

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年9月28日(28.09.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/163456 A1

- (51) 国際特許分類:
G01N 31/00 (2006.01) *G01N 21/78* (2006.01)
G01N 21/77 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/076829
- (22) 国際出願日: 2016年9月12日(12.09.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-061469 2016年3月25日(25.03.2016) JP
- (71) 出願人: 栗田工業株式会社(KURITA WATER INDUSTRIES LTD.) [JP/JP]; 〒1640001 東京都中野区中野四丁目10番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 小川 祐一(OGAWA, Yuichi); 〒1640001 東京都中野区中野四丁目10番1号 栗田工業株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 重野 剛, 外(SHIGENO, Tsuyoshi et al.); 〒1600022 東京都新宿区新宿二丁目5番10号 日伸ビル9階 Tokyo (JP).

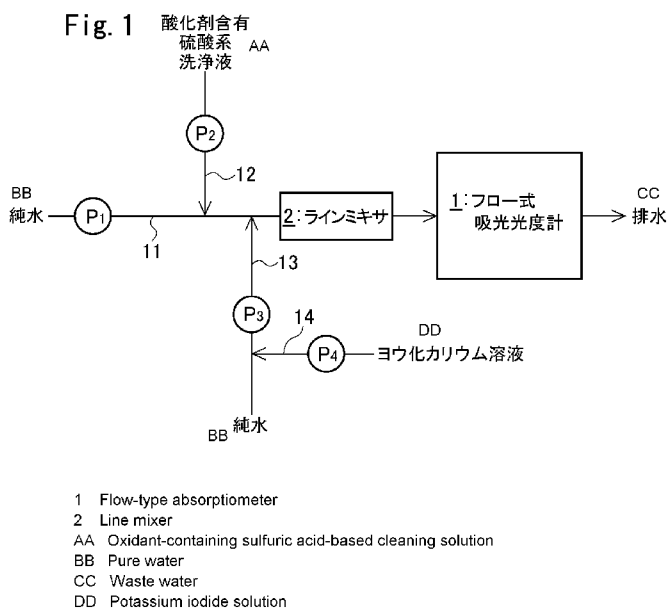
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR MEASURING OXIDANT CONCENTRATION, AND ELECTRONIC MATERIAL CLEANING DEVICE

(54) 発明の名称: 酸化剤濃度の測定方法及び測定装置、並びに電子材料洗浄装置



(57) Abstract: A method for measuring oxidant concentration is provided which can easily be put online, and which is capable of efficiently measuring, with excellent accuracy, the oxidant concentration in a sulfuric acid solution including a metal and an oxidant, without being affected by impurities such as metals. A sulfuric acid solution including a metal and an oxidant is mixed with a potassium iodide solution, the UV absorbance at any wavelength in the range of 200-600 nm is measured, and the oxidant concentration of the sulfuric acid solution is determined on the basis of the measurement result. The potassium iodide (KI) solution is added to the sulfuric acid solution including the metal and the oxidant to selectively react the oxidizing substance in the sulfuric acid solution with KI, and cause the oxidizing substance to be coloured yellow by the free iodine. As a result, the UV sensitivity becomes higher than that of impurities such as metals, the effect of impurities such as metals is reduced, and the UV absorbance can be measured with high accuracy.

(57) 要約: 金属と酸化剤を含む硫酸溶液中の酸化剤濃度を、金属等の不純物の影響を受けることなく精度良く効率的に測定することができ、オンライン化も容易な酸化剤濃度の測定方法を提供する。金属と酸化剤を含む硫酸溶液とヨウ化カリウム溶液とを混合し、波長200～600

nmのいずれかのUV吸光度を測定し、この測定結果に基づいて硫酸溶液の酸化剤濃度を定量する。金属及び酸化剤を含む硫酸溶液にヨウ化カリウム(KI)溶液を添加して硫酸溶液中の酸化性物質をKIと選択的に反応させて遊離したヨウ素により黄色く発色させることにより、金属等の不純物よりもUV感度が高くなり、金属等の不純物の影響を低減して高精度にUV吸光度を測定することができる。

明 細 書

発明の名称：

酸化剤濃度の測定方法及び測定装置、並びに電子材料洗浄装置

技術分野

[0001] 本発明は、金属と酸化剤を含む硫酸溶液中の酸化剤濃度を測定する方法及び装置に関する。本発明はまた、この装置を利用した電子材料洗浄装置に関する。

背景技術

[0002] 半導体製造工程においては、S P M（硫酸と過酸化水素水の混合液）、S O M（オゾン吹き込み硫酸）、電解硫酸といった硫酸系酸化剤溶液が、レジストの除去や金属のエッチング等に使用されている。硫酸系酸化剤溶液を用いたレジストの除去や金属のエッチングにおいて、処理効果に及ぼす硫酸系酸化剤溶液中の酸化剤の濃度の影響は大きい。このため、硫酸系酸化剤溶液の酸化剤濃度の測定と管理が重要な要件となっている。

[0003] S P Mや電解硫酸中の酸化剤濃度を測定する方法として、以下の方法がある。

（１） 紫外線（U V）の吸光度測定による方法：測定対象溶液のU Vの吸光度を測定し、測定値から酸化剤を定量する（特許文献１）。

（２） ヨウ化カリウムを添加してチオ硫酸ナトリウムで滴定する方法：測定対象溶液にヨウ化カリウム溶液を添加混合し、遊離したヨウ素をチオ硫酸ナトリウムで滴定し、その結果から酸化剤を定量する（以下、「K I 滴定法」と称す。）（特許文献２，３）。

[0004] 特許文献１：国際公開W O 2 0 1 5 / 0 1 2 0 4 1 号パンフレット

特許文献２：特開 2 0 0 8 - 1 6 4 5 0 4 号公報

特許文献３：特開 2 0 1 1 - 7 5 4 6 7 号公報

[0005] S P Mや電解硫酸といった酸化剤含有硫酸溶液でウエハを洗浄し、洗浄排液を回収し、酸化性物質を再生して再使用する場合、ウエハからの金属など

の溶出物が洗浄排液に残留し、再生後の洗浄液に混入してしまう恐れがある。

[0006] 特許文献1のUV吸光度の測定による酸化剤の定量方法では、測定対象溶液に金属が混入すると、UV吸光度が金属の影響を受け、酸化剤濃度を正確に定量することができない。

[0007] 特許文献2, 3のKI滴定法は、滴定操作が必要であるため、操作が煩雑である。ウエハ洗浄において、酸化剤濃度の即時的なモニタリングは重要であり、オンラインでのモニタリングが求められるが、特許文献2, 3のKI滴定法ではオンライン化が困難である。

発明の概要

[0008] 本発明は、金属と酸化剤を含む硫酸溶液中の酸化剤濃度を、金属等の不純物の影響を受けることなく、精度良く効率的に測定することができ、オンライン化も容易な酸化剤濃度の測定方法及び測定装置と、これを利用した電子材料洗浄装置を提供することを目的とする。

[0009] 本発明者は、硫酸溶液にヨウ化カリウム溶液を添加混合した後吸光度を測定することにより、混入した金属等の不純物の影響を受けることなく、硫酸溶液中の酸化剤濃度を簡便かつ高精度に測定することができることを確認した。

本発明は、以下を要旨とする。

[0010] [1] 金属と酸化剤を含む硫酸溶液の酸化剤濃度を測定する方法であって、該硫酸溶液とヨウ化カリウム溶液を混合する混合工程と、得られた混合液の波長200～600nmのいずれかの吸光度を測定する吸光度測定工程と、該吸光度の測定結果に基づいて該硫酸溶液の酸化剤濃度を定量する定量工程とを有する酸化剤濃度の測定方法。

[0011] [2] [1]において、前記硫酸溶液とヨウ化カリウム溶液との混合に先立ち、或いは混合時に、前記硫酸溶液を硫酸濃度20重量%以下に調整する希釈工程を含むことを特徴とする酸化剤濃度の測定方法。

[0012] [3] [1]又は[2]において、前記硫酸溶液が、半導体ウエハの洗浄

液又は該半導体ウエハの洗浄に用いられた洗浄排液であり、前記半導体ウエハの洗浄工程に洗浄液を送給する洗浄液送給系、又は、前記半導体ウエハの洗浄工程から洗浄排液を排出する洗浄排液排出系から、該洗浄液又は洗浄排液の一部を分取して酸化剤濃度をオンライン測定することを特徴とする酸化剤濃度の測定方法。

[0013] [4] 金属と酸化剤を含む硫酸溶液の酸化剤濃度を測定する装置であって、該硫酸溶液とヨウ化カリウム溶液を混合する混合手段と、得られた混合液の波長200～600nmのいずれかの吸光度を測定する吸光度測定手段と、該吸光度の測定結果に基づいて該硫酸溶液の酸化剤濃度を定量する定量手段とを有する酸化剤濃度の測定装置。

[0014] [5] [4] において、前記硫酸溶液とヨウ化カリウム溶液との混合に先立ち、或いは混合時に、前記硫酸溶液を硫酸濃度20重量%以下に調整する希釈手段を含むことを特徴とする酸化剤濃度の測定装置。

[0015] [6] [4] 又は [5] において、前記硫酸溶液が、半導体ウエハの洗浄液又は該半導体ウエハの洗浄に用いられた洗浄排液であり、前記半導体ウエハの洗浄工程に洗浄液を送給する洗浄液送給系、又は、前記半導体ウエハの洗浄工程から洗浄排液を排出する洗浄排液排出系から、該洗浄液又は洗浄排液の一部を分取する分取手段を有し、該分取手段で分取された洗浄液又は洗浄排液の酸化剤濃度がオンライン測定されることを特徴とする酸化剤濃度の測定装置。

[0016] [7] 電子材料の洗浄手段と、該洗浄手段に洗浄液を送給する洗浄液送給手段と、該洗浄手段からの洗浄排液を排出する洗浄排液排出手段と、該洗浄液送給手段又は洗浄排液排出手段から洗浄液又は洗浄排液の一部を分取する分取手段と、該分取手段で分取された洗浄液又は洗浄排液の酸化剤濃度を測定する酸化剤濃度測定手段とを備える電子材料洗浄装置であって、該酸化剤濃度測定手段が、[4] ないし [6] のいずれかに記載の酸化剤濃度の測定装置を備えることを特徴とする電子材料洗浄装置。

[0017] [8] [7]において、前記洗浄手段で洗浄に使用された洗浄排液を再生する再生手段と、該再生手段で再生された液を洗浄液として前記洗浄手段に循環する循環手段とを備えることを特徴とする電子材料洗浄装置。

[0018] [9] [7]又は[8]において、前記電子材料が、表面の少なくとも一部に金属が露出している半導体ウエハであることを特徴とする電子材料洗浄装置。

発明の効果

[0019] 本発明の酸化剤濃度の測定方法及び測定装置によれば、電子材料の洗浄工程で使用されている金属が混入した硫酸系酸化剤溶液等の金属と酸化剤を含む硫酸溶液中の酸化剤濃度を、金属等の混入不純物に影響されることなく、簡便かつ安定的に、高精度に測定することができる。また、オンラインでの連続モニタリングも容易に行える。

[0020] 従って、SPMや電解硫酸といった硫酸系酸化剤溶液で半導体ウエハを洗浄し、ウエハ洗浄に起因する金属やレジストが混入した場合でも、金属等の不純物に影響されることなく硫酸系酸化剤溶液中の酸化剤の濃度を的確に測定することができる。

[0021] 本発明の電子材料洗浄装置によれば、硫酸系酸化剤溶液による洗浄排液を回収して硫酸系酸化剤溶液中の酸化剤を再生して洗浄に再利用する場合に、この測定技術を利用して、洗浄液中の酸化剤濃度を正確にモニタリングすることができ、所定の酸化剤濃度の洗浄液により効率的な洗浄を行うことができる。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]本発明の酸化剤濃度の測定装置の実施の形態の一例を示す系統図である。

[図2]本発明の酸化剤濃度の測定装置の適用例を示す系統図である。

[図3]本発明の電子材料洗浄装置の実施の形態の一例を示す系統図である。

[図4]本発明の電子材料洗浄装置の実施の形態の他の例を示す系統図である。

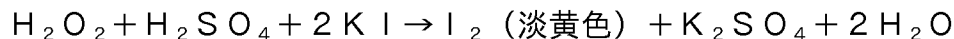
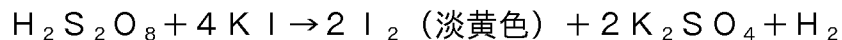
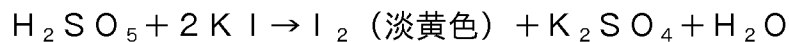
[図5]本発明の電子材料洗浄装置の実施の形態の別の例を示す系統図である。

発明を実施するための形態

[0023] 以下に本発明の実施の形態を詳細に説明する。

[0024] <メカニズム>

本発明では、金属及び酸化剤を含む硫酸溶液にヨウ化カリウム（K I）溶液を添加して硫酸溶液中のペルオキシ二硫酸等の酸化剤（酸化性物質）を、以下の反応式でK Iと選択的に反応させて遊離したヨウ素（I₂）により黄色く発色させる。これにより、金属等の不純物よりも酸化性物質に起因する反応生成物のUV感度が高くなり、金属の影響を低減して高精度で酸化性物質由来の吸光度を測定することができる。



[0025] <金属及び酸化剤を含む硫酸溶液>

本発明において、酸化剤濃度の測定対象となる硫酸溶液は、金属及び酸化剤を含むものであり、特に制限はない。本発明は、表面の少なくとも一部に金属が露出している半導体ウエハの洗浄に用いることにより、不純物として金属を含む電解硫酸、SPM、SOM等の硫酸系酸化剤溶液の酸化剤濃度の測定に有用である。特に、本発明は、このような硫酸系酸化剤溶液を洗浄液として用いて半導体ウエハの洗浄を行い、洗浄排水を回収して酸化剤を再生して洗浄液として循環再利用する場合において、洗浄工程に送給される洗浄液や洗浄工程から排出された洗浄排水中の酸化剤濃度をオンライン測定して濃度管理する場合に有効である。

[0026] <ヨウ化カリウム溶液の混合>

ヨウ化カリウム溶液としては、取り扱い性の観点から、10～200 g/L程度のヨウ化カリウム水溶液が挙げられる。

[0027] 測定対象である硫酸溶液へのヨウ化カリウム溶液の添加量は、硫酸溶液中の酸化剤濃度によって適宜決定される。

[0028] ヨウ化カリウム溶液は、測定対象である硫酸溶液中のペルオキシ硫酸、過

酸化水素、オゾン等の酸化性物質に対して、K I 添加量が5～20倍（体積比）程度となるように添加することが好ましい。

[0029] ヨウ化カリウム溶液を添加する硫酸溶液の硫酸濃度が高過ぎると発泡する問題がある。測定対象の硫酸溶液の硫酸濃度が高い場合には水（純水又は超純水）で硫酸濃度が20重量%以下、例えば5～15重量%となるように希釈混合した上でヨウ化カリウム溶液を添加することが好ましい。この場合は予め設定した希釈倍率となるよう希釈し、吸光度の測定値と希釈倍率とに基づいて酸化剤濃度を算出する。希釈はヨウ化カリウム溶液の混合前に行ってもよい。ヨウ化カリウム溶液と共に希釈水を添加混合してもよい。

[0030] <吸光度測定>

金属及び酸化剤を含む硫酸溶液を必要に応じて希釈し、ヨウ化カリウム溶液を添加混合した後に、波長200～600nmのいずれかの吸光度を測定する。測定波長は好ましくは200～500nmであり、より好ましくは250～400nmである。

[0031] 吸光度は市販の吸光光度計を用いて測定することができる。

[0032] <酸化剤濃度の定量>

吸光度の測定結果から、酸化剤濃度を定量するには例えば、以下の方法を採用する。

[0033] 測定対象とする硫酸溶液と同一の硫酸濃度で酸化剤濃度を変更した標準試料液を多種類調製する。この標準試料液について、予めヨウ化カリウム溶液を添加混合した後の吸光度を測定して、吸光度と酸化剤濃度の検量線を作製する。測定対象の硫酸溶液の吸光度の測定値をこの検量線にあてはめて、酸化剤濃度を求める。

[0034] 吸光度による酸化剤濃度の定量は、酸化剤濃度が低いと測定誤差が大きくなる傾向がある。酸化剤濃度が高いと吸光度が測定範囲を超えてしまい追従できなくなり、酸化剤濃度と吸光度との検量関係がなくなる。従って、本発明の測定対象液は酸化剤濃度が測定濃度として、0.001～1mol/L程度であることが好ましい。この測定濃度とは、酸化剤濃度を測定する希釈

前の金属及び酸化剤を含む硫酸溶液の酸化剤濃度である。

[0035] 通常、半導体ウエハの洗浄に用いられる電解硫酸、SPM、SOMの硫酸濃度及び酸化剤濃度は以下の範囲であるため、本発明を有効に適用することができる。

電解硫酸：硫酸濃度＝10～96重量％

酸化剤濃度＝0.001～1mol/L

SPM：硫酸濃度＝10～96重量％

酸化剤濃度＝0.01～10mol/L

SOM：硫酸濃度＝10～96重量％

酸化剤濃度＝0.001～1mol/L

[0036] <オンライン測定>

本発明による酸化剤濃度の測定は、混合槽内で、測定対象の硫酸溶液の希釈とヨウ化カリウム溶液との混合を行った後、混合液の吸光度を測定するバッチ方式で行うことができる。フロー式吸光光度計を用いることにより、これらをライン混合することで、オンライン化が容易となる。

[0037] 図1を参照して、ライン混合を採用した本発明の酸化剤濃度の測定装置を説明する。

[0038] 図1の酸化剤濃度の測定装置では、ポンプP₁を有するフロー式吸光光度計1への試料液導入配管11に、希釈用の純水が導入される。配管11に、半導体ウエハの洗浄工程からの酸化剤含有硫酸系洗浄液等の金属と酸化剤を含む硫酸溶液がポンプP₂を有する配管12より注入され、この酸化剤含有硫酸系洗浄液が純水により希釈される。

[0039] 酸化剤含有硫酸系洗浄液の注入点よりも下流側にヨウ化カリウム溶液を注入するためのポンプP₃を有する配管13が接続されている。配管13より、希釈された酸化剤含有硫酸系洗浄液にヨウ化カリウム溶液が注入される。ヨウ化カリウム溶液は、ポンプP₄を有する配管14からの高濃度ヨウ化カリウム溶液を、純水が導入される配管13に注入して希釈され濃度調整されたものである。

[0040] ヨウ化カリウム溶液が注入された後の液は、更にラインミキサ２で混合された後、混合液がフロー式吸光光度計１に導入され、吸光度の測定が行われる。測定後の液は、ヨウ化カリウムを含み、洗浄液として用いることはできないため、系外に排出される。

[0041] 図１の酸化剤濃度の測定装置によれば、各配管の純水や硫酸溶液、ヨウ化カリウム溶液の流量を調整することにより、所定濃度範囲に希釈された硫酸溶液に所定量のヨウ化カリウム溶液を添加混合してフロー式吸光光度計１で吸光度の測定を行うことができる。この測定装置を例えば半導体ウエハの洗浄装置に組み込むことで、洗浄工程に送給される洗浄液や洗浄工程から排出される洗浄排水の酸化剤濃度を迅速かつ的確に測定することができる。

[0042] 特に制限するものではないが各配管の流量は、例えば以下の通りである。

配管１１：０．５～２００ｍｌ／ｍｉｎで配管１２の流量の５～２０００倍

配管１２：０．１～５０ｍｌ／ｍｉｎ

配管１３：２０～１０００ｍｌ／ｍｉｎで配管１２の流量の２００～１００００倍

[0043] ＜適用例＞

図２は、本発明の酸化剤濃度の測定装置を、硫酸溶液の電気分解による洗浄液製造システムに適用した例を示す。貯留槽２０からポンプ２１を備える配管２２より被電解液が電解セル２３に送給される。電解処理液は配管２４、気液分離器２５、配管２６を経て貯留槽２０に循環される。配管２２のポンプ２１の下流側には、被電解液の一部を分取する分取配管２７が設けられている。配管２２から被電解液の一部が分取され、本発明の酸化剤濃度の測定装置である酸化剤濃度測定ユニット２８に送給され、酸化剤濃度の測定が行われる。測定後の液は配管２９を経て系外へ排出される。

[0044] この洗浄液製造システムでは、酸化剤濃度測定ユニット２８での酸化剤濃度の測定結果に基づいて、電解セル２３の電解条件を調整することにより、所望の酸化剤濃度の電解硫酸よりなる洗浄液を製造する。

[0045] <電子材料洗浄装置>

図3～5を参照して、本発明の酸化剤濃度の測定装置を用いた電子材料洗浄装置について説明する。

[0046] 図3～5は、本発明の酸化剤濃度の測定装置を適用した電子材料洗浄装置の実施の形態を示す系統図である。

[0047] 図3は、SPMを洗浄液とするバッチ式洗浄機に本発明の酸化剤濃度の測定装置を適用したものを示す。貯留槽30内の洗浄液が配管31を経て洗浄機32に送給される。洗浄排液はポンプ34及び熱交換器35を有する配管36を経て貯留槽30に循環される。配管31には洗浄機32に送給される洗浄液の一部を試料液として分取する分取配管37が分岐している。配管37で分取された洗浄液は、本発明の酸化剤濃度の測定装置である酸化剤濃度測定ユニット38に送給されて酸化剤濃度の測定が行われる。測定後の試料液は配管39を経て系外へ排出される。

[0048] 図4は、電解硫酸を洗浄液とするバッチ式洗浄機に本発明の酸化剤濃度の測定装置を適用したものを示す。貯留槽40内の電解硫酸は洗浄液としてポンプ41を有する配管42、43を経て洗浄機44に送給される。洗浄排液はポンプ45を有する配管46を経て排出される。洗浄排液の一部は加熱器47を有する配管48を経て洗浄機44に循環される。洗浄排液の残部は冷却器49を有する配管50を経て貯留槽40に戻される。

[0049] 貯留槽40内の電解硫酸（硫酸溶液）は、ポンプ51、冷却器52を備える配管53を経て電解装置55に送給される。電解装置55における電気分解でペルオキシ二硫酸を生成してペルオキシ二硫酸を含む硫酸溶液は配管56を経て貯留槽40に戻される。貯留槽40には純水供給配管57と濃硫酸供給配管58が設けられている。

[0050] 貯留槽40内の電解硫酸の一部が配管59より取り出され、本発明の酸化剤濃度の測定装置である酸化剤濃度測定ユニット60に送給されて酸化剤濃度の測定が行われる。測定後の試料液は配管61を経て系外へ排出される。

[0051] 図5は、電解硫酸を洗浄液とする枚葉式洗浄機に、本発明の酸化剤濃度の

測定装置を適用した例を示す。図5において、図4に示す部材と同一の部材には同一符号を付してある。

[0052] 70は分解槽であり、枚葉式洗浄機80から配管71を経て排出される洗浄排液に含まれるレジストなどの残留有機物を洗浄排液に含まれる酸化剤で酸化分解するためのものである。

[0053] 貯留槽40内の電解硫酸は図4におけると同様にポンプ41を備える配管42から、フィルタ72、加熱機73を経て枚葉式洗浄機80に送給される。枚葉式洗浄機80において半導体ウエハの洗浄に使用された洗浄排液は、配管71を経て分解槽70に送給される。分解槽70で処理された洗浄排液はポンプ45及び冷却器49を備える配管50を経て貯留槽40に戻される。貯留槽40内の電解硫酸の電解処理及び酸化剤濃度の測定は図4における処理と同様に行われる。

[0054] 洗浄排液の一部は配管71から分岐する配管74より適宜系外へ排出される。

[0055] 図3～5に示すように、電子材料の洗浄装置に本発明の酸化剤濃度の測定装置を適用して、洗浄液である硫酸系酸化剤溶液の酸化剤濃度を測定することにより、洗浄液の酸化剤濃度を洗浄中にオンタイムで検出し、必要に応じて洗浄液の酸化剤濃度の調整を行うことにより、適切な酸化剤濃度の洗浄液により効率的な洗浄を行うことが可能となる。

実施例

[0056] 以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。

[0057] 以下において、金属添加前後の試料液の酸化剤濃度の測定結果の誤差が40%以下であれば測定法としても良い「○」と評価し、この誤差が40%より大きい場合には不良「×」として評価した。

[0058] フロー式吸光光度計としては日本分光社製の紫外可視分光光度計を用いた。試料液に添加するTi源としてはTi標準液(10000ppm)を用い、Co源としてはCo標準液(10000ppm)を、適宜希釈して用いた。

[0059] [比較例 1]

電解硫酸（硫酸濃度 92 重量％、仕込み酸化剤濃度 0.01 mol/L ）を 1 L/min でフロー式吸光光度計に導入し、波長 253 nm での吸光度を測定して、金属添加前の酸化剤濃度を定量した。酸化剤濃度は 0.01 mol/L であった。

[0060] 次に、この電解硫酸に $\text{Ti } 10 \text{ mg/L}$ 及び $\text{Co } 10 \text{ mg/L}$ となるように Ti 源、 Co 源を添加した溶液を調製し、波長 253 nm での吸光度を測定して、金属添加後の酸化剤濃度を定量した。酸化剤濃度は 0.08 mol/L であり、金属添加前に対する測定濃度の誤差は 700% ($= \{ (0.08 - 0.01) / 0.01 \} \times 100$) であった。

これらの結果を表 1 に示す。

[0061] [比較例 2]

SPM（96 重量％硫酸と 30 重量％過酸化水素水を 40 : 1（重量比）で混合した液）（以下「SPM 40 : 1」と記載する。）を試料液として、比較例 1 と同様にして、金属添加前後の酸化剤濃度を求めた。結果を表 1 に示す。

[0062] [比較例 3]

SOM（92 重量％硫酸にオゾンを吹き込んだ液）を試料液として、比較例 1 と同様にして金属添加前後の酸化剤濃度を求めた。結果を表 1 に示す。

[0063] [比較例 4]

比較例 1 におけると同様の試料液を用い、 KI 滴定法で金属添加前後の酸化剤濃度を求めた。結果を表 1 に示す。

[0064] [実施例 1～7]

表 1 に示す硫酸濃度及び酸化剤濃度の電解硫酸を試料液とした。図 1 に示すフロー式で行った。試料液の電解硫酸を配管 12 より 1 mL/min で、配管 11 を 400 mL/min で流れる超純水に注入して混合希釈した後、配管 13 より 75 g/L ヨウ化カリウム水溶液を 5 mL/min で注入して混合した。混合液をフロー式吸光光度計 1 に導入し、波長 290 nm での吸

光度を測定して、金属添加前の酸化剤濃度を定量した。

[0065] ヨウ化カリウム水溶液は、配管 14 からの 375 g/L ヨウ化カリウム 1 mL/min を、配管 13 からの 4 mL/min の超純水と混合して希釈したものである。

[0066] 次に硫酸濃度、酸化剤濃度が同じで、Ti 及び Co 濃度が表 1 となるように調製した溶液を試料液として、上記と同様にして金属添加後の酸化剤濃度を求めた。

これらの結果を表 1 に示す。

[0067] [実施例 8]

試料液として SPM40 : 1 を用い、実施例 3 と同様にして、金属添加前後の酸化剤濃度を求めた。結果を表 1 に示す。

[0068] [実施例 9]

SPM (96 重量%硫酸と 30 重量%過酸化水素水を 4 : 1 (重量比) で混合した液) (以下「SPM4 : 1」と記載する。) を試料液として、実施例 3 と同様にして、金属添加前後の酸化剤濃度を求めた。結果を表 1 に示す。

[0069] [実施例 10]

SOM (92 重量%硫酸にオゾン吹き込んだ液) を試料液として、実施例 3 と同様にして、金属添加前後の酸化剤濃度を求めた。結果を表 1 に示す。

[0070] [実施例 11]

フロー式ではなく、以下のバッチ式として、実施例 3 と同様の金属添加前後の試料液について酸化剤濃度の測定を行った。結果を表 1 に示す。

[0071] バッチ式の測定は、ビーカーに超純水 400 mL と電解硫酸 1 mL と 75 g/L ヨウ化カリウム溶液 5 mL とを添加して混合し、吸光光度計 (日本分光社製の紫外可視分光光度計) にて波長 290 nm の吸光度を測定することで行った。

[0072]

[表1]

	試料液			測定方法	金属添加後 測定値 [mol/L]	金属添加後				誤差 [%]	評価	操作性
	溶液系	酸化剤 濃度 [mol/L]	硫酸濃度 [%]			金属濃度			測定値 [mol/L]			
						Ti [mg/L]	Co [mg/L]					
比較例1	電解硫酸	0.01	92	UV	0.01	10	10	0.08	700	×	簡便	
比較例2	SPM40:1	0.08	92	UV	0.08	10	10	0.15	88	×	簡便	
比較例3	SOM	0.01	92	UV	0.01	10	10	0.08	700	×	簡便	
比較例4	電解硫酸	0.01	92	KI滴定法	0.01	10	10	0.01	0	○	煩雜	
実施例1	電解硫酸	0.01	92	フロー式 KI液混合UV	0.01	10	10	0.01	0	○	簡便	
実施例2	電解硫酸	0.30	92	フロー式 KI液混合UV	0.30	10	10	0.30	0	○	簡便	
実施例3	電解硫酸	0.001	92	フロー式 KI液混合UV	0.0010	10,000	10,000	0.0014	40	○	簡便	
実施例4	電解硫酸	0.01	92	フロー式 KI液混合UV	0.01	10,000	10,000	0.01	4	○	簡便	
実施例5	電解硫酸	0.30	92	フロー式 KI液混合UV	0.30	10,000	10,000	0.30	0	○	簡便	
実施例6	電解硫酸	0.01	70	フロー式 KI液混合UV	0.01	10,000	10,000	0.01	4	○	簡便	
実施例7	電解硫酸	0.01	2	フロー式 KI液混合UV	0.01	10,000	10,000	0.01	4	○	簡便	
実施例8	SPM40:1	0.08	92	フロー式 KI液混合UV	0.01	10,000	10,000	0.01	4	○	簡便	
実施例9	SPM4:1	1.00	92	フロー式 KI液混合UV	1.00	10,000	10,000	1.00	0	○	簡便	
実施例10	SOM	0.01	92	フロー式 KI液混合UV	0.08	10,000	10,000	0.08	0	○	簡便	
実施例11	電解硫酸	0.01	92	バッチ式 KI液混合UV	0.01	10,000	10,000	0.01	2	○	簡便	

[0073] 表1より明らかなように、従来のUV測定法（比較例1～3）では、操作は簡便であるが、試料液中の金属の影響を受け、測定誤差が大きい。KI滴

定法（比較例４）では測定誤差はないものの、操作が煩雑である。

[0074] これに対して、本発明によれば、各種の酸化剤濃度、硫酸濃度及び金属濃度の電解硫酸、ＳＰＭ、ＳＯＭ等の硫酸溶液中の酸化剤濃度を、フロー式でもバッチ式でも簡便な操作で、金属の影響を受けることなく、精度よく測定することができる。

[0075] 上記の実施例において、波長２９０ｎｍの吸光度を測定したが、波長３００ｎｍ、３５０ｎｍ、３５５ｎｍの吸光度の測定においても同様の測定結果を得ることができた。

[0076] 本発明を特定の態様を用いて詳細に説明したが、本発明の意図と範囲を離れることなく様々な変更が可能であることは当業者に明らかである。

本出願は、２０１６年３月２５日付で出願された日本特許出願２０１６－０６１４６９に基づいており、その全体が引用により援用される。

符号の説明

- [0077]
- １ フロー式吸光光度計
 - ２ ラインミキサ
 - ２０ 貯留槽
 - ２３ 電解セル
 - ２５ 気液分離器
 - ２８ 酸化剤濃度測定ユニット
 - ３０ 貯留槽
 - ３２ 洗浄機
 - ３８ 酸化剤濃度測定ユニット
 - ４０ 貯留槽
 - ４４ 洗浄機
 - ４７ 加熱機
 - ４９，５２ 冷却器
 - ５５ 電解装置
 - ６０ 酸化剤濃度測定ユニット

- 7 0 分解槽
- 7 2 フィルタ
- 7 3 加熱機
- 8 0 枚葉式洗浄機

請求の範囲

- [請求項1] 金属と酸化剤を含む硫酸溶液の酸化剤濃度を測定する方法であって、
- 該硫酸溶液とヨウ化カリウム溶液を混合する混合工程と、
- 得られた混合液の波長200～600nmのいずれかの吸光度を測定する吸光度測定工程と、
- 該吸光度の測定結果に基づいて該硫酸溶液の酸化剤濃度を定量する定量工程と
- を有する酸化剤濃度の測定方法。
- [請求項2] 請求項1において、前記硫酸溶液とヨウ化カリウム溶液との混合に先立ち、或いは混合時に、前記硫酸溶液を硫酸濃度20重量%以下に調整する希釈工程を含むことを特徴とする酸化剤濃度の測定方法。
- [請求項3] 請求項1又は2において、前記硫酸溶液が、半導体ウエハの洗浄液又は該半導体ウエハの洗浄に用いられた洗浄排液であり、前記半導体ウエハの洗浄工程に洗浄液を送給する洗浄液送給系、又は、前記半導体ウエハの洗浄工程から洗浄排液を排出する洗浄排液排出系から、該洗浄液又は洗浄排液の一部を分取して酸化剤濃度をオンライン測定することを特徴とする酸化剤濃度の測定方法。
- [請求項4] 金属と酸化剤を含む硫酸溶液の酸化剤濃度を測定する装置であって、
- 該硫酸溶液とヨウ化カリウム溶液を混合する混合手段と、
- 得られた混合液の波長200～600nmのいずれかの吸光度を測定する吸光度測定手段と、
- 該吸光度の測定結果に基づいて該硫酸溶液の酸化剤濃度を定量する定量手段と
- を有する酸化剤濃度の測定装置。
- [請求項5] 請求項4において、前記硫酸溶液とヨウ化カリウム溶液との混合に先立ち、或いは混合時に、前記硫酸溶液を硫酸濃度20重量%以下に

調整する希釈手段を含むことを特徴とする酸化剤濃度の測定装置。

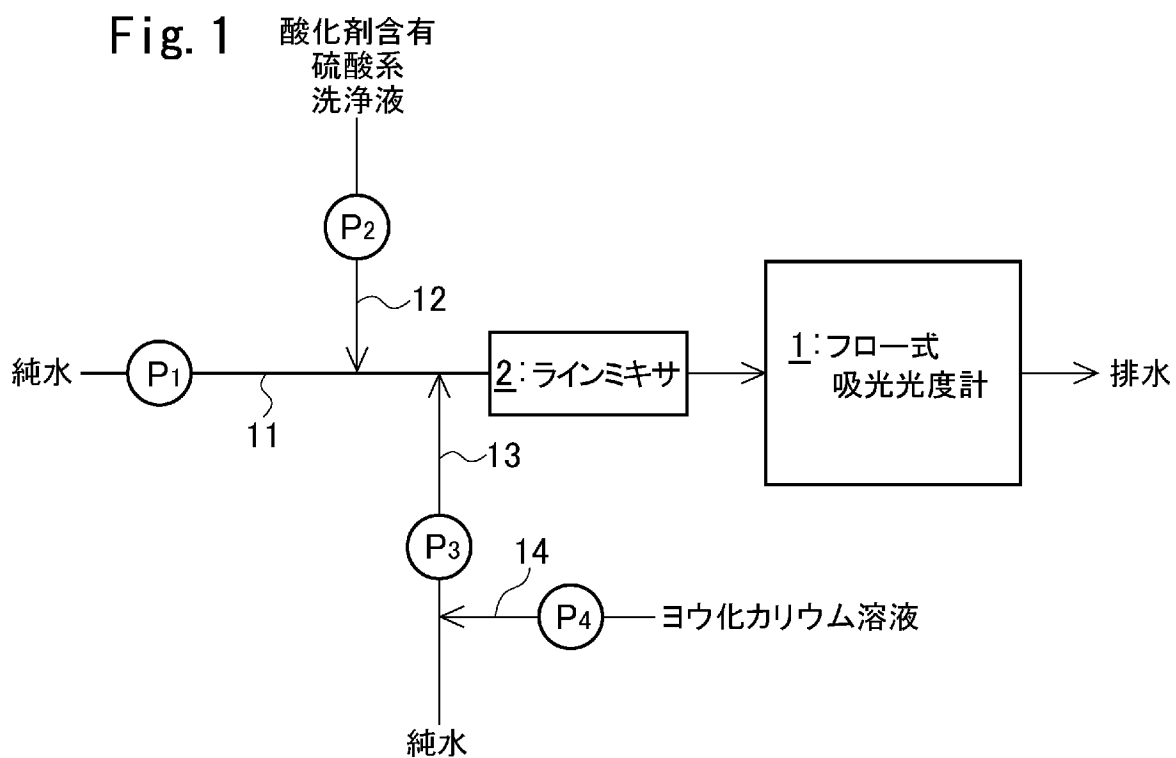
[請求項6] 請求項4又は5において、前記硫酸溶液が、半導体ウエハの洗浄液又は該半導体ウエハの洗浄に用いられた洗浄排液であり、前記半導体ウエハの洗浄工程に洗浄液を送給する洗浄液送給系、又は、前記半導体ウエハの洗浄工程から洗浄排液を排出する洗浄排液排出系から、該洗浄液又は洗浄排液の一部を分取する分取手段を有し、該分取手段で分取された洗浄液又は洗浄排液の酸化剤濃度がオンライン測定されることを特徴とする酸化剤濃度の測定装置。

[請求項7] 電子材料の洗浄手段と、該洗浄手段に洗浄液を送給する洗浄液送給手段と、該洗浄手段からの洗浄排液を排出する洗浄排液排出手段と、該洗浄液送給手段又は洗浄排液排出手段から洗浄液又は洗浄排液の一部を分取する分取手段と、該分取手段で分取された洗浄液又は洗浄排液の酸化剤濃度を測定する酸化剤濃度測定手段とを備える電子材料洗浄装置であって、該酸化剤濃度測定手段が、請求項4ないし6のいずれか1項に記載の酸化剤濃度の測定装置を備えることを特徴とする電子材料洗浄装置。

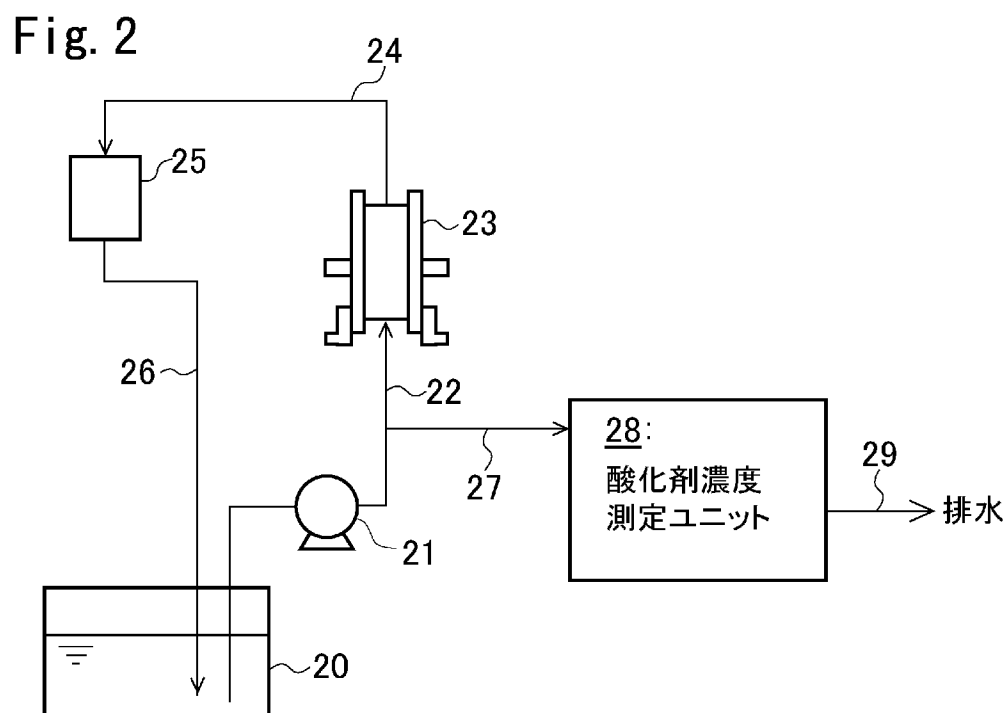
[請求項8] 請求項7において、前記洗浄手段で洗浄に使用された洗浄排液を再生する再生手段と、該再生手段で再生された液を洗浄液として前記洗浄手段に循環する循環手段とを備えることを特徴とする電子材料洗浄装置。

[請求項9] 請求項7又は8において、前記電子材料が、表面の少なくとも一部に金属が露出している半導体ウエハであることを特徴とする電子材料洗浄装置。

[図1]

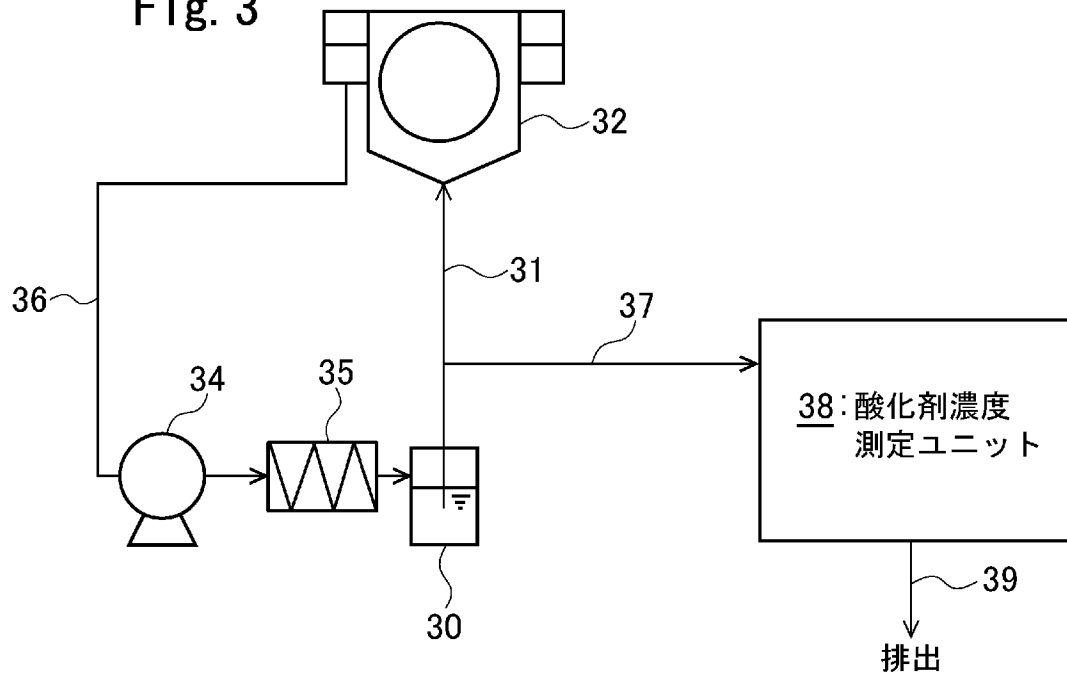


[図2]



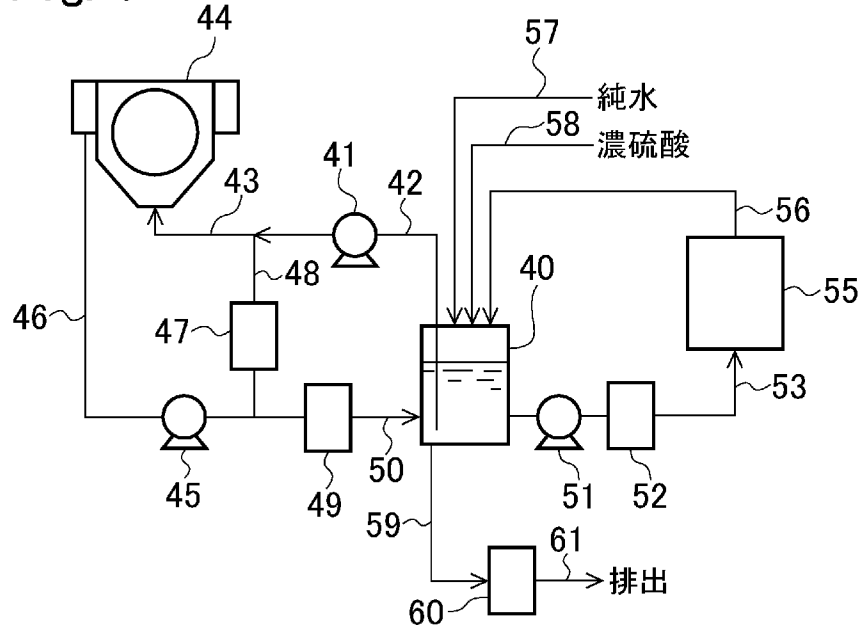
[図3]

Fig. 3



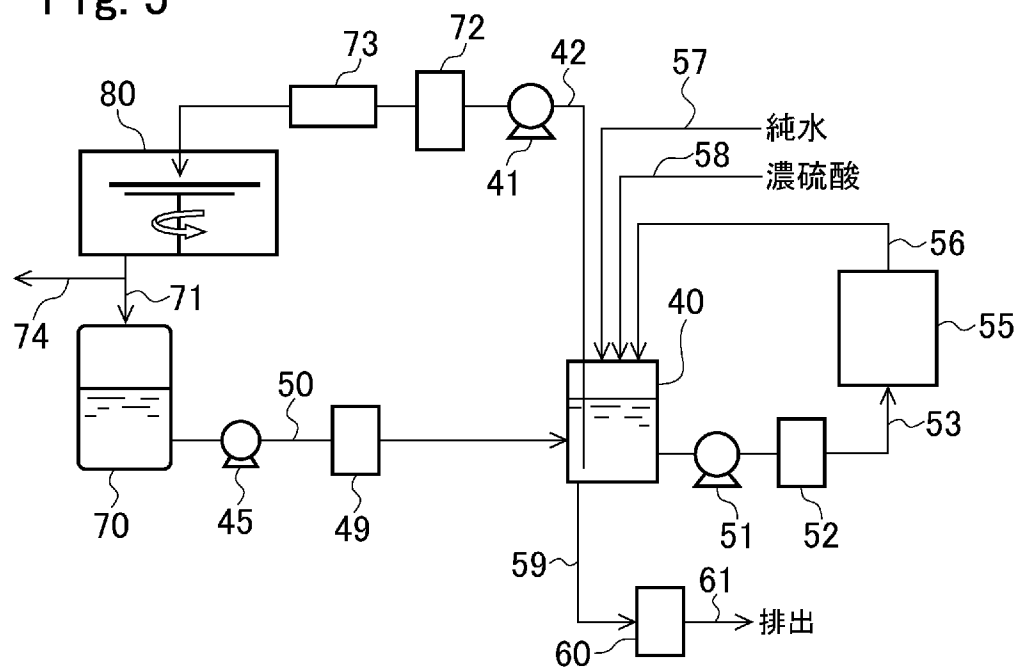
[図4]

Fig. 4



[図5]

Fig. 5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/076829

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N31/00(2006.01)i, G01N21/77(2006.01)i, G01N21/78(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G01N31/00, G01N21/77, G01N21/78

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2016

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2015/012041 A1 (Kurita Water Industries Ltd.), 29 January 2015 (29.01.2015), paragraph [0001]; claims; fig. 2 & US 2016/0172185 A1 fig. 2; paragraph [0001]; claims & TW 201506378 A & CN 105452845 A & KR 10-2016-0033659 A	1-9
Y	JP 2012-189320 A (Kurita Water Industries Ltd.), 04 October 2012 (04.10.2012), paragraph [0002] (Family: none)	1-9



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 November 2016 (16.11.16)

Date of mailing of the international search report

29 November 2016 (29.11.16)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office

3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,

Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/076829

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2012-7969 A (Hokuto Denko Corp.), 12 January 2012 (12.01.2012), paragraph [0008] & JP 4701310 B1 & KR 10-2011-0140095 A & CN 102435603 A	1-9
Y	JP 55-83849 A (Tokyo Shibaura Electric Co., Ltd.), 24 June 1980 (24.06.1980), page 1, left column, lines 14 to 20; page 2, lower left, line 14 to lower right, line 7 (Family: none)	1-9
Y	JP 2008-164504 A (Chlorine Engineers Corp., Ltd.), 17 July 2008 (17.07.2008), claims 1, 2; paragraph [0031] (Family: none)	2,5
Y	JP 62-134558 A (Yokohama Mekkin Kogyo Yugen Kaisha), 17 June 1987 (17.06.1987), page 2, upper right, lines 8 to 18 (Family: none)	2,5
A	JP 55-48254 B2 (Yokogawa Electric Works Ltd.), 04 December 1980 (04.12.1980), column 2, lines 18 to 30 & JP 51-120790 A	1-9
A	JP 2000-180430 A (Nippon Steel Corp.), 30 June 2000 (30.06.2000), paragraphs [0003], [0032] (Family: none)	1-9
A	JP 2003-307504 A (Ethicon, Inc.), 31 October 2003 (31.10.2003), paragraphs [0010], [0019] & US 2002/0081228 A1 paragraphs [0010], [0021] & WO 2001/045754 A1 & EP 1239889 A1	1-9
A	JP 2003-294694 A (Ricoh Kyosan, Inc.), 15 October 2003 (15.10.2003), claim 3; paragraphs [0010], [0019] & US 2005/0084978 A1 paragraphs [0019], [0031]; claim 3 & WO 2003/085393 A1 & EP 1491885 A1 & CA 2480874 A	1-9
A	JP 4-351948 A (Dowa Mining Co., Ltd.), 07 December 1992 (07.12.1992), paragraph [0006] (Family: none)	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/076829

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-81007 A (Sakura Color Products Corp.), 21 April 2011 (21.04.2011), paragraph [0002] & JP 2006-78463 A & US 2008/0267811 A1 paragraph [0002] & WO 2005/095948 A1	1-9
A	JP 2006-138653 A (Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Ltd.), 01 June 2006 (01.06.2006), abstract; paragraphs [0007], [0008] (Family: none)	1-9
A	JP 7-333210 A (Meidensha Corp.), 22 December 1995 (22.12.1995), abstract; paragraph [0016] & US 5668014 A abstract; column 4, line 66 to column 5, line 4 & US 5968835 A & GB 2290140 A	1-9
A	US 2016/0011118 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.), 14 January 2016 (14.01.2016), paragraphs [0019], [0020], [0021], [0028], [0031], [0034], [0037], [0044], [0051]; claims & WO 2014/174818 A1 & CN 104380086 A	1-9
A	JP 2011-75467 A (Kurita Water Industries Ltd.), 14 April 2011 (14.04.2011), abstract; paragraphs [0044], [0048], [0051]; all drawings (Family: none)	1-9
A	WO 2014/046229 A1 (Kurita Water Industries Ltd.), 27 March 2014 (27.03.2014), & JP 2014-63920 A & TW 201417905 A	1-9
P,A	WO 2016/114188 A1 (Kurita Water Industries Ltd.), 21 July 2016 (21.07.2016), & JP 2016-136139 A	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G01N31/00(2006.01)i, G01N21/77(2006.01)i, G01N21/78(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G01N31/00, G01N21/77, G01N21/78

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 年

国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2015/012041 A1 (栗田工業株式会社 (KURITA WATER INDUSTRIES LTD.)) 2015.01.29, [0001] 請求の範囲 [図2] & US 2016/0172185 A1 (Fig.2[0001]Claim) & TW 201506378 A & CN 105452845 A & KR 10-2016-0033659 A	1-9
Y	JP 2012-189320 A (栗田工業株式会社) 2012.10.04, [0002] (ファミリーなし)	1-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 6 . 1 1 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

2 9 . 1 1 . 2 0 1 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

三木 隆

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 5 2

2 J

3 3 1 2

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2012-7969 A (北斗電工株式会社) 2012. 01. 12, [O O O 8] & JP 4701310 B1 & KR 10-2011-0140095 A & CN 102435603 A	1-9
Y	JP 55-83849 A (東京芝浦電気株式会社) 1980. 06. 24, 1 ページ左欄 1 4 行～2 0 行、2 ページ左下 1 4 行～右下 7 行 (ファミリーなし)	1-9
Y	JP 2008-164504 A (クロリンエンジニアズ株式会社) 2008. 07. 17, [請求項 1] [請求項 2] [O O 3 1] (ファミリーなし)	2, 5
Y	JP 62-134558 A (横浜滅菌工業有限会社) 1987. 06. 17, 2 ページ右上 8 行～1 8 行 (ファミリーなし)	2, 5
A	JP 55-48254 B2 (株式会社横河電機製作所) 1980. 12. 04, 2 欄 1 8 行～3 0 行 & JP 51-120790 A	1-9
A	JP 2000-180430 A (新日本製鐵株式会社) 2000. 06. 30, [O O O 3] [O O 3 2] (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2003-307504 A (エシコン・インコーポレイテッド) 2003. 10. 31, [O O 1 0] [O O 1 9] & US 2002/0081228 A1 ([0010][0021]) & WO 2001/045754 A1 & EP 1239889 A1	1-9
A	JP 2003-294694 A (理工協産株式会社) 2003. 10. 15, [請求項 3] [O O 1 0] [O O 1 9] & US 2005/0084978 A1 ([0019][0031]Claim3) & WO 2003/085393 A1 & EP 1491885 A1 & CA 2480874 A	1-9
A	JP 4-351948 A (同和鉱業株式会社) 1992. 12. 07, [O O O 6] (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2011-81007 A (株式会社サクラクレパス) 2011. 04. 21, [O O O 2] & JP 2006-78463 A & US 2008/0267811 A1 ([0002]) & WO 2005/095948 A1	1-9
A	JP 2006-138653 A (石川島播磨重工業株式会社) 2006. 06. 01, [要約] [O O O 7] [O O O 8] (ファミリーなし)	1-9
A	JP 7-333210 A (株式会社明電舎) 1995. 12. 22, [要約] [O O 1 6] & US 5668014 A (Abstract Col. 4 line 66-Col. 5 line 4) & US 5968835 A & GB 2290140 A	1-9
A	US 2016/0011118 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT	1-9

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
	CO., LTD.) 2016.01.14, [0019] [0020] [0021] [0028] [0031] [0034] [0037] [0044] [0051] Claims & WO 2014/174818 A1 & CN 104380086 A	
A	JP 2011-75467 A (栗田工業株式会社) 2011.04.14, [要約] [0044] [0048] [0051] 全図 (ファミリーなし)	1-9
A	WO 2014/046229 A1 (栗田工業株式会社) 2014.03.27, & JP 2014-63920 A & TW 201417905 A	1-9
PA	WO 2016/114188 A1 (栗田工業株式会社) 2016.07.21, & JP 2016-136139 A	1-9