

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4745221号  
(P4745221)

(45) 発行日 平成23年8月10日(2011.8.10)

(24) 登録日 平成23年5月20日(2011.5.20)

(51) Int.Cl.

F I

CO 1 B 15/08 (2006.01)  
 HO 1 L 21/3205 (2006.01)  
 HO 5 K 3/06 (2006.01)  
 HO 5 K 3/04 (2006.01)

CO 1 B 15/08  
 HO 1 L 21/88 K  
 HO 5 K 3/06 N  
 HO 5 K 3/04 Z

請求項の数 18 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2006-509586 (P2006-509586)  
 (86) (22) 出願日 平成16年3月31日(2004.3.31)  
 (65) 公表番号 特表2006-522003 (P2006-522003A)  
 (43) 公表日 平成18年9月28日(2006.9.28)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2004/010043  
 (87) 国際公開番号 W02004/089817  
 (87) 国際公開日 平成16年10月21日(2004.10.21)  
 審査請求日 平成19年1月30日(2007.1.30)  
 (31) 優先権主張番号 10/404,200  
 (32) 優先日 平成15年3月31日(2003.3.31)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 390023674  
 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・  
 アンド・カンパニー  
 E. I. DU PONT DE NEMO  
 URS AND COMPANY  
 アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイلم  
 ントン、マーケット・ストリート 100  
 7  
 (74) 代理人 100077481  
 弁理士 谷 義一  
 (74) 代理人 100088915  
 弁理士 阿部 和夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ペルオキシモノ硫酸水素カリウム溶液

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

SO<sub>5</sub>対SO<sub>4</sub>の最低重量比が1.0:1を超えるペルオキシモノ硫酸水素カリウムの溶液を含むことを特徴とする組成物。

【請求項 2】

SO<sub>5</sub>対SO<sub>4</sub>の最低比が1.2:1を超えることを特徴とする請求項1に記載の組成物。

【請求項 3】

SO<sub>5</sub>対SO<sub>4</sub>の最低比が1.3:1を超えることを特徴とする請求項1に記載の組成物。

【請求項 4】

前記ペルオキシモノ硫酸水素カリウムの溶液が、20 から40 の温度で、1.55 から3.36 に等しい活性酸素含量を有することを特徴とする請求項1に記載の組成物。

【請求項 5】

前記活性酸素含量が、20 から40 の温度で、1.73 から3.11 に等しいことを特徴とする請求項4に記載の組成物。

【請求項 6】

塩酸以外の鉱酸、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>有機酸、界面活性剤、前記組成物を安定化する安定剤としてのフェノールスルホン酸ナトリウム、およびエッチレート修正剤としての窒素含有複素環式アゾールよりなる群から選択される補助剤をさらに含むことを特徴とする請求項1 また

は 4 に記載の組成物。

【請求項 7】

印刷配線基板の製造に用いるマイクロエッチ濃縮液の調製のための請求項 1 または 4 に記載の組成物の使用。

【請求項 8】

化学機械研磨スラリーの成分としての請求項 1 または 4 に記載の組成物の使用。

【請求項 9】

a) 固体  $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$  を、その固体を完全に溶解するには不十分な量の水と混合する工程と、b) 混合して平衡化したスラリーを形成する工程と、c) 未溶解の固体を分離して溶液を得る工程とを含むことを特徴とする請求項 1 または 4 に記載のペルオキシモノ硫酸水素カリウム溶液の調製方法。

10

【請求項 10】

少なくとも  $52\text{ g}$  の塩を  $100\text{ g}$  の水と  $20$  で混合することを特徴とする請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

前記水が脱イオン水であることを特徴とする請求項 9 に記載の方法。

【請求項 12】

未溶解固体の分離後、塩酸以外の鉱酸、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$  有機酸、界面活性剤、前記組成物を安定化する安定剤としてのフェノールスルホン酸ナトリウム、およびエッチレート修正剤としての窒素含有複素環式アゾールよりなる群から選択される補助剤を添加する工程をさらに含むことを特徴とする請求項 9 に記載の方法。

20

【請求項 13】

改良された表面マイクロエッチング方法であって、前記改良点が、エッチされる表面を、 $1.0 : 1$  を超える  $\text{SO}_5$  対  $\text{SO}_4$  の最低重量比を有するペルオキシモノ硫酸水素カリウムの溶液と接触させる工程を含むことを特徴とする方法。

【請求項 14】

前記溶液が、 $1.5 : 1$  を超える  $\text{SO}_5$  対  $\text{SO}_4$  の最低重量比を有することを特徴とする請求項 13 に記載の方法。

【請求項 15】

エッチングされる前記表面が金属であることを特徴とする請求項 13 に記載の方法。

30

【請求項 16】

エッチングされる前記表面が金属コートされた半導体または印刷配線基板であることを特徴とする請求項 13 に記載の方法。

【請求項 17】

エッチングされる前記表面が銅または銅合金によりクラッディングされていることを特徴とする請求項 13 に記載の方法。

【請求項 18】

前記溶液の銅充填容量が溶液  $1\text{ kg}$  当たり少なくとも銅  $15\text{ g}$  であることを特徴とする請求項 13 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】

【0001】

本発明は、不活性塩含量の少ないペルオキシモノ硫酸水素カリウムの高強度溶液、その調製方法、および印刷配線基板および半導体の製造におけるその使用に関する。

【背景技術】

【0002】

以降において、登録商標は大文字で示してある。

【0003】

「モノ過硫酸カリウム」という用語は、業界で一般的に用いられており、本明細書においては、混合三重塩  $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$  のことを指すのに用いる。モノ過

50

硫酸カリウムの理論活性酸素含量は5.2%である。本明細書において、モノ過硫酸カリウムと言及されるものはすべて、一般的に活性酸素含量が約4.7%の市販の混合三重塩のことを指す。市販のモノ過硫酸カリウムの純度は、微量の不純物の存在、微量の添加剤（固結防止剤等）および製造プロセスの変化により、約95%～約98%であると認識されている。

【0004】

三重塩中の活性成分の式「 $\text{KHSO}_5$ 」は、本明細書においては、ペルオキシモノ硫酸水素カリウム自身を示している。

【0005】

所望の導電性パターンを銅ホイルでクラッディングしたプラスチックまたはその他基板上に現像する、印刷回路基板としても知られている最新の印刷配線基板の製造は、複雑なプロセスである。このプロセスにおいて、電気相互接続は、望ましくない銅ホイルを選択的に除去する、または追加の銅を基板に添加することによりなされる。このプロセスでは、過剰の銅、銅付着物からの残りの試薬、粉末、ダスト、酸化物およびその他異物または各構築工程後の残渣を慎重に除去する必要がある。電気回路構成が複雑であるため、100以上の別個の工程を必要とするプロセスは珍しくない。

【0006】

残渣銅の除去は、動作の制御性を強調するために、「マイクロエッチング」と呼ばれている。場合によっては、温度、pHおよび/または適用モードの極端な条件下での高活性化学薬品の使用による銅の強力な大量の除去とは対照的に、慎重かつ穏やかな除去が必要である。マイクロエッチングは、効率的かつ経済的な処理のためにはクリーニング動作と組み合わせなければならない。銅のマイクロエッチングは、めっきまたはレジスト層を適用の度に基板に確実に接合させるため、印刷配線基板における重要な工程である。マイクロエッチング液の適用による残渣銅の除去レートは「エッチレート」と呼ばれる。

【0007】

マイクロエッチングプロセスには、印刷配線基板を、モノ過硫酸水素カリウム（一般的に浴として）と接触させ、銅でクラッディングされた印刷配線基板をマイクロエッチングおよびクリーニングし、望ましくない残渣と共に溶液を除去することが含まれる。マイクロエッチング浴を用いると、銅をエッチングし、 $\text{KHSO}_5$ 活性成分が消費される。同時に、 $\text{KHSO}_5$ は、活性酸素が消費されるにつれて、硫酸塩を形成し、モノ過硫酸カリウムに存在する硫酸カリウムから形成された硫酸塩の濃度を増すことになる。従って、浴中の硫酸銅濃度が増大し、最終的には、浴を交換しなければならず、そうしないと、基板のステイニングが生じ、品質が下がる。追加のモノ過硫酸カリウムを添加して、活性酸素の減少を補っても、硫酸塩が増加して浴の耐用年数が限られてしまう。

【0008】

不活性硫酸塩の濃度を下げ、活性酸素の重量パーセントを高くするマイクロエッチング溶液を用いることにより、マイクロエッチングプロセスを改善するのが望ましい。本発明はかかる溶液を提供するものである。

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、 $\text{SO}_5$ 対 $\text{SO}_4$ の最低重量比が1.0:1を超えるペルオキシモノ硫酸水素カリウムの溶液を含む組成物を含む。

【0010】

本発明はさらに、 $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ が完全に溶解したときに、 $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ の活性酸素含量の約1.5～約5.5倍に等しい最低活性酸素含量を等価温度で有するペルオキシモノ硫酸水素カリウムの溶液を含む組成物を含む。

【0011】

本発明はさらに、a) 固体 $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ を、その固体を完全に溶解するには不十分な量の水と混合する工程と、b) 混合してスラリーを形成する工程と、

10

20

30

40

50

c) 未溶解の固体を分離して溶液を得る工程とを含む上記ペルオキシモノ硫酸水素カリウム溶液の調製方法を含む。

【0012】

本発明はさらに改良された表面マイクロエッチング方法を含み、その改良点は、エッチされる表面を、1.0:1を超える $\text{SO}_5$ 対 $\text{SO}_4$ の最低重量比を有するペルオキシモノ硫酸水素カリウムの溶液と接触させる工程を含む。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

本発明は、 $\text{KHSO}_5$ 成分をより多く、ある程度の $\text{KHSO}_4$ および比較的の少量の $\text{K}_2\text{SO}_4$ と共に選択的に溶解しながら、モノ過硫酸カリウムを水に部分的に溶解することにより調製された $\text{KHSO}_5$ の高強度または濃縮水溶液を含む。このように、本発明の溶液は、従来技術のモノ過硫酸カリウム溶液よりも高濃度の $\text{KHSO}_5$ を有している。

【0014】

市販の従来技術のモノ過硫酸カリウム製品は、一般的に、約4.7%の活性酸素を含有している。市販のモノ過硫酸カリウムは、通常、炭酸マグネシウムおよび少量のプロセス不純物のような固結防止剤を含有している。三重塩モノ過硫酸カリウムは、本願特許出願人より入手可能なオキソン(OXONE)モノ過硫酸塩化合物中の活性成分として市販されている。オキソン(OXONE)は、多数の用途のある安定な固体の水溶性非塩素含有酸化剤である。モノ過硫酸カリウムは、一般的に、水に完全に溶解しており、新たに調製された溶液として用いられ、あるいは元の顆粒形態で用いられる。

【0015】

以降、溶解度および濃度は、水100gに溶解した固体のグラムで示されており、濃度は全て重量パーセントまたはg/溶液100gである。近似的な相互変換の一例を挙げると、溶質10g/水100gは、水の比重は室温またはその近傍で1.0に近いと、 $100 \times 10 / (10 + 100)$ または9.1重量パーセントに対応する。20℃での水へのモノ過硫酸カリウム三重塩の溶解度は約30g/水100g(異なる温度での詳細は下記の表1に示してある)であり、活性酸素濃度は1.0~1.1%である。本明細書で使用される「完全溶液」とは、塩が完全に(100%)溶解している従来技術のモノ過硫酸カリウム溶液を意味している。完全溶液は、顆粒形態の無水三重塩よりも安定性が制限されており、固体モノ過硫酸カリウムについては約1%未満の活性酸素/月が失われるのに比べて、約3%の活性酸素/月が失われる。モノ過硫酸カリウム溶液のこの安定性は、保管温度によるが、溶液を数週間用いるのに十分なものである。

【0016】

【表1】

表1 水溶解値対温度(g/水 100g)

温度	三重塩*	$\text{KHSO}_5$	$\text{KHSO}_4$	$\text{K}_2\text{SO}_4$
0℃	11	51	37	8
10℃	21	61	45	10
20℃	30	72	53	11
30℃	34	83	61	13
40℃	42	93	70	14
50℃	44	104	79	16

\*市販の $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$

【0017】

本明細書において「高強度」または「濃縮」と呼ばれる本発明のペルオキシモノ硫酸水素カリウム溶液は、従来技術の完全溶液に比べて高レベルの $\text{KHSO}_5$ を含んでいる。こ

の溶液は、従来技術の完全溶液の活性酸素含量の約 1.5 ~ 約 5.5 倍の活性酸素含量と、従来技術の完全溶液よりも高い  $\text{SO}_5 / \text{SO}_4$  重量比とを有している。完全溶液と呼ぶここで用いた従来技術の溶液は、オキシソソ (OXONE) 商標の市販の三重塩  $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$  から調製した。

#### 【0018】

本発明の高強度溶液は、固体モノ過硫酸カリウム (例えば、オキシソソ (OXONE モノ過硫酸化合物)) を、限られた量の水でスラリー化することにより調製される。用いる水の量は、固体を完全に溶解するには不十分である。得られたスラリーを攪拌し、最大濃度の  $\text{KHSO}_5$  活性成分を溶解するのに十分な時間の長さによって選択した温度で平衡させる。 $\text{KHSO}_5$  成分は最も可溶である (表 1 参照) ため、大半の硫酸カリウムおよび多  
10  
少の硫酸水素カリウム (モノ過硫酸カリウム中の不活性安定化硫酸塩) は溶けないままである。溶けない固体は、これらに限られるものではないが、ろ過、遠心分離、沈降等をはじめとする数多くある好適な手段によりスラリーから分離される。透明な液または上澄み液は、本発明の高強度ペルオキシモノ硫酸水素カリウム溶液であり、好適な酸 - および酸化 - 防止容器、例えば、高密度ポリ (エチレン)、高密度ポリ (プロピレン) およびステンレス鋼にいずれ使用するときのために保管される。

#### 【0019】

スラリーの調製において、金属イオンが低濃度で、酸化性有機および無機汚染物質が低レベルの高品質の水が必要である。ある金属イオンは、水溶液中で  $\text{KHSO}_5$  の分解を触媒する。実質的に他の汚染物質を含まない脱イオン水が好ましく、強く推奨される。  
20

#### 【0020】

水 100 g 当たり用いるモノ過硫酸カリウムの量は、溶けない残渣がスラリーおよび用いた液から分離される温度により異なる。モノ過硫酸カリウムの最大量は、溶けない沈殿物を除去した後、モノ過硫酸カリウムの少なくとも 99% の活性酸素含量が溶液に保持されるものである。水 100 g 当たり用いるモノ過硫酸カリウムの最低量は、同じ温度で完全溶液にある活性酸素の 1.5 倍を含有する液を与えるモノ過硫酸カリウムの量より少ない。モノ過硫酸カリウム対水の比率のこの範囲だと、活性酸素レベルが、下記の表 3 に示す 0 ~ 約 40 の温度範囲によってモノ過硫酸カリウムの完全溶液の活性酸素含量の約 1.5 倍 (1 : 5 : 1) から 5.5 倍 (5 : 5 : 1) の溶液が得られる。0 以下および 40 を超える温度での本発明の高強度溶液の調製は、商用には実際的ではない  
30  
と考えられる。表 3 のデータには、本発明の組成物を得るために水 100 g と共に用いられる最低および最大量のモノ過硫酸カリウムについての情報がある。最低量は、特定の温度で、モノ過硫酸カリウムの完全溶液の活性酸素含量の 1.5 倍の組成物を与えるのに、水 100 g と共に用いられるモノ過硫酸カリウムのグラムを表している。最大量は、特定の温度で、モノ過硫酸カリウムの完全溶液の活性酸素含量の 5.5 倍までの組成物を与えるのに、水 100 g と共に用いられるモノ過硫酸カリウムのグラムを表している。

#### 【0021】

この範囲より高い活性酸素含量が好ましい。最低活性水素含量は、完全溶液の活性酸素含量の約 1.5 ~ 約 2.5、好ましくは約 2.7 まで、より好ましくは約 3.4 倍までである。モノ過硫酸カリウム対水の最大比を特定の温度について表 3 に挙げた上限を超えて  
40  
増大させると、活性酸素濃度が増大することなく、残渣の  $\text{KHSO}_5$  が失われ望ましくない。モノ過硫酸カリウム対水の最小比を特定の温度について表 3 に挙げた下限よりも減少させると、完全溶液に勝る利点を得られない。

#### 【0022】

水 100 グラム当たりのモノ過硫酸カリウムの重量が与えられた温度で望ましいレベルよりも増大すると、未溶解の  $\text{KHSO}_5$  が除去された固体においてなくなる。モノ過硫酸カリウムの重量が与えられた温度で望ましいレベルより減少すると、ろ過した溶液中の重量パーセント活性酸素が減少する。完全溶液に比べて、本発明の高強度または濃縮溶液は、 $\text{KHSO}_5$  濃度が高いため、活性酸素濃度も高い。活性酸素基準で、本発明の高強度または濃縮溶液の不活性硫酸塩濃度は低い。  
50

## 【 0 0 2 3 】

本発明の高強度ペルオキシモノ硫酸水素カリウム溶液は、従来技術の完全溶液に匹敵する安定性を有している。下記の表 2 に、実施例 1 のろ液の活性酸素対周囲温度および 3 5 での時間の安定性を示す。硫酸塩が除去された本発明の濃縮溶液は、従来技術の完全溶液と同じ程度安定である。

## 【 0 0 2 4 】

本発明の高強度溶液は、従来技術の完全溶液よりも高濃度の  $\text{SO}_5 / \text{SO}_4$  重量比を有している。この比率は、未溶解硫酸塩が除去された後、補助剤を添加する前に測定または計算される。希釈はこの比率には影響しない。固体のモノ過硫酸カリウムと従来技術の市販のモノ過硫酸カリウムから調製された全完全溶液の  $\text{SO}_5 / \text{SO}_4$  重量比は約 0 . 9 : 1 . 0 である。これは、不純物および添加物の存在および製造プロセスの変化のために、計算された理論値よりも僅かに低い。本発明の高強度溶液においては、未溶解硫酸塩が除去されるため、 $\text{SO}_5 / \text{SO}_4$  重量比は、0 での最低モノ過硫酸カリウムレベル約 1 . 0 : 1 から、4 0 での最大モノ過硫酸カリウムレベル約 1 . 6 : 1 まで大幅に増大する。 $\text{SO}_5 / \text{SO}_4$  重量比を表 4 に示す。

## 【 0 0 2 5 】

追加の補助剤を、未溶解の固体からの上記の分離の後、または特定の最終生成物の要件に適合するのに用いる点で本発明の溶液に溶解してもよい。高酸性および酸化溶液において適切な溶解度および安定性を備えた、当業者に周知の補助剤を選択する。マイクロエッチ溶液として用いるときに、本発明の溶液に用いるのに好適な補助剤の種類および例としては、これらに限られるものではないが、硫酸、リン酸および硝酸（有害な塩素の発生する可能性があるため塩酸は含まれない）のような鉱酸； $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$  の有機酸；濡れ性を改善する界面活性剤（例えば非イオン性、アニオン性、カチオン性および両性界面活性剤）；フェノールスルホン酸ナトリウムのような安定剤；およびアゾール化合物、例えば、ベンゾトリアゾールのような窒素含有複素環式化合物のようなエッチレート修正剤が挙げられる。

## 【 0 0 2 6 】

本発明の濃縮  $\text{KHSO}_5$  溶液は、いくつかの最終用途において有利である。一例を挙げると、印刷配線基板の製造に用いるマイクロエッチ濃縮液の調製である。この使用に際しては、高強度濃縮液をそのまま、または適宜希釈して用いることができる。高強度濃縮物は、高活性酸素濃度および低硫酸塩レベルの望ましい組み合わせを提供する。

## 【 0 0 2 7 】

本発明はさらに改良された表面マイクロエッチング方法を含み、その改良点は、1 . 0 : 1 を超える  $\text{SO}_5$  対  $\text{SO}_4$  の最低比を有する本発明のペルオキシモノ硫酸水素カリウムの溶液と表面を接触させる工程を含む。この改良された方法は、例えば、印刷配線基板や半導体をエッチするプロセスにおいて、金属表面をエッチングするのに有用である。本発明の溶液の高活性酸素濃度により、マイクロエッチング溶液として用いるときのプロセスのような高金属充填容量が得られる。同様に、マイクロエッチング浴として用いる時の溶液の耐用年数は、溶液の初期  $\text{SO}_4$  含量が低いため、期間が延びる。特に、この改良された方法は、銅または銅合金でクラディングされた印刷配線基板または半導体をエッチングするのに有用である。この場合、エッチング溶液を用いて、望ましくない銅を選択的に除去したり、表面トポグラフィーを修正する。本発明の溶液の銅充填容量は、溶液 1 k g 当たり少なくとも 1 5 g、好ましくは溶液 1 k g 当たり少なくとも 1 7 g、より好ましくは溶液 1 k g 当たり 2 0 g である。実施例 1 2 および 1 3 に示すように、硫酸塩濃度が実質的に減少するため、浴活性および処理量は増大し、浴寿命が延びる。本発明の溶液を従来技術の完全溶液に比べると、浴寿命は 1 . 5 倍長い、好ましくは 2 倍長い、より好ましくは 2 . 5 倍長い。

## 【 0 0 2 8 】

$\text{KHSO}_5$  溶液は、印刷配線基板製造においてマイクロエッチ液およびクリーナーとして用いると、優れた銅トポグラフィーを与える。トポグラフィーは、粗面化された金属表

10

20

30

40

50

面により特徴付けられるものであるため、十分な数のキーイング部位が与えられ、めっきおよびレジストラミネーションの良好な接着を確実なものとする。 $\text{KHSO}_5$ のpHは下げることができ、表面テクスチャーは、鉬酸を溶液に添加することにより変化させることができる。リン酸は、比較的平滑なトポグラフィーを生成するが、硫酸は粗さを増大する。一般的に、 $\text{KHSO}_5$ 溶液の容積の約1～5パーセントの鉬酸を用いる。 $\text{KHSO}_5$ はまた、他のマイクロエッチ液よりも低温で有効である。例えば、 $\text{KHSO}_5$ は、約 $24^\circ\sim 32^\circ$ で有効であるが、過酸化水素/硫酸溶液は、約 $46^\circ\sim 54^\circ$ の温度を必要とする。

#### 【0029】

マイクロエッチングがなされる銅または銅合金でクラッディングされた基板は、銅ホイルが接合された、または銅が無電解または電解付着したプラスチック、ファイバーガラスまたはその他材料を重ねたもので構成されている。基板は、単一、または、ラミネートおよびその他材料のような複合体または層状構造の形態にある複数重ねたものとして行うことができる。かかる銅でクラッディングされた基板およびラミネートは印刷配線基板業界において通常のものである。基材は、電気接続のために銅を付着した壁にスルーホールを含んでいてもよい。単一ラミネートまたは多層板を、印刷配線基板製造中に通常は何回もマイクロエッチし洗浄にしなければならない。マイクロエッチングおよび洗浄溶液の適用は、通常、エッチング溶液で形成した浴中で、銅でクラッディングされた基板にスプレーまたは浸漬することによりなされる。溶液は他の従来方式で適用することができる。

#### 【0030】

本発明の高強度ペルオキシモノ硫酸水素カリウム溶液はまた、化学機械研磨スラリーの成分としても有用である。かかるスラリーは、半導体製造に関連した金属層および薄膜を研磨するのに用いられる。

#### 【0031】

一般的な半導体集積回路は、シリコン基板に形成された多数の能動素子で出来ている。はじめは互いに分離された能動素子は一体化して、機能回路およびコンポーネントを形成する。素子は、周知のマルチレベル相互接続の使用により相互接続される。相互接続構造は、通常、第1のメタライゼーション層、相互接続層、第2のレベルのメタライゼーション、および場合によってはさらに第3のレベルのメタライゼーションとを有している。ドーブおよび未ドーブ二酸化ケイ素( $\text{SiO}_2$ )のような層間誘電体を用いて、シリコン基板またはウェルにおける異なるレベルのメタライゼーションを電氣的に分離する。異なる層間レベル間の電気接続は、メタライズビアの使用によりなされる。金属接触を用いて、相互接続レベルとウェルに形成された素子の間の電気接続を形成する。

#### 【0032】

一般的な化学機械研磨プロセスにおいて、回転する研磨パッドと直接接触させて基板を配置する。キャリアが基板の裏側に圧力を印加する。研磨プロセス中、基板裏側に対して下方の力を維持しながら、パッドおよびテーブルを回転させる。一般的に「スラリー」と呼ばれる研磨および化学反応溶液を、研磨中パッドに付着させる。スラリーは、研磨しているフィルムと化学反応させることにより、研磨プロセスを開始する。研磨プロセスは、スラリーがウェハ/パッド界面に与えられる際に、基板に対してパッドを回転させて動かすことにより促進される。絶縁体上の所望のフィルムが除去されるまで、研磨をこのやり方で続ける。

#### 【0033】

スラリー組成物は、化学機械研磨工程において重要な因子である。酸化剤、研磨剤およびその他有用な添加剤の選択に応じて、表面の欠陥、瑕疵、摩耗および腐食を最小にしながら、所望の研磨レートで金属層を効率的に研磨するよう研磨スラリーを適合させることができる。さらに、研磨スラリーを用いて、チタン、窒化チタン等のような現在の集積回路技術に用いるその他の薄膜材料に対して制御された研磨選択性を与えてもよい。本発明の濃縮溶液は、かかるスラリーにおいて優れた酸化剤である。

#### 【0034】

10

20

30

40

50

本発明の溶液はまた、プール、スパおよびその他レクリエーションおよび噴水、反射池、観賞用池等をはじめとする観賞用水の補助酸化剤または水衝撃処理にも有用である。これを用いて、非微生物廃水含量を減じ、かかる水本体の発泡および透明度を回復する。次亜塩素酸カルシウムのような塩素化生成物に関連した刺激性の悪臭クロアミンを形成することはない。本発明の溶液は、EPA登録殺菌剤と組み合わせて用いられる。次亜塩素酸カルシウムのような塩素漂白剤とは対照的に、本発明の溶液は、ビニルライナ、塗装面や水着の布地を漂白したり色褪せさせるといった望ましくない副作用なしに酸化を行う。その他の用途としては、その他のクリーニング組成物における活性漂白成分、湿潤紙力増強用樹脂の破壊防止用紙リパルプ助剤、および抗菌性組成物における酸化剤が挙げられる。

【0035】

10

モノ過硫酸カリウム化合物は、最も安定した固体形態で輸送し、使用場所への配送に「ジャストインタイム」で本発明の高強度溶液へと変換すればよい。

【0036】

(装置および材料)

実施例で用いるオキシソソ(OXONE)モノ過硫酸塩化合物は、本願特許出願人より入手可能である。

【0037】

(試験方法)

(活性酸素測定)

全ての実施例において、活性酸素濃度は重量%で表してあり、「オキシソソ(OXONE)モノ過硫酸塩化合物技術情報」会報(No. H-42434-5、2000年4月、本願特許出願人により発行)に記載された標準ヨウ素滴定により求めている。簡単に述べると、分析する溶液の秤量した一定分量を、冷脱イオン水で希釈し、酸性化し、ヨウ化カリウムで処理し、澱粉指示薬により目視される終点まで標準0.1Nチオ硫酸ナトリウム試薬で滴定する。活性酸素(AO)含量は、次式により計算する。

20

$\%AO = 0.8 \text{ (滴定液の容積, mL) (滴定液の規定濃度) / (試料重量, g)。$

【0038】

同様に、 $\%KHSO_5$ 濃度を、次のようにして計算する。

$\%KHSO_5 = \%AO / 0.105。$

【実施例】

30

【0039】

以下の実施例は、本発明を説明するためのものであって、これに限定されるものではない。

【0040】

(実施例1)

オキシソソ(OXONE)商標のモノ過硫酸カリウム(104g、固体として4.52%の活性酸素)を、52gの脱イオン水(水100g当たり200gのオキシソソ(OXONE)と等価)でスラリー化した。スラリーを周囲室温(22 + / - 2)で一晩攪拌し、粗ガラスフィルタ漏斗を通してろ過して、未溶解の硫酸カリウムおよび重硫酸塩を除去した。透明なる液を次のようにして分析した。

40

【0041】

【表2】

%活性酸素	2.98	%KHSO <sub>5</sub>	28.4
%KHSO <sub>4</sub>	13.5	pH	0.9
合計溶解固体(TDS)、%	49.4		
重量比、SO <sub>5</sub> /合計 SO <sub>4</sub>	1.5:1		

【0042】

50



K H S O<sub>5</sub> 活性成分の回収率は、本実施例においては 99.0% 完全であった。得られた溶液は、表 2 に示すように、従来技術の完全溶液に比べて、活性酸素含量が僅かに失われただけで何週間も安定に保管された。

【 0 0 4 3 】

【表 3】

表 2 溶液の安定性

時間	周期後残った活性酸素%(初期含量に基づく)			
	従来の溶液*		高強度溶液*	
	室温**	35℃	室温**	35℃
初期(0 日)	100	100	100	100
1 週間	100	93	98	96
2 週間	99	87	97	93
1 ヶ月	96	80	95	85
2 ヶ月	94	70	91	68

\* 従来の完全溶液は、室温で 12.6g のオキシソ<sub>ン</sub>商標モノ過硫酸カリウムをイオン水 100g に溶解することにより調製した(11.2wt%、0.51% 活性酸素含量)。本発明の高強度ペルオキシモノ硫酸水素カリウム溶液は実施例 1 に記載した通りに調製した。

\*\* 室温は 22℃ $\pm$ 2℃であった。

【 0 0 4 4 】

表 2 のデータによれば、従来の完全溶液および本発明の高強度溶液は、室温および高温 35℃ で略同程度安定性を有していたことが分かった。10% 以上の活性酸素の損失は望ましくないため、室温でモノ過硫酸カリウム溶液全ての保管についての実質的な限界である 2 ヶ月までの期間について安定性のデータを測定した。

【 0 0 4 5 】

( 実施例 2 ~ 1 1 )

これらの実施例では、様々な有用な濃度および広い温度範囲にわたる本発明の高強度ペルオキシモノ硫酸水素カリウム溶液の調製を例証した。表 3 に示した秤量した量のオキシソ<sub>ン</sub>( O X O N E ) 商標のモノ過硫酸カリウム( 固体として 4.52% 活性酸素) を脱イオン水 100 グラムでスラリー化した。スラリーは、表 3 に示した恒温( 水浴) でスラリー化した。各スラリーを所定の温度で少なくとも 3 時間、24 時間未満平衡させた。各スラリーを実施例 1 に記載したようにしてろ過したところ、いずれの場合も透明なろ液が得られた。このようにして得られた高強度溶液を表 3 に示すようにして分析した。

【 0 0 4 6 】

( 比較例 A - E )

これらの例では、従来技術の完全溶液の調製を例証した。表 3 に示した秤量した量のオキシソ<sub>ン</sub>( O X O N E ) 商標のモノ過硫酸カリウム( 固体として 4.52% 活性酸素) を所定の温度で脱イオン水 100 グラムで溶解した。いずれの場合も過剰の固体が溶解しないまま残ることはなかった。表 3 に示す値は、モノ過硫酸カリウムの水中での最大の従来の溶解度を表している。各溶液についての% 活性酸素含量を表 3 に示す。いずれの場合も、S O<sub>5</sub> 対合計 S O<sub>4</sub> の重量比は、固体状態のモノ過硫酸カリウムの場合と同じであり、0.9 に等しい。

【 0 0 4 7 】

【表 4】

表 3

例	温度℃	H <sub>2</sub> O100g 当たり g オキソン <sup>(1)</sup>	活性酸素 重量%	マルチプル <sup>(2)</sup>
2	0	18	0.69	
3 比較例 A	0 0	123 11	2.49 0.45	5.5
4	10	35	1.17	
5 比較例 B	10 10	142 21	2.65 0.78	3.4
6	20	52	1.55	
7 比較例 C	20 20	165 30	2.82 1.04	2.7
8	30 <sup>(3)</sup>	62	1.73	
9 比較例 D	30 <sup>(3)</sup> 30 <sup>(3)</sup>	221 34	3.11 1.15	2.7
10	40 <sup>(3)</sup>	80	2.01	
11 比較例 E	40 <sup>(3)</sup> 40 <sup>(3)</sup>	291 42	3.36 1.34	2.5

<sup>(1)</sup> オキソン商標モノ過硫酸カリウム

<sup>(2)</sup> マルチプルとは、表の同じ欄に挙げた比較例のパーセント活性酸素で除算した実施例のパーセント活性酸素である

<sup>(3)</sup> 高いろ液の温度が 30℃および 40℃の例で維持されない場合、溶質が沈殿し、これによって、溶液から出る塩によっては活性酸素濃度が減少する恐れがある

## 【 0 0 4 8 】

表 3 に、温度についての代表となる実施例 2、4、6、8 および 10 に、本発明の組成物におけるモノ過硫酸カリウム対水（水 100 g に対するモノ過硫酸カリウムのグラム）の最低比を挙げた。最低比は、比較例 A～E に代表される従来技術の完全溶液よりも同じ温度で約 1.5 倍活性酸素の多いろ液を与えた。比較例 A 対実施例 2、比較例 B 対実施例 4、比較例 C 対実施例 6、比較例 D 対実施例 8 および比較例 E 対実施例 10 のマルチプルは 1.5 であった。

## 【 0 0 4 9 】

表 3 に、温度についての代表となる実施例 3、5、7、9 および 11 に、本発明の組成物におけるモノ過硫酸カリウム対水の最大比を挙げた。これは、ろ液中の未溶解 KHSO<sub>5</sub> の喪失が 0 % となるような比（水 100 g 当たりのモノ過硫酸カリウムのグラム）であった。追加のモノ過硫酸カリウムを用いると、分離工程において KHSO<sub>5</sub> の喪失となった。モノ過硫酸カリウム対水のこれらの比を用いると、比較例 A～E におけるよりも約 2.5 倍から約 5.5 倍活性酸素の多い溶液が得られた（表 3 のマルチプルに示されるように）。

## 【 0 0 5 0 】

表 3 によれば、0 ～ 40 の温度範囲内で、本発明の溶液の活性酸素濃度が、従来の完全溶液よりも 2.5 ～ 5.5 倍高いことが分かる。さらに、完全溶液と比べて、本発明

の溶液の不活性硫酸塩濃度は、ろ過により除去された混合硫酸塩に対応して低い。商慣習では、0 および 40 の操作は予測されない。実施例の  $\text{SO}_5 / \text{SO}_4$  重量比を表 4 に示す。

【 0 0 5 1 】

【表 5】

表 4

例番号	温度	% $\text{KHSO}_5$	% $\text{KHSO}_4$	% TDS <sup>(1)</sup>	%残渣硫酸塩 (主に $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) <sup>(2)</sup>	$\text{SO}_5 / \text{SO}_4$ <sup>(3)</sup>
最低モノ過硫酸水素カリウムによる例						
2	0°C	6.5	2.9	14.8	5.4	1.0:1
6	20°C	15.6	7.2	30.2	7.4	1.3:1
10	40°C	20.5	9.4	40.0	10.1	1.2:1
最大モノ過硫酸水素カリウムによる例						
3	0°C	23.5	11.1	41.6	7.0	1.5:1
7	20°C	27.5	11.5	47.6	8.6	1.6:1
11	40°C	32.9	14.4	57.1	9.8	1.6:1
比較例 (完全溶液)						
C	20°C	9.9	5.6	23.1	7.6	0.9:1 <sup>(4)</sup>

(1) TDS:合計溶解固体

(2) TDS-(% $\text{KHSO}_5$ +% $\text{KHSO}_4$ )の差による計算値。 $\text{K}_2\text{SO}_4$  の実際の値は、モノ過硫酸カリウム中の少量の添加剤および不純物のためにやや少なく示されている

(3)  $\text{SO}_5$  対合計  $\text{SO}_4$  の重量比

(4) 全ての温度での従来の合計溶液についての  $\text{SO}_5 / \text{SO}_4$  比は、モノ過硫酸カリウムの固体状態の組成により表される

【 0 0 5 2 】

( 実施例 1 2 )

本実施例では、本発明の高強度溶液を用いて、不活性硫酸塩含量が低く、銅充填容量の高い銅マイクロエッチ浴を作成するやり方を例証した。高強度ペルオキシモノ硫酸水素カリウム溶液は実施例 1 に記載した通りに調製した。15.3 g の高強度溶液を 34.7 g の脱イオン水で希釈して、0.91% の活性酸素と 4.1% の硫酸塩 ( $\text{SO}_4$  として) を有する溶液を生成することにより、50 グラムのマイクロエッチ浴を作成した。マイクロエッチ溶液を攪拌しながら 30 まで平衡させた。予め秤量しておいた 2.5 インチ平方 (40.3 cm<sup>2</sup>) の銅でクラディングされた基板を、この浴に入れ、硫酸銅の沈殿が最初に観察されるまで、合計で 40 分間マイクロエッチした。この時点で基板を取り出し、濯いで乾燥し、再秤量した。合計で 1.216 g の Cu が除去された。これは、銅充填容量が出発マイクロエッチ溶液 1000 g 当たり 24.3 gであることを示している。全実験にわたる平均エッチレートは、34.8 マイクロインチ / 分 (0.88 マイクロメートル / 分) であった。初期エッチレートは 45.3 マイクロインチ / 分 (1.15 マイクロメートル / 分) であった。得られた硫酸銅は、粗さが向上しており、特徴的な「マットピンク」の概観を呈した。これらの結果を比較例 F の結果と共に表 5 にまとめている。本発明の高強度ペルオキシモノ硫酸水素カリウムの溶液を用いて銅マイクロエッチ浴を作成することにより、硫酸塩の充填が少ないため、2 倍長い浴寿命および 64% 多い銅充填容量が得られた。

【 0 0 5 3 】

( 比較例 F )

この例では、ペルオキシモノ硫酸水素カリウム溶液の従来の完全溶液のマイクロエッチ浴による比較を例証した。10.1 g のオキソン (OXONE) 商標のモノ過硫酸カリウム溶液 (固体として 4.52 % 活性酸素) を脱イオン水 39.9 g に溶解して、0.91 % の活性酸素と 6.4 % の硫酸塩 ( $\text{SO}_4$  として) を有する溶液を生成することにより、50 グラムのマイクロエッチ浴を作成した。マイクロエッチ溶液を攪拌しながら 30 分で平衡させた。予め秤量しておいた 2.5 インチ平方 ( $40.3 \text{ cm}^2$ ) の銅でクラッディングされた基板を、この浴に入れ、硫酸銅の沈殿が最初に観察されるまで、合計で 20 分間マイクロエッチした。この時点で基板を取り出し、濯いで乾燥し、再秤量した。合計で 0.74 g の Cu が除去された。これは、銅充填容量が出発マイクロエッチ溶液 1000 g 当たり 14.8 g であることを示している。全実験にわたる平均エッチレートは、42.4 マイクロインチ / 分 (1.08 マイクロメートル / 分) であった。初期エッチレートは 32.3 マイクロインチ / 分 (0.82 マイクロメートル / 分) であった。得られた硫酸銅は、粗さが向上しており、特徴的な「マットピンク」の概観を呈した。これらの結果を表 5 にまとめてある。

【0054】

【表 6】

表 5 マイクロエッチング試験

特性	実施例 12	比較例 F
$\text{SO}_5/\text{SO}_4$ 重量比	1.5	0.9
$\text{CuSO}_4$ を沈殿する時間	40 分	20 分
Cu 充填容量	24.3g Cu/kg 溶液	14.8g Cu/kg 溶液

【0055】

表 5 では、実施例 12 を比較例 F と比べている。この比較によれば、実施例 12 の本発明の高強度溶液を用いることにより、2 倍長い浴寿命および銅充填容量が 64 % 多い銅マイクロエッチ浴が作成されたということが分かる。これらの差は、実施例 12 における高  $\text{SO}_5/\text{SO}_4$  重量比によるものであり、浴容量が大幅に改善された。

10

20

---

フロントページの続き

- (72)発明者 トーマス ピーター トゥファノ  
アメリカ合衆国 19803 デラウェア州 ウィルミントン ビューモント ロード 2206  
(72)発明者 マイケル ブライアン コクシー  
アメリカ合衆国 21921 メリーランド州 エルクトン ペブル ビーチ ドライブ 1705

審査官 壺内 信吾

- (56)参考文献 米国特許第05855805 (US, A)  
特開2000-064067 (JP, A)  
特開昭60-161311 (JP, A)  
特開昭61-036106 (JP, A)  
特開2001-059191 (JP, A)  
特開平11-172467 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B15/00-23/00  
H05K3/02-3/08  
H01L21/88-21/90