管柱層析純化 (二氧化矽, Et₂O 以移除雜質, 接著 EtOAc 以溶離產物), 產生 3,3'-(2,2'-(2-氰基乙基氮烷二基)雙(乙烷-2,1-二基)雙(氧基))二丙烷脞 (1.67 克, 33%) 的油狀物。

製造醯胺脞化合物類之反應

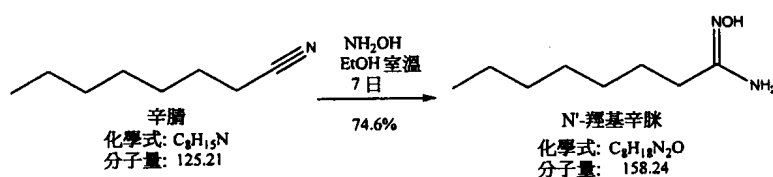
乙腈產生 N'-羥基乙脞之反應



乙腈 (0.78 克, 19 毫莫耳) 及羥基胺 (於水中 50%, 4.65

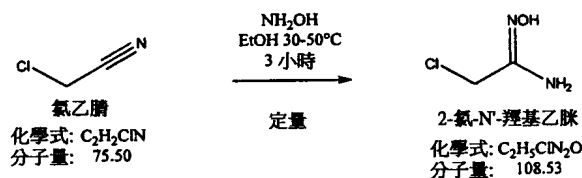
厘米³，5.02克，76毫莫耳，4當量)於EtOH(100厘米³)中之溶液於回流下攪拌1小時，之後於減壓下移除溶劑且殘留物自iPrOH再結晶，產生產物N'-羥基乙脒(0.63克，45%)之固體，mp 134.5-136.5℃。

辛腈產生N'-羥基辛脒之反應



辛腈(1克，7.99毫莫耳)及羥基胺(於水中50%，0.74厘米³，0.79克，12毫莫耳，1.5當量)於EtOH(1厘米³)中於室溫攪拌7日。隨之添加水(10厘米³)。此導致結晶沉澱，過濾收集此等物質且於高度真空線中乾燥，產生產物N'-羥基辛脒(0.94克，74.6%)之白色固體，mp 73-75℃。

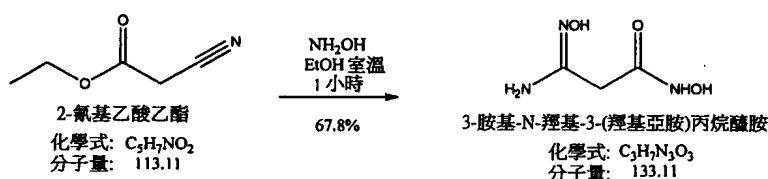
氯乙腈產生2-氯-N'-羥基乙脒之反應



氯乙腈(1克，13毫莫耳)及羥基胺(於水中50%，0.89厘米³，0.96克，14.6毫莫耳，1.1當量)於EtOH(1厘米³)中於

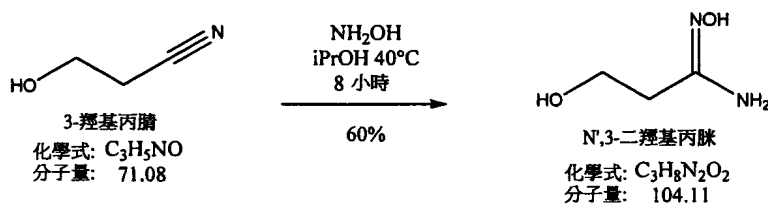
30至50℃攪拌30分鐘。混合物隨之以Et₂O萃取(3×50厘米³)。萃取液於減壓下蒸發，產生產物2-氯-N'-羥基乙脒(0.81克，57.4%)之黃色固體，mp 79-80℃。

2-氰基乙酸乙酯產生3-胺基-N-羥基-3-(羥基亞胺)丙烷醯胺之反應



使氰基乙酸乙酯(1克，8.84毫莫耳)及羥基胺(於水中50%，1.19厘米³，1.29克，19.4毫莫耳，2.2當量)於EtOH(1厘米³)中於室溫在隨意迴旋下放置1小時。所形成之結晶過濾收集且於高度真空線中乾燥，產生無色固體，3-胺基-N-羥基-3-(羥基亞胺)丙烷醯胺，mp 158℃(分解)(點燃mp 150℃)。

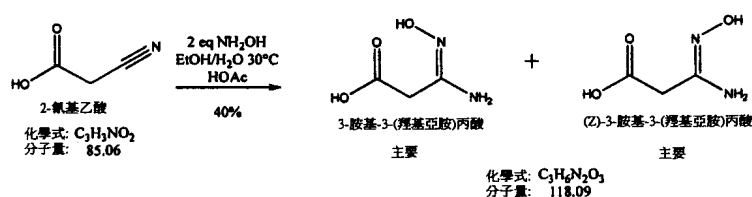
3-羥基丙腈產生N',3-二羥基丙脒之反應



3-羥基丙腈及羥基胺之等莫耳混合物於攪拌下加熱至

40 °C 歷經 8 小時。使溶液放置隔夜產生稍為灰白色之細沉澱物。濾出沉澱之固體且以 *i*PrOH 洗滌，乾燥成純的白色細結晶固體 *N'*,3-二羥基丙脒 mp 94 °C。

2-氰基乙酸產生 3-胺基-3-(羥基亞胺)丙酸異構物之反應

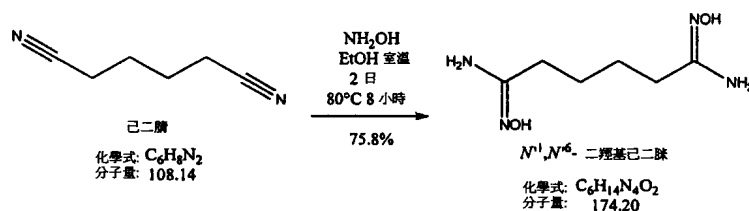


2-氰基乙酸 (1 克，11.8 毫莫耳) 溶解於 EtOH (10 厘米³) 且添加羥基胺 (於水中 50%，0.79 厘米³，0.85 克，12.9 毫莫耳，1.1 當量)。混合物於 40 °C 溫熱 30 分鐘，濾出所形成之結晶 (氰酸乙酸羥基銨) 且溶解於水 (5 厘米³)。添加額外羥基胺 (於水中 50%，0.79 厘米³，0.85 克，12.9 毫莫耳，1.1 當量) 且混合物於室溫攪拌隔夜。添加乙酸 (3 厘米³) 且混合物放置數小時。濾出沉澱之固體且於高度真空線中乾燥，產生產物 3-胺基-3-(羥基亞胺)丙酸 (0.56 克，40%) 之白色固體，mp 136.5 °C (點燃 144 °C) 之兩異構物。

產物使用 FTIR 及 NMR 特性分析如下： ν max (KBr)/cm⁻¹ 3500-3000 (br)、3188, 2764, 1691, 1551, 1395, 1356, 1265 及 1076； δ H (300 MHz；DMSO-d₆；Me₄Si) 10.0-9.0 (br, NOH 及 COOH)、5.47 (2 H, br s, NH₂) 及 2.93 (2 H, s, CH₂)； δ C (75 MHz；DMSO-d₆；Me₄Si) 170.5 (COOH 次要異構物)，170.2 (COOH 主要異構物)，

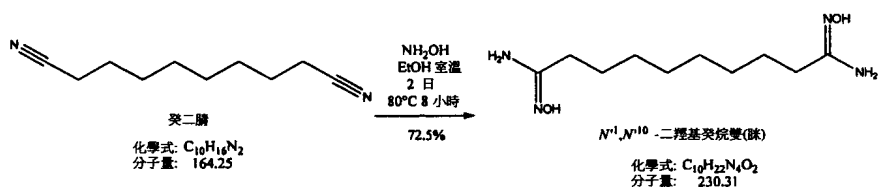
152.8 (C(NO₂)NH₂主要異構物) 148.0 (C(NO₂)NH₂次要異構物), 37.0 (CH₂次要異構物)及 34.8 (CH₂主要異構物)。

己二腈產生 N'¹,N'⁶-二羥基己二脒之反應



己二腈 (1 克, 9 毫莫耳) 及 羥基胺 (於水中 50%, 1.24 厘米³, 1.34 克, 20 毫莫耳, 2.2 當量) 於 EtOH (10 厘米³) 中在室溫攪拌 2 日且隨之於 80°C 歷經 8 小時。使混合物冷卻, 過濾收集沉澱之結晶且於高度真空線中乾燥, 產生產物 N'¹,N'⁶-二羥基己二脒 (1.19 克, 75.8%) 之白色固體, mp 160.5 (分解) (點燃分解 168-170°C)。

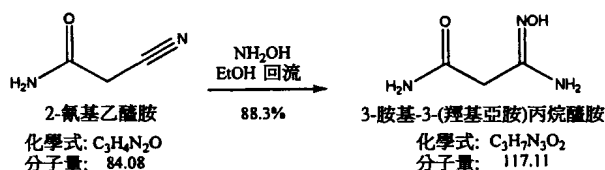
癸二腈產生 N'¹,N'¹⁰-二羥基癸烷雙(脒)之反應



癸二腈 (1 克, 6 毫莫耳) 及 羥基胺 (於水中 50%, 0.85 厘米³, 0.88 克, 13.4 毫莫耳, 2.2 當量) 於 EtOH (12 厘米³) 中於室溫攪拌 2 日及隨之於 80°C 歷經 8 小時。使混合物冷卻, 過

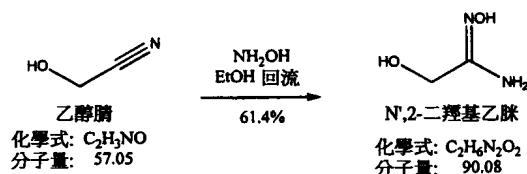
濾收集沉澱之結晶且於高度真空線中乾燥，產生產物 N',N'10-二羥基癸烷雙(脒) (1克，72.5%)；mp 182°C。

2-氰基乙醯胺產生 3-胺基-3-(羥基亞胺)丙烷醯胺之反應



2-氰基乙醯胺 (1克，11.9毫莫耳) 及羥基胺 (0.8厘米³，13毫莫耳，1.1當量) 於 EtOH (6厘米³) 於回流下攪拌 2.5 小時。於減壓下移除溶劑且殘留物以 CH₂Cl₂ 洗滌，產生產物 3-胺基-3-(羥基亞胺)丙烷醯胺 (1.23克，88.3%) 之白色固體，mp 159°C。

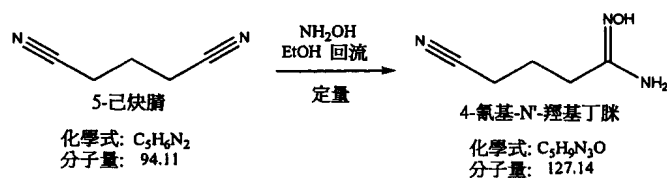
乙醇腈產生 N',2-二羥基乙脒之反應



乙醇腈 (1克，17.5毫莫耳) 及羥基胺 (於水中 50%，2.15 厘米³，35毫莫耳，2當量) 於 EtOH (10厘米³) 中於回流下攪拌 6 小時且隨之於室溫歷經 24 小時。蒸發溶劑且殘留物藉管柱層析純化 (二氧化矽，1:3 EtOH-CH₂Cl₂)，產生產物 N',2-二羥基乙脒 (0.967克，61.4%) 之灰白色固體，mp 63-

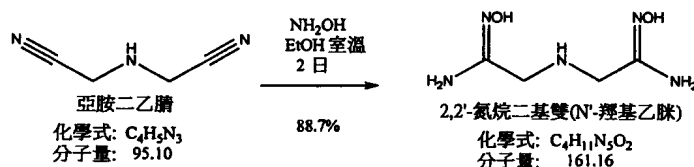
65 °C。

5-己炔腈產生4-氰基-N'-羥基丁脒之反應



5-己炔腈 (0.93 克，10 毫莫耳) 及羥基胺 (於水中 50%，1.22 厘米³，20 毫莫耳) 之溶液於回流下攪拌 10 小時，之後於減壓下移除揮發物，產生產物 4-氰基-N'-羥基丁脒 (1.30 克，100%) 之白色固體，mp 99.5-101 °C。

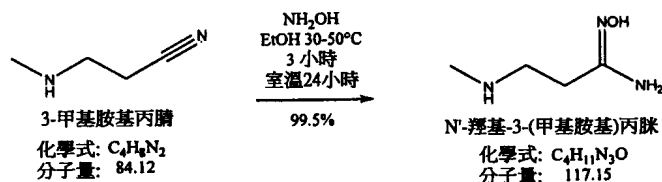
亞胺二乙腈產生 2,2'-氮烷二基雙 (N'-羥基乙脒) 之反應



市售亞胺二乙腈 (Alfa-Aesar) 藉由將該化合物分散於水中且以二氯甲烷萃取，之後自萃取液蒸發有機溶劑，產生白色固體，而加以純化。經純化亞胺二乙腈 (0.82 克) 及羥基胺 (於水中 50%，2.12 毫升，2.28 克，34.5 毫莫耳，4 當量) 於 MeOH (6.9 毫升) 及水 (6.8 毫升) 中於室溫攪拌 48 小時。於減壓下蒸發揮發物產生無色液體，其以 EtOH 濕磨 (40 °C)，產生 2,2'-氮烷二基雙 (N'-羥基乙脒) (1.23 克，88.7%) 之

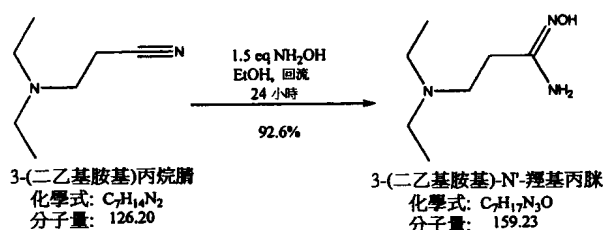
白色固體，mp 135-136°C，(點燃 mp 138°C)。

3-甲基胺基丙腈產生 N'-羥基-3-(甲基胺基)丙脒之反應



3-甲基胺基丙腈(1克，11.9毫莫耳)及羥基胺(於水中50%，0.8厘米³，0.864克，13.1毫莫耳，1.1當量)於EtOH(1厘米³)中之溶液於30至50°C攪拌3小時及隨之於室溫隔夜。於減壓下移除溶劑(旋轉蒸發器接著高度真空線)，產生產物 N'-羥基-3-(甲基胺基)丙脒(1.387克，99.5%)之黏稠淺黃色油。

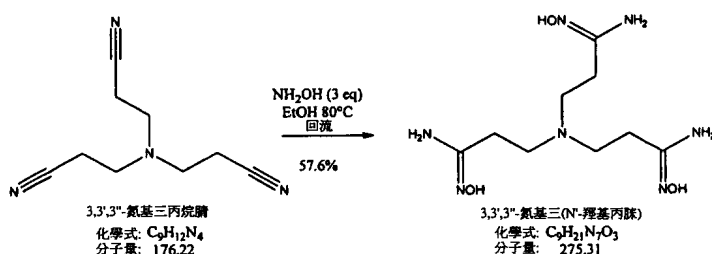
3-(二乙基胺基)丙烷腈產生 3-(二乙基胺基)-N'-羥基丙脒之反應



3-(二乙基胺基)丙烷腈(1克，8毫莫耳)及 NH_2OH (於水中50%，0.73厘米³，11.9毫莫耳)於EtOH(10厘米³)中之溶液加熱至回流歷經24小時，之後藉旋轉蒸發器移除溶劑及

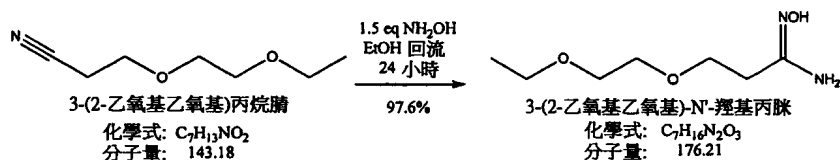
過量羥基胺。殘留物冷凍乾燥且保持於高度真空線中直至緩緩固化，產生 3-(二乙基胺基)-N'-羥基丙脒 (1.18 克，92.6%) 之白色固體，mp 52-54°C。

3,3',3''-氮基三丙烷腈與羥基胺產生 3,3',3''-氮基三(N'-羥基丙脒)之反應



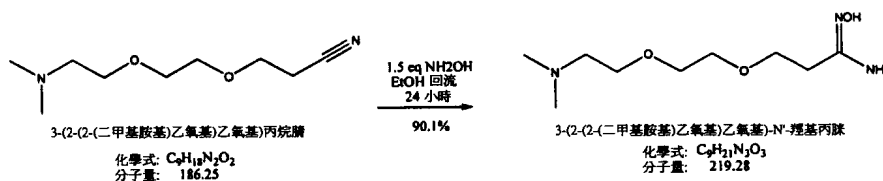
3,3',3''-氮基三丙烷腈 (2 克，11.35 毫莫耳) 及羥基胺 (於水中 50%，2.25 克，34 毫莫耳) 於 EtOH (25 厘米³) 中之溶液於 80°C 攪拌隔夜，隨後於室溫歷經 24 小時。過濾收集白色沉澱物且於高度真空中乾燥，產生 3,3',3''-氮基三(N'-羥基丙脒) (1.80 克，57.6%) 之白色結晶固體，mp 195-197°C (分解)

3-(2-乙氧基乙氧基)丙烷腈產生 3-(2-乙氧基乙氧基)-N'-羥基丙脒之反應



3-(2-乙氧基乙氧基)丙烷腈(1克, 7毫莫耳)及NH₂OH (於水中50%, 0.64厘米³, 10.5毫莫耳)於EtOH(10厘米³)中之溶液加熱至回流歷經24小時, 之後藉旋轉蒸發器移除溶劑及過量羥基胺。殘留物冷凍乾燥且保持於高度真空線中歷經數小時, 產生3-(2-乙氧基乙氧基)-N'-羥基丙脒(1.2克, 97.6%)之無色油。

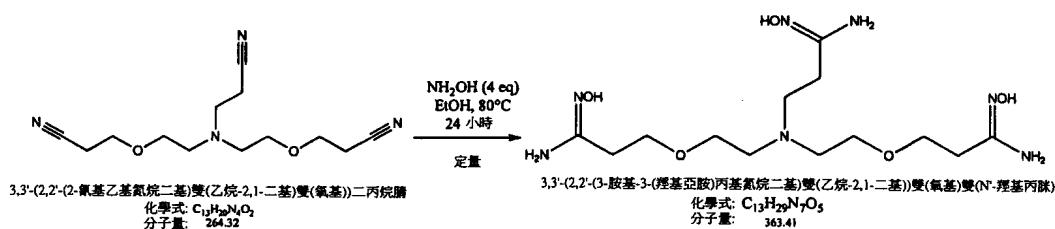
3-(2-(2-(二甲基胺基)乙氧基)乙氧基)丙烷腈產生3-(2-(2-(二甲基胺基)乙氧基)乙氧基)-N'-羥基丙脒之反應



3-(2-(2-(二甲基胺基)乙氧基)乙氧基)丙烷腈(0.5克, 2.68毫莫耳)及NH₂OH (於水中50%, 0.25厘米³, 4毫莫耳)於EtOH(10厘米³)中之溶液於80°C攪拌24小時, 之後藉旋轉蒸發器移除溶劑及過量羥基胺。殘留物冷凍乾燥且保持於高度真空線中歷經數小時, 產生3-(2-(2-(二甲基胺基)乙氧基)乙氧基)-N'-羥基丙脒(0.53克, 90.1%)之淡黃色油。

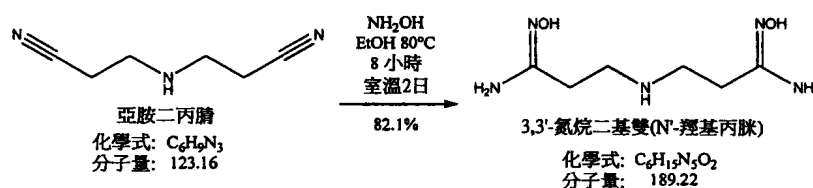
3,3'-(2,2'-(2-氰基乙基氮烷二基)雙(乙烷-2,1-二基)雙(氧基))二丙烷腈與羥基胺產生3,3'-(2,2'-(3-胺基-3-(羥基亞胺)丙基氮烷二基)雙(乙烷-2,1-二基))雙(氧基)雙(N'-羥基丙

脒)之反應



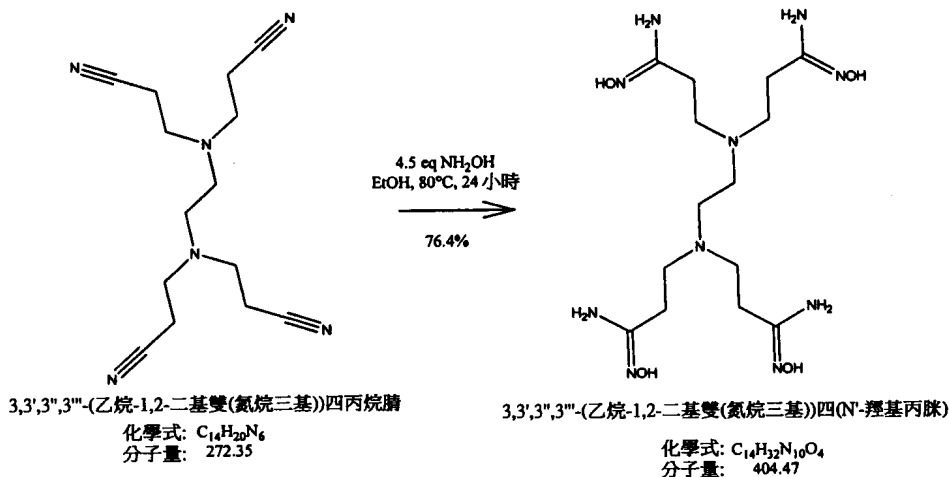
3,3'-(2,2'-(2-氰基乙基氮烷二基)雙(乙烷-2,1-二基)雙(氧基))二丙烷脒 (0.8克, 3毫莫耳) 以 NH_2OH (0.74厘米³, 12.1毫莫耳) 於 EtOH (8厘米³) 處理產生 3,3'-(2,2'-(3-胺基-3-(羥基亞胺)丙基氮烷二基)雙(乙烷-2,1-二基)雙(氧基)雙(N'-羥基丙脒) (1.09克, 100%) 的油狀物。

亞胺二丙脒產生 3,3'-氮烷二基雙(N'-羥基丙脒)之反應



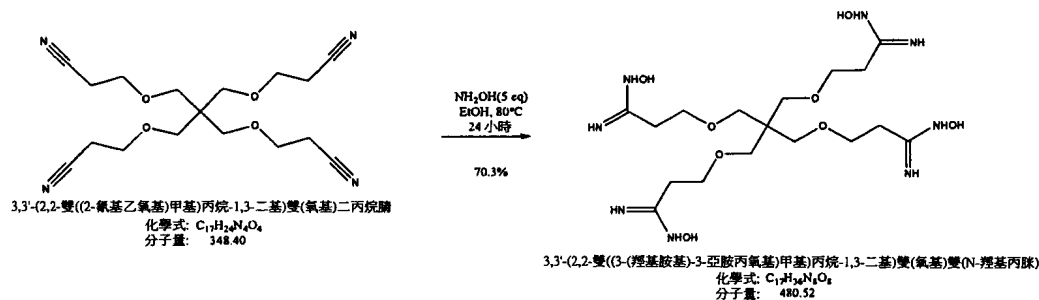
亞胺二丙脒 (1克, 8毫莫耳) 及 羥基胺 (於水中 50%, 1厘米³, 1.07克, 16毫莫耳, 2當量) 於 EtOH (8厘米³) 中於室溫攪拌 2日 且隨之於 80°C 歷經 8小時。使混合物冷卻, 過濾收集沉澱之結晶且於高度真空線中乾燥, 產生產物 3,3'-氮烷二基雙(N'-羥基丙脒) (1.24克, 82.1%) 之白色固體, mp 180°C (點燃 160°C)。

3,3',3'',3'''-(乙烷-1,2-二基雙(氮烷三基))四丙烷腈產生
3,3',3'',3'''-(乙烷-1,2-二基雙(氮烷三基))四(N'-羥基丙脒)
之反應，產生EDTA類似物



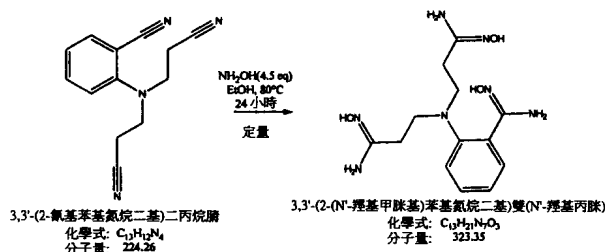
3,3',3'',3'''-(乙烷-1,2-二基雙(氮烷三基))四丙烷腈(1
克，4毫莫耳)及 NH_2OH (於水中 50%，1.1 厘米³，18.1 毫莫
耳)於 EtOH(10 厘米³)中之漿液於 80°C 攪拌 24 小時，隨後使
之冷卻至室溫。過濾收集所形成之固體且於真空下乾燥，
產生 3,3',3'',3'''-(乙烷-1,2-二基雙(氮烷三基))四(N'-羥基
丙脒)(1.17 克，76.4%)之白色固體，mp 191-192°C。

3,3'-(2,2-雙((2-氰基乙氧基)甲基)丙烷-1,3-二基)雙(氧基)
二丙烷腈與羥基胺產生 3,3'-(2,2-雙((3-(羥基胺基)-3-亞胺
丙氧基)甲基)丙烷-1,3-二基)雙(氧基)雙(N-羥基丙脒)之反
應



3,3'-(2,2-雙((2-氰基乙氧基)甲基)丙烷-1,3-二基)雙(氧基)二丙烷脞 (1克, 2.9毫莫耳)於 EtOH(10毫升)中之溶液中添加 NH_2OH (於水中 50%, 0.88 毫升, 0.948 克, 14.4 毫莫耳), 混合物於 80°C 攪拌 24 小時且隨之冷卻至室溫。於旋轉蒸發器中蒸發溶劑及過量 NH_2OH , 接著高度真空歷經 12 小時產生 3,3'-(2,2-雙((3-(羥基胺基)-3-亞胺丙氧基)甲基)丙烷-1,3-二基)雙(氧基)雙(N-羥基丙脞) (0.98 克, 70.3%) 之白色固體, mp 60°C。

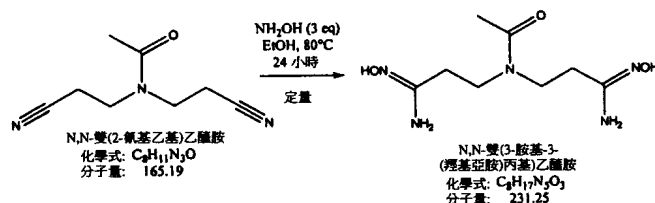
3,3'-(2-氰基苯基氮烷二基)二丙烷脞與羥基胺產生 3,3'-(2-(N'-羥基甲脞基)苯基氮烷二基)雙(N'-羥基丙脞)之反應



3,3'-(2-氰基苯基氮烷二基)二丙烷脞 (1克, 4.46 毫莫耳)以於 EtOH(10 毫升)中之 NH_2OH (1.23 毫升, 20 毫莫耳)處理, 產生粗產物, 其以 CH_2Cl_2 濕磨, 產生 3,3'-(2-(N'-羥

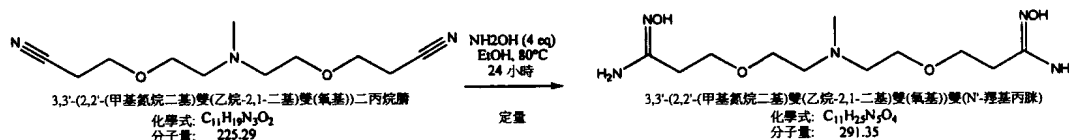
基甲脞基)苯基氮烷二基)雙(N'-羥基丙脞)(1.44克, 100%)
之固體, 分解 81°C。

N,N-雙(2-氰基乙基)乙醯胺與羥基胺產生N,N-雙(3-胺基-3-(羥基亞胺)丙基)乙醯胺之反應



N,N-雙(2-氰基乙基)乙醯胺(0.5克, 3.03毫莫耳)以於
EtOH (5毫升)中 NH_2OH (0.56毫升, 9.1毫莫耳)處理, 產生
N,N-雙(3-胺基-3-(羥基亞胺)丙基)乙醯胺(0.564克, 100%)
之白色固體, mp 56.4-58°C;

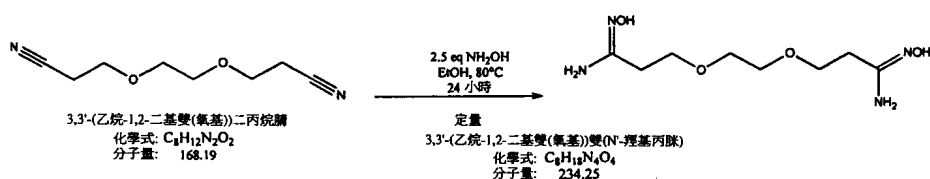
3,3'-(2,2'-(甲基氮烷二基)雙(乙烷-2,1-二基)雙(氧基))二丙
烷腈與羥基胺產生3,3'-(2,2'-(甲基氮烷二基)雙(乙烷-2,1-
二基)雙(氧基))雙(N'-羥基丙脞)之反應



3,3'-(2,2'-(甲基氮烷二基)雙(乙烷-2,1-二基)雙(氧基))
二丙烷腈(1克, 4.4毫莫耳)以於EtOH(10毫升)中 NH_2OH

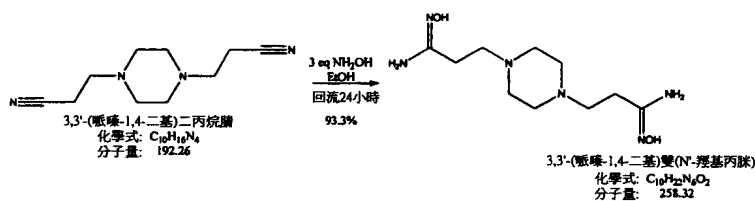
(0.82毫升，13.3毫莫耳)處理，產生3,3'-(2,2'-(甲基氮烷二基)雙(乙烷-2,1-二基)雙(氧基))雙(N'-羥基丙脒)(1.28克，100%)的油狀物。

二醇衍生物3,3'-(乙烷-1,2-二基雙(氧基))二丙烷腈產生3,3'-(乙烷-1,2-二基雙(氧基))雙(N'-羥基丙脒)之反應



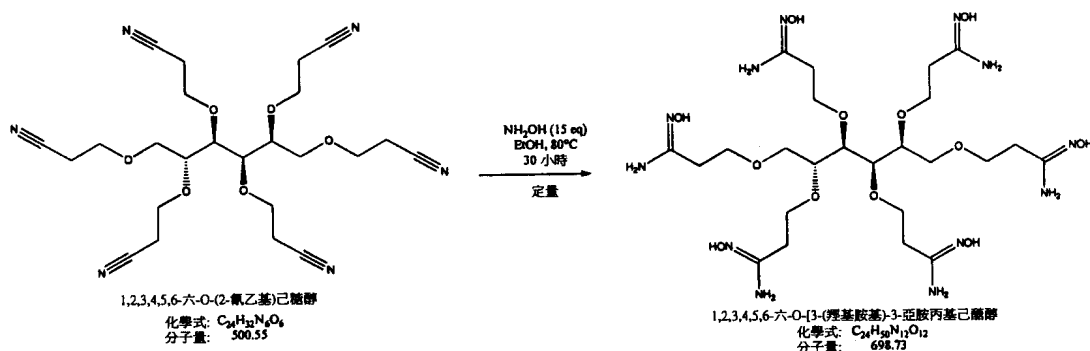
3,3'-(乙烷-1,2-二基雙(氧基))二丙烷腈(1克，5毫莫耳)及 NH_2OH (於水中 50%，0.77 厘米³，12.5 毫莫耳)於 EtOH(10 厘米³)之溶液於 $80^\circ C$ 攪拌 24 小時且隨之於室溫歷經 24 小時。蒸除溶劑及過量 NH_2OH 且殘留物冷凍乾燥，產生 3,3'-(乙烷-1,2-二基雙(氧基))雙(N'-羥基丙脒) (1.33 克，100%)之黏稠油。

3,3'-(哌嗪-1,4-二基)二丙烷腈產生 3,3'-(哌嗪-1,4-二基)雙(N'-羥基丙脒)之反應



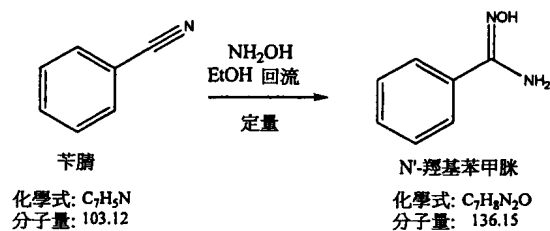
3,3'-(哌嗪-1,4-二基)二丙烷腈(1克, 5.2毫莫耳)及 NH_2OH (於水中 50%, 0.96厘米³, 15.6毫莫耳)於 EtOH (10厘米³)中之溶液加熱至回流歷經 24小時, 之後使混合物冷卻至室溫。過濾收集所形成之固體且於高度真空線中乾燥, 產生 3,3'-(哌嗪-1,4-二基)雙(N'-羥基丙脒)(1.25克, 93.3%)之白色固體, 分解 238°C (在 >220°C 時變棕色)。

氰乙基化山梨糖醇化合物與羥基胺產生 1,2,3,4,5,6-六-O-[3-(羥基胺基)-3-亞胺丙基己醣醇之反應



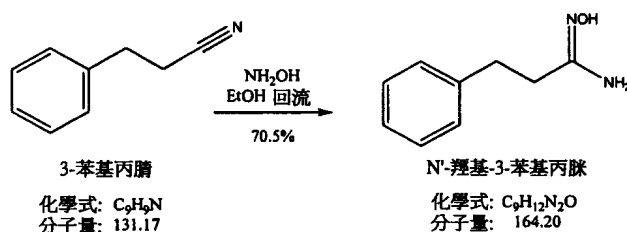
山梨糖醇之氰乙基化產物(0.48克, 0.96毫莫耳)及 NH_2OH (於水中 50%, 0.41毫升, 0.44克, 6.71毫莫耳)於 EtOH (5毫升)中之溶液於 80°C 攪拌 24小時。蒸發溶劑且殘留物 NMR 分析顯示轉化不完全。產物溶解於水(10毫升)及 EtOH (100毫升)中, 添加 NH_2OH (0.5克, 7.6毫莫耳)。混合物於 80°C 攪拌另外 7小時。於反應後移除所有揮發物, 產生 1,2,3,4,5,6-六-O-[3-(羥基胺基)-3-亞胺丙基己醣醇、(0.67克, 100%)之白色固體, mp 92-94°C (分解)。

苄腈產生 N'-羥基苯甲脒之反應



苄腈 (0.99 厘米³，1 克，9.7 毫莫耳) 及 羥基胺 (於水中 50%，0.89 厘米³，0.96 克，14.55 毫莫耳，1.5 當量) 於 EtOH (10 厘米³) 於回流下攪拌 48 小時。於減壓下蒸發溶劑且將水 (10 厘米³) 添加至殘留物。混合物以二氯甲烷萃取 (100 厘米³) 且有機萃取液於減壓下蒸發。殘留物藉管柱層析純化，產生產物 N'-羥基苯甲脒 (1.32 克，100%) 之白色結晶固體，mp 79-81°C (點燃 79-80°C)。此方法適於所有帶有苯環之起始物質。

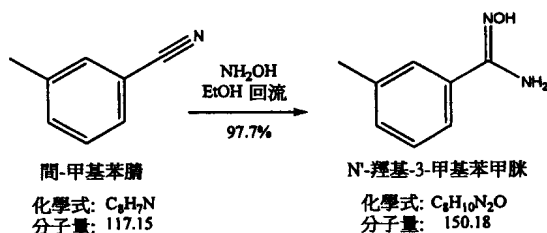
3-苯基丙腈產生 N'-羥基-3-苯基丙脒之反應



苯基丙腈 (1 克，7.6 毫莫耳) 與 羥基胺 (於水中 50%，0.94 厘米³，15.2 毫莫耳，2 當量) 於 EtOH (7.6 厘米³) 中依如同製備 N'-羥基苯甲脒之方式反應 (EtOAc 使用於萃取)，產

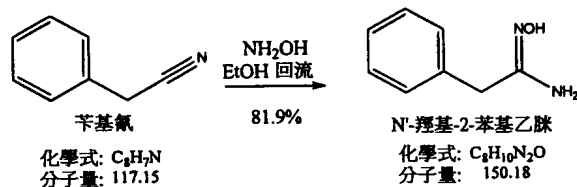
生產物 N'-羥基-3-苯基丙脒 (0.88 克, 70.5%) 之白色固體, mp 42-43 °C。

間-甲基苯腈產生 N'-羥基-3-甲基苯甲脒之反應



間-甲基苯腈 (1 克, 8.54 毫莫耳) 及羥基胺 (0.78 厘米³, 12.8 毫莫耳, 1.5 當量) 於 EtOH (8.5 厘米³) 中之反應依如同製備 N'-羥基苯甲脒之方式進行, 產生產物 N'-羥基-3-甲基苯甲脒 (1.25 克, 97.7%) 之白色固體, mp 92 °C (點燃 88-90 °C)。

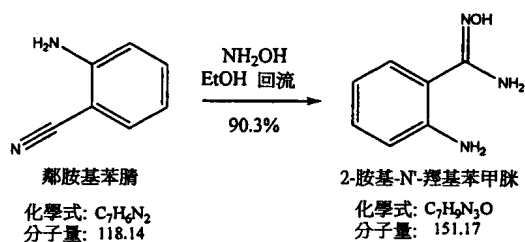
苄基腈產生 N'-羥基-2-苯基乙脒之反應



苄基腈 (1 克, 8.5 毫莫耳) 及羥基胺 (於水中 50%, 1.04 厘米³, 17 毫莫耳, 2 當量) 於 EtOH (8.5 厘米³) 依如同製備 N'-羥基苯甲脒之方式反應 (EtOAc 使用於萃取), 產生產物 N'-羥基-2-苯基乙脒 (1.04 克, 81.9%) 之淺黃色固體, mp

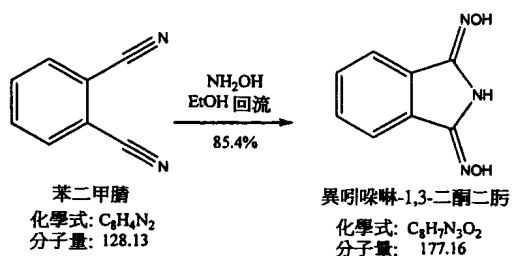
63.5-64.5 °C (點燃 57-59 °C)。

鄰氨基苯腈產生 2-氨基-N'-羥基苯甲脒之反應



鄰氨基苯腈 (1克, 8.5毫莫耳) 及羥基胺 (於水中 50%, 0.57厘米³, 9.3毫莫耳, 1.1當量) 於 EtOH (42.5厘米³) 中於回流下攪拌 24 小時, 之後於減壓下移除揮發物且殘留物分溶於水 (5厘米³) 及 CH_2Cl_2 (100厘米³) 之混。有機相於旋轉蒸發器中接著高度真空線中蒸乾, 產生產物 2-氨基-N'-羥基苯甲脒 (1.16克, 90.3%) 之固體, mp 85-86 °C。

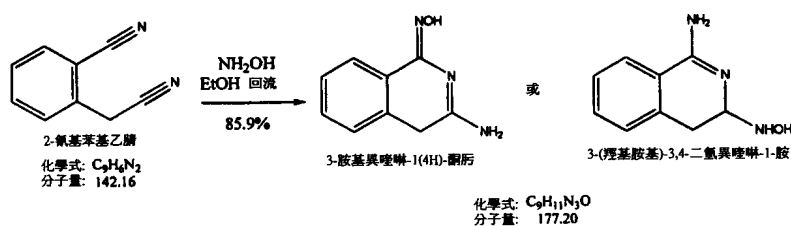
苯二甲腈產生異吡啶啉-1,3-二酮二肟之反應



苯二甲腈 (1克, 7.8毫莫耳) 及羥基胺 (1.9厘米³, 31.2毫莫耳, 4當量) 於 EtOH (25厘米³) 中於回流下攪拌 60 小時, 之後於減壓下移除揮發物且殘留物以 EtOH (2厘米³) 及

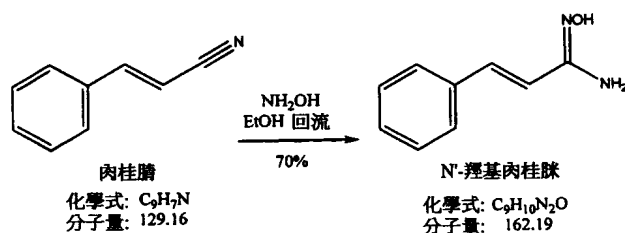
CH₂Cl₂ (2厘米³)洗滌，產生環化產物異喹啉-1,3-二酮二脞 (1.18克，85.4%)之淺黃色固體，mp 272-275°C (分解) (點燃 271°C)。

2-氰基苯基乙腈產生環化產物3-胺基異喹啉-1(4H)-酮脞或3-(羥基胺基)-3,4-二氫異喹啉-1-胺之反應



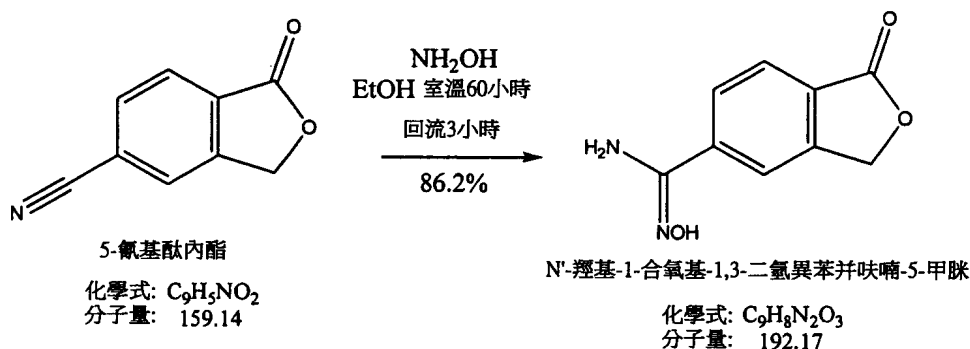
2-氰基苯基乙腈 (1克，7毫莫耳)及羥基胺 (1.7厘米³，28.1毫莫耳，4當量)於EtOH(25厘米³)中之溶液於回流下攪拌60小時，之後於減壓下移除揮發物。殘留物自EtOH-水再結晶 (1:4，15厘米³)，產生環化產物3-胺基異喹啉-1(4H)-酮脞或3-(羥基胺基)-3,4-二氫異喹啉-1-胺 (1.15克，85.9%)之固體，mp 92.5-94.5°C。

肉桂腈產生N'-羥基肉桂脞之反應



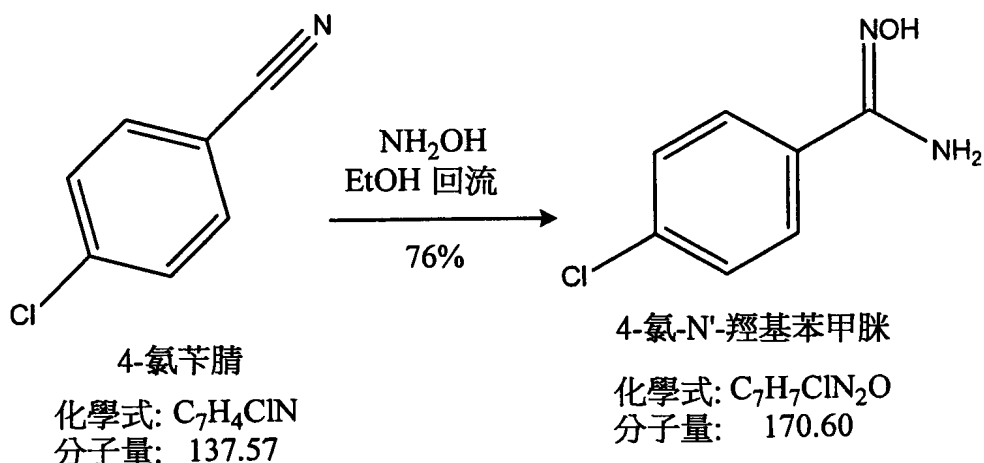
肉桂腈 (1克, 7.74 毫莫耳) 及 羥基胺 (0.71 厘米³, 11.6 毫莫耳, 1.5 當量) 於 EtOH (7 厘米³) 中如 AO6 所述般反應 (純化需要兩次層析分離), 產生 N'-羥基肉桂脒 (0.88 克, 70%) 之淡橘色固體, mp 85-87°C (點燃 93°C)。

5-氰基酞內酯產生產物 N'-羥基-1-合氧基-1,3-二氫異苯并呋喃-5-甲脒之反應



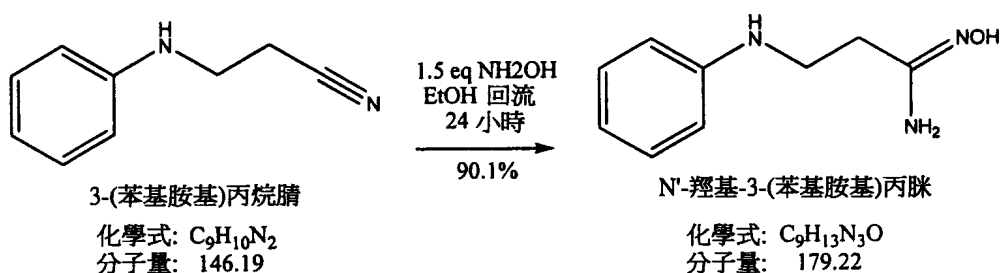
5-氰基酞內酯 (1克, 6.28 毫莫耳) 及 羥基胺 (於水中 50%, 0.77 厘米³, 0.83 克, 12.6 毫莫耳, 2 當量) 於 EtOH (50 厘米³) 中之溶液於室溫攪拌 60 小時且隨之於回流下 3 小時。冷卻至室溫且放置隔夜後, 過濾收集所形成之固體且於高度真空線中乾燥, 產生產物 N'-羥基-1-合氧基-1,3-二氫異苯并呋喃-5-甲脒 (1.04 克, 86.2%) 之白色固體, mp 223-226°C (分解)。

4-氯苄腈產生產物 4-氯-N'-羥基苯甲脒之反應



4-氯苄腈 (1克, 7.23毫莫耳) 及羥基胺 (於水中 50%, 0.67厘米³, 10.9毫莫耳, 1.5當量) 於 EtOH (12.5厘米³) 中之溶液於回流下攪拌 48 小時。於減壓下移除溶劑且殘留物以 CH_2Cl_2 (10厘米³) 洗滌, 產生產物 4-氯-N'-羥基苯甲脒 (0.94克, 76%) 之白色固體, mp 133-135°C。

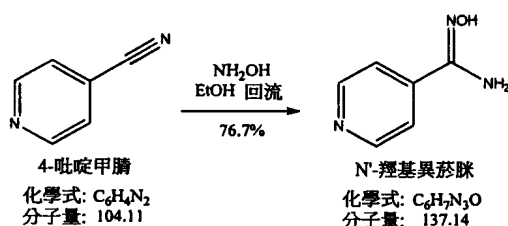
3-(苯基胺基)丙烷腈產生 N'-羥基-3-(苯基胺基)丙脒之反應



3-(苯基胺基)丙烷腈 (1克, 6.84毫莫耳) 及 NH_2OH (於水中 50%, 0.63厘米³, 10.26毫莫耳) 於 EtOH (10厘米³) 中之溶液加熱至回流歷經 24 小時, 之後藉旋轉蒸發器移除溶劑及過量羥基胺。於殘留物中添加水 (10厘米³) 且混合物以

CH₂Cl₂萃取(100厘米³)。萃取液於減壓下濃縮且殘留物藉管柱層析純化(二氧化矽, Et₂O), 產生N'-羥基-3-(苯基胺基)丙脒(0.77克, 62.8%)之白色固體, mp 93-95°C (點燃 mp 91-91.5°C)。

4-吡啶甲腈產生產物N'-羥基異菸脒之反應



吡啶甲腈(1克, 9.6毫莫耳)及羥基胺(於水中50%, 0.88厘米³, 14.4毫莫耳, 1.5當量)於EtOH(10厘米³)中於回流下攪拌18小時, 之後於減壓下移除揮發物且殘留物自EtOH再結晶, 產生產物N'-羥基異菸脒(1.01克, 76.7%)之固體, mp 203-205°C。

山梨糖醇產生經多取代-(2-醯胺肟基)乙氧基)己烷之氰乙化(山梨糖醇: 丙烯腈=1:1 DS1)

一公升三頸圓底燒瓶於氮下裝配攪拌器、回流冷凝器、溫度計及添液漏斗。將溶解於水(18.5毫升)中之氫氧化鋰單水合物(1.0克, 23.8毫莫耳, 0.036當量)添加至燒瓶, 接著一次添加山梨糖醇(120克, 659毫莫耳)及後續之水(100毫升)。溶液於水浴中溫至43.6°C, 經由添液漏斗逐滴以丙烯腈處理(42毫升, 659毫莫耳)歷經2小時之時間, 此

期間溫度保持於42℃。添加完全後，溶液溫至50-55℃歷經4小時且隨後使之冷卻至室溫。反應藉由添加乙酸加以中和(2.5毫升)且使之於室溫放置隔夜。溶液於減壓下蒸發，產生產物之澄清黏稠油(155.4克)。

氫氧化四甲基銨可用以取代氫氧化鋰。

元素分析：實驗值：40.95% C；3.85% N。IR光譜顯示位於2255厘米⁻¹表示腈基之腈波峰。

山梨糖醇產生經多取代-(2-醯胺肟基)乙氧基)己烷之氰乙化(山梨糖醇：丙烯腈=1：3 DS3)

一公升三頸圓底燒瓶於氮下裝配機械攪拌器、回流冷凝器、溫度計及100毫升添液漏斗。將溶解於水(18.5毫升)中之氫氧化鋰(1.0克，23.8毫莫耳，0.036當量)添加至燒瓶，接著添加第一份山梨糖醇(60.0克，329毫莫耳)及後續之水(50毫升)。溶液於水浴中溫至42℃，經由添液漏斗逐滴以丙烯腈處理(42毫升，633毫莫耳，0.96當量)歷經1小時之時間，此期間溫度保持於42℃。將第二份山梨糖醇(60克，329毫莫耳)及水(50毫升)添加至燒瓶。以1小時之時間依逐滴方式添加第二份丙烯腈(89.1毫升，1.344莫耳)。添加完全後，溶液溫至50-55℃歷經4小時且隨後使之冷卻至室溫。反應藉由添加乙酸加以中和(2.5毫升)且使之於室溫放置隔夜。溶液於減壓下蒸發，產生產物之澄清黏稠油(228.23克)。

氫氧化四甲基銨可用以取代氫氧化鋰。

元素分析：實驗值：49.16% C；10.76% N。IR光譜顯

示位於 2252 cm^{-1} 表示腓基之腓波峰。

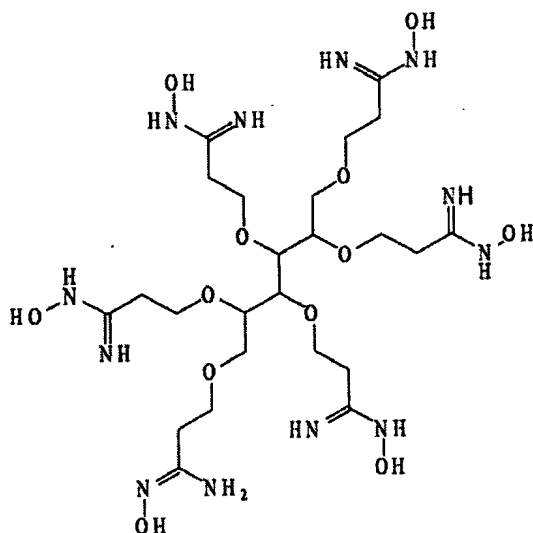
山梨糖醇產生經多取代-(2-醯胺肟基)乙氧基)己烷之
氰乙化(山梨糖醇：丙烯腈=1：6 DS6)

在裝有機械攪拌器、回流冷凝器、氮沖洗、滴液漏斗及溫度計之1000毫升3頸圓底燒瓶中裝入水(18.5毫升)及氫氧化鋰單水合物(1.75克)及第一份山梨糖醇(44.8克)。溶液於攪拌下以水浴加熱至 42°C ，第二份山梨糖醇(39.2克)直接添加至反應燒瓶。隨後以2小時之時間經由500毫升添液漏斗逐滴將第一份丙烯腈(100毫升)添加至反應。反應稍微放熱，將溫度升高至 51°C 。添加最後一份山梨糖醇(32克)使總量為0.638莫耳，接著在反應溫度保持低於 60°C 下以2.5小時添加最後一份丙烯腈(190毫升)(總共使用4.41莫耳之丙烯腈)。反應溶液隨之加熱至 $50-55^\circ\text{C}$ 歷經4小時。隨後使溶液冷卻至室溫，反應藉由添加乙酸加以中和(2.5毫升)。於減壓下移除溶劑產生產物之澄清黏稠油(324克)。

氫氧化四甲基銨可用以取代氫氧化鋰。

IR光譜顯示位於 2251 cm^{-1} 之腓波峰，表示腓基。

製備(1,2,3,4,5,6-(六-(2-醯胺肟基)乙氧基)己烷·己醣醇



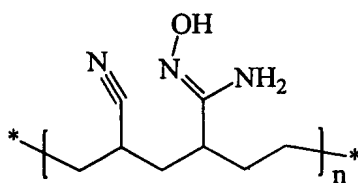
1000 毫升三頸圓底燒瓶於氮下裝配機械攪拌器、冷凝器及添液漏斗。將 DS6 (14.77 克, 29.5 毫莫耳) 及水 (200 毫升) 添加至燒瓶並攪拌。在個別 500 毫升錐形瓶中, 將羥基胺鹽酸鹽 (11.47 克, 165 毫莫耳, 5.6 當量) 溶解於水 (178 毫升) 中, 隨之以氫氧化銨處理 (22.1 毫升 28% 溶液, 177 毫莫耳, 6.0 當量), 總體積為 200 毫升。羥基胺溶液隨之一次直接添加至圓底燒瓶中室溫下之混合物。攪拌混合物於 80°C 加熱 2 hr, pH=8-9, 且隨後使之冷卻至室溫。

藉由摻合氯化羥基胺及氫氧化銨, 可使用羥基胺游離鹼 (50%) 水溶液以置換該溶液。

IR 光譜顯示喪失大部分位於 2250 cm^{-1} 之腓波峰, 且出現位於 1660 cm^{-1} 之新波峰, 表示醯胺肟或羥胺酸。

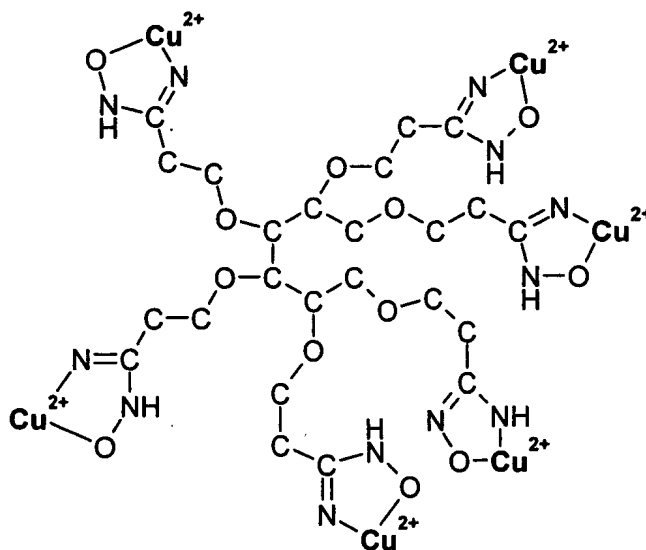
聚醯胺肟之製備及分析基本上係 U.S. 3,345,344 所述, 該案係以引用方式全文併入本文。該方法中, 80 重量份數分子量約 130,000 極細粉末形式 (-300 目) 之聚丙烯腈懸浮於 300 重量份數羥基銨硫酸鹽、140 重量份數氫氧化鈉及

2500重量份數去離子水之溶液中。溶液之 pH 為 7.6。將混合物加熱至 90°C 且保持該溫度 12 小時，所有時間皆處於劇烈攪拌下。將其冷卻至 35°C，濾出產物且以去離子水重複洗滌。樹脂在整個反應過程中保持不溶，但因化學及熱而稍微軟化。此導致其由極細粉末增長成 10 至 20 目之小型聚集物。產物重 130 克。產量因為緊密結合之鹽而始終遠大於理論值。產物基本上為具有下列重複單元之聚醯胺脲

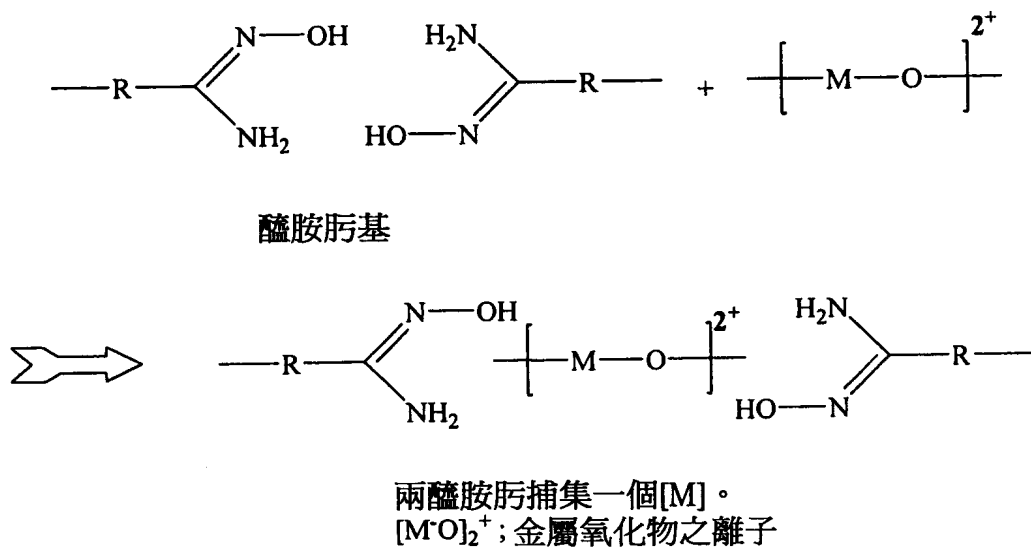


聚醯胺脲

下文描述使用醯胺脲化合物類之金屬錯合。



醯胺脲錯合劑可替代清洗調配物及方法中所使用之有機羧酸、有機羧酸銨鹽或胺羧酸鹽。



有關本發明，如下文更充分說明，所申請之化合物可應用於形成本發明背景之技術領域的應用，包括以下美國專利，其揭示內容以引用方式個別整體併入本文。

【實施方式】

本發明具體實施態樣之實施例

請注意關於實施例所述組成物及方法之比例、用量及支持，實施例所列之所有專利皆以引用方式併入本文。

實施例 1

本文實施例及描述與摘要之其他地方所提及之專利各以引用方式完全併入本文。一具體實施態樣係包括一種在乾式蝕刻製程後自半導體基材移除殘留之有機金屬及有機矽酸鹽殘留物的方法。基材係暴露於磷酸、氫氟酸及羧酸(諸如乙酸)之處理溶液，在自所需基材特徵移除最少材料

下移除殘留之乾式蝕刻殘留物。處理溶液之近似比例一般為80至95重量百分比醯胺肟化合物及乙酸、1至15重量百分比磷酸及0.01至5.0重量百分比氫氟酸。參見美國專利編號7,261,835。

另一具體實施態樣包括約0.5%至約24重量%具有醯胺肟官能基之錯合劑與pH介於約1.5及約6之間的方法且包含：至少約75重量%水及有機溶劑之混合物；約0.5%至約10重量%磷酸；視情況一或多種其他酸化化合物；視情況一或多種含氟化合物；及至少一種選自以下之鹼化合物：三烷基氫氧化銨及/或氫氧化四烷基銨；羥基胺衍生物；及一或多種烷醇胺。

實施例 2

表4列出其他本發明具體實施態樣，其中方法中之調配物另外包括約0.5%至約24重量%具醯胺肟官能基之化合物。該等調配物可含有符合此應用之額外組份，諸如界面活性劑、鹼組份及有機溶劑。

H ₃ PO ₄ (wt %)	其他酸	wt %
2	甲烷磺酸	1.47
2	焦磷酸(PPA)	3.0
2	氟矽酸	0.24
2	草酸	2.0
4	草酸	2.0
6	乙醇酸	1.0
3	草酸	2.0
3	乳酸	2.0
4	乳酸	2.0
3	檸檬酸	2.0
4	檸檬酸	2.0
3	PPA	0.5
3	乙醇酸	2.0
6	乙醇酸	2.0
3	PPA	2.0
3	PPA	4.0

表4 可與本發明醯胺肟化合物類一起使用之鉗合劑的可用調配物之實例

實施例 3

另一具體實施態樣係為一種用於清洗或蝕刻半導體基材之組成物及其使用方法。組成物包括約 0.01% 至約 50%，更佳約 0.5% 至約 24 重量 % 具醯胺肟官能基之化合物，可包括作為活性劑之含氟化合物，諸如氟化四級銨、氟化四級鏷、氟化硫鏷、(更常為)氟化-氧鏷或包括二或更多個藉一或多個含碳基團鍵合之四級氧鏷基的氟化“多”四級-氧鏷。該組成物可進一步包括 pH 調整酸，諸如無機酸、羧酸、二羧酸、磺酸或其組合物，產生約 2 至 9 之 pH。該組成物可為無水且可進一步包括有機溶劑，諸如醇、醯胺、醚或

其組合物。該組成物可用於在各式各樣之基材上得到改良之蝕刻速率、蝕刻選擇性、蝕刻均勻性及清洗標準。

實施例 4

另一具體實施態樣中，本發明可使用於用以自微機電系統(MEMS)及具有含矽犧牲層之半導體基材移除該等犧牲層之方法及組成物。蝕刻組成物包括超臨界流體(SCF)、蝕刻劑物質、輔溶劑、含有至少一個醯胺肟基之鉗合劑及視情況存在之界面活性劑。該等蝕刻組成物克服SCF作為清洗試劑之本質上的缺點，即SCF非極性特徵及其相關無法溶解必須自半導體基材移除之極性物質的性質。形成之經蝕刻基材較不會發生與使用習用濕式蝕刻技術蝕刻之基材相關的黏著情況。參見美國專利編號7,160,815。

實施例 5

另一具體實施態樣中，本發明使用超臨界流體(SFC)-為主之組成物，其包含至少一種輔溶劑、至少一種蝕刻劑物質及視情況至少一種界面活性劑，其中該至少一種蝕刻劑係包含二氟化烷基磷，且其中該SFC-為主之組成物可用於蝕刻犧牲含矽層，該組成物含有約0.01%至約50重量%，較佳約0.5%至約24%，具有一或多個鉗合基之化合物，至少一個係為醯胺肟官能基。另一具體實施態樣中，界面活性劑係包含至少一種非離子性或陰離子性界面活性劑，或其組合物，且界面活性劑較佳係為選自以下之非離子性界

面活性劑：氟烷基界面活性劑、聚乙二醇、聚丙二醇、聚乙醚、聚丙二醇醚、羧酸鹽、十二烷基苯磺酸；十二烷基苯磺酸鹽、聚丙烯酸酯聚合物、二壬基苯基聚環氧乙烷、聚矽氧聚合物、經修飾之聚矽氧聚合物、炔屬二醇、經修飾炔屬二醇、烷基銨鹽、經修飾烷基銨鹽及包含至少一種前述者之組合物。

實施例 6

本發明另一具體實施態樣係為使用於半導體加工之組成物，其中該組成物係包含水、磷酸及有機酸；其中該有機酸係為抗壞血酸或係為具有二或更多個羧酸基之有機酸（例如，檸檬酸）。該組成物含有約 0.01% 至約 50 重量%，較佳約 0.5% 至約 24%，具有一或多個鉗合基之化合物/試劑，至少一個係為醯胺肟官能基/化合物且該等化合物可在有機酸之外附加、為其中一部分或取代之。水可存在組成物之約 40 重量% 至約 85 重量%，磷酸可存在組成物之約 0.01 重量% 至約 10 重量%，且有機酸可存在組成物之約 10 重量% 至約 60 重量%。該組成物可藉由將表面暴露至組成物而用於清洗各種表面，諸如，例如，經圖型化之金屬層及介層孔。參見美國專利編號 7,135,444。

實施例 7

本發明亦可使用於一種用於拋光表面之拋光組成物，一具體實施態樣包含絕緣層及金屬層，該拋光液體組成物

包含具有六或更多個碳原子及其中分子中每二或更多個相鄰碳原子各具有羥基之結構的化合物，及水，其中具有其中分子中每二或更多個相鄰碳原子各具有羥基之結構的化合物係表示為式 (I)： $R^1--X--(CH_2)_q--[CH(OH)]_n--CH_2OH$ (I)，其中 R^1 係為具有 1 至 12 個碳原子之羥基；X 係為 $(CH_2)_m$ 所示之基團（其中 m 為 1）、氧原子、硫原子、COO 基團、OCO 基團、 NR^2 或 $O(R^2O)P(O)O$ 所示之基團，其中 R^2 係為氫原子或具有 1 至 24 個碳原子之羥基；q 為 0 或 1；且 n 為 1 至 4 之整數，進一步包含約 0.01% 至約 50 重量%，較佳約 0.5% 至約 24%，具有一或多個鉗合基之化合物/試劑，至少一個係為醯胺肟官能基/化合物且該等化合物可附加於有機酸外、為其中一部分或取代之。某些具體實施態樣包括研磨劑。參見美國專利編號 7,118,685。

實施例 8

本發明另一具體實施態樣係為使用於半導體加工之組成物，其中該組成物係包含水、磷酸及有機酸；其中該有機酸係為抗壞血酸或係為具有二或更多個羧酸基之有機酸（例如，檸檬酸）、進一步包含約 0.01% 至約 50 重量%，較佳約 0.5% 至約 24%，具有一或多個鉗合基之化合物/試劑，至少一個係為醯胺肟官能基/化合物且該等化合物可在有機酸之外附加、為其中一部分或取代之。水可存在組成物之約 40 重量% 至約 85 重量%，磷酸可存在組成物之約 0.01 重量% 至約 10 重量%，且有機酸可存在組成物之約 10 重量% 至約

60重量%。該組成物可藉由將表面暴露至組成物而用於清洗各種表面，諸如，例如，經圖型化之金屬層及介層孔。參見美國專利編號7,087,561、7,067,466及7,029,588。

實施例9

本發明另一具體實施態樣中，約0.01%至約50重量%，較佳約0.5%至約24%，具有一或多個鉗合基之化合物/試劑，至少一個係為醯胺肟官能基/化合物，可使用於污染物之原位氧化的氧化溶液及方法，該污染物包括烴、有機、細菌、磷酸及其他污染物，該污染物係見於各種表面及介質，包括土壤、淤泥及水。較佳具體實施態樣中，溶液進一步包括過氧化合物，諸如過氧化氫，為與羧酸及鹵素鹽(個別諸如乙醇酸及溴化鈉)之預混溶液之溶液形式。

實施例10

本發明另一具體實施態樣中，約0.01%至約5重量%，較佳約0.01至約0.1%具有一或多個鉗合基之化合物/試劑，至少一個係為醯胺肟官能基/化合物可使用於化學機械拋光漿液，其不含雜多酸且基本上由以下各物組成：約3至約5百分比研磨劑，約3至約5百分比過氧化氫，約0.05至約0.1百分比檸檬酸，約0.05至約0.5百分比亞胺二乙酸，約0.005至約0.02百分比氫及約85-90百分比水，其中該研磨劑基本上由聚甲基丙烯酸甲酯組成。參見美國專利編號7,029,373。

實施例 11

另一具體實施態樣中，本發明包括用以自基材移除殘留物之非腐蝕性清洗組成物，其包含：(a)水；(b)至少一種羥基銨化合物；(c)至少一種鹼性化合物，較佳選自胺及四級氫氧化銨s；(d)至少一種有機羧酸；(e) 約0.01%至約50重量%，較佳約0.5%至約24%，具有一或多個鉗合基之化合物/試劑，至少一個係為醯胺肟官能基/化合物且該等化合物可附加在有機酸之外、為其中一部分或取代之；及(f)視情況使用之多羥基化合物。組成物之pH較佳係介於約2至約6之間。參見美國專利編號7,001,874，其以引用方式併入本文。

實施例 12

本發明亦可使用於清洗溶液，其中清洗溶液亦含有一種多價羧酸及其鹽，諸如，其中該多價羧酸含有至少一種選自以下之化合物：草酸、檸檬酸、蘋果酸、順丁烯二酸、琥珀酸、酒石酸及丙二酸，其中清洗溶液含有約0.01%至約50重量%，較佳約0.5%至約24%，具有一或多個鉗合基之化合物/試劑，至少一個係為醯胺肟官能基/化合物且該等化合物可附加在有機酸之外、為其中一部分或取代之，其可附加在該多價羧酸之外、為其中一部分或取代之。另一具體實施態樣中，清洗溶液進一步含有聚胺基羧酸及其鹽。參見美國專利編號6,998,352。

實施例 13

本發明另一具體實施態樣係有關一種化學機械拋光基材之方法，該方法係包含：(i)使包含至少一層鈦及至少一層銅之基材與拋光墊及包含以下組份之化學機械拋光組成物接觸：(a)研磨劑，由經帶負電之聚合物或共聚物處理的 α -氧化鋁組成，(b)過氧化氫，(c)約0.01%至約50重量%，較佳約0.5%至約24%具有一或多個鉗合基之化合物/試劑，至少一個係為醯胺肟官能基/化合物；(d)至少一種雜環性化合物，其中該至少一種雜環性化合物係包含至少一個氮原子，(e)磷酸，及(f)水；(ii)使拋光墊相對於基材移動，及(iii)磨蝕至少一部分基材以拋光基材，其中水及溶解或懸浮於其中之任何組份的pH係約6至約12，其中該至少一層鈦及至少一層銅係電接觸且與拋光組成物接觸，其中銅於水及溶解或懸浮於其中之任何組份的斷路電位與鈦之斷路電位間的差係約50 mV或更低，且其中拋光銅相對於拋光鈦之選擇性係約2或更低。

實施例 14

本發明另一具體實施態樣係有關一種半導體晶圓清洗調配物，包括1-21重量%氟來源，20-55重量%有機胺(s)，0.5-40重量%含氮組份，例如含氮羧酸或亞胺，23-50重量%水，及0-21重量%具有一或多個鉗合基之化合物/試劑，至少一個係為醯胺肟官能基/化合物。調配物可用以在光

阻電漿灰化步驟後自晶圓移除殘留物，諸如自含有精細銅互連結構之半導體晶圓移除無機殘留物。參見美國專利編號 6,967,169。

實施例 15

本發明亦包括一種用以化學機械拋光銅、障壁材料及介電材料之方法，該方法係包含以下步驟：a)提供包含以下組份之第一化學機械拋光漿液：(i) 1-10重量%二氧化矽粒子，(ii) 1-12重量%氧化劑，及(iii) 0-2重量%腐蝕抑制劑及清洗劑，其中該第一漿液對銅具有較高移除速率，相對地對該障壁材料有較低移除速率；b)以該第一漿液化學機械拋光半導體晶圓表面；c)提供第二化學機械拋光漿液，其包含(i) 1-10重量%二氧化矽粒子，(ii) 0.1-1.5重量%氧化劑，及(iii) 0.1-2重量%具有約2至約5之pH的羧酸，其中(ii)之量不大於(iii)之量，且其中該第二漿液對該障壁材料具有較高移除速率，相對地對該介電材料有較低移除速率，而對銅之移除速率中等；及d)以該第二漿液化學機械拋光該半導體晶圓表面，其中任一種或兩漿液皆含有約0.01%至約50重量%，較佳約0.5%至約24%，具有一或多個鉗合基之化合物/試劑，至少一個係為醯胺肟官能基/化合物。參見美國專利編號 6,936,542。

實施例 16

本發明進一步包括一種清洗基材表面之方法，其係包

含至少以下步驟(1)及(2)，其中步驟(2)係於進行步驟(1)之後進行：步驟(1)：以含有錯合劑之鹼清洗劑清洗基材表面之清洗步驟，及步驟(2)：採用氫氟酸含量C(重量%)為0.03至3重量%，錯合劑為約0.01%至約50重量%，較佳約0.5%至約24%之具有一或多個鉗合基之化合物/試劑，至少一個係為醯胺肟官能基/化合物之清洗劑的清洗步驟。參見美國專利編號6,896,744。

實施例 17

本發明另一具體實施態樣包括一種清洗氣體，其係藉由蒸發羧酸及/或具有一或多個鉗合基之化合物/試劑(至少一個係為醯胺肟官能基/化合物)製得，其係提供至具有黏著至其內部之絕緣物質的處理艙內，且處理艙內係抽真空。當供應至處理艙之清洗氣體與黏著於內壁之絕緣物質及處理艙內之基座接觸時，絕緣物質轉變成錯合物，而形成絕緣物質之錯合物。絕緣物質之錯合物因其高蒸汽壓而易蒸發。蒸發之絕緣物質錯合物藉由抽真空自處理艙排出。參見美國專利編號6,893,964。

實施例 18

本發明包括一種在以蝕刻殘留物移除化學物質處理基材之後淋洗經金屬化半導體基材的方法，該方法包含以下步驟：提供至少一個經金屬化半導體基材，基材上具有蝕刻殘留物移除化學物質，其中蝕刻殘留物移除化學物質包

括 N-甲基吡咯啉酮；藉由使用包含可使金屬腐蝕減至最少之量的抗腐蝕劑(包括選自單-及多羧酸之有機酸)之水性介質淋洗基材，自基材淋洗蝕刻殘留物移除化學物質；自處理戴具移除水性介質；將乾燥蒸汽導入處理戴具，該基材於處理戴具內保持實質靜止，其中移除劑包括約 0.01% 至約 50 重量%，較佳約 0.5% 至約 24%，具有一或多個鉗合基之化合物/試劑，至少一個係為醯胺肟官能基/化合物，其可在有機酸之外附加、為其中一部分或取代之。該組成物可進一步包括乙酸。參見美國專利編號 6,878,213。

實施例 19

本發明亦可使用於美國專利編號 6,849,200 之組成物，其中亞胺二乙酸組份係由具有一或多個鉗合基之化合物/試劑(至少一個係為醯胺肟官能基/化合物)補充或取代。

實施例 20

本發明亦包括一種清洗含銅材料之表面的方法，其係藉由使該表面暴露於包含 NO_3^- 、 F^- 及一或多種具有一或多個鉗合基之化合物/試劑(至少一個係為醯胺肟官能基/化合物)之酸性混合物。混合物可亦包括一或多種有機酸，以移除至少某些粒子。參見美國專利編號 6,835,668。

實施例 21

本發明亦包括一種包含以下成份之清洗組成物：氟化

物鹽及氫二氟化物鹽中至少一種；具有雜原子之有機溶劑；視情況一或多種量為0.0001至10.0%之界面活性劑；水及約0.01%至約50重量%，較佳約0.5%至約24%，具有一或多個鉗合基之化合物/試劑，至少一個係為醯胺肟官能基/化合物。參見美國專利編號6,831,048。

實施例 22

本發明進一步包括一種用以清洗半導體基材之不含二醇組成物，該組成物基本上係由以下組份組成：a. 酸性緩衝劑溶液，具有選自羧酸及多元酸之酸及該酸之銨鹽，酸對銨鹽之莫耳比係為10：1至1：10，且其中該酸性緩衝劑溶液存在量係足以使組成物之pH保持約3至約6，b. 30重量%至90重量%之在水中所有比例皆可溶混之有機極性溶劑，c. 0.1重量%至20重量%氟化物，d. 0.5重量%至40重量%之水，及e. 視情況最高達15重量%腐蝕抑制劑。該組成物進一步含有約0.01%至約50重量%，較佳約0.5%至約24%，具有一或多個鉗合基之化合物/試劑，至少一個係為醯胺肟官能基/化合物或該等化合物可用以取代腐蝕抑制劑。參見美國專利編號6,828,289。

實施例 23

本發明進一步包括含有AEEA及/或AEEA衍生物之組成物，可存在之量係自約1%至約99%，唯在大部分情況下，該量係約10%至約85%範圍內。就本發明所述之各種組成

物的每一特定 AEEA 範圍而言，有其中 AEEA 之量係於該範圍之上半範圍中的“高-AEEA”具體實施態樣，及其中 AEEA 存在量係限於該範圍之下半範圍內的“低-AEEA”具體實施態樣。通常，高 AEEA 具體實施態樣對選擇之基材具有低於低 AEEA 具體實施態樣的蝕刻速率，該等具體實施態樣進一步包括約 0.01% 至約 50 重量%，較佳約 0.5% 至約 24%，具有一或多個鉗合基之化合物/試劑，至少一個係為醯胺肟官能基/化合物。大部分具體實施態樣中，此等組成物亦包括其他化合物，尤其極性有機溶劑、水、烷醇胺、羥基胺、額外鉗合劑及/或腐蝕抑制劑。參見美國專利編號 6,825,156。

實施例 24

一種用於自基材剝除光阻及清洗殘留物及用於二氧化矽蝕刻的組成物，其包含約 0.01 重量百分比至約 10 重量百分比之一或多種氟化合物，約 10 重量百分比至約 95 重量% 亞礬或礬溶劑，及約 20 重量百分比至約 50 重量百分比水，進一步包括約 0.01 重量% 至約 50 重量%，較佳約 0.5% 至約 24%，具有一或多個鉗合基之化合物/試劑，至少一個係為醯胺肟官能基/化合物。該組成物可含有腐蝕抑制劑、鉗合劑、輔溶劑、鹼性胺化合物、界面活性劑、酸及鹼。參見美國專利編號 6,777,380。

實施例 25

用以拋光半導體基材之拋光組成物具有低於5.0之pH且係包含(a) 羧酸聚合物，包含數量平均分子量約20,000至1,500,000之聚合之不飽和羧酸單體或聚合之不飽和羧酸單體之高及低數量平均分子量聚合物的摻合物，(b) 1至15重量%氧化劑，(c)最高達3.0重量%之磨蝕性粒子，(d) 50-5,000 ppm (百萬分之份數)之抑制劑，(e)最高達3.0重量%之錯合劑，諸如蘋果酸，及(f) 0.1至5.0重量%界面活性劑，約0.01重量%至約50重量%，較佳約0.5%至約24%，具有一或多個鉗合基之化合物/試劑，至少一個係為醯胺肟官能基/化合物。參見美國專利編號6,679,928。

實施例 26

微粒及金屬離子污染係採用包含以下組份之水性組成物自表面(諸如半導體晶圓含銅鑲嵌或雙重金屬鑲嵌特徵)移除：含氟之化合物；二羧酸及/或其鹽；及羥基羧酸及/或其鹽，該組成物含有約0.01重量%至約50重量%，較佳約0.5%至約24%，具有一或多個鉗合基之化合物/試劑，至少一個係為醯胺肟官能基/化合物。參見美國專利編號6,673,757。

實施例 27

半導體晶圓清洗調配物包括2-98重量%有機胺、0-50重量%水、0.1-60重量%1,3-二羧基化合物鉗合劑、0-25重量%之額外不同鉗合劑、0.5-40重量%含氮羧酸或亞胺及2-

98重量%極性有機溶劑。調配物可用以在光阻電漿灰化步驟後自晶圓移除殘留物，諸如自含有精細銅互連結構之半導體晶圓移除無機殘留物。

實施例 28

本發明另一具體實施態樣有關一種可自蝕刻劑設備零件移除蝕刻殘留物的方法。所使用之組成物係為含有氟化物及極性有機溶劑之水性酸性組成物。組成物不含二醇及羥基胺且具有低表面張力及黏度，且進一步包括約0.01重量%至約50重量%，較佳約0.5%至約24%，具有一或多個鉗合基之化合物/試劑，至少一個係為醯胺肟官能基/化合物。參見美國專利編號6,656,894。

實施例 29

本發明包括一種清洗含銅材料之表面的方法，其係藉由使該表面暴露於包含 NO_3^- 、 F^- 及約0.01重量%至約50重量%，較佳約0.5%至約24%，具有一或多個鉗合基之化合物/試劑，至少一個係為醯胺肟官能基/化合物及/或一或多種具有羧酸根之有機酸陰離子的酸性混合物。本發明亦包括對含銅材料形成開口之改良半導體加工方法。在基材中開口內含銅材料上形成塊體。該塊體含有氧化物障壁材料及介電材料中至少一種。內過塊體蝕刻第二開口進入含銅材料內，以形成含銅材料之底面，其至少部分覆蓋著包含氧化銅、氧化矽或氟化銅中至少一種的粒子。底面以包含

硝酸、氫氟酸及一或多種有機酸之溶液清洗，以移除至少某些粒子。

此實施例之組成物可使用一或多種有機酸。例示組成物包括乙酸溶液(99.8%，於水中以重量計)、HF溶液(49%，於水中以重量計)、HNO₃溶液(70.4%，於水中以重量計)及H₂O，形成之清洗混合物係為：以重量計約3%至約20%具有一或多個鉗合基之化合物/試劑，至少一個係為醯胺肟官能基/化合物；以重量計約0.1%至約2.0%HNO₃；及以重量計約0.05%至約3.0%HF。參見美國專利編號6,589,882。

實施例 30

本發明另一具體實施態樣係為一種用以選擇性蝕刻金屬上之氧化物的組成物。該組成物含有水、羥基銨鹽、一或多種具有一或多個鉗合基之化合物/試劑(至少一個係為醯胺肟官能基/化合物)、含氟化合物及視情況使用之鹼。組成物之pH係約2至6。參見美國專利編號6,589,439。

實施例 31

本發明另一具體實施態樣係為一種蝕刻處理，其包含包括15重量百分比至19重量百分比之氫氟酸、0.5重量百分比至24重量百分比之一或多種具有一或多個鉗合基之化合物/試劑(至少一個係為醯胺肟官能基/化合物)及12重量百分比至42重量百分比之氟化銨的組合物，該組合物具有

10^{-6} mol/至 $10^{-1.8}$ 之氫離子濃度，進一步包含 0.001 重量百分比至 1 重量百分比之界面活性劑。參見美國專利編號 6,585,910。

實施例 32

本發明另一具體實施態樣包括一種半導體晶圓清洗調配物，包括 2-98 重量%有機胺、0-50 重量%水、0.1-60 重量%一或多種具有一或多個鉗合基之化合物/試劑（至少一個係為醯胺肟官能基/化合物）、0-25 重量%額外不同鉗合劑、0.1-40 重量%含氮羧酸或亞胺、視情況 1,3-二羰基化合物鉗合劑及 2-98 重量%極性有機溶劑。調配物可用以在光阻電漿灰化步驟後自晶圓移除殘留物，諸如自含有精細銅互連結構之半導體晶圓移除無機殘留物。參見美國專利編號 6,566,315。

實施例 33

本發明備擇具體實施態樣係為一種在乾式蝕刻製程後自半導體基材移除殘留之有機金屬及有機矽酸鹽殘留物的方法。基材係暴露於氟來源、非水性溶劑、互補酸及表面鈍化劑之處理溶液。氟來源一般為氫氟酸。非水性溶劑一般為多羥基醇，諸如丙二醇。互補酸一般為磷酸或鹽酸。表面鈍化劑係為一或多種具有一或多個鉗合基之化合物/試劑，至少一個係為醯胺肟官能基/化合物，且可視情況包括羧酸，諸如檸檬酸。將基材暴露至處理溶液移除殘留

之乾式蝕刻殘留物，同時使自所需基材特徵移除材料之情況減至最少。參見美國專利編號 6,562,726。

實施例 34

本發明另一具體實施態樣係為一種剝除及清洗組成物，用以在半導體及微電路製造中自金屬及介電表面移除殘留物。該組成物係為包括有機極性溶劑之水性系統，其包括選自一或多種具有一或多個鉗合基之化合物/試劑(至少一個係為醯胺肟官能基/化合物)之腐蝕抑制劑組份，及視情況有效抑制用量之選擇群芳族羧酸。本發明用以自金屬及介電表面移除殘留物之方法係包含使該金屬或介電表面與前述抑制組成物接觸足以移除殘留物之時間。參見美國專利編號 6,558,879。

實施例 35

本發明另一具體實施態樣係為一種均勻非水性組成物，其含有氟化溶劑、臭氧、一或多種具有一或多個鉗合基之化合物/試劑(至少一個係為醯胺肟官能基/化合物)及視情況存在之輔溶劑，且描述此等組成物用以清洗及氧化基材之用途。參見美國專利編號 6,537,380。

實施例 36

本發明亦包括一種化學機械拋光漿液及使用該漿液拋光銅、障壁材料及介電材料之方法，其係包含第一及第二

漿液。該第一漿液對銅具有高移除速率且對障壁材料具有低移除速率。該第二漿液對障壁材料具有高移除速率且對銅及介電材料具有低移除速率。該第一及第二漿液至少包含二氧化矽粒子、氧化劑、一或多種具有一或多個鉗合基之化合物/試劑(至少一個係為醯胺肟官能基/化合物)、視情況存在之腐蝕抑制劑及清洗劑。參見美國專利編號6,527,819。

實施例 37

本發明另一具體實施態樣亦包括一種在乾式蝕刻製程後自半導體基材移除殘留之有機金屬及有機矽酸鹽殘留物的方法。基材係暴露於磷酸、氫氟酸及一或多種具有一或多個鉗合基之化合物/試劑(至少一個係為醯胺肟官能基/化合物)及視情況存在之羧酸(諸如乙酸)之處理溶液，在自所需基材特徵移除最少材料下移除殘留之乾式蝕刻殘留物。處理溶液之近似比例一般為80至95重量百分比之一或多種具有一或多個鉗合基之化合物/試劑(至少一個係為醯胺肟官能基/化合物)及羧酸、1至15重量百分比磷酸及0.01至5.0重量百分比氫氟酸。美國專利編號6,517,738。

實施例 38

本發明另一具體實施態樣係為使用於半導體加工之組成物，其中該組成物係包含水、磷酸及一或多種具有一或多個鉗合基之化合物/試劑(至少一個係為醯胺肟官能基/化

合物)及視情況存在之有機酸；其中該有機酸係為抗壞血酸或係為具有二或更多個羧酸基之有機酸(例如，檸檬酸)。水可存在為組成物之約40重量%至約85重量%，磷酸可存在為組成物之約0.01重量%至約10重量%，且一或多種具有一或多個鉗合基之化合物/試劑(至少一個係為醯胺肟官能基/化合物)及有機酸可存在為組成物之約10重量%至約60重量%。該組成物可藉由將表面暴露至組成物而用於清洗各種表面，諸如，例如，經圖型化之金屬層及介層孔。參見美國專利編號6,486,108。

實施例 39

本發明另一具體實施態樣係為一種在乾式蝕刻製程後自半導體基材移除殘留之有機金屬及有機矽酸鹽殘留物的方法。基材係暴露於磷酸、氫氟酸及一或多種具有一或多個鉗合基之化合物/試劑(至少一個係為醯胺肟官能基/化合物)及視情況存在之羧酸(諸如乙酸)之處理溶液，在自所需基材特徵移除最少材料下移除殘留之乾式蝕刻殘留物。處理溶液之近似比例一般為80至95重量百分比之一或多種具有一或多個鉗合基之化合物/試劑(至少一個係為醯胺肟官能基/化合物)及乙酸、1至15重量百分比磷酸及0.01至5.0重量百分比氫氟酸。參見美國專利編號6,453,914。

實施例 40

本發明另一實施例係顯示於清洗具有皆暴露於表面之

金屬材料及半導體材料且已被施以化學機械拋光處理的基材，基材先以含有氨水等之第一清洗溶液清洗，隨之以含有(a)可與該術屬材料之氧化物輕易形成錯合物之第一錯合劑等及(b)陰離子性或陽離子性界面活性劑之第二清洗溶液清洗。參見美國專利編號6,444,583。

實施例 41

本發明亦以半導體零件之清洗劑來例示，此清洗劑可減輕環境之負荷且對CMP（化學機械拋光）磨蝕性粒子、金屬雜質及其他於CMP後留在半導體零件（諸如半導體基材）上之雜質具有高度清洗效果，其包含具有一或多種具有一或多個鉗合基之化合物/試劑（至少一個係為醯胺肟官能基/化合物）及視情況至少一種選自磺酸（鹽）基及羧酸（鹽）基之（共）聚合物，該清洗劑進一步含有含磷酸（鹽）基-（共）聚合物、磷酸化合物或視需要之界面活性劑；及一種以前述清洗劑清洗半導體零件之方法。參見美國專利編號6,440,856。

實施例 42

本發明亦包括用以自基材移除殘留物之非腐蝕性清洗組成物。該組成物係包含：(a)水；(b)至少一種羥基鉍化合物；(c)至少一種鹼性化合物，較佳選自胺及四級氫氧化鉍；(d)一或多種具有一或多個鉗合基之化合物/試劑，至少一個係為醯胺肟官能基/化合物，(e)視情況至少一種有

機羧酸；及(f)視情況使用之多羥基化合物。組成物之pH較佳係介於約2至約6之間。參見美國專利編號6,413,923。

實施例 43

本發明另一具體實施態樣係為一種包含漿液之組成物，該漿液具有酸性pH及具有一或多種具有一或多個鉗合基之化合物/試劑(至少一個係為醯胺肟官能基/化合物)的腐蝕抑制劑及視情況存在之羧酸腐蝕抑制劑，其中該羧酸係選自：甘胺酸、草酸、丙二酸、琥珀酸及氮基三乙酸。美國專利編號6,409,781。

實施例 44

本發明備擇具體實施態樣係為一種由鉗合劑及以下組份組成之化學調配物，其中該鉗合劑係為一或多種具有一或多個鉗合基之化合物/試劑，至少一個係為醯胺肟官能基/化合物，及視情況一或多種額外鉗合劑，選自亞胺二乙酸、丙二酸、草酸、琥珀酸、硼酸及蘋果酸及2,4-戊烷二酮；氟化物；及二醇溶劑，其中該鉗合劑佔該調配物之約0.1-10重量%；且其中該氟化物係由選自氟化銨、氟化銨之有機衍生物及聚氟化銨之有機衍生物的化合物所組成；且其中該氟化物係佔該調配物之約1.65-7重量%；且其中該二醇溶劑係佔該調配物之約73-98.25重量%，進一步包含：胺，其中該胺係佔該調配物之約0.1-10重量%。鉗合劑通常含有一或多種具有一或多個鉗合基之化合物/試

劑，至少一個係為醯胺肟官能基/化合物，且視情況含有兩個羧酸基或兩個羥基或兩個羰基，使得鉗合劑中之兩基團係彼此極接近。預測其他亦為弱酸至中度酸性且結構上類似所申請者之鉗合劑亦適用。參見美國專利編號 6,383,410。

實施例 45

● 本發明另一具體實施態樣係為一種包含以下成份之清洗組成物：部分氟化之溶劑、輔溶劑、一或多種具有一或多個鉗合基之化合物/試劑(至少一個係為醯胺肟官能基/化合物)及臭氧，其中該氟化溶劑係包含氫氟醚，其中該輔溶劑係選自醚、酯、三級醇、羧酸、酮及脂族烴。參見美國專利編號 6,372,700。

實施例 46

● 本發明再另一具體實施態樣係為一或多種具有一或多個鉗合基之化合物/試劑(至少一個係為醯胺肟官能基/化合物)及視情況存在之羧酸腐蝕抑制劑的組合物。腐蝕抑制劑之組合物可有效地抑制鋁、銅及其合金之金屬腐蝕。適當之羧酸包括單羧酸及多羧酸。例如，羧酸可為但不限於甲酸、乙酸、丙酸、戊酸、異戊酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、順丁烯二酸、反丁烯二酸、苯二甲酸、1,2,3-苯三甲酸、乙醇酸、乳酸、檸檬酸、水楊酸、酒石酸、葡萄糖酸及其混合物。較佳羧酸係為檸檬酸。

實施例 47

本發明另一實施例係為一種用以選擇性蝕刻金屬上之氧化物的組成物，其包含：(a)水；(b)量為該組成物之約0.1重量%至約0.5重量%之羥基銨鹽；(c)一或多種具有一或多個鉗合基之化合物/試劑，至少一個係為醯胺肟官能基/化合物；(d)視情況存在之選自以下的羧酸：甲酸、乙酸、丙酸、戊酸、異戊酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、順丁烯二酸、反丁烯二酸、苯二甲酸、1,2,3-苯三甲酸、乙醇酸、乳酸、檸檬酸、水楊酸、酒石酸、葡萄糖酸及其混合物；(e)含氟化合物；及(e)視情況使用之鹼。參見美國專利編號6,361,712。

實施例 48

另一態樣中，本發明有關使用於電漿灰化後半導體製造中之半導體晶圓清洗調配物，其包含所示重量百分比(以調配物總重計)範圍的下列組份：

有機胺	2-98重量%
水	0-50重量%
醯胺肟鉗合劑	0.1-60重量%
錯合劑	0-25重量%
含氮羧酸或亞胺	0.5-40重量%
極性有機溶劑	2-98重量%

表5

實施例 49

本發明另一實施例包括包含以下成份之基本上無水的清洗組成物：88重量百分比或更高之氟化溶劑，0.005至2重量百分比之氫氟化物或其錯合物，及0.01至5重量百分比之輔溶劑，其中該輔溶劑係選自一或多種具有一或多個鉗合基之化合物/試劑(至少一個係為醯胺脲官能基/化合物)、醚、聚醚、羧酸、一級及二級醇、酚醇、酮、脂族烴及芳族烴。參見美國專利編號6,310,018。

實施例 50

A.	醯胺脲化合物	2.5重量%
	氟化四甲基銨	4.5重量%
	乙二醇	93重量%
B.	醯胺脲化合物	1.3重量%
	三氟化五甲基二伸乙基三銨	4.6重量%
	乙二醇	94.1重量%
C.	醯胺脲化合物	1.25重量%
	氟化三乙醇銨	5重量%
	乙二醇	93.75重量%
D.	醯胺脲化合物	2.8重量%
	氟化四甲基銨	5.1重量%
	乙二醇	92.1重量%
E.	醯胺脲化合物	2重量%
	氟化銨	7重量%
	乙二醇	91重量%
F.	醯胺脲化合物	2.8重量%
	氟化銨	5重量%
	乙二醇	92.2重量%

表6

實施例 51

本發明另一具體實施態樣包括鉗合劑、氟化物鹽、及二醇溶劑，其中該鉗合劑係弱酸性至中度酸性，且佔該調配物之約 0.1-10 重量%；且其中該氟化物係由選自氟化鉍、氟化鉍之有機衍生物及聚氟化鉍之有機衍生物的化合物所組成；且其中該氟化物係佔該調配物之約 1.65-7 重量%；且其中該二醇溶劑係佔該調配物之約 73-98.25 重量%，進一步包含：胺，其中該胺係佔該調配物之約 0.1-10 重量%；且其中該鉗合劑係為醯胺肟或羥胺酸。參見美國專利編號 6,280,651。

實施例 52

本發明另一實施例係為用以製造半導體裝置之清洗劑，其基本上係由含以下組份之水溶液組成：(A)以清洗劑之總量計為 0.1 至 15 重量%之至少一種選自以下之含氟化合物：氫氟酸、氟化鉍、氫氟化鉍、酸性氟化鉍、氫氟化物之甲基胺鹽、氫氟化物之乙基胺鹽、氫氟化物之丙基胺鹽及氟化四甲基鉍，(B)以清洗劑之總量計為 0.1 至 15 重量%之硼酸鹽，及 (C) 0.5 至 50 重量%一或多種具有一或多個鉗合基之化合物/試劑，至少一個係為醯胺肟官能基/化合物；及 (d) 以清洗劑之總量計為 5 至 80 重量%之水溶性有機溶劑，且視情況進一步含有四級鉍鹽、有機羧酸之鉍鹽、有機羧酸之胺鹽及界面活性劑中至少一種。參見美國專利編號 6,265,309。

實施例 53

本發明另一具體實施態樣包括一種在半導體裝置製造期間用以清洗半導體裝置的水溶液形式清洗液體，其係包含(A)含氟化合物；(B)水溶性或水可溶混性有機溶劑；(C)一或多種具有一或多個鉗合基之化合物/試劑，至少一個係為醯胺肟官能基/化合物；(D)視情況使用之有機酸；及(E)四級銨鹽。某些具體實施態樣中，清洗溶液亦含有界面活性劑。該有機酸一般係選自甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、異丁酸、戊酸、異戊酸、庚酸、月桂酸、棕櫚酸、硬脂酸、丙烯酸、巴豆酸、甲基丙烯酸、草酸、丙二酸、順丁烯二酸、琥珀酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、苯甲酸、甲苯甲酸、苯二甲酸、偏苯三甲酸、苯均四酸、苯磺酸、甲苯磺酸、水楊酸及苯二甲酸酐。參見美國專利編號 5,972,862。

實施例 54

另一具體實施態樣係為一種半導體加工方法，包含蝕刻氧化物層，尤其是蝕刻厚 SiO_2 層及/或清洗過程之最後步驟，其中該氧化物層係於氣相以氫氟化物、一或多種具有一或多個鉗合基之化合物/試劑(至少一個係為醯胺肟官能基/化合物)及視情況一或多種羧酸、最後與水摻合之混合物蝕刻。參見美國專利編號 5,922,624。

實施例 55

本發明錯合劑亦可添加至含有美國專利編號 5,911,836 之過氧化物的淋洗中。

實施例 56

本發明另一實施例一種增加離子於表面上之沈積的方法及裝置，諸如鈾離子於放射核種偵測器之偵測表面上的吸附。該方法包括將該表面暴露至一或多種具有一或多個鉗合基之化合物/試劑(至少一個係為醯胺肟官能基/化合物)及視情況使用之磷酸根離子溶液(其對待沈積於該表面上之溶解物質具有親和性)的步驟。此提供例如放射核種偵測器之較高靈敏度。參見美國專利編號 5,652,013。

實施例 57

本發明另一具體實施態樣係為一種用以移除乾式蝕刻光阻殘留物之剝除及清洗劑，及使用該剝除及清洗劑形成以鋁為主之線路圖型的方法。該剝除及清洗劑含有(a)5至50重量%一或多種具有一或多個鉗合基之化合物/試劑，至少一個係為醯胺肟官能基/化合物；(b) 0.5至15重量%氟化合物；及(c)溶劑，包括水。本發明方法有利地應用於以剝除及清洗劑處理經乾式蝕刻之半導體基材。半導體基材係包含表面上具有含鋁導電層之半導體晶圓。該導電層係經由經圖型化光罩乾式蝕刻，形成具有經蝕刻側壁之線路體。乾式蝕刻於側壁形成側壁保護膜。根據本發明方法，側

壁保護膜及其他光阻殘留物係完全釋出，而不腐蝕該線路體。參見美國專利編號 5,630,904。

蝕刻後殘留物移除之評估方法：

此研究使用銅圖型化晶圓。以各個含有醯胺肟之組成物的溶液清洗之後，將晶圓裁成小片以供 SEM 觀察。蝕刻後殘留物移除係藉由觀察使用 Hitachi SEM (S-5200) 觀察之鑲嵌剖面影像而評估。

實施例 58

製備含醯胺肟組成物以進行金屬硬光阻殘留物移除之評估。結果顯示該等混合物可移除蝕刻殘留物，如圖 2 中之 SEM 圖所說明。圖 2 顯示於室溫以本發明醯胺肟組成物處理後自裝置表面移除蝕刻後殘留物。

製備包含醯胺肟化合物 (1,2,3,4,5,6-(六-(2-醯胺肟基)乙氧基)己烷己糖醇之變化混合物的各種組成物，作為表 7 之殘留物移除調配物。結果顯示其他組份，諸如氟化物、丙二醇、極性溶劑及過氧化氫可與醯胺肟化合物調配，變成有效之蝕刻後殘留物移除劑。圖 2 及 3A 至 3C 係無比較清洗前後之結果的實例。本發明含醯胺肟化合物之清洗組成物有效地移除殘留物，而不損及銅及低 k 介電材料。

化學物質		ABF	PG	檸檬酸	AmiSorb DS6 60%	過氧化氫 (30%)	水	pH
APX-AMS110	A	0.5	0	0	17	10	72.5	7.6
APX-AMS109	B	0.5	0	0	8.5	10	81	6.97
APX-AMS107	C	0.5	0	0	17	0	82.5	9.36
APX-AMS108	D	0.5	0	0	1.7	10	87.8	7.62
APX-AMS105	E	0.5	0	0	1.7	0	97.8	8.25
APX-AMS104	F	0	3.93	0	1.7	0	94.37	8.58
APX-AMS103	G	0	3.93	1	0	0	95.07	8.63
APX-AMS102	H	0.0175	3.93	0	1.7	0	94.35	7.29
APX-AMS101	I	0.035	3.93	0	1.7	0	94.34	8.04
APX-AMS100	J	0.0525	3.93	0	1.7	0	94.31	8.11

表7

實施例 59 - 銅蝕刻速率

此研究所使用之銅原晶圓係購自 FRIEND SCIENCE CO. LTD。藉電鍍方法於 Si 晶圓上製備銅薄膜，厚度 1000 Å。銅薄膜厚度係藉原試樣之薄膜電阻改變的四點探針測量 (FOUR DIMENSIONS, Model 280) 來決定。於 25°C 評估各種組成物之銅蝕刻速率歷時 30 分鐘。自前後之厚度計算銅蝕刻速率。結果顯示銅及銅氧化物於醯胺肟溶液中之溶解度為 pH 及濃度依賴性。(1,2,3,4,5,6-(六-(2-醯胺肟基)乙氧基)己烷己糖醇之 10% 醯胺肟溶液於 30 分鐘移除 9 nm 銅或 0.3 nm/min。

實施例 60 低-k介電質相容性：

使用低-k原晶圓進行低-k介電質相容性測試。選擇折

射率及 k-值作為低-k相容性之指數。於室溫將低-k晶圓片浸入各組成物中歷經 10 分鐘，以 DIW 淋洗且以 N₂ 吹乾器乾燥。使用光學干涉計 (NanoSpec 6100, Nanometrics Inc) 測量低-k之厚度及折射率。測量 k-值之前，多孔低-k晶圓於 200°C 烘箱中烘烤 20 分鐘以移除水。K-值係藉由使用 Hg-探針相對介電常數計 (FOUR DIMENSIONS, CV-map 3092A) 測量。表中所列之 k 值偏移”係自各組成物處理前後之 k 值計算。圖 4 證明本發明醯胺肟組成物之相容性對於碳摻雜氧化物-來自 Applied Materials 之 Black Diamond (BDI)-無影響。

	BD1	
	k值	RI
對照組	3.070	1.412
DIW	3.067	1.413
DS6-10	3.047	1.414
DS6-10 pH5	3.055	1.418

表8

實施例 61-圖 5A-5C 提供包含醯胺肟 (1,2,3,4,5,6-(六-(2-醯胺肟基)乙氧基)己烷己糖醇之組成物在清洗使用 BD2 及銅之 65 nm 技術節點的清洗性能之進一步說明。

實施例 62-自 3-羥基丙腈製備之醯胺肟於水中之 1%、5% 及 10% 溶液以銅及超低 K 雙重鑲嵌結構經蝕刻晶圓評估清洗性能。結果可見 SEM 顯微相片 (圖 6A 至 6C)。結果顯示殘留物可在 30°C 處理 1 及 10 分鐘之間移除。本發明醯胺肟

亦可用於清洗具有銅之基材及超低k基材。

實施例 63

自3-羥基丙腈製備之醯胺肟於水中之5%溶液以鋁經蝕刻晶圓評估清洗性能。結果可見SEM顯微相片(圖7)。結果顯示殘留物可在30°C處理10分鐘移除。本發明以醯胺肟為主之組成物亦可用於清洗具有鋁為金屬線路裝置的基材。

實施例 64-進行N',3-二羥基丙脘(來自羥基胺與3-羥基丙腈反應之醯胺肟)之pH調整對清洗性能的影響。

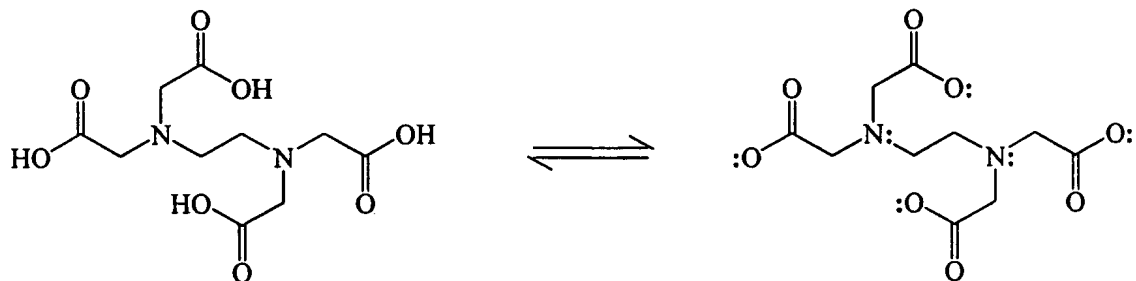
將乙醇酸添加至各種比例之包含醯胺肟的組成物中，以比較其對銅及低k介電材料的清洗效果及相容性。藉由添加10%乙醇酸至1%醯胺肟溶液將pH自9.14降至2.58。在等濃度之10%乙醇酸及10%醯胺肟溶液下，pH隨醯胺肟濃度增加而增至4.89。不同混合物調配物之pH值列於下表9中。結果(可見於圖8)顯示本發明醯胺肟溶液可在寬幅pH範圍移除殘留物。

CRX08-		乙醇酸 (70%)	AO3	DIW	pH
32	K	1	10	89	6.83
33	L	5	10	85	5.88
34	M	5	1	94	3.03
27	N	0	5	95	9.27
35	O	10	10	80	4.89
36	P	10	1	89	2.58
37	Q	5	5	90	4.93
38	R	1	5	94	6.39
26	S	0	1	99	9.14
39	T	10	5	85	3.53
40	U	1	1	98	9.23
28	V	0	10	90	4.18

表9

實施例 65

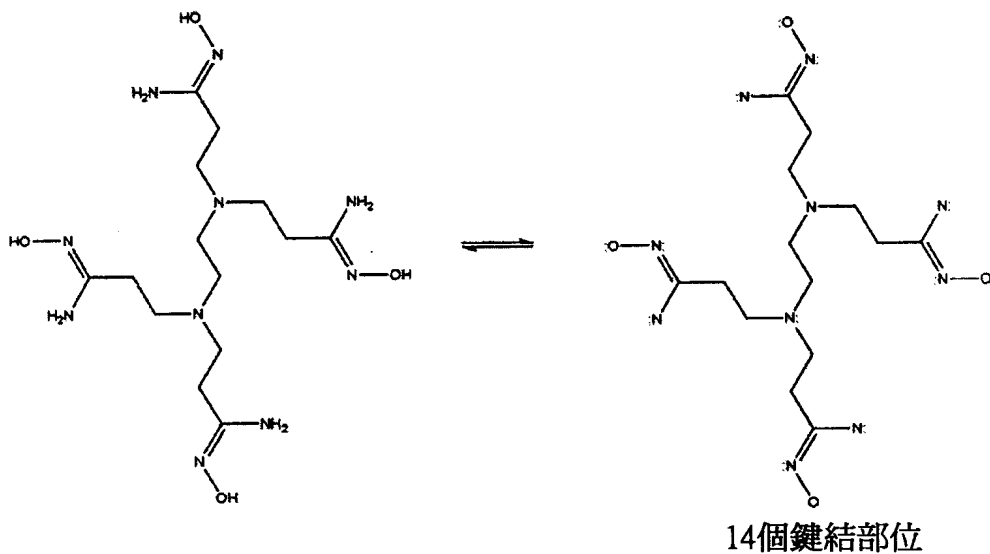
美國專利編號 6,927,176 描述鉗合性化合物因其如以下所說明之鍵結部位所致的功效。其強調乙二胺四乙酸 (EDTA) 有 6 個鍵結部位。



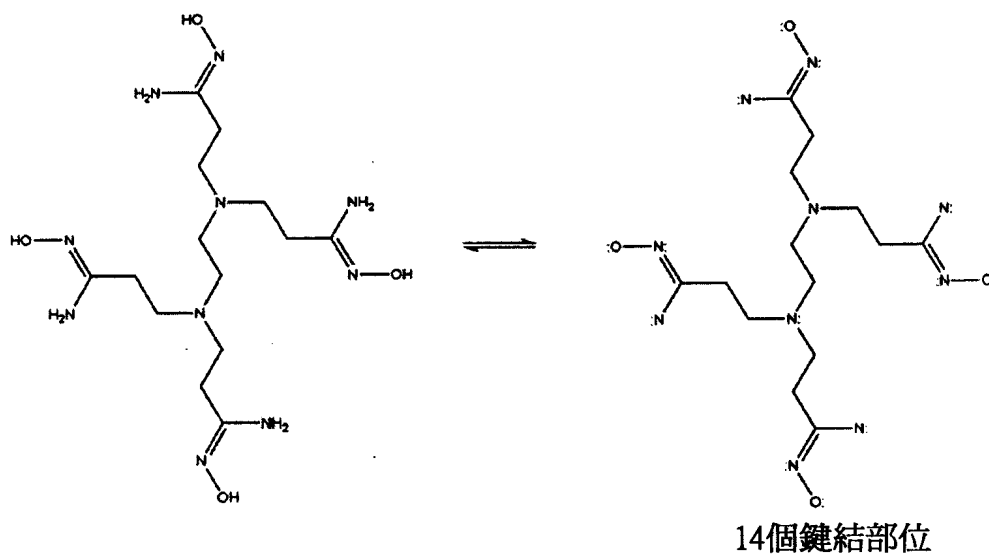
6個鍵結部位

相同原理應用於來自乙二胺之氰乙化合物轉化的醯

胺肟，其產生總共 14 個鍵結部位，如下所示



(1,2,3,4,5,6-(六-(2-醯胺肟基)乙氧基)己烷己醇



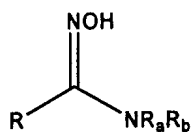
具有總共 18 個鍵結部位。自蝕刻殘留物鍵結金屬離子更有效。

所申請醯胺肟鉗合劑可於本案例中取代聚丙烯酸鹽、碳酸鹽、磷酸鹽及葡萄糖酸鹽、乙二胺四乙酸(EDTA)、N,N'-雙(2-羥基苯基)伸乙基二亞胺二乙酸(HPED)、三伸乙

基四氮基六乙酸 (TTHA)、desferriferrioxamin B、
N,N',N''-三[2-(N-羥基羰基)乙基]-1,3,5-苯三甲醯胺
(BAMTPH)及乙二胺二鄰羥基苯基乙酸(EDDHA)。

本發明清洗溶液包括包含以下組份之組成物：

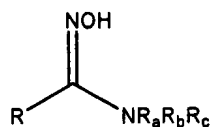
A)具有一或多個醯胺肟官能基之有機化合物。



或其鹽。

首先考慮醯胺肟官能基本身，於一具體實施態樣中，
R_a及 R_b係獨立地為氫、烷基、雜-烷基、烷基-芳基或烷基-
雜芳基。R係獨立選自烷基、烷基-芳基或烷基-雜芳基。
此兩具體實施態樣中，醯胺肟對金屬中心之鉗合可能較有利，
因為在與金屬中心之反應中，可自 NR_aR_b喪失質子，
而與金屬中心形成標稱共價鍵結。

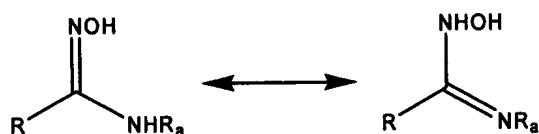
另一具體實施態樣中，NR_aR_b係進一步經 R_c取代，故
醯胺肟具有以下化學式：



此情況下，相對離子平衡氮原子上之正電荷。可使用
任何相對離子，例如氯、溴、碘、SO₄離子、PF₆離子或
ClO₄離子。R_c可為氫、烷基、烷基-芳基或烷基-雜芳基。

請注意 R_a 、 R_b 及 / 或 R_c 可結合於另一者及 / 或結合於 R 而形成一或多個環。

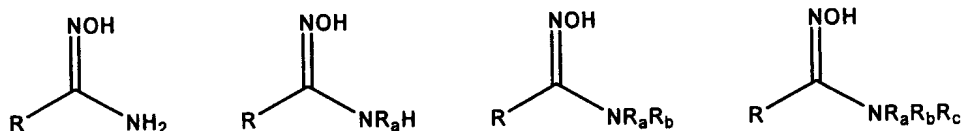
亦請注意 醯胺肟可存在為其互變異構物形式：



主要或完全存在為其互變異構物形式之化合物係包括於本發明範圍內。

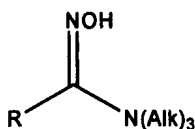
是故，醯胺肟官能基包括以下官能性及其互變異構物

:



其中 R 可連接至 R_a 、 R_b 及 R_c 中之一或多個。

例如，醯胺肟官能基之範圍內包括：



其中 Alk 係為以下定義之烷基。該三個烷基可為獨立選擇或可相同。一具體實施態樣中，該烷基係為甲基或乙基。

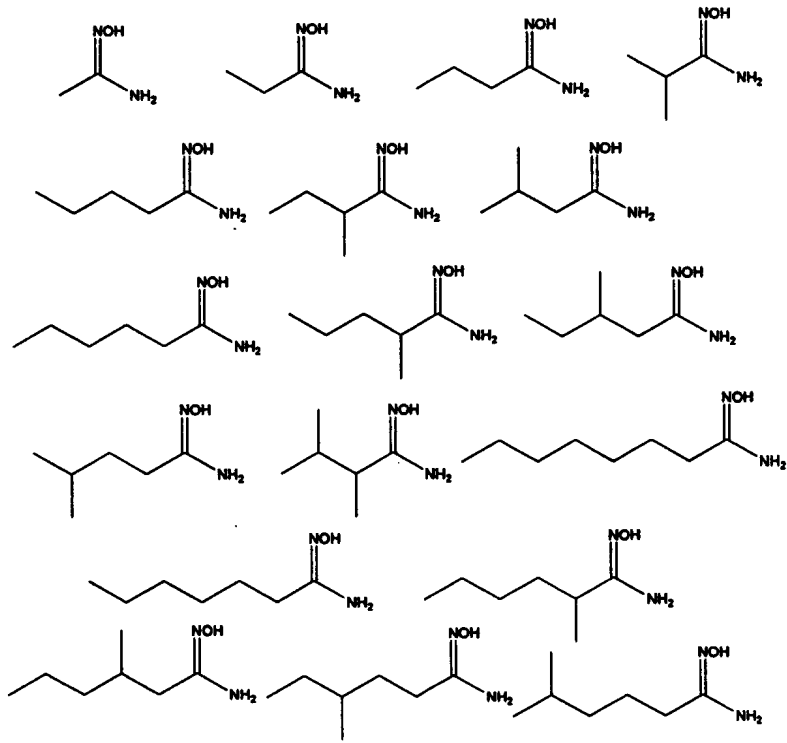
現在論及 R 基團， R 可為烷基 (換言之，含有碳及氫之基團)。烷基可為完全飽和或可含有不飽和基團 (即可含有

烯及炔官能基，故術語“烷基”之範圍內涵蓋術語“烯基”及“炔基”)。烷基可為直鏈或分支鏈。

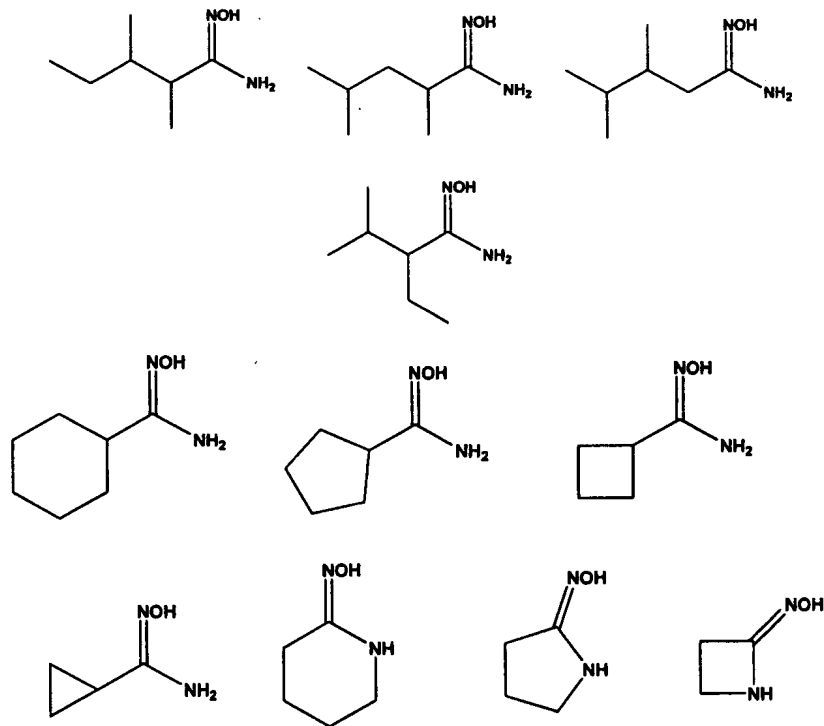
烷基可含有任何數目及碳及氫原子。雖然具有較少碳原子數之烷基較易溶於極性溶劑(諸如DMSO及水)，但具有較大碳數之烷基可具有其他較佳性質，例如界面活性劑性質。因此，於一具體實施態樣中，烷基含有1至10個碳原子，例如該烷基係為含有1至6個碳原子之低碳烷基。另一具體實施態樣中，烷基含有10或更多個碳原子，例如10至24個碳原子。

烷基可為未經取代(即烷基僅含有碳及氫)。未經取代烷基可為不飽和或飽和。可能之飽和未經取代烷基包括甲基、乙基、正-丙基、第二-丙基、環丙基、正-丁基、第二-丁基、第三丁基、環丁基、戊基(分支鏈或未分支鏈)、己基(分支鏈或未分支鏈)、庚基(分支鏈或未分支鏈)、辛基(分支鏈或未分支鏈)、壬基(分支鏈或未分支鏈)及癸基(分支鏈或未分支鏈)。亦可使用具有較大碳數之飽和未經取代烷基。亦可使用環狀烷基，故烷基可包含例如環丙基、環丁基、環戊基、環己基基團、環庚基基團、環辛基基團、環壬基及/或環癸基。此等環狀烷基可直接附加醯胺基或可經由一或多碳原子接合至醯胺基。

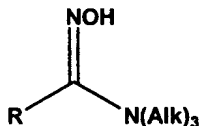
含未經取代飽和烷基之醯胺基化合物類的實例包括：



及：



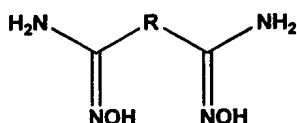
實例進一步包括：



其中 Alk 係為甲基或乙基且 R 係為烷基，一般但非必然為直鏈。R 可為例如含有 8 至 25 個碳原子之烷基。若該烷基係經取代，則可於烷基與醯胺基相對之末端經取代。例如，可與醯胺基對蹠地經一或多個鹵素(例如氟)取代。

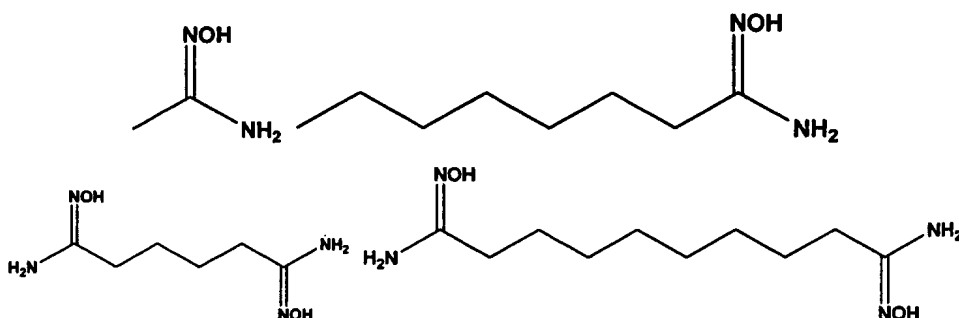
實例進一步包括附加二或更多個醯胺基官能基之烷基。

例如，醯胺基可為：

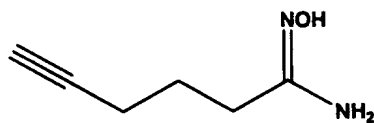


其中 R 係獨立選自伸烷基、伸雜烷基、伸芳基、伸雜芳基、伸烷基-雜芳基或伸烷基-芳基。例如，R 可為直鏈烷基，諸如未經取代直鏈烷基。適當之基團的實例包括甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基及癸基。

未經取代飽和烷基醯胺基之特定實例有：



若該烷基係不飽和，則其可為任何前列基團，除具有一或多個不飽和碳-碳鍵結(故可含有一或多個烯及/或炔基)外。此等不飽和基團可視情況與醯胺基共軛。未經取代不飽和烷基醯胺分子之特定實例有：



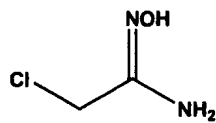
烷基亦可經一或多個雜原子或雜原子之基團所取代。若存在一個以上之雜-取代基，則該等取代基係彼此獨立地選擇，除非其形成特定官能基之一部分(例如醯胺基)。(含有連接至碳原子之雜原子的基團係含於以下討論之成語“雜烷基”的範圍內)。其中一或多個取代基可為鹵原子，包括氟、氯、溴或碘，-OH、=O、-NH₂、=NH、-NHOH、=NOH、-OPO(OH)₂、-SH、=S或-SO₂OH。於一具體實施態樣中，該取代基係為肟基(=NOH)。烷基本身亦可經一或多個醯胺基官能基取代。

若烷基經=O取代，則烷基可包含醛、酮、羧酸或醯胺。較佳，係有與=O、=NH或=NOH相鄰之可烯醇化的氫(即存有相對於羰基為 α 位置之氫)。烷基可包含以下官能性： $-(CZ_1)-CH-(CZ_2)-$ ，其中 Z_1 及 Z_2 係獨立地選自O、NH及NOH。此基團中之CH係進一步經氫或烷基所取代或連接至醯胺基官能基。

因此，附加醯胺基之烷基可單純地經例如一或多個

獨立選擇之鹵素取代，例如氟、氯、溴或碘。於一具體實施態樣中，鹵素係取代於烷基相對於醯胺肟基之對蹠(即相對)末端。此可例如提供界面活性劑活性，尤其例如若鹵素為氟。

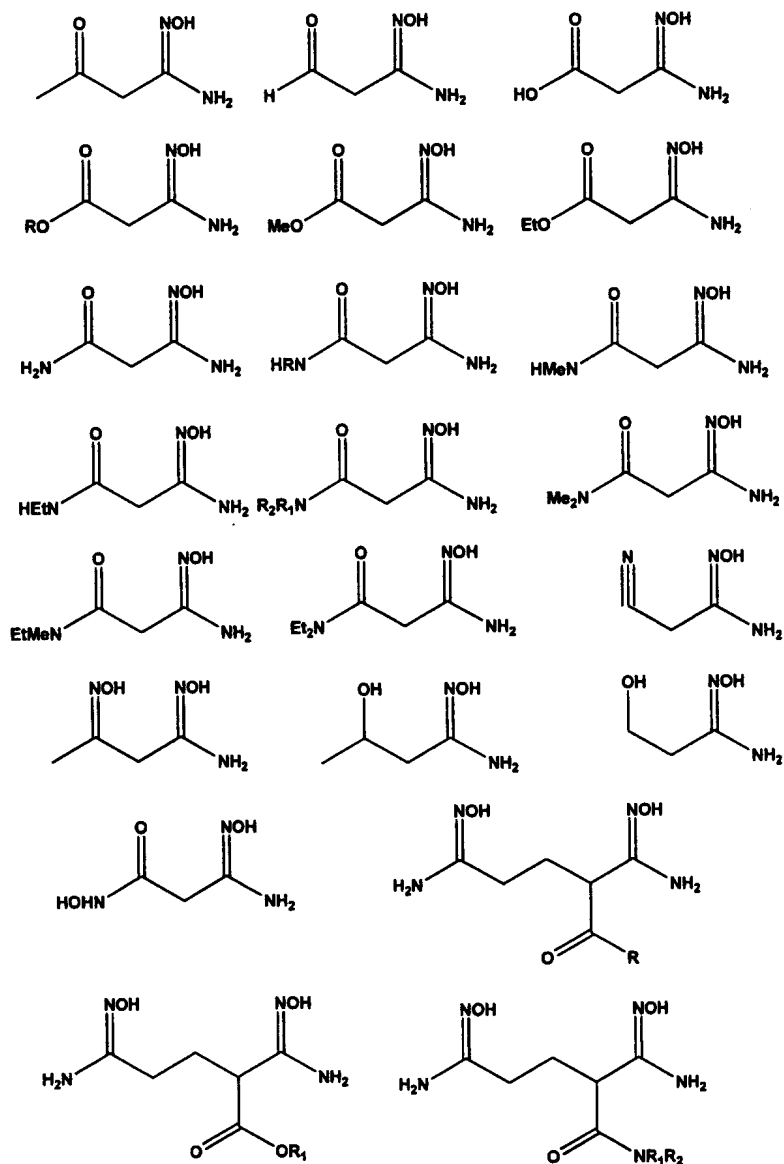
經由經取代烷基所取代的醯胺肟基之特定實例有：



此分子之特性分析的細節係列示於實施例中。

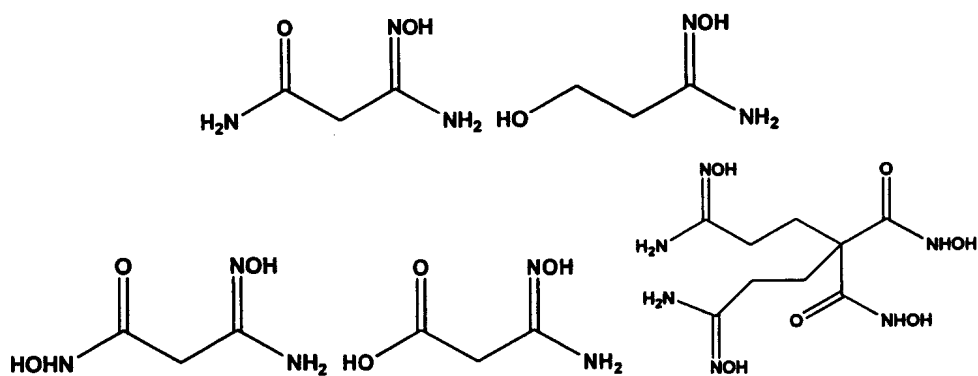
於 β 位置經取代之化合物係適宜地自可輕易取得之起始物質合成。

該等化合物之實例包括：



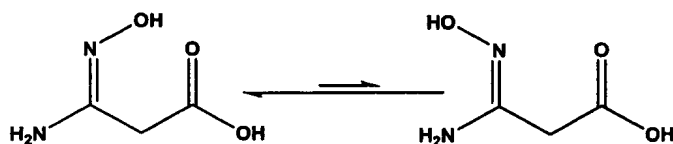
其中 R_1 及 R_2 係獨立選擇之烷基或氫原子。

經取代烷基脲胺分子之特定實例有：



應注意某些此等分子可存在為不同異構物形式。例如

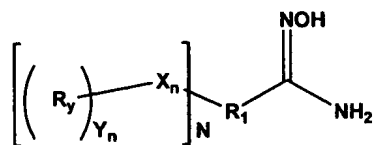
:



不同異構物可藉碳-13 NMR區分。此異構物之特性分析提供於實施例。

R可為雜烷基。術語雜烷基意指連接至一或多個獨立選擇之雜原子或雜原子之基團(其本身經一或多個獨立選擇之含有一或多個碳原子的基團所取代)的視情況第一烷基。第一烷基係視情況存在，因為醯胺基可直接連接至該一或多個雜原子。作為說明實例，經醚基取代之烷基係為雜烷基，因為烷基係經氧取代，而氧本身經第二烷基取代。或者，-O-CH₃基團係為雜烷基之實例。

當R係為雜烷基時，醯胺基可具有以下化學結構：



其中“n”係自在1至N中變動且y係在1至Y_n中變動；N在0至3中變動；Y_n在0至5中變動。此式中，R₁係獨立選擇之伸烷基；R_y係獨立選自烷基或雜-烷基，或連接R₁以形成具有直接附接X_n之雜環。R₁亦可為直接鍵結，使得醯胺基

基係直接鍵結至一或多個雜原子。X_n係為雜原子或雜原子之基團，選自硼、氮、氧、矽、磷及硫。每一雜原子或雜原子基團及各烷基係彼此獨立地選擇。前式包括直接帶有烷基之鹽胺肟基。烷基經N個獨立選擇之雜原子或雜原子基團所取代。每一雜原子或雜原子基團本身經一或多個獨立選擇之烷基或雜-烷基取代。

X係為一或多個雜原子。例如，X可為或可包含硼、氮、氧、矽、磷或硫。於一具體實施態樣中，X係為氧。此情況下，X可為醚基團(-O-)、酯(-O-CO-)、-O-CO-O-、-O-CO-NH-、-O-CO-NR₂-、-O-CNH-、-O-CNH-O-、-O-CNH-NH-、-O-CNH-NR₂-、-O-CNOH-、-O-CNOH-O-、-O-CNOH-NH-或-O-CNOH-NR₂-之一部分，其中R₂係為獨立選擇之烷基、雜-烷基或雜-芳基。另一具體實施態樣中，X係為氮原子。此情況下，X可為下列基團中之一的一部分：
 : -NR₂H、-NR₂-、-NR₂R₃-(具適當之相對離子)、-NHNH-、-NH-CO-、-NR₂-CO-、-NH-CO-O-、-NH-CO-NH-、-NH-CO-NR₂-、-NR₂-CO-NH-、-NR₂-CO-NR₃-、-NH-CNH-、-NR₂-CNH-、-NH-CNH-O-、-NH-CNH-NH-、-NH-CNH-NR₂-、-NR₂-CNH-NH-、-NR₂-CNH-NR₃-、-NH-CNOH-、-NR₂-CNOH-、-NH-CNOH-O-、-NH-CNOH-NH-、-NH-CNOH-NR₂-、-NR₂-CNOH-NH-、-NR₂-CNOH-NR₃-。R₂至R₃係獨立選擇之烷基、雜-烷基或雜-芳基，其中該雜烷基及雜-芳基可未經取代或經一或多個雜原子或雜原子之基團取代或本身經另一種雜烷基取代。若存在一個以上之

雜-取代基，則該等取代基係彼此獨立地選擇，除非其形成特定官能基之一部分(例如醯胺基)。

另一具體實施態樣中，X係包含硼。此情況下，X亦可包含氧。另一具體實施態樣中，X係包含磷。此情況下，X亦可包含氧，例如於-OPO(OH)(OR₂)基團或-OPO(OR₂)(OR₃)基團中。另一具體實施態樣中，X係包含硫，例如為硫醇醚或為磺。

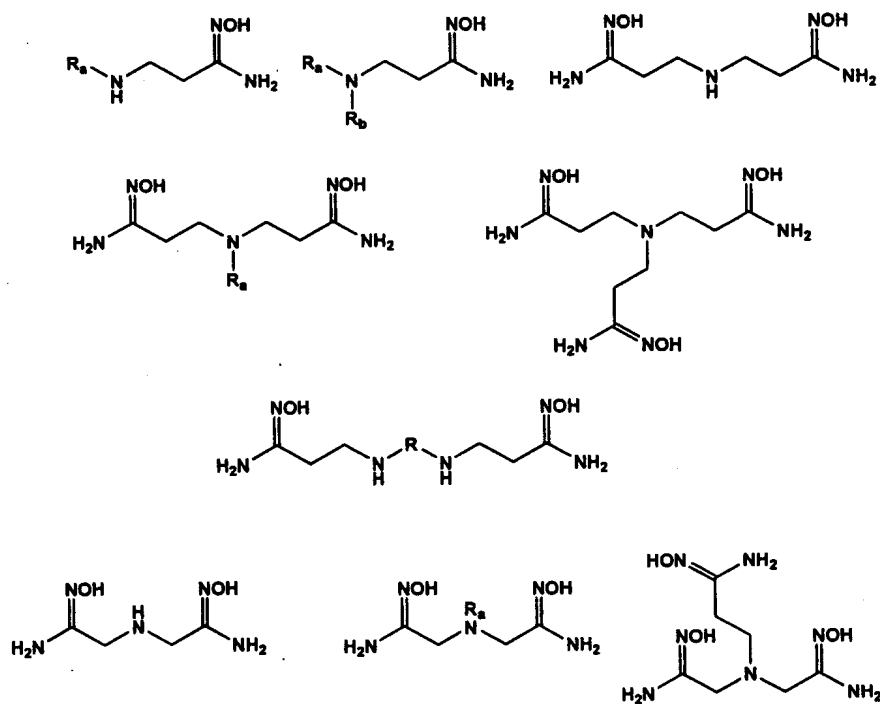
術語雜烷基之範圍亦包括含有雜原子之環狀烷基。若X係為N或O，則該等基團之實例包括內酯、內醯胺或內醯亞胺。雜烷基之其他實例包括三亞甲亞胺、環氧丙烷、環硫烷、二環硫烷、二氫呋喃、四氫呋喃、二氫噁吩、四氫噁吩、哌啶、吡咯啉、吡咯啶、四氫哌喃、二氫哌喃、硫雜環己烷、哌嗪、噁嗪、二硫雜環己烷、二噁烷及嗎啉。此等環狀烷基可直接連接於醯胺基或可經由烷基連接至醯胺基。雜烷基可未經取代或經一或多個雜原子或雜原子之基團取代或本身經另一種雜烷基取代。若存在一個以上之雜-取代基，則該等取代基係彼此獨立地選擇，除非其形成特定官能基之一部分(例如醯胺基)。其中一或多個取代基可為鹵原子，包括氟、氯、溴或碘，-OH、=O、-NH₂、=NH、-NHOH、=NOH、-OPO(OH)₂、-SH、=S或-SO₂OH。於一具體實施態樣中，該取代基係為肟基(=NOH)。雜烷基本身亦可經一或多個醯胺基官能基取代。

若雜烷基經=O取代，則雜烷基可包含醛、酮、羧酸或醯胺。較佳，係有與=O、=NH或=NOH相鄰之可烯醇化的

氫(即存有相對於羰基為 α 位置之氫)。雜烷基可包含以下官能性： $-(CZ_1)-CH-(CZ_2)-$ ，其中 Z_1 及 Z_2 係獨立地選自O、NH及NOH。此基團中之CH係進一步經氫或烷基所取代或雜烷基或連接至醯胺肟官能基。

胺尤其為使用於本發明之多用途官能基，一部分是因其製備簡物性。例如，藉由使用下文所述之丙烯腈，可合成各式各樣之經官能化之胺。

實例包括：



其中 R_a 及 R_b 係獨立選擇之氫、烷基、雜-烷基、芳基、雜-芳基、烷基-芳基或烷基-雜芳基。

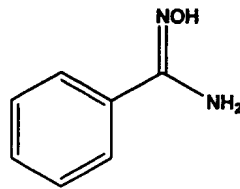
R本身可為伸烷基或雜原子雜原子之基團。雜原子可未經取代或經一或多個烷基取代。

雜原子取代基中之一或多個可為，例如，鹵原子，包

括氟、氯、溴或碘， $-OH$ 、 $=O$ 、 $-NH_2$ 、 $=NH$ 、 $-NHOH$ 、 $=NOH$ 、 $-OPO(OH)_2$ 、 $-SH$ 、 $=S$ 或 $-SO_2OH$ 。於一具體實施態樣中，該取代基係為肟基($=NOH$)。

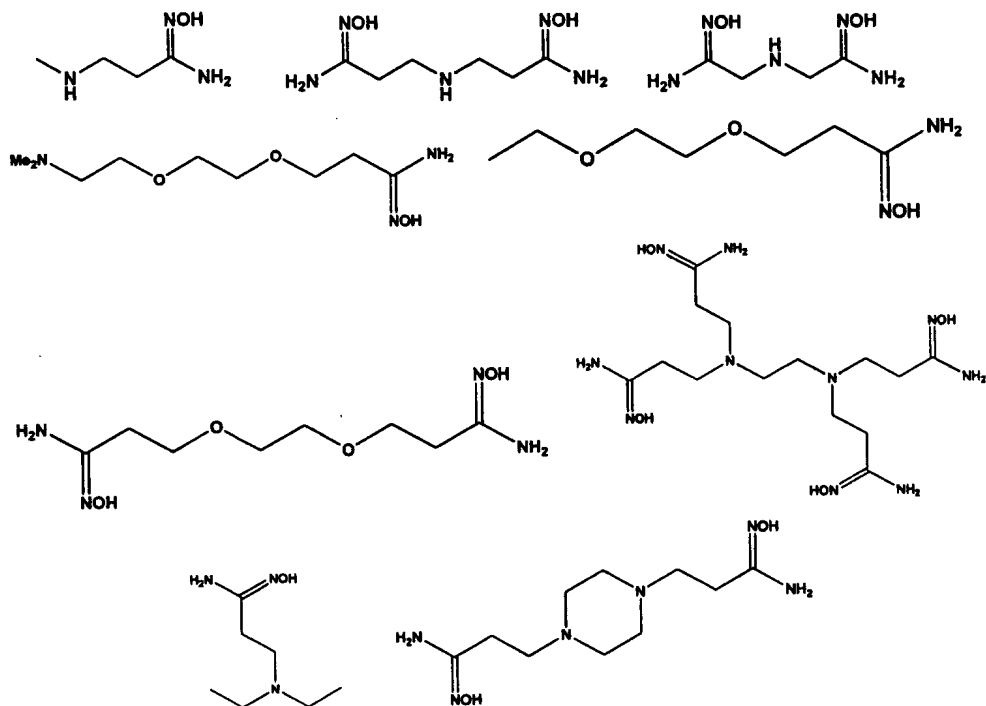
R可為芳基。術語"芳基"意指包含芳族環之基團。芳基取代基之特別實例係為苯基。

芳基可未經取代。帶有未經取代芳基之醯胺肟的特定實例有：



芳基亦可經一或多個烷基雜烷基或雜原子取代基所取代。若存有多於一個取代基，則取代基係彼此獨立地選擇。

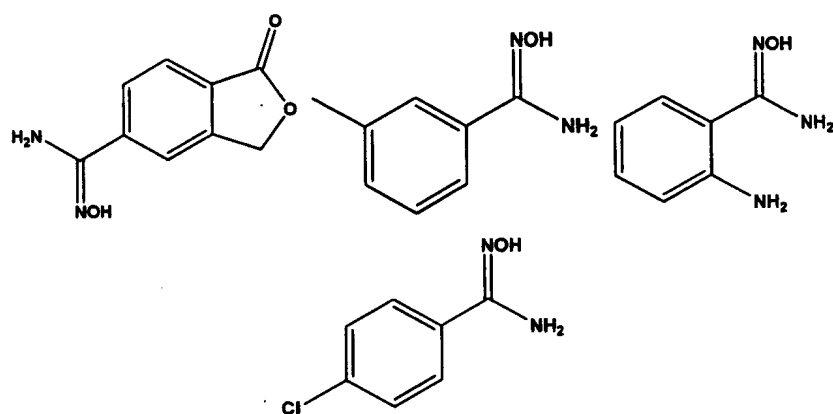
包含雜烷基之醯胺肟的特定實例包括：



此等分子之實驗細節係出示於實施例中。

該一或多個烷基係為前文定義之烷基，且該一或多個雜烷基係為前文定義之雜烷基。

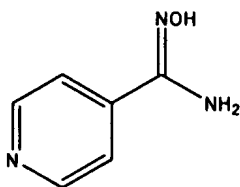
經取代芳基脲胺肟分子之特定實例有：



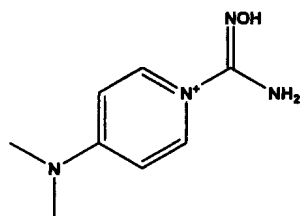
R亦可為雜-芳基。術語雜-芳基意指芳族環中含有一或多個雜原子之芳基。該一或多個雜原子係獨立選自例如

， 硼、氮、氧、矽、磷及硫。雜-芳基之實例包括吡咯、呋喃、噻吩、吡啶、三聚氰胺、哌喃、噻因(thiine)、二噻及噻嗪。

雜-芳基可未經取代，未經取代雜芳基醯胺分子之特定實例有：



應注意雜芳基可經由其雜原子連接至醯胺基，例如(以下分子係伴隨相對陰離子)：



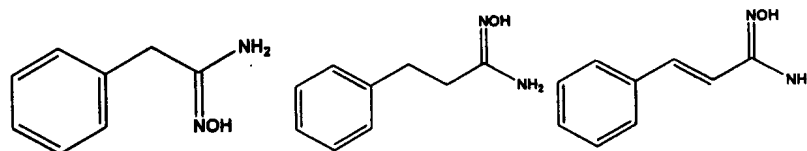
雜-芳基可經一或多個烷基、雜烷基或雜原子取代基所取代。若存有多於一個取代基，則取代基係彼此獨立地選擇。

雜原子取代基中之一或多個可為，例如，鹵原子，包括氟、氯、溴或碘，-OH、=O、-NH₂、=NH、-NHOH、=NOH、-OPO(OH)₂、-SH、=S或-SO₂OH。該一或多個烷基係為前文定義之烷基，且該一或多個雜烷基係為前文定義之雜烷基。

術語芳基之範圍內有烷基-芳基。術語“烷基-芳基”意指帶有(即直接連接至)烷基之醯胺肟基。該烷基本身則經芳基取代。相對地，術語雜芳基之範圍內有烷基-雜芳基。

烷基可為任何前文定義之烷基。芳基/雜芳基亦可為任何前文定義之芳基。

烷基及芳基/雜烷基兩者皆可未經取代。未經取代烷基-芳基醯胺肟分子之特定實例有：



或者，烷基及芳基/雜烷基中之一或二者皆可經取代。若該烷基係經取代，則其可經一或多個雜原子或含有雜原子之基團所取代。若芳基/雜烷基係經取代，則可經一或多個烷基、雜烷基或雜原子取代基所取代。若存有多於一個取代基，則取代基係彼此獨立地選擇。

雜原子取代基中之一或多個可為，例如，鹵原子，包括氟、氯、溴或碘，-OH、=O、-NH₂、=NH、-NHOH、=NOH、-OPO(OH)₂、-SH、=S或-SO₂OH。於一具體實施態樣中，該取代基係為肟基(=NOH)。烷基本身亦可經一或多個醯胺肟官能基取代。

若烷基經=O取代，則烷基可包含醛、酮、羧酸或醯胺。較佳，係有與=O、=NH或=NOH相鄰之可烯醇化的氫(即

存有相對於羰基為 α 位置之氫)。烷基可包含以下官能性： $-(CZ_1)-CH-(CZ_2)-$ ，其中 Z_1 及 Z_2 係獨立地選自 O、NH 及 NOH。此基團中之 CH 係進一步經氫或烷基所取代或雜烷基或連接至醯胺基官能基。

術語芳基之範圍內亦有雜烷基-芳基。術語“雜烷基-芳基”意指帶有(即直接連接至)雜烷基之醯胺基。該雜烷基本身則經芳基取代。相對地，術語雜芳基之範圍內亦有雜烷基-芳基。雜烷基可為任何前文定義之烷基。芳基/雜芳基亦可為任何前文定義之芳基。

雜烷基及芳基/雜芳基兩者皆可未經取代。或者，該雜烷基及芳基/雜芳基中之一或二者皆可經取代。若該雜烷基係經取代，則其可經一或多個雜原子或含有雜原子之基團所取代。若芳基/雜芳基係經取代，則可經一或多個烷基、雜烷基或雜原子取代基所取代。若存有多於一個取代基，則取代基係彼此獨立地選擇。

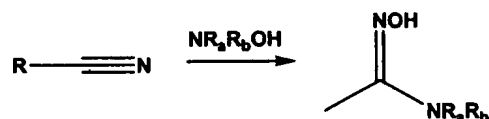
雜原子取代基中之一或多個可為，例如，鹵原子，包括氟、氯、溴或碘， $-OH$ 、 $=O$ 、 $-NH_2$ 、 $=NH$ 、 $-NHOH$ 、 $=NOH$ 、 $-OPO(OH)_2$ 、 $-SH$ 、 $=S$ 或 $-SO_2OH$ 。於一具體實施態樣中，該取代基係為肟基($=NOH$)。烷基本身亦可經一或多個醯胺基官能基取代。

若雜烷基經 $=O$ 取代，則雜烷基可包含醛、酮、羧酸或醯胺。較佳，係有與 $=O$ 、 $=NH$ 或 $=NOH$ 相鄰之可烯醇化的氫(即存有相對於羰基為 α 位置之氫)。雜烷基可包含以下官能性： $-(CZ_1)-CH-(CZ_2)-$ ，其中 Z_1 及 Z_2 係獨立地選自 O、

NH及NOH。此基團中之CH係進一步經氫或烷基所取代或雜烷基或連接至醯胺肟官能基。

任一類型R基團之較佳取代基係為四價氮。換言之，任一前述基團可經 $-NR_aR_bR_cR_d$ 所取代，其中 R_a 至 R_d 係獨立選擇之前文定義之R基。於一具體實施態樣中， R_a 至 R_d 係具有1至6個碳原子之未經取代飽和烷基。例如，一或多個(例如所有) R_a 至 R_d 係為甲基及/或乙基。就此取代基而言，四價氮較佳係取代於與醯胺肟基與對蹠位置。例如，若R係為 $(CH_2)_n$ 形式之直鏈未經取代飽和烷基，則四價氮係位於烷基之一末端，且醯胺肟基係位於另一末端。此具體實施態樣中，n較佳係為1、2、3、4、5或6。於一具體實施態樣中，本發明提供僅含有一個醯胺肟官能基之醯胺肟分子。另一具體實施態樣中，本發明提供含有二或更多個醯胺肟官能基之醯胺肟分子。事實上，可在單一分子中含有許多官能基，例如若聚合物具有含附加醯胺肟官能基之重現單元。先前已於整體說明書中描述含有一個以上醯胺肟官能基之醯胺肟化合物。

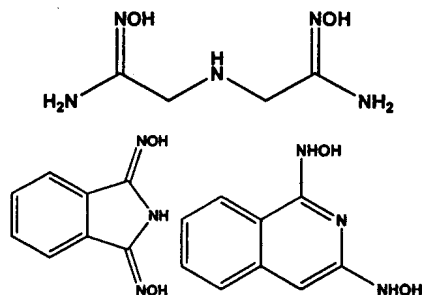
醯胺肟可如下自含腈分子適宜地製備：



一般，欲製備 $R_a = R_b = H$ 之分子時，使用羥基胺。若所需醯胺肟中 R_a 及 R_b 中之一或兩者非氫，則醯胺肟可使用對應之羥基胺或藉由使已形成之醯胺肟再反應一次而製備

。此可例如藉由醯胺肟之分子內反應進行。

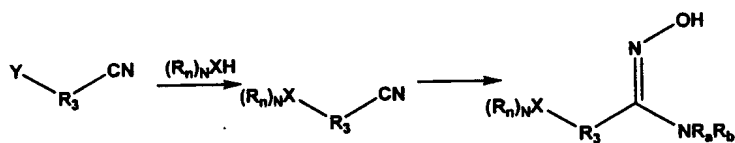
是故，含有一個以上之醯胺肟官能基的醯胺肟分子可自具有一個以上之脢基的前驅物製備。已依此方式合成具有兩個醯胺肟官能基之醯胺肟分子包括：



形成本發明醯胺肟之脢前驅物的一種較佳方法係藉由脫離基以親核劑進行之親核性取代。親核劑係熟習此技術者所熟知，參見例如 Peter Sykes 之 *Guidebook to Mechanism in Organic Chemistry*。適當之親核劑的實例係為具有 OH、SH、NH-或適當之 CH-基團之分子，例如具有低 pK_a (例如低於約 15) 之分子。就 OH、SH 及 NH-而言，視情況於作為親核劑之前移除氫，以增強其親核性。就 CH-而言，其氫通常以適當之鹼移除，使得可作為親核劑。

脫離基係熟習此技術者所熟知，參見例如 Peter Sykes 之 *Guidebook to Mechanism in Organic Chemistry*。適當之脫離基的實例 Cl、Br、I、O-甲苯磺醯基、O-甲磺醯基及其他脫離基係熟習此技術者所熟知。作為脫離基之能力可藉由添加酸(質子或路易士酸)而增強。

例如，可因而形成脢：



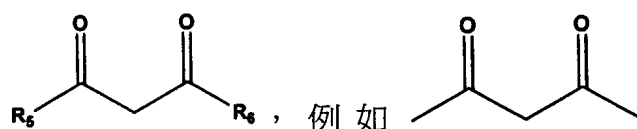
此實例中， R_3 係獨立選自伸烷基、伸雜烷基、伸芳基、伸雜芳基、伸烷基-雜芳基或伸烷基-芳基。 R_n 係獨立選自氫、烷基、雜烷基、芳基、雜芳基、烷基-雜芳基或烷基-芳基。 X 可為選自 O 、 S 、 N 及適當之 C 的任何親核劑。 N 係自1變至3。 Y 係為脫離基。

就 $\text{XH} = \text{OH}$ 而言， OH 可為醇基或可例如為半縮醛或羧酸基團之一部分。

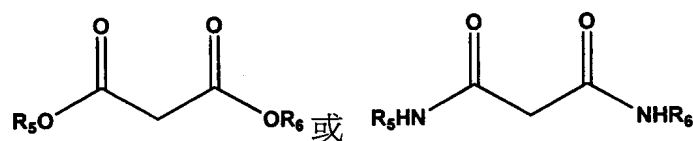
就 $\text{X} = \text{NH-}$ 而言， NH 可為一級或二級胺(即 NH_2 或 NHR_5)、 NH-CO- 、 NH-CNH- 、 NH-CHOH- 或 $-\text{NHNHR}_5\text{R}_6$ (其中 R_5 及 R_6 係獨立選擇之烷基、雜烷基、芳基、雜芳基或烷基-芳基)之一部分。

就 $\text{XH} = \text{CH-}$ 而言，其中可形成經安定化之陰離子。 XH 可選自但不限於 $-\text{CHCO-R}_5$ 、 $-\text{CHCOOH}$ 、 $-\text{CHCN}$ 、 $-\text{CHCO-OR}_5$ 、 $-\text{CHCO-NR}_5\text{R}_6$ 、 $-\text{CHCNH-R}_5$ 、 $-\text{CHCNH-OR}_5$ 、 $-\text{CHCNH-NR}_5\text{R}_6$ 、 $-\text{CHCNOH-R}_5$ 、 $-\text{CHCNOH-OR}_5$ 及 $-\text{CHCNOH-NR}_5\text{R}_6$ 。

較佳實施例為：

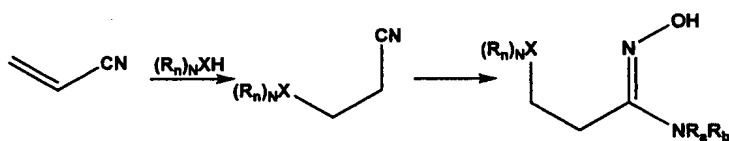


其中 R_5 及 R_6 係獨立選擇之烷基、雜烷基、芳基、雜芳基或烷基-芳基或視情況經任一此等基團取代之雜原子。於一具體實施態樣中， R_5 及 R_6 中任一或兩者係為視情況獨立經烷基、雜烷基、芳基、雜芳基或烷基-芳基取代之氧或氮原子，例如：



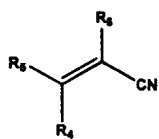
亦可藉由使用任何前述親核劑之任何類型親核性反應形成該等化合物。

本發明者發現有一種反應尤其可用於製造醯胺脲化合物之腈前驅物：



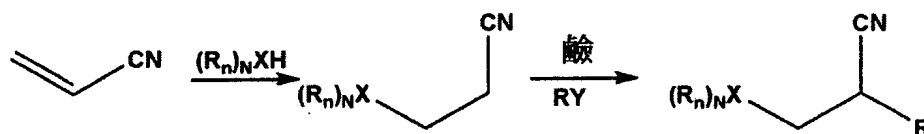
此實例中， R_3 係獨立選自伸烷基、伸雜烷基、伸芳基、伸雜芳基、伸烷基-雜芳基或伸烷基-芳基。 R_n 係獨立選自氫、烷基、雜烷基、芳基、雜芳基、烷基-雜芳基或烷基-芳基。 X 可為選自 O 、 S 、 N 及適當之 C 的任何親核劑。 N 係自 1 變至 3。 Y 係為脫離基。

例如，丙烯腈可具有下式：



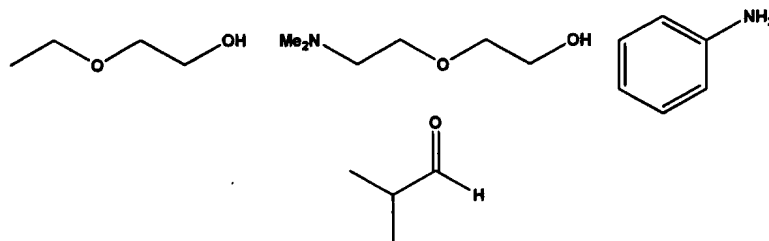
其中 R_4 、 R_5 及 R_6 係獨立地選自氫、雜原子、雜基團、烷基、雜烷基、芳基及雜芳基。

是故，本發明亦有關於使用於半導體加工之醯胺肟化合物類，其係藉由將親核劑加成至未經取代或經取代丙烯腈而製備。一旦對丙烯腈進行親核性加成，中間物可使用熟習此技術者已知之標準化學方法加以官能化：



其中 Y 係為如前文定義之脫離基。

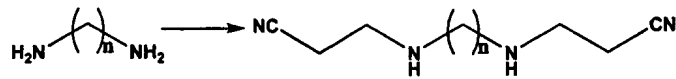
顯示對此反應之適用性的單純親核劑之實例包括：



此反應尤其廣用，尤其是應用於合成多牙醯胺肟化合物時（即含有二或更多個醯胺肟官能基之分子）。例如，可用以將具有二或更多個 NH 基團之化合物官能化。於一實

例中，反應可用以將含有二或更多個一級胺之分子官能化。

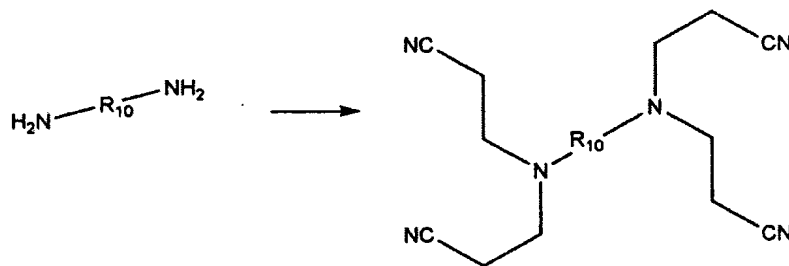
例如：



其中 n 為 1 或更大，例如 1 至 24。

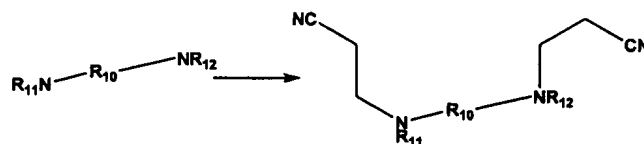
一級胺可進一步官能化。

例如，四牙醯胺脲，例如 EDTA 之功能性等效物，可適宜地形成：



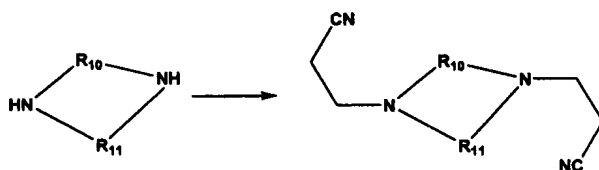
其中 R_{10} 係為烷基、雜烷基、芳基或雜芳基。另一假想具體實施態樣中， R_{10} 不存在：起始物質係為脛。實施例中提供此反應之實例，其中 R_{10} 係為 CH_2CH_2 。

相關具體實施態樣中，具有二或更多個二級胺之分子可經官能化：

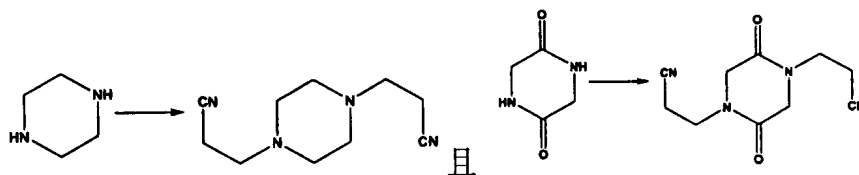


其中 R_{10} 係如前定義且 R_{11} 及 R_{12} 係獨立選擇之烷基、雜烷基、芳基或雜芳基。再次預期其中 R_{10} 不存在之具體實施態樣。

例如，二級胺可為環狀系統之一部分：

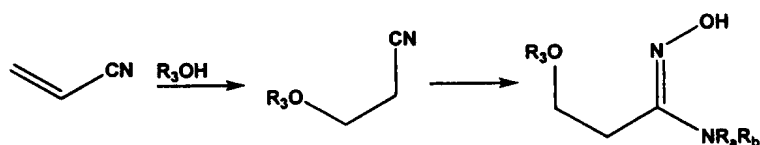


其中 R_{10} 及 R_{11} 係如前定義。例如，半導體加工所使用之一般溶劑可使用醯胺基官能基加以官能化。例如：



此等反應之細節係包含於實施例中。

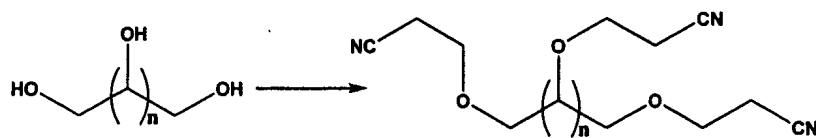
相同地，可使用氧親核劑以提供醯胺基分子之腈前驅物。於一具體實施態樣中，該親核劑係為醇：



其中 R_3 係為烷基、雜烷基、芳基或雜芳基。

例如，多元醇化合物可加以官能化。多元醇係為含有

一個以上之醇官能基的分子。作為實例，下列者係為多元醇：

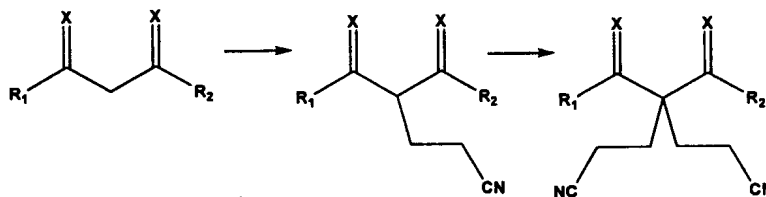


其中 n 為 0 或更大，例如 0 至 24。於一實例中， n 為 0 (二 醇)。另一實例中， n 係為 6 (山梨糖醇)。

另一實例中，多元醇形成聚合物之一部分。例如，反應可使用包含聚環氧乙烷之聚合物進行。例如，聚合物可僅含有環氧乙烷單元或可包含聚環氧乙烷單元成為共聚物 (即具一或多種其他單體單元)。例如，聚合物可為包含聚環氧乙烷之嵌段共聚物。就共聚物而言，尤其嵌段共聚物，聚合物可包含不含醇單元之單體單元。例如，聚合物可包含聚乙二醇 (PEG) 之嵌段。聚環氧乙烷及聚乙二醇之共聚物 (例如嵌段共聚物) 可能較有利，因為可利用並控制聚乙二醇的界面活性劑性質。

亦可使用碳親核劑。許多碳親核劑係技術界已知。例如，烯醇基團可作為親核劑。可藉由碳之脫質子化生成較硬的以碳為主之親核劑。雖然若提供夠強之鹼可將許多帶有質子之碳脫質子，但通常更適宜的是使用弱鹼生成碳親核劑，例如 NaOEt 或 LDA。結果，於一具體實施態樣中，將 pK_a 為 20 或更低，例如 15 或更低之 CH 基團脫質子化，而形成以碳為主之親核劑。

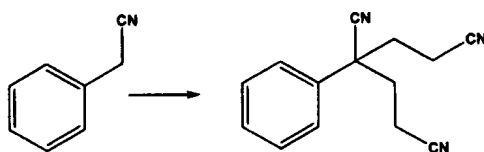
適當之以碳為主之親核劑的實例為具有 β -二酮官能性之分子(已知術語 β -二酮亦涵蓋醛、酯、醯胺及其他含 C=O 官能基。此外，C=O 基團中之一或二者可由 NH 或 NOH 置換)。例如：



其中 R_1 及 R_2 係獨立選擇之烷基、雜烷基、芳基、雜芳基及雜原子。

此反應序列之特定實例，其中 $R_1 = R_2 = \text{OEt}$ ，係出示於實施例中。

腈基本身係用以降低 α 位置之氫的 pK_a 。此點實際上表示反應條件之控制有利於用以防止氰基化合物(一旦由親核劑與丙烯腈反應形成)在其 α 位置脫質子且與第二個丙烯腈基反應。例如，鹼及反應條件(例如溫度)之選擇可用以防止此二次反應。然而，此項觀際可用以將已含有一或多個腈官能性之分子官能化。例如，以下反應係發生於鹼性條件：



氰乙化過程通常需要強鹼作為觸媒。該等鹼最常為鹼金屬氫氧化物，諸如例如氧化鈉、氫氧化鋰、氫氧化鈉及氫氧化鉀。此等金屬又可在醯胺脲化合物溶液中存在成為雜質。醯胺脲化合物溶液存有該等金屬無法被接受使用於電子業(詳言之，半導體製程)及作為羥基胺游離鹼及其他自由基敏感性反應化學物質之安定劑。

較佳鹼係為不含金屬離子之有機氫氧化銨化合物，諸如氫氧化四甲基銨、氫氧化三甲基苄基銨及諸如此類者。

水

在本發明範圍內，水可僅在基本上化學及/或物理鍵結形式下導入組成物內或為原料或化合物之組份。

組成物進一步包含選自以下一或多群之化學物質：

溶劑 - 約1%至99重量%。

本發明組成物亦包括0%至約99重量%且更一般約1%至約80重量%水可溶混有機溶劑，其中該溶劑較佳係選自水可溶混有機溶劑。水可溶混有機溶劑之實例包括但不限於二甲基乙醯胺(DMAC)、N-甲基吡咯啉酮(NMP)、N-乙基吡咯啉酮(NEP)、N-羥基乙基吡咯啉酮(HEP)、N-環己基吡咯啉酮(CHP)、二甲基亞砜(DMSO)、環丁砜、二甲基甲醯胺(DMF)、N-甲基甲醯胺(NMF)、甲醯胺、單乙醇胺(MEA)、二甘醇胺、二甲基-2-哌啉酮(DMPD)、嗎啉、N-嗎啉-N-氧化物(NMNO)、咪唑啉酮諸如1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、1,3-二乙基-2-咪唑啉酮或1,3-二異丙基-2-咪唑啉酮；內酯諸如

γ -丁內酯或 δ -戊內酯；四氫糠醇、環己醇、環己酮、聚乙二醇及聚丙二醇、甘油、甘油碳酸酯、甘油三乙酸酯、乙二醇、丙二醇、伸丙基碳酸酯、伸己二醇、乙醇及正丙醇及/或異丙醇、二甘醇、丙基或丁基二甘醇、伸己二醇、乙二醇甲基醚、乙二醇乙基醚、乙二醇丙基醚、乙二醇單-正丁基醚、二乙二醇甲基醚、二乙二醇乙基醚、丙二醇甲基、乙基或丙基醚、二丙二醇甲基或乙基醚、甲氧基、乙氧基或丁氧基三甘醇、1-丁氧基乙氧基-2-丙醇、3-甲基-3-甲氧基丁烷醇、丙二醇第三丁基醚及其他醯胺、醇或吡咯啉酮、酮、亞砒或多官能性化合物，諸如羥基醯胺或胺基醇及此等溶劑之混合物。在使用時，較佳溶劑有二甲基乙醯胺及二甲基-2-哌啉酮、二甲基亞砒及N-甲基吡咯啉酮、二甘醇胺及單乙醇胺。

酸 - 約0.001%至15重量%

可能之酸係無機酸或有機酸，只要此等酸可與其他成份相容。無機酸包括鹽酸、氫氟酸、硫酸、磷酸、亞磷酸、次磷酸、麟酸、硝酸及諸如此類者。

有機酸包括選自未分支鏈飽和或不飽和單羧酸、分支鏈飽和或不飽和單羧酸、飽和及不飽和二羧酸、芳族單-、二-及三羧酸、糖酸、羥基酸、含氧酸、胺基酸之群的單體及/或聚合有機酸，且/或聚合羧酸較佳。

自未分支鏈飽和或不飽和單羧酸之群：甲酸(甲酸)、乙酸(乙酸)、丙酸(丙酸)、戊酸(戊酸)、己酸(己酸)、庚酸

(庚酸)、辛酸(辛酸)、壬酸(壬酸)、癸酸(癸酸)、十一烷酸、十二烷酸(月桂酸)、十三烷酸、十四烷酸(肉豆蔻酸)、十五烷酸、十六烷酸(棕櫚酸)、十七烷酸(十七烷酸)、十八烷酸(硬脂酸)、二十烷酸(花生酸)、二十二烷酸(山萹酸)、二十四烷酸(木答酸)、二十六烷酸(蟲蠟酸)、三十烷酸(蜜蠟酸)、9c-十六碳烯酸(棕櫚油酸)、6c-十八碳烯酸(岩芹酸)、6t-十八碳烯酸(岩芹地酸)、9c-十八碳烯酸(油酸)、9t-十八碳烯酸(反油酸)、9c,12c-十八碳二烯酸(亞油酸)、9t,12t-十八碳二烯酸(反亞油酸)及9c,12c,15c-十八碳三烯酸(亞麻仁油酸)。

自分支鏈飽和或不飽和單羧酸之群：2-甲基戊酸、2-乙基己酸、2-丙基庚酸、2-丁基辛酸、2-戊基壬酸、2-己基癸酸、2-庚基十一烷酸、2-辛基十二烷酸、2-壬基十三烷酸、2-癸基十四酸、2-十一烷基十五烷酸、2-十二烷基十六烷酸、2-十三烷基十七烷酸、2-十四烷基十八烷酸、2-十五烷基十九烷酸、2-十六烷基二十烷酸、2-十七烷基二十一烷酸。

自未分支鏈飽和或不飽和二-或三羧酸之群：丙烷二酸(丙二酸)、丁烷二酸(琥珀酸)、戊烷二酸(戊二酸)、己烷二酸(己二酸)、庚烷二酸(庚二酸)、辛烷二酸(辛二酸)、壬烷二酸(壬二酸)、癸烷二酸(癸二酸)、2c-丁烯二酸(順丁烯二酸)、2t-丁烯二酸(反丁烯二酸)、2-丁炔二甲酸(乙炔二甲酸)。

自芳族單-、二-及三羧酸之群：苯甲酸、2-羧基苯甲

酸(苯二甲酸)、3-羧基苯甲酸(異苯二甲酸)、4-羧基苯甲酸(對苯二甲酸)、3,4-二羧基苯甲酸(偏苯三甲酸)及3,5-二羧基苯甲酸(trimesic acid)。

自下列糖酸之群：半乳糖酸、甘露糖酸、果糖酸、阿糖酸、木糖酸、核糖酸、2-脫氧核糖酸及海藻酸。

羥基酸之群：羥基苯基乙酸(杏仁酸)、2-羥基丙酸(乳酸)、羥基琥珀酸(蘋果酸)、2,3-二羥基丁烷二酸(酒石酸)、2-羥基-1,2,3-丙烷三甲酸(檸檬酸)、抗壞血酸、2-羥基苯甲酸(水楊酸)及3,4,5-三羥基苯甲酸(沒食子酸)。

自含氧酸之群：2-合氧基丙酸(丙酮酸)及4-合氧基戊酸(乙醯基丙酸)。

自下列胺基酸之群：丙胺酸、纈胺酸、白胺酸、異白胺酸、脯胺酸、色胺酸、苯基丙胺酸、甲硫胺酸、甘胺酸、絲胺酸、酪胺酸、蘇胺酸、半胱胺酸、天冬醯胺酸、麩醯胺、天冬胺酸、穀胺酸、離胺酸、精胺酸及組織胺酸。

鹼—約1%至45重量%。

可能之鹼係無機鹼或有機鹼，只要此等鹼可與其他成份相容。無機鹼包括氫氧化鈉、氫氧化鋰、氫氧化鉀、氫氧化銨及諸如此類者。

有機鹼包括有機胺及氫氧化四級烷基銨。許多適用於本發明之有機胺係包括但不限於烷醇胺，係

- 可與極性有機溶劑溶混。
- 水溶性。
- 具有相對高之沸點，諸如100°C或更高，及高閃點

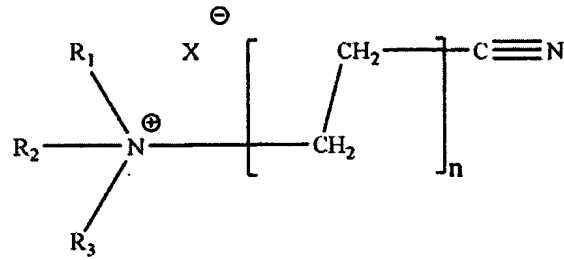
，諸如 45°C 或更高。

一具體實施態樣中，烷醇胺係為一級、二級或三級胺。例示具體實施態樣中，烷醇胺係為單胺、二胺或三胺。特定具體實施態樣中，烷醇胺係為單胺。胺之烷醇基較佳具有 1 至 5 個碳原子。適當之烷醇胺的實例包括但不限於單-乙醇胺 (MEA)、二乙醇胺、三乙醇胺、第三丁基二乙醇胺異丙醇胺、2-胺基-1-丙醇、3-胺基-1-丙醇、異丁醇胺、2-胺基-2-乙氧基乙醇及 2-胺基-2-乙氧基-丙醇。

氫氧化四級烷基銨可包括但不限於氫氧化四甲基銨 (TMAH)、TMAH 五水合物、氫氧化苳基四甲基銨 (BTMAH)、TBAH、膽鹼及氫氧化三(2-羥基乙基)甲基銨 (TEMAH)。

活化劑 - 約 0.001% 至 25 重量 %

根據本發明，清洗組成物包含一或多種選自活化劑之群的物質，尤其是多醯化伸烷基二胺，尤其是四乙醯基乙二胺 (TAED)、N-醯基醯亞胺，尤其是 N-壬醯基琥珀醯亞胺 (NOSI)、醯化酚磺酸酯，尤其是正壬醯基-或異壬醯氧基苯磺酸酯 (n-或 iso-NOBS) 及 n-甲基嗎啉鎊乙腈、甲基硫酸酯 (MMA) 及“腈四級物”化合物，量為 0.1 至 20 重量%，較佳 0.5 至 15 重量% 且尤其是 1 至 10 重量% (各以組成物總量計)，以增進清洗溶液之氧化/還原性能。“腈四級物”，陽離子性亞硝酸根具有下式：



具有氧化及還原潛力之化合物 -約 0.001% 至 25 重量 %。

此等化合物包括羥基胺及其鹽，諸如氯化羥基胺、羥基胺硝酸鹽、硫酸羥基胺、磷酸羥基胺或其衍生物，諸如 N,N-二乙基羥基胺、N-苯基羥基胺。

肼及其衍生物；過氧化氫；鉍、鉀及鈉之過硫酸鹽，鉀、鈉之過錳酸鹽；其他過氧化物來源係選自：過硼酸鹽單水合物、過硼酸鹽四水合物、過碳酸鹽、其鹽及其組合物。因環境之因素，磷酸羥基胺不佳。

其他可作本發明範圍內之成份的化合物有二醯基過氧化物，諸如，例如，二苯甲醯基化過氧。具有氧化/還原潛力之其他典型有機化合物有過氧酸，特別實例有烷基過氧酸及芳基過氧酸。較佳代表例有 (a) 過氧苯甲酸及其環經取代衍生物，諸如烷基過氧苯甲酸，但亦有過氧-a-萘甲酸及單過苯二甲酸鎂，(b) 脂族或經取代脂族過氧酸，諸如過氧月桂酸、過氧硬脂酸、c-苯二甲醯亞胺過氧己酸 [苯二甲醯亞胺過氧己酸 (PAP)]、o-羧基苯甲醯胺過氧己酸、N-壬烯基醯胺過己二酸及 N-壬烯基醯胺過琥珀酸鹽，及 (c) 脂族及芳脂族過氧二羧酸，諸如 1,2-二過氧羧酸、1,9-二過氧壬二酸、二過氧癸二酸、二過氧十三烷二酸，可使用二過氧苯二甲酸、2-癸基二過氧丁烷-1,4-二酸、N,N-對苯二甲

醯基二(6-胺基過己酸)。

其他鉗合劑-較佳，清洗組成物係包含(以組成物重量計) 0.0%至15%額外一或多種鉗合劑。

另一群可能之成份係為鉗合錯合劑。鉗合錯合劑係為選自具有金屬離子之環狀化合物的物質，其中單一配位體佔有中心原子一個以上之配位部位，即至少“雙牙”。此情況下，拉伸化合物因此一般藉由經離子之錯合物形成而閉合，產生環。鍵結配位體之數目係視中心離子之配位數而定。

習用錯合物形成聚合物之錯合基(配位體)有亞胺二乙酸、羥基喹啉、硫脲、胍、二硫代胺基甲酸酯、羥胺酸、醯胺肱、胺基磷酸、(環)多胺基、巯基、1,3-二羰基及冠醚基團，其中某些對不同金屬之離子具有極專一之活性。

就本發明之目的而言，可使用先前技術之錯合劑。此等可屬於不同化學基團。較佳鉗合/錯合劑包括下列者，個別或彼此混合：

1)多羧酸，其中羧基及視情況羥基之和至少為5，諸如葡萄糖酸，

2)含氮單-或多羧酸，諸如乙二胺四乙酸(EDTA)、N-羥基乙基乙二胺三乙酸、二伸乙基三胺五乙酸、羥基-乙基亞胺二乙酸、氨基二乙酸-3-丙酸、異絲胺酸二乙酸、N,N-二(β -羥基乙基)甘胺酸、N-(1,2-二羧基-2-羥基乙基)甘胺酸、N-(1,2-二羧基-2-羥基乙基)-天冬胺酸或氨基三乙酸(NTA)，

3) 羧位二磷酸，諸如 1-羥基乙烷-1,1-二磷酸 (HEDP)、其具有最高達 8 個碳原子之較高碳同系物及其含有羥基或胺基之衍生物及 1-胺基乙烷-1,1-二磷酸、其具有最高達 8 個碳原子之較高碳同系物及其含有羥基或胺基之衍生物，

4) 胺基磷酸，諸如乙二胺-四(亞甲基磷酸)、二伸乙基三胺五(亞甲基磷酸)或氮基三(亞甲基磷酸)，

5) 膦醯基多羧酸，諸如 2-膦醯基丁烷-1,2,4-三羧酸，及

6) 環糊精。

界面活性劑 - 約 10 ppm 至 5%。

本發明組成物因此亦可包含陰離子性、陽離子性及 / 或兩性界面活性劑作為界面活性劑組份。

氟化物離子之來源 - 約 0.001% 至 10% 之量

氟化物離子之來源包括但不限於雙氟化銨、氟化銨、氫氟酸、六氟矽酸鈉、氟矽酸及四氟硼酸。

雖然極適用於單一晶圓製程，然本發明溶液亦可使用於供分批式清洗過程使用之浸浴且提供改良之清洗性。

所申請組成物之組份可在分配至基材表面進行處理之前即時於原位計量及混合。此外，裝配分析裝置以偵測組成物，化學成份可按規格再復原成混合物，以輸送清洗性能。可偵測之關鍵參數包括組成物之物理及化學性質，諸如 pH、水濃度、氧化 / 還原潛力及溶劑組份。

該組成物主張一範圍之使用點且亦為可經稀釋以符合

特定清洗要求之混合物。

來自腈之較佳醯胺脲化合物的總表且不限於

	腈(N)	醯胺脲(AO)
3	3-羥基丙腈	N',3-二羥基丙脘
4	乙腈	NN'-羥基乙脘
5	3-甲基胺基丙腈	N'-羥基-3-(甲基胺基)丙脘
6	苄腈	N'-羥基苯甲脘
8	3,3' 亞胺二丙腈	3,3'-氮烷二基雙(N'-羥基丙脘)
9	辛腈	N'-羥基辛脘
10	3-苯基丙腈	N'-羥基-3-苯基丙脘
11	2-氰基乙酸乙酯	3-胺基-N'-羥基-3-(羥基亞胺)丙烷醯胺
12	2-氰基乙酸	3-胺基-3-(羥基亞胺)丙酸
13	2-氰基乙醯胺	3-胺基-3-(羥基亞胺)丙烷醯胺
15	己二腈	N'1,N'6-二羥基己二脘
16	癸二腈	N'1,N'10-二羥基癸烷雙(脘)
17	4-吡啶甲腈	N'-羥基異菸脘
18	間-甲基苯腈	N'-羥基-3-甲基苯甲脘
19	苯二甲腈	異吡啶啉-1,3-二酮二脘
20	乙醇腈	N',2-二羥基乙脘
21	氯乙腈	2-氯-N'-羥基乙脘
22	苄基氰	產物N'-羥基-2-苯基乙脘
24	鄰胺基苯腈	2-胺基-N'-羥基苯甲脘
25	3,3' 亞胺二乙腈	2,2'-氮烷二基雙(N'-羥基乙脘)
26	5-氰基酞內酯	N'-羥基-1-合氧基-1,3-二氫異苯并呋喃-5-甲脘
27	2-氰基苯基乙腈	3-胺基異喹啉-1(4H)-酮脘或3-(羥基胺基)-3,4-二氫異喹啉-1-胺
29	肉桂腈	N'-羥基肉桂脘
30	5-己炔腈	4-氰基-N'-羥基丁脘
31	4-氯苄腈	4-氯-N'-羥基苯甲脘

表10

例如，N3代表3-羥基丙腈且AO3係為得自3-羥基丙腈

與羥基胺反應形成其對應之醯胺脲的 N',3-二羥基丙脒。

藉親核性化合物之氰乙化而得自脛之較佳醯胺脲化合物的總表如(不限於)下

ID	親核性化合物	氰乙基化之化合物(CE)	得自氰乙基化之化合物的醯胺脒(AO)
01	山梨糖醇	1,2,3,4,5,6-六-O-(2-氰基乙基)己糖醇	1,2,3,4,5,6-六-O-[3-(羥基氨基)-3-亞胺丙基己糖醇
07	乙二胺	3,3',3'',3'''-(乙烷-1,2-二基雙(氮烷三基))四丙烷脒	3,3',3'',3'''-(乙烷-1,2-二基雙(氮烷三基))四(N'-羥基丙脒)
28	乙二醇	3,3'-(乙烷-1,2-二基雙(氧基))二丙烷脒	3,3'-(乙烷-1,2-二基雙(氧基))雙(N'-羥基丙脒)
34	二乙胺	3-(二乙基胺基)丙烷脒	3-(二乙基胺基)-N'-羥基丙脒
35	哌嗪	3,3'-(哌嗪-1,4-二基)二丙烷脒	3,3'-(哌嗪-1,4-二基)雙(N'-羥基丙脒)
36	2-乙氧基乙醇	3-(2-乙氧基乙氧基)丙烷脒	3-(2-乙氧基乙氧基)-N'-羥基丙脒
37	2-(2-二甲基胺基乙氧基)乙醇	3-(2-(2-(二甲基胺基)乙氧基)乙氧基)丙烷脒	3-(2-(2-(二甲基胺基)乙氧基)乙氧基)-N'-羥基丙脒
38	異丁醛	4,4-二甲基-5-合氧基戊烷脒	N'-羥基-4,4-二甲基-5-合氧基戊脒
39	丙二酸二乙酯	2,2-雙(2-氰基乙基)丙二酸二乙酯	2,2-雙(3-胺基-3-(羥基亞胺)丙基)丙二酸
40	苯胺	3-(苯基胺基)丙烷脒	N'-羥基-3-(苯基胺基)丙脒
41	氨	3,3',3''-氨基三丙烷脒	3,3',3''-氨基三(N'-羥基丙脒)
42	丙二酸二乙酯	2,2-雙(2-氰基乙基)丙二酸	2,2-雙(3-胺基-3-(羥基亞胺)丙基)丙二酸
43	甘胺酸(單氰乙基化)	2-(2-氰基乙基胺基)乙酸	2-(3-胺基-3-(羥基亞胺)丙基胺基)乙酸
44	甘胺酸(二氰乙基化)	2-(雙(2-氰基乙基)胺基)乙酸	2-(雙(3-胺基-3-(羥基亞胺)丙基)胺基)乙酸
45	丙二脒	丙烷-1,1,3-三甲脒	N1,N'1,N'3-三羥基丙烷-1,1,3-三(甲脒)
46	氰基乙醯胺	2,4-二氰基-2-(2-氰基乙基)丁烷醯胺	5-胺基-2-(3-胺基-3-(羥基亞胺)丙基)-2-(N'-羥基甲脒基)-5-(羥基亞胺)戊醯胺
47	異戊四醇	3,3'-(2,2-雙((2-氰基乙氧基)甲基)丙烷-1,3-二基)雙(氧基)二丙烷脒	3,3'-(2,2-雙((3-(羥基胺基)-3-亞胺丙氧基)甲基)丙烷-1,3-二基)雙(氧基)雙(N'-羥基丙脒)
48	N-甲基二乙醇胺	3,3'-(2,2'-(甲基氮烷二基)雙(乙烷-2,1-二基)雙(氧基))二丙烷脒	3,3'-(2,2'-(甲基氮烷二基)雙(乙烷-2,1-二基)雙(氧基))雙(N'-羥基丙脒)
49	甘胺酸酐	3,3'-(2,5-二合氧基哌嗪-1,4-二基)二丙烷脒	3,3'-(2,5-二合氧基哌嗪-1,4-二基)雙(N'-羥基丙脒)
50	乙醯胺	N,N-雙(2-氰基乙基)乙醯胺	N,N-雙(3-胺基-3-(羥基亞胺)丙基)乙醯胺
51	鄰胺基苯脒	3,3'-(2-氰基苯基氮烷二基)二丙烷脒	3,3'-(2-(N'-羥基甲脒基)苯基氮烷二基)雙(N'-羥基丙脒)
52	二乙醇胺	3,3'-(2,2'-(2-氰基乙基氮烷二基)雙(乙烷-2,1-二基)雙(氧基))二丙烷脒	3,3'-(2,2'-(3-胺基-3-(羥基亞胺)丙基氮烷二基)雙(乙烷-2,1-二基)雙(氧基)雙(N'-羥基丙脒)

表11

例如，CE36代表乙二醇之氰乙基化產物，且AO36係得自3-(2-乙氧基乙氧基)丙烷腈與羥基胺反應，形成其對應之鹽胺肪

應瞭解本發明所揭示之特定具體實施態樣僅用以說明本發明，一般技術者具有取代特色或消除所揭示之特色的能力。依此情況，申請人清洗溶液及清洗方法之範圍係由以下所附申請專利範圍量度。

因此，已描述用於BEOL清洗製程中之新穎清洗方法及溶液。

雖本文已參考各種特定材料、方法及實例描述且說明本發明，但應瞭解本發明不限於針對該目的所選擇之材料及方法的特定組合。包含許多熟習此技術者可瞭解之該等細節的變化。說明書及實施例係視為僅供例示，本發明之實際範圍及精神係由以下申請專利範圍表示。本案所提及之所有參考資料、專利及專利申請案皆以引用方式全文併入本文。

【圖式簡單說明】

爲了更充分瞭解本文揭示，現在參照附圖。此等圖式不應解釋爲限制本文揭示，而是僅供例示。熟習此技術者顯而易知清洗性能可藉由改變本發明時間、溫度、pH、組成及稀釋而調整。

圖1清洗組成物及基材表面之間達到最佳清洗性能的接觸角之重要性的說明。

圖 2 說明實施例 58 之結果。其提供顯示於室溫下以本發明醯胺肟組成物處理後自裝置基材移除蝕刻後殘留物的 SEM 顯微相片。

圖 3A 至 3C 提供來自實施例 58 之結果，說明使用含有醯胺肟之組成物的殘留物移除功效。SEM 顯示已使用組成物 APX-AMS109 自雙重鑲嵌半導體結構之線路/間隔(L/S)特徵移除殘留物，該組成物係為醯胺肟、雙氟化銨、過氧化氫及水於 pH 7 之混合物。

圖 4 提供實施例 61 之結果，證明本發明醯胺肟組成物之相容性對於碳摻雜氧化物—來自 Applied Materials 之 BlackDiamond (BDI)-無影響。

圖 5A 及 5B 提供實施例 61 之結果，說明包含 1%(1,2,3,4,5,6-(六-(2-醯胺肟基)乙氧基)己烷己糖醇之組成物於 30°C 歷時 1 分鐘及 10 分鐘對於具有碳摻雜氧化物—來自 Applied Materials 之 BlackDiamond II (BDII)-之雙重鑲嵌結構的清洗性能。本發明濃度為 1% 之醯胺肟組成物可於 30°C 在 10 分鐘內移除蝕刻後殘留物。

圖 6A 至 6C 提供提供實施例 62 之結果，說明包含 1% N',3-二羥基丙脒(來自羥基胺與 3-羥基丙腈反應之醯胺肟)之組成物於 30°C 歷時 1 分鐘及 10 分鐘的清洗性能。該清洗係於具有超低 K 介電材料之雙重鑲嵌結構上進行。本發明濃度為 1% 之醯胺肟溶液可於 30°C 在 10 分鐘內移除蝕刻後殘留物，而不損及銅及低 k 介電材料之表面。少量殘留物殘留於結構上。

圖 7 提供實施例 63 之結果，說明本發明含醯胺肟之組成物亦可自鋁金屬線結構移除蝕刻後殘留物。包含 5% N',3-二羥基丙脒(來自羥基胺與 3-羥基丙腈反應之醯胺肟)之組成物可於 30°C 在 10 分鐘內移除蝕刻後殘留物，而不損及鋁表面。

圖 8A 至 8L 提供實施例 65 之結果。

圖 8A 至 8D 提供比較表 9 中組成物 S (0% 乙醇酸)、U (1% 乙醇酸)、M (5% 乙醇酸) 及 P (10% 乙醇酸) 於 30°C 歷經 1 分鐘及 10 分鐘之結果。使用該組成物清洗具有碳摻雜氧化物 - 來自 Applied Material 之 BlackDiamond II (BDII) - 之雙重鑲嵌結構。1%、5% 及 10% 乙醇酸於醯胺肟濃度 1% 之組成物中的混合物進一步改善蝕刻後殘留物於 30°C 經 1 至 10 分鐘之移除，而不損及銅及低 k 介電材料之表面。

圖 8E 至 8H 提供比較表 9 中調配物 N (0% 乙醇酸)、R (1% 乙醇酸)、Q (5% 乙醇酸) 及 T (10% 乙醇酸) 於 30°C 歷經 1 分鐘及 10 分鐘之結果。使用該組成物清洗具有碳摻雜氧化物 - 來自 Applied Material 之 BlackDiamond II (BDII) - 之雙重鑲嵌結構。1%、5% 及 10% 乙醇酸於醯胺肟濃度 5% 之組成物中的混合物進一步改善蝕刻後殘留物於 30°C 經 1 至 10 分鐘之移除，而不損及銅及低 k 介電材料之表面。

圖 8I 至 8L 提供比較表 9 中調配物 V (0% 乙醇酸)、K (1% 乙醇酸)、L (5% 乙醇酸) 及 O (10% 乙醇酸) 於 30°C 歷經 1 分鐘及 10 分鐘之結果。使用包含 10% 醯胺肟之組成物清洗具有碳摻雜氧化物 - 來自 Applied Material 之 BlackDiamond II

(BDII)-之雙重鑲嵌結構。1%、5%及10%乙醇酸於包含10%醯胺肪之組成物中的混合物在銅表面上變得太具攻擊性且開始攻擊銅，然而，不損及低k介電材料。

五、中文發明摘要

發明之名稱：使用醯胺肟組成物在後段製程時清潔半導體裝置之方法

含醯胺肟化合物之水性組成物及包括該等稀水溶液之用以自半導體基材清洗電漿蝕刻殘留物的方法。本發明組成物視情況含有一或多種其他酸化合物、一或多種鹼性化合物及含氟化合物及附加組份，諸如有機溶劑、鉗合劑、胺及界面活性劑。本發明亦有關在積體電路製造期間自基材移除殘留物之方法。

六、英文發明摘要

發明之名稱：**METHODS OF CLEANING SEMICONDUCTOR DEVICES AT THE BACK END OF LINE USING AMIDOXIME COMPOSITIONS**

The present invention relates to aqueous compositions comprising amidoxime compounds and methods for cleaning plasma etch residue from semiconductor substrates including such dilute aqueous solutions. The compositions of the invention may optionally contain one or more other acid compounds, one or more basic compounds, and a fluoride-containing compound and additional components such as organic solvents, chelating agents, amines, and surfactants. The invention also relates to a method of removing residue from a substrate during integrated circuit fabrication.

十、申請專利範圍

1. 一種於積體電路製造期間自基材移除殘留物之方法，其包含：

提供包含金屬及/或金屬合金部分及/或層及其上具有有機、有機金屬及/或金屬氧化物蝕刻殘留物之表面的基材，及

使該基材與包含以下組份之組成物接觸：

- (i) 至少一種醯胺肟化合物；及
- (ii) 水，

歷經時間及所處溫度係足以自基材移除殘留物。

2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該組成物進一步包含可與水溶混之有機溶劑。

3. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該組成物進一步包含一或多種酸化合物。

4. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該組成物進一步包含一或多種鹼性化合物。

5. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該組成物進一步包含一或多種實質上不含金屬離子之含氟化合物。

6. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該組成物進一步包含鉗合劑及/或腐蝕抑制劑。

7. 如申請專利範圍第4項之方法，其中該一或多種鹼性化合物之存在量約0.1重量%至約50重量%且該一或多種鹼性化合物係選自鉍化合物；羥基胺；羥基胺衍生物；一或多種烷醇胺及其混合物。

8.如申請專利範圍第7項之方法，其中該一或多種鹼性化合物包含存在量約0.3重量%至約45重量%之羥基胺及/或羥基胺衍生物。

9.如申請專利範圍第8項之方法，其中該一或多種鹼性化合物包含羥基胺或N,N-二乙基羥基胺。

10.如申請專利範圍第7項之方法，其中該羥基胺係為於水中50%羥基胺。

11.如申請專利範圍第7項之方法，其中該銨化合物存在量係約0.3重量%至約45重量%且選自氫氧化四甲基銨(TMAH)、TMAH五水合物、BTMAH、TBAH、膽鹼及THEMAH。

12.如申請專利範圍第7項之方法，其中該烷醇胺組份存在量係約0.3重量%至約45重量%且包含單乙醇胺、2-(2-羥基乙基胺基)乙醇、2-(2-胺基乙氧基)乙醇、N,N,N-三(2-羥基乙基)-氨、異丙醇胺、3-胺基-1-丙醇、2-胺基-1-丙醇、2-(N-甲基胺基)乙醇、2-(2-胺基乙基胺基)乙醇、三(羥基甲基)胺基乙烷或其混合物。

13.如申請專利範圍第3項之方法，其中該一或多個有機酸係存在約0.2重量%至約45重量%之量且選自甲烷磺酸、草酸、乳酸、檸檬酸、二甲苯磺酸、甲苯磺酸、十二烷基苯磺酸、甲酸、酒石酸、丙酸、苯甲酸、抗壞血酸、葡萄糖酸、蘋果酸、丙二酸、琥珀酸、沒食子酸、丁酸、三氟乙酸及其混合物。

14.如申請專利範圍第5項之方法，其中一或多種含氟

化合物係存在約 0.01 重量 % 至約 5 重量 % 之量，且其中該含氟化合物包含雙氟化銨、氟化四級銨、氟化銨或其混合物。

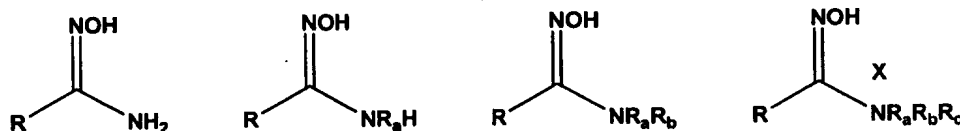
15. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中該有機溶劑係存在約 5 重量 % 至約 75 重量 % 之量且選自甘醇、亞砒、環丁砒及吡咯啉酮。

16. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該組成物進一步包含界面活性劑。

17. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該組成物實質上不含有含氟化合物、酸化合物、有機溶劑、烷醇胺、四級銨化合物、羥基胺及羥基胺衍生物、不含羥基之胺、烷醇胺、非醯胺肟基鉗合劑及界面活性劑。

18. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該水之濃度至少約 85 重量 %。

19. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該醯胺肟具有任一以下結構：



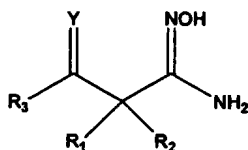
或其互變異構物，其中 X 係為相對離子且 R、R_a、R_b 及 R_c 係獨立選自烷基、雜烷基、芳基及雜芳基，且其中該烷基、雜烷基、芳基及雜芳基係視情況經取代。

20. 如申請專利範圍第 19 項之方法，其中 R 係為視情況

經取代之烷基。

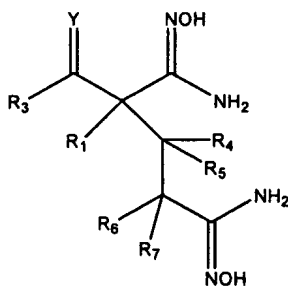
21.如申請專利範圍第19項之方法，其中R係為視情況經取代之雜烷基。

22.如申請專利範圍第1項之方法，其中該醯胺肟具有以下結構：



其中R₁、R₂及R₃係獨立選自氫、烷基、雜烷基、芳基或雜芳基，其中該烷基、雜烷基、芳基及雜芳基係視情況經取代，且其中Y係為O、NH或NOH。

23.如申請專利範圍第1項之方法，其中該醯胺肟具有以下結構：



其中R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆及R₇係獨立選自氫、烷基、雜烷基、芳基及雜芳基，其中該烷基、雜烷基、芳基及雜芳基係視情況經取代，且其中Y係為O、NH或NOH。

24.如申請專利範圍第1項之方法，其中該醯胺肟係選

自

1,2,3,4,5,6-六-O-[3-(羥基胺基)-3-亞胺丙基己醣醇；

3,3',3'',3'''-(乙烷-1,2-二基雙(氮烷三基))四(N'-羥基丙脒)；

3,3'-(乙烷-1,2-二基雙(氧基))雙(N'-羥基丙脒)；

3-(二乙基胺基)-N'-羥基丙脒；

3,3'-(哌嗪-1,4-二基)雙(N'-羥基丙脒)；

3-(2-乙氧基乙氧基)-N'-羥基丙脒；

3-(2-(2-(二甲基胺基)乙氧基)乙氧基)-N'-羥基丙脒；

N'-羥基-3-(苯基胺基)丙脒；

3,3',3''-氮基三(N'-羥基丙脒)；

3,3'-(2,2-雙((3-(羥基胺基)-3-亞胺丙氧基)甲基)丙烷-1,3-二基)雙(氧基)雙(N'-羥基丙脒)；

3,3'-(2,2'-(甲基氮烷二基)雙(乙烷-2,1-二基)雙(氧基))雙(N'-羥基丙脒)；

N,N-雙(3-胺基-3-(羥基亞胺)丙基)乙醯胺；

3,3'-(2-(N'-羥基甲脒基)苯基氮烷二基)雙(N'-羥基丙脒)；

3,3'-(2,2'-(3-胺基-3-(羥基亞胺)丙基氮烷二基)雙(乙烷-2,1-二基))雙(氧基)雙(N'-羥基丙脒)；

N',3-二羥基丙脒；

N,N'-羥基乙脒；

N'-羥基-3-(甲基胺基)丙脒；

3,3'-氮烷二基雙(N'-羥基丙脒)；

- 3-胺基-3-(羥基亞胺)丙酸；
 - 3-胺基-3-(羥基亞胺)丙醯胺；
 - N'1,N'10-二羥基癸烷雙(脒)；
 - N'-羥基異菸脒；
 - 2-二羥基乙脒；
 - 2-氯-N'-羥基乙脒；
 - 2-胺基-N'-羥基苄脒；
 - 2,2'-氮烷二基雙(N'-羥基乙脒)；
 - N'-羥基-1-合氧基-1,3-二氫異苯并咪喃-5-甲脒；
 - 3-胺基異喹啉-1(4H)-酮脒；
 - 3-(羥基胺基)-3,4-二氫異喹啉-1-胺；
 - N'-羥基肉桂脒；
 - 4-氯-N'-羥基苄脒；
- 及其鹽。

25.如申請專利範圍第1項之方法，其中該醯胺脒化合物係自羥基胺與腈化合物之反應製備，且其中該腈化合物係以丙烯腈將親核性化合物氰乙化而製備。

26.如申請專利範圍第25項之方法，其中該親核性化合物係選自

- a.含有一或多個-OH或-SH基團之化合物；
- b.含有一或多個-NH-基團之化合物；
- c.具有與羰基相鄰之-CH-、-CH₂-或-CH₃基團的酮或醛；及
- d.丙二酸酯、丙二醯胺及氰基乙醯胺。

27.如申請專利範圍第26項之方法，其中該含有一或多個-OH或-SH基團之化合物係為醇、酚、肱、硫化氫及硫醇。

28.如申請專利範圍第26項之方法，其中該含有一或多個-NH-基團之化合物係為氨、一級及二級胺、胼及醯胺。

29.如申請專利範圍第1項之方法，其中在積體電路製造期間自基材移除殘留物之前，進一步以水稀釋該組成物。

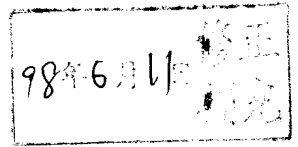
30.如申請專利範圍第29項之方法，其中該稀釋倍數係約10至500。

七、指定代表圖：

- (一)、本案指定代表圖為：第(2)圖
- (二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

發明專利說明書



中文說明書替換頁(98年6月)

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：097141627

※申請日期：97年10月29日

※IPC分類：

一、發明名稱：

(中) 使用醯胺肟組成物在後段製程時清潔半導體裝置之方法

(英) Methods of cleaning semiconductor devices at the back end of line using amidoxime compositions

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 美商義凱西技術公司

(英) EKC TECHNOLOGY, INC.

代表人：(中) 1. 李 威敏

(英) 1. LEE, WAI MUN

地址：(中) 美國加州海瓦德巴林頓園區2520號

(英) 2520 BARRINGTON COURT, HAYWARD, CA 94545, U.S.A.

國籍：(中英) 美國 U.S.A.

三、發明人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 李 威敏

(英) LEE, WAI MUN

國籍：(中) 美國

(英) U.S.A.

四、聲明事項：

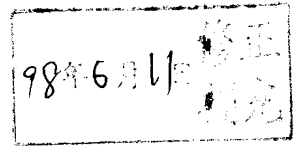
◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 美國 ; 2007/10/29 ; 61/000,727 有主張優先權

2. 美國 ; 2007/12/31 ; 61/006,224 有主張優先權

發明專利說明書



中文說明書替換頁(98年6月)

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：097141627

※申請日期：97年10月29日

※IPC分類：

一、發明名稱：

(中) 使用醯胺肟組成物在後段製程時清潔半導體裝置之方法

(英) Methods of cleaning semiconductor devices at the back end of line using amidoxime compositions

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 美商義凱西技術公司

(英) EKC TECHNOLOGY, INC.

代表人：(中) 1. 李 威敏

(英) 1. LEE, WAI MUN

地址：(中) 美國加州海瓦德巴林頓園區2520號

(英) 2520 BARRINGTON COURT, HAYWARD, CA 94545, U.S.A.

國籍：(中英) 美國 U.S.A.

三、發明人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 李 威敏

(英) LEE, WAI MUN

國籍：(中) 美國

(英) U.S.A.

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 美國 ; 2007/10/29 ; 61/000,727 有主張優先權

2. 美國 ; 2007/12/31 ; 61/006,224 有主張優先權