

超純水中の酸化還元性物質の挙動に関する研究

Investigation on Behavior of Redox Species in Ultrapure Water

永澤 明^{1*}、菅原 広²、高橋一重²

Akira Nagasawa^{1*}, Hiroshi Sugawara², Kazushige Takahashi²

¹ 埼玉大学 大学院理工学研究科

Graduate School of Science and Engineering, Saitama University

² オルガノ株式会社

Organo Corporation

Abstract

Ultrapure water is generally produced through the oxidative decomposition of organic substances by UV irradiation (UV oxidation), deionization by ion exchange resin, and particle removal by ultrafiltration. The UV oxidation process has large energy consumption and low energy efficiency for reducing the concentration of total organic carbon (TOC) to less than 1 µg/L. In addition, small amount of hydrogen peroxide is generated from water as a by-product through the UV irradiation. A photocatalysis technology was applied for a UV oxidation apparatus, but the energy efficiency was not particularly improved. Hydrogen peroxide concentration in ultrapure water was reduced to less than 1 µg/L by treatment of a newly produced ion exchange resin supporting a metal catalyst for hydrogen peroxide decomposition.

Key Words: Ultrapure Water, UV oxidation, Hydrogen Peroxide

1. はじめに

半導体デバイス製造において、シリコン基盤の洗浄水等として超純水が使用されている。超純水とは、水中のイオン成分、有機物、微粒子、生菌等の不純物が高度に除去された極めて高純度な水である。洗浄水（超純水）中の不純物が基盤表面に付着・残留すると、パターンの異常や膜質の劣化等が発生し、製品歩留まりの低下につながるため、超純水には高度な品質が要求される。半導体デバイスの高集積化、回路パターンの微細化や薄膜化が進むにつれて、要求される超純水の品質（要求水質）は厳しくなる。半導体デバイス製造用超

純水の要求水質の変遷例を Table 1 に示す。また、国際半導体技術ロードマップ（ITRS; International Technology Roadmap for Semiconductors）では、超純水中の全有機炭素（TOC; Total Organic Carbon）は 1 µg/L 以下が求められている[1]。

超純水製造システムを Fig. 1 に、一般的な二次純水装置（サブシステム）を Fig. 2 に示す。前処理装置では主に濁度成分の除去（除濁）、一次純水装置では主にイオン成分の除去（脱塩）が行われる。二次純水装置では、微量の不純物が高度に除去された高品質の超純水が製造され、洗浄装置等の使用点（ユースポイント）に供給される。基本構成は、熱交換器、紫外線酸化装置、非再生型

* 〒338-8570 さいたま市桜区下大久保 2 5 5

電話：048-858-3386 FAX：048-858-3700

Email：nagasawa@mail.saitama-u.ac.jp

Table 1 半導体デバイス製造用超純水の要求水質の変遷例

年代		1992	1996	1999	2002	2005	2008
加工寸法(DRAM 1/2 Pitch)(μm)		0.8	0.3	0.18	0.13	0.07	0.06
電気抵抗率($\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ at 25°C)		>18.0	>18.1	>18.2	>18.2	>18.2	>18.2
微粒子(個/mL)	$\geq 0.1 \mu\text{m}$	<5	<1				
	$\geq 0.05 \mu\text{m}$		<10	<5	<1	<0.2	
	$\geq 0.03 \mu\text{m}$						<1
生菌 (cfu/L)		<10	<1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
TOC ($\mu\text{g C/L}$)		<10	<2	<1	<1	<1	<1
イオン状シリカ ($\mu\text{g SiO}_2/\text{L}$)		<5	<1	<0.1	<0.1	<0.05	<0.05
全Si ($\mu\text{g Si/L}$)					<0.1	<0.1	<0.1
金属類 (ng /L)		<100	<10	<5	<1	<0.1	<0.05
塩化物イオン (ng Cl/L)		<100	<10	<5	<3	<1	<1
溶存酸素 ($\mu\text{g O/L}$)		<50	<10	<5	<2	<2	<2

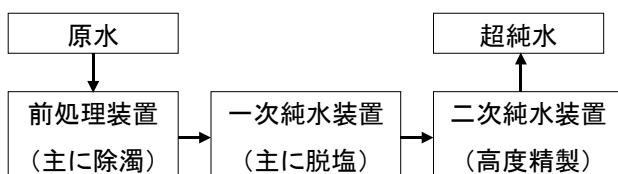


Fig. 1 超純水製造システム

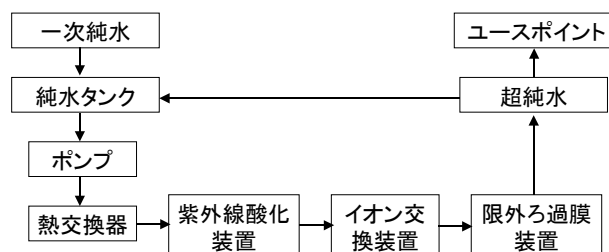


Fig. 2 二次純水装置 (サブシステム)

混床式イオン交換装置、限外ろ過膜装置であり、ユースポイントで使用されなかった超純水はタンクに戻され循環処理される。

二次純水装置の被処理水である純水中に含まれる微量の有機物は、紫外線酸化装置によって分解除去される。波長 185nm を含む紫外線照射により、水中の有機物は直接又は生成したヒドロキシルラジカル(OH \cdot)を介して有機酸や二酸化炭素に分解され、後段のイオン交換装置で有機酸や二酸化炭素が除去される。紫外線酸化装置は、微量の有機物を除去するために多量の紫外線照射が必要で消費電力が大きく、定期的な紫外線ランプの交換が必要のため装置の運転コストが大きいといった問題がある。また、紫外線照射によって過酸化水素が生成し、超純水中の不純物となることが指摘されている[2]。

本研究では超純水中の酸化還元性物質の挙動を

調べた。特に、紫外線酸化装置における有機物分解反応と、生成する過酸化水素の分解反応について検討した。

2. 実験

2-1 有機物分解除去

微量の有機物を含む模擬水を、最短波長 185nm を含む市販の紫外線酸化装置で処理した後、混床イオン交換樹脂(オルガノ株式会社製 ESG-2)を充填したカラムに通水したものを処理水とした。出入口(模擬水と処理水)の水質を分析し比較することで処理能力を調べた。有機物の濃度は TOC 濃度として評価した。また、光触媒を組み込んだ紫外線酸化装置を用いて同様な実験を行った。Fig. 3 に実験フローを示す。

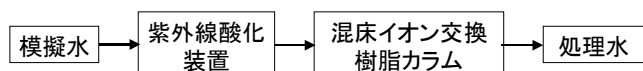


Fig. 3 有機物分解除去実験フロー

2-2 過酸化水素分解除去

過酸化水素分解能力を有する触媒金属担持樹脂（オルガノ株式会社製）を充填したカラムに 10～20 $\mu\text{g/L}$ の過酸化水素を含む超純水を通し、出入口の水質を分析した。触媒金属担持樹脂と混床イオン交換樹脂（オルガノ株式会社製 ESG-2）で処理した超純水の水質を分析した。担持した触媒金属の電子状態を電子常磁性共鳴（EPR; Electron Paramagnetic Resonance）を用いて調べた。

3. 結果

3-1 有機物分解除去

紫外線ランプから発生する紫外線は波長 185 nm 以上に 254 nm が多い。波長 254 nm の紫外線は水中の有機物を十分に分解することができないが、光触媒と作用することで有機物を分解することができる。しかし、本実験の光触媒を組み込んだ紫外線酸化装置では、有機物分解効率の大きな向上はなかった。光励起された触媒表面と水との接触効率と接触時間の向上が課題である。また、励起により生じたホール（正孔）と励起電子の自己結合反応を抑制することが重要である。

3-2 過酸化水素分解除去

Fig. 4 に触媒金属担持樹脂を示す。この樹脂による処理で、超純水中の過酸化水素濃度を 1 $\mu\text{g/L}$ 以下にすることができた。過酸化水素の減少量と溶存酸素の増加量の関係から、過酸化水素の分解機構は不均化反応によるものと推定される。触媒金属担持樹脂と混床イオン交換樹脂で処理した超純水の水質を Table 2 に示す。



Fig. 4 触媒金属担持樹脂

Table 2 触媒金属担持樹脂を適用した超純水の水質

項目	結果
電気抵抗率 ($\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ at 25)	18
微粒子 0.05 μm (個/mL)	< 1
TOC ($\mu\text{g C/L}$)	< 1
金属類 (ng/L)	< 1
塩化物イオン (ng/L)	< 1
過酸化水素 ($\mu\text{g/L}$)	< 1

このように、過酸化酸素を含まない高品質の超純水が製造可能である。また EPR 測定から触媒金属には不対電子がないことがわかった。

参考文献

- [1] <http://www.itrs.net/>
- [2] 小林秀樹ほか：超純水サブシステムにおける過酸化水素の除去システム，第 68 回応用物理学会予稿集，No.2, 8a-ZF-13 (2007).