



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년09월30일
(11) 등록번호 10-1069113
(24) 등록일자 2011년09월23일

(51) Int. Cl.
C01B 15/08 (2006.01) H01L 21/3213 (2006.01)
H05K 3/38 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2005-7018493
(22) 출원일자(국제출원일자) 2004년03월31일
심사청구일자 2009년03월11일
(85) 번역문제출일자 2005년09월29일
(65) 공개번호 10-2006-0013493
(43) 공개일자 2006년02월10일
(86) 국제출원번호 PCT/US2004/010043
(87) 국제공개번호 WO 2004/089817
국제공개일자 2004년10월21일
(30) 우선권주장
10/404,200 2003년03월31일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US5855805 A
JP평성11172467 A
전체 청구항 수 : 총 18 항

(73) 특허권자
이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니
미합중국 데라웨어주 (우편번호 19898) 월밍톤시
마아켓트 스트리트 1007
(72) 발명자
투파노, 토마스, 페터
미국 19803 텔라웨어주 월밍톤 뷰몬트 로드 2206
콕세이, 마이클, 브라이언
미국 21921 메릴랜드주 엘크톤 페블 비치 드라이브
1705
(74) 대리인
장수길, 김영

심사관 : 김장강

(54) 칼륨 하이드로젠 퍼옥시모노설페이트 용액

(57) 요약

본 발명은 상승된 레벨의 KHSO_5 를 함유하며, 1.0:1보다 더 큰 SO_5 대 SO_4 의 중량비를 갖는 칼륨 하이드로젠 퍼옥시모노설페이트를 포함하는 용액, 및 금속 기질을 마이크로부식시키는데 있어서의 그의 용도에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

1.0:1을 초과하는 SO_5 대 SO_4 의 최소 중량비를 갖는 칼륨 하이드로젠 퍼옥시모노설페이트의 용액을 포함하는 조성물.

청구항 2

제1 항에 있어서, 1.2:1을 초과하는 SO_5 대 SO_4 의 최소비를 갖는 조성물.

청구항 3

제1 항에 있어서, 1.3:1을 초과하는 SO_5 대 SO_4 의 최소비를 갖는 조성물.

청구항 4

20℃ 내지 40℃의 온도에서 1.55 내지 3.36에 해당하는 활성 산소 함량을 갖는, 칼륨 하이드로젠 퍼옥시모노설페이트의 용액을 포함하는 조성물.

청구항 5

제4 항에 있어서, 20℃ 내지 40℃의 온도에서 활성 산소 함량이 1.73 내지 3.11에 해당하는 조성물.

청구항 6

제1 항 또는 제4 항에 있어서, 염산 이외의 무기산, C_1 내지 C_4 유기산, 비이온성, 음이온성, 양이온성 또는 양쪽성 계면활성제, 안정화제, 및 질소-함유 헤테로사이클릭 화합물인 부식율 변형제로 이루어진 군으로부터 선택된 보조제를 추가로 포함하는 조성물.

청구항 7

제1 항 또는 제4 항에 있어서, 용액이 마이크로부식 용액으로 사용되는 조성물.

청구항 8

제1 항 또는 제4 항에 있어서, 용액이 화학적 기계 연마용 슬러리의 성분으로 사용되는 조성물.

청구항 9

a) 고체 $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ 를 고체를 완전히 용해시키기에는 불충분한 양의 물과 혼합시키는 단계, b) 혼합하여 평형화된 슬러리를 형성시키는 단계, c) 용해되지 않은 고체를 분리시켜 용액을 수득하는 단계를 포함하는, 제1 항 또는 제4 항에 따르는 칼륨 하이드로젠 퍼옥시모노설페이트 용액의 제조 방법.

청구항 10

제9 항에 있어서, 단계 a)에서 52 g 이상의 $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ 염을 20℃에서 100 g의 물과 혼합시키는 방법.

청구항 11

제9 항에 있어서, 물이 탈이온수인 방법.

청구항 12

제9 항에 있어서, 용해되지 않은 고체를 분리시킨 후에, 염산 이외의 무기산, C_1 내지 C_4 유기산, 비이온성, 음이온성, 양이온성 또는 양쪽성 계면활성제, 안정화제, 및 질소-함유 헤테로사이클릭 화합물인 부식율 변형제로 이루어진 군으로부터 선택된 보조제를 첨가하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 13

부식시킬 표면을 1.0:1을 초과하는 SO_5 대 SO_4 의 최소비를 갖는 칼륨 하이드로젠 퍼옥시모노설페이트의 용액과 접촉시키는 개선을 포함하는, 표면을 마이크로부식시키는 개선된 방법.

청구항 14

제13 항에 있어서, 용액이 1.5:1을 초과하는 SO_5 대 SO_4 의 최소비를 갖는 방법.

청구항 15

제13 항에 있어서, 부식시킬 표면이 금속인 방법.

청구항 16

제13 항에 있어서, 부식시킬 표면이 금속 코팅된 반도체 또는 인쇄 배선기판인 방법.

청구항 17

제13 항에 있어서, 부식시킬 표면을 구리 또는 구리 합금으로 피복하는 방법.

청구항 18

제13 항에 있어서, 상기 용액이 용액 kg당 15 g 이상의 구리 충전 용량을 갖는 방법.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 불활성 염 함량이 낮은 칼륨 하이드로젠 퍼옥시모노설페이트의 고농도 용액, 그의 제조방법, 및 인쇄 배선기판 (printed wiring boards) 및 반도체의 제조시의 그의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 상품명은 이하에서 대문자로 표시된다.
- [0003] 용어 "칼륨 모노퍼설페이트"는 상업상 통상적으로 사용되며, 본 발명에서는 혼합 삼중염 (mixed triple salt)인 $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ 를 의미하는 것으로 사용된다. 칼륨 모노퍼설페이트는 5.2%의 이론적 활성 산소 함량을 갖는다. 본 발명에서 칼륨 모노퍼설페이트에 대한 모든 언급은 약 4.7%의 대표적인 활성 산소 함량을 갖는 시판품으로 이용가능한 혼합 삼중염을 의미한다. 시판품으로 이용가능한 칼륨 모노퍼설페이트의 순도는 미량의 불순물, 미량의 첨가제 (예를들어, 고결방지제 (anticaking agent)) 및 제조공정에서의 변화의 존재로 인하여 약 95% 내지 약 98%인 것으로 인지된다.
- [0004] 삼중염의 활성성분의 화학식인 용어 " KHSO_5 "는 본 발명에서 구체적으로 칼륨 하이드로젠 퍼옥시모노설페이트 그 자체를 나타내는데 사용된다.
- [0005] 구리 포일 (foil)로 피복된 플라스틱 또는 그 밖의 다른 기질 상에 목적하는 전기전도성 패턴을 발현시키기 위한 인쇄 회로기판으로 또한 알려져 있는 현대의 인쇄 배선기판의 생산은 복잡한 방법이다. 이 방법에서, 전기적 상호연결 (electrical interconnection)은 원치않는 구리 포일을 선택적으로 제거하거나, 기질에 추가의 구리를 첨가함으로써 만들어진다. 이 방법은 여분의 구리, 구리 침착으로부터 잔류하는 시약, 분말, 분진, 옥사이드, 및 각각의 구성단계 후의 그 밖의 다른 파편 또는 잔류물을 주의해서 제거하는 것이 필요하다. 전기회로 배열의 복잡성으로 인하여 이 방법이 100개 또는 그 이상의 개별적 단계를 필요로 하는 것은 일반적이다.
- [0006] 잔류하는 구리의 제거는 작용의 조절된 성질을 강조하기 위하여 "마이크로부식 (microetching)"이라 불린다. 때때로 온도, pH 및/또는 적용 방식의 극단적인 조건 하에서 매우 활성인 화학물질을 사용하는 구리의 강력한 대량 제거와는 달리, 조심스럽고 온화한 제거가 필요하다. 마이크로부식은 반드시 효율적이며 경제적인 처리를 위한 세정작용 (cleaning action)과 조합되어야 한다. 구리를 마이크로부식시키는 단계는 인쇄 배선기판을 제

조하는데 있어서 결정적인 단계인데, 이 단계가 도금층 또는 저항층들이 이들이 적용될 때마다 기질에 부착할 수 있도록 확실히 보장하기 때문이다. 마이크로부식제 (microetchant)의 적용에 의해 잔류하는 구리를 제거하는 속도를 "부식율 (etch rate)"이라 부른다.

[0007] 마이크로부식 공정은 인쇄 배선기판을 칼륨 모노퍼설페이트 용액 (일반적으로, 배스 (bath)으로서)과 접촉시키고, 구리 피복된 인쇄 배선기판 기질을 마이크로부식 및 세정하고, 용액을 원치않는 잔류물과 함께 제거하는 단계를 포함한다. 마이크로부식 배스의 사용시에 구리는 부식되고 KHSO_5 활성성분은 소비된다. 동시에, KHSO_5 는 칼륨 모노퍼설페이트 내에 존재하는 칼륨 설페이트로부터 형성된 설페이트 농축물에 첨가함으로써 활성 산소가 소비됨에 따라 설페이트 염을 형성한다. 따라서, 배스 내의 구리 설페이트 농도는 상승하며, 결국 배스는 반드시 교체되어야 하며, 그렇지 않으면 기관의 염색이 일어나고 품질이 저하한다. 추가의 칼륨 모노퍼설페이트를 첨가하여 활성 산소의 감소를 보충할 수 있지만, 설페이트 염이 증가하여 배스의 유효수명을 제한한다.

[0008] 더 낮은 불활성 설페이트 농도 및 더 높은 활성 산소의 중량%를 제공하는 마이크로부식 용액을 사용함으로써 마이크로부식 공정을 개선시키는 것이 바람직하다. 본 발명은 이러한 용액을 제공한다.

[0009] 발명의 요약

[0010] 본 발명은 1.0:1 보다 더 큰 SO_5 대 SO_4 의 최소중량비를 갖는 칼륨 하이드로젠 퍼옥시모노설페이트의 용액을 포함하는 조성물을 포함한다.

[0011] 본 발명은 또한, 동일 온도에서 $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ 가 완전히 용해되었을 때의 $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ 의 활성 산소 함량의 약 1.5 내지 약 5.5배에 상당하는 최소 활성 산소 함량을 갖는 칼륨 하이드로젠 퍼옥시모노설페이트의 용액을 포함하는 조성물을 포함한다.

[0012] 본 발명은 또한, a) 고체 $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ 를 고체를 완전히 용해시키기에는 불충분한 양의 물과 혼합시키고, b) 혼합하여 슬러리를 형성시키고, c) 용해되지 않은 고체를 분리시켜 용액을 수득하는 단계를 포함하여 상기의 칼륨 하이드로젠 퍼옥시모노설페이트의 용액을 제조하는 방법을 포함한다.

[0013] 본 발명은 추가로, 부식시킬 표면을 1.0:1 보다 더 큰 SO_5 대 SO_4 의 최소비를 갖는 칼륨 하이드로젠 퍼옥시모노설페이트의 용액과 접촉시키는 것을 포함하여 표면을 마이크로부식시키는 개선된 방법을 포함한다.

발명의 상세한 설명

[0014] 본 발명은 칼륨 모노퍼설페이트를 물에 부분적으로 용해시키는 한편, 더 다량의 KHSO_5 성분을 일부의 KHSO_4 및 비교적 소량의 K_2SO_4 와 함께 선택적으로 용해시킴으로써 제조된 KHSO_5 의 고농도 또는 농축된 수용액을 포함한다. 따라서, 본 발명의 용액은 선행기술의 칼륨 모노퍼설페이트 용액에 비해서 더 고농도의 KHSO_5 를 갖는다.

[0015] 시판품으로 이용할 수 있는 선행기술의 칼륨 모노퍼설페이트 생성물은 일반적으로 약 4.7%의 활성 산소를 함유한다. 시판되고 있는 칼륨 모노퍼설페이트는 일반적으로 마그네슘 카보네이트와 같은 고결방지제, 및 소량의 공정 불순물을 함유한다. 삼중염 칼륨 모노퍼설페이트는 이. 아이. 듀폰 드네모아스 앤드 캄파니 (E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE)로부터 입수할 수 있는 옥손 (OXONE) 모노퍼설페이트 화합물 중의 활성성분으로서 시판품으로 이용할 수 있다. 옥손은 다수의 용도를 갖는 안정한 고체 수용성 비-염소-함유 산화제이다. 칼륨 모노퍼설페이트는 일반적으로 물에 완전히 용해되어 새로 제조된 용액으로 사용되거나, 다른 식으로는 그의 원래의 과립 형태로 사용된다.

[0016] 이하에서 모든 용해도 및 농도는 100 g의 물에 용해된 고체의 그램으로 제공되고, 모든 농도는 중량% 또는 g/100 g 용액으로 제공된다. 적절한 상호전환의 예로서 10 g 용질/100 g 물은 $100 \times 10 / (10 + 100)$ 또는 9.1 중량%에 해당하는데, 이는 물의 비중이 실온 또는 실온에 가까운 온도에서 1.0에 가깝기 때문이다. 20°C의 물 중에서는 칼륨 모노퍼설페이트 삼중염의 용해도는 대략 30 g/100 g 물이며 (다양한 온도에서 더 상세한 것은 이하의 표 1에 제시하였다), 이것은 1.0-1.1%의 활성 산소 농도를 제공한다. 본 발명에서 용어 "완전 용액"은 염이 완전히 (100%) 용해된 선행기술의 칼륨 모노퍼설페이트 용액을 의미하는 것으로 사용된다. 완전 용액은 과립화된 형태의 무수 삼중염에 비해서 더 제한된 안정성을 가져서 고체 칼륨 모노퍼설페이트가 약 1% 활성 산소/월 미만

의 손실을 나타내는데 비해서 약 3% 활성 산소/월의 손실을 나타낸다. 칼륨 모노퍼설페이트 용액의 이러한 안정성은 저장 온도에 따라서, 용액이 수주일 이내에 사용되는 용도에 대해서는 충분하다.

표 1

온도에 따른 수용성 값 (g/100 g 물)

온도	삼중염*	KHSO ₅	KHSO ₄	K ₂ 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
* 시판품으로 이용할 수 있는 2KHSO ₅ · KHSO ₄ · K ₂ SO ₄				

본 발명의 칼륨 하이드로젠 퍼옥시모노설페이트 용액은 본 발명에서 "고농도" 또는 "농축된" 것을 의미하며, 선행기술의 완전 용액에 비해서 더 높은 레벨의 KHSO₅를 갖는다. 이들은 이러한 선행기술의 완전 용액의 활성 산소 함량의 약 1.5 내지 약 5.5 배인 활성 산소 함량, 및 이러한 선행기술의 완전용액 보다 더 큰 SO₅/SO₄ 중량비를 갖는다. 완전 용액이라고 불리는, 본 발명에서 사용된 선행기술의 용액은 옥손 상표의 시판품으로 이용할 수 있는 삼중염 2KHSO₅ · KHSO₄ · K₂SO₄로부터 제조되었다.

본 발명의 고농도 용액은 고체 칼륨 모노퍼설페이트 (예를들어, 옥손 모노퍼설페이트 화합물)를 제한된 양의 물로 슬러리화시킴으로써 제조된다. 사용된 물의 양은 고체를 완전히 용해시키는데는 불충분하다. 생성된 슬러리를 선택된 온도에서 KHSO₅ 활성성분의 최대농도를 용해시키는데 충분한 시간 동안 교반하고 평형화시킨다. KHSO₅ 성분이 가장 가용성이기 때문에 (참조 표 1), 대부분의 칼륨 설페이트와 일부의 칼륨 하이드로젠 설페이트 (칼륨 모노퍼설페이트 내의 불활성 안정화 설페이트)는 용해되지 않고 남는다. 그 후, 용해되지 않은 고체는 여과, 원심분리, 침강 등을 포함하나 이들로 제한되지는 않는 다수의 적합한 수단들 중의 어떤 것에 의해서 슬러리로부터 분리된다. 투명한 여액 또는 경사된 액체가 본 발명의 고농도 칼륨 하이드로젠 퍼옥시모노설페이트 용액이며, 추후에 사용하기 위해서 적합한 산- 및 산화-내성 용기, 예를들어, 고밀도 폴리에틸렌, 고밀도 폴리(프로필렌) 및 스테인레스 스틸 내에서 저장된다.

슬러리의 제조시에는 저농도의 금속 이온 및 저레벨의 산화성 유기 및 무기 오염물질을 갖는 고품질의 물이 필요하다. 특징의 금속 이온은 수용액 중에서 KHSO₅의 분해를 촉진시킨다. 필수적으로 다른 오염물질을 함유하지 않는 탈이온수가 바람직하며 강력히 추천된다.

각 100 g 썩의 물에 대해서 사용된 칼륨 모노퍼설페이트의 양은 용해되지 않은 잔류물이 슬러리 및 사용된 여액으로부터 분리되는 온도에 따라서 달라진다. 칼륨 모노퍼설페이트의 최대량은 용해되지 않은 침강물이 제거된 후에 용액 내에 칼륨 모노퍼설페이트의 99% 이상의 활성 산소 함량이 잔류하도록 하는 양이다. 각 100 g 썩의 물에 대해서 사용된 칼륨 모노퍼설페이트의 최소량은 동일 온도에서 완전 용액에 대해서 발견되는 활성 산소의 1.5배를 함유하는 여액을 제공하는 칼륨 모노퍼설페이트의 양 이상이다. 물에 대한 칼륨 모노퍼설페이트의 비의 이러한 범위는 이하의 표 3에 나타난 바와 같이 0℃ 내지 약 40℃의 온도 범위에 걸쳐서 칼륨 모노퍼설페이트의 완전 용액의 활성 산소 함량의 약 1.5배 (1:5:1)에서 5.5배 (5:5:1) 만큼의 활성 산소 레벨을 갖는 용액을 수득한다. 0℃ 이하 및 40℃ 이상의 온도에서 본 발명의 고농도 용액의 제조는 상업적인 용도로 실용적인 것으로는 간주되지 않는다. 표 2의 데이터는 본 발명의 조성물을 수득하기 위해서 100 g의 물과 함께 사용될 칼륨 모노퍼설페이트의 최소량 및 최대량에 대한 정보를 제공한다. 최소량은 칼륨 모노퍼설페이트의 완전 용액의 활성 산소 함량의 1.5배를 갖는 조성물을 제공하기 위해서 명시된 온도에서 100 g의 물과 함께 사용될 칼륨 모노퍼설페이트의 그램을 나타낸다. 최대량은 칼륨 모노퍼설페이트의 완전 용액의 활성 산소 함량의 5.5배를 갖는 조성물을 제공하기 위해서 명시된 온도에서 100 g의 물과 함께 사용될 칼륨 모노퍼설페이트의 그램을 나타낸다.

범위 중에서 더 높은 쪽의 활성 산소 함량이 바람직하다. 최소 활성 산소 함량은 완전 용액의 활성 산소 함량

의 약 1.5 내지 약 2.5배까지, 바람직하게는 약 2.7배까지, 더욱 바람직하게는 약 3.4배까지이다. 특정 온도에 대해서 표 3에 열거된 상기의 상한선 이상으로 물에 대한 칼륨 모노퍼설페이트의 최대비를 증가시키면 활성 산소 농도를 증가시키지 않으면서 잔류물 내에서 KHSO_5 의 바람직하지 않은 손실을 야기시킨다. 특정 온도에 대해서 표 3에 열거된 하한선 이하로 물에 대한 칼륨 모노퍼설페이트의 최소비를 감소시키면 완전 용액에 비해서 거의 이점을 제공하지 않는다.

[0023] 물 100 g당, 칼륨 모노퍼설페이트의 중량이 소정의 온도에서 바람직한 레벨 이상으로 증가됨에 따라서 용해되지 않은 KHSO_5 는 제거된 고체로 손실된다. 칼륨 모노퍼설페이트의 중량이 소정의 온도에서 바람직한 레벨 이하로 감소함에 따라서 여과된 용액 내의 활성 산소의 중량%는 감소한다. 완전 용액과 비교하여, 본 발명의 고농도 또는 농축된 용액은 더 고농도의 KHSO_5 및 이에 따라 더 고농도의 활성산소를 갖는다. 활성 산소를 기준으로 하여, 본 발명의 고농도 또는 농축된 용액은 더 낮은 불활성 설페이트 염 농도를 갖는다.

[0024] 본 발명의 고농도 칼륨 하이드로젠 퍼옥시모노설페이트 용액은 선행기술의 완전 용액과 동등한 안정성을 갖는다. 이하의 표 2는 실시예 1의 여액에 대하여 주위온도 및 35°C 에서 시간에 따른 활성 산소의 안정성을 나타낸 것이다. 설페이트 염이 제거된 본 발명의 농축된 용액은 선행기술의 완전 용액과 같이 안정하다.

[0025] 본 발명의 고농도 용액은 선행기술의 완전 용액보다 더 큰 SO_5/SO_4 중량비를 갖는다. 이러한 비는 용해되지 않은 설페이트 염을 제거한 후에, 그렇지만 어떠한 보조제도 첨가하기 전에 측정되거나 계산된다. 희석은 이러한 비에 영향을 미치지 않는다. 고체 칼륨 모노퍼설페이트, 및 선행기술에서 시판품으로 이용할 수 있는 칼륨 모노퍼설페이트로부터 제조된 모든 완전 용액에 대한 SO_5/SO_4 중량비는 대략 0.9:1.0이다. 이것은 불순물과 첨가제의 존재 및 제조공정의 변화에 기인하여 계산된 이론적 값보다는 약간 더 작다. 본 발명의 고농도 용액에서는 용해되지 않은 설페이트 염이 제거되기 때문에, SO_5/SO_4 중량비는 0°C 에서 최소 칼륨 모노퍼설페이트 레벨에서의 약 1.0:1에서부터 40°C 에서 최고 칼륨 모노퍼설페이트 레벨에서의 약 1.6:1까지로 뚜렷하게 더 높다. SO_5/SO_4 중량비는 표 4에 나타내었다.

[0026] 추가의 보조제는 용해되지 않은 고체로부터의 상기의 분리 후에, 또는 특정한 최종-생성물 필요조건을 충족시키기 위해서 사용의 시점에서 본 발명의 용액 내에 용해될 수 있다. 매우 산성이며 산화성인 용액 내에서 적절한 용해도 및 안정성을 갖는 본 기술분야에서 숙련된 전문가에게 잘 알려진 보조제가 선택된다. 마이크로부식 용액으로 사용하는 경우에 본 발명의 용액에서 사용하기에 적합한 보조제의 형태 및 예로는 다음의 예들이 포함되나 이들로 제한되지는 않는다: 황산, 인산 및 질산 (단, 위험한 염소 발생의 잠재성으로 인하여 염산은 제외한다)과 같은 무기산; C_1 내지 C_4 유기산; 습윤성을 개선시키기 위한 계면활성제 (예를들어, 비이온성, 음이온성, 양이온성 및 양쪽성 계면활성제); 나트륨 페놀설포네이트와 같은 안정화제; 및 아졸 화합물, 예를들어 벤조트리아졸과 같은 질소-함유 헤테로사이클릭 화합물과 같은 부식을 변형제.

[0027] 본 발명의 농축된 KHSO_5 용액은 몇 가지 최종 용도에서 유리하다. 예는 인쇄 배선기판의 제조시에 사용하기 위한 마이크로부식 농축물의 제조이다. 이러한 용도에서, 고농도 농축물은 그 자체로 사용될 수 있거나, 필요에 따라서 희석될 수 있다. 고농도 농축물은 더 높은 활성 산소 농도와 더 낮은 설페이트 레벨의 바람직한 조합을 제공한다.

[0028] 본 발명은 또한, 1.0:1보다 더 큰 SO_5 대 SO_4 의 최소비를 갖는 본 발명의 칼륨 하이드로젠 퍼옥시모노설페이트 용액과 표면을 접촉시키는 것을 포함하여 표면을 마이크로부식시키는 개선된 방법을 포함한다. 이러한 개선된 방법은 예를들어, 인쇄 배선기판 또는 반도체를 부식시키는 공정에서 금속 표면을 부식시키는데 유용하다. 본 발명의 용액의 더 높은 활성 산소 농도는 마이크로부식 용액으로 사용되는 경우에 이러한 공정에서 더 큰 금속 충전 용량 (metal loading capacity)을 제공한다. 또한, 마이크로부식 배스로 사용되는 경우에 용액의 유효수명은 용액의 더 낮은 초기 SO_4 함량으로 인하여 때를 맞춰 연장된다. 특히, 이 개선된 방법은 구리 또는 구리 합금으로 피복된 인쇄 배선기판 또는 반도체를 부식시키는데 유용하며, 여기에서는 부식용액을 사용하여 원치않는 구리를 선택적으로 제거하거나 표면 형태학 (surface topography)을 변형시킨다. 본 발명의 용액은 용액의 kg당, 15 g 이상, 바람직하게는 용액의 kg당, 17 g 이상, 더욱 바람직하게는 용액의 kg당, 20 g의 구리 충전 용량을 갖는다. 실시예 12 및 13에서 나타낸 바와 같이 설페이트 농도가 실질적으로 감소되기 때문에, 배스 활성 및 처리량은 증가되며, 배스 수명은 연장된다. 선행기술의 완전 용액과 비교하여 본 발명의 용액의 경우에는 배스 수명이 1.5배 더 길게, 바람직하게는 2배 더 길게, 더욱 바람직하게는 2.5배 더 길게 증가된다.

- [0029] KHSO_5 용액은 인쇄 배선기판 제조시에 마이크로부식제 및 세정제로 사용되는 경우에 탁월한 구리 형태학을 제공한다. 이 형태학은 거칠어진 야금 표면을 특징으로 하며, 이에 의해서 도금 및 저항성 적층을 위한 우수한 부착을 보장하는 충분한 수의 키잉 부위 (keying sites)를 제공한다. KHSO_5 의 pH는 저하될 수 있으며, 표면 조직 (texture)은 용액에 무기산을 첨가함으로써 변화될 수 있다. 인산은 비교적 더 매끄러운 형태학을 생성시키는 반면에 황산은 거칠음을 증가시킨다. 일반적으로, KHSO_5 용액의 약 1-5 중량%의 무기산이 사용된다. KHSO_5 는 또한 다른 마이크로부식제에 비해서 더 저온에서 효과적이다. 예를들어, KHSO_5 는 약 24°C - 32°C 에서 효과적인 반면에, 과산화수소/황산 용액은 약 46°C - 54°C 의 온도가 필요하다.
- [0030] 마이크로부식에 적용된 구리 또는 구리 합금 피복된 기질은 구리 포일이 부착되거나, 구리가 그 위에 비전기분해적으로 또는 전기분해적으로 침착된 플라스틱, 유리섬유 또는 그 밖의 다른 물질의 어떤 플라이 (ply)라도 포함한다. 기질은 라미네이트 및 그 밖의 다른 물질과 같은 복합체 또는 적층된 구조의 형태인 단일 또는 다수의 플라이일 수 있다. 이러한 구리 피복된 기질 및 라미네이트가 인쇄 배선기판 기술분야에서 통상적이다. 기질은 그의 벽 위에 전기적 연결을 위해서 구리가 침착된 관통-홀 (through-hole)을 함유할 수 있다. 단일의 라미네이트 또는 다층 기판은 인쇄 배선기판 제작 중에 통상적으로는 수회 마이크로부식되고 세정되어야 한다. 마이크로부식 및 세정 용액의 적용은 통상적으로 분무하거나, 구리 피복된 기질을 부식용액으로 형성된 베스 내에 침지시킴으로써 이루어지며, 용액은 그 밖의 어떤 다른 통상적인 방식으로 적용될 수 있다.
- [0031] 본 발명의 고농도 칼륨 하이드로젠 퍼옥시모노설페이트 용액은 또한, 화학적 기계 연마용 슬러리의 성분으로 유용하다. 이러한 슬러리는 반도체 제조와 연관된 금속층 및 박막의 연마를 위해서 사용된다.
- [0032] 대표적인 반도체 집적회로는 실리콘 기질 내에 또는 실리콘 기질 상에 형성된 수 백만개의 활성장치로 구성된다. 일차적으로는 서로 분리된 활성장치들은 결합되어 기능적 회로 및 성분들을 형성한다. 장치들은 잘 알려진 멀티레벨 (multilevel) 상호연결의 사용을 통해서 상호연결된다. 상호연결 구조는 통상적으로 금속화의 제 1 층, 상호연결 층, 금속화의 제 2 레벨, 및 때때로 금속화의 제 3 및 그 후속 레벨을 갖는다. 도핑 및 비도핑된 실리콘 디옥사이드 (SiO_2)와 같은 인터레벨 (interlevel) 유전체를 사용하여 실리콘 기질 또는 웰 (well) 내에서 금속화의 다양한 레벨을 전기적으로 분리시킨다. 상이한 상호연결 레벨들 사이의 전기적 연결은 금속화된 바이아스 (vias)의 사용에 의해서 만들어진다. 금속 접촉을 사용하여 웰 내에 형성된 상호연결 레벨 및 장치들 사이에서 전기적 연결을 형성시킨다.
- [0033] 대표적인 화학적 기계 연마공정에서 기질은 회전 연마 패드와 직접 접촉하도록 배치시킨다. 캐리어는 기질의 배면 (backside)에 대향하여 압력을 적용한다. 연마공정 중에, 패드와 테이블 (table)이 회전하면서 기질 배면에 대향하여 하향력 (downward force)이 유지된다. 통상적으로 "슬러리"라고 불리는 연마성 및 화학적 반응성 용액을 연마 중에 패드 상에 침착시킨다. 슬러리는 연마될 필름과 화학적으로 반응함으로써 연마공정을 개시시킨다. 연마공정은 슬러리가 웨이퍼 (wafer)/패드 계면에 제공됨에 따라서 기질에 대하여 패드를 회전 이동시킴으로써 촉진된다. 연마는 절연기 상에서 원하는 필름이 제거될 때까지 이러한 방식으로 계속된다.
- [0034] 슬러리 조성물은 화학적 기계 연마단계에서 중요한 인자이다. 산화제, 연마제 및 그 밖의 다른 유용한 첨가제의 선택에 따라서, 연마용 슬러리는 표면 불완전성, 결함, 부식 및 침식을 최소화시키면서 목적하는 연마율에서 습속층에 대한 효과적인 연마를 제공하도록 맞추어서 만들어질 수 있다. 또한, 연마용 슬러리를 사용하여 티타늄, 티타늄 니트라이드 등과 같은 현재의 집적회로 기술에서 사용되는 다른 박막 물질에 대하여 조절된 연마 선택성을 제공할 수 있다. 본 발명의 농축된 용액은 이러한 슬러리에서 탁월한 산화제이다.
- [0035] 본 발명의 용액은 또한, 풀 (pools), 스파 (spas), 및 분수, 투영 풀, 장식용 폰드 (pond) 등을 포함하는 그 밖의 다른 레크리에이션용 및 장식용 물에 대한 보조산화제 또는 워터 쇼크 (water shock) 처리제로 유용하다. 이것을 사용하여 비-미생물성 폐기물 함량을 감소시키고, 이러한 수역의 스파클 (sparkle) 및 청정도 (clarity)를 회복시킨다. 이것은 갈습 하이포클로라이트와 같은 염소화 생성물과 연관된 자극성이 있고 악취가 나는 클로라민을 형성하지 않으면서 그렇게 작용한다. 본 발명의 용액은 EPA-등록된 살균제 (sanitizer)와 함께 사용된다. 갈습 하이포클로라이트와 같은 염소 표백제와는 달리 본 발명의 용액은 비닐 라이너, 페인트칠한 표면 또는 수영복 직물의 표백 또는 퇴색과 같은 바람직하지 않은 부작용이 없이 산화반응을 제공한다. 그 밖의 다른 용도에는 그 밖의 다른 세정 조성물 내의 활성 표백성분, 습식 강도 수지의 파괴를 위한 종이 재펄프화 보조제, 및 항미생물성 조성물 내의 산화제가 포함된다.
- [0036] 칼륨 모노퍼설페이트 화합물은 그의 가장 안정한 고체 형태로 운송된 다음에 사용 위치에 적시 ("just in

time") 송달하기 위한 본 발명의 고농도 용액으로 전환될 수 있다.

[0037] **장치 및 물질**

[0038] 실시예에서 사용된 것으로서 옥손 (OXONE) 모노퍼설페이트 화합물은 이. 아이. 듀폰 드네모아스 앤드 캄파니 (E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE)로부터 입수할 수 있다.

[0039] **시험방법**

[0040] **활성 산소 측정**

[0041] 모든 실시예에서, 활성 산소 농도는 중량%로 표현되며, 문헌 ("OXONE Monopersulfate Compound Technical Information" Bulletin, No. H-42434-5, dated April 2000; E. I. du Pont de Nemours and Company에 의해서 발행됨)에 기술된 바와 같이 표준 요오드 적정법에 의해서 결정된다. 간략하게, 분석할 용액의 평량된 분취량을 냉 탈이온수로 희석하고, 산성화시키고, 칼륨 요오다이드로 처리하고, 전분 지시약에 의해서 가시화되는 종말점까지 표준화된 0.1 N 나트륨 티오설페이트 시약으로 적정한다. 활성 산소 (AO) 함량은 다음과 같이 계산된다:

[0042] $\%AO = 0.8(\text{적정표준액 (titrant)의 용적, ml})(\text{적정표준액의 노르말 농도})/(\text{샘플 중량, g})$

[0043] 동등하게, KHSO_5 % 농도는 다음 수학식에 의해서 계산될 수 있다:

[0044] $\% \text{KHSO}_5 = \% AO / 0.105$.

실시예

[0045] 이하의 실시예는 본 발명을 설명하기 위해서 제시된 것이며, 제한적인 것으로 해석되지는 않는다.

[0046] **실시예 1**

[0047] 옥손 상표의 칼륨 모노퍼설페이트 (104 g, 고체로서 4.52% 활성 산소)를 52 g의 탈이온수 (100 g의 물당, 200 g의 옥손에 해당함)로 슬러리화시켰다. 슬러리를 주위 실온 (22°C+/-2°C)에서 밤새 교반한 다음에, 거칠은 유리 필터 깔때기를 통해서 여과하여 용해되지 않은 칼륨 설페이트 및 비설페이트 염을 제거하였다. 투명한 여액은 분석에 의해서 다음과 같이 특정화되었다:

[0048] % 활성 산소 2.98 %KHSO₅ 28.4

[0049] %KHSO₄ 13.5 pH 0.9

[0050] 총 용해된 고체 (TDS), % 49.4

[0051] 중량비, SO₅/총 SO₄ 1.5:1

[0052] KHSO₅ 활성성분의 회수는 본 실시예에서 99.0% 완전하였다. 생성된 용액은 표 2에 나타난 바와 같이, 선행기술의 통상적인 완전 용액에 상당하게, 활성 산소 함량에서의 단지 소량의 손실을 가지면서 수주일 동안 저장 안정성이 있었다.

표 2

[0053] 용액의 안정성

	기간 후에 잔류하는 활성 산소 % (초기 함량을 기준으로 함)			
	통상적인 용액*		고농도 용액*	
시간	실온**	35°C	실온**	35°C
초기 (0 일)	100	100	100	100
1 주일	100	93	98	96

2 주일	99	87	97	93
1 개월	96	80	95	85
2 개월	94	70	91	68
* 통상적인 완전 용액은 12.6 g의 옥손 상표의 칼륨 모노퍼설페이트를 실온에서 100 g의 탈이온수에 용해시킴으로써 제조되었다 (11.2 wt%, 0.51% 활성 산소 함량). 본 발명의 고농도 칼륨 하이드로젠 퍼옥시모노설페이트 용액은 실시예 1에 기술된 바와 같이 제조되었다.				
** 실온은 22℃+/-2℃였다.				

[0054] 표 2의 데이터는 통상적인 완전 용액 및 본 발명의 고농도 용액이 실온 및 35℃의 상승된 온도에서 대략 동일한 안정성을 가졌음을 나타내었다. 10% 또는 그 이상의 활성 산소의 손실은 바람직하지 않기 때문에, 안정성 데이터는 실온에서 모든 칼륨 모노퍼설페이트 용액의 저장을 위한 실용한계인 2개월까지의 기간 동안 측정되었다.

[0055] 실시예 2-11

[0056] 이들 실시예에서는 유용한 농도의 범위에서 넓은 온도 범위에 걸쳐서 본 발명의 고농도 칼륨 하이드로젠 퍼옥시모노설페이트를 제조하는 방법을 예시하였다. 표 3에 구체화된 바와 같은 옥손 상표의 칼륨 모노퍼설페이트 (고체로서 4.52%의 활성 산소)의 평량된 양을 100 그램의 탈이온수로 슬러리화시켰다. 이 슬러리를 표 3에 나타낸 바와 같은 항온 (수욕)에서 교반하였다. 각각의 슬러리를 3시간 이상 및 24시간 이하의 기간 동안 규정된 온도에서 평형화시켰다. 각각의 슬러리를 실시예 1에 기술된 바와 같이 여과하여 각각의 경우에 투명한 여액을 수득하였다. 이렇게 수득된 고농도 용액은 분석에 의해서 표 3에 나타낸 바와 같이 특정화되었다.

[0057] 비교실시예 A-E

[0058] 이들 실시예에서는 선행기술의 완전 용액의 제조방법을 예시하였다. 표 3에 구체화된 바와 같은 옥손 상표의 칼륨 모노퍼설페이트 (고체로서 4.52%의 활성 산소)의 평량된 양을 규정된 온도에서 100 그램의 탈이온수에 용해시켰다. 각각의 경우에 용해되지 않고 잔류하는 여분의 고체는 없었다. 표 3에서의 값은 물 중의 칼륨 모노퍼설페이트의 통상적인 최대 용해도를 나타낸 것이다. 각각의 용액에 대한 활성 산소 %는 표 3에 제시하였다. 모든 경우에, 총 SO₄에 대한 SO₅의 중량비는 고체 칼륨 모노퍼설페이트의 경우와 동일하며, 0.9이다.

표 3

실시예	온도 ℃	100 g의 H ₂ O당, 옥손의 ⁽¹⁾ g	활성 산소 중량%	배수 ⁽²⁾
2	0	18	0.69	
3	0	123	2.49	5.5
비교예 A	0	11	0.45	
4	10	35	1.17	
5	10	142	2.65	3.4
비교예 B	10	21	0.78	
6	20	52	1.55	
7	20	165	2.82	2.7
비교예 C	20	30	1.04	
8	30 ⁽³⁾	62	1.73	
9	30 ⁽³⁾	221	3.11	2.7
비교예 D	30 ⁽³⁾	34	1.15	
10	40 ⁽³⁾	80	2.01	

11 비교예 E	40 ⁽³⁾ 40 ⁽³⁾	291 42	3.36 1.34	2.5
(1) 옥손 상표의 칼륨 모노퍼설페이트 (2) 배수 (multiple)는 실시예의 활성 산소 퍼센트를 표의 동일한 난에 기재된 비교실시예의 활성 산소의 퍼센트로 나눈 값이다. (3) 상승된 여액 온도가 30℃ 및 40℃ 실시예에서 유지되지 않는다면, 용질은 침전할 것이며, 이것은 어떤 염(들)이 용액으로부터 석출되는지에 따라서 활성 산소 농도를 감소시킬 수 있다.				

[0060] 표 3에서, 온도에 따라 표시된 실시예 2, 4, 6, 8 및 10은 본 발명의 조성물에서 물에 대한 칼륨 모노퍼설페이트의 최소비 (100 g의 물에 대한 칼륨 모노퍼설페이트의 그램)를 기재하였다. 최소비는 동일 온도에서 비교실시예 A-E로 나타난 선행기술의 완전 용액보다 약 1.5배 이상의 활성 산소를 갖는 여액을 제공하였다. 비교실시예 A 대 실시예 2, 비교실시예 B 대 실시예 4, 비교실시예 C 대 실시예 6, 비교실시예 D 대 실시예 8, 및 비교실시예 E 대 실시예 10의 배수는 1.5였다.

[0061] 표 3에서, 온도에 따라 표시된 실시예 3, 5, 7, 9 및 11은 본 발명의 조성물에서 물에 대한 칼륨 모노퍼설페이트의 최대비를 기재하였다. 이것은 여액 내에서 용해되지 않은 KHSO₅의 손실이 0%가 되도록 한 비 (100 g의 물에 대한 칼륨 모노퍼설페이트의 그램)였다. 추가의 칼륨 모노퍼설페이트의 사용은 별도의 단계에서 KHSO₅의 손실을 야기시켰다. 물에 대한 칼륨 모노퍼설페이트의 이러한 비들을 사용하여 비교실시예 A-E에서보다 약 2.5배 내지 약 5.5배까지의 더 많은 활성 산소를 갖는 여액을 제공하였다 (표 3에서의 배수와 같음).

[0062] 표 3은 0℃-40℃의 온도 범위 내에서 본 발명의 용액의 활성 산소 농도가 통상적인 완전 용액보다 2.5 내지 5.5배 더 큰 것을 나타낸다. 추가로, 완전 용액과 비교하여 본 발명의 용액의 불활성 설페이트 농도는 여과에 의해서 제거된 혼합 설페이트 염에 상응하게 더 낮다. 상업적으로 실시하는 경우에 0℃ 및 40℃에서의 작업은 기대되지 않는다. 실시예에 대한 SO₅/SO₄ 비는 표 4에 나타내었다.

표 4

실시예	온도	% KHSO ₅	% KHSO ₄	% TDS ⁽¹⁾	잔류 설페이트 % (주로 K ₂ SO ₄) ⁽²⁾	SO ₅ /SO ₄ ⁽³⁾
최소 칼륨 모노퍼설페이트를 사용한 실시예						
2	0℃	6.5	2.9	14.8	5.4	1.0:1
6	20℃	15.6	7.2	30.2	7.4	1.3:1
10	40℃	20.5	9.4	40.0	10.1	1.2:1
최대 칼륨 모노퍼설페이트를 사용한 실시예						
3	0℃	23.5	11.1	41.6	7.0	1.5:1
7	20℃	27.5	11.5	47.6	8.6	1.6:1
11	40℃	32.9	14.4	57.1	9.8	1.6:1
비교실시예 (완전 용액)						
C	20℃	9.9	5.6	23.1	7.6	0.9:1 ⁽⁴⁾
(1) TDS: 용해된 총고체 (2) 차이 TDS - (% KHSO ₅ + % KHSO ₄)에 의해서 계산된 값; K ₂ SO ₄ 에 대한 실제값은 칼륨 모노퍼설페이트 내의 소량의 첨가제 및 불순물로 인하여 나타난 것보다 약간 작다. (3) 총 SO ₄ 에 대한 SO ₅ 의 중량비 (4) 모든 온도에서 통상적인 총용액에 대한 SO ₅ /SO ₄ 비는 칼륨 모노퍼설페이트의 고체 상태 조성물에 의해서 지시된다.						

[0064] 실시예 12

[0065] 본 실시예는 본 발명의 고농도 용액이 어떻게 사용되어 더 낮은 불활성 설페이트 함량 및 더 높은 구리 충전 용

량을 갖는 구리 마이크로부식 배스를 구성하였는지를 예시한 것이다. 고농도 칼륨 하이드로젠 퍼옥시모노설페이트 용액은 실시예 1에 기술된 바와 같이 제조되었다. 50 그램의 마이크로부식 배스는 15.3 g의 고농도 용액을 34.7 g의 탈이온수로 희석하여 0.91% 활성 산소 및 4.1% 설페이트 (SO_4 로서)를 갖는 용액을 생성시킴으로써 제조되었다. 마이크로부식 용액은 교반하면서 30°C 로 평형화시켰다. 전-평량된 2.5-인치 제곱 (40.3 cm^2)의 구리-피복된 기질을 배스 내에 배치시키고, 구리 설페이트가 처음 침전하는 것으로 관찰될 때까지 총 40분 동안 마이크로부식시켰다. 이 시점에 기질을 제거하고, 세정하여 건조시키고 재평량하였다. 총 1.216 g의 Cu가 제거되었으며, 이것은 1000 g의 출발 마이크로부식 용액당, 24.3 g의 구리 충전 용량을 시사하는 것이다. 전체 실험기간 중에 평균 부식율은 초기 부식율을 45.3 마이크로인치/분 (1.15 마이크로미터/분)으로 하여 34.8 마이크로인치/분 (0.88 마이크로미터/분)이었다. 생성된 구리 표면은 증진된 거칠음 및 특징적인 "광택이 없는 핑크 (matte pink)" 외관을 나타내었다. 이들 결과는 비교실시예 F로부터의 결과와 함께 표 5에 요약하였으며, 본 발명의 고농도 칼륨 하이드로젠 퍼옥시모노설페이트 용액을 사용하여 구리 마이크로부식 배스를 구성함으로써 더 낮은 설페이트 부하로 인하여 2-배 더 긴 배스 수명 및 64% 더 큰 구리 충전 용량이 획득되었음을 나타내었다.

[0066] 비교실시예 F

[0067] 본 실시예는 칼륨 모노퍼설페이트 용액의 통상적인 완전 용액의 마이크로부식 배스의 비교 특징을 예시한 것이다. 50 그램의 마이크로부식 배스는 10.1 g의 옥손 상표의 칼륨 모노퍼설페이트 용액 (고체로서 4.52% 활성 산소)을 39.9 g의 탈이온수에 용해시켜 0.91% 활성 산소 및 6.4% 설페이트 (SO_4 로서)를 갖는 용액을 생성시킴으로써 제조되었다. 마이크로부식 용액은 교반하면서 30°C 로 평형화시켰다. 전-평량된 2.5-인치 제곱 (40.3 cm^2)의 구리-피복된 기질을 배스 내에 배치시키고, 구리 설페이트가 처음 침전하는 것으로 관찰될 때까지 총 20분 동안 마이크로부식시켰다. 이 시점에 기질을 제거하고, 세정하여 건조시키고 재평량하였다. 총 0.74 g의 Cu가 제거되었으며, 이것은 1000 g의 출발 마이크로부식 용액당, 14.8 g의 구리 충전 용량을 시사하는 것이다. 전체 실험기간 중에 평균 부식율은 초기 부식율을 32.3 마이크로인치/분 (0.82 마이크로미터/분)으로 하여 42.4 마이크로인치/분 (1.08 마이크로미터/분)이었다. 생성된 구리 표면은 증진된 거칠음 및 특징적인 "광택이 없는 핑크" 외관을 나타내었다. 이들 결과는 표 5에 요약하였다.

표 5

[0068] 마이크로부식 시험

특징	실시예 12	비교실시예 F
SO_5/SO_4 중량비	1.5	0.9
CuSO_4 를 침전시키는 시간	40분	20분
Cu 충전 용량	24.3 Cu/용액 kg	14.8 g Cu/용액 kg

[0069] 표 5는 실시예 12를 비교실시예 F와 비교하였다. 이 비교는 실시예 12의 본 발명의 고농도 용액을 사용함으로써, 2-배 더 긴 배스 수명 및 64% 더 큰 구리 충전 용량을 제공하는 구리 마이크로부식 배스가 제조되었음을 나타내었다. 이들 차이는 실시예 12에서의 더 큰 SO_5/SO_4 중량비에 기인하는 것이었으며, 배스 능력에 있어서의 뚜렷한 개선을 시사하였다.