



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I818024 B

(45)公告日：中華民國 112 (2023) 年 10 月 11 日

(21)申請案號：108117645

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 05 月 22 日

(51)Int. Cl. : C07C211/63 (2006.01)

C07C209/68 (2006.01)

C11D7/32 (2006.01)

H01L21/304 (2006.01)

(30)優先權：2018/05/23 日本

2018-099223

2018/05/23 日本

2018-099224

2018/06/20 日本

2018-116832

(71)申請人：日商德山股份有限公司 (日本) TOKUYAMA CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：下田享史 SHIMODA, TAKAFUMI (JP)；吉川由樹 KIKKAWA, YUKI (JP)；根岸

貴幸 NEGISHI, TAKAYUKI (JP)；東野誠司 TOUNO, SEIJI (JP)

(74)代理人：洪澄文

(56)參考文獻：

TW 200526774A

US 2256958A

審查人員：侯鈺玲

申請專利範圍項數：18 項 圖式數：3 共 49 頁

(54)名稱

次氯酸四級烷基銨溶液、其製造方法及半導體晶圓的洗淨方法

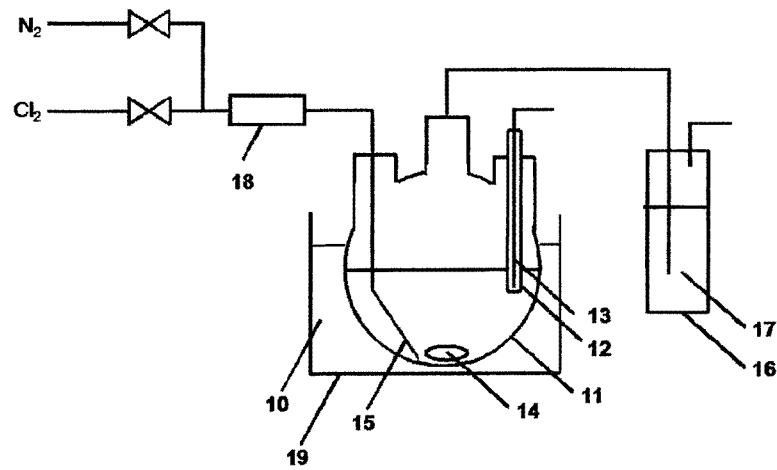
(57)摘要

本發明之課題，係提供一種具有優異的保存安定性之次氯酸四級烷基銨溶液的製造方法。

本發明之解決手段，係提供一種次氯酸四級烷基銨溶液的製造方法，包含準備氫氧化四級烷基銨溶液之準備步驟；及使前述氫氧化四級烷基銨溶液與氯接觸之反應步驟；

在反應步驟之氣相部的二氧化碳濃度為 100 體積 ppm 以下，在反應步驟之液相部的 pH 為 10.5 以上。

指定代表圖：



第 1 圖

符號簡單說明：

10 . . . 冰水

11 . . . 三口燒瓶

12 . . . 溫度計保護
管

13 . . . 熱電偶

14 . . . 轉子

15 . . . PFA 製管

16 . . . 氣體洗淨瓶

17 . . . 5 質量%氫
氧化鈉水溶液

18 . . . 流量計

19 . . . 熱水浴



I818024

【發明摘要】

【中文發明名稱】 次氯酸四級烷基銨溶液、其製造方法及半導體晶圓的洗淨方法

【中文】

本發明之課題，係提供一種具有優異的保存安定性之次氯酸四級烷基銨溶液的製造方法。

本發明之解決手段，係提供一種次氯酸四級烷基銨溶液的製造方法，包含準備氫氧化四級烷基銨溶液之準備步驟；及使前述氫氧化四級烷基銨溶液與氯接觸之反應步驟；

在反應步驟之氣相部的二氧化碳濃度為100體積ppm以下，在反應步驟之液相部的pH為10.5以上。

【指定代表圖】 第1圖

【代表圖之符號簡單說明】

- | | |
|----|-------------|
| 10 | 冰水 |
| 11 | 三口燒瓶 |
| 12 | 溫度計保護管 |
| 13 | 熱電偶 |
| 14 | 轉子 |
| 15 | PFA製管 |
| 16 | 氣體洗淨瓶 |
| 17 | 5質量%氫氧化鈉水溶液 |
| 18 | 流量計 |

19 熱水浴

【發明說明書】

【中文發明名稱】 次氯酸四級烷基銨溶液、其製造方法及半導體晶圓的洗淨方法

【技術領域】

【0001】 本發明係有關於一種次氯酸四級烷基銨溶液、及其製造方法。更具體地，本發明係有關於一種具有優異的保存安定性之次氯酸四級烷基銨溶液、及其製造方法。又，本發明係有關於一種適合於半導體晶圓・元件的洗淨之經減低金屬不純物之次氯酸四級烷基銨溶液、及其製造方法。

【先前技術】

【0002】 近年來，半導體元件係進行設計規則(design rule)的微細化，對在半導體元件製造步驟的不純物管理之要求係越來越嚴格。因為在半導體元件的製造步驟所產生的不純物，係每個製造步驟不同，所以在每個製造步驟特定污染源且管理成為該污染源的不純物之濃度為重要的。

【0003】 又，為了提升半導體元件的製造效率，係使用大於300毫米之大口徑的半導體晶圓。相較於小口徑的半導體晶圓，在大口徑的半導體晶圓之不製造電子裝置的端面及背面的面積為較大。因此在形成金屬配線之步驟和形成障壁金屬(barrier metal)之步驟，不僅是形成半導體元件之半導體晶圓表面部，而且端面、背面等亦容易附著金屬配線材料和障壁金屬材料(以下亦有彙總為「金屬材料等」之情形)。其結果，相較於小口徑的半導體晶圓，附著在大口徑的半導體晶圓的端面及背面之剩餘的金屬材料等的量增加。

【0004】 附著在半導體晶圓的端面及背面之剩餘的金屬材料等，係在金屬配線和障壁金屬形成後的步驟之使用氧而進行的灰化步驟和藉由電漿而進

行的乾式蝕刻步驟，以金屬、或金屬氧化物的顆粒(**particle**)之方式污染製造裝置內且成為交叉污染的原因。因此附著在端面部和背面部之金屬材料等，必須在帶入下一個步驟之前進行除去。

【0005】 該等金屬材料等尤其是以白金、及鈦作為代表之貴金屬類，在隨後的蝕刻步驟和洗淨步驟中不容易被氧化、溶解、除去。

因此相較於其它金屬材料，該等貴金屬類係以優先從半導體晶圓除去為佳。特別是相較於將銅使用在配線材料，基於鈦較能夠減低電阻值之理由，係使用許多作為半導體元件的設計規則為10nm以下的配線材料，而且期望能夠從不需要處快速地除去。

【0006】 作為通常半導體晶圓的洗淨液，有提案揭示一種利用氧化力較高的次氯酸鹽之洗淨方法。具體而言，係提案揭示一種使用次氯酸鈉水溶液之方法(參照專利文獻1、2)。

【0007】 但是在將次氯酸鈉水溶液使用作為洗淨液之方法，必然地在該洗淨液所含有的鈉離子變多。其結果，鈉離子容易附著在半導體晶圓等且半導體的生產效率有低落之可能性。

【0008】 相對於此，亦進行開發使用不將鈉作為必要成分之次氯酸溶液(參照專利文獻3)、或次氯酸四級烷基銨水溶液(參照專利文獻4)之洗淨液。

【0009】 但是使用該等次氯酸之洗淨液(參照專利文獻3)，係使用於具備金屬膜和金屬氧化物膜之基板的洗淨，不是特別地將除去貴金屬設為目的。因此不適合貴金屬等的金屬/金屬氧化物膜的洗淨。

【0010】 另一方面，專利文獻4記載之含有次氯酸四甲基銨水溶液之洗淨液，亦是使用於洗淨光阻和殘渣之洗淨液，含有鈦之銅和鋁的金屬被覆不是洗淨對象。具體而言，在實施例中顯示不容易蝕刻金屬膜。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0011】

[專利文獻1]日本特開2002-161381號公報

[專利文獻2]日本特開2009-081247號公報

[專利文獻3]日本特開2003-119494號公報

[專利文獻4]日本特開2005-227749號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0012】 專利文獻4的氫氧化四甲基銨溶液的保存安定性未必令人滿意。亦即本發明者等藉由研討而清楚明白由於發揮氧化作用之次氯酸離子係經時地減少，而有無法發揮所需要的洗淨性能之情形。

【0013】 又，專利文獻4係揭示為了維持能夠利用的鹵素之水準，例如將三唑、噻唑、四唑及咪唑作為安定化劑而添加在洗淨組合物。

【0014】 但是由於添加安定化劑，洗淨後容易以有機物的殘渣之方式而殘留且引起半導體元件的產率低落。又，安定化劑係容易吸附在特定的金屬，例如三唑時容易吸附在銅且亦有使洗淨銅的能力低落之情形。

【0015】 因而，本發明的第1目的係提供一種儘管不添加安定化劑，次氯酸離子濃度的隨時間變化亦較少且具有優異的保存安定性之次氯酸四級烷基銨溶液的製造方法。

【0016】 又，專利文獻4記載之含有次氯酸四甲基銨水溶液之洗淨液，係如上述，其目的係除去光阻・殘渣。因此，例如未考慮減低洗淨液中的鈉、鋁、及/或鉀等的金屬含量。認為在洗淨液所含有的金屬含量較少者能夠提升半導體元件的生產效率。

【0017】 因而，本發明的第2目的，係在製造半導體元件之步驟所使用的次氯酸四級烷基銨溶液，提供一種經減低金屬含量的溶液、及其製造方法。

[用以解決課題之手段]

【0018】 為了達成上述第1目的，本發明者等進行專心研討。而且，發現由於未管理反應中的次氯酸四級烷基銨溶液的pH，所以在次氯酸四級烷基銨溶液中所存在的次氯酸離子濃度降低且洗淨、除去力降低。

【0019】 亦即，次氯酸離子濃度依照在反應步驟之次氯酸四級烷基銨溶液的pH，而大幅度地變化。因此，進行研討反應步驟的pH變動主要原因之結果，發現反應步驟的氣相部的二氧化碳被反應液吸收且反應液的pH大幅度地變動，藉由控制反應步驟的氣相部的二氧化碳濃度，儘管不添加安定化劑，亦能夠製造保存安定性較高的次氯酸四級烷基銨溶液。

【0020】 又，基於上述見解而進一步繼續研討時，能夠適合使用作為氧化劑、洗淨劑之次氯酸四級烷基銨溶液係儘管不添加安定化劑，藉由調整次氯酸四級烷基銨溶液的pH，而能夠謀求進一步提升保存安定性。

【0021】 亦即，清楚明白次氯酸、及次氯酸離子之不均化反應的反應速度依照次氯酸四級烷基銨溶液的pH而不同，而且存在能夠抑制次氯酸、及次氯酸離子的自分解之pH的範圍。已知通常次氯酸鈉溶液為鹼性例如pH11以上時，能夠抑制次氯酸、及次氯酸離子的不均化反應，但是清楚明白次氯酸四級烷基銨溶液，在pH為12以上且小於14時，特別地能夠抑制次氯酸、及次氯酸離子的不均化反應。

【0022】 依照本發明者的研討，清楚明白例如將本發明的次氯酸四級烷基銨溶液使用於金屬的洗淨、除去時，最適合的次氯酸四級烷基銨溶液之pH為大於7且小於12，但是調製此種pH的範圍之次氯酸四級烷基銨溶液且保存時，氧化力在短時間顯著地消失。

【0023】 從該等見解，發現儘管不添加安定化劑，藉由調整次氯酸四級烷基銨溶液的pH，而使次氯酸離子濃度不低落且能夠提升次氯酸四級烷基銨溶液的保存安定性。

【0024】 又，為了達成上述第2目的，本發明者等重複專心研討。首先詳細地研討在專利文獻4記載的次氯酸四級烷基銨溶液可能含有的金屬不純物。

【0025】 在專利文獻4，因為將除去光阻作為目標，所以未考慮減低在次氯酸四甲基銨水溶液所含有的金屬原子之必要性。

【0026】 具體而言，在專利文獻4的實施例，係在錐形燒瓶(Erlenmeyer flask)中使氫氧化四甲基銨水溶液與氯氣進行反應而製造次氯酸四甲基銨水溶液。而且，因為未特別提及該燒瓶為何種，以玻璃容器之可能性較高。依照本發明者等，在該實施例的再次試驗得知在所得到的次氯酸四級烷基銨溶液含有較多的鈉等的金屬原子。

【0027】 因此本發明者等研討含有鈉等的金屬原子之原因。而且，認為其原因之一係起因於當作原料的氫氧化四級烷基銨、及燒瓶的材質。亦即，因為氫氧化四級烷基銨係顯示較強的鹼性之物質，所以推定其原因是鈉等的金屬原子從燒瓶的材質之玻璃溶出。而且在使氫氧化四級烷基銨水溶液與氯氣反應時，藉由限定反應容器的材質而能夠解決上述課題。

【0028】 亦即，本發明係包含以下的要旨。

(1)一種次氯酸四級烷基銨溶液的製造方法，包含準備氫氧化四級烷基銨溶液之準備步驟；及使前述氫氧化四級烷基銨溶液與氯接觸之反應步驟，其中在反應步驟之氣相部的二氧化碳濃度為100體積ppm以下，在反應步驟之液相部的pH為10.5以上。

【0029】 (2)如(1)所述之方法，其中在前述準備步驟中準備的氫氧化四級烷基銨溶液為烷基的碳數為1~10之氫氧化四級烷基銨的溶液。

【0030】 (3)如(1)或(2)所述之方法，其中在前述反應步驟中，反應溫度為-35°C以上且15°C以下。

【0031】 (4)如(1)至(3)項中任一項所述之方法，其中在前述反應步驟中，氫氧化四級烷基銨溶液中的二氧化碳濃度為500ppm以下。

【0032】 (5)一種次氯酸四級烷基銨溶液的製造方法，係包含使氫氧化四級烷基銨溶液與氯氣在反應容器內接觸之反應步驟之製造次氯酸四級烷基銨溶液的方法，其中該反應容器內接觸該氫氧化四級烷基銨溶液之面係由有機高分子材料所構成。

【0033】 (6)如(5)所述之方法，其中前述有機高分子材料為氟樹脂。

【0034】 (7)如(5)或(6)所述之方法，其中前述氯氣的水分量為10體積ppm以下。

【0035】 (8)如(1)至(7)項中任一項所述之方法，更包含將在前述反應步驟所得到的氯酸四級烷基銨溶液過濾之步驟。

【0036】 (9)如(8)所述之方法，其中過濾之次氯酸四級烷基銨溶液在25°C之pH為13.5以下。

【0037】 (10)如(9)所述之方法，其中過濾之次氯酸四級烷基銨溶液在25°C之pH為12.5以下。

【0038】 (11)如(1)至(10)項中任一項所述之方法，其中前述反應步驟後，更包含保存反應液之保存步驟，其中在該保存步驟，係以次氯酸四級烷基銨溶液在25°C的pH成為12.0以上且小於14.0之方式調整。

【0039】 (12)如(11)所述之方法，其中在前述保存步驟後，更包含調整反應液的pH之稀釋步驟，其中在該稀釋步驟係將次氯酸四級烷基銨溶液在25°C的pH設為8.0以上且小於12.0。

【0040】 (13)如(12)所述之方法，其中前述稀釋步驟係使用在25°C的pH為

大於0且7以下的溶液將所保存的次氯酸四級烷基銨溶液進行稀釋之步驟。

【0041】 (14)一種半導體晶圓的處理方法，係使用藉由如(1)至(13)項中任一項所述之方法所得到的次氯酸四級烷基銨溶液處理半導體晶圓表面。

【0042】 (15)如(14)所述之處理方法，其中該半導體晶圓係含有選自由銅、鎢、鉭、鈦、鈷、釷、錳、鋁、矽、氧化矽、及該等化合物所組成的群組之至少1種之半導體晶圓。

【0043】 (16)一種次氯酸四級烷基銨溶液，其中該溶液之鈉、鉀、及鋁的各金屬含量為各自小於1ppb。

【0044】 (17)而且，如(16)所述之次氯酸四級烷基銨溶液，其中該溶液之鎂、鐵、鎳、銅、銀、鎘、及鉛的各金屬含量為各自小於1ppb。

【0045】 (18)如(16)或(17)所述之次氯酸四級烷基銨溶液，其中該溶液在23℃之pH為9.0以上且12.5以下。

[發明效果]

【0046】 依照上述(1)~(4)之本發明的第1實施形態，儘管不添加三唑、噻唑、四唑及咪唑等的安定化劑，亦能夠製造保存安定性較高的次氯酸四級烷基銨溶液。又，所得到的次氯酸四級烷基銨溶液不需要添加與洗淨能力無關的安定化劑。因而，將依照本發明而製造的次氯酸四級烷基銨溶液使用在半導體製造步驟時，能夠適合使用作為產率不低落的洗淨液。

【0047】 依照上述(5)~(7)之本發明的第2實施形態，能夠得到金屬含量較少的次氯酸四級烷基銨溶液。因此，能夠適合利用作為製造半導體元件時所使用的蝕刻液、洗淨液。

【0048】 又，藉由包含上述(8)~(10)的過濾步驟，能夠進一步減小在次氯酸四級烷基銨溶液所含有的金屬含量。

如上述(11)，藉由控制保存時的pH，能夠進一步提升保存安定性。

以下具體地詳述依照本發明的各實施形態能夠達成的作用效果。

【圖式簡單說明】

【0049】

第1圖係表示第1實施形態之次氯酸四級烷基銨溶液的製造方法的一形態之概略圖。

第2圖係表示第2實施形態之次氯酸四級烷基銨溶液的製造方法的一形態之概略圖。

第3圖係表示次氯酸四級烷基銨溶液之通常的製造方法的一形態之概略圖。

【實施方式】

[用以實施發明之形態]

【0050】 <第1實施形態：氫氧化四級烷基銨溶液的製造方法>

第1實施形態之氫氧化四級烷基銨溶液的製造方法係包含準備氫氧化四級烷基銨溶液之準備步驟及使前述氫氧化四級烷基銨溶液與氯接觸之反應步驟而成，

其特徵在於：在反應步驟之氣相部的二氧化碳濃度為100體積ppm以下，在反應步驟之液相部的pH為10.5以上。

【0051】（準備氫氧化四級烷基銨溶液之準備步驟）

氫氧化四級烷基銨溶液可為氫氧化四級烷基銨溶解於水之水溶液或溶解於非水系溶劑之溶液的任一者。氫氧化四級烷基銨溶液係能夠藉由使氫氧化四級烷基銨溶解於水或非水系溶劑、或將市售的氫氧化四級烷基銨溶液稀釋成為所需要的濃度等而得到。作為非水系溶劑，能夠舉出可溶解氫氧化四級烷基銨之習知的有機溶劑。具體而言，可舉出醇、二醇，以甲醇、丙二醇為特佳。該等

溶劑之中，就工業上容易取得且能夠得到高純度的氫氧化四級烷基銨溶液而言，該溶劑係以水為佳。

【0052】 氫氧化四級烷基銨溶液的濃度係沒有特別限定，氫氧化四級烷基銨的濃度成為高濃度時析出鹽且成為固體。因而，氫氧化四級烷基銨溶液的濃度係良好為0.01~30質量%，較佳為0.05~27.5質量%，更佳為0.1~25質量%。

【0053】 在準備的氫氧化四級烷基銨溶液中，通常係含有源自大氣之二氧化碳。二氧化碳係以碳酸離子、或重碳酸離子之方式存在溶液中。二氧化碳濃度係沒有特別限制，換算碳酸離子係以0.001ppm以上且500ppm以下(質量基準)為佳，以0.005ppm以上且300ppm以下為較佳，以0.01ppm以上且100ppm以下為更佳。藉由在前述氫氧化四級烷基銨溶液所含有的二氧化碳濃度為0.001ppm以上且500ppm以下，能夠抑制所得到的次氯酸四級烷基銨溶液的pH變化。其結果，能夠提升該次氯酸四級烷基銨溶液的保存安定性。此種二氧化碳濃度的氫氧化四級烷基銨溶液係能夠利用市售物。

【0054】 作為準備的氫氧化四級烷基銨溶液的溶劑，可準備只有水作為溶劑的水溶液，亦可混合有機溶劑而以非水系溶液之方式準備。對應次氯酸四級烷基銨溶液的用途、洗淨對象物而可以適當地變更溶劑。例如將洗淨對象物設為釘時，因為溶劑只有水亦能夠充分的洗淨，所以可以準備氫氧化四級烷基銨水溶液。

【0055】 在本實施形態，氫氧化四級烷基銨溶液係以烷基的碳數為1~10之氫氧化四級烷基銨的溶液為佳，以碳數1~5之氫氧化四級烷基銨的溶液為較佳。例示具體的氫氧化四級烷基銨時，有氫氧化四甲基銨、氫氧化四乙基銨、氫氧化四丁基銨等。該等氫氧化四級烷基銨可以單獨使用1組，亦可組合2種以上而使用。又，在氫氧化四級烷基銨所含有的4個烷基的碳數可相同亦可不同。

【0056】 在使氫氧化四級烷基銨溶液與氯氣反應而製造次氯酸四級烷基

鉍溶液之步驟，在反應容器內產生含有該次氯酸四級烷基鉍溶液之溶液的pH降低。考慮後述過濾操作的條件、和氫氧化四級烷基鉍的溶解性時，在本實施形態當作原料之氫氧化四級烷基鉍溶液的pH的下限為10.5以上，良好為11.0以上，更佳為11.5以上，特佳為大於12.0。氫氧化四級烷基鉍溶液的pH上限係藉由前述氫氧化四級烷基鉍的濃度而決定。

【0057】 又，在本實施形態使用之氫氧化四級烷基鉍溶液，金屬具體地為鈉、鉀、鋁、鎂、鐵、鎳、銅、銀、鎘、及鉛的含量，係各自以0.01ppb以上且20ppb以下為佳。又，當然不用說，在所使用的氫氧化四級烷基鉍溶液所含有的金屬含量亦可為小於0.01ppb，但是取得此種氫氧化四級烷基鉍溶液本身為困難的。

【0058】 因此藉由使用滿足上述金屬含量為前述範圍之氫氧化四級烷基鉍溶液，該氫氧化四級烷基鉍溶液本身的取得變為容易，而且在該次氯酸四級烷基鉍溶液的製造中及製造後之藉由過濾操作而除去・減低該金屬不純物變為容易。藉由過濾操作而能夠除去・減低金屬不純物之理由係尚不清楚明白，認為藉由存在某種程度的量之金屬不純物，而生成不是難以藉由過濾而除去的膠體狀而是具有某種程度大小的不純物粒子且能夠藉由過濾而除去之緣故。因此在本實施形態所使用之氫氧化四級烷基鉍溶液，由於pH下降而能夠藉由過濾操作除去・減低金屬不純物的固體物，因此即使不是超高純度的氫氧化四級烷基鉍溶液亦能夠適合使用。為了進一步提高該效果，特別是進一步除去・減低鹼性且成為離子的不純物，在氫氧化四級烷基鉍溶液所含有的鈉、鉀、鋁、鎂、鐵、鎳、銅、銀、鎘、及鉛的金屬含量，係各自以0.01ppb以上且5ppb以下為較佳，以0.01ppb以上且2ppb以下為更佳。

【0059】 如以上的氫氧化四級烷基鉍溶液係能夠使用市售物。尤其是能夠適合利用藉由電解法及/或與離子交換樹脂等使之接觸而高純度化之被使用作為

半導體元件的光阻顯影液之氫氧化四級烷基銨溶液。而且，亦能夠將該等市售物使用如超純水之不含有金屬不純物之溶劑進行稀釋而使用。

【0060】 (使氫氧化四級烷基銨溶液與氯接觸之反應步驟)

藉由使氫氧化四級烷基銨溶液與氯接觸、反應，氫氧化四級烷基銨的氫氧化物離子係被氯所生成的次氯酸離子取代且生成次氯酸四級烷基銨溶液。

【0061】 在本實施形態所使用的氯氣係沒有特別限制，能夠採用市售物。其中，能夠使用如被使用作為半導體材料的蝕刻、半導體材料的原料之高純度的氣體。

【0062】 高純度氣體之中，以水分量較少之物為特佳，具體而言，係以使用10體積ppm以下(質量基準)的水分量之物為佳。該理由係尚不清楚明白，認為如以下的情形。例如在製造次氯酸四級烷基銨溶液時，通常是經由配管而輸送氯氣。因此，認為水分大量存在時，產生氯化氫使配管、及流量計等的金屬構件腐蝕且氯氣與腐蝕後的金屬不純物容易一起被導入至系統內。因此係以使用氯氣所含有的水分量為10體積ppm以下之物為佳。當然不用說，亦能夠直接使用市售的氯氣，且亦能夠在即將導入至反應系統內之前使其與乾燥劑等接觸而減低在氯氣所含有的水分量。在氯氣所含有的水分量之下限係沒有特別限制，考慮工業上能夠取得之物時為0.1體積ppm。

【0063】 在本實施形態，在該氯氣所含有的二氧化碳濃度係沒有特別限制，以0.001體積ppm以上且80體積ppm以下為佳，以0.005體積ppm以上且50體積ppm以下為較佳，以0.01體積ppm以上且2體積ppm以下為更佳。在氯氣所含有的二氧化碳濃度為0.001體積ppm以上且80體積ppm以下的範圍時，能夠抑制所得到的次氯酸四級烷基銨溶液的pH變化。其結果，能夠提升該次氯酸四級烷基銨溶液的保存安定性。此種二氧化碳濃度的氯氣係能夠利用市售物。

【0064】 又，在本實施形態，使氫氧化四級烷基銨溶液與氯接觸之方法係

沒有特別限制，能夠採用習知的方法。但是為了避免二氧化碳混入反應系統，係以在閉鎖系統進行反應為佳。簡易地，係如第1圖顯示，能夠藉由將氯氣吹入在三口燒瓶內所準備的氫氧化四級烷基銨溶液且使其充分地反應來製造具有優異的保存安定性之次氯酸四級烷基銨溶液。又，詳細如後述，亦可使用如第2圖顯示的構成之反應裝置。

【0065】 在本實施形態，氯氣的使用量(使用的氯氣之總量)係沒有特別限制，相對於氫氧化四級烷基銨溶液1公升，以 0°C 、1atm換算，係以10~31000mL為佳。藉由在該範圍使用氯氣，可抑制反應系統內急遽的pH變化且容易將過濾操作產生的金屬不純物除去・減低。雖然相對於氫氧化四級烷基銨溶液1公升，氯的使用量亦能夠使用 0°C 、1atm換算為大於31000mL之使用量，但是氫氧化四級烷基銨溶液的pH降低・變動變大，進而未反應的氯氣有殘留之傾向。另一方面，小於10mL時，有無法生成充分的次氯酸離子之傾向。因此考慮工業上製造時，相對於氫氧化四級烷基銨溶液1公升，氯氣的使用量以 0°C 、1atm換算以10~31000mL的範圍為佳。但是氯氣的使用量亦能夠針對所得到的溶液之pH，亦即，所得到的次氯酸四級烷基銨溶液的pH而決定。

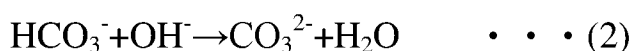
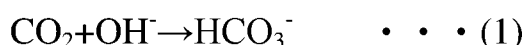
【0066】 又，以採用以下的速度將氯氣供給至反應系統內為佳。從不產生急遽的pH降低、及減低不參與反應的氯氣而言，氯氣的供給流量(速度)係相對於氫氧化四級烷基銨溶液1公升以 10°C 、1atm換算，係以 $0.0034\text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{sec}$ 以上且 $16.9\text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{sec}$ 以下為佳。藉由滿足該範圍，反應性成為充分且不產生急遽的pH降低・變動，而能夠製造次氯酸四級烷基銨溶液。為了發揮該效果，氯氣對反應系統內的供給量係以 $0.017\text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{sec}$ 以上且 $5.1\text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{sec}$ 以下為較佳，以 $0.034\text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{sec}$ 以上且 $1.7\text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{sec}$ 以下為更佳。

【0067】 (在反應步驟之氣相部)

在反應步驟之氣相部的二氧化碳濃度為100體積ppm以下為本實施形態的最

大特徵。在本實施形態，所謂氣相部，係在反應步驟與氫氧化四級烷基銨溶液接觸之氣體所佔有的部分，例如在第1圖顯示的製造方法，為三口燒瓶11內的氣體所佔有的部分(上部空間)。

【0068】 在本實施形態，氣相部中的二氧化碳濃度之上限為100體積ppm。大於100體積ppm之二氧化碳濃度時，在反應步驟時依照式(1)、(2)的反應而產生碳酸離子、重碳酸離子，而且伴隨其而次氯酸四級烷基銨溶液的pH降低。

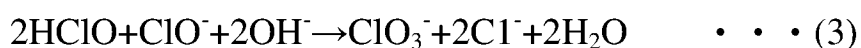


推測由於上述化學反應而pH降低時，所得到的次氯酸四級烷基銨溶液在保存中產生次氯酸離子分解且保存安定性變差。

【0069】 又，在本實施形態，氣相部中的二氧化碳濃度為0.001~100體積ppm，較佳是0.01~80體積ppm時，能夠充分地控制次氯酸四級烷基銨溶液的pH，且能夠製造具有優異的保存安定性之次氯酸四級烷基銨溶液。

【0070】 (反應步驟的pH)

在本實施形態的反應步驟之液相部的pH範圍為10.5以上。上限係沒有特別限定，反應中的pH太高時，反應結束後在相同pH長期間保存時，次氯酸離子產生分解且有效氯濃度有降低之情形。因而，在反應步驟之液相部的pH係以小於14為佳，以小於13.9為較佳，以11以上且小於13.8為更佳。pH為前述範圍時，在所得到的次氯酸四級烷基銨溶液的保存中，能夠抑制次氯酸離子分解且提升保存安定性。又，即使在反應時的pH為較高時，藉由如後述將保存時的pH控制在特定範圍，提升保存安定性。另一方面，反應步驟的pH為太低時，因為式(3)表示的化學反應，致使保存安定性低落。



【0071】 (反應步驟的反應溫度)

在本實施形態的反應步驟之氫氧化四級烷基銨溶液的反應溫度的範圍，係以-35℃以上且15℃以下為佳，以-15℃以上且15℃以下為較佳，以0℃以上且15℃以下為更佳。反應溫度為前述範圍時，氫氧化四級烷基銨溶液與氯為充分地反應且能夠以較高的生成效率得到次氯酸四級烷基銨溶液。

【0072】 又，反應溫度小於-35℃時，氫氧化四級烷基銨溶液開始凝固且與氯的反應變為不充分。另一方面，反應溫度大於15℃時，氫氧化四級烷基銨溶液中所生成的次氯酸離子係因熱而分解。特別是反應時的pH為13.8以上時，反應溫度變高時次氯酸離子的分解變為顯著。次氯酸四級烷基銨的生成效率，係能夠藉由相對於作為原料而供給的氯分子之莫耳數，所生成的次氯酸離子的莫耳數之比例而評價。

【0073】 如以上，依照本實施形態的製造方法，能夠製造具有優異的保存安定性，例如即便製造後經過10天，亦能夠充分地保持洗淨、除去力之次氯酸四級烷基銨溶液。

【0074】 由此能夠清楚明白，本實施形態的製造方法所得到的次氯酸四級烷基銨溶液係具有優異的保存安定性，能夠適合使用在半導體元件的製造步驟。

【0075】 <第2實施形態：氫氧化四級烷基銨溶液的製造方法>

第2實施形態係包含使氫氧化四級烷基銨溶液與氯氣在反應容器內接觸之反應步驟，有關製造次氯酸四級烷基銨溶液之方法，其特徵在於該反應容器內之該氫氧化四級烷基銨溶液接觸之面係由有機高分子材料所構成。以下，依照順序進行說明。

【0076】 (氫氧化四級烷基銨溶液及氯氣)

作為氫氧化四級烷基銨溶液及氯氣，係能夠使用與在前述第1實施形態已說明者同樣物。

【0077】 (在反應條件反應容器的內面所使用的有機高分子材料)

在本實施形態，係在反應容器內使前述氫氧化四級烷基銨溶液與前述氯氣接觸而製造次氯酸四級烷基銨溶液。此時，首先將預定量的前述氫氧化四級烷基銨溶液預先導入至反應容器內，其次將氯氣以與該氫氧化四級烷基銨溶液接觸之方式導入即可。

【0078】 而且，在本實施形態，係使用有機高分子材料形成反應容器內之氫氧化四級烷基銨溶液接觸之面(以下有簡稱為「反應容器的內面」之情形)。依照本發明者等的研討，使用泛用的硼矽酸玻璃製(以下、玻璃製)的反應容器作為反應容器時，使用氫氧化四級烷基銨溶液作為原料，係將在該玻璃製所含有的金屬成分例如鈉、鉀、及鋁溶解。認為這是起因於使用作為之氫氧化四級烷基銨溶液顯示為鹼性。因此，藉由使用有機高分子材料形成反應容器的內面，而能夠減低含有上述金屬之不純物(金屬不純物)混入。

【0079】 在本實施形態使用有機溶劑作為溶劑時，係以將反應裝置設為防爆構造為佳。因此，為了設為簡易的裝置構成，氫氧化四級烷基銨溶液係以水作為溶劑為佳。

【0080】 在本實施形態，作為所使用的有機高分子材料，能夠使用氯乙烯系樹脂(軟質、硬質氯乙烯樹脂)、耐綸系樹脂、聚矽氧系樹脂、聚烯烴系樹脂(聚乙烯、聚丙烯)、氟系樹脂等。尤其是考慮成型容易性、耐溶劑性、不純物的溶出為較少等時，可舉出氟系樹脂。

【0081】 作為該氟樹脂，係只要含有氟原子之樹脂(聚合物)就沒有特別限制，且能夠使用習知的氟樹脂。例如，可舉出聚四氟乙烯、聚氯三氟乙烯、聚二氟乙烯、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、四氟乙烯-全氟烷基乙烯醚共聚物、四氟乙烯-乙烯共聚物、氯三氟乙烯-乙烯共聚物、及全氟(丁烯基乙烯醚)的環化聚合物等。尤其是考慮反應容器本身的取得容易性、生產性等時，係以使用四氟乙烯-全氟烷基乙烯醚共聚物為佳。

【0082】 在本實施形態，作為使用有機高分子材料形成反應容器的內面之方法，可舉出使用有機高分子材料形成反應容器全體之方法；及使用有機高分子材料只有將玻璃製・不鏽鋼製的反應容器的內面覆蓋之方法等。

【0083】 又，為了防止金屬成分從有機高分子材料溶出，亦能夠在進行洗淨之後而使用。具體而言，係以使用如高純度硝酸・鹽酸的酸進行充分地洗淨(例如使其浸漬在1mol/L的酸濃度之溶液12小時而洗淨)，進而以超純水等洗淨為佳。又，為了進行穩定的反應，在使氫氧化四級烷基銨溶液與氯氣反應之前，係以使用前述方法將由前述有機高分子材料所形成的反應容器內面洗淨為佳。

【0084】 在本實施形態，使用有機高分子材料形成反應容器內之氫氧化四級烷基銨溶液接觸之面時，其它部分可為玻璃，亦可為不鏽鋼，亦可為經鈍態化處理之不鏽鋼。然而，因為影響較少，也非必要，攪拌棒等亦以由相同有機高分子材料所形成為佳。

【0085】 在本實施形態，係在反應容器內使前述氫氧化四級烷基銨溶液與氯氣接觸即可，以在攪拌中將氯氣導入至前述氫氧化四級烷基銨溶液為佳。此時反應溫度的範圍係沒有特別限制，以設為與前述第1實施形態同樣為佳。

【0086】 又，在反應系統內存在二氧化碳時，所得到的次氯酸四級烷基銨溶液的pH有降低之傾向。因此考慮穩定的製造時，在反應系統內係與前述第1實施形態同樣地以使其不含有二氧化碳為佳。具體而言，係以使用經減低二氧化碳量之氫氧化四級烷基銨溶液、氯氣等為佳。而且，以在經減低二氧化碳量之惰性氣體存在下(例如，氮氣存在下)實施反應為佳。藉由在此種條件下進行反應，因為能夠抑制所得到的次氯酸四級烷基銨溶液的pH降低，所以保存安定性提升。

【0087】 (反應裝置)

其次，在本實施形態，係使用一個能夠適合使用的反應裝置的例子進行說

明。將反應裝置31的概略圖顯示在第2圖。

【0088】 在反應裝置31，使用前述有機高分子材料形成反應容器32之氫氧化四級烷基銨溶液33接觸的面(反應容器的內面)34。而且，該反應裝置31亦能夠設置可確認溫度之溫度計(熱電偶)35。而且，以能夠將反應系統內混合之方式具備攪拌馬達36、攪拌棒37、攪拌葉38為佳。該等溫度計35、攪拌棒37、攪拌葉38之與氫氧化四級烷基銨溶液33接觸的部分是由有機高分子材料形成為佳。

【0089】 又，在該反應裝置31，係具備供給氯氣之氯氣供給管39，通過該供給管39而經由將氯氣導入至反應系統內之氣體導入管40且使其與氫氧化四級烷基銨溶液33接觸即可。如前述，因為反應系統內係以不含有二氧化碳為佳，亦能夠設置氮氣供給管41。在第2圖，雖然氮氣供給管41係在途中與氯氣供給管39合流且從氣體導入管40導入氮氣之構成，氣體導入管40亦可各自為氯氣導入管、氮氣導入管。而且，因為該氣體導入管40係與氫氧化四級烷基銨溶液33接觸，以由前述有機高分子材料所形成為佳。

【0090】 又，在下述詳述，本實施形態係在使氯氣與氫氧化四級烷基銨溶液接觸而製造次氯酸四級烷基銨溶液時，有反應系統內的pH降低且含有金屬成分的固體物析出之情形。在本實施形態，為了藉由過濾而將該固體物除去・減低，亦能夠具備過濾裝置。該過濾裝置係具備反應液移送管42、幫浦43、過濾器44、及反應液返送管45。在該等過濾裝置之各構件係為了與含有次氯酸四級烷基銨的反應溶液接觸，以由前述有機高分子材料所形成為佳。

【0091】 幫浦43係能夠利用化學隔膜幫浦(chemical diaphragm pump)、管式幫浦、磁力幫浦等。尤其是為了防止金屬成分引起污染，接液部係以使用由前述氟樹脂所構成之幫浦為佳，尤其是考慮取得容易性時，係以使用磁力幫浦為佳。

【0092】 又，過濾器44係以使用下述詳述之材質、形態之物為佳。在第2

圖，係例示具有一個過濾器44之例子，但是亦能夠按照其使用目的(作為除去目標之不純物)而將複數個過濾器44串聯及/或並聯地配置。

【0093】 藉由設置如以上的過濾裝置，亦能夠在反應途中進行過濾操作。又，停止氯氣的供給且在反應後使用幫浦43使含有次氯酸四級烷基銨之溶液循環，而且使用過濾器44亦能夠將所含有之含金屬成分的固體物除去・減低。又，雖然第2圖係顯示反應裝置與過濾裝置成為一體之構成，在反應後進行過濾時，反應裝置與過濾裝置亦可各別地設置。

【0094】 又，亦能夠設置氯氣排出管46、氯氣氣液分離器(trap)47用以釋放所供給之未反應的氯氣。在氯氣氣液分離器47，例如預先添加5質量%左右的氫氧化鈉水溶液即可。

【0095】 而且，在反應容器32的周圍亦能夠設置用以控制反應溫度之反應浴48。

【0096】 而且，溫度計35、攪拌棒37、氣體導入管40、反應液移送管42、反應液返送管45及氯氣排出管46係能夠藉由半接頭(half joint)49等而與反應容器32連接。

【0097】 藉由使用此種反應裝置31，能夠容易地進行本實施形態的方法且能夠製造純度較高的次氯酸四級烷基銨溶液。

【0098】 <過濾步驟>

氫氧化四級烷基銨溶液與氯氣接觸而逐漸生成次氯酸四級烷基銨溶液時，反應系統內的溶液之pH降低。此時，含有金屬不純物之固體物係有析出之情形，為了將其除去・減低，在較佳實施形態係以包含進行過濾之步驟為佳。亦即，第1實施形態及第2實施形態的反應途中、或供給氯氣至預定濃度為止係以將所得到的次氯酸四級烷基銨溶液進行過濾為佳。又，過濾步驟亦可在後述的保存步驟或稀釋步驟之後進行。

【0099】 在過濾步驟，係按照次氯酸四級烷基銨溶液的pH，而過濾取得的金屬成分有不同之情形。

具體而言，次氯酸四級烷基銨溶液的pH設為13.5以下時，較佳是該溶液的pH為大於12.5且13.5以下時，因為鎂、鐵、鎘等的氫氧化物、鎳、銀的氧化物固體化，藉由進行過濾操作亦能夠將該等不純物除去・減低。

【0100】 又，次氯酸四級烷基銨溶液的pH為12.5以下時，較佳是該溶液的pH為9.0以上且12.5以下時，係除了前述不純物以外，因為銅、鉛的氧化物固體化，藉由進行過濾操作亦能夠將該等不純物除去・減低。又，溶液的pH係有依存溫度而變動之情形。上述的pH係將在25℃的值設為目標。實際上實施過濾步驟時的液溫係不限定在25℃，較佳是在20~28℃，更佳為23℃~25℃進行。

【0101】 即便提高當作原料的氫氧化四級烷基銨溶液、及氯氣的純度，亦生成此種金屬不純物的固體物。特別是由有機高分子材料形成反應容器的內面時，亦有生成該固體物之情形。雖然該原因尚未清楚明白，推測原因在於，使用氯氣這樣的腐蝕性較高的氣體，及在反應系統內含有來自反應裝置的某處之金屬不純物。

【0102】 過濾操作係以在將除去・減低作為目標之金屬類能夠固體化的pH實施即可。因此可只有實施1次，亦能夠在各pH實施複數次。此時，在各pH準備複數個孔徑不同的過濾器，藉由從孔徑較大的過濾器依序進行過濾而提升過濾效率。具體而言係能夠藉由在第1階段將粗大粒子除去且在第2階段將微粒除去而實施。又，含有金屬成分之固體物例如只是金屬的不純物、金屬氧化物、金屬氫氧化物、及/或膠體狀物之中，在以下係有將1 μ m以上且100 μ m以下的粒子簡稱為「粗大粒子」之情形。另一方面，在以下係有將0.01 μ m以上且小於1 μ m的粒子簡稱為「微粒」之情形。又，固體物的粒徑係指藉由雷射繞射而得到的圓等效直徑。

【0103】 前述過濾操作係沒有特別限定，能夠使用習知的過濾裝置、過濾器而實施。但是為了不使不需要的金屬成分增加，在過濾裝置，次氯酸四級烷基銨溶液有接觸的可能性之面，係以由有機高分子材料形成為佳。該有機高分子係能夠使用與前述例示者相同物。

【0104】 作為具體的過濾器，係以使用由有機高分子材料或無機材料所構成的過濾器為佳。例如可舉出由聚烯烴製(聚丙烯製、聚乙烯製、超高分子量聚乙烯製)、聚砒製、醋酸纖維素製、聚醯亞胺製、聚苯乙烯、前述氟系樹脂、及/或石英纖維製所構成之過濾器。又，過濾器係以將帶正電之膜與帶負電之膜組合而使用為佳。該理由係因為多半的金屬氧化物和金屬氫氧化物在鹼性環境下帶負電，藉由靜電吸附且使用帶正電的過濾器而能夠有效地將金屬成分除去。又，一部分的金屬成分係以陽離子的狀態存在且帶正電。因此，帶負電的過濾器係能夠藉由靜電吸附而有效地將離子化的金屬成分除去。

【0105】 過濾器的孔徑係沒有特別限制，粗大粒子的除去係能夠使用孔徑為 $1\mu\text{m}$ 以上的過濾器、或精密過濾器。另一方面，微粒的除去係能夠使用孔徑為 $0.01\mu\text{m}$ 以上且小於 $1\mu\text{m}$ 的精密過濾器、超濾器、或奈米濾膜。

【0106】 如以上的過濾器係能夠使用市售物。具體而言，係能夠使用日本Entegris公司製的聚四氟乙烯製「Fluorogard ATX Filter(孔徑 $0.05\mu\text{m}$)」、「QuickChange ATE Filter(孔徑 $0.03\mu\text{m}$)」、「Torrento ATE Filter(孔徑 $0.02\mu\text{m}$)」、「QuickChange ATE Filter(孔徑 $0.03\mu\text{m}$)」、「Fluoroline P-1500(孔徑 $0.05\mu\text{m}$ 、 $0.1\mu\text{m}$)」。

【0107】 以上的過濾操作，係能夠在將次氯酸四級烷基銨溶液的pH調整成為適合其用途的範圍之前實施。此時，一旦進行過濾操作之後，能夠再次與氯氣混合而成為目標pH的次氯酸四級烷基銨溶液。又，亦能夠使用將水、氯化氫等的酸、及/或氫氧化四級四甲基銨水溶液等的鹼混合而成為目標pH的次氯酸

四級烷基銨溶液。另一方面，所製造的次氯酸四級烷基銨溶液的pH係適合作為洗淨液的pH時，係將該溶液過濾而直接作為在製造半導體元件時所使用的洗淨液即可。

【0108】 藉由進行此種過濾操作，特別是能夠減低鎂、鐵、鎳、銅、銀、鎘、及鉛等的金屬成分。

【0109】 <保存步驟>

在第1及第2實施形態之反應步驟後、或上述過濾步驟之後的次氯酸四級烷基銨溶液，係能夠直接使用在洗淨液等的預定用途，通常係在保存步驟(包含儲存、輸送)後而被使用。次氯酸四級烷基銨溶液為單體時保存安定性較差，一般認為必須添加安定化劑。但是安定化劑係成為有機物殘渣的原因且被要求改善，藉由經過以下說明之保存步驟，而能夠供給保存安定性進一步提升的次氯酸四級烷基銨溶液。

【0110】 本發明的較佳實施形態之次氯酸四級烷基銨溶液的製造方法，在前述反應步驟後，包含保存反應液之保存步驟，在該保存步驟，係以次氯酸四級烷基銨溶液在25℃之pH為12.0以上且小於14.0之方式調整。又，亦可在反應步驟後進行過濾步驟且隨後進行保存步驟。

【0111】 保存對象之次氯酸四級烷基銨溶液的濃度係沒有特別限制，考慮工業上製造時，係以在預定pH含有次氯酸離子為0.001~20質量%、四級烷基銨離子為0.001~50質量%之次氯酸四級烷基銨溶液，不包含次氯酸四級烷基銨溶液為佳。又，所謂「預定pH」，係指在保存步驟選擇作為pH之12.0以上且小於14.0之任一pH。

【0112】 此外，次氯酸四級烷基銨溶液亦可按照其用途且依照需要而調配各種添加劑。例如能夠添加金屬鉗合劑(chelating agent)、錯合劑(complexing agent)、金屬溶解促進劑、金屬腐蝕阻礙劑、界面活性劑、酸、鹼等作為添加劑。

因為藉由添加該等添加劑，在半導體晶圓處理時能夠期待金屬溶解的促進或抑制、表面粗糙度的改善、處理速度的提升、顆粒附著的減低等，所以含有該等添加劑之洗淨液係能夠適合利用在半導體晶圓處理

【0113】 較佳實施形態之次氯酸四級烷基銨溶液的保存方法，係在被限定的pH範圍保存次氯酸四級烷基銨溶液。針對保存方法係在以下詳細地記載。

【0114】 在此所謂「保存」，係意味著次氯酸四級烷基銨溶液在25℃之pH為12以上且小於14的狀態下開始保存起，至調整次氯酸四級烷基銨溶液的濃度及/或pH為止。又，經調整pH後的溶液之pH為12以上且小於14時，進一步保存該溶液時，仍然對應於本發明的保存。次氯酸四級烷基銨溶液的pH係最初起為12以上且小於14時，直接保存即可，pH為小於12或14以上時，將pH調整在12以上且小於14範圍之後進行保存即可。

【0115】 又，溶液的pH係有依存於溫度而變動之情形。上述pH係將在25℃的值設為目標。實際上保存溶液時的液溫係不限定在25℃。因而，保存時的條件係沒有特別限定，以在通常的保存條件亦即-25~50℃且習知的容器、不鏽鋼罐(canister can)或樹脂製的保存容器等保存為佳，以在-20~40℃將惰性氣體填充在能夠遮光的保存容器、不鏽鋼罐等的輸送容器或樹脂製的保存容器且在黑暗處保存為更佳。保存溫度為超越前述範圍時，在長期間保存的期間次氯酸離子產生熱分解而形成氧分子且容器亦有膨脹、破損之情形。

【0116】 在較佳實施形態，係以在25℃之pH為12以上且小於14的次氯酸四級烷基銨溶液之方式保存。該pH的範圍內時，次氯酸離子濃度不降低且能夠長期間保存。pH小於12時，次氯酸離子進行不均化反應且次氯酸離子分解，而且次氯酸四級烷基銨溶液的氧化力降低。另一方面，pH為14以上時，推定陽離子之有機離子分解。其結果，推定由於有機離子的體積大，受到阻礙的次氯酸離子再次進行不均化反應且次氯酸離子分解。以在25℃之pH為12以上且小於

13.9的次氯酸四級烷基銨溶液之方式保存為佳，以在25℃之pH為12以上且小於13.8保存為較佳。

【0117】 使用前述保存方法而保存安定性提升之理由尚不清楚明白，本發明者等係推定如以下。在次氯酸四級烷基銨溶液中，次氯酸四級烷基銨係其一部分解離成為次氯酸離子與有機離子，但是大部分係次氯酸離子與有機離子離子鍵結著，推測有機離子之立體的體積大抑制次氯酸離子的不均化反應。因此，認為有機離子之立體的體積越大，越抑制不均化反應且保存安定性提升。有機離子為體積較大的四級烷基銨離子例如四甲基銨離子時，能夠充分地抑制不均化反應。

【0118】 根據本發明的保存方法，係保存期間為30天、較佳為60天、更佳為90天，保存中的次氯酸四級烷基銨溶液之氧化力為幾乎沒有變化。因而保存後，只有按照使用條件將次氯酸四級烷基銨溶液稀釋，而能夠使用在各式各樣的用途。保存期間成為越長的期間，越能夠期待生產性提升的效果。

【0119】 (稀釋步驟)

次氯酸四級烷基銨溶液係有按照其用途適當地稀釋而使用之情形。在稀釋步驟，係經過上述保存步驟在pH12以上保存次氯酸四級烷基銨溶液之後，將該次氯酸四級烷基銨溶液使用pH小於12的溶液稀釋且將pH調整成為8.0以上且小於12.0。

【0120】 次氯酸四級烷基銨溶液的稀釋方法，係使在次氯酸四級烷基銨溶液所含有的氫離子濃度相對地上升即可，也可使用水將次氯酸四級烷基銨溶液進行稀釋，亦可使用含酸的溶液進行稀釋，亦可使用pH比保存時次氯酸四級烷基銨溶液的pH更低的溶液進行稀釋。例如在本發明的保存方法中，作為pH比保存的次氯酸四級烷基銨溶液更低的溶液之例子，能夠舉出鹼性溶液例如pH小於12的氫氧化四級烷基銨溶液。

【0121】 又，在用以將前述次氯酸四級烷基銨溶液稀釋而添加的溶液，可含有次氯酸四級烷基銨，亦可不含有。例如，使用含有次氯酸四級烷基銨的溶液進行稀釋時，不僅是調整pH，而且亦能夠任意地調整次氯酸四級烷基銨溶液濃度。

【0122】 而且，在本發明，用以將前述次氯酸四級烷基銨溶液稀釋而添加的溶液，係以使用pH大於0且7以下的溶液進行稀釋為佳。藉由使用酸性溶液，能夠伴隨著pH調整將次氯酸四級烷基銨的濃度降低予以減小。作為pH大於0且7以下之溶液的具體例，例如無機酸時，可舉出鹽酸、硝酸、硫酸、磷酸、硼酸、氟酸、溴酸、氯酸、過氯酸、碘酸、過碘酸、碳酸等，有機酸時，可舉出甲酸、醋酸、冰醋酸、丙酸、檸檬酸、草酸、蘋果酸、乳酸、苯甲酸等。

【0123】 此外，為了稀釋而使用的溶液之不純物濃度較高時，因為所得到的稀釋液之用途受到限定，所以為了稀釋而使用的溶液之不純物係以較少為佳。例如將次氯酸四級烷基銨溶液作為半導體晶圓的處理液使用時，因為被要求高純度，相對於高純度的次氯酸四級烷基銨溶液，以使用在工業上能夠容易地高純度化之鹽酸、硫酸等進行稀釋為佳。

【0124】 作為次氯酸四級烷基銨溶液的稀釋方法，係沒有特別限制，使用習知的方法稀釋即可。例如可藉由從容器的2個供給口各自供給次氯酸四級烷基銨溶液及為了稀釋而使用的溶液，且使用螺旋槳(propeller)和轉子(rotator)進行攪拌而混合之方法，亦可採用藉由使用幫浦將液體循環而混合之方法等。又，亦可將為了稀釋而使用的溶液供給至保存有次氯酸四級烷基銨溶液之容器而進行稀釋。

【0125】 作為另外的稀釋方法，係在使用含次氯酸四級烷基銨溶液的組成物之場所，藉由將次氯酸四級烷基銨溶液與為了稀釋而使用的溶液混合，亦能夠將次氯酸四級烷基銨溶液稀釋。例如，從2個噴嘴(nozzle)各自供給次氯酸四級

烷基銨溶液及為了稀釋而使用的溶液至使用處(use point)時，亦能夠在使用處進行稀釋。該方法係處理半導體晶圓時特別有效。

【0126】 此外，將稀釋液使用在半導體洗淨用時，係能夠採用將無機酸或有機酸添加在次氯酸四級烷基銨溶液而稀釋之方法。藉由使供給次氯酸四級烷基銨溶液之配管及供給無機酸或有機酸之配管在途中合流且混合來進行稀釋，而且將所得到的稀釋液供給至被洗淨面之半導體晶圓之方法。該混合係能夠採用在施加壓力的狀態下通過狹窄的通路而使液體之間進行衝撞混合之方法；將玻璃管等的填充物裝入至配管中且重複使液體的流動進行分流分離、合流之方法；及在配管中設置藉由動力而旋轉的漿葉之方法等習知的方法。

【0127】 如以上，藉由採用稀釋步驟，相較於在使用時的pH下保存次氯酸四級烷基銨溶液時，能夠利用安定地保持氧化力之稀釋液。通常將次氯酸四級烷基銨溶液使用作為洗淨液等時係將pH稀釋成為8~12左右，但是在該pH下保存次氯酸四級烷基銨溶液時，次氯酸離子濃度降低且洗淨性降低。但是經過上述保存步驟保存之後，藉由經過上述稀釋步驟，能夠得到次氯酸離子濃度較高的稀釋液(洗淨液)。

【0128】 (半導體晶圓的處理方法)

本發明的處理方法係不會對半導體晶圓造成損傷而能夠將在半導體晶圓所存在的各種金屬及其化合物蝕刻、洗淨、除去之處理方法。但是處理的對象物係不被此限定，當然不用說，亦能夠利用在表面不具有金屬類的半導體晶圓之洗淨，且亦能夠使用在金屬的濕式蝕刻等。

【0129】 本發明的處理方法之對象，係以具有含有選自由銅、鎢、鉭、鈦、鈷、鈺、錳、鋁、矽、氧化矽、及該等化合物所組成群組的至少1種化合物之半導體晶圓為佳。因為本發明能夠有效地發揮次氯酸離子之強力的氧化作用，所以能夠適合使用於處理前述金屬之中不容易被氧化的貴金屬類。因而，本發明

的處理方法係能夠適合使用在將貴金屬類特別是鈎進行洗淨、除去時。例如將鈎進行洗淨、除去時係採用習知的洗淨方法即可。

【0130】 如以上，根據本發明的保存方法，即便製造後經過30天，亦能夠提供可充分地保持洗淨、除去力之次氯酸四級烷基銨溶液。如此，藉由提供具有優異的保存安定性之次氯酸四級烷基銨溶液，能夠減低有關次氯酸四級烷基銨溶液的搬運和保存之成本，在工業上為非常重要的。

【0131】 <次氯酸四級烷基銨溶液>

第2實施形態的製造方法係藉由進一步經過過濾步驟，而能夠製造經減低金屬成分的含量之次氯酸四級烷基銨溶液。又，當然不用說，次氯酸四級烷基銨溶液的溶劑亦可與原料之氫氧化四級烷基銨溶液的溶劑相同，在不阻礙本發明的效果之範圍亦能夠添加其它溶劑。但是考慮操作性、操作容易性、泛用性等時，次氯酸四級烷基銨溶液的溶劑係以水為佳。

【0132】 第2實施形態的製造方法係藉由進一步經過過濾步驟，能夠使所得到的次氯酸四級烷基銨溶液之金屬成分具體而言為鈉、鉀及鋁的含量各自為小於1ppb(質量基準)。該等金屬成分的含量係使用在實施例所顯示的感應耦合電漿質量分析法而測得的值。

【0133】 而且，藉由進行前述已說明的過濾操作等，係能夠使所得到的次氯酸四級烷基銨溶液之鎂、鐵、鎳、銅、銀、鎘、及鉛的含量各自小於1ppb(質量基準)。該等金屬成分的含量亦是使用在實施例所顯示的感應耦合電漿質量分析法而測得的值。

【0134】 因此最佳是次氯酸四級烷基銨溶液之鈉、鉀、鋁、鎂、鐵、鎳、銅、銀、鎘、及鉛的含量係各自小於1ppb為佳。在次氯酸四級烷基銨溶液中之金屬成分的形態係沒有特別限定，可以金屬原子或離子之方式含有，而且亦可為氧化物和氫氧化物之微粒、錯合物等的形態。

【0135】 又，所得到的次氯酸四級烷基銨溶液之pH係沒有特別限制，按照使用的用途而適當地決定即可。例如pH大於12.5時，亦能夠使用作為光阻除去劑(顯影液)，在形成半導體元件時亦能夠使用於貴金屬層的平坦化。

【0136】 尤其是藉由使pH成為9.0以上且12.5以下，所得到的次氯酸四級烷基銨溶液係能夠使用於貴金屬類的蝕刻處理。此時，因為邊將氯氣供給至較高的pH的氫氧化四級烷基銨溶液，邊能夠使pH成為9.0以上且12.5以下，所以容易製造。並且，藉由在製造中、或製造後進行過濾操作亦能夠進一步減低金屬成分的含量。

【0137】 又，在本發明所得到的次氯酸四級烷基銨溶液，亦能夠調配通常的安定化劑之苯并三唑類、二苯基酮類、草醯替苯胺(oxanilide)類、以及水楊酸酯(salicylate)類等習知的添加劑。藉由添加該安定化劑，保存安定性變為良好。

[實施例]

【0138】 其次，使用實施例及比較例而詳細地說明本發明，但是本發明係不被實施例限定。首先，說明所使用的測定裝置、及各成分的製造方法等。

【0139】 <pH測定方法>

將氫氧化四級烷基銨溶液、及次氯酸四級烷基銨溶液30mL使用桌上型pH計量器(LAQUA F-73、堀場製作所公司製)進行pH測定。pH測定係在23℃且安定後實施。

【0140】 <有效氯濃度及次氯酸離子濃度的算出方法>

將次氯酸四級烷基銨溶液作為處理液，在100mL三角燒瓶添加該處理液0.5mL及碘化鉀(富士FILM和光純藥工業公司製、試藥特級)2g、10質量%醋酸8mL、超純水10mL且攪拌至固態物溶解為止而得到褐色溶液。

【0141】 所調製的褐色溶液，係使用0.02M硫代硫酸鈉溶液(富士FILM和光純藥工業公司製、容量分析用)進行氧化還原滴定至溶液的顏色從褐色變成極

淡的黃色為止，其次添加澱粉溶液且得到淡紫色的溶液。

【0142】 在該溶液，進一步繼續添加0.02M硫代硫酸鈉溶液且將成為無色透明之時點設為終點而算出有效氯濃度。又，從所得到的有效氯濃度算出次氯酸離子濃度。例如，有效氯濃度為1質量%時，次氯酸離子濃度為0.73質量%。

【0143】 <氣相部的二氧化碳濃度之算出方法>

反應溶液內的氣相部之二氧化碳濃度，係使用CO₂監控器(CUSTOM公司製、CO₂-M1)而測定。

【0144】 <反應效率>

從生成的次氯酸離子的莫耳數對所供給的氯分子的莫耳數之比例(%)來求取反應效率。所添加的氯為全量反應時(未產生分解)，反應效率為100%。次氯酸離子在反應中產生分解時，反應效率降低。

【0145】 <保存安定性的評價方法1>

將次氯酸四級烷基銨溶液移至手套袋(glove bag)內，在手套袋內的二氧化碳濃度成為1ppm以下後，轉移至PFA製容器且密閉。其次，在23℃且經遮光的環境下保管10天後，測定PFA製容器內之次氯酸四級烷基銨溶液的次氯酸離子濃度。將次氯酸離子濃度比(10天後濃度/初期濃度)為60%以上且100%以下評定為良好，將小於60%評定為不良。

【0146】 <保存安定性的評價方法2>

將次氯酸四甲基銨溶液移至手套袋內，手套袋內的二氧化碳濃度成為1ppm以下之後，轉移至PFA製容器。其次，在二氧化碳濃度為1ppm以下，23℃且經遮光的環境下保存30天保存後，測定PFA製容器內之次氯酸四甲基銨溶液中的次氯酸離子濃度。將次氯酸殘留率(經過30天後的次氯酸離子濃度/初期次氯酸離子濃度)為50%以上評定為良好，小於50%時，因為實用上產生使用困難之問題，所以評定為不良。

【0147】 <鈎的蝕刻速度的算出方法>

使用批次式熱氧化爐在矽晶圓上形成氧化膜，使用濺射(sputter)法在其上將鈎成膜為 $200\text{\AA}$ ($\pm 10\%$)。使用四探針電阻測定器(ROLESTAR-GP、三菱Chemical Analytech公司製)測定薄片電阻(sheet resistance)且換算成為膜厚。具體而言，係在燒杯準備所得到的次氯酸四甲基銨溶液30ml，其次，針對pH大於12之次氯酸四甲基銨溶液，係使用無機酸、有機酸且以成為需要的pH之方式稀釋來得到測定溶液。將切割成為 $10\times 20\text{mm}$ 之附鈎的晶圓的各試樣片浸漬在該測定溶液1分鐘，算出將處理前後的膜厚變化量除以浸漬時間而得到的值作為蝕刻速度，而且設為鈎蝕刻速度而進行評價。得知pH越大，蝕刻速度越小。因而，如以下決定在各pH實用上能夠使用的範圍。將pH9.1時鈎蝕刻速度 $300\text{\AA}/\text{分鐘}$ 以上評定為良好，將小於 $300\text{\AA}/\text{分鐘}$ 評定為不良。將pH9.5時 $100\text{\AA}/\text{分鐘}$ 以上評定為良好，將小於 $100\text{\AA}/\text{分鐘}$ 評定為不良。將pH10.5時 $20\text{\AA}/\text{分鐘}$ 以上評定為良好，將小於 $20\text{\AA}/\text{分鐘}$ 評定為不良。將pH11.0時 $5\text{\AA}/\text{分鐘}$ 以上評定為良好，將小於 $5\text{\AA}/\text{分鐘}$ 評定為不良。

【0148】 <次氯酸四級烷基銨溶液中的金屬濃度測定方法>

次氯酸四級烷基銨溶液中的金屬濃度測定係使用高解析感應耦合電漿質量分析。

【0149】 在25mL的聚氟烷基醚(PFA)製定量瓶(AsOne製、PFA定量瓶)，添加超純水及1.25mL的高純度硝酸(關東化學公司製、Ultrapure-100硝酸)。其次，使用吸量管(AsOne公司製、PIPETMAN P1000)及氟樹脂製吸量管尖端(AsOne製、氟樹脂吸量管尖端)，採取次氯酸四級烷基銨溶液0.25mL而添加至PFA定量瓶且攪拌。其次，以超純水稀釋且準備經稀釋100倍的測定試料。而且，使用高解析感應耦合電漿質量分析裝置(ThermoFisher Scientific公司製、Element2)且使用校正曲線法將金屬量進行定量。又，為了藉由矩陣而確認敏感度大小，亦測

定以成為2ppb的方式將不純物添加在測定溶液而成之物。又，測定條件係RF輸出為1500W，氬氣流量係電漿氣體為15L/分鐘、輔助氣體為1.0L/分鐘、噴霧器氣體(Nebulizer gas)為0.7L/分鐘。

【0150】 <實施例1>

<次氯酸四甲基銨溶液調整>

在2L的玻璃製三口燒瓶(KOSUMOSUBI-DO公司製製)，將CO₂含量為2ppm之25質量%的氫氧化四甲基銨(TMAH)水溶液253g、離子交換水747g進行混合而得到CO₂含量為0.5ppm且6.3質量%的TMAH水溶液。此時的pH為13.8。又，實驗室內的CO₂濃度為350ppm。

【0151】 其次，如第1圖顯示，將轉子14(As One公司製、全長30mm×徑8mm)放至三口燒瓶11內，將溫度計保護管12(KOSUMOSUBI-DO公司製、底部封閉型)及熱電偶13投入至一個開口部且將氯氣高壓罐(bomb)、及氮氣高壓罐連接至另一個開口部，而且使成為能夠任意切換氯氣/氮氣的狀態之PFA製管15(FLON工業股份公司製、F-8011-02)的前端浸漬該溶液底部，且剩下的一個開口部係連接至經5質量%氫氧化鈉水溶液17充滿的氣體洗淨瓶16(AsOne公司製、氣體洗淨瓶、型號2450/500)。其次，藉由將二氧化碳濃度為小於1ppm的氮氣從PFA製管以0.289Pa·m³/秒(0℃換算時)流動20分鐘而將氣相部的二氧化碳趕出。此時，燒瓶內的氣相部之二氧化碳濃度為1ppm以下。

【0152】 隨後，將磁力攪拌子(magnet stirrer)(AsOne公司製、C-MAGHS10)設置在三口燒瓶下部，以300rpm旋轉、攪拌且將三口燒瓶外周部邊使用冰水10冷卻，邊供給氯氣(Fujiox公司製、規格純度99.4%)以0.064Pa·m³/秒(0℃換算時)180分鐘而得到次氯酸四甲基銨溶液。此時，反應中的液溫為11℃。

【0153】 在玻璃製三口燒瓶裝有所得到的溶液之狀態下，以不接觸大氣之方式移至手套袋內，手套袋內的二氧化碳濃度成為1ppm以下之後，轉移至1L的

PFA製容器。

【0154】 <評價>

在二氧化碳濃度成為1ppm以下之手套袋中，將所得到的次氯酸四甲基銨水溶液藥液30mL注入至氟樹脂容器且評價pH及有效氯濃度，確認pH為13.0，次氯酸離子濃度為1.5質量%。

【0155】 其次，將在二氧化碳濃度1ppm以下、保管溫度23℃的環境下保存10天後的次氯酸四甲基銨水溶液藥液30mL注入至氟樹脂容器且評價pH及有效氯濃度。此時，pH為13.0，次氯酸離子濃度為1.59質量%，確認pH及有效氯濃度變化不大。

【0156】 <實施例2~7>

實施例2~7除了(A)TMAH溶液的質量濃度、(B)TMAH溶液的pH、(C)氯的供給量、(D)供給速度、(E)反應溫度、及(F)氣相中的二氧化碳濃度係以成為表1顯示的條件調整以外，係使用與實施例1同樣的方法調製次氯酸四甲基銨溶液且進行評價。又，在實施例7中係不進行反應中的冷卻且反應溫度係從25℃上升至35℃。

【0157】 <比較例1>

在2L的玻璃燒杯(AsOne公司製)，將CO₂含量為2ppm之25質量%的TMAH水溶液233g、離子交換水767g混合而得到5.8質量%的TMAH水溶液。此時的pH為13.8。其次，如第3圖顯示，將轉子24(AsOne公司製、全長30mm×徑8mm)放入玻璃燒杯21內，其次將溫度計保護管22(KOSUMOSUBI-DO公司製、底部封閉型)和熱電偶23投入且使連接至氯氣高壓罐之PFA管25(FLON工業股份公司製、F-8011-02)的前端浸漬該溶液底部。此時、氣相部的二氧化碳濃度為350ppm。

【0158】 隨後，將磁力攪拌子(AsOne公司製、C-MAG HS10)設置在玻璃燒杯下部，邊使其以300rpm旋轉，邊使用冰水28冷卻玻璃燒杯外周部，邊供給

氯氣(Fujiox公司製、規格純度99.4%)以0.064Pa・m³/秒(0℃換算時)180分鐘而得到次氯酸四甲基銨溶液。此時，反應中的液溫為11℃。

【0159】 所得到的溶液係以不接觸大氣之方式移至手套袋內，手套袋內的二氧化碳濃度成為1ppm以下之後，轉移至1L的PFA製容器。

【0160】 <比較例2~3>

比較例2~3除了(A)氫氧化四甲基銨溶液的質量濃度、(B)氫氧化四甲基銨溶液的pH、(C)氯的供給量、(D)供給速度、(E)反應溫度、及(F)氣相中的二氧化碳濃度係以成為表1顯示的條件調整以外，係使用與比較例1同樣的方法調製次氯酸四甲基銨溶液且進行評價。

【0161】 將評價結果顯示在表2。又，表中，TMAH表示氫氧化四甲基銨溶液。

【0162】 [表1]

	25%TMAH [g]	離子 交換水 [g]	(A)TMAH 濃度 [質量%]	(B)TMAHの pH	(C)Cl ₂ 供給量 [mL]	(D)Cl ₂ 流量 [Pa・m ³ /sec]	(E) 反應 溫度 [℃]	(F) 氣相 中 CO ₂ [ppm]	反應 時間 [min]
實施例1	253	747	6.3	13.8	6810	0.064	11	<1	180
實施例2	233	767	5.8	13.8	6810	0.064	11	<1	180
實施例3	339	661	8.5	14.0	9478	0.089	5	<1	180
實施例4	339	661	8.5	14.0	9478	0.089	15	<1	180
實施例5	253	747	6.3	13.8	6810	0.064	11	50	180
實施例6	339	661	8.5	14.0	9478	0.089	25	<1	180
實施例7	339	661	8.5	14.0	9478	0.089	25→35 (未冷卻)	<1	180
比較例1	233	767	5.8	13.8	6810	0.064	11	350	180
比較例2	192	808	4.8	13.7	5892	0.055	11	350	180
比較例3	253	747	6.3	13.8	6810	0.064	11	350	180

【0163】 [表2]

	有效氯濃度 [%]		次氯酸離子濃度 [%]		次氯酸離子殘留率 [%]	反應步驟前的 pH	剛製造後的 pH	10天後的 pH	保存安定性評價I	反應效率 [%]
	剛製造後	10天後	剛製造後	10天後						
實施例 1	2.18	2.18	1.59	1.59	100	13.8	13.0	13.0	良好	100
實施例 2	2.18	2.18	1.59	1.59	100	13.8	12.0	12.0	良好	100
實施例 3	3.00	3.00	2.19	2.19	100	14.0	13.0	13.0	良好	100
實施例 4	3.00	3.00	2.19	2.19	100	14.0	13.0	13.0	良好	100
實施例 5	2.18	2.18	1.59	1.59	100	13.8	12.5	12.5	良好	100
實施例 6	2.85	2.85	2.08	2.08	100	14.0	13.0	13.0	良好	95
實施例 7	1.74	1.74	1.27	1.27	100	14.0	13.0	13.0	良好	58
比較例 1	2.13	1.02	1.55	0.74	48	13.8	9.2	9.0	不良	100
比較例 2	1.86	1.07	1.36	0.78	58	13.7	9.4	9.2	不良	100
比較例 3	2.18	2.10	1.59	1.53	96	13.8	10.5	10.5	不良	100

【0164】 <實施例11>

<次氯酸四甲基銨溶液調整>

如第2圖顯示，準備以能夠將複數個聚四氟乙烯製半接頭49(AsOne公司製、半母接頭I型6φ)連接至容量2L的聚四氟乙烯製的反應容器(AsOne公司製、反應用圓筒型容器C型2000cc)之方式加工而成之反應容器32，在該反應容器32混合25質量%的氫氧化四甲基銨水溶液253g、及超純水747g而得到6.3質量%的氫氧化四甲基銨水溶液。確認在該氫氧化四甲基銨水溶液所含有的鈉、鉀、鋁、鎂、鐵、鎳、銅、銀、鎘、及鉛的含量係各自小於1ppb。又，二氧化碳濃度為5ppm(質量基準)。又，此時的pH(23℃)為13.8。

【0165】 該反應容器32之中心設置攪拌棒37(AsOne公司製、聚四氟乙烯(PTEF)製攪拌棒・附攪拌葉、全長450mm×直徑8mm)，且將上部使用攪拌馬達36(新京科學公司製、Three-One Motor BLh600)固定。以能夠監控反應中的溫度之方式將溫度計35安裝在反應容器32。

【0166】 將使其成為能夠切換氯氣(氯氣導入管3g)/氮氣(氮氣供給管41)的狀態之四氟乙烯-全氟烷基乙烯醚共聚物製的氣體導入管40(FLON工業公司製、PFA管)的前端浸漬在該溶液底部(氫氧化四甲基銨水溶液33)。

【0167】 又，一個半接頭係透過氯氣排出管46而連接至經5質量%氫氧化鈉水溶液充滿之氯氣氣液分離器47(AsOne公司製、氣體洗淨瓶)。

【0168】 而且，使用反應液移送管42之四氟乙烯全氟烷基乙烯醚共聚物製管(FLON工業公司製、PFA管)將一個半接頭與磁力幫浦43(AsOne公司製、使用TEFLON(註冊商標)被覆表面之磁力幫浦)的入口側連接，其次，使用過濾器44(日本Entegris公司製、Fluorogard AT、孔徑0.1 μ m)、及由與反應液移送管42相同材質所構成之反應液返送管45連接出口側。

【0169】 其次，藉由將二氧化碳濃度小於1ppm的氮氣，透過氮氣供給管41、氣體供給管40(四氟乙烯全氟烷基乙烯醚共聚物製管(FLON工業公司製、PFA管))且使其以0.29Pa $\cdot$ m³/sec流動20分鐘而將在反應容器32內之氣相部的二氧化碳趕出。

【0170】 隨後，將前述攪拌馬達36以300rpm旋轉，將反應容器32的外周部邊藉由反應浴48(冰水)冷卻，邊供給氯氣(市售品；規格純度99.999% 水分量0.5ppm(質量基準)以下、二氧化碳1ppm(質量基準)以下)以0.064Pa $\cdot$ m³/sec180分鐘而得到次氯酸四甲基銨水溶液(氯氣的總使用量6810mL)。此時，反應中的液溫為11℃。又，在邊供給氯氣邊進行反應時，係起動幫浦43，邊進行過濾操作，邊製造次氯酸四甲基銨水溶液(在反應溶液的pH(23℃)為13.5以下時亦實施過濾操作)。

【0171】 評價所得到的次氯酸四甲基銨水溶液之pH、次氯酸離子濃度，pH為13.0，次氯酸離子濃度為1.59質量%。其次，將次氯酸四甲基銨水溶液中的金屬濃度依照<次氯酸四級烷基銨溶液中的金屬原子濃度測定方法>而測定時，金屬含量任一者均小於1ppb。將結果顯示在表4。

【0172】 <實施例12、13>

實施例12、13除了表3顯示的條件，亦即，(A)TMAH水溶液的質量濃度(但

是，使用鈉、鉀、鋁、鎂、鐵、鎳、銅、銀、鎘、及鉛的含量小於1ppb且二氧化碳為2ppm之物)，以成為表3顯示的條件之方式調整以外，係與實施例11同樣地進行而製造次氯酸四甲基銨水溶液，且檢查其金屬含量。

【0173】 但是，在實施例12，供給所有的氯氣之後，停止氯氣的供給，接著起動幫浦43進行過濾操作。在實施例13，係不進行該過濾操作。將結果顯示在表4。

【0174】 <比較例11>

除了作為反應容器32，係使用將磨合尺寸19/38mm的玻璃製側管加工在1000mL的玻璃製反應容器(柴田科學公司製、1L可分離式反應容器)而成之物以外，係在與實施例11相同條件下製造次氯酸四甲基銨水溶液。在比較例11係在製造中實施過濾。將條件顯示在表3、將結果顯示在表4。

【0175】 <比較例12>

作為反應容器32，係使用1000mL的玻璃製三口燒瓶(AsOne公司製、三口玻璃燒瓶)且在表3顯示的條件下製造次氯酸四甲基銨水溶液。其它條件係依照實施例12。又，在實施例12相同條件下進行過濾。將結果顯示在表4

【0176】 <比較例13>

除了作為反應容器32，係使用1000mL的玻璃製三口燒瓶(AsOne公司製、三口玻璃燒瓶)以外，係在表3顯示的條件下製造次氯酸四甲基銨水溶液。其它條件係依照實施例13。將結果顯示在表4。

【0177】 [表3]

	(A)TMAH 濃度 [質量%]	(B) TMAH的 pH	(C)Cl ₂ 供給量 [mL]	(D)Cl ₂ 流量 [Pa·m ³ /sec]	(E)反應 溫度 [°C]	反應 容器	過濾
實施例11	6.3	13.8	6810	0.064	11	PFA	製造中
實施例12	5.8	13.8	6810	0.064	11	PFA	製造後
實施例13	5.8	13.8	6810	0.064	11	PFA	無
比較例11	6.3	13.8	6810	0.064	11	玻璃	製造中
比較例12	4.8	13.7	5892	0.055	11	玻璃	製造後
比較例13	5.8	13.8	6810	0.064	11	玻璃	無

【0178】 [表4]

	有效氯 濃度 (質量%)	次氯酸 離子濃度 (質量%)	pH (製造後)	金屬不純物濃度 (ppb)									
	剛製造後	剛製造後		Na	K	Al	Mg	Fe	Ni	Cu	Ag	Cd	Pb
實施例11	2.18	1.59	13.0	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
實施例12	2.18	1.59	12.0	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
實施例13	2.18	1.59	12.0	<1	<1	<1	13	6	10	3	3	3	3
比較例11	2.18	1.59	13.0	210	25	49	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
比較例12	1.86	1.36	10.2	105	16	30	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
比較例13	2.18	1.59	12.0	220	24	55	20	9	11	3	3	3	3

【0179】 <實施例14>

將35.0質量%的高純度鹽酸0.8mL添加在實施例11所得到的次氯酸四甲基銨水溶液100mL且將pH(23℃)調整成為9.6(在PFA製的容器內調製)。確認所得到的次氯酸四甲基銨水溶液係鈉、鉀、鋁、鎂、鐵、鎳、銅、銀、鎘、及鉛的含量為各自小於1ppb。

【0180】 <鈎的蝕刻性能評價>

使用批次式熱氧化爐在矽晶圓上形成氧化膜，且在其上使用濺射法將鈎成膜為1000Å(±10%)。使用四探針電阻測定器(ROLESTAR-GP、三菱Chemical Analytech公司製)測定薄片電阻且換算成為膜厚。

【0181】 將實施例14所得到之pH9.6的次氯酸四甲基銨水溶液30mL置於燒杯(PFA製的燒杯)中，將製成10×20mm之各試樣片浸漬洗淨液中1分鐘且將處理前後的膜厚變化量除以浸漬時間而得到的值設為蝕刻速度而算出時，蝕刻速

度為100Å/分鐘以上。

【0182】 <實施例21>

與實施例1同樣地進行而得到次氯酸四甲基銨溶液。所得到的水溶液係在裝入玻璃製三口燒瓶的狀態下且以不接觸大氣之方式移至手套袋內，手套袋內的二氧化碳濃度成為1ppm以下之後，轉移至1L的PFA容器。

【0183】 將在二氧化碳濃度成為1ppm以下之手套袋中所得到的次氯酸四甲基銨溶液藥液30mL注入至PFA製容器，使用上述的「pH測定方法」測定剛製造後的pH，及使用上述的「有效氯濃度及次氯酸離子濃度的算出方法」測定剛製造後的有效氯濃度。所得到的次氯酸四甲基銨溶液的pH為13.0，有效氯濃度為2.18質量%。

【0184】 <保存安定性的評價方法2>

其次，將在二氧化碳濃度1ppm以下且保存溫度23°C的環境下，在pH13.0保存30天後的次氯酸四甲基銨溶液中的pH及有效氯濃度進行評價時，pH為13.0，有效氯濃度為2.18質量%，確認不隨時間變化。

【0185】 將35質量%的半導體用高純度鹽酸(關東化學公司製、高純度試藥超純HCl)8.8mL，添加至剛製造後、及經過保存30天後的次氯酸四甲基銨溶液，而且進行攪拌且以各自成為pH9.5之方式稀釋。

【0186】 測定所得到的次氯酸四甲基銨溶液稀釋後的pH時，能夠確認pH9.5。又，測定有效氯濃度時為2.18質量%，能夠確認在稀釋前後無變化。

【0187】 針對以成為PH9.5之方式稀釋後的次氯酸四甲基銨溶液，使用前述釘的蝕刻速度之算出方法而評價蝕刻速度時，得到為100Å/分鐘以上。

【0188】 <實施例22~27、比較例21、參考例>

實施例22~27、比較例21、參考例除了將(A)氫氧化四甲基銨(TMAH)溶液的質量濃度、(B)TMAH溶液的pH、(F)稀釋之溶液、(G)稀釋之溶液的濃度、(H)稀

釋之溶液的添加量以成為如表5顯示的條件之方式變更以外，係使用與實施例21同樣的方法調整且進行評價。但是經過保存30天後之次氯酸四甲基銨水溶液的pH為10以下時，該次氯酸四甲基銨水溶液係不進行稀釋，且使用釘的蝕刻速度之算出方法評價蝕刻速度。將所得到的結果顯示在表6。

【0189】 <實施例28>

與參考例同樣地進行而得到次氯酸四甲基銨溶液。

在將所得到的水溶液裝入玻璃製三口燒瓶的狀態下，以不與大氣接觸之方式移至手套袋內，手套袋內的二氧化碳濃度成為1ppm以下之後，轉移至1L的PFA容器。

【0190】 在手套袋內將35質量%的半導體用高純度鹽酸100mL添加在次氯酸四甲基銨溶液1000g且攪拌。使用上述的「pH測定方法」測定pH，及使用上述的「有效氯濃度及次氯酸離子濃度的算出方法」測定有效氯濃度。所得到的次氯酸四甲基銨溶液的pH為13.0，有效氯濃度為1.98質量%。

【0191】 其次，將在二氧化碳濃度1ppm以下且保存溫度23℃的環境下，在pH13.0保存30天後的次氯酸四甲基銨溶液中的pH及有效氯濃度進行評價時，pH為13.0，有效氯濃度為1.98質量%，確認不隨時間變化。

【0192】 將35質量%的半導體用高純度鹽酸8.8mL添加在次氯酸四甲基銨溶液且攪拌。

【0193】 測定所得到的次氯酸四甲基銨溶液之稀釋後的pH時，能夠確認為pH9.5。又，測定有效氯濃度時為1.98質量%，能夠確認在稀釋前後無變化。

【0194】 針對以成為pH9.5之方式稀釋後的次氯酸四甲基銨溶液，使用前述釘的蝕刻速度之算出方法而評價蝕刻速度時，得知為100Å/分鐘以上。

【0195】 [表5]

	25% TMAH [g]	離子 交換水 [g]	(A)TMAH 濃度 [質量%]	(B)TMAH 的pH	(C)Cl ₂ 供 給量 [mL]	(D)Cl ₂ 流量 [Pa·m ³ /sec]	(E)反應 溫度 [°C]	反應 時間 [min]	(F)稀釋 溶液	(G)稀釋溶 液濃度[%]	(H)稀釋溶 液添加量 [mL]
實施例 21	253	747	6.3	13.8	6810	0.064	11	180	鹽酸	35.0	8.8
實施例 22	244	756	6.1	13.8	6810	0.064	11	180	鹽酸	35.0	2.8
實施例 23	264	736	6.6	13.9	6810	0.064	11	180	鹽酸	35.0	28
實施例 24	253	747	6.3	13.8	6810	0.064	11	180	硝酸	70.0	10
實施例 25	253	747	6.3	13.8	6810	0.064	11	180	醋酸	100.0	5.7
實施例 26	253	747	6.3	13.8	6810	0.064	11	180	鹽酸	35.0	8.5
實施例 27	253	747	6.3	13.8	6810	0.064	11	180	鹽酸	35.0	8.7
實施例 28	640	360	16.0	14.2	6810	0.064	11	180	鹽酸	35.0	8.8
比較例 21	233	767	5.8	13.8	6810	0.064	11	180	—	—	—
參考例	640	360	16.0	14.2	6810	0.064	11	180	硝酸	70.0	10

【0196】 [表6]

	有效氯濃度 [質量%]			次氯酸離子濃度 [質量%]		30天後的 次氯酸離子 殘留率(%)	pH				Ru 蝕刻評價		保存安定性 評價2
	剛製造後	30天後	稀釋後	剛製造後	30天後		保管時	30天後	稀釋後 (使用時)	[Å/min]	良好/不良		
實施例 21	2.18	2.18	2.18	1.59	1.59	100	13.0	13.0	13.0	9.5	346	良好	良好
實施例 22	2.18	2.18	2.18	1.59	1.59	100	12.5	12.5	12.5	9.5	344	良好	良好
實施例 23	2.17	2.17	2.17	1.58	1.58	100	13.5	13.5	13.5	9.5	343	良好	良好
實施例 24	2.18	2.18	2.18	1.59	1.59	100	13.0	13.0	13.0	9.5	341	良好	良好
實施例 25	2.18	2.18	2.18	1.59	1.59	100	13.0	13.0	13.0	9.5	342	良好	良好
實施例 26	2.18	2.18	2.18	1.59	1.59	100	13.0	13.0	13.0	11.0	19	良好	良好
實施例 27	2.18	2.18	2.18	1.59	1.59	100	13.0	13.0	13.0	10.5	53	良好	良好
實施例 28	2.18	1.98	1.98	1.45	1.45	100	>14.0	13.0	13.0	9.5	300	良好	良好
比較例 21	2.13	0.75	-	1.55	0.55	35	9.5	9.5	9.1	9.1	65	不良	不良
參考例	2.18	0.00	-	1.59	0.00	0	>14.0	>14.0	>14.0	9.5	0	不良	不良

【符號說明】

【0197】

10	冰水
11	三口燒瓶
12	溫度計保護管
13	熱電偶
14	轉子
15	PFA製管
16	氣體洗淨瓶
17	5質量%氫氧化鈉水溶液
18	流量計
19	熱水浴
21	玻璃燒杯
22	溫度計保護管
23	熱電偶
24	轉子
25	PFA製管
26	流量計
27	熱水浴
28	冰水
31	反應裝置
32	反應容器
33	氫氧化四級烷基銨溶液(反應前)
34	面(反應容器的內面)

35	溫度計
36	攪拌馬達
37	攪拌棒
38	攪拌葉
39	氯氣供給管
40	氣體導入管
41	氮氣供給管
42	反應液移送管
43	幫浦
44	過濾器
45	反應液返送管
46	氯氣排出管
47	氯氣氣液分離器
48	反應浴
49	半接頭

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種次氯酸四級烷基銨溶液的製造方法，包含：準備氫氧化四級烷基銨溶液之準備步驟；及使前述氫氧化四級烷基銨溶液與氯接觸之反應步驟，

其中在反應步驟之液相部的pH為10.5以上。

【第2項】 如申請專利範圍第1項所述之次氯酸四級烷基銨溶液的製造方法，其中在反應步驟之氣相部的二氧化碳濃度為100體積ppm以下。

【第3項】 如申請專利範圍第1項所述之次氯酸四級烷基銨溶液的製造方法，其中在前述準備步驟中準備的氫氧化四級烷基銨溶液為烷基的碳數為1~10之氫氧化四級烷基銨的溶液。

【第4項】 如申請專利範圍第1項所述之次氯酸四級烷基銨溶液的製造方法，其中在前述反應步驟中，反應溫度為-35℃以上且15℃以下。

【第5項】 如申請專利範圍第1至4項中任一項所述之次氯酸四級烷基銨溶液的製造方法，其中在前述反應步驟中，氫氧化四級烷基銨溶液中的二氧化碳濃度為500ppm以下。

【第6項】 一種次氯酸四級烷基銨溶液的製造方法，係包含使氫氧化四級烷基銨溶液與氯氣在反應容器內接觸之反應步驟之製造次氯酸四級烷基銨溶液的方法，其中該反應容器內接觸該氫氧化四級烷基銨溶液之面係由有機高分子材料所構成。

【第7項】 如申請專利範圍第6項所述之次氯酸四級烷基銨溶液的製造方法，其中前述有機高分子材料為氟樹脂。

【第8項】 如申請專利範圍第6或7項所述之次氯酸四級烷基銨溶液的製造方法，其中前述氯氣的水分量為10體積ppm以下。

【第9項】 如申請專利範圍第1或6項所述之次氯酸四級烷基銨溶液的製造

方法，更包含將在前述反應步驟所得到的氯酸四級烷基銨溶液過濾之步驟。

【第10項】如申請專利範圍第9項所述之次氯酸四級烷基銨溶液的製造方法，其中過濾之次氯酸四級烷基銨溶液在25°C之pH為13.5以下。

【第11項】如申請專利範圍第10項所述之次氯酸四級烷基銨溶液的製造方法，其中過濾之次氯酸四級烷基銨溶液在25°C之pH為12.5以下。

【第12項】如申請專利範圍第1或6項所述之次氯酸四級烷基銨溶液的製造方法，其中前述反應步驟後，更包含保存反應液之保存步驟，其中在該保存步驟，係以次氯酸四級烷基銨溶液在25°C的pH成為12.0以上且小於14.0之方式調整。

【第13項】如申請專利範圍第12項所述之次氯酸四級烷基銨溶液的製造方法，其中在前述保存步驟後，更包含調整反應液的pH之稀釋步驟，其中在該稀釋步驟係將次氯酸四級烷基銨溶液在25°C的pH設為8.0以上且小於12.0。

【第14項】如申請專利範圍第13項所述之次氯酸四級烷基銨溶液的製造方法，其中前述稀釋步驟係使用在25°C的pH為大於0且7以下的溶液將所保存的次氯酸四級烷基銨溶液進行稀釋之步驟。

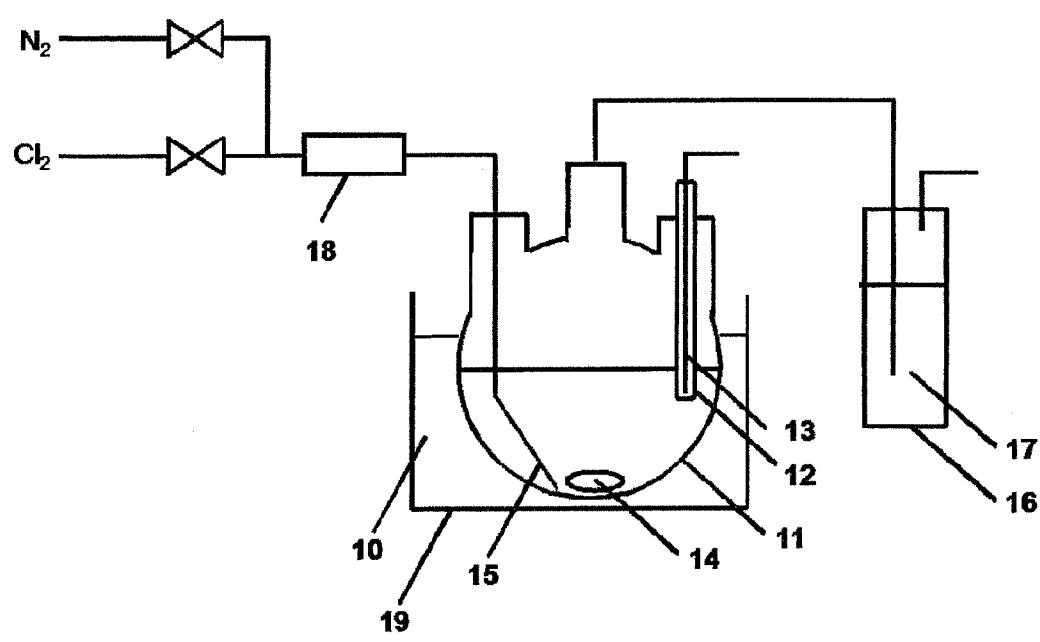
【第15項】一種半導體晶圓的處理方法，係使用藉由如申請專利範圍第1、2、3、4、及6項中任一項所述之方法所得到的次氯酸四級烷基銨溶液處理半導體晶圓表面。

【第16項】如申請專利範圍第15項所述之半導體晶圓的處理方法，其中該半導體晶圓係含有選自由銅、鎢、鉭、鈦、鈷、鈺、錳、鋁、矽、氧化矽、及該等化合物所組成的群組之至少1種之半導體晶圓。

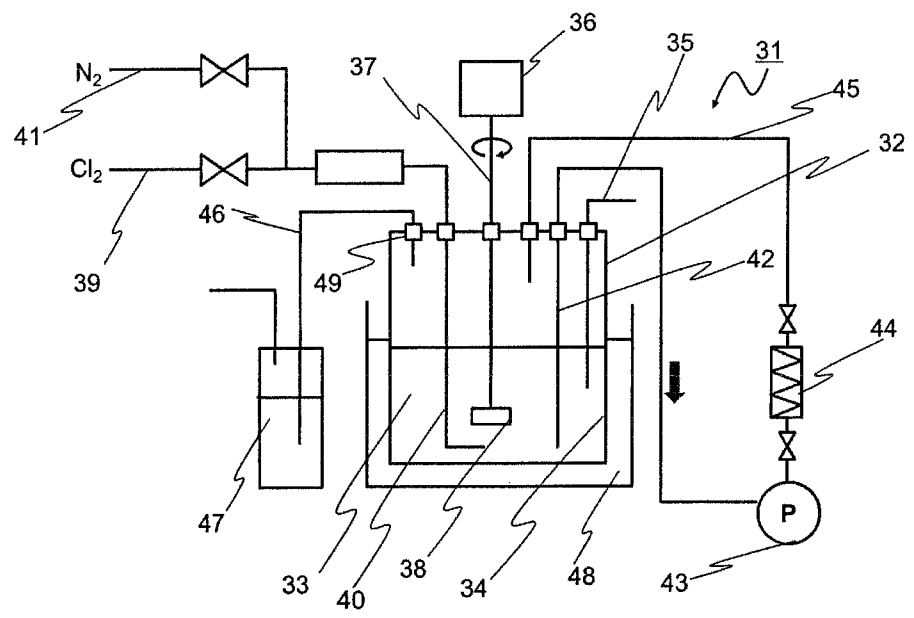
【第17項】一種次氯酸四級烷基銨溶液，其中該溶液之鈉、鉀、及鋁的各金屬含量為各自小於1ppb，在23°C的pH為9.0以上且12.5以下。

【第18項】如申請專利範圍第17項所述之次氯酸四級烷基銨溶液，其中該

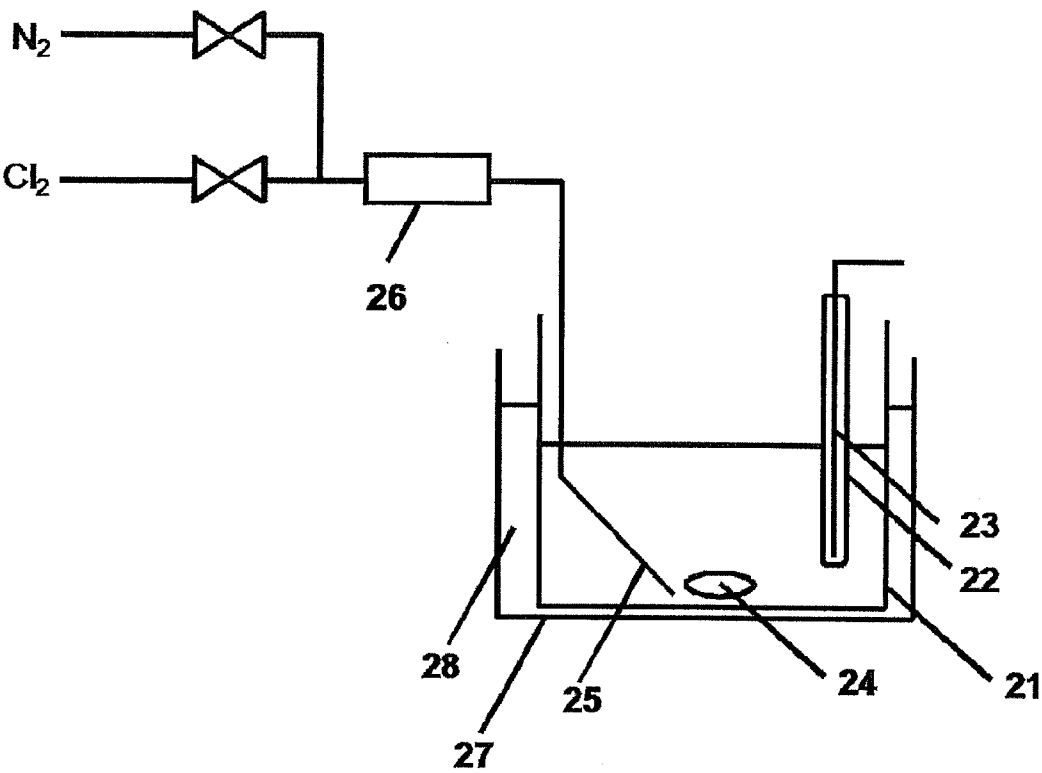
溶液之鎂、鐵、鎳、銅、銀、鎘、及鉛的各金屬含量為各自小於1ppb。



第 1 圖



第 2 圖



第 3 圖