

有機アンモニウム塩の電解による半導体洗浄用アルカリ液の開発(第2報) -有機カチオン種による次亜塩素酸イオン分解反応メカニズムの解明-

Development of Alkaline Solution generated by Electrolysis of Organic Ammonium Salt for Wet and Cleaning Process
in Semiconductor Manufacturing

- Elucidation of hypochlorite ion decomposition reaction mechanism by organic cation species -

芝浦メカトロニクス(株)¹, 東芝マテリアル(株)², (株)東芝生産技術センター³

○金井隆宏¹, 長嶋裕次¹, 平林英明², 平川雅章³

Shibaura Mechatronics Corp.¹, Toshiba Materials Co., Ltd.², Toshiba Corp.³

○T.Kanai¹, Y. Nagashima¹, H. Hirabayashi², M.Hirakawa³

E-mail: takahiro.kanai@shibaura.co.jp

1. 背景と目的

半導体製造の洗浄工程では、一般的にフッ酸や過酸化水素水に酸性やアルカリ性の物質を加えた洗浄液を用いて、レジストなどの有機物、金属、パーティクルなどを除去し、ウェーハを清浄化している。その洗浄液の1つにアルカリ性薬液のSC1（過酸化水素と水酸化アンモニウムの混合水溶液）がある。SC1はパーティクル除去を狙った洗浄液であるが、過酸化水素が分解しやすく、長時間の洗浄効果を保持できない^[1]。第1報では、有機アンモニウム塩化物水溶液の電気分解により、生成した次亜塩素酸イオン(CIO⁻)を含むアルカリ性溶液が、SC1よりも高い洗浄効果と保存安定性をもつことを報告した^[2]。この開発過程で見出された『CIO⁻を生成する出発物質の有機アンモニウムイオンの種類によって、酸化力の指標である酸化還元電位(ORP)に差が生じる現象』を明らかにするため、複数の有機アンモニウムイオンとCIO⁻との反応について調査した内容を報告する。

2. 実験内容

有機アンモニウム塩を電気分解して生成した水溶液でORPの差が生じるメカニズムを明らかにするため、有機アンモニウム塩(塩化コリン, 塩化テトラメチルアンモニウム)とCIO⁻の反応性を確認する実験を行った。まず、次亜塩素酸ソーダ(NaClO)を純水で希釈し、SC1と同等のpH10~11に調合した後、紫外可視(UV-Vis)分光光度計を用いて、UV-Vis吸収スペクトルを取得した。次に、あらかじめ1Mに調合した塩化ナトリウム(NaCl), 塩化コリン(CCl), 塩化テトラメチルアンモニウム(TMAl)の各水溶液と上記のNaClO水溶液を混合した後にCIO⁻の極大吸収波長における吸光度の時間変化を測定した。

3. 結果と考察

Fig.1に示したpH10~11のNaClO水溶液のUV-Vis吸収スペクトルより、CIO⁻に由来する極大吸収波長が292nmであることを確認できる。Fig.2にNaCl, CCl, TMAl水溶液をそれぞれ添加した後のCIO⁻極大吸収波長における、吸光度の時間変化を示す。NaCl, TMAlを添加した場合と比較して、CClを添加した際、経過時間に対して、吸光度が大きく減少する結果が得られた。

CClとTMAlの分子構造を比較すると、CClはカチオンに第一級アルコール基をもつ。吸光度の減少は、第一級アルコール基とCIO⁻との酸化反応が進むことで生じたと考えられる。CClを原料とした次亜塩素酸イオンを含む開発薬液では、CIO⁻濃度減少に伴い、酸化還元電位が低くなったと考えられる。

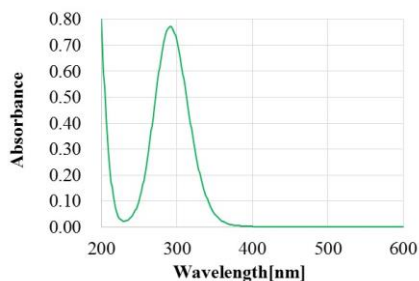


Fig.1 UV-Vis spectrum of NaClO solution with pH 10

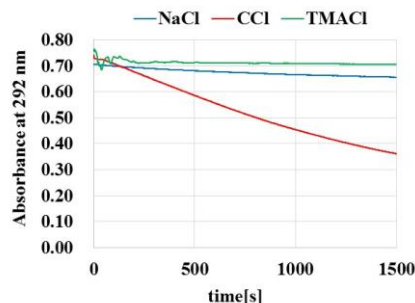


Fig.2 The result of change in absorbance

参考文献

- [1]S. Siddiqui, M. Keswani, B. Brooks, A. Fuerst, S. Raghavan, MICROEL ENG, **2013**, 102, 68-73
- [2]M.Hirakawa, H.Hirabayashi, Y.Nagashima, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 2018