

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C23F 1/46

H01L 21/02



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510080937.5

[43] 公开日 2005 年 12 月 28 日

[11] 公开号 CN 1712567A

[22] 申请日 2005.6.24

[21] 申请号 200510080937.5

[30] 优先权

[32] 2004.6.25 [33] JP [31] 2004-188579

[71] 申请人 长濑产业株式会社

地址 日本大阪

共同申请人 长濑 CMS 科学技术株式会社

[72] 发明人 梅枝孝道 北川悌也

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所

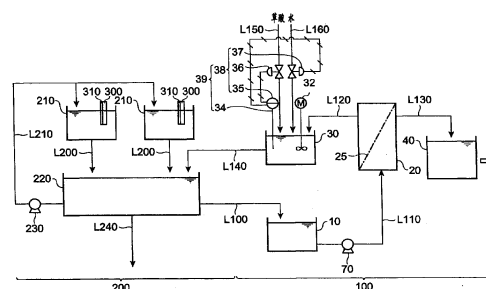
代理人 陈 昕

权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 1 页

[54] 发明名称 酸性蚀刻液再生方法和酸性蚀刻液再生装置

[57] 摘要

本发明的目的在于提供含有草酸的蚀刻液再生方法和含有草酸的蚀刻液再生装置，其可以降低含有草酸的蚀刻液的全量交换的频率。在本发明中，其包括用 NF 膜 25 将用于 ITO 的蚀刻的含有草酸的蚀刻液过滤，分离为透过液和非透过液的过滤工序。



ISSN 1008-4274

1. 酸性蚀刻液再生方法，其包括用NF膜将用于ITO的蚀刻的酸性蚀刻液过滤，分离为透过液和非透过液的过滤工序。

2. 权利要求1所述的酸性蚀刻液再生方法，其中，所述NF膜的级分分子量为100~300。

3. 权利要求1或2所述的酸性蚀刻液再生方法，其还包括将所述透过液的酸的浓度调整到规定范围的酸浓度调整工序。

4. 权利要求3所述的酸性蚀刻液再生方法，其中，所述酸浓度调整工序包括：

对所述透过液的电导率、氧化还原电位、吸光率和pH的至少任一个数据进行测定的测定工序，和

根据所述测定工序测定的数据对所述透过液补给规定量的水和酸的至少一方的补给工序。

5. 权利要求1~4中任一项所述的酸性蚀刻液再生方法，其中，在所述过滤工序中，将来自对ITO进行蚀刻的蚀刻装置的酸性蚀刻液供给到所述NF膜进行过滤，

所述酸性蚀刻液再生方法还包括使所述透过液返回所述蚀刻装置的再供给工序。

6. 权利要求1~5中任一项所述的酸性蚀刻液再生方法，其中，所述酸性蚀刻液为含有草酸的蚀刻液。

7. 酸性蚀刻液再生装置，其包括：

NF膜、和

将用于ITO的蚀刻的酸性蚀刻液供给到所述NF膜，使所述酸性蚀刻液分离为透过液和非透过液的供给手段。

8. 权利要求7所述的酸性蚀刻液再生装置，其中，所述NF膜的级分分子量为100~300。

9. 权利要求7或8所述的酸性蚀刻液再生装置，其还包括将所述透过液的酸的浓度调整到规定的范围的酸浓度调整手段。

10. 权利要求9所述的酸性蚀刻液再生装置, 其中, 所述酸浓度调整手段包括对所述透过液的电导率、氧化还原电位、吸光率和pH的至少任一个数据进行测定的测定手段, 和

根据所述测定手段测定的数据对所述透过液补给规定量的水和酸的至少一方的补给手段。

11. 权利要求7~10中任一项所述的酸性蚀刻液再生装置, 其中, 所述供给手段将来自对ITO进行蚀刻的蚀刻装置的酸性蚀刻液供给到所述NF膜,

所述酸性蚀刻液再生装置还包括使所述透过液返回所述蚀刻装置的管线。

12. 权利要求7~11中任一项所述的酸性蚀刻液再生装置, 其中, 所述酸性蚀刻液为含有草酸的蚀刻液。

酸性蚀刻液再生方法和酸性蚀刻液再生装置

技术领域

本发明涉及酸性蚀刻液再生方法和酸性蚀刻液再生装置。

背景技术

在液晶显示屏等设备中，作为透明电极广泛使用ITO膜。当对该ITO膜图案化时，多使用含有草酸的蚀刻液等酸性蚀刻液对ITO膜进行蚀刻（参照例如专利文献1）。

专利文献1：特开2003-73860号公报

发明内容

如果使用酸性蚀刻液继续ITO膜的蚀刻，会产生酸性蚀刻液的铜浓度和锡浓度的上升。

如果酸性蚀刻液的铜浓度和锡浓度升高，即使酸性蚀刻液的酸的浓度足够，酸性蚀刻液的蚀刻能力也会降低。此外，如果酸性蚀刻液的铜浓度和锡浓度升高，在酸性蚀刻液中铜等有时会以粒子形式析出，在这种情况下，该粒子有可能将管线过滤器等阻塞，或者与ITO膜等碰撞从而对ITO膜或者形成有ITO膜的基板等产生不良影响。

因此，每经过规定时间或规定片数的ITO膜的蚀刻处理就必须对酸性蚀刻液进行全量交换。

但是，酸性蚀刻液的全量交换成为成本高的原因，而且也导致时间的损失。

本发明鉴于上述课题而提出，目的在于提供能够降低酸性蚀刻液的全量交换的频率，实现酸性蚀刻液的寿命延长的酸性蚀刻液再生方法和酸性蚀刻液再生装置。

本发明所涉及的酸性蚀刻液再生方法包括用NF膜将用于ITO膜

的蚀刻的酸性蚀刻液过滤，分离为透过液和非透过液的过滤工序。

此外，本发明所涉及的酸性蚀刻液再生装置包括NF膜、将用于ITO的蚀刻的酸性蚀刻液供给到该NF膜，使酸性蚀刻液分离为透过液和非透过液的供给手段。

根据本发明，通过用NF膜将在ITO的蚀刻中使用后的酸性蚀刻液过滤，得到铟和锡与过滤前的酸性蚀刻液相比浓缩了的非透过液和铟和锡与过滤前的酸性蚀刻液相比稀释了的透过液。如果酸性蚀刻液的铟或锡浓度降低，蚀刻性能回复的同时结晶析出等也不易产生。因此，通过将透过液再次利用于ITO的蚀刻，可以降低酸性蚀刻液的全量交换的频率。另一方面，由于非透过液中铟和锡得到浓缩，因此利用该非透过液容易进行铟和锡的回收。

这里，NF膜的级分分子量优选为100~300。

由此，可以高效率且选择性地进行非透过液中的铟和锡的浓缩以及透过液中的铟和锡的稀释。

此外，在酸性蚀刻液再生方法中，优选还包括将透过液的酸的浓度调整到规定的范围的酸浓度调整工序。

此外，在上述酸性蚀刻液再生装置中，优选还包括将透过液的酸的浓度调整到规定的范围的酸浓度调整手段。

由此，透过液的酸的浓度被调整到规定的范围内，因此更适于将该透过液再次利用于ITO的蚀刻。特别是如果继续蚀刻操作，由于水分的蒸发，蚀刻液中酸的浓度常常会上升，在这种情况下，本发明特别适用。

这里，具体地说，酸浓度调整工序优选具有对透过液的电导率、氧化还原电位、吸光率和pH的至少任一个数据进行测定的测定工序，和根据测定工序测定的数据对透过液补给规定量的水和酸的至少一方的补给工序。

此外，酸浓度调节手段优选包括对透过液的电导率、氧化还原电位、吸光率和pH的至少任一个数据进行测定的测定手段，和根据测定手段测定的数据对透过液补给规定量的水和酸的至少一方的补

给手段。

由此，可以合适地使透过液的酸的浓度调整到规定的范围内。

此外，在上述酸性蚀刻液再生方法中，在过滤工序中将来自蚀刻装置的酸性蚀刻液供给到NF膜进行过滤，该酸性蚀刻液再生方法优选还包括使透过液返回蚀刻装置的再供给工序。

此外，在上述酸性蚀刻液再生装置中，供给手段将来自对ITO进行蚀刻的蚀刻装置的酸性蚀刻液供给到NF膜进行过滤，该酸性蚀刻液再生装置优选还包括使透过液返回蚀刻装置的管线。

如果具有这样的构成，适用于蚀刻装置变得容易。

此外，酸性蚀刻液特别优选为含有草酸的蚀刻液。

根据本发明，可以降低酸性蚀刻液的全量交换的频率，可以实现酸性蚀刻液的寿命延长。

附图说明

图1为对本发明的实施方式所涉及的含有草酸的蚀刻液再生装置和方法进行说明的流程图。

符号说明

25: NF膜、34: 传感器(测定手段)、38: 补给装置(补给手段)、39: 草酸浓度调整装置(酸浓度调整手段)、70: 泵(供给手段)、100: 含有草酸的蚀刻液再生装置、200: 蚀刻装置

具体实施方式

以下参照图1对本发明所涉及的酸性蚀刻液再生装置和方法的优选实施方式进行说明。在附图的说明中，同一要素标记同一符号，不再重复说明。此外，在附图中，尺寸比率未必与说明的内容一致。

本实施方式所涉及的含有草酸的蚀刻液再生装置(酸性蚀刻液再生装置)100适用于蚀刻装置200。

(蚀刻装置)

首先，对蚀刻装置200进行说明。蚀刻装置200主要包括蚀刻槽210和回收槽220。蚀刻槽210是利用含有草酸的蚀刻液对具有ITO(Indium Tin Oxide: 铟锡氧化物)膜310的基板300进行蚀刻，进

行ITO膜310的图案化的槽。

这里，含有草酸的蚀刻液是草酸水溶液，草酸的浓度例如为1~5重量%。

蚀刻槽210和回收槽220通过管线L200连接，在ITO膜的蚀刻中使用的含有草酸的蚀刻液被回收到回收槽220中。回收槽220通过管线210和泵230与蚀刻槽210连接，回收到回收槽220的含有草酸的蚀刻液再次被供给到蚀刻槽210，用于基板300的蚀刻。即，在该蚀刻装置200中，含有草酸的蚀刻液被循环利用。

在回收槽220中设置有助于将回收槽220内的液体排出到外部的管线L240。

(含有草酸的蚀刻液再生装置)

接着对含有草酸的蚀刻液再生装置100进行说明。该含有草酸的蚀刻液再生装置100主要包括接受槽10、NF过滤器20、调整槽30和金属回收槽40。

接受槽10通过管线L100与蚀刻装置200的回收槽220连接，接受并贮存回收槽220内的含有草酸的蚀刻液。

NF过滤器20为具有NF(纳米过滤)膜25的过滤器。NF过滤器20通过具有泵(供给手段)70的管线L110与接受槽10连接。

在NF过滤器20中，将通过泵70给予规定压力而供给的含有草酸的蚀刻液用NF膜25过滤，分离为透过NF膜25的透过液和不能透过NF膜25的非透过液。

NF过滤器20通过管线L120与调整槽30连接，透过NF膜25的透过液通过管线L120被供给到调整槽30。此外，NF过滤器20通过管线L130与金属回收槽40连接，不能被NF膜25过滤的非透过液通过管线L130被回收到金属回收槽40。

这里，NF膜25的级分分子量应适于分离含有草酸的蚀刻液中的铟和锡，优选为100~300，更优选为150~250。

此外，从同样的观点出发，NF膜25的盐除去率优选为10~40%，更优选为35%左右。

作为NF膜25的材质，可以利用例如PES（聚醚砜）、聚砜等耐酸性高的材质。

此外，NF膜25优选为与1价的离子相比选择性地阻止2价以上的离子透过的膜。

需说明的是，通过泵70供给到NF膜25的含有草酸的蚀刻液的送水压力可以为例如1~3MPa（约10~30kgf/cm²）。

在调整槽30中设置有对槽内的透过液进行搅拌的搅拌器32、对槽内的透过液的电导率、氧化还原电位、吸光率和pH的至少1个进行测定的传感器34。作为传感器34，优选例如分别在电导率的测定中利用电导率计，在氧化还原电位的测定中利用氧化还原电位计，在吸光率的测定中利用吸光光度计，在pH的测定中使用pH计或中和滴定装置。

此外，调整槽30分别与供给草酸水溶液的管线L150和供给纯水的管线L160连接。在这些管线L150和管线L160上分别设置有用以调节供给到调整槽30的草酸水溶液和纯水的流量的阀36、37。

传感器34和阀36、37与控制装置35连接。控制装置35以通过传感器34测定的电导率、氧化还原电位、吸光度和pH的至少1个数据为根据，分别对阀36、阀37的开度进行调节从而调节供给到调整槽30中的草酸水溶液和纯水的量，以使调整槽内的草酸的浓度达到规定的范围。这里，控制装置35和阀36、37构成补给装置（补给手段）38。

具体地，当电导率、氧化还原电位超过规定的范围时，或者当pH低于规定的范围时，或者当吸光率高于规定的值时，控制装置35可以供给规定量的纯水，当电导率、氧化还原电位低于规定的范围时，或者当pH高于规定的范围时，或者当吸光率低于规定的值时，控制装置可以供给规定量的草酸。这样，控制装置35将调整槽30内的草酸浓度调节到所希望的范围内。这里，补给装置38和传感器34构成草酸浓度调节装置（酸浓度调节手段）39。

调整槽30和蚀刻装置200的回收槽220通过管线L140连接，调整

槽30内的含有草酸的蚀刻液通过管线L140返回回收槽220。

接着，对本实施方式中含有草酸的蚀刻液再生装置的动作和含有草酸的蚀刻液再生方法进行说明。

首先，在蚀刻装置200中，在蚀刻槽210中用含有草酸的蚀刻液对基板300的ITO膜310进行蚀刻，同时利用泵230使该含有草酸的蚀刻液在蚀刻槽210和回收槽220之间循环。含有草酸的蚀刻液由于蚀刻ITO膜而蓄积了铟和锡。在含有草酸的蚀刻液中，铟可以例如作为3价的阳离子存在，锡可以例如作为4价的阳离子存在。

接着，开始蚀刻液的再生。

首先，通过管线L100将蚀刻装置200的回收槽220内的含有草酸的蚀刻液供给到接受槽10中，接着用泵70给予规定压力从而将接受槽10内的含有草酸的蚀刻液供给到NF过滤器20中。

供给到NF过滤器20的含有草酸的蚀刻液的一部分透过NF膜25，作为透过液通过管线L120流入调整槽30。另一方面，供给到NF过滤器20的含有草酸的蚀刻液中没能透过NF膜25的残留部分作为非透过液，通过管线L130被供给到金属回收槽40。

这里，在本实施方式中，由于如上所述用NF过滤膜25进行过滤，因此供给到NF过滤器20的含有草酸的蚀刻液的草酸、草酸离子等可以充分地透过NF膜25。另一方面，供给到NF过滤器20的含有草酸的蚀刻液的铟离子和锡离子难于透过NF膜25。因此，透过液中的铟和锡与过滤前相比被稀释，另一方面，非透过液中的铟和锡与过滤前相比被浓缩。

铟和锡这样被稀释的透过液在调整槽30中，通过控制装置35产生的阀36、37的操作进行草酸浓度的调整以达到适当的草酸浓度。这样，铟和锡的浓度降低，并且草酸浓度适当化的含有草酸的蚀刻液再次被供给到蚀刻装置200的回收槽220中。

这样，在含有草酸的蚀刻液的蚀刻能力回复的同时，铟等的析出所导致的问题也减少，可以使含有草酸的蚀刻液的全量交换的次数显著减少。因此，可以实现过程的稳定化、低成本化和缩短操作

时间。

特别是在本实施方式中，由于可以连续地进行含有草酸的蚀刻液的再生，因此其效果特别高。

另一方面，贮存在金属回收槽40中的非透过液含有高浓度的铟和锡。因此，与以往相比，可以从该非透过液中高效率地回收铟和锡。

作为铟和锡的回收方法，例如可以通过在加热到草酸能够热分解程度的温度的SUS板上喷涂加热到同程度的温度的含有草酸的蚀刻液，将铟锡氧化物取出。此外，也可以向含有草酸的蚀刻液中添加氨等易水解的碱，使铟、锡作为氧化物、氢氧化物析出，通过过滤等进行回收。这样得到的铟锡氧化物等也可以通过进行氢还原而成为铟锡合金。

特别地，铟是稀有金属的一种，近年来伴随着需求的增大，其价格在不断上升。因此，通过如上所述进行回收、再利用等，在减轻对环境的负荷的同时可以实现低成本化，因此特别优选。

本发明并不限于上述实施方式。例如，在上述实施方式中，作为酸性蚀刻液，使用含有草酸的蚀刻液，但如果为能够对ITO进行蚀刻的酸性蚀刻液，并不限于此。可以利用例如王水、含有氯化铁的盐酸、氢溴酸、氢碘酸、磷酸醋酸硝酸混合水溶液(PAN)等含有酸的酸性蚀刻液，在这种情况下也可以与上述同样地进行实施。

实施例

将草酸浓度3.8wt%、铟浓度(重量基准)240ppm、锡浓度(重量基准)19ppm的含有草酸的蚀刻液用NF膜(コ-フ membrane technology公司(美国)制MPS-34)过滤。透过液为草酸浓度2.18wt%、铟浓度27ppm、锡浓度4ppm。另一方面，非透过液为草酸浓度5.74wt%、铟浓度330ppm、锡浓度61ppm。

