

# ウルトラ クリーン電解イオン水発生装置

Development of Ultraclean Electrolysis Ionized Water Generator

桜井 直明  
N. Sakurai

速水 直哉  
N. Hayamizu

液晶ディスプレイ (LCD) 基板 (以下、液晶基板と呼ぶ) の洗浄では、非イオン性界面活性剤を用いたブラシ洗浄がパーティクル (粒子状ごみ) の除去に有効である。しかし、生 (バイオ) 分解性が悪く廃棄に時間がかかることや、すすぎに大量の純水を必要とする欠点があった。また、最近では半導体洗浄と同様に、金属による汚染を除去する制御が必要な液晶基板も登場しており、安価で環境に配慮した洗浄液の製造技術が求められていた。

当社は、DSE (Dimensionally Stable Electrodes : 安定化電極) とテフロン製陽イオン交換膜を用いた独自の二槽式電解槽を開発した。不純物の少ないクリーンな電解イオン水発生装置の開発と、基板を回転させて洗浄する薬液対応スピン洗浄装置の開発によってこれらの問題点を解決することができた。

Brush cleaning using a nonionic surfactant is an effective method for removing particles from the liquid crystal display surface. However, biodegradation of nonionic surfactants is usually poor, and large amounts of time and water are required for their disposal. Moreover, liquid crystal displays require metallic contamination control, and it is therefore important to make an inexpensive cleaning solution which is considered to be environmentally safe.

We have developed an original electrolysis cell with dimensionally stable electrodes (DSE) and a polytetrafluoroethylene (PTFE) ion-exchange membrane. The above-mentioned problems were solved by the development of an electrolysis ionized water generator which supplies ultraclean ionized water with few metallic impurities, and the development of a new chemical spin-cleaning instrument.

## 1 まえがき

液晶基板や半導体の製造プロセスでは、大量の純水や薬品を必要とする。基板のサイズも近年大型化が進んでおり、これらの使用量はますます増加する傾向にある。特に、液晶基板の洗浄では、ローラ搬送によって基板を一枚ずつ水平に搬送するインライン枚葉式洗浄装置が主流で、非イオン性界面活性剤を用いたブラシ洗浄が使われる<sup>(1)</sup>。このため、すすぎに大量の純水を必要とし、また、生分解性が悪いために廃液処理負担が大きいという欠点があった。さらに、従来のアモルファス シリコン TFT (薄膜トランジスタ) 液晶基板と異なり、新しいポリシリコン TFT 液晶基板は微量の金属汚染があるとデバイス特性に大きな影響がある。当社は、早くから環境に配慮した洗浄技術の開発に取り組んでおり、フロンレス洗浄などを実用化してきた。

今回は電解イオン水技術<sup>(2)</sup>に着目し、不純物の発生が少ないクリーンな電解イオン水発生装置を開発した。そして、これに適した洗浄装置の開発によって、界面活性剤を全廃し、金属汚染の除去も可能となった。

## 2 一般的な電解イオン水発生の原理とその問題点

図 1 に、一般的な電解イオン水発生装置の構造を示す。

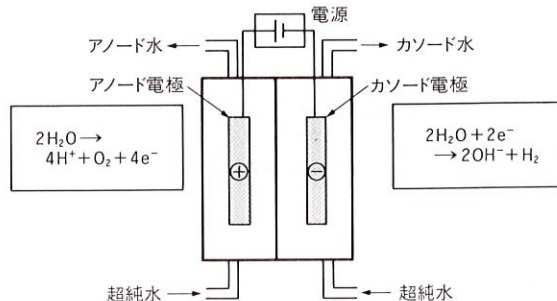


図 1. 一般的な電解槽の構造 通常の電解槽では不純物の溶出が多い。

Structure of conventional electrolysis cell

チタン (Ti) や ABS 樹脂製の電解槽の内部に白金 (Pt) 電極が 2 枚、イオン交換膜を介して配置されている。水道水のように各種イオンが溶け込んでいて水の比抵抗が低いものは電解できるが、超純水は電解できない。このような水に対しては、支持電解質を溶かした状態で電解槽に供給する必要がある。アノード電極では酸素ガスと H<sup>+</sup> イオンが発生し、pH は酸側にシフトする。支持電解質として塩素 (Cl) イオンを含む物質を加えれば Cl が次亜塩素酸 (HClO<sup>-</sup>) に変化して、高い酸化還元電位 (ORP) を生ずる。少量の薬品で金属汚染が除去できるのはこのためである。カソード側では

水素ガスと OH<sup>-</sup>が発生し、ORP の低下と pH の上昇が起こる。洗浄ではアノード水の高い ORP を利用して金属汚染の除去を行い、カソード水はパーティクルの除去に利用する。しかし、ここで説明した一般的な電解イオン水装置では、Pt 電極からの不純物の溶出や、アノード水とカソード水の間でのクロス コンタミネーション (cross contamination: 相互汚染) があるため、半導体や液晶のプロセスでは使用することが難しい。

### 3 開発した電解イオン水発生装置

図 2 は今回新たに開発した装置の電解槽構造である。

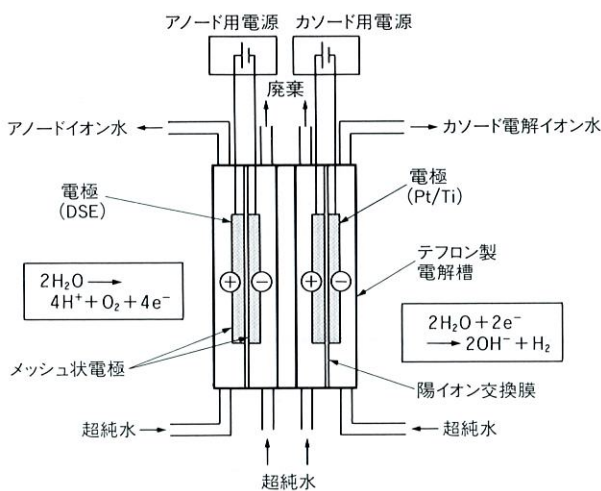


図 2. 開発した電解槽の構造 DSE 電極と SPE 構造の採用により、洗浄に適したクリーンな洗浄液が得られる。

Structure of improved electrolysis cell

特長は次の五つである。

- (1) アノード電極に DSE を使用しているため不純物の少ないアノード水が作れる<sup>(3)</sup>。
- (2) テフロン製の固体高分子膜 (SPE) を電極で挟む構造にしたため、超純水の電解も可能である。
- (3) 電極以外の接液部はすべてフッ素樹脂で構成したので、不純物の溶出がない。
- (4) 超純水電解を行った後にアルカリを添加することで、Pt 電極からの不純物の溶出がなくカソード電解イオン水を生成できる。
- (5) 電解槽が高耐圧構造となっており、いったん製造したイオン水をためるバッファタンクが不要である。

表 1 に、従来の電解槽と開発した電解槽で生成したイオン水中の金属不純物量を比較した結果を示す。添加した薬液は、通常パーティクルの除去のために使用している界面活性剤溶液および水酸化アンモニウム (NH<sub>4</sub>OH) である。

表 1. カソード電解イオン水中の金属不純物の比較  
Comparison of conventional and improved cathode water

(2 mmol NH<sub>4</sub>OH, 単位 ppt : 10<sup>-12</sup>)

元 素	従来型	開発品	1%界面活性剤
Na	1,400	22	5,400
K	2,200	30	9,000
Mg	6	0.1	10,000
Fe	800	0.3	700
Zn	6	36	150
Ni	10	13	230
Pb	9	0.4	1,000
Al	600	0.2	2,400
Cr	35	7	850
Pt	50	0.2	40
Ir	5	2	

表 2. アノードイオン水中の金属不純物の比較  
Comparison of conventional and improved anode water

(40 mmol HCl 液中, 単位 : ppt)

元 素	従来型	開発品
Na	320	22
K	2,000	30
Mg	10	0.1
Fe	1,200	0.3
Zn	250	36
Ni	120	13
Pb	306	0.4
Al	190	0.2
Cr	200	7
Pt	6,200	0.4
Ir	50	0.1

また、表 2 に、塩酸 (HCl) を加えて生成したアノードイオン水中の金属不純物量を比較した結果を示す。いずれも大幅に不純物が低減している。

### 4 電解イオン水による洗浄の効果

#### 4.1 カソード電解イオン水によるパーティクルの除去

非イオン性界面活性剤をパーティクルの除去に用いた場合、洗浄後に界面活性剤が残存しないように大量の純水ですすぎを行う必要がある。一方、純水だけで行うブラシ洗浄では最適な洗浄効果は得られない。そこで、カソード電解によって溶存水素に富んだイオン水に、微量の NH<sub>4</sub>OH を加えて pH をアルカリ性にした。こうすることにより電氣的に被洗浄物表面とパーティクルが反発するような洗浄液を生成することができる。

図 3 にその洗浄効果を調べた結果を示す。従来の界面活性剤ブラシ洗浄とほぼ同等の洗浄効果が得られた。純水によるブラシ洗浄ではパーティクルの除去能力が低く、イオ



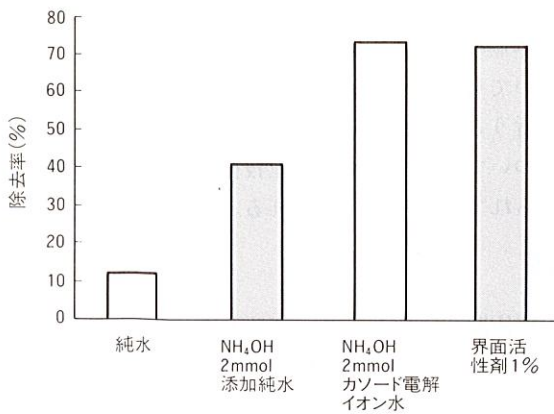


図3. 各種ブラシ洗浄でのパーティクル除去効果 カソード電解イオン水では、界面活性剤を用いたブラシ洗浄効果と同等の性能が得られる。

Particle removal efficiency using various brush cleaning methods

ン水と同濃度の NH<sub>4</sub>OH を添加しても除去効果は十分でない。カソード電解イオン水となつてはじめて小粒径のパーティクルまで十分な除去効果が得られている。

#### 4.2 カソード電解イオン水のすすぎ性

ガラス表面を非イオン性の界面活性剤 (1%) と 2 mmol (ミリモル) の NH<sub>4</sub>OH を加えたカソード電解イオン水で洗浄した。その後純水リンスを行い、残留汚染レベルの比較をした結果を図4に示す。評価は XPS (X線光電子分光法) を用い、ガラス表面の Si に対する C (カーボン: 界面活性剤), N (NH<sub>4</sub>OH) のピーク強度で比した。カソード電解イオン水は 10 秒のリンス時間で消失しているが、界面活性剤は 60 秒たつてもまだ表面に残存していることがわかる。4.1 節および 4.2 節の結果から、カソード電解イオン水はブラシ洗浄でのパーティクル除去効果が高く、すすぎ性にも優れていることがわかる。

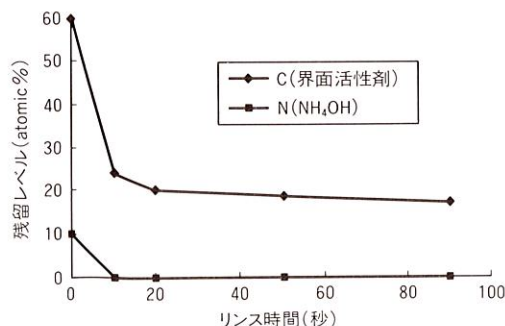


図4. 界面活性剤およびカソード電解イオン水によるリンス時間と残留汚染レベルの関係 カソード電解イオン水は短時間の純水リンスで除去されるため残留しにくい。

Relationship between D.I. water rinsing time and residue of surfactant and electrolysis ionized water

#### 4.3 アノードイオン水による金属汚染の除去

一般的に、金属汚染の除去には希フッ酸 (DHF) または塩酸過酸化水素水 (SC-2) が使われることが多い。しかし、DHF では可動イオンである Cu<sup>2+</sup> 汚染が除去できず、SC-2 では大量の薬品を使用しなければ洗浄効果が低いという欠点がある。表3は、原子吸光標準液によって強制的に金属汚染させたシリコンウェーハを純水だけ、DHF、DHF と HCl アノード水で洗浄した場合の洗浄効果を比較したものである。DHF だけでは除去できない Cu 汚染が HCl アノード水を加えることによって、よく除去されていることがわかる。ここで用いられた HCl はわずか 4 mmol である。通常の SC-2 洗浄では数%から数10%の HCl と過酸化水素に加熱プロセスが必要なことから考えても、イオン水による金属汚染の除去効果が高いことがわかる。

表3. 金属汚染の洗浄試験結果

Results of metallic contamination removal tests

洗浄条件	× 10 <sup>10</sup> atoms/cm <sup>2</sup>				
	Na	Fe	Al	Cu	Ni
リファレンス (強制汚染)	46,000	25,000	42,000	16,000	24,000
純水	2.2	4,100	18,000	380	53
DHF	0.19	<0.49	<4.2	11	<5.6
HCl アノード水 (4 mmol) +DHF	0.18	<0.49	<4.2	<0.60	—
HCl アノード水 (40 mmol) +DHF	0.21	<0.49	<4.2	<0.60	<5.6

atoms/cm<sup>2</sup>: 元素が 1 cm<sup>2</sup> 当たり何個あるかという金属汚染の単位。

#### 5 薬液対応スピン洗浄装置の開発

一般に液晶基板の洗浄に使われているインライン枚葉方式では、スプレー処理が中心となるためどうしても純水の使用量が増える傾向があった。使用量を減らすにはスピン方式でノズルから少量の液を吐出させながら洗浄するのが有効である。しかし、パーティクルの除去に必要なメガヘ



図5. 薬液対応メガヘルツノズル 単結晶サファイアを振動板にした薬液対応メガヘルツノズルにより、枚葉装置でも薬液中での極超音波照射が可能となった。

Chemical megahertz nozzle

ルツ帯域の超音波ノズルで薬液に対応できるものがなく、実用化が遅れていた。そこで、振動板に単結晶のサファイアを用い、ノズルを石英で構成することでこの問題を解決した。図5に薬液対応のメガヘルツ洗浄ノズルを示す。

また、完成した洗浄装置の構成を図6に示す。この装置は小流量で洗浄が可能だけでなく、スルーザウォール(through the wall)対応となっている。このため、設置するユーティリティ側の清浄度をクラス100,000まで落としても洗浄効果の低下がないことを確認している。

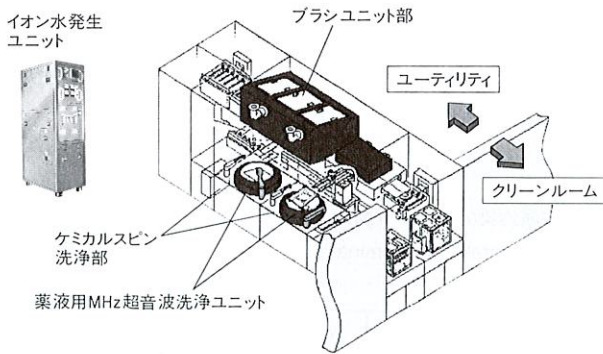


図6. 開発した洗浄装置の構造 少量の薬液洗浄にも対応でき、スペースコストも大幅に低減できる。

Structure of newly developed cleaning instrument

## 6 あとがき

金属汚染の溶出を ppt ( $10^{-12}$ ) レベルにまで低減した電解イオン水装置を開発した。また、少ない液量でも洗浄が可能な薬液対応洗浄装置を開発した。これらの技術により液晶基板の洗浄工程から界面活性剤を廃止し、純水の使用量

を大幅に削減するめどがたった。ポリシリコン TFT のような半導体並みの金属汚染の除去が要求される新しいデバイスについても、従来に比べ低コストでより環境に配慮した製造を行うことができる。環境に配慮した製品の要求は、製品についてだけでなく、生産技術についても今後いっそう求められていくものと思われる。

## 謝辞

この技術開発にあたって、ご協力をいただいたペルメック電極(株)および(株)芝浦製作所の関係各位に対し深く感謝の意を表する次第である。

## 文献

- (1) N. Sakurai, et al: Freon Free Cleaning for Liquid Crystal Display Substrates, International Symposium on Automated IC Manufacturing VII, Extended Abstract of the Electrochemical Society, 180th Meeting, Oct. (1991)
- (2) S. Sumida, et al: Redox Cleaning Method, Senjou Sekkei, 33, pp.62-68 (1987)
- (3) N. Sakurai, et al: Liquid Crystal Display Substrate Cleaning with Electrolysis Ionized Water, Digest of SID Workshop Technical Papers, pp.31-33 (1997)



桜井 直明 Naoaki Sakurai

生産技術研究所 薄膜プロセス技術研究センター研究主務。半導体・液晶の洗浄技術、化学的機械研磨技術の開発に従事。応用物理学会会員。

Manufacturing Engineering Research Center



速水 直哉 Naoya Hayamizu

生産技術研究所 薄膜プロセス技術研究センター。半導体・液晶の洗浄技術の開発に従事。応用物理学会会員。

Manufacturing Engineering Research Center