

明 細 書

発明の名称：

アルコール中の溶存酸素除去装置及び方法、アルコール供給装置並びに洗浄液供給装置

技術分野

[0001] 本発明は、アルコール中の溶存酸素除去装置及び方法、並びにこの装置を用いたアルコール供給装置及び洗浄液供給装置に関する。

背景技術

[0002] 半導体製造工程で使用される超純水は、基板表面の酸化を防止するため、真空脱気や膜脱気により超純水中の溶存酸素（DO）濃度を例えば10ppb以下、さらには1ppb以下まで低減させることが要求されている。

[0003] 半導体製造工程では超純水以外にも、多くの薬液が使用されている。特にイソプロピルアルコール（IPA）は、基板洗浄後の再洗浄液や乾燥工程の乾燥液として多く使用される。現在のところIPA中の溶存酸素濃度は管理されていない。しかしながら、半導体デバイスの高度化、微細化、高密度化が進むにつれて、IPA中の溶存酸素が半導体デバイスの予期せぬ酸化を起し、歩留りを低下させることも考えられる。したがって、IPA中の溶存酸素を低濃度まで除去することが必要となる可能性がある。

[0004] 特許文献1には、有機溶媒を含む薬液の脱気方法が開示されている。この方法によれば、薬液をポリオレフィン製の均質膜の片側に通液し、均質膜の他方側を減圧することによって、薬液中の酸素が除去される。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2004-105797号公報

特許文献2：特開2010-214321号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 特許文献 1 に記載の方法で低濃度まで溶存酸素の脱気を行うには、真空ポンプの容量を大きくしたり、処理量を少なくしたりすることが必要である。このことは、装置の設置スペース及び電力使用量の増加につながる。

[0007] 本発明は、簡易な構成でアルコール中の溶存酸素を効率的に除去することが可能なアルコール中の溶存酸素除去装置及び方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明のアルコール中の溶存酸素除去装置は、水素が吸蔵された水素吸蔵金属触媒が充填された溶存酸素除去装置であって、溶存酸素を含むアルコールを水素吸蔵金属触媒と接触させることによって、アルコールから溶存酸素を除去する。本発明のアルコール中の溶存酸素除去方法は、溶存酸素を含むアルコールを水素が吸蔵された水素吸蔵金属触媒と接触させて、アルコールから溶存酸素を除去することを有する。

[0009] 溶存酸素を含むアルコールを水素が吸蔵された水素吸蔵金属触媒に通液することによって、水素が吸蔵された水素吸蔵金属触媒の表面では、アルコール中の溶存酸素と水素吸蔵金属触媒に吸蔵されている水素とから水が生成される ($2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$)。この化学反応を利用することによって、アルコール中の溶存酸素が簡易な構成で効率的に除去される。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、簡易な構成でアルコール中の溶存酸素を効率的に除去することが可能なアルコール中の溶存酸素除去装置及び方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明の第 1 の実施形態に係るアルコール供給装置の概略構成を示す模式図である。

[図2]本発明の第 2 の実施形態に係る洗浄液供給装置の概略構成を示す模式図

である。

[図3]本発明の第3の実施形態に係る洗浄液供給装置の概略構成を示す模式図である。

[図4]実施例1で用いた装置の概略構成を示す模式図である。

[図5]実施例2で用いた装置の概略構成を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0012] 〔第1の実施形態〕

図1は、本発明の第1の実施形態に係るアルコール供給装置（IPA供給装置1）の概略構成を示す模式図である。

[0013] 本実施形態に係るIPA供給装置1は、半導体デバイスの乾燥に用いられるIPA乾燥液を半導体デバイス製造装置101に供給する。IPA供給装置1は、IPAを貯留するIPA貯留槽2と、IPA貯留槽2にIPAを供給するIPA供給ライン11と、IPA乾燥液を半導体デバイス製造装置101に供給するIPA供給ライン3と、半導体デバイス製造装置101から排出されるIPA乾燥液をIPA貯留槽2に戻す回収ライン4と、を有している。IPA供給ライン3上にはIPA乾燥液中の溶存酸素を除去するための溶存酸素除去装置5と、その後段に位置する水分除去装置6と、が備えられている。本実施形態のIPA供給装置1は、半導体デバイスの乾燥以外にも、IPAを物の洗浄と乾燥の少なくともいずれかに用いる場合に広く適用することができる。

[0014] 溶存酸素除去装置5は、容器内に水素吸蔵金属触媒51を充填したものである。以下の記載では、水素吸蔵金属触媒51は、IPA乾燥液または後述する洗浄液を通液する前に水素がすでに吸蔵されている水素吸蔵金属触媒を意味する。水素吸蔵金属触媒51を充填する際には、あらかじめ水素が吸蔵された水素吸蔵金属触媒を容器内に設置することができる。あるいは、水素が吸蔵されていない水素吸蔵金属を容器内に設置した後、IPA乾燥液または後述する洗浄液を通液する前に、触媒に水素ガスを接触させたり、水素を含む水などを通水させたりして、水素を水素吸蔵金属に吸蔵させてもよい。

水素吸蔵金属は、圧力や温度を利用して比較的簡単に水素を吸蔵する。水素吸蔵金属は、可逆的に水素を放出することもできる。溶存酸素を含むIPA乾燥液を水素吸蔵金属触媒51と接触させることによって、水素吸蔵金属触媒51の表面で、IPA乾燥液中の溶存酸素と水素吸蔵金属触媒51に吸蔵されている水素とが $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ の反応を生じ、IPA乾燥液中の溶存酸素の少なくとも一部が除去される。水素吸蔵金属としては、マグネシウム(Mg)、チタン(Ti)、バナジウム(V)、白金(Pt)、パラジウム(Pd)などが利用可能であり、白金族金属が好ましい。特に、白金若しくはパラジウム、または白金とパラジウムの合金は触媒活性が高く、水素吸蔵金属として好ましい。

[0015] 水素吸蔵金属触媒51は、活性炭やイオン交換樹脂などの担体に水素吸蔵金属を担持させた形態が好ましいが、これらに限定されない。特に、担体として、陰イオン交換樹脂などの陰イオン交換体、または繊維状若しくはモノリス状の陰イオン交換体を使用するのが好ましい。

[0016] 溶存酸素除去装置5を通過し溶存酸素が取り除かれたIPA乾燥液は、溶存酸素の分解により生成した水分や、水素吸蔵金属触媒51から溶出した水分により、含有する水分が増加する(IPA濃度が低下する)。高精度の管理が求められる半導体製造においては、IPA濃度の変動が歩留りに影響する可能性があり、特に高純度のIPA供給が要求される半導体乾燥工程ではIPA中の水分が歩留りに大きな影響を及ぼす可能性がある。そのため、IPA供給装置1は、溶存酸素除去装置5において溶存酸素の除去などの際に発生した水を除去する水分除去装置6を有している。水分除去装置6は、溶存酸素除去装置5の後段に位置しており、溶存酸素が除去されたIPAに含まれる水を除去する。

[0017] 水分除去装置6は脱水膜を備えた構成を有することが好ましいが、これに限定されない。溶存酸素除去装置5を通過したIPA乾燥液中の水分を浸透気化法(PV法; Pervaporation)または蒸発気化(VP法; Vapor Permeation)により除去するのが好ましい。脱水膜は、例えば、透水性膜モジュール

であってよい。膜はポリイミド系、セルロース系、ポリビニルアルコール系等の高分子系素材から、若しくはゼオライト等の無機系素材から形成することができる。機械的強度、脱水性能等の観点から、脱水膜はゼオライトで形成されることが好ましい。

[0018] 溶存酸素除去装置 5 で得られた液は、IPA 乾燥液中の水分濃度が所定値を超えた場合（IPA 乾燥液中の IPA 濃度が所定値を下回った場合）にのみ、溶存酸素除去装置 5 の後段に設けられた水分除去装置 6 を通る。すなわち、上記の特定の場合にのみ、IPA 乾燥液中の水分が除去されて、IPA 乾燥液の水分濃度（IPA 濃度）が調整される。この目的のため、IPA 供給装置 1 は、溶存酸素除去装置 5 で得られた液の IPA 濃度を測定するアルコール濃度測定装置 7（アルコール濃度計）と、水分除去装置 6 をバイパスするバイパスライン 8 と、を有している。アルコール濃度測定装置 7 は溶存酸素除去装置 5 の後段（溶存酸素除去装置 5 と水分除去装置 6 との間）に設置されている。バイパスライン 8 は IPA 供給ライン 3 から分岐して、水分除去装置 6 をバイパスして、再び IPA 供給ライン 3 に合流している。

[0019] 溶存酸素除去装置 5 を通過した IPA 乾燥液の、アルコール濃度測定装置 7 で測定された水分濃度が所定値を超えた場合（IPA 乾燥液中の IPA 濃度が所定値を下回った場合）、溶存酸素除去装置 5 で得られた液は水分除去装置 6 に通される。液の IPA 濃度が所定値内に調整された後、液は半導体デバイス製造装置 101 に供給される。溶存酸素除去装置 5 を通過した IPA 乾燥液の水分濃度が所定値以下である場合（IPA 乾燥液中の IPA 濃度が所定値以上である場合）は、溶存酸素除去装置 5 で得られた液は水分除去装置 6 と並列に設けられたバイパスライン 8 に通され、半導体デバイス製造装置 101 に供給される。バイパスライン 8 の制御手段 19 は、バイパスライン 8 と IPA 供給ライン 3 とにそれぞれ設けられた弁 91, 92 と、測定された IPA 濃度に基づいて弁 91, 92 を制御する制御ユニット（図示せず）と、を有している。

[0020] IPA 供給装置 1 は、水素吸蔵金属触媒 51 に水素を吸蔵させる水素添加

装置 9 を有している。溶存酸素を含む IPA 乾燥液を水素吸蔵金属触媒 5 1 と接触させることによって、触媒に吸蔵された水素が IPA 乾燥液中の溶存酸素と反応して水を生成する。これにより水素吸蔵金属触媒 5 1 の水素吸蔵量は減少する。そのため、水素が消費された水素吸蔵金属触媒 5 1 にさらに水素を添加して、触媒に水素を再吸蔵させる。これにより触媒を有効に活用することができる。

[0021] 水素は様々な方法で添加することができる。例えば、水素吸蔵金属触媒 5 1（溶存酸素除去装置 5）の前段（溶存酸素除去装置 5 と IPA 貯留槽 2 との間）で、ガス溶解膜（図示せず）を介して水素ガスを IPA 乾燥液中に添加することができる。あるいは、水素水や水素ガスで触媒を再生することができる。前者の方法では IPA 乾燥液に水素が添加され、後者の方法では水素吸蔵金属触媒 5 1 に直接水素が添加される。いずれの方法でも、IPA を水素吸蔵金属触媒 5 1 と接触させるのと同時に、水素吸蔵金属触媒 5 1 に水素が吸蔵される。

[0022] 半導体デバイス製造装置 101 から排出された IPA 乾燥液に含まれる不純物を除去し、IPA 乾燥液を精製するため、回収ライン 4 上には IPA 精製装置 10 が備えられている。IPA 精製装置 10 は、溶存酸素除去装置 5 と水分除去装置 6 との間に設けることもできるし、水分除去装置 6 と半導体デバイス製造装置 101 との間に設けることもできる。IPA 精製装置 10 は、金属やイオンを主に除去する必要がある場合は、イオン交換樹脂やイオン吸着膜であることが好ましく、微粒子を主に除去する必要がある場合は、フィルター（精密ろ過フィルター）であることが好ましい。

[0023] 〔第 2 の実施形態〕

図 2 は、本発明の第 2 の実施形態に係る洗浄液供給装置の概略構成を示す模式図である。

[0024] 本実施形態に係る洗浄液供給装置 21 は、IPA と純水とを混合して洗浄液を製造し、半導体デバイス製造装置 101 に供給する。

[0025] 洗浄液供給装置 21 は、IPA と純水とを混合して所定の IPA 濃度の洗

浄液を製造し貯留する混合水貯留槽 22 と、混合水貯留槽 22 に IPA を供給する IPA 供給ライン 31（アルコール供給手段）と、混合水貯留槽 22 に純水を供給する純水供給ライン 32（純水供給手段）と、洗浄液を半導体デバイス製造装置 101 に送る洗浄液供給ライン 23 と、半導体デバイス製造装置 101 から排出される洗浄液を混合水貯留槽 22 に戻す回収ライン 24 と、を有している。IPA 供給ライン 31 上には IPA 中の溶存酸素を除去するための溶存酸素除去装置 25 が備えられている。混合水貯留槽 22 は溶存酸素除去装置 25 及び純水供給ライン 32 の後段に位置しており、溶存酸素除去装置 25 で得られた IPA と純水供給ライン 32 から供給された純水との混合液を貯蔵する。混合水貯留槽 22 は、IPA 濃度を測定するアルコール濃度測定装置 27（アルコール濃度計）を備えている。本実施形態の洗浄液供給装置 21 は、半導体デバイスの洗浄以外にも、IPA と純水との混合液を物の洗浄と乾燥の少なくともいずれかに用いる場合に広く適用することができる。

[0026] 溶存酸素除去装置 25 の構成は第 1 の実施形態の溶存酸素除去装置 5 と同様である。水素吸蔵金属の形態、材料、作動原理も第 1 の実施形態の溶存酸素除去装置 5 と同様とすることができる。

[0027] 溶存酸素除去装置 25 を通過し溶存酸素が取り除かれた IPA は、溶存酸素の分解により生成した水分や、触媒から溶出した水分により、含有する水分が増加する。このため、第 1 の実施形態と同様の水分除去装置を設けることができる（図示せず）。

[0028] 水素添加装置 29 及び洗浄液精製装置 30 についても、第 1 の実施形態と同様に設けることができる。これらの装置の構成及び作動方法は第 1 実施形態の水素添加装置 9 及び IPA 精製装置 10 と同様とすることができる。

[0029] 〔第 3 の実施形態〕

図 3 は、本発明の第 3 の実施形態に係る洗浄液供給装置の概略構成を示す模式図である。

[0030] 本実施形態に係る洗浄液供給装置 41 は、IPA と純水とを混合して洗浄

液を製造し、半導体デバイス製造装置１０１に供給する。

[0031] 洗浄液供給装置４１は、ＩＰＡと純水とを混合して所定のＩＰＡ濃度の洗浄液を製造し貯留する混合水貯留槽４２と、混合水貯留槽４２にＩＰＡを供給するＩＰＡ供給ライン５１（アルコール供給手段）と、混合水貯留槽４２に純水を供給する純水供給ライン５２（純水供給手段）と、洗浄液を半導体デバイス製造装置１０１に送る洗浄液供給ライン４３と、半導体デバイス製造装置１０１から排出される洗浄液を混合水貯留槽４２に戻す回収ライン４４と、を有している。洗浄液供給ライン４３上には洗浄液中の溶存酸素を除去するための溶存酸素除去装置４５と、その後段に位置する水分除去装置４６と、が備えられている。混合水貯留槽４２はＩＰＡ供給ライン５１と純水供給ライン５２の後段に位置しており、ＩＰＡ供給ライン５１から供給されたＩＰＡと純水供給ライン５２から供給された純水との混合液を貯蔵する。溶存酸素除去装置４５は混合水貯留槽４２の後段に位置している。本実施形態の洗浄液供給装置４１は、半導体デバイスの洗浄以外にも、ＩＰＡと純水との混合液を物の洗浄と乾燥の少なくともいずれかに用いる場合に広く適用することができる。

[0032] 溶存酸素除去装置４５の構成は第１の実施形態の溶存酸素除去装置５と同様である。水素吸蔵金属の形態、材料、作動原理も第１の実施形態の溶存酸素除去装置５と同様とすることができる。

[0033] 溶存酸素除去装置４５を通過し溶存酸素が取り除かれた洗浄液は、溶存酸素の分解により生成した水分や、触媒から溶出した水分により、含有する水分が増加する。ＩＰＡと純水の混合液を洗浄に用いる場合は、ＩＰＡ濃度が２～３％程度の低濃度溶液からＩＰＡ濃度が５０％程度の比較的高濃度の溶液まで、様々な溶液が用いられる。特に、高濃度の溶液が用いられる場合、水分の除去が必要となる場合もある。このため、第１の実施形態と同様の水分除去装置４６が設けられている。

[0034] アルコール濃度測定装置４７、バイパスライン４８、バイパスライン４８の制御手段５９、水素添加装置４９及び洗浄液精製装置５０についても、第

1の実施形態と同様に設けることができる。これらの装置は第1実施形態のアルコール濃度測定装置7、バイパスライン8、バイパスライン8の制御手段19、水素添加装置9及びIPA精製装置10と同様に構成され、作動させることができる。水素添加装置49は、本実施形態では溶存酸素除去装置45に直接接続されている。あるいは、水素添加装置49は、IPA供給ライン51または純水供給ライン52に設けることもできるし、混合水貯留槽42と溶存酸素除去装置45の間に設けることもできる。洗浄液精製装置50は、洗浄液供給ライン43上に設けることもできる。溶存酸素除去装置45及び水分除去装置46は回収ライン44上に設けることもでき、洗浄液供給ライン43と回収ライン44の双方に設けることもできる。

[0035] 〔実施例1〕

IPA濃度5%のIPA水溶液を、図4に示す装置に流量100mL/minで通液した。パラジウム（ナノ粒子）を陰イオン交換体に担持させた水素吸蔵金属触媒を用いた。あらかじめ水素吸蔵金属触媒に飽和水素水を通水し、十分に水素を吸蔵させた後、5%IPAを水素吸蔵金属触媒に通液した。

[0036] 表1に、水素吸蔵金属触媒に通液する前後の5%IPA水溶液中の溶存酸素濃度を示す。溶存酸素濃度は溶存酸素計（オービスフェア社製、model 13600）を用いて測定した。溶存酸素濃度は、水素吸蔵金属触媒に通液する前は1.3ppmであったのに対し、水素吸蔵金属触媒に通液した後は8.0ppbまで低減された。水素吸蔵金属触媒に通液する前後のIPA濃度を、アルコール濃度計（アタゴ社製、PR-60PA）を用いて測定した。IPA濃度は水素吸蔵金属触媒に通液する前は5.1%であり、水素吸蔵金属触媒に通液した後は5.0%であった。

[0037] 〔実施例2〕

IPA濃度6%のIPA水溶液を、図5に示す装置に流量100mL/minで通液した。水素をガス溶解膜で6%IPA水溶液に溶解させ、その後、6%IPA水溶液を水素吸蔵金属触媒に通液した。パラジウム（ナノ粒子）を陰イオン交換体に担持させた水素吸蔵金属触媒を用いた。

[0038] 表 1 に、水素吸蔵金属触媒に通液する前後の 6 % I P A 水溶液中の溶存酸素濃度を示す。溶存酸素濃度は溶存酸素計（オービスフェア社製、m o d e l 3 6 0 0）を用いて測定した。溶存酸素濃度は、水素吸蔵金属触媒に通液する前は 3 . 3 p p m であったのに対し、水素吸蔵金属触媒に通液した後は 4 . 6 p p b まで低減された。水素吸蔵金属触媒に通液する前後の I P A 濃度を、アルコール濃度計（アタゴ社製、P R - 6 0 P A）を用いて測定した。I P A 濃度は水素吸蔵金属触媒に通液する前は 6 . 4 % であり、水素吸蔵金属触媒に通液した後は 6 . 2 % であった。

[0039] [表1]

	実施例 1	実施例 2
水素吸蔵金属触媒通液前	1 . 3 p p m	3 . 3 p p m
水素吸蔵金属触媒通液後	8 . 0 p p b	4 . 6 p p b

符号の説明

- [0040] 1 I P A 供給装置
 2 I P A 貯留槽
 5, 2 5, 4 5 溶存酸素除去装置
 6, 4 6 水分除去装置
 7, 2 7, 4 7 アルコール濃度測定装置
 8, 4 8 バイパスライン
 9, 2 9, 4 9 水素添加装置
 1 0, 3 0, 5 0 I P A 精製装置
 2 1, 4 1 洗浄液供給装置
 2 2, 4 2 混合水貯留槽
 5 1 水素吸蔵金属触媒
 1 0 1 半導体デバイス製造装置

請求の範囲

- [請求項1] 水素が吸蔵された水素吸蔵金属触媒が充填された溶存酸素除去装置であって、溶存酸素を含むアルコールを前記水素吸蔵金属触媒と接触させることによって、前記アルコールから前記溶存酸素を除去する、アルコール中の溶存酸素除去装置。
- [請求項2] 前記水素吸蔵金属触媒に水素を吸蔵させる水素添加装置を有する、請求項1に記載のアルコール中の溶存酸素除去装置。
- [請求項3] 物の洗浄と乾燥の少なくともいずれかに用いられるアルコールを供給するアルコール供給装置であって、
請求項1または2に記載の溶存酸素除去装置と、前記溶存酸素除去装置の後段に位置し、前記溶存酸素除去装置において前記溶存酸素の除去の際に発生した水を除去する水分除去装置と、を有する、アルコール供給装置。
- [請求項4] 前記溶存酸素除去装置で得られた液のアルコール濃度を測定するアルコール濃度測定装置と、
前記水分除去装置をバイパスするバイパスラインと、
前記アルコール濃度測定装置で測定されたアルコール濃度が所定値以上である場合には、前記溶存酸素除去装置で得られた液が前記バイパスラインを通り、前記アルコール濃度測定装置で測定されたアルコール濃度が前記所定値を下回った場合には、前記溶存酸素除去装置で得られた液が前記水分除去装置を通るように前記バイパスラインを制御する制御手段と、
を有する、請求項3に記載のアルコール供給装置。
- [請求項5] 物の洗浄に用いられる洗浄液の供給装置であって、
請求項1または2に記載の溶存酸素除去装置と、純水供給手段と、前記溶存酸素除去装置及び前記純水供給手段の後段に位置し、前記溶存酸素除去装置で得られたアルコールと前記純水供給手段から供給された純水との混合液を貯蔵する混合水貯留槽と、を有する洗浄液供給

装置。

- [請求項6] 物の洗浄に用いられる洗浄液の供給装置であって、
アルコール供給手段と、純水供給手段と、アルコール供給手段及び純水供給手段の後段に位置し、前記アルコール供給手段から供給されたアルコールと前記純水供給手段から供給された純水との混合液を貯蔵する混合水貯留槽と、前記混合水貯留槽の後段に位置する請求項 1 または 2 に記載の溶存酸素除去装置と、を有する洗浄液供給装置。
- [請求項7] 溶存酸素を含むアルコールを水素が吸蔵された水素吸蔵金属触媒と接触させて、前記アルコールから前記溶存酸素を除去することを有する、アルコール中の溶存酸素除去方法。
- [請求項8] 前記アルコールを前記水素吸蔵金属触媒と接触させるのと同時に、前記水素吸蔵金属触媒に水素をさらに吸蔵させることを有する、請求項 7 に記載のアルコール中の溶存酸素除去方法。
- [請求項9] 前記アルコールから前記溶存酸素を除去した後、前記溶存酸素の除去の際に発生した水を除去することを有する、請求項 7 または 8 に記載のアルコール中の溶存酸素除去方法。
- [請求項10] 前記水素吸蔵金属触媒はパラジウムまたは白金を担持させた陰イオン交換体である、請求項 7 から 9 のいずれか 1 項に記載のアルコール中の溶存酸素除去方法。