



등록특허 10-2764031



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년02월07일  
(11) 등록번호 10-2764031  
(24) 등록일자 2025년02월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C07C 209/68* (2006.01) *C07C 211/63* (2006.01)  
*C11D 11/00* (2006.01) *C11D 7/28* (2006.01)  
*C11D 7/32* (2006.01) *H01L 21/02* (2006.01)

(52) CPC특허분류  
*C07C 209/68* (2013.01)  
*C07C 211/63* (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-7033481

(22) 출원일자(국제) 2019년05월20일  
심사청구일자 2021년11월29일

(85) 번역문제출일자 2020년11월20일

(65) 공개번호 10-2021-0015796

(43) 공개일자 2021년02월10일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2019/019898

(87) 국제공개번호 WO 2019/225541  
국제공개일자 2019년11월28일

(30) 우선권주장  
JP-P-2018-099223 2018년05월23일 일본(JP)  
(뒷면에 계속)

(56) 선행기술조사문헌  
JP2005227749 A\*  
KR1020200110335 A  
KR1019850003886 A  
KR1019850003886 A  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 15 항

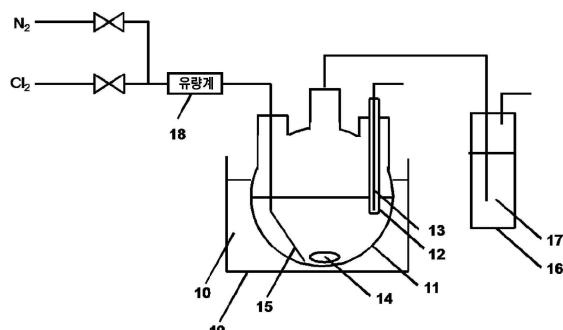
심사관 : 박종훈

(54) 발명의 명칭 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액, 그 제조 방법 및 반도체 웨이퍼의 세정 방법

**(57) 요약**

[과제] 보존 안정성이 뛰어난 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액의 제조 방법을 제공한다.

[해결 수단] 수산화 제4급 알킬 암모늄 용액을 준비하는 준비 공정과 상기 수산화 제4급 알킬 암모늄 용액과 염소를 접촉시키는 반응 공정을 포함하여 이루어지며, 반응 공정에서의 기상부의 이산화탄소 농도가 100체적ppm 이하이며, 반응 공정에서의 액상부의 pH가 10.5 이상인 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액의 제조 방법.

**대 표 도 - 도1**

(52) CPC특허분류

*C11D 7/28* (2013.01)

*C11D 7/32* (2013.01)

*H01L 21/02041* (2013.01)

*C11D 2111/22* (2024.01)

(72) 발명자

**네기시, 타카유키**

일본 야마구치켄 슈난시 미카게쵸 1반 1고 가부시

키가이샤 도쿠야마 내

**토노, 세이지**

일본 야마구치켄 슈난시 미카게쵸 1반 1고 가부시

키가이샤 도쿠야마 내

(30) 우선권주장

JP-P-2018-099224 2018년05월23일 일본(JP)

JP-P-2018-116832 2018년06월20일 일본(JP)

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액의 제조 방법으로서,

수산화 제4급 알킬 암모늄 용액을 준비하는 준비 공정과

상기 수산화 제4급 알킬 암모늄 용액과 염소를 접촉시키는 반응 공정을 포함하여 이루어지며,

반응 공정에서의 기상부의 이산화탄소 농도가 100체적ppm 이하이며, 반응 공정에서의 액상부의 pH가 10.5 이상인 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액의 제조 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 준비 공정에서 준비하는 수산화 제4급 알킬 암모늄 용액이 알킬기의 탄소수가 1~10인 수산화 제4급 알킬 암모늄의 용액인 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액의 제조 방법.

#### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 반응 공정에 있어서, 반응 온도가 -35°C 이상 15°C 이하인 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액의 제조 방법.

#### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 반응 공정에 있어서, 수산화 제4급 알킬 암모늄 용액 중의 이산화탄소 농도가 500ppm 이하인 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액의 제조 방법.

#### 청구항 5

수산화 제4급 알킬 암모늄 용액과 염소 가스를 반응 용기내에서 접촉시키는 반응 공정을 포함하는 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액을 제조하는 방법에 있어서,

상기 반응 용기내의 상기 수산화 제4급 알킬 암모늄 용액이 접촉하는 면이 유기 고분자 재료로 이루어지는 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액의 제조 방법.

#### 청구항 6

제5항에 있어서,

상기 유기 고분자 재료가 불소 수지인 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액의 제조 방법.

#### 청구항 7

제5항 또는 제6항에 있어서,

상기 염소 가스의 수분량이 10체적ppm 이하인 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액의 제조 방법.

#### 청구항 8

제1항 또는 제5항에 있어서,

상기 반응 공정에서 얻어진 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액을 여과하는 공정을 더 포함하는 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액의 제조 방법.

### 청구항 9

제8항에 있어서,

여과하는 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액의 25℃에서의 pH가 13.5 이하인 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액의 제조 방법.

### 청구항 10

제9항에 있어서,

여과하는 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액의 25℃에서의 pH가 12.5 이하인 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액의 제조 방법.

### 청구항 11

제1항 또는 제5항에 있어서,

상기 반응 공정 후, 반응액을 보존하는 보존 공정을 포함하고, 상기 보존 공정에 있어서, 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액의 25℃에서의 pH가 12.0 이상, 14.0 미만이 되도록 조정된 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액의 제조 방법.

### 청구항 12

제11항에 있어서,

상기 보존 공정 후, 반응액의 pH를 조정하는 희석 공정을 포함하고, 상기 희석 공정에 있어서, 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액의 25℃에서의 pH를 8.0 이상, 12.0 미만으로 하는 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액의 제조 방법.

### 청구항 13

제12항에 있어서,

상기 희석 공정이, 보존된 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액을 25℃에서의 pH가 0보다 크고 7 이하의 용액으로 희석하는 공정인 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액의 제조 방법.

### 청구항 14

제1항, 제2항, 제3항, 제5항 또는 제6항 중 어느 한 항의 방법에 의해 얻은 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액에 의해, 반도체 웨이퍼 표면을 처리하는 반도체 웨이퍼의 처리 방법.

### 청구항 15

제14항에 있어서,

상기 반도체 웨이퍼가 구리, 텅스텐, 탄탈, 티타늄, 코발트, 루테늄, 망간, 알루미늄, 실리콘, 산화 실리콘 및 이들의 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는 반도체 웨이퍼인 반도체 웨이퍼의 처리 방법.

### 청구항 16

삭제

### 청구항 17

삭제

### 청구항 18

삭제

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액 및 그 제조 방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로는, 본 발명은 보존 안정성이 뛰어난 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액 및 그 제조 방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 반도체 웨이퍼·소자의 세정에 적합한 금속 불순물을 저감한 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

### 배경기술

[0002] 최근 반도체 소자의 디자인 룰의 미세화가 진행되어, 반도체 소자 제조 공정에서의 불순물 관리에 대한 요구가 더욱 엄격해지고 있다. 반도체 소자의 제조 공정에서 발생하는 불순물은 제조 공정마다 다르기 때문에, 제조 공정마다 오염원을 특정하고, 또한 그 오염원이 되는 불순물의 농도를 관리하는 것이 중요하다.

[0003] 또한, 반도체 소자의 제조 효율을 향상시키기 위하여, 300밀리를 초과하는 대구경의 반도체 웨이퍼가 사용되고 있다. 대구경의 반도체 웨이퍼에서는, 전자 디바이스가 제작되지 않는 단면부(端面部)나 이면부(裏面部)의 면적 이 소구경의 반도체 웨이퍼와 비교하여 크다. 이 때문에, 금속 배선을 형성하는 공정이나 배리어 메탈을 형성하는 공정에서, 반도체 소자를 형성하는 반도체 웨이퍼 표면부뿐만 아니라, 단면부나 이면부 등에도 금속 배선 재료나 배리어 메탈 재료(이하, 통합하여 "금속 재료 등"이라고 하는 경우도 있음)가 부착되기 용이해진다. 그 결과, 대구경의 반도체 웨이퍼에서는 소구경의 웨이퍼에 비하여, 단면부나 이면부에 부착되는 잉여의 금속 재료 등의 양이 증가하고 있다.

[0004] 반도체 웨이퍼의 단면부나 이면부에 부착된 잉여의 금속 재료 등은 금속 배선이나 배리어 메탈 형성 후의 공정인 산소에 의한 애싱(ashing) 공정이나 플라즈마에 의한 드라이 에칭 공정에 있어서, 금속 또는 금속 산화물의 파티클로 제조 장치내를 오염시키고, 교차 오염의 원인이 된다. 그 때문에, 단면부나 이면부에 부착된 금속 재료 등은, 다음 공정으로 반입전에 제거할 필요가 있었다.

[0005] 이러한 금속 재료 등 중에서도, 백금 및 루테늄으로 대표되는 귀금속류는 그 후의 에칭 공정이나 세정 공정에서는 산화, 용해, 제거되기 어렵다. 그 때문에, 이러한 귀금속류는 다른 금속 재료보다 우선하여 반도체 웨이퍼로부터 제거하는 것이 바람직하다. 특히, 루테늄은 배선 재료에 구리를 사용한 경우보다 저항치를 저감할 수 있다는 이유로 반도체 소자의 디자인 룰이 10nm 이하의 배선 재료로 많이 사용되고 있기 때문에, 불필요한 곳에서 빠르게 제거하는 것이 요구되고 있다.

[0006] 일반적으로 반도체 웨이퍼의 세정액으로서, 산화력이 높은 차아염소산염을 이용한 세정 방법이 제안되고 있다. 구체적으로는 차아염소산 나트륨 수용액을 사용한 방법이 제안되고 있다(특허문헌 1, 2 참조).

[0007] 그러나, 차아염소산 나트륨 수용액을 세정액으로서 사용하는 방법에서는 필연적으로 상기 세정액에 포함된 나트륨 이온이 많아진다. 그 결과, 반도체 웨이퍼 등에 나트륨 이온이 부착되기 쉬워져서 반도체의 생산 효율이 저하될 우려가 있었다.

[0008] 이에 대하여, 나트륨을 필수 성분으로 하지 않는 차아염소산 용액(특허문헌 3 참조), 또는 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 수용액(특허문헌 4 참조)을 사용한 세정액의 개발도 이루어지고 있다.

[0009] 그러나, 이를 차아염소산을 사용한 세정액(특허문헌 3 참조)은 금속막이나 금속 산화물막을 구비한 기판의 세정에 사용되는 것이며, 특히 귀금속의 제거를 목적으로 하는 것은 아니다. 그 때문에, 귀금속 등의 금속/금속 산화물막의 세정에는 적합하지 않다.

[0010] 한편, 특허문헌 4에 기재된 차아염소산 테트라메틸암모늄 수용액을 포함하는 세정액도, 포토레지스트나 잔류물의 세정을 위해 사용되는 세정액이며, 루테늄을 포함하는 구리나 알루미늄의 금속 피복은 세정 대상으로 하지 않는다. 구체적으로 실시예에서는 금속막이 에칭되기 어려운 것이 나타나고 있다.

### 선행기술문헌

#### 특허문헌

[0011] (특허문헌 0001) 일본 특허공개 2002-161381호 공보

(특허문헌 0002) 일본 특허공개 2009-081247호 공보

(특허문헌 0003) 일본 특허공개 2003-119494호 공보

(특허문헌 0004) 일본 특허공개 2005-227749호 공보

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0012] 특허문헌 4의 수산화 테트라메틸암모늄 용액은 보존 안정성이 반드시 만족스러운 것은 아니다. 즉, 산화 작용을 발휘하는 차아염소산 이온의 경시적 감소에 의해, 원하는 세정 성능이 발휘되지 않는 것이 본 발명자의 검토에 의해 밝혀졌다.

[0013] 또한, 특허문헌 4에는 이용 가능한 할로겐의 수준을 유지하기 위해서, 예를 들면 트리아졸, 티아졸, 테트라졸 및 이미다졸을 안정화제로서 세정 조성물에 첨가하는 것이 개시되어 있다.

[0014] 그러나, 안정화제를 첨가하는 것으로, 세정 후에 유기물의 잔류물로서 잔존되기 쉽고, 반도체 소자의 수율 저하를 일으킨다. 또한, 안정화제는 특정 금속, 예를 들면 트리아졸이라면 구리에 흡착되기 쉽고, 구리를 세정하는 능력을 저하시킬 수도 있다.

[0015] 따라서, 본 발명의 제1 목적은 안정화제를 첨가하지 않고도, 차아염소산 이온 농도의 경시 변화가 적으며, 보존 안정성이 뛰어난 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액의 제조 방법을 제공하는 것에 있다.

[0016] 또한, 특허문헌 4에 기재된 차아염소산 테트라메틸암모늄 수용액을 포함하는 세정액은 상기와 같이, 포토레지스트·잔류물을 제거하는 것을 목적으로 하고 있다. 이 때문에, 예를 들면 세정액 중의 나트륨, 알루미늄 및/또는 칼륨 등의 금속 함량을 저감하는 것은 고려되지 않는다. 세정액에 포함되는 금속 함량이 적은 것이 반도체 소자의 생산 효율을 향상시킬 수 있는 것으로 생각된다.

[0017] 따라서, 본 발명의 제2 목적은 반도체 소자를 제조하는 공정에 사용되는 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액에서, 금속 함량이 저감된 용액 및 그 제조 방법을 제공하는 것에 있다.

**과제의 해결 수단**

[0018] 본 발명자는 상기 제1 목적을 달성하기 위해 예의 검토를 실시했다. 그리고, 반응 중의 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액의 pH가 관리되지 않기 때문에, 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액 중에 존재하는 차아염소산 이온 농도가 저하되고, 세정, 제거력이 저하되는 것을 발견했다.

[0019] 즉, 반응 공정에서의 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액의 pH에 의해, 차아염소산 이온 농도가 크게 변화한다. 그래서, 반응 공정의 pH의 변동 요인을 더욱 검토한 결과, 반응 공정의 기상부(氣相部)의 이산화탄소가 반응액에 흡수되며, 반응액의 pH가 크게 변동하고 있어, 반응 공정의 기상부의 이산화탄소 농도를 제어함으로써, 안정화제를 첨가하지 않고도 보존 안정성이 높은 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액을 제조할 수 있는 것을 발견했다.

[0020] 또한, 상기 연구 결과에 따라 더욱 검토를 계속한 결과, 산화제, 세정제로서 적합하게 사용할 수 있는 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액은 안정화제를 첨가하지 않고도 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액의 pH를 조정함으로써, 보존 안정성의 향상을 더욱 도모할 수 있는 것을 발견했다.

[0021] 즉, 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액의 pH에 의해, 차아염소산 및 차아염소산 이온의 불균화 반응 속도가 다르고, 차아염소산 및 차아염소산 이온의 자가 분해(autolysis)가 억제되는 pH의 범위가 존재하는 것으로 밝혀졌다. 일반적으로는 차아염소산 나트륨 용액에서는 알칼리성, 예를 들면 pH 11 이상에서는 차아염소산 및 차아염소산 이온의 불균화 반응이 억제되는 것으로 알려져 있지만, 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액의 경우, pH가 12 이상 14 미만에서, 특이적으로 차아염소산 및 차아염소산 이온의 불균화 반응이 억제되는 것을 발견했다.

[0022] 예를 들면, 본 발명의 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액을 금속 세정, 제거에 사용하는 경우, 최적의 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액의 pH는 7보다 크고 12미만이지만, 이러한 pH의 범위에서 차아염소산 제4급 알킬

암모늄 용액을 조제하고, 보존했을 경우에는 단시간에 현저하게 산화력이 손실되는 것이 본 발명자의 검토에 의해 밝혀졌다.

[0023] 이들의 연구 결과에서 안정화제를 첨가하지 않고도 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액의 pH를 조정함으로써, 차아염소산 이온 농도가 저하되지 않고, 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액의 보존 안정성이 향상되는 것을 발견했다.

[0024] 또한, 본 발명자는 상기 제2 목적을 달성하기 위해 예의 검토를 거듭했다. 먼저, 특허문헌 4에 기재되어 있는 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액에 포함될 가능성이 있는 금속 불순물에 대하여 상세하게 검토했다.

[0025] 특허문헌 4에 있어서는, 포토레지스트의 제거를 목적으로 하기 때문에, 차아염소산 테트라메틸암모늄 수용액에 포함되는 금속 원자를 저감시킬 필요성은 고려되지 않고 있다.

[0026] 구체적으로는, 특허문헌 4의 실시예에서는 삼각 플라스크(Erlenmeyer flask)중에 수산화 테트라메틸암모늄 수용액과 염소 가스를 반응시켜, 차아염소산 테트라메틸암모늄 수용액을 제조하고 있다. 그리고, 상기 플라스크는 아무런 언급이 없기 때문에, 유리 용기일 가능성이 높다. 본 발명자 등에 의하면, 상기 실시예의 추가시험에서는, 얻어지는 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액에 나트륨 등의 금속 원자가 비교적 많이 포함되는 것을 알았다.

[0027] 따라서, 본 발명자는 나트륨 등의 금속 원자가 포함되는 원인을 검토했다. 그리고, 그 원인의 하나는 원료가 되는 수산화 제4급 알킬 암모늄 및 플라스크의 재질에 기인하는 것으로 생각되었다. 즉, 수산화 제4급 알킬 암모늄은 강한 알칼리성을 나타내는 물질이기 때문에, 플라스크의 재질인 유리에서 나트륨 등의 금속 원자가 녹기 시작하는 것이 원인인 것으로 추정했다. 그리고, 수산화 제4급 알킬 암모늄 수용액과 염소 가스를 반응시킬 때에, 반응 용기의 재질을 한정함으로써, 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 발견했다.

[0028] 즉, 본 발명은 이하의 요지를 포함한다. (1)차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액의 제조 방법으로서,

[0029] 수산화 제4급 알킬 암모늄 용액을 준비하는 준비 공정과

[0030] 상기 수산화 제4급 알킬 암모늄 용액과 염소를 접촉시키는 반응 공정을 포함하여 이루어지며,

[0031] 반응 공정에서의 기상부의 이산화탄소 농도가 100체적ppm 이하이며, 반응 공정에서의 액상부의 pH가 10.5 이상인,

[0032] 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액의 제조 방법.

[0033] (2)상기 준비 공정에서 준비하는 수산화 제4급 알킬 암모늄 용액이 알킬기의 탄소수가 1~10인 수산화 제4급 알킬 암모늄의 용액인 (1)에 기재된 방법.

[0034] (3)상기 반응 공정에 있어서, 반응 온도가 -35°C 이상 15°C 이하인 (1) 또는 (2)에 기재된 방법.

[0035] (4)상기 반응 공정에 있어서, 수산화 제4급 알킬 암모늄 용액 중의 이산화탄소 농도가 500ppm 이하인 (1)~(3)중 어느 한 항에 기재된 방법.

[0036] (5)수산화 제4급 알킬 암모늄 용액과 염소 가스를 반응 용기내에서 접촉시키는 반응 공정을 포함하는 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액을 제조하는 방법에 있어서,

[0037] 상기 반응 용기내의 상기 수산화 제4급 알킬 암모늄 용액이 접촉하는 면이 유기 고분자 재료로 이루어지는 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액의 제조 방법.

[0038] (6)상기 유기 고분자 재료가 불소 수지인 (5)에 기재된 방법.

[0039] (7)상기 염소 가스의 수분량이 10체적ppm 이하인 (5) 또는 (6)에 기재된 방법.

[0040] (8)상기 반응 공정에서 얻어진 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액을 여과하는 공정을 더 포함하는 (1)~(7) 중 어느 한 항에 기재된 방법.

[0041] (9)여과하는 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액의 25°C에서의 pH가 13.5 이하인 (8)에 기재된 방법.

[0042] (10)여과하는 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액의 25°C에서의 pH가 12.5 이하인 (9)에 기재된 방법.

[0043] (11)상기 반응 공정 후, 반응액을 보존하는 보존 공정을 포함하고, 상기 보존 공정에 있어서, 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액의 25°C에서의 pH가 12.0 이상, 14.0 미만이 되도록 조정된 (1)~(10) 중 어느 한 항에 기재된

방법.

[0044] (12)상기 보존 공정 후, 반응액의 pH를 조정하는 희석 공정을 포함하고, 상기 희석 공정에 있어서, 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액의 25°C에서의 pH를 8.0 이상, 12.0 미만으로 하는 (11)에 기재된 방법.

[0045] (13)상기 희석 공정이, 보존된 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액을 25°C에서의 pH가 0보다 크고 7 이하의 용액으로 희석하는 공정인 (12)에 기재된 방법.

[0046] (14)상기 (1)~(13) 중 어느 한 항에 기재된 방법에 의해 얻은 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액에 의해, 반도체 웨이퍼 표면을 처리하는 반도체 웨이퍼의 처리 방법.

[0047] (15)상기 반도체 웨이퍼가 구리, 텅스텐, 탄탈, 티타늄, 코발트, 루테늄, 망간, 알루미늄, 실리콘, 산화 실리콘 및 이들의 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는 반도체 웨이퍼인 (14)에 기재된 처리 방법.

[0048] (16)나트륨, 칼륨 및 알루미늄의 각 금속의 함유량이 각각 1ppb 미만인 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액.

[0049] (17)또한, 마그네슘, 철, 니켈, 구리, 은, 카드뮴 및 납의 각 금속의 함유량이 각각 1ppb 미만인 (16)에 기재된 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액.

[0050] (18)23°C에서의 pH가 9.0 이상 12.5 이하인 (16) 또는 (17)에 기재된 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액.

### 발명의 효과

[0051] 상기 (1)~(4)의 본 발명의 제1 실시 형태에 의하면, 트리아졸, 티아졸, 테트라졸 및 이미다졸 등의 안정화제를 첨가하지 않고도, 보존 안정성이 높은 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액을 제조할 수 있다. 또한, 얻어지는 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액은 세정 능력에 관여하지 않는 안정화제를 첨가할 필요는 없다. 따라서, 본 발명에 의해 제조된 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액을 반도체 제조 공정에서 사용하면 수율이 저하되지 않는 세정액으로 적합하게 사용할 수 있다.

[0052] 상기 (5)~(7)의 본 발명의 제2 실시 형태에 의하면, 금속 함량이 적은 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액을 얻을 수 있다. 따라서, 반도체 소자를 제조할 때 사용되는 에칭액, 세정액으로 적합하게 이용할 수 있다.

[0053] 또한, 상기 (8)~(10)의 여과 공정을 포함함으로서, 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액에 포함되는 금속 함량을 더욱 저감할 수 있다.

[0054] 상기 (11)과 같이, 보존시의 pH를 제어함으로서, 더욱 보존 안정성을 향상시킬 수 있다.

[0055] 본 발명의 각 실시 형태에 의해 이루어지는 작용 효과는, 이하에서 더욱 구체적으로 상술한다.

### 도면의 간단한 설명

[0056] 도 1은 제1 실시 형태에 따른 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액의 제조 방법의 일 형태를 나타내는 개략도이다.

도 2는 제2 실시 형태에 따른 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액의 제조 방법의 일 형태를 나타내는 개략도이다.

도 3은 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액의 일반적인 제조 방법의 일 형태를 나타내는 개략도이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0057] <제1 실시 형태: 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액의 제조 방법>

[0058] 제1 실시 형태에 따른 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액의 제조 방법은 수산화 제4급 알킬 암모늄 용액을 준비하는 준비 공정과,

[0059] 상기 수산화 제4급 알킬 암모늄 용액과 염소를 접촉시키는 반응 공정을 포함하여 이루어지며,

[0060] 반응 공정에서의 기상부의 이산화탄소 농도가 100체적ppm 이하이며, 반응 공정에서의 액상부의 pH가 10.5이상인 것을 특징으로 한다.

[0061] 이하, 각 공정을 설명한다.

[0062] (수산화 제4급 알킬 암모늄 용액을 준비하는 준비 공정)

[0063] 수산화 제4급 알킬 암모늄 용액은 수산화 제4급 알킬 암모늄이 물에 용해된 수용액 또는 비수계(non-aqueous) 용매에 용해된 용액 중 어느 것이라도 된다. 수산화 제4급 알킬 암모늄 용액은 물 또는 비수계 용매에 수산화 제4급 알킬 암모늄을 용해시키는 것이나 시판되는 수산화 제4급 알킬 암모늄 용액을 원하는 농도로 희석하는 것 등으로 얻을 수 있다. 비수계 용매로는 수산화 제4급 알킬 암모늄을 용해할 수 있는 공지의 유기 용매를 들 수 있다. 구체적으로는 알코올, 클라이콜을 들 수 있고, 특히 메탄올, 프로필렌 클라이콜이 바람직하다. 이들 용매 중에서도, 공업적으로 입수가 용이하며, 또한 고순도의 수산화 제4급 알킬 암모늄 용액을 입수할 수 있다는 점에서 상기 용매는 물인 것이 바람직하다.

[0064] 수산화 제4급 알킬 암모늄 용액의 농도는 특별히 한정되지 않지만, 수산화 제4급 알킬 암모늄의 농도가 고농도가 되면 소금이 석출되어 고체가 된다. 따라서, 수산화 제4급 알킬 암모늄 용액의 농도는 바람직하게는 0.01~30 질량%, 보다 바람직하게는 0.05~27.5질량%, 더 바람직하게는 0.1~25질량%이다.

[0065] 준비하는 수산화 제4급 알킬 암모늄 용액 중에는 통상 대기에 유래하는 이산화탄소가 포함되어 있다. 이산화탄소는 탄산 이온 또는 중탄산(bicarbonate)이온으로서 용액 중에 존재하고 있다. 이산화탄소 농도는 특별히 제한되지 않지만, 탄산 이온으로 환산하여, 0.001ppm 이상 500ppm 이하(질량기준)인 것이 바람직하고, 0.005ppm 이상 300ppm 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.01ppm 이상 100ppm 이하인 것이 더 바람직하다. 상기 수산화 제4급 알킬 암모늄 용액에 포함되는 이산화탄소 농도가 0.001ppm 이상 500ppm 이하인 것에 의해, 얻어지는 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액의 pH 변화를 억제할 수 있다. 그 결과, 상기 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액의 보존 안정성을 향상시킬 수 있다. 이러한 이산화탄소 농도의 수산화 제4급 알킬 암모늄 용액은 시판되는 것을 이용할 수 있다.

[0066] 수산화 제4급 알킬 암모늄 용액을 준비하는 용매로서는, 물만을 용매로 하여 수용액을 준비해도 되고, 유기 용매를 혼합하여 비수계 용액로 준비해도 된다. 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액의 용도, 세정 대상물에 대응하여 용매를 적절하게 변경하면 된다. 예를 들면, 세정 대상물을 루테늄으로 하는 경우, 용매는 물만으로 충분한 세정이 가능하기 때문에, 수산화 제4급 알킬 암모늄 수용액으로 준비하면 된다.

[0067] 본 실시 형태에 있어서, 수산화 제4급 알킬 암모늄 용액은 알킬기의 탄소수가 1~10인 수산화 제4급 알킬 암모늄의 용액인 것이 바람직하고, 탄소수 1~5인 수산화 제4급 알킬 암모늄의 용액인 것이 보다 바람직하다. 구체적인 수산화 제4급 알킬 암모늄을 예시하면, 수산화 테트라메틸암모늄, 수산화 테트라에틸암모늄, 수산화 테트라부틸암모늄 등이다. 이들의 수산화 제4급 알킬 암모늄은 1종 단독으로 이용해도 되며, 2종 이상을 조합시켜서 이용해도 된다. 또한, 수산화 제4급 알킬 암모늄에 포함되는 4개의 알킬기의 탄소수는 동일해도 되고, 달라도 된다.

[0068] 수산화 제4급 알킬 암모늄 용액과 염소 가스를 반응시켜 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액을 제조하는 공정에 있어서, 반응 용기내에서 발생하는 상기 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액을 포함하는 용액의 pH가 저하된다. 후술하는 여과 조작의 조건이나, 수산화 제4급 알킬 암모늄의 용해성을 고려하면, 본 실시 형태에서는, 원료가 되는 수산화 제4급 알킬 암모늄 용액의 pH의 하한은 10.5 이상이며, 바람직하게는 11.0 이상, 더 바람직하게는 11.5 이상, 특히 바람직하게는 12.0을 초과한다. 수산화 제4급 알킬 암모늄 용액의 pH의 상한은 상기 수산화 제4급 알킬 암모늄의 농도에 의해 결정된다.

[0069] 또한, 본 실시 형태에서 사용하는 수산화 제4급 알킬 암모늄 용액은 금속, 구체적으로는 나트륨, 칼륨, 알루미늄, 마그네슘, 철, 니켈, 구리, 은, 카드뮴 및 납의 함유량이 각각 0.01ppb 이상 20ppb 이하인 것이 바람직하다. 또한, 당연히 사용하는 수산화 제4급 알킬 암모늄 용액에 포함되는 금속 함량은 0.01ppb 미만 이어도 되지만, 이러한 수산화 제4급 알킬 암모늄 용액을 입수하는 것 자체가 어렵다.

[0070] 따라서, 상기 금속 함량이 상기 범위를 만족하는 수산화 제4급 알킬 암모늄 용액을 사용하는 것으로 그 자체의 입수가 용이하게 되며, 또한 상기 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액의 제조 중 및 제조 후의 여과 조작에 의해 상기금속 불순물의 제거·저감이 용이하게 된다. 여과 조작에 의해 금속 불순물을 제거·저감할 수 있는 이유는 분명하지 않지만, 어느 정도 양의 금속 불순물이 존재함으로써, 여과에 의한 제거가 어려운 콜로이드 형태가 아닌, 어느 정도의 크기를 갖는 불순물 입자가 생성되어, 여과에 의한 제거가 가능하게 되기 때문이라고 생각된다. 따라서, 본 실시 형태에서 사용하는 수산화 제4급 알킬 암모늄 용액은 pH가 떨어짐으로써 금속 불순물의 고체물을 여과 조작으로 제거·저감할 수 있기 때문에, 초고순도의 수산화 제4급 알킬 암모늄 용액이 아니더라도 적합하게 사용할 수 있다. 이 효과를 더욱 높이고, 특히 알칼리성에서 이온이 되는 불순물을 더욱 제거·저감하기 위해서는, 수산화 제4급 알킬 암모늄 용액에 포함되는 나트륨, 칼륨, 알루미늄, 마그네슘, 철, 니켈,

구리, 은, 카드뮴 및 납의 금속 함량은 각각 0.01ppb 이상 5ppb 이하가 되는 것이 보다 바람직하고, 0.01ppb 이상 2ppb 이하인 것이 더 바람직하다.

[0071] 이상과 같은 수산화 제4급 알킬 암모늄 용액은 시판되는 것을 사용할 수 있다. 그 중에서도, 전해법 (electrolytic method) 및/또는 이온 교환 수지 등과 접촉시켜 고순도화된 반도체 소자의 포토레지스트 현상액으로 사용되고 있는 수산화 제4급 알킬 암모늄 용액을 적합하게 이용할 수 있다. 그리고, 이를 시판되는 것을 초순수와 같은 금속 불순물이 포함되지 않는 용매로 희석하여 사용할 수도 있다.

[0072] (수산화 제4급 알킬 암모늄 용액과 염소를 접촉시키는 반응 공정)

[0073] 수산화 제4급 알킬 암모늄 용액과 염소를 접촉, 반응시킴으로써, 수산화 제4급 알킬 암모늄의 수산화물 이온이 염소에 의해 생성된 차아염소산 이온으로 치환되어, 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액이 생성된다.

[0074] 본 실시 형태에 있어서, 사용하는 염소 가스는 특별히 제한되는 것은 아니며, 시판되는 것을 채용할 수 있다. 그 중에서도 반도체 재료의 예칭, 반도체재료의 원료로서 사용되는 것과 같은 고순도의 가스를 사용할 수 있다.

[0075] 고순도 가스 중에서도, 특히 수분량이 적은 것이 바람직하고, 구체적으로는 10체적ppm 이하(질량기준)의 수분량인 것을 사용하는 것이 바람직하다. 이유는 분명하지 않지만 이하와 같은 것이라고 생각된다. 예를 들면, 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액을 제조할 때, 통상 염소 가스는 배관을 경유하여 수송된다. 따라서, 물이 많이 존재하면, 염화 수소가 발생하여 배관 및 유량계 등의 금속 부재를 부식시켜, 염소 가스와 함께 부식된 금속 불순물이 계(系)내에 도입되기 쉬워진다고 생각된다. 따라서, 염소 가스에 포함되는 수분량은 10체적ppm 이하인 것을 사용하는 것이 바람직하다. 물론, 시판되는 염소 가스를 그대로 사용할 수도 있고, 반응계내에 도입되기 직전에 건조재 등을 접촉시켜 염소 가스에 포함된 수분량을 저감시킬 수도 있다. 염소 가스에 포함된 수분량의 하한은 특별히 제한되는 것이 아니지만, 공업적으로 입수 가능한 것을 생각하면, 0.1체적ppm이다.

[0076] 본 실시 형태에 있어서, 상기 염소 가스에 포함된 이산화탄소의 농도는 특별히 제한되지 않지만, 0.001체적ppm 이상 80체적ppm 이하인 것이 바람직하고, 0.005체적ppm 이상 50체적ppm 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.01체적ppm 이상 2체적ppm 이하인 것이 더 바람직하다. 염소 가스에 포함된 이산화탄소 농도가 0.001체적ppm 이상 80체적ppm 이하의 범위이면, 얻어지는 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액의 pH 변화를 억제할 수 있다. 그 결과, 상기 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액의 보존 안정성을 향상시킬 수 있다. 이러한 이산화탄소 농도의 염소 가스는 시판되는 것을 이용할 수 있다.

[0077] 또한, 본 실시 형태에 있어서, 수산화 제4급 알킬 암모늄 용액과 염소를 접촉시키는 방법은 특별히 제한되지 않으며, 공지의 방법을 채용할 수 있다. 그러나, 반응계에 이산화탄소의 혼입을 방지하기 위해서, 폐쇄계에서 반응을 수행하는 것이 바람직하다. 간단하게는 도 1에 나타내는 바와 같이, 삼구 플라스크내에 준비한 수산화 제4급 알킬 암모늄 용액에 염소를 주입하는 것으로 충분히 반응시킬 수 있으며, 보존 안정성이 뛰어난 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액을 제조할 수 있다. 또한, 상세는 후술하지만, 도 2에 나타내는 구성의 반응 장치를 이용해도 된다.

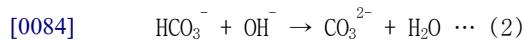
[0078] 본 실시 형태에 있어서, 염소 가스의 사용량(사용하는 염소 가스의 전량)은 특별히 제한되지 않지만, 수산화 제4급 알킬 암모늄 용액 1리터에 대하여, 0°C, 1atm 환산으로 10~31000mL인 것이 바람직하다. 이 범위에서 염소 가스를 사용함으로써, 반응계내의 급격한 pH 변화를 억제하고, 여과 조작에 의한 금속 불순물의 제거 · 저감이 용이해진다. 수산화 제4급 알킬 암모늄 용액 1리터에 대하여, 염소의 사용량을 0°C, 1atm 환산으로 31000mL을 초과하는 사용량으로 할 수도 있지만, 수산화 제4급 알킬 암모늄 용액의 pH의 저하 · 변동이 커지고, 또한 미반응의 염소 가스가 잔류하는 경향이 있다. 한편, 10mL 미만인 경우는, 충분한 차아염소산 이온을 생성할 수 없는 경향이 있다. 그 때문에, 공업적인 제조를 고려하면, 수산화 제4급 알킬 암모늄 용액 1리터에 대하여, 염소 가스의 사용량이 0°C, 1atm 환산으로 10~31000mL의 범위인 것이 바람직하다. 단, 염소 가스의 사용량은 얻어지는 용액의 pH, 즉 얻어지는 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액의 pH에서 결정할 수도 있다.

[0079] 또한, 염소 가스를 아래의 속도로 반응계내에 공급하는 것이 바람직하다. 염소 가스의 공급 유량(속도)은 급격한 pH의 저하를 발생시키지 않는 및 반응에 관여하지 않는 염소 가스를 저감한다는 점에서, 수산화 제4급 알킬 암모늄 용액, 1리터에 대하여, 0°C, 1atm 환산으로  $0.0034\text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{sec}$  이상  $16.9\text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{sec}$  이하가 바람직하다. 이 범위를 만족함으로써 반응성이 충분하며, 급격한 pH의 저하 · 변동이 없고, 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액을 제조할 수 있다. 이 효과를 더 발휘하기 위해서는, 염소 가스의 반응계내에의 공급량은  $0.017\text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{sec}$  이상  $5.1\text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{sec}$  이하가 보다 바람직하고,  $0.034\text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{sec}$  이상  $1.7\text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{sec}$  이하가 더 바람직하다.

[0080] (반응 공정에서의 기상부)

[0081] 반응 공정에서의 기상부의 이산화탄소 농도가 100체적ppm 이하인 것이 본 실시 형태의 가장 큰 특징이다. 본 실시 형태에 있어서, 기상부란, 반응 공정에서 수산화 제4급 알킬 암모늄 용액과 접촉하는 기체로 접유되는 부분으로, 예를 들면 도 1에 나타내는 제조 방법이라면, 삼구 플라스크(11)내의 기체가 차지하는 부분(상부공간)이다.

[0082] 본 실시 형태에 있어서, 기상부중의 이산화탄소 농도의 상한은 100체적ppm이다. 100체적ppm을 초과하는 이산화탄소 농도의 경우는, 반응 공정시에 식(1), (2)의 반응에 의해 탄산 이온, 중탄산 이온이 발생하고, 그것에 따라 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액의 pH가 저하되어 버린다.



[0085] 상기의 화학 반응에 의해 pH가 저하되면, 얻어지는 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액의 보존중에 차아염소산 이온이 분해되어 보존 안정성이 악화될 것으로 추측하고 있다.

[0086] 또한, 본 실시 형태에 있어서, 기상부중의 이산화탄소 농도가 0.001~100체적ppm, 바람직하게는 0.01~80체적ppm 이면, 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액의 pH를 충분히 제어하는 것이 가능하며, 보존 안정성이 뛰어난 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액을 제조할 수 있다.

[0087] (반응 공정의 pH)

[0088] 본 실시 형태의 반응 공정에서의 액상부(液相部)의 pH 범위는 10.5 이상이다. 상한은 특별히 한정되지 않지만, 반응중의 pH가 과도하게 높으면, 반응 종료 후에 동일한 pH에서 장기간 보존하면, 차아염소산 이온이 분해되어 유효 염소 농도가 저하될 수 있다. 따라서, 반응 공정에서의 액상부의 pH는 14 미만인 것이 바람직하고, 13.9 미만이 보다 바람직하고, 11 이상 13.8 미만이 더 바람직하다. pH가 상기 범위이면 얻어지는 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액의 보존 중에 차아염소산 이온의 분해가 억제되어 보존 안정성이 향상된다. 또한, 반응시의 pH가 높은 경우에도, 후술하는 바와 같이 보존 시의 pH를 특정 범위로 제어함으로써 보존 안정성은 향상된다. 한편, 반응 공정의 pH가 너무 낮으면 식(3)에 나타내는 화학 반응 때문에 보존 안정성이 저하된다.



[0090] (반응 공정의 반응 온도)

[0091] 본 실시 형태의 반응 공정에서의 수산화 제4급 알킬 암모늄 용액의 반응 온도의 범위는 -35°C 이상 15°C 이하가 바람직하고, -15°C 이상 15°C 이하가 보다 바람직하고, 0°C 이상 15°C 이하가 더 바람직하다. 반응 온도가 상기 범위이면 수산화 제4급 알킬 암모늄 용액과 염소가 충분히 반응하여 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액을 높은 생성 효율로 얻을 수 있다.

[0092] 또한, 반응 온도가 -35°C 미만인 경우, 수산화 제4급 알킬 암모늄 용액의 응고가 시작되어 염소와의 반응이 충분하지 않게 되어 버린다. 한편, 반응 온도가 15°C를 초과하는 경우는 수산화 제4급 알킬 암모늄 용액 중에 생성된 차아염소산 이온이 열에 의해 분해된다. 특히 반응 시의 pH가 13.8 이상에서는, 반응 온도가 높아지면 차아염소산 이온의 분해가 현저하게 된다. 차아염소산 제4급 알킬 암모늄의 생성 효율은 원료로 공급한 염소 분자의 몰수에 대한, 생성된 차아염소산 이온의 몰수의 비율로 평가할 수 있다.

[0093] 이상과 같이, 본 실시 형태의 제조 방법에 의하면, 보존 안정성이 뛰어난 예를 들면, 제조 후 10일 경과해도 세정, 제거력을 충분히 유지할 수 있는 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액을 제조할 수 있다.

[0094] 이 점에서 명확한 바와 같이, 본 실시 형태의 제조 방법으로 얻어진 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액은 보존 안정성이 뛰어나며, 반도체 소자의 제조 공정에서 적합하게 사용할 수 있다.

[0095] <제2 실시 형태: 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액의 제조 방법>

[0096] 제2 실시 형태는 수산화 제4급 알킬 암모늄 용액과 염소 가스를 반응 용기 내에서 접촉시키는 반응 공정을 포함하는 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액을 제조하는 방법에 관하여, 상기 반응 용기 내의 상기 수산화 제4급 알킬 암모늄 용액이 접촉하는 면이 유기 고분자 재료로 이루어지는 것을 특징으로 하고 있다. 이하, 순서에 따

라 설명한다.

[0097] (수산화 제4급 알킬 암모늄 용액 및 염소 가스)

[0098] 수산화 제4급 알킬 암모늄 용액 및 염소 가스로서는 상기 제1 실시 형태에서 설명한 것과 동일한 것을 사용할 수 있다.

[0099] (반응조건 반응 용기의 내면에 사용하는 유기 고분자 재료)

[0100] 본 실시 형태에 있어서는, 반응 용기 내에서 상기 수산화 제4급 알킬 암모늄 용액과 상기 염소 가스를 접촉시켜, 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액을 제조한다. 이 때, 먼저 반응 용기 내에 소정량의 상기 수산화 제4급 알킬 암모늄 용액을 도입해 두고, 다음에 염소 가스를 상기 수산화 제4급 알킬 암모늄 용액과 접촉하도록 도입하면 된다.

[0101] 그리고, 본 실시 형태에 있어서는, 반응 용기 내의 수산화 제4급 알킬 암모늄 용액이 접촉하는 면(이하, "반응 용기의 내면"이라고 하는 경우도 있음)을 유기 고분자 재료로 형성한다. 본 발명자 등의 검토에 의하면, 반응 용기로서 범용의 봉규산 유리제(이하, 유리제)의 반응 용기를 사용하면, 원료로 사용하는 수산화 제4급 알킬 암모늄 용액이 상기 유리제에 포함되는 금속 성분, 예를 들면 나트륨, 칼륨 및 알루미늄을 용해한다. 이것은 원료로 사용하는 수산화 제4급 알킬 암모늄 용액이 알칼리성을 나타내는 것에 기인하는 것으로 생각된다. 그 때문에, 반응 용기의 내면을 유기 고분자 재료로 형성함으로써, 상기 금속을 포함하는 불순물(금속 불순물)의 혼입을 저감할 수 있다.

[0102] 본 실시 형태에 있어서는, 용매에 유기 용매를 사용하는 경우에는 반응 장치를 방폭(explosion proof) 구조로 하는 것이 바람직하다. 따라서, 간단한 장치 구성으로 하기 위해서는, 수산화 제4급 알킬 암모늄 용액은 물을 용매로 하는 것이 바람직하다.

[0103] 본 실시 형태에 있어서, 사용하는 유기 고분자 재료로서는 염화 비닐계 수지(연질·경질 염화 비닐 수지), 나일론계 수지, 실리콘계 수지, 폴리울레핀계 수지(폴리에틸렌, 폴리프로필렌), 불소계 수지 등을 사용할 수 있다. 그 중에서도, 성형의 용이성, 내용제성, 불순물의 용출이 적은 점 등을 고려하면 불소계 수지를 들 수 있다.

[0104] 상기 불소 수지로는 불소 원자를 함유하는 수지(폴리미)이면 특별히 제한되지 않고, 공자의 불소 수지를 이용할 수 있다. 예를 들면, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리클로로트리플루오르에틸렌, 폴리불화비닐리덴, 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌 공중합체, 테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로 알킬 비닐 에테르 공중합체, 테트라플루오로에틸렌-에틸렌 공중합체, 클로로트리플루오로에틸렌-에틸렌 공중합체 및 퍼플루오로(부테닐 비닐에 테르)의 고리화 중합체 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 반응 용기 자체의 입수 용이성, 생산성 등을 고려하면, 테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로 알킬 비닐 에테르 공중합체를 사용하는 것이 바람직하다.

[0105] 본 실시 형태에 있어서, 반응 용기의 내면을 유기 고분자 재료로 형성하는 방법으로는 반응 용기 전체를 유기 고분자 재료로 형성하는 방법, 유리제·스테인리스제의 반응 용기의 내면만을 유기 고분자 재료로 덮는 방법 등을 들 수 있다.

[0106] 또한, 유기 고분자 재료에서 금속 성분이 용출되는 것을 방지하기 위해 세정하고 나서 사용할 수도 있다. 구체적으로는, 고순도 질산·염산과 같은 산으로 충분히 세정하여(예를 들면, 1mol/L의 산농도의 용액에 12시간 침지시켜 세정), 초순수 등으로 더욱 세정하는 것이 바람직하다. 또한, 안정된 반응을 수행하기 위해서는, 수산화 제4급 알킬 암모늄 용액과 염소 가스를 반응시키기 전에, 상기 유기 고분자 재료로 형성된 반응 용기의 내면을 상기 방법으로 세정하는 것이 바람직하다.

[0107] 본 실시 형태에 있어서, 반응 용기 내의 수산화 제4급 알킬 암모늄 용액이 접촉하는 면을 유기 고분자 재료로 형성하면, 그 외의 부분은 유리라도, 스테인리스강(stainless steel)이라도, 부동태화(passivation) 처리된 스테인리스강이라도 된다. 단, 영향은 적기 때문에 필수는 아니지만, 교반봉 등도 같은 유기 고분자 재료로 형성하는 것이 바람직하다.

[0108] 본 실시 형태에 있어서는, 반응 용기 내에서 상기 수산화 제4급 알킬 암모늄 용액과 염소 가스를 접촉시키면 되지만, 교반 중의 상기 수산화 제4급 알킬 암모늄 용액에 염소 가스를 도입하는 것이 바람직하다. 그 때의 반응 온도의 범위는 특별히 제한되는 것이 아니지만, 상기 제1 실시 형태와 동일하게 하는 것이 바람직하다.

[0109] 또한, 반응계내에 이산화탄소가 존재하면, 얻어지는 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액의 pH가 저하되는 경향이 있다. 그 때문에, 안정된 제조를 고려하면, 반응계내에는 상기 제1 실시 형태와 마찬가지로, 이산화탄소가

포함되지 않도록 하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 이산화탄소량이 저감된 수산화 제4급 알킬 암모늄 용액, 염소 가스 등을 사용하는 것이 바람직하다. 그리고, 이산화탄소량이 저감된 불활성 가스 존재하(예를 들면, 질소 가스 존재하)에서 반응을 실시하는 것이 바람직하다. 이러한 조건에서 반응하여 얻어지는 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액의 pH 저하를 억제할 수 있기 때문에 보존 안정성이 향상된다.

[0110] (반응 장치)

[0111] 다음으로 본 실시 형태에 있어서, 적합하게 사용할 수 있는 반응 장치의 일례를 이용하여 설명한다. 도 2에 반응 장치(31)의 개략도를 나타낸다.

[0112] 반응 장치(31)에 있어서, 반응 용기(32)의 수산화 제4급 알킬 암모늄 용액(33)이 접하는 면(반응 용기의 내면)(34)을 상기 유기 고분자 재료로 형성한다. 그리고, 이 반응 장치(31)에는 온도를 확인할 수 있는 온도계(열전대)(35)를 마련할 수도 있다. 그리고, 반응계내를 혼합할 수 있도록 교반 모터(36), 교반봉(37), 교반 날개(38)을 구비하는 것이 바람직하다. 이를 온도계(35), 교반봉(37), 교반 날개(38)도 수산화 제4급 알킬 암모늄 용액(33)과 접하는 부분은 유기 고분자 재료로 형성되는 것이 바람직하다.

[0113] 또한, 상기 반응 장치(31)에는 염소 가스를 공급하는 염소 가스 공급관(39)을 구비하고, 상기 공급관(39)을 통하여 반응계내에 염소 가스를 도입하는 가스 도입관(40)을 경유하여 수산화 제4급 알킬 암모늄 용액(33)과 접촉하도록 하도록 하면 된다. 상기한 바와 같이, 반응계내에는 이산화탄소가 포함되지 않는 것이 바람직하기 때문에 질소 가스 공급관(41)을 마련할 수도 있다. 도 2에서는 질소 가스 공급관(41)이 도중에 염소 가스 공급관(39)과 합류하고, 가스 도입관(40)으로부터 질소 가스가 도입되는 구성으로 되어 있지만, 가스 도입관(40)은 염소 가스 도입관/질소 가스 도입관의 각각에 분별되어 있어도 된다. 그리고, 이 가스 도입관(40)은 수산화 제4급 알킬 암모늄 용액(33)과 접하기 때문에 상기 유기 고분자 재료로 형성되는 것이 바람직하다.

[0114] 또한, 하기에 상술하지만, 본 실시 형태에서는 염소 가스와 수산화 제4급 알킬 암모늄 용액을 접촉시켜 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액을 제조할 때, 반응계내의 pH가 저하되고, 금속 성분을 포함하는 고체물이 석출되는 경우가 있다. 본 실시 형태에서는 이 고체물을 여과에 의해 제거·저감하기 위해서, 여과 장치를 구비할 수도 있다. 이 여과 장치는 반응액 이송관(42), 펌프(43), 여과 필터(44), 반응액 반송관(45)을 구비한다. 이를 여과 장치에서의 각 부재는 차아염소산 제4급 알킬 암모늄을 포함하는 반응 용액과 접촉하기 때문에, 상기 유기 고분자 재료로 형성되는 것이 바람직하다.

[0115] 펌프(43)는 캐미컬 다이어프램 펌프, 튜브 펌프, 마그네트 펌프 등을 이용할 수 있다. 그 중에서도, 금속 성분에 의한 오염 방지를 위해, 접액부가 상기 불소 수지로 이루어지는 펌프를 사용하는 것이 바람직하고, 그 중에서도 입수의 용이성을 고려하면, 마그네트 펌프를 사용하는 것이 바람직하다.

[0116] 또한, 여과 필터(44)는 하기에 상술하는 재질, 형태의 것을 사용하는 것이 바람직하다. 도 2에서는 1개의 여과 필터(44)를 마련한 예를 나타냈지만, 복수의 여과 필터(44)를 그 사용 목적(제거를 목적으로 하는 불순물)에 따라서 직렬 및/또는 병렬로 배치할 수도 있다.

[0117] 이상과 같은 여과 장치를 마련함으로써, 반응 도중에 여과 조작을 수행할 수도 있다. 또한, 염소 가스의 공급을 멈추고, 반응 후에 펌프(43)에 의해, 차아염소산 제4급 알킬 암모늄을 포함하는 용액을 순환시켜, 여과 필터(44)에 의해, 포함되는 금속 성분을 포함하는 고체물을 제거·저감할 수도 있다. 또한, 도 2에는, 반응 장치와 여과 장치가 일체로 된 구성을 나타냈지만, 반응 후에 여과를 수행하는 것이라면, 반응 장치와 여과 장치는 별도로 설치해도 된다.

[0118] 또한, 공급된 미반응의 염소 가스를 빼기 위한 염소 가스 배출관(46), 염소 가스 트랩(47)을 마련할 수도 있다. 염소 가스 트랩(47)에는 예를 들면 5질량% 정도의 수산화 나트륨 수용액을 넣어두면 좋다.

[0119] 또한, 반응 용기(32)의 주위에는 반응 온도를 제어하기 위한 반응욕(反應浴)(48)을 마련할 수도 있다.

[0120] 그리고, 온도계(35), 교반봉(37), 가스 도입관(40), 반응액 이송관(42), 반응액 반송관(45) 및 염소 가스 배출관(46)은 하프조인트(49) 등에 의해, 반응 용기(32)와 접속할 수 있다.

[0121] 이러한 반응 장치(31)를 사용함으로써, 본 실시 형태의 방법을 용이하게 수행할 수 있으며, 순도가 높은 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액을 제조할 수 있다.

[0122] <여과 공정>

[0123] 수산화 제4급 알킬 암모늄 용액과 염소 가스가 접촉하여 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액을 생성하면 반응계

내의 용액의 pH가 저하된다. 그 때, 금속 불순물을 포함하는 고체물이 석출되는 경우가 있으며, 그것을 제거·저감하기 위해 바람직한 실시 형태는 여과하는 공정을 포함하는 것이 바람직하다. 즉, 제1 실시 형태 및 제2 실시 형태의 반응 도중, 또는 소정의 농도까지 염소 가스를 공급하여 얻어지는 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액을 여과하는 것이 바람직하다. 또한, 여과 공정은 후술하는 보존 공정 또는 희석 공정 후에 수행해도 된다.

[0124] 여과 공정에 있어서는, 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액의 pH에 따라, 여취(濾取)되는 금속 성분이 다를 수 있다.

[0125] 구체적으로는 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액의 pH가 13.5 이하로 한 경우, 바람직하게는 상기 용액의 pH가 12.5를 초과하고 13.5 이하의 경우에는, 마그네슘, 철, 카드뮴 등의 수산화물, 니켈, 은의 산화물이 고체화되기 때문에 여과 조작을 함으로써 이들 불순물도 제거·저감할 수 있다.

[0126] 또한, 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액의 pH가 12.5 이하로 한 경우, 바람직하게는 상기 용액의 pH가 9.0 이상 12.5 이하의 경우에는, 상기 불순물 이외에 구리, 납의 산화물이 고체화되기 때문에 여과 조작을 함으로써 이들 불순물도 제거·저감할 수 있다. 또한, 용액의 pH는 온도에 의존하여 변동할 수 있다. 상기의 pH는 25°C에서의 값을 기준으로 한다. 실제로 여과 공정을 실시할 때의 액온은 25°C에 한정되지 않지만, 바람직하게는 20~28°C, 더 바람직하게는 23°C~25°C에서 실시한다.

[0127] 이러한 금속 불순물의 고체물은 원료로 하는 수산화 제4급 알킬 암모늄 용액 및 염소 가스의 순도를 높여도 생성된다. 특히, 반응 용기의 내면을 유기 고분자 재료로 형성한 경우에도, 상기 고체물이 생성되는 경우가 있다. 이러한 원인은 분명하지 않지만, 염소 가스라는 부식성이 높은 가스를 사용하고 있기 때문에, 반응 장치내의 어디에선가 금속 불순물이 반응계내에 포함되기 때문이라고 추정하고 있다.

[0128] 여과 조작은 제거·저감을 목적으로 하는 금속류가 고체화되는 pH에서 실시하면 된다. 그 때문에, 1회만의 실시 이어도 되고, 각 pH에서 복수회 실시할 수도 있다. 그 때, 각 pH에서 공경(孔徑)이 다른 여과 필터를 복수 준비하고, 공경이 큰 여과 필터부터 순서대로 여과함으로써 보다 여과 효율이 향상된다. 구체적으로는 1단계째에 조대입자를, 2단계째에서 미립자를 제거하는 것으로 실시 가능하다. 또한, 금속 성분을 포함하는 고체물, 예를 들면 단순한 금속의 불순물, 금속 산화물, 금속 수산화물 및/또는 콜로이드 상태인 것 중, 1 $\mu\text{m}$  이상 100 $\mu\text{m}$  이하의 입자인 것을, 이하, "조대입자"로 하는 경우가 있다. 한편, 0.01 $\mu\text{m}$  이상 1 $\mu\text{m}$  미만의 입자인 것을, 이하, "미립자"로 하는 경우가 있다. 또한, 고체물의 입경은 레이저 회절에 의한 원상당 직경(equivalent circle diameter)을 말한다.

[0129] 상기 여과 조작은 특별히 제한되는 것이 아니며, 공지의 여과 장치, 여과 필터를 사용하여 실시할 수 있다. 단, 불필요한 금속 성분을 증가시키지 않기 위해서는, 여과 장치에서 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액이 접촉할 가능성이 있는 면은 유기 고분자 재료로 형성되는 것이 바람직하다. 이 유기 고분자는 상기에 예시한 것과 동일한 것을 사용할 수 있다.

[0130] 구체적인 여과 필터로서 유기 고분자 재료 또는 무기 재료로 이루어지는 여과 필터를 사용하는 것이 바람직하다. 예를 들면, 폴리올레핀제(폴리프로필렌제, 폴리에틸렌제, 초고분자량 폴리에틸렌제), 폴리솔폰제, 아세트산 셀룰로오스제, 폴리이미드제, 폴리스티렌, 상기 불소계 수지 및/또는 석영 섬유제로 이루어지는 여과 필터를 들 수 있다. 또한, 여과 필터는 정(正)에 대전하고 있는 막과 부(負)에 대전하고 있는 막을 조합시켜 사용하는 것이 바람직하다. 그 이유는 많은 금속 산화물이나 금속 수산화물이 알칼리성 분위기하에서 부(負)에 대전하고 있으며, 정전흡착에 의해 정(正)에 대전한 여과 필터에 의해 효과적으로 금속 성분을 제거하는 것이 가능해지기 때문이다. 또한 일부의 금속 성분은 카치온의 상태로 존재하고 있고 정(正)에 대전하고 있다. 이 때문에, 부(負)에 대전하고 있는 여과 필터에는 정전흡착에 의해 효과적으로 이온화된 금속 성분을 제거하는 것이 가능해진다.

[0131] 여과 필터의 공경은 특별히 제한되는 것은 아니지만, 조대입자의 제거에는 공경이 1 $\mu\text{m}$  이상의 여과 필터 또는 정밀 여과 필터를 사용할 수 있다. 한편, 미립자의 제거에는 공경이 0.01 $\mu\text{m}$  이상 1 $\mu\text{m}$  미만의 정밀 여과 필터, 한외여과(ultrafiltration) 필터 또는 나노여과(nanofiltration)막을 사용할 수 있다.

[0132] 이상과 같은 여과 필터는 시판되는 것을 사용할 수 있다. 구체적으로는 Nihon Entegris사 제조의 폴리테트라플루오로에틸렌제 "Fluorogard ATX 필터(공경 0.05 $\mu\text{m}$ )", "QuickChange ATE 필터(공경 0.03 $\mu\text{m}$ )", "트렌트 ATE 필터(공경 0.02 $\mu\text{m}$ )", "FluoroLine P-1500(공경 0.05 $\mu\text{m}$ , 0.1 $\mu\text{m}$ )"을 사용할 수 있다.

[0133] 이상의 여과 조작은 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액의 pH를 그 용도에 적합한 범위로 조정하기 전에 실시할 수 있다. 이 경우, 일단 여과 조작을 수행한 후, 다시 염소 가스와 혼합하여 목적으로 하는 pH의 차아염소산 제

4급 알킬 암모늄 용액으로 할 수 있다. 또한, 물, 염화수소 등의 산, 및/또는 수산화 제4급 테트라메틸암모늄 수용액 등의 알칼리를 혼합하여 목적으로 하는 pH의 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액으로 할 수도 있다. 한편, 제조된 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액의 pH가 세정액으로서 적합한 pH인 경우에는, 상기 용액을 여과하여 그대로 반도체 소자를 제조할 때 사용하는 세정액으로 하면 된다.

[0134] 이러한 여과 조작을 수행하는 것으로, 특히 마그네슘, 철, 니켈, 구리, 은, 카드뮴 및 납 등의 금속 성분을 저감할 수 있다.

[0135] <보존 공정>

[0136] 제1 및 제2 실시 형태에 있어서 반응 공정 후, 또는 상기 여과 공정 후의 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액은 그대로 세정액 등의 소정 용도로 사용할 수 있지만, 일반적으로는 보존 공정(저장, 수송 포함) 후에 사용된다. 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액은 단체(simple substance)로는 보존 안정성이 나쁘고, 안정화제의 첨가가 필요했다. 그러나, 안정화제는 유기물 잔류물의 원인이 될 수 있어 개선이 요청되고 있었지만, 이하에 설명하는 보존 공정을 거치는 것으로, 보존 안정성이 보다 향상된 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액의 공급이 가능하게 된다.

[0137] 본 발명의 바람직한 실시 형태에 따른 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액의 제조 방법은 상기 반응 공정 후, 반응액을 보존하는 보존 공정을 포함하고, 상기 보존 공정에서 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액의 25°C에서 pH가 12.0 이상, 14.0 미만이 되도록 조정한다. 또한, 반응 공정 후에 여과 공정을 수행하고, 그 후에 보존 공정을 수행해도 된다.

[0138] 보존 대상인 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액의 농도는 특별히 제한되지 않지만, 공업적인 제조를 고려하면 소정의 pH에서의 차아염소산 이온이 0.001~20질량%, 제4급 알킬암모늄 이온이 0.001~50질량% 포함되어 있는 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액인 것이 바람직하다. 또한, "소정의 pH"란 보존 공정에서의 pH로서 선택된 12.0 이상, 14.0 미만의 어느 것인가의 pH를 말한다.

[0139] 그 외에 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액에는 그 용도에 따라 원하는 각종 첨가제를 배합해도 된다. 예를 들면, 첨가제로서 금속 칼레이트화제, 치체화제, 금속 용해 촉진제, 금속 부식 억제제, 계면 활성제, 산, 알칼리 등을 첨가할 수 있다. 이들의 첨가제를 참가함으로써 반도체 웨이퍼 처리시에 금속 용해의 촉진 또는 억제, 표면 거칠기(roughness)의 개선, 처리 속도의 향상, 파티클 부착의 저감 등을 기대할 수 있기 때문에, 이들 첨가제를 포함하는 세정액은 반도체 웨이퍼 처리에 적합하게 이용할 수 있다.

[0140] 바람직한 실시 형태에 따른 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액의 보존 방법은 한정된 pH 범위에서 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액을 보존한다. 보존 방법에 대해 이하에 상세하게 기재한다.

[0141] 여기서 "보존"이란, 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액이 25°C에서의 pH를 12 이상 14 미만의 상태로 보존을 시작하고 나서, 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액의 농도 및/또는 pH를 조정할 때 까지를 의미한다. 또한, pH를 조정한 후 용액의 pH가 12 이상 14 미만인 경우, 상기 용액을 더 보존하면 그 역시 본 발명의 보존에 해당된다. 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액의 pH가 처음부터 12 이상 14 미만이라면 그대로 보존하면 되고, pH가 12 미만 또는 14 이상인 경우에는 pH를 12 이상 14 미만의 범위로 조정한 후 보존하면 된다.

[0142] 또한, 용액의 pH는 온도에 의존해서 변동할 수 있다. 상기의 pH는 25°C에서의 값을 기준으로 한다. 실제로 용액을 보존할 때 액온은 25°C로 한정되지 않는다. 따라서, 보존시의 조건은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 일반적인 보존 조건, 즉, -25~50°C에서 공기의 용기, 캐尼斯터캔이나 수지제의 보존 용기에 보존하는 것이 바람직하고, -20~40°C에서 차광할 수 있는 보존 용기, 캐尼斯터캔 등의 수송 용기나 수지제의 보존 용기에 불활성 가스를 충전하고, 어두운 곳에서 보존하는 것이 더 바람직하다. 보존하는 온도가 상기 범위를 초과하는 경우, 장기간의 보존 동안에 차아염소산 이온이 열분해에 의해 산소 분자를 형성하여 용기가 팽창되어 파손되는 것도 있다.

[0143] 바람직한 실시 형태에서는 25°C에서 pH가 12 이상 14 미만의 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액으로 보존한다. 이 pH의 범위내이면, 차아염소산 이온 농도가 저하없이 장기간 보존이 가능하다. pH가 12 미만인 경우는 차아염소산 이온의 불균화 반응이 진행되어, 차아염소산 이온이 분해되고 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액의 산화력이 저하된다. 한편, pH가 14 이상인 경우는, 카치온인 유기 이온이 분해되는 것으로 추정된다. 그 결과, 유기 이온의 큰 부피(bulky)에 의해 저해되고 있던 차아염소산 이온의 불균화 반응이 다시 진행되어, 차아염소산 이온이 분해되는 것으로 추정된다. 25°C에서의 pH가 12 이상 13.9 미만의 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액으로서 보존하는 것이 바람직하고, 25°C에서의 pH가 12 이상 13.8 미만으로 보존하는 것이 보다 바람직하다.

[0144] 상기의 보존 방법에 의해, 보존 안정성이 향상되는 이유는 분명하지 않지만, 본 발명자는 다음과 같이 추정하고 있다. 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액중에는 차아염소산 제4급 알킬 암모늄은 그 일부가 차아염소산 이온과 유기 이온으로 분해하고 있지만, 대부분은 차아염소산 이온과 유기 이온이 이온 결합하고 있어, 유기 이온의 입체적인 큰 부피가 차아염소산 이온의 불균화 반응을 억제하고 있다고 추측하고 있다. 이 때문에, 유기 이온이 입체적인 큰 부피가 크게 될수록 불균화 반응을 억제하고, 보존 안정성이 향상되는 것으로 생각된다. 유기 이온은 부피가 큰 제4급알킬암모늄 이온, 예를 들면, 테트라메틸암모늄 이온이면 충분히 불균화 반응을 억제할 수 있다.

[0145] 본 발명의 보존 방법에 의하면, 보존 기간이 30일에도, 바람직하게는 60일에도, 더 바람직하게는 90일에도 보존 중의 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액의 산화력을 거의 변화하지 않는다. 따라서, 보존 후, 사용하는 조건에 따라, 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액을 희석만으로 다양한 용도로 사용할 수 있다. 보존 기간이 장기간이 될수록, 생산성 향상의 효과를 기대할 수 있다.

[0146] (희석 공정)

[0147] 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액은 그 용도에 따라서 적절하게 희석하여 이용할 수 있다. 희석 공정에서는 상기 보존 공정을 거쳐 pH12 이상에서 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액을 보존한 후, 상기 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액을 pH가 12 미만의 용액으로 희석하고, pH를 8.0 이상 12.0 미만으로 조정한다.

[0148] 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액의 희석 방법은 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액에 포함되는 수소 이온 농도를 상대적으로 상승시킬 수 있으면 좋고, 물로 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액을 희석해도 좋고, 산을 포함하는 용액으로 희석해도 좋고, 보존시의 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액의 pH보다 낮은 pH의 용액으로 희석해도 좋다. 예를 들면, 본 발명의 보존 방법으로 보존된 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액보다 낮은 pH의 용액의 예로서, 알칼리성의 용액, 예를 들면 pH12 미만의 수산화 제4급 알킬 암모늄 용액을 들 수 있다.

[0149] 또한, 상기 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액을 희석하기 위해서 첨가되는 용액에 차아염소산 제4급 알킬 암모늄이 포함되어도 좋고, 포함되어 않아도 좋다. 예를 들면, 차아염소산 제4급 알킬 암모늄을 포함하는 용액으로 희석하는 경우에는 pH를 조정할 뿐만 아니라, 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액 농도를 임의로 조정할 수 있다.

[0150] 또한, 본 발명에 있어서, 상기 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액을 희석하기 위해서 첨가되는 용액은 pH가 0 보다 크고 7 이하인 용액으로 희석하는 것이 바람직하다. 산성 용액을 사용함으로써 pH 조정에 따른 차아염소산 제4급 알킬 암모늄의 농도 저하를 적게 할 수 있다. pH가 0보다 크고 7 이하인 용액의 구체예로서, 예를 들면 무기산이라면 염산, 질산, 황산, 인산, 봉산, 불화수소산, 브롬산, 염소산, 과염소산, 요오드산, 과요오드산, 탄산 등을 들 수 있고, 유기산이라면 포름산, 아세트산, 빙초산, 프로피온산, 구연산, 옥살산, 말산(malic acid), 젖산, 안식향산 등을 들 수 있다.

[0151] 그 외에, 희석하기 위해 사용하는 용액의 불순물 농도가 높은 경우, 얻어진 희석액의 용도가 한정되기 때문에, 희석하기 위해 사용하는 용액의 불순물이 적은 것이 바람직하다. 예를 들면, 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액을 반도체 웨이퍼의 처리액으로 사용하는 경우, 고순도인 것이 요구되기 때문에 고순도의 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액에 대하여, 공업적으로 용이하게 고순도화가 가능한 염산, 황산 등으로 희석하는 것이 바람직하다.

[0152] 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액의 희석 방법으로는 특별히 제한되지 않으며 공지의 방법으로 희석하면 된다. 예를 들면, 용기의 2개의 공급구에서 각각 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액과 희석하기 위해 사용하는 용액을 공급하고, 프로펠라나 희전자를 이용하여 교반을 수행하여 혼합하는 방법을 이용해도 되고, 펌프를 이용하여 액을 순환하여 혼합하는 방법 등을 채용해도 된다. 또한, 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액이 보존된 용기에 희석하기 위해 사용하는 용액을 공급하여 희석해도 된다.

[0153] 다른 희석 방법으로는, 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액 함유 조성물을 사용하는 장소에서, 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액과 희석하기 위해 사용하는 용액을 혼합함으로써 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액을 희석할 수도 있다. 예를 들면, 2개의 노즐에서 각각 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액과 희석하기 위해 사용하는 용액을 사용 지점에 공급하면, 사용 지점에서 희석을 수행할 수 있다. 이 방법은 반도체 웨이퍼를 처리할 때에 특히 효과적이다.

[0154] 그 외에, 희석액을 반도체 세정용으로 사용하는 경우에는, 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액에 무기산 또는

유기산을 첨가하여 희석하는 방법을 채용할 수 있다. 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액을 공급하는 배관과 무기산 또는 유기산을 공급하는 배관을 도중에 합류시켜 혼합하는 것으로 희석하여, 얻어진 희석액을 피세정면인 반도체 웨이퍼에 공급하는 방법이 있다. 이 혼합은 압력을 부가한 상태에서 좁은 통로를 통해 액체끼리 충돌 혼합하는 방법, 배관 중에 유리관 등의 충전물을 채워 액체의 흐름을 분류 분리, 합류시키는 것을 반복하는 수행하는 방법, 배관 중에 동력으로 흐전하는 날개를 마련하는 방법 등 공지의 방법을 채용할 수 있다.

[0155] 이상과 같이, 희석 공정을 채용함으로써, 사용시의 pH에서 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액을 보존한 경우에 비해, 산화력을 안정적으로 유지한 희석액을 이용하는 것이 가능하게 된다. 일반적으로 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액을 세정액 등으로 사용하는 경우에는, pH를 8~12정도로 희석하지만, 이 pH에서 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액을 보존하면, 차아염소산 이온 농도가 저하되어 세정성은 저하된다. 그러나, 상기 보존 공정을 거쳐 보존한 후에, 상기의 희석 공정을 거치는 것으로 차아염소산 이온 농도가 높은 희석액(세정액)이 얻어진다.

[0156] (반도체 웨이퍼의 처리 방법)

[0157] 본 발명의 처리 방법은 반도체 웨이퍼에 손상을 주지 않고, 반도체 웨이퍼에 존재하는 다양한 금속 및 그 화합물을 예칭, 세정, 제거할 수 있는 처리 방법이다. 단, 처리의 대상물이 이에 한정되는 것은 아니며, 당연히 표면에 금속류를 갖지 않는 반도체 웨이퍼의 세정에도 이용할 수 있으며, 금속의 습식 예칭 등에도 사용할 수 있다.

[0158] 본 발명의 처리 방법의 대상은 구리, 텅스텐, 탄탈, 티타늄, 코발트, 루테늄, 망간, 알루미늄, 실리콘, 실리콘 산화물 및 이들의 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는 화합물을 갖는 반도체 웨이퍼인 것이 바람직하다. 본 발명은 차아염소산 이온의 강력한 산화 작용을 효율적으로 발휘할 수 있기 때문에, 상기의 금속 중에서도 쉽게 산화되지 않는 귀금속류의 처리에 적합하게 사용할 수 있다. 따라서, 본 발명의 처리 방법은 귀금속류, 특히 루테늄을 세정, 제거하는 경우 적합하게 사용할 수 있다. 예를 들면, 루테늄을 세정, 제거하는 경우라면 공지의 세정 방법을 채용하면 된다.

[0159] 이상과 같이, 본 발명의 보존 방법에 의하면 제조 후 30일 경과해도, 세정, 제거력을 충분히 유지할 수 있는 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액을 제공할 수 있다. 이와 같이 보존 안정성이 뛰어난 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액을 제공함으로써, 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액의 운반이나 보존에 관련된 비용을 저감할 수 있어 공업적으로 매우 중요하다.

[0160] <차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액>

[0161] 제2 실시 형태의 제조 방법, 더욱 여과 공정을 거치는 것으로, 금속 성분의 함유량이 저감된 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액을 제조할 수 있다. 또한, 당연히 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액의 용매는 원료인 수산화 제4급 알킬 암모늄 용액의 용매와 동일하지만, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서 다른 용매를 첨가할 수도 있다. 단, 조작성, 취급 용이성, 범용성 등을 고려하면 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액의 용매는 물인 것이 바람직하다.

[0162] 제2 실시 형태의 제조 방법, 더욱 여과 공정을 거치는 것으로 얻어지는 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액은 금속 성분, 구체적으로는 나트륨, 칼륨 및 알루미늄의 함유량을 각각 1ppb(질량기준) 미만으로 할 수 있다. 이들 금속 성분의 함유량은 실시예에 나타내는 유도 결합 플라즈마 질량 분석법에 의해 측정한 값이다.

[0163] 또한, 상기에서 설명한 여과 조작 등을 수행함으로써 얻어지는 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액은 마그네슘, 철, 니켈, 구리, 은, 카드뮴 및 납의 함유량을 각각 1ppb(질량기준) 미만으로 할 수 있다. 이들 금속 성분의 함유량도 실시예에 나타내는 유도 결합 플라즈마 질량 분석법에 의해 측정한 값이다.

[0164] 따라서, 가장 바람직하게는 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액은 나트륨, 칼륨, 알루미늄, 마그네슘, 철, 니켈, 구리, 은, 카드뮴 및 납의 함유량이 각각 1ppb 미만인 것이 바람직하다. 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액 중에서 금속 성분의 형태는 특별히 한정은 되지 않으며, 금속 원자 또는 이온으로서 포함되어 있어도 되며, 또한 산화물이나 수산화물과 같은 미립자, 치자 등의 형태라도 된다.

[0165] 또한, 얻어지는 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액의 pH는 특별히 제한되는 것이 아니며, 사용하는 용도에 따라 적절하게 결정하면 된다. 예를 들면, pH가 12.5를 초과하는 경우에는, 포토레지스트 제거제(현상액)로 사용할 수도 있고, 반도체 소자를 형성할 때의 귀금속층의 평탄화에 사용할 수도 있다.

[0166] 그 중에서도, pH를 9.0 이상 12.5 이하로 함으로써, 얻어지는 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액은 귀금속류의

예청 처리에 사용할 수도 있다. 이 경우, 높은 pH의 수산화 제4급 알킬 암모늄 용액에 염소 가스를 공급하면서, pH를 9.0 이상 12.5 이하로 할 수 있기 때문에 제조도 용이하다. 또한 제조 중 또는 제조 후에 여과 조작을 수행함으로써, 보다 금속 성분의 함유량을 저감하는 것도 가능하게 된다.

[0167] 또한, 본 발명에서 얻어지는 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액에는 일반적인 안정화제인 벤조트리아졸류, 벤조페논류, 옥사닐리드(oxanilide)류, 기타 살리실산염(salicylate)류 등 공지의 첨가제를 배합할 수도 있다. 상기 안정화제를 첨가함으로써 보존 안정성이 양호하게 된다.

[0168] 다음으로, 실시예 및 비교예를 이용하여 본 발명을 상세하게 설명하지만, 본 발명은 실시예에 한정되는 것이 아니다. 먼저, 사용한 측정 장치 및 각 성분의 제조 방법 등에 대하여 설명한다.

[0169] <pH 측정 방법>

[0170] 수산화 제4급 알킬 암모늄 용액 및 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액 30mL을 탁상형 pH 미터(LAQUA F-73, HORIBA, Ltd. 제조)를 이용하여 pH 측정했다. pH 측정은 23°C에서 안정된 후에 실시했다.

[0171] <유효 염소 농도 및 차아염소산 이온 농도의 산출 방법>

[0172] 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액을 100mL 삼각 플라스크에 처리액 0.5mL과 요오드화 칼륨(FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation 제조, 시약특급) 2g, 10질량% 아세트산 8mL, 초순수 10mL을 첨가하고 고형물이 용해될 때까지 교반하여 갈색 용액을 얻는다.

[0173] 조정한 갈색 용액은 0.02M 티오황산나트륨 용액(FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation 제조, 용량 분석 용)을 이용하여 용액의 색이 갈색에서 매우 연노란색이 될 때까지 산화 환원 적정하여, 다음에 전분 용액을 첨가하여 연보라색의 용액을 얻는다.

[0174] 이 용액에 더욱 0.02M 티오황산나트륨 용액을 계속해서 첨가하여, 무색 투명해진 점을 종점으로 유효 염소 농도를 산출했다. 또한, 얻어진 유효 염소 농도로부터 차아염소산 이온 농도를 산출했다. 예를 들면, 유효 염소 농도 1질량%이면 차아염소산 이온 농도는 0.73질량%이 된다.

[0175] <기상부의 이산화탄소 농도의 산출 방법>

[0176] 반응 용액내의 기상부의 이산화탄소 농도는 CO<sub>2</sub> 모니터(CUSTOM사 제조, CO<sub>2</sub>-M1)을 이용하여 측정했다.

[0177] <반응 효율>

[0178] 공급한 염소 분자의 몰수에 대한 생성된 차아염소산 이온의 몰수 비율(%)로부터 반응 효율을 구했다. 첨가한 염소가 전량 반응한 경우(분해가 일어나지 않은)는 반응 효율은 100%가 된다. 반응 중에 차아염소산 이온이 분해된 경우는 반응 효율이 저하된다.

[0179] <보존 안정성의 평가 방법 1>

[0180] 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액을 클러브백 내로 옮기고, 클러브백내의 이산화탄소 농도가 1ppm 이하가 된 후, PFA제 용기로 옮겨 밀폐했다. 다음에 23°C의 차광된 환경에서 10일간 보관 후, PFA제 용기내의 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액의 차아염소산 이온 농도를 측정했다. 차아염소산 이온 농도비(10일 후 농도/초기 농도)가 60% 이상 100% 이하를 양호, 60% 미만을 불량으로 했다.

[0181] <보존 안정성의 평가 방법 2>

[0182] 차아염소산 테트라메틸암모늄 용액을 클러브백 내로 옮기고, 클러브백내의 이산화탄소 농도가 1ppm 이하가 되고 나서 PFA제 용기로 옮겼다. 다음에 이산화탄소 농도가 1ppm 이하이며, 23°C의 차광된 환경에서 30일간 보존 후, PFA제 용기내의 차아염소산 테트라메틸암모늄 용액중의 차아염소산 이온 농도를 측정했다. 차아염소산 잔존율(30일 경과 후의 차아염소산 이온 농도/초기 차아염소산 이온 농도)이 50% 이상을 양호로 하고, 50% 미만에서는 실용상 사용이 곤란하게 되는 문제를 발생시킬 수 있기 때문에 불량이라고 평가했다.

[0183] <루테늄의 예청 속도의 산출 방법>

[0184] 실리콘 웨이퍼상에 배치(batch)식 열산화로(爐)를 이용하여 산화막을 형성하고, 게다가 스퍼터링법을 이용하여 루테늄을 200 Å(±10%) 성막했다. 4탐침 저항 측정기(Loresta-GP, Mitsubishi Chemical Analytech 제조)에 의해 시트 저항을 측정하여 막두께로 환산했다. 구체적으로는 얻어진 차아염소산 테트라메틸암모늄 용액을 30ml 비커에 준비하고, 다음에 pH가 12 초과인 차아염소산 테트라메틸암모늄 용액에 대해서는 무기산, 유기산에서 원

하는 pH가 되도록 희석하여 측정 용액을 얻었다. 이 측정 용액에 10X20mm으로 절단한 루테늄 첨가 웨이퍼의 각 샘플편을 1분간 침지하고, 처리 전후의 막두께 변화량을 침지한 시간으로 나눈 값을 예칭 속도로서 산출하여 루테늄 예칭 속도로 평가했다. 예칭 속도는 pH가 높을수록 느려지는 것을 알고 있다. 따라서, 각 pH에서 실용상 사용이 가능한 범위를 다음과 같이 결정했다. pH 9.1의 경우는 루테늄 예칭 속도 300Å/분 이상을 양호라고 하고, 300Å/분 미만을 불량이라고 평가했다. pH 9.5의 경우는 100Å/분 이상을 양호라고 하고, 100Å/분 미만을 불량이라고 평가했다. pH 10.5의 경우는 20Å/분 이상을 양호라고 하고, 20Å/분 미만을 불량이라고 평가했다. pH 11.0의 경우는 5Å/분 이상을 양호라고 하고, 5Å/분 미만을 불량이라고 평가했다.

[0185] <차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액 중의 금속 농도 측정 방법>

[0186] 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액 중의 금속 농도 측정에는 고분해능 유도 결합 플라즈마 질량 분석을 이용했다.

[0187] 25mL의 폴리플루오로알킬에테르(PFA)제 메스플라스크(AsOne사 제조, PFA 메스플라스크)에, 초순수와 1.25mL의 고순도 질산(Kanto Chemical Co., Inc. 제조, Ultrapure-100 질산)을 첨가했다. 다음으로 피펫(AsOne사 제조, Pipetman P1000)과 불소수지제 피펫팁(AsOne사 제조, 불소수지 Pipette Tip)을 이용하여 차아염소산 제4급 알킬 암모늄 용액 0.25mL을 채취하여, PFA 메스플라스크에 첨가하여 교반했다. 다음에 초순수로 메스업하여 100배 희석한 측정 시료를 준비했다. 또한, 고분해능 유도 결합 플라즈마 질량 분석 장치(ThermoFisher Scientific사 제조, Element2)을 사용하여 검량선법으로 금속량을 정량했다. 또한, 매트릭스에 의한 감도 증감을 확인하기 위해, 측정 용액에 2ppb가 되도록 불순물을 첨가한 것도 측정했다. 또한, 측정 조건은 RF 출력이 1500W, 아르곤 가스 유량은 플라즈마 가스가 15L/분, 보조 가스가 1.0L/분, 네뷸라이저 가스가 0.7L/분이었다.

[0188] <실시예 1>

[0189] <차아염소산 테트라메틸암모늄 용액 조정>

[0190] 2L의 유리제 삼구 플라스크(코스모스비스사 제조)에 CO<sub>2</sub> 함유량이 2ppm인 25질량%의 수산화 테트라메틸암모늄(TMAH) 수용액 253g, 이온 교환수 747g를 혼합하여 CO<sub>2</sub> 함유량이 0.5ppm이며, 6.3질량%의 TMAH 수용액을 얻었다. 이 때 pH는 13.8이었다. 또한, 실험실내의 CO<sub>2</sub> 농도는 350ppm이었다.

[0191] 다음에 도 1에 나타내는 바와 같이, 삼구 플라스크(11)내에 회전자(14)(AsOne사 제조, 전장 30mm X 지름 8mm)를 넣어, 하나의 개구부에 온도계 보호관(12)(코스모스비드사 제조, 바닥밀폐형)과 열전대(13)을 투입하고, 또 하나의 개구부에 염소 가스 봄베 및 질소 가스 봄베에 접속되어, 임의로 염소 가스/질소 가스의 전환이 가능한 상태로 한 PFA제 투브(15)(FRON INDUSTRY 제조, F-8011-02)의 선단을 상기 용액 저부에 침지시키고, 나머지 하나의 개구부는 5질량%의 수산화 나트륨 수용액(17)으로 채운 가스 세정병(16)(AsOne사 제조, 가스 세정병, 모델번호 2450/500)에 접속했다. 다음에 이산화탄소 농도가 1ppm 미만의 질소 가스를 PFA제 투브에서 0.289Pa · m<sup>3</sup>/초(0°C 환산시)로 20분간 흐르게 하여 기상부의 이산화탄소를 추출했다. 이 때, 플라스크내의 기상부의 이산화탄소 농도는 1ppm 이하였다.

[0192] 그 후, 자석 교반기 (AsOne사 제조, C-MAG HS10)을 삼구 플라스크 하부에 설치하여 300rpm으로 회전 교반하고, 삼구 플라스크 외주부를 열음풀(10)로 냉각하면서, 염소 가스(Fujiox Co., Ltd. 제조, 사양(仕様) 순도 99.4%)를 0.064Pa · m<sup>3</sup>/초(0°C 환산시)로 180분간 공급하여, 차아염소산 테트라메틸암모늄 용액을 얻었다. 이 때, 반응 중의 액온은 11°C이었다.

[0193] 얻어진 용액은 유리제 삼구 플라스크에 들어간 상태로 대기와 접촉하지 않도록 글러브백내로 옮겨서 글러브백내의 이산화탄소 농도가 1ppm 이하가 된 후, 1L의 PFA제 용기로 옮겼다.

[0194] <평가>

[0195] 이산화탄소 농도가 1ppm 이하로 된 글러브백중에서 얻어진 차아염소산 테트라메틸암모늄 수용액 약액 30mL를 불소 수지 용기에 붓고, pH와 유효 염소 농도를 평가하여, pH는 13.0, 차아염소산 이온 농도는 1.59질량%이 되어 있는 것을 확인했다.

[0196] 다음에 이산화탄소 농도 1ppm 이하, 보관 온도 23°C의 환경에서 10일간 보존한 차아염소산 테트라메틸암모늄 수용액 약액 30mL를 불소 수지 용기에 붓고, pH와 유효 염소 농도를 평가했다. 이 때, pH는 13.0, 차아염소산 이온 농도는 1.59질량%가 되어 있으며, pH와 유효 염소 농도가 크게 변화되지 않는 것을 확인했다.

[0197] &lt;실시예 2~7&gt;

[0198] 실시예 2~7은 (A)TMAH 용액의 질량 농도와 (B)TMAH 용액의 pH, (C)염소의 공급량과 (D)공급 속도, (E)반응 온도, (F)기상중의 이산화탄소 농도가 표 1에 나타낸 조건이 되도록 조정한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 방법으로 차아염소산 테트라메틸암모늄 용액을 조제하여 평가를 실시했다. 또한, 실시예 7에서는 반응 중의 냉각은 실시하지 않고, 반응 온도는 25°C에서 35°C로 상승했다.

[0199] &lt;비교예 1&gt;

[0200] 2L의 유리 비커(AsOne사 제조)에 CO<sub>2</sub> 함유량이 2ppm인 25질량%의 TMAH수용액 233g, 이온 교환수 767g를 혼합하여 5.8질량%의 TMAH 수용액을 얻었다. 이 때의 pH는 13.8이었다. 다음에 도 3에 나타내는 바와 같이 유리 비커(21)내에 회전자(24)(AsOne사 제조, 전장 30mm X 지름 8mm)을 넣고, 다음에 온도계 보호관(22)(코스모스비드사 제조, 바닥밀폐형)과 열전대(23)를 투입하고, 염소 가스 봄베에 접속된 PFA 튜브(25)(FRON INDUSTRY 제조, F-8011-02)의 선단을 상기 용액 저부에 침지시켰다. 이 때, 기상부의 이산화탄소 농도는 350ppm이었다.

[0201] 그 후, 자석 교반기(AsOne사 제조, C-MAG HS10)를 유리 비커 하부에 설치하여 300rpm으로 회전시키면서, 유리 비커 외주부를 얼음물(28)로 냉각하면서 염소 가스(Fujiox Co., Ltd. 제조, 사양순도 99.4%)를 0.064Pa · m<sup>3</sup>/초(0°C 환산시)로 180분간 공급하여 차아염소산 테트라메틸암모늄 용액을 얻었다. 이 때, 반응 중의 액온은 11°C였다.

[0202] 얻어진 용액은 대기와 접촉하지 않도록 글러브백내로 옮겨서 글러브백내의 이산화탄소 농도가 1ppm 이하가 된 후, 1L의 PFA제 용기로 옮겼다.

[0203] &lt;비교예 2~3&gt;

[0204] 비교예 2~3은 (A)수산화 테트라메틸암모늄 용액의 질량 농도와 (B)수산화 테트라메틸암모늄 용액의 pH, (C)염소의 공급량과 (D)공급 속도, (E)반응 온도, (F)기상 중의 이산화탄소 농도가 표 1에 나타내는 조건이 되도록 조정한 것 이외에는, 비교예 1과 동일한 방법으로 차아염소산 테트라메틸암모늄 용액을 조제하여 평가를 실시했다.

[0205] 평가 결과를 표 2에 나타냈다. 또한, 표 중, TMAH는 수산화 테트라메틸암모늄 용액을 나타낸다.

[표 1]

	25%TMAH [g]	이온 교환수 [g]	(A)TMAH 농도 [질량%]	(B)TMAH의 pH	(C)Cl <sub>2</sub> 공급량 [mL]	(D)Cl <sub>2</sub> 유량 [Pa · m <sup>3</sup> /sec]	(E)반응온도 [°C]	(F)기상중CO <sub>2</sub> [ppm]	반응시간 [min]
실시예1	253	747	6.3	13.8	6810	0.064	11	<1	180
실시예2	233	767	5.8	13.8	6810	0.064	11	<1	180
실시예3	339	661	8.5	14.0	9478	0.089	5	<1	180
실시예4	339	661	8.5	14.0	9478	0.089	15	<1	180
실시예5	253	747	6.3	13.8	6810	0.064	11	50	180
실시예6	339	661	8.5	14.0	9478	0.089	25	<1	180
실시예7	339	661	8.5	14.0	9478	0.089	25→35 (냉각없음)	<1	180
비교예1	233	767	5.8	13.8	6810	0.064	11	350	180
비교예2	192	808	4.8	13.7	5892	0.055	11	350	180
비교예3	253	747	6.3	13.8	6810	0.064	11	350	180

[0207]

[0208]

[표 2]

	유효염소농도 [%]		차아염소산이온 농도[%]		차아염소산 이온 잔존율 [%]	반응공정전 의pH	제조직후의 pH	10일후의 pH	보존안정성 평가 1	반응효율 [%]
	제조직후	10일후	제조직후	10일후						
실시예1	2.18	2.18	1.59	1.59	100	13.8	13.0	13.0	양호	100
실시예2	2.18	2.18	1.59	1.59	100	13.8	12.0	12.0	양호	100
실시예3	3.00	3.00	2.19	2.19	100	14.0	13.0	13.0	양호	100
실시예4	3.00	3.00	2.19	2.19	100	14.0	13.0	13.0	양호	100
실시예5	2.18	2.18	1.59	1.59	100	13.8	12.5	12.5	양호	100
실시예6	2.85	2.85	2.08	2.08	100	14.0	13.0	13.0	양호	95
실시예7	1.74	1.74	1.27	1.27	100	14.0	13.0	13.0	양호	58
비교예1	2.13	1.02	1.55	0.74	48	13.8	9.2	9.0	불량	100
비교예2	1.86	1.07	1.36	0.78	58	13.7	9.4	9.2	불량	100
비교예3	2.18	2.10	1.59	1.53	96	13.8	10.5	10.5	불량	100

[0209]

&lt;실시 예 11&gt;

[0210]

&lt;차아염소산 테트라메틸암모늄 용액 조정&gt;

[0211]

도 2에 나타내는 바와 같이, 용량 2L의 폴리테트라플루오로에틸렌제의 반응 용기(AsOne사 제조, 반응용 원통형 용기 C형 2000cc)에 폴리테트라플루오로에틸렌제 하프조인트(49)(AsOne사 제조, 하프메스조인트 I형 6Φ)를 복수 접속할 수 있도록 가공한 반응 용기(32)를 준비하고, 상기 반응 용기(32)에 25질량%의 수산화 테트라메틸암모늄 수용액 253g, 초순수 747g를 혼합하여 6.3질량%의 수산화 테트라메틸암모늄 수용액을 얻었다. 이 수산화 테트라메틸암모늄 수용액에 포함되는 나트륨, 칼륨, 알루미늄, 마그네슘, 철, 니켈, 구리, 은, 카드뮴 및 납의 함유량은 각각 1ppb 미만인 것을 확인했다. 또한, 이산화탄소 농도는 5ppm(질량기준)이었다. 또한, 이 때의 pH(23°C)는 13.8이었다.

[0212]

상기 반응 용기(32)의 중심에 교반봉(37)(AsOne사 제조, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)제 교반봉 · 교반 날개부착, 전장 450mm X 지름 8mm)을 설치하고, 상부를 교반 모터(36)(Shinto Scientific Co., Ltd. 제조, three-one-motor BLh600)로 고정했다. 반응 중의 온도를 모니터링 할 수 있도록, 반응 용기(32)에 온도계(35)을 세팅했다.

[0213]

염소 가스(염소 가스 도입관(39))/질소 가스(질소 가스 공급관(41))의 전환이 가능한 상태로 한 테트라플루오로에틸렌-페플루오로알킬비닐에테르 공중합체제의 가스 도입관(40)(FRON INDUSTRY 제조, PFA 튜브)의 선단을 상기 용액 저부(수산화 테트라메틸암모늄 수용액(33))에 침지시켰다.

[0214]

또한, 하나의 하프조인트는 염소 가스 배출관(46)을 통하여, 5질량%의 수산화나트륨 수용액으로 채운 염소 가스 트랩(47)(AsOne사 제조, 가스 세정병)에 접속했다.

[0215]

또한, 하나의 하프조인트와 마그네트 펌프(43)(AsOne사 제조, 테프론(등록상표)으로 표면을 피복한 마그네트 펌프)의 입구측을 반응액 이송관(42)인 테트라플루오로에틸렌페플루오로 알킬 비닐 에테르 공중합체제 튜브(FRON INDUSTRY제, PFA튜브)에 접속하고, 다음에 출구측을 여과 필터(44)(Nihon Entegris사 제조, Fluorogard AT, 공경 0.1μm) 및 반응액 이송관(42)과 동일한 재질로 이루어진 반응액 반송관(45)으로 접속했다.

[0216]

다음에 이산화탄소 농도가 1ppm 미만의 질소 가스를 질소 가스 공급관(41), 가스 공급관(40)(테트라플루오로에틸렌페플루오로 알킬 비닐 에테르 공중합체제 튜브(FRON INDUSTRY제, PFA튜브))을 통하여  $0.29\text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{sec}$ 로 20분간 흐르게 함으로써, 반응 용기(32)내에서 기상부의 이산화탄소를 추출했다.

[0217]

그 후, 상기 교반 모터(36)을 300rpm으로 회전하고, 반응 용기(32)의 외주부를 반응욕(48)(열음물)에서 냉각하면서, 염소 가스(시판품; 사양순도 99.999% 수분량 0.5ppm(질량기준) 이하, 이산화탄소 1ppm(질량기준) 이하)을 0.064Pa ·  $\text{m}^3/\text{sec}$ 로 180분간, 공급하여 차아염소산 테트라메틸암모늄 수용액을 얻었다(염소 가스의 전사용량 6810mL.). 이 때, 반응 중의 액온은 11°C였다. 또한, 염소 가스를 공급하면서 반응할 때, 펌프(43)를 기동하고 여과 조작을 수행하면서 차아염소산 테트라메틸암모늄 수용액을 제조했다(반응 용액의 pH(23°C)가 13.5 이하가 되었을 경우에도 여과 조작을 실시했다.)

[0218]

얻어진 차아염소산 테트라메틸암모늄 수용액의 pH, 차아염소산 이온 농도를 평가하여 pH는 13.0, 차아염소산 이온 농도는 1.59질량%이었다. 다음에 차아염소산 테트라메틸암모늄 수용액 중의 금속 농도를 <차아염소산 제4급

알킬 암모늄 용액 중의 금속 원자 농도 측정 방법>에 따라 측정한 결과, 금속의 함유량은 모두 1ppb 미만이었다. 결과를 표 4에 나타낸다.

[0220] <실시예 12, 13>

[0221] 실시예 12, 13은 표 3에 나타내는 조건, 즉

[0222] (A)TMAH 수용액의 질량 농도(단, 나트륨, 칼륨, 알루미늄, 마그네슘, 철, 니켈, 구리, 은, 카드뮴 및 납의 함유량이 1ppb 미만이며, 이산화탄소는 2ppm의 것을 사용했다.)가 표 3에 나타내는 조건이 되도록 조정한 것 이외에는 실시예 11과 동일하게 하여, 차아염소산 테트라메틸암모늄 수용액을 제조하고, 그 금속 함유량을 조사했다.

[0223] 단, 실시예 12에 있어서는, 전체 염소 가스를 공급한 후, 염소 가스의 공급을 정지하고 펌프(43)를 기동하여 여과 조작을 수행했다. 실시예 13에 있어서는, 상기 여과 조작을 수행하지 않았다. 결과를 표 4에 나타냈다.

[0224] <비교예 11>

[0225] 반응 용기(32)로 1000mL의 유리제 반응 용기(SIBATA SCIENTIFIC TECHNOLOGY LTD., 1L separable 반응 용기)에 접합(摺合)시켜 사이즈 19/38mm의 유리제 측관을 가공한 것을 사용한 것 이외에는 실시예 11과 동일한 조건으로 차아염소산 테트라메틸암모늄 수용액을 제조했다. 비교예 11에 있어서는, 제조 중에 여과를 실시했다. 조건을 표 3에 나타내고, 결과를 표 4에 나타냈다.

[0226] <비교예 12>

[0227] 반응 용기(32)로 1000mL의 유리제 삼구 플라스크(AsOne사 제조, 삼구 유리 플라스크)을 사용하여, 표 3에 나타낸 조건으로 차아염소산 테트라메틸암모늄 수용액을 제조했다. 그 밖의 조건은 실시예 12를 따랐다. 또한, 실시예 12와 동일한 조건으로 여과를 실시했다. 결과를 표 4에 나타냈다.

[0228] <비교예 13>

[0229] 반응 용기(32)로 1000mL의 유리제 삼구 플라스크(AsOne사 제조, 삼구 유리 플라스크)을 사용한 것 이외에는, 표 3에 나타낸 조건으로 차아염소산 테트라메틸암모늄 수용액을 제조했다. 그 밖의 조건은 실시예 13을 따랐다. 결과를 표 4에 나타냈다.

[0230] [표 3]

	(A)TMAH 농도 [질량%]	(B)TMAH의 pH	(C)Cl2 공급량 [mL]	(D)Cl2유량 [Pa · m3/sec]	(E)반응온도 [°C]	반응 용기	여과
실시예11	6.3	13.8	6810	0.064	11	PFA	제조중
실시예12	5.8	13.8	6810	0.064	11	PFA	제조후
실시예13	5.8	13.8	6810	0.064	11	PFA	없음
비교예11	6.3	13.8	6810	0.064	11	유리	제조중
비교예12	4.8	13.7	5892	0.055	11	유리	제조후
비교예13	5.8	13.8	6810	0.064	11	유리	없음

[0232] [표 4]

	유효 염소 농도 (질량%)	차아염소산 이온농도 (질량%)	pH(제조후)	금속불순물농도 (ppb)									
				Na	K	Al	Mg	Fe	Ni	Cu	Ag	Cd	Pb
	제조직후	제조직후											
실시예11	2.18	1.59	13.0	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
실시예12	2.18	1.59	12.0	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
실시예13	2.18	1.59	12.0	<1	<1	<1	13	6	10	3	3	3	3
비교예11	2.18	1.59	13.0	210	25	49	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
비교예12	1.86	1.36	10.2	105	16	30	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
비교예13	2.18	1.59	12.0	220	24	55	20	9	11	3	3	3	3

[0234] <실시 예 14>

[0235] 실시예 11에서 얻어진 차아염소산 테트라메틸암모늄 수용액 100mL에 35.0질량%의 고순도 염산을 0.8mL

첨가하고, pH(23°C)를 9.6으로 조정했다(PFA제의 용기내에서 조제했다.). 얻어진 차아염소산 테트라메틸암모늄 수용액은 나트륨, 칼륨, 알루미늄, 마그네슘, 철, 니켈, 구리, 은, 카드뮴 및 납의 함유량은 각각 1ppb 미만인 것을 확인했다.

[0236] <루테늄의 에칭 성능 평가>

[0237] 실리콘 웨이퍼상에 배치식 열산화로를 이용하여 산화막을 형성하고, 게다가 스퍼터링법을 이용하여 루테늄을 1000Å(±10%) 성막했다. 4탐침 저항 측정기(Loresta-GP, Mitsubishi Chemical Analytech 제조)에 의해 시트 저항을 측정하여 막두께로 환산했다.

[0238] 실시예 14에서 얻어진 pH 9.6의 차아염소산 테트라메틸암모늄 수용액 30mL을 비커(PFA제의 비커)에 넣어, 세정 액 중에 10X20mm로 한 각 샘플편을 1분간 침지하고, 처리 전후의 막두께 변화량을 침지한 시간으로 나눈 값을 에칭 속도로 산출한 결과, 에칭 속도는 100Å/분 이상이었다.

[0239] <실시예 21>

[0240] 실시예 1과 동일하게 하여, 차아염소산 테트라메틸암모늄 용액을 얻었다. 얻어진 수용액은 유리제 삼구 플라스크에 들어간 상태로 대기와 접촉하지 않도록 글러브백내로 옮기고, 글러브백내의 이산화탄소 농도가 1ppm 이하가 되고 나서 1L의 PFA 용기로 옮겼다.

[0241] 이산화탄소 농도가 1ppm 이하로 되어 있는 글러브백중에서 얻어진 차아염소산 테트라메틸암모늄 용액 약액 30mL을 PFA제 용기에 붓고, 상술의 "pH 측정 방법"을 이용하여 제조 직후의 pH와, 상술의 "유효 염소 농도 및 차아염소산 이온 농도의 산출 방법"을 이용하여 제조 직후의 유효 염소 농도를 측정했다. 얻어진 차아염소산 테트라메틸암모늄 용액의 pH는 13.0, 유효 염소 농도는 2.18 질량%이었다.

[0242] <보존 안정성의 평가 방법 2>

[0243] 다음에 이산화탄소 농도 1ppm 이하, 보존 온도 23°C의 환경하에서 pH 13.0에서 30일간 보존한 차아염소산 테트라메틸암모늄 용액 중의 pH와 유효 염소 농도를 평가한 결과, pH는 13.0, 유효 염소 농도는 2.18질량%가 되어 있으며, 시간에 따른 변화가 발생하지 않는 것을 확인했다.

[0244] 35질량%의 반도체용 고순도 염산(Kanto Chemical Co., Inc. 제조, 고순도시약 Ultarapur HCl) 8.8mL을 제조 직후 및 보존 30일간 경과 후의 차아염소산 테트라메틸암모늄 용액에 첨가하고, 교반하여 각각 pH 9.5가 되도록 희석했다.

[0245] 얻어진 차아염소산 테트라메틸암모늄 용액의 희석 후의 pH를 측정한 결과, pH 9.5인 것을 확인할 수 있었다. 또한, 유효 염소 농도를 측정한 결과, 2.18질량%이며, 희석 전후에서 변화하지 않는 것을 확인할 수 있었다.

[0246] pH 9.5가 되도록 희석한 차아염소산 테트라메틸암모늄 용액에 대하여, 전술한 루테늄의 에칭 속도의 산출 방법을 이용하여 에칭 속도를 평가한 결과, 100Å/분 이상인 것을 알았다.

[0247] <실시예 22~27, 비교예 21, 참고예>

[0248] 실시예 22~27, 비교예 21, 참고예는 (A)수산화 테트라메틸암모늄(TMAH)용액의 질량 농도, (B)TMAH용액의 pH, (F)희석하는 용액, (G)희석하는 용액의 농도, (H)희석하는 용액의 첨가량이 표 5에 나타낸 조건이 되도록 변경한 것 이외에는 실시예 21과 동일한 방법으로 조정하여 평가를 실시했다. 단, 보존 30일 경과후의 차아염소산 테트라메틸암모늄 수용액의 pH가 10 이하인 경우에는 상기 차아염소산 테트라메틸암모늄 수용액의 희석을 실시하지 않고, 루테늄의 에칭 속도의 산출 방법을 이용하여 에칭 속도를 평가했다. 얻어진 결과를 표 6에 나타냈다.

[0249] <실시예 28>

[0250] 참고예와 동일하게 하여 차아염소산 테트라메틸암모늄 용액을 얻었다. 얻어진 수용액은 유리제 삼구 플라스크에 들어간 상태로 대기와 접촉하지 않도록 글러브백내로 옮기고, 글러브백내의 이산화탄소 농도가 1ppm 이하가 되고 나서 1L의 PFA 용기로 옮겼다.

[0251] 글러브백내에서 35질량%의 반도체용 고순도 염산 100mL를 차아염소산 테트라메틸암모늄 용액 1000g에 첨가하여 교반했다. 상술의 "pH 측정 방법"을 이용하여 pH와, 상술의 "유효 염소 농도 및 차아염소산 이온 농도의 산출 방법"을 이용하여 유효 염소 농도를 측정했다. 얻어진 차아염소산 테트라메틸암모늄 용액의 pH는 13.0, 유효 염소 농도는 1.98질량%이었다.

[0252] 다음에 이산화탄소 농도 1ppm 이하, 보존 온도 23°C의 환경하에서 pH 13.0에서 30일간 보존한 차아염소산 테트라메틸암모늄 용액 중, pH와 유효 염소 농도를 평가한 결과 pH는 13.0, 유효 염소 농도는 1.98질량%이 되어 있으며, 경시 변화하지 않는 것을 확인했다.

[0253] 35질량%의 반도체용 고순도 염산 8.8mL을 차아염소산 테트라메틸암모늄 용액에 첨가하여 교반했다.

[0254] 얻어진 차아염소산 테트라메틸암모늄 용액 희석 후의 pH를 측정한 결과, pH 9.5인 것을 확인할 수 있었다. 또한, 유효 염소 농도를 측정한 결과, 1.98질량%이며, 희석 전후에서 변화되지 않는 것을 확인할 수 있었다.

[0255] pH 9.5가 되도록 희석한 차아염소산 테트라메틸암모늄 용액에 대하여, 전술한 루테늄의 에칭 속도의 산출 방법을 이용하여 에칭 속도를 평가한 결과, 100Å/분 이상인 것을 알았다.

[0256] [표5]

	25% TMAH [g]	이온 교환수 [g]	(A)TMAH 농도 [질량%]	(B)TMAH 의pH	(C)Cl2공급량 [mL]	(D)Cl2유량 [Pa · m3/sec]	(E)반응 온도 [°C]	반응시 간 [min]	(F)희석용액	(G)희석용액 농도[%]	(H)희석용액 첨가량[mL]
실시예21	253	747	6.3	13.8	6810	0.064	11	180	염산	35.0	8.8
실시예22	244	756	6.1	13.8	6810	0.064	11	180	염산	35.0	2.8
실시예23	264	736	6.6	13.9	6810	0.064	11	180	염산	35.0	28
실시예24	253	747	6.3	13.8	6810	0.064	11	180	질산	70.0	10
실시예25	253	747	6.3	13.8	6810	0.064	11	180	아세트산	100.0	5.7
실시예26	253	747	6.3	13.8	6810	0.064	11	180	염산	35.0	8.5
실시예27	253	747	6.3	13.8	6810	0.064	11	180	염산	35.0	8.7
실시예28	640	360	16.0	14.2	6810	0.064	11	180	염산	35.0	8.8
비교예21	233	767	5.8	13.8	6810	0.064	11	180	-	-	-
참고예	640	360	16.0	14.2	6810	0.064	11	180	질산	70.0	10

[0257]

[표6]

	유효염소농도 [질량%]			차아염소산 이온농도 [질량%]		30일후의 차아염소산 이온 전준율[%]	p H			Ru에칭평가		보존안정성 평가2	
	제조직후	30일후	희석후	제조직후	30일후		제조직후	보관시	30일후	희석후 (사용시)	[A/min]	양호 / 불량	
실시예21	2.18	2.18	2.18	1.59	1.59	100	13.0	13.0	13.0	9.5	346	양호	양호
실시예22	2.18	2.18	2.18	1.59	1.59	100	12.5	12.5	12.5	9.5	344	양호	양호
실시예23	2.17	2.17	2.17	1.58	1.58	100	13.5	13.5	13.5	9.5	343	양호	양호
실시예24	2.18	2.18	2.18	1.59	1.59	100	13.0	13.0	13.0	9.5	341	양호	양호
실시예25	2.18	2.18	2.18	1.59	1.59	100	13.0	13.0	13.0	9.5	342	양호	양호
실시예26	2.18	2.18	2.18	1.59	1.59	100	13.0	13.0	13.0	11.0	19	양호	양호
실시예27	2.18	2.18	2.18	1.59	1.59	100	13.0	13.0	13.0	10.5	53	양호	양호
실시예28	2.18	1.98	1.98	1.45	1.45	100	> 14.0	13.0	13.0	9.5	300	양호	양호
비교예21	2.13	0.75	-	1.55	0.55	35	9.5	9.5	9.1	9.1	65	불량	불량
참고예	2.18	0.00	-	1.59	0.00	0	> 14.0	> 14.0	> 14.0	9.5	0	불량	불량

### 부호의 설명

[0260]

10: 얼음물

11: 삼구 플라스크

12: 온도계 보호관

13: 열전대

14: 회전자

15: PFA제 투브

16: 가스 세정병

17: 5질량% 수산화나트륨 수용액

18: 유량계

19: 워터 배스

21: 유리 비커

22: 온도계 보호관

23: 열전대

24: 회전자

25: PFA제튜브

26: 유량계

27: 워터 배스

28: 열음물

31: 반응 장치

32: 반응 용기

33: 수산화 제4급 알킬 암모늄 용액(반응전)

34: 반응 용기의 내면

35: 온도계

36: 교반 모터

37: 교반봉

38: 교반 날개

39: 염소 가스 공급관

40: 가스 도입관

41: 질소 가스 공급관

42: 반응액 이송관

43: 펌프

44: 여과 필터

45: 반응액 반송관

46: 염소 가스 배출관

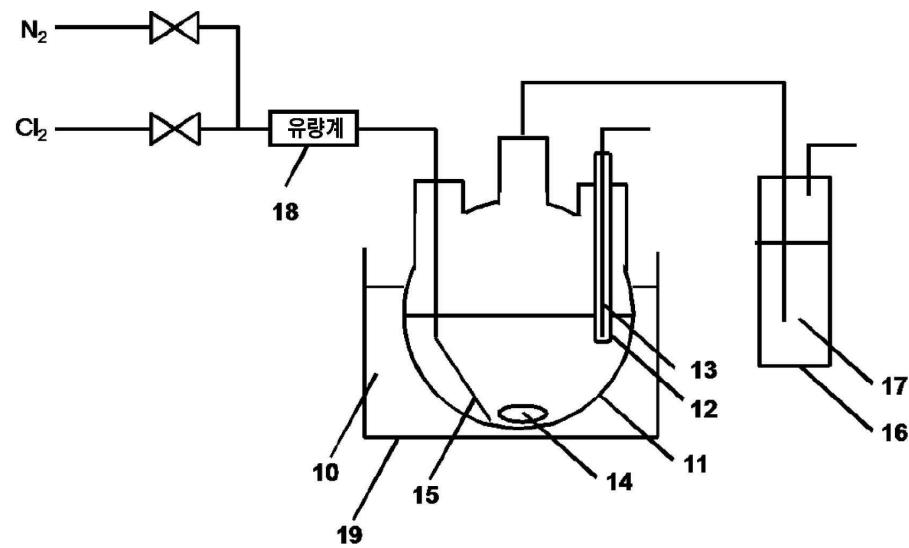
47: 염소 가스 트랩

48: 반응욕

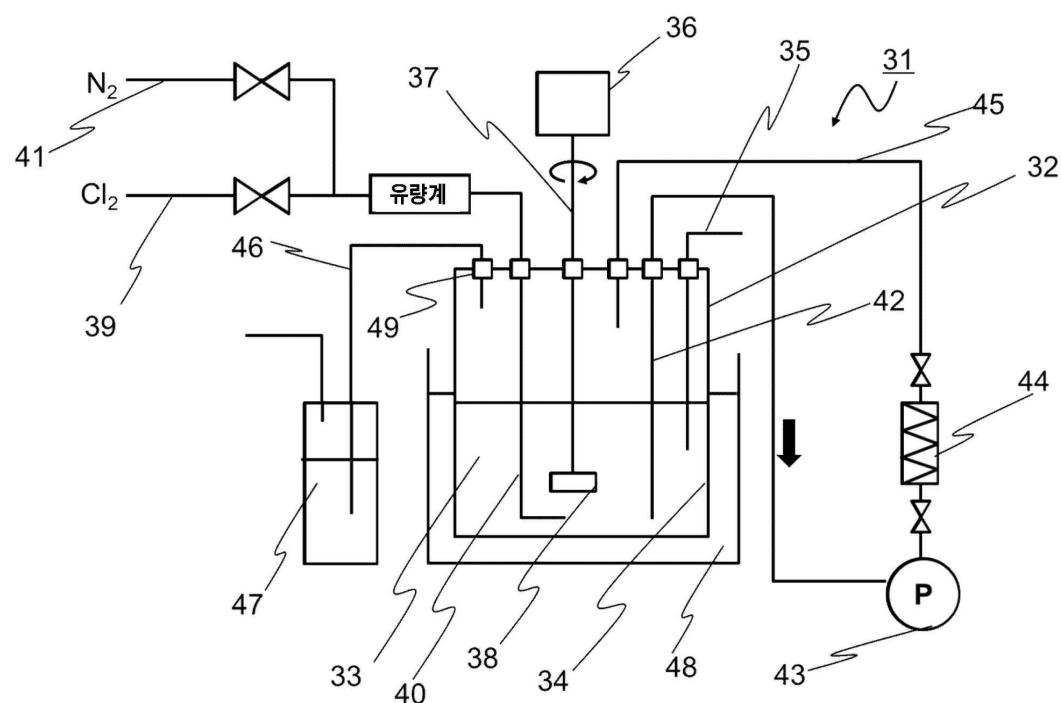
49: 하프조인트

## 도면

## 도면1



## 도면2



도면3

