



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년05월19일  
(11) 등록번호 10-1397363  
(24) 등록일자 2014년05월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C01B 15/08 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2008-7031909  
(22) 출원일자(국제) 2007년06월01일  
심사청구일자 2012년06월01일  
(85) 번역문제출일자 2008년12월30일  
(65) 공개번호 10-2009-0016003  
(43) 공개일자 2009년02월12일  
(86) 국제출원번호 PCT/US2007/012995  
(87) 국제공개번호 WO 2007/143127  
국제공개일자 2007년12월13일  
(30) 우선권주장  
11/445,610 2006년06월02일 미국(US)  
(56) 선행기술조사문헌  
EP00502703 A1\*  
US06818142 B2\*  
US20050261152 A1\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니  
미합중국 데라웨어주 (우편번호 19898) 월밍톤시  
마켓 스트리트 1007  
(72) 발명자  
듀란트, 로버트, 제프리  
미국 19350 펜실베이니아주 란덴버그 월킨슨 드라이브 7  
본, 하베이, 제임스, 주니어  
미국 19061 펜실베이니아주 부쓰윈 나만스 크릭 로드 1480  
(74) 대리인  
김영, 양영준, 양영환

전체 청구항 수 : 총 12 항

심사관 : 이소영

(54) 발명의 명칭 모노과황산칼륨 용액

(57) 요약

약 3.4% 내지 약 6.8%의 활성 산소 함량을 갖는 모노과황산칼륨의 용액을 포함하는 조성물, 및 알칼리성 물질을 이용하여 중화하는 것을 포함하는 상기 조성물의 제조 방법이 개시된다.

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

3.4% 내지 6.8%의 활성 산소 함량 및 5.5%의 최대 SO<sub>4</sub> 함량을 갖는 모노과황산칼륨의 용액을 포함하는 조성물.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 5.0%의 최대 SO<sub>4</sub> 함량을 가지는 조성물.

### 청구항 3

제2항에 있어서, 0.4 내지 1.5의 pH를 가지는 조성물.

### 청구항 4

제1항에 있어서, 염산을 제외한 무기산, C<sub>1</sub> 내지 C<sub>4</sub> 유기산, 계면활성제, 안정화제 및 에칭 속도 개질제로 구성된 군으로부터 선택되는 보조제를 추가로 포함하는 조성물.

### 청구항 5

a) i) 고체 2KHSO<sub>5</sub>·KHSO<sub>4</sub>·K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ii) 그 고체를 완전히 용해시키기에 불충분한 양의 물, 및 iii) 알칼리성 물질을 혼합하여 평형화된 슬러리를 형성하고; b) 미용해 고체를 분리하여 용액을 수득하며; c) 산을 첨가하여 0.4 내지 1.5의 pH를 얻는 것을 포함하는, 3.4% 내지 6.8%의 활성 산소 함량 및 5.5%의 최대 SO<sub>4</sub> 함량을 갖는 모노과황산칼륨의 용액의 제조 방법.

### 청구항 6

제5항에 있어서, 알칼리성 물질이 고체 2KHSO<sub>5</sub>·KHSO<sub>4</sub>·K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 및 물의 혼합 후에 첨가되고, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화바륨, 수산화마그네슘, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 중탄산나트륨 또는 중탄산칼륨으로 구성된 군으로부터 선택되는 방법.

### 청구항 7

제6항에 있어서, 100 g의 2KHSO<sub>5</sub>·KHSO<sub>4</sub>·K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 당 25 g 내지 70 g의 물이 이용되고, 알칼리성 물질을 첨가하는 동안 40℃ 이하의 온도가 유지되는 방법.

### 청구항 8

에칭할 표면을 3.4% 내지 6.8%의 활성 산소 함량 및 5.5%의 최대 SO<sub>4</sub> 함량을 갖는 모노과황산칼륨 용액을 함유하는 마이크로에칭 용액과 접촉시키는 것을 포함하는, 표면의 개선된 마이크로에칭 방법.

### 청구항 9

제8항에 있어서, 에칭할 표면이 구리 또는 구리 합금으로 피복된 금속 코팅 반도체 또는 인쇄배선판인 방법.

### 청구항 10

제8항에 있어서, 용액이 용액의 리터 당 구리 25 g 이상의 구리 로딩 용량, 및 3.5% 내지 6.8%의 활성 산소 함량을 가지는 방법.

### 청구항 11

3.4% 내지 6.8%의 활성 산소 함량 및 5.5%의 최대 SO<sub>4</sub> 함량을 갖는 모노과황산칼륨 용액을 함유하는 연마 슬러리를 사용하는 것을 포함하는, 기관의 개선된 기계적 연마 방법.

### 청구항 12

3.4% 내지 6.8%의 활성 산소 함량 및 5.5%의 최대 SO<sub>4</sub> 함량을 갖는 모노과황산칼륨 용액을 사용하는 것을 포함하는, 레크리에이션용 및 장식용 물의 개선된 처리 방법.

## 명세서

### 기술분야

[0001] 본 발명은 고효율 산소 함량을 갖는 모노과황산칼륨 삼중염의 고농도 용액, 그것의 제조 방법, 및 그것의 인쇄 배선판 및 반도체의 제조에 있어서의 용도에 관한 것이다.

### 배경기술

[0002] 상품명은 이하에서 대문자로 표시된다.

[0003] 용어 "모노과황산칼륨"은 통상적으로 상업상으로 사용되며, 혼합 삼중염(mixed triple salt) 2KHSO<sub>5</sub> · KHSO<sub>4</sub> · K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 지칭하기 위해 본원에 사용된다. 삼중염 내 활성 성분의 화학식인 용어 "KHSO<sub>5</sub>"는 구체적으로 과산화모노황산수소칼륨 을 나타내기 위해 본원에 사용된다. 고체로서의 모노과황산칼륨은 5.2%의 이론적 활성 산소 함량을 가지나, 상업적으로 입수가 가능한 고체 혼합 삼중염으로서는 약 4.7%의 전형적인 활성 산소 함량을 가진다. 상업적으로 입수가 가능한 모노과황산칼륨의 순도는 적은 불순물, 미량의 첨가제(예를 들어, 고결방지제(anticaking agent)) 및 제조 공정에서의 변동의 존재로 인하여 약 95% 내지 약 98%인 것으로 인지된다. "활성 산소"(AO)는 상응하는 중황산염을 형성하기 위해 필요한 양보다 과잉으로 존재하는 모노과황산칼륨 삼중염 내의 산소의 양으로 정의된다. 그것은 모노과황산염의 분해에 대한 하기 수화식으로부터의 백분율로서 계산될 수 있다:

[0004] 
$$\text{KHSO}_5 \rightarrow \text{KHSO}_4 + [\text{O}]$$

[0005] 백분율 AO =  $([\text{O}] \text{의 중량} \times 100) / (\text{KHSO}_5 \text{의 중량})$

[0006] (식 중에서, AO는 활성 산소를 나타내고, [O]는 상기 나타난 분해에 의해 유리되는 산소임). 주어진 식을 적용함에 있어, KHSO<sub>5</sub>의 중량을 불순 물질이 사용되는 샘플의 중량으로 치환한다. 활성 산소는 물론 많은 반응들로부터 결정될 수 있고, 이 때 요오드화칼륨으로부터의 요오드의 치환은 예를 들어 정량적이다. 모노과황산칼륨 내의 활성 산소는 각종 산화 반응들에 사용하기 위한 분자 산소의 생성을 위해 이용가능하다.

[0007] 모노과황산칼륨은 인쇄회로판으로도 알려진 인쇄배선판의 마이크로에칭에서의 용도를 비롯한 수많은 용도들을 가진다. 미국 특허 제6,818,142호(Tufano 등)는 낮은 불활성 황산염 농도 및 높은 중량%의 활성 산소를 갖는 모노과황산칼륨 마이크로에칭 용액을 이용하는 조성물 및 마이크로에칭 방법을 기재한다. 조성물은 모노과황산칼륨이 완전히 용해될 때, 동등 온도에서, 삼중염 모노과황산칼륨의 활성 산소 함량의 약 1.5 내지 약 5.5배인, 최소 활성 산소 함량을 갖는 모노과황산칼륨의 용액을 포함하였다. 이는 [Tufano 등]에 기재된 용액에 대한 0.7% 내지 3.36%의 활성 산소 함량이다. 용액의 제조 방법은 고체 모노과황산칼륨을, 그 고체를 완전히 용해시키기에 불충분한 양의 물과 혼합하고, 혼합하여 평형화 슬러리를 형성하며, 미용해 고체를 분리해내어 용액을 수득하는 것을 포함한다. 그러나, 모노과황산칼륨 용액이 더욱 더 높은 활성 산소 함량을 가질 것이 요망된다. 또한, [Tufano 등]에 기재된 용액의 저장 안정성은 최대화되지 않았다. 저장 또는 선적 과정 중에 석출되는 불활성 고체의 불용성은 과제로 남는다.

[0008] 각종 용도들을 위한 보다 높은 활성 산소 함량을 갖는 모노과황산칼륨의 안정한 용액을 가질 것이 요망된다. 또한, 보다 낮은 불활성 황산염 농도 및 보다 높은 중량%의 활성 산소를 제공하는 농축 마이크로에칭 수용액의 사용을 통해 인쇄배선판을 마이크로에칭하는 방법을 개량하는 것이 바람직하다. 또한, 모노과황산칼륨 용액의 저장 및/또는 선적 과정 중에 불활성 고체로서 석출하는 성분의 불용성을 제거하는 것이 바람직하다. 모든 용도들에서, 보다 높은 활성 산소 용액의 이용능은 불활성 황산염의 최소화와 더불어 더욱 요망된다. 본 발명은 그러한 용액을 제공한다.

### 발명의 상세한 설명

[0009] 발명의 개요

- [0010] 본 발명은 약 3.4% 내지 약 6.8%의 활성 산소 함량을 갖는 모노과황산칼륨의 용액을 포함한 조성물을 포함한다.
- [0011] 본 발명은 또한 a) i) 고체  $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ , ii) 그 고체를 완전히 용해시키기에 불충분한 양의 물, 및 iii) 알칼리성 물질을 혼합하여 평형화된 슬러리를 형성하고, b) 미용해 고체를 분리하여 용액을 수득하는 것을 포함하는, 약 3.4% 내지 약 6.8%의 활성 산소 함량을 갖는 모노과황산칼륨의 용액의 제조 방법을 포함한다.
- [0012] 본 발명은 또한 표면을 마이크로에칭하는 개량 방법으로서, 개량이 에칭할 표면을 약 3.4% 내지 약 6.8%의 활성 산소 함량을 갖는 모노과황산칼륨 용액을 함유하는 마이크로에칭 용액과 접촉시키는 것을 포함하는 방법을 포함한다.

[0013] **발명의 상세한 설명**

- [0014] 본 발명은 약 3.4 내지 약 6.8 중량%의 활성 산소 함량을 갖는 수성 고농도 모노과황산칼륨의 용액, 및 그것의 제조를 위한 중화 방법을 포함한다. 상기 방법은 고체 모노과황산칼륨 삼중염( $2\text{KHSO}_5$ ,  $\text{KHSO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ), 그 고체를 완전히 용해시키기에 불충분한 양의 물, 및 알칼리성 물질을 혼합하여 평형화된 슬러리를 형성한 후, 미용해 고체를 분리하여 본 발명의 용액을 수득하는 것을 포함한다. 대안적으로는, 삼중염 및 물을 조합하여 슬러리를 형성한 후, 알칼리성 물을 첨가하여, 슬러리 내에 존재하는 중황산칼륨을 중화한다. 이어서, 미용해 고체를 분리하여, 본 발명의 모노과황산칼륨의 고활성 산소 용액을 수득한다.
- [0015] 이후, 모든 용해도 및 농도는 100 g의 물에 용해된 고체의 g으로 제공되고, 모든 농도는 중량% 또는 g/100 g 용액이다. 대략적 상호전환을 위한 한 예로서, 물의 비중이 실온 부근에서 대략 1.0이기 때문에, 10 g 용해질/100 g 물은  $100 \times 10 / (10 + 100)$ , 즉 9.1 중량%에 상응한다. 25℃의 물 중 모노과황산칼륨 삼중염의 용해도는 약 30 g/100g 물이고(다양한 온도에서의 상세 내용은 하기 표 1에 나와 있음), 이는 약 1.0 내지 약 1.1%의 활성 산소 농도를 제공한다.

**표 1**

온도	삼중염*(g)	포화 용액 중 활성 산소 %	성분 염		
			$\text{KHSO}_5$ , g	$\text{KHSO}_4$ , g	$\text{K}_2\text{SO}_4$ , 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

- [0017] \* 상업적으로 입수가능한  $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ 의 완전 포화 용액

- [0018] 모노과황산칼륨에 적용되는 용어 "완전 포화 용액"은 염이 완전히(100%) 용해된 종래 기술의 모노과황산칼륨 용액을 의미하도록 본원에 사용된다. 모노과황산칼륨 용액은 과립화 형태의 무수 삼중염보다 더 제한된 안정성을 가진다. 예를 들어, 0.5% 활성 산소를 함유하는 용액은, 고체 모노과황산칼륨이 304일 후에 10% 활성 산소를 손실하거나 실온에서 저장 시에 1520일의 반감기를 가지는 것에 비해, 22℃에서 57일 내에 자체 활성 산소의 10% 손실을 나타내거나 910일의 반감기를 나타낼 것이다. 모노과황산칼륨 용액의 이러한 안정성은 저장 온도에 따라, 용액이 수주 내에서 사용되게 되는 용도들에서만 충분하다. 본 발명의 조성물은 삼중염의 완전 포화 용액보다 더 양호한 저장 안정성을 갖는 더욱 농축된 용액을 제공한다.

- [0019] 표 1은 삼중염 내의 각 성분 및 옥손(OXONE)의 완전 포화 용액의 용해도 한도를 보여준다. 삼중염에 의해 발생된 활성 산소는 독립적으로  $\text{KHSO}_5$ 의 한도로부터 달성가능한 것보다 훨씬 더 낮다. 표 1로부터, 20℃에서 삼중염의 완전 포화 용액(100 g 탈이온수 중 30 g)은 하기 활성 산소 농도를 가지게 됨을 알 수 있다:

[0020] 
$$(0.47 \times 30) / (100 + 30) = 0.0108 (1.08\%)$$

- [0021] 미국 특허 제6,818,142호의 조성물은 0.7% 내지 3.36%의 활성 산소 함량을 가진다. 대조적으로, 본 발명의 조성물은 증진된  $\text{KHSO}_5$  수준 및 약 3.4 내지 약 6.8 중량%의 활성 산소 수준을 가지면서 감소된 농도의 기타 불활성 염을 함유하는 모노과황산칼륨의 용액을 포함한다.

- [0022] 바람직하게, 본 발명의 조성물의 활성 산소 함량은 약 3.5 내지 약 6.8 중량%, 대안적으로는 약 3.6 내지 약 6.8 중량%, 대안적으로는 약 3.6 내지 약 6.0 중량%, 대안적으로는 약 3.6 내지 약 5.4 중량%, 대안적으로는 3.8 내지 약 5.4 중량%, 또는 대안적으로는 약 4.0 내지 약 5.0 중량%이다. 범위 내의 보다 높은 활성 산소 함량이 바람직하다.
- [0023] 모노과황산칼륨의 완전 포화 용액 및 미국 특허 제6,818,142호에 기재된 용액과 비교하여, 본 발명의 용액은 보다 높은  $\text{KHSO}_5$  농도를 가지고, 이에 따라 보다 높은 활성 산소 농도를 가진다. 활성 산소에 기초하여, 본 발명의 고농도 또는 농축 용액은 또한 보다 낮은 불활성 황산염 농도를 가진다. 본 발명의 조성물은 약 5.5%의 최대  $\text{SO}_4$  함량, 바람직하게는 약 5.0%의 최대  $\text{SO}_4$  함량을 가진다. 보다 낮은 불활성 황산염 및 보다 높은 활성 산소는 조성물에 수가지 최종 사용을 위한 상업적 이점을 제공한다. 조성물은 보다 큰 저장 안정성을 가지고, 드럼에 넣어져 있거나 포장된 제품에서의 불활성 고체의 바람직하지 못한 석출을 제거하기 위한 단계를 보다 적게 필요로 한다. 불활성 황산염 값이 보다 적으면, 활성 산소가 보급됨에 따른 황산염 증가분이 감소되기 때문에, 보다 긴 인쇄회로판 마이크로에칭 용액 수명이 실현된다. 이는 오염이 일어나기 전에 마이크로에칭될 수 있는 인쇄회로판의 수를 연장시킨다.
- [0024] 본 발명은 또한 고활성 산소 수준을 갖는 상기 본 발명의 조성물의 제조 방법을 포함한다. 본 발명의 방법은 고체 모노과황산칼륨, 그 고체를 완전히 용해시키기에 불충분한 양의 물, 및 알칼리성 물질을 슬러리화한 후, 혼합하여 평형화된 슬러리를 형성하고, 미용해 고체를 제거하는 것을 포함한다. 임의적으로는, 고체 모노과황산칼륨 및 물을 혼합하여 평형화된 슬러리를 형성한 후, 알칼리성 물질을 첨가한다. 적당한 알칼리성 물질에는 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화바륨, 수산화마그네슘, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 중탄산나트륨 또는 중탄산칼륨이 포함된다. 수산화칼륨이 바람직한 알칼리성 물질이다.
- [0025] 하기 설명은 알칼리성 물질로서 바람직한 수산화칼륨을 사용함에 기초하는 본 발명의 방법의 한 특정 실시양태이다. 100 g의 삼중염 당, 약 25 g 내지 약 70 g의 물이 이용된다. 최저 가공 온도는 충분히 높은  $\text{KHSO}_5$  용해도를 유지하기 위해  $5^\circ\text{C}$  초과이다. 슬러리의 제조 시에, 탈이온수가 바람직하고, 금속 이온의 농도가 낮고, 산화가능한 유기 및 무기 오염물질의 수준도 낮다. 특정 중금속 이온, 예컨대 Co, Fe 및 Ni가 수용액 중  $\text{KHSO}_5$ 의 분해를 촉매한다. 알칼리성 물질의 양은 삼중염 중  $\text{KHSO}_4$  함량의 약 1.0% 내지 약 100%를 중화화기에 충분하다. 슬러리를 교반하고, 활성  $\text{KHSO}_5$  성분의 최대 농도를 가용화하는 데 충분한 길이의 시간 동안 평형화한다. 슬러리 시간은 배치 크기 및 교반과 같은 인자에 의존적이거나, 전형적으로는 약 3시간, 바람직하게는 약 2시간이 충분하다. 중화는 양호한 교반 하에 일어나고, 약  $40^\circ\text{C}$  미만, 바람직하게는 약  $15^\circ\text{C}$  미만의 온도에서 수행되어, 국소화 고온 지점에서의 활성 산소의 손실을 최소화한다. 수산화칼륨 용액이 알칼리성 물질로서 바람직하고, 이는 약 35% 내지 약 40% KOH의 농도를 이용하여, 이에 다시 고온 지점을 최소화한다. 본 발명의 방법의 중화 단계 과정 중,  $\text{KHSO}_4$ 는 보다 덜 가용성인  $\text{K}_2\text{SO}_4$ 로 전환된다.  $\text{K}_2\text{SO}_4$ 의 용해도가 초과될 때, 염이 석출한다. 과량의 고체를 여과, 원심분리, 침강 및 데칸테이션 등을 포함하나 이에 국한되지 않는 임의의 적당한 분리 기법에 의해 투명 여과액으로부터 분리시킨다. 여과액 또는 데칸테이션된 액체는 상승된 수준의  $\text{KHSO}_5$ 를 함유하는 본 발명의 고활성 산소 용액이다. 여과액은 전형적으로 적당한 산- 및 산화-내성 용기, 예를 들어 고밀도 폴리(에틸렌), 고밀도 폴리(프로필렌) 및 스테인레스 스틸 내에 저장된다.
- [0026] 삼중염  $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ 에서,  $\text{KHSO}_5$  성분은 가장 가용성이고,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  성분은 가장 덜 가용성이기 때문에(표 1 참조), 원래의 황산칼륨( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) 및 황산수소칼륨( $\text{KHSO}_4$ )의 부분 중화에 의해 형성된 황산칼륨의 대부분은 미용해되어 남거나 또는 석출된다. 중화 단계는 삼중염의 3개 성분의 상이한 용해도를 이용하여, 활성 산소 농도의 추출을 증진시킨다. 표 1로부터, 수산화칼륨이 알칼리성 물질로 사용될 때,  $\text{KHSO}_4$ 의 용해도는  $\text{K}_2\text{SO}_4$ 의 용해도의 약 4.5 내지 약 5배이다. 이에 따라,  $\text{KHSO}_4$  성분의 부분 중화는 보다 덜 가용성인  $\text{K}_2\text{SO}_4$ 의 함량을 증가시키고, 그  $\text{K}_2\text{SO}_4$ 는 제한된 체적의 물 중에서 석출되어 제거된다. 이 미용해 고체는 이어서 상기 논의된 바와 같은 다수의 적당한 수단들 중 임의의 수단에 의해 슬러리로부터 분리된다.
- [0027] 중화 기법은 각종 이익을 갖는 고활성 산소 용액을 제공한다. 그 공정은 4가지 이익, 즉 (i) 고활성 산소 농도, (ii) 불활성 황산염의 낮은 농도, (iii) 높은 금속 염 용해도, 및 (iv) 금속 마이크로에칭제 및/또는 세정제와 같은 각종 용도들에 사용될 때의 용액 중 고활성 산소 함량 이용능을 제공한다. 활성 과산화모노황산수



소칼륨( $\text{KHSO}_5$ ) 대 불활성 황산염의 농도 비는 종래 기술에서 이용가능하게 되었던 것보다 유의적으로 더 크다.

[0028] 모노과황산칼륨 삼중염 대 물의 비를 증가시키면 점진적으로 더 높은 활성 산소 값을 초래하나,  $\text{KHSO}_5$ 의 수율은 점진적으로 감소한다. 이는 점진적으로 더 큰 필터 케이크 내에서의 용액 보류 또는 여과액 체류로 인해, 또한 최대 모노과황산칼륨 대 물의 비에서는  $\text{K}_2\text{SO}_4$ 의 제한 용해도로 인한 것이다. 최고 활성 산소가 요구되는 본 발명의 용액의 최종 사용 또는 용도에서,  $\text{KHSO}_5$ 의 약간의 수율 손실은 수용가능하다. 역으로, 약 100:60 미만으로의 모노과황산칼륨 삼중염 대 물의 중량 비 감소는 높은  $\text{KHSO}_5$  수율을 제공하나, 활성 산소 함량의 측면에서는 종래 기술에 비해 이점이 감소된다.

[0029] 용액의 최종 사용 또는 용도에 따라, 활성 산소 백분율 또는  $\text{KHSO}_5$ 의 수율을 최대화하는 것이 바람직하다. 본 발명의 방법을 통해 그러한 최대화가 가능하다. 탈이온수의 사용량은 표 1에 나와 있는 삼중염의 완전 포화 용액을 생성시키는 데 필요한 양의 약 7% 내지 약 21%, 바람직하게는 약 10% 내지 약 21%이다. 더 적은 백분율의 탈이온수는 상기 4가지 이익보다 많은 이익을 점진적으로 제공하나, 원래의 삼중염 내의 활성 산소의 질량에 기초하여 산출된 활성 산소의 양은 감소한다. 리세스형 체임버 필터 프레스와 같은 보다 양호한 "탈수(dewatering)" 분리 기술을 이용함으로써 수율이 향상될 수 있음을 주목해야 한다. 습윤 케이크 크기는 단순 진공 여과에 있어 큰 역할을 한다.

[0030] 본 발명의 고효율 산소 용액은 미국 특허 제6,818,142호의 용액 및 완전 포화 용액에 필적하는 안정성을 가진다. 또한, 엄격히 저장 수명에 기초하여, 본 발명의 조성물의 출발 활성 산소가 보다 높기 때문에, 최소의 유용하거나 허용가능한 수준으로 분해시키는 데 더 오래 걸린다. 이는 동일 중량의 출발 물질로부터의 본 발명의 조성물에 보다 긴 저장 수명을 제공하게 된다. 하기 실시예에서의 표 2는 본 발명의 용액의 예에 대한 35℃에서의 활성 산소의 안정성 대 시간을 보여준다. 과산화모노황산소칼륨( $\text{KHSO}_5$ ) 분자로부터의 활성 산소의 손실은 하기 수학적 식 1로 표시되는 1차 반응을 따른다:

### 수학적 식 1

[0031]  $\log_e C/C_0 = -Kt$

[0032] (식 중, C는 농도이고, t는 시간이며, K는 속도 상수임). 속도 상수는  $C/C_0$ 의 자연로그 대 시간을 플로팅함으로써 구할 수 있고, 여기에서 음 기울기는 K이다. 활성 산소의 손실로서 안정성을 나타내기 위해, 예를 들어  $C=(9/10)C_0$ 를 치환하여, 10% 손실 값을 나타낼 수 있다. 수학적 식 1에서의 치환에 의해, 출발 활성 산소를 10% 감소시키는 데 걸리는 일수를 나타내기 위해,

[0033]  $t_{10\%} = \log_e(10/9)/K$

[0034] 을 구한다.

[0035] 본 발명의 용액의 pH는, 원할 경우 특정 용도를 위해, 산 첨가에 의해 약 0.4 내지 약 1.5의 pH 범위를 수득하도록 조정될 수 있다. 통상적 산이 이 목적을 위해 적당하나, 황산 및 인산이 바람직하다. 보다 높은 활성 산소와 안정성 사이에 균형이 있다. pH의 저하는 보다 낮은 속도 상수 K를 제공한다는 관점에서 안정성을 증가시키나, 산 첨가에 의한 희석으로 인해 활성 산소를 감소시킨다. 단지 짧은 저장 수명만을 필요로 하는 본 발명의 용액을 이용하는 자는 가능한 한 높은 활성 산소를 선호할 수 있다. 활성 산소가 보다 긴 시간 동안 더욱 일관되게 유지하고자 원하는 또 다른 사용자는 산 첨가에 의해 pH를 저하시킴에 의한 희석을 통해 활성 산소를 약간 감소시킬 수 있으나, 안정성은 증진시킨다.

[0036] 추가적 보조제는 제조 공정 중에 상기와 같은 미용해 고체로부터의 분리 후에, 또는 특정한 최종-생성물 필요조건을 충족시키기 위해서 사용 시점에 본 발명의 용액 내에 용해될 수 있다. 상기 매우 산성이며 산화성인 용액 중에 적절한 용해도 및 안정성을 갖는 보조제가 선택된다. 마이크로에칭 용액으로 사용하는 경우 본 발명의 용액에 사용하기에 적당한 보조제의 유형 및 예로는 하기의 것들이 포함되나 이들로 제한되지는 않는다: 황산, 인산 및 질산과 같은 무기산(단, 위험한 염소 발생의 잠재성으로 인하여 염산은 제외함);  $C_1$  내지  $C_4$  유기산; 습윤성을 향상시키기 위한 계면활성제(예를 들어, 비이온성, 음이온성, 양이온성 및 양쪽성 계면활성제); 페놀술폰 산나트륨과 같은 안정화제; 및 아졸 화합물 (예를 들어 벤조트리아졸)과 같은 질소-함유 헤테로시클릭 화합물과 같은 에칭 속도 개질제.

- [0037] 본 발명의 고활성 산소 용액은 또한 낮은 농도의 불활성 황산염을 가진다. 이는 미용해 황산염이 제거된 후에, 상기 열거된 것들과 같은 보조제의 임의의 첨가 전에 측정되거나 계산된다. 희석은 활성 산소 대 불활성 황산염의 비에 영향을 주지 않는다. 고체 모노과황산칼륨 삼중염 및 종래 기술에서 상업적으로 입수가 가능한 모노과황산칼륨으로부터 제조되는 모든 완전 포화 용액에 있어서 활성 산소 대 황산염 중량비는 대략 0.15:1이다. 이는 불순물, 첨가제 및 제조 공정 변동의 존재로 인해 계산된 이론치보다 약간 더 낮다. 본 발명의 고활성 산소 용액은, 미용해 황산염이 제거되기 때문에, 활성 산소 대 불활성 황산염 중량비는 상당히 보다 높아, 약 0.8:1 내지 약 1.7:1 범위이다. 예를 들어 본 발명의 용액의 활성 산소 및 황산염 값이 실시예에서의 표 2, 3 및 4에 나와 있다.
- [0038] 본 발명의 조성물은 인쇄배선판 제조에 사용하기 위한 마이크로에칭 농축액을 제조하는 데 특히 유용하다. 본 발명의 조성물 및 방법은 수가지 이점을 제공한다. 특정 최종 사용을 위해 필요한 대로 희석될 수 있는 고농도 모노과황산수소칼륨( $\text{KHSO}_5$ ) 농축액이 제공된다. 본 발명의 조성물은 약 3.4% 내지 약 6.8%의 활성 산소 함량을 갖는 용액을 생성시킨다. 보다 높은 활성 산소 함량 및 감소된 불활성 황산염을 통해, 물을 농축액에 다시 첨가할 수 있어 포화를 완하시킴으로써 선적 안정성을 향상시키면서도 여전히 고활성의 산소 액체 물질을 제공할 수 있다. 종래 기술의 삼중염 용액에 비해 보다 낮은 불활성 고체 함량이 제공된다. 이는 생산성이 향상되도록 배쓰 수명이 연장될 수 있는 마이크로에칭 용도에서 특히 유용하다. 삼중염은 전형적으로 더욱 안정한 고체 형태로 선적된 후, 화학적 취급에 있어 숙련된 지역 장수자에 의한 "적시(just in time)" 사용을 위한 용액 형태로 전환된다. 본 발명의 용액을 사용함으로써 최종 사용자의 작업 환경에서 고체 분진이 제거되고, 특히 적절한 개인 보호 장비가 덜 이용되는 경우 증진된 작업자 안전성을 통해 보다 양호한 산업 위생을 제공한다.
- [0039] 본 발명의 용액은 또한, 풀(pool), 스파(spa), 및 분수, 리플렉팅 풀(reflecting pool), 장식용 연못(pond) 등을 포함하는 기타 레크리에이션용 및 장식용 물에 대한 보조산화제 또는 워터 쇼크(water shock) 처리제로 유용하다. 이것을 사용하여, 비-미생물성 폐기물 함량을 감소시키고, 이러한 수역의 물거품(sparkle) 및 청정도(clarity)를 회복시킨다. 이것은 차아염소산칼슘과 같은 염소화 생성물과 연관된 자극성의 악취가 나는 클로라민을 형성하지 않으면서 상기와 같이 작용한다. 본 발명의 용액은 EPA-등록 살균제(sanitizer)와 함께 사용된다. 차아염소산칼슘과 같은 염소 표백제와는 대조적으로, 본 발명의 용액은 비닐 라이너, 도장된 표면 또는 수영복 직물의 표백 또는 퇴색과 같은 바람직하지 않은 부작용이 없이 산화반응을 제공한다. 본 발명의 조성물의 기타 용도에는 세정 조성물 내 활성 표백 성분, 습윤 강도 수지의 파괴를 위한 종이 재필프하 보조제, 항미생물성 조성물 내 산화제, 세탁 제품, 레크리에이션용 풀, 스파, 의치 클리너, 반도체 가공, 소독, 폐수 처리 및 유기 합성에서 관능기에 대한 선택적 산화제로서의 용도가 포함된다.
- [0040] 본 발명은 또한 표면을 마이크로에칭하는 개량 방법으로서, 개량은 에칭할 표면을 약 3.4% 내지 약 6.8%의 활성 산소 함량을 갖는, 본 발명의 모노과황산칼륨 용액을 함유하는 마이크로에칭 용액과 접촉시키는 것을 포함하는 방법을 포함한다. 이 개량 방법은 예를 들어 인쇄배선판 또는 반도체를 에칭하는 공정에서, 금속 표면을 에칭하는 데 유용하다. 구리 호일로 피복된 플라스틱 또는 기타 기판 상에 원하는 전기전도성 패턴을 발현시키기 위한 현대의 인쇄배선판의 생산은, 종종 100개 이상의 개별 단계를 수반하는 복잡한 방법이다. 여분의 구리, 구리 침착으로부터 잔류하는 시약, 분말, 분진, 산화물, 및 각각의 구성단계 후의 기타 파편 또는 잔류물을 주의해서 제거하는 것("마이크로에칭"으로 칭해짐)이 필요하다. 마이크로에칭 공정은 인쇄배선판을 본 발명의 모노과황산칼륨 용액(전형적으로 배쓰로서, 또는 컨베이어 설치 분무 공정)과 접촉시키고, 구리 피복 인쇄배선판의 기판을 마이크로에칭 및 세정하고, 용액을 원치 않는 잔류물과 함께 제거하는 것을 수반한다. 마이크로에칭 중에  $\text{KHSO}_5$  활성 성분이 소비되어, 황산염이 형성된다. 따라서, 용액 중 황산구리 농도가 상승한다. 추가의 모노과황산칼륨을 첨가하여 활성 산소의 감소를 보충할 수 있으나, 황산염이 증강된다. 배쓰의 유효 수명은 황산염의 증강에 의해 제한되므로, 이어서 판의 오염이 일어나고 품질이 저하하지 않도록 교체되어야 한다. 본 발명의 용액의 보다 높은 활성 산소 및 보다 낮은 불활성 황산염 농도를 통해, 마이크로에칭 용액에 사용될 때 상기 공정에서 보다 높은 금속 로딩 용량을 제공한다. 또한, 마이크로에칭 배쓰로 사용될 때 용액의 유효 수명은 용액의 보다 낮은 초기  $\text{SO}_4$  함량으로 인해 시간이 연장된다. 본 발명의 용액은 용액의 리터 당 27 g 이상, 바람직하게는 용액의 리터 당 29 g 이상, 더욱 바람직하게는 용액의 리터 당 30 g의 구리 로딩 용량을 가진다. 배쓰 활성 및 생산량이 증가되고, 배쓰 수명은 보다 높은 활성 산소 대 황산염 비를 통해 표 3에 나와 있는 바와 같이 황산염( $\text{SO}_4$ ) 농도가 실질적으로 감소되기 때문에 증가된다. 종래 기술의 완전 포화 용액 및 미국 특허 제6,818,142호의 용액에 비해, 본 발명의 용액을 사용할 때 배쓰 수명이 증가된다.
- [0041] 마이크로에칭에 적용되는 구리 또는 구리 합금 피복 기판은 구리 호일이 부착되거나, 구리가 무전해 또는 전해

침착된 임의의 층의 플라스틱, 유리섬유 또는 기타 물질을 포함한다. 기판은 라미네이트 및 기타 물질과 같은 복합체 또는 적층된 구조의 형태인 단일층 또는 다수의 층일 수 있다. 이러한 구리 피복 기판 및 라미네이트는 인쇄배선판 기술 분야에서 통상적이다. 기판은 벽 위에 전기적 연결을 위해 구리가 침착되어 있는 관통-홀(through-hole), 또는 소형화 층간 관통-홀(마이크로비아) 기술을 가질 수 있다. 현대 고밀도 회로판에서, 마이크로비아는 관통-홀을 대체하여 보다 양호한 공간 이용을 제공하였다. 단일의 라미네이트 또는 다층 기판은 인쇄배선판 제작 중에 통상적으로는 수회 마이크로에칭되고 세정되어야 한다. 마이크로에칭 및 세정 용액의 적용은 통상적으로 구리 피복 기판을 에칭 용액으로 형성된 배쓰 내에 침지시키거나 분무함으로써 이루어지며, 용액은 그 밖의 어떤 다른 통상적인 방식으로도 적용될 수 있다.

[0042] 본 발명의 고활성 산소 용액은 또한 화학적-기계적 연마용 슬러리의 성분으로 유용하다. 이러한 슬러리는 반도체 제조와 연관된 금속층 및 박막의 연마를 위해서 사용된다.

[0043] 전형적 반도체 집적 회로는 실리콘 기판 내에 또는 실리콘 기판 상에 형성된 수 백만개의 활성 소자로 구성된다. 초기에는 서로 절연된 활성 소자들은 연합되어, 기능적 회로 및 성분들을 형성한다. 소자들은 공지된 다수레벨(multilevel) 상호연결의 사용을 통해서 상호연결된다. 상호연결 구조는 통상적으로 금속배선의 제1 층, 상호연결 층, 금속배선의 제2 레벨, 및 때때로 금속배선의 제3 및 그 후속 레벨을 갖는다. 도핑 및 비도핑된 이산화규소( $\text{SiO}_2$ )와 같은 인터레벨(interlevel) 유전체를 사용하여 실리콘 기판 또는 웰(well) 내에 금속배선의 다양한 레벨을 전기적으로 절연시킨다. 상이한 상호연결 레벨들 사이의 전기적 연결은 금속배선된 비아(via)의 사용에 의해서 만들어진다. 금속 접촉을 사용하여, 웰 내에 형성된 상호연결 레벨과 장치 사이에서 전기적 연결을 형성시킨다.

[0044] 한 전형적인 화학적-기계적 연마 공정에서, 기판은 회전 연마 패드와 직접 접촉하도록 배치시킨다. 캐리어는 기판의 배면(backside)에 대향하여 압력을 인가한다. 연마 공정 중에, 기판 배면에 대향하여 하향력(downward force)을 유지하면서 패드와 테이블(table)이 회전한다. 통상적으로 "슬러리"라고 불리는 마모성 및 화학적 반응성 용액을 연마 중에 패드 상에 침착시킨다. 슬러리는 연마될 필름과 화학적으로 반응함으로써 연마 공정을 개시시킨다. 슬러리가 웨이퍼/패드 계면에 제공될 때, 기판에 대하여 패드를 회전 이동시킴으로써 연마 공정을 촉진한다. 연마는 절연체 상의 목적인 필름이 제거될 때까지 이러한 방식으로 계속된다.

[0045] 슬러리 조성물은 화학적-기계적 연마 단계에 있어 한 중요 인자이다. 산화제, 연마제 및 기타 유용한 첨가제의 선택에 따라서, 연마용 슬러리는 표면 불완전성, 결함, 부식 및 침식을 최소화시키면서 원하는 연마 속도로 금속층에 효과적인 연마를 제공하도록 조정될 수 있다. 또한, 연마용 슬러리를 사용하여, 티탄, 질화티탄 등과 같은 전류 집적 회로 기술에서 사용되는 다른 박막 물질에 대하여 조절된 연마 선택성을 제공할 수 있다. 본 발명의 농축된 용액은 이러한 슬러리에서 우수한 산화제이다.

[0046] **재료 및 시험 방법**

[0047] 본원의 실시예에서는 하기 재료 및 시험 방법을 사용하였다.

[0048] **물질**

[0049] 이. 아이. 듀폰 드 네모아 앤드 캄파니(E. I. du Pont de Nemours and Company, 미국 델라웨어주 월밍턴 소재)로부터 입수가능한 모노과황산칼륨 화합물의 옥손 브랜드를 이용하였다.

[0050] **활성 산소 측정**

[0051] 모든 실시예들에서, 활성 산소 농도는 중량%로 표현되며, 문헌("OXONE Monopersulfate Compound Technical Information" Bulletin, No. H-42434-5, 2000년 4월자; 이. 아이. 듀폰 드 네모아 앤드 캄파니 발행)에 기술된 바와 같은 표준 요오드적정법에 의해서 결정된다. 간략하게, 칭량된 분취량의 피분석 용액을 냉 탈이온수로 희석하고, 산성화시키고, 요오드화칼륨으로 처리하고, 전분 지시약에 의해서 가시화되는 종점까지 표준화 0.1 N 티오황산나트륨 시약으로 적정한다. 활성 산소(AO) 함량은 다음과 같이 계산된다:

[0052] 
$$\%AO = (\text{mL 적정제} \times \text{노르말 농도 적정제} \times 0.8) / (\text{g 샘플})$$

[0053] 동등하게,  $\text{KHSO}_5$  % 농도는 하기 식에 의해 계산될 수 있다:

[0054] 
$$\% \text{KHSO}_5 = AO / 0.105$$



## 실시예

## 실시예 1

옥손(600 g)을 탈이온수(325 g) 중에 슬러리화하였고, 약 10분 동안 혼합하면서 수산화칼륨 용액(37.9%, 120.9 g)을 천천히 첨가하여, 존재하는  $\text{KHSO}_4$ 의 90%를 중화하였다. 총 옥손:물 비는 600:400(수산화칼륨 용액에 첨가된 물 포함)이었다. 2시간 동안 혼합을 계속하였다. 혼합 후, 고체를 진공 여과를 이용하여 프릿 유리 깔대기로 여과액으로부터 분리하였다. 생성된 여과액 용액은 34.71%  $\text{KHSO}_5$ 를 함유하였고, 3.65% 활성 산소, 1.05:1의  $\text{AO}/\text{SO}_4$  비 3.5의 % $\text{SO}_4$  함량, 85.1%의 활성 산소 수율, 및  $t_{10\%}$ =8일의 활성 산소 안정성(여기에서,  $t_{10\%}$ 는 활성 산소의 10%가 손실되는 시간임)을 가졌다.

## 실시예 2

옥손(600 g)을 탈이온수(334 g) 중에 슬러리화하였고, 약 10분 동안 혼합하면서 수산화칼륨 용액(37.9%, 106.3 g)을 천천히 첨가하여, 존재하는  $\text{KHSO}_4$ 의 79.4%를 중화하였다. 총 옥손:물 비는 600:400(수산화칼륨 용액에 첨가된 물 포함)이었다. 2시간 동안 혼합을 계속하였다. 혼합 후, 고체를 진공 여과를 이용하여 프릿 유리 깔대기로 여과액으로부터 분리하였다. 생성된 여과액 용액은 35.23%  $\text{KHSO}_5$ 를 함유하였고, 3.71% 활성 산소, 4.7의 % $\text{SO}_4$ , 0.79:1의  $\text{AO}/\text{SO}_4$  비 85.83%의 활성 산소 수율, 및  $t_{10\%}$ =14일의 활성 산소 안정성(여기에서,  $t_{10\%}$ 는 활성 산소의 10%가 손실되는 시간임)을 가졌다.

## 실시예 3

옥손(1100 g)을 탈이온수(403 g) 중에 슬러리화하였고, 약 10분 동안 혼합하면서 수산화칼륨 용액(37.9%, 186.32 g)을 천천히 첨가하여, 존재하는  $\text{KHSO}_4$ 의 76%를 중화하였다. 총 옥손:물 비는 1100:228(수산화칼륨 용액에 첨가된 물 포함)이었다. 2시간 동안 혼합을 계속하였다. 혼합 후, 고체를 진공 여과를 이용하여 프릿 유리 깔대기로 여과액으로부터 분리하였다. 생성된 여과액 용액은 42.66%  $\text{KHSO}_5$ 를 함유하였고, 4.49% 활성 산소, 0.83:1의  $\text{AO}/\text{SO}_4$  비, 60.24%의 활성 산소 수율, 및  $t_{10\%}$ =16일의 활성 산소 안정성(여기에서,  $t_{10\%}$ 는 활성 산소의 10%가 손실되는 시간임)을 가졌다.

## 실시예 4

실시예 2에서 제조된 고농도 액체 옥손 용액의 pH를 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 를 이용하여 0.63의 pH로 조정하였고, 활성 산소 농도가 3.0%이 되도록 탈이온수로 희석하여, 비교 안정성 시험을 수행하였다. 생성된 용액은 3.8의 % $\text{SO}_4$ , 0.71:1의  $\text{AO}/\text{SO}_4$  비를 가졌다. 활성 산소는 제조 시에는 3.71%이었고, 활성 산소 안정성은  $t_{10\%}$ =20일이었다.

## 실시예 5

옥손(600 g)을 탈이온수(320.73 g) 중에 슬러리화하였고, 약 10분 동안 혼합하면서 수산화칼륨 용액(37.9%, 127.7 g)을 천천히 첨가하여, 존재하는  $\text{KHSO}_4$ 의 95%를 중화하였다. 총 옥손:물 비는 600:400(수산화칼륨 용액에 첨가된 물 포함)이었다. 2시간 동안 혼합을 계속하였다. 혼합 후, 고체를 진공 여과를 이용하여 프릿 유리 깔대기로 여과액으로부터 분리하였다. 생성된 여과액의 샘플을 3.0% 활성 산소로 희석하였고, 20% 황산(92.82 g)을 이용하여 pH를 0.44로 저하시켰다. 이 조정된 용액의 활성 산소 안정성은  $t_{10\%}$ =18일이었다. 임의의 조정 전에 제조 시에 % $\text{SO}_4$ 는 2.7이었고,  $\text{AO}/\text{SO}_4$  비는 약 1.35:1이었으며, 활성 산소는 3.68%이었다.

## 실시예 6

기계적 교반기를 이용하여 옥손(653.25 g)을 물(266.83 g)로 슬러리화함으로써, 실시예 6를 제조하였다. 약 36%의 수산화칼륨 용액을 20분간 천천히 첨가하여, 이용가능한  $\text{KHSO}_4$ 의 80%를 중화시켰고, 용액을 2시간 동안 혼합하였다. 온도를  $60^\circ \pm 5^\circ\text{F}$ ( $^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ )로 유지시켰다. 존재하는 총 물은 수산화칼륨 용액으로부터의 79.92 g을 포함하여 346.75 g이었다. 혼합 후, 진공 여과를 이용하여 프릿 유리 깔대기로써 여과액으로부터 고체를 분리하였다. 공정은 530.6 g의 여과액 및 497.5 g의 습윤 케이크를 생성시켰다. 생성된 여과액은 0.69의 pH를 가졌고, 4.2% 활성 산소를 함유하였으며,  $t_{10\%}$ =13일을 가졌다.

[0067]

실시예 7

[0068]

여과액의 pH를 수성 황산(19.4%) 및 물을 이용하여 조정하는 것을 제외하고는 실시예 6에 기재된 바대로 실시예 7을 제조하였다. 실시예 6에 제조된 102.18 g의 물질을 17.84 g의 물 및 4.04 g의 19.4% 황산 용액과 혼합하였다. 산을 첨가하여, 실시예 6과 동일한 pH를 유지시켰다. 생성된 용액은 3.5%의 활성 산소 함량 및 0.66의 pH를 가졌다.

[0069]

실시예 8

[0070]

여과액의 pH를 수성 황산(19.4%) 및 물을 이용하여 조정하는 것을 제외하고는 실시예 6에 기재된 바대로 실시예 8을 제조하였다. 실시예 6에 제조된 88.45 g의 물질을 31.55 g의 물 및 5.02 g의 19.4% 황산 용액과 혼합하였다. 산을 첨가하여, 실시예 6과 동일한 pH를 유지시켰다. 생성된 용액은 3.0%의 활성 산소 함량 및 0.64의 pH를 가졌다.

[0071]

비교예 A

[0072]

미국 특허 제6,818,142호의 실시예 1의 표 2에 기재된 "통상적 완전 용액"에 대해서와 같이 비교예 A를 제조하였다. 22℃의 온도에서 옥손(12.6 g) 모노과황산칼륨을 탈이온수(100 g)에 용해시킴으로써 11.2% 모노과황산칼륨 용액을 제조하였다. 완전히 용해될 때까지 옥손을 혼합하였다. 생성된 용액을 상기 표 1에 나타난 포화 한도 미만으로 제조하였다. 생성된 용액은 0.51% 활성 산소, 5.00% KHSO<sub>5</sub>, 2.54% KHSO<sub>4</sub>, pH=1.2, 10.56% 총 용해된 고체(TDS), 및 AO/SO<sub>4</sub>의 0.15:1 중량비를 함유하였다. 속도 상수를 미국 특허 제6,818,142호의 표 2에서의 데이터로부터 유도하였고, k=0.0062인 것으로 나타났다. 상기 수학적 식 1을 이용하여, t<sub>10%</sub>의 값은 17일이었고, 여기에서 t<sub>10%</sub>는 활성 산소의 10%를 손실하는 데 걸리는 시간이다.

[0073]

비교예 B

[0074]

미국 특허 제6,818,142호의 실시예 1에 기재된 바대로 비교예 B를 제조하였다. 옥손 모노과황산칼륨(104 g, 고체로서의 4.52% 활성 산소)을 탈이온수(52 g)로 슬러리화하였고, 이는 100 물 당 200 g 옥손에 상응한다. 슬러리를 주변 실온(22℃±2℃)에서 하룻밤 동안 교반한 후, 조대 유리 필터를 통해 여과하여, 미용해 황산칼륨 및 중황산염을 제거하였다. 투명 여과액을 분석하였다. 생성된 용액은 2.98% 활성 산소, 28.4% KHSO<sub>5</sub>, 13.5% KHSO<sub>4</sub>, pH=0.9, 49.4% 총 용해된 고체(TDS), 및 AO/SO<sub>4</sub>의 0.22:1 중량비를 가졌다. 속도 상수를 미국 특허 제6,818,142호의 표 2에서의 데이터로부터 유도하였고, k=0.0062인 것으로 나타났다. 상기 수학적 식 1을 이용하여, t<sub>10%</sub>의 값은 18일이었고, 여기에서 t<sub>10%</sub>는 활성 산소의 10%를 손실하는 데 걸리는 시간이다.

[0075]

비교예 C

[0076]

20℃의 온도에서, 옥손 모노과황산칼륨을 표 1에 나타난 용해도 한도까지 용해시킴으로써 완전 포화 용액을 제조하였다. 20℃의 온도에서 옥손(30 g)을 물(100 g)에 용해시키고, 완전히 용해될 때까지 혼합하였다. 생성된 용액은 1.08% 활성 산소, 10.34% KHSO<sub>5</sub>, 4.74% KHSO<sub>4</sub>, 21.89% TDS, 및 0.15:1의 AO/SO<sub>4</sub> 중량비를 가졌다.

**표 2**

[0077]

설명	제조 시		35℃에서의 저장 수명 안정성에 대한 시험 시				
	pH	%AO	pH	%AO	속도 K	t <sub>10%</sub> (일수)	2.7% AO가 되는 일수*
<b>종래 기술의 실시예</b>							
비교예 A	0.5	0.51	0.51	0.51	0.0062	17	(a)
비교예 B	0.5	2.98	0.5	2.98	0.0060	18	16
<b>본 발명의 실시예</b>							
실시예 1	1.43	3.65	1.50	3.0	0.0126	8	8.4
실시예 2	0.98	3.71	1.14	3.0	0.0074	14	14.2
실시예 3	0.69	4.49	1.05	3.0	0.0065	16	16.2
실시예 4	0.98	3.71	0.63	3.0	0.0053	20	19.9
실시예 5	1.50	3.68	0.44	3.0	0.0059	18	17.9
실시예 6	0.69	4.2	0.69	4.2	0.0083	13	53.2
실시예 7	0.69	4.2	0.66	3.5	0.0054	20	48.1

실시예 8	0.69	4.2	0.64	3.0	0.0046	23	23
-------	------	-----	------	-----	--------	----	----

[0078] \*  $C=2.7$ , 및  $C_0$ =시험 시의  $[AO]$ 를 이용하여, 수학식 1(여기에서,  $t=\ln(C_0/C)/K$ )로부터 계산됨.

[0079] (a) 비교예 A에 대한 출발 %AO는 이미 2.7% AO 규격 미만임.

[0080] 표 2는 본 발명의 용액에서 수득된 보다 높은 백분율의 활성 산소를 보여준다. 활성 산소 손실 속도(K)는, 보다 높은 백분율의 활성 산소 용액과 또한 증가하는 pH에 있어서 증가하였다. 산을 여과액에 첨가하여 pH를 약 0.6로 감소시키는 것이  $KHSO_4$  중화 단계로부터의 보다 높은 pH에서 보다 활성 산소 안정성을 증가시키는 데 유용하였음을 보여준다. 표 2는 pH 및 농도 모두가 활성 산소의 손실 속도(안정성)에 영향을 주었음을 보여준다. 또한, 표 2는 pH가 활성 산소 안정성에 있어 농도보다 더 큰 영향을 미쳤음을 보여준다. 본 발명의 용액은 보다 양호한 속도 상수와 함께 2.7% 활성 산소로 감소하는 시간에 의해 측정되는 3배의 저장 수명을 갖는 용액을 생성시켰다.

### 표 3

[0081]

설명	%중화	%SO <sub>4</sub>	조성(중량%)				
			KHSO <sub>5</sub>	KHSO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	TDS*
종래 기술의 비교예							
비교예 B	0	13.7	28.4	13.5	7.5	50.6	49.4
비교예 C	0	7.1	10.34	4.74	6.81	78.11	21.89
본 발명의 비교예							
실시예 1	90	3.5	34.71	1.38	4.57	59.34	40.66
실시예 2	79	4.7	35.23	3.47	4.11	57.19	42.81
실시예 3	95	2.7	35.04	1.10	3.54	60.32	39.68

[0082] TDS: 총 용해 고체

[0083] 표 3은 본 발명의 용액이 보다 낮은 백분율의 SO<sub>4</sub>를 제공하였음을 보여준다. 본 발명의 실시예는 비교예보다 사용 시에 보다 낮은 황산염 농도를 초래하였다. 예를 들어 마이크로에칭 과정 중에 KHSO<sub>5</sub>가 소비되어 황산염이 형성된다. 배쓰 수명이 황산염 농도 및 잔류 활성 산소에 의해 결정되기 때문에, 황산염 백분율이 낮을수록 배쓰 수명이 더 길어졌다.

[0084] 실시예 9

[0085] 1000 g의 배치 크기를 옥손(642 g) 및 물(358 g)을 이용하여 10℃에서 슬러리화하였다. 수산화칼륨 용액(122.7 g의 36.4%)을 사용하여, KHSO<sub>4</sub>의 80%를 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 중화하였다. 옥손:물 비를 계산할 때 수산화칼륨 용액 중의 물이 포함되었다. 이어서, 슬러리 혼합물을 2시간 동안 기계적으로 교반하였다. 혼합 후, 고체를 진공 여과를 이용하여 프트 유리 깔대기로 여과액으로부터 분리하였다. 여과액 조성물 결과 및 활성 산소가 표 4에 나와 있다.

[0086] 실시예 10 내지 12

[0087] 표시된 옥손:물 비 및 표 4에 표시된 10℃ 또는 20℃의 상응 온도를 이용하여 실시예 9에 기재된 바와 같이 실시예 10 내지 12를 제조하였다. KOH의 양은 삼중염 내에 존재하는 KHSO<sub>4</sub>의 80%를 중화하기 위해 사용되는 옥손의 양에 상응하여 약간 변동된다. 여과액 조성 결과 및 활성 산소가 표 4에 나와 있다.

### 표 4

[0088]

실시예 번호	출발			실시예 조성(여과액 중 중량%)							
	온도 ℃	옥손 분 율	물 분율	KHSO <sub>5</sub>	KHSO <sub>5</sub> 수율 (%)	KHSO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	TDS %*	%SO <sub>4</sub>	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

[0089] \* 첨가제 및 불순물 실제 값이 나와 있는 것보다 약간 더 적기 때문에,  $K_2SO_4 = \%TDS - (KHSO_5 + KHSO_4)$ 를 이용하여 차에 의해  $K_2SO_4$ 를 계산함.

[0090] \* TDS는 % 총 용해된 고체임.

[0091] 표 4는 어떻게 활성 산소 농도 및  $SO_4$  백분율이 옥손:물 비에 의해 영향을 받는지를 보여준다. 표 4는 또한 약간 더 높은 온도에서  $KHSO_5$ 의 슬러리 추출을 수행함으로써 어떻게  $KHSO_5$ 의 보다 높은 백분율이 동일한 회수로 혼합될 경우에 수성 용액으로 전달되었는지를 보여준다. 보다 높은 혼합 온도는 삼중염의 용액의 흡열 열을 극복하는 것을 도왔다.