明　細　書

発明の名称 ：

ｐＨ・酸化還元電位調整水の製造装置、ｐＨ・酸化還元電位調整水の製造方法および半導体装置の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ｐＨ・酸化還元電位調整水の製造装置、ｐＨ・酸化還元電位調整水の製造方法および半導体装置の製造方法に関する。

本願は、２０２４年２月１９日に、日本に出願された特願２０２４－０２２８６８に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 半導体製造工程のうち、半導体チップを組み立てる後工程プロセスのひとつとして、ダイシング工程がある。ダイシング工程は、多数の集積回路（ＩＣ）が形成された半導体基板を、集積回路（ＩＣ）ごとに切断して、ＩＣチップとして切り出す工程である。ダイシング工程は、例えば、集積回路作成後の半導体基板を、ダイシング用テープに貼付け、集積回路毎に半導体基板を切断し、次いで、洗浄、ダイシング用テープの除去、半導体チップ取り出し、という一連の段階を経ることで、個々のＩＣチップが製造される。

[0003] 半導体基板を切断する方法としては、ブレードダイシング、レーザーアブレーションダイシング等の手法が知られている。ブレードダイシングは、ダイシングブレードと呼ばれる極薄ブレードを高速回転させて半導体基板を切断する手法である。また、レーザーアブレーションダイシングは、高エネルギーのレーザーを照射して半導体基板を部分的に蒸発・昇華させることにより切断する手法である。この中でも、ブレードダイシングが最も一般的な方法とされている。

[0004] ブレードダイシングでは、半導体基板上に並んでいる集積回路を切り離す際に、ダイシングブレードと半導体基板との摩擦による発熱や、切削屑が発生する。そのため、発熱抑制や切削屑除去のために、冷却水を噴射しながら

ブレードダイシングを行うことが一般的である。冷却水としては、純水や炭酸水が用いられている。このうち、純水は、比抵抗値が高いため、ダイシングブレードと半導体基板との摩擦によって基板の帯電とデバイス静電破壊を引き起こす場合がある。そのため、純水に炭酸ガスを溶解させることで比抵抗を低下させた炭酸水の適用がより一般的とされる。

[0005] ところで、ブレードダイシング時に使用されるダイシングブレードには、厚さ１５μｍ程度の円盤状のブレードの外周端面に、ダイヤモンド砥粒が結着材によって固定されたものがある。ダイヤモンド砥粒の結着材としては、ニッケル、コバルト、銅、錫、銀、タングステン等の金属が用いられている。ダイシングブレードは、ダイシング工程において繰返し使用されるため、使用に伴い、ブレードの外周端面周辺が物理的に摩耗してダイシング性能の低下に繋がるため、定期的に交換・廃棄されている。

[0006] しかし、ダイシングブレードの性能劣化は摩耗といった物理的要因だけでない。ダイシング時に冷却水として使用される弱酸性である炭酸水は、結着材である各種の金属を溶解させる。このため、摩耗のほか、結着材の消耗によるダイシング性能の劣化も懸念される。従って、冷却水としての炭酸水の使用が、ダイシングブレードの交換頻度を高める一因になっている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：日本国特開２０２２－７８４８９号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、ブレードダイシングの冷却水として、ダイシングブレードの交換頻度を抑制することが可能なpH・酸化還元電位調整水を製造するための製造装置、ｐＨ・酸化還元電位調整水の製造方法および半導体装置の製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0009] 上記課題を解決するため、本発明は以下の構成を採用する。

［１］ 不純物として溶存するガスを純水から除去する脱気膜を有する脱気膜装置と、

純水のｐＨを調整するｐＨ調整装置と、

純水に不活性ガスを溶解させるガス溶解膜を有する溶解膜装置と、を備え、

ｐＨ９～１４、２５℃における酸化還元電位が－０．４０Ｖ以上＋０．４０Ｖ未満（ｖｓＡｇ／ＡｇＣｌ）であるｐＨ・酸化還元電位調整水を製造する、ｐＨ・酸化還元電位調整水製造装置。

［２］ 純水の通水方向に沿って、前記ｐＨ調整装置、前記脱気膜装置および前記溶解膜装置が、この順に並べられており、

前記ｐＨ調整装置は、液体のｐＨ調整剤を前記純水に添加するものである、［１］に記載のｐＨ・酸化還元電位調整水製造装置。

［３］ 前記ｐＨ調整剤が、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、テトラヒドロアンモニウム、コリン、メチルアミン、ジメチルアミン及びトリメチルアミンの群から選ばれる少なくとも１つの水溶液である、［２］に記載のｐＨ・酸化還元電位調整水製造装置。

［４］ 純水の通水方向に沿って、前記脱気膜装置および前記溶解膜装置が、この順に並べられており、

前記ｐＨ調整装置は、前記溶解膜装置の前記ガス溶解膜に、気体のｐＨ調整剤を供給するものであり、

前記溶解膜装置は、少なくとも前記ｐＨ調整剤を前記純水に溶解させるものである、［１］に記載のｐＨ・酸化還元電位調整水製造装置。

［５］ 前記ｐＨ調整剤が、アンモニア、メチルアミン、ジメチルアミン及びトリメチルアミンの群から選ばれる少なくとも１つである、［４］に記載のｐＨ・酸化還元電位調整水製造装置。

［６］ 前記ｐＨ調整剤に、更に不活性ガスが含まれる、［５］に記載のｐＨ・酸化還元電位調整水製造装置。

［７］　不純物として溶存するガスを純水から除去する脱気膜を備えた脱気膜装置と、

純水のｐＨを調整するｐＨ調整装置と、と備え、

ｐＨ９～１４、２５℃における酸化還元電位が－０．４０Ｖ以上＋０．４０Ｖ未満（ｖｓＡｇ／ＡｇＣｌ）であるｐＨ・酸化還元電位調整水を製造する、ｐＨ・酸化還元電位調整水製造装置。

［８］　純水の通水方向に沿って、前記脱気膜装置および前記ｐＨ調整装置が、この順に並べられており、

前記ｐＨ調整装置は、気体および液体から選ばれる少なくとも１つのｐＨ調整剤を前記純水に溶解させるものである、［７］に記載のｐＨ・酸化還元電位調整水製造装置。

［９］　前記ｐＨ調整剤が、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、テトラヒドロアンモニウム、コリン、メチルアミン、ジメチルアミン及びトリメチルアミンの群から選ばれる少なくとも１つの群から選ばれる少なくとも１つを含む水溶液である［７］に記載のｐＨ・酸化還元電位調整水製造装置。

［１０］　前記ｐＨ調整剤が、アンモニア、メチルアミン、ジメチルアミン及びトリメチルアミンの群から選ばれる少なくとも１つと、不活性ガスとを含む、［７］に記載のｐＨ・酸化還元電位調整水製造装置。

［１１］　ｐＨ９～１４、２５℃における酸化還元電位が－０．４０Ｖ以上＋０．４０Ｖ未満（ｖｓＡｇ／ＡｇＣｌ）、２５℃における溶存酸素濃度が５０ｐｐｂ以下であるｐＨ・酸化還元電位調整水を製造する、［１］乃至［１０］の何れか一項に記載のｐＨ・酸化還元電位調整水製造装置。

［１２］　ｐＨ９～１４、２５℃における酸化還元電位が－０．４０Ｖ以上＋０．４０Ｖ未満（ｖｓＡｇ／ＡｇＣｌ）、過酸化水素濃度が３０ｐｐｂ以下であるｐＨ・酸化還元電位調整水を製造する、［１］乃至［１０］の何れか一項に記載のｐＨ・酸化還元電位調整水製造装置。

［１３］　ｐＨ９～１４、２５℃における酸化還元電位が－０．４０Ｖ以上

＋０．４０Ｖ未満（ｖｓＡｇ／ＡｇＣｌ）、２５℃における溶存酸素濃度が５０ｐｐｂ以下、過酸化水素濃度が３０ｐｐｂ以下であるｐＨ・酸化還元電位調整水を製造する、［１］乃至［１０］の何れか一項に記載のｐＨ・酸化還元電位調整水製造装置。

［１４］　前記脱気膜装置の前段に、不純物として溶存する過酸化水素を純水から除去する過酸化水素除去機構が備えられている、［１］乃至［１０］の何れか一項に記載のｐＨ・酸化還元電位調整水製造装置。

［１５］　製造された前記ｐＨ・酸化還元電位調整水を、ニッケル、コバルト、銅、錫、銀、タングステン及び鉄の群から選ばれる少なくとも１つを含む結着材によってダイヤモンド砥粒が固定されてなるダイシングブレードの冷却水として供給する供給流路を備える、［１］乃至［１０］の何れか一項に記載のｐＨ・酸化還元電位調整水製造装置。

［１６］　製造された前記ｐＨ・酸化還元電位調整水を、半導体製造工程のダイシング工程における冷却水として供給する供給流路を備える、［１］乃至［１０］の何れか一項に記載のｐＨ・酸化還元電位調整水製造装置。

［１７］　純水に液体のｐＨ調整剤を添加することで、純水のｐＨを調整するｐＨ調整工程と、

脱気膜によって、不純物として溶存するガスを純水から除去する脱気工程と、

ガス溶解膜によって、純水に不活性ガスを溶解させるガス溶解工程と、順次行うことにより、

ｐＨ９～１４、２５℃における酸化還元電位が－０．４０Ｖ以上＋０．４０Ｖ未満（ｖｓＡｇ／ＡｇＣｌ）であるｐＨ・酸化還元電位調整水を製造する、ｐＨ・酸化還元電位調整水の製造方法。

［１８］　前記ｐＨ調整剤が、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、テトラヒドロアンモニウム、コリン、メチルアミン、ジメチルアミン及びトリメチルアミンの群から選ばれる少なくとも１つを含む水溶液である、［１７］に記載のｐＨ・酸化還元電位調整水の製造方法。

［１９］　脱気膜によって、純水に不純物として溶存するガスを純水から除去する脱気工程と、

ガス溶解膜によって、純水に気体のｐＨ調整剤を供給して純水のｐＨを調整する工程と、を順次行うことにより、

ｐＨ９～１４、２５℃における酸化還元電位が－０．４０Ｖ以上＋０．４０Ｖ未満（ｖｓＡｇ／ＡｇＣｌ）であるｐＨ・酸化還元電位調整水を製造する、ｐＨ・酸化還元電位調整水の製造方法。

［２０］　前記ｐＨ調整剤が、アンモニア、メチルアミン、ジメチルアミン及びトリメチルアミンの群から選ばれる少なくとも１つである、［１９］に記載のｐＨ・酸化還元電位調整水の製造方法。

［２１］　前記ｐＨ調整剤に、更に不活性ガスが含まれる、［２０］に記載のｐＨ・酸化還元電位調整水の製造方法。

［２２］　脱気膜によって、純水中に不純物として溶存するガスを純水から除去する脱気工程と、

純水に気体および液体から選ばれる少なくとも１つのｐＨ調整剤を添加することで、純水のｐＨを調整するｐＨ調整工程と、を順次行うことにより、

ｐＨ９～１４、２５℃における酸化還元電位が－０．４０Ｖ以上＋０．４０Ｖ未満（ｖｓＡｇ／ＡｇＣｌ）であるｐＨ・酸化還元電位調整水を製造する、ｐＨ・酸化還元電位調整水の製造方法。

［２３］　前記ｐＨ調整剤が、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、テトラヒドロアンモニウム、コリン、メチルアミン、ジメチルアミン及びトリメチルアミンの群から選ばれる少なくとも１つを含む水溶液である、［２２］に記載のｐＨ・酸化還元電位調整水の製造方法。

［２４］　前記ｐＨ調整剤が、アンモニア、メチルアミン、ジメチルアミン及びトリメチルアミンの群から選ばれる少なくとも１つと、不活性ガスとを含む、［２２］に記載のｐＨ・酸化還元電位調整水の製造方法。

［２５］　ｐＨ９～１４、２５℃における酸化還元電位が－０．４０Ｖ以上＋０．４０Ｖ未満（ｖｓＡｇ／ＡｇＣｌ）、２５℃における溶存酸素濃度が

５０ｐｐｂ以下であるｐＨ・酸化還元電位調整水を製造する、［１７］乃至［２４］の何れか一項に記載のｐＨ・酸化還元電位調整水の製造方法。

［２６］　ｐＨ９～１４、２５℃における酸化還元電位が－０．４０Ｖ以上＋０．４０Ｖ未満（ｖｓＡｇ／ＡｇＣｌ）、過酸化水素濃度が３０ｐｐｂ以下であるｐＨ・酸化還元電位調整水を製造する、［１７］乃至［２４］の何れか一項に記載のｐＨ・酸化還元電位調整水の製造方法。

［２７］　ｐＨ９～１４、２５℃における酸化還元電位が－０．４０Ｖ以上＋０．４０Ｖ未満（ｖｓＡｇ／ＡｇＣｌ）、２５℃における溶存酸素濃度が５０ｐｐｂ以下、過酸化水素濃度が３０ｐｐｂ以下であるｐＨ・酸化還元電位調整水を製造する、［１７］乃至［２４］の何れか一項に記載のｐＨ・酸化還元電位調整水の製造方法。

［２８］　前記ｐＨ調整工程の前に、純水に不純物として溶存する過酸化水素を純水から除去する過酸化水素除去工程を行う、［１７］に記載のｐＨ・酸化還元電位調整水の製造方法。

［２９］　前記脱気工程の前に、純水に不純物として溶存する過酸化水素を純水から除去する過酸化水素除去工程を行う、［１９］または［２２］に記載のｐＨ・酸化還元電位調整水の製造方法。

［３０］　［１７］乃至［２４］の何れか一項に記載のｐＨ・酸化還元電位調整水の製造方法によって製造された前記ｐＨ・酸化還元電位調整水を、ダイヤモンド砥粒が、ニッケル、コバルト、銅、錫、銀、タングステン及び鉄の群から選ばれる少なくとも１つを含む金属層によって固定されてなるダイシングブレードの冷却水として使用する、半導体装置の製造方法。

［３１］　［１７］乃至［２４］の何れか一項に記載のｐＨ・酸化還元電位調整水の製造方法によって製造された前記ｐＨ・酸化還元電位調整水を、半導体製造工程のダイシング工程における冷却水として使用する、半導体装置の製造方法。

発明の効果

[0010]　本発明のｐＨ・酸化還元電位調整水の製造装置によれば、溶存ガスの濃度

が低く、ｐＨが９～１４に調整され、かつ不活性ガスの溶解によりｐＨおよび酸化還元電位が安定化されたｐＨ・酸化還元電位調整水を製造できる。このようなｐＨ・酸化還元電位調整水は、ダイシングブレードの結着材を構成する各種の金属の溶解を抑制可能である。従って、本発明によれば、ダイシングブレードの交換頻度を抑制することが可能な、ブレードダイシングの冷却水用のｐＨ・酸化還元電位調整水の製造装置を提供できる。

[0011] 本発明のｐＨ・酸化還元電位調整水の製造装置は、液体のｐＨ調整剤を純水に添加するｐＨ調整装置により純水のｐＨを調整し、脱気膜装置により純水中の溶存ガスを除去し、溶解膜装置によって純水中に不活性ガスを溶解するものであり、液体のｐＨ調整剤を使用することによって、ｐＨ調整後の純水が脱気されてもｐＨが変動することがないのでｐＨ及び酸化還元電位が安定化したｐＨ・酸化還元電位調整水を製造することができる。

[0012] 本発明のｐＨ・酸化還元電位調整水の製造装置によれば、ｐＨ調整装置が、純水に、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、テトラヒドロアンモニウム、コリン、メチルアミン、ジメチルアミン及びトリメチルアミンの群から選ばれる少なくとも１つの水溶液をｐＨ調整剤として添加するものであるので、ｐＨ・酸化還元電位調整水のｐＨを９～１４の範囲に調整することができる。

[0013] 本発明のｐＨ・酸化還元電位調整水の製造装置は、脱気膜装置により純水中の溶存ガスを除去し、ｐＨ調整装置によって気体のｐＨ調整剤をガス溶解装置に供給し、ガス溶解装置によって気体のｐＨ調整剤を純水に添加するものであり、あらかじめ脱気された純水に対してｐＨ調整がなされるため、純水のｐＨが変動せず、ｐＨ及び酸化還元電位が安定化したｐＨ・酸化還元電位調整水を製造することができる。

[0014] 本発明のｐＨ・酸化還元電位調整水の製造装置によれば、ガス溶解装置が、純水に、アンモニア、メチルアミン、ジメチルアミン及びトリメチルアミンの群から選ばれる少なくとも１つであるｐＨ調整剤を添加するものなので、ｐＨ・酸化還元電位調整水のｐＨを９～１４の範囲に調整することができ

る。

[0015] 本発明のｐＨ・酸化還元電位調整水の製造装置によれば、ガス溶解装置が、気体のｐＨ調整剤とともに不活性ガスを純水に溶解させるので、ｐＨ・酸化還元電位調整水のｐＨおよび酸化還元電位を安定化させることができる。

[0016] 本発明のｐＨ・酸化還元電位調整水の製造装置によれば、溶存ガスの濃度が低く、ｐＨが９～１４に調整されたｐＨ・酸化還元電位調整水を製造できる。このようなｐＨ・酸化還元電位調整水は、ダイシングブレードの結着材を構成する各種の金属の溶解を抑制可能である。従って、本発明によれば、ダイシングブレードの交換頻度を抑制することが可能な、ブレードダイシングの冷却水用のｐＨ・酸化還元電位調整水の製造装置を提供できる。

[0017] 本発明のｐＨ・酸化還元電位調整水の製造装置は、脱気膜装置により純水中の溶存ガスを除去し、気体および液体から選ばれる少なくとも１つのｐＨ調整剤を添加するｐＨ調整装置により純水のｐＨを調整するものであり、あらかじめ脱気された純水に対してｐＨ調整がなされるため、純水のｐＨが変動せず、ｐＨ及び酸化還元電位が安定化したｐＨ・酸化還元電位調整水を製造することができる。

[0018] 本発明のｐＨ・酸化還元電位調整水の製造装置によれば、ｐＨ調整装置が、純水に、アンモニア、メチルアミン、ジメチルアミン及びトリメチルアミンの群から選ばれる少なくとも１つであるｐＨ調整剤を添加するものなので、ｐＨ・酸化還元電位調整水のｐＨを９～１４の範囲に調整することができる。

[0019] 本発明のｐＨ・酸化還元電位調整水の製造装置によれば、ｐＨ調整装置が、純水に、アンモニア、メチルアミン、ジメチルアミン及びトリメチルアミンの群から選ばれる少なくとも１つと、不活性ガスを含むｐＨ調整剤を添加するものであるので、ｐＨ・酸化還元電位調整水のｐＨを９～１４の範囲に調整するとともに、ｐＨおよび酸化還元電位を安定化させることができる。

[0020] 本発明のｐＨ・酸化還元電位調整水の製造装置によれば、ｐＨ９～１４、２５℃における酸化還元電位が－０．４０Ｖ以上＋０．４０Ｖ未満（ｖｓＡ

ｇ／ＡｇＣｌ）、２５℃における溶存酸素濃度が５０ｐｐｂ以下であるｐＨ・酸化還元電位調整水を製造するものであり、このｐＨ・酸化還元電位調整水は、ダイシングブレードの結着材を構成する各種の金属の溶解を抑制可能なで、ダイシングブレードの交換頻度を抑制することが可能な、ブレードダイシングの冷却水用のｐＨ・酸化還元電位調整水を製造できる。

[0021] 本発明のｐＨ・酸化還元電位調整水の製造装置によれば、ｐＨ９～１４、２５℃における酸化還元電位が－０．４０Ｖ以上＋０．４０Ｖ未満（ｖｓＡｇ／ＡｇＣｌ）、過酸化水素濃度が３０ｐｐｂ以下であるｐＨ・酸化還元電位調整水を製造するものであり、このｐＨ・酸化還元電位調整水は、ダイシングブレードの結着材を構成する各種の金属の溶解を抑制可能なで、ダイシングブレードの交換頻度を抑制することが可能な、ブレードダイシングの冷却水用のｐＨ・酸化還元電位調整水を製造できる。

[0022] 本発明のｐＨ・酸化還元電位調整水の製造装置によれば、ｐＨ９～１４、２５℃における酸化還元電位が－０．４０Ｖ以上＋０．４０Ｖ未満（ｖｓＡｇ／ＡｇＣｌ）、２５℃における溶存酸素濃度が５０ｐｐｂ以下、過酸化水素濃度が３０ｐｐｂ以下であるｐＨ・酸化還元電位調整水を製造するものであり、このｐＨ・酸化還元電位調整水は、ダイシングブレードの結着材を構成する各種の金属の溶解を抑制可能なで、ダイシングブレードの交換頻度を抑制することが可能な、ブレードダイシングの冷却水用のｐＨ・酸化還元電位調整水を製造できる。

[0023] 本発明のｐＨ・酸化還元電位調整水の製造装置によれば、脱気膜装置の前段に、不純物として溶存する過酸化水素を純水から除去する過酸化水素除去機構が備えられているので、純水中の過酸化水素濃度を低減させることが可能であり、ｐＨ・酸化還元電位調整水の酸化還元電位を安定して－０．４０Ｖ以上＋０．４０Ｖ未満（ｖｓＡｇ／ＡｇＣｌ）の範囲にすることができる。

[0024] 本発明のｐＨ・酸化還元電位調整水の製造装置によれば、製造されたｐＨ・酸化還元電位調整水を、結着材によってダイヤモンド砥粒が固定されてな

るダイシングブレードの冷却水として供給する供給流路を備えるので、ダイシングブレードの結着材の溶解を防止でき、ダイシングブレードの交換頻度を抑制することが可能になる。

[0025] 本発明のｐＨ・酸化還元電位調整水の製造装置によれば、製造されたｐＨ・酸化還元電位調整水を、半導体製造工程のダイシング工程における冷却水として供給する供給流路を備えるので、ダイシングブレードの交換頻度を抑制することが可能になる。

[0026] 本発明のｐＨ・酸化還元電位調整水の製造方法は、ｐＨ調整工程において液体のｐＨ調整剤を純水に添加することで純水のｐＨを調整し、脱気工程において純水中の溶存ガスを除去し、ガス溶解工程において純水中に不活性ガスを溶解するものであり、液体のｐＨ調整剤を使用することによって、ｐＨ調整後の純水が脱気されてもｐＨが変動することがないので、ｐＨ及び酸化還元電位が所望の範囲に調整されたｐＨ・酸化還元電位調整水を製造できる。

[0027] 本発明のｐＨ・酸化還元電位調整水の製造方法によれば、ｐＨ調整工程において、純水に、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、テトラヒドロアンモニウム、コリン、メチルアミン、ジメチルアミン及びトリメチルアミンの群から選ばれる少なくとも１つの水溶液をｐＨ調整剤として添加するので、ｐＨ・酸化還元電位調整水のｐＨを９～１４の範囲に調整することができる。

[0028] 本発明のｐＨ・酸化還元電位調整水の製造方法によれば、脱気工程において純水中の溶存ガスを除去し、次いでガス溶解工程において、気体のｐＨ調整剤を純水に添加するので、あらかじめ脱気された純水に対してｐＨ調整がなされるため、純水のｐＨの変動を防止できる。

[0029] 本発明のｐＨ・酸化還元電位調整水の製造方法によれば、ｐＨ調整剤が、アンモニア、メチルアミン、ジメチルアミン及びトリメチルアミンの群から選ばれる少なくとも１つであるので、ｐＨ・酸化還元電位調整水のｐＨを９～１４の範囲に調整することができる。

[0030] 本発明のｐＨ・酸化還元電位調整水の製造方法によれば、ｐＨ調整剤に、不活性ガスが含まれるので、ｐＨ・酸化還元電位調整水のｐＨを９～１４の範囲に調整するとともに、ｐＨ・酸化還元電位調整水のｐＨおよび酸化還元電位を安定化させることができる。

[0031] 本発明のｐＨ・酸化還元電位調整水の製造装置によれば、脱気工程において純水中の溶存ガスを除去し、ｐＨ調整工程において液体のｐＨ調整剤を純水に添加することで純水のｐＨを調整するので、ｐＨ及び酸化還元電位が所望の範囲に調整されたｐＨ・酸化還元電位調整水を製造できる。

[0032] 本発明のｐＨ・酸化還元電位調整水の製造方法によれば、ｐＨ調整工程において、純水に、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、テトラヒドロアンモニウム、コリン、メチルアミン、ジメチルアミン及びトリメチルアミンの群から選ばれる少なくとも１つの水溶液をｐＨ調整剤として添加するので、ｐＨ・酸化還元電位調整水のｐＨを９～１４の範囲に調整することができる。

[0033] 本発明のｐＨ・酸化還元電位調整水の製造方法によれば、ｐＨ調整工程において、純水に、アンモニア、メチルアミン、ジメチルアミン及びトリメチルアミンの群から選ばれる少なくとも１つと、不活性ガスとを含むものをｐＨ調整剤として添加するので、ｐＨ・酸化還元電位調整水のｐＨを９～１４の範囲に調整するとともに、ｐＨおよび酸化還元電位を安定化することができる。

[0034] 本発明のｐＨ・酸化還元電位調整水の製造方法は、ｐＨ９～１４、２５℃における酸化還元電位が－０．４０Ｖ以上＋０．４０Ｖ未満（ｖｓＡｇ／ＡｇＣｌ）、２５℃における溶存酸素濃度が５０ｐｐｂ以下であるｐＨ・酸化還元電位調整水を製造ものであり、このｐＨ・酸化還元電位調整水は、ダイシングブレードの結着材を構成する各種の金属の溶解を抑制可能なで、ダイシングブレードの交換頻度を抑制することが可能な、ブレードダイシングの冷却水用のｐＨ・酸化還元電位調整水を製造できる。

[0035] 本発明のｐＨ・酸化還元電位調整水の製造方法は、ｐＨ９～１４、２５℃

における酸化還元電位が－０．４０Ｖ以上＋０．４０Ｖ未満（ｖｓＡｇ／ＡｇＣｌ）、過酸化水素濃度が３０ｐｐｂ以下であるｐＨ・酸化還元電位調整水を製造するものであり、このｐＨ・酸化還元電位調整水は、ダイシングブレードの結着材を構成する各種の金属の溶解を抑制可能なで、ダイシングブレードの交換頻度を抑制することが可能な、ブレードダイシングの冷却水用のｐＨ・酸化還元電位調整水を製造できる。

[0036] 本発明のｐＨ・酸化還元電位調整水の製造方法は、ｐＨ９～１４、２５℃における酸化還元電位が－０．４０Ｖ以上＋０．４０Ｖ未満（ｖｓＡｇ／ＡｇＣｌ）、２５℃における溶存酸素濃度が５０ｐｐｂ以下、過酸化水素濃度が３０ｐｐｂ以下であるｐＨ・酸化還元電位調整水を製造するものであり、このｐＨ・酸化還元電位調整水は、ダイシングブレードの結着材を構成する各種の金属の溶解を抑制可能なで、ダイシングブレードの交換頻度を抑制することが可能な、ブレードダイシングの冷却水用のｐＨ・酸化還元電位調整水を製造できる。

[0037] 本発明のｐＨ・酸化還元電位調整水の製造方法によれば、脱気工程の前に、不純物として溶存する過酸化水素を純水から除去する過酸化水素除去工程を行うので、純水中の過酸化水素濃度を低減させることが可能であり、ｐＨ・酸化還元電位調整水の酸化還元電位を安定して－０．４０Ｖ以上＋０．４０Ｖ未満（ｖｓＡｇ／ＡｇＣｌ）の範囲にすることができる。

[0038] 本発明の半導体装置の製造方法によれば、製造されたｐＨ・酸化還元電位調整水を、結着材によってダイヤモンド砥粒が固定されてなるダイシングブレードの冷却水として使用するので、ダイシングブレードの結着材の溶解を防止でき、ダイシングブレードの交換頻度を抑制することが可能になる。

[0039] 本発明の半導体装置の製造方法によれば、製造されたｐＨ・酸化還元電位調整水を、半導体製造工程のダイシング工程における冷却水として使用するので、ダイシングブレードの交換頻度を抑制することが可能になる。

図面の簡単な説明

[0040] [図1]本発明の第１の実施形態であるｐＨ・酸化還元電位調整水の製造装置を

示す概略図である。

[図2]本発明の第２の実施形態であるｐＨ・酸化還元電位調整水の製造装置を示す概略図である。

[図3]本発明の第３の実施形態であるｐＨ・酸化還元電位調整水の製造装置を示す概略図である。

発明を実施するための形態

[0041] 本発明のｐＨ・酸化還元電位調整水の製造装置は、少なくとも、不純物として溶存するガスを純水から除去する脱気膜を有する脱気膜装置と、純水のｐＨを調整するｐＨ調整装置とを備える。また、本発明のｐＨ・酸化還元電位調整水の製造装置は、更に、純水に不活性ガスを溶解させるガス溶解膜を有するガス溶解膜装置を備えていてもよい。また、ｐＨ調整装置は、ガス溶解膜装置に気体のｐＨ調整剤を供給するものであってもよい。そして、本発明のｐＨ・酸化還元電位調整水の製造装置は、ｐＨ９～１４、２５℃における酸化還元電位が－０．４０Ｖ以上＋０．４０Ｖ未満（ｖｓＡｇ／ＡｇＣｌ）であるｐＨ・酸化還元電位調整水を製造することが可能である。

以下、本発明の実施形態であるｐＨ・酸化還元電位調整水の製造装置及び製造方法について、図面を参照にして詳細に説明する。

[0042] 〔第１の実施形態〕

＜ｐＨ・酸化還元電位調整水の製造装置＞

図１は、本発明の第１の実施形態によるｐＨ・酸化還元電位調整水製造装置を示す。図１に示すｐＨ・酸化還元電位調整水製造装置１は、純水Ｗの供給ライン２に、過酸化水素除去機構たる白金族金属担持樹脂カラム３と、ｐＨ調整剤注入ライン４（ｐＨ調整装置）と、純水中の溶存ガスを脱気する脱気膜装置５と、純水に不活性ガスを溶解させるガス溶解装置６と、調整されたｐＨ・酸化還元電位調整水（以下、調整水という場合がある）を貯留する貯留槽７と、が備えられている。

[0043] 過酸化水素除去機構たる白金族金属担持樹脂カラム３は、原水である純水Ｗの過酸化水素濃度が３０ｐｐｂ以下にするために備えられる。ただし、過

酸化水素除去機構は、本実施形態において必ずしも必須ではなく、純水Ｗの過酸化水素濃度が３０ｐｐｂ以下であれば、過酸化水素除去機構を設けなくてもよい。

[0044] 本実施形態において、白金族金属担持樹脂カラム３に用いる白金族金属担持樹脂に担持する白金族金属としては、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム及び白金を挙げることができる。これらの白金族金属は、１種を単独で用いることができ、２種以上を組み合わせて用いることもでき、２種以上の合金として用いることもでき、あるいは、天然に産出される混合物の精製品を単体に分離することなく用いることもできる。これらの中で白金、パラジウム、白金／パラジウム合金の単独又はこれらの２種以上の混合物は、触媒活性が強いので好適に用いることができる。また、これらの金属のナノオーダーの微粒子も特に好適に用いることができる。

[0045] 白金族金属担持樹脂カラム３において、白金族金属を担持させる担体樹脂としては、イオン交換樹脂を用いることができる。これらの中で、アニオン交換樹脂を特に好適に用いることができる。白金系金属は、負に帯電しているので、アニオン交換樹脂に安定に担持されて剥離しにくいものとなる。アニオン交換樹脂の交換基は、ＯＨ形であることが好ましい。ＯＨ形アニオン交換樹脂は、樹脂表面がアルカリ性となり、過酸化水素の分解を促進する。

[0046] ｐＨ調整剤注入ライン４（ｐＨ調整装置）は、特に制限はなく、一般的な薬注装置を用いることができる。例えば、図１に示すｐＨ調整剤注入ライン４は、供給ライン２に合流されており、液体のｐＨ調整剤を純水に添加するものである。ｐＨ調整剤注入ライン４には、ｐＨ調整剤タンク４Ａと、ｐＨ調整剤タンク４Ａに連通する給液機構４Ｂと、が備えられている。

[0047] ｐＨ調整剤タンク４Ａは、液体のｐＨ調整剤が貯留可能とされている。ｐＨ調整剤タンク４Ａは、不活性ガスの供給機構を有していてもよい。ｐＨ調整剤タンク４Ａ内は、不活性ガスを用いてパージしたり、脱気膜を用いてタンク内のｐＨ調整剤中の溶存酸素を除去する機構を設けたりすることが望ましい。

[0048] 給液機構４Ｂは、液体のｐＨ調整剤を給液するために、例えば、ダイヤフラムポンプなどのポンプを用いることができる。また、ｐＨ調整剤タンク４Ａを密閉容器として、ｐＨ調整剤をN_2ガスなどの不活性ガスとともに入れておき、不活性ガスの圧力によりこれらの剤を押し出す加圧式ポンプも好適に用いることができる。

[0049] 脱気膜装置５は、ｐＨ調整剤注入ライン４の後段に配置されている。脱気膜装置５は、膜式の脱気膜装置であり、脱気膜を有している。また、脱気膜装置５の脱気膜の気相側に、真空ポンプ（ＶＰ）５Ａが接続されている。脱気膜装置５は、脱気膜の一方の側（液相側）に純水を流し、他方の側（気相側）を真空ポンプ（ＶＰ）５Ａで吸気することで、溶存酸素などの溶存ガスを、脱気膜を透過させて気相室側に移行させて除去するように構成されている。脱気膜は、酸素、窒素、蒸気等のガスは通過するが水は透過しない膜であればよく、例えば、シリコンゴム系、ポリテトラフルオロエチレン系、ポリオレフィン系、ポリウレタン系等がある。この脱気膜としては市販の各種のものを用いることができる。

[0050] ガス溶解装置６は、脱気膜装置５の後段に配置されている。ガス溶解装置６は、ガス溶解膜が備えられており、ガス溶解膜の気相室側は、不活性ガスとしてのN_2ガス源に接続されている。ガス溶解膜装置６は、ガス溶解膜の一方の側（液相側）に調整水Ｗ１を流し、他方の側（気相側）にN_2ガスを供給することで、調整水Ｗ１に不活性ガスを溶解させる。なお、不活性ガスとしては、N_2ガスに限らず、アルゴン及びヘリウムなども好適に用いることができる。

[0051] 貯留槽７は、ガス溶解装置６の後段に配置されている。貯留槽７は、調整水Ｗ１を貯留可能とされている。貯留槽７は、本実施形態においては不活性ガスでパージされる。

[0052] そして、貯留槽７を通過した供給ライン２は、ユースポイントＵＰに至っている。供給ライン２が至るユースポイントＵＰとしては、半導体基板をダイシングするためのダイシング装置を例示できる。ダイシング装置としては

、ダイシングブレードによって半導体基板を切断する方式のダイシング装置を例示できる。また、ダイシングブレードとしては、円盤状のブレードの外周端面に、ダイヤモンド砥粒が結着材によって固定されたものを例示できる。ダイヤモンド砥粒の結着材としては、ニッケル、コバルト、銅、錫、銀、タングステン等の金属からなるものを例示できる。

[0053] また、本実施形態においては、供給ライン２のガス溶解装置６の下流側、例えば貯留槽７には、図示しないｐＨ計測手段としてのｐＨ計と、酸化還元電位計測手段としてのＯＲＰ計などの調整水質監視機構とがそれぞれ設けられる。また、これらｐＨ計やＯＲＰ計は、パーソナルコンピュータなどの制御装置に接続している。そして、この制御装置は、これらｐＨ計及びＯＲＰ計の計測値に基づいて、ｐＨ調整剤注入量の制御や、白金族金属担持樹脂カラム３の制御が可能となっている。

[0054] ＜純水＞

本実施形態において、原水となる純水Ｗとは、例えば、抵抗率：１８．１ＭΩ・ｃｍ以上、微粒子：粒径５０ｎｍ以上で１０００個／Ｌ以下、生菌：１個／Ｌ以下、ＴＯＣ（Ｔｏｔａｌ　Ｏｒｇａｎｉｃ　Ｃａｒｂｏｎ）：１μｇ／Ｌ以下、全シリコン：０．１μｇ／Ｌ以下、金属類：１ｎｇ／Ｌ以下、イオン類：１０ｎｇ／Ｌ以下、過酸化水素；３０μｇ／Ｌ以下、水温：２５±２℃の超純水が好適である。ただし、本実施形態において、原水としての純水Ｗには、３０ｐｐｂ超の過酸化水素を含み、５０ｐｐｂ以上の溶存酸素を含み、更には、ｐＨが９未満である場合がある。

[0055] ＜ｐＨ調整剤＞

本実施形態において、ｐＨ調整剤タンク４Ａから注入するｐＨ調整剤としては特に制限はなく、調整水のｐＨを９～１４に調整するために、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、テトラヒドロアンモニウム、コリン、メチルアミン、ジメチルアミン及びトリメチルアミンの群から選ばれる少なくとも１つの水溶液を用いることができる。調整水をダイシング工程の冷却水として用いる場合には、結着材の金属の溶解を防止するためにアルカ

リ性とするのが好ましいが、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属溶液は、金属成分を含有するため適当でない場合がある。したがって、本実施形態においては、アンモニア、テトラヒドロアンモニウム、コリン、メチルアミン、ジメチルアミン及びトリメチルアミンなどを用いることが最も好ましい。

[0056] ＜ｐＨ・酸化還元電位調整水の製造方法＞

前述したような構成を有する本実施形態のｐＨ・酸化還元電位調整水の製造装置１を用いたｐＨ・酸化還元電位調整水の製造方法について以下説明する。

[0057] 本実施形態では、過酸化水素除去工程と、ｐＨ調整工程と、脱気工程と、ガス溶解工程と、供給工程と、を行う。

[0058] 過酸化水素除去工程は、純水Ｗに溶存する過酸化水素を除去して、過酸化水素濃度を３０ｐｐｂ以下にする工程である。ただし、過酸化水素除去工程は、本実施形態において必ずしも必須ではなく、純水Ｗの過酸化水素濃度が３０ｐｐｂ以下であれば、過酸化水素除去工程を行わなくてもよい。過酸化水素濃度が３０ｐｐｂ以下に制限された純水は、酸化還元電位が－０．４０Ｖ以上＋０．４０Ｖ未満（ｖｓＡｇ／ＡｇＣｌ）の範囲になる。

また、ｐＨ調整工程は、過酸化水素除去工程後の純水に対して、ｐＨを９～１４の範囲に調整する。

また、脱気工程は、純水に含まれる溶存ガスを除去することによって、溶存酸素濃度を５０ｐｐｂ以下にする。

更に、ガス溶解工程は、純水に不活性ガスを溶解させることによって、調整水のｐＨおよび酸化還元電位を安定化させる。

供給工程は、供給ライン２によって、調整水Ｗ１を、半導体製造工程に供給する。

以下、各工程の詳細を説明する。

[0059] 原水としての純水Ｗ中には、一般的に数十ｐｐｂレベルの過酸化水素が含まれているため、調整水の酸化還元電位を精度良くコントロールするために、純水Ｗ中の過酸化水素を予め除去しておく必要がある。そこで、過酸化水

素除去工程として、供給ライン２から純水Ｗを白金族金属担持樹脂カラム３に供給する。この白金族金属担持樹脂カラム３では白金族金属の触媒作用により、純水Ｗ中の過酸化水素を分解除去する、すなわち過酸化水素除去機構として機能する。

[0060] 次に、ｐＨ調整工程では、ｐＨ調整剤タンク４Ａから液体のｐＨ調整剤を純水Ｗに注入する。ｐＨ調整剤の添加は、所望とするｐＨと供給ライン２の流量とｐＨ調整剤の濃度とに応じて適宜設定すればよく、例えば、ダイシング工程の冷却水としての調整水をアルカリ性とする場合には、純水のｐＨが９～１４の範囲となる量を添加すればよい。

[0061] 次に、脱気工程では、ｐＨ調整後の調整水Ｗ１を、脱気膜装置５で脱気する。脱気膜装置５では、疎水性気体透過膜により構成された液相室及び気相室の液相室側に調整水Ｗ１を流すとともに、気相室を真空ポンプ（ＶＰ）５Ａで減圧することにより、調整水Ｗ１中に含まれる溶存酸素等の溶存ガスを、疎水性気体透過膜を通して気相室に移行させることで除去する。これにより調整水Ｗ１の溶存酸素濃度を非常に低いレベルにまで低減させることができる。また、液体のｐＨ調整剤は脱気されることがないので、調整水Ｗ１とした後に脱気することにより、これらの薬剤を真空脱気する際の薬液漏えいなどのリスクを低減することができる。

[0062] 次に、ガス溶解工程として、脱気工程後の調整水Ｗ１に、ガス溶解膜装置６によって不活性ガスを供給して、調整水Ｗ１の性状を安定化することにより、安定化させた調整水Ｗ１を製造できる。なお、不活性ガスは、飽和量まで溶解させるとよい。

[0063] このようにして、調整水Ｗ１を製造したら、貯留槽７に貯留するが、貯留槽７は不活性ガスでパージされているので、得られた調整水Ｗ１を貯留している間に、調整水Ｗ１に酸素や炭酸ガスが溶解して、ｐＨや酸化還元電位が変動することを防止できる。このとき、図示しないｐＨ計及びＯＲＰ計の計測結果に基づいて、制御装置でｐＨ調整剤タンク４Ａからのｐ Ｈ調整剤の添加量の制御や、白金族金属担持樹脂カラム３の制御を行うことで、所望とす

るｐＨ及び酸化還元電位に調整された調整水Ｗ１を安定して供給することができる。

[0064] 製造された調整水Ｗ１の水質は、ｐＨが９～１４であり、２５℃における酸化還元電位が－０．４０Ｖ以上＋０．４０Ｖ未満（ｖｓＡｇ／ＡｇＣｌ）である。

また、製造された調整水Ｗ１は、２５℃における溶存酸素濃度が５０ｐｐｂ以下であってもよい。

また、製造された調整水Ｗ１は、過酸化水素濃度が３０ｐｐｂ以下であってもよい。

更に、製造された調整水Ｗ１は、ｐＨが９～１４であり、２５℃における酸化還元電位が－０．４０Ｖ以上＋０．４０Ｖ未満（ｖｓＡｇ／ＡｇＣｌ）であり、２５℃における溶存酸素濃度が５０ｐｐｂ以下であり、過酸化水素濃度が３０ｐｐｂ以下であってもよい。

[0065] そして、このようにして製造した調整水Ｗ１は、供給工程として、供給ライン２を経由してユースポイントＵＰに送液される。

[0066] （ｐＨ・酸化還元電位調整水の供給例）

以下、上述のようにして製造された調整水Ｗ１を、ダイシング工程の冷却水として利用する場合を説明する。

[0067] 本実施形態では、供給ライン２によって、調整水Ｗ１を半導体製造工程に供給する。ここで、半導体製造工程としては、ダイシングブレードによって半導体基板を切断する方式のダイシング装置を例示できる。ダイシングブレードは、円盤状のブレードの外周端面に、ダイヤモンド砥粒が結着材によって固定されたものである。ダイヤモンド砥粒の結着材としては、ニッケル、コバルト、銅、錫、銀、タングステン等のいずれかの金属からなる。

[0068] 半導体基板をダイシングブレードで切断する際に、冷却水として、調整水を供給する。調整水の水質は、ｐＨが９～１４であり、２５℃における酸化還元電位が－０．４０Ｖ以上＋０．４０Ｖ未満（ｖｓＡｇ／ＡｇＣｌ）とされている。更に、調整水の水質は、２５℃における溶存酸素濃度が５０ｐｐ

ｂ以下、または過酸化水素濃度が３０ｐｐｂ以下のいずれか一方または両方を満たしている。このような調整水は、アルカリ性であり、酸化還元電位が±０．４０Ｖの範囲にあるので、ダイシングブレードの結着材を構成する金属を溶解させることがない。従って、ダイシングブレードの劣化を防止することができ、ダイシングブレードの交換頻度を少なくすることができる。

[0069] 〔第２の実施形態〕

＜ｐＨ・酸化還元電位調整水の製造装置＞

図２は、本発明の第２の実施形態によるｐＨ・酸化還元電位調整水製造装置１１を示す。図２において、前述した第１の実施形態と同一の構成には同一の符号を付し、その詳細な説明は省略する。

[0070] 図２に示すｐＨ・酸化還元電位調整水製造装置１１は、純水Ｗの供給ライン２に、純水中の溶存ガスを脱気する脱気膜装置５と、純水にガスを溶解させるガス溶解装置１６とが備えられている。また、図２に示すｐＨ・酸化還元電位調整水製造装置１１には、ガス溶解装置１６にｐＨ調整剤を供給するｐＨ調整剤注入ライン１４（ｐＨ調整装置）が備えられている。

[0071] なお、図２に示すｐＨ・酸化還元電位調整水製造装置１１には、脱気膜装置５の前段に、過酸化水素除去機構たる白金族金属担持樹脂カラムが備えられていてもよい。また、ガス溶解装置１６の後段に、調整されたｐＨ・酸化還元電位調整水（調整水）を貯留する貯留槽が備えられていてもよい。

[0072] 過酸化水素除去機構たる白金族金属担持樹脂カラムは、原水である純水Ｗの過酸化水素濃度が３０ｐｐｂ以下にするために備えられる。ただし、過酸化水素除去機構は、本実施形態において必ずしも必須ではなく、純水Ｗの過酸化水素濃度が３０ｐｐｂ以下であれば、過酸化水素除去機構を設けなくてもよい。白金族金属担持樹脂カラムの詳細は、第１の実施形態と同様である。

[0073] 脱気膜装置５は、膜式の脱気膜装置であり、脱気膜を有している。また、脱気膜装置５の脱気膜の気相側に、真空ポンプ（ＶＰ）５Ａが接続されている。詳細な構成は、第１の実施形態の場合と同様である。

[0074] ガス溶解装置１６は、脱気膜装置５の後段に配置されている。ガス溶解装置１６は、ガス溶解膜が備えられており、ガス溶解膜の気相室側は、ｐＨ調整剤注入ライン１４（ｐＨ調整装置）に接続されている。ガス溶解膜装置１６は、ガス溶解膜の一方の側（液相側）に純水Ｗを流し、他方の側（気相側）に気体のｐＨ調整剤を供給することで、純水Ｗにｐ Ｈ調整剤を溶解させ、純水Ｗ１のｐＨを９～１４に調整する。なお、ガス溶解装置１６は、ｐＨ調整剤とともに、不活性ガスを純水Ｗに溶解させるものであってもよい。不活性ガスとしては、N_2ガスのほか、アルゴン及びヘリウムなどを好適に用いることができる。不活性ガスは、飽和量まで溶解させるとよい。

[0075] ｐＨ調整剤注入ライン１４（ｐＨ調整装置）は、特に制限はなく、気体状のｐＨ調整剤を供給可能な配管であればよい。図２に示すｐＨ調整剤注入ライン１４は、ガス溶解装置１６のガス溶解膜の気相室側に接続されており、ガス溶解膜の気相室側に気体のｐＨ調整剤を供給する。また、ｐＨ調整剤注入ライン１４は、気体のｐＨ調整剤とともに、不活性ガスをガス溶解装置１６に供給することができる。すなわち、ｐＨ調整剤注入ライン１４は、ｐＨ調整剤と不活性ガスとの混合ガスをガス溶解装置１６に供給することができる。ｐＨ調整剤注入ライン１４の上流側には、ｐＨ調整剤が充填されるｐＨ調整剤タンクや、不活性ガス源や、ｐＨ調整剤および不活性ガスを加圧して供給するガス加圧機構などが備えられていてもよい。

[0076] 貯留槽は、必要に応じて、ガス溶解装置１６の後段に配置される。貯留槽は、調整水Ｗ１を貯留可能とされている。貯留槽は、本実施形態においては不活性ガスでパージされる。

[0077] そして、ガス溶解装置１６または貯留槽を通過した供給ライン２は、ユースポイントＵＰに至っている。供給ライン２が至るユースポイントＵＰとしては、ダイシングブレードによって半導体基板を切断する方式のダイシング装置を例示できる。また、ダイシングブレードとしては、円盤状のブレードの外周端面に、ダイヤモンド砥粒が結着材によって固定されたものを例示できる。ダイヤモンド砥粒の結着材としては、ニッケル、コバルト、銅、錫、

銀、タングステン等の金属からなるものを例示できる。

[0078] また、本実施形態においては、供給ライン２のガス溶解装置６の下流側、例えば貯留槽に、図示しないｐＨ計測手段としてのｐＨ計と、酸化還元電位計測手段としてのＯＲＰ計などの調整水質監視機構とがそれぞれ設けられる。また、これらｐＨ計やＯＲＰ計は、パーソナルコンピュータなどの制御装置に接続している。そして、この制御装置は、これらｐＨ計及びＯＲＰ計の計測値に基づいて、ｐＨ調整剤注入量の制御や、白金族金属担持樹脂カラムの制御が可能となっている。

[0079] ＜純水＞

本実施形態において、原水となる純水Ｗは、第１の実施形態の場合と同様である。

[0080] ＜ｐＨ調整剤＞

本実施形態において、ｐＨ調整剤注入ライン１４から注入するｐＨ調整剤としては、気体であれば特に制限はなく、純水のｐＨを９～１４に調整するために、アンモニア、メチルアミン、ジメチルアミン及びトリメチルアミンの群から選ばれる少なくとも１つを用いることができる。また、ｐＨ調整剤には、窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガスを混合させることができる。これらのｐＨ調整剤は、いずれも気体の状態で供給される。

[0081] ＜ｐＨ・酸化還元電位調整水の製造方法＞

前述したような構成を有する本実施形態のｐＨ・酸化還元電位調整水の製造装置１１を用いたｐＨ・酸化還元電位調整水の製造方法について以下説明する。

[0082] 本実施形態では、脱気工程と、ｐＨ調整剤を溶解させるガス溶解工程と、供給工程と、を行う。また、脱気工程の前段において、過酸化水素除去工程を行ってもよい。

[0083] 過酸化水素除去工程は、純水Ｗに溶存する過酸化水素を除去して、過酸化水素濃度を３０ｐｐｂ以下にする工程である。ただし、過酸化水素除去工程は、本実施形態において必ずしも必須ではなく、純水Ｗの過酸化水素濃度が

３０ｐｐｂ以下であれば、過酸化水素除去工程を行わなくてもよい。過酸化水素濃度が３０ｐｐｂ以下に制限された純水は、酸化還元電位が－０．４０Ｖ以上＋０．４０Ｖ未満（ｖｓＡｇ／ＡｇＣｌ）の範囲になる。

また、脱気工程は、純水に含まれる溶存ガスを除去することによって、溶存酸素濃度を５０ｐｐｂ以下にする。

更に、ガス溶解工程は、純水にｐＨ調整剤を溶解させることによって、純水のｐＨを調整する。また、不活性ガスを供給することによって、ｐＨ調整された調整水のｐＨおよび酸化還元電位を安定化させる。

供給工程は、供給ライン２によって、調整水Ｗ１を、半導体製造工程に供給する。

以下、各工程の詳細を説明する。

[0084] 原水としての純水W中には、一般的に数十ｐｐｂレベルの過酸化水素が含まれているため、調整水の酸化還元電位を精度良くコントロールするために、純水W中の過酸化水素を予め除去しておく必要がある。そこで、過酸化水素除去工程として、供給ライン２から純水Wを白金族金属担持樹脂カラム３に供給する。この白金族金属担持樹脂カラム３では白金族金属の触媒作用により、純水W中の過酸化水素を分解除去する、すなわち過酸化水素除去機構として機能する。

[0085] 次に、脱気工程では、純水Ｗ１を、脱気膜装置５で脱気する。脱気膜装置５では、疎水性気体透過膜により構成された液相室及び気相室の液相室側に純水Wを流すとともに、気相室を真空ポンプ（ＶＰ）５Ａで減圧することにより、純水W中に含まれる溶存酸素等の溶存ガスを、疎水性気体透過膜を通して気相室に移行させることで除去する。これにより純水Wの溶存酸素濃度を非常に低いレベルにまで、たとえば５０ｐｐｂ以下まで低減させることができる。

[0086] なお、本実施形態では、調整水のｐＨを９～１４の範囲に調整するために、脱気工程をガス溶解工程の前に行う必要がある。ガス溶解工程後に脱気工程を行うと、ガス溶解工程において純水に添加されたｐＨ調整剤が脱気され

、調整水のｐＨが９～１４の範囲から外れるおそれがある。

[0087] 次に、ガス溶解工程として、ｐＨ調整剤注入ライン１４からガス溶解膜に気体状のｐＨ調整剤を供給し、ガス溶解膜を介して気体のｐＨ調整剤を純水に溶解させて純水のｐＨを調整する。ｐＨ調整剤の添加は、所望とするｐＨと供給ライン２の流量とｐＨ調整剤の濃度とに応じて適宜設定すればよく、例えば、ダイシング工程の冷却水としての調整水をアルカリ性とする場合には、純水のｐＨが９～１４の範囲となる量を添加すればよい。また、ｐＨ調整剤とともに不活性ガスを純水Ｗに溶解させてもよい。不活性ガスを溶解させることで、酸素や二酸化炭素の混入を防止して、ｐＨ及び酸化還元電位を安定化させることができる。不活性ガスは飽和量まで溶解させるとよい。

[0088] このようにして、調整水Ｗ１を製造したら、貯留槽７に貯留してもよい。貯留槽７は不活性ガスでパージされているので、得られた調整水Ｗ１を貯留している間に、調整水Ｗ１に酸素や炭酸ガスが溶解して、ｐＨや酸化還元電位が変動することを防止できる。このとき、図示しないｐＨ計及びＯＲＰ計の計測結果に基づいて、制御装置でｐＨ調整剤注入ライン１４からのｐＨ調整剤の添加量の制御や、白金族金属担持樹脂カラムの制御を行うことで、所望とするｐＨ及び酸化還元電位に調整された調整水Ｗ１を安定して供給することができる。

[0089] 製造される調整水Ｗ１の水質は、第1の実施形態の場合と同様である。

[0090] そして、このようにして製造した調整水Ｗ１は、供給工程として、供給ライン２を経由してユースポイントＵＰに送液され、ダイシング工程の冷却水として利用される。

[0091]〔第３の実施形態〕

＜ｐＨ・酸化還元電位調整水の製造装置＞

図３は、本発明の第３の実施形態によるｐＨ・酸化還元電位調整水製造装置２１を示す。図３において、前述した第１の実施形態と同一の構成には同一の符号を付し、その詳細な説明は省略する。図３に示すｐＨ・酸化還元電位調整水製造装置２１は、純水Ｗの供給ライン２に、純水中の溶存ガスを脱

気する脱気膜装置５と、純水のｐＨを調整するｐＨ調整装置としてのｐＨ調整剤注入ライン２４とが備えられている。

[0092] なお、図３に示すｐＨ・酸化還元電位調整水製造装置２１には、脱気膜装置５の前段に、過酸化水素除去機構たる白金族金属担持樹脂カラムが備えられていてもよい。また、ｐＨ調整装置２４の後段に、調整されたｐＨ・酸化還元電位調整水（調整水）を貯留する貯留槽が備えられていてもよい。

[0093] 過酸化水素除去機構たる白金族金属担持樹脂カラムは、原水である純水Ｗの過酸化水素濃度が３０ｐｐｂ以下にするために備えられる。ただし、過酸化水素除去機構は、本実施形態において必ずしも必須ではなく、純水Ｗの過酸化水素濃度が３０ｐｐｂ以下であれば、過酸化水素除去機構を設けなくてもよい。白金族金属担持樹脂カラムの詳細は、第１の実施形態と同様である。

[0094] 脱気膜装置５は、膜式の脱気膜装置であり、脱気膜を有している。また、脱気膜装置５の脱気膜の気相側に、真空ポンプ（ＶＰ）５Ａが接続されている。詳細な構成は、第１の実施形態の場合と同様である。

[0095] ｐＨ調整装置としてのｐＨ調整剤注入ライン２４は、純水に気体および液体から選ばれる少なくとも１つのｐＨ調整剤を添加することが可能であれば、特に制限はない。ｐＨ調整剤注入ライン２４には、ｐＨ調整剤タンク２４Ａと、ｐＨ調整剤タンク２４Ａに連通した供給機構２４Ｂとが備えられている。ｐＨ調整剤タンク２４Ａは、窒素等の不活性ガスの供給機構を有していてもよい。

[0096] 供給機構２４Ｂは、ｐＨ調整剤が液体の場合において、ダイヤフラムポンプなどのポンプを用いることができる。この場合、ｐＨ調整剤タンク２４Ａ内は、不活性ガスを用いてパージしたり、脱気膜を用いてタンク内のｐＨ調整剤液中の溶存酸素を除去する機構を設けたりすることが望ましい。また、ｐＨ調整剤タンク２４Ａ内にｐＨ調整剤をN_2ガスなどの不活性ガスとともに入れておき、不活性ガスの圧力によりこれらの剤を押し出す加圧式ポンプも好適に用いることができる。

[0097] また、供給機構２４Ｂは、ｐＨ調整剤が気体の場合において、気体透過膜モジュールやエゼクタ等の直接的な気液接触装置を用いることができる。

[0098] 貯留槽は、必要に応じて、ｐＨ調整剤注入ライン２４の後段に配置される。貯留槽は、調整水Ｗ１を貯留可能とされている。貯留槽は、本実施形態においては不活性ガスでパージされる。

[0099] そして、ｐＨ調整剤注入ライン２４または貯留槽を通過した供給ライン２は、ユースポイントＵＰに至っている。供給ライン２が至るユースポイントＵＰとしては、ダイシングブレードによって半導体基板を切断する方式のダイシング装置を例示できる。また、ダイシングブレードとしては、円盤状のブレードの外周端面に、ダイヤモンド砥粒が結着材によって固定されたものを例示できる。ダイヤモンド砥粒の結着材としては、ニッケル、コバルト、銅、錫、銀、タングステン等の金属からなるものを例示できる。

[0100] また、本実施形態においては、供給ライン２のｐＨ調整剤注入ライン２４の下流側、例えば貯留槽に、図示しないｐＨ計測手段としてのｐＨ計と、酸化還元電位計測手段としてのＯＲＰ計などの調整水質監視機構とがそれぞれ設けられる。また、これらｐＨ計やＯＲＰ計は、パーソナルコンピュータなどの制御装置に接続している。そして、この制御装置は、これらｐＨ計及びＯＲＰ計の計測値に基づいて、ｐＨ調整剤注入量の制御や、白金族金属担持樹脂カラムの制御が可能となっている。

[0101] ＜純水＞

本実施形態において、原水となる純水Ｗは、第1の実施形態と同様のものを用いることができる。

[0102] ＜ｐＨ調整剤＞

本実施形態において、ｐＨ調整剤注入ライン２４から注入するｐＨ調整剤としては特に制限はなく、気体および液体から選ばれる少なくとも１つのｐＨ調整剤であればよい。具体的には、純水のｐＨを９～１４に調整するための液体のｐＨ調整剤として、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、テトラヒドロアンモニウム、コリン、メチルアミン、ジメチルアミン及

びトリメチルアミンの群から選ばれる少なくとも１つを含む水溶液を用いることができる。また、気体のｐＨ調整剤として、アンモニア、メチルアミン、ジメチルアミン及びトリメチルアミンの群から選ばれる少なくとも１つと、不活性ガスとを含むものを用いることができる。

[0103] ＜ｐＨ・酸化還元電位調整水の製造方法＞

前述したような構成を有する本実施形態のｐＨ・酸化還元電位調整水の製造装置２１を用いたｐＨ・酸化還元電位調整水の製造方法について以下説明する。

[0104] 本実施形態では、純水を脱気する脱気工程と、純水のｐＨを調整するｐＨ調整工程と、供給工程と、を行う。また、脱気工程の前段において、過酸化水素除去工程を行ってもよい。

[0105] 過酸化水素除去工程は、純水Ｗに溶存する過酸化水素を除去して、過酸化水素濃度を３０ｐｐｂ以下にする工程である。ただし、過酸化水素除去工程は、本実施形態において必ずしも必須ではなく、純水Ｗの過酸化水素濃度が３０ｐｐｂ以下であれば、過酸化水素除去工程を行わなくてもよい。過酸化水素濃度が３０ｐｐｂ以下に制限された純水は、酸化還元電位が－０．４０Ｖ以上＋０．４０Ｖ未満（ｖｓＡｇ／ＡｇＣｌ）の範囲になる。

脱気工程は、純水に含まれる溶存ガスを除去することによって、溶存酸素濃度を５０ｐｐｂ以下にする。

ｐＨ調整工程は、気体および液体から選ばれる少なくとも１つのｐＨ調整剤を添加することによって、純水のｐＨを調整する。また、不活性ガスを供給することによって、ｐＨ調整された調整水のｐＨおよび酸化還元電位を安定化させる。

供給工程は、供給ライン２によって、調整水Ｗ１を、半導体製造工程に供給する。

以下、各工程の詳細を説明する。

[0106] 原水としての純水Ｗ中には、一般的に数十ｐｐｂレベルの過酸化水素が含まれているため、調整水の酸化還元電位を精度良くコントロールするために

、純水W中の過酸化水素を予め除去しておく必要がある。そこで、過酸化水素除去工程として、供給ライン２から純水Wを白金族金属担持樹脂カラム３に供給する。この白金族金属担持樹脂カラム３では白金族金属の触媒作用により、純水W中の過酸化水素を分解除去する、すなわち過酸化水素除去機構として機能する。

[0107] 次に、脱気工程では、純水Ｗ１を、脱気膜装置５で脱気する。脱気膜装置５では、疎水性気体透過膜により構成された液相室及び気相室の液相室側に純水Wを流すとともに、気相室を真空ポンプ（ＶＰ）５Ａで減圧することにより、純水W中に含まれる溶存酸素等の溶存ガスを、疎水性気体透過膜を通して気相室に移行させることで除去する。これにより純水Wの溶存酸素濃度を非常に低いレベルにまで、たとえば５０ｐｐｂ以下まで低減させることができる。

[0108] 次に、ｐＨ調整工程では、ｐＨ調整剤タンク２４Ａから気体および液体から選ばれる少なくとも１つのｐＨ調整剤を純水Wに注入する。ｐＨ調整剤の添加は、所望とするｐＨと供給ライン２の流量とｐＨ調整剤の濃度とに応じて適宜設定すればよく、例えば、ダイシング工程の冷却水としての調整水をアルカリ性とする場合には、純水のｐＨが９～１４の範囲となる量を添加すればよい。また、気体のｐＨ調整剤によるｐＨ調整の際に、ｐＨ調整剤とともに不活性ガスを純水に添加することで、酸素や二酸化炭素の混入を防止して、ｐＨ及び酸化還元電位を安定化させることができる。

[0109] このようにして、調整水Ｗ１を製造したら、貯留槽に貯留してもよい。貯留槽は不活性ガスでパージされているので、得られた調整水Ｗ１を貯留している間に、調整水Ｗ１に酸素や炭酸ガスが溶解して、ｐＨや酸化還元電位が変動することを防止できる。このとき、図示しないｐＨ計及びＯＲＰ計の計測結果に基づいて、制御装置でｐＨ調整剤注入ライン２４からのｐＨ調整剤の添加量の制御や、白金族金属担持樹脂カラムの制御を行うことで、所望とするｐＨ及び酸化還元電位に調整された調整水Ｗ１を安定して供給することができる。

[0110] 製造される調整水Ｗ１の水質は、第1の実施形態の場合と同様である。

[0111] そして、このようにして製造した調整水Ｗ１は、供給工程として、供給ライン２を経由してユースポイントＵＰに送液され、ダイシング工程の冷却水として利用される。

[0112] 以上説明したように、本実施形態のｐＨ・酸化還元電位調整水の製造装置及び製造方法によれば、溶存ガスの濃度が低く、ｐＨが９～１４に調整され、酸化還元電位が－０．４０Ｖ以上＋０．４０Ｖ未満（ｖｓＡｇ／ＡｇＣｌ）に調整された調整水を製造できる。このような調整水は、ダイシングブレードの結着材を構成する各種の金属の溶解を抑制可能である。従って、本実施形態によれば、ダイシングブレードの交換頻度を抑制することが可能な、ブレードダイシングの冷却水用のｐＨ・酸化還元電位調整水の製造装置および製造方法を提供できる。

実施例

[0113] 以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

[0114] ［実施例１の調整水の製造］

図３に示すｐＨ・酸化還元電位調整水の製造装置を用いて、純水に対して、過酸化水素除去機構により過酸化水素を３０ｐｐｂ以下にし、次いで、脱気膜装置５により純水中の溶存酸素量を５０ｐｐｂ以下にした上で、ｐＨ調整剤タンク２４Ａからアンモニア水を添加し、調整水Ｗ１として、アンモニア・過酸化水素水溶液（アンモニア濃度：１ｐｐｍ、ｐＨ９（２３℃）、過酸化水素濃度：３０ｐｐｂ、酸化還元電位：＋０．３１Ｖ）を製造した。

[0115] ［実施例２の調整水の製造］

実施例１と同様にして、調整水Ｗ１として、アンモニア・過酸化水素水溶液（アンモニア濃度：１００ｐｐｍ、ｐＨ１０（２３℃）、過酸化水素濃度：３０ｐｐｂ、酸化還元電位：＋０．１７Ｖ）を製造した。

[0116] ［実施例３の調整水の製造］

実施例１と同様にして、調整水Ｗ１として、アンモニア・過酸化水素水溶液（アンモニア濃度：１００ｐｐｍ、ｐＨ１０（２３℃）、過酸化水素濃度

：１ｐｐｂ未満、酸化還元電位：＋０．１５Ｖ）を製造した。

[0117] ［実施例４の調整水の製造］

図１に示すｐＨ・酸化還元電位調整水の製造装置を用いて、純水に対して、過酸化水素除去機構により過酸化水素を３０ｐｐｂ以下にし、次いで、脱気膜装置５により純水中の溶存酸素量を５０ｐｐｂ以下にした上で、ｐＨ調整剤タンク４Ａからアンモニア水を添加し、更にガス溶解膜装置によって窒素を溶解させることにより、調整水Ｗ１として、アンモニア・過酸化水素水溶液（アンモニア濃度：１００ｐｐｍ、ｐＨ１１（２３℃）、過酸化水素濃度：１ｐｐｂ未満、酸化還元電位：＋０．１５Ｖ）を製造した。

[0118] ［実施例５の調整水の製造］

図３に示すｐＨ・酸化還元電位調整水の製造装置を用いて、純水に対して、過酸化水素除去機構により過酸化水素を３０ｐｐｂ以下にし、次いで、脱気膜装置５により純水中の溶存酸素量を５０ｐｐｂ以下にした上で、ｐＨ調整剤タンク２４Ａから水酸化ナトリウム水溶液を添加し、調整水Ｗ１として、水酸化ナトリウム・過酸化水素水溶液（水酸化ナトリウム濃度：１０００ｐｐｍ、ｐＨ１２（２３℃）、過酸化水素濃度：３０ｐｐｂ、酸化還元電位：＋０．０５Ｖ）を製造した。

[0119] ［実施例６の調整水の製造］

図３に示すｐＨ・酸化還元電位調整水の製造装置を用いて、純水に対して、過酸化水素除去機構により過酸化水素を３０ｐｐｂ以下にし、次いで、脱気膜装置５により純水中の溶存酸素量を５０ｐｐｂ以下にした上で、ｐＨ調整剤タンク２４Ａから水酸化ナトリウム水溶液を添加し、調整水Ｗ１として、水酸化ナトリウム・過酸化水素水溶液（水酸化ナトリウム濃度：５％、ｐＨ１４（２３℃）、過酸化水素濃度：３０ｐｐｂ、酸化還元電位：－０．２０Ｖ）を製造した。

[0120] ［比較例１の調整水の製造］

図３に示すｐＨ・酸化還元電位調整水の製造装置を用いて、純水に対して、過酸化水素除去機構により過酸化水素を３０ｐｐｂ以下にし、次いで、脱

気膜装置５により純水中の溶存酸素量を５０ｐｐｂ以下にすることで、調整水Ｗ１として、超純水（ｐＨ９以下（２３℃）、過酸化水素濃度：３０ｐｐｂ、酸化還元電位：＋０．４０Ｖ）を製造した。

[0121] ［比較例２の調整水の製造］

図３に示すｐＨ・酸化還元電位調整水の製造装置を用いて、純水に対して、過酸化水素除去機構により過酸化水素を３０ｐｐｂ以下にし、次いで、脱気膜装置５により純水中の溶存酸素量を５０ｐｐｂ以下とし、更に、ｐＨ調整ライン２４から二酸化炭素を純水に添加することで、調整水Ｗ１として、炭酸水（炭酸濃度：３０ｐｐｍ、ｐＨ９以下（２３℃）、過酸化水素濃度：３０ｐｐｂ、酸化還元電位：＋０．４１Ｖ）を製造した。

[0122] （Ｎｉ膜に対する溶解性）

３００ｍｍΦのニッケル膜付き基板から、２０ｍｍ×２０ｍｍの角形の試験片を切り出した。この試験片を、実施例１～６および比較例１～２の調整水にそれぞれ、２３℃にて２０分間浸漬した。浸漬後の試験片のニッケル膜の表面を原子間力顕微鏡（ＡＦＭ）で観察して、表面粗さ（二重平均面粗さ（Rms））（以下同じ）を確認した。また、浸漬液中に溶出したニッケル量を、誘導結合プラズマ質量分析法（ＩＣＰ－ＭＳ）で分析し、浸漬によって溶出したニッケル量からニッケルの溶解速度を求め、この溶解速度に基づき、ダイシングブレードの信頼性を評価した。更に、表面電位計によって、浸漬後の試験片の帯電電位を測定した。結果を表１に示す。

[0123] なお、ニッケル膜の表面粗さの評価基準は以下の通りとした。

[0124] ［表面粗さ］

良好：ニッケル膜の二重平均面粗さ（Rms）が１ｎｍ未満。

良い：ニッケル膜の二重平均面粗さ（Rms）が１ｎｍ以上、３ｎｍ未満。

不良：ニッケル膜の二重平均面粗さ（Rms）が３ｎｍ以上。

[0125] ダイシングブレードの信頼性は、実施例１～６および比較例１～２の調整水を使用して、ダイシングブレードよってダイシング加工した際のブレード摩耗量を、ニッケル膜の溶解速度から推測し、その摩耗量が少ないほど信頼

性が良好であると評価した。前提となるダイシングブレードおよびダイシング加工の条件は以下の通りであった。なお、ニッケル膜の溶解速度と下記条件でダイシング加工した際のブレード摩耗量には相関があり、推測したブレード摩耗量から、ブレードの信頼性を下記の基準によって評価した。「良好」および「良い」と評価されたものを合格とした。

[0126] ダイシング加工の被加工物：１０枚のシリコンウエハ（ウエハ直径１２インチ、ウエハ厚み４００μｍ）

[0127] ダイシングブレード：直径５５ｍｍ、実厚３２．５μｍ、ダイヤモンド砥粒径２０００ｎｍ、集中度７０、ボンド材はＮｉ。

[0128] ダイシング加工条件：切り込み深さ４００μｍ、送り速度３０ｍｍ／ｓ、スピンドル回転数３００００／ｍｉｎ、加工時間７時間、加工水供給量２Ｌ／ｍｉｎ

[0129] ［ダイシングブレードの信頼性］

良好：ブレード摩耗量が２０μｍ未満。

良い：ブレード摩耗量が２０μｍ以上、４０μｍ未満。

不良：ブレード摩耗量が４０μｍ以上。

[0130] 表１に示すように、実施例１～６では、Ｎｉの溶解速度が０．００２～０．００３ｎｍ／ｍｉｎであり、低い値を示した。その結果、ダイシングブレードにおける結着材の消耗は少ないと判断した。また、ニッケル膜の表面粗さを観察したところ、エッチングによる表面粗さの悪化が一部確認されたが、問題なしと判断した。また、帯電電位は、いずれも－１Ｖを観測した。この値も問題ない範囲だった。

[0131] 一方、表１に示すように、比較例１では、溶解速度が０．００４ｎｍ／ｍｉｎとやや高い値を示し、ダイシングブレードにおける結着材の消耗が大きいと判断した。また、ニッケル膜の表面粗さを観察したところ、エッチングによる表面粗さの悪化が確認され、不良と判断した。更に、帯電電位が－１５Ｖとなり、半導体素子の静電破壊の発生が懸念された。

[0132] 比較例２では、溶解速度が０．００５ｎｍ／ｍｉｎとやや高い値を示し、

ダイシングブレードにおける結着材の消耗が大きいと判断した。また、ニッケル膜の表面粗さを観察したところ、エッチングによる表面粗さの悪化が確認され、不良と判断した。

[0133]

[表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2
名称	1ppm アンモニア・過酸化水素水溶液	100ppm アンモニア・過酸化水素水溶液	100ppm アンモニア・過酸化水素水溶液	100ppm アンモニア・過酸化水素水溶液	1000ppm 水酸化ナトリウム水溶液	5% 水酸化ナトリウム水溶液	超純水	30ppm 炭酸水
pH	9	10	10	11	12	14	9未満	9未満
過酸化水素濃度 [ppb]	30	30	<1	<1	30	30	30	30
酸化還元電位 [V]	0.31	0.17	0.15	0.15	0.05	-0.2	0.4	0.41
Ni溶解速度 [nm/min]	0.003	0.003	0.002	0.002	0.003	0.003	0.004	0.005
ブレードの信頼性	良い	良い	良好	良好	良い	良い	不良	不良
ウェハ帯電電位 [V]	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-15	-1
表面粗さ	良い	良い	良好	良好	良い	良い	不良	不良

[0134] （Ｃｕ膜に対する溶解性）

３００ｍｍΦのＣｕ膜付き基板から、２０ｍｍ×２０ｍｍの角形の試験片を切り出した。この試験片を、実施例１～４および比較例１～２の調整水にそれぞれ、２３℃にて２０分間浸漬した。浸漬後の試験片のＣｕ膜の表面を原子間力顕微鏡（ＡＦＭ）で観察して、表面粗さを確認した。また、浸漬液中に溶出したＣｕ量を、誘導結合プラズマ質量分析法（ＩＣＰ－ＭＳ）で分析し、浸漬によって溶出したＣｕ量からＣｕの溶解速度を求めた。更に、表面電位計によって、浸漬後の試験片の帯電電位を測定した。結果を表２に示す。

[0135] なお、Ｃｕ膜の表面粗さの評価基準およびダイシングブレードの信頼性の評価は、ニッケル膜の場合と同様の基準によって評価した。

[0136] 表２に示すように、実施例１～４では、Ｃｕの溶解速度が０．００１～０．００５ｎｍ／ｍｉｎであり、低い値を示した。その結果、ダイシングブレードにおける結着材の消耗は少ないと判断した。また、Ｃｕ膜の表面粗さを観察したところ、エッチングによる表面粗さの悪化が一部確認されたが、問題なしと判断した。また、帯電電位は、いずれも－１Ｖを観測した。この値も問題ない範囲だった。

[0137] 一方、表２に示すように、比較例１では、溶解速度が０．０５ｎｍ／ｍｉｎとかなり高い値を示し、ダイシングブレードにおける結着材の消耗が極めて大きいと判断した。また、Ｃｕ膜の表面粗さを観察したところ、エッチングによる表面粗さの悪化が確認され、不良と判断した。更に、帯電電位が－１５Ｖとなり、半導体素子の静電破壊の発生が懸念された。

[0138] 比較例２では、溶解速度が０．１ｎｍ／ｍｉｎとやや高い値を示し、ダイシングブレードにおける結着材の消耗が大きいと判断した。また、Ｃｕ膜の表面粗さを観察したところ、エッチングによる表面粗さの悪化が確認され、不良と判断した。

[0139]

[表2]

	名称	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2
		1ppm アンモニア・過酸化水素水溶液	100ppm アンモニア・過酸化水素水溶液	100ppm アンモニア・過酸化水素水溶液	100ppm アンモニア・過酸化水素水溶液	超純水	30ppm 炭酸水
pH		9	10	10	11	9以下	9以下
過酸化水素濃度 [ppb]		30	30	<1	<1	30	30
酸化還元電位 [V]		0.31	0.17	0.15	0.15	0.4	0.41
Cu溶解速度 [nm/min]		0.001	0.005	0.005	0.004	0.05	0.1
ブレードの信頼性		良い	良い	良好	良好	不良	不良
ウェハ帯電電位 [V]		-1	-1	-1	-1	-15	-1
表面粗さ		良い	良い	良好	良好	不良	不良

[0140] （Ｃｏ膜に対する溶解性）

３００ｍｍΦのＣｏ膜付き基板から、２０ｍｍ×２０ｍｍの角形の試験片を切り出した。この試験片を、実施例１～６および比較例１～２の調整水にそれぞれ、２３℃にて２０分間浸漬した。浸漬後の試験片のＣｏ膜の表面を原子間力顕微鏡（ＡＦＭ）で観察して、表面粗さを確認した。また、浸漬液中に溶出したＣｏ量を、誘導結合プラズマ質量分析法（ＩＣＰ－ＭＳ）で分析し、浸漬によって溶出したＣｏ量からＣｏの溶解速度を求めた。更に、表

面電位計によって、浸漬後の試験片の帯電電位を測定した。結果を表３に示す。

[0141] なお、Ｃｏ膜の表面粗さの評価基準およびダイシングブレードの信頼性の評価は、ニッケル膜の場合と同様の基準によって評価した。

[0142] 表３に示すように、実施例１～６では、Ｃｏの溶解速度が０．００５～０．００８ｎｍ／ｍｉｎであり、低い値を示した。その結果、ダイシングブレードにおける結着材の消耗は少ないと判断した。また、Ｃｏ膜の表面粗さを観察したところ、エッチングによる表面粗さの悪化が一部確認されたが、問題なしと判断した。また、帯電電位は、いずれも－１Ｖを観測した。この値も問題ない範囲だった。

[0143] 一方、表３に示すように、比較例１では、溶解速度が０．３ｎｍ／ｍｉｎとかなり高い値を示し、ダイシングブレードにおける結着材の消耗が極めて大きいと判断した。また、Ｃｏ膜の表面粗さを観察したところ、エッチングによる表面粗さの悪化が確認され、不良と判断した。更に、帯電電位が－１５Ｖとなり、半導体素子の静電破壊の発生が懸念された。

[0144] 比較例２では、溶解速度が０．５ｎｍ／ｍｉｎとかなり高い値を示し、ダイシングブレードにおける結着材の消耗が大きいと判断した。また、Ｃｏ膜の表面粗さを観察したところ、エッチングによる表面粗さの悪化が確認され、不良と判断した。

[0145]

[表3]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2
名称	1ppm アンモニア・過酸化水素水溶液	100ppm アンモニア・過酸化水素水溶液	100ppm アンモニア・過酸化水素水溶液	100ppm アンモニア・過酸化水素水溶液	1000ppm 水酸化ナトリウム水溶液	5% 水酸化ナトリウム水溶液	超純水	30ppm 炭酸水
pH	9	10	10	11	12	14	9以下	9以下
過酸化水素濃度 [ppb]	30	30	<1	<1	30	30	30	30
酸化還元電位 [V]	0.31	0.17	0.15	0.15	0.05	-0.2	0.4	0.41
Co溶解速度 [nm/min]	0.005	0.007	0.006	0.004	0.008	0.05	0.3	0.5
ブレードの信頼性	良い	良い	良好	良好	良い	良い	不良	不良
ウェハ帯電電位 [V]	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-15	-1
表面粗さ	良い	良い	良好	良好	良い	良い	不良	不良

産業上の利用可能性

[0146] 本発明は、ブレードダイシングの冷却水として、ダイシングブレードの交換頻度を抑制できる点で、産業上の利用可能性がある。

符号の説明

[0147] １、１１、２１…ｐＨ・酸化還元電位調整水製造装置、２…供給ライン、３…白金族金属担持樹脂カラム（過酸化水素除去機構）、４、１４、２４…ｐＨ調整剤注入ライン（ｐＨ調整装置）、５…脱気膜装置、６、１６…ガス溶解装置、７…貯留槽。

請求の範囲

[請求項1] 不純物として溶存するガスを純水から除去する脱気膜を有する脱気膜装置と、

純水のｐＨを調整するｐＨ調整装置と、

純水に不活性ガスを溶解させるガス溶解膜を有する溶解膜装置と、を備え、

ｐＨ９～１４、２５℃における酸化還元電位が－０．４０Ｖ以上＋０．４０Ｖ未満（ｖｓＡｇ／ＡｇＣｌ）であるｐＨ・酸化還元電位調整水を製造する、ｐＨ・酸化還元電位調整水製造装置。

[請求項2] 純水の通水方向に沿って、前記ｐＨ調整装置、前記脱気膜装置および前記溶解膜装置が、この順に並べられており、

前記ｐＨ調整装置は、液体のｐＨ調整剤を前記純水に添加するものである、請求項１に記載のｐＨ・酸化還元電位調整水製造装置。

[請求項3] 前記ｐＨ調整剤が、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、テトラヒドロアンモニウム、コリン、メチルアミン、ジメチルアミン及びトリメチルアミンの群から選ばれる少なくとも１つの水溶液である、請求項２に記載のｐＨ・酸化還元電位調整水製造装置。

[請求項4] 純水の通水方向に沿って、前記脱気膜装置および前記溶解膜装置が、この順に並べられており、

前記ｐＨ調整装置は、前記溶解膜装置の前記ガス溶解膜に、気体のｐＨ調整剤を供給するものであり、

前記溶解膜装置は、少なくとも前記ｐＨ調整剤を前記純水に溶解させるものである、請求項１に記載のｐＨ・酸化還元電位調整水製造装置。

[請求項5] 前記ｐＨ調整剤が、アンモニア、メチルアミン、ジメチルアミン及びトリメチルアミンの群から選ばれる少なくとも１つである、請求項４に記載のｐＨ・酸化還元電位調整水製造装置。

[請求項6] 前記ｐＨ調整剤に、更に不活性ガスが含まれる、請求項５に記載の

ｐＨ・酸化還元電位調整水製造装置。

[請求項7] 不純物として溶存するガスを純水から除去する脱気膜を備えた脱気膜装置と、

純水のｐＨを調整するｐＨ調整装置と、と備え、

ｐＨ９～１４、２５℃における酸化還元電位が－０．４０Ｖ以上＋０．４０Ｖ未満（ｖｓＡｇ／ＡｇＣｌ）であるｐＨ・酸化還元電位調整水を製造する、ｐＨ・酸化還元電位調整水製造装置。

[請求項8] 純水の通水方向に沿って、前記脱気膜装置および前記ｐＨ調整装置が、この順に並べられており、

前記ｐＨ調整装置は、気体および液体から選ばれる少なくとも１つのｐＨ調整剤を前記純水に溶解させるものである、請求項７に記載のｐＨ・酸化還元電位調整水製造装置。

[請求項9] 前記ｐＨ調整剤が、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、テトラヒドロアンモニウム、コリン、メチルアミン、ジメチルアミン及びトリメチルアミンの群から選ばれる少なくとも１つの群から選ばれる少なくとも１つを含む水溶液である請求項８に記載のｐＨ・酸化還元電位調整水製造装置。

[請求項10] 前記ｐＨ調整剤が、アンモニア、メチルアミン、ジメチルアミン及びトリメチルアミンの群から選ばれる少なくとも１つと、不活性ガスとを含む、請求項８に記載のｐＨ・酸化還元電位調整水製造装置。

[請求項11] ｐＨ９～１４、２５℃における酸化還元電位が－０．４０Ｖ以上＋０．４０Ｖ未満（ｖｓＡｇ／ＡｇＣｌ）、２５℃における溶存酸素濃度が５０ｐｐｂ以下であるｐＨ・酸化還元電位調整水を製造する、請求項１乃至請求項１０の何れか一項に記載のｐＨ・酸化還元電位調整水製造装置。

[請求項12] ｐＨ９～１４、２５℃における酸化還元電位が－０．４０Ｖ以上＋０．４０Ｖ未満（ｖｓＡｇ／ＡｇＣｌ）、過酸化水素濃度が３０ｐｐｂ以下であるｐＨ・酸化還元電位調整水を製造する、請求項１乃至請

求項１０の何れか一項に記載のｐＨ・酸化還元電位調整水製造装置。

[請求項13] ｐＨ９～１４、２５℃における酸化還元電位が－０．４０Ｖ以上＋０．４０Ｖ未満（ｖｓＡｇ／ＡｇＣｌ）、２５℃における溶存酸素濃度が５０ｐｐｂ以下、過酸化水素濃度が３０ｐｐｂ以下であるｐＨ・酸化還元電位調整水を製造する、請求項１乃至請求項１０の何れか一項に記載のｐＨ・酸化還元電位調整水製造装置。

[請求項14] 前記脱気膜装置の前段に、不純物として溶存する過酸化水素を前記純水から除去する過酸化水素除去機構が備えられている、請求項１乃至請求項１０の何れか一項に記載のｐＨ・酸化還元電位調整水製造装置。

[請求項15] 製造された前記ｐＨ・酸化還元電位調整水を、ニッケル、コバルト、銅、錫、銀、タングステン及び鉄の群から選ばれる少なくとも１つを含む結着材によってダイヤモンド砥粒が固定されてなるダイシングブレードの冷却水として供給する供給流路を備える、請求項１乃至請求項１０の何れか一項に記載のｐＨ・酸化還元電位調整水製造装置。

[請求項16] 製造された前記ｐＨ・酸化還元電位調整水を、半導体製造工程のダイシング工程における冷却水として供給する供給流路を備える、請求項１乃至請求項１０の何れか一項に記載のｐＨ・酸化還元電位調整水製造装置。

[請求項17] 純水に液体のｐＨ調整剤を添加することで、純水のｐＨを調整するｐＨ調整工程と、

脱気膜によって、不純物として溶存するガスを純水から除去する脱気工程と、

ガス溶解膜によって、純水に不活性ガスを溶解させるガス溶解工程と、順次行うことにより、

ｐＨ９～１４、２５℃における酸化還元電位が－０．４０Ｖ以上＋０．４０Ｖ未満（ｖｓＡｇ／ＡｇＣｌ）であるｐＨ・酸化還元電位調整水を製造する、ｐＨ・酸化還元電位調整水の製造方法。

[請求項18] 前記ｐＨ調整剤が、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、テトラヒドロアンモニウム、コリン、メチルアミン、ジメチルアミン及びトリメチルアミンの群から選ばれる少なくとも１つを含む水溶液である、請求項１７に記載のｐＨ・酸化還元電位調整水の製造方法。

[請求項19] 脱気膜によって、純水に不純物として溶存するガスを純水から除去する脱気工程と、

ガス溶解膜によって、純水に気体のｐＨ調整剤を供給して純水のｐＨを調整する工程と、を順次行うことにより、

ｐＨ９～１４、２５℃における酸化還元電位が－０．４０Ｖ以上＋０．４０Ｖ未満（ｖｓＡｇ／ＡｇＣｌ）であるｐＨ・酸化還元電位調整水を製造する、ｐＨ・酸化還元電位調整水の製造方法。

[請求項20] 前記ｐＨ調整剤が、アンモニア、メチルアミン、ジメチルアミン及びトリメチルアミンの群から選ばれる少なくとも１つである、請求項１９に記載のｐＨ・酸化還元電位調整水の製造方法。

[請求項21] 前記ｐＨ調整剤に、更に不活性ガスが含まれる、請求項２０に記載のｐＨ・酸化還元電位調整水の製造方法。

[請求項22] 脱気膜によって、純水中に不純物として溶存するガスを純水から除去する脱気工程と、

純水に気体および液体から選ばれる少なくとも１つのｐＨ調整剤を添加することで、純水のｐＨを調整するｐＨ調整工程と、を順次行うことにより、

ｐＨ９～１４、２５℃における酸化還元電位が－０．４０Ｖ以上＋０．４０Ｖ未満（ｖｓＡｇ／ＡｇＣｌ）であるｐＨ・酸化還元電位調整水を製造する、ｐＨ・酸化還元電位調整水の製造方法。

[請求項23] 前記ｐＨ調整剤が、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、テトラヒドロアンモニウム、コリン、メチルアミン、ジメチルアミン及びトリメチルアミンの群から選ばれる少なくとも１つを含む水

溶液である、請求項２２に記載のｐＨ・酸化還元電位調整水の製造方法。

[請求項24] 前記ｐＨ調整剤が、アンモニア、メチルアミン、ジメチルアミン及びトリメチルアミンの群から選ばれる少なくとも１つと、不活性ガスとを含む、請求項２２に記載のｐＨ・酸化還元電位調整水の製造方法。

[請求項25] ｐＨ９～１４、２５℃における酸化還元電位が－０．４０Ｖ以上＋０．４０Ｖ未満（ｖｓＡｇ／ＡｇＣｌ）、２５℃における溶存酸素濃度が５０ｐｐｂ以下であるｐＨ・酸化還元電位調整水を製造する、請求項１７乃至請求項２４の何れか一項に記載のｐＨ・酸化還元電位調整水の製造方法。

[請求項26] ｐＨ９～１４、２５℃における酸化還元電位が－０．４０Ｖ以上＋０．４０Ｖ未満（ｖｓＡｇ／ＡｇＣｌ）、過酸化水素濃度が３０ｐｐｂ以下であるｐＨ・酸化還元電位調整水を製造する、請求項１７乃至請求項２４の何れか一項に記載のｐＨ・酸化還元電位調整水の製造方法。

[請求項27] ｐＨ９～１４、２５℃における酸化還元電位が－０．４０Ｖ以上＋０．４０Ｖ未満（ｖｓＡｇ／ＡｇＣｌ）、２５℃における溶存酸素濃度が５０ｐｐｂ以下、過酸化水素濃度が３０ｐｐｂ以下であるｐＨ・酸化還元電位調整水を製造する、請求項１７乃至請求項２４の何れか一項に記載のｐＨ・酸化還元電位調整水の製造方法。

[請求項28] 前記ｐＨ調整工程の前に、純水に不純物として溶存する過酸化水素を純水から除去する過酸化水素除去工程を行う、請求項１７に記載のｐＨ・酸化還元電位調整水の製造方法。

[請求項29] 前記脱気工程の前に、純水に不純物として溶存する過酸化水素を純水から除去する過酸化水素除去工程を行う、請求項１９または請求項２２に記載のｐＨ・酸化還元電位調整水の製造方法。

[請求項30] 請求項１７乃至請求項２４の何れか一項に記載のｐＨ・酸化還元電

位調整水の製造方法によって製造された前記ｐＨ・酸化還元電位調整水を、ダイヤモンド砥粒が、ニッケル、コバルト、銅、錫、銀、タングステン及び鉄の群から選ばれる少なくとも１つを含む金属層によって固定されてなるダイシングブレードの冷却水として使用する、半導体装置の製造方法。

[請求項31] 請求項１７乃至請求項２４の何れか一項に記載のｐＨ・酸化還元電位調整水の製造方法によって製造された前記ｐＨ・酸化還元電位調整水を、半導体製造工程のダイシング工程における冷却水として使用する、半導体装置の製造方法。