

(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
2015年1月29日(29.01.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/012041 A1

- (51) 国際特許分類:
G01N 21/33 (2006.01) *H01L 21/304* (2006.01)
G01N 21/27 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/066522
- (22) 国際出願日: 2014年6月23日(23.06.2014)
- (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 2013-152603 2013年7月23日(23.07.2013) 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]; 〒1640001 東京都中野区中野四丁目10番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
(71) 出願人(米国についてのみ): 山川 晴義(YA-MAKAWA Haruyoshi) [JP/JP]; 〒1640001 東京都中野区中野四丁目10番1号栗田工業株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 横井 幸喜(YOKOI Koki); 〒1080014 東京都港区芝4丁目3番7号エムジー田町ビル4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, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: METHOD FOR MEASURING TOTAL OXIDIZING-SUBSTANCE CONCENTRATION, SUBSTRATE CLEANING METHOD, AND SUBSTRATE CLEANING SYSTEM

(54) 発明の名称: 全酸化性物質濃度の測定方法、基板洗浄方法および基板洗浄システム

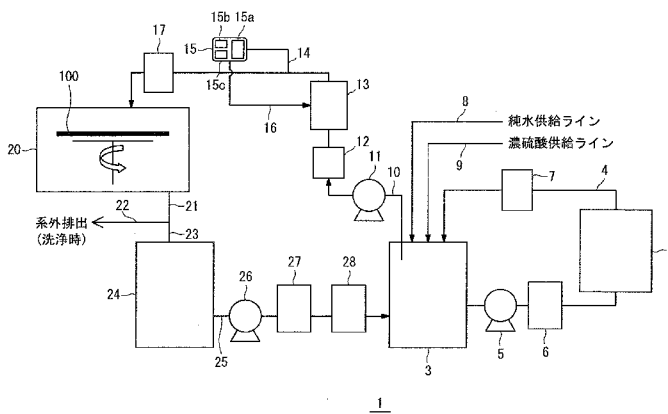


Fig. 2
8 Pure water supplying line
9 Concentrated sulfuric acid supplying line
22 Discharge outside system (during cleaning)

(57) Abstract: In order to enable online monitoring of the total oxidizing-substance concentration of electrolyzed sulfuric acid in, for example, a cleaning system, the present invention: uses absorbance data obtained by employing, as a standard sample solution, an electrolyzed-sulfuric-acid preparation that has the same sulfuric acid concentration as the sulfuric acid concentration of electrolyzed sulfuric acid, associating said preparation with the total oxidizing-substance concentration, and performing base-line correction; and, by employing electrolyzed sulfuric acid having a sulfuric acid concentration of 60-97 mass% and a solution temperature of 20-70°C as a sample solution, measures the total oxidizing-substance concentration in said electrolyzed sulfuric acid on the basis of said data by performing absorbance measurement at a wavelength of 190-290 nm. In this way, the total oxidizing-substance concentration in the electrolyzed sulfuric acid can be measured instantly.

(57) 要約: 洗浄システムなどの電解硫酸の全酸化性物質濃度をオンラインでモニタリングすることを可能にするため、電解硫酸の硫酸濃度と同じ硫酸濃度の電解硫酸調製液を標準試料液として全酸化性物質濃度と関連付けてベースライン補正した吸光度データを用いて、硫酸濃度が60~97質量%、液温が20~70°Cである電解硫酸を試料液として、波長190~290nmで吸光度測定することにより前記データに基づいて前記電解硫酸中の全酸化性物質濃度を測定することで、電解

硫酸における全酸化性物質濃度を直ちに測定することを可能にする。

明 細 書

発明の名称：

全酸化性物質濃度の測定方法、基板洗浄方法および基板洗浄システム

技術分野

[0001] 硫酸を電気分解して得られる電解硫酸の酸化剤を定量する測定方法、基板洗浄方法および基板洗浄システムに関する。

背景技術

[0002] 従来から行われているレジスト剥離工程は、濃硫酸と過酸化水素水を混合する S P M (Sulfuric acid-Hydrogen Peroxide Mixture) と呼ばれる溶液が用いられている。この方法は硫酸や過酸化水素水を大量に消費するので、ランニングコストが高く、多量の廃液を発生することが欠点である。これに対して本発明者らは既に硫酸を電気分解して得られる過硫酸などの酸化性物質を含有した電解硫酸液を洗浄液とし、硫酸を循環使用する洗浄方法および洗浄システムを開発している（例えば、特許文献 1、2 参照）。この洗浄システムでは、薬液使用量、廃液量を削減すると同時に高い洗浄効果を得ることができる。

先行技術文献

特許文献

- [0003] 特許文献1：特開 2 0 0 6 - 1 1 4 8 8 0 号公報
特許文献2：特開 2 0 0 6 - 2 7 8 6 8 7 号公報
特許文献3：特開 2 0 0 8 - 1 6 4 5 0 4 号公報
特許文献4：特開 2 0 1 2 - 1 8 4 9 5 1 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] レジスト工程では、薬液中の硫酸などの濃度が洗浄効果に大きく作用する。例えば、電解硫酸液中の酸化剤濃度を測定する方法に関しては、特許文献 3 のように、酸化還元反応を利用した滴定分析による測定方法がある。これ

は、簡易に電解硫酸中の酸化剤濃度を計測できる方法ではあるが、測定対象液を分取し、滴定による操作時間を要し、測定後液は滴定試薬が混在するため、回収することができない、いわゆるオフライン計測となる。また、酸化性物質の総濃度測定用濃度計として例えば特許文献4がある。しかし、ここで示される方法では、測定液を事前に加熱処理する必要があるため、計測までに時間を要し、濃度計としては複雑な装置構成になるという問題がある。

[0005] 本願発明は、電解硫酸の全酸化性物質を短時間で測定し、オンラインモニタリングが可能な全酸化性物質濃度の測定方法、基板洗浄方法および基板洗浄システムを提供することを目的の一つとする。

課題を解決するための手段

[0006] すなわち、本発明の全酸化性物質濃度の測定方法のうち、第1の本発明は、電解硫酸の全酸化性物質濃度を測定する方法であって、

前記電解硫酸の硫酸濃度と同じ硫酸濃度の電解硫酸調製液を標準試料液として全酸化性物質濃度と関連付けてベースライン補正した吸光度データを用いて、

硫酸濃度が60～97質量%、液温が20～70℃である電解硫酸を試料液として、波長190～290nmで吸光度測定することにより前記データに基づいて前記電解硫酸中の全酸化性物質濃度を測定することを特徴とする。

[0007] 第2の本発明の全酸化性物質濃度の測定方法は、前記第1の本発明において、前記全酸化性物質は、ペルオキソー硫酸、ペルオキシ二硫酸、過酸化水素を含むことを特徴とする。

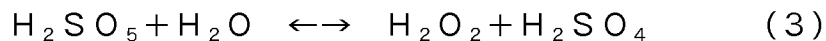
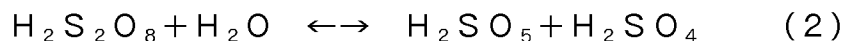
[0008] 第3の本発明の基板洗浄方法は、硫酸溶液を電解しつつ循環させて電解濃度を高め、電解濃度を高めた電解硫酸溶液を用いて半導体基板の洗浄を行う基板洗浄方法であって、

前記電解硫酸を前記第1または第2の発明の測定方法によって測定し、該電解硫酸溶液の全酸化性物質濃度をオンラインモニタリングすることを特徴とする。

- [0009] 第4の本発明の基板洗浄方法は、前記第3の本発明において、前記電解硫酸が基板に接触する前に一部を試料液として系内から分岐して吸光度測定を行い、測定後の前記試料液を前記系内に戻すことを特徴とする。
- [0010] 第5の本発明の基板洗浄方法は、前記第3または第4の本発明において、基板洗浄に用いた洗浄廃液は循環再利用せず掛け捨てとし、電解液を循環するラインから電解硫酸溶液を基板洗浄に供給する供給ラインのいずれかの位置において電解硫酸の一部を試料液として分岐して吸光度測定を行い全酸化性物質濃度を測定し、測定後に基板洗浄の前の位置で前記試料液を系内に返送することを特徴とする。
- [0011] 第6の本発明の基板洗浄方法は、前記第5の本発明において、測定後の電解硫酸は、供給ラインから分岐した位置よりも上流側に返送することを特徴とする。
- [0012] 第7の本発明の基板洗浄システムは、硫酸溶液を電解する電解装置と、前記電解装置を介在させて硫酸溶液を電解しつつ循環させる循環ラインと、
電解硫酸を使用して半導体基板を洗浄する基板洗浄装置と、
電解硫酸を基板洗浄装置に送る供給ラインと、
吸光光度計と、
電解硫酸の硫酸濃度と同じ硫酸濃度の電解硫酸調製液を標準試料液として全酸化性物質濃度と関連付けてベースライン補正した吸光度データを保持する記憶部と、
電解硫酸を前記電解装置、循環ライン、供給ラインのいずれかから一部を取り出して、前記吸光光度計に分岐する分岐ラインと、
前記吸光光度計で、硫酸濃度が60～97質量%、液温が20～70℃の前記電解硫酸を試料液として、波長190～290nmで吸光度測定することによって得られるデータと、前記ベースライン補正をしたデータとに基づいて前記電解硫酸溶液の全酸化性物質濃度を測定する測定器とを備えることを特徴とする。

[0013] 本願発明により、基板などの電子材料から汚染物を除去・洗浄するための洗浄液中存在する酸化性物質の濃度をオンラインで測定することが可能になる。したがって、洗浄方法や洗浄システムに本願発明方法を適用しているオンラインモニタなどを設置することで、洗浄装置の性能を管理することができる。

なお、硫酸を電解した電解硫酸液中にはペルオキシ二硫酸、ペルオキシ一硫酸、過酸化水素といった酸化性物質が混在する。ペルオキシ二硫酸、ペルオキシ一硫酸、過酸化水素はいずれも190～290nm付近に吸光ピークを示すが、モル吸光係数が異なるため、混在状態では全体量を把握することは通常できない。しかし、これらの酸化性物質は電解硫酸では下式(2)(3)の通り平衡関係で存在するため、硫酸濃度60～97質量%で、かつ液温が室温～70℃程度であれば、平衡関係により、混在する酸化性物質の存在割合はほぼ一定となる。これにより混在状態でも吸光度による測定が可能となる。



[0014] そこで事前に硫酸濃度・液温・吸光強度・全酸化性物質濃度の検量関係を、例えば手分析のヨウ素滴定法(酸化性物質を含有する溶液にヨウ化カリウム水溶液を加え、酸化性物質との酸化還元反応によって遊離したヨウ素を滴定液となる既知濃度のチオ硫酸ナトリウム溶液で滴定し、全酸化性物質の濃度を測定する方法)などと吸光光度法とで求めておき、現場では硫酸濃度一定、液温一定とした電解硫酸に対して本濃度計で吸光強度を測定すれば、上記検量関係(ただし硫酸濃度の差について予めベースライン補正する)に基づいて電解硫酸に含まれる全酸化性物質濃度が算出される。なお、本願発明では、吸光度との関係で導き出す検量関係は上記ヨウ素滴定法に限定されるものではなく、例えば電位差測定などが挙げられる。

発明の効果

[0015] すなわち、本願発明によれば、予め電解硫酸の硫酸濃度と同じ硫酸濃度の

電解硫酸調製液を標準試料液として全酸化性物質濃度に対応してベースライン補正した吸光度データを用いて、所定濃度、所定温度の電解硫酸を試料液として、波長190～290nmで吸光度測定することにより電解硫酸中の全酸化性物質濃度を短時間で測定することができ、該測定結果を用いたオンラインモニタリングが可能になる。また、測定に用いた試料液は、所望により回収し、再利用することが可能になる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]本発明の一実施形態における電解硫酸濃度と溶液温度と吸光度との関係を示すグラフである。

[図2]同じく、洗浄システムの概略を示す図である。

[図3]同じく、波長に対応した全酸化性物質濃度と吸光度との関係を示す図である。

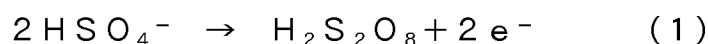
[図4]同じく、特定波長における全酸化性物質濃度と吸光度との関係を示す図である。

[図5]同じく、ヨウ素滴定法による全酸化性物質濃度と濃度モニタの表示値との関係を示す図である。

発明を実施するための形態

[0017] 本発明は、既知濃度の硫酸濃度において、電解硫酸液中に存在する酸化剤を190nmから290nmの紫外域の吸光度を利用して測定する分析方法であり、測定液を排出することなく酸化剤濃度をオンラインでモニタリングする装置に関するものである。なお、吸光度は、単一スペクトルに限定されるのが望ましい。

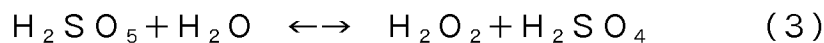
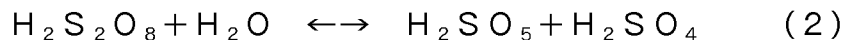
[0018] 60質量%以上の硫酸を電気分解すると、以下の反応式(1)に従ってペルオキシ二硫酸が生成される。



また、ペルオキシ二硫酸から式(2)に示す平衡反応でペルオキソー硫酸が生成し、さらには式(3)に示す平衡反応で過酸化水素が生成する。従って硫酸の電解液中にはペルオキシ二硫酸、ペルオキソー硫酸、過酸化水素と

いった酸化性物質が混在するが、これらはいずれもヨウ素滴定法などによって定量することが可能であるため、電解液中に含まれる全酸化性物質濃度を本滴定法で把握することが可能である。ここではペルオキシ二硫酸とペルオキソー硫酸を総称して過硫酸とする。

[0019] ヨウ素滴定法とは、酸化性物質を含有する溶液にヨウ化カリウム水溶液を加え、酸化性物質との酸化還元反応によって遊離したヨウ素を滴定液となる既知濃度のチオ硫酸ナトリウム溶液で滴定し、全酸化性物質の濃度を測定する方法である。しかし、この測定方法は、サンプリングした溶液に滴定試薬を添加し、滴定操作が必要であるため、測定に時間を要し、分析後の溶液を廃棄する必要があるため、オンラインで計測することが不可能である。



[0020] 本発明では、既知濃度の硫酸、または硫酸濃度を他の分析装置によって測定しておくことで、加熱などの前処理なしに、測定液の吸光度を計測することによって、全酸化性物質濃度を計測する。含有する酸化性物質である、ペルオキシ二硫酸、ペルオキソー硫酸、過酸化水素はいずれも190～200nm付近に吸光ピークを示すが、モル吸光係数が異なるため、混在する場合には全体量を把握できない。しかし、式(2)(3)で示すように、これらの酸化剤は電解硫酸では平衡関係で存在するため、所定の硫酸濃度、即ち硫酸と水の割合で、且つ室温から70℃程度までは混在する酸化性物質の存在割合はほぼ一定となる。なお、通常の電解硫酸では、全酸化性物質のうち、主成分であるペルオキシ二硫酸、ペルオキソー硫酸、過酸化水素が電解直後は総量で95質量%以上を占めており、時間経過と共にさらに占有率は上がる傾向になる。

[0021] <実験例>

硫酸濃度70質量%、85質量%、92質量%の溶液を、室温にて導電性ダイヤモンド電極を使って電気分解し、投入電流を10[Ah/L]とした電解硫酸溶液について、電解直後の溶液を40[℃/hr]の速度で70℃

まで徐々に昇温した。電解直後の酸化剤濃度を測定したところ、38 [mM]、26 [mM]、11 [mM]であった。

ここで、30℃、40℃、50℃、70℃について吸光度を測定した結果、図1に示すように温度変化による吸光度の影響は殆ど認められなかった。したがって、硫酸濃度70～92質量%の電解硫酸については、電解直後から存在する酸化性物質の存在割合は、室温～70℃まではほぼ一定になっていると判断できる。

[0022] したがって、事前に硫酸濃度を把握し、吸光する波長、190～290 nmの吸光度を測定することによって、例えば、ヨウ素滴定法と高い相関関係を得ることができる。吸光度を測定するための装置の接液部材にフッ素樹脂系の配管を用い、吸光度測定用セルに石英を用いることによって、測定後の溶液に不純物が混入することを避けることができ、所望により廃棄することなく、本来の使用目的に使用することが可能である。

硫酸濃度の計測方法は本発明としては特に指定する必要はなく、音速計測式によるもの、共鳴振動式によるものなど、オンラインで計測可能なものであればいずれでもよい。測定液の硫酸濃度と吸光強度から酸化剤濃度を演算する方法、事前に所定の硫酸濃度で吸光強度と酸化剤濃度の関係を計測し、所定の硫酸濃度のみで酸化剤濃度を計測する方法のいずれも可能である。本原理を用いれば、電解硫酸装置における酸化剤濃度のオンラインモニタリングが可能である。

[0023] 本実施形態では複数の吸収スペクトルを測定せず単一の吸収スペクトルの測定のみで全酸化性物質濃度を測定することができ、この場合、不純物の存在が測定結果に大きく影響してしまう。よって不純物が共存しやすい、循環型の電解硫酸洗浄のシステムは本測定技術の効果が小さい。用途がレジスト剥離、残渣金属除去、選択エッチング処理を問わず循環したとき共存不純物の影響を受けて精度よく測定できないことが原因になっている。したがって現実的には洗浄廃液を循環再生再利用しない掛け捨て型の枚葉式洗浄システムにおいて、洗浄液を洗浄温度まで昇温する前に電解硫酸供給ライン等から

の分岐ラインに分析計を設置することが望ましい。

[0024] <吸収スペクトルの測定>

一般に吸収スペクトルを測定する場合、まず試料側、対照側ともに同一試料（通常は水あるいは緩衝液）を入れて、吸光度を波長に対して記録させる。これをベースラインと呼び、原理的には吸光度ゼロの直線が引かれるが、使用しているセルのマッチングが悪かったり、セルの微少な汚れやキズ、ビームの光強度、検知器への測定光の入射角度のずれ、等で凸凹を示す。大半の市販自記分光光度計は、このベースラインをまず測定器本体のコンピュータに記憶させて、吸光度0の値として補正する。次に試料側に測定したい試料を入れて波長をスキャンし、対照試料に対する吸収曲線（ベースライン）から引いて、試料の吸収スペクトルとする。

本実施形態においては、被洗浄材を洗浄する洗浄液の硫酸濃度が決まれば、設定された硫酸濃度の硫酸溶液をベースラインとして吸光度を測定することができる。

[0025] 次に、図2における基板洗浄システムについて説明する。

基板洗浄システム1は、硫酸溶液を通液しつつ電解する電解装置2と、硫酸溶液（電解後の電解硫酸溶液を含む）を貯留する貯留槽3とが循環ライン4で接続されている。

電解装置2は無隔膜型であり、陽極および陰極が隔膜で隔てることなく内部に配置され、両電極には図示しない直流電源が接続されている。陽極、陰極のうち、少なくとも陽極では硫酸溶液と接液する部分をダイヤモンド電極とするのが望ましい。なお、本発明としては、電解装置を隔膜型によって構成することも可能であり、バイポーラ電極を備えるものであってもよく、バイポーラ電極をダイヤモンド電極で構成するものであってもよい。

貯留槽3から電解装置2に至る送り側の循環ライン4には、送液ポンプ5と冷却器6とがこの順で介設されている。電解装置2から貯留槽3に至る、戻り側の循環ライン4には気液分離槽7が介設されている。

また、貯留槽3では、純水を貯留槽3内に導入する純水供給ライン8と、

濃硫酸を貯留槽 3 内に導入する濃硫酸供給ライン 9 とが接続されており、システム立ち上げ時や稼働中に純水や濃硫酸を貯留槽 3 に供給することができる。稼働中の供給では、貯留槽内の硫酸濃度の調整を図ることができる。

[0026] さらに貯留槽 3 では、過硫酸送液ポンプ 11 が介設された供給ライン 10 が接続されており、供給ライン 10 の先端側では加熱器 17 を介して枚葉式洗浄装置 20 に接続されている。加熱器 17 には一過式のものを好適に用いることができる。貯留槽 3 内の溶液は、好適には 50～90℃に調整するのが望ましい。

過硫酸送液ポンプ 11 と加熱器 17 との間の供給ライン 10 には、フィルタ 12、予備加熱槽 13 がこの順に接続されている。フィルタ 12 は、送液される過硫酸含有の硫酸溶液中に含まれる粒子を捕捉して除去する。予備加熱槽 13 は、貯留槽 3 から送られる溶液を貯留して加熱するものであり、溶液を例えば 90～120℃に加熱する。

また、予備加熱槽 13 と加熱器 17 との間の供給ライン 10 では、供給ライン 10 を流れる電解溶液の一部を取り出す分岐ライン 14 が分岐して接続されており、該分岐ライン 14 は、酸化剤濃度モニタリング装置 15 に接続されている。酸化剤濃度モニタリング装置 15 に導入された溶液は、戻しライン 16 によって予備加熱槽 13 と加熱器 17 との間の供給ライン 10 であって分岐位置よりも上流側で、予備加熱槽 13 または供給ライン 10 に送られるように構成されている。酸化剤濃度モニタリング装置 15 は、本発明の測定器に相当し、吸光光度計 15a と、電解硫酸の硫酸濃度と同じ硫酸濃度の電解硫酸調製液を標準試料液として全酸化性物質濃度と関連付けてベースライン補正した吸光度データを保持する不揮発の記憶部 15b と、酸化剤濃度モニタリング装置 15 全体を制御する制御部 15c とを備えている。記憶部 15b には、フラッシュメモリや HDD、また着脱自在な USB メモリなどを用いることができる。

[0027] 枚葉式洗浄装置 20 は、供給ライン 10 から供給される洗浄用の溶液が枚葉式洗浄装置 20 内に設置された半導体基板 100 に噴霧、滴下、または流

下する。なお、滴下、流下では圧力を与えて半導体基板 100 に溶液を吹き付けるものであってもよい。

[0028] 枚葉式洗浄装置 20 では、装置内の溶液が排液される排液ライン 21 が接続されており、排液ライン 21 は、系外排出ライン 22 と回収ライン 23 とに分岐している。回収ライン 23 には未使用溶液回収槽 24 が接続されている。排液ライン 21 では、弁操作などによって洗浄時の排液は排液ライン 21 と系外排出ライン 22 を接続して、これらを通して排液が系外に排出される。一方、洗浄時以外の未使用洗浄液は、弁操作などによって排液ライン 21 と回収ライン 23 とを接続して、これらを通して未使用溶液回収槽 24 に回収される。

[0029] 未使用溶液回収槽 24 には、戻りライン 25 が接続されており、戻りライン 25 の前方側は貯留槽 3 に接続されている。

また、戻りライン 25 には、未使用回収槽 24 から貯留槽 3 に掛けて、環流送液ポンプ 26、フィルタ 27、冷却器 28 がこの順に介設されている。

[0030] 次に、酸化剤濃度モニタリング装置 15 について説明する。

酸化剤濃度モニタリング装置 15 では、予め分岐ライン 14 で導入される電解硫酸と同じ硫酸濃度の電解硫酸調整液を標準試料液として全酸化性物質濃度と関連付けてベースライン補正した吸光度に関するデータを記憶部 15b に保持しておく。この際の硫酸濃度は 60～97 質量%で、液温が 20～70℃、波長 190～290 nm の範囲内から選択される。なお、硫酸濃度は、予め貯留槽 3 で用意されたものが使用される。なお、電解硫酸の溶液温度は、予備加熱槽 13 に備えた（図示していない）温度計で測定したり、酸化剤濃度モニタリング装置 15 に備えた（図示していない）温度計で測定したりすることで取得することができる。

[0031] 吸光度に関するデータは、例えば、手分析のヨウ素滴定法により全酸化性物質質量を取得し、吸光度との関係を求めておくことができる。具体的には酸化性物質を含有する溶液にヨウ化カリウム水溶液を加え、酸化性物質と酸化還元反応によって遊離したヨウ素を滴定液とする既知濃度のチオ硫酸ナトリ

ウム溶液で滴定し、全酸化性物質の濃度を測定する。その後、硫酸濃度と 190 nm ~ 290 nm の波長の吸光度と全酸化性物質濃度との関係をデータとして取得している。

[0032] 次に、上記洗浄システム 1 の動作について説明する。

貯留槽 3 には、硫酸濃度 60 ~ 97 質量%の硫酸溶液が貯留される。硫酸濃度は、純水供給ライン 8 と濃硫酸供給ライン 9 との溶液供給により調整することができる。

前記硫酸溶液は、送液ポンプ 5 により循環ライン 4 を通じて送液され、電解装置 2 の入液側に導入される。電解装置 2 では、直流電源によって陽極、陰極間に通電され、電解装置 2 内に導入された硫酸溶液が電解される。なお、該電解によって電解装置 1 では、陽極側で過硫酸を含む酸化性物質が生成される。

[0033] 酸化性物質は、前記硫酸溶液と混在した状態で循環ライン 4 を通じて貯留槽 3 側に返送される。その際に、電解によって発生したガスが気液分離器 7 で分離される。電解された硫酸溶液は、過硫酸などの酸化性物質を含む電解硫酸となり、循環ライン 4 を通じて、貯留槽 3 に戻された後、繰り返し電解装置 2 に送られる。硫酸溶液は、電解装置 2 に送られる際に必要に応じて冷却器 6 で冷却されて例えば 30 ~ 70 °C の温度で電解装置 2 内に導入される。

[0034] 貯留槽 3 内の電解硫酸では、適宜の時期に貯留槽 3 内の電解硫酸の一部は送液ポンプ 11 によって供給ライン 10 を通じて送液される。供給ライン 10 を流れる電解硫酸は、フィルタ 12 で粒子の捕捉、除去が行われた後、予備加熱槽 13 に導入され、例えば、90 ~ 120 °C に加熱される。

予備加熱槽 13 内の電解硫酸は、供給ライン 10 を通って加熱器 17 に送られて、例えば 140 ~ 220 °C に加熱され、例えば加熱後、1 分以内に半導体基板 100 に接触させて枚葉式の洗浄を行う。なお、洗浄に使用された洗浄液は、半導体基板 100 に接触した後、排液ライン 21、系外排出ライン 22 を通して、掛け捨てにより系外に排出する。

[0035] また、洗浄中の適宜の時期や、常時、または洗浄前に、予備加熱槽 13 の出口と加熱器 17 の入口の間において、供給ライン 10 または供給ライン 10 に介設される図示しない中継槽から電解硫酸の一部を取り出し、分岐ライン 14 を通じて酸化剤濃度モニタリング装置 15 に導入する。酸化剤濃度モニタリング装置 15 では、導入された電解硫酸が 20～70℃の範囲内であることが確認され、波長 190～290 nm の単一スペクトルで吸光光度計 15a で吸光度測定が行われる。この際の硫酸濃度と吸光度測定結果から相応する全酸化性物質濃度を取得する。取得した全酸化性物質濃度は図示しない表示部や印字部で印字等することができる。取得した全酸化性物質濃度から、電解装置 2 における電解条件や、過硫酸送液ポンプ 11 における送液タイミング、送液量、半導体基板 100 の設置などを調整して洗浄に適した状態にすることができる。電解条件や送液タイミング、送液量、半導体基板 100 の設置などは、取得された全酸化性物質濃度に応じて制御される制御部 15c を通して制御することができ、また、取得された全酸化性物質濃度に応じて手動で電解条件や送液タイミング、送液量、設置などを調整するようにしてもよい。

[0036] 酸化剤濃度モニタリング装置 15 に導入された電解硫酸は、戻しライン 16 によって予備加熱槽 13 に戻されて再利用することができる。また、酸化剤濃度モニタリング装置 15 に導入された電解硫酸は、予備加熱槽 13 と加熱器 17 との間の供給ライン 10 であって分岐位置よりも上流側で供給ライン 10 に戻されて再利用するようにしてもよい。

なお、本実施形態としては、酸化剤濃度の測定に用いた電解硫酸を戻す位置は特定の位置に限定されるものではないが、測定地点よりも上流側に戻すのが望ましい。これにより、システムに対する影響を小さくして測定に用いた電解硫酸を再利用することができる。

実施例

[0037] (実施例 1)

80 質量％に調整した硫酸を電気分解し、濃度の異なる酸化剤を含有した

硫酸電解液について、200～300 nmの吸光強度を80質量%硫酸をベースラインとして計測した。酸化剤濃度はヨウ素滴定法によって分析した。電気分解は導電性ダイヤモンド電極を陽極および陰極に使用し、投入電流量を0, 5, 10, 15 [Ah/L]とした電解硫酸溶液である。各電解硫酸溶液でのスペクトラムを図3に示す。このように酸化剤濃度が高くなるほど、200～300 nmの領域で吸光強度が高くなっている。

[0038] 酸化剤濃度と220 nmでの吸光強度の関係を図4に示す。酸化剤濃度と吸光強度の関係には高い相関関係があることが分かる。

[0039] (実施例2)

図2に示す装置を稼働し、酸化剤濃度が安定したところで、ヨウ素滴定法と吸光度を利用した酸化剤濃度モニタによる比較を行った。なお、装置の稼働条件は硫酸濃度80質量%であり、洗浄機へ供給した硫酸は全量電解硫酸装置に戻した。電流投入量は280 Ah/Lであり、全体の保有液量は80 Lとした。酸化剤濃度モニタリング装置では、吸光度254 nmでの吸光強度を計測し、ベースラインは80質量%硫酸とした。装置稼働から5時間、30分毎にそれぞれ測定した。結果を図5に示す。これより、吸光度を利用した酸化剤濃度モニタは、ヨウ素滴定法による測定値にほぼ一致することが確認できた。

符号の説明

- [0040]
- 1 洗浄システム
 - 2 電解装置
 - 3 貯留槽
 - 4 循環ライン
 - 10 供給ライン
 - 13 予備加熱槽
 - 14 分岐ライン
 - 15 酸化剤濃度モニタリング装置
 - 15a 吸光光度計

1 6 戻しライン

1 5 b 記憶部

2 0 枚葉式洗浄装置

請求の範囲

- [請求項1] 電解硫酸の全酸化性物質濃度を測定する方法であって、
前記電解硫酸の硫酸濃度と同じ硫酸濃度の電解硫酸調製液を標準試料液として全酸化性物質濃度と関連付けてベースライン補正した吸光度データを用いて、
硫酸濃度が60～97質量%、液温が20～70℃である電解硫酸を試料液として、波長190～290nmで吸光度測定することにより前記データに基づいて前記電解硫酸中の全酸化性物質濃度を測定することを特徴とする全酸化性物質濃度の測定方法。
- [請求項2] 前記全酸化性物質は、ペルオキソー硫酸、ペルオキシ二硫酸、過酸化水素を含むことを特徴とする請求項1記載の全酸化性物質濃度の測定方法。
- [請求項3] 硫酸溶液を電解しつつ循環させて電解濃度を高め、電解濃度を高めた電解硫酸溶液を用いて半導体基板の洗浄を行う基板洗浄方法であって、
前記電解硫酸を請求項1または2の測定方法によって測定し、該電解硫酸溶液の全酸化性物質濃度をオンラインモニタリングすることを特徴とする基板洗浄方法。
- [請求項4] 前記電解硫酸が基板に接触する前に一部を試料液として系内から分岐して吸光度測定を行い、測定後の前記試料液を前記系内に戻すことを特徴とする請求項3記載の基板洗浄方法。
- [請求項5] 基板洗浄に用いた洗浄廃液は循環再利用せず掛け捨てとし、電解液を循環するラインから電解硫酸溶液を基板洗浄に供給する供給ラインのいずれかの位置において電解硫酸の一部を試料液として分岐して吸光度測定を行って全酸化性物質濃度を測定し、測定後に基板洗浄の前の位置で前記試料液を系内に返送することを特徴とする請求項3または4に記載の基板洗浄方法。
- [請求項6] 測定後の電解硫酸は、供給ラインから分岐した位置よりも上流側に

返送することを特徴とする請求項5記載の基板洗浄方法。

[請求項7]

硫酸溶液を電解する電解装置と、

前記電解装置を介在させて硫酸溶液を電解しつつ循環させる循環ラインと、

電解硫酸を使用して半導体基板を洗浄する基板洗浄装置と、

電解硫酸を基板洗浄装置に送る供給ラインと、

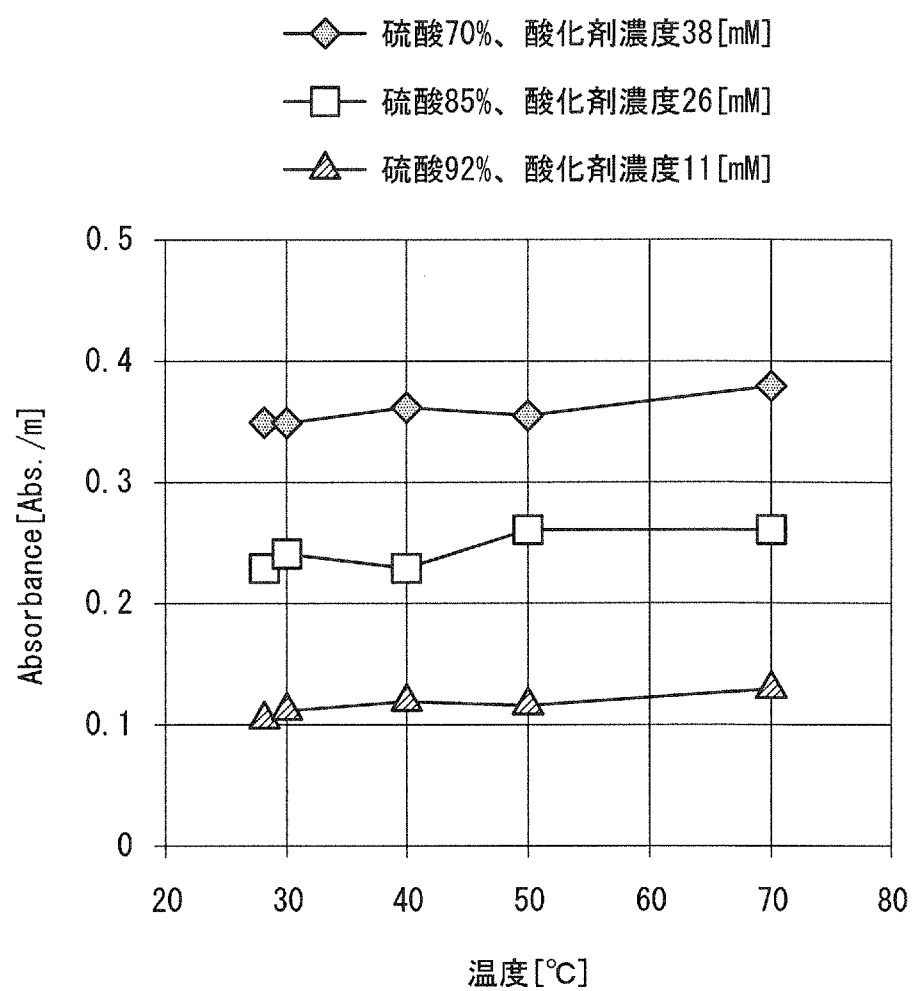
吸光光度計と、

電解硫酸の硫酸濃度と同じ硫酸濃度の電解硫酸調製液を標準試料液として全酸化性物質濃度と関連付けてベースライン補正した吸光度データを保持する記憶部と、

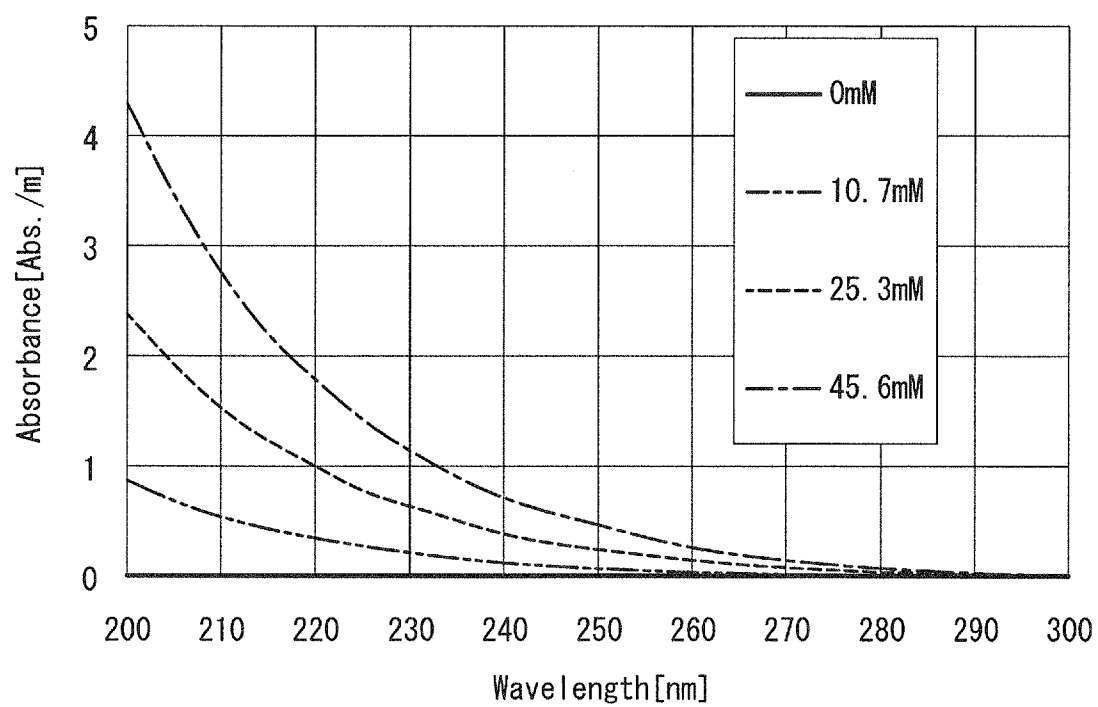
電解硫酸を前記電解装置、循環ライン、供給ラインのいずれかから一部を取り出して、前記吸光光度計に分岐する分岐ラインと、

前記吸光光度計で、硫酸濃度が60～97質量%、液温が20～70℃の前記電解硫酸を試料液として、波長190～290nmで吸光度測定することによって得られるデータと、前記ベースライン補正をしたデータとに基づいて前記電解硫酸溶液の全酸化性物質濃度を測定する測定器とを備えることを特徴とする基板洗浄システム。

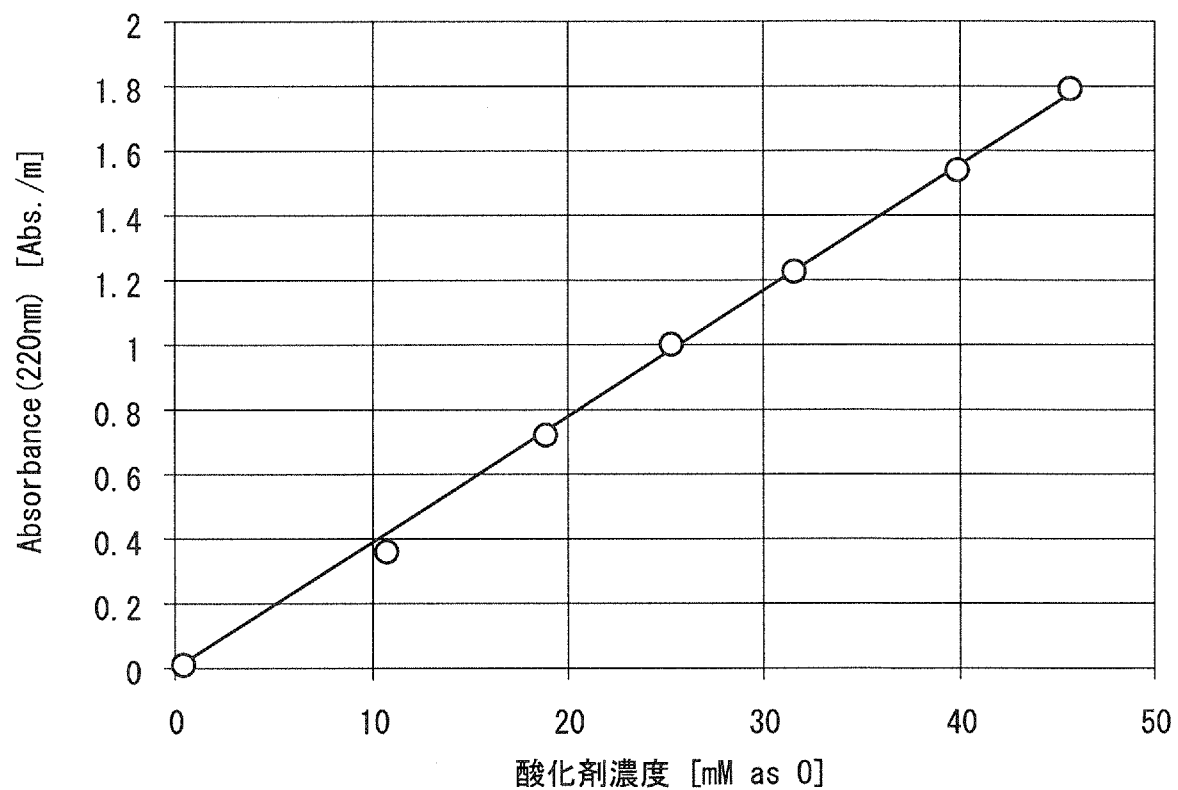
[図1]



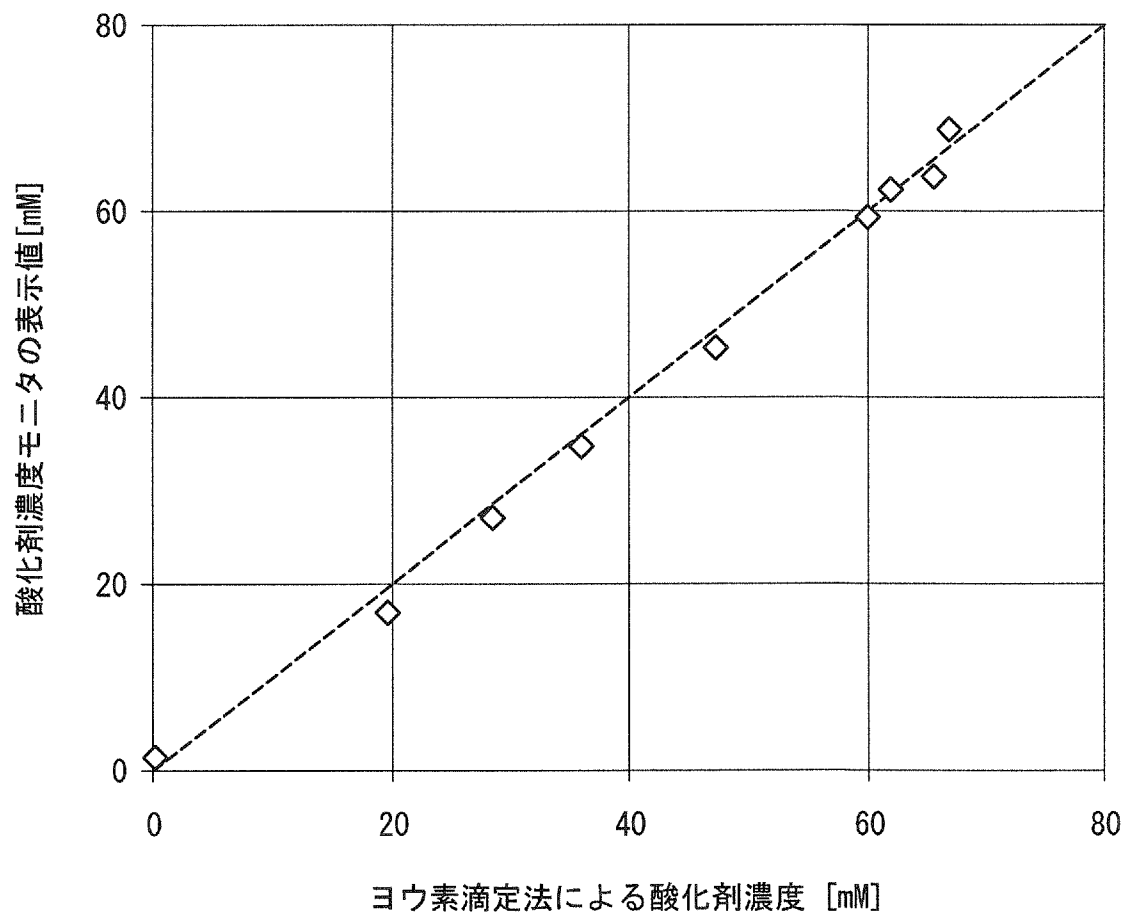
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/066522

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N21/33(2006.01)i, G01N21/27(2006.01)i, H01L21/304(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)

G01N21/00-G01N21/01, H01L21/304, G01N21/17-G01N21/61, H01L21/64-H01L21/66

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

JSTPlus (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
$\frac{X}{Y}$	JP 2012-184951 A (Chlorine Engineers Corp. Ltd.), 27 September 2012 (27.09.2012), claim 1; paragraph [0066] & US 2013/0313129 A1 & WO 2012/118022 A1	$\frac{1-2}{3-7}$
Y	JP 2012-189320 A (Kurita Water Industries Ltd.), 04 October 2012 (04.10.2012), paragraph [0072]; fig. 7 (Family: none)	3-7

☐ 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
27 August, 2014 (27.08.14)

Date of mailing of the international search report
09 September, 2014 (09.09.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G01N21/33(2006.01)i, G01N21/27(2006.01)i, H01L21/304(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. G01N21/00-G01N21/01, H01L21/304
G01N21/17-G01N21/61,
H01L21/64-H01L21/66,

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

JSTPlus(JDreamIII)

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 2012-184951 A（クロリンエンジニアズ株式会社）2012.09.27, 請求項1, 【0066】 & US 2013/0313129 A1 & WO 2012/118022 A1	1-2 3-7
Y	JP 2012-189320 A（栗田工業株式会社）2012.10.04, 【0072】, 図7（ファミリーなし）	3-7

☐ 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

2 7 . 0 8 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 9 . 0 9 . 2 0 1 4

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100-8915
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）

比嘉 翔一

2W

4005

電話番号 03-3581-1101 内線 3250