

(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2005-296848
(P2005-296848A)

(43) 公開日 平成17年10月27日(2005.10.27)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
CO2F 1/08	CO2F 1/08	4D034
BO1D 1/22	BO1D 1/22 A	4D076
CO2F 1/04	CO2F 1/04 D	
HO1L 21/304	HO1L 21/304 648F	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2004-118246 (P2004-118246)	(71) 出願人	000003182 株式会社トクヤマ 山口県周南市御影町1番1号
(22) 出願日	平成16年4月13日 (2004.4.13)	(72) 発明者	山下 喜文 山口県周南市御影町1-1 株式会社トクヤマ内
		(72) 発明者	三好 伸幸 山口県周南市御影町1-1 株式会社トクヤマ内
		(72) 発明者	森本 裕之 山口県周南市御影町1-1 株式会社トクヤマ内
		(72) 発明者	大城戸 始 山口県周南市御影町1-1 株式会社トクヤマ内

最終頁に続く

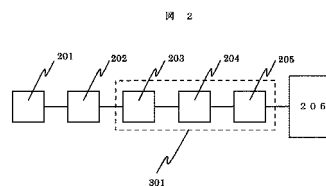
(54) 【発明の名称】 超純水の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 超純水を製造するための工程を簡略化できると共に、原水としての使用が困難であった汚染水溶液、例えば、半導体製造工場におけるレジスト洗浄廃液の如き希薄な水酸化テトラアルキルアンモニウム (TMAH) 含有廃水を使用することが可能な超純水の新規な製造方法を提供する。

【解決手段】 TMAH含有廃水は、半導体製造工場201より薄膜蒸発缶202に供給され、留出水を得、上記留出水は、外気と接触することなく配管を通じて超純水製造工程に供給される。上記超純水製造工程において、留出水は、紫外線酸化処理装置203、イオン交換樹脂装置204、フィルター装置205で順次処理され、ユースポイント206に供給される。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

原水を薄膜蒸発缶に導入して水を留出せしめた後、該留出水を外気と接触させること無く、上記薄膜蒸発缶より配管を通じて超純水製造工程に一次純水として供給することを特徴とする超純水の製造方法。

【請求項 2】

薄膜蒸発缶及び配管の内部の材質のイオン溶出量が $85 \mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{月}$ 以下である請求項 1 記載の超純水の製造方法。

【請求項 3】

原水が、半導体製造工場においてレジストを洗浄して得られる濃度 $0.1 \sim 2.5$ 質量 % で水酸化テトラアルキルアンモニウムを含有する廃液である請求項 1 又は 2 に記載の超純水の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、超純水の新規な製造方法に関する。詳しくは、超純水を製造するための工程を簡略化できると共に、原水としての使用が困難であった汚染水溶液、例えば、半導体製造工場におけるレジスト洗浄廃液の如き希薄な水酸化テトラアルキルアンモニウム（以下、TAAH と略す）含有廃水を使用することが可能な超純水の新規な製造方法を提供するものである。

【背景技術】

【0002】

超純水は、電子部品の洗浄等の電子工業分野、研究施設のプロセス用水などの用途に広く使用されている。上記超純水の製造方法としては、原水より一次純水を製造する純水製造工程（一次純水製造工程）と、該純水製造工程で得られた一次純水を処理して超純水を製造する超純水製造工程（二次純水製造工程）との組合せにより製造されるのが一般的である。例えば、工水、市水などを原水として使用し、必要に応じて凝集、ろ過等の前処理を前処理を施した後、逆浸透処理（RO）とイオン交換処理との組合せよりなる一次純水製造工程にて処理し、次いで、紫外線照射（UV）による殺菌、イオン交換処理及びウルトラフィルターによるろ過を組み合わせた二次純水製造工程にて処理する方法が挙げられる（特許文献 1 参照）。

【0003】

上記超純水の製造方法は、既に工業的にも実施されているが、一次純水の製造方法は、前記のように、逆浸透処理とイオン交換樹脂との処理の組合せを基本とし、場合によっては、殺菌処理、有機物の分解処理を更に組み合わせることによって原水からイオン、有機物等を除去するという複雑な工程を必要とするものであり、これらの処理をより簡素化することが求められていた。

【0004】

一方、ウェハ等の基板上にパターンを形成する工程において、回路形成用レジストの現像に使用された後の水酸化テトラメチルアンモニウムを含有する廃水（以下、TMAH 含有廃水と略記する。）は、通常、 2.5 質量 % 以下の希薄廃水であり、前記超純水の製造のための原水として使用することができれば、得られる超純水を洗浄水或いは TMAH の希釈水として再利用することが可能である。

【0005】

しかしながら、前記従来の方法は、原水としてある程度清澄な水の使用が要求されるものであり、上記 TAAH 含有廃水を使用することは困難であった。

【0006】

【特許文献 1】特開 2001 - 38390 号公報参照

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

20

30

40

50

【0007】

従って、本発明の目的は、簡易な工程により、しかも、原水としてTAAH含有廃水の如き汚染水溶液を使用することが可能な超純水の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた。その結果、原水より一次純水を得るための方法として、薄膜蒸発缶を使用した蒸発法を採用することによって、前記TAAH含有廃水の如き汚染水溶液を原水として使用した場合でも、従来法における清澄な原水を使用した場合の一次純水と同程度或いはそれ以上の純度を有する一次純水が得られること、また、かかる方法により、少なくとも二段階の処理が必要であった一次純水の製造工程が一段階の処理に簡略できることを見出した。更に、前記薄膜蒸発缶からの留出水は菌の存在量が極めて少ないため、この留出水を外気と接触させること無く、配管を通じて超純水製造工程に一次純水として供給することによって、超純水製造工程における滅菌処理を効果的に軽減することができ、前記目的を全て解決し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

10

【0009】

即ち、本発明は、原水を薄膜蒸発缶に導入して水を留出せしめた後、該留出水を外気と接触させること無く、上記薄膜蒸発缶より配管を通じて超純水製造工程に一次純水として供給することを特徴とする超純水の製造方法である。

【発明の効果】

20

【0010】

本発明の方法によれば、従来の方法に比べて簡略化された工程でありながら、高純度の一次純水を得ることが可能な超純水の製造方法が提供される。また、従来では使用が困難であった前記TAAH含有廃水の如き汚染水溶液を原水として使用することが可能となり、これによって廃液の処理及びその再利用を図ることが可能となり、例えば、TAAH含有廃水を原水として超純水を製造し、得られた超純水を洗浄水或いは高純度TAAH水溶液（濃縮、精製されたTAAH水溶液を含む）の希釈水として再利用するという、水の循環利用工程を実現することができ、工業的に極めて有利な方法であるといえる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

30

本発明の超純水の製造方法に使用する原水は、特に制限されないが、水よりも沸点が低い液体、水と共沸組成を作る液体は可及的に少ないことが好ましく、かかる液体を実質的に含有しない水であることが最も好ましい。本発明において、具体的に使用される原水を例示すれば、従来より使用されていた工水、市水等は勿論、前記TAAH含有廃水等の汚染水溶液が挙げられる。

【0012】

特に、TMAH含有廃水は、他の汚染水溶液に比べ、電子工業に使用されることから、使用前において高純度であり、また、使用后においてもイレギュラー的な不純物が少なく、後述する薄膜蒸発において、より高純度の留出水を得ることができ好ましい。

【0013】

40

上記TAAH含有廃液は、半導体やカラーフィルター等の電子部品等を製造する設備の現像工程において、レジスト現像液としてTAAH水溶液を使用して現像後に得られる廃液が挙げられ、上記廃液には、一般的には、界面活性剤やレジスト由来の有機物が含有されている。このような界面活性剤やレジスト由来の有機物の含有量は、通常0.01～1質量%程度である。また、上記TAAHのアルキル基の種類は、メチル、エチル、プロピル、ブチル等が一般的である。そのうち、現像液としては、アルキル基がメチルである水酸化テトラメチルアンモニウム（TMAH）が通常使用される。

【0014】

本発明において使用される薄膜蒸発缶は、密閉容器内に加熱面を有し、該加熱面に原水を供給する手段を有し、また、密閉容器の気相部に、凝縮器と配管で接続されたガスの取

50

出口を有する構造が一般的である。最も好適に使用できる薄膜蒸発缶としては、流下式薄膜蒸発器が挙げられる。

【0015】

一般的な構造を示せば、加熱手段を備えた、垂直又は傾斜させて設けられた湾曲面或いは平面よりなる加熱面、該加熱面の上部に設けられる液供給口、及び該加熱面の下部に設けられる液貯槽を有し、上記液供給口から供給された液を加熱面表面で液膜として流下せしめるようにした構造を有するものが挙げられる。更に具体的に流下式薄膜蒸発器を例示すれば、加熱面を湾曲面で形成する態様としては、筒状又はコーン状の形状が好適である。この場合、加熱面を内面とし、外面を加熱手段によって加熱する方法が一般的である。

【0016】

また、上記加熱面の加熱手段は特に制限されないが、ジャケットを設けて熱媒体を供給する方法、ヒーターにより加熱する方法等挙げられるが、上記熱媒体を使用する方法が特に好ましい。上記熱媒体としては、水蒸気が一般的である。

【0017】

上記加熱面は、1つの蒸発器に単数設けてもよいし、複数設けてもよい。また、加熱手段は、1つの加熱面に1つの加熱手段を設けてもよいが、加熱面の上端から下端までの温度分布を調整するために上下方向に複数に分割してもよい。

【0018】

なお、本発明の流下式薄膜蒸発器を使用した濃縮は常圧で実施してもよいし、減圧装置を設けて減圧下で行ってもよいが、減圧下に行くことが望ましい。この場合、圧力は300 torr以下、特に、100~200 torrが好ましい。

【0019】

また、加熱面に対して供給するTAAH廃液の供給量を調整する方法、加熱面への供給熱量を調整する方法などによって、加熱面での液の発泡が発生しないように制御することが望ましい。

【0020】

図2は本発明の方法の実施に使用することができる代表的な流下式薄膜蒸発器を示す概略図である。図において、TAAH廃水槽103より液供給ポンプ102によって縦型流下式薄膜蒸発器101に供給されたTAAH廃液は、複数の管の内壁に形成された加熱面を流下して濃縮されながら該加熱面の下端に至る。該加熱面の下端では、前記したように液膜の厚みを調整するように運転条件が採用される。また、加熱面下端より滴下する液滴が下部の貯液部109に落下することによる発泡を防止するため、液面カバー108を設けることが好ましい。一方、真空ポンプ107によって吸引されたガスは、凝縮器105によって冷却され、貯槽106に留出水が貯められる。該真空ポンプ107の出力を調整することにより、蒸発器内の圧力を任意に減圧することができる。

【0021】

本発明において、薄膜蒸発缶による濃縮の程度は特に制限されないが、濃縮倍率が10~300倍、好ましくは、10~250倍程度に濃縮することが好ましい。また、前記TAAH廃液を使用する場合は、濃縮後の濃度が40質量%を超えない範囲で、好ましくは、30質量%程度で行うことが好ましい。

【0022】

本発明において、前記原水は、これを前記薄膜蒸発缶に導入して水を留出せしめた後、該留出水を外気と接触させること無く、上記薄膜蒸発缶より配管を通じて超純水製造工程に一次純水として供給することが重要である。

【0023】

即ち、本発明に方法によれば、薄膜蒸発缶を使用することにより、蒸留時の泡沫同伴による留出水への菌の混入が防止され、該菌の混入量が著しく減少した留出水が得られる。かかる留出水は、通常薄膜蒸発缶の頂部のガス取出し口に接続する配管に取り付けられた凝縮器によって蒸発した水蒸気が液化されて得られるもので、必要に応じてタンクに貯められた後、配管を通じて超純水製造工程に一次純水として供給することによって、該留出

10

20

30

40

50

水における菌の増加を極めて効果的に防止することができる。

【0024】

本発明において、上記効果を一層効果的に発揮させるためには、薄膜蒸発缶及び配管の内部の材質は、イオン溶出量が可及的に少ないことが好ましく、 $85 \mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{月}$ 以下特に $40 \mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{月}$ 以下であることが好ましい。かかるイオン溶出量を達成するためには、例えば、薄膜蒸発缶、配管をSUS316L等の材質で構成し、且つ、その内面を鏡面研磨する態様、薄膜蒸発缶、配管の内面にフッ素樹脂等のライニングを施す態様などが挙げられる。

なお、上記イオン溶出量は、濃度20質量%のTMAHの水溶液50gにテストピース(表面積 30cm^2)を液温70℃以下で1ヶ月間放置した後、全イオン溶出量をICP質量分析装置で測定し、その結果より求めた値である。 10

【0025】

本発明において、超純水製造工程は、一次純水を更に精製する公知の工程が特に制限なく採用される。代表的な態様を例示すれば、UVを照射することによって水の殺菌を行なう紫外線酸化処理装置、イオン交換樹脂と水を接触せしめることによりイオン性物質を除去するイオン交換樹脂装置、孔径 $0.05 \sim 2.0 \mu\text{m}$ のウルトラフィルターによりパーティクルの除去を行なうフィルター装置よりなる処理工程が好適に採用される。勿論、これらの装置は、一次純水として供給された留出水が外気と接触することなく配管を通じて供給排出される。また、超純水製造工程において、これらの装置は、必要に応じて順序が変更されても良いし、必要に応じて一部を省略しても良い。 20

図2は、前記TMAH含有廃水を使用して本発明の方法を実施するための好適な態様を示すフローシートである。即ち、半導体製造工場201にて排出されたTMAH含有廃水は、薄膜蒸発缶を用いた蒸発工程202に供給され、留出水を得る。上記留出水は、外気と接触することなく配管を通じて超純水製造工程に供給される。上記超純水製造工程において、留出水は、紫外線酸化処理装置203、イオン交換樹脂装置204、フィルター装置205で順次処理され、ユースポイント206に供給される。

【0026】

上記ユースポイント206は、半導体製造工場201であっても良く、かかる循環を行なうことにより、工場内の水の使用量を著しく低減することが可能である。また、本発明の方法において、留出水は、存在する菌が極めて少ないため、前記紫外線酸化処理装置における負担を軽減することができる。 30

【実施例】

【0027】

以下、本発明をより具体的に説明するため、実施例を示すが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0028】

実施例1

LSI製造工程から排出されるフォトレジスト、界面活性剤及び水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)を含有するフォトレジスト現像廃液を使用した。この廃液は、TMAH濃度が0.6質量%、界面活性剤、フォトレジスト由来のCOD濃度が67ppm、pHが12.9であった。 40

【0029】

図1に示す縦型流下式薄膜蒸発器(材質SUS316L 内面電解研磨 イオン溶出量 $26 \mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{月}$)を使用して上記廃液の濃縮を行った。上記濃縮は、真空ポンプ7にて蒸発器内を150torrの減圧にして実施した。また、縦型流下式薄膜式蒸発器1の加熱面は、伝熱管内径が 0.0214m 、伝熱管長さが1m、伝熱管本数が7本のものによって構成し、その表面を水蒸気で約130℃に加熱した。

【0030】

上記蒸発器に前記TMAH廃液(被処理液)を1.5L/分の供給量で供給して、留出水を1.45L/分の量で得た。

【0031】

得られた留出水の分析結果を表1(イオン量、微粒子量、生菌数等を記載)に示す。

【0032】

【表1】

表1

項目	単位	水質
Na	ppb	<1.0
K	ppb	<1.0
Cu	ppb	<1.0
Zn	ppb	<1.0
Cr	ppb	<1.0
Mn	ppb	<1.0
Fe	ppb	<1.0
微粒子数	個/ml	20以下(0.2 μ m以上)
生菌数	cfu/ml	<1.0(培養法)

10

上記留出水は、図2に示すように、配管(材質SUS316L 内面電解研磨 イオン溶出量 $26\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{月}$)を通じて外気と接触させること無く、紫外線酸化処理装置203、イオン交換樹脂装置204、フィルター装置205に順次送り処理を行ない、超純水を得た。

20

【0033】

尚、紫外線酸化処理装置203としては、流水式紫外線殺菌器を使用し、イオン交換樹脂装置204としては、カートリッジ式 カチオン/アニオン混合樹脂を使用し、フィルター装置205としては、孔径 $0.2\mu\text{m}$ のフィルターを使用した。

【0034】

上記方法によって得られた超純水の分析結果を表2(イオン量、微粒子量、生菌数等を記載)に示す。

30

【0035】

【表2】

表2

項目	単位	水質
Na	ppb	<0.05
K	ppb	<0.05
Cu	ppb	<0.03
Zn	ppb	<0.05
Cr	ppb	<0.01
Mn	ppb	<0.01
Fe	ppb	<0.05
微粒子数	個/ml	20以下(0.2 μ m以上)
生菌数	cfu/ml	<1.0(培養法)

40

【図面の簡単な説明】

【0036】

【図1】本発明において使用する薄膜蒸発缶の代表的な態様を示す概略図

50

【図2】本発明の方法を実施するための代表的な態様を示す工程図

【符号の説明】

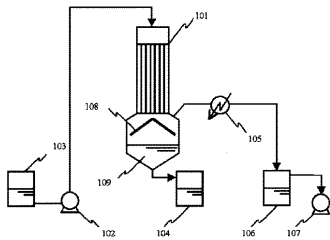
【0037】

- 101 薄膜蒸発器
- 102 給液ポンプ
- 103 TMAH含有廃水貯槽
- 105 凝縮器
- 106 貯槽
- 107 真空ポンプ
- 201 半導体製造工場
- 202 蒸発工程
- 301 超純水製造工程
- 206 ユースポイント

10

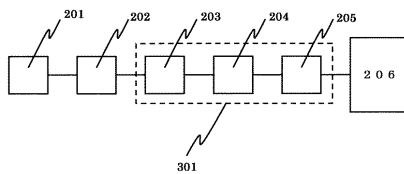
【図1】

図 1



【図2】

図 2



フロントページの続き

Fターム(参考) 4D034 AA26 BA03 CA17
4D076 AA22 BA12 CA19 EA02Z FA04 FA11 FA18 HA01 HA06 JA01
JA03