(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.[6]
C11D 3/00

(45) 공고일자 2003년12월18일
(11) 등록번호 10-0395377
(24) 등록일자 2003년08월08일

(21) 출원번호 10-1998-0023581
(22) 출원일자 1998년06월23일

(65) 공개번호 특1999-0007226
(43) 공개일자 1999년01월25일

(30) 우선권주장 9-167780 1997년06월24일 일본(JP)
10-166695 1998년06월15일 일본(JP)

(73) 특허권자 오르가노 코포레이션
일본국 도쿄도 고토구 신스나 1초메 2반 8고

오미 다다히로
일본국 미야기켄 센다이시 아오바쿠 고메가후쿠로 2쵸메 1반 17고 301

(72) 발명자 미츠모리 겐이치
일본 미야기켄 센다이시 이즈미쿠 아케도리 3초메 31반치가부시키가이샤 프론텍 내

오 의열
일본 미야기켄 센다이시 이즈미쿠 아케도리 3초메 31반치가부시키가이샤 프론텍 내

가사마 야스히코
일본 미야기켄 센다이시 이즈미쿠 아케도리 3초메 31반치가부시키가이샤 프론텍 내

오미 다다히로
일본 미야기켄 센다이시 아오바쿠 고메가후쿠로 2초메 1-17-301

이마오카 다카시
일본 사이타마켄 도다시 가와기시 1초메 4반 9고오르가노 가부시키가이샤 종합연구소 내

(74) 대리인 김명신
김원오

심사관 : 유기혁

(54) 세정액의제조방법및그를위한장치

요약

본 발명은 세정액의 제조방법 및 그를 위한 장치에 관한 것으로서, 전기분해용 순수 공급원(21)으로부터의 순수를 가압 펌프(20)로 전기분해 장치(2)에 공급하고 여기에서 전기분해하여 오존가스와 수소가스를 얻고, 가압 펌프(20)를 사용하고 있으므로 상기 가스의 압력은 대기압 이상이고, 대기압 이상의 압력의 오존가스 및 수소가스는 각각 용해장치(6,7)에 공급되며 여기에서 초순수 공급장치(4)로부터 공급되는 초순수에 용해되어 오존수 및 수소수가 얻어지고, 이 오존수 및 수소수는 각각 혼합장치(8,9)에 공급되고 여기에서 pH가 조정되며, 고농도의 가스 용해 세정액을 단시간에 제조할 수 있는 것을 특징으로 한다.

대표도

도 1

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 실시형태에 관한 세정액 제조장치의 구성도,
도 2는 도 1에서의 전기분해장치의 내부개념도,
도 3은 도 1에서의 혼합장치의 단면도,
도 4는 다른 실시형태에 관한 세정액 제조장치의 구성도,
도 5는 또 다른 실시형태에 관한 세정액 제조장치의 구성도,
도 6은 실시예 1에서의 시험결과를 도시한 그래프,
도 7은 실시예 2에서의 시험결과를 도시한 그래프,
도 8은 실시예 3에서의 시험결과를 도시한 그래프,
도 9는 실시예 3에서의 시험결과의 일부를 비교예와 함께 도시한 그래프,
도 10은 실시예 4에서의 시험결과를 도시한 그래프,
도 11은 오존공급압력 마다의 용해시간과 순수중의 오존농도의 관계를 도시한 그래프 및
도 12는 실시예 5에서의 시험결과를 도시한 그래프이다.
* 도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명
1: 세정액 생성부 2: 전기분해장치
2a: 양극실 2b: 음극실
2c: 중심부의 이온교환막 2d: 양극측 촉매
2e: 음극측 촉매 2f: 양극
2g: 음극 3a: 전원회로
3b: 도입관 3c,3d: 공급관
4: 초순수 공급장치 5,12,14: 밸브
6,7: 용해장치 8,9: 혼합장치
11: 산성용액 공급장치 13: 알칼리성 용액 공급장치
15: 전환밸브 16: 세정실
20; 가압펌프 21: 전기분해용 순수 공급원
22,23: 농도계 24,25: 가스센서
28: 제어계 31: 용기
32: 순수입구 33: 중공사 모듈
34: 가스입구 35: 가스출구
36: 순수출구 50: 감압제어밸브
51: 고압가스펌프

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 세정액의 제조방법 및 그를 위한 장치에 관한 것이다.
본 발명자들은 순수(pure water)에 수소가스를 용해한 수소수, 또는 오존가스를 용해한 오존수가 예를 들어 반도체 장치의 기판, 액정표시장치의 기판 등의 전자부품의 세정에 효과적인 것을 발견했다.
그런데, 순수에 수소를 용해할 때, 또는 오존을 용해할 때에는 이 가스를 대기압으로 하여 용해되도록 하고 있다.
그러나, 이와 같이 가스를 대기압에서 용해되도록 하면 원하는 가스 농도에 도달하는데에 시간이 걸린다.
또한, 가스의 용해량에 한도가 있고 고농도의 수소수나 오존수가 얻어지지 않는다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 고농도의 가스용해 세정액을 단시간에 제조할 수 있는 세정액의 제조방법 및 그를 위한 장치를 제공하는 것을 목적으로 한다.

순수의 사용량 감소나 세정배출수의 리사이클을 가능하게 하기 위해 가스 용해량의 제어로 세정력이 있고, 리사이클이 용이한 세정액의 제조방법, 및 그를 위한 장치를 제공하는 것을 목적으로 한다.

발명의 구성 및 작용

상기 과제를 해결하기 위한 본 발명의 세정액의 제조방법은 전자부품 등의 피세정물의 세정액의 제조방법에서, 산화성 가스, 환원성 가스, 불활성 가스, 산화성 가스와 불활성 가스의 혼합가스 또는 환원성 가스와 불활성 가스의 혼합가스 중 어느 하나의 가스를, 순수에 상기 가스의 공급압력을 대기압을 초과하여 제어하면 서 용해시키는 것을 특징으로 한다.
여기에서 전자부품으로서는 예를 들어 반도체 장치의 기본체, 액정표시장치의 기본체, 자기기본체 등을 들 수 있다.
산화성 가스로서는 예를 들어 오존가스, 산소가스를 들 수 있다. 환원성 가스로서는 예를 들어 수소가스를 들 수 있다.
불활성 가스로서는 예를 들어 헬륨가스, 아르곤 가스, 크립톤 가스, 크세논 가스, 네온가스, 질소가스를 들 수 있다.
순수라는 것은 일반적으로 원수(raw water)를 응집침전장치, 모래여과장치, 활성탄여과장치, 역침투막장치, 2상3탑식 이온교환장치, 혼상식 이온교환장치, 정밀 필터 등의 1차 순수처리계의 장치에서 처리하여 얻은 물(1차 순수)이다.
또한, 일반적으로 초순수라는 것은 상기 순수를 더욱 2차 순수처리계에서 처리하여 얻은 물로, 2차 순수처리계 장치라는 것은 다음과 같은 것이다. 즉, 순수조에 저장한 순수를 자외선 조사장치, 혼상식 폴리셔, 한외여과막장치나 역침투막 장치와 같은 막처리장치를 사용하여 차례로 2차 처리하고, 상기 순수에 잔류하는 미립자, 콜로이드 물질, 유기물 금속, 음이온 등을 가급적 제거하고, 피처리물의 습식 처리에 적합한 초순수(2차 순수)로 하는 것이다. 또한, 이와 같이 하여 얻은 초순수는 사용점에서 사용되고 잔여의 초순수는 상기 순수조에 순환배관을 통하여 순환하도록 이루어져 있다. 초순수(2차 순수)의 수질은, 표 1에 나타냈다.
본 발명에서는 상기 순수 및 초순수를 총칭하여 순수라고 했다.
[표 1]

전기저항율	18.0MΩ· ㎝ 이상
전유기탄소	10㎍C/리터 이하
미립자수	10개/㎖ 이하(입자직경 0.07㎛이하)
생균수	10개/리터 이하
용존산소	10㎍ O/리터 이하
실리카	1㎍ SiO_2/리터 이하
나트륨	0.01㎍ Na/리터 이하
철	0.01㎍ Fe/리터 이하
구리	0.01㎍ Cu/리터 이하
염화물 이온	0.01㎍ Cl/리터 이하
수소이온농도(pH)	7
산화환원전위	450mV(대 NHE)

또한, 가스의 공급원을 고압가스펌프로 한 경우에는 그 가스의 순수로의 공급압력의 제어는 감압제어밸브에 의해 실시하면 좋다.
또한, 산화성 가스(오존가스) 또는 환원성 가스(수소가스)의 공급원을, 물의 전기분해장치로 한 경우에는 산화성 가스 또는 환원성 가스의 공급압력의 제어는 전기분해장치로의 물의 공급압력을 제어하여 실시하면 좋다. 즉, 전기분해에 의해 발생하는 오존가스 또는 수소가스의 압력은, 전기분해장치로 공급하는 물의 압력의 함수이고, 물의 압력을 소정의 압력으로 설정하면 발생하는 오존가스, 수소가스의 압력은 그에 대응한 소정의 압력이 된다. 구체적으로는 실제의 각 전기분해장치마다 구체적으로 미리 실험 등에 의해 구해두면 좋다.
가스의 공급압력으로서는 절대압력 1.0kgf/㎠(= 9.8 × 10^4 Pa, 이하 압력의 단위로서 kgf/㎠를 사용한다) 이상이 바람직하다. 그러한 압력에서 가스를 용해한 경우에는, 세정력이 특히 우수한 세정액을 제조할 수 있다. 또한, 세정액을 사용하는 경우에는 통상 대기압이고, 5kgf/㎠ 이상의 고압에 의해 대량의 가스를 용해해도 의미가 없는 경우가 많다. 따라서, 가스의 공급압력으로서는 1 내지 5kgf/㎠의 압력이 적합하다.
순수의 압력으로서는 1kgf/㎠이상, 특히 1 내지 5kgf/㎠의 압력이 적합하다.
또한, 순수로부터 탈가스를 실시하고, 탈가스 후에, 산화성 가스, 환원성 가스, 불활성 가스, 산화성 가스와 불활성 가스의 혼합가스 또는 환원성 가스와 불활성 가스의 혼합가스를 순수에 용해시킨 경우에서의 세정액(산화성 가스, 환원성 가스, 불활성 가스, 산화성 가스와 불활성 가스의 혼합가스 또는 환원성 가스와 불활성 가스의 혼합가스를 용해한 순수)의 세정능력은, 탈가스를 실시하지 않고 산화성 가스, 환원성 가스, 불활성 가스, 산화성 가스와 불활성 가스의 혼합가스 또는 환원성 가스와 불활성 가스의 혼합가스를 용해시킨 세정액의 세정능력에 비하면 매우 우수하므로, 산화성 가스, 환원성 가스, 불활성 가스, 산화성 가스와 불활성 가스의 혼합가스 또는 환원성 가스와 불활성 가스의 혼합가스의 용해를 실시하기 전에 순수의 탈가스를 실시해 두는 것이 바람직하다. 이 탈가스에는 진공탈기장치나 막 탈기장치가 이용된다.
또한, 상기 가스의 용해는 가스투과막을 통하여, 가스를 순수중에 확산시켜 실시하는 것이 바람직하다.
본 발명의 세정액 제조장치는 순수의 공급원과, 산화성 가스, 환원성 가스, 불활성 가스, 산화성 가스와 불활성 가스의 혼합가스 또는 환원성 가스와 불활성 가스의 혼합가스의 공급원과, 상기 순수의 공급원으로부터의 순수와 상기 가스의 공급원으로부터의 가스를 용해하여 피세정물에 용해수를 공급하는 용해장치와, 상기 가스를 상기 순수에 용해할 때 상기 가스의 공급압력을 대기압을 초과하도록 제 어하는 가스공급압력 제어장치를 갖는 것을 특징으로 한다.
산화성 가스, 환원성 가스, 불활성 가스, 산화성 가스와 불활성 가스의 혼합가스 또는 환원성 가스와 불활성 가스의 혼합가스의 공급원으로서는 예를 들어 가스펌프 그자체를 사용하면 좋다. 또한, 산화성 가스가 오존가스, 환원성 가스

가 수소가스인 경우에는 전기분해장치를 사용할 수 있다.
또한, 상기 순수의 공급원으로부터의 순수를 탈가스하는 탈가스장치를 또한 구비하고, 이 탈가스장치에서 탈가스한 순수를 용해장치에 공급하는 것이 바람직하다. 통상의 경우, 순수에는 대기중의 질소가스가 용해되어 있고, 이것을 제거함으로써, 얻어진 세정액에서의 세정효과를 높일 수 있다.
가스를 순수에 용해할 때에 가스의 공급압력을 대기압을 초과하도록 제어하는 가스공급압력 제어장치로서는, 상술한 바와 같이 가스의 공급원을 고압가스펌프로 한 경우에는 감압제어밸브를 사용하면 좋다. 또한, 가스의 공급원을 전기분해장치로 한 경우에는, 순수의 전기분해장치로의 공급압력을 제어하기 위한 장치(구체적으로는, 가압펌프)를 사용하면 좋다.
또한, 상기 용해장치는 가스투과막을 통하여, 가스를 순수중에 확산시키는 막투과형 가스용해장치에서 실시하는 것이 바람직하다.
또한, 가스의 공급압력과 순수에 용해하는 가스농도는 비례관계에 있으므로, 순수중에서의 가스농도를 검출함으로써 가스공급압력의 제어를 실시할 수 있다. 이 때문에, 가스용해수 중에서의 상기 가스의 농도를 검출하는 가스농도 검출장치를 설치해 두고, 상기 가스농도 검출장치로부터의 신호에 기초하여 상기 가스공급압력 제어장치를 조작하는 제어계를 설치해 두면, 가스용해수중의 가스농도를 원하는 것으로 제어할 수 있다.
(제 1 실시형태예)
도 1, 도 2는 세정액의 제조장치의 구성예를 도시한 것이고, 도 1은 세정액의 생성부(생성장치) 및 세정실을 포함하는 세정장치의 구성도이며, 도 2는 오존가스 및 수소가스를 발생시키는 전기분해장치의 구성예를 도시한 개략도이다.
세정액의 생성부(1)에서는 오존가스 및 수소가스를 발생시키는 전기분해장치(2)가 설치되어 있다.
도 2에 도시한 바와 같이 전기분해장치(2)의 내부는, 양극실(2a), 음극실(2b), 중심부의 이온교환막(2c), 양극측 촉매(2d), 음극측 촉매(2e)를 구비하고 있고, 전기분해용수(순수)가 도입관(3b)으로부터 각 실에 공급된다. 또한, 전원회로(3a)로부터 양극측의 전극과 음극측의 전극에 대하여 직류전류가 부여된다. 전기분해에 의해 양극실(2a)에 생성된 오존(O_3)은 약간의 산소가스(O_2)와 함께 공급관(3c)으로부터 배출되고, 음극실(2b)에 생성된 수소가스(H_2)는 공급관(3d)으로부터 배출된다.
초순수 공급장치(4)는 상술한 바와 같이 1차 순수를 자외선 조사장치, 혼상식 폴리셔, 한외여과막 장치 등을 사용하여 미립자, 콜로이드 미생물, 유기물, 금속, 이온, 용존산소 등을 극저농도까지 제거한 고순도인 물을 공급한다. 초순수 공급장치(4)로부터 공급되는 초순수는 밸브(5)에 의해 전환되어 용해장치(6) 또는 용 해장치(7)에 선택되어 공급된다. 용해장치(6)에서는 초순수가 소정의 유량으로 흐르는 가스 투과막으로 이루어지는 중공사막의 외측으로부터 공급관(3c)을 지나 오존가스가 공급되어 중공사막의 흐름 내에서 초순수에 오존가스가 혼합되어 오존수가 생성된다. 동일하게, 용해장치(7)에서는 초순수가 흐르는 가스 투과막으로 이루어지는 중공사막의 외측으로부터 수소가스가 공급되고, 중공사막의 흐름 내에서 초순수에 수소가스가 혼합되어 수소수가 생성된다.
또한, 순수에 가스를 용해시키는 경우에는 중공사막의 내측을 가스로 하고 외측을 순수로 해도 상관없다. 또한, 가스투과막을 사용하지 않고 이젝터로 가스를 흡입하여 용해시키는 기계적인 용해장치를 사용해도 좋다. 또한, 가압 탱크 내에서, 산기관을 이용하여 공기에 노출시키거나, 기계적 교반 등을 실시하여, 가스를 용해시킬 수도 있다.
용해장치(6)의 다음 단계에는 혼합장치(8)가 설치되고, 용해장치(7)의 다음 단계에는 혼합장치(9)가 설치되어 있다.
산성용액 공급장치(11)로부터는 산성용액의 약액이 공급되고, 상기 약액이 밸브(12)에 의해 전환되어 혼합장치(8) 또는 혼합장치(9) 중 어느 것에 선택되어 공급된다. 알칼리성 용액 공급장치(13)로부터는 알칼리성 용액의 약액이 공급되고, 밸브(14)에 의해 전환되고 상기 혼합장치(8) 또는 혼합장치(9) 중 어느 것에 선택되어 공급된다. 혼합장치(8,9)는 통상 라인믹서가 사용된다.
산성용액 공급장치(11)로부터 공급되는 산성용액은 예를 들어 HCl(염산)이나 HF(불화수소), HNO_3(질산), H_2SO_4(황산) 등이고, 알칼리성 용액 공급장치(13)로부터 공급되는 알칼리성 용액은, 예를 들어 NH_4OH(수산화암모늄)이나 KOH(수산화칼륨), NaOH(수산화나트륨) 등이다.
혼합장치(8)에서, HCl 또는 HF, HNO_3, H_2SO_4 등의 산성 용액과 오존수가 혼합되면 산화력이 생겨 산성의 세정액(산성산화성 세정액)이 생성되고, 마찬가지로 혼합장치(8)에서 NH_4OH 또는 KOH, NaOH등의 알칼리성 용액에 오존수가 혼합되면 산화력이 생겨 알칼리성의 세정액(알칼리성 산화성 세정액)이 생성된다.
혼합장치(9)에서, NH_4OH, KOH, NaOH 등의 알칼리성 용액과 수소수가 혼합되면 환원력이 생겨 알칼리성의 세정액(알칼리성 환원성 세정액)이 생성되며, 혼합장치(9)에서 HCl, HF, HNO_3, H_2SO_4 등의 산성 용액과 수소수가 혼합되면 환원력이 생겨 산성의 세정액(산성환원성 세정액)이 생성된다.
혼합장치(8)로부터 공급되는 산성 또는 알칼리성 산화성 세정액과, 혼합장치(9)로부터 공급되는 알칼리성 또는 산성 세정액은 전환밸브(15)에 의해 전환되어 선택되고, 세정실(챔버)(16) 내에 공급된다. 그리고, 세정실(16)에서, 액정기판 등의 피세정물이 상기 4 종류의 세정액 중 어느 세정액에 의해 세정된다. 즉, 상기 세정액의 생성부(1)에서는 상기 4종류의 세정액 중 어느 세정액이 선택되어 생성되고, 이것이 세정실(16)에 보내져, 여기에서 세정대상물인 반도체 장치의 세정이 실시된다. 또한, 반도체의 제조는 복수의 공정으로 이루어져 있고 공정에 따 라서 다른 성질의 세정액이 요구되는 경우가 많다. 그래서, 세정액의 생성부(1)에 복수 종류의 세정액을 차례로 생성하는 것도 바람직하다. 용해장치(6,7)는 산화성 가스 용해수와, 환원성 가스 용해수를 동시에 생성할 수 있다. 그래서, 한쪽을 저장해 두는 것도 바람직하다. 또한, 혼합장치를 4개 설치하고 평상시 4종류의 세정액을 생성하여, 이것을 각각 저장해 두고 적절하게 세정실(16)에 공급해도 좋다. 또한, 반도체의 제조에서는 복수의 공정이 다른 장소에서 실시되는 경우도 있고, 이 경우 복수 종류의 세정액을 필요한 장소에 공급해도 좋고, 또한 1종류의 세정액을 복수의 장소에 공급해도 좋다.
또한, 세정액의 생성부(1)에서는 혼합장치(8) 또는 혼합장치(9)에서 오존수 또는 수소수에 대한 산성용액 또는 알칼리성 용액의 용해농도를 조정함으로써 산화환원전위나 pH를 임의로 설정할 수 있다. 따라서, 예를 들어 액정기판의

각 제조공정에서 부착되는 오염 물질의 종류별에 따라서 세정력의 강약을 설정하는 것이 가능하다.
도 1에 도시한 세정액의 제조장치의 특징은 전기분해장치(2)에 도입하는 순수를 가압하기 위한 가압 펌프(20)를 설치하고 있는 점이다. 상기 가압 펌프(20)가 본 발명의 가스공급압력 제어장치를 구성한다. 즉, 가압 펌프의 압력을 제어하면 전기분해장치(2)에서 발생하는 오존가스 및 수소가스의 압력이 제어된다. 전기분해장치에서 발생되는 오존가스 및 수소가스는 각각 용해장치(6)와 용해장치(7)에 공급되므로, 이 가스의 압력이 공급압력이 된다. 전기분해장치(2)로 도입하는 순수의 압력은 어느 정도의 압력으로 제어하면 오존가스 및 수소가스의 압력이 대기압 이 상으로 할 수 있는지에 대해서 실제의 장치를 사용하여 실험적으로 구해두면 좋다. 일반적으로는 전기분해장치(2)에 도입하는 순수의 압력을 대기압 이상, 바람직한 것은 1kgf/㎠ 5kgf/㎠로 제어하고, 전기분해장치(2) 내부의 압력을 공급하는 순수의 압력과 동일하게 제어하면 전기분해장치(2)에서 발생하는 오존가스 및 수소가스의 압력을 대기압 이상으로 할 수 있다. 즉, 전기분해장치(2)의 내부가 밀폐 상태가 되어 있으므로, 여기에서 발생하는 오존가스 및 수소가스도 그 압력에 맞추어 가압된 것이다. 이것이 그대로 용해장치(6,7)에 도입되므로, 여기에서 가압 상태에서의 오존가스 및 수소가스의 초순수로의 용해가 이루어진다. 또한, 전기분해장치(2)의 내부는 가압 상태로는 하지 않고, 전기분해에 의해 얻어진 가스를 승압 펌프에 의해 대기압 이상으로 가압해도 좋다.
한편, 용해장치(6,7)의 내부는 도 3에 도시한 바와 같은 구성으로 이루어져 있다.
상기 용해장치가 본 발명에서의 순수의 공급원으로부터의 순수와 상기 가스의 공급원으로부터의 가스를 혼합하고, 가스를 순수에 용해하고 용해수를 피세정물에 공급하는 용해장치를 구성한다.
도 3에 도시한 용해장치(6)는 용기(31)의 내부에 가스 투과막으로 이루어진 중공사 모듈(33)이 배치되어 있고, 상기 중공사 모듈(33)의 중공사 내부에 순수를 도입하기 위한 순수입구(32)가 형성되고, 중공사 내부의 순수를 외부로 배출하기 위한 순수(가스 용해수)출구(36)가 형성되어 있다. 순수입구(32)의 타단은 순수의 공급원에 접속되어 있고, 순수(가스 용해수)출구(36)는 혼합장치(8) 또는 혼합장치(9)에 접속되어 있다. 또한, pH를 조정하지 않는 경우에는 순수(가스용해수) 출구(36)는 가스 용해수의 이용지점에 접속된다.
한편, 용기(31)에는 용기(31)의 내부에 가스를 도입하기 위한 가스 입구(34)와 가스를 배출하기 위한 가스출구(35)가 형성되어 있다. 가스 입구(34)의 한쪽 단부는 가스의 공급원이다(즉, 본 예에서는 전기분해장치(2)에 접속되어 있고, 가압된 가스가 용기(31) 내부에 도입된다). 한편, 가스출구(35)의 한쪽 단부는 배기계에 접속되어 있다. 배기계에는 용기(31) 내부의 압력이 소정의 압력이 되도록 밸브(37)가 설치되어 있다. 상기 밸브(37)는 개폐밸브나 감압밸브, 또한 저항 등 가스를 가압 상태로 유지할 수 있으면 어떤 것이든 좋다. 또한, 용해장치(6,7) 내의 압력을 측정하는 압력계를 설치해 두고, 이에 의해 밸브(37)를 제어함으로써 용해장치(6,7) 내의 압력을 소정값으로 제어하는 것도 바람직하다.
가스와 순수 또는 초순수는 중공사(33)를 통하여 분리되어 있지만, 중공사는 가스만을 투과하므로 중공사(33) 중의 순수 또는 초순수에 가스는 용해한다. 따라서, 순수 또는 초순수 출구(36)로부터 배출되는 순수 또는 초순수는 가스가 용해하고 있는 순수 또는 초순수이다.
그러한 용해장치(6)로서는 예를 들어, 세퍼레이션프로덕트 재팬 가부시키가이샤 제조의 Liqui-Cel(상품명)을 사용하면 좋다.
또한, 도 3의 예에서는 중공사 내부의 순수 또는 초순수의 유통방향과, 중공사 외부의 가스의 유통방향을 동일 방향(concurrent)으로 했다. 그러나, 중공사 내부의 순수 또는 초순수의 유통방향과, 중공사 외부의 가스의 유통방향을 반대방향(counter-current)으로 하는 것도 바람직하다. 또한, 중공사의 내부에 가스를 유통시키고, 중공사의 외부에 순수 또는 초순수를 유통시키는 것도 바람직하다. 이와 같이 함으로써 가스압을 상승시키는 것이 용이해진다. 특히, 수소가스는 중공사의 내부에 유통시켜 순수 또는 초순수 용해시키는 것이 바람직하다. 한편, 오존 가스는 중공사의 외부에 유통시켜 순수 또는 초순수에 용해시키는 것이 바람직하다.
오존가스는 강한 산화제이므로, 오존가스에 노출되는 부재는 오존가스에 견딜수 있는 재질이어야 한다. 그런데, 중공사의 내부측의 중공사와 배관의 접속부 등은 오존가스에 견딜 수 있는 것으로 구성하는 것이 어렵다. 용기(31)의 내부나, 중공사 모듈(33)의 외측 등은 오존에 견딜 수 있도록 구성할 수 있는 것이 비교적 용이하다.
또한, 제 1 실시형태예에서는 초순수 공급장치(4)와 밸브(5) 사이에 탈가스 장치(17)가 설치되어 있다. 이 탈가스 장치(17)는 초순수 공급장치(4)로부터의 순수로부터 용존 가스를 제거한다. 예를 들어, 충전재가 충전된 탑 내를 진공으로 하고, 여기에 피처리수를 낙하시키고, 탈가스를 실시하는 진공탈기장치나, 용존가스를 가스 투과막으로 확산 제거하는 막탈기 장치 등이 채용된다. 초순수 공급장치(4)로부터 공급되는 순수에는, 대기중의 질소가 용해되어 있고, 이것을 제거해 둠으로써 산화성 및 환원성 세정액에 의한 세정효과를 상승시킬 수 있다. 또한, 대기중에는 산소가스도 존재하고, 이것이 순수 중에 포함되어 있지만, 이 산소가스를 제거함으로써 환원성 세정액의 세정효과가 상승한다.
(제 2 실시형태예)
도 4에 제 2 실시형태예를 도시한다.
본 도면은 도 1에 도시한 제 1 실시형태예에서 용해장치(6,7)에 있는 용해수 중의 가스의 농도를 검출하는 가스농도 검출장치와 가스농도 검출장치로부터의 신호에 기초하여 가스공급압력 제어장치(가압 펌프(20))를 조작하는 제어계를 부가한 것이다. 또한, 가스농도 검출장치로부터의 신호에 기초하여, 가스발생속도를 조작하는 제어계를 부가한 것이다.
가스농도 검출장치는 용해장치(6,7)에 각각 설치된 가스센서(24,25)와 농도계(22,23)에 의해 구성되어 있다. 또한, 가스센서(24,25)는 용해장치(6,7) 내에 설치하지 않고 다른 장소, 예를 들어 전환밸브(15)와 세정실(16)을 연결하는 배관 중에 설치해도 좋다.
'28'은 제어계이고, 농도계(22,23)로부터의 신호에 기초하여 가압펌프(20)의 동작을 제어하고 전기분해장치(2)로 도입하는 순수의 압력을 제어한다. 또한, 농도계(22,23)로부터의 신호에 기초하여 전기분해장치(2)를 제어하고 가스의

발생속도를 제어한다. 즉, 전기분해장치(2)에서의 전해전류량을 제어함으로써 가스발생량을 제어할 수 있다.
본 예에서는 세정액 중에서의 가스 농도를 시간이 지나도 안정화할 수 있고, 더 나아가서는 편차가 적은 세정효과를 달성할 수 있게 된다.
특히, 제 1, 제 2 실시형태에서는 가압 펌프(20)를 용해장치(6,7)에서의 가스 압력을 제어하기 위해 이용한다. 따라서, 가스용으로 특별한 승압 펌프가 불필 요해진다. 용해장치(6,7) 내로의 가스공급압력으로서는 절대압력으로, 1kgf/㎠ 이상으로 하는 것이 바람직하다. 또한, 세정액은 대기압에서 세정에 사용되므로, 그다지 대량의 산화성 가스나 환원성 가스를 용해해도 의미가 없는 경우도 많다. 또한, 너무 고압으로 하면 각종 장치의 내압을 그에 따라서 크게 하지 않으면 안되고, 경제적으로 불리하다. 따라서, 압력으로서는 1 내지 5kgf/㎠정도가 적합하고, 특히 1 내지 3kgf/㎠ 정도가 특히 바람직하다.
(제 3 실시형태예)
본 예는 가스의 공급원으로서 고압가스펌프를 사용한 예이고, 도 5에 그 구성예를 도시한다.
고압가스펌프(51)는 감압제어밸브(50)를 통하여 용해장치(6)에 접속되어 있다. 고압가스펌프(51)에는 환원성 가스, 불활성 가스 또는 산화성 가스가 고압으로 충전되어 있다. 고압가스펌프(51)로부터 나온 고압의 가스는 감압제어밸브(50)에서 감압되어 용해장치(6)로 도입된다. 따라서, 본 예에서는 감압제어밸브(50)가 가스공급압력 제어장치를 구성한다. 또한, 감압이라고 해도 대기압 이하로는 감압하지 않는다.
본 예에서는 전기분해장치를 가스공급원으로 하는 경우와는 달리, 가스는 1종류이므로 라인은 1라인이지만 다른 것은 제 1 실시형태예와 동일하다.
또한, 본 예에서도 제 2 실시형태예와 동일하게 가스농도 검출장치와 가스공급압력 제어장치를 설치해도 좋다. 또한, 환원성 가스와, 불활성 가스의 펌프를 연결하고 가스를 혼합하여 공급해도 좋다. 산화성 가스에 대해서도 동일하다. 단, 산 화성 가스와 환원성 가스가 혼합되지 않도록 배관계는 명확하게 나누는 것이 필요하다.
특히, 수소가스펌프는 용이하게 입수할 수 있으므로, 환원성 세정액을 생성하는 경우에는, 이 장치가 매우 적합하다.
한편, 대량의 오존수를 사용하는 경우에는 무성방전 등에 의한 오존 발생기를 이용하는 것도 바람직하다.
[실시예]
(실시예 1)
본 예에서는 도 5에 도시한 세정액 제조장치를 사용하여, 용해장치에서의 초순수의 압력이 가스의 공급압력을 변화시킨 경우에서의 초순수로의 가스의 가능용해량에 영향을 주는지의 여부를 조사했다.
시험조건은 다음과 같이 했다.
· 용해장치로의 초순수 공급유량: 2㎥/시간
· 용해장치에서의 초순수 압력:
1kgf/㎠
2kgf/㎠
3kgf/㎠
4kgf/㎠
· 수소가스 공급압력
0.5kgf/㎠
1.0kgf/㎠
1.5kgf/㎠
2.0kgf/㎠
· 용해장치: 헥스트사 제조 4' 모듈
시험결과를 도 6에 도시한다. 도 6으로부터 알 수 있는 바와 같이, 용해장치에서의 초순수 압력은 가스 용해량에 영향을 주지 않는다. 이것은 중공사 모듈에서의 중공사 내외에서의 차압의 차이에 의해 가스의 용해량은 영향을 받지 않는 것을 의미한다.
즉, 수소가스는 공급압력이 가스용해량을 지배하고 있는 것을 알 수 있었다.
따라서, 수소가스 공급압력으로 가스 용해량은 충분히 제어할 수 있음을 알 수 있다.
(실시예 2)
본 예에서는 도 1에 도시한 세정액 제조장치를 사용하여 가스공급압력을 일정하게 했을 때의 가스용해량이 일정량에 도달할 때까지 요하는 시간을 조사했다.
조건은 다음과 같다.
· 용해장치로의 초순수 공급유량: 2㎥/시간
· 용해장치에서의 초순수 압력: 2kgf/㎠
· 수소가스 공급압력
D:0.5kgf/㎠(1.0kgf/㎠)
C:1.0kgf/㎠(1.0kgf/㎠)
B:1.5kgf/㎠(1.5kgf/㎠)
A:2.0kgf/㎠(2.0kgf/㎠)
단, ( ) 내는 전기분해장치로의 순수 공급압력
· 용해장치: 헥스트사 제조 4' 모듈
조사 결과를 도 7에 도시한다. 도 7로부터 알 수 있는 바와 같이, 수소가스 공급압력을 1.5kgf/㎠로 한 경우에는 1.0kgf/㎠의 경우 보다도 가스 용해량을 많게 할 수 있을 뿐만 아니라, 소정의 용해량에 도달할 때까지의 시간을 단축하는

것이 가능하다.
동일하게, 오존을 순수에 용해하는 경우의 오존의 용해상황의 조사결과를 도 11에(도 1에 도시한 장치를 사용), 또한 불활성 가스의 경우(도 5에 도시한 장치를 사용)도 도 Il에 도시한 것과 동일한 경향의 결과가 얻어졌다.
(실시예 3)
본 예에서는 도 1에 도시한 장치를 사용하여 세정액을 제조하고 수소가스 공급압력이 세정효과에 주는 영향에 대해서 시험을 실시했다.
시험조건은 다음과 같다.
· 시험기판: Al_2O_3 입자/Cr/유리
· 세정액: 수소용해초순수
· 세정방법:
스핀 세정 회전수 300rpm
초음파 조사 주파수 1.5MHz
출력 48W
· 수소가스압(순수중의 수소농도)
0 kgf/㎠ (0 ppm)
1 kgf/㎠ (1.1ppm)
1.5 kgf/㎠ (2.0ppm)
2 kgf/㎠ (2.8ppm)
3 kgf/㎠ (4.0ppm)
4 kgf/㎠ (5.5ppm)
5 kgf/㎠ (7.0ppm)
· 세정시간: 15초
시험결과를 도 8에 도시한다. 도 8에 도시한 바와 같이, 가스공급압력이 1.5kgf/㎠(수소농도 2.0ppm) 이상이 되면 Al_2O_3 입자(particle)의 제거율은 100% 가까이 되어 우수한 세정효과를 나타낸다.
또한, 상기 시험중에서의 수소가스 공급압력이 1.5kgf/㎠인 경우에 대해서 도 9에 비교예와 함께 도시한다.
도 9로부터도 가스공급압력을 대기압 이상으로 하면 우수한 세정효과를 나타낸 세정액의 제조가 가능한 것을 알 수 있다.
또한, 도 9에서의 세정액은 다음과 같다.
A: 질소용해초순수 비교예
B: 수소가스 대기압용해 초순수(수소농도 1.3ppm) 비교예
C: NH4OH수 비교예
D: 수소가스 1.5kgf/㎠ 용해초순수
(수소농도 2.0ppm) 실시예
E: 음극수(pH = 10.2) 비교예
(실시예 4)
본 예에서는 순수에 가스를 용해하기 전에 순수로부터 탈가스를 실시한 경우의 효과를 나타낸다.
사용한 세정액은 다음과 같다.
F: 수소가스 1.5kgf/㎠ 대기압용해 초순수 - 탈가스 없음
(수소가스 1.3ppm, 질소가스 14ppm함유)
G: 수소가스 대기압용해 초순수 -탈가스 있음
(수소농도 1.3ppm, 질소가스 무함유)
H: 수소가스 1.5kgf/㎠ 용해초순수 탈가스 없음
(수소가스 1.9ppm, 질소가스 14ppm함유)
I: 수소가스 대기압용해 초순수 - 탈가스 있음
(수소농도 2.0ppm, 질소가스 무함유)
또한, 세정조건은 실시예 3과 동일하다.
시험결과를 도 10에 도시한다. 도 10으로부터 알 수 있는 바와 같이, 가스용해전에 탈가스를 실시한 경우에는 탈가스를 실시하지 않았던 경우에 비해, 세정효 과가 현저하게 향상된다. 특히, 0.5㎛ 부터 1㎛의 입자의 제거효과의 향상이 현저한 것을 알 수 있다. 또한, 이상의 실시예에서는 초음파를 조사한 세정을 나타냈지만, 초음파의 조사와 함께 또는 초음파의 조사를 실시하지 않고 브러시(brush)세정이나 고압 분사 세정을 실시해도 좋은 것은 말할 것도 없다.
(실시예 5)
본 예에서는 수소가스와 불활성 가스로서의 헬륨 가스 또는 아르곤 가스의 혼합가스, 질소가스 단독, 아르곤 가스 단독을 초순수에 용해하여, 초음파 세정을 실시했을 때의 효과를 나타낸다. 또한, 세정에 대한 시험조건은 실시예 3과 동일하다.
사용한 세정액은 다음과 같다.
J: 수소가스분압 1.0kgf/㎠, 아르곤 가스 분압 0kgf/㎠, 헬륨가스분압 0kgf/㎠에서의 기체용해초순수
K: 수소가스분압 0.9kgf/㎠, 헬륨가스분압 0.1kgf/㎠에서의 기체용해초순수
L: 수소가스분압 0.9kgf/㎠, 아르곤가스분압 0.1kgf/㎠에서의 기체용해초순수
M: 수소가스분압 1.5kgf/㎠, 아르곤가스분압 0kgf/㎠에서의 기체용해초순수

N: 수소가스분압 1.4kgf/㎠, 아르곤가스분압 0.1kgf/㎠에서의 기체용해초순수
O: 질소가스분압 1.0kgf/㎠에서의 기체용해초순수
P: 아르곤가스분압 1.0kgf/㎠에서의 기체용해초순수
모두, 가스용해전에 탈가스를 실시하고, 용존산소, 용존질소를 각각 적어도 1ppm 이하로 감소시켰다.
시험결과를 도 12에 나타낸다. 도 12로부터 알 수 있는 바와 같이, 수소가스와 불활성 가스(이 경우, 헬륨가스 또는 아르곤가스)의 혼합가스를 용해한 경우, 수소가스만을 용해한 경우에 비해 세정효과가 현저하게 향상된다. 즉, 0.5㎛ 이상 및 1.0㎛ 이상의 미립자 중 어떤 것에서도 세정효과가 상승하고 있다.
또한, 질소가스가 용해하고 있는 것에 비해, 아르곤 가스를 용해한 것의 미립자 제거효과가 높은 것을 알 수 있다.

발명의 효과

본 발명에 의하면, 고농도의 가스용해 세정액을 단시간에 제조할 수 있는 세정액의 제조방법 및 그를 위한 장치를 제공할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.
전자부품 등의 피세정물의 세정액의 제조방법에 있어서,
순수를 탈가스하고, 탈가스한 순수에 산화성 가스, 환원성 가스, 산화성 가스와 불활성 가스의 혼합 가스 또는 환원성 가스와 불활성 가스의 혼합가스 중 어느 하나의 가스를 상기 가스의 공급압력이 대기압을 초과하도록 제어하면서 용해시키는 것을 특징으로 하는 세정액의 제조방법.

청구항 2.
순수의 공급원;
상기 순수의 공급원으로부터의 순수를 탈가스하는 탈가스장치;
산화성 가스, 환원성 가스, 산화성 가스와 불활성 가스의 혼합가스 또는 환원성 가스와 불활성 가스의 혼합가스 중 어느 하나의 가스를 공급하는 가스 공급원;
상기 탈가스장치에 의해 탈가스된 순수에 상기 가스의 공급원으로부터의 가스를 용해하여 피세정물에 용해수를 공급하는 용해장치; 및
상기 가스를 상기 순수에 용해할 때 상기 가스의 공급압력이 대기압을 초과하도록 제어하는 가스공급압력 제어장치를 갖는 것을 특징으로 하는 세정액의 제조장치.

청구항 3.
전자부품 등의 피세정물의 세정액의 제조방법에 있어서,
순수에 환원성 가스 또는 환원성 가스와 불활성 가스의 혼합가스 중 어느 하나의 가스를 상기 가스의 공급압력이 대기압을 초과하도록 제어하면서 용해시키는 것을 특징으로 하는 세정액의 제조방법.

청구항 4.
전자부품 등의 피세정물의 세정액의 제조방법에 있어서,
순수를 탈가스하고, 탈가스한 순수에 환원성 가스 또는 환원성 가스와 불활성 가스의 혼합가스 중 어느 하나의 가스를 상기 가스의 공급압력이 대기압을 초과하도록 제어하면서 용해시키는 것을 특징으로 하는 세정액의 제조방법.

청구항 5.
제 1 항, 제 3 항 및 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 가스의 공급압력을 절대압력에서, 5kgf/㎠ 이하의 압력으로 제어하면서 용해시키는 것을 특징으로 하는 세정액의 제조방법.

청구항 6.
제 1 항, 제 3 항 및 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 환원성 가스는 수소가스인 것을 특징으로 하는 세정액의 제조방법.

청구항 7.
제 6 항에 있어서,
상기 수소가스의 공급압력을 절대압력에서, 1.5kgf/㎠ 이상으로 하고, 순수중의 수소농도가 2.0ppm 이상이 되도록 수소가스를 용해시키는 것을 특징으로 하는 세정액의 제조방법.

청구항 8.
제 1 항, 제 3 항 및 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 가스의 용해는 가스투과막을 통하여, 가스를 순수중에 확산시켜 실시하는 것을 특징으로 하는 세정액의 제조방법.

청구항 9.
제 1 항, 제 3 항 및 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 가스의 공급원을 고압가스펌프로 하고, 상기 가스의 순수로의 공급압력의 제어를 감압제어밸브에 의해 실시하는 것을 특징으로 하는 세정액의 제조방법.

청구항 10.

제 1 항, 제 3 항 및 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 산화성 가스 또는 환원성 가스의 공급원을 물의 전기분해장치로 하고, 산화성 가스 또는 환원성 가스의 공급압력의 제어는 상기 전기분해장치로의 물의 공급압력을 제어함으로써 실시하는 것을 특징으로 하는 세정액의 제조방법.

청구항 11.

순수의 공급원;
환원성 가스 또는 환원성 가스와 불활성 가스의 혼합가스 중 어느 하나의 가스를 공급하는 가스공급원;
상기 순수의 공급원으로부터의 순수에 상기 가스의 공급원으로부터의 가스를 용해하여 피세정물에 용해수를 공급하는 용해장치; 및
상기 가스를 상기 순수에 용해할 때 상기 가스의 공급압력이 대기압을 초과 하도록 제어하는 가스공급압력 제어장치를 갖는 것을 특징으로 하는 세정액의 제조장치.

청구항 12.

순수의 공급원;
상기 순수의 공급원으로부터의 순수를 탈가스하는 탈가스장치;
환원성 가스 또는 환원성 가스와 불활성 가스의 혼합가스중 어느 하나의 가스를 공급하는 가스공급원;
상기 탈가스장치에 의해 탈가스된 순수에 상기 가스의 공급원으로부터의 가스를 용해하여 피세정물에 용해수를 공급하는 용해장치; 및
상기 가스를 상기 순수에 용해할 때 상기 가스의 공급압력이 대기압을 초과하도록 제어하는 가스공급압력 제어장치를 갖는 것을 특징으로 하는 세정액의 제조장치.

청구항 13.

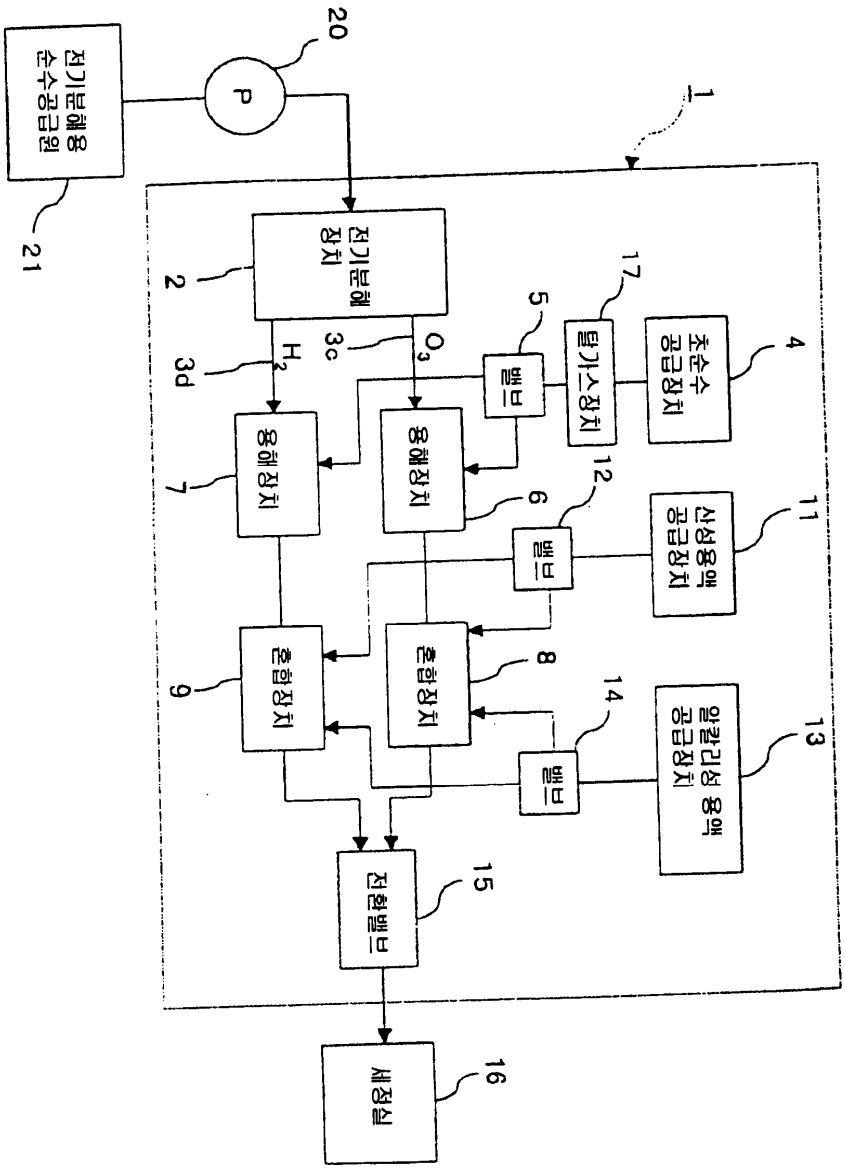
제 2 항, 제 11 항 및 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 용해장치는 가스투과막을 통하여, 가스를 순수중에 확산시키는 막투과형 가스용해장치인 것을 특징으로 하는 세정액의 제조장치.

청구항 14.

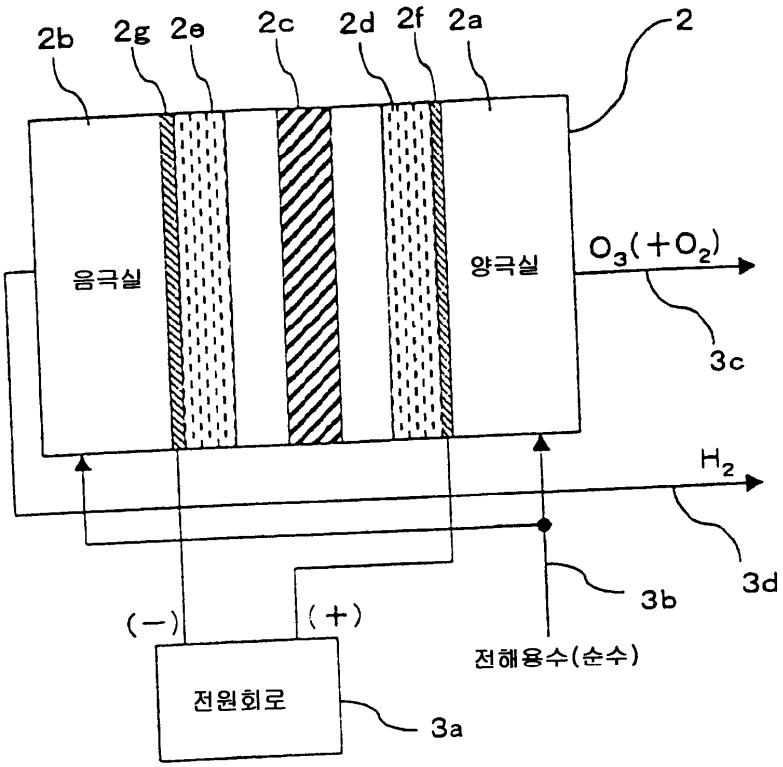
제 2 항, 제 11 항 및 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 용해수 중의 상기 가스의 농도를 검출하는 농도검출장치와, 상기 가스농도검출장치로부터의 신호에 기초하여 상기 가스공급압력 제어장치를 조작하는 제 어장치를 구비하는 것을 특징으로 하는 세정액의 제조장치.

도면

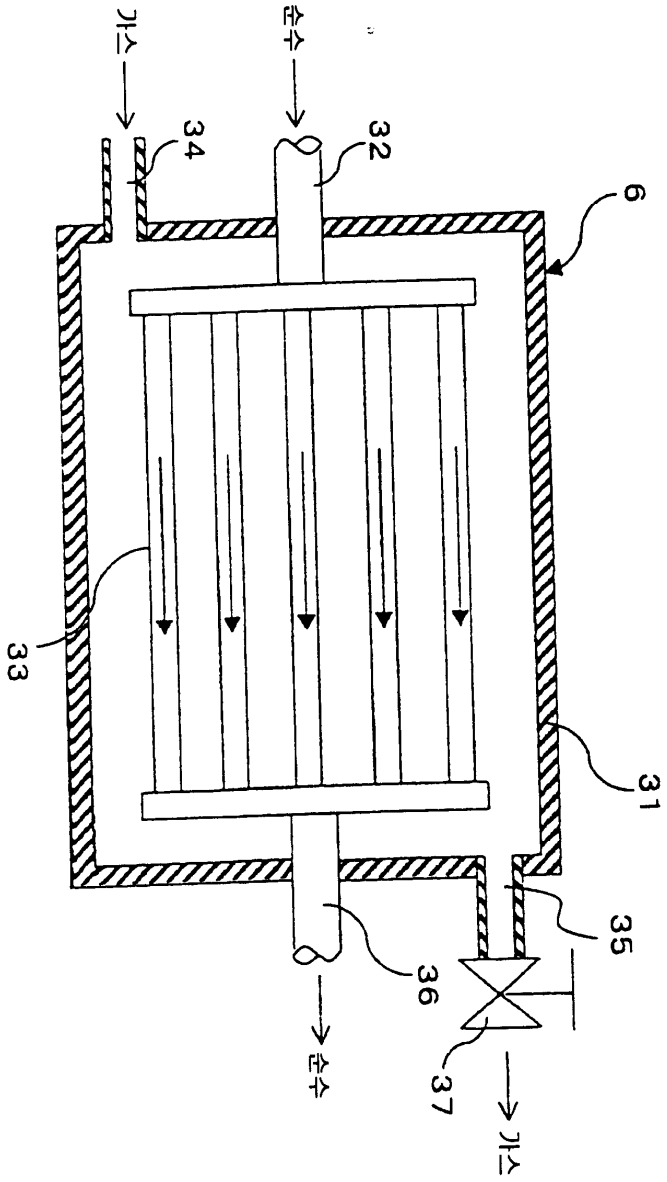
도면1


전기분해용 순수공급원
P
20
21
1
전기분해 장치
2
3c
O_3
3d
H_2
밸브
5
탈가스장치
17
초순수 공급장치
4
용해장치
7
용해장치
6
밸브
12
신성용액 공급장치
11
혼합장치
9
혼합장치
8
밸브
14
알칼리성 용액 공급장치
13
전환밸브
15
세정실
16

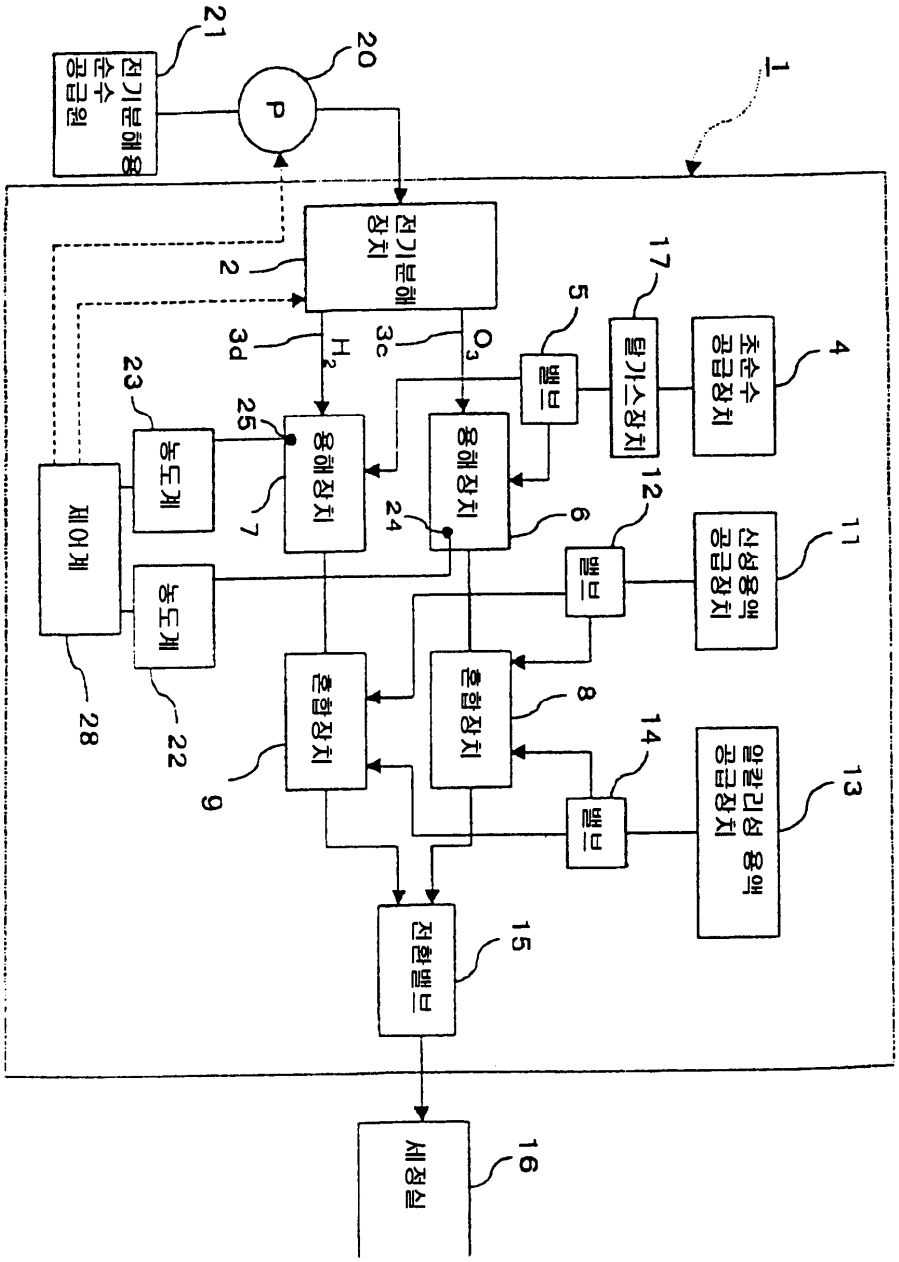
도면2



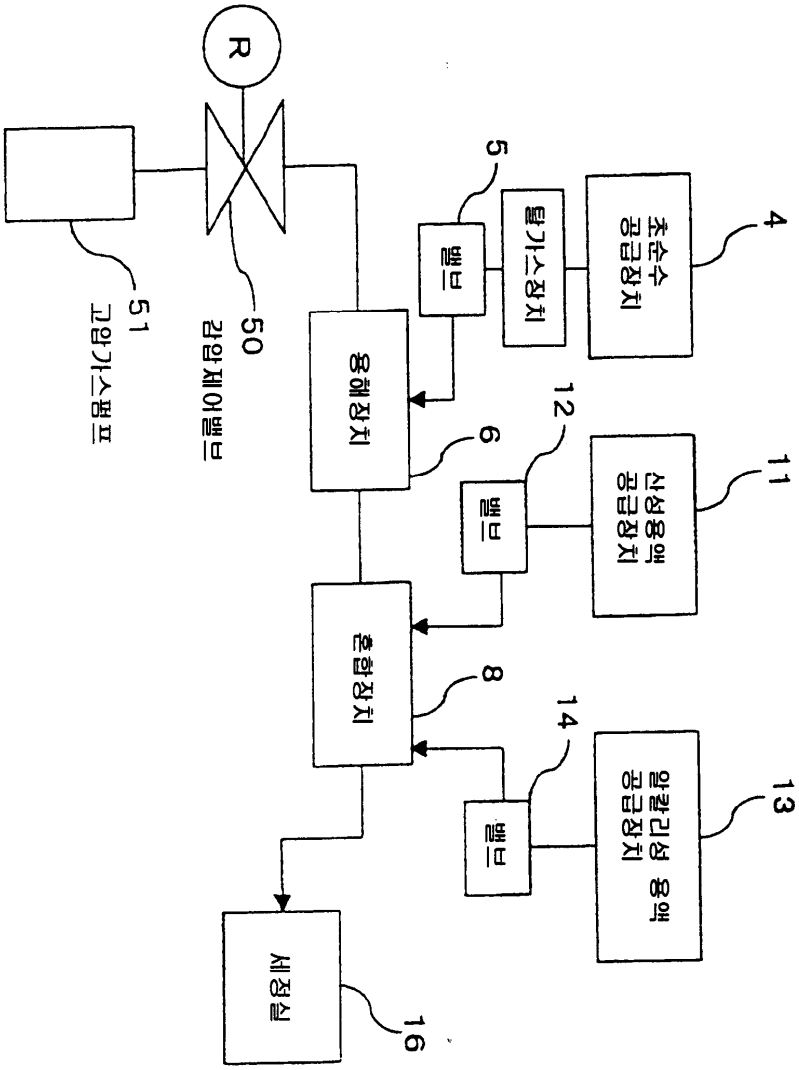
도면3



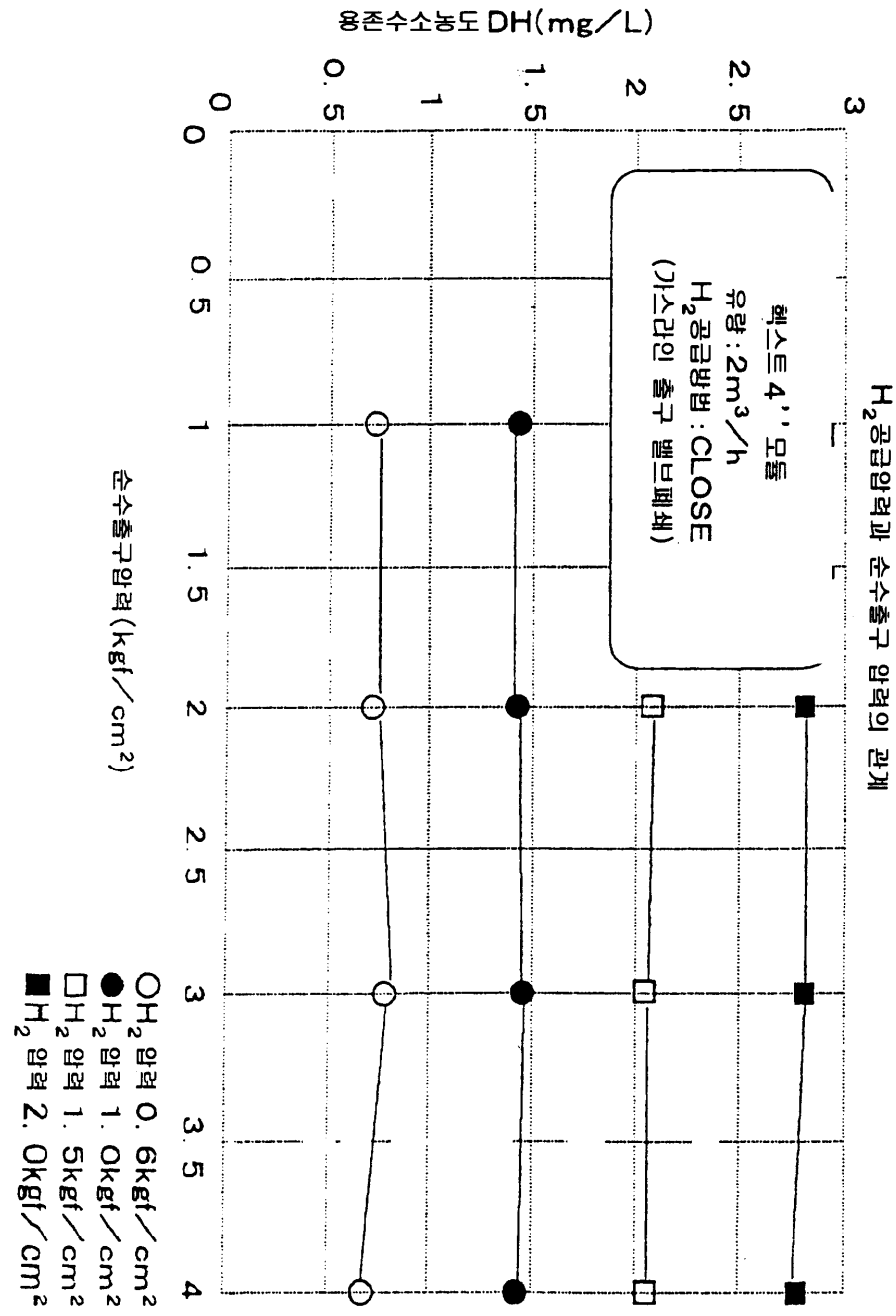
도면4


1
2
3c
3d
4
5
6
7
8
9
11
12
13
14
15
16
17
20
21
22
23
24
25
28
전기분해 장치
초순수 공급장치
탈가스장치
밸브
용해장치
농도계
제어계
산성용액 공급장치
알칼리성 용액 공급장치
혼합장치
전환밸브
세정실
P
전기분해용 순수 공급원
O_3
H_2

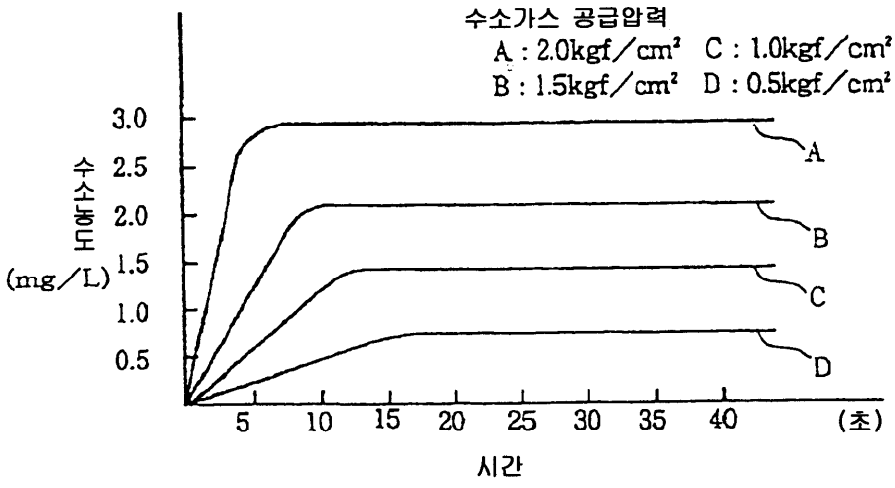
도면5


R
51
고압가스펌프
50
감압제어밸브
용해장치
5
밸브
탈가스장치
초순수
공급장치
4
6
밸브
12
산성용액
공급장치
11
혼합장치
8
밸브
14
알칼리성 용액
공급장치
13
세정실
16

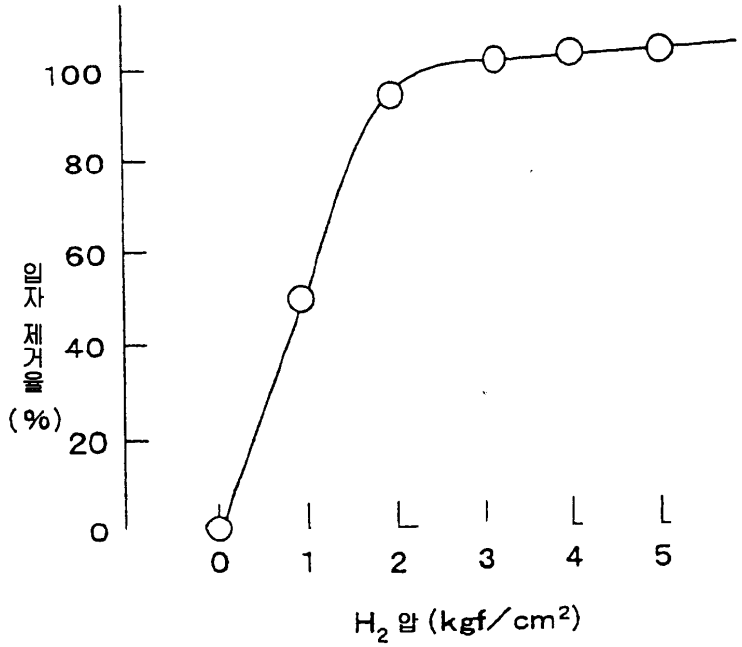
도면6


용존수소농도 DH(mg/L)
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3
3.5
4
순수출구압력(kgf/cm²)
헥스트 4'' 모듈
유량 : 2m³/h
H₂공급방법 : CLOSE
(가스라인 출구 밸브폐쇄)
H₂공급압력과 순수출구 압력의 관계
○H₂ 압력 0.6kgf/cm²
●H₂ 압력 1.0kgf/cm²
□H₂ 압력 1.5kgf/cm²
■H₂ 압력 2.0kgf/cm²

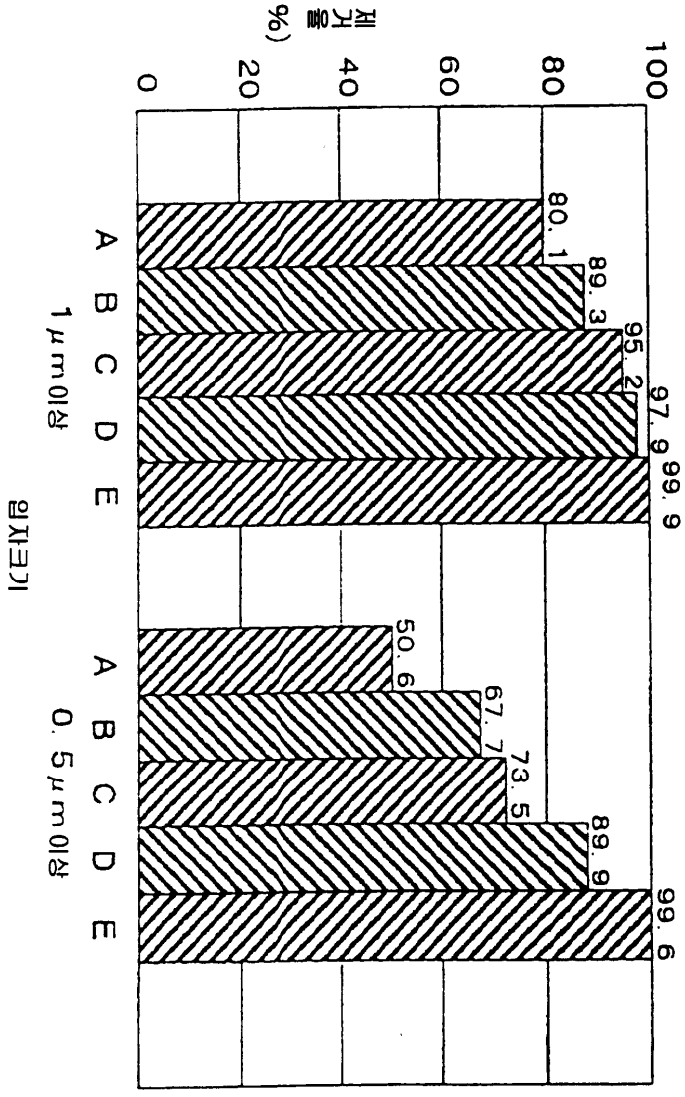
도면7


수소가스 공급압력
A : 2.0kgf/cm² C : 1.0kgf/cm²
B : 1.5kgf/cm² D : 0.5kgf/cm²
수서봉내 (mg/L)
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
A
B
C
D
5
10
15
20
25
30
35
40
(초)
시간

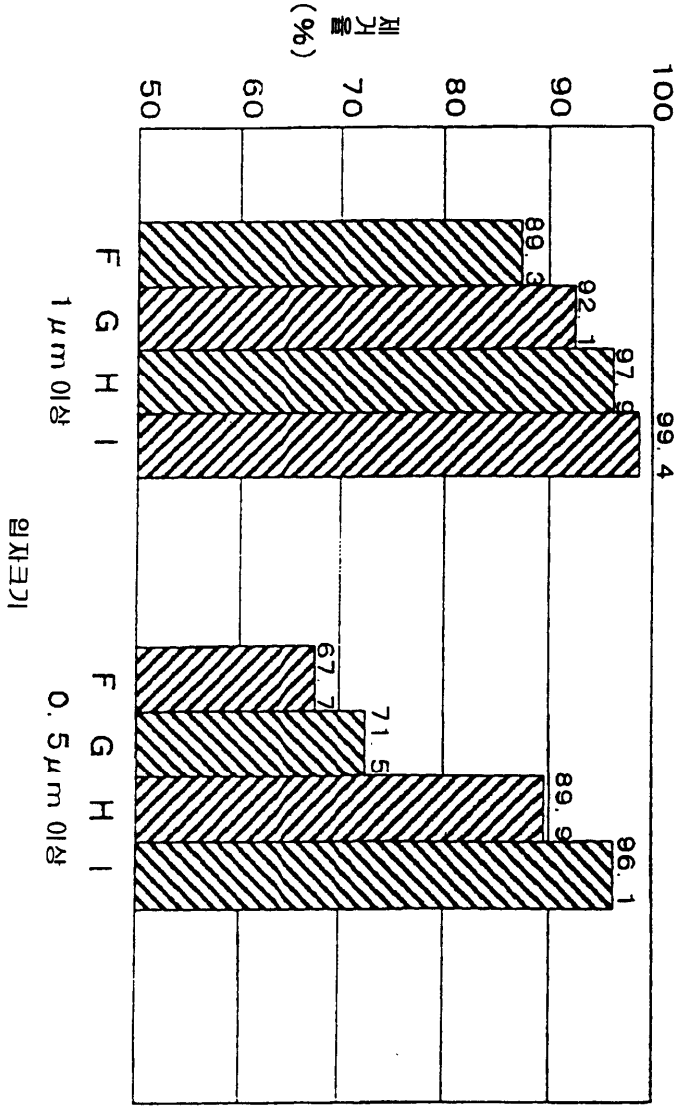
도면8


100
80
60
40
20
0
잉자 제거율 (%)
0
1
2
3
4
5
H_2 압 (kgf/cm²)

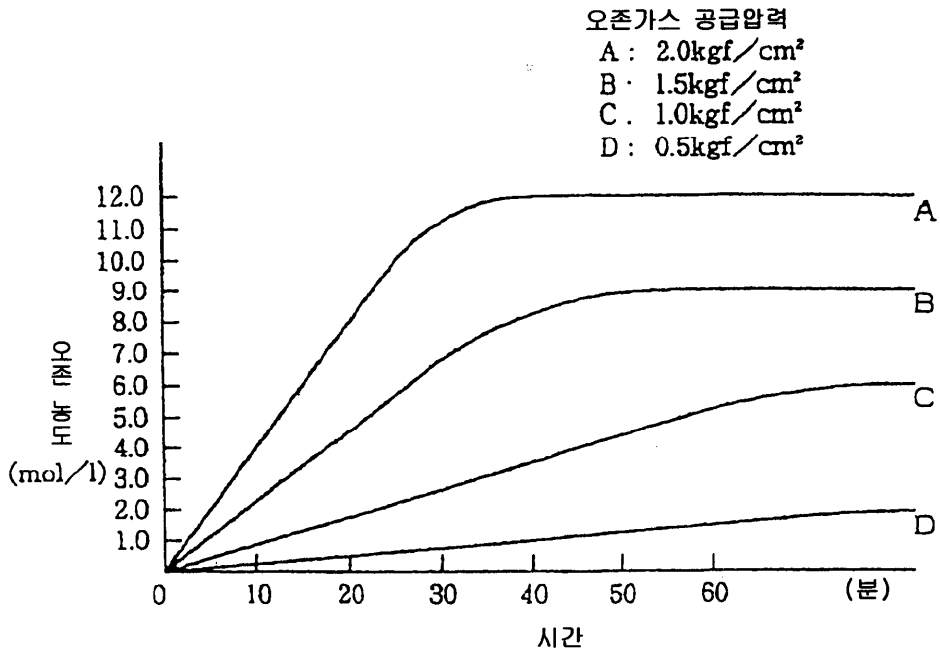
도면9


제거율 (%)
0
20
40
60
80
100
입자크기
1 μm이상
A
B
C
D
E
80.1
89.3
95.2
97.9
99.9
0.5 μm이상
A
B
C
D
E
50.6
67.7
73.5
89.9
99.9

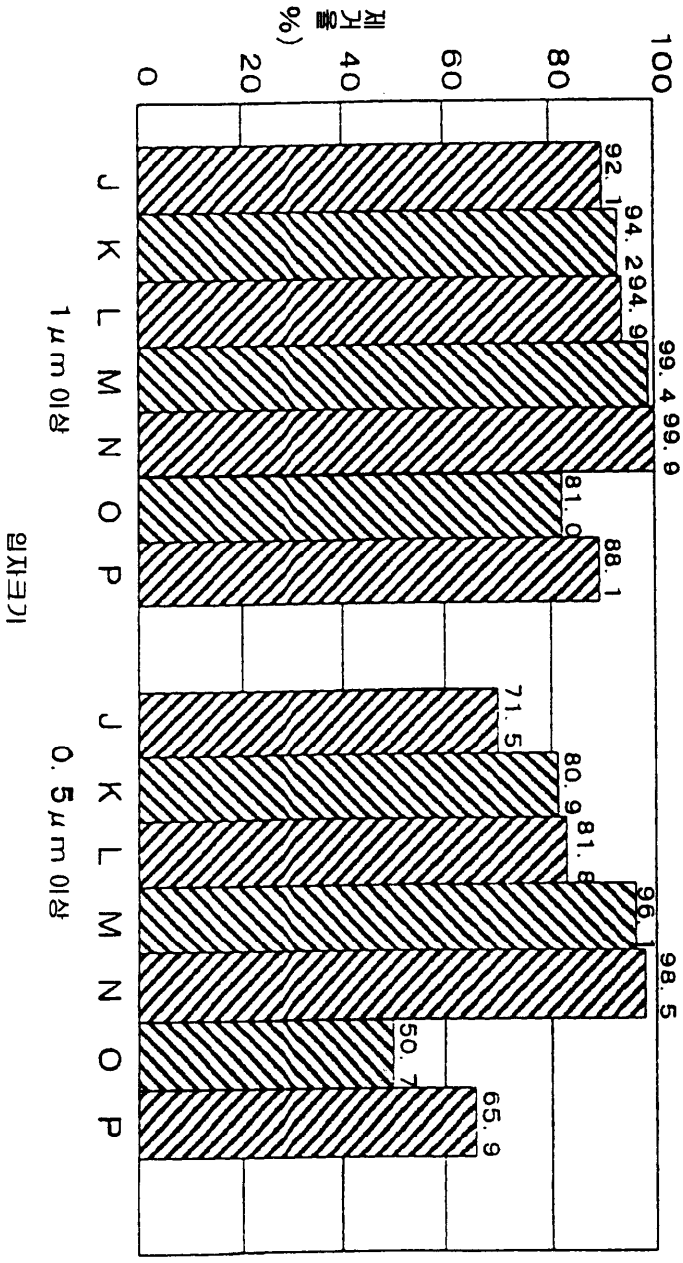
도면10


제거율 (%)
50
60
70
80
90
100
입자크기
1 μm 이상
F
G
H
I
89.3
92.1
97.9
99.4
0.5 μm 이상
F
G
H
I
67.7
71.5
89.9
96.1

도면11


오존가스 공급압력
A : 2.0kgf/cm²
B : 1.5kgf/cm²
C : 1.0kgf/cm²
D : 0.5kgf/cm²
오존 농도 (mol/l)
12.0
11.0
10.0
9.0
8.0
7.0
6.0
5.0
4.0
3.0
2.0
1.0
0
10
20
30
40
50
60
(분)
시간
A
B
C
D

도면12


제거율 (%)
0
20
40
60
80
100
92.1
94.2
94.9
99.4
99.9
81.0
88.1
71.5
80.9
81.8
96.1
98.5
50.7
65.9
J
K
L
M
N
O
P
1㎛ 이상
0.5㎛ 이상
입자크기