

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B1)

(11) 特許番号

特許第6350706号
(P6350706)

(45) 発行日 平成30年7月4日(2018.7.4)

(24) 登録日 平成30年6月15日(2018.6.15)

(51) Int. Cl.		F I	
CO2F	1/68 (2006.01)	CO2F	1/68 510Z
HO1L	21/304 (2006.01)	HO1L	21/304 648K
CO2F	1/20 (2006.01)	CO2F	1/68 520B
BO1D	19/00 (2006.01)	CO2F	1/68 520G
		CO2F	1/68 530A

請求項の数 6 (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2017-68092(P2017-68092)
 (22) 出願日 平成29年3月30日(2017.3.30)
 審査請求日 平成29年9月6日(2017.9.6)

(73) 特許権者 000001063
 栗田工業株式会社
 東京都中野区中野四丁目10番1号
 (74) 代理人 100086911
 弁理士 重野 剛
 (74) 代理人 100144967
 弁理士 重野 隆之
 (72) 発明者 正岡 融
 東京都中野区中野四丁目10番1号 栗田
 工業株式会社内
 審査官 高橋 成典

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水質調整水製造装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

超純水にpH調整剤及び/又は酸化還元電位調整剤を添加して水質調整水を製造する装置であって、pH調整剤及び/又は酸化還元電位調整剤を含む薬液を貯留する薬液タンクと、該薬液タンク内の薬液を超純水に薬注する薬注配管と、該超純水に薬注される薬液を脱気処理する脱気手段とを備え、前記脱気手段は、前記薬注配管に設けられており、該脱気手段の下流側の薬注配管に薬注ポンプと流量計を有することを特徴とする水質調整水製造装置。

【請求項2】

請求項1において、前記脱気手段で脱気処理された前記薬液の一部を前記薬液タンクに返送する返送配管を有することを特徴とする水質調整水製造装置。

【請求項3】

請求項1又は2において、前記薬液が、前記pH調整剤として、塩酸、酢酸、硝酸、リン酸、硫酸、フッ酸、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、又は炭酸アンモニウムを含むことを特徴とする水質調整水製造装置。

【請求項4】

請求項1ないし3のいずれか1項において、前記薬液が前記酸化還元電位調整剤として、過酸化水素、又は硝酸を含むことを特徴とする水質調整水製造装置。

【請求項5】

10

20

請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項において、前記水質調整水は、半導体ウェハの洗浄水又はリンス水であることを特徴とする水質調整水製造装置。

【請求項 6】

請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項において、前記超純水を使用場所に送水する送水配管を有し、前記薬注配管は該送水配管に接続されていることを特徴とする水質調整水製造装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、超純水に pH 調整剤及び / 又は酸化還元電位調整剤を添加して、半導体ウェハの洗浄水等として有用な水質調整水を製造する装置に関するものであって、特に pH 調整剤及び / 又は酸化還元電位調整剤の薬液中の溶存酸素 (DO) の持ち込みや発泡による問題を解消して低 DO 濃度の水質調整水を安定的に製造する装置に関する。

10

【背景技術】

【0002】

金属が露出する半導体ウェハの洗浄・リンス水工程では、ウェハの帯電、金属腐食・溶解、微粒子付着を抑制する目的で、酸又はアルカリの pH 調整剤や、酸化剤又は還元剤のような酸化還元電位調整剤を、必要最低限のごく低濃度で超純水に溶解させた水質調整水が洗浄水 (リンス水を含む) として使用される場合がある (例えば特許文献 1)。この洗浄水の製造方法としては、 H_2 、 O_3 、 CO_2 、 NH_3 といった還元性、酸化性、酸性、又はアルカリ性のガスを超純水に溶解させる方法もあるが、操作が簡便であることから、pH 調整剤及び / 又は酸化還元電位調整剤を水に溶解させた薬液を薬注する方法が採用される場合が多い。薬液の薬注方法としては、ポンプを用いる方法、密閉容器と N_2 などの不活性ガスによる加圧を用いる方法があり、いずれも実用化されている。

20

【0003】

図 4 は、従来の水質調整水製造装置を示す系統図であり、薬液タンク 1 内の薬液は、薬注ポンプ 2 により薬注配管 3 を経て超純水の送水配管 4 に薬注される。5 は流量計であり一定流量で送水される超純水に対して、流量計 5 の測定値に基づき、薬注量が制御されることで所定の水質の水質調整水が製造される。

【0004】

30

一方、薬液を薬注する超純水に DO が含まれると、洗浄・リンス時にウェハ材料の酸化などの問題を引き起こす。そのため、水質調整水製造のための超純水は通常十分な脱気処理がなされており、その DO 濃度は一般に $10 \mu g / L$ 未満である。

【0005】

しかしながら、pH 調整剤や酸化還元電位調整剤の薬液を超純水に添加すると、薬液に含まれる DO が超純水に混入してしまい、得られる水質調整水の DO 濃度は超純水の DO 濃度よりも上昇してしまう。

また、薬液によっては発泡性を有するものもあり、発泡により薬注ポンプがエアロックを起こして薬注ができなくなったり、また薬注量を制御するための流量計が正しく表示されないなどの問題が起こる場合もある。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】特開 2016 - 139766 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、超純水に薬注される薬液による DO の混入、薬液の発泡による薬注不良や流量計の計測不良といった問題を解決する水質調整水製造装置を提供することを目的とする。

50

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者は、上記課題を解決すべく検討を重ね、超純水に薬注する直前で、薬液を脱気手段で脱気処理することで、上記課題を解決することができることを見出した。

【0009】

即ち、本発明は以下を要旨とする。

【0010】

【1】 超純水にpH調整剤及び/又は酸化還元電位調整剤を添加して水質調整水を製造する装置であって、pH調整剤及び/又は酸化還元電位調整剤を含む薬液を貯留する薬液タンクと、該薬液タンク内の薬液を超純水に薬注する薬注配管と、該超純水に薬注される薬液を脱気処理する脱気手段とを備え、前記脱気手段は、前記薬注配管に設けられており、該脱気手段の下流側の薬注配管に薬注ポンプと流量計を有することを特徴とする水質調整水製造装置。

10

【0012】

【2】 【1】において、前記脱気手段で脱気処理された前記薬液の一部を前記薬液タンクに返送する返送配管を有することを特徴とする水質調整水製造装置。

【0013】

【3】 【1】又は【2】において、前記薬液が、前記pH調整剤として、塩酸、酢酸、硝酸、リン酸、硫酸、フッ酸、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、又は炭酸アンモニウムを含むことを特徴とする水質調整水製造装置。

20

【0014】

【4】 【1】ないし【3】のいずれかにおいて、前記薬液が前記酸化還元電位調整剤として、過酸化水素、又は硝酸を含むことを特徴とする水質調整水製造装置。

【0015】

【5】 【1】ないし【4】のいずれかにおいて、前記水質調整水は、半導体ウェハの洗浄水又はリンス水であることを特徴とする水質調整水製造装置。

【0016】

【6】 【1】ないし【5】のいずれかにおいて、前記超純水を使用場所に送水する送水配管を有し、前記薬注配管は該送水配管に接続されていることを特徴とする水質調整水製造装置。

30

【発明の効果】

【0017】

本発明によれば、超純水にpH調整剤及び/又は酸化還元電位調整剤を添加して、半導体ウェハの洗浄水等として有用な水質調整水を製造するに当たり、薬液からのDOの混入、薬液の発泡による薬注不良や流量計の計測不良といった問題を解決して、DO濃度の低い高水質の水質調整水を安定的に製造することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】本発明の水質調整水製造装置の実施の形態の一例を示す系統図である。

40

【図2】本発明の水質調整水製造装置の実施の形態の他の例を示す系統図である。

【図3】本発明の水質調整水製造装置の実施の形態の別の例を示す系統図である。

【図4】従来の水質調整水製造装置を示す系統図である。

【図5】実施例1及び比較例1で得られた水質調整水のNH₄OH濃度の経時変化を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0019】

以下に図面を参照して本発明を詳細に説明する。

【0020】

図1～3は本発明の水質調整水製造装置の実施の形態の一例を示す系統図であり、図1

50

～ 3 において、図 4 に示す部材と同一機能を奏する部材には同一符号を付してある。

【 0 0 2 1 】

本発明の水質調整水製造装置は、超純水に pH 調整剤及び / 又は酸化還元電位調整剤を添加して水質調整水を製造する装置であって、pH 調整剤及び / 又は酸化還元電位調整剤を含む薬液を貯留する薬液タンク 1 と、この薬液タンク 1 内の薬液を超純水に薬注する薬注配管 3 と、超純水に薬注される薬液を脱気処理する脱気手段 6 とを備えるものであり、薬液タンク 1 からの薬液は、通常、一定流量で送水される超純水の送水配管 4 に対して、薬注ポンプ 2 及び流量計 5 で流量調整されて薬注される。

【 0 0 2 2 】

図 1 ～ 3 の水質調整水製造装置では、この薬注配管 3 の薬注ポンプ 2 の上流側に脱気手段 6 が設けられており、薬液タンク 1 内の薬液が脱気手段 6 で脱気処理された後、薬注ポンプ 2、流量計 5 を経て超純水の送水配管 4 に薬注される。

10

【 0 0 2 3 】

このように、脱気手段 6 の下流側の薬注配管 3 に薬注ポンプ 2 及び流量計 5 が位置するように脱気手段 6 を設けることにより、薬液中の DO を除去すると共に、薬液の発泡による薬注ポンプ 2 のエアロックや流量計 5 の誤作動も防止することができる。

【 0 0 2 4 】

図 1 ～ 3 では脱気手段 6 としてガス透過膜で液相側と気相側を隔て、エゼクターや真空ポンプ 6 A で気相側を真空引きして液相側に通液される薬液中の溶存ガスを脱気処理する膜脱気装置が設けられているが、脱気手段は何ら膜脱気装置に限定されるものではない。

20

【 0 0 2 5 】

脱気手段による脱気の程度は水質調整水に要求される DO 濃度を満足し得る低 DO 濃度の薬液を得ることができる程度であればよい。

【 0 0 2 6 】

図 2 は、脱気手段 6 で脱気処理した薬液の一部を薬液タンク 1 に返送する返送配管 7 を設けた例を示し、このように脱気処理液の一部を薬液タンク 1 に返送することで、薬液タンク 1 内の薬液の DO 濃度を下げ、また、薬液タンク 1 内の薬液の気泡の発生を抑制することができる。

この場合、薬液タンク 1 に返送する脱気処理液の量は特に制限はないが、通常脱気処理液の 30 ～ 50 % 程度とすることが、処理効率を大きく低下させることなく、返送による上記効果を得る上で好ましい。

30

【 0 0 2 7 】

このように、脱気処理液の一部を薬液タンク 1 に返送する場合、薬液中の不純物除去のために返送配管 7 にフィルター 8 を設けてもよい。

【 0 0 2 8 】

図 3 の装置は、超純水の送水配管 4 の薬注点 4 A の下流側に、脱気手段 9 を設けたものであり、このように薬注点 4 A の下流側に脱気手段 9 を設けることで、送水配管 4 に供給される超純水の DO 濃度が高い場合、例えば DO 10 $\mu\text{g}/\text{L}$ 以上の超純水であっても、低 DO 濃度の水質調整水を製造することができる。この場合、脱気手段 9 は、脱気手段 6 と真空引き手段を共用させることで、部材数を削減することができる。ただし、このように薬注点 4 A の下流側に脱気手段 9 を設ける場合、大型の脱気手段が必要となるため、超純水の DO 濃度が低い場合には、脱気手段 9 を設けないことが好ましい。

40

【 0 0 2 9 】

本発明において、超純水に薬注する薬液は、pH 調整剤及び / 又は酸化還元電位調整剤を超純水に溶解させて調製した薬液であり、その pH 調整剤としては、塩酸、酢酸、硝酸、リン酸、硫酸、フッ酸、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、又は炭酸アンモニウム等を用いることができる。

また、酸化還元電位調整剤としては過酸化水素や硝酸を用いることができる。

【 0 0 3 0 】

本発明で用いる薬液は、通常、これらの薬剤を 20 ～ 48 重量 % 程度の濃度で含むもの

50

であり、このような薬液を超純水に薬注して、通常、薬剤濃度 $0.1 \sim 100 \text{ mg/L}$ 程度の水質調整水が製造される。

【0031】

一方、薬液を添加する超純水としてはDO濃度の低いものが好ましく、通常、DO濃度 $10 \mu\text{g/L}$ 未満、好ましくは $1 \mu\text{g/L}$ 未満の低DO濃度の超純水が用いられる。ただし、超純水の送水配管に図3のように、脱気手段を設けることで、DO濃度 $10 \mu\text{g/L}$ 以上の超純水を用いることも可能である。

【0032】

本発明では、このような超純水に前述の薬液を薬注して、DO濃度 $10 \mu\text{g/L}$ 以下、特に $1 \mu\text{g/L}$ 未満の低DO濃度の水質調整水を製造する場合に有効である。

10

【0033】

本発明により製造される水質調整水は、半導体ウェハの洗浄水やリンス水として有用であるが、何らこの用途に限らず、低DO濃度の水質調整水が要求される用途に有効に用いることができる。

【実施例】

【0034】

以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。

【0035】

[実施例1]

図1に示す構成の本発明の水質調整水製造装置により、以下の条件で水質調整水の製造を行った。

20

超純水のDO濃度： $1 \mu\text{g/L}$ 未満

超純水の流量： 40 L/min

薬液： 1.0 重量% NH_4OH 水溶液

(攪拌により故意に発泡させたもの)

薬注量： 80 mL/min

水質調整水の目標 NH_4OH 濃度： 20 mg/L

脱気手段としては10インチの脱気膜を内蔵した膜脱気装置(リキセル社製)を用い、真空ポンプを用いて脱気処理した。

その結果、得られた水質調整水のDO濃度は $1 \mu\text{g/L}$ 未満であり、水質調整水の製造に用いた超純水のDO濃度を上昇させることはなかった。

30

また、得られた水質調整水の NH_4OH 濃度の経時変化は図5に示す通りであり、 240 min にわたって、水質調整水の NH_4OH 濃度は目標値の 20 mg/L で安定していた。

【0036】

[比較例1]

図4に示す脱気手段のない従来装置を用いたこと以外は、実施例1と同様の条件で水質調整水を製造した。

その結果、得られた水質調整水のDO濃度は $16 \mu\text{g/L}$ と超純水のDO濃度よりも大幅に上昇していた。

40

また、得られた水質調整水の NH_4OH 濃度の経時変化は図5に示す通りであり、運転開始から 50 min 後から NH_4OH 濃度が下がり始め、 80 min 後には NH_4OH 濃度が計測されなくなった。これは、薬注ポンプのダイヤフラム部にエアがたまり始め、最終的にエアロック状態になったためであった。

【符号の説明】

【0037】

1 薬液タンク

2 薬注ポンプ

5 流量計

6, 9 脱気手段

50

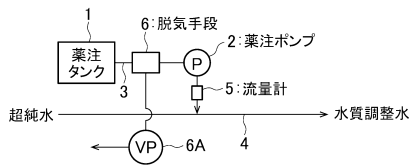
【要約】

【課題】超純水にpH調整剤及び/又は酸化還元電位調整剤を添加して、半導体ウエハの洗浄水等として有用な水質調整水を製造するに当たり、薬液からのDOの混入、薬液の発泡による薬注不良や流量計の計測不良といった問題を解決して、DO濃度の低い高水質の水質調整水を安定的に製造する。

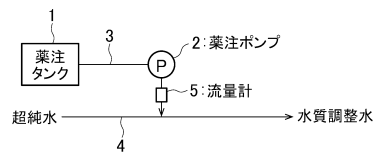
【解決手段】超純水にpH調整剤及び/又は酸化還元電位調整剤を添加して水質調整水を製造する装置であって、pH調整剤及び/又は酸化還元電位調整剤を含む薬液を貯留する薬液タンク1と、該薬液タンク1内の薬液を超純水に薬注する薬注配管3と、該超純水に薬注される薬液を脱気処理する脱気手段6とを備える水質調整水製造装置。

【選択図】図1

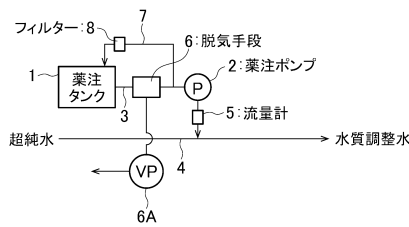
【図1】



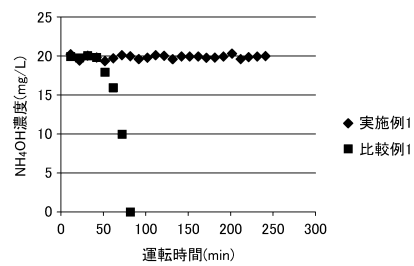
【図4】



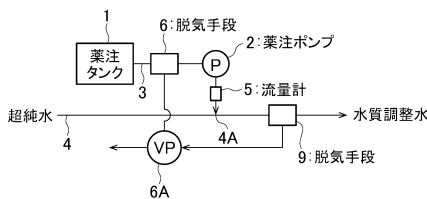
【図2】



【図5】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 2 F 1/20 A
B 0 1 D 19/00 H

(56)参考文献 特開2003-334433(JP,A)
特開平11-077023(JP,A)
特開2000-084368(JP,A)
特開2000-317211(JP,A)
特開昭58-058189(JP,A)
特開2006-250697(JP,A)
特開昭58-131193(JP,A)
特開平11-267645(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 2 F 1 / 6 8、
1 / 6 6、
1 / 5 0、
1 / 2 0 - 1 / 2 6
B 0 1 D 1 9 / 0 0 - 1 9 / 0 4
F 2 2 B 3 7 / 5 2 - 3 7 / 5 6
G 0 1 N 3 3 / 1 8