

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 9 月 7 日(07.09.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/117927 A1

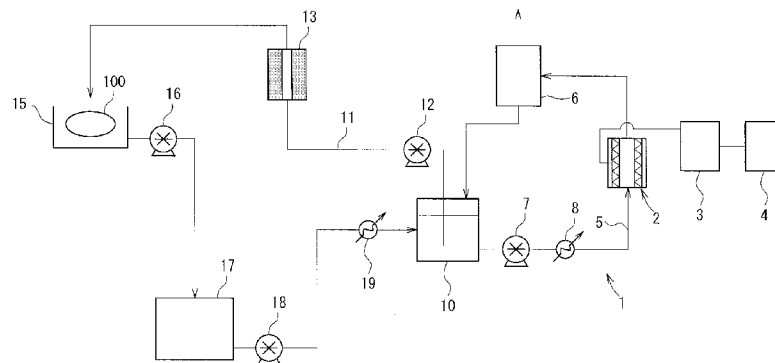
- (51) 国際特許分類:
C25B 1/30 (2006.01) *C25B 15/02* (2006.01)
C25B 11/12 (2006.01) *H01L 21/304* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/054371
- (22) 国際出願日: 2012 年 2 月 23 日(23.02.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-042427 2011 年 2 月 28 日(28.02.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 栗田工業株式会社(Kurita Water Industries Ltd.) [JP/JP]; 〒1608383 東京都新宿区西新宿三丁目 4 番 7 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 内田 稔 (UCHIDA Minoru) [JP/JP]; 〒1608383 東京都新宿区西新宿三丁目 4 番 7 号 栗田工業株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 横井 幸喜(YOKOI Koki); 〒1080073 東京都港区三田 3 丁目 4 番 1 1 号三田 3 丁目ビル 2 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: SULFURIC ACID ELECTROLYSIS METHOD AND SULFURIC ACID ELECTROLYSIS DEVICE

(54) 発明の名称: 硫酸電解方法および硫酸電解装置

[図1]



(57) Abstract: In order to eliminate negative effects due to the accumulation of sulfur in an electrolysis cell for the electrolysis of sulfuric acid, an electrolysis device (1) is provided with: an electrolysis cell (2) which allows sulfuric acid solution to be brought in and released; an electrode constituted by a conductive diamond electrode; a pumping means for pumping sulfuric acid solution into the electrolysis cell; a power supply unit (3) for applying a voltage between the anode and cathode of the electrode; and a power control unit (4) for controlling the power supply unit such that voltage is applied in the forward direction between the anode and cathode during normal electrolysis, and polarity inversion, wherein the voltage applied between the anode and cathode is reversed under a predetermined condition, is executed. The electrolysis device is capable of continuing to perform electrolysis in a stable manner by carrying out normal operations, wherein electrolysis is conducted by applying a voltage in the forward direction between the anode and the cathode, and carrying out polarity inversion operations in between normal operations, wherein the voltage applied to the anode and cathode is reversed, so as to dissolve sulfur deposits, which are produced in the electrolysis cell during a normal operation, in the sulfuric acid solution during an inversion operation.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2012/117927 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

硫酸を電解する電解セルにおける硫黄の蓄積による弊害を解消する。硫酸溶液の出入が可能な電解セル 2 と、導電性ダイヤモンド電極で構成された電極と、電解セルに対し硫酸溶液の送液を行う送液手段と、電極の陽極と陰極との間に電圧を印加する電源部 3 と、電源部に対し通常の電解時に陽極と陰極との間に順方向の電圧を印加させるとともに予め定めた条件で陽極と陰極との間に印加する電圧を逆転する転極を実行させる制御を行う電源制御部 4 を備える電解装置 1 で、陽極と陰極との間に順方向の電圧を印加して前記電解を行う通常動作を行うとともに、通常動作間に陽極と陰極とに印加する電圧を逆転させる転極動作を行って、通常動作時に電解セル内で生成された硫黄析出物を転極動作時に硫酸溶液中に溶解させて、安定した電解を継続して行うことを可能にする。

明 細 書

発明の名称： 硫酸電解方法および硫酸電解装置

技術分野

[0001] この発明は、硫酸を電解して過硫酸を生成する電解方法および電解装置に関する。

背景技術

[0002] 硫酸溶液を電気分解してペルオキシ二硫酸およびペルオキシ一硫酸（以下、総称して過硫酸と言う。）を生成し、半導体材料の洗浄などに利用する方法が知られている。

硫酸を電気分解して過硫酸を生成する方法の１つでは、電解セル内で電極間に硫酸溶液を通液しつつ、電極のうち陽極と陰極との間に直流電圧を印加して電解を行う。この電解セルの構造として、単極セル（陽極・陰極が一对）、バイポーラ電極を用いた複極セルなどがあるが、一对の陽極・陰極の関係は同一である。極間距離を一定に保つために通常はスペーサが用いられ、電解液をシールするためにＯリングなどのシーリング部材が使われている。このような構造の電解セルには、例えば本願発明者が提案しているものがある（特許文献１参照）。

[0003] 電解セルの概略を図７（ａ）に示す。陽極２０と陰極２１との間にスペーサ２２を配置して流路２３を確保している。スペーサ２２には、入口側に入液孔２２ａ、出口側に出液孔２２ｂが形成されており、これら入液孔２２ａ、出液孔２２ｂは、流路２３に比較して相当に狭小な流路で構成されている。また、スペーサ２２と電極との間には、シーリング部材としてＯリング２４が配置されて流路２３のシール性が確保されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献１：特開２００７－２６２５３１号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] ところで、硫酸を電解すると通常、陰極では H_2 （ガス）が発生するが、硫酸は還元性雰囲気曝されると S （固体の硫黄）や H_2S （ガス）になることが古くから知られている。

よって運転を継続していると、電極面、特に電極周端部やＯリングの陰になる部分に硫黄または硫黄生成に繋がる化学種が生成する。微細な S 粒子が電極面に付着・成長すると、やがて電極から剥がれて電解液の流れに乗って移動し、電解セル出液孔や電解セル入液孔などの狭小な部分に付着・蓄積して、やがて閉塞に至るという問題が生じる恐れがある。この問題は、硫酸濃度が高い場合、電流密度が高い場合、および極間電圧が高い場合に生じ易いと考えられる。

Ｏリング部や出液孔付近に硫黄が蓄積する様子を図7（b）に示す。図中Aのように硫黄が析出し、遂には析出物が剥離して移動してやがて図中Bのようにセル出口やセル入口を閉塞するものと推定される。

[0006] そこで本発明では、硫酸溶液の電解に伴い析出した硫黄の蓄積を防止すること、および硫黄析出物による系内の閉塞を防止する電解方法および電解装置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

[0007] すなわち、本発明の硫酸電解方法のうち第1の本発明は、電解セル内で、少なくとも接液面が導電性ダイヤモンドによって構成された少なくとも陽極と陰極とを含む複数の電極のうち前記陽極と前記陰極との間に70質量%以上の硫酸溶液を通液しつつ電解を行って過硫酸を生成する電解方法であって、

前記電極の陽極と陰極との間に順方向の電圧を印加して前記電解を行う通常動作を行うとともに、前記通常動作間に前記陽極と陰極とに印加する電圧を逆転させる転極動作を行って、前記通常動作時に電解セル内で生成された硫黄析出物を前記転極動作時に前記硫酸溶液中に溶解させることを特徴とする。

[0008] 第2の本発明の硫酸電解方法は、第1の本発明において、前記電解セル外から前記電解セル内に硫酸溶液を入液しつつ前記電解を行い、電解した前記硫酸溶液を前記電解セル外に出液することを特徴とする。

第3の本発明の硫酸電解方法は、第1または第2の本発明において、前記電解セル内に、通液される前記硫酸溶液が滞留する滞留部を有していることを特徴とする。

第4の本発明の硫酸電解方法は、第1～第3の本発明のいずれかにおいて、前記電解セル内に前記硫酸溶液が流れる狭小流路部を有していることを特徴とする。

第5の本発明の硫酸電解方法は、第3の本発明において、前記電極間に硫酸溶液の流路を確保するスペーサが配置されており、該スペーサまたは該スペーサと他部材とで前記滞留部が形成されていることを特徴とする。

第6の本発明の硫酸電解方法は、第5の本発明において、前記電極と前記スペーサとの間にシーリング部材が介設されており、少なくとも該シーリング部材で前記滞留部が形成されていることを特徴とする。

第7の本発明の硫酸電解方法は、第5または第6の本発明において、前記スペーサに狭小流路部として前記硫酸溶液が通過する出液孔が形成されていることを特徴とする。

第8の本発明の硫酸電解方法は、第5～第7の本発明のいずれかにおいて、前記スペーサに狭小流路部として前記硫酸溶液が通過する入液孔が形成されていることを特徴とする。

第9の本発明の硫酸電解方法は、第1～第8の本発明のいずれかにおいて、前記電解セルの出口から前記電解セルの入口までを接続する循環ラインが設けられており、該循環ライン及び／又は電解セルの滞留部の上流側に狭小流路部を有することを特徴とする。

第10の本発明の硫酸電解方法は、第1～第9の本発明のいずれかにおいて、前記転極動作は、通常動作が所定の時間継続することによって実行されることを特徴とする。

第 11 の本発明の硫酸電解方法は、第 1 ～ 第 10 の本発明のいずれかにおいて、前記転極動作は、前記硫黄の析出状態の判定に基づいて実行されることを特徴とする。

[0009] 第 12 の本発明の硫酸電解方法は、第 1 ～ 第 11 の本発明のいずれかにおいて、以下の条件 (a) ～ (c) の少なくとも 1 つを満たすことを特徴とする。

(a) 前記電解セル内の前記硫酸の濃度が 85 質量%以上

(b) 前記電解セル入口の硫酸温度が 70℃以上

(c) 前記電解における電流密度が 50 A / dm²以上

[0010] 第 13 の本発明の硫酸電解装置は、硫酸溶液の入液と出液とが可能な電解セルと、

前記電解セル内に、互いの間隙で前記硫酸溶液が通液するように配置され、かつ少なくとも接液面が導電性ダイヤモンドで構成された少なくとも陽極と陰極とを含む複数の電極と、

前記電極間の間隙を確保するスペーサと、

該スペーサに有する前記硫酸溶液が流れる狭小流路部と、

前記電解セルに対し硫酸溶液の送液を行う送液部と、

前記電極の前記陽極と前記陰極との間に電圧を印加する電源部と、

前記電源部に対し、通常の電解時に前記陽極と前記陰極との間に順方向の電圧を印加させるとともに予め定めた条件で前記陽極と前記陰極との間に印加する電圧を逆転する転極を実行させる制御を行う電源制御部と、を備えることを特徴とする。

[0011] 第 14 の本発明の硫酸電解装置は、硫酸溶液の入液と出液とが可能な電解セルと、

前記電解セル内に、互いの間隙で前記硫酸溶液が通液するように配置され、かつ少なくとも接液面が導電性ダイヤモンドで構成された少なくとも陽極と陰極を含む複数の電極と、

前記電極間の間隙を確保するスペーサと、

該スパーサまたは該スパーサと他部材とで前記硫酸溶液が滞留する滞留部と、

前記電極の前記陽極と前記陰極との間に電圧を印加する電源部と、

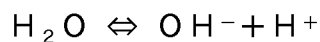
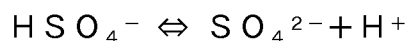
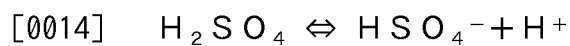
前記電源部に対し、通常の電解時に前記陽極と前記陰極との間に印加する電圧を逆転する転極を実行させる制御を行う電源制御部と、を備えることを特徴とする。

[0012] 本発明によれば、電極間に硫酸溶液を通液しつつ通電することによって電極表面やＯリングの陰などに固体硫黄やその前駆体が蓄積する前に、転極してその電極面を酸化性にして一定時間以上電解することにより、固体硫黄やその前駆体を硫酸あるいは硫酸イオンに戻すことが有効である。転極動作は１０～１００時間程度継続することができる。

この操作を一定のインターバルで繰り返すことにより、硫黄の蓄積・セルの閉塞を防ぐことができる。インターバルの決め方は、経験に基づく一定の運転時間や洗浄などを行った処理枚数に応じたものとしても良いが、硫黄が蓄積してくると、所定電流を流すのに要する電圧（極間電圧）が上昇してくるので、電流制御で通電している際に電圧を常時監視して電圧が所定値まで上昇することにより転極動作を開始することとしても良い。また、上記転極を実行している際にも電圧を監視して、該電圧が所定値まで下降することにより、現在の転極動作を停止するようにしてもよい。

[0013] 以下に、電解時の反応形態を示す。

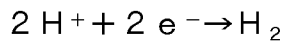
電解液中では硫酸や水分子が次のように解離して、 SO_4^{2-} 、 HSO_4^- 、 H^+ などのイオンが存在する。



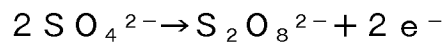
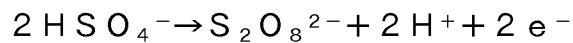
[0015] このうち H^+ （ H_3O^+ と同義）および HSO_4^- 濃度は硫酸濃度７０質量％～８０質量％をピークとして、より高濃度側では低下し、一方で、未解離の硫酸分子 H_2SO_4 （ a_q ）の濃度が急上昇する。また高濃度の硫酸溶液は強酸

性なので、 OH^- の濃度は低い。

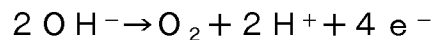
陰極では H^+ が引き寄せられ、下記反応式に示すように電子を受け取って水素ガス H_2 になる。



[0016] 陽極には HSO_4^- や SO_4^{2-} が引き寄せられ、下記反応式に示すように電子を放して過硫酸 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ になる。



また、陽極では、下記反応式に示すように水の電気分解も起こって酸素ガス O_2 が発生する。



[0017] 硫酸や水に関する電極反応が起こる酸化還元ポテンシャルについては、図4、図5に示すPourbaixの線図が知られている。

Pourbaixの線図に基づいて、硫酸濃度＝92質量%、温度＝60℃での硫酸と水のポテンシャルを描き、並べて表すと、図6のようになる。図中の式番号は、図4、5に示された線図上の式に基づくものである。

[0018] 電解セルで用いる硫酸は高濃度なのでpHはほぼ－2である。陽極側では $\text{O}_2 > \text{O}_3 > \text{H}_2\text{O}_2 > \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ の順に低いポテンシャルでも生成することを示しているが、実際には O_2 が多く、次いで $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ が生成している。陰極でのポテンシャルは、 $\text{S} > \text{H}_2 > \text{H}_2\text{S}$ の順序である。実際のセルでは H_2 が主たる生成物であるが、ポテンシャルとしてはSの生成も十分あり得る。生成したSが電極などの表面に滞留しなければ、液中で酸化性物質と反応して再び硫酸に戻るが、滞留部があれば、そこにSが蓄積していくことになる。

過硫酸の生成効率からすると、実際に陽極を通過する電子のうち80～90%相当が O_2 の生成に関与するものであり、残りの10～20%が過硫酸の生成に寄与するものである。 O_2 は系外に排出され、過硫酸は酸化反応に用いられた後に硫酸になってセルに戻るように液を循環使用すると、硫酸を電解する電解セルでは水が消費されて硫酸濃度が濃くなっていくことになる。

上記のように、陰極で硫黄の生成を完全に防ぐことは原理上難しいが、陽極で生成した酸化性物質（過硫酸など）によって硫黄を酸化して硫酸に戻すことができる。液が滞留してうまく酸化できない場合には、転極を行って滞留部付近で過硫酸を生成して、滞留部の硫黄を除去するのが適切である。

[0019] 本発明は、電解セル内に硫酸溶液が滞留する滞留部を有するものに好適である。滞留部は、電解セルの特定位置を示すものではなく、各電解セルの構造によって異なる位置に滞留部が生じ得る。滞留部は硫酸溶液の通液が阻害される箇所に形成されやすい。

滞留部は部材の隅など表面の角度が急激に変化する凹部に形成されやすく、電極とスペーサの交叉部、シーリング部材と電極やスペーサとの交叉部などに形成される。

[0020] また、電解セルに流路断面積が他部よりも相対的に小さくなる狭小流路部を有する場合に、析出物が詰まって流路を閉塞しやすくなるので、狭小流路部を有する電解セルにおいて本発明は特に有益である。狭小流路部は、電解セル内の下流側に位置するもの、例えば出液孔などにおいてより問題となりやすいが、滞留部で蓄積して剥離した析出物が硫酸溶液とともに流れ、電解セルの入液孔において上記析出物が付着・蓄積して、やがて閉塞するなどして硫酸溶液の流れが阻害されて問題を引き起こす可能性もある。

[0021] 発明者らのこれまでの研究からすると、硫酸濃度 85 質量%以上であって電流密度が 50 A/dm^2 以上の場合に硫黄が析出・蓄積し易い。硫酸濃度がこれより高い場合には、電流密度を低めに設定する必要がある。またセル入口温度が $40 \sim 70^\circ\text{C}$ になるよう運転する。しかし硫黄が析出して通電抵抗が上昇するとセル内抵抗が増えてセル温度が上昇し、硫黄の析出が加速されることが考えられる。定性的には水分の揮散が加速され、特に図 7 に示した滞留部などでは著しく濃度が上昇するためと考えられる。特にセル入口温度 70°C を超えての運転は好ましくない。

以上のことから硫黄析出物の問題は、以下の 3 条件のいずれか 1 つ以上を満たすときに発生しやすく、このような条件下では特に本発明を実施するこ

とが望ましい。

(a) 電解セル内の硫酸濃度が8.5質量%以上

(b) 電解セル入口の硫酸温度が70℃以上

(c) 電流密度が50 A / dm²以上

硫酸電解液による電子材料洗浄では洗浄後のTOC濃度は0～10 mg / lであり、有機物がほとんど存在しない。

発明の効果

[0022] 以上説明したように本発明によれば、硫酸溶液を電解セル内で電解する際に、硫黄析出物や前駆体が蓄積されて問題が生じるのを回避し、安定した電解を継続して行うことができる効果が得られる。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]本発明の一実施形態の電解セルを備える枚葉式洗浄システムを示す図である。

[図2]同じく、一実施形態の電解セルを備えるバッチ式洗浄システムを示す図である。

[図3]転極機能を備えていない電解セルを用いたバッチ式洗浄システムを示す図である。

[図4]Pourbaix（プールベ）の線図を示す図である。

[図5]Pourbaix（プールベ）の線図を示す図である。

[図6]Pourbaix（プールベ）の線図に基づいて硫酸濃度9.2質量%、温度60℃の硫酸と水のポテンシャルを表したグラフである。

[図7]電解セルの構造と硫黄の蓄積状態を示す図である。

発明を実施するための形態

[0024] （実施形態1）

以下に、本発明の一実施形態の電解装置を備える洗浄システムを添付図面に基づいて説明する。

電解装置1は、図1に示すように電解セル2を有している。電解セル2は無隔膜型であり、ダイヤモンド電極により構成された陽極および陰極が隔膜

で隔てることなく内部に配置され、両電極には電源部として直流電源 3 が接続されている。直流電源 3 には、前記陽極、陰極に印加する電圧の方向を制御する電源制御部 4 が接続されている。電源制御部 4 は、例えば直流電源 3 から陽極および陰極に電圧を印加する経路を切り替える切り替え器を備えるものなどによって構成することができる。

[0025] 電解セル 2 は、図 7 (a) に示すように、板状でダイヤモンド電極で構成された陽極 20 と陰極 21 とを有し、これら陽極 20 と陰極 21 との間にスペーサ 22 を配置して陽極 20、陰極 21 間に流路 23 を確保している。ダイヤモンド電極は、基板状にダイヤモンド薄膜を形成するとともに、該ダイヤモンド薄膜の炭素量に対して、好適には 50 ~ 20,000 ppm の範囲でボロンをドーピングすることにより導電性を付与したものを好適に用いることができる。

なお、この実施形態の説明では、電解セルは、電極として陽極と陰極とを有するものとして説明しているが、電極として陽極、陰極以外にバイポーラ電極を備えるものであってもよい。また、電解セルとしては、電極を互いに間隙を有するように多層に配して各電極間で硫酸溶液を通液して電解するものであってもよい。

[0026] スペーサ 22 には、入口側に入液孔 22a、出口側に出液孔 22b が形成されており、これら入液孔 22a、出液孔 22b は、流路 23 に比較して相当に狭小な流路で構成されており、入液孔 22a、出液孔 22b が本発明の狭小流路部に相当する。また、スペーサ 22 と陽極 20 および陰極 21 との間には、シーリング部材として Oリング 24 が配置されて流路 23 のシール性が確保されている。スペーサ 22 を構成する材質としては、絶縁性、耐食性を有する素材（例えばポリテトラフルオロエチレン製）が望ましい。

上記電解セル 2 では、電極 20、21 の内面とスペーサ 22 の角部や Oリング 24 の内面側が硫酸溶液の通液が阻害される滞留部 25 となっている。電解セル 2 は上向流となるように入液側が下方、出液側が上方になるよう配置する。

[0027] 上記電解セル 2 には、第 1 の循環ライン 5 を介して電解液貯留槽 10 が接続されており、電解セル 2 と電解液貯留槽 10 との間で硫酸溶液の循環通液が可能になっている。すなわち、第 1 の循環ライン 5 の送り側は、電解セル 2 の入口側に連通するように電解セル 2 に接続され、第 1 の循環ライン 5 の戻り側は、電解セル 2 の出口側に連通するように電解セル 2 に接続されている。

第 1 の循環ライン 5 の戻り側には気液分離槽 6 が介設されている。該気液分離槽 6 は、気体を含んだ硫酸溶液を収容して硫酸溶液中の気体を分離して系外に排出するものであり、既知のものを用いることができ、本発明としては気液分離が可能であれば、特にその構成が限定されるものではない。

[0028] また、第 1 の循環ライン 5 の送り側には、硫酸溶液を循環させる循環ポンプ 7 と、硫酸溶液を冷却する冷却器 8 が介設されている。第 1 の循環ライン 5 および循環ポンプ 7 は、本発明の送液部に相当する。冷却器 8 は、硫酸溶液を冷却して 40～70℃など、電解に好適な液温にするものである。本発明としてはその構成が特に限定されるものではない。上記電解セル 2、直流電源 3、電源制御部 4、第 1 の循環ライン 5、気液分離槽 6、循環ポンプ 7、冷却器 8 によって本発明の電解装置が構成されている。

[0029] また、前記電解液貯留槽 10 には、送液ポンプ 12 を介して第 2 の循環ライン 11 の送り側が接続されている。

第 2 の循環ライン 11 の送液方向には、加熱器 13 が介設されている。加熱器 13 の下流側で第 2 の循環ライン 11 の送液方向先端側は枚葉式洗浄装置 15 に接続されている。

上記加熱器 13 は、石英製の管路を有し、例えば近赤外線ヒーターによって硫酸溶液を一過式で加熱し、枚葉式洗浄装置 15 内で硫酸溶液が 150～220℃の液温が得られるように硫酸溶液を急速加熱する。

[0030] 上記した枚葉式洗浄装置 15 では、例えば、電子材料基板 100 を回転台に載置するなど固定して、過硫酸含有硫酸溶液をノズルから半導体材料上に流下するなどして処理する。

なお、この実施形態では、洗浄装置が枚葉式のものであるとして説明しているが、本発明としては、洗浄装置の種別がこれに限定されるものではなく、バッチ式の洗浄装置であってもよい。

[0031] 枚葉式洗浄装置 15 には、第 2 の循環ライン 11 の戻り側が接続されている。第 2 の循環ライン 11 の戻り側では、戻り方向に沿って、ポンプ 16、反応槽 17、送液ポンプ 18、冷却器 19 が順次介設されており、第 2 の循環ライン 11 の戻り方向先端側は前記電解液貯留槽 10 に接続されている。

[0032] 次に、上記構成からなる洗浄システムの動作について説明する。

電解液貯留槽 10 には、硫酸濃度 85～96 質量%、液温度 50～80℃ の硫酸溶液が貯留される。前記硫酸溶液は、循環ポンプ 7 によって第 1 の循環ライン 5 を通して送液され、冷却器 8 で電解に好適な温度（40～70℃）に調整されて電解セル 2 の入液側に導入され、入液孔 22a から流路 23 内に流入する。

電解セル 2 では、直流電源 3 によって陽極、陰極間に順方向に電圧が印加され、電解セル 2 内に導入された硫酸溶液が電解される。なお、該電解によって電解セル 2 では、陽極側で過硫酸を含む酸化性物質が生成されるとともに酸素ガスが発生し、陰極側では水素ガスが発生する。これらの酸化性物質とガスは、前記硫酸溶液と混在した状態で流路 23 を流れる。流路 23 を流れる硫酸溶液は、出液孔 22b を通って第 1 の循環ライン 5 に送られる。出液孔 22b から送り出された硫酸溶液は、第 1 の循環ライン 5 を通して気液分離槽 6 に送られ、前記ガスが分離される。なお、前記ガスは本システム系外に排出されて触媒装置（図示しない）などにより安全に処理される。

[0033] 気液分離槽 6 でガスが分離された硫酸溶液は、過硫酸を含んでおり、さらに第 1 の循環ライン 5 の戻り側を通して電解液貯留槽 10 に戻された後、繰り返し電解セル 2 に送られ電解により過硫酸の濃度が高められる。過硫酸濃度が適度になると、電解液貯留槽 10 内の硫酸溶液の一部は第 2 の循環ライン 11 の送り側を通して送液ポンプ 12 によって加熱器 13 へと送られる。

加熱器 13 では、過硫酸を含む硫酸溶液が流路を通過しながら近赤外線ヒ

ーターによって加熱される。送液に際し硫酸溶液は、加熱器 13 の入口から枚葉式洗浄装置 15 で使用されるまでの通液時間が 1 分未満となるように、好ましくは 20 秒未満になるように、より好ましくは 10 秒未満になるように、流量が調整されているのが望ましい。なお、枚葉式洗浄装置 15 では、 $500 \sim 2000 \text{ mL/min}$ での流量が適量とされており、該流量において、前記通液時間が 1 分未満となるように、加熱器 13 の流路の長さ、流路断面積およびその下流側での第 2 の循環ライン 11 のライン長、流路断面積などを設定する。枚葉式洗浄装置 15 内では、電子材料基板 100 に硫酸溶液が供給された際に $150^{\circ}\text{C} \sim 220^{\circ}\text{C}$ の範囲の液温を有している。

[0034] 枚葉式洗浄装置 15 では、例えば $1 \times 10^{12} \sim 1 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^2$ にイオン注入されたレジストが設けられたシリコンウェハなどの半導体材料が洗浄対象になる。

該電子材料基板 100 を図示しない回転台上で回転させつつ図示しないノズルから過硫酸を含む高温の硫酸溶液を少量ずつ流し落とすなどして接触させることで電子材料基板 100 上のレジストなどの汚染物を効果的に剥離除去する。

洗浄に使用された硫酸溶液は、枚葉式洗浄装置 15 から排出され、第 2 の循環ライン 11 の戻り側を通してポンプ 16 により反応槽 17 に送液され貯留される。反応槽 17 に貯留された硫酸溶液には枚葉式洗浄装置 15 で洗浄されたレジストなどの残留有機物が含まれており、反応槽 17 に貯留されている間に、残留有機物が硫酸溶液に含まれる酸化性物質によって酸化分解される。なお、反応槽 17 における前記硫酸溶液の貯留時間は、残留有機物などの含有量などによって、任意に調整することができる。この際に、枚葉式洗浄装置 15 から継続して高温かつ過硫酸を含む硫酸溶液が供給されており、反応槽 17 は適温に維持される。

[0035] 反応槽 17 において、含有する残留有機物が酸化分解された硫酸溶液は、送液ポンプ 18 により第 2 の循環ライン 11 に介設された冷却器 19 を通して電解液貯留槽 10 に環流される。

また、高温の硫酸溶液が電解液貯留槽 10 に環流されると、電解液貯留槽 10 に貯留されている硫酸溶液中の過硫酸の分解が促進されてしまうため、前記硫酸溶液は冷却器 19 により 50～80℃程度の適温に冷却された後、電解液貯留槽 10 内に導入されている。電解液貯留槽 10 内に導入された硫酸溶液は、第 1 の循環ライン 5 の送り側によって電解セル 2 に送液されて電解により過硫酸が生成され、第 1 の循環ライン 5 の戻り側により再度電解液貯留槽 10 に送られる。この循環を繰り返すことで過硫酸が継続して生成される。

上記動作によって、過硫酸を含む硫酸溶液が送液され、環流することで、使用側である枚葉式洗浄装置 15 に高濃度の過硫酸を含む高温の洗浄液を連続して供給することが可能になる。

[0036] なお、上記では説明しなかったが、反応槽 17 の上流側で第 2 の循環ライン 11 に排水ラインを分岐接続しておき、適宜時に、硫酸溶液を反応槽 17 に送液せずに系外に排水できるように構成しても良い。

排水ラインより随時硫酸溶液を少量ずつ排出することにより、系内の溶液中に蓄積するレジストドーパ元素やその他の酸化分解されない物質が高濃度に至るまで蓄積するのを防止することができる。該動作は、環流ラインや排水ラインに設けた開閉弁の開閉制御などにより行うことができる。

[0037] 上記洗浄システムにおいて稼働状態を継続することで、電解セル 2 内では、前記したように電極面、特に電極周端部や O リングの陰になる部分の滞留部 25 に硫黄または硫黄生成に繋がる化学種が生成する。これを放置すると、前記したように次第に成長し、剥離や狭小流路の閉塞に繋がる。

[0038] そこで本発明では、電解の継続時間が所定時間に達した場合や電子材料基板 100 の処理枚数が所定枚数に達した場合、硫黄成分の析出がある程度に達したことが判定される場合などに、電源制御部 4 の制御によって、直流電源 3 から陽極 20 と陰極 21 間に印加される電圧を逆転させる転極動作を行い、電解を行う。これにより、陰極 21 近傍などに析出した硫黄の析出物が、転極されて陽極として機能する陰極 21 近傍で生成される酸化性物質で溶

解され、硫酸溶液とともに移動する。転極動作をある程度継続することで、硫黄析出物をなくし、または、小さくすることで、その後、安定した電解を継続することを可能にする。硫黄析出物をなくし、または小さくした後はそのまま運転を継続し、転極後の陰極に硫黄析出物やその前駆体が蓄積する前に再び転極を行い、陽極 20 と陰極 21 との間に逆方向に印加していた電圧を逆転させて順方向に電圧を印加して電解を行う。

上記動作を繰り返せば、安定した電解を長い時間継続して行うことが可能になる。

一般に、有機物付着対策の転極は、陰極と陽極が異なるので転極時間は限られるが、この実施形態では全てダイヤモンド電極なので転極したまま通常運転を長時間（10～100時間）行うことができる。

[0039] なお、転極後の運転を継続する時間は、通常電解時間が予め定めた所定時間に達した場合とすることができる。所定時間は、累積した通電量や、硫酸溶液の濃度、温度、通液速度などを勘案して定めることができ、また、実験的に求めたものであってもよい。また、洗浄した電子材料基板 100 の枚数が所定枚数に達した場合に転極動作を実行することもできる。

転極後の運転の継続時間を一定にしないこともできるが、ダイヤモンド電極が両面に均等の厚みでダイヤモンド層を積層している場合は、運転に伴うダイヤモンドの磨耗を均等にするため、継続時間を一定にすることが望ましい。

また、転極動作を実行する他のタイミングとしては、電解セル中の硫黄の析出程度を推定した結果を利用することができる。すなわち、推定される硫黄の析出程度が、予め定めた程度に達した場合に、転極動作を実行する。硫黄の析出程度は、前述したように定電流で電解を行っている際に上昇する電解電圧によって判定することができる。すなわち該電圧が予め定めた電解電圧に達すると、硫黄の析出が進行しているものとして転極動作を行う。

[0040] （実施形態 2）

次に、上記電解装置 1 をバッチ式洗浄槽 30 に適用した実施形態 2 を図 2

に基づいて説明する。なお、この実施形態 2 で前記実施形態 1 と同様の構成については同一の符号を付して説明を省略または簡略化する。

上記電解セル 2 には、電解液貯留槽 10 が第 1 の循環ライン 5 を介して接続されている。第 1 の循環ライン 5 の戻り側には気液分離槽 6 が介設され、第 1 の循環ライン 5 の送り側には、循環ポンプ 7、冷却器 8 が順次介設されている。

[0041] バッチ式洗浄槽 30 は、排液側と入液側が第 2 の循環ライン 31 で接続されており、第 2 の循環ライン 31 の戻り側に送液ポンプ 32 と加熱器 33 とが介設されている。電子材料基板 100 をバッチ式洗浄槽 30 内の硫酸溶液中に浸漬し、電子材料基板 100 に付着しているレジストなどを剥離洗浄する。その際に、ヒーターや熱交換器などの図示しない加熱部によりバッチ式洗浄槽 30 の温度が 120～190℃となるよう制御しながら硫酸溶液を循環する。

第 2 の循環ライン 31 には、送液ポンプ 32 の下流側かつ加熱器 33 の上流側で、戻り第 3 循環ライン 35 が分岐して接続されており、戻り第 3 循環ライン 35 の送液端側は冷却器 37 を介して電解液貯留槽 10 に接続されている。

[0042] 電解液貯留槽 10 には、送液ポンプ 36 を介して送り第 3 循環ライン 34 が接続されている。送り第 3 循環ライン 34 は、加熱器 33 の下流側で第 2 の循環ライン 31 に合流して接続されている。

上記加熱器 33 は、前記加熱器 13 と同様の構成とすることができる。

[0043] 次に、上記構成からなる洗浄システムの動作について説明する。

電解液貯留槽 10 には、硫酸濃度 85～96 質量%、液温度 50～90℃の硫酸溶液が貯留され、該硫酸溶液が循環ポンプ 7 によって第 1 の循環ライン 5 を通して送液され、冷却器 8 で電解に好適な温度（40～80℃）に調整されて電解セル 2 の入液孔 22a から流路 23 に導入される。

電解セル 2 では、直流電源 3 によって陽極、陰極間に順方向に電圧が印加され、電解セル 2 内に導入された硫酸溶液が電解される。電解された硫酸溶

液は、出液孔 22b を通って第 1 の循環ライン 5 に送られ、気液分離槽 6 でガスが分離される。

気液分離槽 6 でガスが分離された前記硫酸溶液は、第 1 の循環ライン 5 の戻り側を通して電解液貯留槽 10 に戻された後、繰り返し電解セル 2 に送られ、電解により過硫酸の濃度が高められる。過硫酸濃度が適度になると、電解液貯留槽 10 内の硫酸溶液の一部は送り第 3 循環ライン 34 を通して送液ポンプ 36 によって加熱器 33 の下流側の第 2 の循環ライン 31 へと送られて第 2 の循環ライン 31 の硫酸溶液に合流する。合流した硫酸溶液はバッチ式洗浄槽 30 内に導入される。

また、バッチ式洗浄槽 30 内の硫酸溶液が、送液ポンプ 32 によって第 2 の循環ライン 31 を通して循環される。この際に加熱器 33 で加熱されてバッチ式洗浄槽 30 内に導入される。

加熱器 33 では、過硫酸含有硫酸溶液が流路を通過しながらヒーターによって加熱される。このとき前記送り第 3 循環ライン 34 で送られた硫酸溶液と混合されて、バッチ式洗浄槽 30 内に供給された際に 120℃～190℃の範囲の液温を有するように加熱が行われる。

[0044] バッチ式洗浄槽 30 内では、電子材料基板 100 が洗浄される。洗浄に使用された硫酸溶液は、第 2 の循環ライン 31 で一部を循環しつつ加熱器 33 で加熱してバッチ式洗浄槽 30 へ返送するとともに、残部を戻り第 3 循環ライン 35 で電解液貯留槽 10 へと戻す。この際に、硫酸溶液は、冷却器 37 で電解に好適な 40～70℃に冷却される。

[0045] 電解液貯留槽 10 において、硫酸溶液は、第 1 の循環ライン 5 を通して循環ポンプ 7 により電解セル 2 に送られて過硫酸の生成がなされ、電解液貯留槽 10 に戻される。

上記硫酸溶液の循環を繰り返すことで、過硫酸濃度が安定した状態で電子材料基板 100 の洗浄を行うことができる。

上記洗浄システムにおいて稼働状態を継続することで、電解セル 2 内では、前記したように滞留部 25 に硫黄または硫黄生成に繋がる化学種が生成す

る。この実施形態でも所定のタイミングで電源制御部4の制御によって、直流電源3から陽極20と陰極21間に印加される電圧を逆転させる転極動作を行い、電解を継続して行う。これにより、陰極近傍などに析出した硫黄の析出物が溶解される。転極動作をある程度継続することで、硫黄析出部をなくし、または、小さくすることで、その後、安定した電解を継続することを可能にする。

[0046] (比較例)

この例は、実施形態2において電源制御部4を有しない以外は、実施形態2と同様の構成を有しているものであり、図3に基づいて説明する。電解セル2では、直流電源3によって、常時陽極側と陰極側とに順方向の電圧が印加されており、硫酸溶液の電解を行うことができる。

この例においても、硫酸溶液を電解して半導体基板などの被洗浄材を効果的に洗浄することができる。しかし、経時的には電解セル内で硫黄の析出物が生成され、剥離した硫黄析出物が電解セル2の狭小流路部を閉塞するなどして洗浄能力が低下したり、洗浄自体が困難になったりする。また、剥離した硫黄析出物が、電解セルの入液孔などの狭小流路に達すると、流路が閉塞したり流れが悪くなったりする問題が発生する。

[0047] 以上、本発明について上記実施形態に基づいて説明を行ったが、本発明は、上記実施形態の内容に限定されるものではなく、本発明を逸脱しない限りは適宜の変更が可能である。

実施例

[0048] その1：図1に示す枚葉式洗浄システムを用いた実施例を説明する。

硫酸濃度＝92質量%、電解セル入口液温度＝60℃、電流密度＝35 A/dm²において運転を継続した。50時間継続して電解を行うごとに転極を行い、10回50時間継続、転極を繰り返した後にセルを開放して内部検査を行ったところ、硫黄の付着は全く認められなかった。

[0049] その2：図2に示すバッチ式洗浄システムを用いた実施例を説明する。

硫酸濃度＝85質量%、電解セル入口液温度＝50℃、電流密度＝50 A/dm²において運転を継続した。50時間継続して電解を行うごとに転極を行い、10回50時間継続、転極を繰り返した後にセルを開放して内部検査を行ったところ、硫黄の付着は全く認められなかった。

dm^2 において運転を継続した。ウエハを50枚ずつ処理し、40バッチごとに転極を行った。これを8回繰り返した後に、セルを開放して内部検査を行ったところ、硫黄の付着は全く認められなかった。

[0050] (比較例)

図3に示す、転極機能を持たないバッチ式洗浄システムを用いて、硫酸濃度=85質量%、電解セル入口液温度=50℃、電流密度=50A/ dm^2 において運転を継続したところ、100バッチを越えるころから電圧が上昇し始め、徐々に液流量も低下してきた。1セル当りの液流量が半減したところでセルを開放して点検したところ、セル出口部流路に硫黄による閉塞が見られた。

符号の説明

- [0051]
- | | |
|-----|----------|
| 1 | 電解装置 |
| 2 | 電解セル |
| 20 | 陽極 |
| 21 | 陰極 |
| 22 | スペーサ |
| 22a | 入液孔 |
| 22b | 出液孔 |
| 23 | 流路 |
| 3 | 直流電源 |
| 4 | 電源制御部 |
| 5 | 第1の循環ライン |
| 7 | 循環ポンプ |
| 8 | 冷却器 |
| 10 | 電解液貯留槽 |
| 15 | 枚葉式洗浄装置 |
| 30 | バッチ式洗浄槽 |

請求の範囲

- [請求項1] 電解セル内で、少なくとも接液面が導電性ダイヤモンドによって構成された少なくとも陽極と陰極とを含む複数の電極のうち前記陽極と前記陰極との間に70質量%以上の硫酸溶液を通液しつつ電解を行って過硫酸を生成する電解方法であって、
- 前記電極の陽極と陰極との間に順方向の電圧を印加して前記電解を行う通常動作を行うとともに、前記通常動作間に前記陽極と陰極とに印加する電圧を逆転させる転極動作を行って、前記通常動作時に電解セル内で生成された硫黄析出物を前記転極動作時に前記硫酸溶液中に溶解させることを特徴とする硫酸電解方法。
- [請求項2] 前記電解セル外から前記電解セル内に硫酸溶液を入液しつつ前記電解を行い、電解した前記硫酸溶液を前記電解セル外に出液することを特徴とする請求項1記載の硫酸電解方法。
- [請求項3] 前記電解セル内に、通液される前記硫酸溶液が滞留する滞留部を有していることを特徴とする請求項1または2に記載の硫酸電解方法。
- [請求項4] 前記電解セル内に前記硫酸溶液が流れる狭小流路部を有していることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の硫酸電解方法。
- [請求項5] 前記電極間に硫酸溶液の流路を確保するスペーサが配置されており、該スペーサまたは該スペーサと他部材とで前記滞留部が形成されていることを特徴とする請求項3記載の硫酸電解方法。
- [請求項6] 前記電極と前記スペーサとの間にシーリング部材が介設されており、少なくとも該シーリング部材で前記滞留部が形成されていることを特徴とする請求項5に記載の硫酸電解方法。
- [請求項7] 前記スペーサに狭小流路部として前記硫酸溶液が通過する出液孔が形成されていることを特徴とする請求項5または6に記載の硫酸電解方法。
- [請求項8] 前記スペーサに狭小流路部として前記硫酸溶液が通過する入液孔が形成されていることを特徴とする請求項5～7のいずれか1項に記載

の硫酸電解方法。

[請求項9] 前記電解セルの出口から前記電解セルの入口までを接続する循環ラインが設けられており、該循環ライン及び／又は電解セルの滞留部の上流側に狭小流路部を有することを特徴とする請求項1～8のいずれか1項に記載の硫酸電解方法。

[請求項10] 前記転極動作は、通常動作が所定の時間継続することによって実行されることを特徴とする請求項1～9のいずれか1項に記載の硫酸電解方法。

[請求項11] 前記転極動作は、前記硫黄の析出状態の判定に基づいて実行されることを特徴とする請求項1～10のいずれか1項に記載の硫酸電解方法。

[請求項12] 以下の条件(a)～(c)の少なくとも1つを満たすことを特徴とする請求項1～11のいずれか1項に記載の硫酸電解方法。

(a) 前記電解セル内の前記硫酸の濃度が85質量%以上

(b) 前記電解セル入口の硫酸温度が70℃以上

(c) 前記電解における電流密度が50A/dm²以上

[請求項13] 硫酸溶液の入液と出液とが可能な電解セルと、
前記電解セル内に、互いの間隙で前記硫酸溶液が通液するように配置され、かつ少なくとも接液面が導電性ダイヤモンドで構成された少なくとも陽極と陰極とを含む複数の電極と、
前記電極間の間隙を確保するスペーサと、
該スペーサに有する前記硫酸溶液が流れる狭小流路部と、
前記電解セルに対し硫酸溶液の送液を行う送液部と、
前記電極の前記陽極と前記陰極との間に電圧を印加する電源部と、
前記電源部に対し、通常の電解時に前記陽極と前記陰極との間に順方向の電圧を印加させるとともに予め定めた条件で前記陽極と前記陰極との間に印加する電圧を逆転する転極を実行させる制御を行う電源制御部と、を備えることを特徴とする硫酸電解装置。

[請求項14]

硫酸溶液の入液と出液とが可能な電解セルと、

前記電解セル内に、互いの間隙で前記硫酸溶液が通液するように配置され、かつ少なくとも接液面が導電性ダイヤモンドで構成された少なくとも陽極と陰極を含む複数の電極と、

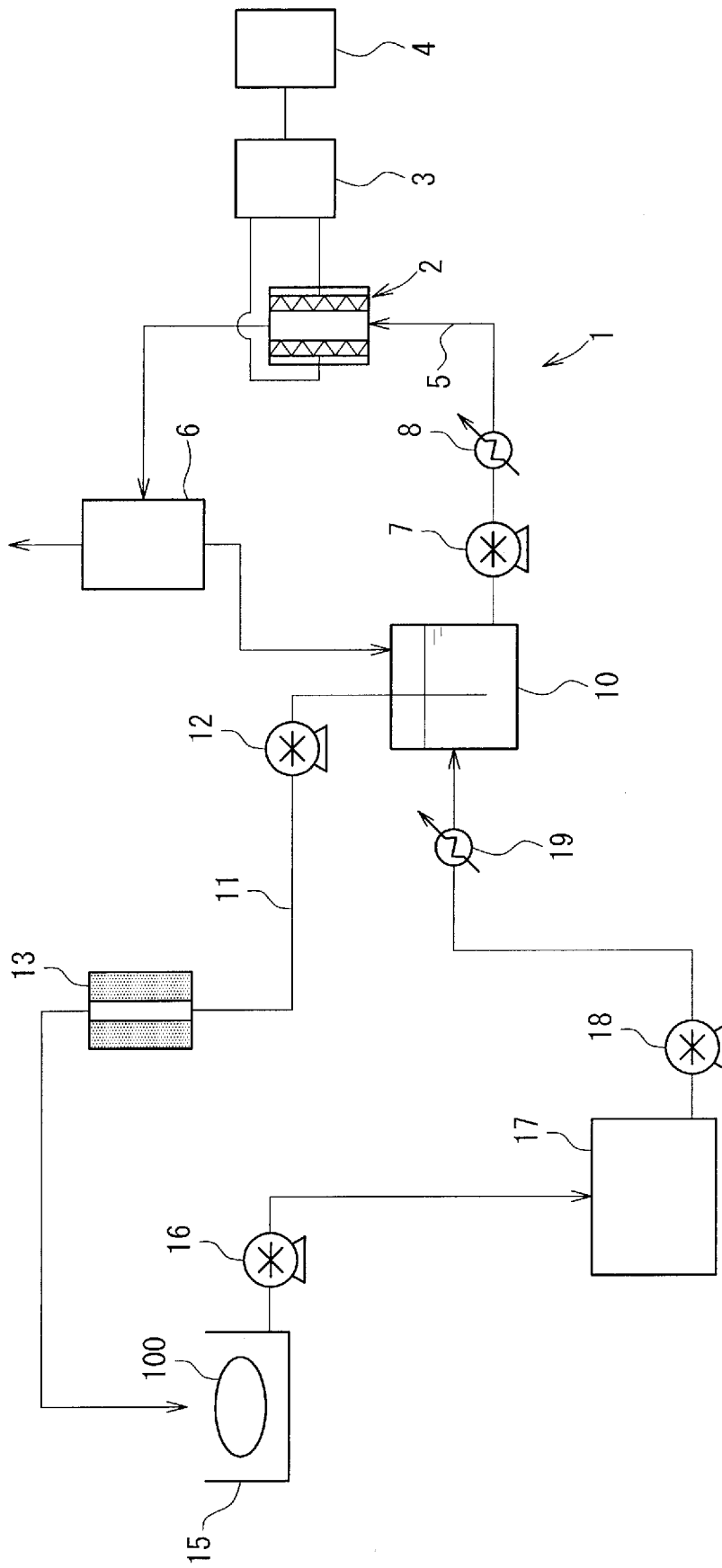
前記電極間の間隙を確保するスペーサと、

該スペーサまたは該スペーサと他部材とで前記硫酸溶液が滞留する滞留部と、

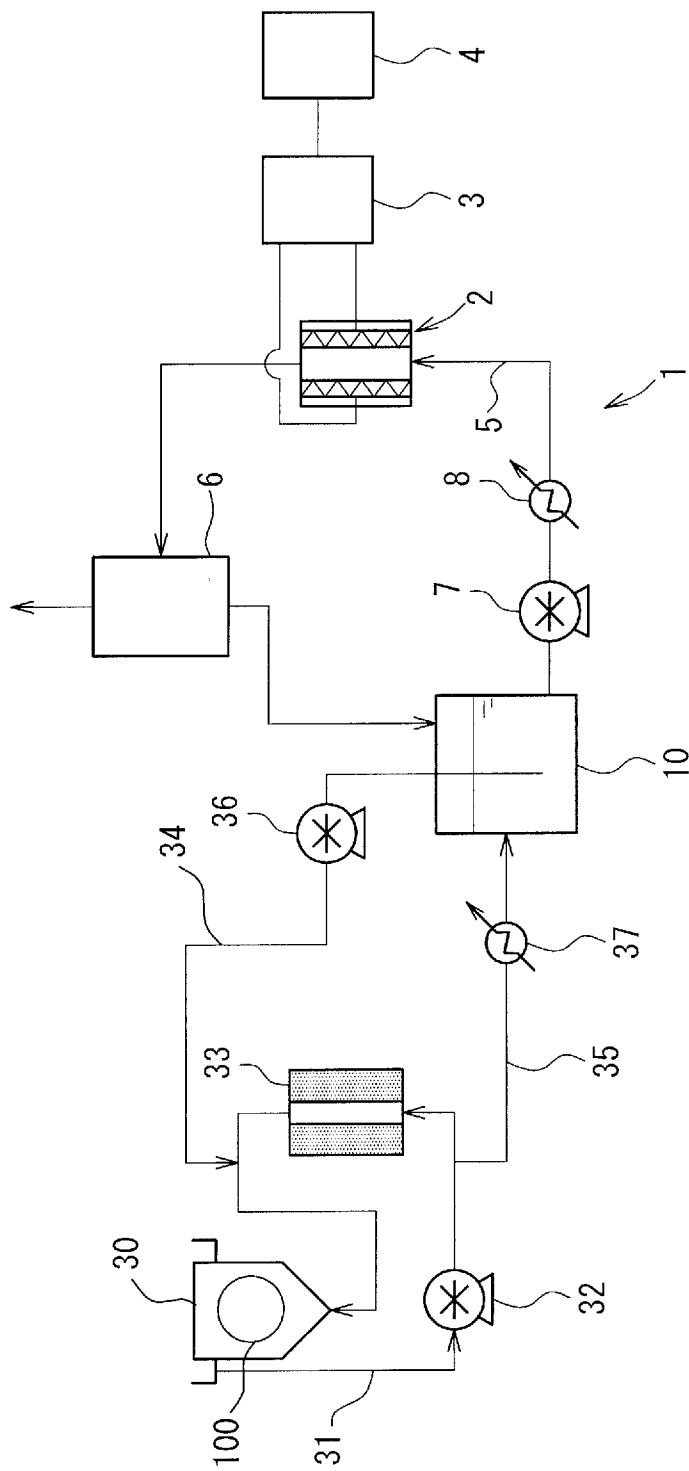
前記電極の前記陽極と前記陰極との間に電圧を印加する電源部と、

前記電源部に対し、通常の電解時に前記陽極と前記陰極との間に印加する電圧を逆転する転極を実行させる制御を行う電源制御部と、を備えることを特徴とする硫酸電解装置。

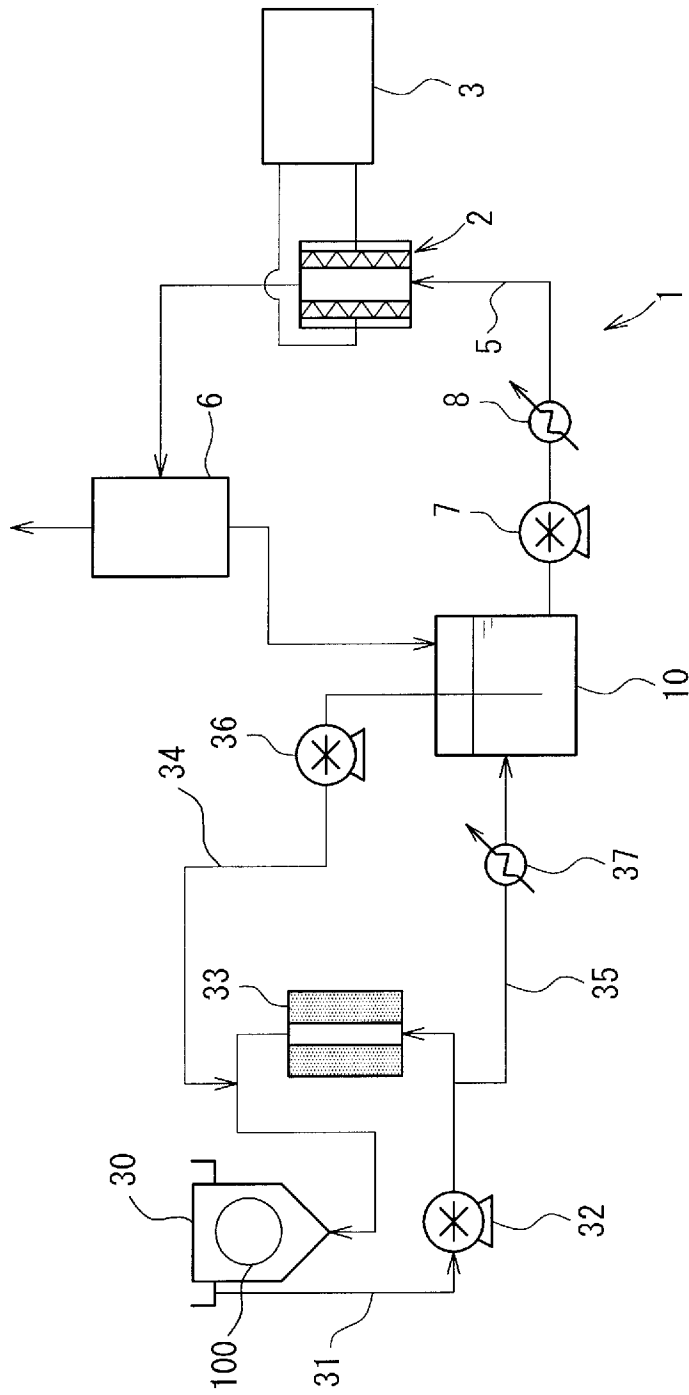
[図1]



[図2]

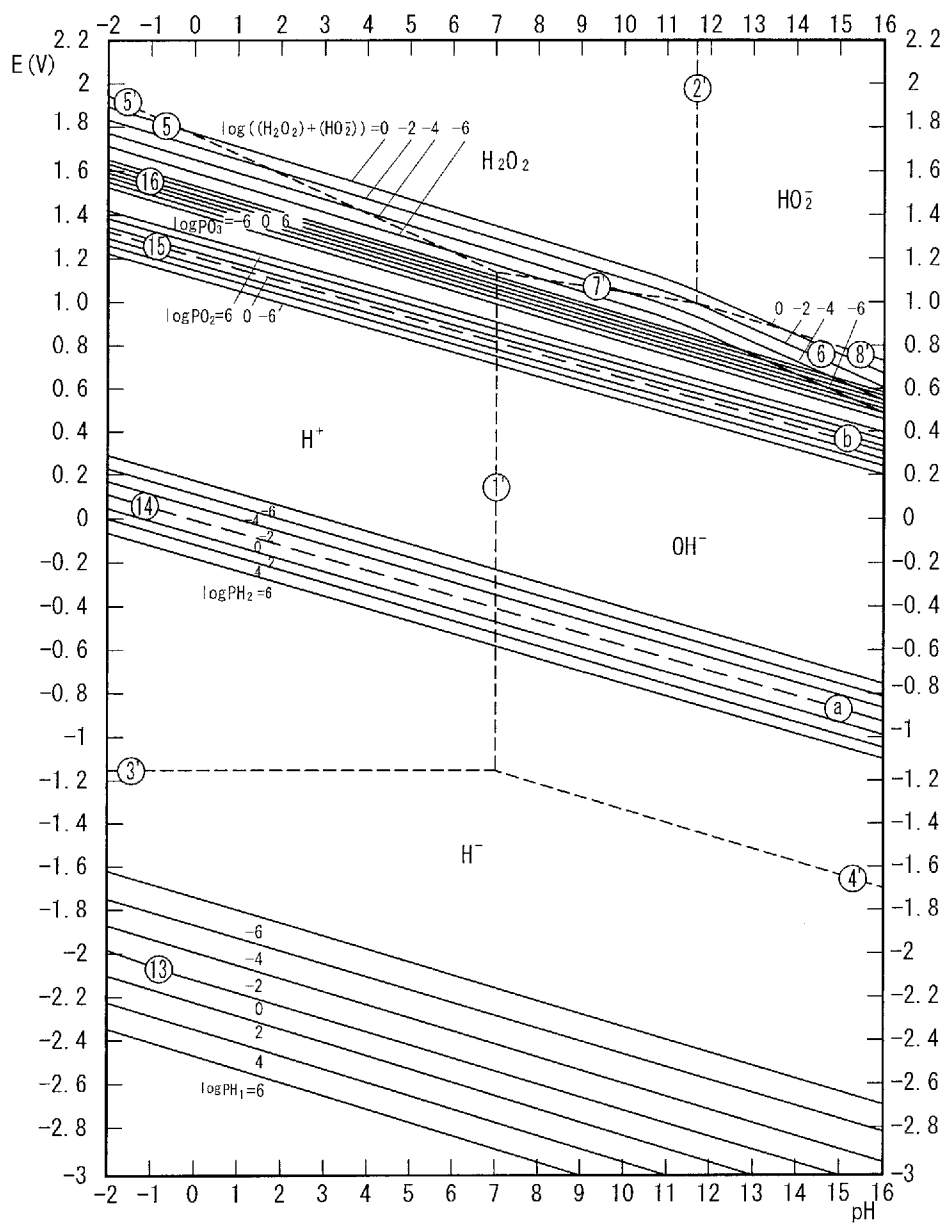


[図3]



Potential-pH diagram for the stable equilibria of the system sulphur-water, at 25°C

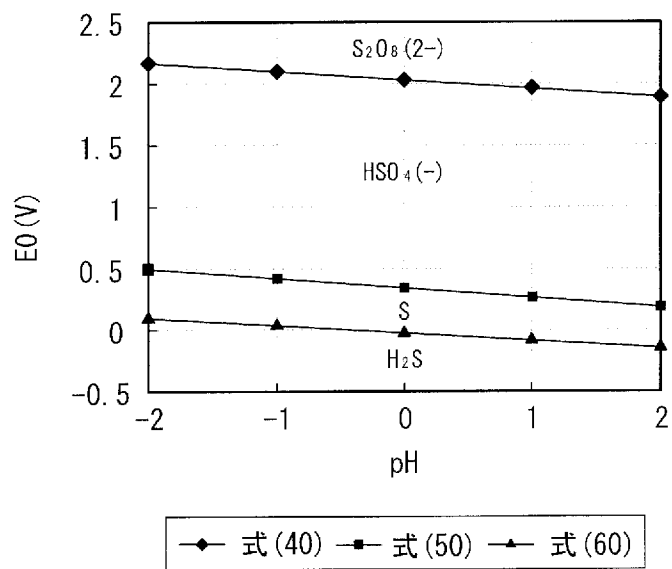
[図5]



Reduction and oxidation equilibria of water, with the formation of H_1 , H_2 , O_2 , O_3 , H_2O_2 and HO_2^-

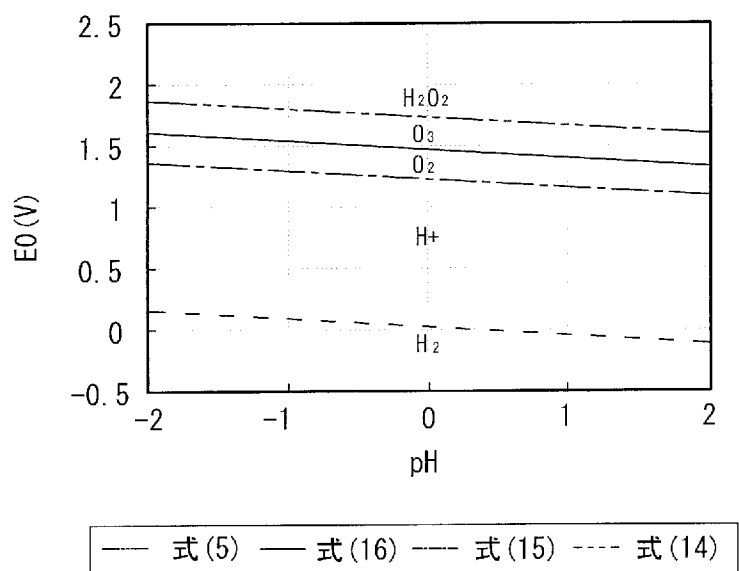
[図6]

硫酸の電位pH線図



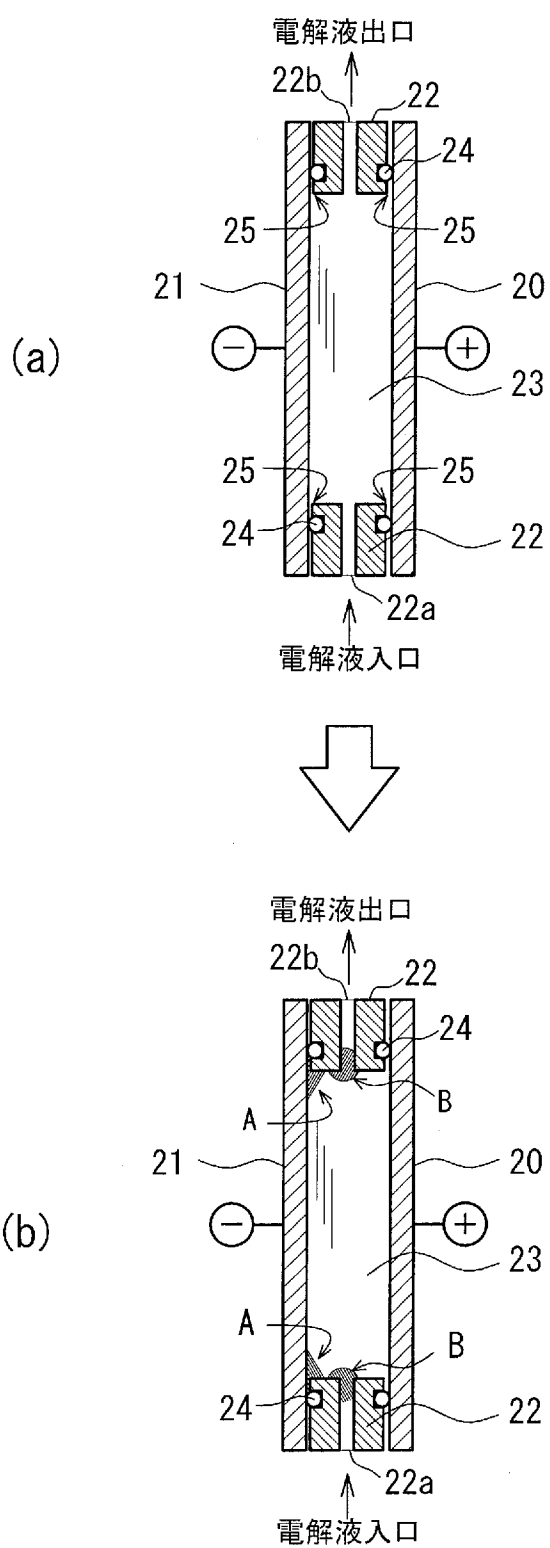
(a)

水の電位pH線図



(b)

[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/054371

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C25B1/30(2006.01)i, C25B11/12(2006.01)i, C25B15/02(2006.01)i, H01L21/304(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C25B1/30, C25B11/12, C25B15/02, H01L21/304

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2012

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2010-156034 A (Organo Corp.), 15 July 2010 (15.07.2010), claims 1, 4; paragraphs [0001], [0002], [0016] to [0031]; fig. 1, 2 (Family: none)	1-14
Y	JP 2007-262531 A (Kurita Water Industries Ltd.), 11 October 2007 (11.10.2007), claims 1, 4 to 7, 10 to 12; paragraphs [0001], [0033] to [0044]; fig. 1 to 5 (Family: none)	1-14



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 April, 2012 (23.04.12)

Date of mailing of the international search report

01 May, 2012 (01.05.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/054371

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2008-132468 A (Institute of National Colleges of Technology, Japan, Hakuto Co., Ltd.), 12 June 2008 (12.06.2008), claims 1, 3, 4, 5; paragraphs [0001], [0015], [0018] (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C25B1/30(2006.01)i, C25B11/12(2006.01)i, C25B15/02(2006.01)i, H01L21/304(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C25B1/30, C25B11/12, C25B15/02, H01L21/304

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2010-156034 A (オルガノ株式会社) 2010.07.15, 請求項 1, 4, 【0001】, 【0002】, 【0016】 - 【0031】, 図1, 図2 (ファミリーなし)	1 - 1 4
Y	JP 2007-262531 A (栗田工業株式会社) 2007.10.11, 請求項 1, 4 - 7, 10 - 12, 【0001】, 【0033】 - 【0044】, 図1 - 図5 (ファミリーなし)	1 - 1 4

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 3 . 0 4 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

0 1 . 0 5 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

伊藤 寿美

4 E

4 1 4 3

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 2 5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2008-132468 A (独立行政法人国立高等専門学校機構、伯東株式会社) 2008.06.12, 請求項 1, 3, 4, 5, 【0001】, 【0015】, 【0018】 (ファミリーなし)	1 - 14