

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3737876号

(P3737876)

(45) 発行日 平成18年1月25日(2006.1.25)

(24) 登録日 平成17年11月4日(2005.11.4)

(51) Int. Cl.		F I	
C 2 3 C	8/10	(2006.01)	C 2 3 C 8/10
B 6 5 D	1/00	(2006.01)	B 6 5 D 1/00 B

請求項の数 7 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平10-40312	(73) 特許権者	000003182
(22) 出願日	平成10年2月23日(1998.2.23)		株式会社トクヤマ
(65) 公開番号	特開平11-236660		山口県周南市御影町1番1号
(43) 公開日	平成11年8月31日(1999.8.31)	(72) 発明者	三島 博之
審査請求日	平成16年8月31日(2004.8.31)		山口県徳山市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内
		(72) 発明者	田村 征司
			山口県徳山市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内
		審査官	瀧口 博史
		(56) 参考文献	特開昭64-023933 (JP, A)
			特開平07-268599 (JP, A)
			特開平06-245868 (JP, A)
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高純度イソプロピルアルコール収納容器

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも内面がニッケル層により構成された金属容器よりなり、且つ該ニッケル層の少なくとも表層部が酸化処理されて成ることを特徴とする高純度イソプロピルアルコール収納容器。

【請求項2】

酸化処理された表層部の厚みが50～400オングストロームである請求項1記載の高純度イソプロピルアルコール収納容器。

【請求項3】

ニッケル層を構成するニッケルの純度が99重量%以上である請求項1記載の高純度イソプロピルアルコール収納容器。 10

【請求項4】

金属容器がニッケル層と任意の金属よりなる容器とよりなり、該ニッケル層が、任意の金属よりなる容器の内面に、ニッケルメッキすることにより形成された請求項1記載の高純度イソプロピルアルコール収納容器。

【請求項5】

ニッケル層が形成される任意の金属よりなる容器の内面が電解研磨されてなる請求項4記載の高純度イソプロピルアルコール収納容器。

【請求項6】

金属容器がニッケル層と任意の金属よりなる容器とよりなり、該ニッケル層が、任意の 20

金属よりなる容器の内面に、ストライクニッケル処理を施した後、電解ニッケルメッキすることにより形成された請求項 4 又は 5 記載の高純度イソプロピルアルコール収納容器。

【請求項 7】

金属容器の開口部にカプラーを設けた請求項 1 記載の高純度イソプロピルアルコール収納容器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、金属不純物の混入を極端に嫌う、半導体製造、液晶製造等の電子産業用に使用される高純度のイソプロピルアルコール（IPA）を収納保持する収納容器に関する。詳しくは、長期保存した場合における、高純度 IPA に対する全金属溶出量を 10 pg/ml (ppt) 以下に抑えることが可能な収納容器である。

10

【0002】

【従来の技術】

従来、電子産業用に使用されてきた IPA の収納容器は、数リットルの小容器では、ガラス、プラスチック製が、十リットル以上の中大容器では、強度的な安全面も加味してステンレス鋼が一般的である。

【0003】

ところで、電子産業、特に半導体産業では形式パターン寸法の微細化、基板の大口径化の急激な技術革新に伴って、使用する薬品の量が増大するのみでなく益々高純度の品質が要求され、IPA も例外ではない。電子産業では IPA は各種基板の洗浄、乾燥用途に高純度のものが大量に使用されている。ここでは、通常ステンレス鋼に代表される金属容器に充填され、供給され、容器から適宜導出されて使用される。従って、極めて純度の高い IPA を長期に亘って金属不純物の溶出のない状態で維持収納できる容器が望まれている。

20

【0004】

特に、最近デバイスの微細化に伴って、金属不純物（ミストや粉体を含む）の混入に対する条件が厳しく、要求される半導体を製造する IPA では、長期保存した場合、高純度 IPA に対する全金属溶出量が 10 pg/ml (ppt) 以下の収納容器が要求されている。

【0005】

従来、このような金属不純物の溶出を防止するために、ステンレス鋼の表面を研磨して専ら平滑にする方法、例えば、バフ研磨や電解研磨が開示されている。また、特開平 7 - 268599 号公報には、ステンレス鋼の表面に電解研磨を施した後、更に、高温加熱処理を実施して、仕上げ面に着色酸化皮膜を形成する方法が開示されている。

30

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、ステンレス鋼の研磨処理（バフ研磨、電解研磨）したものは金属溶出量が ppm から ppb のレベルであり本発明の目標とするレベルを満たすものではない。

【0007】

さらに、研磨を施した後、高温加熱処理を実施して、仕上げ面に着色酸化皮膜を形成する方法は、金属溶出量を極めて少なく抑えようとした場合、電解研磨処理に極めて高い精度が要求されるため、手間と時間がかかり、またステンレス鋼以外の金属容器には適用し難いという欠点があった。

40

【0008】

以上の様に、従来の収納容器では、金属の溶出を高度に抑えるためには今一步改良の余地があり、その解決が望まれていた。

【0009】

【課題を解決するための手段】

従って、本発明の目的は、長期保存しても高純度 IPA の純度が低下しない高純度 IPA 収納容器を提供することにある。

50

【0010】

かかる目的は、金属製容器の少なくとも内面がニッケル層により構成され、且つ該ニッケル層の表層部を酸化処理することにより達成することができる。

【0011】

即ち、本発明は、少なくとも内面がニッケル層により構成され、且つ該内面を構成するニッケルの少なくとも表層が酸化処理された金属製容器よりなることを特徴とする高純度イソプロピルアルコール収納容器（以下、単にIPA収納容器という）である。

【0012】

本発明のIPA収納容器は、収納されるIPAと接触する部分、即ち、少なくとも内面がニッケル層により構成され、且つ該内面を構成するニッケルの表層が酸化処理されてい

10

【0013】

上記の容器内面をニッケルで構成する具体的態様を例示すれば、収納容器全体をニッケルにより構成する態様、IPAと接触する最内層をニッケルにより構成し、該層より外側の層を任意の金属で構成する態様が挙げられる。

【0014】

具体的には、ニッケル板あるいはニッケルチューブを成形加工して収納容器を得る方法、収納容器の構造を2重或いはそれ以上の筒によって構成し、IPAと接触する最内層を構成する筒をニッケル製とし、該層より外側の層を構成する筒を任意の金属で構成した多層チューブを成形加工して収納容器を得る方法が代表的である。

20

【0015】

尚、上記任意の金属は、特に制限されないが、一般には、ステンレス、銅、鉄、アルミニウム等が挙げられる。勿論、上記任意の金属としては、ニッケルを含有する合金を含むものであり、場合によっては、ニッケルであっても良い。上記任意の金属のうち、強度的な面で、ステンレス、鉄、銅等が好適である。

【0016】

上記態様において、任意の金属よりなる容器の内面にニッケル層を形成して金属容器を構成する場合、該ニッケル層の構成をメッキによって行うことは、上記多層の材料を使用せずに、任意の金属で先ず容器を製造した後、ニッケル層を形成することが容易に出来るため、好適である。

30

【0017】

上記金属容器の内面のニッケル層をメッキによって形成する場合、メッキの密着性を向上させる為に、ニッケル層が形成される任意の金属よりなる容器の内面を電解研磨処理することが好ましい。電解研磨は、公知の方法が何ら問題なく採用できる。例えば、ステンレス鋼の場合、燐酸-硫酸の混酸系、温度50～80、電流密度2～10A/dm²、処理時間5～30分が一般的である。

【0018】

また、ニッケル層をメッキにより形成する方法は、従来のメッキ技術が何ら制限なく採用できる。例えば、電気メッキ、無電解メッキ等が挙げられるが、電気メッキが母材との密着性、形成するメッキ層中のニッケル純度の面で好ましい。上記電気メッキの条件も特に

40

【0019】

また、メッキの密着性を向上させるために、両メッキを組み合わせた多層メッキ法も実施することが出来る。

【0020】

更に、前記メッキ層との密着性をより完全なものにする為に、メッキ処理に先立ち、ニッケル層が形成される任意の金属よりなる容器の内面にストライクニッケル処理を施すことが好ましい。ストライクニッケル処理は、公知の方法が何ら問題なく採用できる。例え

50

ば、ステンレス鋼の場合、塩化ニッケル - 塩酸の混合溶液を使用し、温度 15 ~ 25 、電流密度 5 ~ 15 A / dm²、処理時間 3 ~ 10 分が一般的である。

【 0 0 2 1 】

前記メッキによって形成されるニッケル層の厚みは 0 . 5 ~ 5 0 μ m、好ましくは 1 ~ 2 0 μ m である。かかるニッケル層の厚みが 0 . 5 μ m より薄いと下地母材からの金属不純物が溶出するおそれがあり、5 0 μ m より厚すぎると不経済であるばかりでなくニッケル層にクラック等の欠陥が発生し該クラックから下地金属の溶出を生じるおそれがある。

【 0 0 2 2 】

本発明において、少なくとも容器内面を構成するニッケル層は、ニッケルの純度が 9 9 重量%以上、好ましくは 9 9 . 5 重量%以上のものが好適である。即ち、ニッケルの純度が 9 9 重量%以下であると酸化処理が不十分であったり、該ニッケル酸化処理層中の不純物の溶出による IPA の汚染が問題となる場合がある。特に、ニッケル中の不純物金属として、鉄、クローム、銅等の含量は 1 0 0 0 p p m 以下、好ましくは 5 0 0 p p m 以下、特に 2 0 0 p p m 以下に抑えることがより望ましい。

10

【 0 0 2 3 】

本発明において容器内面を構成するニッケル層の表層部に酸化処理層を形成する方法は、従来の酸化方法が何ら制限なく採用できる。例えば、酸化雰囲気での熱酸化法、電解反応を利用した陽極酸化法、酸化剤を使用した化学的酸化法等が挙げられる、そのうち、熱酸化法、陽極酸化法が、形成する酸化膜層の耐久性、緻密性、酸化膜厚の容器内での均一性等の面で好ましい。上記熱酸化処理する場合、例えば、大気中で温度 2 0 0 ~ 4 0 0 、処理時間、1 ~ 4 時間が一般的である。また、陽極酸化法の場合、例えば、アルカリ溶液系、電流密度 5 ~ 2 0 A / dm²、処理時間 5 ~ 3 0 分が一般的である。

20

【 0 0 2 4 】

本発明のニッケル酸化層を形成させる態様において、酸化処理された層の厚みは、5 0 ~ 4 0 0 オングストローム、好ましくは、1 0 0 ~ 3 0 0 オングストロームである。厚みが 5 0 オングストロームより薄いとアルコールへの金属不純物の溶出を本発明の目標とするレベルに維持することが困難となる傾向がある。また、4 0 0 オングストロームより厚すぎると、不経済であるばかりでなく、酸化層にクラック等の欠陥が発生するおそれがある。

【 0 0 2 5 】

尚、本発明の IPA 収納容器において IPA と接触するニッケル酸化処理層の純度、形成方法、IPA 収納容器の強度等を勘案するとステンレス等の強度の高い材質の容器の内面にニッケルメッキ層を形成後、酸化処理する態様が最も好ましい。

30

【 0 0 2 6 】

本発明の IPA 収納容器は、これに供給、保管される高純度 IPA の品質が極めて高いものに対して有効である。一般に、充填直前の IPA 純度はフォーナイン以上、水分濃度 5 0 p p m 以下のものに対して効果が顕著である。

【 0 0 2 7 】

本発明の IPA 収納容器の構造は、特に制限されないが、供給、取り出し時に不純物の混入を防止し、上記 IPA の品質を維持するために、図 1 に示す如く、ニッケル層の表層部を酸化処理して得られた酸化処理層 A を内面に有する容器の開口部にガス用キャプラー 1 と液用キャプラー 2 を取り付けられた密閉式にすることが好ましい。各キャプラーは、別にパイプ側に設けられたキャプラー（図示せず）とオス、メス一対から構成され、両者を接続すると同時に通液状態に、また、切り離すと同時に閉止状態になる公知の構造のものが使用できる。この様に接続操作によって容器内の IPA が外気と接触することがないので外部汚染が入り難くすることが出来るため、本発明では好適に採用される。本発明の IPA 収納容器の IPA 容積は特に限定されないが、経済性を勘案すると 1 0 リットル以上が好ましい。

40

【 0 0 2 8 】

また、本発明において該 IPA 収納容器の底部と開口部は丸み（曲率）を付けることが好適である。これは、ニッケルメッキとの密着性向上、機械的強度向上、該容器内の IPA

50

の完全液抜き等を付与するためである。更に、容器が倒れない様に、あるいは該容器の外
面保護のために、底部と開口部の外側にスカート6を設置する態様が好ましい。

【0029】

一般に、IPAに対して極めて高純度を要求する場合、IPA収納容器を開放してIPA
を充填したり、あるいは供給すると大気中の不純物がIPA中に急速に取り込まれ汚染す
るので純度の急激な低下は避けられない。このような純度の低下が半導体製造時のトラブ
ルとなることが多い。

【0030】

これを防ぐために、IPAをIPA収納容器に充填する場合、プラントで製造されたIPA
IPAをIPA用カプラー2を介して供給しながら、ガス用カプラー1から該容器内部の気体
を排出する方法が好ましい。また、逆に、充填したIPAをIPA収納容器からユースポ
イントに供給する場合、ガス用カプラー2を介して不活性気体、例えば、窒素、アルゴン
ガス等を供給してIPA収納容器の内部を加圧して、IPAをIPAカプラー1を介して
大気に触れさせることなく配管に供給する方法が広く採用される。この場合、IPAと接
触する抜き出し用のパイプ5やカプラーもニッケル層を後酸化処理するが、金属の溶出の
ない材質により構成することがIPAの純度低下を防ぐために好ましい。

10

【0031】

本発明のIPA収納容器は、使用に先立って、該容器内部を精密洗浄することが望ましい
。洗浄が不十分であると、内面の汚れがIPAに溶け込み本発明の目的とする純度を保持
できない。洗浄工程を例示すると、溶剤による脱脂洗浄、水系洗浄剤での洗浄、超純水に
よる水洗、IPAによる洗浄等を組み合わせることが極めて有効である。各洗浄工程に、
洗浄液を加温したり、超音波洗浄を付加してもよい。

20

【0032】

【発明の効果】

以上の説明により理解されるように、本発明の収納容器は、少なくとも内面がニッケルの
酸化処理層により構成されることにより、金属不純物のIPAへの溶出が極めて高度に抑
えられ、該収納容器に高純度IPAを長期維持保管してもIPAの純度品質は良好に維持
される。その結果、IPAの金属濃度の増加による半導体製造、液晶表示素子製造等に
おけるトラブルを回避でき、製品の歩留まり向上、さらには安定運転にも貢献できる。

【0033】

【実施例】

以下に本発明を詳細に説明するために実施例及び比較例を示すが、本発明はこれら実施例
に限定されるものではない。

【0034】

なお、実施例及び比較例においての金属イオンは、ICP-M S（誘導結合高周波プラズ
マ発光分光質量分析計）で分析した値である。

【0035】

実施例1

SUS304ステンレス鋼製の缶径250mm、長さ650mm、底部及び開口部の曲
率125mmの容器を製作し、この容器の内面を、電解研磨、ストライクニッケル処理後
、硫酸ニッケルを主成分とするメッキ浴中で電解電流密度4A/dm²の条件で電解メッ
キシ、厚みが20μmのメッキ層が表面に形成されたIPA収納容器を得た。尚、電解解
研磨は燐酸-硫酸の混酸中で電流密度5A/dm²の条件で行った。ストライクニッケル
処理は、塩化ニッケルと塩酸液中で電流密度10A/dm²の条件で行った。得られた高
純度IPA IPA収納容器の内表面であるメッキ層を分析すると、ニッケル純度99.9
9%以上、鉄、クローム、銅の含有量は100ppm以下であった。次に大気中で400

40

3時間加熱酸化処理を行い厚みが300オングストロームのニッケル酸化層を得た。つ
いで、抵抗率18M・cm以上の超純水で精密洗浄、次に、抵抗率1000M・cm
以上の高純度IPAで精密洗浄を行った。ついで、このIPA収納容器に高純度IPA（
純度99.99%以上）を満たし、温度50で6ヶ月間保持した後、IPA収納容器内

50

のIPAに溶出した金属イオンを分析した。結果を表1に示した。

【0036】

実施例2

実施例1と同様な電解メッキ層を形成後、温度80の苛性ソーダ液中で5A/dm²、30分間電解酸化処理を行い、IPA収納容器を製作した。この収納容器の内表面を分析すると、酸化処理層の厚みは150オングストロームであった。ついで、実施例1と同様な洗浄を実施後、高純度IPAを満たし、温度50で6ヶ月間保持した後、IPAに溶出した金属イオンを分析した。結果を表1に示した。

【0037】

比較例1

実施例1と同一形状のSUS304ステンレス鋼缶の容器を製作し、この容器の内面を、実施例1の大気中での加熱酸化処理を行わない以外は、実施例1と同様な処理を行ったIPA収納容器を得た。ついで、実施例1と同様な洗浄を実施後、高純度IPAを満たし、温度50で6ヶ月間保持した後、IPAに溶出した金属イオンを分析した。結果を表1に示した。

【0038】

実施例3

実施例2と同様な容器を製作し、この容器の内面を、電解研磨、ストライクニッケル処理後、実施例2と同様な電解ニッケル、電解酸化処理を施した。電解研磨は磷酸-硫酸の混酸中で電流密度5A/dm²の条件で行った。ストライクニッケル処理は、塩化ニッケルと塩酸液中で電流密度10A/dm²の条件で行った。電解酸化処理後のこの収納容器の内表面を分析すると、実施例2と全く同じであった。ついで、実施例1と同様な洗浄操作を回数を変えて実施後、高純度IPAを満たし、温度50で6ヶ月間保持した後、IPAに溶出した金属イオンを分析した。結果を表2に示した。また、テスト完了後、容器内面を目視観察したが、メッキ酸化層のクラック、剥離部、変色等も見られなかった。

【0039】

【表1】

表1

	金属イオン濃度 (ppt)				
	Fe	Cr	Ni	Cu	全溶出量
実施例1	4	2	1	1	8
実施例2	5	2	2	1	10
比較例1	23	13	7	15	58

【0040】

【表2】

表 2

洗浄回数	金属イオン濃度 (p p t)				
	Fe	Cr	Ni	Cu	全溶出量
1	4	2	2	1	9
10	3	2	1	2	8
20	3	2	2	2	9
30	4	2	2	2	10

10

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の代表的な I P A 収納容器の構造を示す概略図

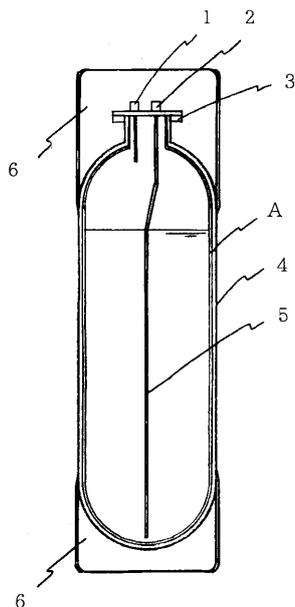
【符号の説明】

- 1 ガス用カプラー
- 2 I P A 用カプラー
- 3 フランジ
- 4 イソプロピルアルコール
- 5 パイプ
- 6 スカート
- A 酸化処理層

20

【図 1】

図 1



フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C23C 8/10

B65D 1/09