

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-13158

(P2006-13158A)

(43) 公開日 平成18年1月12日(2006.1.12)

(51) Int.CI.

H01L 21/306 (2006.01)
C23F 1/46 (2006.01)

F 1

H01L 21/306
C23F 1/46

J

テーマコード(参考)

4K057
5FO43

審査請求 未請求 請求項の数 12 O.L. (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願2004-188579 (P2004-188579)

(22) 出願日

平成16年6月25日 (2004.6.25)

(71) 出願人 000214272

長瀬産業株式会社

大阪府大阪市西区新町1丁目1番17号

(71) 出願人 501325613

ナガセシイエムエステクノロジー株式会社

東京都中央区日本橋小舟町5番1号

(74) 代理人 100088155

弁理士 長谷川 芳樹

(74) 代理人 100092657

弁理士 寺崎 史朗

(74) 代理人 100124062

弁理士 三上 敏史

(72) 発明者 梅枝 孝道

東京都中央区日本橋小舟町5-1 長瀬産業株式会社内

最終頁に続く

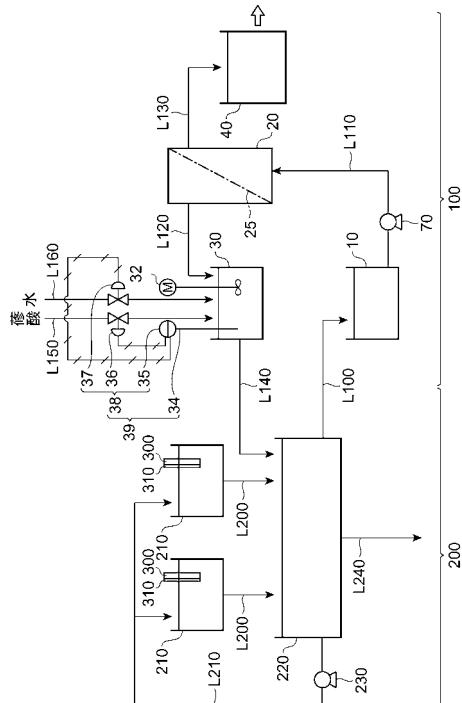
(54) 【発明の名称】酸性エッティング液再生方法及び酸性エッティング液再生装置

(57) 【要約】

【課題】 脲酸含有エッティング液の全量交換の頻度を低減させることができ可能な脢酸含有エッティング液再生方法及び脢酸含有エッティング液再生装置を提供することを目的とする。

【解決手段】 本発明では、ITOのエッティングに使用した脢酸含有エッティング液をNF膜25によりろ過して透過液と非透過液とに分離するろ過工程を備える。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

ITOのエッチングに使用した酸性エッティング液をNF膜によりろ過して透過液と非透過液とに分離するろ過工程を備える酸性エッティング液再生方法。

【請求項 2】

前記NF膜の分画分子量は100～300である請求項1に記載の酸性エッティング液再生方法。

【請求項 3】

前記透過液の酸の濃度を所定の範囲に調整する酸濃度調整工程をさらに備える請求項1又は2に記載の酸性エッティング液再生方法。

【請求項 4】

前記酸濃度調整工程は、

前記透過液の導電率、酸化還元電位、吸光率及びpHの少なくともいずれかのデータを測定する測定工程と、

前記測定工程により測定されたデータに基づいて、前記透過液に対して水及び酸の少なくとも一方を所定量補給する補給工程と、を有する請求項1～3のいずれかに記載の酸性エッティング液再生方法。

【請求項 5】

前記ろ過工程では、ITOをエッチングするエッティング装置からの酸性エッティング溶液を前記NF膜に供給してろ過させ、

前記酸性エッティング液再生方法は、さらに、前記透過液を前記エッティング装置に戻す再供給工程を備える請求項1～4のいずれかに記載の酸性エッティング液再生方法。

【請求項 6】

前記酸性エッティング液は蔥酸を含有するエッティング液である請求項1～5のいずれかに記載の酸性エッティング液再生方法。

【請求項 7】

NF膜と、

ITOのエッチングに使用した酸性エッティング液を前記NF膜に供給して前記酸性エッティング液を透過液と非透過液とに分離させる供給手段と、

を備えた酸性エッティング液再生装置。

【請求項 8】

前記NF膜の分画分子量は100～300である請求項7に記載の酸性エッティング液再生装置。

【請求項 9】

前記透過液の酸の濃度を所定の範囲に調整する酸濃度調整手段をさらに備える請求項7又は8に記載の酸性エッティング液再生装置。

【請求項 10】

前記酸濃度調整手段は、前記透過液の導電率、酸化還元電位、吸光率及びpHの少なくともいずれかのデータを測定する測定手段と、

前記測定手段により測定されたデータに基づいて、前記透過液に対して水及び酸の少なくとも一方を所定量補給する補給手段と、を有する請求項7～9のいずれかに記載の酸性エッティング液再生装置。

【請求項 11】

前記供給手段はITOをエッチングするエッティング装置からの酸性エッティング溶液を前記NF膜に供給し、

前記酸性含有エッティング液再生装置は、さらに、前記透過液を前記エッティング装置に戻すラインを備える請求項7～10のいずれかに記載の酸性エッティング液再生装置。

【請求項 12】

前記酸性エッティング液は蔥酸を含有するエッティング液である請求項7～11のいずれかに記載の酸性エッティング液再生装置。

10

20

30

40

50

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、酸性エッティング液再生方法及び酸性エッティング液再生装置に関する。

【背景技術】**【0002】**

液晶パネル等のデバイスにおいて、透明電極としてITO膜が広く用いられている。このようなITO膜をパターニングする際には、蔥酸含有エッティング液等の酸性エッティング液を用いてITO膜をエッティングすることが多い(例えば、特許文献1参照)。

【特許文献1】特開2003-73860号公報

10

【発明の開示】**【発明が解決しようとする課題】****【0003】**

酸性エッティング液を用いてITO膜のエッティングを続けると、酸性エッティング液のインジウム濃度及びスズ濃度の上昇がおこる。

【0004】

酸性エッティング液のインジウム濃度及びスズ濃度が高くなると、酸性エッティング液の酸の濃度が十分であっても酸性エッティング液のエッティング能力が低下する。また、酸性エッティング液のインジウム濃度及びスズ濃度が高くなると、酸性エッティング液中においてインジウム等が粒子として析出する場合があり、この場合、この粒子がラインフィルター等を閉塞させたり、ITO膜等に衝突してITO膜やITO膜が形成された基板等に悪影響を及ぼしたりするおそれがある。

【0005】

したがって、所定時間又は所定枚数のITO膜のエッティング処理が経過する毎に、酸性エッティング溶液を全量交換する必要があった。

【0006】

しかしながら、酸性エッティング液の全量交換は、コスト高の原因となり、また、時間のロスともなる。

【0007】

本発明は上記課題に鑑みてなされたものであり、酸性エッティング液の全量交換の頻度を低減させ、酸性エッティング液の延命化を図ることが可能な酸性エッティング液再生方法及び酸性エッティング液再生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】**【0008】**

本発明に係る酸性エッティング液再生方法は、ITOのエッティングに使用した酸性エッティング液をNF膜によりろ過して透過液と非透過液とに分離するろ過工程を備える。

【0009】

また、本発明に係る酸性エッティング液再生装置は、NF膜と、ITOのエッティングに使用した酸性エッティング液をこのNF膜に供給して酸性エッティング液を透過液と非透過液とに分離させる供給手段と、を備える。

【0010】

本発明によれば、ITOのエッティングに使用した後の酸性エッティング液がNF膜でろ過され、ろ過前の酸性エッティング液よりもインジウム及びスズが濃縮された非透過液と、ろ過前の酸性エッティング液よりもインジウム及びスズが希釈された透過液とが得られる。酸性エッティング液のインジウムやスズ濃度が低下すると、エッティング性能が回復すると共に結晶析出等も起こりにくくなる。したがって、透過液をITOのエッティングに再利用することにより酸性エッティング液の全量交換の頻度を低減できる。一方、非透過液にはインジウム及びスズが濃縮されているので、この非透過液を利用してインジウム及びスズの回収を容易に行える。

【0011】

20

30

40

50

ここで、N F 膜の分画分子量は 100 ~ 300 であることが好ましい。

【0012】

これによれば、非透過液におけるインジウム及びスズの濃縮と、透過液におけるインジウム及びスズの希釈が高効率かつ選択的に行われる。

【0013】

また、酸性エッティング液再生方法においては、透過液の酸の濃度を所定の範囲に調整する酸濃度調整工程をさらに備えることが好ましい。

【0014】

また、上記酸性エッティング液再生装置においては、透過液の酸の濃度を所定の範囲に調整する酸濃度調整手段をさらに備えることが好ましい。 10

【0015】

これらによれば、透過液の酸の濃度が所定の範囲内に調整されるので、この透過液をITOのエッティングに再利用するのにより好適となる。特に、エッティング作業を続けると、水分の蒸発によりエッティング液中の酸の濃度が上昇する場合が多く、このような場合に本発明は特に好適である。

【0016】

ここで、具体的には、酸濃度調整工程は、透過液の導電率、酸化還元電位、吸光率及びpHの少なくともいずれかのデータを測定する測定工程と、測定工程により測定されたデータに基づいて、透過液に対して水及び酸の少なくとも一方を所定量補給する補給工程と、を有することが好ましい。 20

【0017】

また、酸濃度調節手段は、透過液の導電率、酸化還元電位、吸光率及びpHの少なくともいずれかのデータを測定する測定手段と、測定手段により測定されたデータに基づいて、透過液に対して水及び酸の少なくとも一方を所定量供給する供給手段と、を備えることが好ましい。

【0018】

これらによれば、透過液の酸の濃度を好適に所定の範囲内に調整させることができる。

【0019】

また、上記酸性エッティング液再生方法において、ろ過工程ではエッティング装置からの酸性エッティング溶液をN F 膜に供給してろ過させ、この酸性エッティング液再生方法は、さらに、透過液をエッティング装置に戻す再供給工程を備えることが好ましい。 30

【0020】

さらに、上記酸性エッティング液再生装置において、供給手段はITOをエッティングするエッティング装置からの酸性エッティング溶液をN F 膜に供給してろ過させ、この酸性エッティング液再生装置は、透過液をエッティング装置に戻すラインをさらに備えることが好ましい。

【0021】

このような構成を有すると、エッティング装置への適用が容易となる。

【0022】

また、酸性エッティング液が、亜酸を含有するエッティング液であると特に好適である。 40

【発明の効果】

【0023】

本発明によれば、酸性エッティング液の全量交換の頻度を低減させ、酸性エッティング液の延命化を図ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0024】

以下、本発明に係る酸性エッティング液再生装置及び方法の好適な実施形態について図1を参照しながら説明する。なお、図面の説明においては、同一の要素には同一の符号を付し、重複する説明は省略する。また、図面においては、寸法比率は説明のものとは必ずしも一致していない。

【0025】

本実施形態に係る蔵酸含有エッティング液再生装置（酸性エッティング液再生装置）100は、エッティング装置200に適用されている。

【0026】

(エッティング装置)

まず、エッティング装置200について説明する。エッティング装置200は、エッティング槽210と、回収槽220とを主として備えている。エッティング槽210は、ITO（Indium Tin Oxide：インジウムスズ酸化物）膜310を有する基板300を蔵酸含有エッティング液によりエッティングし、ITO膜310のパターニングをする槽である。

【0027】

ここで、蔵酸含有エッティング液は蔵酸水溶液であり、蔵酸の濃度は例えば、1～5重量%である。

【0028】

エッティング槽210と回収槽220とはラインL200により接続されており、ITO膜のエッティングに使用された蔵酸含有エッティング液は、回収槽220に回収される。回収槽220は、ライン210及びポンプ230によりエッティング槽210に接続されており、回収槽220に回収された蔵酸含有エッティング液は、再びエッティング槽210に供給されて基板300のエッティングに用いられる。すなわち、このようなエッティング装置200においては、蔵酸含有エッティング液が循環利用される。

【0029】

回収槽220には、回収槽220内の液を外部へ排出するためのラインL240が設けられている。

【0030】

(蔵酸含有エッティング液再生装置)

続いて、蔵酸含有エッティング液再生装置100について説明する。この蔵酸含有エッティング液再生装置100は、主として、受け槽10、NFろ過器20、調整槽30、及び金属回収槽40を備える。

【0031】

受け槽10は、エッティング装置200の回収槽220に対してラインL100により接続されており、回収槽220内の蔵酸含有エッティング液を受け入れて貯留する。

【0032】

NFろ過器20は、NF（Nano Filtration）膜25を有するろ過器である。NFろ過器20は、ポンプ（供給手段）70を有するラインL110によって受け槽10に接続されている。

【0033】

NFろ過器20では、ポンプ70により所定の圧力が付与されて供給される蔵酸含有エッティング液をNF膜25によりろ過し、NF膜25を透過した透過液と、NF膜25を透過できない非透過液とに分離する。

【0034】

NFろ過器20は、ラインL120によって調整槽30と接続されており、NF膜25を透過した透過液がラインL120を介して調整槽30に供給される。また、NFろ過器20は、ラインL130によって金属回収槽40に接続されており、NF膜25をろ過できない非透過液は、ラインL130を通って金属回収槽40に回収される。

【0035】

ここで、NF膜25の分画分子量は、蔵酸含有エッティング液中のインジウム及びスズを好適に分離すべく、100～300であることが好ましく、150～250であることがより好ましい。

【0036】

また、NF膜25の塩除去率は、同様の観点から10～40%であることが好ましく、35%程度であることが好ましい。

10

20

30

40

50

【0037】

NF膜25の材質としては、例えば、PES(ポリエーテルスルホン)、ポリスルファン等の耐酸性の高い材質を利用できる。

【0038】

また、NF膜25は、1価のイオンに比べて2価以上のイオンの透過を選択的に阻止するものであることが好ましい。

【0039】

なお、ポンプ70によってNF膜25に供給する薫酸含有エッティング液の送水圧力は、例えば、1~3MPa(約10~30kgf/cm²)とすることができます。

【0040】

調整槽30には、槽内の透過液を攪拌する攪拌器32と、槽内の透過液の導電率、酸化還元電位、吸光率及びpHの少なくとも一つを測定するセンサ34が設けられている。センサ34として、例えば、導電率の測定には導電率メータを、酸化還元電位の測定には酸化還元電位計を、吸光率の測定には吸光光度計を、pHの測定にはpHメータや中和滴定装置をそれぞれ好適に利用できる。

【0041】

さらに、調整槽30には、薫酸水溶液を供給するラインL150と、純水を供給するラインL160とがそれぞれ接続されている。これらのラインL150及びラインL160には、それぞれ、調整槽30に供給する薫酸水溶液及び純水の流量を調節するためのバルブ36、37が設けられている。

【0042】

センサ34及びバルブ36、37は、制御装置35に接続されている。制御装置35は、センサ34によって測定された、導電率、酸化還元電位、吸光度及びpHの少なくとも一つのデータに基づいて、調整槽内の薫酸の濃度が所定の範囲となるように、バルブ36、バルブ37の開度をそれぞれ調節して、調整槽30に供給される薫酸水溶液及び純水の量を調節する。ここで、制御装置35及びバルブ36、37が補給装置(補給手段)38を構成している。

【0043】

具体的には、制御装置35は、導電率や酸化還元電位が所定の範囲を超えた場合や、pHが所定の範囲を下回った場合や、吸光率が所定の値を上回った場合には、純水を所定流量供給し、導電率や酸化還元電位が所定の範囲を下回った場合や、pHが所定の範囲を上回った場合や、吸光率が所定の値を下回った場合には、薫酸を所定量供給すればよい。このようにして、制御装置35は、調整槽30内の薫酸濃度を所望の範囲内に調節する。ここで、補給装置38及びセンサ34が薫酸濃度調節装置(酸濃度調節手段)39を構成する。

【0044】

調整槽30とエッティング装置200の回収槽220とは、ラインL140で接続されており、調整槽30内の薫酸含有エッティング液は、ラインL140を介して回収槽220に戻る。

【0045】

つづいて、本実施形態における薫酸含有エッティング液再生装置の動作及び薫酸含有エッティング液再生方法について説明する。

【0046】

まず、エッティング装置200では、エッティング槽210の中で基板300のITO膜310を薫酸含有エッティング液によりエッティングすると共に、この薫酸含有エッティング液をエッティング槽210と回収槽220との間でポンプ230により循環させる。薫酸含有エッティング液は、ITO膜をエッティングすることにより、インジウム及びスズを蓄積していく。薫酸含有エッティング液において、インジウムは、例えば、3価の陽イオンとして、スズは、例えば、4価の陽イオンとして存在することができる。

【0047】

10

20

30

40

50

続いて、エッティング液の再生を開始する。

【0048】

まず、エッティング装置200の回収槽220内の薬酸含有エッティング液を、ラインL100を介して受け槽10に供給し、続いて、受け槽10内の薬酸含有エッティング液をポンプ70により所定の圧力を与えてNFろ過器20に供給する。

【0049】

NFろ過器20に供給された薬酸含有エッティング液の一部はNF膜25を透過し、透過液としてラインL120を介して調整槽30に流入する。一方、NFろ過器20に供給された薬酸含有エッティング液の内NF膜25を透過できなかった残りの部分は、非透過液としてラインL130を介して金属回収槽40に供給される。10

【0050】

ここで、本実施形態では、上述のようにNFろ過膜25でろ過しているので、NFろ過器20に供給された薬酸含有エッティング液の薬酸、薬酸イオン等は、NF膜25を十分に透過できる。一方、NFろ過器20に供給された薬酸含有エッティング液のインジウムイオン及びスズイオンは、NF膜25を透過することが困難である。したがって、透過液中のインジウム及びスズはろ過前に比べて希釈される一方、非透過液中のインジウム及びスズはろ過前に比べて濃縮される。

【0051】

このようにしてインジウム及びスズが希釈された透過液は、調整槽30中で、制御装置35によるバルブ36, 37の操作によって、適切な薬酸濃度となるように薬酸濃度の調整がなされる。そしてこのようにして、インジウム及びスズの濃度が低下し、かつ、薬酸濃度が適切化された薬酸含有エッティング液が再びエッティング装置200の回収槽220に供給される。20

【0052】

これにより、薬酸含有エッティング液のエッティング能力が回復すると共に、インジウム等の析出によるトラブルも低減され、薬酸含有エッティング液の全量交換の回数を、著しく低減させることができる。したがって、プロセスの安定化、低コスト化、及び操業時間の短縮化が可能となる。

【0053】

特に、本実施形態では、連続的に薬酸含有エッティング液の再生が可能となるので、特にその効果は高い。30

【0054】

一方、金属回収槽40に貯留された非透過液は、インジウム及びスズを高濃度に含んでいる。したがって、このような非透過液からは、従来に比してインジウム及びスズを効率よく回収することができる。

【0055】

インジウム及びスズの回収方法としては、例えば、薬酸が熱分解可能な程度の温度まで加熱したSUS板に、同程度の温度まで加熱した薬酸含有エッティング液をスプレーすることにより、インジウムスズ酸化物を取り出すことができる。また、薬酸含有エッティング液に対して、アンモニア等の加水分解しやすいアルカリを添加し、インジウムやスズを酸化物や水酸化物として析出させ、ろ過等により回収することもできる。このようにして得られた、インジウムスズ酸化物等は、水素還元することによりインジウムスズ合金とすることもできる。40

【0056】

特にインジウムはレアメタルの一種であり、近年需要の増大に伴って価格が上昇している。したがって、上述のようにして回収して再利用等することにより、環境に対する負荷を低減しつつ低コスト化を実現できて特に好ましい。

【0057】

なお、本発明は上記実施形態に限定されない。例えば、上記実施形態では、酸性エッティング液として、薬酸含有エッティング液を用いているが、ITOをエッティング可能な酸性工50

ッチング液であればこれに限られない。例えば、王水、塩化鉄を含む塩酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、磷酸酢酸硝酸混合水溶液（PAN）等の酸を含む酸性エッチング液を利用でき、この場合でも上述と同様にして実施可能である。

【実施例】

【0058】

蔥酸濃度3.8wt%、インジウム濃度（重量基準）240ppm、スズ濃度（重量基準）19ppmである蔥酸含有エッチング液を、N F膜（コーフメンプランテクノロジー社（米国）製MPS-34）によりろ過した。透過液は、蔥酸濃度2.18wt%、インジウム濃度27ppm、スズ濃度4ppmであった。一方、非透過液は、蔥酸濃度は5.74wt%、インジウム濃度330ppm、スズ濃度61ppmであった。10

【図面の簡単な説明】

【0059】

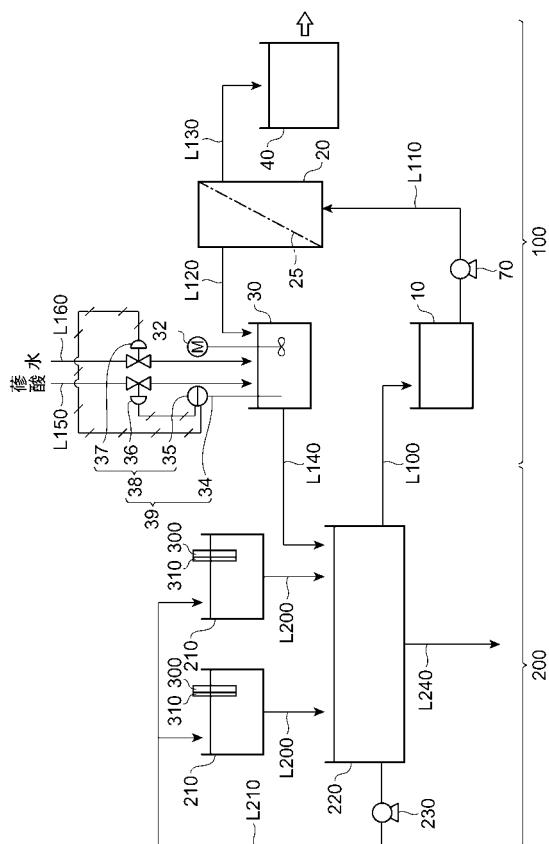
【図1】図1は、本発明の実施形態に係る蔥酸含有エッチング液再生装置及び方法を説明するプロセスフロー図である。

【符号の説明】

【0060】

25...N F膜、34...センサ（測定手段）、38...補給装置（補給手段）、39...蔥酸濃度調整装置（酸濃度調整手段）、70...ポンプ（供給手段）、100...蔥酸含有エッチング液再生装置、200...エッチング装置。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 北川 恒也

神奈川県横浜市港北区新横浜1-19-20 サンハマダビル1階 ナガセシエムエステクノロジー株式会社内

Fターム(参考) 4K057 WA18 WB20 WE01 WE02 WE04 WE08 WE09 WE12 WE14 WH10

WM19 WN02

5F043 AA21 BB14 EE01 EE24 EE25 EE33