



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101460397 B

(45) 授权公告日 2011. 07. 06

(21) 申请号 200780020437. X

(22) 申请日 2007. 06. 01

(30) 优先权数据

11/445, 610 2006. 06. 02 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 12. 02

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2007/012995 2007. 06. 01

(87) PCT申请的公布数据

W02007/143127 EN 2007. 12. 13

(73) 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 R·J·杜兰特 H·J·小博恩

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 吕彩霞 付磊

(51) Int. Cl.

C01B 15/08(2006. 01)

C09G 1/00(2006. 01)

C23F 1/14(2006. 01)

H05K 3/38(2006. 01)

(56) 对比文件

US 20040197261 A1, 2004. 10. 07, 说明书第
2-4 页第 17 段至第 33 段.

US 20050062017 A1, 2005. 03. 24, 说明书实
施例 1-3.

CN 1778669 A, 2006. 05. 31, 权利要求 1-7.

EP 0502703 A1, 1992. 09. 09, 第 3 页第 4-28
行以及第 5 页第 30-54 行以及说明书实施例 3.

审查员 谢燕婷

权利要求书 1 页 说明书 11 页

(54) 发明名称

单过硫酸氢钾溶液

(57) 摘要

公开了一种组合物, 其包含具有大约
3.4% - 大约 6.8% 活性氧含量的单过硫酸氢钾溶
液, 以及其制备方法, 该方法包括用碱性材料进行
中和。

1. 一种组合物,其包含具有 3.4 重量% -6.8 重量%活性氧含量和 5.5%的最大 SO_4 含量的单过硫酸氢钾溶液,且其中所述单过硫酸氢钾指混合的三聚盐 $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ 。

2. 权利要求 1 的组合物,其具有 5.0%的最大 SO_4 含量。

3. 权利要求 2 的组合物,其具有 0.4-1.5 的 pH。

4. 权利要求 1 的组合物,其进一步包含辅助剂,该辅助剂选自除了盐酸之外的无机酸、 C_1 - C_4 有机酸、表面活性剂、稳定剂和蚀刻速率改性剂。

5. 一种制备具有 3.4 重量% -6.8 重量%活性氧含量和 5.5%的最大 SO_4 含量的单过硫酸氢钾溶液的方法,且其中所述单过硫酸氢钾指混合的三聚盐 $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$,该方法包括:

a) 混合下面的成分来形成平衡的浆料:

i) 固体 $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$,

ii) 水,其量不足以完全溶解该固体,和

iii) 碱性材料;和

b) 分离未溶解的固体来获得溶液,和

c) 加入酸来获得 0.4-1.5 的 pH。

6. 权利要求 5 的方法,其中碱性材料是在固体 $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ 与水混合之后加入的,并且其选自氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钡、氢氧化镁、碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钠或者碳酸氢钾。

7. 权利要求 6 的方法,其中每 100g 的 $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ 使用 25g-70g 的水,并且其中在碱性材料添加过程中将温度保持在 40°C 或者以下。

8. 一种改进的微蚀刻表面的方法,其中所述的改进包括将待蚀刻的表面与微蚀刻溶液相接触,该微蚀刻溶液包含具有 3.4 重量% -6.8 重量%活性氧含量和 5.5%的最大 SO_4 含量的单过硫酸氢钾溶液,且其中所述单过硫酸氢钾指混合的三聚盐 $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ 。

9. 权利要求 8 的方法,其中待蚀刻的表面是金属涂覆的半导体或者用铜或者铜合金包覆的印刷线路板。

10. 权利要求 8 的方法,其中所述溶液具有每升溶液至少 25g 铜的 铜负荷容量,和 3.5 重量% -6.8 重量%的活性氧含量。

11. 一种改进的机械抛光基底的方法,其中所述的改进包括使用一种抛光浆料,该抛光浆料包含具有 3.4 重量% -6.8 重量%活性氧含量和 5.5%的最大 SO_4 含量的单过硫酸氢钾溶液,且其中所述单过硫酸氢钾指混合的三聚盐 $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ 。

12. 一种改进的处理娱乐和观赏的水的方法,其中所述的改进包括使用具有 3.4% -6.8%活性氧含量和 5.5%的最大 SO_4 含量的单过硫酸氢钾溶液,且其中所述单过硫酸氢钾指混合的三聚盐 $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ 。

单过硫酸氢钾溶液

[0001] 发明领域

[0002] 本发明涉及一种高浓度的具有高活性氧含量的单过硫酸氢钾三聚盐溶液、其制备方法以及其在制造印刷线路板和半导体中的用途。

[0003] 发明背景

[0004] 商标在下文中以大写字母表示。

[0005] 术语“单过硫酸氢钾”是商业上经常使用的,并且在此用来指混合的三聚盐 $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ 。术语“ KHSO_5 ”(三聚盐中的活性成分的式子)在此明确的用来表示过一硫酸氢钾。

[0006] 固体的单过硫酸氢钾具有 5.2% 的理论活性氧含量,但是市售的固体混合的三聚盐具有大约 4.7% 的典型的活性氧含量。由于少量的杂质、少量的添加剂(例如抗结块剂)的存在以及制造方法的变化,公认的是市售的单过硫酸氢钾的纯度是大约 95% - 大约 98%。“活性氧”(AO)被定义为在单过硫酸氢钾三聚盐中的氧超过形成相应的硫酸氢盐所需的氧的量。它可以作为百分数从单过硫酸氢盐分解的方程来计算,

[0007] $\text{KHSO}_5 \rightarrow \text{KHSO}_4 + [\text{O}]$

[0008] $\text{AO}\% = [\text{O}] \text{ 的重量} \times 100 / \text{KHSO}_5 \text{ 的重量}$

[0009] 其中 AO 表示活性氧,[O] 是所示的分解放出的氧。在使用所给的式时, KHSO_5 的重量用样品(这里使用不纯的材料)的重量来代替。活性氧当然可以从许多的反应来确定,例如从碘化钾的碘取代是定量性的。在单过硫酸氢钾中的活性氧可用于制造分子氧或者用于不同的氧化反应中。

[0010] 单过硫酸氢钾具有多种用途,包括印刷线路板(也被称为印刷电路板)的微蚀刻。Tufano 等人在美国专利 6818142 中描述了一种组合物和微蚀刻方法,其使用具有低的惰性硫酸盐浓度和高重量百分比活性氧的单过硫酸氢钾微蚀刻溶液。所述的包含具有最小的活性氧含量的单过硫酸氢钾的溶液的组合物,在相同的温度,当单过硫酸氢钾完全溶解的时候,等于三聚盐单过硫酸氢钾活性氧含量的大约 1.5- 大约 5.5 倍。对于 Tufano 等人的溶液,这个含量是 0.7% - 3.36% 的活性氧含量。制备所述溶液的方法包括将固体单过硫酸氢钾与不足以完全溶解该固体的量的水进行混合,混合来形成平衡的浆料,和分离未溶解的固体来获得溶液。但是,期望的是获得具有更高的活性氧含量的单过硫酸氢钾溶液。此外,Tufano 等人的溶液的储存稳定性也不是最大的。在储存或运输过程中沉淀的惰性固体的不溶解性依然是一个问题。

[0011] 期望的是获得稳定的单过硫酸氢钾溶液,其具有用于不同用途的更高的活性氧含量。同样期望的是通过使用具有更低的惰性硫酸盐浓度和更高的重量百分比活性氧的浓缩的水性微蚀刻溶液来改进微蚀刻印刷线路板的方法。同样期望的是消除在单过硫酸氢钾溶液的储存和 / 运输过程中作为惰性固体而沉淀的成分的不溶解性。在全部的应用中,获得更高的活性氧溶液以及最小的惰性硫酸盐是更令人期望的。本发明提供了这样的溶液。

[0012] 发明概述

[0013] 本发明包含一种组合物,其包含具有大约 3.4% - 大约 6.8% 活性氧含量的单过硫

酸氢钾溶液。本发明进一步包括一种制备具有大约 3.4% - 大约 6.8% 活性氧含量的单过硫酸氢钾溶液的方法,其包括:

[0014] a) 混合下面的成分来形成平衡的浆料:

[0015] i) 固体 $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$

[0016] ii) 水,其量不足以完全溶解该固体,和

[0017] iii) 碱性材料;和

[0018] b) 分离未溶解的固体来获得溶液。

[0019] 本发明进一步包括一种改进的微蚀刻表面的方法,其中所述的改进包括将待蚀刻的表面与微蚀刻溶液相接触,该微蚀刻溶液包含具有大约 3.4% - 大约 6.8% 活性氧含量的单过硫酸氢钾溶液。

[0020] 发明详述

[0021] 本发明包括一种水性高浓度的具有大约 3.4 重量% - 大约 6.8 重量% 活性氧含量的单过硫酸氢钾溶液,以及一种制备其的中和方法。该方法包括将固体单过硫酸氢钾三聚盐 (2KHSO_5 , KHSO_4 , K_2SO_4)、不足以完全溶解该固体的一定量的水、和碱性材料相混合来形成平衡的浆料,然后分离未溶解的固体以获得本发明的溶液。可选择的,将三聚盐和水合并来形成浆料,然后加入碱性材料来中和在该浆料中存在的硫酸氢钾。然后分离未溶解的固体来获得本发明的高活性氧的单过硫酸氢钾溶液。

[0022] 下文中全部的溶解度和浓度是以溶解在 100g 水中的固体克数来提供的,并且全部的浓度是重量百分比或者 g/100g 溶液。作为用于近似换算的一个例子,10g 溶质/100g 水对应于 $100 \times 10 / (10 + 100)$ 即 9.1 重量%,这是因为在室温或者接近室温,水的比重是大约 1.0。20℃ 时单过硫酸氢钾三聚盐在水中的溶解度大约 30g/100g 水(温度变化时更详细的情况如下表 1 所示),具有大约 1.0 - 大约 1.1% 的活性氧浓度。

[0023] 表 1

[0024]

温度	三聚盐*(g)	在饱和溶液中的活性氧 %	成分盐		
			KHSO_5 , g	KHSO_4 , g	K_2SO_4 , g
0℃	11	0.47	51	37	8
10℃	21	0.82	61	45	10
20℃	30	1.08	72	53	11
30℃	34	1.20	83	61	13
40℃	42	1.39	93	70	14
50℃	44	1.44	104	79	16

[0025] * 市售 $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ 的完全饱和溶液

[0026] 用于单过硫酸氢钾的术语“完全饱和溶液”在此用来表示现有技术的单过硫酸氢钾溶液,其中该盐是完全(100%)溶解的。单过硫酸氢钾溶液比无水的颗粒形三聚盐具有更有限的稳定性。例如,含有 0.5% 活性氧的溶液在 22℃ 下 57 天将表现出 10% 的其活性氧损失,或者 910 天的半衰期,与之相比,固体单过硫酸氢钾在室温下在 304 天具有 10% 活性

氧损失,或者室温储存时 1520 天的半衰期。单过硫酸氢钾溶液的这种稳定性仅仅足以用于该溶液在几周内(取决于储存温度)使用的场合。本发明的组合物提供一种更浓的溶液,其具有比完全饱和的三聚盐溶液更好的储存稳定性。

[0027] 表 1 表示了 OXONE 完全饱和的溶液以及三聚盐中的每个成分的溶解度极限。通过三聚盐产生的活性氧远低于独立的 KHSO_5 的极限所获得的活性氧。从表 1 中可见在 20℃ 完全饱和的三聚盐溶液(30g, 在 100g 去离子水中)具有的活性氧浓度为

[0028] $(0.47 \times 30) / (100 + 30) = 0.0108 (1.08\%)$

[0029] 美国专利 6818142 的组合物具有 0.7% - 3.36% 的活性氧含量。相反,本发明的组合物包含具有提高量的 KHSO_5 的单过硫酸氢钾溶液,并具有大约 3.4 重量% - 大约 6.8 重量% 的活性氧含量,同时还含有降低浓度的其他惰性盐。

[0030] 本发明组合物优选的活性氧含量是大约 3.5 重量% - 大约 6.8 重量%,可选择的为大约 3.6 重量% - 大约 6.8 重量%,可选择的为大约 3.6 重量% - 大约 6.0 重量%,可选择的为大约 3.6 重量% - 大约 5.4 重量%,可选择的为 3.8 重量% - 大约 5.4 重量%,或者可选择的为大约 4.0 重量% - 大约 5.0 重量%。在所述范围内更高的活性氧含量是优选的。

[0031] 与完全饱和的单过硫酸氢钾溶液和美国专利 6818142 中所述的溶液相比,本发明的溶液具有更高的 KHSO_5 浓度,并因此具有更高的活性氧浓度。以活性氧为基础,本发明的高浓度的或者浓缩的溶液还具有更低的惰性硫酸盐浓度。本发明的组合物具有大约 5.5% 的最大 SO_4 含量,优选大约 5.0% 的最大量。更低的惰性硫酸盐和更高的活性氧提供了一种对于一些最终用途而言具有商业优势的组合物。该组合物具有更大的储存稳定性,并且需要较少的步骤来除去在桶装的或包装的产品中的不期望的惰性固体沉淀。更低的惰性硫酸盐值可以实现更长的印刷电路板微蚀刻溶液寿命,其原因在于:在活性氧被补充的情况下,硫酸盐的累积减少。这提高了在污染发生之前能够进行微蚀刻的印刷电路板的数目。

[0032] 本发明进一步包括制备上述的具有高活性氧含量的本发明组合物的方法。本发明方法包括制备固体单过硫酸氢钾,不足以完全溶解该固体的一定量的水和碱性材料的浆料,随后混合来形成平衡的浆料,并除去未溶解的固体。任选的,将固体单过硫酸氢钾和水混合来形成平衡的浆料,然后加入碱性材料。合适的碱性材料包括氢氧化钠,氢氧化钾,氢氧化钡,氢氧化镁,碳酸钠,碳酸钾,碳酸氢钠或者碳酸氢钾。氢氧化钾是优选的碱性材料。

[0033] 下面的描述是本发明方法的一种具体的实施方案,其基于使用优选的氢氧化钾作为碱性材料。每 100g 三聚盐使用大约 25g - 大约 70g 水。最低加工温度大于 5℃ 来保持足够高的 KHSO_5 溶解度。在浆料的制备中,去离子水是优选的,具有低浓度的金属离子和低含量的可氧化的有机和无机污染物。某些重金属离子例如 Co、Fe 和 Ni 可以催化水溶液中的 KHSO_5 分解。碱性材料的量足以中和三聚盐中大约 1.0% - 大约 100% 含量的 KHSO_4 。搅拌该浆料并平衡足以使得最大浓度的活性 KHSO_5 成分溶解的时间。制浆时间取决于这样的因素例如批次大小和搅拌,但是典型的大约 3 小时是足够的,优选大约 2 小时。很好的搅拌来中和,并且在小于大约 40℃,优选大约 15℃ 进行来使得来自局部过热部位的活性氧的损失最小化。氢氧化钾溶液优选作为碱性材料,使用大约 35% - 大约 40% 浓度的 KOH 再次使得过热部位最小。在本发明方法的中和步骤中, KHSO_4 被转化为较少溶解的 K_2SO_4 。当 K_2SO_4 的溶解度过量时,所述的盐沉淀。将过量的固体通过任何合适的分离技术从透明的滤出液中进行分离,分离技术包括但不限于过滤、离心分离、沉降和倾析等等。滤出液或者倾析液是

本发明的高活性氧溶液,其含有高含量的 KHSO_5 。滤出液典型的储存在耐酸和耐氧化的适宜容器中,例如高密度聚(乙烯),高密度聚(丙烯)和将来使用的不锈钢。

[0034] 因为三聚盐 $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ 中, KHSO_5 成分是最可溶的,而 K_2SO_4 成分是最不可溶的(参见表 1),因此大部分的初始的硫酸钾(K_2SO_4)和通过硫酸氢钾(KHSO_4)部分中和而形成的硫酸钾是以未溶解的或者沉淀物的形式保持的。中和步骤利用了三聚盐的三种成分的溶解度差异来增强活性氧浓度的获取。从表 1 中,当氢氧化钾用作碱性材料时, KHSO_4 的溶解度是 K_2SO_4 的大约 4.5- 大约 5 倍。因此 KHSO_4 成分的部分中和提高了较少溶解的 K_2SO_4 的含量,其在有限体积的水中沉淀并被除去。这些未溶解的固体然后从浆料中通过上述的多个适宜手段中的任何一个而分离。

[0035] 中和技术产生了具有多种优点的高活性氧溶液。该方法提供四个优点,当用于不同的应用例如金属微蚀刻剂和 / 或清洁剂时,在溶液中可以获得 (i) 高活性氧浓度, (ii) 低浓度的惰性硫酸盐, (iii) 高金属盐溶解度,和 (iv) 高活性氧含量。活性过一硫酸氢钾(KHSO_5)与惰性硫酸盐的浓度比明显的大于现有技术中可获得的它们的浓度比。

[0036] 当增加单过硫酸氢钾三聚盐与水的比例来产生越来越高的活性氧值时, KHSO_5 的产率会越来越低。这是由于溶液被截留在或者滤出液被保持在越来越大的滤饼中了,并且在最高的单过硫酸氢钾与水的比例时达到 K_2SO_4 溶解度的极限。在本发明溶液的最终使用或者应用中(这里需要最高的活性氧), KHSO_5 的某些产率损失是可以接受的。相反,将单过硫酸氢钾三聚盐与水的重量比降低到低于大约 100 :60 提供了高的 KHSO_5 产率,但是就现有技术的活性氧含量方面来说优势逐渐减少。

[0037] 取决于溶液的最终使用或者应用,期望的是使百分比活性氧或者 KHSO_5 的产率最大化。本发明的方法允许这样的最大化。去离子水的用量是产生表 1 所示的三聚盐的完全饱和的溶液所需的大约 7% - 大约 21%,并优选是大约 10% - 大约 21%。更低百分比的去离子水产生更多的上述的四个优点,但是基于初始的三聚盐中的活性氧质量而产生的活性氧降低了。应当指出的是该产率可以通过使用更好的“脱水”分离技术例如凹进的箱式压滤机来提高。在单纯的真空过滤中湿滤饼的尺寸起到了大的作用。

[0038] 本发明的高活性氧溶液具有与美国专利 6818142 的溶液和完全饱和的溶液相当的稳定性。此外,基于严格的储存期限,因为本发明组合物的起始活性氧更高,因此它花费更长的时间降低到最小有用的或者可接受的含量。这为相同重量的起始材料的本发明的组合物提供了更长的储存期限。下面的实施例中的表 2 表示了在 35°C 时本发明实施例的溶液的活性氧对时间的稳定性。等式 1 表示的第一阶段的反应之后,从过一硫酸氢钾(KHSO_5)分子的活性氧的损失:

[0039] $\log_e C/C_0 = -Kt$ 等式 1

[0040] 这里 C 是浓度, t 是时间, K 是速率常数。该速率常数可以通过将 C/C_0 的自然对数相对于时间作图来得到,这里负斜率 = K。为了用活性氧损失来表示稳定性,可以例如将 $C = (9/10)C_0$ 代入来表示 10% 损失值。通过代入到等式 1 中,可以得到

[0041] $t_{10\%} = \log_e(10/9)/K$

[0042] 来表示将开始活性氧减少 10% 所需的天数。

[0043] 本发明溶液的 pH 可以通过加酸调节来获得具体的应用所期望的大约 0.4- 大约 1.5 的 pH。常规的酸适于这种目的,但是优选的是硫酸和磷酸。在更高的活性氧与稳定性

之间存在着平衡。PH 的降低提高了稳定性（产生更小的速率常数 K），但是通过加入酸稀释而降低了活性氧。仅仅需要短的储存期限的使用本发明溶液的这些用户可以优选地在可能的最高的活性氧进行使用。另外的用户（其希望活性氧在更长的时间内保持恒定）可以通过加酸降低 pH 的稀释来轻微的减少活性氧，但是提高了稳定性。

[0044] 另外的辅助剂可以溶解在本发明的溶液中来满足特定的终端产品的要求，所述的溶解是在制备的过程中在如上所述的未溶解的固体分离之后，或者在使用时进行的。所选择的辅助剂在高酸性和氧化性溶液中具有适当的溶解度和稳定性。当用作微蚀刻溶液时，适用于本发明溶液中的辅助剂的种类和例子包括但不限于下面的例子：无机酸例如硫酸、磷酸和硝酸，（但不是盐酸，这是因为产生危险的氯的可能）； C_1-C_4 有机酸；提高润湿性的表面活性剂（例如非离子的、阴离子的、阳离子的和两性的表面活性剂）；稳定剂例如苯酚磺酸钠；和蚀刻速率改性剂例如含氮的杂环化合物例如吡咯化合物如苯并三唑。

[0045] 本发明的高活性氧溶液还具有低浓度的惰性硫酸盐。这是在未溶解的硫酸盐除去之后，任何的辅助剂例如上面列出的这些加入之前进行测量或者计算的。稀释不影响活性氧与惰性硫酸盐的比值。在固体单过硫酸氢钾三聚盐和全部的由现有技术中市售的单过硫酸氢钾所制备的完全饱和的溶液中的活性氧与硫酸盐的重量比约为 0.15:1。由于杂质、添加剂的存在以及制造方法的不同，这个重量比轻微的低于理论计算值。由于在本发明的高活性氧溶液中除去了未溶解的硫酸盐，因此活性氧与惰性硫酸盐的重量比明显更高，为大约 0.8:1– 大约 1.7:1。本发明溶液实施例的活性氧和硫酸盐值表示在实施例的表 2、3 和 4 中。

[0046] 本发明的组合物在制备用于印刷线路板制造中的微蚀刻浓缩物中是特别有用的。本发明的组合物和方法提供了几种优点。所提供的高浓度单过硫酸氢钾 ($KHSO_5$) 浓缩物可以根据最终的用途的需要来稀释。本发明的组合物产生了具有大约 3.4% – 大约 6.8% 活性氧含量的溶液。更高的活性氧含量和降低的惰性硫酸盐允许将水加回到浓缩物中降低饱和度和提高运输稳定性，还提供高活性氧的液体材料。与现有技术的三聚盐溶液相比，提供了更低惰性固体含量。这在微蚀刻应用中（在这里可以延长溶液的寿命来提高生产率）是特别有用的。所述的三聚盐典型的是以它的更稳定的固体形式来运输，然后在马上要使用时由本领域技术人员转化为溶液形式。本发明溶液的使用消除了终端用户工作环境中的固体灰尘并通过提高工人的安全而提供更好的工业卫生，尤其是在较少使用适当的个人防护装置的场合。

[0047] 本发明的溶液作为辅助氧化剂或者用于游泳池，温泉和其它娱乐的和观赏水的水振动处理同样是有用的，包括喷泉，反射池，观赏池塘等等。它被用于降低非细菌引起的废物含量并恢复这样的水体的活力和清澈性。它可以做到这一点而不形成与氯消毒产品例如次氯酸钙相关的刺激性的和恶臭的氯胺。本发明的溶液是与美国环保署已注册的消毒杀菌剂结合使用的。与氯漂白剂例如次氯酸钙相比，本发明的溶液提供了氧化而没有不期望的副作用例如乙烯基垫子、涂漆的表面和游泳衣织物的漂白或褪色。本发明组合物的其它用途包括它用作清洁组合物的活性漂白成分、用于破坏湿强树脂的再制纸浆助剂、抗菌组合物中的氧化剂、洗衣产品、娱乐池、温泉、假牙清洁剂、半导体加工、消毒、废水处理以及作为用于有机合成官能团的选择性氧化剂。

[0048] 本发明进一步包括一种改进的微蚀刻表面的方法，其中所述的改进包括将待蚀刻

的表面与微蚀刻溶液相接触,该溶液含有本发明的具有大约 3.4% - 大约 6.8% 活性氧含量的单过硫酸氢钾溶液。这种改进的方法在蚀刻金属表面,例如在加工蚀刻印刷线路板或者半导体中是有用的。现代的印刷线路板的生产(用于在用铜箔包覆的塑料或其他绝缘体基底上形成期望的导电图案)是一种复杂的方法,经常包括 100 或者更多的步骤。在每个构造步骤之后小心的除去(术语称为“微蚀刻”)过量的铜、来自铜沉积残留的试剂、粉末、灰尘、氧化物以及其它碎片或残留物是需要的。该微蚀刻方法包括将印刷线路板与含有本发明的单过硫酸氢钾溶液的溶液进行接触(典型的是作为一种溶液,或者连续喷涂方法),进行微蚀刻并清理铜包覆的印刷线路板基底,以及除去溶液和不期望的残留物。 KHSO_5 活性成分在微蚀刻过程中消耗,形成硫酸盐。因此,溶液中的硫酸铜的浓度增加。虽然可以加入另外的单过硫酸氢钾来补充活性氧的减少,但是硫酸盐会累积。溶液的有用的寿命受到硫酸盐累积的限制,并因此必须进行替换,否则会出现线路板的污染和质量下降。当用作微蚀刻溶液时,本发明溶液更高的活性氧和更低的情性硫酸盐浓度在这样的加工中产生了更高的金属负荷容量。同样的,当用作微蚀刻溶液时,由于溶液较低的初始 SO_4 含量,该溶液有用的寿命被延长了。本发明的溶液具有每升溶液至少 27g 的铜负荷容量,优选至少 29g 每升溶液,更优选 30g 每升溶液的负荷容量。由于如表 3 所示,通过更高的活性氧与硫酸盐的比率,硫酸根(SO_4) 浓度显著的降低了,因此提高了溶液的活性和生产量,并且溶液寿命延长了。与现有技术的完全饱和的溶液和美国专利 6818142 的溶液相比,当使用本发明的溶液时,溶液寿命提高了。

[0049] 经历微蚀刻的铜或者铜合金包覆基底包含任何层的塑料、纤维玻璃或者其它材料,铜箔被粘附或者铜被沉积、非电镀或电解到所述的这些材料上。该基底可以是处于复合材料或者成层结构例如层压材料和其它材料形式的单个或多个层。这样的铜包覆基底和层压材料是印刷线路板领域中常规的。该基底可以含有在壁上的通孔(其上沉积铜来导电),或者含有小型化的隔层通孔(微通孔)工艺。在现代的高密度电路板中,微通孔已经代替通孔来提供更好的空间利用。单个的层压材料或者多层线路板必须被微蚀刻和清洁,通常在印刷线路板制作中进行多次。微蚀刻和清洁溶液通常是通过喷涂或者将铜包覆基底浸入到用该蚀刻溶液形成的溶液中来使用的,并且所述的溶液可以以任何其它常规方式来使用。

[0050] 本发明的高活性氧溶液作为化学-机械抛光浆料也是有用的。这样的浆料被用于与半导体制造相关的抛光金属层和薄薄膜。

[0051] 典型的半导体集成电路是由数百万个在硅基底中或者上形成的有源器件组成。该有源器件(其开始时是彼此分离的)被组合形成功能电路和元件。有源器件通过使用公知的多层布线互连而相互连接在一起。互连结构通常具有第一金属化层,互连层,第二金属化层以及某些时候的第三和随后的金属化层。层间电介质,例如掺杂的和未掺杂的二氧化硅(SiO_2),被用来电绝缘在硅基底或者孔中的不同的金属化层。在不同的互连层之间的电连接是通过使用金属化通孔来进行的。金属接触被用来形成在互连层和以孔形成的器件之间的电连接。

[0052] 在一种典型的化学机械抛光方法中,将基底直接与旋转的抛光垫接触放置。托架施压在基底的背面。在抛光加工过程中,旋转垫子和台子,同时将向下的力保持在基底的背面。在抛光过程中将一种研磨剂和化学反应性溶液(通常称为“浆料”)沉积在所述的垫子上。该浆料通过与待抛光的膜进行化学反应来开始抛光加工。当将浆料提供到基片/垫子

的界面时,垫子相对于基底的旋转运动便于该抛光加工。以这种方式连续抛光直到除去绝缘体上所期望的膜。

[0053] 所述的浆料组合在化学机械抛光步骤中是一个重要的因素。取决于氧化剂、研磨剂和其它有用的添加剂的选择,可以设计所述的抛光浆来提供以期望的抛光速度对金属层进行有效的抛光,同时使得表面瑕疵、缺陷、腐蚀和浸蚀最小。此外,所述的抛光浆可以用来提供对于其它在目前的集成电路工艺中使用的薄膜材料例如钛、氮化钛等可控的抛光选择性。本发明的浓缩溶液在这样的浆料中是一种优异的氧化剂。

[0054] 材料和试验方法

[0055] 下面的材料和试验方法被用于此处的实施例中。

[0056] 材料

[0057] 使用 OXONE 牌的单过硫酸氢钾化合物,其获自 E. I. du Pont de Nemours And Company, Wilmington, 德国。

[0058] 活性氧测定

[0059] 在全部的实施例中,活性氧浓度是以重量 % 表示的,并且通过在“OXONE Monopersulfate Compound Technical Information”Bulletin, No. H-42434-5, 2000 年 4 月,由 E. I. du Pont de Nemours And Company 出版中描述的常规碘量滴定法来测定。简言之,将称重的等分待分析溶液用冷的去离子水稀释、酸化、用碘化钾处理,并用标准的 0.1N 硫代硫酸钠试剂滴定到淀粉指示剂显示的终点。活性氧 (AO) 含量如下计算:

[0060] $\% \text{AO} = (\text{mL}_{\text{滴定剂}} \times \text{当量浓度}_{\text{滴定剂}} \times 0.8) / (\text{样品克数})$

[0061] 相应地, KHSO_5 的百分比浓度可以通过下式计算:

[0062] $\% \text{KHSO}_5 = \% \text{AO} / 0.105$

[0063] 实施例

[0064] 实施例 1

[0065] 将 OXONE (600g) 在去离子水 (325g) 中制浆,并在大约 10min 内在混合下缓慢加入氢氧化钾溶液 (37.9%, 120.9g) 来中和所存在的 90% 的 KHSO_4 。总 OXONE: 水比例为 600:400 (包括在氢氧化钾溶液中所添加的水)。连续混合 2h。混合后,将固体用烧结玻璃漏斗使用真空过滤来从滤出液中进行分离。所形成的滤出液溶液含有 34.71% 的 KHSO_5 , 并具有 3.65% 的活性氧, 1.05:1 的 AO/SO_4 比, 3.5% 的 SO_4 含量, 活性氧产率是 85.1%, 并且活性氧稳定性 $t_{10\%} = 8$ 天, 这里 $t_{10\%}$ 是 10% 的活性氧损失的时间。

[0066] 实施例 2

[0067] 将 OXONE (600g) 在去离子水 (334g) 中制浆,并在大约 10min 内在混合下缓慢加入氢氧化钾溶液 (37.9%, 106.3g) 来中和所存在的 79.4% 的 KHSO_4 。总 OXONE: 水比例为 600:400 (包括在氢氧化钾溶液中所添加的水)。连续混合 2h。混合后,将固体用烧结玻璃漏斗使用真空过滤来从滤出液中进行分离。所形成的滤出液溶液含有 35.23% 的 KHSO_5 , 并具有 3.71% 的活性氧, 4.7% 的 SO_4 , 0.79:1 的 AO/SO_4 比, 活性氧产率是 85.83%, 并且活性氧稳定性 $t_{10\%} = 14$ 天, 这里 $t_{10\%}$ 是 10% 的活性氧损失的时间。

[0068] 实施例 3

[0069] 将 OXONE (1100g) 在去离子水 (403g) 中制浆,并在大约 10min 内在混合下缓慢加入氢氧化钾溶液 (37.9%, 186.32g) 来中和所存在的 76% 的 KHSO_4 。总 OXONE: 水比例为

1100:228(包括在氢氧化钾溶液中所添加的水)。连续混合 2h。混合后,将固体用烧结玻璃漏斗使用真空过滤来从滤出液中进行分离。所形成的滤出液溶液含有 42.66%的 KHSO_5 ,并具有 4.49%的活性氧,以及 0.83:1 的 AO/SO_4 比,活性氧产率是 60.24%并且活性氧稳定性 $t_{10\%} = 16$ 天,这里 $t_{10\%}$ 是 10%的活性氧损失的时间。

[0070] 实施例 4

[0071] 将实施例 2 中所制备的高浓度的液体 OXONE 溶液的 pH 用 85% H_3PO_4 调节为 0.63 的 pH,并用去离子水稀释到 3.0%的活性氧浓度,用于对比稳定性测试。所形成的溶液具有 3.8%的 SO_4 ,0.71:1 的 AO/SO_4 比例。制备时的活性氧是 3.71%,并且活性氧稳定性 $t_{10\%} = 20$ 天。

[0072] 实施例 5

[0073] 将 OXONE (600g) 在去离子水 (320.73g) 中制浆,并在大约 10min 内在混合下缓慢加入氢氧化钾溶液 (37.9%,127.7g) 来中和所存在的 95%的 KHSO_4 。总 OXONE: 水比例为 600:400(包括在氢氧化钾溶液中所添加的水)。连续混合 2h。混合后,将固体用烧结玻璃漏斗使用真空过滤来从滤出液中进行分离。将所形成的滤出液样品稀释到 3.0%活性氧,并使用 20%硫酸 (92.82g) 将 pH 降低到 0.44。这种调节过的活性氧稳定性 $t_{10\%} = 18$ 天,2.7%的 SO_4 ,大约 1.35:1 的 AO/SO_4 比例,在任何的调整之前所制备的活性氧是 3.68%。

[0074] 实施例 6

[0075] 实施例 6 是使用机械搅拌器将 OXONE (653.25g) 与水 (266.83g) 制浆而制备的。在 20min 内缓慢加入大约 36%氢氧化钾溶液来中和所存在的 80%的 KHSO_4 ,并将该溶液混合 2h。将温度保持在 $60^\circ \pm 5^\circ \text{F}$ ($^\circ\text{C} \pm ^\circ\text{C}$)。所存在的总水量是 346.75g,包括 79.92g 的氢氧化钾溶液中的水。混合后,将固体用烧结玻璃漏斗使用真空过滤来从滤出液中进行分离。该方法产生 530.6g 滤出液和 497.5g 湿滤饼。所形成的滤出液的 pH 为 0.69,含有 4.2%活性氧,并且 $t_{10\%} = 13$ 天。

[0076] 实施例 7

[0077] 实施例 7 是如实施例 6 所述来制备,除了滤出液的 pH 是用含水硫酸 (19.4%) 和水来调节的。将 102.18g 的实施例 6 所制备的材料与 17.84g 水和 4.04g 的 19.4%硫酸溶液进行混合。加入该酸来保持与实施例 6 相同的 pH。所形成的溶液具有 3.5%的活性氧含量和 0.66 的 pH。

[0078] 实施例 8

[0079] 实施例 8 是如实施例 6 所述来制备,除了滤出液的 pH 是用含水硫酸 (19.4%) 和水来调节的。将 88.45g 实施例 6 所制备的材料与 31.55g 水和 5.02g 的 19.4%硫酸溶液进行混合。加入该酸来保持与实施例 6 相同的 pH。所形成的溶液具有 3.0%的活性氧含量和 0.64 的 pH。

[0080] 对比例 A

[0081] 对比例 A 是如同美国专利 6818142 的实施例 1 的表 2 中所述的“常规完全溶液”来制备的。11.2%单过硫酸氢钾溶液是通过在 22°C 的温度将 OXONE (12.6g) 单过硫酸氢钾溶解在去离子水 (100g) 而制备的。将 OXONE 进行混合直到完全溶解。所形成的溶液是在上表 1 中所列出的饱和极限以下制备的。所形成的溶液含有 0.51%的活性氧,5.00%的 KHSO_5 ,2.54%的 KHSO_4 , $\text{pH} = 1.2$,10.56%总溶解固体 (TDS),和 0.15:1 重量比的 AO/SO_4 。速率常

数获自美国专利 6818142 的表 2 中的数据,并且 $k = 0.0062$ 。使用上面的等式 1, $t_{10\%}$ 的值是 17 天,这里 $t_{10\%}$ 是 10% 的活性氧损失所花费的时间。

[0082] 对比例 B

[0083] 对比例 B 是如同美国专利 6818142 的实施例 1 所述来制备的。将 OXONE 单过硫酸氢钾 (104g, 固体时的活性氧为 4.52%) 用去离子水 (52g) 制浆, 相当于每 100g 水使用 200g 的 OXONE。将该浆料在环境室温 ($22^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$) 搅拌一整夜, 然后通过粗玻璃过滤漏斗进行过滤来除去未溶解的硫酸钾和硫酸氢钾盐。分析清澈的滤出液。所形成的溶液含有 2.98% 的活性氧, 28.4% 的 KHSO_5 , 13.5% 的 KHSO_4 , $\text{pH} = 0.9$, 49.4% 的总溶解固体 (TDS), 和 0.22:1 重量比的 AO/SO_4 。速率常数获自美国专利 6818142 的表 2 中的数据, 并且 $k = 0.0062$ 。使用等式 1, $t_{10\%}$ 的值是 18 天, 这里 $t_{10\%}$ 是 10% 的活性氧损失所花费的时间。

[0084] 对比例 C

[0085] 一种完全饱和的溶液是通过在 20°C 的温度将 OXONE 单过硫酸氢钾溶解到表 1 所示的溶解度极限来制备的。将 OXONE (30g) 在 20°C 溶解在水 (100g) 中并进行混合直到完全溶解。所形成的溶液具有 1.08% 的活性氧, 10.34% 的 KHSO_5 , 4.74% 的 KHSO_4 , 21.89% 的 TDS, 和 0.15:1 重量比的 AO/SO_4 。

[0086] 表 2

[0087]

说明	制备后的		在 35°C 测量储存期限稳定性				
	pH	%AO	pH	%AO	速率 K	$t_{10\%}$ (天)	到 2.7%AO 的天数
现有技术的实施例							
对比例 A	0.5	0.51	0.51	0.51	0.0062	17	(a)
对比例 B	0.5	2.98	0.5	2.98	0.0060	18	16
本发明的实施例							
实施例 1	1.43	3.65	1.50	3.0	0.0126	8	8.4
实施例 2	0.98	3.71	1.14	3.0	0.0074	14	14.2
实施例 3	0.69	4.49	1.05	3.0	0.0065	16	16.2
实施例 4	0.98	3.71	0.63	3.0	0.0053	20	19.9
实施例 5	1.50	3.68	0.44	3.0	0.0059	18	17.9
实施例 6	0.69	4.2	0.69	4.2	0.0083	13	53.2
实施例 7	0.69	4.2	0.66	3.5	0.0054	20	48.1
实施例 8	0.69	4.2	0.64	3.0	0.0046	23	23

[0088] * 从等式 1 算出, 其中, $t = \ln(C_0/C)/K$, 使用 $C = 2.7$, $C_0 =$ 所测的 AO。

[0089] (a) 对比例 A 开始的 % AO 已经在 2.7% AO 规格之下。

[0090] 表 2 表明在本发明的溶液中获得更高百分比的活性氧。具有更高百分比的活性

氧溶液的活性氧损失速率 (K) 增加, 并且 pH 也增加了。其还表明将酸加回到滤出液中来降低 pH 为大约 0.6 对于提高活性氧相对于 KHSO_4 中和步骤中更高 pH 的稳定性是有用的。表 2 表明 pH 和浓度二者都影响活性氧的损失速率 (稳定性)。此外, 表 2 中表明 pH 比浓度对于活性氧的稳定性具有更大的影响。如同测量降低到 2.7% 活性氧的时间所示, 本发明的溶液产生了具有更好的速率常数和三倍的储存期限的溶液。

[0091] 表 3

[0092]

说明	中和率 %	% SO ₄	成分 (Wt%)				
			KHSO ₅	KHSO ₄	K ₂ SO ₄	H ₂ O	TDS*
现有技术对比例							
对比例 B	0	13.7	28.4	13.5	7.5	50.6	49.4
对比例 C	0	7.1	10.34	4.74	6.81	78.11	21.89
本发明实施例							
实施例 1	90	3.5	34.71	1.38	4.57	59.34	40.66
实施例 2	79	4.7	35.23	3.47	4.11	57.19	42.81
实施例 3	95	2.7	35.04	1.10	3.54	60.32	39.68

[0093] TDS : 总溶解固体

[0094] 表 3 表明本发明的溶液具有更低的百分比的 SO_4 。本发明的实施例在使用中对比例产生了更低的硫酸盐浓度。例如在微蚀刻过程中, 消耗 KHSO_5 来形成硫酸盐。因为溶液寿命是由硫酸盐浓度和剩余的活性氧决定的, 因此更低百分比的硫酸盐提供了更长的溶液寿命。

[0095] 实施例 9

[0096] 1000g 的批次大小是在 10℃ 使用 OXONE (642g) 和水 (358g) 制浆而成的。使用氢氧化钾溶液 (122.7g, 36.4%) 来将 80% KHSO_4 中和成 K_2SO_4 。当计算 OXONE: 水的比例时, 要包括在氢氧化钾溶液中的水。然后将所述的浆料混合物机械搅拌 2h。混合后, 将固体用烧结玻璃漏斗使用真空过滤来从滤出液中进行分离。该滤出液组合物结果和活性氧表示在表 4 中。

[0097] 实施例 10-12

[0098] 实施例 10-12 是如实施例 9 所述, 使用表 4 所示的 OXONE : 水的比例以及所示的相应的 10℃ 或者 20℃ 的温度来制备的。KOH 量是相应于 OXONE 的用量而稍微变化的, 目的是中和三聚盐中所存在的 80% 的 KHSO_4 。该滤出液组合物结果和活性氧表示在表 4 中。

[0099] 表 4

[0100]

实 施 例	起始			实施例组合物 (在滤出液中的 Wt%)							
	温 度 ℃	OXONE 分数	水 分 数	KHSO ₅	KHSO ₅ 产率(%)	KHSO ₄	K ₂ SO ₄	H ₂ O	% TDS*	% SO ₄	% AO
9	10	0.642	0.358	39.00	70.8	4.84	1.66	54.49	45.50	4.3	4.1
10		0.800	0.200	47.10	36.0	2.80	1.76	48.34	51.66	2.9	5.0
11	20	0.653	0.347	39.57	80.0	5.25	2.33	52.85	47.15	5.0	4.2
12		0.800	0.200	51.26	47.4	3.1	1.81	43.83	56.17	3.2	5.4

[0101] *K₂SO₄ 通过差别使用 :K₂SO₄ = % TDS - (KHSO₅ + KHSO₄) 来计算的,这是因为添加剂和杂质的实际值稍低于所示。

[0102] *% TDS 是%总溶解固体。

[0103] 表 4 表明活性氧浓度以及 SO₄ 的百分比是如何受 OXONE: 水的比率影响的。表 4 还表明,通过在稍微更高温度进行 KHSO₅ 的浆料提取,若混合相同的时间,则更高百分比的 KHSO₅ 被转移到水性溶液中。更高的混合温度有助于克服三聚盐溶液的吸热。