

明 細 書

発明の名称：

腐食防止剤を含むアルカリ水溶液、及び低毒性アルカリ水溶液として用いる方法

技術分野

[0001] 本発明は、腐食防止剤を含むアルカリ水溶液、低毒性アルカリ水溶液として用いる方法に関する。詳しくは、所定の第四級アンモニウムイオン、ハロゲン化物イオン、水酸化物イオン、及び水、さらに腐食防止剤を含むアルカリ水溶液に関する。

背景技術

[0002] 第四級アンモニウム化合物は、相間移動触媒、界面活性剤、消毒剤、洗浄剤などに用いられている。第四級アンモニウム化合物の中でも、特に、水酸化テトラメチルアンモニウムは強塩基性を示す有機アルカリの一種として、主に半導体製造時の洗浄、エッチング、現像液などに用いる半導体用アルカリ水溶液に利用されている。

[0003] 例えば、特許文献1には、金属イオン及びハロゲンイオンの含有量が所定の数値である、2.35重量%の水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液が開示されている。

[0004] また、第四級アンモニウム化合物は水溶液としてはアルカリ性を呈するため、水酸化第四級アンモニウムを含む処理液が金属と接触すると腐食が発生してしまうことが知られている。金属の腐食を抑制する観点で、例えば、特許文献2には、水酸化テトラメチルアンモニウムまたはコリンに糖または糖アルコールを加え、アルミニウムの腐食を抑えることが提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平4-226466号公報

特許文献2：特開平4-48633号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、本発明者らは、水酸化テトラメチルアンモニウム（以下、TMAHとも記載）水溶液は、毒性が高く、取り扱いには注意を要することに着目した。

そこで、本発明は、低毒性アルカリ水溶液を提供することを目的とする。また、低毒性アルカリ水溶液を特定の用途で用いる方法を提供することを目的とする。さらに、低毒性アルカリ水溶液の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者は、低毒性アルカリ水溶液を取得すべく鋭意研究を重ねた。その結果、特定の第四級アンモニウムイオンと、ハロゲン化物イオンと、水酸化物イオンと、水と、を含むアルカリ水溶液が、低毒性であることを見出し、また、該低毒性有機アルカリ水溶液に腐食防止剤を添加し、特定の用途で用いた場合にも金属の腐食を抑制することが可能であることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0008] すなわち、本発明の構成は以下の通りである。

項1 下記（A）～（E）を含む、アルカリ水溶液。

（A）下記式（1）で表される第四級アンモニウムイオン

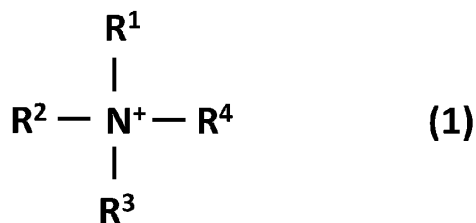
（B）ハロゲン化物イオン

（C）水酸化物イオン

（D）水

（E）腐食防止剤

[化1]



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 はそれぞれ独立して、炭素数1～16のアルキル基であり、ただし、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 のうち、1以上のアルキル基の炭素数が2～16である。)

項2 前記式(1)の R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 の全てが同一のアルキル基であることはない、項1に記載のアルカリ水溶液。

項3 前記式(1)の R^1 、 R^2 、及び R^3 がメチル基であり、前記式(1)の R^4 が炭素数2～16のアルキル基である、項1又は2に記載のアルカリ水溶液。

項4 前記(B)ハロゲン化物イオンが、塩化物イオン又は臭化物イオンである、項1～3のいずれか一項に記載のアルカリ水溶液。

項5 前記半導体用アルカリ水溶液における前記水酸化物イオンの質量を1質量部としたときの前記ハロゲン化物イオンの質量部が、0.0000001～0.01質量部である、項1～4のいずれか一項に記載のアルカリ水溶液。

項6 OECDのTG420急性経口毒性試験に基づき、ラットを用いた毒性試験において、前記第四級アンモニウムイオンの水酸化物を100質量%として換算したLD50値が、50mg/kgを超える、項1～5のいずれか一項に記載のアルカリ水溶液。

項7 OECDのTG202ミジンコ急性遊泳阻害試験において、前記第四級アンモニウムイオンの水酸化物を100質量%として換算したEC50値が、3mg/Lを超える、項1～6のいずれか一項に記載のアルカリ水溶液。

項 8 さらに、アルコール、及びアミンからなる群から選択される 1 以上の化合物を含む、項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載のアルカリ水溶液。

項 9 さらに、界面活性剤を含み、前記アルカリ水溶液における前記界面活性剤の濃度が、100質量ppm未満である、項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載のアルカリ水溶液。

項 10 前記 (E) 腐食防止剤が、アゾール、アルキン化合物及び芳香族ヒドロキシ化合物からなる群から選択される一種以上である項 1 ～ 9 のいずれか一項に記載のアルカリ水溶液。

項 11 項 1 ～ 10 のいずれか一項に記載のアルカリ水溶液を、低毒性半導体用アルカリ水溶液として用いる方法。

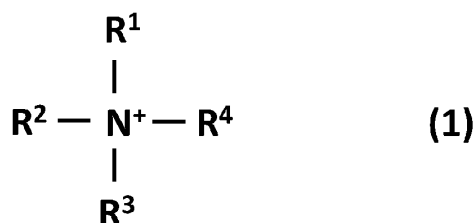
項 12 下記 (A)、(B)、及び (D) を含む第四級アンモニウムハライド水溶液を電気分解する電気分解工程を含み、前記工程で得られた水溶液に (E) 腐食防止剤を加える工程を含む、項 1 ～ 10 のいずれか一項に記載のアルカリ水溶液の製造方法。

(A) 下記式 (1) で表される、第四級アンモニウムイオン

(B) ハロゲン化物イオン

(D) 水

[化2]



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 はそれぞれ独立して、炭素数 1 ～ 16 のアルキル基であり、ただし、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 のうち、1 以上のアルキル基の炭素数が 2 ～ 16 である。)

項 13 前記電気分解工程の前に、前記第四級アンモニウムハライド水溶液を準備する準備工程を含み、

前記準備工程が、トリアルキルアミンとアルキルハライドとを超純水中で反応させて、前記第四級アンモニウムハライド水溶液を得る工程である、項 1 2 に記載のアルカリ水溶液の製造方法。

発明の効果

- [0009] 本発明によれば、腐食防止剤を含む低毒性アルカリ水溶液が提供される。その結果、使用時の安全性が高く、低環境負荷にもつながるアルカリ水溶液が提供される。また、低毒性アルカリ水溶液を特定の用途で用いる方法が提供される。さらに、低毒性アルカリ水溶液の製造方法が提供される。

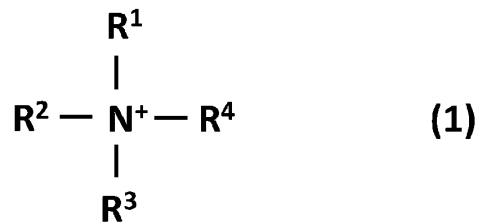
図面の簡単な説明

- [0010] [図1]電解槽を示す説明図である。

発明を実施するための形態

- [0011] 以下に本発明の実施形態を詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限りこれらの内容に限定されない。また、本発明は、その要旨を逸脱しない範囲内で任意に変更して実施することができる。
- [0012] 本明細書において、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載された数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味し、「A～B」は、A以上B以下であることを意味する。さらに、数値範囲が段階的に記載されている場合、各数値範囲の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。
- [0013] 本発明のアルカリ水溶液は、下記（A）～（E）を含む。
- （A）下記式（1）で表される第四級アンモニウムイオン
 - （B）ハロゲン化物イオン
 - （C）水酸化物イオン
 - （D）水
 - （E）腐食防止剤

[化3]



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 はそれぞれ独立して、炭素数1～16（好ましくは1～8、より好ましくは1～4）のアルキル基であり、ただし、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 のうち、1以上のアルキル基の炭素数が2～16（好ましくは2～8、より好ましくは2～4）である。)

[0014] アルカリ水溶液が、上記式(1)で表される第四級アンモニウムイオンを含むことによって、水酸化テトラメチルアンモニウムを用いたアルカリ水溶液よりも、低毒性となりやすくなる。

また、上記式(1)で表される第四級アンモニウムイオンを含むことで、アルカリ水溶液を、例えば洗浄液、エッチング液、または現像液として用いた場合、洗浄速度、エッチング速度、現像速度のそれぞれを向上させることができる。 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ の炭素数が上記範囲を超えると、第四級アンモニウムイオンの立体障害が大きくなり、エッチング速度、現像速度が低下する場合がある。また、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ の炭素数が上記範囲を超えると、後述の第四級アンモニウムハライドが溶解しにくくなり、アルカリ水溶液を製造しにくくなる場合がある。

[0015] 前記式(1)において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 の全てが同一のアルキル基であることはないことも好ましい。これを別の表現で示すと、下記(1)～(3)で示す第四級アンモニウムイオンが好ましい。

(1) R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 のいずれか三つが同一のアルキル基であり、残りの一つがそれらと異なるアルキル基である第四級アンモニウムイオン

(2) R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 のいずれか二つが同一のアルキル基であり、残りの二つがそれらと異なるアルキル基である第四級アンモニウムイオン (

該残りの二つは同一であっても異なってもよい)

(3) R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 の全てが異なるアルキル基である第四級アンモニウムイオン

上記(1)の場合、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 のいずれか三つが同一の炭素数1～16のアルキル基であり、残りの一つが炭素数1～16のアルキル基であり、最初の三つと残りの一つが異なるアルキル基であり、最初の三つか残りの一つのどちらかが炭素数2～16である第四級アンモニウムイオンを挙げることができる。前記式(1)の R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 のうち、三つが同一の基であり、残りの一つが該基とは異なる炭素数2～16のアルキル基であることが好ましい。この場合、式(1)で表される第四級アンモニウムイオンは2種類のアルキル基を有する。この態様において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 のいずれか三つがメチル基であり、残りの一つのアルキル基が炭素数2～16であると、界面活性剤の役割を果たしやすくなる。その中でも、残りの一つのアルキル基が炭素数2～8である第四級アンモニウムイオンがより好ましく、2～4である第四級アンモニウムイオンがさらに好ましく、3または4が最も好ましい。

上記(2)の場合、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 のいずれか二つが同一の炭素数1～16のアルキル基であり、残りの二つが最初の二つとは異なる炭素数1～16のアルキル基であり、残りの二つは互いに同一または異なるアルキル基であり、最初の二つか残りの二つのどちらかが炭素数2～16である第四級アンモニウムイオンを挙げることができる。この場合、式(1)で表される第四級アンモニウムイオンは2種または3種のアルキル基を有する。この態様において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 のいずれか二つがメチル基であり、残りの二つのアルキル基が炭素数2～16である第四級アンモニウムイオンが好ましい。 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 のいずれか二つがメチル基であると、界面活性剤の役割を果たしやすくなる。その中でも、残りの二つのアルキル基が炭素数2～8である第四級アンモニウムイオンがより好ましく、2～4である第四級アンモニウムイオンがさらに好ましく、3または4が最も好

ましい。

上記（３）の場合、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 の全てが異なるアルキル基であり、これらの少なくとも一つが炭素数２～１６である第四級アンモニウムイオンを挙げることができる。この場合、式（１）で表される第四級アンモニウムイオンは４種のアルキル基を有する。この態様において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 のいずれか一つがメチル基であり、残りの三つのアルキル基が炭素数２～１６である第四級アンモニウムイオンが好ましい。 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 のいずれか一つがメチル基であると、界面活性剤の役割を果たしやすくなる。その中でも、残りの三つのアルキル基が炭素数２～８である第四級アンモニウムイオンがより好ましく、２～４である第四級アンモニウムイオンがさらに好ましく、３または４が最も好ましい。

なお、式（１）で表される第四級アンモニウムイオンが界面活性剤としての役割も果たす場合、後述する界面活性剤の添加量を減らすことができる。

[0016] また、前記式（１）において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 の全てが同一のアルキル基であってもよい。例えば、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 の全てがエチル、プロピル、またはブチルであってもよい。

[0017] 上記式（１）で表される第四級アンモニウムイオンの具体例を示せば、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラプロピルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオン、エチルトリメチルアンモニウムイオン、ジエチルジメチルアンモニウムイオン、トリエチルメチルアンモニウムイオン、プロピルトリメチルアンモニウムイオン、ブチルトリメチルアンモニウムイオンなどが挙げられる。これら第四級アンモニウムイオンは１種を用いてもよく、複数種類を用いてもよい。好ましい組み合わせとして、エチルトリメチルアンモニウムイオンとプロピルトリメチルアンモニウムイオンの組み合わせ、エチルトリメチルアンモニウムイオンとブチルトリメチルアンモニウムイオンの組み合わせを挙げることができる。これらの組み合わせにさらに別の式（１）で表される第四級アンモニウムイオンを組み合わせてもよい。

[0018] ハロゲン化物イオンは特に限定されないが、具体例を示せば、塩化物イオ

ン、臭化物イオン、及びヨウ化物イオンからなる群から選択される一以上が挙げられる。また、塩化物イオン又は臭化物イオンであることが好ましい。

[0019] アルカリ水溶液における水酸化物イオンの質量を1質量部としたときのハロゲン化物イオンの質量部は特に限定されないが、0.0000001~0.01質量部であることが好ましく、より好ましくは0.0000001~0.001質量部、さらに好ましくは0.0000001~0.0005質量部である。ハロゲン化物イオンの質量部は、アルカリ水溶液の製造方法により大きく変わり、特に電気分解による製造方法を用いることでハロゲン化物イオンを低減した溶液を調製できる。また、電気分解に使用する電槽構造や陽イオン交換膜の選定、電流密度などの条件を変更することによって調整することができる。

[0020] ハロゲン化物イオンの質量部が上記範囲であることにより、アルカリ水溶液をシリコンに対するエッチング液などの半導体用処理液として用いた場合に、十分なエッチング速度を保ち、かつ、エッチングによる表面荒れが抑えられることから望ましい。

シリコンのエッチングに使用する基板は単結晶、多結晶、アモルファスのどちらでもよく、エッチング方法も特に制限されない。エッチング方法の一例として、アルカリ水溶液が、上記式(1)で表される第四級アンモニウムイオンを含み、これにシリコン基板を所定時間、例えば3~30分、好ましくは5~15分浸漬することで、エッチングを行うことが可能である。エッチング方法の温度としては、例えば25~90℃、好ましくは30~80℃を挙げることができる。

[0021] アルカリ水溶液におけるハロゲン化物イオンの質量部は、イオンクロマトグラフィーにて分析を行うことができ、特にアルカリ水溶液が高濃度である場合は、中和法による分析が有効である。具体的には、アルカリ水溶液を陰イオンのイオンクロマトグラフィーに導入する前に、アルカリ水溶液中の陽イオンを水素イオンと交換し、水酸化物イオンを水に変換する。これにより、水酸化物イオンを除去できる。さらに、濃縮することで感度を高める。こ

の方法を用いることで低濃度のハロゲン化物イオン濃度の測定が可能である。具体的には後述する。

[0022] アルカリ水溶液は、水酸化物イオンを含む。アルカリ水溶液が上記式（１）で表される第四級アンモニウムイオンと、水酸化物イオンとを含むことは、アルカリ水溶液が、上記式（１）で表される第四級アンモニウムイオンと、水酸化物イオンとを含む水酸化第四級アンモニウムを含有することを示しているともいえる。水酸化第四級アンモニウムを含有することによって、各種部材の洗浄液や半導体製造時の処理液（半導体用処理液）として用いることができる。

[0023] アルカリ水溶液における上記式（１）で表される第四級アンモニウムイオン、及び水酸化物イオンの濃度は特に制限はなく、水酸化第四級アンモニウムとして１．０～６５．０質量％で製造することが好ましい。半導体用途で使用する場合、例えば、水酸化第四級アンモニウムとして１．０～１０．０質量％で使用することがより好ましく、２．０～７．０質量％で使用することがさらに好ましい。また、１．０～３．０質量％とすることもより好ましく、２．３８質量％とすることが特に好ましい。

また、モル濃度としては、水酸化第四級アンモニウムとして０．１０～０．５０mol/Lで使用することが好ましく、０．１５～０．３５mol/Lで使用することがより好ましい。

さらに、高濃度の水酸化第四級アンモニウムを希釈して使用することもできる。高濃度とすることで、運搬時の容量を減らし、輸送コストを抑えることができる。また、容器への充填時や運搬時において、アルカリ水溶液に汚染が発生した場合でも、希釈を行わない場合よりも、希釈を行う分だけ汚染の影響が低減できる。高濃度水酸化第四級アンモニウムとしては１０．０～５０．０質量％が好ましく、２０．０～４０．０質量％がより好ましい。水酸化第四級アンモニウム濃度は酸による中和滴定などにより確認できる。

[0024] また、アルカリ水溶液における式（１）で表される第四級アンモニウムイオンの濃度は、０．８～６１．７質量％とすることが好ましい。また、０．

8～9.5質量%とすることがより好ましく、1.2～6.7質量%とすることがさらに好ましい。また、希釈前の高濃度水酸化第四級アンモニウムにおける第四級アンモニウムイオンの濃度は、8.0～47.5質量%とすることが好ましく、16.0～38.0質量%とすることがより好ましい。

また、アルカリ水溶液における水酸化物イオンの濃度は、0.05～10.6質量%とすることが好ましい。また、0.05～1.6質量%とすることがより好ましく、0.1～1.2質量%とすることがさらに好ましい。また、高濃度水酸化第四級アンモニウムにおける水酸化物イオンの濃度は、0.5～8.0質量%とすることが好ましく、1.0～6.4質量%とすることがより好ましい。

[0025] アルカリ水溶液は、水を含む。水の態様は特段制限されず、公知の水を任意に用いることができ、金属不純物を低減させた超純水であることが特に好ましい。また、半導体用アルカリ水溶液中の水の含有量は特段制限されないが、90.0～99.9質量%であることが好ましく、93.0～99.0質量%であることがより好ましく、97.0～98.0質量%であることがさらに好ましい。

[0026] アルカリ水溶液は腐食防止剤を含む。アルミニウムや銅等の金属がアルカリと接触すると腐食してしまうが、腐食防止剤を含むことで腐食速度を低下させ、影響を与えずに処理を行うことが可能となる。特に、アルカリ水溶液が式(1)で示す化合物を含む場合でも腐食防止効果を得ることができる。腐食防止剤としてはトリアゾール、チアゾール、ベンゾトリアゾール、及びイミダゾールからなる群から選択される一種以上のアゾール、アセチレンアルコールなどのアルキン化合物、芳香族ヒドロキシ化合物、およびメルカプト基含有化合物等からなる群から選択される一種以上を使用することができ、アゾール、アルキン化合物及び芳香族ヒドロキシ化合物からなる群から選択される一種以上を用いることが好ましく、アゾールがより好ましく、ベンゾトリアゾールがさらに好ましい。これらの腐食防止剤は1種または2種以上を適宜組み合わせて用いることができる。アルカリ水溶液における濃度は

、0.01～10質量%とすることが好ましく、より好ましくは、0.1～3質量%とすることができる。このような範囲とすることにより、アルミニウム等の金属の腐食防止の効果を高めることができ、かつ洗浄、剥離、現像等の処理性能を維持することが可能である。

[0027] また、アルカリ水溶液は、アルコール、及びアミンからなる群から選択される一以上の化合物を含んでもよい。アルカリ水溶液におけるアルコール、及びアミンからなる群から選択される一以上の化合物の濃度は特に限定されないが、0.1～50質量%であることが好ましく、0.5～40質量%であることがより好ましい。

アルコールとしては特に限定されず、公知のアルコールを用いることができる。例えば、メタノール、エタノール、及び1-プロパノールのような第一級アルコール、2-プロパノール、2-ブタノールのような第二級アルコール、2-メチル-2-プロパノールのような第三級アルコールが挙げられる。また、アルコールの価数は特に限定されず、一価のアルコールを用いてもよく、二価以上のアルコールを用いてもよい。中でも、長鎖になると、例えば半導体の処理時に吸着阻害などを起こす可能性が高まる観点から、炭素数が16以下（より好ましくは2～8、さらに好ましくは2～4）のアルコールが好ましい。

[0028] アミンとしては特に限定されず、公知のアミンを用いることができる。例えば、メチルアミンのような第一級アミン、ジメチルアミンのような第二級アミン、トリメチルアミンのような第三級アミンが挙げられる。また、アミンの価数は特に限定されず、一価のアミンを用いてもよく、二価以上のアミンを用いてもよい。中でも、長鎖になると処理時に吸着阻害などを起こす可能性が高まる観点から、炭素数が16以下（より好ましくは2～8、さらに好ましくは2～4）のアミンが好ましい。

後述するように、アルカリ水溶液を現像液、剥離液、洗浄液として用いる場合、アミンの具体例として、N,N-ジエチルエタノールアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン、N-(2-アミノエチル)エタノールアミン

、N-メチルジエタノールアミン、N,N-ジブチルエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、及びプロパノールアミンからなる群から選択される一種以上を例示できる。

アルカリ水溶液を現像液として用い、アルカリ水溶液がこれらのアミンを含有する場合、その濃度は、たとえば、0.1～25質量%とすることができる。より好ましくは、1～5質量%とすることができる。このような範囲とすることにより、レジストの溶解性を高め、さらにレジストの溶解速度を適切に制御することができる。

また、アルカリ水溶液を剥離液または洗浄液として用い、アルカリ水溶液がこれらのアミンを含有する場合、その濃度は、たとえば、1～50質量%とすることができる。より好ましくは、10～40質量%とすることができる。このような範囲とすることにより、樹脂層などの剥離性を高め、さらに剥離速度を適切に制御することができる。

[0029] また、アルカリ水溶液は、界面活性剤を含んでもよい。前記アルカリ水溶液における前記界面活性剤の濃度は100質量ppm未満であることが好ましい。前記アルカリ水溶液は界面活性剤を含まなくてもよい。

前記アルカリ水溶液に含まれる式(1)で表される第四級アンモニウムイオンは、窒素原子を中心として非対称の形状をとり、かつ R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 のうち、1以上のアルキル基の炭素数が2～16であることにより、それ自身が界面活性剤の役割も果たすと考えられる。具体的には、アルキル基の炭素数の長い部分が親油的になり、炭素数の少ない部分が親水的に働く。そのため、上記式(1)で表される第四級アンモニウムイオンは、イオン構造中に親油的な部分と、親水的な部分が存在し、界面活性剤の役割を果たすと考えられる。そのため、アルカリ水溶液は界面活性剤を全く含まなくてもよく、含んでいてもその濃度は100質量ppm未満という低濃度でよい。前記界面活性剤の濃度は50質量ppm未満であることがより好ましく、30質量ppm未満であることがさらに好ましく、10質量ppm未満が特に

好ましい。アルカリ水溶液に含まれる界面活性剤を含まない、または含んでもその濃度が100質量ppm未満であることで、例えば、半導体用アルカリ水溶液の発泡を抑制したり、界面活性剤由来の不純物を抑制できる。また、使用済のアルカリ水溶液から分離、精製などを行うことで第四級アンモニウム水酸化物を回収し、繰り返し使用する場合において、アルカリ水溶液として界面活性剤を必要とする場合には再度添加する必要があるが、界面活性剤を含まなくてよい場合は回収した液をそのままアルカリ水溶液として使用可能であり、また界面活性剤濃度が少なくてもよければ、再度加える界面活性剤の量が抑制できることから好ましい。界面活性剤の下限は特に規定されないが、その効果を発現させるには0.01質量ppm以上、好ましくは0.1質量ppm以上含むことが望ましい。

界面活性剤としては、1分子中に、親水基と、疎水基（親油基）とを有する化合物であり、例えば、ノニオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤が挙げられる。ノニオン界面活性剤の例としては、例えばアセチレングリコール系界面活性剤を用いることができる。アセチレングリコール系界面活性剤としては、アセチレングリコール、アセチレングリコールのエチレンオキサイド付加物及びアセチレンアルコールからなる群から選択される一種以上を挙げることができる。これらの化合物は単独で用いてもよく、または2種以上を組み合わせ用いてもよい。

また、アルカリ水溶液を現像液、剥離液、洗浄液として用いる場合、ノニオン界面活性剤をアルカリ水溶液に添加することが好ましく、その濃度は、0.1質量ppm～10質量%を挙げることができ、1質量ppm～1質量%であってもよい。界面活性剤の濃度の上限は上記で挙げた100質量ppm未満、30質量ppm未満、または10質量ppm未満であってもよい。

なお、界面活性剤は、アルカリ水溶液に含まれ得る上記化合物とは異なる化合物である。

[0030] アルカリ水溶液の毒性評価として、OECDのTG420急性経口毒性に基づき、ラットを用いた毒性試験において、第四級アンモニウムイオンの水

酸化物を100質量%として換算した半数致死量(LD50)値が、50mg/kgを超えることが好ましい。これにより、使用時の安全性がより高くなる。また、GHS区分でLD50値が50mg/kg以下の場合は区分2に該当し、保管や輸送等における規制も厳しく、さらに5mg/kg以下の場合は区分1となりさらに厳しくなることから、50mg/kgを超えることが好ましい。LD50値の上限は特に限定されないが、50mg/kg超10000mg/kg以下であることがより好ましく、300mg/kg超10000mg/kg以下であることがさらに好ましい。

LD50値は、上記式(1)で表される第四級アンモニウムイオンの種類を変更することにより、調整することができる。

[0031] アルカリ水溶液の毒性評価として、OECDのTG202ミジンコ急性遊泳阻害試験において、第四級アンモニウムイオンの水酸化物を100質量%として換算した50%影響濃度(EC50)値が、3mg/Lを超えることが好ましい。これにより、低環境負荷により繋がりがやすくなる。また、毒性が高く、環境負荷に繋がりがやすいTMAHのEC50値は3mg/Lであり、環境負荷低減の観点から3mg/Lを超えることが好ましい。EC50値の上限は特に限定されないが、3mg/L超1000mg/L以下であることがより好ましく、10mg/L超1000mg/L以下であることがさらに好ましい。

EC50値は、上記式(1)で表される第四級アンモニウムイオンの種類を変更することにより、調整することができる。

[0032] このOECDのTG420急性経口毒性試験、およびTG202ミジンコ急性遊泳阻害試験で得られた毒性の観点で、例えば、上記式(1)中のR¹、R²、及びR³が炭素数1のアルキル基であり、R⁴が炭素数2～4のアルキル基である第四級アンモニウムイオン、R¹、R²、R³、及びR⁴が炭素数2のアルキル基である第四級アンモニウムイオン、R¹、R²、R³、及びR⁴が炭素数3のアルキル基である第四級アンモニウムイオン、R¹、R²、R³、及びR⁴が炭素数4のアルキル基である第四級アンモニウムイオンなどを用いるこ

とが好ましい。より具体的には、エチルトリメチルアンモニウムイオン、プロピルトリメチルアンモニウムイオン、ブチルトリメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラプロピルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオンが好ましい。

[0033] 本発明のアルカリ水溶液は、低毒性アルカリ水溶液として用いることができる。すなわち、本発明の一態様は、本発明のアルカリ水溶液を、低毒性アルカリ水溶液として用いる方法である。低毒性アルカリ水溶液として用いるとは、下記で示すように、本発明のアルカリ水溶液が低毒性であることを利用して、特定の用途、具体的には種々の工業用途で用いることができるということである。

低毒性アルカリ水溶液は、例えば金属部材の洗浄などにも用いることができるほか、エッチング液や洗浄液、現像液のような、半導体製造時の処理液（半導体用処理液）として用いることができる。すなわち、本発明の低毒性アルカリ水溶液を、半導体を製造するための低毒性アルカリ水溶液として用いることができる。

[0034] 半導体用処理液の具体例である現像液において、従来一般的に用いられてきた有機塩基であるテトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）は、高毒性であるため、保管、輸送時の規制が厳しく、また、使用後の廃液処理の点で環境負荷が大きい。それに対して本発明のアルカリ水溶液は低毒性のため、これを用いた現像液を調製・使用するとき、上記の問題が起こりにくい。

本発明のアルカリ水溶液を現像液として用いる場合、上記で挙げた、（A）～（E）の成分の他に、上記で挙げた界面活性剤とアミンを含有してもよい。これらの成分のアルカリ水溶液における濃度は、上記で挙げた範囲を適用できる。また、アルカリ水溶液を現像液として用いる場合、前記式（1）で表される第四級アンモニウムイオンの濃度は上記で挙げた範囲を上げることができる。

[0035] 本発明のアルカリ水溶液を現像液として用いる場合、レジストは、アルカ

リ性化合物により現像されることが知られている種々の材料を用いることができる。レジストは、ポジ型でもネガ型でもいずれであってもよい。ポジ型レジストとしては特に限定されないが、例えば、ポリメチル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル樹脂、ポリウレタン等のウレタン樹脂、ノボラック樹脂等のフェノール樹脂、ポリヒドロキシスチレン（PHS）樹脂等のスチレン樹脂、脂肪族多環状骨格を有する樹脂などが挙げられる。これらの樹脂は1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

ネガ型レジストとしては特に限定されないが、例えば、ポリケイ皮酸ビニルや、不飽和炭素結合を有する樹脂とアジド化合物との混合物などが挙げられる。

なお、本発明のアルカリ水溶液を剥離液として用いる場合、半導体基板等の作製時の樹脂層の剥離に好適に使用され、高い剥離効果と金属配線（特に、Al系およびCu系）に対して十分な防食効果とを同時に実現できる。

また、本発明のアルカリ水溶液を洗浄液として用いる場合、半導体基板上の異物に対する濡れ性を高め、洗浄効果に優れるとともに、金属配線（特に、Al系およびCu系）に対して十分な防食効果とを同時に実現できる。

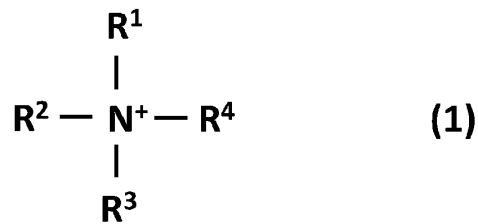
[0036] アルカリ水溶液の製造方法は特に限定されないが、ハロゲン化物イオン濃度を抑える観点から、第四級アンモニウムハライド水溶液を電気分解して得た水溶液に、上記の（E）腐食防止剤を加えることで製造することが好ましい。第四級アンモニウムハライド水溶液を電気分解する電気分解工程を含むことが好ましい。具体的には、下記（A）、（B）、及び（D）を含む第四級アンモニウムハライド水溶液を電気分解する電気分解工程を含むことが好ましい。（A）、（B）、及び（D）は、上述のものを用いることができる。

（A）下記式（1）で表される、第四級アンモニウムイオン

（B）ハロゲン化物イオン

（D）水

[化4]



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 はそれぞれ独立して、炭素数1～16（好ましくは1～8、より好ましくは1～4）のアルキル基であり、ただし、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 のうち、1以上のアルキル基の炭素数が2～16（好ましくは2～8、より好ましくは2～4、さらに3または4が最も好ましい）である。

[0037] 電気分解によるアルカリ水溶液の製造は、陽極と陰極の間に一以上の陽イオン交換膜が配置され、第四級アンモニウムハライド水溶液を原料として供給する原料室と、水酸化第四級アンモニウム水溶液が生成される塩基室（陰極室）とを設けた電解槽を用いることができる。この電解槽を用いる製造方法では、電気分解の際に、第四級アンモニウムハライド水溶液に含まれる第四級アンモニウムイオンが、陰極側に配置された陽イオン交換膜を通過する。これにより、塩基室にて水酸化第四級アンモニウム水溶液が生成される。

上記の例は一以上の陽イオン交換膜が配置された例であるが、水酸化第四級アンモニウム水溶液を生成することができれば、陽イオン交換膜、陰イオン交換膜、及びバイポーラ膜（陽イオン交換膜と陰イオン交換膜から成る複合膜）からなる群から選択される複数枚を設置した電解槽を用いてもよい。

[0038] この時、第四級アンモニウムハライドの陰イオンであるハロゲン化物イオンは陽極側へと移動するが、ハロゲン化物イオンの一部は、拡散により陰極側へも移動する。このため、原料に用いる液の濃度にも依存するが、1～数十ppmほどのハロゲン化物イオンが水酸化第四級アンモニウム水溶液に混入してしまう場合がある。

[0039] アルカリ水溶液の製造方法は、上記の電気分解工程の前に、当該電気分解

工程において原料として用いる第四級アンモニウムハライド水溶液を準備する準備工程を含んでよい。

当該準備工程は特に限定されず、例えば第四級アンモニウムハライド水溶液を製造することで、第四級アンモニウムハライド水溶液を準備することができる。また、第四級アンモニウムハライド水溶液の製造方法は特に制限されない。例えば、生産性や品質の観点でトリアルキルアミンとアルキルハライドとを超純水中で反応させて、第四級アンモニウムハライドを得る工程であることが好ましい。

[0040] 原料として用いるトリアルキルアミンとアルキルハライドは、上記式（１）で表される第四級アンモニウムイオンを得ることができれば特に限定されないが、具体的には、トリアルキルアミンに含まれるアルキル基及びアルキルハライドに含まれるアルキル基のうち、一以上のアルキル基が炭素数２～１６（好ましくは２～８、より好ましくは２～４、さらに３または４が最も好ましい）のアルキル基であり、その他のアルキル基が炭素数１～１６（好ましくは１～８、より好ましくは１～４、さらに１が最も好ましい）のアルキル基であるものを用いることができる。

また、アルキルハライドの陰イオンであるハロゲン化物イオンは、上述の（Ｂ）と同様のものを用いることができる。

実施例

[0041] 以下、本発明を具体的に説明するために実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例及び比較例において実施されている評価は、以下の方法により求めた。

[0042]（参考例１～１３、比較例１）

〔アルカリ水溶液〕

水酸化第四級アンモニウム水溶液を表１に示す濃度に調製し、アルカリ水溶液として各種評価を行った。

・エチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド（ＥＴＭＡＨ、原料から作製）

- ・ジエチルジメチルアンモニウムヒドロキシド（DEDMAH、シグマアルドリッチ製）
 - ・プロピルトリメチルアンモニウムヒドロキシド（PTMAH、原料から作製）
 - ・ブチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド（BTMAH、原料から作製）
 - ・テトラエチルアンモニウムヒドロキシド（TEAH、東京化成工業製）
 - ・テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド（TPAH、東京化成工業製）
 - ・テトラブチルアンモニウムヒドロキシド（TBAH、東京化成工業製）
 - ・ヘキサデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド（HTMAH、東京化成工業製）
 - ・テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH、トクヤマ製）
- [界面活性剤]
- ・サーフィノール（登録商標）465（日信化学工業製）
- [腐食防止剤]
- ・ベンゾトリアゾール（東京化成工業製）
 - ・2-ブチン-1,4-ジオール（東京化成工業製）
 - ・カテコール（東京化成工業製）
- [アミン]
- ・N,N-ジエチルエタノールアミン（東京化成工業製）

[0043] [水酸化第四級アンモニウム水溶液の作製]

ETMAH, PTMAH, BTMAHは、以下の手順で作製した。原料であるトリアルキルアミンとアルキルハライドより第四級アンモニウムハライド水溶液を作製し、これを原料として電気分解により水酸化第四級アンモニウム水溶液を作製した。具体的には、ETMAHの場合、トリメチルアミンとエチルクロライドをモル比1:1で、超純水を入れた反応容器中に仕込み、反応温度60℃で保持し、50質量%エチルトリメチルアンモニウムクロライド水溶液を作製した。未反応分であるトリメチルアミンとエチルクロラ

イド、および副産物としてのエタノールが、それぞれ100ppm未満となるまで減圧除去を行った後、図1に示す電解槽を用いてETMAHの作製を行った。図1中、1は陽極を示し、2は陰極を示し、3は電源を示し、4は陽極室を示し、5は原料室を示し、6は中間室を示し、7は陰極室を示し、8は陰イオン交換膜を示し、9は陽イオン交換膜を示す。

[0044] 陰極には白金メッキしたニッケル板、陽極には白金メッキしたチタン板、陽イオン交換膜にはナフィオンN324（ケマーズ製）を2枚、陰イオン交換膜にはASE（アストム製）を用い、陽極室に0.5規定の塩酸、陰イオン交換膜と陰極側の陽イオン交換膜の間の原料室に50質量%エチルトリメチルアンモニウムクロライド水溶液、陰極室と2枚の陽イオン交換膜の間の中間室に超純水をそれぞれ循環させ、電流密度を徐々に上げていき、最終的に電流密度30A/dm²、温度は40℃に維持しながら、連続的に電解を実施した。電解中は原料室のエチルトリメチルアンモニウムクロライド濃度が40質量%以上を維持するようにエチルトリメチルアンモニウムクロライド水溶液を補充し、陰極室のETMAH濃度が30質量%まで上昇したところで電解を終了し、ETMAH水溶液を取得した。このETMAH水溶液を超純水により希釈し、表1に記載の濃度として参考例1、2、12、13及び14、実施例1及び10で使用した。

[0045] PTMAH、BTMAHの作製についてはアルキルハライドとしてプロピルクロライド、ブチルクロライドをそれぞれ用いた以外はETMAH作製と同様に実施した。

また、参考例3のETMAHについては図1の陽イオン交換膜を2枚から1枚に減らし、中間室のない電解槽を使用した以外は参考例1、2、12、13及び14実施例1及び10で使用したETMAHの作製と同様に実施し、参考例3に用いるETMAHを得た。また、参考例14～16および比較例2は表1に記載の界面活性剤を添加し、実施例1～13および比較例3は表1に記載の腐食防止剤を添加し、実施例13は表1に記載のアミンを添加した。

[0046] [評価方法]

1) ハロゲン化物イオン濃度の測定

アルカリ水溶液の水酸化第四級アンモニウム濃度が5質量%以下の場合はそのまま、5質量%を超える場合は超純水にて5質量%に希釈した液をオンガードカートリッジⅡH+型2.5cc（サーモフィッシャーサイエンティフィック社製）に通した。その後、液を回収し、イオンクロマトグラフ（Integri on、サーモフィッシャーサイエンティフィック社製）にて回収した液の陰イオン分析を行い、ハロゲン化物イオン濃度を求めた。

[0047] 2) 水酸化物イオン濃度

実施例及び比較例で調製した水溶液1mLを、平沼自動滴定装置（COM-1700、HIRANUMA製）を用いて、0.1mol/L塩酸による中和滴定を行った。中和に要した0.1mol/L塩酸の液量から、アルカリ水溶液の水酸化物イオン濃度を求めた。

[0048] 3) 急性経口毒性

ラットを用いた毒性試験における半数致死量（LD50）のデータ収集を行った。データの開示がないものについてはOECDのTG420急性経口毒性に基づいた毒性試験を実施し、データを取得した。

得られた半数致死量を水酸化第四級アンモニウム水溶液100質量%に換算し、下記の基準を基に評価を行った。水酸化第四級アンモニウム水溶液を2種以上混合した場合は、各水酸化第四級アンモニウム水溶液の半数致死量を混合率で掛け、その和にて求めた。結果を表1に示す。

A：半数致死量が300mg/kg超

B：半数致死量が50mg/kg超～300mg/kg以下

C：半数致死量が50mg/kg以下

A～B評価であると低毒性半導体用アルカリ水溶液であるといえ、好ましくはA評価である。

[0049] 4) 生態毒性（急性）

ミジンコ急性遊泳阻害試験における50%影響濃度（EC50）のデータ

収集を行った。データの開示がないものについてはOECDのTG202ミジンコ急性遊泳阻害試験に基づいた毒性試験を実施し、データを取得した。

得られた半数致死量を水酸化第四級アンモニウム水溶液100質量%に換算し、下記の基準を基に評価を行った。水酸化第四級アンモニウム水溶液を2種以上混合した場合は、各水酸化第四級アンモニウム水溶液の半数致死量を混合率で掛け、その和にて求めた。結果を表1に示す。

A：50%影響濃度が10mg/L超

B：50%影響濃度が3mg/L超～10mg/L以下

C：50%影響濃度が3mg/L以下

A～B評価であると低毒性アルカリ水溶液であるといえ、好ましくはA評価である。

また、生態毒性がCであっても、急性経口毒性がA～B評価であれば、低毒性であると評価できる。

[0050] 5) 現像試験

4インチシリコンウェハーを用意し、硫酸一過酸化水素（体積比4：1）で表面を洗浄処理した。そしてホットプレート上にて、200℃で60秒間ベークした。次いでスピナーを用いて、このシリコンウェハーにポジ型フォトリソ（ノボラック樹脂）を塗布し、3.5μmの膜厚を有するポジ型フォトリソ膜を得た。次いで、これらフォトリソ膜にマスクパターンを介して、波長300～500μmのg、h、i線照射後、各種アルカリ水溶液を滴下した。現像時間を8分または12分とし、23℃で静置した後、超純水で洗浄して乾燥を行うことで20μmのコンタクトホールパターンを得た。

スカムの有無および得られたレジストパターンの形状をSEMにより確認し、下記の基準を基に評価を行った。結果を表2に示す。

A：現像時間8分および12分ともスカムの発生がなく、パターンの凹部の側壁が直立している

B：現像時間8分では凹部の一部にスカムの発生が見られたが、現像時間1

2分ではスカムの発生がなく、パターンの凹部の側壁が直立している

C：現像時間8分および12分ともスカムの発生あり、および／又はパターンの凹部の側壁が直立していない

半導体用の現像液としてはA評価であることが好ましく、適切な条件下であればB評価であっても使用可能である。

[0051] 6) 腐食性試験

アルカリ水溶液100mLを用意し、25℃で、2×2cmサイズのアルミニウム片を10分間浸漬し、その後、アルミニウム片を純水でリンスを行った。処理前後の質量変化より腐食量（溶解量）を求め、アルカリ水溶液の浸漬時間で除することにより、腐食速度を求めた。

得られた腐食速度を下記の基準を基に評価を行った。

A：腐食速度が1nm/min未満

B：腐食速度が1nm/min以上～10nm/min未満

C：腐食速度が10nm/min以上

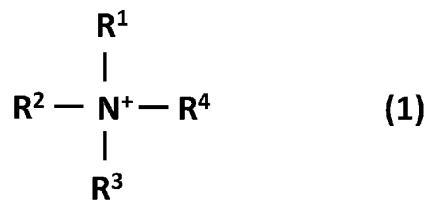
腐食を抑制する観点から、A評価であることが好ましい。

- 2 : 陰極
- 3 : 電源
- 4 : 陽極室
- 5 : 原料室
- 6 : 中間室
- 7 : 陰極室
- 8 : 陰イオン交換膜
- 9 : 陽イオン交換膜

請求の範囲

- [請求項1] 下記（Ａ）～（Ｅ）を含む、アルカリ水溶液。
- （Ａ）下記式（１）で表される第四級アンモニウムイオン
- （Ｂ）ハロゲン化物イオン
- （Ｃ）水酸化物イオン
- （Ｄ）水
- （Ｅ）腐食防止剤

[化1]



（式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 はそれぞれ独立して、炭素数１～１６のアルキル基であり、ただし、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 のうち、１以上のアルキル基の炭素数が２～１６である。）

- [請求項2] 前記式（１）の R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 の全てが同一のアルキル基であることはない、請求項１に記載のアルカリ水溶液。
- [請求項3] 前記式（１）の R^1 、 R^2 、及び R^3 がメチル基であり、前記式（１）の R^4 が炭素数２～１６のアルキル基である、請求項１に記載のアルカリ水溶液。
- [請求項4] 前記（Ｂ）ハロゲン化物イオンが、塩化物イオン又は臭化物イオンである、請求項１～３のいずれか一項に記載のアルカリ水溶液。
- [請求項5] 前記アルカリ水溶液における前記水酸化物イオンの質量を１質量部としたときの前記ハロゲン化物イオンの質量部が、０．０００００１～０．０１質量部である、請求項１～４のいずれか一項に記載のアルカリ水溶液。
- [請求項6] OECDのTG420急性経口毒性試験に基づき、ラットを用いた毒性試験において、前記第四級アンモニウムイオンの水酸化物を１０

0質量%として換算したLD50値が、50mg/kgを超える、請求項1～5のいずれか一項に記載のアルカリ水溶液。

[請求項7] OEC DのTG202ミジンコ急性遊泳阻害試験において、前記第四級アンモニウムイオンの水酸化物を100質量%として換算したEC50値が、3mg/Lを超える、請求項1～6のいずれか一項に記載のアルカリ水溶液。

[請求項8] さらに、アルコール、及びアミンからなる群から選択される1以上の化合物を含む、請求項1～7のいずれか一項に記載のアルカリ水溶液。

[請求項9] さらに、界面活性剤を含み、前記アルカリ水溶液における前記界面活性剤の濃度が、100質量ppm未満である、請求項1～8のいずれか一項に記載のアルカリ水溶液。

[請求項10] 前記(E)腐食防止剤が、アゾール、アルキン化合物及び芳香族ヒドロキシ化合物からなる群から選択される一種以上である請求項1～9のいずれか一項に記載のアルカリ水溶液。

[請求項11] 請求項1～10のいずれか一項に記載のアルカリ水溶液を、低毒性半導体用アルカリ水溶液として用いる方法。

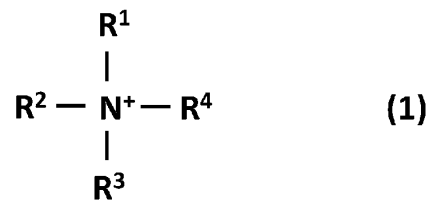
[請求項12] 下記(A)、(B)、及び(D)を含む第四級アンモニウムハライド水溶液を電気分解する電気分解工程を含み、前記工程で得られた水溶液に(E)腐食防止剤を加える工程を含む、請求項1～10のいずれか一項に記載のアルカリ水溶液の製造方法。

(A) 下記式(1)で表される、第四級アンモニウムイオン

(B) ハロゲン化物イオン

(D) 水

[化2]



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 はそれぞれ独立して、炭素数1～16のアルキル基であり、ただし、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 のうち、1以上のアルキル基の炭素数が2～16である。)

[請求項13]

前記電気分解工程の前に、前記第四級アンモニウムハライド水溶液を準備する準備工程を含み、

前記準備工程が、トリアルキルアミンとアルキルハライドとを超純水中で反応させて、前記第四級アンモニウムハライド水溶液を得る工程である、請求項12に記載のアルカリ水溶液の製造方法。