

(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
2017年9月28日(28.09.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/164361 A1

- (51) 国際特許分類:
C02F 1/44 (2006.01) *C02F 1/42* (2006.01)
B01D 61/16 (2006.01) *C02F 1/58* (2006.01)
B01D 63/02 (2006.01) *C02F 9/02* (2006.01)
B01D 69/02 (2006.01) *C02F 9/04* (2006.01)
C02F 1/32 (2006.01) *C02F 9/12* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/011989
- (22) 国際出願日: 2017年3月24日(24.03.2017)
- (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 2016-062177 2016年3月25日(25.03.2016) JP
- (71) 出願人: 栗田工業株式会社(KURITA WATER INDUSTRIES LTD.) [JP/JP]; 〒1640001 東京都中野区中野四丁目10番1号 Tokyo (JP). 旭化成株式会社(ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 川勝 孝博(KAWAKATSU, Takahiro); 〒1640001 東京都中野区中野四丁目10番1号 栗田工業株式会社内 Tokyo (JP). 飯野 秀章(IINO, Hideaki); 〒1640001 東京都中野区中野四丁目10番1号 栗田工業株式会社内 Tokyo (JP).

金田 真幸(KANEDA, Masayuki); 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP). 佐藤 大輔(SATO, Daisuke); 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP).

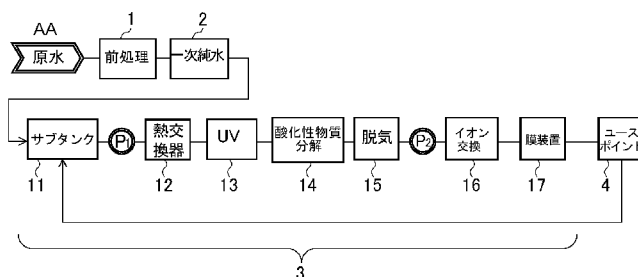
- (74) 代理人: 重野 剛, 外(SHIGENO, Tsuyoshi et al.); 〒1600022 東京都新宿区新宿二丁目5番10号 日伸ビル9階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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,

[続葉有]

(54) Title: ULTRAPURE WATER MANUFACTURING SYSTEM

(54) 発明の名称: 超純水製造システム

[図2]



- 1 Pretreatment
2 Primary pure water
4 Usage point
11 Subtank
12 Heat exchanger
14 Oxidizing substance decomposition
15 Deairing
16 Ion exchange
17 Membrane device
AA Raw water

(57) Abstract: Provided is an ultrapure water manufacturing system with which it is possible to manufacture ultrapure water with high efficiency and at a high water volume while removing, from the water, fine particles having a particle diameter of 20 nm or less, and in particular particles having a particle diameter of 10 nm or less. An ultrapure water manufacturing system provided with a pretreatment device and a full-flow filtration device for treating water treated by the pretreatment device. The pretreatment device carries out treatment such that the number of fine particles in the treated water is 800-1200 per mL (particle diameter 20 nm or more). The full-flow filtration device is provided with, as filtration membranes, a precision filtration membrane in which the porosity is 50-90% for pores having a pore diameter within the range of 0.05-1 μm on the membrane surface, and the membrane thickness is 0.1-1 mm, or an ultrafiltration membrane in which the number of pores in a pore diameter range of 0.005-0.05 μm on the membrane surface is $1\text{E}13$ - $1\text{E}15$ per m^2 , the membrane thickness is 0.1-1 mm, and the intermembrane pressure difference is 0.02-0.10 MPa when the permeation flux is $10 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{d}$.

(57) 要約:

[続葉有]



MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 添付公開書類:
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

水中の粒子径 20 nm 以下、特に 10 nm 以下の微粒子を除去し、超純水を高効率かつ高水量で製造することができる超純水製造システムを提供する。予備処理装置と、該予備処理装置の処理水を処理する全量濾過装置とを備えた超純水製造システム。該予備処理装置は、その処理水中の微粒子数が 800～1200 個/mL (粒子径 20 nm 以上) となるように処理する。全量濾過装置は、濾過膜として、膜表面における孔径 0.05～1 μm の範囲にある細孔の開孔率が 50～90% であり、膜厚が 0.1～1 mm である精密濾過膜、又は、膜表面における孔径 0.005～0.05 μm の範囲にある細孔数が $1 \times 10^{13} \sim 1 \times 10^{15}$ 個/m² であり、膜厚が 0.1～1 mm であり、透過流束が 10 m³/m²/d のとき、膜間差圧が 0.02～0.10 MPa である限外濾過膜を具備する。

明 細 書

発明の名称：超純水製造システム

技術分野

[0001] 本発明は、水中の微粒子を除去する濾過装置を備える超純水製造システムに関する。詳しくは、本発明は、ユースポイント前のサブシステムや給水系統において、粒子径20nm以下特に10nm以下の極微小の微粒子を高度に除去でき、かつ全量濾過方式で膜透過を行うことで効率的に超純水を製造できる超純水製造システムに関する。

背景技術

[0002] 半導体製造プロセス等において使用される超純水の製造・供給システムは、一般に図1に示すような構成とされている。該システムは、サブシステム3の末端に微粒子除去用のクロスフロー型の限外濾過膜（UF膜）装置17を有する。該システムは、水回収率90～99%で運転され、ナノメートルサイズの微粒子が除去される。半導体・電子材料洗浄用の洗浄機直前に、ユースポイントポリッシャーとして、ミニサブシステムが設置され、最後段に微粒子除去用のUF膜装置が設置されることがある。ユースポイントにおける洗浄機内のノズル直前に微粒子除去用のUF膜が設置され、より小さいサイズの微粒子を高度に除去することがある。

[0003] 半導体製造プロセスの発展により、水中の微粒子管理が益々厳しくなっている。国際半導体技術ロードマップ（ITRS：International Technology Roadmap for Semiconductors）では、2019年には、粒子径>11.9nmの保証値<1,000個/Lとすることが求められている。

[0004] 下記の特許文献は、超純水製造装置において、水中の微粒子等の不純物を高度に除去して純度を高めるための技術を開示する。

[0005] 特許文献1には、サブシステムにおいて、水回収率が97%～99.9%の範囲で限外濾過膜にて加圧濾過することが記載されている。しかし、水回収率100%の全量濾過とすると、液中に含まれる微粒子が膜面に次第に蓄

積し、経時的な透過液量の低下を招くとしており、100%での運転は困難であると記載されている。

[0006] 特許文献2には、サブシステムにおいて、電気式脱イオン装置により生菌や微粒子を除去することが記載されている。しかし、電気式脱イオン装置を連続的に運転するためには、除去された物質が装置内のイオン交換膜を通過する必要がある。微粒子はイオン交換膜を通過することはできないため、電気式脱イオン装置に微粒子除去の機能を持たせることはできない。

[0007] 特許文献3には、超純水供給装置を構成する前処理装置、一次純水装置、二次純水装置（サブシステム）又は回収装置のいずれかに膜分離手段を設け、その後段にアミン溶出の低減処理を施した逆浸透膜を配置することが記載されている。逆浸透膜により微粒子を除去することも可能であるが、以下のことから、逆浸透膜を設けることは好ましくない。即ち、逆浸透膜を運転するためには昇圧しなければならず、透過水量も0.75 MPaの圧力で $1 \text{ m}^3 / \text{m}^2 / \text{day}$ 程度と少ない。ところが、UF膜を使用している現行システムでは、0.1 MPaの圧力で $7 \text{ m}^3 / \text{m}^2 / \text{day}$ と50倍以上の水量があり、逆浸透膜でUF膜に匹敵する水量をまかなうためには膨大な膜面積が必要となる。昇圧ポンプを駆動することにより、新たな微粒子や金属類が発生する。

[0008] 特許文献4には、超純水ラインのUF膜の後段にアニオン官能基を有する機能性材料又は逆浸透膜を配置することが記載されている。このアニオン官能基を有する機能性材料又は逆浸透膜は、アミン類の低減が目的であり、本発明で除去対象とする粒子径10 nm以下の微粒子の除去には適さない。逆浸透膜を配置することは、上記特許文献3におけると同様、好ましくない。

[0009] 特許文献5は、サブシステムにおいて、最終段のUF膜装置の前に逆浸透膜装置を設けることが記載されている。特許文献5には、上記特許文献3と同様の問題がある。

[0010] 特許文献6には、超純水製造ラインに使用する膜モジュールにプレフィルタを内蔵させて粒子を除去することが記載されている。特許文献6は、粒

子径 0.01 mm 以上の粒子の除去を目的とする。特許文献 6 は、本発明で除去対象とする粒子径 10 nm 以下の微粒子の除去を行うことはできない。

[0011] 特許文献 7 には、電気脱イオン装置の処理水を、イオン交換基で修飾していない濾過膜を有した UF 膜濾過装置で濾過処理した後、イオン交換基で修飾した MF 膜を有した膜濾過装置で処理することが記載されている。イオン交換基としては、スルホン酸基やイミノジ酢酸基といったカチオン交換基が例示されているのみである。イオン交換基の定義には、アニオン交換基も含まれるがその種別や除去対象に関する記載はない。

[0012] 特許文献 8 には、サブシステムにおける UF 膜装置の後段にアニオン吸着膜装置を配置することが記載されている。特許文献 8 は、除去対象をシリカとした実験結果を開示する。特許文献 8 は、アニオン交換基の種類や微粒子のサイズに関しては記載がない。イオン状シリカを除去する場合には強アニオン交換基が必要であることが一般的に知られている（ダイヤイオン 1 イオン交換樹脂・合成吸着剤マニュアル、三菱化学株式会社、p 15）ことから、特許文献 7 でも強アニオン交換基を有する膜が使用されていると考えられる。

[0013] 特許文献 9, 10 は、各種の官能基で変性されたポリケトン膜を開示する。この膜は、コンデンサーや電池等のセパレーター用膜である。特許文献 10 には、水処理用フィルター濾材としての用途も記載されている。しかしながら、これらの変性ポリケトン膜のうち、特に弱カチオン性官能基で変性されたポリケトン膜が、超純水製造・供給システムにおいて、粒子径 10 nm 以下の極微小微粒子の除去に有効であるとの示唆はない。

[0014] 特許文献 11 には、1 級アミノ基、2 級アミノ基、3 級アミノ基、及び 4 級アンモニウム塩からなる群から選ばれる 1 つ以上の官能基を含み、かつ、陰イオン交換容量が 0.01 ~ 10 ミリ当量/g であるポリケトン多孔膜が記載されている。このポリケトン多孔膜は、半導体・電子部品製造、バイオ医薬品分野、ケミカル分野、食品工業分野の製造プロセスにおいて、微粒子、ゲル、ウイルス等の不純物を効率的に除去することができる。特許文献 1

1 は、10 nm 微粒子や多孔膜の孔径未満のアニオン粒子の除去が可能であることを示唆する。

[0015] しかし、特許文献 11 は、このポリケトン多孔膜を超純水製造プロセスに適用することを開示しない。特許文献 11 では、ポリケトン多孔膜に導入する官能基としては、強カチオン性の 4 級アンモニウム塩も弱カチオン性のアミノ基と同様に採用できるとされている。特許文献 11 では、官能基の種類（カチオン強度）が超純水製造に及ぼす影響を開示しない。

[0016] 上述の微粒子を除去する膜の細孔径は微粒子よりも大きい。微粒子は細孔で阻止されるのではなく、表面の電荷により膜表面に吸着することによって、除去されると考えられる。

[0017] 特許文献1：特開昭59－127611号公報

特許文献2：特許第3429808号公報

特許文献3：特許第3906684号公報

特許文献4：特許第4508469号公報

特許文献5：特開平5－138167号公報

特許文献6：特許第3059238号公報

特許文献7：特開2004－283710号公報

特許文献8：特開平10－216721号公報

特許文献9：特開2009－286820号公報

特許文献10：特開2013－76024号公報

特許文献11：特開2014－173013号公報

[0018] 上記の通り、従来の超純水製造システムは、水中の粒子径20 nm以下特に10 nm以下の極微小の微粒子を高度に除去することができない。水回収率100%の全量濾過方式の運転も行われていない。このため、十分な純度の超純が得られない。サブシステムの高機能化を図った結果、イニシャルコストコストが増大していた。本来捨てる必要のない混床式イオン交換装置の処理水を一部排水してきたことで、ランニングコストも増加していた。

発明の概要

[0019] 本発明は、超純水ユースポイント前のサブシステム等において、水中の粒子径 20 nm 以下、特に 10 nm 以下の微粒子を除去し、超純水を高効率かつ高水量で製造することができる超純水製造システムを提供することを目的とする。

[0020] 本発明の超純水製造システムは、予備処理装置と、該予備処理装置の処理水を処理する全量濾過装置とを備えた超純水製造システムにおいて、該予備処理装置は、その処理水中の微粒子数がメイン配管に設けられたサンプリングコックより、粒子径 20 nm の微粒子を検出感度 5% で測定可能な、且つ、測定誤差 $\pm 20\%$ で計測可能な、Particle Measuring Systems社製のオンラインパーティクルモニターUltrac-D120へ送液して、 60 min 移動平均法で計測数が $800\sim 1200$ 個/ mL (粒子径 20 nm 以上) となるように処理するものであり、前記全量濾過装置は、濾過膜として、膜表面における孔径 $0.05\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ の範囲にある細孔の開口率が $50\sim 90\%$ であり、膜厚が $0.1\sim 1\text{ mm}$ である精密濾過膜、又は、膜表面における孔径 $0.005\sim 0.05\text{ }\mu\text{m}$ の範囲にある細孔数が $1\text{ E }13\sim 1\text{ E }15$ 個/ m^2 であり、膜厚が $0.1\sim 1\text{ mm}$ であり、透過流束が $10\text{ m}^3/\text{m}^2/\text{d}$ のとき、膜間差圧が $0.02\sim 0.10\text{ MPa}$ である限外濾過膜を具備することを特徴とする。

[0021] 上記孔径はパームポロメトリーにより測定することができ、最大通気量の 50% となる圧力に相当する孔径である。

[0022] 本発明の一態様では、前記全量濾過装置は、膜面積が $10\sim 50\text{ m}^2$ であり、膜モジュール1本当たりの通水流量が $10\sim 50\text{ m}^3/\text{h}$ である。

[0023] 本発明の一態様では、前記全量濾過装置は、外圧型中空糸膜モジュールである。

[0024] 本発明の一態様では、前記濾過膜はカチオン性官能基を有する。

[0025] 本発明の一態様では、弱カチオン性官能基の占める割合が、膜全体の 50% 以上である。

[0026] 本発明の一態様では、カチオン性官能基担持量が、膜 1 g 当たり 0.01

～1ミリ当量／gである。

[0027] 本発明の一態様では、予備処理装置が、上流側から順に送水ポンプと混床式イオン交換装置を備え、前記全量濾過装置は該混床式イオン交換装置の処理水を処理する。

[0028] 本発明の一態様では、予備処理装置は、送水ポンプの上流側に、上流側から順にUV酸化装置と触媒式酸化性物質分解装置をさらに備える。

発明の効果

[0029] 本発明者は、給水中の微粒子数に対して適切な微粒子捕捉能を有する膜は、膜の目詰まりによる透過水量の低下を招くことなく、未洗浄、未交換のまま、水回収率100%の全量濾過方式で粒子径20nm以下特に10nm以下の極微小な微粒子を高度に除去した超純水を、高効率で安定的に生産することを見出した。本発明者は、サブシステムにおけるユニットの配置を最適化することで膜供給水中の微粒子数をコントロールできることを見出した。本発明者は、カチオン性、さらには、弱カチオン性官能基として3級アミノ基を有する精密濾過膜（MF膜）もしくはUF膜を用いることによって、濾過膜からの発塵を抑制し、より長期間安定的に超純水を提供することができることを見出した。

[0030] 本発明は、かかる知見に基づいて達成されたものである。

[0031] 本発明の超純水製造システムによれば、水中の粒子径20nm以下特に10nm以下の極微小の微粒子を高度に除去することができ、かつ高水量で超純水を提供することができる。本発明の超純水製造システムは膜交換なし、膜洗浄なしで3年以上安定して運転することができる。

[0032] 本発明の超純水製造システムは、特に、超純水製造・供給システムにおけるユースポイント前のサブシステムや給水系路として好適である。

図面の簡単な説明

[0033] [図1]本発明の実施の形態に係る超純水製造システムのフロー図である。

[図2]本発明の実施の形態に係る超純水製造システムのフロー図である。

[図3]比較例に係る超純水製造システムのフロー図である。

発明を実施するための形態

- [0034] 本発明の超純水製造システムは、好ましくは、少なくとも、送水ポンプ、混床式イオン交換装置、微粒子除去膜装置をこの順に備える。この超純水製造システムでは、送水ポンプ由来の微粒子が直接濾過膜の負荷とならないため、全量濾過運転を安定して行うことができる。
- [0035] 混床式イオン交換樹脂は、好ましくは、平均粒子径が $500\sim750\mu\text{m}$ の均一粒径を有する。混床式イオン交換装置における、強カチオン性イオン交換樹脂、強アニオン性イオン交換樹脂の混合比率は $1:1\sim1:8$ が望ましい。混床式イオン交換装置は、 $SV50\sim120/h$ で運転した際に、処理水中に含まれる粒子径 20nm 以上の微粒子数が $800\sim1,200$ 個/ mL となるものが好適である。
- [0036] 送水ポンプの前段に触媒式酸化性物質分解装置を配置し、さらにその前段にUV酸化装置を配置することがより好ましい。UV酸化装置においてTOC成分を分解する際、副生成物として過酸化水素が発生し、発生した過酸化水素は混床式イオン交換装置のイオン交換樹脂と反応し、イオン交換樹脂を劣化させ、微粒子の発生（発塵）が生じる。このようにして発生した微粒子が膜表面の細孔の目詰まりを起こし、透過水量が得られなくなる可能性がある。従って、UV酸化装置、触媒式酸化性物質分解装置、混床式イオン交換装置、微粒子除去膜装置の順に配置し、送水ポンプは混床式イオン交換装置より前段に配置することが望ましい。
- [0037] 図2に本発明の超純水製造システムのフローの一例を示す。
- [0038] 図2の超純水製造システムは、前処理システム1、一次純水システム2及びサブシステム3から構成される。
- [0039] 凝集、加圧浮上（沈殿）、濾過装置等よりなる前処理システム1では、原水中の懸濁物質やコロイド物質の除去を行う。逆浸透（RO）膜分離装置、脱気装置及びイオン交換装置（混床式、2床3塔式又は4床5塔式）等を備える一次純水システム2では原水中のイオンや有機成分の除去を行う。RO膜分離装置では、塩類除去のほかにイオン性、中性、コロイド性のTOCを

除去する。イオン交換装置では、塩類除去のほかにイオン交換樹脂によって吸着又はイオン交換されるT O C成分を除去する。脱気装置（窒素脱気又は真空脱気）では溶存酸素の除去を行う。

[0040] このようにして得られた一次純水（通常の場合、T O C濃度2 p p b以下の純水）をサブシステム3で処理して超純水を製造する。図2では、一次純水をサブタンク11、ポンプP₁、熱交換器12、UV酸化装置13、触媒式酸化性物質分解装置14、脱気装置15、ポンプP₂、混床式イオン交換装置16、及び全量濾過式の微粒子除去膜装置17に順次に通水し、得られた超純水をユースポイント4に送る。サブタンク11～混床式イオン交換装置16が予備処理装置を構成する。

[0041] UV酸化装置13としては、通常、超純水製造装置に用いられる185nm付近の波長を有するUVを照射するUV酸化装置、例えば低圧水銀ランプを用いたUV酸化装置を用いる。UV酸化装置13で、一次純水中のT O Cが有機酸、更にはCO₂に分解される。UV酸化装置13では過剰に照射されたUVにより、水からH₂O₂が発生する。

[0042] UV酸化装置の処理水は、次いで触媒式酸化性物質分解装置14に通水される。触媒式酸化性物質分解装置14の酸化性物質分解触媒としては、酸化還元触媒として知られる貴金属触媒、例えば、金属パラジウム、酸化パラジウム、水酸化パラジウム等のパラジウム（Pd）化合物又は白金（Pt）、なかでも還元作用の強力なパラジウム触媒を好適に使用することができる。

[0043] この触媒式酸化性物質分解装置14により、UV酸化装置13で発生したH₂O₂、その他の酸化性物質が触媒により効率的に分解除去される。H₂O₂の分解により、水は生成するが、アニオン交換樹脂や活性炭のように酸素を生成させることは殆どなく、DO増加の原因とならない。

[0044] 触媒式酸化性物質分解装置14の処理水は、次いで脱気装置15に通水される。脱気装置15としては、真空脱気装置、窒素脱気装置や膜式脱気装置を用いることができる。脱気装置15により、水中のDOやCO₂が効率的に除去される。

[0045] 脱気装置 15 の処理水は次いでポンプ P_2 を介して混床式イオン交換装置 16 に通水される。混床式イオン交換装置 16 としては、アニオン交換樹脂とカチオン交換樹脂とをイオン負荷に応じて混合充填した非再生型混床式イオン交換装置を用いる。この混床式イオン交換装置 16 により、水中のカチオン及びアニオンが除去され、水の純度が高められる。

[0046] 混床式イオン交換装置 16 の処理水は次いで全量濾過式の微粒子除去膜装置 17 に通水される。この微粒子除去膜装置 17 で水中の微粒子、例えば混床式イオン交換装置 16 からのイオン交換樹脂の流出微粒子等が除去される。

[0047] 本発明の超純水製造システムの構成は何ら図 2 のものに限定されず、例えば、混床式イオン交換装置前段のポンプ P_2 は設置しなくてもよい（図 1）。触媒式酸化性物質分解装置 14 を省略してもよい（図 1）。ポンプ P_2 を混床式イオン交換装置 16 と微粒子除去膜装置 17 との間に配置してもよい（図 3）。ただし、混床式イオン交換装置 16 をポンプ P_2 の後段に配置することにより、ポンプ P_2 からの発塵が混床式イオン交換装置 16 で除去されるので好ましい。触媒式酸化性物質分解装置 14 と脱気装置 15 を省略し、UV 酸化装置 13 からの UV 照射処理水をそのまま混床式イオン交換装置 16 に導入してもよい。触媒式酸化性物質分解装置 14 の代わりにアニオン交換塔を設置してもよい。

[0048] 混床式イオン交換装置 16 の後に RO 膜分離装置を設置しても良い。原水を pH 4.5 以下の酸性下、かつ、酸化剤存在下で加熱分解処理して原水中の尿素及び他の TOC 成分を分解した後、脱イオン処理する装置を組み込むこともできる。UV 酸化装置や混床式イオン交換装置、脱気装置等は多段に設置されても良い。前処理システム 1 や一次純水システム 2 についても、何ら前述したものに限定されるものではなく、他の様々な装置の組み合わせを採用し得る。

[0049] <予備処理装置>

図 1～3 では、微粒子除去膜装置 17 よりも前段側に設置された各機器に

よって、予備処理装置が構成されている。好ましくは、予備処理装置は、膜供給水中の微粒子数がメイン配管に設けられたサンプリングコックより、粒子径 20 nm の微粒子を検出感度 5% で測定可能で、且つ、測定誤差 $\pm 20\%$ で計測可能な、Particle Measuring Systems社製のオンラインパーティクルモニターUltrac-D120へ送液して、 60 min 移動平均法で計測数が $800\sim 1200$ 個/ mL (粒子径 20 nm 以上) となうように処理する。膜給水中の微粒子数が特定された膜装置は、前記膜を目詰まりさせることなく、安定的に全量濾過方式で運用することが出来、高純度かつ高効率的に超純水を生産することを可能とする。

[0050] 膜表面の孔径、膜表面の開口率、膜厚は、微粒子の捕捉性能に関わってくる。

[0051] <微粒子除去膜装置>

以下に本発明の超純水製造システムで用いられる全量濾過方式の微粒子除去膜装置について詳細に説明する。

[0052] <膜材>

微粒子除去膜装置に用いる濾過膜は、次の精密濾過膜又は限外濾過膜である。

該精密濾過膜は、平均孔径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下、とりわけ孔径が $0.05\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ 、特に $0.05\sim 0.5\text{ }\mu\text{m}$ の範囲にある細孔による膜表面の開口率が $50\sim 90\%$ である。該精密濾過膜は、膜厚 $0.1\sim 1\text{ mm}$ である。

該限外濾過膜は、膜表面における $0.005\sim 0.05\text{ }\mu\text{m}$ の範囲にある細孔数が $10^{13}\sim 10^{15}$ ($1\text{ E }13\sim 1\text{ E }15$) 個/ m^2 、膜厚 $0.1\sim 1\text{ mm}$ である。該限外濾過膜は、透過流束が $10\text{ m}^3/\text{m}^2/\text{d}$ のとき、膜間差圧が $0.02\sim 0.10\text{ MPa}$ である。

[0053] 上記濾過膜は同じ公称孔径かつ同じ製造ロットにおいても、走査型電子顕微鏡で確認すると、細孔数にばらつきがある。しかしながら、上記範囲にある濾過膜を有する微粒子除去膜装置は、長期間目詰まりなく安定に運転することができる。これ以外の条件で使用する場合、膜の目詰まりが発生しやすい

い、または処理水中の微粒子数が期待する範囲に収まらなくなる可能性がある。

[0054] 各濾過膜の細孔数は、走査型電子顕微鏡による直接顕鏡法によって計測したものである。具体的には、中空糸膜を長手方向に5分割したうえで、各分割した部分について走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて100視野を観察した際の平均値を取ることが好ましい。視野数は100視野より多いほどよく、正確を期するため100～10000程度の視野数の平均をとることが好ましい。

[0055] 前述した全量濾過膜に用いる細孔数及び膜厚と、処理水中の微粒子数との関係を最適化することで、安定的な全量濾過運転が可能となる。

[0056] 濾過膜としてカチオン性濾過膜を用いてもよい。このカチオン性濾過膜については後に詳述する。

[0057] <膜モジュール>

上記の濾過膜は、ハウジング内に收容されて膜モジュールとされる。膜の形状は、限られたハウジング容積において効率的に表面積を獲得できる中空糸型が好ましいが、プリーツ形状や平膜であってもよい。

中空糸膜は、紡糸工程において、中空糸の外側が常に大気にさらされるため汚染されやすい。このことから、外圧通水方式が好ましいが、予め中空糸外側を洗浄することで、内圧式として適用することも可能である。濾過膜の材料はポリスルホン、ポリエステル、P V D Fなどが一般的であり、特に限定はしない。ただし、精密濾過膜は微粒子が処理水側に漏れやすいため、後述のカチオン性官能基を有する精密濾過膜を用いることによって、限外濾過膜と同等の性能を発揮する。

[0058] <膜面積>

モジュール1本当たりの膜面積は10～50m²とすることが望ましいが、配置するプラントごとにもっとも設置面積およびコストをおさえられる形状をとるべきであり、決してこれに限定されない。

<膜間差圧>

モジュール1本当たりの膜間差圧は、透過流束（ $F \text{ l u x}$ ）を $10 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{d}$ としたときに、 $0.02 \sim 0.10 \text{ MPa}$ とすることが望ましいが、適用するプラントのポンプ揚程に依存するため、これに限定されない。

[0059] <透過水量>

モジュール1本当たりの通水流量（透過水量）は $10 \sim 50 \text{ m}^3/\text{h}$ とすることが望ましいが、膜面積と同様に、設置面積およびコストをおさえられる形状とすべきであり、決してこれに限定されるものではない。通水流量は、膜交換頻度および目標としている処理水水质によって異なるため、これに限定されない。

[0060] <全量濾過運転>

本発明では、微粒子除去膜装置は、通常運転状態では、全量濾過方式で通水される。全量濾過とは、採水時に水回収率 100% の条件で運転することを表わしており、濃縮ラインへの通水を行わないことを意味する。装置立ち上げ試運転期間やメンテナンス時はこの限りではない。試運転期間やメンテナンス後の立ち上げ初期はエア抜きを行う必要があるため、エア抜き用のベントを膜モジュールのハウジングに設けておくことが好ましい。採水中に不意に気泡が混入してきた場合、気泡を除去する必要があるため、ごく微量の排水を行うケースも想定される。ごく微量とは、水回収率が $99.9\% \sim 100\%$ になるよう調整した排水のことを意味する。従って、水回収率が 99.9% であり、 0.1% 程度の排水を行う場合も、本発明に含まれる。

[0061] <カチオン性濾過膜>

全量濾過方式で透過水を得る微粒子除去膜として、カチオン性官能基を有するものを使用してもよい。中でも弱カチオン性官能基を有するものはアミン溶出を抑制することが出来、有効である。

カチオン性濾過膜の材質については特に制限はなく、ポリケトン膜、セルロース混合エステル膜、ポリエチレン膜、ポリスルホン膜、ポリエーテルスルホン膜、ポリビニリデンフロライド膜、ポリテトラフルオロエチレン膜等を用いることができる。表面開口比が大きく、低圧でも高フラックスが期待

できる上に、後述のように、弱カチオン性官能基を化学修飾により容易にMF膜もしくはUF膜に導入することができることから、ポリケトン膜が好ましい。

ポリケトン膜は、一酸化炭素と1種類以上のオレフィンとの共重合体であるポリケトンを含む10～100質量%含むポリケトン多孔膜であって、公知の方法（例えば特開2013-76024号公報、国際公開2013-035747号公報）によって作製することができる。

[0062] 荷電性官能基を有するMF膜もしくはUF膜は、電氣的な吸着能で水中の微粒子を捕捉除去する。MF膜もしくはUF膜の孔径は、除去対象微粒子よりも大きくてもよい。孔径が過度に大きいと、微粒子除去効率が悪く、逆に過度に小さくても膜濾過時の圧力が高くなる。従って、MF膜の孔径は好ましくは0.05～0.2 μm 程度であり、UF膜の孔径は好ましくは0.005～0.05 μm 程度である。

[0063] 荷電性官能基は、MF膜もしくはUF膜を構成するポリケトン膜等に直接化学修飾により導入されたものであってもよい。荷電性官能基は、荷電性官能基を有する化合物やイオン交換樹脂などがMF膜もしくはUF膜に担持されることによりMF膜もしくはUF膜に付与されたものであってもよい。

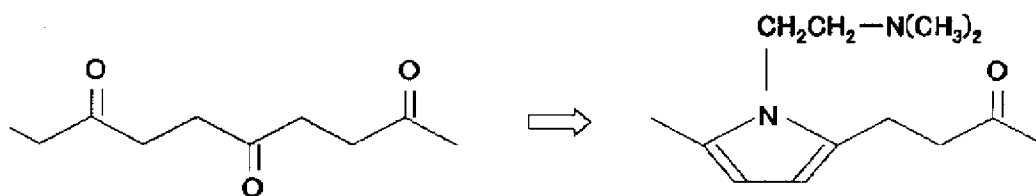
[0064] 荷電性官能基を有するMF膜もしくはUF膜としての多孔性膜の製造方法としては、例えば以下の方法が挙げられるが、何ら以下の方法に限定されるものではない。以下の方法は、2種以上を組み合わせてもよい。

[0065] (1) 化学修飾により直接多孔性膜に荷電性官能基を導入する。

例えば、ポリケトン膜に弱カチオン性アミノ基を付与する化学修飾方法として、1級アミンとの化学反応などが挙げられる。エチレンジアミン、1,3-プロパンジアミン、1,4-ブタンジアミン、1,2-シクロヘキサジアミン、N-メチルエチレンジアミン、N-メチルプロパンジアミン、N,N-ジメチルエチレンジアミン、N,N-ジメチルプロパンジアミン、N-アセチルエチレンジアミン、イソホロンジアミン、N,N-ジメチルアミノ-1,3-プロパンジアミンなどのように、1級アミンを含むジアミン、

トリアミン、テトラアミン、ポリエチレンジアミンなどの多官能化アミンであれば、多くの活性点を付与することができるので好ましい。特に、N, N-ジメチルエチレンジアミン、N, N-ジメチルプロパンジアミン、N, N-ジメチルアミノ-1, 3-プロパンジアミンやポリエチレンジアミンを用いた場合には3級アミンが導入されるのでより好ましい。

[0066] [化1]



(2) 2枚の多孔性膜を用い、これらの膜の間にイオン交換樹脂（例えば弱カチオン性官能基を有する樹脂）を、必要に応じて破碎して挟みこむ。

(3) 多孔性膜内に、イオン交換樹脂の微粒子を充填する。例えば、多孔性膜の製膜溶液にイオン交換樹脂を添加して、イオン交換樹脂粒子を含む膜を製膜する。

(4) 多孔性膜を荷電性化合物や高分子電解質溶液に浸漬するか、或いは、荷電性化合物や高分子電解質溶液を多孔性膜に通液することにより、荷電性化合物や高分子電解質を付着又はコーティングさせる。3級アミン等の弱カチオン性官能基含有化合物、高分子電解質としては、N, N-ジメチルエチレンジアミン、N, N-ジメチルプロパンジアミン、N, N-ジメチルアミノ-1, 3-プロパンジアミン、ポリエチレンジアミン、アミノ基含有ポリ(メタ)アクリル酸エステル、アミノ基含有ポリ(メタ)アクリルアミドなどが挙げられる。

(5) ポリエチレン製多孔性膜等の多孔性膜に、グラフト重合法で荷電性官能基を導入する。

(6) 荷電性の官能基を有するポリマーや高分子電解質を含むポリマー溶液を調製し、相分離法や電解紡糸法で製膜することにより、荷電性官能基を

有する多孔性膜を得る。

[0067] 荷電性官能基を有するMF膜もしくはUF膜の官能基量としては、特に制限はないが、微粒子除去性能の向上比率が10～10000となるような量であることが好ましい。

[0068] 弱カチオン性官能基を有するMF膜もしくはUF膜は、弱カチオン性官能基による吸着作用で、粒子径20nm以下特に10nm以下の微粒子を高度に除去することができる。弱カチオン性官能基を有するMF膜もしくはUF膜は、弱カチオン性官能基の脱落によるTOCの溶出の問題は殆どない。従って、弱カチオン性官能基を有するMF膜もしくはUF膜は、超純水製造・供給システムにおける微粒子除去装置として好適である。MF膜又はUF膜は、カチオン性官能基を有することでフィルター自身からの発塵を抑制することが出来る。モノマーのカチオン性官能基を修飾したフィルター、とりわけポリマーのカチオン性官能基を修飾したフィルターが好ましい。

実施例

[0069] 以下に実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明する。

[0070] [実施例1]

図1に示すシステムにおいて、微粒子除去膜装置の給水として、混床式イオン交換装置に通液することで、微粒子数を低減し、Particle Measuring Systems社のオンラインパーティクルモニターUltra-D120で60min移動平均法で計測した際に、粒子径20nm以上の微粒子数が1,000個±20%/mLのものをを用いた。この給水を16.6L/minにて通水し、処理した。水回収率は100%とし、全量濾過方式で膜透過水を得た。

微粒子除去膜装置17は、濾過膜として、外圧型中空糸膜、材質：ポリスルホン材質、平均孔径20nm、膜表面の細孔数：平均 6.0×10^{14} ($6.0E14$) 個/m²、膜厚0.15mmの限外濾過膜(UF膜)を用いた。膜モジュールは1本用いた。膜モジュールの膜面積は30m²である。

[0071] 平均孔径、開口率、および細孔数は、走査型電子顕微鏡を用い、倍率50

Kの条件下で中空糸を長手方向に5分割し、さらに分割した各部分を100視野ずつ観察して平均値として算出した。この測定結果を表1に示す。

[0072] 微粒子除去膜装置17入口、微粒子除去膜装置17出口の微粒子数を計測した。オンラインパーティクルモニターとしてParticle Measuring Systems社のUltra-D120を用い、粒子径20nm以上の微粒子数を計測した。10nm以上の微粒子数は、計測誤差±30%の遠心濾過-SEM法による微粒子測定器を用いて測定して求めた。結果を表2に示す。

[0073] [実施例2]

実施例1において、微粒子除去膜として、中空糸の膜表面の細孔数が平均 1.3×10^3 個/m²の濾過膜を用いた。それ以外の条件は実施例1と同じとした。結果を表2に示す。

[0074] [実施例3]

実施例1において、微粒子除去膜として、中空糸の膜表面の細孔数が平均 6.4×10^3 個/m²の濾過膜を用いた。それ以外の条件は実施例1と同じとした。結果を表2に示す。

[0075] [実施例4]

図2に示すシステムを用い、実施例1と同様の条件で原水を処理した。微粒子除去膜装置17入口、微粒子除去膜装置17出口の微粒子数を計測した。結果を表2に示す。

[0076] なお、UV酸化装置13の後段の触媒式酸化性物分解装置14としては、栗田工業株式会社製白金担持触媒材であるナノセイバーを用いた。

[0077] [比較例1]

実施例1において、微粒子除去膜として、中空糸の膜表面の細孔数が平均 1×10^2 個/m²のUF膜を用いた。それ以外の条件は実施例1と同じとした。結果を表2に示す。

[0078] [比較例2]

実施例1において、微粒子除去膜装置17に濃縮ラインを設置し、水回収率を90%で運転して、微粒子除去膜装置17入口、微粒子除去膜装置17

出口の微粒子数を計測した。それ以外の条件は実施例 1 と同じとした。結果を表 2 に示す。

[0079] [比較例 3]

図 3 に示すシステムにおいて、微粒子除去膜装置 1 7 入口、微粒子除去膜装置 1 7 出口の微粒子数を計測した。その他の条件は実施例 1 と同じとした。結果を表 2 に示す。

[0080] [表1]

[実施例1で用いたUF膜]

孔径別 孔数	孔径[μm]	100視野での 平均細孔数
	~0.2	138
	0.2~0.4	34
	0.4~0.6	2
合計孔数		174個/視野
倍率200Kのとき		$0.29\mu\text{m}^2/\text{視野}$
中空糸1本当たりの膜面積		$0.003\text{m}^2/\text{本}$
膜 1m^2 当たりの孔数		$6\text{E}+14\text{個}/\text{m}^2$

[0081] [表2]

	微粒子計測結果			
	濾過膜入口 [個/mL(>20nm)]	濾過膜出口		水回収率 [%]
		[個/mL(>20nm)]	[個/mL(>10nm)]	
実施例1	270	0.48	3	100
実施例2	261	0.60	2	100
実施例3	240	0.73	3	100
実施例4	179	0.20	≤ 1	100
比較例1	258	0.70	4	100
比較例2	271	0.55	2	90
比較例3	2,200	4.4	36	100

[0082] [考察]

オンラインパーティクルモニター、遠心濾過－SEM法での微粒子数計測

結果および膜間差圧の計測結果は表2の通りである。

比較例1は、実施例1～3と濾過出口の微粒子数が略同等であり、微粒子数は問題ないが、後述する膜間差圧の上昇がみられるため、不適であり、膜表面の細孔数は $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^5$ 個/ m^2 が適していることが分かる。

実施例1～3と比較例2の結果において、微粒子除去膜出口の微粒子数が等しいことから、全量濾過を行ったことによる水質の悪化を懸念する必要はないことが分かる。

実施例1～3と比較例3の結果より、濾過膜の入口濃度（微粒子数）が濾過膜出口の水質に影響する。濾過膜入口微粒子数は、 20 nm オンラインパーティクルカウンターを用いて計測し、 60 min 、平均値とした際に $1,000$ 個/ mL 以下（粒子径 20 nm 以上）であることが好ましいことが分かる。

実施例1～3と実施例4の結果より、UV酸化装置の後段に触媒式酸化性物分解装置を配置することで、UV酸化装置から生成される過酸化水素が触媒式酸化性物分解装置で効果的に分解され、後段の混床式イオン交換装置においてイオン交換樹脂が酸化劣化して微粒子を発塵することを抑制し、濾過膜の負荷を軽減させ、濾過膜処理水中の微粒子数を低減させていることが分かる。

[0083] [試験1（シリカナノ粒子含有水の濾過試験）]

上記実施例1～4、及び比較例1～3で用いた微粒子除去膜装置でシリカナノ粒子含有水を濾過し、差圧上昇を計測する実験を行った。

[0084] 実施例1～4および比較例1～3において、微粒子除去膜装置直近に薬液を注入するための供給口を設置し、シリンジポンプを用いて粒子径 20 nm のシリカナノ粒子（シグマアルドリッチ社製「 Ludox TMA 」）を 0.02 mg/L 注入し、微粒子数で5年分以上に相当する濃度負荷を与えた。その際の膜間差圧を計測した。膜間差圧は長野計器（株）のデジタル圧力計GC64を用いて計測した。

[0085] 膜間差圧の測定結果から3年経過後の膜間差圧を予測する演算を行い、結

果を表3に示した。表3より比較例1、比較例3の条件では膜間差圧が上昇してしまうことがわかる。なお、この予測演算は次の通り行った。

[0086] [膜面差圧予測演算]

膜表面の平均細孔孔径が20nm、膜厚が150μm、膜面積30m²/モジュールの限外濾過膜に対し、粒子径20nmの微粒子が1,000個/mL含まれる限外濾過膜給水を10m³/hで3年間透過させた場合、微粒子が膜表面の細孔に均一に付着して閉塞していくと仮定し、膜表面の細孔占有率の変化を算出した。この時、ハーゲンポアズイユ式を用いて、各細孔を透過する流速、細孔径、粘度から微粒子による膜間差圧の変化を予測する。

膜表面の細孔占有率計算式（式1）

$$R = (QTC_p / N) \times 100 \quad \dots \text{（式1）}$$

R：膜表面の細孔占有率 [%]

Q：透過流量 [m³/h]

T：透過時間 [h]

C_p：微粒子濃度 [個/m³]

N：モジュール全体の細孔面積 [m²]

ハーゲンポアズイユの近似式（式2）

$$\Delta P = 32 \mu L u / D^2 \quad \dots \text{（式2）}$$

ΔP：膜間差圧 [Pa]

μ：粘度 [Pa・s]

L：膜厚 [m]

u：細孔透過流速 [m/sec]

D：細孔径 [m]

[0087]

[表3]

	3年経過後の 膜間差圧 ΔP 予測値 [MPa]
実施例1	<0.1
実施例2	<0.1
実施例3	<0.1
実施例4	<0.1
比較例1	0.12
比較例2	<0.1
比較例3	0.12

[0088] [試験II（金コロイド含有水の濾過試験）]

下記膜A、B又はCを備えた微粒子除去膜装置（膜以外の構造は実施例1の微粒子除去膜装置と同じ）で金コロイド含有水を濾過した。

[0089] 膜A：孔径0.1 μm のポリケトン膜

膜B：公知の方法（特開2013-76024号公報、国際公開2013-035747号公報）で得られたポリケトン膜を少量の酸を含むN，N-ジメチルアミノ-1，3-プロピルアミン水溶液に浸漬させて加熱した後、水、メタノールで洗浄し、さらに乾燥させることにより、ジメチルアミノ基を導入した孔径0.1 μm のポリケトン膜

膜C：実施例1で用いた限外濾過膜

[0090] 微粒子除去膜装置に、粒子径50 nmの金コロイド（BB International社製「EMGC50（平均粒子径50 nm、CV値<8%）」）を0.5 L/minにて通水し、得られた透過液の金コロイド濃度を測定し、除去率を求めた。結果を表4に示す。

[0091] [試験III（微細金コロイド含有水の濾過試験）]

試験IIにおいて、粒子径10 nmの金コロイド（BB International社製「EMGC10（平均粒子径10 nm、CV値<10%）」）を通水したこと以外は同様にして試験を行った。得られた透過液の金コロイ

ド濃度を測定し、除去率を求めた。結果を表4に示す。金コロイド濃度は、ICP-MSにより測定した。

[0092] [試験Ⅳ（膜A～Cからの発塵量の測定）]

新品の膜A、B又はCを備えた微粒子除去膜装置（構造は実施例1と同一）の透過水取出配管に分岐配管を接続し、この分岐配管にParticle Measuring Systems社製のオンラインパーティクルモニターUltra-D120を設置した。微粒子除去膜装置に、Fluxが $10\text{ m}^3/\text{m}^2/\text{day}$ となるように超純水を通水し、膜自体からの粒径 20 nm 以上の微粒子の発塵量を測定し、60分平均値として算出した。結果を表4に示す。

[0093] [表4]

膜	試験Ⅱ(50nm金コロイド)		試験Ⅲ(10nm金コロイド)		試験Ⅳ 発塵量(粒子径20nm以上)
	透過液濃度 [ppt]	除去率 [%]	透過液濃度 [ppt]	除去率 [%]	微粒子数 [個/mL(60min.平均)]
A:ポリケトン膜	420	97.9	12,000	40	2
B:ジメチルアミノ基修飾ポリケトン膜	1	99.995	2	99.99	<0.01
C:限外濾過膜	0.2	99.999	0.4	99.995	0.1

[0094] [考察]

表4の通り、膜B（ジメチルアミノ基修飾ポリケトン膜）は、粒子径が 10 nm の金コロイドであっても99.99%の除去率を示しており、弱アニオン性官能基を有する膜が微粒子の除去に有効であることが分かる。試験膜自体からの発塵量を比較すると、ジメチルアミノ修飾ポリケトン膜が最も発塵が少ないことがわかる。この結果から、ポリケトン膜にジメチルアミノ基等の弱アニオン性官能基を付与することによって、微粒子の除去性能が向上し、更には、膜自体からの発塵も抑制することで未修飾の限外濾過膜と同等以上の水質を得ることが出来る。カチオン性官能基修飾による効果は当然限外濾過膜に対して処置した場合も期待できる。

[0095] 本発明を特定の態様を用いて詳細に説明したが、本発明の意図と範囲を離れることなく様々な変更が可能であることは当業者に明らかである。

本出願は、２０１６年３月２５日付で出願された日本特許出願２０１６－０６２１７７に基づいており、その全体が引用により援用される。

請求の範囲

[請求項1] 予備処理装置と、該予備処理装置の処理水を処理する全量濾過装置とを備えた超純水製造システムにおいて、

該予備処理装置は、その処理水中の微粒子数がメイン配管に設けられたサンプリングコックより、粒子径 20 nm の微粒子を検出感度 5% で測定可能な、且つ、測定誤差 $\pm 20\%$ で計測可能な、Particle Measuring Systems社製のオンラインパーティクルモニター *Ultra-D 120* へ送液して、 60 min 移動平均法で計測数が $800 \sim 1200$ 個/ mL (粒子径 20 nm 以上) となるように処理するものであり、

前記全量濾過装置は、濾過膜として、膜表面における孔径 $0.05 \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ の範囲にある細孔の開口率が $50 \sim 90\%$ であり、膜厚が $0.1 \sim 1\text{ mm}$ である精密濾過膜、又は、膜表面における孔径 $0.005 \sim 0.05\text{ }\mu\text{m}$ の範囲にある細孔数が $1\text{ E }13 \sim 1\text{ E }15$ 個/ m^2 であり、膜厚が $0.1 \sim 1\text{ mm}$ であり、透過流束が $10\text{ m}^3/\text{m}^2/\text{d}$ のとき、膜間差圧が $0.02 \sim 0.10\text{ MPa}$ である限外濾過膜を具備することを特徴とする超純水製造システム。

[請求項2] 前記全量濾過装置は、膜面積が $10 \sim 50\text{ m}^2$ であり、膜モジュール1本当たりの通水流量が $10 \sim 50\text{ m}^3/\text{h}$ であることを特徴とする請求項1に記載の超純水製造システム。

[請求項3] 前記全量濾過装置が、外圧型中空糸膜モジュールであることを特徴とする請求項1又は2に記載の超純水製造システム。

[請求項4] 前記濾過膜がカチオン性官能基を有することを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の超純水製造システム。

[請求項5] 弱カチオン性官能基の占める割合が、膜全体の 50% 以上であることを特徴とする請求項4に記載の超純水製造システム。

[請求項6] カチオン性官能基担持量が、膜 1 g 当たり $0.01 \sim 1$ ミリ当量/ g であることを特徴とする請求項4又は5に記載の超純水製造システム。

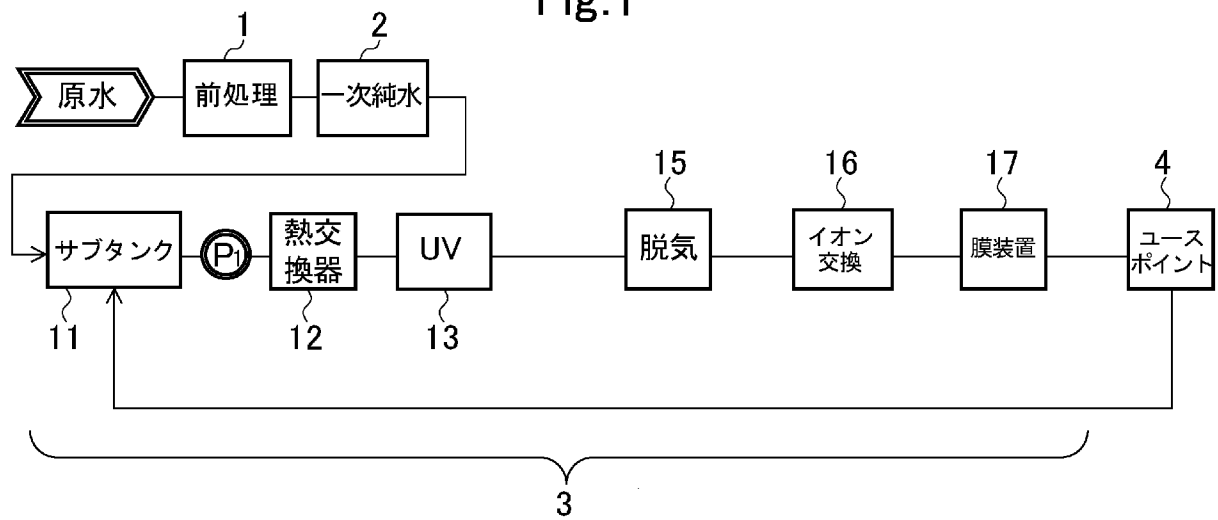
ム。

[請求項7] 前記予備処理装置が、上流側から順に送水ポンプと混床式イオン交換装置を備え、前記全量濾過装置は該混床式イオン交換装置の処理水を処理するものであることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の超純水製造システム。

[請求項8] 前記予備処理装置が、送水ポンプの上流側に、上流側から順にUV酸化装置と触媒式酸化性物質分解装置をさらに備えることを特徴とする請求項7に記載の超純水製造装置システム。

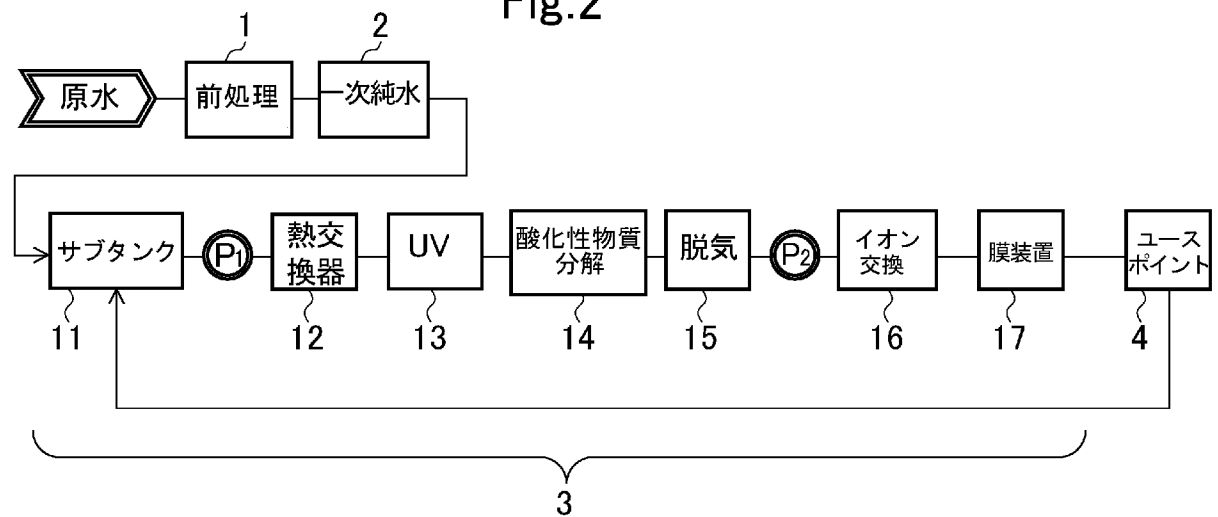
[図1]

Fig.1



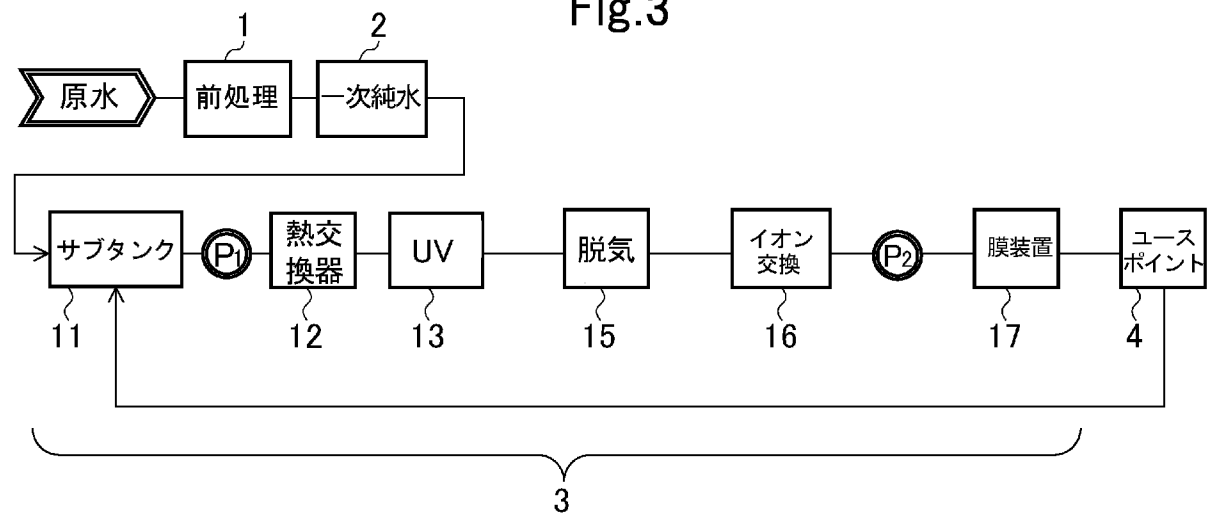
[図2]

Fig.2



[図3]

Fig.3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/011989

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C02F1/44(2006.01)i, B01D61/16(2006.01)i, B01D63/02(2006.01)i, B01D69/02(2006.01)i, C02F1/32(2006.01)i, C02F1/42(2006.01)i, C02F1/58(2006.01)i, C02F9/02(2006.01)i, C02F9/04(2006.01)i, C02F9/12(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)

C02F1/44, B01D61/16, B01D63/02, B01D69/02, C02F1/32, C02F1/42, C02F1/58, C02F9/02, C02F9/04, C02F9/12

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 1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2017 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2017

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2015-231609 A (Kurita Water Industries Ltd.), 24 December 2015 (24.12.2015), (Family: none)	1-8
A	JP 2013-31835 A (Organo Corp.), 14 February 2013 (14.02.2013), (Family: none)	1-8
A	JP 59-127611 A (Nitto Electric Industrial Co., Ltd.), 23 July 1984 (23.07.1984), (Family: none)	1-8
A	JP 3-293087 A (Organo Corp.), 24 December 1991 (24.12.1991), (Family: none)	1-8

☒ 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
12 June 2017 (12.06.17)

Date of mailing of the international search report
27 June 2017 (27.06.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/011989

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 8-267063 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 15 October 1996 (15.10.1996), (Family: none)	1-8
A	JP 1-210003 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 23 August 1989 (23.08.1989), (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C02F1/44(2006.01)i, B01D61/16(2006.01)i, B01D63/02(2006.01)i, B01D69/02(2006.01)i, C02F1/32(2006.01)i, C02F1/42(2006.01)i, C02F1/58(2006.01)i, C02F9/02(2006.01)i, C02F9/04(2006.01)i, C02F9/12(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. C02F1/44, B01D61/16, B01D63/02, B01D69/02, C02F1/32, C02F1/42, C02F1/58, C02F9/02, C02F9/04, C02F9/12

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

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
A	JP 2015-231609 A (栗田工業株式会社) 2015. 12. 24, (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2013-31835 A (オルガノ株式会社) 2013. 02. 14, (ファミリーなし)	1-8
A	JP 59-127611 A (日東電気工業株式会社) 1984. 07. 23, (ファミリーなし)	1-8

☑ 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

1 2 . 0 6 . 2 0 1 7

国際調査報告の発送日

2 7 . 0 6 . 2 0 1 7

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)

池田 周士郎

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

4 D

3 9 0 9

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
A	JP 3-293087 A (オルガノ株式会社) 1991. 12. 24, (ファミリーなし)	1-8
A	JP 8-267063 A (旭化成工業株式会社) 1996. 10. 15, (ファミリーなし)	1-8
A	JP 1-210003 A (ダイセル化学工業株式会社) 1989. 08. 23, (ファミリーなし)	1-8