

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

本発明の電解硫酸溶液の製造方法のうち、第 1 の本発明は、
一次用硫酸溶液と、前記一次用硫酸溶液に対し、相対的に硫酸濃度の高い二次用硫酸溶液と、を用いる電解硫酸溶液の製造方法であって、

前記一次用硫酸溶液を電気分解して一次電解硫酸溶液を生成し、該一次電解硫酸溶液に前記二次用硫酸溶液を混合して、硫酸濃度を予め定めた所定の濃度に調整した二次電解硫酸溶液を生成し、前記電気分解は、硫酸電解セルと硫酸溶液貯留槽の間で硫酸溶液を循環通液しながら行うことを特徴とする電解硫酸溶液の製造方法。

【請求項 2】

前記一次電解硫酸溶液の硫酸濃度が 30 質量%～50 質量%の範囲内であり、前記二次電解硫酸溶液の硫酸濃度が 80 質量%～92 質量%の範囲内であることを特徴とする請求項 1 記載の電解硫酸溶液の製造方法。

【請求項 3】

電気分解で用いる電極のうち、少なくとも陽極面が導電性ダイヤモンドであることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の電解硫酸溶液の製造方法。

【請求項 4】

前記二次電解硫酸溶液を利用側との間で循環しつつ前記二次電解硫酸溶液の電気分解を行うことを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の電解硫酸溶液の製造方法。

【請求項 5】

前記利用側が、除去対象物を電子材料から除去する洗浄プロセス施設であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の電解硫酸溶液の製造方法。

【請求項 6】

前記一次電解硫酸溶液に前記二次用硫酸溶液を混合して前記二次電解硫酸溶液を生成した後、前記二次電解硫酸溶液を利用側との間に行き渡らせ、その後、前記利用側での二次電解硫酸溶液の利用とともに前記二次電解硫酸溶液に対する電解を行うことを特徴とする請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の電解硫酸溶液の製造方法。

【請求項 7】

前記一次電解硫酸溶液に前記二次用硫酸溶液を混合して前記二次電解硫酸溶液を生成した後、前記二次電解硫酸溶液に対する電解を行うことを特徴とする請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の電解硫酸溶液の製造方法。

【請求項 8】

前記二次電解硫酸溶液の電気分解に際し、利用側に送られた二次電解硫酸溶液を回収して循環させ前記電気分解に供することを特徴とする請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の電解硫酸溶液の製造方法。

【請求項 9】

硫酸電解セルと、

電解液貯留槽と、を有し、

前記硫酸電解セルと前記電解液貯留槽との間で溶液を循環させる電解循環路と、前記電解液貯留槽から電解硫酸の利用側施設に溶液を供給する電解液供給路とを有し、前記電解液貯留槽に、硫酸溶液を供給する一次用硫酸溶液供給部と、一次用硫酸溶液供給部から供給される硫酸溶液に対し、相対的に硫酸濃度の高い硫酸溶液を供給する二次用硫酸溶液供給部とが接続されており、前記一次用硫酸溶液供給部と前記二次用硫酸溶液供給部とが、前記電解液貯留槽への溶液供給が切り替え可能になっていることを特徴とする電解硫酸溶液製造装置。

【請求項 10】

一次用硫酸溶液供給部は、二次用硫酸溶液供給部と純水供給部を備え、二次用硫酸溶液と純水とが供給され、配管中または貯留槽にて混合され、所定の濃度に調整されて一次用硫酸溶液が生成されるように構成されていることを特徴とする請求項 9 記載の電解硫酸溶液製造装置。

10

20

30

40

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、シリコンウエハ等の電子材料から除去対象物などを除去するために洗浄液などとして用いられる電解硫酸溶液の製造技術に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来、シリコンウエハ等の電子材料から除去対象物であるレジストや不要金属などを剥離する工程は、濃硫酸と過酸化水素水を混合するSPMと呼ばれる溶液が用いられている。この方法は、硫酸や過酸化水素水を大量に消費するので、ランニングコストが高く、多量の廃液を発生することが欠点である。

これに対して発明者らは、既に、硫酸を電気分解して得られる過硫酸などの酸化性物質を含有した電解硫酸液を洗浄液とし、硫酸を循環使用する洗浄方法および洗浄システムを開発している（例えば特許文献1～3参照）。この洗浄システムでは、薬液使用量、廃液量を削減すると同時に高い洗浄効果を得ることができる。

また、電解した硫酸溶液に、他の硫酸溶液を常時混合して混合熱による加温をした高温の硫酸溶液を得て洗浄に用いるものが提案されている（例えば特許文献4、5参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2006-114880号公報

【特許文献2】特開2006-278687号公報

【特許文献3】特開2008-111184号公報

【特許文献4】特開2008-066464号公報

【特許文献5】特開2008-095144号公報

【非特許文献】

【0004】

【非特許文献1】Collection Czechoslov. Chem. Commun., Jan Balejら, Vol. 44, PP. 1510-1520, 1979

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

一方で、上記特許文献に示された洗浄システムは、96質量%程度の硫酸原液を80～92質量%程度の硫酸濃度に調整しながら、システム全体に溶液を張り込み、その後に電気分解する必要があるため、洗浄システムの立ち上げ、すなわち、液調整からウエハの洗浄開始まで時間がかかるという欠点がある。ここでいう洗浄システムの立ち上げとは、システム内の溶液交換後の再立ち上げも含む。

【0006】

本願発明は、上記事情を背景としてなされたものであり、電解硫酸溶液の供給を早期に立ち上げることができる電解硫酸溶液の製造方法および電解硫酸溶液製造装置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】

本発明の電解硫酸溶液の製造方法のうち、第1の本発明は、一次用硫酸溶液と、前記一次用硫酸溶液に対し、相対的に硫酸濃度の高い二次用硫酸溶液と、を用いる電解硫酸溶液の製造方法であって、

前記一次用硫酸溶液を電気分解して一次電解硫酸溶液を生成し、該一次電解硫酸溶液に前記二次用硫酸溶液を混合して、硫酸濃度を予め定めた所定の濃度に調整した二次電解硫酸溶液を生成し、前記電気分解は、硫酸電解セルと硫酸溶液貯留槽の間に硫酸溶液を循環通液しながら行うことを特徴とする。

【0008】

第2の本発明の電解硫酸溶液の製造方法は、前記第1の本発明において、前記一次電解硫酸溶液の硫酸濃度が30質量%～50質量%の範囲内であり、前記二次電解硫酸溶液の硫酸濃度が80質量%～92質量%の範囲内であることを特徴とする。

【0009】

第3の本発明の電解硫酸溶液の製造方法は、前記第1または第2の本発明において、電気分解で用いる電極のうち、少なくとも陽極面が導電性ダイヤモンドであることを特徴とする。

【0010】

第4の本発明の電解硫酸溶液の製造方法は、前記第1～第3の本発明のいずれかにおいて、前記二次電解硫酸溶液を利用側との間で循環しつつ前記二次電解硫酸溶液の電気分解を行うことを特徴とする。

10

【0011】

第5の本発明の電解硫酸溶液の製造方法は、前記第1～第3の本発明のいずれかにおいて、前記利用側が、製造工程上不要になった除去対象物を電子材料から除去する洗浄プロセス施設であることを特徴とする。

【0012】

第6の本発明の電解硫酸溶液の製造方法は、前記第1～第5の本発明のいずれかにおいて、前記一次電解硫酸溶液に前記二次用硫酸溶液を混合して前記二次電解硫酸溶液を生成した後、前記二次電解硫酸溶液を利用側との間に行き渡らせ、その後、前記利用側での二次電解硫酸溶液の利用とともに前記二次電解硫酸溶液に対する電解を行うことを特徴とする。

20

【0013】

第7の本発明の電解硫酸溶液の製造方法は、前記第1～第6の本発明のいずれかにおいて、前記一次電解硫酸溶液に前記二次用硫酸溶液を混合して前記二次電解硫酸溶液の生成した後、前記二次電解硫酸溶液に対する電解を行うことを特徴とする。

【0014】

第8の本発明の電解硫酸溶液の製造方法は、前記第1～第7の本発明のいずれかにおいて、前記二次電解硫酸溶液の電気分解に際し、利用側に送られた二次電解硫酸溶液を回収して前記電気分解に供することを特徴とする。

30

【0015】

第9の本発明の電解硫酸溶液製造装置は、
硫酸電解セルと、
電解液貯留槽と、を有し、

前記硫酸電解セルと前記電解液貯留槽との間で溶液を循環させる電解循環路と、前記電解液貯留槽から電解硫酸の利用側施設に溶液を供給する電解液供給路とを有し、前記電解液貯留槽に、硫酸溶液を供給する一次用硫酸溶液供給部と、一次用硫酸溶液供給部から供給される硫酸溶液に対し、相対的に硫酸濃度の高い硫酸溶液を供給する二次用硫酸溶液供給部とが接続されており、前記一次用硫酸溶液供給部と前記二次用硫酸溶液供給部とが、前記電解液貯留槽への溶液供給が切り替え可能になっていることを特徴とする。

40

【0016】

第10の本発明の電解硫酸溶液製造装置は、前記第9の本発明において、

一次用硫酸溶液供給部は、二次用硫酸溶液供給部と純水供給部を備え、二次用硫酸溶液と純水とが供給され、配管中または貯留槽にて混合され、所定の濃度に調整されて一次用硫酸溶液が生成されるように構成されていることを特徴とする。

【0017】

以下に、本願発明で規定する内容について説明する。

【0018】

一次電解硫酸溶液の硫酸濃度：30質量%～50質量%

二次電解硫酸溶液の硫酸濃度：80質量%～92質量%

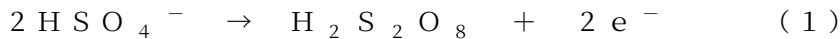
50

二次電解硫酸溶液は、一次電解（一次用）硫酸溶液に対し、相対的に高い硫酸濃度とされる。

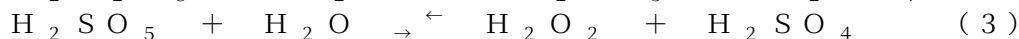
本発明は、硫酸を電気分解して得られる電解硫酸溶液を洗浄液などに用いる電解硫酸の製造技術において、酸化性物質を高効率で生成できる硫酸濃度条件で硫酸溶液を電気分解し、その後に所望の硫酸濃度に調整することによって、所望の液質の電解硫酸の製造時間を短縮して洗浄システムなどの立ち上げ時間を短縮することができるものである。なお、硫酸溶液は、硫酸を主要な構成とするものであるが、その他に、塩イオンや他のイオンなどを含むものであってもよい。

【0019】

硫酸を電気分解すると、以下の反応式（１）に従ってペルオキシ二硫酸が生成する。



また、ペルオキシ二硫酸から式（２）に示す平衡反応でペルオキソー硫酸が生成し、さらには式（３）に示す平衡反応で過酸化水素が生成する。したがって、硫酸の電解液中にはペルオキシ二硫酸、ペルオキソー硫酸（ここではペルオキシ二硫酸とペルオキソー硫酸を総称して過硫酸とする）、過酸化水素といった酸化性物質が混在する。これらはいずれも強い酸化力を有し、半導体製造工程で不要となったウエハ上のレジストなどを酸化分解することができる。



【0020】

硫酸を電気分解して過硫酸を生成する反応において、硫酸濃度が過硫酸生成における電流効率に大きく影響することが古くから知られている。Jan BalejらはPt電極を用いて、硫酸濃度1～13Mにおいて7～8M（50～55質量％程度）が最も過硫酸生成効率が高いことを示した（非特許文献1参照）。導電性ダイヤモンド電極による電気分解反応においても同様に、硫酸濃度は過硫酸生成効率に大きく影響し、電解液温度30～50℃において硫酸濃度40～50質量％で電解すると最も効率が高い。

【0021】

一方、レジスト剥離工程など硫酸の酸化能力を発揮するためには溶媒となる硫酸の濃度を80質量％以上とするのが望ましく、この濃度で電解すると過硫酸の生成効率は大きく低下する。したがって、洗浄システムの立ち上げ時は、80～92質量％に調整した硫酸を張り込んでから電気分解するのではなく、過硫酸生成効率の高い濃度の硫酸を調整してから電気分解して過硫酸などの酸化剤を含有させてから、96質量％程度の硫酸原液などで、溶媒となる硫酸濃度を例えば80～92質量％に調整する方が、立ち上げ時間を短縮できる。

なお、ここで用いる電極は、少なくとも陽極面に導電性ダイヤモンド電極を適用する。導電性ダイヤモンド電極は、Ptなどの貴金属系電極に比べ過硫酸生成効率が高く、溶液側に金属が溶出しないことから、ここで得られた硫酸電解液は電子材料を洗浄する工程などに用いられる洗浄液に適している。

【発明の効果】

【0022】

以上説明したように、本発明によれば、目的とする電解硫酸溶液の製造時間を短縮することができる。

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図1】本発明の一実施形態のバッチ式硫酸リサイクル型洗浄システムを示す概略図である。

【図2】図1の実施形態のバッチ式硫酸リサイクル型洗浄システムの変形例である実施形態2を示す概略図である。

【図3】本発明の実施形態3の枚葉式硫酸リサイクル型洗浄システムを示す概略図である。

【図 4】図 3 の実施形態の枚葉式硫酸リサイクル型洗浄システムの変形例である実施形態 4 を示す概略図である。

【図 5】同じく、洗浄システムの手順を示すフローチャートである。

【図 6】硫酸濃度と、酸化剤濃度との関係を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0024】

(実施形態 1)

次に、本発明の一実施形態の電解硫酸溶液製造装置を含むバッチ式硫酸リサイクル型洗浄システムを図 1 に基づき説明する。

【0025】

バッチ式硫酸リサイクル型洗浄システムは、図 1 に示すように、電解セル 2 と、硫酸溶液貯留槽 3 と、バッチ式洗浄槽 10 とを有している。

硫酸溶液貯留槽 3 には、送り循環ライン 4 A と戻り循環ライン 4 B とによって電解セル 2 が接続されている。送り循環ライン 4 A は、硫酸溶液貯留槽 3 から電解セル 2 に向けた送り方向において、ポンプ 5 及び冷却器 6 を介して電解セル 2 の入液側に接続されており、電解セル 2 の出液側には前記戻り循環ライン 4 B が接続されている。これにより、電解セル 2 内での硫酸溶液の通液が可能になっている。送り循環ライン 4 A と戻り循環ライン 4 B とは、本発明の電解循環路に相当する。

【0026】

電解セル 2 は、陽極 2 A と陰極 2 B とを有し、両極間を硫酸溶液が通液されるように構成されている。また、陽極 2 A と陰極 2 B の他に、バイポーラ電極を有するものであってもよい。電極は、電極面のうち、少なくとも陽極面を導電性ダイヤモンドとするのが望ましい。

硫酸溶液貯留槽 3、送り循環ライン 4 A、戻り循環ライン 4 B、電解セル 2、ポンプ 5、冷却器 6 は、電解硫酸装置 1 を構成する。

【0027】

また、硫酸溶液貯留槽 3 には、半導体ウエハ等の電子材料 100 の洗浄が行われるバッチ式洗浄槽 10 が、送り循環ライン 11 A と戻り循環ライン 11 B とによって接続されている。バッチ式洗浄槽 10 は、本発明における利用側施設に相当する。

送り循環ライン 11 A には、硫酸溶液貯留槽 3 からバッチ式洗浄槽 10 に向けた送り方向において、ポンプ 12 及びフィルタ 13 が順次介設されている。また、戻り循環ライン 11 B には、バッチ式洗浄槽 10 から硫酸溶液貯留槽 3 に向けた送り方向において、ポンプ 14 及び冷却器 15 が順次介設されている。

送り循環ライン 11 A は、本発明の電解液供給路に相当する。

【0028】

戻り循環ライン 11 B は、ポンプ 14 の下流側、冷却器 15 の上流側で分岐路 11 C が分岐しており、分岐路 11 C の下流側が、フィルタ 13 の下流側で送り循環ライン 11 A に合流している。分岐路 11 C には、戻り循環ライン 11 B 側から送り循環ライン 11 A 側に向かって加熱器 16 及びフィルタ 17 が順次介設されている。

【0029】

また、硫酸溶液が貯留される硫酸溶液貯留槽 3 には、純水供給ライン 7 と一次用濃硫酸供給ライン 8 A と二次用濃硫酸供給ライン 8 B とが、それぞれ接続されている。一次用濃硫酸供給ライン 8 A は、一次用硫酸溶液供給部に相当し、二次用濃硫酸供給ライン 8 B は、二次用硫酸溶液供給部に相当する。一次用濃硫酸供給ライン 8 A と二次用濃硫酸供給ライン 8 B とは、供給を切り替えることで、異なる硫酸濃度の濃硫酸を硫酸溶液貯留槽 3 に供給することができる。なお、一次用濃硫酸供給ライン 8 A と二次用濃硫酸供給ライン 8 B とを、一つのラインで共用して異なる硫酸濃度の濃硫酸を切り替えて供給するようにしてもよい。

また、一次用濃硫酸ライン 8 A または二次用濃硫酸供給ライン 8 B で供給された硫酸溶液に純水供給ライン 7 から純水を投入して濃度調整を行う場合は、一次用濃硫酸ライン 8

10

20

30

40

50

Aと純水供給ライン7とで一次用硫酸溶液供給部を構成し、二次用濃硫酸供給ライン8Bと純水供給ライン7とで二次用硫酸溶液供給部を構成する。

【0030】

さらに、この実施形態では、電解硫酸装置1、電解循環路、ポンプ12、14、フィルタ13、17、冷却器15および加熱器16は、本発明の電解硫酸溶液製造装置を構成している。

【0031】

次に、図1に示す洗浄システムの動作について説明する。

この洗浄システムでは、一次用濃硫酸供給ライン8Aから比較的硫酸濃度の低い硫酸溶液を供給する。その際に、純水供給ライン7から純水を供給して濃度調整を行うようにしてもよい。濃度調整を行わない場合、供給された硫酸溶液が一次用硫酸溶液に相当する。濃度調整がされた場合、調整された硫酸溶液が一次用硫酸溶液に相当する。上記により一次用硫酸溶液が硫酸溶液貯留槽3に貯留される。一次用硫酸溶液は、硫酸濃度が30質量%～50質量%の範囲になるように調整するのが望ましい。この硫酸濃度の範囲では、電気分解を効率よく行うことができる。

【0032】

硫酸溶液貯留槽3に貯留された一次用硫酸溶液は、ポンプ5によって送り循環ライン4Aを通じて電解セル2に送液される。この際に、一次用硫酸溶液は、冷却器6によって電解に好適な温度に冷却される。この冷却では、例えば、電解時温度が10～90℃となるように冷却するのが望ましい。

【0033】

電解セル2では、陽極2A、陰極2B間に所望の電流密度で通電され、その間を通液される一次用硫酸溶液中の硫酸が電解され、酸化性物質として過硫酸（ペルオキソ一硫酸、ペルオキソ二硫酸）、オゾン、及び過酸化水素が生成されて一次電解硫酸溶液となる。一次電解硫酸溶液は、戻り循環ライン4Bを通じて硫酸溶液貯留槽3に送液されて貯留される。戻り循環ライン4Bには、図示しない気液分離器を介設して、一次電解硫酸溶液中の酸素、水素、オゾン等の気体成分を除去するようにしてもよい。

【0034】

硫酸溶液貯留槽3内の一次電解硫酸溶液は、適宜の測定器による測定や、電解時間などによって電解時間を設定することができる。電解の継続によって、目標とする過硫酸濃度が得られるか、得られるものと推定されれば電気分解を一旦停止する。

次いで、硫酸溶液貯留槽3では、二次用濃硫酸供給ライン8Bから比較的硫酸濃度の高い硫酸溶液を供給する。その際に、純水供給ライン7から純水を供給して濃度調整を行うようにしてもよい。濃度調整を行わない場合、供給された硫酸溶液が二次用硫酸溶液に相当する。濃度調整がされた場合、調整された硫酸溶液が二次用硫酸溶液に相当する。

【0035】

上記により一次電解硫酸溶液に二次用硫酸溶液が投入されて二次電解硫酸溶液が硫酸溶液貯留槽3に貯留されることになる。二次電解硫酸溶液は、硫酸濃度が80質量%～92質量%の範囲になるように調整するのが望ましい。80質量%～92質量%の硫酸濃度は、硫酸の酸化力が十分に発揮され、高い洗浄能力などが得られる。このため、二次用硫酸溶液の硫酸濃度は、適宜濃度、例えば96質量%程度の濃硫酸を用いることができる。ただし、二次用硫酸溶液の硫酸濃度がこれに限定されるものではない。

また、二次電解硫酸溶液が生成された際に、過硫酸濃度が所望の濃度となるように、一次電解硫酸溶液における過硫酸濃度を設定するようにしてもよい。

【0036】

硫酸溶液貯留槽3内の二次電解硫酸溶液は、ポンプ12によって送り循環ライン11Aを通じてバッチ式洗浄槽10に送液し、さらに、ポンプ14によって戻り循環ライン11B、分岐路11Cおよびシステム全体に二次電解硫酸溶液が行き渡るようにする。

二次電解硫酸溶液を洗浄システム全体に行き渡らせた後（張り込み後）、バッチ式洗浄槽10に電子材料100を浸漬し、電解硫酸装置1側で二次電解硫酸溶液の電気分解を行

10

20

30

40

50

いつつ、送り循環ライン 11 A と戻り循環ライン 11 B とによって二次電解硫酸溶液をバッチ式洗浄槽 10 と硫酸溶液貯留槽 3 との間で循環させる。なお、二次電解硫酸溶液の電気分解は、一次電解硫酸溶液を生成する際の通電条件と異なる通電条件で行うことができる。例えば、硫酸濃度 50 質量% 以上に高くなると、低い電流でもダイヤモンド電極の損耗劣化が起きやすくなるので、一次用硫酸溶液（50 質量% 以下）の電解の液温度 40 ～ 60 °C、電流密度 0.1 ～ 1 A/m² とし、二次電解硫酸溶液（80 質量% 以上）の電解の液温度 40 ～ 60 °C、電流密度 0.01 ～ 0.5 A/m² とし、必要に応じて一次用硫酸溶液より二次電解硫酸溶液に対する電流密度を小さくすることで電極損耗を防止することが考えられる。

また、二次電解硫酸溶液の電気分解は、高い濃度の濃硫酸を混合して二次電解硫酸溶液を生成した後、直ちに、また、システムに二次電解硫酸溶液を行き渡らせる前に行うようにしてもよい。

【0037】

二次電解硫酸溶液の供給の際に、送り循環ライン 11 A に介設されたフィルタ 13 では、二次電解硫酸溶液中に含まれる微粒子などが捕捉されて、二次電解硫酸溶液から除去される。

一方、既に、バッチ式洗浄槽 10 で洗浄に使用された二次電解硫酸溶液は、ポンプ 14 によって戻り循環ライン 11 B を通じて送液され、一部の二次電解硫酸溶液は冷却器 15 で冷却されて前記硫酸溶液貯留槽 3 に送液される。他の二次電解硫酸溶液は、分岐路 11 C を通り、加熱器 16 で加熱された後、フィルタ 17 で微粒子が捕捉された後、硫酸溶液貯留槽 3 から送られる前記二次電解硫酸溶液と合流して、洗浄液としてバッチ式洗浄槽 10 に送液される。

【0038】

上記分岐路 11 C を通った二次電解硫酸溶液と硫酸溶液貯留槽 3 から送液される二次電解硫酸溶液との合流により、バッチ式洗浄槽 10 に送液される二次電解硫酸溶液は瞬時に昇温し、洗浄に好適な温度となる。具体的には、好適な温度は 100 ～ 150 °C であり、120 ～ 140 °C の範囲が一層好ましい。洗浄液としての二次電解硫酸溶液の温度が低いと、バッチ式では過硫酸による分解が十分に進行せず、電子材料 100 のレジスト剥離等の洗浄効果が小さくなる。また、洗浄液の温度が高すぎると、過硫酸が早期に自己分解してしまい、同じく、十分なレジスト剥離等の洗浄効果が得られない。したがって、加熱器 16 では、上記溶液温度が得られるように過硫酸含有硫酸溶液が加熱される。

【0039】

（実施形態 2）

図 2 は、実施形態 1 のバッチ式硫酸リサイクル型洗浄システムの変形例を示すものであり、一次用硫酸溶液供給、二次用硫酸溶液供給に関する構成を除いて共通する構成を有している。実施形態 1 と共通する構成については同一の符号を付してその説明を援用し、ここではその記載を省略または簡略化する。

【0040】

この実施形態では、硫酸溶液貯留槽 3 に、純水供給ライン 7 と二次用濃硫酸供給ライン 8 B とが、それぞれ接続されている。純水供給ライン 7 には、開閉バルブ 70 が介設され、二次用濃硫酸供給ライン 8 B には、開閉バルブ 80 が介設されている。二次用濃硫酸供給ライン 8 B は、二次用硫酸溶液供給部に相当し、純水供給ライン 7 は、純水供給部に相当する。また、開閉バルブ 70、80 の開閉調整を行うことで、硫酸溶液貯留槽 3 に所定の硫酸濃度の硫酸溶液を貯留することができる。したがって、二次用濃硫酸供給ライン 8 B と純水供給ライン 7 とは、一次用硫酸溶液供給部を構成する。

【0041】

また、開閉バルブ 70、80 には、制御部 30 が制御可能に接続されている。制御部 30 は、CPU やこれを動作させるプログラム、記憶部などにより構成することができる。制御部 30 の動作によって、開閉バルブ 70、80 の開閉を制御して硫酸溶液貯留槽 3 に所定の硫酸濃度の硫酸溶液を貯留することができる。硫酸濃度の調整は、開閉バルブ 70

10

20

30

40

50

、８０の開時間の測定による推定流量（予め相関関係を求めておく）や、ラインに流量計を設けた測定結果などによって行うことができる。

また、制御部３０では、システムの稼働後に、二次電解硫酸溶液の硫酸濃度や溶液量に変更が生じた際に、純水供給ライン７や二次用濃硫酸供給ライン８Ｂから溶液を補充して硫酸濃度の調整や溶液量の調整を行うようにしてもよい。

【００４２】

なお、実施形態１、２では、図示していないが、戻り循環ラインや分岐路を備えず、洗浄排液は、系外排出する一過式の構成としても構わない。

【００４３】

（実施形態３）

次に、図３における枚葉式硫酸リサイクル型の洗浄システムについて説明する。なお、上記実施形態１と同様の構成については同一の符号を付してその説明を援用し、ここではその記載を省略または簡略化する。

この実施形態の洗浄システムは、硫酸溶液を通液しつつ電解する電解セル２と、硫酸溶液（電解後の電解硫酸溶液を含む）を貯留する硫酸溶液貯留槽３とが、送り循環ライン４Ａと戻り循環ライン４Ｂとで接続されており、実施形態１の電解硫酸装置１と同様の電解硫酸装置１を有している。

さらに、この実施形態では、戻り循環ライン４Ｂに気液分離槽９が介設されている。気液分離槽９では、電解によって気体を含んだ硫酸溶液中の気体を分離して系外に排出するものであり、既知のものを用いることができ、本発明としては気液分離が可能であれば、特にその構成が限定されるものではない。

【００４４】

さらに硫酸溶液貯留槽３は、利用側である枚葉式洗浄機２０と、送り循環ライン２１Ａと戻り循環ライン２１Ｂとによって接続されている。この実施形態では、送り循環ライン２１Ａが電解液供給路に相当する。

送り循環ライン２１Ａでは、硫酸溶液貯留槽３から枚葉式洗浄機２０に至る送り方向において、ポンプ２２、フィルタ２３、加熱器２４がこの順で介設されている。送り循環ライン２１Ａの送り方向先端側は、枚葉式洗浄機２０に接続されている。

なお、加熱器２４には一過式のものを好適に用いることができる。硫酸溶液貯留槽３内の溶液は、好適には５０～９０℃に調整するのが望ましい。

【００４５】

枚葉式洗浄機２０では、送り循環ライン２１Ａから供給される洗浄用の二次電解硫酸溶液が枚葉式洗浄機２０内に設置された電子材料１００に噴霧、滴下、または流下するようにノズルなどが設けられている。なお、滴下、流下では圧力を与えて電子材料１００に溶液を吹き付けるものであってもよい。

【００４６】

枚葉式洗浄機２０では、洗浄排液が排出される戻り循環ライン２１Ｂと排液ライン２１Ｃとが接続されており、排液ライン２１Ｃは、純水系排液槽２９に接続されている。洗浄に用いた排液は、弁操作などによって排液ライン２１Ｃを通して純水系排液槽２９に送られ、内部で純水と混合して硫酸濃度などを下げて廃棄可能にする。戻り循環ライン２１Ｂでは、硫酸排液槽２５が介在され、さらに枚葉式洗浄機２０から硫酸溶液貯留槽３に向けた送り方向で、ポンプ２６、フィルタ２７、冷却器２８がこの順で介設されている。

枚葉式洗浄機２０からの排液は、洗浄時以外の未使用の排液などにおいては、弁操作などによって戻り循環ライン２１Ｂと硫酸排液槽２５とを接続し、未使用の二次電解硫酸溶液を硫酸排液槽２５に回収する。

【００４７】

次に、上記枚葉式洗浄システムの動作について説明する。

硫酸溶液貯留槽３には、上記と同様に硫酸濃度が３０質量％～５０質量％の一次用硫酸溶液が収容されて、電解セル２との間の循環通液と電気分解とによって一次電解硫酸溶液を生成する。

10

20

30

40

50

この一次電解硫酸溶液に二次用硫酸溶液を混合して、硫酸濃度が80質量%～92質量%の二次電解硫酸溶液を得る。その他の条件も実施形態1と同様である。

【0048】

硫酸溶液貯留槽3内の二次電解硫酸溶液では、一旦、所望の過硫酸濃度が得られるまで、電解セル2との間で二次電解硫酸溶液を循環しつつ電解を行ってもよく、二次用硫酸溶液と混合した後、直ちに、利用側への供給を行うものであってもよい。

また、供給に伴って、二次電解硫酸溶液の過硫酸濃度を維持するように電気分解を開始してもよい。電気分解は継続して行ってもよく、また、間欠的に行うようにしてもよい。

【0049】

硫酸溶液貯留槽3からの二次電解硫酸溶液の供給では、ポンプ22によって送り循環ライン21Aを通じて送液される。送り循環ライン21Aを流れる二次電解硫酸溶液は、フィルタ23で粒子の捕捉、除去が行われた後、加熱器24に導入され、例えば、80～150℃に加熱される。

【0050】

加熱された二次電解硫酸溶液は、枚葉式洗浄機20に送られ、噴霧、滴下、または流下などによって電子材料100に接触させて、電子材料100上のレジストなどの不要物を除去する。

洗浄に用いられた排液は、排液ライン21Cによって純水系排液槽29に送り排液処理することができる。また、洗浄に未使用な二次電解硫酸溶液や、洗浄後期などで除去物が少ないと考えられる排液は、戻り循環ライン21Bを通して硫酸排液槽25に回収することができる。硫酸排液槽25の溶液は、ポンプ26によって戻り循環ライン21Bを硫酸溶液貯留槽3に向けて送られ、フィルタ27で、粒子の捕捉、除去が行われた後、冷却器28で冷却（例えば45℃～55℃に冷却）されて硫酸溶液貯留槽3に送られる。硫酸溶液貯留槽3に戻った硫酸溶液は、電解セル2との間で循環して過硫酸の再生を行うことができる。

【0051】

（実施形態4）

図4は、実施形態3の枚葉式硫酸リサイクル型洗浄システムの変形例を示すものであり、一次用硫酸溶液供給、二次用硫酸溶液供給に関する構成を除いて共通する構成を有している。実施形態1～3と共通する構成については同一の符号を付してその説明を援用し、ここではその記載を省略または簡略化する。

【0052】

この実施形態でも、硫酸溶液貯留槽3に、実施形態2と同様に、純水供給ライン7と二次用濃硫酸供給ライン8Bとが、それぞれ接続されている。純水供給ライン7には、開閉バルブ70が介設され、二次用濃硫酸供給ライン8Bには、開閉バルブ80が介設されている。二次用濃硫酸供給ライン8Bと純水供給ライン7とは、一次用硫酸溶液供給部を構成する。

また、この実施形態でも、開閉バルブ70、80には、制御部30が制御可能に接続されている。

【0053】

なお、実施形態3、4では、図示していないが、戻り循環ラインを備えず、洗浄排液は、系外排出する一過式の構成としても構わない。

【0054】

次に、上記各実施形態における手順を図5のフローチャートを用いて簡略に説明する。

まず、一次用硫酸溶液を貯留する（ステップs1）。この際には、一次用硫酸溶液が、30質量%～50質量%の硫酸濃度を有するように調整する。次いで、一次用硫酸溶液を電解する（ステップs2）。次いで、所定過硫酸濃度に達したかを判定する（ステップs3）。所定以上の過硫酸濃度が得られたかは、過硫酸濃度を測定してもよく、また、予め電気分解の所要時間などを予測して判定してもよい。所定の過硫酸濃度に達していないと判定した場合（ステップs3、No）、ステップs2に戻り、電解を継続する。

【0055】

所定の過硫酸濃度に達していると判定する場合（ステップs3、Yes）、得られた一次電解硫酸溶液に二次用硫酸溶液を投入して二次電解硫酸溶液を生成する（ステップs4）。この際に、二次電解硫酸溶液の硫酸濃度は、80質量%～92質量%に調整する。

次いで、二次電解硫酸溶液を電解し（ステップs5）、電解した二次電解硫酸溶液が所定の過硫酸濃度に達しているかの判定をする（ステップs6）。なお、一次電解硫酸溶液に二次用硫酸溶液を混合した際に、所望の過硫酸濃度に達していることが前提であれば、ステップs5は省略される。

【0056】

ステップs6で所定の過硫酸濃度に達していないと判定される場合（ステップs6、No）、ステップs5に戻って電気分解を継続する。

ステップs6で、所定の過硫酸濃度に達していると判定されると（ステップs6、Yes）、二次電解硫酸溶液を、利用側に対し、供給または循環する（ステップs7）。

次いで、終了かの判定を行い、終了でなければ（ステップs8、No）、ステップs5に戻って二次電解硫酸溶液の電解を継続する。終了であれば（ステップs8、Yes）、手順を終了する。

【実施例】

【0057】

（実施例1）

導電性シリコン基板に導電性ダイヤモンド薄膜を堆積した電極を陽極および陰極に組み込んだ電解装置を用いて、硫酸濃度を振った時の酸化剤生成効率を測定した。電解条件はいずれも電解液温度50℃、電流密度0.5A/m²とし、単位体積あたりの投入電流量換算で10[Ah/L]時の酸化剤濃度を比較した。結果を図6に示す。なお、酸化剤濃度は、ヨウ素滴定法を用いて行った。

図6に示すように、投入電流量10[Ah/L]時において硫酸濃度が30～50[質量%]のとき酸化剤生成効率が高くなることが分かる。

【0058】

（実施例2）

図1に示す電解硫酸溶液を用いたバッチ式洗浄システムにおいて、硫酸40質量%で初期電解する場合における硫酸張り込み開始からウエハ洗浄開始までの立ち上げ時間を測定した。ウエハ洗浄開始時の硫酸濃度は85±1質量%、酸化剤濃度は25mM以上を目標値とした。なお、保有液量は洗浄槽側55L、電解硫酸装置側40L、連絡配管5Lでシステム全体は約100Lである。連絡配管は、送り循環ライン4A、戻り循環ライン4B、送り循環ライン11A、戻り循環ライン11B、分岐路11Cである。

また、洗浄槽側と電解硫酸装置側の循環流量は約10L/minとし、96質量%硫酸原液および濃度調整用超純水は電解硫酸装置側でそれぞれ約5L/minで添加した。電解装置（電解セル）では、一次用硫酸溶液、二次電解硫酸溶液の電解（図5のs2、s5）の電解条件はともに、電解温度50℃、電流密度0.5A/m²とし、840Aで電流を投入した。表1は立上完了まで4工程の内容と、それぞれの工程完了時の状態、工程時間を示している。本方法の場合、おおよそ60分で立上工程を完了し、ウエハ洗浄を開始することができる。

【0059】

10

20

30

40

【表 1】

立上工程	内容	バッチ洗浄機+連絡配管			電解硫酸装置			工程時間 [min]
		保有液量 [L]	硫酸濃度 [wt.%]	酸化剤濃度 [mM]	保有液量 [L]	硫酸濃度 [wt.%]	酸化剤濃度 [mM]	
1	40%硫酸張り込み	0	—	—	25	40	0	5
2	40%硫酸電解	0	—	—	25	40	100	20
3	96%硫酸原液 (75L) 投入	60	85	25	40	85	25	20
4	85%硫酸循環 (濃度微調整)	60	85	25	40	85	25	15
立上完了								
60								

10

20

30

40

【0060】

(実施例3)

実施例2と同様の装置および稼働条件において、ウエハ洗浄開始時の硫酸濃度は 92 ± 1 質量%、酸化剤濃度は35 mM以上を目標値とした。表2に立上完了まで4工程の内容と、それぞれの工程完了時の状態、工程時間を示している。本方法の場合、おおよそ70分で立上工程を完了し、ウエハ洗浄を開始することができる。

【0061】

【表 2】

立上工程	内容	バッチ洗浄機+連絡配管			電解硫酸装置			工程時間 [min]
		保有液量 [L]	硫酸濃度 [wt.%]	酸化剤濃度 [mM]	保有液量 [L]	硫酸濃度 [wt.%]	酸化剤濃度 [mM]	
1	40%硫酸張り込み	0	—	—	10	40	0	5
2	40%硫酸電解	0	—	—	10	40	350	25
3	96%硫酸原液 (90L) 投入	60	92	35	40	92	35	25
4	92%硫酸循環 (濃度微調整)	60	92	35	40	92	35	15
立上完了								
70								

【0062】

(比較例1)

実施例2と同様の装置および稼働条件において、装置全体に濃度調整しながら硫酸85質量%を張り込み、その後、電解して所定の酸化剤濃度を生成する方法で、硫酸張り込み開始からウエハ洗浄開始までの立ち上げ時間を測定した。ウエハ洗浄開始時の硫酸濃度と酸化剤濃度の目標値は実施例2と同等とした。表3に立上完了まで2工程の内容と、それぞれの工程完了時の状態、工程時間を示している。本方法の場合、工程数は少ないが、酸化剤濃度を目標値まで上昇させるための電解時間が長くなり、おおよそ75分で立上工程を完了し、ウエハ洗浄を開始することになる。

【 0 0 6 3 】

【 表 3 】

立上工程	内 容	バッチ洗浄機+連絡配管			電解硫酸装置			工程時間 [min]
		保有液量 [L]	硫酸濃度 [wt.%]	酸化剤濃度 [mM]	保有液量 [L]	硫酸濃度 [wt.%]	酸化剤濃度 [mM]	
1	85%硫酸張り込み	60	85	0	40	85	0	25
2	85%硫酸電解・循環	60	85	25	40	85	25	50
立上完了								
75								

10

20

30

40

【 0 0 6 4 】

(比較例 2)

実施例 3 と同様の装置および稼働条件において、装置全体に濃度調整しながら硫酸 9 2 質量 % を張り込み、その後、電解して所定の酸化剤濃度を生成する方法で、硫酸張り込み開始からウエハ洗浄開始までの立ち上げ時間を測定した。ウエハ洗浄開始時の硫酸濃度と酸化剤濃度の目標値は実施例 2 と同等とした。表 4 に立上完了まで 2 工程の内容と、それぞれの工程完了時の状態、工程時間を示している。硫酸濃度が高くなると、電気分解による酸化剤の生成効率が大きく低下する。本方法および条件では、立上工程を完了するまで

50

おおよそ 170 分必要となり、実施例 3 に比べて立上時間が大幅に長いことが分かる。

【0065】

【表 4】

立上工程	内容	バッチ洗浄機+連絡配管			電解硫酸装置			工程時間 [min]
		保有液量 [L]	硫酸濃度 [wt.%]	酸化剤濃度 [mM]	保有液量 [L]	硫酸濃度 [wt.%]	酸化剤濃度 [mM]	
1	92%硫酸張り込み	60	92	0	40	92	0	25
2	92%硫酸電解・循環	60	92	35	40	92	35	145
立上完了								
170								

10

20

30

40

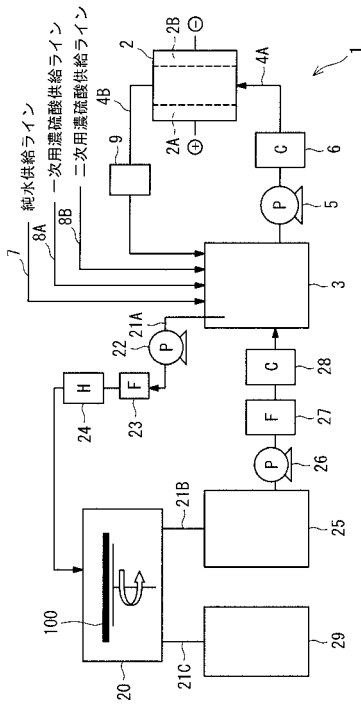
【符号の説明】

【0066】

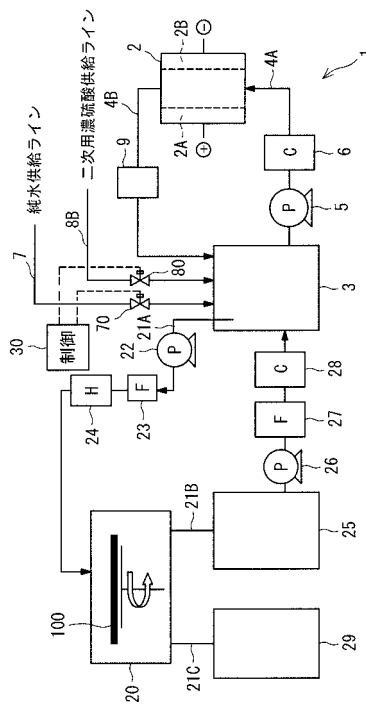
- 1 電解硫酸装置
- 2 電解セル
- 3 硫酸溶液貯留槽
- 4 A 送り循環ライン
- 4 B 戻り循環ライン

50

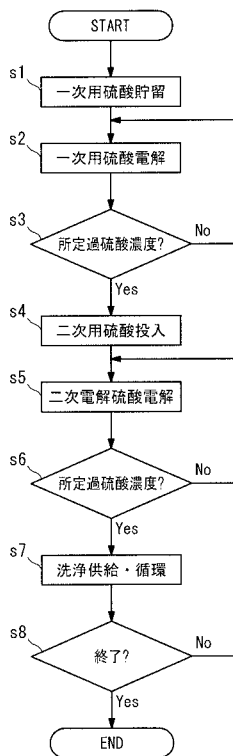
【図 3】



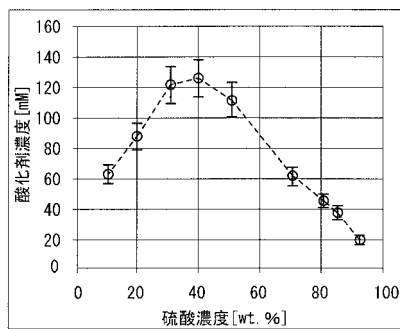
【図 4】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード (参考)

H 0 1 L 21/304 6 4 2 Z