

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2010 年 10 月 7 日(07.10.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/113792 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 21/306 (2006.01) C02F 1/44 (2006.01)
B01D 61/02 (2006.01) H01L 31/04 (2006.01)
B01D 61/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/055357
- (22) 国際出願日: 2010 年 3 月 26 日(26.03.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-086345 2009 年 3 月 31 日(31.03.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 栗田工業株式会社 (KURITA WATER INDUSTRIES LTD.) [JP/JP]; 〒1608383 東京都新宿区西新宿三丁目 4 番 7 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小森英之 (KOMORI, Hideyuki) [JP/JP]; 〒1608383 東京都新宿区西新宿三丁目 4 番 7 号 栗田工業株式会社内 Tokyo (JP). 織田信博 (ORITA, Nobuhiro) [JP/JP]; 〒1608383 東京都新宿区西新宿三丁目 4 番 7 号 栗田工業株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 重野剛 (SHIGENO, Tsuyoshi); 〒1600022 東京都新宿区新宿二丁目 5 番 10 号日伸ビル 9 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

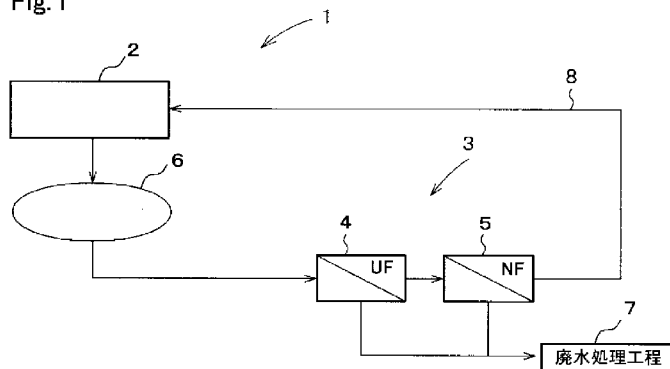
[続葉有]

(54) Title: APPARATUS AND METHOD FOR TREATING ETCHING SOLUTION

(54) 発明の名称: エッチング液の処理装置及び処理方法

[図1]

Fig.1



7 WASTEWATER TREATMENT STEP

(57) Abstract: Provided are an etching solution treatment apparatus and an etching solution treatment method by which replacement frequency of an etching solution can be reduced and impurities are prevented from being mixed in a treated etching solution. The etching solution treatment apparatus is provided for the purpose of recycling the etching solution which has been used for etching silicon, and is provided with a membrane separation means (3) which performs membrane treatment to the etching solution fed from an etching bath (2), and a circulating means (6) which circulates the transmembrane solution fed from the membrane separation means (3) to the etching bath. The membrane separation means (3) has a UF membrane module (4) and an NF membrane module (5). Alkaline materials and organic materials may be added to the transmembrane solution.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2010/113792 A1



エッチング液の交換頻度を減少させることができると共に、処理されたエッチング液中に不純物が混入することも防止されるエッチング液の処理装置及びエッチング液の処理方法。シリコンをエッチング処理したエッチング液を循環再利用するためのエッチング液の処理装置であって、エッチング槽２からのエッチング液を膜処理する膜分離手段３と、該膜分離手段３の膜透過液を該エッチング槽に循環させる循環手段６と、を備える。前記膜分離手段３は、ＵＦ膜モジュール４とＮＦ膜モジュール５とを有する。膜透過液にアルカリ及び有機物を添加してもよい。

明 細 書

発明の名称： エッチング液の処理装置及び処理方法

技術分野

[0001] 本発明は、エッチング液の処理装置及び処理方法に関するものであり、特に結晶系シリコン基板の表面をエッチングしてテクスチャ面を形成する場合などに好適なエッチング液の処理装置及び処理方法に関するものである。

背景技術

[0002] 太陽電池用の基板として用いられる結晶系シリコン基板には、入射光の光路長を長くして発電効率を向上させるために、表面に微細なピラミッド状の凹凸が設けられている。このようなシリコン基板は、例えば、濃度 $0.05 \sim 2 \text{ mol/L}$ の NaOH 又は KOH などのアルカリ性溶液と、 0.01 mol/L 以上の濃度のカプリル酸やラウリン酸を主成分とする界面活性剤との混合溶液をエッチング液とし、シリコン基板の表面をエッチング（テクスチャエッチング）することにより得ることができる（特許文献1）。このエッチング液は、シリコンの溶解速度を上げるために高アルカリ性（高 pH ）である必要があり、また、シリコン表面に凹凸をつけるために、前記カプリル酸やラウリン酸などの有機物を含有している。そのような有機物としては、4-プロピル安息香酸（特許文献2）などやイソプロピルアルコール（IPA）などを用いることもある（特許文献3）。

[0003] 上記エッチング液は、エッチングの回数を重ねるごとに pH が低下すると共に、エッチング液中の SiO_2 （ケイ酸）の濃度、及びシリコンにドーパされていたリン（P）、ホウ素（B）などのドーパント濃度が上昇する。また、カプリル酸などの有機添加物の濃度が減少する。これにより、エッチング速度が低下すると共に、微細な凹凸面を形成することが困難になる。従って一定期間ごとにエッチング液を交換する必要がある。

[0004] 特許文献3に記載されるエッチング液の処理装置では、エッチング液に溶解したリンやホウ素などのドーパントを、吸着、析出又は電氣的収集によっ

てエッチング液から分離するための収集槽を設け、エッチング液を再利用している。しかしながら、交換頻度を十分に減少させることはできず、また、収集槽において金属塩や多孔質物質などとエッチング液とを接触させているため、金属塩及び多孔質物質由来の不純物がエッチング液に混入するおそれもある。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2002-57139号公報

特許文献2：特開2007-258656号公報

特許文献3：特開2006-278409号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は上記従来の実状に鑑みてなされたものであって、エッチング液の交換頻度を減少させることができると共に、処理されたエッチング液中に不純物が混入することも防止されるエッチング液の処理装置及び処理方法を提供することを目的とする。

[0007] また、エッチング槽は80℃程度の水温であるため、水分が蒸発しやすく、供給した時のNaOH濃度よりも濃縮されていくため、濃度管理は非常に難しい。本発明は、エッチング槽の濃度管理を容易に行うことができるようにすることを別の目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 第1態様のエッチング液の処理装置は、シリコンをエッチング処理したエッチング液を循環再利用するためのエッチング液の処理装置であって、エッチング槽からのエッチング液を膜分離処理する膜分離手段と、該膜分離手段の膜透過液を該エッチング槽に循環させる循環手段と、を備えたことを特徴とするものである。

[0009] 第2態様のエッチング液の処理装置は、第1態様において、前記膜分離手

段は、2価以上の多価イオンを選択的に除去するナノ濾過膜を備えたものであることを特徴とするものである。

[0010] 第3態様のエッチング液の処理装置は、第1態様において、前記膜分離手段は、2価以上の多価イオン、1価のアルカリ金属イオン及び水酸化物イオンを除去するナノ濾過膜を備えたものであることを特徴とするものである。

[0011] 第4態様のエッチング液の処理装置は、第2又は3態様において、前記ナノ濾過膜はアルカリ液に耐性があり、70℃まで温度耐性があり、分画分子量が150～2000であることを特徴とするものである。

[0012] 第5態様のエッチング液の処理装置は、第2ないし4のいずれか1態様において、前記膜分離手段は、ナノ濾過膜の前段に限外濾過膜を備えたものであることを特徴とするものである。

[0013] 第6態様のエッチング液の処理装置は、第1ないし5のいずれか1態様において、前記膜分離手段の膜透過液中のアルカリ濃度及び有機物濃度を計測する濃度計測手段と、該計測手段により計測した膜透過液中のアルカリ濃度に応じて、膜透過液にアルカリを添加するアルカリ添加手段と、該計測手段により計測した膜透過液中の有機物濃度に応じて、膜透過液に有機物を添加する有機物添加手段と、を備えたことを特徴とするものである。

[0014] 第7態様のエッチング液の処理装置は、第6態様において、アルカリ濃度及び／又は有機物濃度に応じて膜透過液に希釈水を添加する希釈水添加手段を備えたことを特徴とするものである。

[0015] 第8態様のエッチング液の処理装置は、第6又は7態様において、エッチング槽からのエッチング液又は膜分離手段の膜透過液の電気伝導率又は電気伝導率とNaイオン濃度を測定し、この結果に基づいてアルカリ添加手段又は有機物添加手段が制御されることを特徴とするものである。

[0016] 第9態様のエッチング液の処理装置は、第6ないし8のいずれか1態様において、膜分離手段の透過前後の電気伝導率又は膜透過液のアルカリ濃度に基づいて膜交換信号を出力する信号出力手段を備えたことを特徴とするものである。

- [0017] 第10態様のエッチング液の処理装置は、第1ないし9のいずれか1態様において、前記エッチング液の処理装置は、前記膜分離手段に供給されるエッチング液の液温 (T_1) を調節するための液温調節手段、及び前記膜分離手段からの膜透過液の液温 (T_2) を調節するための液温調節手段の少なくとも一方の液温調節手段を備えたことを特徴とするものである。
- [0018] 第11態様のエッチング液の処理装置は、第10態様において、膜分離手段からエッチング槽に戻る液と、エッチング槽から膜分離手段に向って流出する液との熱交換を行う熱交換器を備えたことを特徴とするものである。
- [0019] 第12態様のエッチング液の処理方法は、第1ないし11のいずれか1態様に記載のエッチング液の処理装置を用いることを特徴とするものである。

発明の効果

- [0020] 本発明のエッチング液の処理装置及び処理方法は、シリコンから溶出したケイ素成分及び／又はドーパントを含むエッチング液を膜分離処理により除去してエッチング槽に循環させるようにしたものであり、エッチング液を従来に比べて長期間使用することができ、エッチング液の交換頻度を減少させることができる。
- [0021] 即ち、本発明によるとエッチング速度に影響を及ぼすケイ酸イオンやドーパントイオンなどを効率的に分離することができるため、エッチング液を長期間交換せずに使用することができる。さらに、従来と比較して長期間エッチング液を交換せずに済むため、高濃度廃アルカリ溶液を中和するために用いる酸の使用量を減少させることができる。
- [0022] 膜分離手段は、2価以上の多価イオンを選択的に除去するナノ濾過膜を備えてもよい。この場合、エッチング液のアルカリ性を維持したままエッチング液中の2価以上の多価イオン、例えば、ケイ酸イオン（例えば、 SiO_3^{2-} ）を選択的に分離することができるので、テクスチャ工程における製造時間の安定化及び高速度化を図ることができる。
- [0023] 膜分離手段は、2価以上の多価イオン、1価のアルカリ金属イオン及び水酸化物イオンを除去するナノ濾過膜を備えてもよい。この場合、前記膜分離

手段を透過しなかったエッチング液がアルカリ性となるため、ケイ酸がイオン化し、ナノ濾過膜のファウリングを防止することができる。

[0024] 即ち、中性条件下ではケイ酸イオンがゾル化するため、ナノ濾過膜のフラックス（透過流束）を低下させてしまうが、膜を透過しなかったエッチング液をアルカリ性に保つことにより、ケイ酸イオンのゾル化を防ぐことができ、ナノ濾過膜のファウリングを防止することができる。

[0025] 膜分離手段は、ナノ濾過膜と、その前段の限外濾過膜とを備えてもよい。前記エッチング液には、ドーパント、有機物及びケイ酸イオン等が反応した高分子量体が含まれている場合があり、このエッチング液をナノ濾過膜に直接通水させると膜表面に高分子量体が堆積し、透過流束を低下させるおそれがある。ナノ濾過膜モジュールの前段に限外濾過膜モジュールを設けて高分子量体を除去することにより、ナノ濾過膜のファウリングを防止することができる。

[0026] 膜分離手段の膜透過液中のアルカリ濃度及び有機物濃度に応じて、膜透過液にアルカリ及び有機物を添加してもよい。これにより、エッチング液中のアルカリ濃度及び有機物濃度を未使用のエッチング液と同レベルに保つことができる。

[0027] エッチング液のNF膜透過液の比重、屈折率及び導電率とNaOH濃度、シリカ濃度との関係は次の通りである。

[0028] i) NF膜透過液のNaOH濃度が上昇すると、比重及び屈折率は上昇し、導電率も上昇する。

[0029] ii) NF膜透過液のNaOH濃度が低下すると、比重及び屈折率は低下し、導電率も低下する。

[0030] iii) NF膜透過液のシリカ濃度が上昇すると、比重及び屈折率は上昇し、導電率は低下する。

[0031] iv) NF膜透過液のNaOH濃度が低下し、かつシリカ濃度が上昇すると、比重及び屈折率は上昇するか、又はii)の場合よりも低下率が小さいものとなる。導電率は低下する。

[0032] したがって、NF膜の透過液の導電率が低下しているにもかかわらず、比重（又は屈折率）が上昇しているか、または、導電率の低下率の割に比重（又は屈折率）の計測値の低下率が小さい場合には、NF膜からのシリカのリーク量の上昇が考えられるため、

a) 警報（NF膜の交換サイン）を出す、及び／又は、

b) 膜処理を行わずに全量を排液とし、同量を新液として補充する運転（後述の比較例2の運転）に切り替えて運転するのが好ましい。

[0033] 膜分離手段に供給されるエッチング液の液温（ T_1 ）、及び前記膜分離手段からの膜透過液の液温（ T_2 ）の少なくとも一方を調節してもよい。これにより、2価のケイ酸イオンの除去率を向上させることができる。

図面の簡単な説明

[0034] [図1]本発明の実施の形態に係るエッチング液の処理装置の構成を説明するためのフロー図である。

[図2]本発明の実施の形態に係るエッチング液の処理装置の構成を説明するためのフロー図である。

[図3]比較例を示すフロー図である。

[図4]実施の形態に係るエッチング液の処理装置の構成を説明するためのフロー図である。

[図5]実施の形態に係るエッチング液の処理装置の構成を説明するためのフロー図である。

[図6]本発明の実施の形態に係るエッチング液の処理装置の構成を説明するためのフロー図である。

[図7]実施の形態に係るエッチング液の処理装置の構成を説明するためのフロー図である。

[図8]比較例を示すフロー図である。

発明を実施するための形態

[0035] 以下に、本発明の実施の形態について図面を参照して詳細に説明する。

[0036] 第1図は本発明の実施形態に係るエッチング液の処理装置1を備えたエッ

チング装置のフロー図である。第1図において、エッチング槽2内のエッチング液は、80～90℃程度に加温されている。このエッチング槽2内のエッチング液が循環手段6、膜分離手段3及び返送配管8を介して循環される。

[0037] エッチング液としては、NaOHを0.05～2mol/L、特に1～1.5mol/L程度含有すると共に、0.01mol/L以上、例えば、0.1～0.2mol/Lの有機添加剤を含有する。有機添加剤としては、カプリル酸、ラウリン酸、4-プロピル安息香酸などの界面活性剤のほか、イソプロピルアルコールなどが例示される。

[0038] このエッチング槽2内のエッチング液中に半導体ウェハ等の結晶性シリコンウェハがケーシングにセットされて浸漬されており、複数枚のシリコンウェハが同時にテクスチャされる。このテクスチャ処理によりシリコンウェハからケイ素及びドーパントが溶出する。

[0039] エッチング槽2内のエッチング液は、循環手段6に設けられたポンプにより、膜分離手段3に通水される。膜分離手段3は、ケイ素化合物及びドーパントイオン等と、エッチング液とを分離するものであり、この実施の形態では、限外濾過膜（以下、UF膜と称す場合がある。）モジュール4及びナノ濾過膜（以下NF膜と称す場合がある。）モジュール5を備える。UF膜モジュール4及びNF膜モジュール5を透過した膜透過液は、返送配管8を介してエッチング槽2に返送され、UF膜、NF膜を透過しないエッチング液の分離液（濃縮液）については、それぞれ廃水処理工程7に送られて処理される。

[0040] UF膜モジュール4のUF膜はNF膜よりも膜孔径が大きいものであり、液中の微粒子のほか、ケイ素成分などが重合した重合体及びその他ドーパントなどのポリイオンコンプレックスがUF膜によって除去され、これにより、NF膜への通水負荷を下げることができる。ただし、本発明では、UF膜モジュールは省略されてもよい。

[0041] UF膜モジュール4のUF膜としては、細孔径が2～100nm、分画分

子量が1000～30万程度のものが好ましい。また、UF膜の素材としては、酢酸セルロース、ポリアクリロニトリル、ポリスルホン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエーテルスルホン、ポリフッ化ビニリデンなどが好適である。

[0042] NF膜は、周知の通り、UF膜とRO膜の間の細孔径を有し、かつ、膜素材表面に電荷を持つ膜である。NF膜としては、少なくとも2価以上の多価イオンを除去することできるものが用いられ、2価以上の多価イオンを選択的に除去するものであってもよく、2価以上の多価イオン、1価のアルカリ金属イオン及び水酸化物イオンを除去するものであってもよい。

[0043] NF膜は、2価以上の多価イオン、1価のアルカリ金属イオン及び水酸化物イオンを除去するものであってもよい。また、NF膜は、分画分子量として150～2000特に200～1000程度のものが好ましい。対象とする有機物を透過させたい場合は、当該有機物よりも大きな分画分子量のNF膜を用いてもかまわない。

[0044] 2価以上の多価イオンを選択的に除去するNF膜を用いた場合は、エッチング液からリン酸などの多価イオンが除去される。この場合、NF膜透過液はpH13～14程度のアルカリ性となり、1価のケイ酸イオン（例えば、 HSiO_3^- ）を含有したものとなる。なお、ケイ素は、pH13以上の高アルカリ条件下でその一部が2価イオン（例えば、 SiO_3^{2-} ）となっている。従って、エッチング液をpH13以上とすることにより、 SiO_3^{2-} や、2価の縮合ケイ酸イオンがエッチング液から除去される。

[0045] NF膜として、1価のアルカリ金属イオン、例えば、ナトリウムイオン、カリウムイオン、及び水酸化物イオンを除去するものを用いた場合、分離液がアルカリ性となり、ケイ酸がイオン化するため、NF膜のファウリングを抑えることができる。1価のアルカリ金属イオン及び水酸化物イオンは20～50%、好ましくは30～40%除去するものであれば、NF膜のファウリングを防止しつつ、エッチング液のアルカリ性を維持することができる。

[0046] 第2図のエッチング処理装置1Aにあっては、第1図のエッチング液処理

装置 1 において、返送配管 8 に、膜分離手段 3 からの膜透過液中の Na 等のアルカリ濃度測定手段 9 及び界面活性剤、IPA 等の有機物濃度を計測する TOC 濃度計測手段 10 と、前記計測手段 9 により計測した膜透過液中のアルカリ濃度に応じて膜透過液にアルカリを添加するアルカリ添加手段 11 と、計測手段 10 により計測した膜透過液中の有機物濃度に応じて膜透過液に有機物を添加する有機物添加手段 12 とを設けたものである。なお、各計測手段 9, 10 の検出信号がそれぞれ制御器 13, 14 に入力され、該制御器 13, 14 によって添加手段 11, 12 が制御される。

[0047] アルカリの濃度計測手段としては、屈折率、粘度計、pH 計、中和滴定、超音波などが挙げられ、有機添加剤の濃度計測手段としては、TOC 計、IR（赤外線）、ラマン分光、紫外吸光、可視吸光などが挙げられる。

[0048] 添加手段 11, 12 によりエッチング液に加えられるアルカリ及び有機添加剤は、エッチング槽 2 内のエッチング液中のアルカリ及び有機添加剤と同一のものである。

[0049] 第 4 図のエッチング液の処理装置 1B では、NF 膜モジュール 5 からエッチング槽 2 に戻る液を NaOH 濃度調整槽 20 に受け入れ、NaOH 濃度センサ 21 によって NaOH 濃度を検出する。この NaOH 濃度を NaOH 添加装置 22 に与え、調整槽 20 内の NaOH 濃度がエッチング槽 2 内の NaOH 濃度と同等となるように NaOH 溶液（例えば 25% 濃度の NaOH 溶液）を添加する。調整槽 20 内の液は、ポンプ 23 によってエッチング槽 2 に返送される。

[0050] エッチング槽 2 内の液は、中継槽 18 を経て UF 膜モジュール 4 へ送られる。その他の構成は第 1 図と同様であり、同一符号は同一部分を示している。

[0051] なお、第 1 図、第 2 図及び第 4 図のエッチング装置において、膜分離手段から濃縮液を廃水処理工程 7 に排出する。そのため、運転を行っている間、エッチング槽 2 内の液位を一定に保つように、エッチング装置 2 に新鮮なエッチング液を補充する。この新鮮なエッチング液は、エッチングを開始する

前の未使用のエッチング液と同一のものである。

- [0052] 廃水処理工程 7 における処理方法としては、中和、凝集沈殿、晶析、ドライヤー乾燥などが挙げられる。なお、膜モジュール 4, 5 からの濃縮液は、強いアルカリ性となっているので、中和を行うことが必要となる。本発明のエッチング液の処理装置によれば、高濃度のアルカリ液に含まれるケイ素成分などを膜処理により分離し、膜透過液をエッチング槽に戻すようにしている。従って、エッチング液が汚れてきたときにエッチング装置内のエッチング液の全量を廃水処理工程に送る従来例（後述の比較例 1, 2）に比べて廃水量が減少するので、廃水処理工程における中和に必要な酸の量を低減させるなど、廃水処理工程 7 の負荷を減らすことができる。
- [0053] 第 5 図のエッチング処理装置 1 C は、第 2 図のエッチング液処理装置 1 A において、エッチング槽 2 内の液を中継槽 1 8 を経て U F 膜モジュール 4 へ送るように構成している。また、エッチング処理装置 1 C は、返送配管 8 に、膜分離手段 3 からの膜透過液中の N a 等のアルカリ濃度測定手段として電気伝導率を測定する電気伝導率センサ 3 3 をさらに設けている。このセンサ 3 3 の検出信号は制御器 1 3 に入力されている。制御器 1 3 は、センサ 3 3 の検出値及びアルカリ濃度測定手段 9 の測定値に基づいてアルカリ添加手段 1 1 を制御する。
- [0054] 第 5 図では、エッチング槽 2 と中継槽 1 8 にもそれぞれ電気伝導率センサ 3 0, 3 1 を設けている。第 5 図では、エッチング槽 2 に返送される液に対し希釈水を添加する希釈水添加装置 3 4 が設けられている。第 5 図では、U F 膜モジュール 4 及び N F 膜モジュール 5 の濃縮液の一部を中継槽 1 8 に戻すライン 3 2 が設けられている。第 5 図のその他の構成は第 2 図と同様であり、同一符号は同一部分を示している。
- [0055] 第 5 図において電気伝導率を測定する理由は、次の通りである。即ち、アルカリ溶液中でシリコンが溶けてケイ酸イオンが増加していくと OH^- が消費されるため、pH が下がる。 OH^- の有する無限希釈時のモル導電率は他のアニオンよりも 3 ~ 4 倍高いため、 OH^- の消費に伴い電気伝導率が下がってい

く。従って、電気伝導率はアルカリ溶液中のケイ酸成分を表す指標の一つとなりえる。

[0056] あらかじめ、アルカリ溶液中のNaイオン濃度が分かっている場合は電気伝導率のみからケイ酸イオンの有無や濃度を演算することが可能であるが、Naイオンを別手段で検出することができると、その精度を増すことができる。

[0057] 電気伝導率を測定する個所は特に指定はしないが、エッチング槽、中継槽、又は透過液が好ましい。エッチング槽ではケイ酸イオン濃度の増加に伴い、OH⁻濃度が下がるため導電率が低下していく。したがって、アルカリ新液を供給しながらエッチング液をオーバーフローして、電気伝導率を一定に管理することが好ましい。オーバーフローした廃エッチング液は中継槽18に流入させた後、膜分離手段3で処理することでアルカリ精製液を得ることができる。

[0058] 次に説明する第6図の通り、演算装置（制御器37）によりこれら少なくとも一つ以上の検出結果からアルカリ濃度およびケイ酸濃度を演算して求め、膜モジュール4、5の運転圧力や運転ON/OFFの管理を行うようにしてもよい。

[0059] 第5図では膜分離手段3からエッチング槽2への戻りライン8にセンサを設けると共に、IPA溶液、NaOH溶液及び希釈水を該ライン8に添加しているが、第6図のエッチング液処理装置1Dでは、ライン8の途中にエッチング液調整槽35を設け、この調整槽35にTOC濃度計測手段10、電気伝導率計33、屈折率計36等のセンサを設け、この調整槽35にIPA溶液、NaOH溶液及び希釈水を添加する。電気伝導率計33及び屈折率計36の検出信号は制御器37に入力され、この制御器37によってアルカリ添加手段11及び希釈水添加装置34が制御される。屈折率計36の測定値が閾値を超えた場合には、警報発生器38からNF膜交換警報を発生させると共に、中継槽18からのエッチング液の全量を膜分離手段3を経ることなく廃水処理工程7に送り、かつ希釈水添加装置34からの希釈水とアルカリ

添加手段 11 からの NaOH 溶液を、調整槽 35 を介してエッチング槽 2 に供給する。これにより、NF 膜の劣化による SiO₂ のリークが生じたときでも、継続してエッチング処理を行うことができる。

[0060] 本発明のエッチング液処理装置は、膜分離手段 3 に供給されるエッチング液の液温 (T₁) を調節するための液温調節手段、及び膜分離手段 3 からの膜透過液の液温 (T₂) を調節するための液温調節手段の少なくとも一方の液温調節手段を備えてもよく、特に、膜分離手段 3 に供給されるエッチング液の液温 (T₁) を調節するための液温調節手段と膜分離手段 3 からの膜透過液の液温 (T₂) を調節するための液温調節手段とを備え、膜分離手段 3 の前後の液温調節手段で熱交換を行うようにしてもよい。このような液温調節手段によって液温 (T₁) を調節した場合、2 価のケイ酸イオンの除去率が向上する。この理由を次に説明する。

[0061] 2 価のケイ酸イオンの除去率は、水の解離平衡定数の温度依存性に起因しており、熱力学的に導出される式 (1) により説明することができる。

[0062] [数1]

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_r H^\theta}{RT^2} \quad (1)$$

[0063] (1) 式において、K は水のイオン積、T は絶対温度、R は気体定数、 $\Delta_r H^\theta$ は標準反応エンタルピーである。左辺の添字 p は定圧下での平衡であることを示す。

[0064] 上記の式 (1) から明らかな通り、温度上昇によって水のイオン積 K が小さくなるため、溶液の pH が下がり、解離が起こりにくくなる。つまり、除去すべき 2 価のケイ酸イオンの存在量が小さくなる。従って、2 価のケイ酸イオンの除去効率を上げるためには、低温での処理が好ましい。なお、液温が低すぎると NF 膜の透過水量が低下するため、2 価のケイ酸イオンと透過水量はトレードオフの関係となっている。従って、エッチング液の組成など

に応じて液温設定及びNF膜本数を考慮することが好ましい。

[0065] 具体的には、前記膜分離手段3に供給されるエッチング液の液温 (T_1) は、 $10 \sim 70^\circ\text{C}$ 、特に $30 \sim 50^\circ\text{C}$ 程度が好ましい。液温 (T_1) が 70°C よりも高い液を通水すると、2価のケイ酸イオンの除去率が低下すると共に、膜モジュールに不具合が生じるおそれがある。 10°C よりも低い温度の液を通水すると、操作圧力にもよるが、膜が圧密化を起こして膜の透過水量が低下するおそれがある。

[0066] 第7図のエッチング液処理装置1Eは、エッチング槽2からの液を中継槽43を介して膜分離手段3のNF膜モジュール45に通水し、透過液をライン46、熱交換器41を介してエッチング槽2に戻している。また、NF膜モジュール45の濃縮液をライン47から熱交換器42を介して中継槽43に戻している。熱交換器42は、中継槽43に導入されるエッチング液の液温 (T_1) を調節するための液温調節手段であり、熱交換器41は膜分離手段3からの膜透過液の液温 (T_2) を調節するための液温調節手段である。熱交換器41、42の一方のみを設けてもよいが、少なくとも熱交換器41を設けるのが好ましい。熱交換器41によって、エッチング槽2からの 80°C 程度の液と膜分離手段3の透過液との間で熱交換を行うのが好ましい。このような熱交換器41によって液温 (T_1) を調節した場合、膜透過流束を最適に調整することが可能である。

[0067] 熱交換器42は、中継槽43内の水温を保つためのものであり、NF膜モジュールの濃縮液（例えば 50°C 以下）とエッチング槽2からの高温の溶液との間で熱交換する。

[0068] 分画分子量が比較的小さなNF膜の場合は、温度が高い場合であっても、シリカ除去率が高くなるので膜の耐性温度まで温度を上げて透過流速を最大に設定できる。分画分子量が大きなNF膜の場合、液の温度が高くなるにつれてシリカ除去率が低下するため、より低温で運転することが好ましい。分画分子量が大きなNF膜の場合は透過流束も比較的大きくなるので、低温での運転での影響は少ない。

[0069] なお、図示の実施の形態では、NF膜モジュール5が1段だけ設置されているが、NF膜モジュールを直列に2段以上設置してもよい。このようにすれば、エッチング液からのケイ酸の除去率を高くすることができる。例えば、ケイ酸除去率が50%のNF膜を1段だけ設置した場合には、ケイ酸除去率は50%であるが、同じNF膜モジュールを直列に2段に設置した場合には、合計で75%のケイ酸を除去することが可能となる。

実施例

[0070] 以下に実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

[0071] [比較例1]

第3図のようにエッチング槽2内のエッチング液を循環手段6及び配管8によって単に循環させるようにしたエッチング装置を用い、シリコンウェハのエッチング処理を行った。

[0072] エッチング槽2の容量は8m³であり、この中に未使用のエッチング液として

NaOH : 54600mg/L

IPA : 11700mg/L

の濃度のNaOH及びIPA水溶液を入れた。エッチング液の液温を85℃とし、シリコンウェハを約30分浸漬させ、次々とエッチング処理を行った。なお、エッチング槽2には、槽内の液位が一定となるように新鮮なエッチング液を適宜補充した。エッチングを継続することにより、シリコンウェハからケイ素及びドーパントが溶出し、エッチング液中のそれらの濃度が徐々に上昇した。

[0073] シリコンウェハを約500枚処理したところ、エッチング液が表1の組成のものになったので、エッチング槽2及び返送配管8を含めて系内全体のエッチング液の全量を新鮮なエッチング液に交換し、再度、エッチング処理を行った。

[0074]

[表1]

表1:汚染されたエッチング液の組成

SiO ₂	22600mg/L
Na ⁺	31400mg/L
PO ₄ ³⁻	21mg/L
TOC	11710mg/L

[0075] この比較例1では、エッチング液の全量交換を1日に2回（12時間に1回）の頻度で行う必要があり、1日当りの廃液量は15m³に達した。

[0076] [実施例1]

エッチング液の処理装置として第1図の装置を用いた。なお、エッチング槽2の容量は比較例1と同一であり、UF膜モジュール4、NF膜モジュール5の仕様及び運転条件は以下の通りである。

[0077] UF膜モジュール4：日東電工社製「NTU-3306-K6R」

NF膜モジュール5：独NADIR社製「NP030」

UF膜モジュール4への導入水量：58L/min

UF膜モジュール4への導入液（NF膜モジュール5の透過液と熱交換後にチラー（図示せず）を通した液）の液温（T₁）：20℃

エッチング槽2への返送液（循環手段6からの液と熱交換後に加熱器（図示せず）を通した液）の液温（T₂）：80℃

[0078] エッチング槽2内のエッチング液としては、上記比較例1において12時間運転を行った後の汚れたものとした。

[0079] 即ち、比較例1であれば、表1のように汚れたエッチング液の全量を廃棄していたが、この実施例では、この汚れたエッチング液を膜透過処理しながら運転を続行した。

[0080] なお、UF膜モジュール4及びNF膜モジュール5の水の回収率はいずれ

も 90%とした。エッチング槽 2 に対しては、エッチング槽 2 内の水位が一定となるように新鮮なエッチング液を適宜補充した。

[0081] この実施例 1 の運転を開始してから 12 時間経過したときの NF 膜 5 の透過液の組成を表 2 に示す。なお、参考のために、表 2 には、表 1 の廃液組成を原水組成として併せて示す。

[0082] [実施例 2]

エッチング液処理装置として第 2 図に示すようにアルカリ（この実施例では NaOH）添加手段及び有機添加剤（この実施例では IPA）添加手段を備えたものを用いた。他は、実施例 1 と同一条件でエッチングを行った。

[0083] アルカリ濃度計測手段 9 としては、pH 計を用い、添加後の Na^+ 濃度が 31400 mg/L となるように NaOH 水溶液（濃度 24%）を薬注ポンプによって添加した。

[0084] IPA 濃度計測手段 10 としては、TOC 計を用い、添加後の IPA 濃度が 11700 mg/L となるように IPA 水溶液（濃度 20%）を薬注ポンプによって返送配管 8 に添加した。

[0085] NaOH 及び IPA の薬注ポイントよりも下流側の返送配管 8 におけるエッチング液組成（運転開始後 12 時間経過時）を表 2 に示す。

[0086] [表 2]

	原水	実施例 1 (除去率%)	実施例 2
SiO_2 (mg/L)	22600	9500 (58%)	6500
Na^+ (mg/L)	31400	21200 (32%)	31400
PO_4^{3-} (mg/L)	21	9 (57%)	9
TOC (mg/L)	11710	10260 (12%)	11700

[0087] [考察]

表 1 の通り、実施例 1, 2 では、膜透過液中の SiO_2 及び PO_4^{3-} 濃度が原水と比べて低下しているので、エッチング液の全量交換を行うことなく、エッチング処理を継続することができた。

[0088] 実施例 1, 2 では、各膜モジュール 4, 5 から廃エッチング処理工程に送られる濃縮液量は、1 日あたり合計で 8 m^3 であり、比較例 1 に比べて廃液量が著しく少なくなることが認められた。

[0089] 各実施例に対する詳細な考察は次の通りである。

[0090] 実施例 1 では、 Na^+ に比べて、不純物である SiO_2 や PO_4^{3-} の除去率が高いことがわかる。また、UF 膜モジュールと NF 膜モジュールとを組み合わせることで、 SiO_2 を分離して Na^+ をエッチング槽に戻すフローを組むことができることがわかる。また、シリコン表面の凹凸を形成する際に重要な有機添加剤の濃度を示す TOC の値は、膜分離前後でほとんど変化がないため、再利用が可能であることがわかる。

[0091] さらに、実施例 2 の結果より、濃度調整手段を設けることにより SiO_2 及び PO_4^{3-} を分離すると共に、 Na^+ 、有機物の濃度を維持することができるため、エッチング性能をさらに安定化させることができることがわかる。

[0092] 原水では、 SiO_2 の濃度が高いため、膜分離を行わずに使用を継続するとシリコンウェハのエッチング速度が遅くなり、望んだテクスチャ形状を得にくくなるため、 SiO_2 の濃度が約 $20000 \sim 25000 \text{ mg/L}$ に達する前に排出し、エッチング液の交換が必要となる。

[0093] これに対し、上記実施例 1, 2 のように UF 膜、NF 膜モジュールを組み合わせた場合、 SiO_2 や PO_4^{3-} を分離し、 Na^+ の大部分をエッチング槽 2 へ返送することができるため、 NaOH の使用量を半分に削減することができる。これにより、エッチング液の使用期間を 2 倍以上にすることができ、且つ廃水処理工程に排出される NaOH の量を半減することができるため、中和用の酸の使用量も削減することができる。

[0094] [比較例 2]

第 8 図のエッチング装置を用い、シリコンウェハのエッチング処理を行っ

た。エッチング槽2の容量は200Lであり、この中に未使用のエッチング液として

NaOH : 40000mg/L

IPA : 12500mg/L

の濃度のNaOH及びIPA水溶液を入れた。エッチング液の液温を85℃とし、シリコンウェハを約30分浸漬させ、次々とエッチング処理を行った。なお、エッチング槽2には、エッチング槽2のSiO₂が20000mg/L程度になるように30L/hの添加量にて新鮮なエッチング液を添加手段50から添加し続けた。エッチングを継続することにより、ケイ素及びドーパントが溶出し、エッチング液中のそれらの濃度が徐々に上昇した。

[0095] シリコンウェハを約500枚処理したところ、エッチング液が表3の組成のものになったので、系内全体のエッチング液の全量を新鮮なエッチング液に交換し、再度、エッチング処理を行った。

[0096] [表3]

SiO ₂	22,000mg/L
NaOH	39,500mg/L
PO ₄ ³⁻	22mg/L
IPA	11,500mg/L

[0097] この比較例2ではエッチング液の全量交換を1日に2回（12時間に1回）の頻度で行う必要があり、1日当たりの廃液量は400Lに達した。これはエッチング槽1槽あたりの廃液量であり、量産工場ではエッチング槽の数が増えるため、廃液量もさらに増えていく。

[0098] [比較例3]

上記の比較例2ではSiO₂濃度の増加に伴ってエッチング速度が低下している。比較例3では、エッチング速度を一定に保つためにSiO₂濃度が10000mg/L程度となるように常に新液のNaOH溶液（濃度40000

mg/L)を60L/hにて添加し続けた。

[0099] この結果、比較例1に比べてエッチング速度は安定するものの、1日当りの廃液量は比較例2の約2倍量の820Lとなり、廃液処理コストも倍増することになった。

[0100] [実施例4]

エッチング液の処理装置として第4図の装置を用いた。エッチング槽2の容量は比較例2と同一であり、UF膜モジュール4、NF膜モジュール5の仕様及び運転条件は以下の通りである。この実施例4は膜分離手段3からの濃縮液を中継槽18に返送せずに、一過式処理した時の処理結果となる。

[0101] UF膜モジュール4：日東電工社製「NTU-3306-K6R」

NF膜モジュール5：分画分子量300の8インチNF膜2本直列

UF膜モジュール4への導入水量：10L/min

なお、UF膜モジュール4への導入液は、NF膜モジュール5の透過液と熱交換後にチラー（図示せず）を通した液であり、その液温は50℃である。

[0102] また、エッチング槽2への返送液は、中継槽18からの液と熱交換後に加熱器（図示せず）を通した液であり、その液温は80℃である。

[0103] 中継槽18の液温は50℃である。

[0104] エッチング槽2内のエッチング液を、上記比較例2において12時間運転を行った後の状態とし、この状態から処理を開始した。

[0105] 即ち、比較例2であれば、表3のように汚れたエッチング液の全量を廃棄していたが、この実施例4では、この汚れたエッチング液を膜透過処理しながら運転を続行した。

[0106] なお、UF膜モジュール4の水回収率は90%、NF膜モジュール5の水回収率は50%とし、あわせて45%とした。エッチング槽2に対しては、エッチング槽2内の水位が一定となるように新鮮なエッチング液を適宜補充した。

[0107] この実施例4の運転を開始してから12時間経過したときのNF膜5の透

過液の組成を表 4 に示す。なお、参考のために表 4 には、表 3 の比較例 2 の廃液組成を原水組成として併せて示す。表 4 の通り、 SiO_2 の除去率は 90 % であるのに対して NaOH の回収率は 60 % となり、 NaOH が選択的に回収できた。

[0108] [表 4]

表 4：各工程の液組成

	廃エッチング液原水 (比較例 2)	実施例 4：透過液の組成 () 内は除去率	実施例 5：エッチング槽の液濃度
$\text{SiO}_2(\text{mg/L})$	22,000	1,900 (90%)	9,500
$\text{NaOH}(\text{mg/L})$	39,500	23,700 (40%)	40,000
$\text{PO}_4^{3-}(\text{mg/L})$	22	9 (60%)	12
$\text{IPA}(\text{mg/L})$	11,500	10,500 (9%)	12,000
水回収率		45%	72%
薬液交換頻度	12 時間に 1 回	48 時間に 1 回以下	120 時間に 1 回以下
廃液量 (比較例 2 を 1 と して)	1	0.55	0.2

[0109] [実施例 5]

第 6 図の装置によってエッチング液の処理を行った。この実施例 5 では、NF 膜モジュール 5 の濃縮液を中継槽 18 に戻して循環することにより、水回収率を 72 % (UF 膜モジュールの水回収率は 90 %、NF 膜モジュールの水回収率は 80 %) まで高めた。NF 膜モジュール 5 の濃縮水の中継槽に循環させているため、より高い NaOH 濃度の透過液を得ることができる。UF 膜モジュール 4 のブラインは廃水処理工程 7 へ送った。表 4 に、この実施例 5 におけるエッチング槽の液組成を示した。

[0110] エッチング液処理装置として第 5 図に示すように、エッチング液調整タンクに NaOH 添加手段及び有機添加剤としての IPA 添加手段を備えたものを用いた。

[0111] アルカリ濃度計測手段としては、屈折率計 36 と、電気伝導率計 (電磁濃

度計（東亜DKK製））33の検出値に基づいて、槽35内のNaOH濃度が40,000mg/LとなるようにNaOH水溶液（濃度25重量%）を薬注ポンプよりなる添加手段11によって添加した。

[0112] また、エッチング槽2のSiO₂濃度が10,000mg/L程度となるように、希釈水添加装置34から、エッチング液調整槽35へ希釈水を一定量注入し、エッチング槽2内の液の一部をオーバーフロー（図示せず。エッチング槽2から直接廃水処理工程に流れる。）させた。この際、添加する希釈水と混合した際に40000mg/Lになる量だけ、NaOH水溶液（濃度25%）の薬注ポンプによる添加量を増加させた。NF膜モジュール5の透過液はSiO₂濃度が90%以上除去されているため、エッチング液調整槽35で不足分のNaOH及びIPAを添加して調整した。

[0113] エッチング液調整槽35内のSiO₂濃度は、NF膜によるSiO₂の除去により低濃度に保たれるが、屈折率計36の測定値が閾値を超えた場合には、制御器17からの信号に基づいて警報発生器38を作動させ、NF膜の交換サインを発するとともに、中継槽18からのエッチング液をUF膜モジュール4にて処理せず全量廃水処理工程に送るライン（図示せず）に代えると共に、制御器17からの信号により希釈水と25%NaOHを定量注入する運転に切り替えられた。このようにすることにより、NF膜の劣化によるSiO₂のリークが生じた際でも継続してエッチング処理を行うことができる。

[0114] TOC濃度計測手段10の検出信号に基づいて、IPA濃度が12000mg/LとなるようにIPA水溶液（濃度20%）を薬注ポンプよりなる添加手段12によってエッチング液調整槽35に添加した。

[0115] エッチング液調整槽35よりも上流側の返送ライン8にてサンプリングしたエッチング液の組成（運転開始後12時間経過時）を表5に示す。

[0116]

[表5]

表 5 : 実施例 5 の液組成

	中継槽 1 8 の液組成	NF 膜モジュール 透過液の組成 () 内は除去率	エッチング槽 2 の液濃度
SiO ₂ (mg/L)	3 4, 0 0 0	2, 9 0 0 (9 2 %)	9, 5 0 0
NaOH(mg/L)	5 6, 0 0 0	3 3, 7 0 0 (4 0 %)	4 0, 0 0 0
PO ₄ ³⁻ (mg/L)	3 0	9 (6 0 %)	1 2
IPA(mg/L)	1 2, 5 0 0	1 0, 5 0 0 (9 %)	1 2, 0 0 0

[0117] 本発明を特定の態様を用いて詳細に説明したが、本発明の意図と範囲を離れることなく様々な変更が可能であることは当業者に明らかである。

なお、本出願は、2009年3月31日付で出願された日本特許出願（特願2009-086345）に基づいており、その全体が引用により援用される。

請求の範囲

- [請求項1] シリコンをエッチング処理したエッチング液を循環再利用するためのエッチング液の処理装置であって、
エッチング槽からのエッチング液を膜分離処理する膜分離手段と、
該膜分離手段の膜透過液を該エッチング槽に循環させる循環手段と、
を備えたことを特徴とするエッチング液の処理装置。
- [請求項2] 請求項1において、前記膜分離手段は、2価以上の多価イオンを選択的に除去するナノ濾過膜を備えたものであることを特徴とするエッチング液の処理装置。
- [請求項3] 請求項1において、前記膜分離手段は、2価以上の多価イオン、1価のアルカリ金属イオン及び水酸化物イオンを除去するナノ濾過膜を備えたものであることを特徴とするエッチング液の処理装置。
- [請求項4] 請求項2又は3において、前記ナノ濾過膜はアルカリ液に耐性があり、70℃まで温度耐性があり、分画分子量が150～2000であることを特徴とするエッチング液の処理装置。
- [請求項5] 請求項2ないし4のいずれか1項において、前記膜分離手段は、ナノ濾過膜の前段に限外濾過膜を備えたものであることを特徴とするエッチング液の処理装置。
- [請求項6] 請求項1ないし5のいずれか1項において、前記膜分離手段の膜透過液中のアルカリ濃度及び有機物濃度を計測する濃度計測手段と、
該計測手段により計測した膜透過液中のアルカリ濃度に応じて、膜透過液にアルカリを添加するアルカリ添加手段と、
該計測手段により計測した膜透過液中の有機物濃度に応じて、膜透過液に有機物を添加する有機物添加手段と、
を備えたことを特徴とするエッチング液の処理装置。
- [請求項7] 請求項6において、アルカリ濃度及び／又は有機物濃度に応じて膜透過液に希釈水を添加する希釈水添加手段を備えたことを特徴とする

エッチング液の処理装置。

[請求項8] 請求項6又は7において、エッチング槽からのエッチング液又は膜分離手段の膜透過液の電気伝導率又は電気伝導率とNaイオン濃度を測定し、この結果に基づいてアルカリ添加手段又は有機物添加手段が制御されることを特徴とするエッチング液の処理装置。

[請求項9] 請求項6ないし8のいずれか1項において、膜分離手段の透過前後の電気伝導率又は膜透過液のアルカリ濃度に基づいて膜交換信号を出力する信号出力手段を備えたことを特徴とするエッチング液の処理装置。

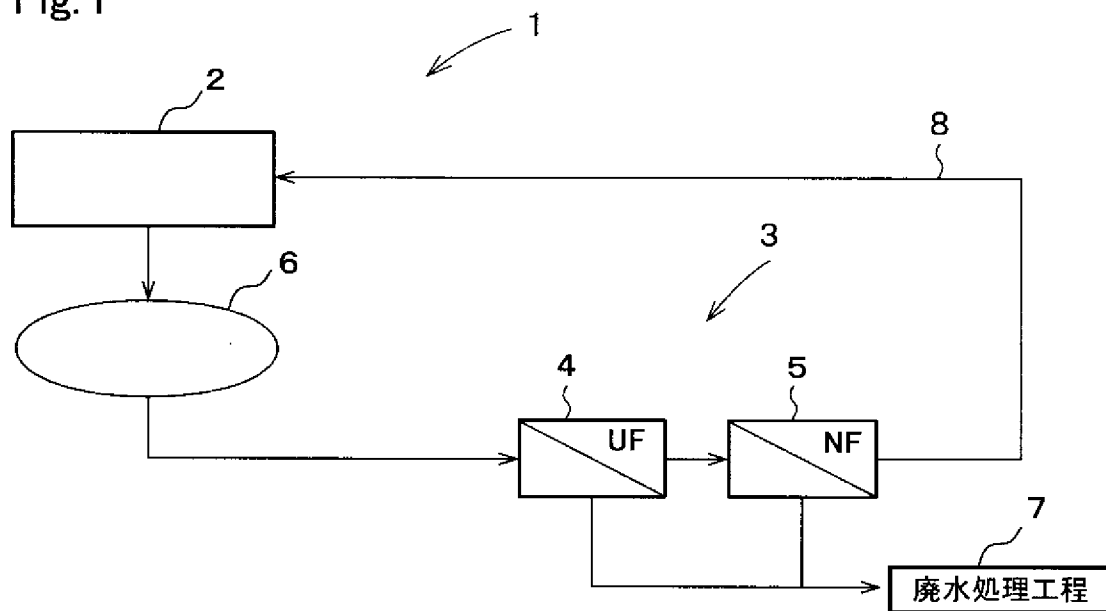
[請求項10] 請求項1ないし9のいずれか1項において、前記エッチング液の処理装置は、前記膜分離手段に供給されるエッチング液の液温 (T_1) を調節するための液温調節手段、及び前記膜分離手段からの膜透過液の液温 (T_2) を調節するための液温調節手段の少なくとも一方の液温調節手段を備えたことを特徴とするエッチング液の処理装置。

[請求項11] 請求項10において、膜分離手段からエッチング槽に戻る液と、エッチング槽から膜分離手段に向って流出する液との熱交換を行う熱交換器を備えたことを特徴とするエッチング液の処理装置。

[請求項12] 請求項1ないし11のいずれか1項に記載のエッチング液の処理装置を用いることを特徴とするエッチング液の処理方法。

[図1]

Fig.1



[図2]

Fig.2

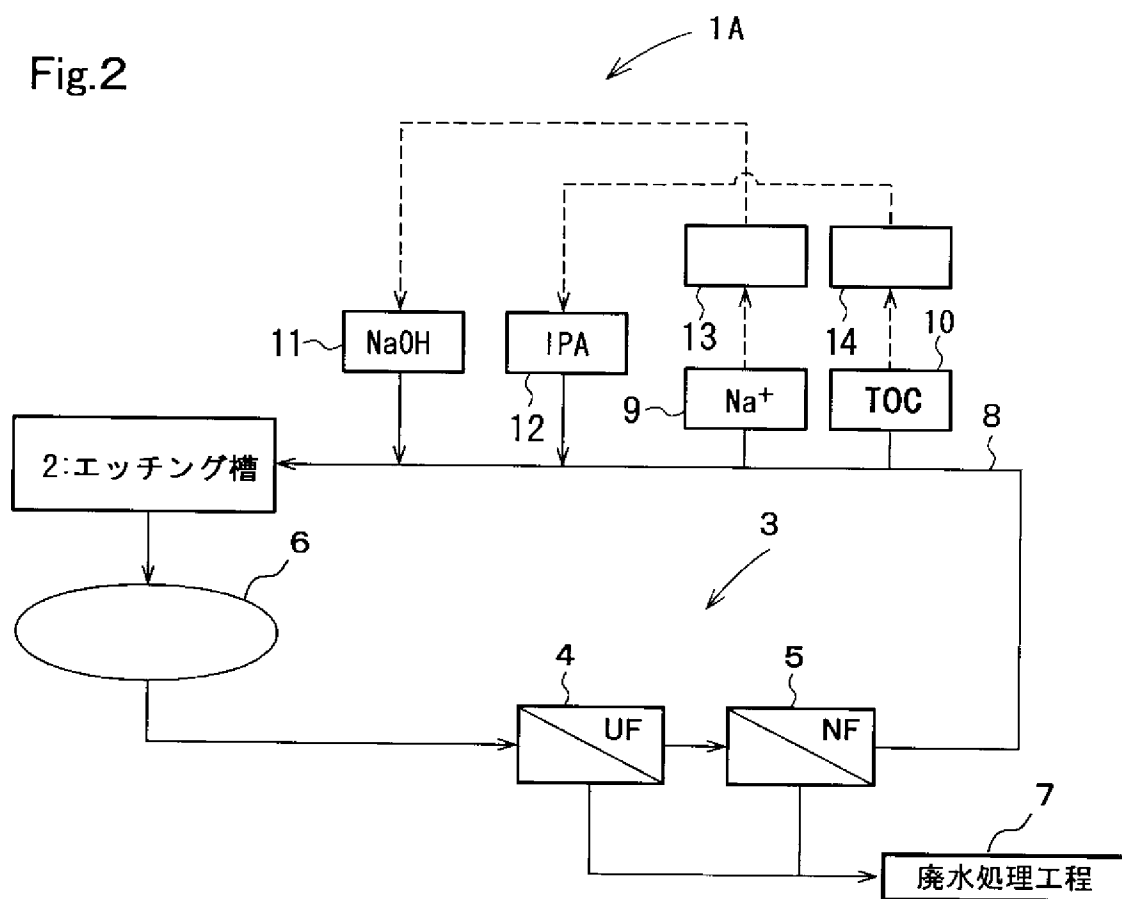


Fig.3

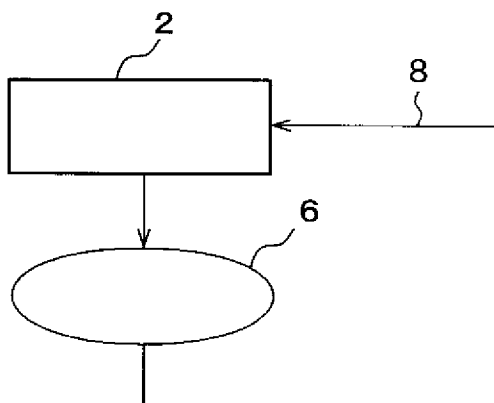
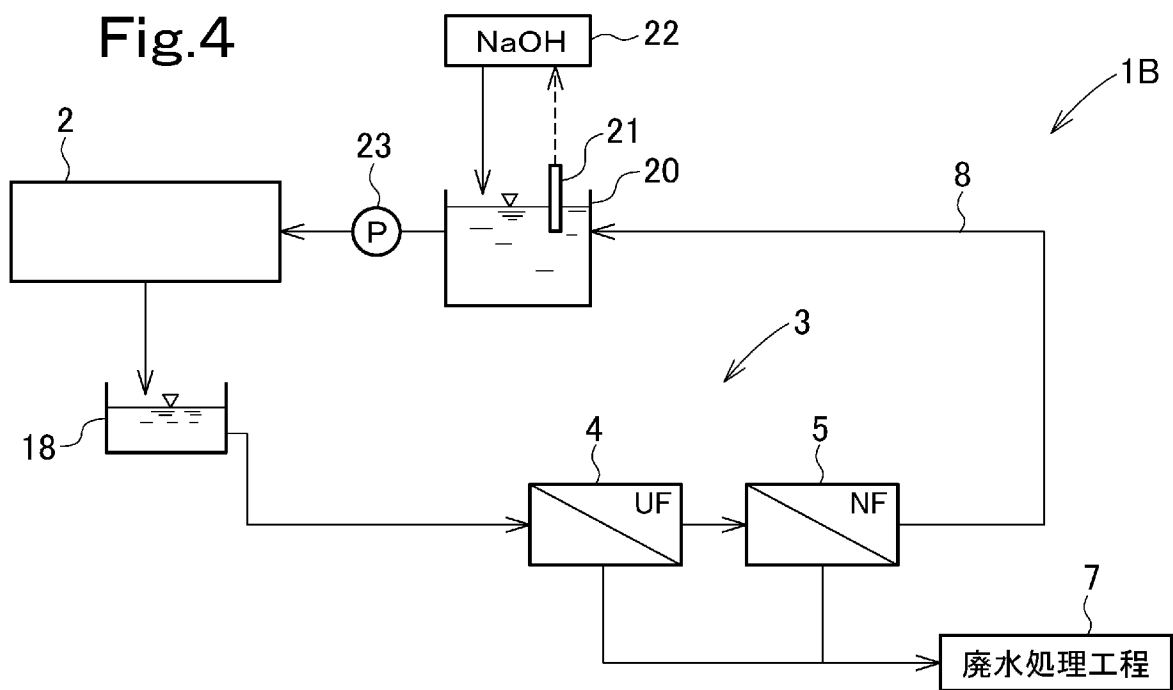
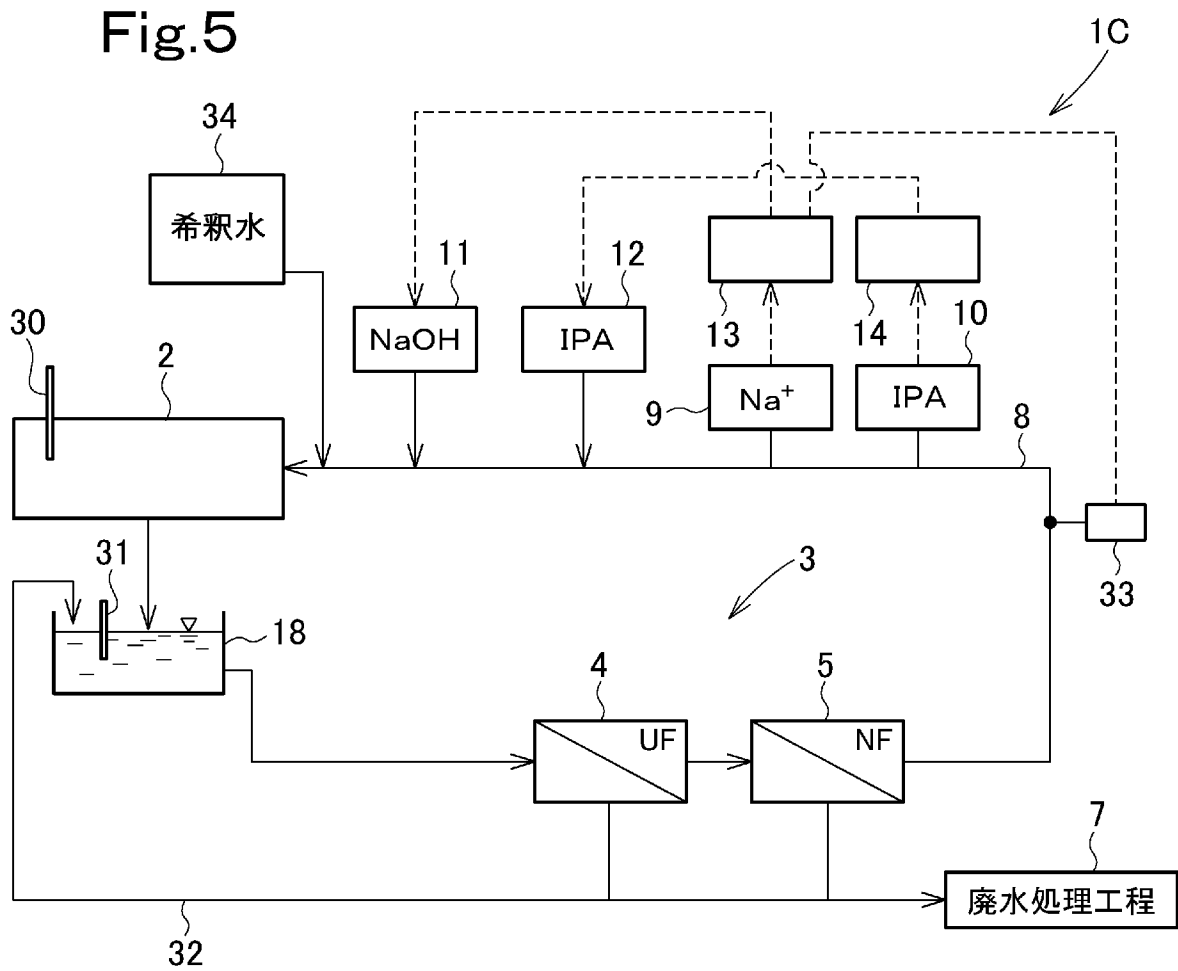


Fig.4

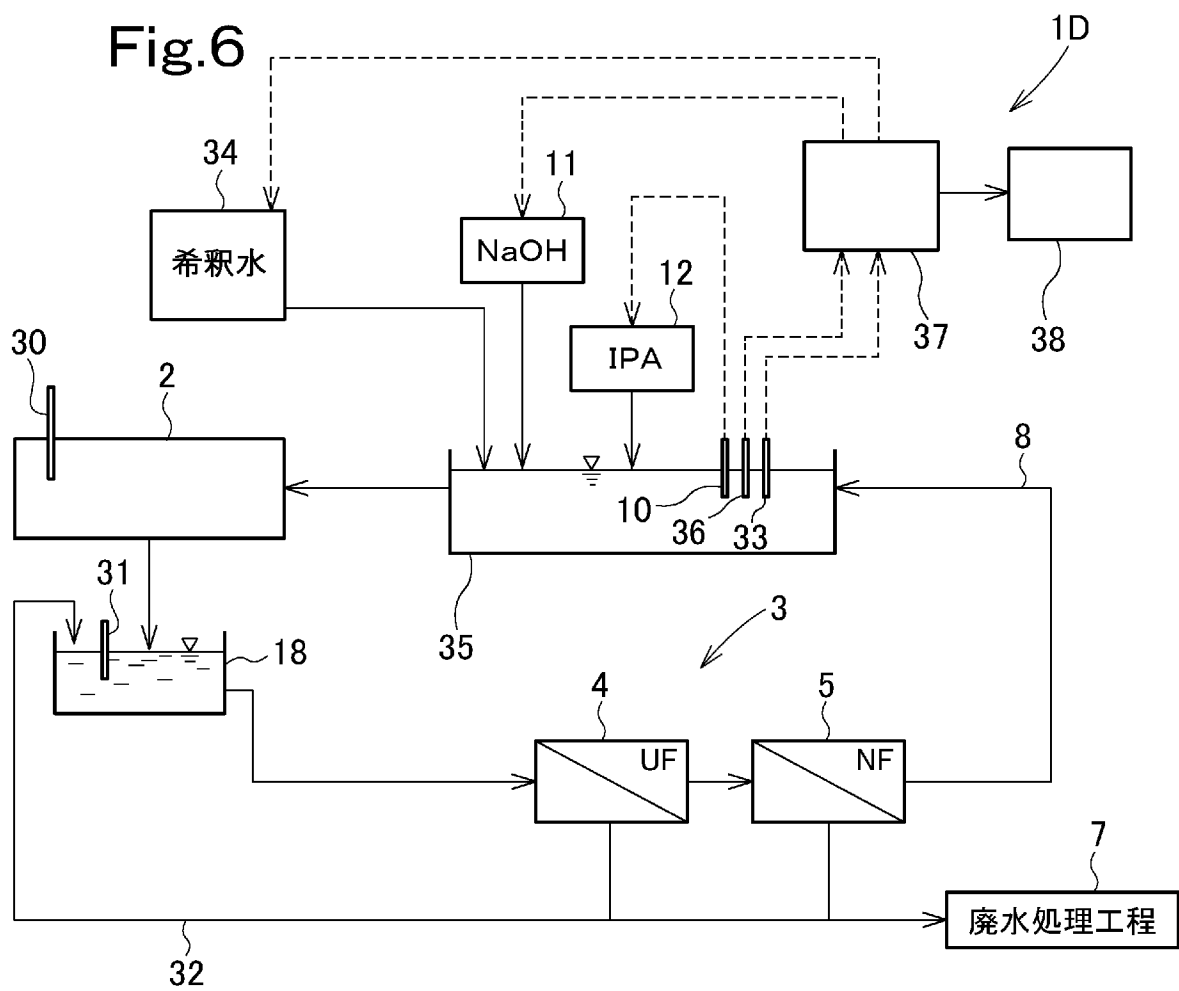


[図5]

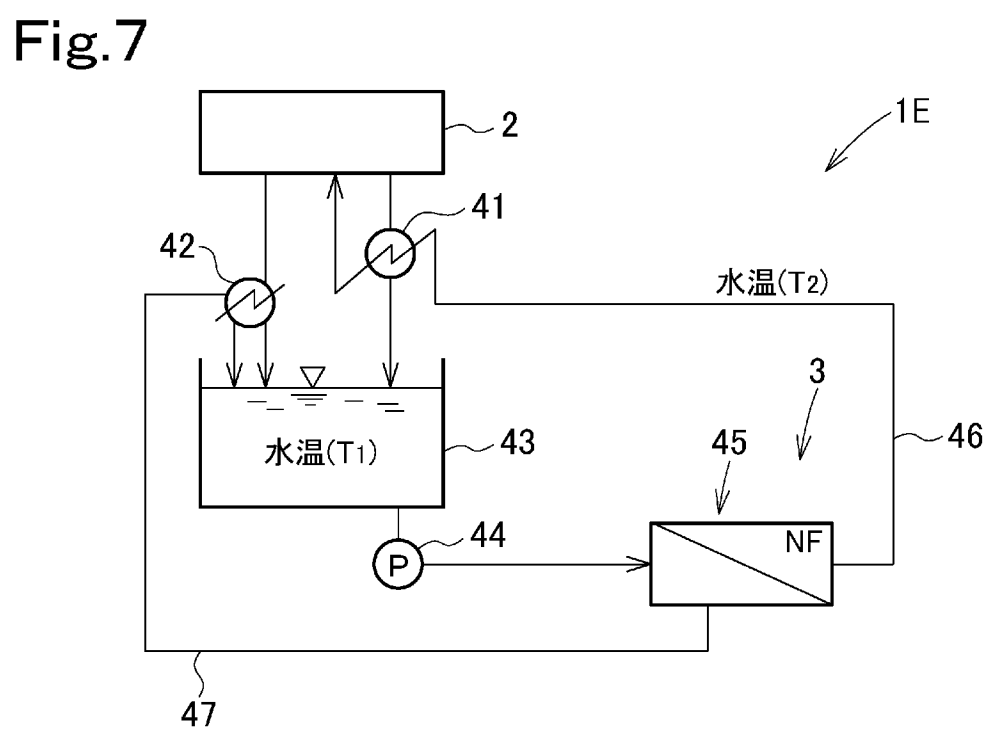
Fig.5



[図6]

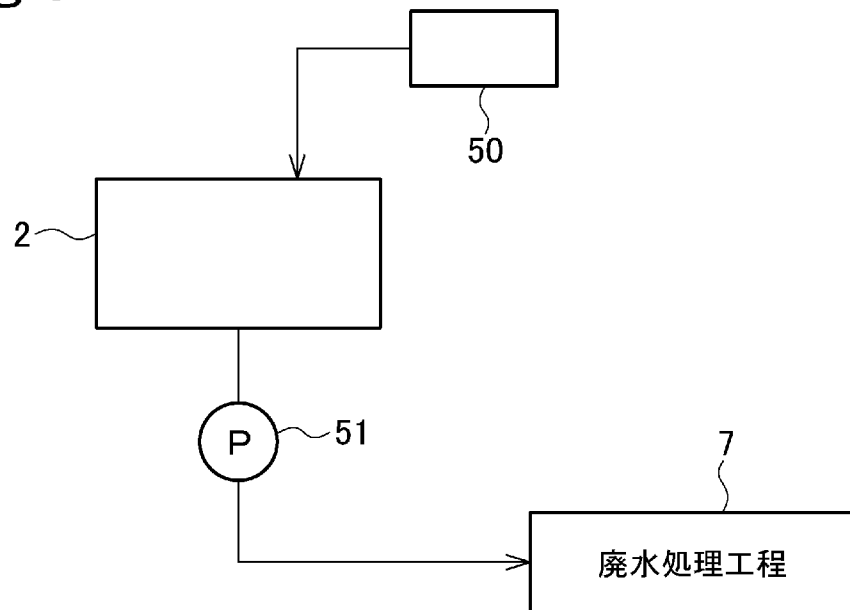


[図7]



[図8]

Fig.8



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/055357

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/306(2006.01)i, B01D61/02(2006.01)i, B01D61/14(2006.01)i, C02F1/44(2006.01)i, H01L31/04(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L21/306, B01D61/02, B01D61/14, C02F1/44, H01L31/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 10-326769 A (Mitsubishi Materials Silicon Corp.), 08 December 1998 (08.12.1998), fig. 1 to 4; paragraphs [0012] to [0021] (Family: none)	1, 6-9, 12 2-5, 10, 11
Y	JP 2002-361249 A (Nagase & Co., Ltd.), 17 December 2002 (17.12.2002), fig. 1; paragraphs [0021] to [0043] & US 2004/0099602 A1 & TW 270753 B	2-5



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
14 April, 2010 (14.04.10)

Date of mailing of the international search report
27 April, 2010 (27.04.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/055357

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 58038/1990 (Laid-open No. 18435/1992) (Nippon Valqua Industries, Ltd.), 17 February 1992 (17.02.1992), fig. 1; page 9, line 7 to page 22, line 4 (Family: none)	10, 11
X	JP 9-219388 A (Mitsubishi Electric Corp.), 19 August 1997 (19.08.1997), fig. 1 to 4; paragraphs [0010] to [0023] (Family: none)	1, 12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/055357

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Document 1: JP 10-326769 A (Mitsubishi Materials Silicon Corp.),
8 December 1998 (08.12.1998), fig. 1 - 4, [0012] - [0021], (Family: none)

The invention in claim 1 is not considered to be novel in the light of the invention described in the document 1 and does not have a special technical feature.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L21/306(2006.01)i, B01D61/02(2006.01)i, B01D61/14(2006.01)i, C02F1/44(2006.01)i, H01L31/04(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L21/306, B01D61/02, B01D61/14, C02F1/44, H01L31/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 10-326769 A (三菱マテリアルシリコン株式会社) 1998. 12. 08, 図 1 - 4, 【0 0 1 2】 - 【0 0 2 1】 (ファミリーなし)	1, 6-9, 12 2-5, 10, 11
Y	JP 2002-361249 A (長瀬産業株式会社) 2002. 12. 17, 図 1, 【0 0 2 1】 - 【0 0 4 3】 & US 2004/0099602 A1 & TW 270753 B	2-5

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 4 . 0 4 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

2 7 . 0 4 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

坂本 薫昭

4 R

4 0 3 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	日本国実用新案登録出願 2-58038 号(日本国実用新案登録出願公開 4-18435 号)の願書に添付した明細書及び図面の内容を撮影したマイクロフィルム (日本バルカー工業株式会社) 1992.02.17, 第 1 図, 第 9 頁第 7 行ー第 2 2 頁第 4 行 (ファミリーなし)	10, 11
X	JP 9-219388 A (三菱電機株式会社) 1997.08.19, 図 1ー4, 【0 0 1 0】ー【0 0 2 3】 (ファミリーなし)	1, 12

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

文献1：JP 10-326769 A（三菱マテリアルシリコン株式会社）1998.12.08，図1－4，【0012】－【0021】（ファミリーなし）

請求項1に係る発明は、文献1に記載された発明に対して新規性が認められず、特別な技術的特徴を有しない。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。