

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

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

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

○平川雅章¹, 平林英明², 長嶋裕次³

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

○M. Hirakawa¹, H. Hirabayashi², Y. Nagashima³

E-mail: masaaki.hirakawa@toshiba.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]。そこで、SC1と同等以上の洗浄効果と保存安定性を両立する薬液を開発するため、酸化力が強くアルカリ性で保存安定性が高い次亜塩素酸に着目し、これを含む新規のアルカリ薬液の生成について検討した。

2. 実験内容

一般的に次亜塩素酸は塩化ナトリウムを電気分解することで生成される。次亜塩素酸を発生し、かつ半導体洗浄工程で利用できる(ナトリウムを含まない材料)として、塩化アンモニウム(NH₄Cl)、塩化コリン(CCl)、塩化テトラメチルアンモニウム(TMACl)を選定し、各材料を純水に溶解し5wt%の水溶液を調合した。各水溶液を電極間に陽イオン交換膜を設けた電解セルに加え、定電圧で電気分解を行った。次いで、電気分解後の陽極側と陰極側の液を混合し、SC1と同じpH 10に調製した後、各調製液の酸化還元電位(ORP)を測定した。

3. 結果と考察

図1にORPの測定結果を示す。TMAClを用いた水溶液のORPが最も高く、SC1と比較して、高い値を示すことが分かった。一方、NH₄ClとCClを電気分解してそれぞれpH10に調合した薬液はSC1に比べ、ORPが低い結果となった。ORPの値は、各アンモニウム塩のカチオンに依存する。NH₄Clでは、電気分解後の液をpH10にした際、アンモニウムイオンの一部がアンモニアとなり、これが次亜塩素酸と反応することで酸化力が低下したと推測される。一方、CClを用いた時にORPが低いのは、pH10ではCClのカチオンの水酸基が次亜塩素酸と反応し、次亜塩素酸を分解したためと予想される。両者の塩化物に比べ高いORPを示したTMAClのカチオンは次亜塩素酸と反応しないため、結果として高い酸化能が得られたと考えられる。

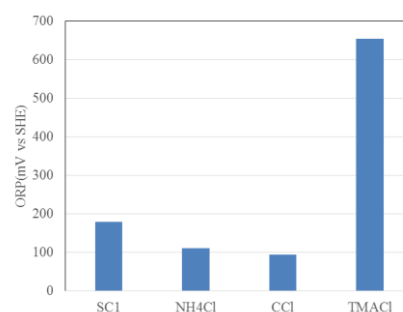


Fig.1 ORP of solution with pH 10

参考文献

[1] S. Siddiqui, M. Keswani, B. Brooks, A. Fuerst, S. Raghavan, MICROEL ENG, **2013**, 102, 68-73