(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3914624号
(P3914624)
(45)発行日　平成19年5月16日(2007.5.16)　(24)登録日　平成19年2月9日(2007.2.9)

(51)Int.Cl.			F I		
H01L	21/304	(2006.01)	H01L	21/304	647
B08B	3/08	(2006.01)	B08B	3/08	Z
C11D	7/02	(2006.01)	C11D	7/02	
C11D	7/08	(2006.01)	C11D	7/08	
C11D	7/10	(2006.01)	C11D	7/10	

請求項の数 1　(全 8 頁)

(21)出願番号　特願平9-355180
(22)出願日　平成9年12月24日(1997.12.24)
(65)公開番号　特開平11-186207
(43)公開日　平成11年7月9日(1999.7.9)
審査請求日　平成14年3月15日(2002.3.15)
審判番号　不服2005-2081(P2005-2081/J1)
審判請求日　平成17年2月7日(2005.2.7)

(73)特許権者　000001063
栗田工業株式会社
東京都新宿区西新宿３丁目４番７号
(74)代理人　100075351
弁理士　内山　充
(72)発明者　森田　博志
東京都新宿区西新宿３丁目４番７号　栗田工業株式会社内
(72)発明者　水庭　哲夫
東京都新宿区西新宿３丁目４番７号　栗田工業株式会社内
(72)発明者　井田　純一
東京都新宿区西新宿３丁目４番７号　栗田工業株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】電子材料用洗浄水の再利用方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
オゾン及び飽和炭酸水を含有させて酸化還元電位を上昇させた電子材料用洗浄水をユースポイントに送り、使用されなかった電子材料用洗浄水を原水とともに、脱カチオン塔、脱炭酸塔、脱アニオン塔及び逆浸透膜装置を経由して、サブシステムに通水し、前記オゾン及び飽和炭酸水を含有させて酸化還元電位を上昇させた電子材料用洗浄水とすることを特徴とする電子材料用洗浄水の再利用方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、電子材料用洗浄水に関する。さらに詳しくは、本発明は、半導体用シリコン基板、液晶用ガラス基板などの電子材料を扱う産業において行われるウェット洗浄に用いられる電子材料用洗浄水に関する。
【０００２】
【従来の技術】
従来より、半導体用シリコン基板、液晶用ガラス基板などは、ＲＣＡ洗浄と呼ばれる、硫酸と過酸化水素水の混合液、塩酸と過酸化水素水と水の混合液、アンモニア水と過酸化水素水と水の混合液など、過酸化水素をベースとする濃厚薬液を用いた高温洗浄により清浄化されていた。この洗浄法を採用した場合の多大な薬液コスト、リンス用の超純水コスト、廃液処理コスト、薬品蒸気を排気し新たに清浄空気を作る空調コストを低減し、さらに

水の大量使用、薬物の大量廃棄、排ガスの放出といった環境への負荷を低減するために、近年ウェット洗浄工程の見直しが進められている。
本発明者らは、先に特開平８－３１６１８７号公報において、高濃度の塩酸や過酸化水素などの薬品を使用することなく、効率よく半導体基板上の金属汚染物及び有機汚染物の除去を可能にし、洗浄後の廃液処理を容易にする洗浄方法として、塩素化合物を含む酸性水溶液にオゾンを吹き込んで調製した洗浄水を用いる洗浄方法を提案した。本発明者らは、その後さらに研究を進め、洗浄対象物及び洗浄目的に応じて、酸化還元電位とpHを適度に調整した各種の電子材料用洗浄水を開発した。電子材料用洗浄水の酸化還元電位の調整は、超純水に過酸化水素、オゾン、酸素ガス、酸化性塩素などの酸化剤や、水素ガス、次亜硫酸ナトリウムム（$Na_2S_2O_4$）などの還元剤を溶解することにより行われる。また、pHの調整は、塩酸、硫酸、硝酸、フッ化水素酸などの酸や、アンモニア、水酸化カリウムなどのアルカリを溶解することにより行われる。
本発明者らは、また、ユースポイントにおける電子材料用洗浄水の使用量が変動した場合にも安定して供給することができ、しかも超純水を無駄に廃棄することのない洗浄水供給装置として、電子材料用洗浄水を主配管を通じてユースポイントに送給し、ユースポイントで使用されなかった電子材料用洗浄水を返送して再使用する電子材料用洗浄水供給装置を開発した。ユースポイントで使用されなかった洗浄水は、そのまま循環して再使用したり、あるいは、前段の一次純水製造部に戻して、超純水の原水として使用したりする。電子材料用洗浄水の水質管理を簡単にするためには、ユースポイントで使用されなかった洗浄水は、一次純水製造部に返送して原水とする方法が望ましい。
電子材料用洗浄水は、含有する酸化剤の濃度が同じであれば、酸の添加によりpHを低くする方が酸化還元電位が高くなり、洗浄効果を高めることができる。このために、酸として、塩酸、硫酸、硝酸、フッ化水素酸などを添加して、pHを調整する場合が多い。これらの酸としては、電子工業グレードの高純度試薬を用いるために、薬剤コストが高くなるという問題があった。さらに、このような電子材料用洗浄水を、一次純水製造部に返送して超純水の原水として使用する場合には、あらかじめこれらの酸を除去する必要があり、一次純水製造部におけるイオン負荷が増大するという問題があった。

【０００３】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、薬剤を用いることなく電子材料用洗浄水のpHを調整して洗浄効果を高めるとともに、ユースポイントで使用されなかった余剰の電子材料用洗浄水を超純水の原水として利用するとき、余剰の洗浄水の脱イオンが不要で、回収、再利用の容易な電子材料用洗浄水を提供することを目的としてなされたものである。

【０００４】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、超純水に炭酸ガスを溶解することにより、薬剤を用いることなく超純水のpHを調整することが可能であり、ユースポイントで使用されなかった余剰の電子材料用洗浄水は、脱炭酸処理により容易にCO_2除去し得ることを見いだし、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。
すなわち、本発明は、
（１）オゾン及び飽和炭酸水を含有させて酸化還元電位を上昇させた電子材料用洗浄水をユースポイントに送り、使用されなかった電子材料用洗浄水を原水とともに、脱カチオン塔、脱炭酸塔、脱アニオン塔及び逆浸透膜装置を経由して、サブシステムに通水し、前記オゾン及び飽和炭酸水を含有させて酸化還元電位を上昇させた電子材料用洗浄水とすることを特徴とする電子材料用洗浄水の再利用方法、
を提供するものである。

【０００５】

【発明の実施の形態】

本発明の電子材料用洗浄水は、酸化剤又は還元剤と炭酸を含有する。含有させる酸化剤には特に制限はなく、例えば、過酸化水素、オゾン、酸素ガス、酸化性塩素などを挙げるこ

とができる。含有させる還元剤には特に制限はなく、例えば、水素ガス、次亜硫酸ナトリウム（$Na_2S_2O_4$）などを挙げることができる。酸化剤を含有する本発明の電子材料用洗浄水は、電子材料表面の金属汚染、有機物汚染などの洗浄に好適に使用することができる。還元剤を含有する本発明の電子材料用洗浄水は、電子材料表面の微粒子などの除去に好適に使用することができる。

本発明において、電子材料用洗浄水に炭酸を含有させる方法には特に制限はなく、例えば、超純水に炭酸ガスを直接バブリングして溶解させることができ、気体透過膜モジュールを使用して炭酸ガスを溶解させることもでき、あるいは、あらかじめ炭酸ガスを高濃度に溶解した炭酸水を調製しておき、これを超純水に添加することもできる。

本発明の電子材料用洗浄水の調製において、酸化剤又は還元剤と炭酸を含有させる順序には特に制限はなく、酸化剤又は還元剤を含有させたのち炭酸を含有させることができ、あるいは逆に、炭酸を含有させたのち酸化剤又は還元剤を含有させることもできる。

本発明の電子材料用洗浄水としては、例えば、過酸化水素と炭酸を含有する洗浄水、オゾンと炭酸を含有する洗浄水、酸素ガスと炭酸を含有する洗浄水、酸化性塩素と炭酸を含有する洗浄水、水素ガスと炭酸を含有する洗浄水などを挙げることができる。

【０００６】

電子材料用洗浄水の酸化還元電位は、含有される酸化剤又は還元剤の濃度とともに、洗浄水のpHによっても変化する。図１は、酸化剤を高濃度、中濃度、低濃度に含有する電子材料用洗浄水の、pHと酸化還元電位の関係を示す模式的説明図である。同一pHで比較すると、酸化剤の濃度が高いほど洗浄水の酸化還元電位は高くなるが、酸化剤の濃度が一定であっても、洗浄水のpHが低いほど酸化還元電位は高くなる。電子材料表面に付着した金属汚染や有機物汚染を除去する場合は、一般に洗浄水の酸化還元電位が高いほど洗浄効果が高まるので、酸化剤を含有する洗浄水に酸を添加してpHを低下させることが行われる。

電子材料用洗浄水のpHを下げ、酸化還元電位を高めて有機物汚染、金属汚染などの除去効果を高めるために、塩酸などの鉱酸を添加すると、ユースポイントで使用されなかった洗浄水を返送し、一次純水製造部において再処理するとき、除去すべきイオンの負荷が大きくなるが、塩酸などの鉱酸の代わりに、炭酸又は炭酸ガスを用いてpHを調整することにより、一次純水製造部において、脱炭酸装置により容易に炭酸を除去することが可能となり、脱炭酸装置の後段に設置したイオン交換装置への負荷を軽減することができる。炭酸ガスは、水に非常に溶解しやすく、その濃度が正しくpHの低下に反映される。例えば、中性の水に炭酸ガス１００mg／リットルを溶解させると、pHは約４.５まで低下する。本発明の電子材料用洗浄水は、洗浄する対象物に応じて、含有させる酸化剤又は還元剤と炭酸の量を調整し、所望の酸化還元電位及びpHを有する洗浄水とすることができる。

【０００７】

本発明の電子材料用洗浄水は、炭酸を使用して洗浄水のpHを調整するものであり、炭酸によりpHを調整した洗浄水は、従来の塩酸などの鉱酸を用いてpHを調整した洗浄水とpHが同じであれば、同等の洗浄効果を有する。

超純水自体をウェーハに高圧スプレーして洗浄する際に、超純水に炭酸を溶解して超純水の比抵抗を下げ、ウェーハにおける静電気の発生を抑制することは従来も行われていたが、酸化剤又は還元剤を含有する洗浄水に炭酸を溶解させることは行われてはいなかった。

ユースポイントで使用されなかった本発明の電子材料用洗浄水は、脱炭酸処理ののち、一次純水製造部又は超純水製造装置に戻し、再利用することができる。洗浄水中の炭酸は、脱炭酸により容易に除去することができるので、塩類の増加はなく、超純水製造装置の脱塩装置の負荷を増大させることがない。炭酸を含有する電子材料用洗浄水の余剰分を戻すポイントは、脱炭酸装置の上流であれば特に制限はないが、特に前処理工程と一次純水製造部との中間に位置する水槽が適当である。酸化剤がオゾンである本発明の電子材料用洗浄水を回収する場合には、紫外線照射、触媒や活性炭との接触などより、オゾンを分解して酸素としたのちに、一次純水製造部に戻すことが好ましい。

本発明の電子材料用洗浄水について脱炭酸を行う方法には特に制限はなく、例えば、炭酸を含有する洗浄水を通常の気液接触装置に通すことによって行うことができる。炭酸を含

有する洗浄水は、通常はpH５以下となっていて、炭酸は、炭酸イオン、重炭酸イオンのようなイオン状でなく、二酸化炭素（CO_2）として溶解しているので、気液接触することにより、容易に炭酸ガスとなって気相に放散される。気液接触は、例えば、充填材を充填した気液接触塔において、洗浄水を上部から散水し、下部から空気などの気体を供給することにより行うことができる。また、電子材料用洗浄水を貯留する槽内に気体を散気し、炭酸をストリッピングする方法によることもできる。あるいは、脱気膜装置を使用して脱炭酸を行うことも可能である。

【０００８】

ユースポイントで使用されなかった本発明の電子材料用洗浄水は、専用の脱炭酸装置で処理すれば、洗浄水の含有成分により、超純水製造装置の一次純水製造部に戻すことができ、あるいは、二次純水製造部（サブシステム）に戻すこともできる。脱炭酸することなく戻す場合には、一次純水製造部に戻すことが好ましい。一次純水製造部には、通常、脱気装置が設けられているので、使用されなかった余剰の洗浄水中の炭酸は、一次純水製造部を通過する間に除去される。また、使用されなかった余剰洗浄水のpHが５より高い場合には、脱炭酸することなく一次純水製造部に戻し、一次純水製造部で炭酸を除去することができる。

図２は、酸化剤がオゾンである本発明の電子材料用洗浄水の利用システムの一態様の系統図である。超純水製造装置のサブシステム２（二次純水製造部）から送り出された超純水は、気体透過膜モジュール３においてオゾン発生器４から送られるオゾンを溶解し、次いで気体透過膜モジュール５において炭酸ガス供給器６から送られる炭酸ガスを溶解して、オゾンと炭酸を含有する電子材料用洗浄水となる。電子材料用洗浄水は、ユースポイント７へ送給されるが、ユースポイントで使用されなかった電子材料用洗浄水は、オゾン分解装置８においてオゾンを分解除去したのち返送配管９を通じて一次純水製造部１へ返送される。ユースポイント７において使用された電子材料用洗浄水であっても、含まれる不純物の少ない洗浄水は、使用されなかった洗浄水とともに返送して再利用することができる。図示の一次純水製造部１は、脱カチオン塔１１、脱炭酸塔１２、脱アニオン塔１３及び逆浸透膜装置１４から構成されている。返送された余剰の洗浄水は、一次純水製造部１へ供給される原水とともに一旦水槽１０に貯留された後、脱カチオン塔１１を経由して脱炭酸塔１２に送られる。脱炭酸塔１２においては、空気源１５からの空気流によって洗浄水中の炭酸が除去される。脱炭酸塔１２において炭酸を除去した洗浄水は、脱アニオン塔１３に送られる。洗浄水中の炭酸はすでに脱炭酸塔１２で除去されているので、脱アニオン塔１３のアニオン交換樹脂に対する負荷とはならず、脱アニオン塔１３は再生頻度が少なく長期間使用することができる。脱アニオン塔１３から逆浸透膜装置を経由して流出する一次純水は、次いでサブシステム２でさらに高純度化されて再び超純水として使用される。

【０００９】

【実施例】

以下に、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によりなんら限定されるものではない。

参考例

下地金属製膜を施した直径６インチのシリコンウェーハを、銅５μｇ／リットルを含む水に３分間浸漬したのち乾燥することによって、表面に銅が付着した汚染ウェーハを１２枚作製した。洗浄処理前の銅濃度を求めるために、その内の３枚を抜き取り、全反射蛍光Ｘ線分析法により表面の銅濃度を測定した。その結果、３枚の汚染ウェーハの銅濃度の平均値は１.０５×１０^{12}原子／$ｃｍ^2$であった。

超純水に、気体透過膜モジュールを用いてオゾンを溶解して、溶存オゾン濃度を１.０ｍｇ／リットルとしたのち、さらに気体透過膜モジュールを用いて炭酸ガスを濃度１００ｍｇ／リットルになるように溶解し、ｐＨを４.５に調整して電子材料用洗浄水を得た。

３枚の汚染ウェーハをこの電子材料用洗浄水に５分間浸漬して洗浄し、次いで、超純水ですすぎを行ったのち乾燥した。乾燥後のウェーハ表面の銅の濃度を、全反射蛍光Ｘ線分

析法により測定した。３枚の平均値は０．９７×１０^{10}原子／ｃｍ^{2}であった。

この電子材料用洗浄水を、プラスチック充填材を充填した気液接触塔に通水させたところ、溶解している炭酸ガス濃度は１ｍｇ／リットルまで低下し、実質的にイオン負荷とはならなかった。

比較例１

電子材料用洗浄水として、気体透過膜モジュールを用いてオゾンを溶解して、溶存オゾン濃度を１．０ｍｇ／リットルとしたのち、さらに塩酸を添加してｐＨを４．５に調整した電子材料用洗浄水を用いた以外は、参考例と同じ操作を繰り返した。洗浄、乾燥後の３枚のウェーハ表面の銅の濃度の平均値は０．９８×１０^{10}原子／ｃｍ^{2}であった。

実施例１

電子材料用洗浄水として、気体透過膜モジュールを用いてオゾンを溶解して、溶存オゾン濃度を１．０ｍｇ／リットルとしたのち、さらにあらかじめ調製した飽和炭酸水を添加してｐＨを４．５に調整した電子材料用洗浄水を用いた以外は、参考例と同じ操作を繰り返した。洗浄、乾燥後の３枚のウェーハ表面の銅の濃度の平均値は０．９５×１０^{10}原子／ｃｍ^{2}であった。

比較例２

電子材料用洗浄水として、気体透過膜モジュールを用いてオゾンを溶解して、溶存オゾン濃度を１．０ｍｇ／リットルとしたのち、ｐＨ調整を行わないｐＨ６．５の電子材料用洗浄水を用いた以外は、参考例と同じ操作を繰り返した。洗浄、乾燥後の３枚のウェーハ表面の銅の濃度の平均値は３．１２×１０^{10}原子／ｃｍ^{2}であった。

参考例及び実施例１及び比較例１～２の結果を、第１表に示す。

【００１０】

【表１】

第１表

	電子材料用洗浄水	銅濃度（原子／ｃｍ^{2}）
原試料	－	１．０５×１０^{12}
参考例	炭酸ガスを溶解、ｐＨ４．５ オゾン濃度１．０ｍｇ／リットル	０．９７×１０^{10}
比較例１	塩酸を添加、ｐＨ４．５ オゾン濃度１．０ｍｇ／リットル	０．９８×１０^{10}
実施例１	飽和炭酸水を添加、ｐＨ４．５ オゾン濃度１．０ｍｇ／リットル	０．９５×１０^{10}
比較例２	ｐＨ６．５ オゾン濃度１．０ｍｇ／リットル	３．１２×１０^{10}

【００１１】

第１表の結果から、超純水にオゾン１．０ｍｇ／リットルを溶解し、さらに炭酸ガスを溶解してｐＨを４．５に調整した電子材料用洗浄水を用いた参考例と、超純水にオゾン１．０ｍｇ／リットルを溶解し、さらに塩酸を添加してｐＨを４．５に調整した電子材料用洗浄水を用いた比較例１とで、ウェーハ表面の銅汚染は同程度まで除去されている。すなわち、炭酸を溶解することによりｐＨ調整を行った本発明の電子材料用洗浄水によって、塩酸を添加することによりｐＨ調整を行った従来の電子材料用洗浄水と変わらぬ洗浄効果が得られることが分かる。

また、あらかじめ調製した飽和炭酸水を添加することにより、炭酸を含有させた実施例１の電子材料用洗浄水を用いても、気体透過膜モジュールを用いて炭酸ガスを溶解させた参考例の電子材料用洗浄水と同じ洗浄効果が得られている。

これに対して、超純水にオゾン１．０ｍｇ／リットルを溶解し、ｐＨ調整は行わない比

較例１の電子材料用洗浄水を用いた場合は、銅汚染の除去が不十分である。

【００１２】

【発明の効果】

本発明の電子材料用洗浄水は、洗浄水のpH調整に炭酸を用いるので、塩酸などの鉱酸の添加の必要がなく、ユースポイントで使用されなかった余剰の洗浄水は、一次純水製造部の脱炭酸装置の上流に返送するか、専用の脱炭酸装置で処理することにより、炭酸は容易に除去され、脱イオン装置へ負荷をかけることなく再利用することができる。

【図面の簡単な説明】

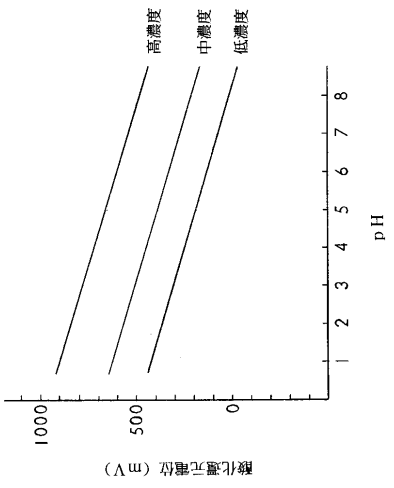
【図１】図１は、電子材料用洗浄水のpHと酸化還元電位の関係を示す説明図である。

【図２】図２は、本発明の電子材料用洗浄水の利用システムの一態様の系統図である。

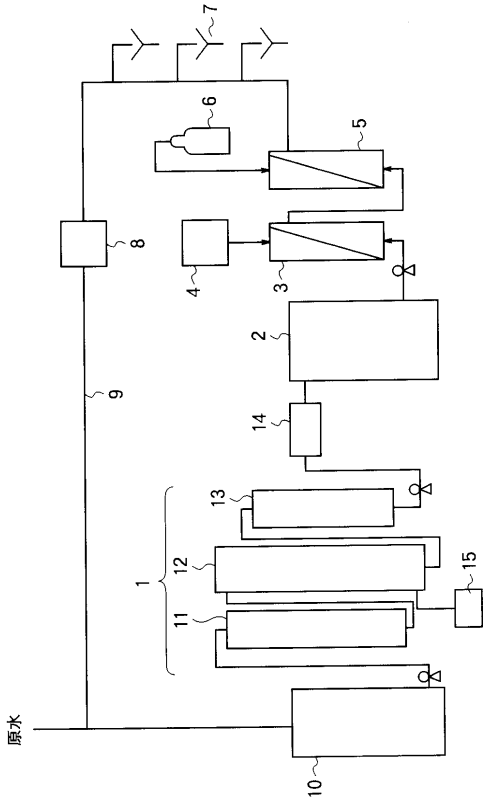
【符号の説明】

１　一次純水製造部
２　サブシステム
３　気体透過膜モジュール
４　オゾン発生器
５　気体透過膜モジュール
６　炭酸ガス供給器
７　ユースポイント
８　オゾン分解装置
９　返送配管
１０　水槽
１１　脱カチオン塔
１２　脱炭酸塔
１３　脱アニオン塔
１４　逆浸透膜装置
１５　空気源

【図１】


高濃度
中濃度
低濃度
pH
1
2
3
4
5
6
7
8
0
500
1000
酸化還元電位（mV）

【図２】


原水
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15

フロントページの続き

合議体
審判長　前田　幸雄
審判官　中島　昭浩
審判官　菅澤　洋二

(56)参考文献　特開平９－２５５９９８（ＪＰ，Ａ）
特開平４－９０８９１（ＪＰ，Ａ）
特開平７－４７３７７（ＪＰ，Ａ）
特開平４－５８５２８（ＪＰ，Ａ）
特開平６－９１２６３（ＪＰ，Ａ）
特開昭５６－１０８５８８（ＪＰ，Ａ）
特開平８－２２４５８０（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
H01L21/304,647
B08B3/08
C11D7/00