

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号  
特許第5140218号  
(P5140218)

(45) 発行日 平成25年2月6日 (2013.2.6)

(24) 登録日 平成24年11月22日 (2012.11.22)

|                               |                |
|-------------------------------|----------------|
| (51) Int. Cl.                 | F I            |
| <b>C O 2 F</b> 1/46 (2006.01) | C O 2 F 1/46 A |
| <b>A 6 1 L</b> 2/02 (2006.01) | C O 2 F 1/46 Z |
| <b>C O 2 F</b> 1/78 (2006.01) | A 6 1 L 2/02 Z |
|                               | C O 2 F 1/78   |

請求項の数 12 (全 16 頁)

|           |                              |           |                     |
|-----------|------------------------------|-----------|---------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2001-279624 (P2001-279624) | (73) 特許権者 | 593133110           |
| (22) 出願日  | 平成13年9月14日 (2001.9.14)       |           | 有限会社コヒーレントテクノロジー    |
| (65) 公開番号 | 特開2003-80258 (P2003-80258A)  |           | 東京都荒川区西尾久4丁目12番11-1 |
| (43) 公開日  | 平成15年3月18日 (2003.3.18)       |           | 28                  |
| 審査請求日     | 平成20年8月13日 (2008.8.13)       | (74) 代理人  | 100067541           |
|           |                              |           | 弁理士 岸田 正行           |
|           |                              | (74) 代理人  | 100103506           |
|           |                              |           | 弁理士 高野 弘晋           |
|           |                              | (73) 特許権者 | 503418759           |
|           |                              |           | 矢作 直樹               |
|           |                              |           | 東京都文京区本郷7丁目3番1号 東京大 |
|           |                              |           | 学内                  |
|           |                              | (74) 代理人  | 100067541           |
|           |                              |           | 弁理士 岸田 正行           |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 表面洗浄・表面処理に適した帯電アノード水の製造用電解槽及びその製造法、並びに使用方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

カソード室、中間室及びアノード室をこの順番で並設した電解槽であって、カソード室と中間室は多孔性カソード電極で区画され、中間室とアノード室は多孔性アノード電極で区画され、多孔性カソード電極の中間室に接する面にフッ素系カチオン交換膜を密着させ、中間室にはカチオン交換樹脂を充填し、該カチオン交換樹脂をフッ素系カチオン交換膜に接触させ、純水又は超純水をカソード室に流し、純水又は超純水からなる原料水を中間室に流入させアノード室を通過させて、このアノード室を通過した通過水を帯電アノード水として回収することを特徴とする表面洗浄・表面処理に適した帯電アノード水の製造用電解槽。

【請求項 2】

請求項 1 において、前記中間室には処理用原料水の入口があるが出口がなく、アノード室には処理済水の出口があるが原料水入口がないことを特徴とする表面洗浄・表面処理に適した帯電アノード水の製造用電解槽。

【請求項 3】

カソード室、中間室及びアノード室をこの順番で並設した電解槽であって、カソード室と中間室は多孔性カソード電極で区画され、中間室とアノード室は多孔性アノード電極で区画され、多孔性カソード電極の中間室に接する面にフッ素系カチオン交換膜を密着させ、この中間室をフッ素系カチオン交換膜で分割し、分割した中間室のそれぞれに、カチオン交換樹脂を充填し、純水又は超純水をカソード室に流し、多孔性アノード電極表面に純

水または超純水からなる原料水を流通させ、電解水をこの中間室から帯電アノード水として回収することを特徴とする表面洗浄・表面処理に適した帯電アノード水の製造用電解槽。

【請求項 4】

請求項 1 ないし 3 のいずれかにおいて、多孔性アノード電極の孔面積が、電極全体の面積に対して 10% 以上としたことを特徴とする表面洗浄・表面処理に適した帯電アノード水の製造用電解槽。

【請求項 5】

請求項 1 ないし 3 のいずれかにおいて、アノード電極全体に対する、電解が不可能な無効面積が電極全体の面積に対して 10% 以上としたことを特徴とする表面洗浄・表面処理に適した帯電アノード水の製造用電解槽。

10

【請求項 6】

請求項 1 ないし 5 のいずれかにおいて、カチオン交換樹脂に対する通電方向のアノード電極の位置を制御する機構を設けたことを特徴とする表面洗浄・表面処理に適した帯電アノード水の製造用電解槽。

【請求項 7】

請求項 1 ないし 6 のいずれかにおいて、カチオン交換樹脂がフッ素系カチオン交換樹脂であることを特徴とする表面洗浄・表面処理に適した帯電アノード水の製造用電解槽。

【請求項 8】

請求項 1 ないし 7 のいずれかの電解槽で製造した帯電アノード水を物品の表面洗浄・表面処理に用いることを特徴とする帯電アノード水の使用方法。

20

【請求項 9】

請求項 8 の方法で用いる対象物品が半導体、ガラス、樹脂製品であることを特徴とする使用方法。

【請求項 10】

請求項 8 の方法で用いる対象物品が医療用器具であることを特徴とする使用方法。

【請求項 11】

請求項 1 ないし 4、6 または 7 のいずれかの電解槽で製造して得られる帯電アノード水を冷却して、該帯電アノード水中のオゾン濃度を高めることを特徴とする帯電アノード水の製造用電解槽の使用方法。

30

【請求項 12】

請求項 1 ないし 3、5 または 7 のいずれかにおいてアノード電極を直接冷却することにより、帯電アノード水中のオゾン濃度を高めることを特徴とする帯電アノード水の製造用電解槽の使用方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する産業上の技術分野】

本発明は、半導体、ガラスまたは樹脂の表面洗浄・表面処理の方法及びそのための用水である帯電水を製造する装置に関し、特には、環境対策の面から化学薬品等を利用せずに表面洗浄・表面処理するプロセスに適した帯電水の生成ができる電解槽を提供する技術に関する。また、これらの電解槽を用いて生成した帯電水は、抗微生物効果も併せ持っており、高純度の清浄度が要求される医療用器具の洗浄・除菌にも好適に用いられる。

40

【0002】

【従来の技術】

一般に、逆浸透膜処理水（RO 処理水）、純水、超純水などのように、電導度が小さい水を電解するときは、図 1 に示すようなフッ素系イオン交換膜 5 を利用した電解槽を用いる隔膜電解法が知られている。そしてこの電解槽は、他の電解槽の構造のものと異なっていて、隔膜 5 としてフッ素系カチオン交換膜を用いると共に、この隔膜 5 にアノード室 1 側のアノード電極 4 と、カソード室 6 側のカソード電極 9 を密着させる構造が採用される。

なお、図 1 中の符号 2 はアノード室入口、3 は同アノード室出口を示し、また符号 7 はカ

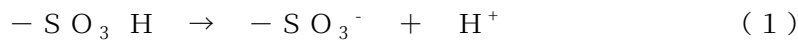
50

ソード室入口、8はカソード室出口をそれぞれ示している。

【0003】

このフッ素系カチオン交換膜を隔膜5として用いることにより、図1の装置では、原料水として純水等を用いても隔膜のイオン交換基が下記式(1)のように解離し、このように解離した水素イオンが存在する結果。カチオン交換膜5の電導度が向上して超純水のようにイオン性不純物が殆どない液中でも数ボルトの低電圧で電解が可能となる。

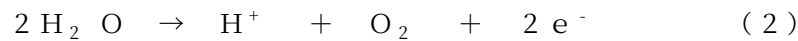
【0004】



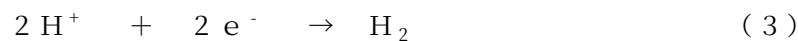
すなわち、この電解槽を用いて純水を電解すると、下記式(2)、(3)の反応が起こる。

【0005】

アノード電極



カソード電極



これらの反応式に基づき、アノード液中の酸素濃度が高まり、カソード液中の水素濃度が高まるが、電解水の液性に変化は見られない。

【0006】

しかしながら、図1に示した電解槽で得られる帯電水では、必ずしも半導体、ガラスまたは樹脂等の物品表面の洗浄、あるいは表面処理に適した洗浄水を得ることはできない。

【0007】

例えば、pHが5～6でORP（白金電極表面の酸化還元電位）が200～300mVの電解アノード水あるいは電解カソード水が求められ、これは電解前の超純水のpHは略7でORPは200mV以下であるのに比べ優れているが、この超純水等を図1の電解槽で得られる帯電水のpH及びORPの値は上記条件を満足していない。

【0008】

このような問題を解決するべく、イオン性不純物が殆どない純水、超純水等を原料水として生成した電解水のために、アノード室11とカソード室16の間に中間室111を設けた図2に示す3室型電解槽も既に提案されている。

【0009】

この3室型電解槽の構造は、3室の各々の室11、16、111は、隔膜（イオン交換膜）151、152で仕切られ、中間室111には固体電解質であるイオン交換樹脂が充填されている。112は中間室入口、113は中間室出口である。なお、カソード電極19とアノード電極14は夫々隔膜151、152に密着して設けられる。なお図2中、12はアノード室入口、13はアノード室出口、15はカソード室入口、17はカソード室出口である。

【0010】

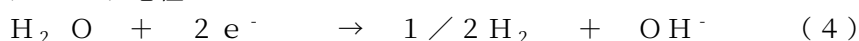
この3室型電解槽を用いると、カソード室16で生成された水素ガス等の還元性物質がアノード室11に拡散することが抑制され、このことによりアノード室11に強力な酸化性電解水を得ることが可能となる。

【0011】

また、この図2の電解槽では、アノード電極14で生成された水素イオンのカソード電極19側への移動量が不足し、カソード電極19において上記式(3)に加えて下記式(4)の電解反応が反応が起こる。

【0012】

カソード電極



この結果として、カソード電極19のpHがアルカリ側に移行する傾向となる。

【0013】

以上の現象は、見方を変えると上記式(1)で示したアノード室11で生成された水素イ

10

20

30

40

50

オンの一部がアノード室 11 に残留することを意味する。

【0014】

このように、上記図 2 で示した 3 室型電解槽によれば、アノード室 11 の電解液は水素イオンで帯電し、またカソード室 16 の電解液は水酸化イオンで帯電することになる。

【0015】

なお、以上のことを実験的に確認するための帯電量等を測定するモニターとしては電気化学的測定法が適しており、例えばガラス電極を使用した pH センサまたは銀塩化電極を参照電極として白金電極表面の酸化還元電位を測定する ORP センサで測定した値の変化を見ることができ、これらのセンサは電極界面の電位変化を指標としているため電解水の帯電性を確認するのに都合がよい。測定時の電解水の温度は、一般的には 18℃～24℃で行われる（本発明の実施例にも同じ）。

10

【0016】

【発明が解決しようとする課題】

以上のように帯電した電解水は、半導体、液晶ガラス、ハードディスク用ガラス等の分野では、洗浄・表面処理効果を、また医療デバイスの分野では洗浄・除菌効果をもたらす。

【0017】

ところで上記物品の表面汚染は、物質の静電的な吸引力による吸着の汚染とイオン性の汚染がある。図 3（（A）は処理前、（B）は処理後）を用いてこれについて説明すると、物品表面がプラスに帯電し、被吸着物質（汚染物質）がマイナスに帯電している場合、この汚染物質を電解アノード水に入れると、吸着物質の表面のマイナス電荷と電解アノード水中の水素イオンが結合し、電荷を消失させることにより静電的結合が低減されて、洗浄が容易となる。逆に物品表面がマイナスに帯電していて、被吸着物質がプラスに帯電している場合には、物品表面のマイナスの電荷が消失して結合力が低減する。一方、イオン性不純物の場合、電解アノード水中に水素イオンが過剰であるので、この過剰を解消するために表面の陰イオン性の不純物をより効果的に電解水中に溶解させて、物品表面から除去することができる。

20

【0018】

反応式（2）から分かるように純水をアノード電解すると、水素イオンが生成され、塩酸とか硫酸の化学物質である酸を添加した場合と異なり、対イオンである陰イオンが存在しない。このことは電解アノード水が帯電していることを示す。また、水素イオン自体は電子受容体であり、換言すると酸化体の一種といえる。このことは酸化還元電位が貴の電位にあることを意味し、ORP センサの指示値がプラス方向になることを示す。

30

【0019】

理論的には上述の通りであるが、しかし上記の帯電した電解水を洗浄・表面処理または洗浄除菌・殺菌に応用する実際の装置を上記した図 2 の装置で構成する場合には、洗浄能力、表面処理能力の性能が必ずしも十分でないという問題がある。

【0020】

すなわち、効率的に帯電水を生成するためには、見かけ上の電流密度（電流（A）／電極全体の見かけ上の面積（ $\text{cm}^2$ ））電極表面の流速と実際の電流密度（実効電流密度＝電流（A）／電極全体の実際の面積（ $\text{cm}^2$ ））が重要な因子であり、流速と電流密度は大きいほど電極表面に生成された水素イオンその他の電解生成物を電解水に移行させることが可能となり、より強い帯電水が生成される。

40

【0021】

この帯電水生成効率を向上させるという目的のために研究をした本発明者は、以下に説明するように電極の背面だけでなく電極の前面にも通水させることで全体としての通水抵抗を小さくすることが重要であることを見出した。

【0022】

かかる知見から、半導体、ガラスまたは樹脂等の物品の表面洗浄能力、表面処理能力の性能を向上させる方法、及びこのような優れた能力を有する帯電水を効率よく生成すること

50

ができる本発明の装置（電解槽）等を開発するにいたったものである。

#### 【0023】

##### 【課題を解決する手段】

上記の目的を達成する本発明の特徴的構成は以下の通りである。

（１）：カソード室及びアノード室を並設した電解槽であって、これらの室を区画するように設けたフッ素系カチオン交換膜のカソード室に臨む面にカソード電極を密着させ、反対側面には、カチオン交換樹脂を充填した中間室を設けて該カチオン交換樹脂をフッ素系カチオン交換膜に接触させ、原料水を中間室に流入させアノード室を通過させてこのアノード室を通過した通過水を帯電アノード水として回収することを特徴とする表面洗浄・表面処理に適した帯電アノード水の製造用電解槽。

10

#### 【0024】

本発明において用いるカチオン交換樹脂は、形状的には粒状、繊維状のいずれであってもよく、特に限定されないが、粒状のものが好ましく用いられる。

#### 【0025】

ここでいう表面洗浄というのは、物品の表面付着物を除去する操作をいう。また、表面処理というのは、例えばガラス表面の組成等を変化させることをいう。すなわち、 $\text{Si-O}$ の結合ネットワークの中に $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{H}^+$ などのイオンが結合しているガラスに含まれる $\text{Na}^+$ イオンはマイグレーションによりガラス表面に移動する現象が観察される。この表面荒れを防止するために、表面近傍に存在する $\text{Na}^+$ イオンを除去し、換言すれば表面でイオン交換する。これが表面処理であり、表面に付着した粒子やイオンを除去することとは異なる。

20

#### 【0026】

上記イオン交換膜には、通常カチオン交換膜、好ましくはフッ素系カチオン交換膜が用いられる。そしてこのイオン交換膜（カチオン交換膜）と共に用いられるアノード電極は、多孔性電極または無効面積を有する電極であることが本発明においては必須とされる。

（２）：上記発明（１）において、多孔性アノード電極を設け、上記中間室には処理用原料水の入口があるが出口がなく、アノード室には処理済水の出口があるが原料水入口がないことを特徴とする表面洗浄・表面処理に適した帯電アノード水の製造用電解槽。

（３）：カソード室、中間室及びアノード室を並設した電解槽であって、カソード室と中間室を区画するように設けたフッ素系カチオン交換膜のカソード室に臨む面にカソード電極を密着させると共に、反対側の中間室に臨む面には中間室に充填したカチオン交換樹脂を接触させ、この中間室とアノード室の間には、フッ素系カチオン交換膜を設け、さらに該フッ素系カチオン交換膜とアノード電極の間に、カチオン交換樹脂を充填し、アノード電極表面に原料水を流通させ、電解水をこの中間室から帯電アノード水として回収することを特徴とする表面洗浄・表面処理に適した帯電アノード水の製造用電解槽。

30

（４）：上記発明（３）において、中間室の途中にカチオン交換膜を配置して、カソード室側の第１中間室と、アノード室側の第２中間室とを形成したことを特徴とする表面洗浄・表面処理に適した帯電アノード水の製造用電解槽。

（５）：上記発明（１）～（４）のいずれかにおいて、多孔性アノード電極の孔面積が、電極全体の面積に対して１０％以上としたことを特徴とする表面洗浄・表面処理に適した帯電アノード水の製造用電解槽。なお、上記孔は電極の平面全体に均等に分布することが好ましい。アノード水の通過効率を考慮すると各孔の面積は $1\text{mm}^2$ 以上のものが好ましい。

40

#### 【0027】

この発明においてアノード電極の各孔面積が $1\text{mm}^2$ 以上のものを用いるのは、粒状カチオン交換樹脂を用いる場合、一般に樹脂径は $1\text{mm}$ 程度で、 $2\sim 4\text{mm}$ 径ほどのものも多く、孔から樹脂が抜けやすい。しかし、フッ素系カチオン樹脂のように膨潤化し互いに摩擦係数が高くなる樹脂を用いると大きな孔面積の多孔性電極でも使用可能となる。具体的には、デュポン社製のNR50が好ましい。またカチオン交換樹脂の対酸化性を考えれば、フッ素系のものが好ましく、具体的にはデュポン社製のナフィオンNR50を例示

50

することができる。

(6)：上記発明(1)ないし(4)のいずれかにおいて、電解が不可能な無効面積が電極全体の面積に対して10%以上としたことを特徴とする表面洗浄・表面処理に適した帯電アノード水の製造用電解槽。

(7)：上記発明(1)ないし(6)のいずれかにおいて、カチオン交換樹脂に対する通電方向のアノード電極の位置を制御する機構を有したことを特徴とする表面洗浄・表面処理に適した帯電アノード水の製造用電解槽。

(8)：上記発明(1)ないし(7)のいずれかの電解槽において、カチオン交換樹脂がフッ素系カチオン交換樹脂であることを特徴とする表面洗浄・表面処理に適した帯電アノード水の製造用電解槽。

10

(9)：上記発明(1)ないし(8)のいずれかの電解槽で製造した帯電アノード水を物品の表面洗浄・表面処理に用いることを特徴とする帯電アノード水の使用方法。

(10)：上記発明(1)ないし(9)のいずれかにおいて、原料水が純水又は超純水であることを特徴とする帯電アノード水の使用方法。ここで純水又は超純水というのは、比抵抗が0.1MΩ/以上の水をいう。

(11)：上記発明(10)の方法で用いる対象物品が半導体、ガラス、樹脂製品であることを特徴とする使用方法。

(12)：上記発明(10)の方法で用いる対象物品が医療用器具であることを特徴とする使用方法。

(13)：上記発明(1)ないし(9)のいずれかの電解槽で製造して得られる帯電アノード水を冷却して、該帯電アノード水中のオゾン濃度を高めることをとく特徴とする使用方法。

20

(14)：上記発明(1)ないし(4)、(6)、(8)ないし(12)のいずれかにおいてアノード電極を直接冷却することにより、帯電アノード水中のオゾン濃度を高めることを特徴とする使用方法。

#### 【0028】

上記各発明において、アノード電極およびカソード電極が多孔性というのは、平板状の電極が前面及び後面に通水可能に開いた孔(以下「開口」という)を有する構成であることをいい、本発明の目的を達成するためには、開口は平板の全体に対して通水抵抗をできるだけ平均化させるように設けられることがよく、一般的には平板に均等に分布するように設けられる。開口の大きさ、平板状の電極の全体に対する面積比率などは、必ずしも一律に決められるものではなく、装置に求められる電流密度、通水抵抗の性能などに応じて決められる。

30

#### 【0029】

これらの因子は、電極の孔構造とイオン交換樹脂の形状に大きく依存し、孔径が大きくなりかつイオン交換樹脂径が大きくなると、通水抵抗が小さくなると共に電極と樹脂の接触面積が小さくなるので電流密度が大きくなる。しかし孔径を大きくしすぎるとイオン交換樹脂が隔膜と電極の間に保持することが困難になるので、最適な形状が存在する。

#### 【0030】

以上のように、調整機能を有する電解槽に純水を通水することにより、生成した電解アノード水は、以下の実施例で説明するような特徴をもっている。

40

#### 【0031】

##### 【発明の実施の形態】

本発明を適用した3室型電解槽に基づいて説明する。

#### 【0032】

##### 実施形態1

図4は、従来の3室型電解槽のアノード室を図面に示すように改良した孔開きの電極板を用いたものを示した。

#### 【0033】

アノード電極53は、改良前はカチオン交換膜に密着していたのでアノード電極の平面に

50

沿って電解水が流れ、電極反応は電極とイオン交換膜との間で行われた。従って、電解生成物は、まず電極とイオン交換膜の間で生成され、その後、電極背面に拡散等の現象で流れた。

#### 【0034】

一方本発明においては、電解生成物を有効に利用するために電極表面に通水する電解水は、アノード電極53が孔開きの形状面積のものとして形成されているために、電極表面に沿って電解水が流れるのみならず、電極に設けられた孔を通して電解水が流れるという特徴がある。また、イオン交換樹脂の径との関係が重要となる。通水速度を上げるためには電極の孔の面積を大きくすることが必要であるが、各孔径の大きさをイオン交換樹脂よりあまり大きくするとイオン交換樹脂を隔膜と電極の間に保持することができない。イオン交換樹脂は球状またはファイバー状であるが、一般的には球状のものが好ましい。用いられるイオン交換樹脂の径は小さいもので約1mmで大きいもので約2～4mmである。従って電極の孔の径は、イオン交換樹脂の径に比較して大きすぎるものは不適切である。通水時の抵抗性を低下させるためには、径の大きいイオン交換樹脂が好ましい。さらにアノード電極に接触するので、フッ素系のイオン交換樹脂が好ましい。代表的には上述したようにデュポン社製のフッ素系カチオン交換樹脂NR50が適している。

10

#### 【0035】

また、フッ素系カチオン交換樹脂と電極の接触面積を制御することにより電流密度を制御することが可能となる。フッ素系カチオン交換樹脂は、純水中では膨潤するので、径が大きくなり、温度が高くなると径は更に大きくなる。この結果樹脂と電極の接触面積が環境条件により変化するので、電流密度の制御の面から接触面積を制御することが必要である。

20

#### 【0036】

なお、図4に示した電解槽は、カソード室41、中間室48及びアノード室50を並設した電解槽であって、カソード室41と中間室48を区画するように設けたフッ素系カチオン交換膜45のカソード室41に臨む面にカソード電極44を密着させると共に、反対側の中間室48に臨む面には該中間室48に充填したカチオン交換樹脂46を接触させ、この中間室48のアノード室50の間にカチオン交換膜54を設け、中間室48に原料水を流通せ、電解水をこの中間室48から帯電アノード水として回収することを特徴とする表面洗浄・表面処理に適したという特徴的な構成を有している。図4中、42はカソード室入口、43はカソード室出口、47は中間室入口、49は中間室出口、51はアノード室入口、52はアノード室出口である。

30

#### 【0037】

##### 実施形態2

図5に示した本例の特徴は、原料水を中間室48に流入させ、アノード室50から電解した帯電アノード水を回収する構成を有するものであり、その具体的な電解槽の構造は図5に示される。なお、実施形態1と同一の構成要素には同一の符号を付し、説明を省略する。

#### 【0038】

##### 実施形態3

本例は、アノード電極の位置を図6に示すように、アノード電極が通電方向に位置を変更できる機構を有する電解槽構造が採用される例を示している。すなわち、この構造では、移動可能なように電解槽の外側にアノード電極位置調整機構を保持するフレームが取り付けられる。

40

#### 【0039】

この位置調整のためのアノード電極位置調整機構は、代表的には、アノード電極支持棒にスクリーンネジを切りこのネジを利用して調整するように設けることができる。

#### 【0040】

本例の構成を具体的に説明すると、本例は図4として説明した実施形態1におけるアノード電極の通電方向の位置を調節できるようにした構造のものを示し、具体的には、アノード

50

ド電極 53 の通電方向の略中央に位置に固着したアノード極支持棒 58 を、アノード室 50 に設けた保持フレーム 57 で軸方向に移動可能に保持し、密栓する O リング 55 を介して電解槽外部の位置調整機構 56 に螺合させたものである。アノード極支持棒 58 には雄ねじを切り、位置調整機構 56 に雄ねじと螺合する雌ねじを切ることにより、位置を調整することができる。この位置調整用機構 56 の回転によりアノード電極 53 の通電方向の位置を調節してアノード電極の位置を変えることにより、電解電流を固定すると電解電圧は当然上昇し、カソード電極側から離すことにより帯電特性が向上する。

#### 【0041】

なお、実施形態 1 と同一の構成要素には同一の符号を付し、説明を省略する。

#### 【0042】

10

#### 【実施例】

##### 実施例 1

図 4 に示す電解槽を用いて、3 室型電解槽のアノード室 50、中間室 48 及びカソード室 41 の入口に超純水を供給した。超純水の水質は以下の通りである。

#### 【0043】

超純水

比抵抗：18.0 MΩ

水温：15℃

開口径：4φ

電極：電極には白金めっきのチタン電極を使用した。

20

#### 【0044】

イオン交換膜：隔膜 45 として、フッ素系のカチオン交換膜であるデュポン社製のナフィオン 117 を使用した。

#### 【0045】

イオン交換樹脂

中間室のイオン交換樹脂：中間室 48 に粒状のフッ素系陽イオン交換樹脂 NR50 を充填した。

#### 【0046】

アノード室のイオン交換樹脂：アノード電極 53 と隔膜 45 の間にも上記 NR50 を充填した。

30

#### 【0047】

通水速度：カソード室 1 及びアノード室 10 に、0.75 l/min の流速で超純水を通水した。

#### 【0048】

本例で使用した電解槽に組み込んだ孔をあけたアノード電極 53 の見かけ上の面積は 48 cm<sup>2</sup> である。

#### 【0049】

電極の見かけ上の面積（本例では平板状に平均に分布）

電極厚み：1 mm

開口面積：16.23 cm<sup>2</sup>

40

開口比率：34%

孔の面積と見かけ上の面積の比率を変えて帯電水の性能を比較した。試験での電解電流は 5 A とした。電解アノード水の pH と ORP の面積比の関係を図 7 に示す。この図面から明らかなように電解アノード水の帯電特性の一つである pH と ORP は電極面積比に大きく依存した。

#### 【0050】

##### 実施例 2

実施例 1 と同じ電解槽を用いて、同じ、超純水を使用したときの電解アノード水の帯電特性に対する電解電流の影響を調べた。図 8 に電解電流と、ORP 及び pH の関係を示す。この図から分かるように、電解電流密度が上がると帯電性が向上することが分かる。

50

## 【0051】

## 実施例3

図6に示すアノード電極の位置を調整できる電解槽を用いて、アノード電極の位置と帯電特性の関係を調べた。その結果を図9に示す。電解電流は、4 Aに設定した。

## 【0052】

図6において、マイナス位置はアノード電極をよりカソード側に近か付けることを意味する。アノード電極の位置を変えることにより、電解電流を固定すると電解電圧は当然上がることになる。この図6から明らかなように、アノード電極の位置をカソード電極側から離すことにより帯電特性は向上した。この理由として、カチオン交換樹脂とアノード電極の接触面積が電極を離すにつれて小さくなり、実質的な接触面積が小さくなり有効電流密度が高くなることにより。また、この実施例3で用いたフッ素系イオン交換樹脂はゴム状弾性があり、可逆的に帯電性は変化する。

10

## 【0053】

## 実施例4

実施例1と同じ電解槽を用いた。アノード室に供給する超純水の流量は、次に、以上の電解槽により生成した帯電水を用いて洗浄公立を確認する試験を行った。被洗浄体としてポリエチレン板にカーボンプラックが混入された印刷用塗料（ベース樹脂はアクリル系樹脂）を塗布したものをを用いた。この試験では、実施例1と同じ電解槽を用いた。各室に供給する超純水の流量は0.75 l/minの流速で、電解電流は7 Aとした。このようにして生成した電解アノード水を被洗浄水のポリエチレン板に同じ流量で流し流し洗いした。この結果を図10に示す。この図において洗浄効率は、洗浄前の被洗浄体の重量から洗浄後の重量を差し引いた値を洗浄前の重量で割った値で示した。なお、比較のために、電解しない超純水で流し洗いした結果も併せて付記した。この図から明らかなように電解アノード水の洗浄特性が高いことが分かる。

20

## 【0054】

## 実施例5

次に8インチのシリコンウエハ上の微粒子の除去効果を観察した。まず、ベアウエハをゴムの上に乗せることによりウエハに微粒子を付着させた。付着量は2000～4000個の範囲であった。このウエハを電解アノード水で洗浄した。電解水の生成条件は実施例1と同じとした。ただし、電解電流は5 Aに設定した。この電解水をまず20リットル生成し、PFA製のボトルに溜めた。ダイヤフラムポンプを用いて3 l/minの流速でウエハに電解アノード水をかけた。全体の工程は次の通りである。

30

## 【0055】

超純水洗浄2分→電解水洗浄3分→超純水リンス2分→スピンドライヤー2分。

## 【0056】

比較のために電解水の代わりに超純水を用いた洗浄も実施した。試験結果を下記表1に示した

## 【0057】

## 【表1】

| pH  | ORP | removal rate<br>total (%) |
|-----|-----|---------------------------|
| 6.8 | 430 | 31.5                      |
| 6.5 | 460 | 46.3                      |
| 6.2 | 510 | 60.8                      |
| 5.9 | 680 | 89.0                      |
| 5.5 | 720 | 99.5                      |

10

## 【0058】

## 実施例6

次にハードディスク用にガラス表面処理に対する帯電水の効果について説明する。

## 【0059】

この帯電水にハードディスクを浸漬することによりガラス表面組成が変化する。ガラスはSi-Oの結合ネットワークの中にNa<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、H<sup>+</sup>などのイオンが結合している。

## 【0060】

ガラスに含まれるNa<sup>+</sup>イオンはマイグレーションによりガラス表面に移動する現象が観察されている。この表面荒れを防止するためには、表面近傍に存在するNa<sup>+</sup>イオンを除去することが望まれる。換言すると、表面でイオン交換することである。そこでこの帯電水がイオン交換に効果があるかどうかを確認するために、帯電水に浸漬前後の表面のイオン分布を調べた。

20

## 【0061】

帯電水は、実施例1と同じ装置を用いて生成した。電解電流は5Aに設定した。この帯電水にガラスを5分間浸漬した後表面をオージェ分析装置で観察した。浸漬前後のNa<sup>+</sup>イオンの分布の深さ方向への変化を図11に示す。この図から明らかなように浸漬するとガラス表面のNa<sup>+</sup>イオンの濃度が低減する。

30

## 【0062】

## 実施例7

次に、本発明に基づいて生成した液の抗菌特性を調べた。生成装置は実施例1と同じであるが、電解電流が8Aとした。次に、大腸菌の菌液(約10<sup>7</sup>個)を調整し、この菌液と帯電水を1:30で混合して一定時間混合した後、標準寒天培地に塗抹して24時間、30℃で培養して菌の個数を測定した。その結果を図12に示す。また電解水のORPと殺菌効果の関係を図13に示す。この図13から分かるように、ORPが800mVを超えると明らかに殺菌効果が得られる。

## 【0063】

## 実施例8

以上に示した電解槽を用いた電解アノード水の酸化性は、電解温度にも大きく影響される。この原因として、温度が低くなると、アノード電極でオゾン発生効率が高まることが上げられる。電解槽の温度調節の方法として、図14及び図15に示すように、中間室の液またはカソード室液の温度を冷却器を用いて低温に調節することによりオゾンの発生効率が向上する。図14のシステムで実施例1に示す電解槽を組み込み電解したときのオゾンの発生効率の変化を図16に示す。なお、図14および図15において、前述の実施形態と同一の構成要素には同一の符号を付し説明を省略するが、60は3室型電解槽、61は冷却器、62はアノード電解水タンク、63は原水ライン、64はポンプを示す。

40

## 【0064】

## 実施例9

50

実施例 9 では別の冷却法を説明する。図 1 7 に示すようにアノード室をアノード電解水が通過する室と冷却水が通過する室に分離する。図 1 7 中、前述の実施形態 1 と同一の構成要素には同一の符号を付し、説明を省略する。なお、図 1 7 中、6 4 は冷却室入口、6 5 は冷却室出口、6 6 は冷却室、6 7 は邪魔板を示す。

#### 【0065】

このときアノード極には穴を開けない。アノード極での実効電流密度を上げるために、図 1 8 に示すように穴を開けた P T F E F (フッ素樹脂) シートを  $80 \times 60 \text{ mm}$  の白金メッキタン電極であるアノード極の表面に重ねる。この実施例では、 $80 \times 60 \text{ mm}$  のシートに図に示すように  $4 \phi$  の穴を開けた。

#### 【0066】

電解槽の温度調節の方法として、図 1 9 に示すように、冷却室に低温の水を通水して直接アノード極を冷却した。前述の実施形態等と同一の構成要素には同一の符号を付し説明を省略するが、図 1 9 中 6 9 は中間室液タンクである。

実施例 8 と同様に温度を冷却器を用いて低温に調節することによりオゾンの発生効率が向上した。

#### 【0067】

##### 【発明の効果】

本発明で考案した電解槽を用いると、強く帯電したアノード水が生成される。更にアノード電極を冷却することにより効果的にオゾン発生効率を向上させることが可能となる。このようにして生成した帯電水は、半導体ウェハの表面粒子等の洗浄、ガラスの腐食防止のための表面でのイオン交換を促進する表面処理に効果的である。また、この他に樹脂等の洗浄にも効果的で、特に医療用具に用いられる樹脂、例えばカテーテル等の内表面の洗浄・殺菌に本帯電水は効果的であり、更に洗浄後に特別な薬品が残留しない点で特徴がある。

##### 【図面の簡単な説明】

【図 1】従来の隔膜電解法による電解槽の模式断面図。

【図 2】従来の 3 室型電解槽の模式断面図。

【図 3】電解水による除染メカニズムを示す説明図であり、(A) は処理前、(B) は処理後の説明図である。

【図 4】本発明の電解槽の第 1 実施形態を示す模式断面図。

【図 5】本発明の電解槽の第 2 実施形態を示す模式断面図。

【図 6】本発明の電解槽の第 3 実施形態を示す模式断面図。

【図 7】実施例 1 の電解アノード水の pH と O R P の面積比の関係を測定したグラフ。

【図 8】実施例 2 の電解電流と、O R P 及び pH の関係を測定したグラフ。

【図 9】実施例 3 のアノード電極の位置と帯電特性の関係を測定したグラフ。

【図 10】実施例 4 の除去率と洗浄時間の関係を測定したグラフ。

【図 11】実施例 6 の浸漬前後の  $\text{Na}^+$  イオンの分布の深さ方向への変化を測定したグラフ。

【図 12】実施例 7 の電解水の接触時間と菌数の関係を測定したグラフ。

【図 13】実施例 7 の O R P と菌数の関係を測定したグラフ。

【図 14】冷却器を組み込んだ電解槽システム図。

【図 15】冷却器を組み込んだ電解槽システム図。

【図 16】実施例 8 の中間室の液温とオゾン濃度の関係を測定したグラフ。

【図 17】実施例 9 の冷却室を設けた電解槽の模式断面図。

【図 18】P T F P シート

【図 19】冷却室を設けた電解槽のシステム図。

##### 【符号の説明】

- 1, 11, 50 アノード室
- 2, 12, 51 アノード室入口
- 3, 13, 52 アノード室出口

10

20

30

40

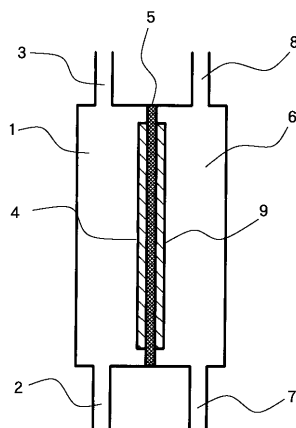
50

- 4, 14, 53 アノード電極  
 5, 151, 152, 45, 54 隔膜  
 6, 16, 41 カソード室  
 7, 15, 42 カソード室入口  
 8, 17, 43 カソード室出口  
 9, 19, 44 カソード電極  
 111, 48 中間室  
 112, 47 中間室入口  
 113, 49 中間室出口  
 46 フッ素系カチオン交換樹脂  
 55 Oーリング  
 56 アノード位置調整機構  
 57 位置調整機構保持フレーム  
 58 アノード極支持棒  
 61 冷却器  
 62 アノード電解水タンク  
 63 原水ライン  
 64 ポンプ  
 65 冷却室入口  
 66 冷却室出口  
 67 冷却室  
 68 邪魔板  
 69 中間室液タンク

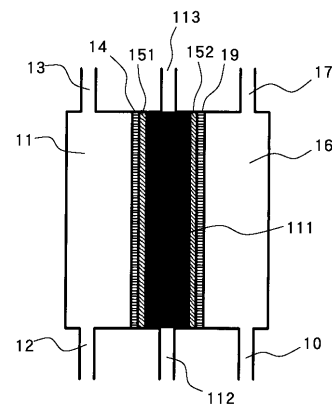
10

20

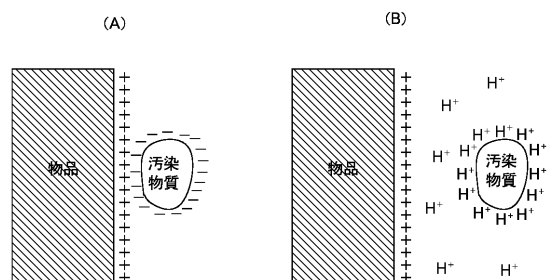
【図 1】



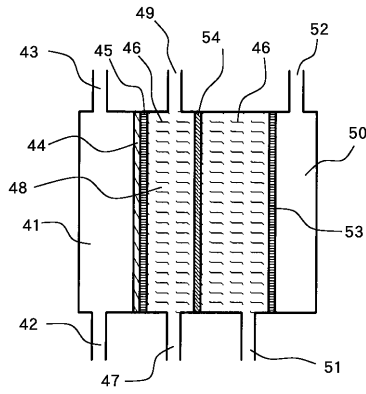
【図 2】



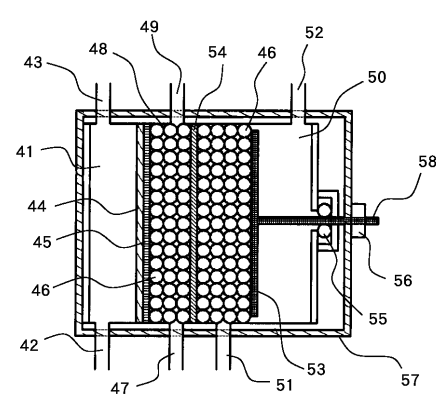
【図 3】



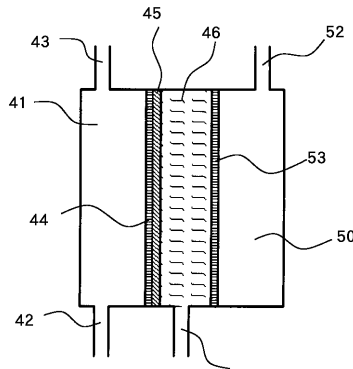
【図 4】



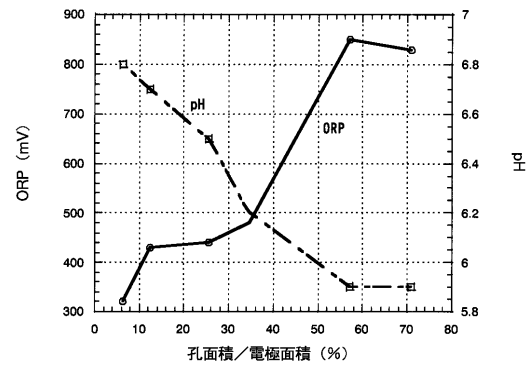
【図 6】



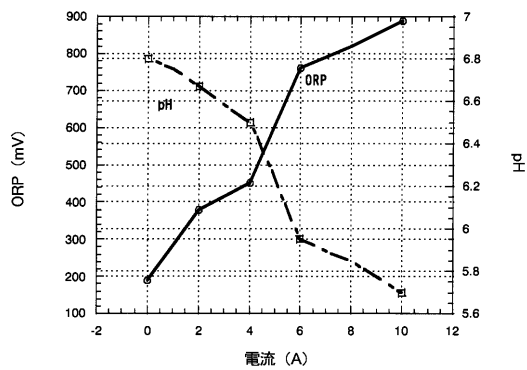
【図 5】



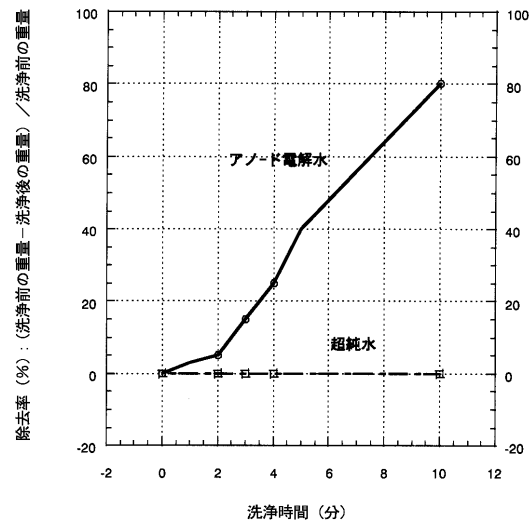
【図 7】



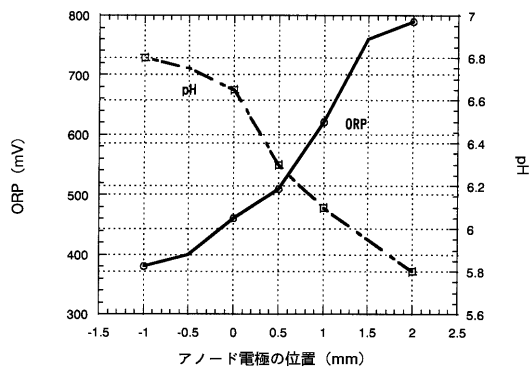
【図 8】



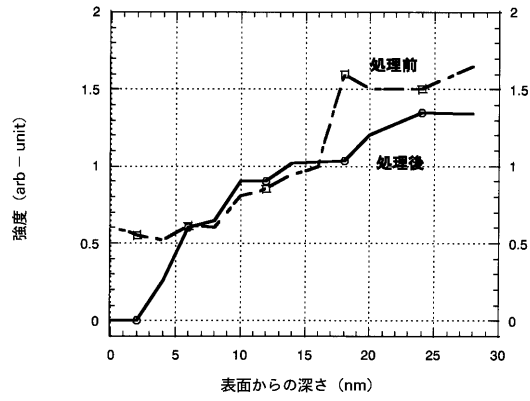
【図 10】



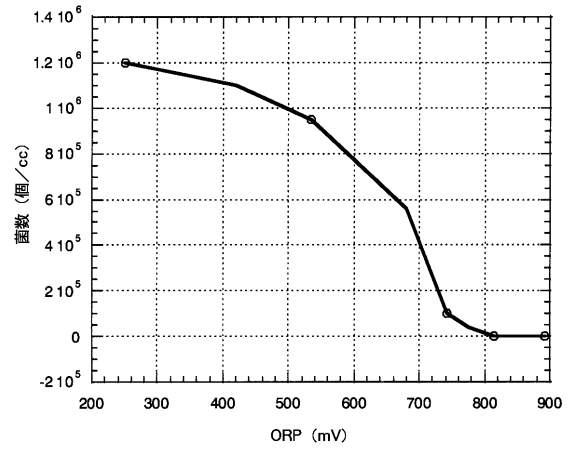
【図 9】



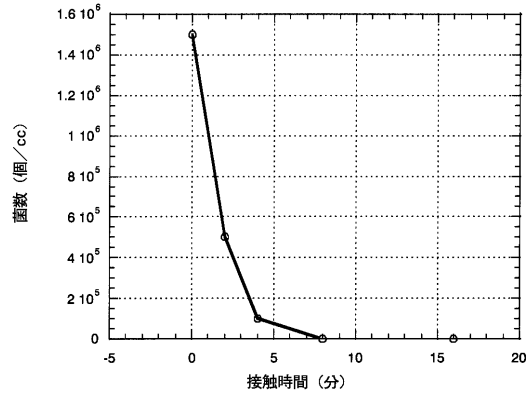
【図 1 1】



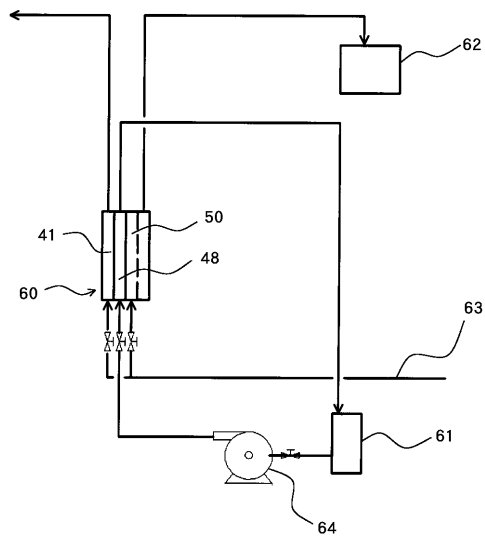
【図 1 3】



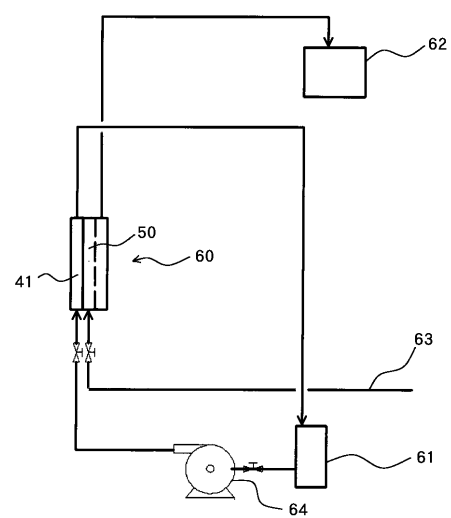
【図 1 2】



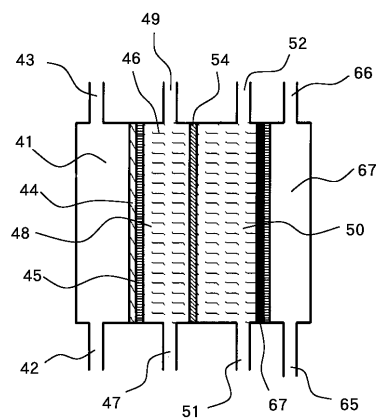
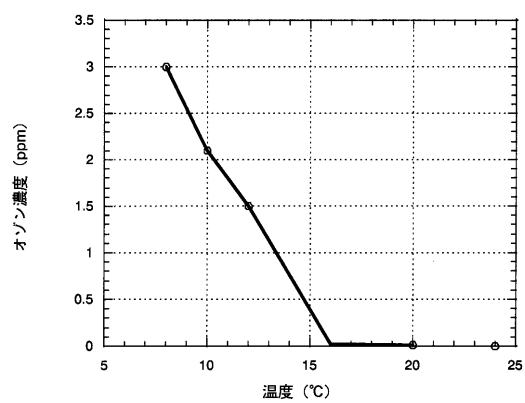
【図 1 4】



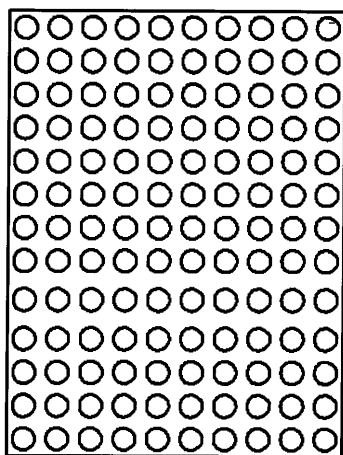
【図 1 5】



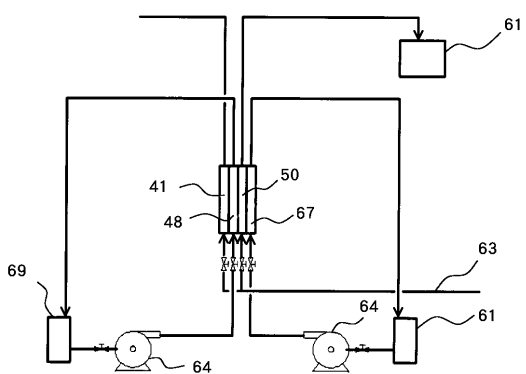
【图 17】



【図 18】



【図 19】



---

フロントページの続き

(74)代理人 100087398

弁理士 水野 勝文

(74)代理人 100103506

弁理士 高野 弘晋

(72)発明者 澄田 修生

東京都荒川区西尾久4丁目12番11-128

審査官 金 公彦

- (56)参考文献 特開平07-000966 (JP, A)  
特開2001-096275 (JP, A)  
特開平10-099861 (JP, A)  
特開平11-151493 (JP, A)  
特開2002-153873 (JP, A)  
特開2002-153827 (JP, A)  
特開平08-001160 (JP, A)  
特開2001-191076 (JP, A)  
特開平10-128332 (JP, A)  
特開平08-206661 (JP, A)  
特表2001-514956 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C02F 1/46- 1/48