

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5207529号
(P5207529)

(45) 発行日 平成25年6月12日(2013.6.12)

(24) 登録日 平成25年3月1日(2013.3.1)

(51) Int. Cl. F I
C 2 5 B 1/28 (2006.01) C 2 5 B 1/28
C 2 5 B 9/00 (2006.01) C 2 5 B 9/00 Z
C 2 5 B 11/12 (2006.01) C 2 5 B 11/12

請求項の数 3 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2008-170096 (P2008-170096)	(73) 特許権者	000105040 クロリンエンジニアズ株式会社 東京都中央区日本橋茅場町一丁目1番1 2号 さくら日本橋ビル7階
(22) 出願日	平成20年6月30日(2008.6.30)	(73) 特許権者	000003078 株式会社東芝 東京都港区芝浦一丁目1番1号
(65) 公開番号	特開2010-7151 (P2010-7151A)	(73) 特許権者	000002428 芝浦メカトロニクス株式会社 神奈川県横浜市栄区笠間2丁目5番1号
(43) 公開日	平成22年1月14日(2010.1.14)	(74) 代理人	100098707 弁理士 近藤 利英子
審査請求日	平成22年10月14日(2010.10.14)	(74) 代理人	100079614 弁理士 鈴木 敏弘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硫酸電解槽及び硫酸電解槽を用いた硫酸リサイクル型洗浄システム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

隔膜と該隔膜により区画された陽極室と陰極室と前記陰極室内に設けられた陰極と前記陽極室内に設けられた導電性ダイヤモンド陽極とを有し、陽極室及び陰極室内に硫酸を供給し、硫酸を電解する硫酸電解槽において、前記導電性ダイヤモンド陽極として導電性シリコン又は導電性炭化珪素よりなる導電性基板の表面に導電性ダイヤモンド皮膜を形成し、前記導電性基板の裏面を、前記導電性基板より大きな大きさの剛体よりなる給電体に、導電性ペーストを用いて貼り付け、前記ダイヤモンド陽極の導電性ダイヤモンド皮膜側の外周にガスケットを介して前記陽極室を構成する陽極室枠を当接し、該陽極室枠の前面に前記隔膜を当接し、更に、前記隔膜の前面に前記陰極室を形成する陰極室枠、ガスケット及び前記陰極を順次当接し、前記陰極の裏面を、前記陰極より大きな大きさの剛体よりなる給電体に貼り付けるとともに、前記給電体の外周部に前記給電体と前記陽極室枠及び前記給電体と前記陰極室枠とに当接するよう補助ガスケットを設け、該補助ガスケットにより前記陽極及び陰極を前記給電体に固定させ、前記一方の給電体より前記導電性ペーストを介して他方の給電体に給電することを特徴とする硫酸電解槽。

【請求項2】

前記陰極として、導電性シリコン又は導電性炭化珪素よりなる導電性基板の表面に導電性ダイヤモンド皮膜を形成した導電性ダイヤモンド陰極を使用し、前記導電性基板の裏面を、前記導電性基板より大きな大きさの剛体よりなる給電体に、導電性ペーストを用いて貼り付けたことを特徴とする請求項1に記載の硫酸電解槽。

【請求項3】

請求項1又は2に記載の硫酸電解槽と、該硫酸電解槽によって生成された酸化性の化学種を含む溶液からなる処理液を洗浄液として被洗浄材を洗浄する洗浄槽とを備え、前記洗浄槽と前記硫酸電解槽との間で、前記処理液を循環させる循環ラインとを備えることを特徴とする硫酸電解槽を用いた硫酸リサイクル型洗浄システム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、硫酸を電気分解して酸化性の化学種を含む溶液を生成する硫酸電解槽及び硫酸電解槽を用いた硫酸リサイクル型洗浄システムに関するものである。

10

【背景技術】

【0002】

水電解により生成する酸化性あるいは還元性を有するいわゆる電解水が、医療、食品などの様々な分野で利用できることが報告されている。

又電子部品の洗浄工程においても、オンサイト型で保存や輸送に伴う危険が少なく、又排水処理コストの低減が可能であるため、電解水による洗浄が注目を集めている。

【0003】

一方、半導体デバイス製造などシリコンウェハ加工物を被洗浄物としたいわゆるウェット洗浄技術においては、使用後のレジスト及び金属及び有機物汚染の除去をSPMといわれる硫酸と過酸化水素の混合液で行うことが一般的に用いられている。SPMがこれらの除去効果を発現する理由としては、硫酸が過酸化水素と混合する際に酸化されて生成する過硫酸の強い酸化力及び混合熱に由来するとされている。

20

【0004】

過硫酸や過硫酸塩は硫酸の電解酸化によって生成することが知られており、既に工業規模で電解製造され、酸性硫酸塩、例えば過硫酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ は、硫酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の陽極酸化により製造されている。

【0005】

本発明者等は、洗浄効果の高い過硫酸を連続して効率よく定量的に供給し続ける技術として、導電性ダイヤモンド電極を用いた電解法による過硫酸製造方法及び洗浄方法を発明し、出願した(特許文献1)。

30

この種導電性ダイヤモンド電極は、従来、過硫酸塩を生成する電極として多用されてきた白金電極と比較して、酸素発生過電圧が大きいため、硫酸を過硫酸に電解酸化する効率に優れ、また化学安定性に富み、電極寿命が長いという特長を有している。

【0006】

また、半導体洗浄工程においては、被洗浄物を汚染しないことが製品歩留まり向上のために重要であり、清浄性が厳しく制御された薬液が用いられる。半導体製造工程用に市販されている硫酸の不純物はppbレベルで管理されているが、工業レベルで製造された過硫酸塩はその1000倍以上の不純物を含み、半導体洗浄工程に使用できる清浄度ではない。

【0007】

40

導電性ダイヤモンド電極は、表面平坦な導電性を有する基板上に数～数百 μ 厚の薄膜として導電性ダイヤモンド膜を形成した構造であり、基材から電流を供給し、導電性ダイヤモンド膜表面において電気化学反応を生じさせるものである。導電性ダイヤモンド膜は、化学的安定性を有するものの、薄膜であることから、電極としての機械的強度は基材の強度に依存している。

【0008】

導電性ダイヤモンド膜の成膜方法は、一般にCVD法が用いられる。成膜は1000を超える高温かつ水素主体の還元雰囲気にて行われるため、これらの環境に対して腐食や相転移による体積変化がないことが基材の性質として要求される。また、導電性ダイヤモンド膜と基材表面間に良好な密着性を得るためには、導電性ダイヤモンド膜と基材との熱

50

膨張率が近いことが求められる。

【0009】

導電性ダイヤモンド電極の基材としては、ニオブやチタンといった耐食性に優れた金属が使用される場合はあるが、上述した理由により、一般には導電性を有し、熱膨張率がダイヤモンドと近く、化学的に安定な特性を有する単結晶シリコンや多結晶シリコンの板材が使用される。導電性ダイヤモンド電極を使った電解槽は、従来から提案されており、2枚の電極を対向させて配置し、隔膜によって仕切った両極電解室に電解液を通液しながら電極間に直流電流を供給することで電極表面にて電気化学反応を生じさせる機能を有しており、主に化学物質製造や、水処理等の用途で使用されている。

【0010】

シリコン基板上に導電性ダイヤモンド膜を成膜した電極を用いた電解槽を稼働させた場合、電極は電気化学反応の場であるが、それ以外に、通電によるジュール熱発生、供給液圧力の印加、液シールにガスケットやOリングを用いた場合にはつぶし圧力の印加、電解液との接触による腐食を含めた材質の化学変化、等の現象が発生するため、導電性ダイヤモンド電極はこれらに対して耐久性を有することが必要である。

【0011】

ジュール熱については、導電性ダイヤモンド電極において一般的に使用される電解電流密度は通常 100 A/dm^2 以下、最大でも 300 A/dm^2 以下であり、発生するジュール熱はダイヤモンド成膜時の温度よりも低いと推定され、通電により発生したジュール熱が電解液にて除かれる限り、導電性ダイヤモンド膜及びシリコン基材が変質するような温度は発生しない。但し、基材と接触することで電流供給を行っている給電体表面においては、ジュール熱によって酸化膜形成が促進され、経時的に接触抵抗が増加することが危惧される。従って給電体とシリコン基材の密着性・導通がジュール熱発生下でも低下せず且つ酸化等による給電材の表面の変質も経時的にも発生しない接触が必要である。

【0012】

供給液圧は、電解槽へ液を供給するための液供給ポンプによって発生する。供給液圧は、電解槽にて処理する液量の増大に伴って増加し、半導体デバイス製造に使用される洗浄装置の付帯設備としては最大 0.4 MPa 程度の液圧が印加されることも想定される。この圧力は電極表面に直接印加され、電極がたわむような応力がかかった場合、全面割れが発生しやすい。

【0013】

ガスケットやOリングのつぶし圧力は電解槽に要求される通液量や供給液圧から設計される圧力である。

シリコンは、比較的硬い材料であるが、脆く且つ劈開を有するため破損が発生した場合は基材全体が破壊され、衝撃や応力がかかる箇所での使用を避けたい材料であり、特に、シリコン基材上に自由に稼働できる端部と固定された支点が存在した場合、シリコン基材の一部から発生したカケやヒビから全面割れが発生しやすい問題がある。シリコン基材全面に割れが発生した場合、導電性ダイヤモンド電極外周面にガスケットやOリングなどのシール構造を持ちこの部分にて液シールをとっていると、割れが流路となってシール構造外に電解液に液が漏れることとなる。

【0014】

従来、導電性ダイヤモンド電極を使用した電解槽の一例としては、円盤状のダイヤモンド電極が対向されて配置され、ダイヤモンド電極は導電性支持円盤によって支持及び給電される構造が開示されている（特許文献2）。

然るに、特許文献2においては、ダイヤモンド電極を導電性支持円盤に接着しているが、欠点としては、シール部を構成している導電性支持円盤とオーリングシール、サブライワッシャとを接触させている押し圧は、コイルバネによる押しと通しボルトの締め付けトルクによって印加されており、コイルバネは、複数あるため、導電性支持円盤への押し圧は、電極面の場所ごとに調整できる特徴はあるものの、逆に電極面内での押し圧の不均一さを発生しやすく、電極の割れや液リークの発生につながりやすい。また、電極と導電性

10

20

30

40

50

支持円盤が接着により一体と考えれば、支持円盤が十分に厚い場合は電極の全面割れは発生しにくい、局所的に押し圧が大きい部分はやはり発生しやすく、従って本電解槽構造では、電極のカケ・ヒビレベルの割れは発生しやすい欠点を有している。

【0015】

また、特許文献3においては、円形の電極の電極面に短絡部や不動部を作らずに液流を流すための構造が記載されているが、隔膜に関する記載がなく、電極の割れ等に対応するための機械的配慮に関する記載は、全くない。

【0016】

また、特許文献4においては、特許文献2及び特許文献3の改良版であるが、隔膜を有する構造ではないとともに、電極への給電を剛体ではなく、シリコンに比べて柔らかい材料である、弾性を有する導電性金属繊維等が使用されており、電極に供給液圧などから強い圧力がかかった際に、基材と給電体が一体構造でないため、たわみによるシリコンの全面割れが発生しやすい。一般に板材では、厚いほうがたわみにくく、また二枚の板の場合は一体構造となっていればたわみにくい。特許文献4においては、給電体への押し圧印加を特許文献2と同様の複数のバネと弾性を有する導電性金属繊維構造で行っており、特許文献2と同様の問題点が発生しうる。また、明細書では均一な押し圧を発生するために導電性金属繊維を採用したとの記載があるが、実際には導電性金属繊維は弾性を有し、厚さが押し圧に対して大きく変化するため、大面積を一律の厚さにつぶすことは困難と考えられる。このため、特許文献4に記載の電解槽も厚さの変位はたわみを発生させ、割れを発生させる原因となりうる。また、導電性金属繊維の圧縮変形は、導電性金属繊維自体の抵抗や、導電性金属繊維と接触するダイヤモンド電極や給電体との接触抵抗の分布を発生させ、それに伴って電流やジュール熱に不均一な分布を発生させ、電極や電解槽への局所的な負担や性能ばらつきの原因となる。

【0017】

電解槽を使って硫酸を電解し、電解生成物を得る場合、陽極にて電解液に含まれる物質を電解酸化した酸化性物質が、陰極では電解液に含まれる物質を電解還元した還元性物質がそれぞれ生成するが、この両種が接触した場合、お互いを酸化還元して元の物質に戻ってしまう場合があるため、上記の特許文献3及び4のように、電解槽に隔膜が存在しない場合、電解後の電解液中に含まれる電解生成物は電解槽内で混合してお互いに酸化還元し元の物質に戻って又は電解生成物とは異なる物質となって電解槽外に排出されることが考えられ、隔膜を使用しないこの種従来の電解槽は反応装置としての効率が悪いこととなる。

【0018】

【特許文献1】特開2007-332441号公報

【特許文献2】特開2004-525765号公報

【特許文献3】特開2006-225694号公報

【特許文献4】特開2007-262531号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0019】

本発明は、上記の従来技術の欠点を解消し、機械的強度に優れ、過酷な電解条件に耐えることが出来、電解液による腐食を防止し、耐久性のある硫酸電解槽及び硫酸電解槽を用いた硫酸リサイクル型洗浄システム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】

【0020】

本発明は、上記課題を解決するため、隔膜と該隔膜により区画された陽極室と陰極室と前記陰極室内に設けられた陰極と前記陽極室内に設けられた導電性ダイヤモンド陽極とを有し、陽極室及び陰極室内に硫酸を供給し、硫酸を電解する硫酸電解槽において、前記導電性ダイヤモンド陽極として導電性シリコン又は導電性炭化珪素よりなる導電性基板の表面に導電性ダイヤモンド皮膜を形成し、前記導電性基板の裏面を、前記導電性基板より大

10

20

30

40

50

きな大きさの剛体よりなる給電体に、導電性ペーストを用いて貼り付け、前記ダイヤモンド陽極の導電性ダイヤモンド皮膜側の外周にガスケットを介して前記陽極室を構成する陽極室枠を当接し、該陽極室枠の前面に前記隔膜を当接し、更に、前記隔膜の前面に前記陰極室を形成する陰極室枠、ガスケット及び前記陰極を順次当接し、前記陰極の裏面を、前記陰極より大きな大きさの剛体よりなる給電体に貼り付けるとともに、前記給電体の外周部に前記給電体と前記陽極室枠及び前記給電体と前記陰極室枠とに当接するよう補助ガスケットを設け、該補助ガスケットにより前記陽極及び陰極を前記給電体に固定させ、前記一方の給電体より前記導電性ペーストを介して他方の給電体に給電することを特徴とする硫酸電解槽を構成したことにある。

【0021】

また、第2の課題解決手段は、硫酸電解槽の前記陰極として、導電性シリコン又は導電性炭化珪素よりなる導電性基板の表面に導電性ダイヤモンド皮膜を形成したダイヤモンド電極板を使用し、前記導電性基板の裏面を、前記導電性基板より大きな大きさの剛体よりなる給電体に、導電性ペーストを用いて貼り付けたことにある。

【0026】

また、第3の課題解決手段は、該硫酸電解槽によって生成された酸化性の化学種を含む溶液からなる処理液を洗浄液として被洗浄材を洗浄する洗浄槽とを備え、前記洗浄槽と前記硫酸電解槽との間で、前記処理液を循環させる循環ラインとを備えることを特徴とする硫酸電解槽を用いた硫酸リサイクル型洗浄システムを構成したことにある。

【発明の効果】

【0027】

本発明によれば、機械的強度に優れ、過酷な電解条件に耐えることが出来、電解液による腐食を防止し、耐久性のある硫酸電解槽及び硫酸電解槽を用いた硫酸リサイクル型洗浄システムを提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0028】

以下に、本発明の実施の一例を図面を参照して詳細に説明する。

【0029】

図1は、本発明にかかる硫酸電解槽1及びこの電解槽1を用いた硫酸リサイクル型洗浄システムの1例を示したものである。濃硫酸および超純水は、濃硫酸供給ライン35、超純水供給ライン36より陽極液タンク6に供給され、所望の濃度に調整された後、硫酸電解槽1の陽極室4に供給され、電解される。この電解槽1は、隔膜2により導電性ダイヤモンド陽極3が収容されかつ濃硫酸が満たされた陽極室4と陰極11が収容されかつ希硫酸が満たされた陰極室12に区画されている。陽極室4には陽極液供給ライン9が接続され、この陽極液供給ライン9及び10を通して陽極液である硫酸が陽極室4と陽極液タンク6間を陽極液循環ポンプ5により循環するように構成されている。又陰極室12には陰極液供給ライン16が接続され、この陰極液供給ライン16及び17を通して陰極液が陰極室12と陰極液タンク14間を陰極液循環ポンプ13により循環するように構成されている。

【0030】

尚、7は、陽極ガス排気ライン、8は、陽極液流量計・圧力計、15は、陰極ガス排気ライン、18は、陰極液流量計・圧力計である。

【0031】

本発明では、陽極として導電性ダイヤモンド陽極3を使用し、この導電性ダイヤモンド陽極3で濃硫酸を電解する。導電性ダイヤモンド陽極3は、白金電極や二酸化鉛電極と比較して高い酸素過電圧を有し（白金は数百mV、二酸化鉛は約0.5V、導電性ダイヤモンドは約1.45V）、水を酸化して反応式(1)及び(2)に示すように、酸素やオゾンを発生させる。更に陽極液中に硫酸イオンや硫酸水素イオンが存在すると、これらを酸化して反応式(3)及び(4)に示すように、過硫酸イオンを発生させる。

【0032】

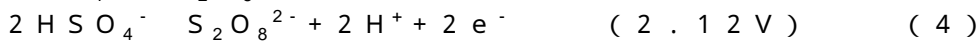
10

20

30

40

50



前述の通り、これらの反応は、水電解による酸素発生反応と硫酸イオンの酸化による過硫酸イオン生成反応が競争反応となるが、導電性ダイヤモンド陽極 3 を使用すると、過硫酸イオン生成が優先する。

これは、導電性ダイヤモンド陽極 3 は極端に電位窓が広く、かつ酸素発生反応に対する過電圧が高くかつ目的の酸化反応が電位的に進行し得る範囲にあるため、硫酸イオンを含む水溶液電解を行うと、高い電流効率で過硫酸生成が起こり、酸素発生は僅かに起こるに過ぎない。

10

導電性ダイヤモンド陽極 3 の酸素発生過電圧の高さは次のようにして説明できる。通常の電極表面ではまず水が酸化されて酸素化学種が形成された後、この酸素化学種から酸素やオゾンが生成すると考えられるが、ダイヤモンドは通常の電極物質より化学的安定性が高く帯電していない水がその表面に吸着しにくく従って水の酸化が起きにくいと考えられる。これに対し硫酸イオンはアニオンであり、陽極として機能するダイヤモンド表面に低い電位でも吸着しやすく、過硫酸イオン生成反応が酸素発生反応より起こりやすくなると推測できる。

【0033】

図 2 は、本発明にかかる硫酸電解槽 1 の 1 例を示したものである。本発明にかかる硫酸電解槽 1 で使用する導電性ダイヤモンド陽極 3 は、図 2 に示すように、導電性基板 3 a 上に炭素源となる有機化合物の還元析出物である導電性ダイヤモンド皮膜 3 b を担持して製造される。

20

前記基板 3 a の材質及び形状は材質が導電性であれば特に限定されず、導電性シリコン、炭化珪素、チタン、ニオブ、モリブデン等から成る板状、メッシュ状あるいは例えばビビリ繊維焼結体である多孔性板等が使用でき、前記基板 3 a の材質は、導電性ダイヤモンド皮膜 3 b と熱膨張率が近い導電性シリコン、炭化珪素の使用が特に好ましい。又導電性ダイヤモンド皮膜 3 b と基板 3 a の密着性向上のため及び導電性ダイヤモンド皮膜 3 b の表面積を増加させ単位面積当たりの電流密度を下げるために、基板 3 a 表面は、ある程度の粗さを有することが望ましい。

30

【0034】

導電性ダイヤモンド皮膜 3 b を膜状にして使用する場合は、耐久性及びピンホール発生を少なくするために、膜厚を 10 μm から 50 μm とすることが望ましい。耐久性の面から 100 μm 以上の自立膜も使用可能であるが、槽電圧が高くなり電解液温の制御が煩雑になるため好ましくない。

基板 3 a への導電性ダイヤモンド皮膜 3 b の担持法も特に限定されず従来法のうちの任意のものを使用できる。代表的な導電性ダイヤモンド皮膜 3 b の製造方法としては、熱フィラメント CVD (化学蒸着) 法、マイクロ波プラズマ CVD 法、プラズマアークジェット法及び物理蒸着 (PVD) 法等があり、これらの中でも成膜速度が速いこと及び均一な膜を得やすいことからマイクロ波プラズマ CVD 法の使用が望ましい。

40

【0035】

この他に超高压で製造される合成ダイヤモンド粉末を樹脂等の結着剤を用いて基板 3 a に導電性ダイヤモンド皮膜 3 b 担持した導電性ダイヤモンド陽極 3 も使用可能であり、特に電極表面にフッ素樹脂等の疎水性成分が存在すると処理対象の硫酸イオンを捕捉しやすくなり反応効率が向上する。

【0036】

マイクロ波プラズマ CVD 法は、メタン等の炭素源とボラン等のドーパント源を水素で希釈した混合ガスを、導波管でマイクロ波発信機と接続された導電性シリコンやアルミナ、炭化珪素等の導電性ダイヤモンド陽極 3 の成膜基板が設置された反応チャンバに導入し、反応チャンバ内にプラズマを発生させ、基板上に導電性ダイヤモンドを成長させる方法

50

である。マイクロ波によるプラズマではイオンは殆ど振動せず、電子のみを振動させた状態で擬似高温を達成し、化学反応を促進させる効果を奏する。プラズマの出力は1～5 kWで、出力が大きいほど活性種を多く発生させることができ、ダイヤモンドの成長速度が増加する。プラズマを用いる利点は、大表面積の基板を用いて高速度でダイヤモンドを成膜できることである。

【0037】

導電性ダイヤモンド陽極3に導電性を付与するために、原子価の異なる元素を微量添加する。硼素やリンの含有率は好ましくは1～100000 ppm、更に好ましくは100～10000 ppmである。この添加元素の原料は毒性の少ない酸化硼素や五酸化二リンなどが使用できる。このように製造された基板上に担持された導電性ダイヤモンド陽極3は、チタン、ニオブ、タンタル、シリコン、カーボン、ニッケル、タングステンカーバイドなどの導電性材料から成る、平板、打抜き板、金網、粉末焼結体、金属繊維体、金属繊維焼結体等の形態を有する給電体に接続できる。

10

【0038】

硫酸電解槽1は、補強の施されたイオン交換膜や親水化处理された多孔質樹脂膜などの隔膜2で陽極室4及び陰極室12に区画された2室型電解槽とし、導電性ダイヤモンド陽極3で一旦生成した過硫酸イオンが陰極11に接触して硫酸イオンに還元されることを防止する。

【0039】

硫酸電解槽1の電解室枠の材質は耐久性の面から、高温耐性及び化学的耐性の高いPTFEやNew PFAが望ましい。シール材としてはゴアテックスやポアフロンのような多孔質PTFEや、PTFEやNew PFAで包んだゴムシートやOリングが望ましい。又、シール性を向上させるため、電解室枠に例えばV状の溝加工や突起加工を施すことが望ましい。

20

【0040】

本発明で使用する陰極11は、水素発生電極又は酸素ガス電極で濃硫酸に耐久性があれば良く、導電性ダイヤモンド陽極3と同様に、導電性基板上に炭素源となる有機化合物の還元析出物である導電性ダイヤモンド皮膜を担持した構造の導電性ダイヤモンド、導電性シリコン、ガラス状カーボン、及び貴金属メッキしたこれらの材料を使用できる。酸素ガス電極の場合の酸素供給量は理論量の1.2～10倍程度にする。

30

本発明で使用する陰極11としては、導電性ダイヤモンド陰極が好ましく、陰極11として、導電性ダイヤモンドを使用する場合、上記した導電性ダイヤモンド陽極3と同様にて製造される。また、陰極11として、導電性ダイヤモンド陰極を使用する場合、その基板は、導電性ダイヤモンド陽極3と同様に、シリコン基板を用いることが好ましい。

【0041】

隔膜2としては、商品名POREFLON等の中性膜や商品名Nafion, Aciplex, Flemion等の陽イオン交換膜が使用できるが、両極室での生成物を分離して製造できる面から後者の陽イオン交換膜の使用が望ましく、更に陽イオン交換膜は電解液の伝導度が低い場合でも電解を速やかに進行させることができる。水の濃度勾配の影響を受け難くすること及び槽電圧を低くする目的から、低含水率でも寸法が安定しているパッキング(補強布)の入った陽イオン交換膜、厚さが50 μm以下の陽イオン交換膜、複数のイオン交換膜を積層していない陽イオン交換膜が望ましい。96質量%硫酸等の平衡水蒸気圧が低い物質との共存下では環境ではイオン交換膜は低含水率となり比抵抗値が増大し電解槽電圧が増大する問題がある。陽極室4に過硫酸を高効率で得るため96質量%硫酸等の高濃度硫酸を供給する場合は、陰極室12にはイオン交換膜に水を供給するために70質量%以下の硫酸を供給することが好ましい。

40

【0042】

本発明では隔膜2として、イオン交換膜以外に、IPA(イソプロピルアルコール)処理などの親水化を行った樹脂膜も使用できる。イオン交換膜以外の、ゴアテックスやポアロン等の商品名の多孔質フッ素樹脂膜はIPA処理などの親水化处理を行わないと電解

50

が進行しない。前記多孔質フッ素樹脂膜は、疎水性であり硫酸の通液ができず、電解も進行しない。この多孔質フッ素樹脂膜の親水化処理を行うと、該樹脂膜が水や濃硫酸を含むことができるようになり、硫酸による電気伝導も可能になるため、電解槽隔膜として機能するようになる。この処理を行わない多孔質フッ素樹脂膜は孔の中に空気を含んだままの状態となり電気伝導ができないため、電解が進行しない。親水化樹脂膜を隔膜に使用した際は、イオン交換膜を隔膜に使用した際と比較して、両極室生成物が隔膜を介してわずかに混合する問題があるが、隔膜自体には抵抗の発生はなく、低電解槽電圧にて稼働できる。

過硫酸塩製造において一般的に隔膜として使用されている多孔質アルミナ板も、本明細書中に記載のある電解槽にて使用可能であり十分な耐久性を有するが、多孔質アルミナ板から発生する不純物が電解液に混入するため、半導体洗浄液製造用途には使用できない。

10

【0043】

この隔膜2は、2枚の保護板間に挟みこんでも良く、この保護板は、パンチング等により孔を形成した、又はエキスパンドメッシュとしたPTFEやNewPFA製の板とする。

【0044】

導電性ダイヤモンド陽極3は、酸化力が大きく、陽分極している導電性ダイヤモンド表面に接触する有機物は分解され、多くは二酸化炭素に変換される。硫酸電解槽1中の隔膜2は、硫酸電解槽1への液供給に用いられる液供給ポンプの吐出圧の影響を受けて、陽極及び陰極間で振動し、前記保護板がないと、導電性ダイヤモンド陽極3に接触して消耗する可能性がある。又保護板がない状態で振動すると、電極-隔膜間の距離が変動し、槽電圧も変動することもある。

20

【0045】

更に、本発明の他の実施態様としては、硫酸電解槽1によって生成された酸化性の化学種を含む溶液からなる処理液を洗浄液として使用する。硫酸電解槽1によって生成された酸化性の化学種を含む溶液からなる処理液は、浄液薬液供給バルブ31、薬液供給ライン32を介して被洗浄物34を洗浄する洗浄槽33に供給する。次いで、洗浄後の洗浄液は、リサイクルポンプ38、リサイクルライン37を介して陽極タンク6に循環される。

【0046】

導電性ダイヤモンド陽極3は、導電性基板3aの表面に導電性ダイヤモンド皮膜3bが形成され、前記導電性基板3aの裏面は、前記導電性基板3aと同等若しくはこれより大きな大きさの剛体よりなる給電体19に、導電性ペースト20を用いて貼り付ける。導電性基板3aと給電体19を重ねた場合、導電性基板3a全面が給電体19とぴったり重なるか導電性基板3a全面が重なった上に、更に給電体19の表面が余るように構成する。次いで、前記導電性ダイヤモンド陽極3の導電性ダイヤモンド皮膜3b側の外周にガスケット21を介して前記陽極室4構成する陽極室枠22を当接し、該陽極室枠22の前面に前記隔膜2を当接し、更に、前記隔膜2の前面に前記陰極室12を形成する陰極室枠23、ガスケット24及び前記陰極11を順次当接し、前記陰極11の裏面を、前記陰極11と同等若しくはこれより大きな大きさの剛体よりなる給電体25に、導電性ペースト26を用いて貼り付け、前記一方の給電体19より前記導電性ペースト20、26を介して他方の給電体25に給電する。

30

40

【0047】

導電性ダイヤモンド皮膜3bを成膜する導電性基板3aに実用的な機械的強度を与えるためには、1mm以上の厚さを有するものが望ましい。導電性ダイヤモンド陽極3の端部を自由端にしないためには、導電性基板3aと同等若しくはこれより大きな剛体からなる給電体19に支えられていることが必要である。導電性基板3aは、単結晶シリコン、多結晶シリコンの何れも使用できる。単結晶の方が劈開が発生しやすいが、両者に機械的強度及び破損に対する注意点に大きな差異はない。給電体19となる剛体は、導電性基板3aと同等若しくはそれより厚いものが望ましく、銅、アルミニウム、チタン、ステンレス等の金属板が、応力に対して変形しにくい上に割れず、又良好な電気伝導性を備えており

50

望ましい。また導電性基板 3 a と給電体 1 9 との接触抵抗を減らし、ジュール熱発生や液漏れに対して表面酸化や腐食等の変化を抑制する目的で、給電体表面やシリコン基材の導電性ダイヤモンド成膜面の裏面に、貴金属メッキを行うことも望ましい。

【 0 0 4 8 】

また、隔膜 2 をはさんだ陽極側と陰極側の構造が、対称構造（同じ大きさ・同じ構造）となっていることが望ましい。

【 0 0 4 9 】

導電性基板 3 a と給電体 1 9 とは、一体化した剛体としての強度を持たせるために接着等の方法によって貼り合わせることが望ましく、更にジュール熱による接触抵抗の変化を最小に留めるためには、溶接、半田付け、導電性ペースト 2 0、2 6 が適用できる。特に塗布などの簡易的な方法で貼り合わせ可能な導電性ペーストの適用が望ましい。導電性ペースト 2 0、2 6 は、塗膜中に樹脂成分が残るポリマー型でも樹脂が残らない高温焼成型でも使用可能であるが、高温熱処理を伴わないで密着性が得られ且つ 2 0 0 程度までの耐熱性を有するポリマー型が望ましい。また、導電ペーストの導電成分としては、銀や銅の他に白金やパラジウム等の貴金属を使用することが出来る。

【 0 0 5 0 】

導電性ダイヤモンド陽極 3 と前記陰極 1 1 間の両側に設けられた給電体 1 9、2 5 は、電解槽締め付けボルト 2 7 と電解槽締め付けナット 2 8 を用いてエンドプレート 3 0 に締め付けられているが、シール方法としてガスケットにつぶし圧力を加えてシールを取る方法が可能であれば、通しボルトと締め付けナットによる締結には限定されない。例えば、電解槽のセルプレス外側から油圧装置等を用いて圧力を印加し、ガスケットをつぶしてシールをとる方法なども使用できる。

【 0 0 5 1 】

また、導電性ダイヤモンド陽極 3 から前記陰極 1 1 間に設けられた要素を 1 ユニットとし、これを複数ユニット並べ、その両側に給電体を設けることができる。

【 0 0 5 2 】

給電体 1 9、2 5 の大きさを導電性ダイヤモンド陽極 3 及び陰極 1 1 より大きな大きさとし、前記給電体 1 9、2 5 の外周部に補助ガスケット 2 9 を設け、該補助ガスケット 2 9 により導電性ダイヤモンド陽極 3 及び陰極 1 1 を固定させると、予期せぬ事態によりシリコン基材等の導電性基板 3 a 割れが発生した場合においても、補助ガスケット 2 9 にて液漏れを防ぐことができる。

【実施例】

【 0 0 5 3 】

次に、本発明を実施例及び比較例を挙げて、具体的に説明する。但し、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

【 0 0 5 4 】

<実施例 1 >

厚さ 3 mm の 6 インチ径シリコン基板（基板）に、メタンとジボラン（メタンに対して 1 0 0 0 0 p p m）を原料とするマイクロ波プラズマ C V D 法により 2 0 μ m のダイヤモンド層を形成し、導電性ダイヤモンド電極とした。この電極を 2 枚製造し、一枚を導電性ダイヤモンド陽極とし、他の一枚を導電性ダイヤモンド陰極とした。導電性ダイヤモンド陽極及び導電性ダイヤモンド陰極の裏面全面に導電性ペースト（藤倉化成 D 5 5 0）を適量塗布して接着剤として、直径 1 7 c m の導電リブ付き銅給電体の中央に貼り付けた後、オープン中にて 1 0 0 3 0 分硬化処理を行い、導電性ダイヤモンド陽極付き給電体及び導電性ダイヤモンド陰極付き給電体を得た。

【 0 0 5 5 】

次に、エンドプレート、導電性ダイヤモンド陽極付き給電体、多孔質 P T F E ガスケット、電解室枠、孔質 P T F E ガスケット、隔膜、多孔質 P T F E ガスケット、電解室枠、多孔質 P T F E ガスケット、導電性ダイヤモンド陰極付き給電体、エンドプレートの順に積層させ、締め付けボルト・ナットにより締結した。この電解槽の電解面積は約 1 d m²

10

20

30

40

50

である。

【 0 0 5 6 】

この電解槽 1 は、隔膜 2 により導電性ダイヤモンド陽極 3 が收容されかつ濃硫酸が満たされた陽極室 4 と陰極 1 1 が收容されかつ希硫酸が満たされた陰極室 1 2 に区画されている。陽極室 4 には陽極液供給ライン 9 が接続され、この陽極液供給ライン 9 を通して陽極液である硫酸が陽極室 4 と陽極液タンク 6 間を陽極液循環ポンプ 5 により循環するように構成されている。又陰極室 1 2 には陰極液供給ライン 1 6 が接続され、この陰極液供給ライン 1 6 を通して陰極液が陰極室 1 2 と陰極液タンク 1 4 間を陰極液循環ポンプ 1 3 により循環するように構成されている。

【 0 0 5 7 】

この電解槽 1 を使用して次の条件で過硫酸製造を行った。電解液の循環はエアードポンプにより行った。

電流値：4 0 A / d m²

陽極循環液：9 6 質量% E L 硫酸（関東化学株式会社製）

陰極循環液：7 0 質量% 硫酸（陽極循環液を純水希釈して調製）

陽極液ポンプ吐出圧：0 . 2 5 M P a（循環液流量 約 1 L / m i n）

陰極液ポンプ吐出圧：0 . 2 5 M P a（循環液流量 約 1 L / m i n）

初期陽極液温度：3 0

初期陰極液温度：3 0

電解時間：6 0 分

6 0 分間の連続電解により、両極液温度は約 8 0 となったが、電極破損及び電解液漏れは認められなかった。また電解開始時のセル電圧は 1 2 V であった。

【 0 0 5 8 】

< 比較例 1 >

厚さ 3 mm の 6 インチ径シリコン基板（基板）に、メタンとジボラン（メタンに対して 1 0 0 0 0 p p m）を原料とするマイクロ波プラズマ C V D 法により 2 0 μ m のダイヤモンド層を形成し、導電性ダイヤモンド陽極及び導電性ダイヤモンド陰極とした。

【 0 0 5 9 】

次に、エンドプレート、ステンレス繊維焼結体板、導電性ダイヤモンド電極、多孔質 P T F E ガスケット、P T F E 製室枠、多孔質 P T F E ガスケット、隔膜、多孔質 P T F E ガスケット、P T F E 室枠、多孔質 P T F E ガスケット、導電性ダイヤモンド電極、ステンレス繊維焼結体板、エンドプレートの順に積層させ、締め付けボルト・ナットにより締結した。この電解槽の電解面積は約 1 d m² であり、両極とも導電性ダイヤモンド電極を用いている。ステンレス繊維焼結体板は、1 0 μ m ステンレス繊維を空隙率 7 0 % として 6 インチ × 3 m m t に焼結成型したものをを用いた。

【 0 0 6 0 】

実施例 1 と同装置（試験装置）にて電解試験を実施した。

電流値：4 0 A / d m²

陽極循環液：9 6 質量% E L 硫酸（関東化学株式会社製）

陰極循環液：7 0 質量% 硫酸（陽極循環液を純水希釈して調製）

陽極液ポンプ吐出圧：0 . 2 5 M P a（循環液流量 約 1 L / m i n）

陰極液ポンプ吐出圧：0 . 2 5 M P a（循環液流量 約 1 L / m i n）

初期陽極液温度：3 0

初期陰極液温度：3 0

【 0 0 6 1 】

電解開始後約 1 5 分後、電解液漏れを始めたため試験終了した。電解槽を解体してみると陽極全面にわたり、細かいヒビが多数入っており、ヒビを伝って電解液が電解槽外に漏れていた。尚、ステンレス繊維焼結体は漏れた電解液のために腐食し、またセル組立て前には 3 mm であった板厚が 2 . 6 - 2 . 8 m m 厚に不均一に変形していた。また電解開始時のセル電圧は 1 8 V であった。

【 0 0 6 2 】

< 比較例 2 >

厚さ 3 mm の 6 インチ径シリコン基板（基板）に、メタンとジボラン（メタンに対して 1 0 0 0 0 p p m）を原料とするマイクロ波プラズマ C V D 法により 2 0 μ m のダイヤモンド層を形成し、導電性ダイヤモンド陽極及び導電性ダイヤモンド陰極とした。

【 0 0 6 3 】

次に、エンドプレート、チタン繊維焼結体板、導電性ダイヤモンド電極、多孔質 P T F E ガasket、電解室枠、多孔質 P T F E ガasket、隔膜、多孔質 P T F E ガasket、電解室枠、多孔質 P T F E ガasket、導電性ダイヤモンド電極、チタン繊維焼結体板、エンドプレートの順に積層させ、締め付けボルト・ナットにより締結した。この電解槽の電解面積は約 1 d m² であり、両極とも導電性ダイヤモンド電極を用いている。チタン繊維焼結体板は、2 5 0 μ m チタン繊維を空隙率 7 0 % として 6 インチ × 2 . 5 m m t に焼結成型したものをを用いた。

10

【 0 0 6 4 】

実施例 1 と同装置（試験装置）にて電解試験を実施した。

電流値：4 0 A / d m²

陽極循環液：9 6 質量 % E L 硫酸（関東化学株式会社製）

陰極循環液：7 0 質量 % 硫酸（陽極循環液を純水希釈して調製）

陽極液ポンプ吐出圧：0 . 2 5 M P a（循環液流量 約 1 L / m i n）

陰極液ポンプ吐出圧：0 . 2 5 M P a（循環液流量 約 1 L / m i n）

初期陽極液温度：3 0

初期陰極液温度：3 0

20

【 0 0 6 5 】

電解開始後約 5 分後に電解液漏れを始めたため試験終了した。電解槽を解体してみると陽極中心を通過して一方の円周から反対側の円周に達するヒビが一本入っており、ヒビを伝って電解液が電解槽外に漏れていた。尚、チタン繊維焼結体は漏れた電解液のために変色し、また 2 . 5 m m の板厚の変化は認められなかった。また電解開始時のセル電圧は 2 0 V であった。

【 0 0 6 6 】

< 実施例 2 >

厚さ 3 mm の 6 インチ径シリコン基板（基板）に、メタンとジボラン（メタンに対して 1 0 0 0 0 p p m）を原料とするマイクロ波プラズマ C V D 法により 2 0 μ m のダイヤモンド層を形成し、導電性ダイヤモンド電極とした。この電極を 2 枚製造し、一枚を導電性ダイヤモンド陽極とし、他の一枚を導電性ダイヤモンド陰極とした。導電性ダイヤモンド陽極及び導電性ダイヤモンド陰極の裏面全面に導電性ペースト（藤倉化成 D 5 5 0）を適量塗布して接着剤として、直径 1 7 c m の導電リブ付き銅給電体の中央に貼り付けた後、オープン中にて 1 0 0 3 0 分硬化処理を行い、導電性ダイヤモンド陽極付き給電体及び導電性ダイヤモンド陰極付き給電体を得た。

30

【 0 0 6 7 】

次に、エンドプレート、導電性ダイヤモンド電極付き給電体、外周 5 . 6 インチ径外周部の幅 1 . 0 c m の多孔質 P T F E ガasket と外周 6 インチで断面直径 2 m m のパイトン製 O リング（= ガasket + O リング）、P T F E 製室枠、（ガasket + O リング）、隔膜、多孔質 P T F E ガasket、P T F E 室枠、多孔質 P T F E ガasket、導電性ダイヤモンド電極付き給電体、エンドプレートの順に積層させ、締め付けボルトにより締結した。この電解槽の電解面積は約 1 d m² であり、両極とも導電性ダイヤモンド電極を用いている。ガasket 部は同心円状に外側に O リング、内側に P T F E ソフトシートを配置して構成した。

40

【 0 0 6 8 】

実施例 1 と同装置（試験装置）にて電解試験を実施した。

電流値：4 0 A / d m²

50

陽極循環液：96質量% E L 硫酸（関東化学株式会社製）
 陰極循環液：70質量% 硫酸（陽極循環液を純水希釈して調製）
 陽極液ポンプ吐出圧：0.25MPa（循環液流量 約1L/min）
 陰極液ポンプ吐出圧：0.25MPa（循環液流量 約1L/min）
 初期陽極液温度：30
 初期陰極液温度：30
 電解時間：60分

60分の電解により、両極液温度は約80 となったが、電極破損及び電解液漏れは認められなかった。また電解開始時のセル電圧は12Vであった。

【産業上の利用可能性】

10

【0069】

本発明によれば、機械的強度に優れ、過酷な電解条件に耐えることが出来、電解液による腐食を防止し、耐久性のある硫酸電解槽及び硫酸電解槽を用いた硫酸リサイクル型洗浄システムを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0070】

【図1】本発明による硫酸電解槽を用いた硫酸リサイクル型洗浄システムの一例を示す全体図。

【図2】本発明による硫酸電解槽の一例を示す図。

【符号の説明】

20

【0071】

- 1：硫酸電解槽
- 2：隔膜
- 3：導電性ダイヤモンド陽極
- 3a：導電性基板
- 3b：導電性ダイヤモンド皮膜
- 4：陽極室
- 5：陽極循環ポンプ
- 6：陽極液タンク
- 7：陽極ガス排気ライン
- 8：陽極液流量計・圧力計
- 9：陽極液供給ライン
- 10：陽極液循環ライン
- 11：陰極
- 12：陰極室
- 13：陰極循環ポンプ
- 14：陰極液タンク
- 15：陰極ガス排気ライン
- 16：陰極液供給ライン
- 17：陰極液循環ライン
- 18：陰極液流量計・圧力計
- 19：給電体
- 20：導電性ペースト
- 21：ガスケット
- 22：陽極室枠
- 23：陰極室枠
- 24：ガスケット
- 25：給電体
- 26：導電性ペースト
- 27：電解槽締め付けボルト

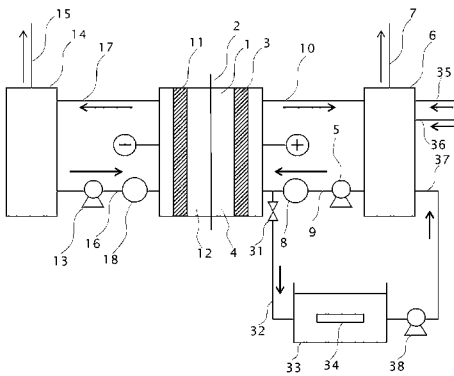
30

40

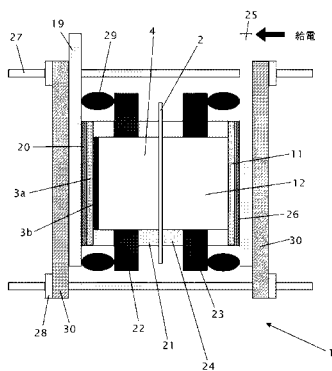
50

- 28 : 電解槽締め付けナット
- 29 : 補助ガスケット
- 30 : エンドプレート
- 31 : 薬液供給バルブ
- 32 : 薬液供給バルブ
- 33 : 洗浄槽
- 34 : 被洗浄物
- 35 : 濃硫酸供給ライン
- 36 : 超純水供給ライン
- 37 : リサイクルライン
- 38 : リサイクルラインポンプ

【図1】



【図2】



フロントページの続き

- (72)発明者 加藤 昌明
岡山県玉野市東高崎 2 4 - 6 クロリンエンジニアズ株式会社岡山事業所内
- (72)発明者 瀬谷 良之
岡山県玉野市東高崎 2 4 - 6 クロリンエンジニアズ株式会社岡山事業所内
- (72)発明者 速水 直哉
東京都港区芝浦一丁目 1 番 1 号 株式会社東芝内
- (72)発明者 田家 真紀子
東京都港区芝浦一丁目 1 番 1 号 株式会社東芝内
- (72)発明者 黒川 禎明
神奈川県横浜市栄区笠間二丁目 5 番 1 号 芝浦メカトロニクス株式会社 横浜事業所内
- (72)発明者 小林 信雄
神奈川県横浜市栄区笠間二丁目 5 番 1 号 芝浦メカトロニクス株式会社 横浜事業所内

審査官 伊藤 寿美

- (56)参考文献 特開 2 0 0 3 - 2 9 0 7 6 7 (J P , A)
特開 2 0 0 6 - 2 2 5 6 9 4 (J P , A)
特開平 1 0 - 1 4 0 3 8 3 (J P , A)
特開 2 0 0 6 - 2 2 8 8 9 9 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C 2 5 B 1 / 0 0 - 1 5 / 0 8
C 0 2 F 1 / 4 6 - 1 / 4 8