

(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
2015年8月27日(27.08.2015)



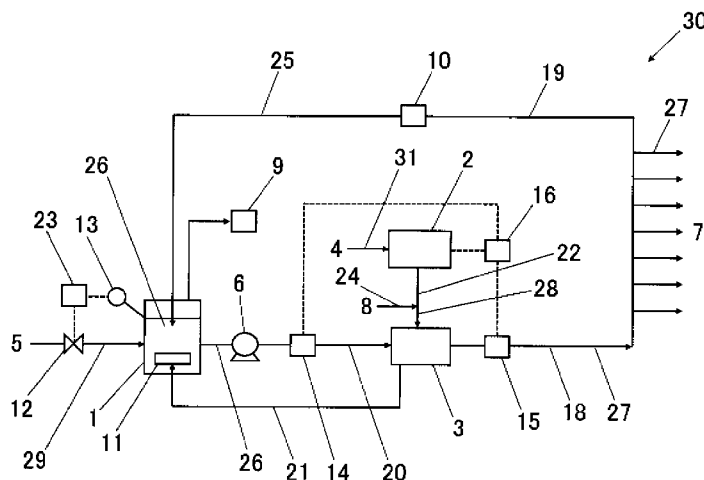
(10) 国際公開番号
WO 2015/125500 A1

- (51) 国際特許分類:
C02F 1/78 (2006.01) *B01F 15/04* (2006.01)
B01F 1/00 (2006.01) *C01B 13/10* (2006.01)
B01F 15/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/050098
- (22) 国際出願日: 2015年1月6日(06.01.2015)
- (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 2014-030742 2014年2月20日(20.02.2014) JP
- (71) 出願人: オルガノ株式会社(ORGANO CORPORATION) [JP/JP]; 〒1368631 東京都江東区新砂一丁目2番8号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 林 佳史(HAYASHI Yoshifumi); 〒1368631 東京都江東区新砂一丁目2番8号オルガノ株式会社内 Tokyo (JP). 山下 幸福(YAMASHITA Yukinari); 〒1368631 東京都江東区新砂一丁目2番8号オルガノ株式会社内 Tokyo (JP). 山中 弘次(YAMANAKA Koji); 〒1368631 東京都江東区新砂一丁目2番8号オルガノ株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 赤塚 賢次, 外(AKATSUKA Kenji et al.); 〒1010047 東京都千代田区内神田2-3-6 楓ビル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, BN, 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, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, 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, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: OZONE WATER SUPPLY METHOD AND OZONE WATER SUPPLY DEVICE

(54) 発明の名称: オゾン水供給方法及びオゾン水供給装置



(57) Abstract: This ozone water supply method is characterized in that: while starting material ultrapure water is supplied to a circulation tank and returned ozone water that was not used at a use point is returned to the circulation tank, water for dissolution within the circulation tank is supplied to an ozone dissolution means at a certain supply quantity, ozone-dissolved water is obtained by dissolving ozone in the water for dissolution by means of the ozone dissolution means, and then the obtained ozone-dissolved water is supplied to a use point; oxygen gas having a nitrogen gas content of no greater than 0.01 vol% is supplied as a starting material oxygen gas to a discharge-type ozone generation means, and then the obtained ozone-containing gas is supplied to the ozone dissolution means; the amount of starting material ultrapure water supplied to the circulation tank is adjusted; and the dissolved ozone concentration in the ozone dissolved water is adjusted. By means of the present invention, it is possible to provide an ozone water supply method that can suppress the accumulation of nitric acid in the circulating system when using a discharge-type ozone generation means, and an ozone water supply device for carrying out the ozone water supply method.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2015/125500 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

原料超純水を循環タンクに供給すると共に、ユースポイントで使用されなかった返送オゾン水を該循環タンクに返送しながら、該循環タンク内の被溶解水を、一定の供給量でオゾン溶解手段に供給し、該オゾン溶解手段で該被溶解水にオゾンを溶解させてオゾン溶解水を得、次いで、得られた該オゾン溶解水を、該ユースポイントに供給すること、放電式のオゾン発生手段に、原料酸素ガスとして、窒素ガスの含有量が 0.01 体積%以下の酸素ガスを供給し、次いで、得られた該オゾン含有ガスを、該オゾン溶解手段に供給すること、該循環タンクに供給する該原料超純水の供給量を調節すること、該オゾン溶解水中の溶存オゾン濃度を調節すること、を特徴とするオゾン水供給方法。本発明によれば、放電式のオゾン発生手段を用いた場合に、循環系内への硝酸の蓄積を抑制することができるオゾン水供給方法及びそれを実施するためのオゾン水供給装置を提供することができる。

明 細 書

発明の名称：オゾン水供給方法及びオゾン水供給装置

技術分野

[0001] 本発明は、オゾン水供給方法及びオゾン水供給装置に関し、特に、ユースポイントに供給したものの、ユースポイントでは使用されなかったオゾン水を再使用するオゾン水供給方法及びオゾン水供給装置に関する。

背景技術

[0002] 半導体デバイス（液晶表示装置を含む。）の製造プロセスにおいては、基板の表面に付着する有機物やパーティクル等を除去するために、基板に対して洗浄処理が繰り返される。ここに使用される洗浄液としては、有機溶剤、酸液等が多用されているが、近年では、環境面で問題の少ないオゾン水が使用されている。

[0003] 半導体デバイスの製造プロセスにおいて使用されるオゾン水には、反応性の点からオゾン濃度が高いこと、及び半導体デバイスの性質上、クリーン度が高く、不純物を含まないことが要求される。

[0004] これらの要求に応えるため、オゾン水は、通常、超純水製造装置で工業用水、市水、井水等の原水を処理することにより製造された超純水（本明細書においては、一般に必ずしも明確に定義されていない純水、超純水などの用語で説明される高純度水を総称して、「超純水」という。）に、水を電解するか、あるいは、無声放電によって発生させたオゾンガスを溶解させることにより、製造されている。なお、電解によりオゾンガスを発生させる場合は、原料として超純水を使用する。また、無声放電によりオゾンガスを発生させる場合は、原料として高純度の酸素ガスを用いるが、オゾンガスの発生の安定化のために、酸素ガスに少量の窒素ガスを含有させて使用される。

[0005] また、オゾンは、不安定な物質であり、水中で自己分解を起こし易いため、オゾンガスを溶解させる超純水に予め、TOC成分や二酸化炭素を添加することで、製造されるオゾン水におけるオゾンの自己分解を抑制する方法や

、製造したオゾンガスに二酸化炭素を混合してから超純水に溶解させる方法等が行われている（特許文献１）。

[0006] このように広く普及しているオゾン水による洗浄方法ではあるが、ユースポイントにオゾン水を供給する際に、濃度の安定性を重視し、洗浄を実施していないときでも、洗浄時に必要な水量と同じ量のオゾン水を、常にユースポイントに送液する。そのため、水使用量削減の観点からは、洗浄を実施していないときの送液量の低減が課題であった。

[0007] このようなことから、例えば、オゾン水をユースポイントへ供給する配管の途中に、バッファータンクを設け、供給ポンプによりバッファータンクに貯留したオゾン水を、複数の洗浄機へ所定の供給量で供給し、余剰のオゾン水をバッファータンクに戻す方法（特許文献２）、発生させたオゾンガスをオゾンガス溶解部により溶解させて製造したオゾン水を、単一の洗浄機へ供給し、洗浄機を使用しないときは、循環タンクに供給し、不足分を補うために補給された超純水とともに製造するオゾン水の原水として使用する方法（特許文献３、４）、原水及びユースポイントからの返送水を受け入れるタンクを設け、ユースポイントからの未使用水を該タンクに返送しながら、該タンク内の水にオゾンガスを溶解させて、得られるオゾン水をユースポイントに供給する方法（特許文献５）が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献１：特許第４８２７２８６号公報

特許文献２：特許第４８３０７３１号公報

特許文献３：特許第４９０９６４８号公報

特許文献４：特許第４０１９２４５号公報

特許文献５：特開２０１３－２０２４５１号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] ところが、本発明者らが検討を重ねたところ、ユースポイントからの未使用水を原水の供給タンクに返送して、未使用水を再使用しながら、オゾン水を供給する場合、オゾン発生手段として、無声放電装置のような放電式のオゾン発生装置を用いると、原料ガスを、高純度の酸素ガスのみとしたときには、時間の経過と共に、オゾン溶解水の硝酸濃度が高くなるということは起こらないが、空気やPressure Swing Adsorption装置で空気中の酸素を濃縮して得られるガス（PSAガス）のような窒素を比較的多く含有する酸素ガスとしたときには、時間の経過と共に、オゾン溶解水中の硝酸濃度が高くなっていくことを見出した。

[0010] 具体的には、本発明者らが、ユースポイントからの未使用水を再使用するために、原水である超純水が供給される循環タンクに、未使用水を返送して、未使用のオゾン溶解水を循環させながら、放電式のオゾン発生装置に窒素ガスを1体積%含有する原料ガスを供給して、オゾンガスを発生させて、オゾンガスの溶解及びオゾン溶解水のユースポイントへの供給試験を行ったところ、試験開始直後は、オゾン溶解水中の硝酸濃度は5ppb以下（定量下限値以下）であったが、試験開始後数時間が経過した時点では、オゾン溶解水中の硝酸濃度が500～600ppb程度になり、半導体製造プロセスに悪影響を及ぼすほどの濃度になることが分かった。

[0011] なお、特許文献5の実施例では、PSAガスを原料ガスとして用いているが、引用文献5の段落番号0024に記載されているように、オゾン水を少量ずつ系外へ抜き出しているために、系内への硝酸の蓄積が起らなかったか、あるいは、系内への硝酸の蓄積は起こっていたものの、引用文献5の目的が、循環タンクの上部をオゾンガスでパージすることにより、オゾン溶解水中のオゾン濃度を高めることであったため、系内への硝酸の蓄積については全く気付いていなかったものと推測される。

[0012] 従って、本発明の目的は、ユースポイントで使用されなかった未使用のオゾン溶解水を再使用しながら、ユースポイントにオゾン溶解水を供給するオゾン水供給方法において、オゾン発生手段として放電式のオゾン発生手段を

用いた場合に、循環系内への硝酸の蓄積を抑制することができるオゾン水供給方法及びそれを実施するためのオゾン水供給装置を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0013] このような上記課題は、以下の本発明によって解決される。

すなわち、本発明（１）は、原料超純水を循環タンクに供給すると共に、ユースポイントで使用されなかった返送オゾン水を該循環タンクに返送しながら、該循環タンク内の被溶解水を、一定の供給量でオゾン溶解手段に供給し、該オゾン溶解手段で該被溶解水にオゾンを溶解させてオゾン溶解水を得、次いで、得られた該オゾン溶解水を、該ユースポイントに供給すること、

放電式のオゾン発生手段に、原料酸素ガスとして、窒素ガスの含有量が０．０１体積％以下の酸素ガスを供給して、オゾンガスを発生させて、オゾン含有ガスを得、次いで、得られた該オゾン含有ガスを、該オゾン溶解手段に供給すること、

該循環タンク内の該被溶解水の液面の高さを調節することにより、該循環タンクに供給する該原料超純水の供給量を調節すること、

該被溶解水に溶解させるオゾンの量を調節することにより、該オゾン溶解水中の溶存オゾン濃度を調節すること、

を特徴とするオゾン水供給方法を提供するものである。

[0014] また、本発明（２）は、原料超純水が供給され且つユースポイントからの返送オゾン水が返送される循環タンクと、オゾンガスを発生させてオゾン含有ガスを得るための放電式のオゾン発生手段と、該放電式のオゾン発生手段に窒素ガスの含有量が０．０１体積％以下の酸素ガスを供給する原料酸素ガス供給管と、被溶解水に該オゾン発生手段で発生させたオゾンガスを溶解させて、オゾン溶解水を得るためのオゾン溶解手段と、該循環タンクと該オゾン溶解手段とを繋ぐ被処理水供給管と、該オゾン発生手段と該オゾン溶解手段とを繋ぐオゾン含有ガス供給管と、該オゾン溶解手段と該ユースポイントとを繋ぐオゾン溶解水供給管と、該ユースポイントと該循環タンクとを繋ぐ返送管と、該循環タンク内の液面の高さを制御するための循環タンク液面制

御手段と、該オゾン溶解水中の溶存オゾン濃度を調節するための溶存オゾン濃度調節手段と、を有するオゾン水供給装置を提供するものである。

発明の効果

- [0015] 本発明によれば、ユースポイントで使用されなかった未使用のオゾン溶解水を再使用しながら、ユースポイントにオゾン溶解水を供給するオゾン水供給方法において、オゾン発生手段として放電式のオゾン発生手段を用いる場合に、循環系内への硝酸の蓄積を抑制することができるオゾン水供給方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

- [0016] [図1]本発明のオゾン水供給装置の形態例のフロー図である。
[図2]実施例及び比較例で用いたオゾン水供給装置のフロー図である。
[図3]実施例及び比較例で、ユースポイントでの使用水量の変動を示すグラフである。

発明を実施するための形態

- [0017] 本発明のオゾン水供給方法及び本発明のオゾン水供給装置について、図1を参照して説明する。図1は、本発明のオゾン水供給方法を実施するための本発明のオゾン水供給装置の形態例のフロー図である。
- [0018] 図1中、オゾン水供給装置30は、原料超純水5が供給されると共にユースポイント7で使用されなかった返送オゾン水25が返送される循環タンク1と、原料酸素ガス4を原料にオゾンガスを発生させて、オゾン含有ガスを得るための放電式のオゾンガス発生手段2と、放電式のオゾンガス発生手段2で得たオゾン含有ガス28を、被処理水26に溶解させるオゾン溶解手段3と、循環タンク1に繋がり、原料超純水5を循環タンク1に供給するための原料水供給管29と、循環タンク1とオゾン溶解手段3とを繋ぎ、循環タンク1内の被溶解水26をオゾン溶解手段3に供給するための被溶解水供給管20と、原料酸素ガス4をオゾン発生手段に供給するための原料ガス供給管31と、放電式のオゾン発生手段2とオゾン溶解手段3とを繋ぎ、放電式のオゾン発生手段2で得たオゾン含有ガス28をオゾン溶解手段3に供給す

るためのオゾン含有ガス供給管 22 と、オゾン溶解手段 3 とユースポイント 7 とを繋ぎ、オゾン溶解手段 3 で生成させたオゾン溶解水 27 をユースポイント 7 に供給するためのオゾン溶解水供給管 18 と、ユースポイント 7 と循環タンク 1 とを繋ぎ、ユースポイント 7 で使用されなかった返送オゾン水 25 を循環タンク 1 に返送するための返送管 19 と、を有する。

[0019] オゾン水供給装置 30 では、循環タンク 1 内の被溶解水 26 をオゾン溶解手段 3 に送液し、更に、オゾン溶解手段で得られたオゾン溶解水 27 をユースポイント 7 に送液し、更に、ユースポイント 7 で使用されなかった返送オゾン水 25 を循環タンク 1 に送液するための送液手段 6 が、オゾンガス供給管 22 に付設されている。

[0020] また、オゾン水供給装置 30 には、原料水供給量制御部 23 が設置され、原料水供給管 29 には、原料超純水 5 の循環タンク 1 への供給量を調節するための原料水供給バルブ 12 が、循環タンク 1 には、循環タンク 1 内の被溶解水 26 の液面の高さを測定する液面計 13 が付設されており、原料水供給量制御部 23 と原料水供給バルブ 12 とは電氣的に繋がっており、原料水供給量制御部 23 と液面計 13 とは電氣的に繋がっている。図 1 中では、電氣的な繋がりを点線で示した。なお、オゾン水供給装置 30 では、原料水供給量制御部 23、原料水供給バルブ 12 及び液面計 13 が、循環タンク液面制御手段である。

[0021] また、オゾン水供給装置 30 の返送管 19 には、返送オゾン水 25 中のパーティクルを除去するためのパーティクル除去用のフィルター 10 が付設されている。

[0022] また、オゾン水供給装置 30 は、循環タンク 1 内に設置される散気部 11 と、オゾン溶解手段 3 と散気部 11 とを繋ぎ、オゾン溶解手段 3 で溶解しなかった未溶存オゾンガスを循環タンク 1 内に供給するための未溶存オゾンガス供給管 21 を有する。

[0023] また、オゾン水供給装置 30 には、オゾンガス発生量制御部 16 が設置され、被溶解水供給管 20 には、被溶解水 26 中の溶存オゾン濃度を測定する

第一濃度計 14 が付設され、オゾン溶解水供給管 18 には、オゾン溶解水 27 中の溶存オゾン濃度を測定する第二濃度計 15 が付設されており、オゾンガス発生量制御部 16 と第一濃度計 14 とは電氣的に繋がっており、オゾンガス発生量制御部 16 と第二濃度計 15 とは電氣的に繋がっており、オゾンガス発生量制御部 16 と放電式のオゾン発生手段 2 とは電氣的に繋がっている。図 1 中、電氣的な繋がりを点線で示した。なお、オゾン水供給装置 30 では、オゾンガス発生量制御部 16、第一濃度計 14 及び第二濃度計 15 が、溶存オゾン濃度調節手段である。

[0024] また、オゾン水供給装置 30 は、オゾンガス供給管 22 に繋がり、オゾン含有ガス 28 に炭酸ガス 8 を混合するために、オゾン含有ガス供給管 22 に炭酸ガス 8 を供給する炭酸ガス供給管 24 を有する。

[0025] また、オゾン水供給装置 30 は、循環タンク 1 から排出されるオゾンガスを分解するためのオゾンガス分解手段 9 を有する。

[0026] 図 1 中のオゾン水供給装置 30 を用いて実施する本発明のオゾン水供給方法の形態例について説明する。

[0027] 本発明のオゾン水供給方法を実施する前に、循環タンク 1 に、原料超純水 5 を供給し、循環タンク 1 内を原料超純水 5 で満たす。そして、このときの循環タンク 1 内の水が、オゾンガスを溶解させる被溶解水 26 となる。

[0028] 循環タンク 1 を起点として説明すると、先ず、循環タンク 1 内の被溶解水 26 を、オゾン溶解手段 3 に供給する。また、同時に、放電式のオゾン発生手段 2 に、原料酸素ガス 4 を供給して、放電式のオゾン発生手段 2 により、オゾンガスを生成させて、オゾン含有ガス 28 を得る。得られたオゾン含有ガス 28 は、オゾン溶解手段 3 に供給される。そして、オゾン溶解手段 3 により、被溶解水 26 にオゾンガスを溶解させて、オゾン溶解水 27 を得る。

[0029] 次いで、オゾン溶解水 27 を、ユースポイント 7 に供給する。ユースポイント 7 では、ユースポイント 7 での処理に必要なだけのオゾン溶解水 27 が使用される。

[0030] 次いで、ユースポイント 7 で使用されなかったオゾン溶解水である返送オ

ゾン水 25 を、循環タンク 1 に返送する。また、循環タンク 1 への返送オゾン水 25 の返送と共に、循環タンク 1 には、ユースポイント 7 で使用されて減った分と同量の原料超純水 5 を供給する。そして、循環タンク 1 内で、返送オゾン水 25 と新たに供給された原料超純水 5 とを混合して、これらの混合水を、被溶解水 26 として、オゾン溶解手段 3 へと供給する。

[0031] そして、原料超純水 4 を循環タンク 1 に供給すると共に、循環タンク 1 内の被溶解水 26 をオゾン溶解手段 3 に供給し、被溶解水 26 にオゾンガスを溶解させて、オゾン溶解水 27 を得、更に、得られたオゾン溶解水 27 をユースポイント 7 に供給し、更に、ユースポイント 7 で使用されなかったオゾン水である返送オゾン水 25 を循環タンク 1 に返送するという操作を続けて、ユースポイント 7 へのオゾン溶解水 27 の供給を続ける。

[0032] このとき、放電式のオゾン発生手段 2 には、原料酸素ガス 4 として、窒素ガスの含有量が 0.01 体積%以下の酸素ガスを供給し、放電式のオゾン発生手段 2 で、原料酸素ガス 4 を原料に用いて、オゾンガスを発生させる。また、オゾン溶解手段 3 へ供給する被溶解水 26 の供給量を一定にして、循環タンク 1 からオゾン溶解手段 3 に被溶解水 26 を供給する。

[0033] また、ユースポイント 7 へのオゾン溶解水 27 の供給を行っているときに、第一濃度計 14 で被溶解水 26（オゾン溶解手段 3 でオゾンガスが溶解される前のオゾン水）中の溶存オゾン濃度を測定し、且つ、第二濃度計 15 でオゾン溶解水 27（オゾン溶解手段 3 でオゾンガスが溶解された後のオゾン水）中のオゾン濃度を測定する。第一濃度計 14 で測定された溶存オゾン濃度データは、オゾンガス発生量制御部 16 の演算部に送られ、オゾンガス発生量制御部 16 の演算部で、被溶解水 26 中の溶存オゾン濃度と、ユースポイント 7 で要求されるオゾン溶解水中の要求溶存オゾン濃度との差から、被溶解水中の溶存オゾン濃度を要求濃度にするために必要とされるオゾンガスの量、すなわち、オゾン溶解手段 3 へ供給すべきオゾンガスの量を算出する。そして、オゾンガス発生量制御部 16 の演算部は、算出されたオゾンガスの供給量でオゾンガスを発生させるために必要とされるオゾンガス発生手段

2の運転条件、例えば、原料酸素ガス4のオゾンガス発生手段2への供給量、印加電圧等の反応条件などの命令を、オゾンガス発生手段2に送り、放電式のオゾンガス発生手段でのオゾンガスの発生量を調節する。また、オゾンガス発生量制御部16の演算部で、オゾン溶解水27中の溶存オゾン濃度と、ユースポイント7で要求されるオゾン溶解水中の要求溶存オゾン濃度との差から、第一濃度計14と要求オゾン濃度との差から算出したオゾンガスの量を補正し、オゾン溶解手段3へ供給すべきオゾンガスの量を微調整する。このようにして、溶存オゾン濃度調節手段（オゾン水供給装置30では、オゾンガス発生量制御部16、第一濃度計14及び第二濃度計15）により、オゾン溶解水中の溶存オゾン濃度を、ユースポイントで要求される要求濃度に調節する。

[0034] また、ユースポイント7へのオゾン溶解水27の供給を行っているときに、液面計13で循環タンク1内の被溶解水26の液面の高さを測定する。液面計13で測定された液面高さのデータは、原料水供給量制御部23の演算部に送られ、原料水供給量制御部23の演算部で、その液面高さの値から、循環タンク1内の被溶解水26の液面高さを一定に保つために必要とされる原料超純水の供給量、すなわち、循環タンク1へ供給すべき原料超純水4の量を算出する。そして、原料水供給量制御部23の演算部は、算出された原料超純水の供給量で原料超純水5を循環タンク1に供給するために、原料水供給バルブ12の開度の命令を、原料水供給バルブ12に送り、原料超純水5の循環タンク1への供給量を調節する。このようにして、循環タンク液面制御手段（オゾン水供給装置30では、原料水供給量制御部23、液面計13及び原料水供給バルブ12）により、循環タンク内の被溶解水の液面の高さを調節することで、原料超純水の循環タンクへの供給量を調節する。

[0035] 本発明のオゾン水供給方法は、原料超純水を循環タンクに供給すると共に、ユースポイントで使用されなかった返送オゾン水を該循環タンクに返送しながら、該循環タンク内の被溶解水を、一定の供給量でオゾン溶解手段に供給し、該オゾン溶解手段で該被溶解水にオゾンを溶解させてオゾン溶解水を

得、次いで、得られた該オゾン溶解水を、該ユースポイントに供給すること、

放電式のオゾン発生手段に、原料酸素ガスとして、窒素ガスの含有量が0.01体積%以下の酸素ガスを供給して、オゾンガスを発生させて、オゾン含有ガスを得、次いで、得られた該オゾン含有ガスを、該オゾン溶解手段に供給すること、

該循環タンク内の該被溶解水の液面の高さを調節することにより、該循環タンクに供給する該原料超純水の供給量を調節すること、

該被溶解水に溶解させるオゾンの量を調節することにより、該オゾン溶解水中の溶存オゾン濃度を調節すること、

を特徴とするオゾン水供給方法である。

[0036] 本発明のオゾン水供給方法では、原料超純水が供給され且つユースポイントで使用されなかった返送オゾン水が返送される循環タンクに、原料超純水を供給すると共に、ユースポイントで使用されなかった返送オゾン水を循環タンクに返送しながら、循環タンク内の被溶解水を、一定の供給量でオゾン溶解手段に供給して、被溶解水にオゾンガスを溶解させて、オゾン溶解水を得、次いで、得られたオゾン溶解水をユースポイントに供給し、次いで、ユースポイントで使用されなかったオゾン溶解水である返送オゾン水を循環タンクに返送する。つまり、本発明のオゾン水供給方法では、循環タンクを起点として、循環タンク→オゾン溶解手段→ユースポイント→循環タンクとなるオゾン水の循環系を形成させて、その循環系内に、ユースポイントで使用されて減った分に相当する水量の原料超純水を供給する。

[0037] 循環タンクに供給される原料超純水は、工業用水、市水、井水等の原水からイオン及び非イオン性物質を除去する純水製造装置又は超純水製造装置により、原水を処理して得られる高純度水であり、一般的には、必ずしも明確に定義分けされていない純水又は超純水と呼ばれる高純度水である。本発明では、これら一般的に純水又は超純水と呼ばれる高純度水を総称して、超純水と記載する。原料超純水は、比抵抗が $1.0 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上であること

が好ましく、比抵抗が $10\text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上であることが特に好ましく、比抵抗が $18\text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上であることがより好ましい。

[0038] 放電式のオゾン発生手段は、酸素ガスを原料に用いて放電式でオゾンを生成させる手段であれば特に制限されず、例えば、無声放電装置、コロナ放電装置、沿面放電装置等の放電式のオゾンガス発生装置が挙げられ、これらのうち、無声放電装置が好ましい。そして、本発明のオゾン水供給方法では、放電式のオゾン発生手段に原料酸素ガスを供給して、オゾンを発生させて、オゾン含有ガスを得、得られたオゾン含有ガスをオゾン溶解手段に供給する。無声放電装置は、酸素ガス又は酸素を含有するガスを原料に用いて、原料ガスに無声放電して、オゾンガスを発生させる装置である。

[0039] 放電式のオゾン発生手段に供給する原料酸素ガスは、窒素ガスの含有量が 0.01 体積%以下の酸素ガスであり、好ましくは 0.001 体積%以下の酸素ガスである。放電式のオゾン発生手段に供給する原料酸素ガスの酸素ガス純度は、 99.99 体積%以上、特に好ましくは 99.999 体積%以上である。無声放電装置等の放電式のオゾンガス発生装置を用いて、原料酸素ガスからオゾンガスを生成させる場合に、酸素ガス中に窒素ガスが含まれていると、オゾン以外に、 N_2O_5 、 N_2O 等の窒素酸化物が生成してしまい、これらの窒素酸化物が水に溶解すると、硝酸が生成する。そのため、本発明のオゾン水供給方法では、原料酸素ガス中に含まれる窒素ガスの含有量を、 0.01 体積%以下、特に好ましくは 0.001 体積%以下とすることにより、放電式のオゾン発生手段での窒素酸化物の生成をなくすか又は生成量を極めて微量にすることができる。そのため、本発明のオゾン水供給方法では、オゾン溶解水へオゾンガスを溶解させても、オゾン溶解水中に硝酸は生じないか又は極めて微量の硝酸しか生成しないので、ユースポイントで使用されなかったオゾン溶解水を循環タンクに返送して再使用することを行っても、循環系内での硝酸の蓄積を抑制することができる。また、原料酸素ガスは、放電式のオゾン発生手段でのオゾンガス発生を安定させることを目的として、少量のヘリウム、アルゴン又は二酸化炭素を含有することができる。

[0040] 窒素ガス含有量が、0.01体積%以下、特に好ましくは0.001体積%以下の原料酸素ガスを原料に、放電式のオゾンガス発生手段として、無声放電装置を用いて、オゾンガスを生成させる場合、無声放電装置としては、窒素無添加対応の無声放電装置、例えば、放電セルの誘電体に酸化チタン等の触媒物質を有する無声放電装置等が挙げられる。放電セルの誘電体に酸化チタン等の触媒物質を有する無声放電装置は、酸素ガス以外に供給又は添加するガスを必要としないため、好ましい。このような無声放電装置としては、例えば、特許第3740254号公報、特公平6-21010号公報等に記載されている無声放電装置が挙げられる。

[0041] 放電式のオゾンガス発生手段の運転条件、例えば、原料酸素ガスの供給量、印加電圧、原料酸素ガス圧等の反応条件、電極間隔等の装置構成などは、オゾン溶解水中の溶存オゾン濃度の要求値、オゾン溶解水の供給量、オゾンガス発生手段の機種等により、適宜選択される。

[0042] オゾン溶解手段で被溶解水にオゾンを溶解させる方法として、特に制限されず、例えば、被溶解水にガス透過膜を介してオゾンガスを注入してオゾンを溶解させる膜溶解方法、被溶解水にオゾンガスをバブリングしてオゾンを溶解させる方法、被溶解水にエジェクターを介してオゾンを溶解させる方法、ガス溶解槽に被溶解水を供給するポンプの上流側にオゾンを供給し、ポンプ内の攪拌力によって溶解させる方法等が挙げられる。膜溶解方法に用いられるガス透過膜としては、特に制限されないが、オゾンの強い酸化力に耐え得るフッ素樹脂系の疎水性多孔質膜が好ましい。

[0043] 本発明のオゾン水供給方法では、循環タンクからオゾン溶解手段へ被溶解水を供給するときに、循環タンクからオゾン溶解手段への被溶解水の供給量を一定にする。オゾン溶解手段で被溶解水にオゾンを溶解するときに、オゾン溶解手段への被溶解水の供給量が変動すると、オゾン溶解水中の溶存オゾン濃度を調節することが難しくなり、安定してオゾン溶解水が得られ難い。その理由としては、オゾン溶解手段において被溶解水とオゾンガスとの接触時間が変動してしまう点や送水にかかる時間が変動し、溶存オゾン濃度

の減衰率が変動してしまう点等が挙げられる。それに対して、オゾン溶解手段で被溶解水にオゾンガスを溶解するときに、オゾン溶解手段への被溶解水の供給量が一定であると、被溶解水中の溶存オゾン濃度が変動しても、オゾン溶解手段へのオゾンガスの供給量を調節することで、オゾン溶解水中の溶存オゾン濃度の調節が容易に行えるので、安定してオゾン溶解水が得られる。なお、本発明において、循環タンク内の被溶解水を一定の供給量でオゾン溶解手段に供給するとは、被溶解水の供給量を全く変動させないということではなく、被溶解水中の溶存オゾン濃度が変動しても、オゾン溶解手段へのオゾンガスの供給量を調節することで、オゾン溶解水中のオゾン濃度の調節が容易になるということが達成できる範囲で、被溶解水の供給量の変動することは許容される。被溶解水の供給量の許容される変動幅は、被溶解水の供給量により異なるが、被溶解水の供給量の $\pm 25\%$ 以内の変動幅であることが好ましい。

[0044] ユースポイントの数は、1か所であっても、2か所以上であってもよい。ユースポイントの数が1か所の場合、ユースポイントでオゾン溶解水を連続して常に一定の使用量で使用を続けることは少なく、オゾン溶解水の使用量が増えることが多い、また、ユースポイントの数が2か所以上の場合、1か所でのオゾン水の使用量が増えることに加えて、同時に使用しているユースポイントの数が増えることもある。そのため、本発明のオゾン水供給方法では、ユースポイントで使われるオゾン溶解水の量の変動を考慮して、循環タンクからオゾン溶解手段への被溶解水の供給量を、ユースポイントで使われる可能性のある最大量以上にし、そして、ユースポイントでのオゾン溶解水の使用量の変動により、ユースポイントで使われなかったオゾン溶解水、すなわち、返送オゾン水を循環タンクに返送する。ここで、オゾン溶解水供給配管からユースポイントへオゾン溶解水を供給する分岐配管はなるべく短く、又は細く設定する等によって、オゾン水未使用時の分岐配管に滞留したオゾン水の自己分解によるユースポイント供給初期の溶存オゾン濃度低下の影響を最小限に抑えることができるため、好ましい。

[0045] 本発明のオゾン水供給方法では、ユースポイントで使用されなかった返送オゾン水は、循環タンクに返送され、循環タンク内で、新たに循環タンクに供給される原料超純水と混合して、被溶解水となる。ここで、返送管の末端は、循環タンク内で液面下にあるのが好ましく、これによりタンク内上部の気相から液面へと返送オゾン水を落下させることで生じるオゾンガスの気相への拡散を抑制することができる。

[0046] 本発明のオゾン水供給方法では、ユースポイントから返送される返送オゾン水の量の変動すると、循環タンク内での原料超純水との混合割合が変動するので、被溶解水中の溶存オゾン濃度の変動することになる。そのため、本発明のオゾン供給方法では、オゾン溶解手段で被溶解水に溶解させるオゾンの量を調節することにより、オゾン溶解手段により得られるオゾン溶解水中の溶存オゾン濃度を、ユースポイントで要求されている溶存オゾン濃度に調節する。本発明のオゾン供給方法において、被溶解水に溶解させるオゾンの量を調節する方法としては、放電式のオゾン発生手段で発生させるオゾンガスの濃度を調節すること、オゾン溶解手段に供給するオゾン含有ガスの圧力を調節すること、オゾン溶解手段へのオゾン含有ガスの供給量を調節すること等が挙げられる。そして、被溶解水に溶解させるオゾンの量を調節する方法としては、放電式のオゾン発生手段で発生させるオゾンガスの濃度を調節すること、オゾン溶解手段に供給するオゾン含有ガスの圧力を調節すること、及びオゾン溶解手段へのオゾン含有ガスの供給量を調節することのうちのいずれか一つ又は二つ以上の組み合わせにより、オゾン溶解水中の溶存オゾン濃度を調節することが好ましい。

[0047] 被溶解水に溶解させるオゾンの量を調節するために、放電式のオゾン発生手段で発生させるオゾンガスの濃度を調節する方法としては、放電式のオゾン発生手段でのオゾンガスの発生量を調節することにより、オゾン含有ガス中のオゾンガス濃度を調節する方法が挙げられ、また、オゾン溶解手段に供給するオゾン含有ガスの圧力を調節する方法としては、オゾン溶解部にて溶解しなかったオゾンガスの排出配管に設けた弁の開度を調節することにより

、オゾン含有ガスの圧力を調節する方法が挙げられる。

[0048] 放電式のオゾン発生手段でのオゾンガスの発生量を調節する方法としては、無声放電装置等の放電式のオゾン発生装置の放電セルへの印加電圧を調節することにより、オゾン含有ガス中のオゾン濃度を調節する方法、オゾン発生手段への原料酸素ガスの供給量を調節する方法等が挙げられる。

[0049] 本発明のオゾン水供給方法において、放電式のオゾン発生手段でのオゾンガスの発生量を調節して、オゾン溶解手段へのオゾンガスの供給量を調節することにより、オゾン溶解水中の溶存オゾン濃度を調節する方法としては、特に制限されないが、例えば、次に示す方法が好ましい形態例として挙げられる。このようなオゾン溶解水中の溶存オゾン濃度を調節する方法は、被溶解水中の溶存オゾン濃度（オゾン溶解手段に供給される前のオゾン水中の溶存オゾン濃度）を測定し、その溶存オゾン濃度に基づいて、オゾン溶解手段へ供給すべきオゾンガスの供給量を算出し、すなわち、被溶解水中の溶存オゾン濃度とユースポイントで要求される溶存オゾン濃度との差から、被溶解水中の溶存オゾン濃度を、ユースポイントで要求される溶存オゾン濃度まで高めるために必要なオゾンガスの供給量を算出して、算出したオゾンガスの供給量となるようにオゾン発生手段でのオゾンガスの発生量を調節し、オゾン溶解手段へのオゾンガスの供給量を調節することにより、オゾン溶解水中の溶存オゾン濃度（オゾン溶解手段でオゾンガスが溶解された後のオゾン水中の溶存オゾン濃度）を調節する方法（オゾン溶解水中の溶存オゾン濃度の調節方法Aとも記載する。）である。オゾン溶解水中の溶存オゾン濃度の調節方法Aによれば、被溶解水中の溶存オゾン濃度が変動したときに、オゾン溶解水中の溶存オゾン濃度の調節をし易くなる。

[0050] オゾン溶解水中の溶存オゾン濃度の調節方法Aでは、更に、オゾン溶解水中の溶存オゾン濃度（オゾン溶解手段でオゾンガスが溶解された後のオゾン水中の溶存オゾン濃度）を測定し、その溶存オゾン濃度とユースポイントでの要求溶存オゾン濃度（ユースポイントで要求される溶存オゾン濃度）との差を算出し、その濃度差を基に、放電式のオゾン発生手段でのオゾンガスの

発生量の微調整を行うこともできる。

[0051] 本発明のオゾン水供給方法では、ユースポイントでのオゾン溶解水の使用量が変動すると、その使用量に合わせて、循環系内へ供給する原料超純水の量を変化させる必要がある。そのため、本発明のオゾン水供給方法では、循環タンク内の被溶解水の液面の高さを調節することにより、循環タンクに供給する原料超純水の供給量を調節して、循環系内へ供給する原料超純水の量を変化させる。

[0052] 本発明のオゾン水供給方法において、循環タンクに供給する原料超純水の供給量を調節する方法としては、特に制限されないが、例えば、次に示す方法が好ましい形態例として挙げられる。このような循環タンクに供給する原料超純水の供給量を調節する方法は、循環タンクに液面計を設置し、循環タンク内の被溶解水の液面の高さを測定し、その液面の高さの測定値に基づいて、循環タンク内の被溶解水の液面の高さを所定の位置で一定にするために必要な原料超純水の供給量を算出して、算出された原料超純水の供給量で原料超純水を循環タンクに供給することにより、循環タンク内の被溶解水の液面の高さを調節して、循環タンクに供給する原料超純水の供給量を調節する方法である。

[0053] 本発明のオゾン水供給方法では、送液手段を用いて、循環タンク内の被溶解水をオゾン溶解手段に、オゾン溶解水をユースポイントに、返送オゾン水を循環タンクに返送するが、循環タンク内の被溶解水をオゾン溶解手段に供給するための送液手段、オゾン溶解水をユースポイントに供給するための送液手段、及び返送オゾン水を循環タンクに返送するための送液手段は、特に制限されない。送液手段としては、例えば、ベローズ式ポンプ、磁気浮上式ポンプ等が挙げられるが、耐オゾン性を有し且つパーティクルの発生が少ないものが好ましい。図1に示す形態例では、送液手段は、循環タンクとオゾン溶解手段との間に1つ設けられているが、送液手段の設置位置及び数は、これに制限されるものではなく、ユースポイントへのオゾン溶解水の供給量、供給形式、オゾン供給装置の構成等により、適宜選択される。

- [0054] 本発明のオゾン水供給方法では、オゾンの自己分解を抑制することを目的として、オゾン発生手段で発生させたオゾンガスに、炭酸ガスを混合してから、炭酸ガスが混合されたオゾンガスを、オゾン溶解手段に供給することもでき、また、オゾン溶解手段に供給する前の被溶解水、または原料超純水に炭酸ガスを溶解させることもでき、また、オゾン溶解手段でオゾンガスを溶解させた後のオゾン溶解水に炭酸ガスを溶解させることもできる。
- [0055] 本発明のオゾン水供給方法では、ユースポイントから返送する返送オゾン水中のパーティクルを、パーティクル除去用のフィルターで除去することもできる。パーティクル除去用のフィルターは循環タンクからユースポイントまでのオゾン水を送水するラインのいずれかに取り付けてもよいが、ユースポイントから返送する返送オゾン水に対して、パーティクル除去用のフィルターを用いてオゾン水中のパーティクルを除去することにより、ユースポイントへ供給されるオゾン溶解水の供給水圧の損失を生じさせることなく、循環によるパーティクルの増加を抑制することができる。
- [0056] 本発明のオゾン水供給方法では、オゾン溶解手段で被溶解水に溶解しなかったオゾンガスを、循環タンクに供給することもできる。オゾン溶解手段で被溶解水に溶解しなかったオゾンガスを、循環タンクに供給することにより、オゾン溶解手段で被溶解水に溶解しなかったオゾンガスの有効利用が図れる。オゾン溶解手段で被溶解水に溶解しなかったオゾンガスを、循環タンクに供給する方法としては、特に制限されないが、例えば、オゾン溶解手段から排出されるオゾンガスを、循環タンク内に設置した散気管に導入する方法が挙げられる。
- [0057] 本発明のオゾン水供給方法では、ユースポイントで使用されなかったオゾン溶解水を循環タンクに戻した後、原料超純水と混合し、オゾンガスを溶解させて、再度、ユースポイントに供給するので、オゾン溶解水の一部が循環系を循環することになる。本発明のオゾン供給方法では、放電式のオゾン発生装置での窒素酸化物の発生がないか又は極めて微量であるため、ユースポイントで使用されなかった返送オゾンを、全て、被溶解水として再使用する

ことができる。また、本発明のオゾン水供給方法では、オゾン溶解水が循環系を何度も循環することにより、微量の不純物が、循環系内に蓄積して、被溶解水中の不純物の含有量が多くなることがあるので、その場合は、循環タンク内の被溶解水又は返送オゾン水の一部又は全部を定期又は不定期に排出し、原料超純水を循環タンクに供給して、本発明のオゾン水供給方法を行うことができ、あるいは、循環タンク内の被溶解水又は返送オゾン水の一部を一定量ずつ常に排出して、本発明のオゾン供給方法を行うこともできる。

[0058] 本発明のオゾン水供給装置は、原料超純水が供給され且つユースポイントからの返送オゾン水が返送される循環タンクと、オゾンガスを発生させてオゾン含有ガスを得るための放電式のオゾン発生手段と、該オゾン発生手段に窒素ガスの含有量が0.01体積%以下の酸素ガスを供給する原料酸素ガス供給管と、被溶解水に該オゾン発生手段で発生させたオゾンガスを溶解させて、オゾン溶解水を得るオゾン溶解手段と、該循環タンクと該オゾン溶解手段とを繋ぐ被処理水供給管と、該オゾン発生手段と該オゾン溶解手段とを繋ぐオゾン含有ガス供給管と、該オゾン溶解手段と該ユースポイントとを繋ぐオゾン溶解水供給管と、該ユースポイントと該循環タンクとを繋ぐ返送管と、該循環タンク内の液面の高さを制御するための循環タンク液面制御手段と、該オゾン溶解水中の溶存オゾン濃度を調節するための溶存オゾン濃度調節手段と、を有するオゾン水供給装置である。

[0059] 本発明のオゾン水供給装置に係る放電式のオゾン発生手段は、酸素ガスを原料に用いてオゾンを生成させる手段であれば特に制限されず、例えば、無声放電装置、コロナ放電装置、沿面放電装置等の放電式のオゾンガス発生装置等が挙げられ、これらのうち、無声放電装置が好ましい。

[0060] 放電式のオゾン発生手段には、窒素ガスの含有量が0.01体積%以下の酸素ガス、特に好ましくは0.001体積%以下の酸素ガスを、放電式のオゾンガス発生装置に供給するための原料酸素ガス供給管が、放電式のオゾン発生手段に繋がっている。無声放電装置としては、放電セルの誘電体に酸化チタン等の触媒物質を有する無声放電装置が挙げられる。

- [0061] 本発明のオゾン水供給装置に係るオゾン溶解手段は、被溶解水にオゾンガスを溶解させることができる手段であれば特に制限されず、例えば、被溶解水にガス透過膜を介してオゾンガスを注入してオゾンガスを溶解させる膜溶解装置、被溶解水にオゾンガスをバブリングしてオゾンガスを溶解させる溶解手段、被溶解水にエジェクターを介してオゾンガスを溶解させる溶解手段、ガス溶解槽に被溶解水を供給するポンプの上流側にオゾンガスを供給し、ポンプ内の攪拌力によって溶解させる溶解手段等が挙げられる。膜溶解装置に用いられるガス透過膜としては、特に制限されないが、オゾンの強い酸化力に耐え得るフッ素樹脂系の疎水性多孔質膜が好ましい。
- [0062] 本発明のオゾン水供給装置に係る溶存オゾン濃度調節手段としては、被溶解水中の溶存オゾン濃度を測定する第一濃度計と、第一濃度計で測定される溶存オゾン濃度に基づいて、オゾン溶解手段へ供給すべきオゾンガスの供給量を算出し、放電式のオゾン発生手段でのオゾンガスの発生量を調節する演算部とからなる溶存オゾン濃度調節手段（溶存オゾン濃度調節手段Aとも記載する。）が挙げられる。溶存オゾン濃度調節手段Aによれば、被溶解水中の溶存オゾン濃度が変動したときの、オゾン溶解水中の溶存オゾン濃度の調節がし易くなる。また、このような溶存オゾン濃度調節手段Aは、更に、オゾン溶解水中の溶存オゾン濃度を測定する第二濃度計を有していてもよい。
- [0063] 本発明のオゾン水供給装置に係る循環タンク液面制御手段としては、原料水供給に付設され、原料超純水の循環タンクへの供給量を調節するための原料水供給バルブと、循環タンクに設置され、循環タンク内の被溶解液の液面の高さを測定する液面計と、原料水供給バルブ及び液面計のそれぞれに電氣的に繋がっており、液面計から送られてくる循環タンク内の被溶解水の液面の高さのデータに基づいて、循環タンク内の被溶解水の液面の高さを所定の位置で一定にするために必要な原料超純水の供給量を算出して、原料水供給バルブに、算出した原料超純水の供給量を達成するために必要なバルブの開度に調節する命令を送る原料水供給量制御部と、を有する循環タンク液面制御手段が挙げられる。

[0064] 本発明のオゾン水供給装置では、循環タンク内の被溶解水をオゾン溶解手段に供給するための送液手段、オゾン溶解水をユースポイントに供給するための送液手段、及び返送オゾン水を循環タンクに返送するための送液手段を有するが、これらの送液手段は、特に制限されず、例えば、ベローズ式ポンプ、磁気浮上式ポンプ等が挙げられ、耐オゾン性を有し且つパーティクルの発生が少ないものが好ましい。図1に示す形態例では、送液手段は、循環タンクとオゾン溶解手段との間に1つ設けられているが、送液手段の設置位置及び数は、これに制限されるものではなく、ユースポイントへのオゾン溶解水の供給量、供給形式、オゾン供給装置の構成等により、適宜選択される。

[0065] 本発明のオゾン水供給装置は、オゾンの自己分解を抑制することを目的として、オゾン溶解水に炭酸ガスを添加するために、循環系内に炭酸ガスを供給するための炭酸ガス供給管を有することができる。本発明のオゾン水供給装置において、炭酸ガス供給管を繋げる位置としては、特に制限されないが、例えば、オゾン発生手段でオゾンガスを発生させることにより得られたオゾン含有ガスをオゾン溶解手段に供給するためのオゾン含有ガス供給管の途中や、循環タンク内の被溶解水をオゾン溶解手段に供給するための被溶解水供給管の途中等が挙げられる。

[0066] 本発明のオゾン水供給装置では、ユースポイントから返送される返送オゾン水中のパーティクルを除去するために、返送管にパーティクル除去用のフィルターを付設することができる。ユースポイントから返送オゾン水を返送するための返送管に、パーティクル除去用のフィルターを付設することにより、ユースポイントへ供給されるオゾン溶解水の供給水圧の損失を生じさせることなく、オゾン溶解水中のパーティクルの除去を行うことができる。

[0067] 本発明のオゾン水供給装置は、オゾン溶解手段で被溶解水に溶解しなかったオゾンガスを、循環タンクに供給するための未溶存オゾンガス供給手段を有することができる。未溶存オゾンガス供給手段としては、循環タンク内に設置した散気管と、オゾン溶解手段と散気管とを繋ぎ、オゾン溶解手段で被溶解水に溶解しなかったオゾンガスを散気管に導入するための未溶存オゾン

ガス供給管と、からなる未溶存オゾンガス供給手段が挙げられる。

実施例

[0068] 以下、本発明を実施例に基づき詳細に説明する。ただし、本発明は、以下の実施例に制限されるものではない。

[0069] (実施例 1)

図 2 に示すフローに従って、オゾン水の供給を行った。

原料水として比抵抗が $1.8 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上、TOC が 1.0 ppb 以下の超純水を PFA 製の循環タンク 1 に供給し、原料ガスとして原料酸素ガス供給管より窒素ガス含有量が 0.01 体積% の高純度酸素ガスを 8 SLM (L/min at 0°C , 1 atm) で窒素無添加対応の放電式オゾンガス発生装置 2 (住友精密工業株式会社 GRF-RG) に供給し、発生したオゾンガスに、二酸化炭素を 100 SCCM (mL/min at 0°C , 1 atm) 添加し、PTFE 製のオゾン溶解膜 3 にて、被溶解水に溶解させた。オゾン溶解膜で溶解しなかったオゾンガスを、オゾンガス分解手段に供給した。

循環タンク 1 の管理容量を 40 L に設定し、原料水供給量制御手段 (原料水供給量制御部 23、液面計 13 及び原料水供給バルブ 12) にて管理した。磁気浮上式の供給ポンプ 6 (レビトロニクスジャパン株式会社 BPS-4) によって、循環タンク 1 に貯留された被溶解水を、オゾン溶解膜 3 を経由し、常時水量 $30 \text{ L}/\text{min}$ 、水圧 300 kPa になるようユースポイントに供給した。また、濃度計 15 及びオゾンガス発生量制御部 16 により、オゾン溶解水の濃度が 30 ppm になるように調節した。また、パーティクル除去用フィルター 10 をオゾン溶解水供給管 18 に付設した。

ユースポイントが複数ある場合には、ユースポイントでの使用水量の随時変動するため、そのようなプロセスを想定して、図 3 に示すようにユースポイントでの使用水量を変動させ、且つユースポイントでの平均使用水量が供給水量の 25% 、つまり、 $7.5 \text{ L}/\text{min}$ 程度となるように設定して、試験を行った。

その結果、オゾン溶解水の供給量は $27.3 \sim 33.0 \text{ L/min}$ 、溶存オゾン濃度は $27.2 \sim 32.5 \text{ ppm}$ で推移し、オゾン溶解水の供給量、溶存オゾン濃度とも安定していた。平均の放電式オゾンガス発生装置の放電出力は 30.2% であり、2時間連続運転後のオゾン水中の硝酸濃度は、 5 ppb （定量下限値）以下であった。また、供給ポンプ回転数は、 8500 rpm であり、ユースポイントのオゾン溶解水中のパーティクル数は、 $\phi 0.05 \mu\text{m}$ 以上が 10 個/mL 以下であった。

[0070]（実施例2）

ユースポイントでオゾン溶解水を使用せず、供給したオゾン溶解水が 100% 循環タンクに戻る、つまり、ユースポイントでの平均使用割合が 0% になるように設定すること以外は、実施例1と同様に試験を行った。

その結果、オゾン溶解水の供給量はほぼ 30.0 L/min 、溶存オゾン濃度はほぼ 30.0 ppm で推移した。平均の放電式オゾンガス発生装置の放電出力は 17.4% であり、2時間連続運転後のオゾン水中の硝酸濃度は、 5 ppb （定量下限値）以下であった。また、供給ポンプ回転数は、 8500 rpm であり、ユースポイントのオゾン溶解水中のパーティクル数は、 $\phi 0.05 \mu\text{m}$ 以上が 10 個/mL 以下であった。

[0071]（実施例3）

図1に示すフローに従って、オゾン水の供給を行った。

原料水として比抵抗が $18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上、 TOC が 1.0 ppb 以下の超純水をPFA製の循環タンク1に供給し、原料ガスとして原料酸素ガス供給管より窒素ガス含有量が $0.01 \text{ 体積\%}$ の高純度酸素ガスを 8 SLM （ $\text{L/min at } 0^\circ\text{C, } 1 \text{ atm}$ ）で窒素無添加対応の放電式オゾンガス発生装置2（住友精密工業株式会社 GRF-RG）に供給し、発生したオゾンガスに、二酸化炭素を 100 SCCM （ $\text{mL/min at } 0^\circ\text{C, } 1 \text{ atm}$ ）添加し、PTFE製のオゾン溶解膜3にて、被溶解水に溶解させた。オゾン溶解膜で溶解しなかったオゾンガスを循環タンク1内の散気部11に供給した。

循環タンク 1 の管理容量を 40 L に設定し、原料水供給量制御手段（原料水供給量制御部 23、液面計 13 及び原料水供給バルブ 12）にて管理した。磁気浮上式の供給ポンプ 6（レビトロニクスジャパン株式会社 BPS-4）によって、循環タンク 1 に貯留された被溶解水を、オゾン溶解膜 3 を経由し、常時水量 30 L/min、水圧 300 kPa になるようユースポイントに供給した。また、第一濃度計 14、第二濃度計 15 及びオゾンガス発生量制御部 16 により、オゾン溶解水の濃度が 30 ppm になるように調節した。また、パーティクル除去用フィルター 10 を返送管 19 に付設した。ユースポイントが複数ある場合には、ユースポイントでの使用水量の随時変動するため、そのようなプロセスを想定して、図 3 に示すようにユースポイントでの使用水量を変動させ、且つユースポイントでの平均使用水量が供給水量の 25%、つまり、7.5 L/min 程度となるように設定して、試験を行った。

その結果、オゾン溶解水の供給量が 27.3~33.0 L/min、溶存オゾン濃度が 29.0~31.0 ppm で推移し、オゾン溶解水の供給量、溶存オゾン濃度とも安定していた。平均の放電式オゾンガス発生装置の放電出力は 26.4% であり、2 時間連続運転後のオゾン水中の硝酸濃度は、5 ppb（定量下限値）以下であった。また、供給ポンプ回転数は、7500 rpm であり、ユースポイントのオゾン溶解水中のパーティクル数は、 $\phi 0.05 \mu\text{m}$ 以上が 10 個/ml 以下であった。

[0072]（実施例 4）

ユースポイントでオゾン溶解水を使用せず、供給したオゾン溶解水が 100% 循環タンクに戻る、つまり、ユースポイントでの平均使用割合が 0% になるように設定すること以外は、実施例 3 と同様にして試験を行った。

その結果、オゾン溶解水の供給量はほぼ 30.0 L/min、溶存オゾン濃度はほぼ 30.0 ppm で推移した。平均の放電式オゾンガス発生装置の放電出力は 13.2% であり、2 時間連続運転後のオゾン溶解水中の硝酸濃度は、5 ppb（定量下限値）以下であった。また、供給ポンプ回転数は、

7500rpmであり、ユースポイントのオゾン溶解水中のパーティクル数は、 $\phi 0.05\mu\text{m}$ 以上が10個/ml以下であった。

[0073] (比較例1)

図2に示すフローに従って、オゾン水の供給を行った。

原料水として比抵抗が $18\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上、TOCが 1.0ppb 以下の超純水をPFA製の循環タンク1に供給し、原料ガスとして原料酸素ガス供給管より窒素ガス含有量が1体積%の酸素ガスを8SLM (L/min at 0°C , 1atm)で窒素無添加非対応の放電式オゾンガス発生装置2(住友精密工業株式会社 GRC-RG)に供給し、発生したオゾンガスに、二酸化炭素を100SCCM (mL/min at 0°C , 1atm)添加し、PTFE製のオゾン溶解膜3にて、被溶解水に溶解させた。オゾン溶解膜で溶解しなかったオゾンガスを、オゾンガス分解手段に供給した。

循環タンク1の管理容量を40Lに設定し、原料水供給量制御手段(原料水供給量制御部23、液面計13及び原料水供給バルブ12)にて管理した。磁気浮上式の供給ポンプ6(レビトロニクスジャパン株式会社 BPS-4)によって、循環タンク1に貯留された被溶解水を、オゾン溶解膜3を経由し、常時水量 $30\text{L}/\text{min}$ 、水圧 300kPa になるようユースポイントに供給した。また、濃度計15及びオゾンガス発生量制御部16により、オゾン溶解水の濃度が 30ppm になるように調節した。また、パーティクル除去用フィルター10をオゾン溶解水供給管18に付設した。ユースポイントでオゾン溶解水を使用せず、供給したオゾン溶解水が100%循環タンクに戻る、つまり、ユースポイントでの平均使用割合が0%になるように設定した。

その結果、オゾン溶解水の供給量はほぼ $30.0\text{L}/\text{min}$ 、溶存オゾン濃度はほぼ 30.0ppm で推移した。平均の放電式オゾンガス発生装置の放電出力は17.1%であり、2時間連続運転後のオゾン水中の硝酸濃度は、 573ppb であった。また、供給ポンプ回転数は、8500rpmであり、ユースポイントのオゾン溶解水中のパーティクル数は、 $\phi 0.05\mu\text{m}$

以上が10個／m以下であった。

符号の説明

[0074]	1	循環タンク
	2	オゾン発生手段
	3	オゾン溶解手段
	4	原料酸素ガス
	5	原料超純水
	6	送液手段
	7	ユースポイント
	8	炭酸ガス
	9	オゾンガス分解手段
	10	フィルター
	11	散気部
	12	原料水供給バルブ
	13	液面計
	14	第一濃度計
	15	第二濃度計
	16	オゾンガス発生量制御部
	18	オゾン溶解水供給管
	19	返送管
	20	被溶解水供給管
	21	未溶存オゾンガス供給管
	22	オゾン含有ガス供給管
	23	原料水供給量制御部
	24	炭酸ガス供給管
	25	返送オゾン水
	26	被溶解水
	27	オゾン溶解水

- 2 8 オゾン含有ガス
- 2 9 原料水供給管
- 3 0 オゾン水供給装置
- 3 1 原料ガス供給管

請求の範囲

- [請求項1] 原料超純水を循環タンクに供給すると共に、ユースポイントで使用されなかった返送オゾン水を該循環タンクに返送しながら、該循環タンク内の被溶解水を、一定の供給量でオゾン溶解手段に供給し、該オゾン溶解手段で該被溶解水にオゾンを溶解させてオゾン溶解水を得、次いで、得られた該オゾン溶解水を、該ユースポイントに供給すること、
- 放電式のオゾン発生手段に、原料酸素ガスとして、窒素ガスの含有量が0.01体積％以下の酸素ガスを供給して、オゾンガスを発生させて、オゾン含有ガスを得、次いで、得られた該オゾン含有ガスを、該オゾン溶解手段に供給すること、
- 該循環タンク内の該被溶解水の液面の高さを調節することにより、該循環タンクに供給する該原料超純水の供給量を調節すること、
- 該被溶解水に溶解させるオゾンの量を調節することにより、該オゾン溶解水中の溶存オゾン濃度を調節すること、
- を特徴とするオゾン水供給方法。
- [請求項2] 前記ユースポイントから返送する前記返送オゾン水中のパーティクルを、パーティクル除去用フィルターで除去することを特徴とする請求項1記載のオゾン水供給方法。
- [請求項3] 前記オゾン溶解手段で前記被溶解水に溶解しなかったオゾンガスを、前記循環タンクに供給することを特徴とする請求項1又は2いずれか1項記載のオゾン水供給方法。
- [請求項4] 前記被溶解水中の溶存オゾン濃度を測定し、該溶存オゾン濃度を基に、前記オゾン溶解手段へ供給すべきオゾンの供給量を算出して、前記オゾン溶解手段へのオゾン含有ガスの供給量を調節することにより、該オゾン溶解水中の溶存オゾン濃度を調節することを特徴とする請求項1～3いずれか1項記載のオゾン水供給方法。
- [請求項5] 原料超純水が供給され且つユースポイントからの返送オゾン水が返

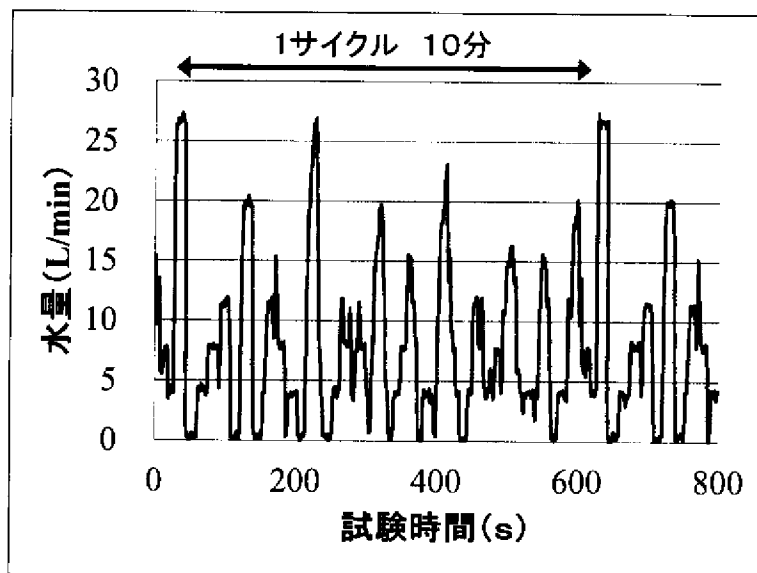
送される循環タンクと、オゾンガスを発生させてオゾン含有ガスを得るための放電式のオゾン発生手段と、該放電式のオゾン発生手段に窒素ガスの含有量が0.01体積%以下の酸素ガスを供給する原料酸素ガス供給管と、被溶解水に該オゾン発生手段で発生させたオゾンガスを溶解させて、オゾン溶解水を得るためのオゾン溶解手段と、該循環タンクと該オゾン溶解手段とを繋ぐ被処理水供給管と、該オゾン発生手段と該オゾン溶解手段とを繋ぐオゾン含有ガス供給管と、該オゾン溶解手段と該ユースポイントとを繋ぐオゾン溶解水供給管と、該ユースポイントと該循環タンクとを繋ぐ返送管と、該循環タンク内の液面の高さを制御するための循環タンク液面制御手段と、該オゾン溶解水中の溶存オゾン濃度を調節するための溶存オゾン濃度調節手段と、を有するオゾン水供給装置。

[請求項6] 前記返送管にパーティクル除去用フィルターが付設されていることを特徴とする請求項5記載のオゾン水供給装置。

[請求項7] 前記オゾン溶解手段で被溶解水に溶解しなかったオゾンガスを、前記循環タンクに供給するための未溶存オゾンガス供給手段が設置されていることを特徴とする請求項5又は6いずれか1項記載のオゾン水供給装置。

[請求項8] 前記溶存オゾン濃度調節手段が、被溶解水中の溶存オゾン濃度を測定する第一濃度計と、該第一濃度計で測定された溶存オゾン濃度に基づいて、前記オゾン溶解手段へ供給すべきオゾンガスの供給量を算出して、前記オゾン発生手段にオゾンガスの発生量を調節するための命令を送る演算部とからなることを特徴とする請求項5～7いずれか1項記載のオゾン水供給装置。

[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/050098

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C02F1/78(2006.01)i, B01F1/00(2006.01)i, B01F15/02(2006.01)i, B01F15/04(2006.01)i, C01B13/10(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)

C02F1/78, B01F1/00-5/26, 15/00-06, C01B13/10, 11, B08B3/08

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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 2013-202451 A (Kurita Water Industries Ltd.), 07 October 2013 (07.10.2013), paragraphs [0001], [0016] to [0025]; fig. 1 (Family: none)	1-8
Y	WO 2005/080263 A1 (Toshiba Mitsubishi-Electric Industrial Systems Corp.), 01 September 2005 (01.09.2005), claims 1, 2; paragraphs [0017], [0018], [0049], [0061], [0130] & JP 2011-63511 A & JP 2011-63512 A & JP 2011-88821 A & JP 2011-98886 A & JP 4953814 B & US 2006/0049738 A1 & EP 1719735 A1 & EP 2287114 A2 & WO 2005/080264 A & KR 10-2006-0012568 A	1-3, 5-7

☒ 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
24 February 2015 (24.02.15)

Date of mailing of the international search report
10 March 2015 (10.03.15)

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/JP2015/050098

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 2008-221144 A (Kurita Water Industries Ltd.), 25 September 2008 (25.09.2008), paragraphs [0001], [0022] to [0030]; fig. 1 (Family: none)	4, 8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C02F1/78(2006.01)i, B01F1/00(2006.01)i, B01F15/02(2006.01)i, B01F15/04(2006.01)i, C01B13/10(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. C02F1/78, B01F1/00-5/26, 15/00-06, C01B13/10, 11, B08B3/08

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 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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 2013-202451 A（栗田工業株式会社）2013. 10. 07, 【0 0 0 1】、 【0 0 1 6】－【0 0 2 5】、図1（ファミリーなし）	1-8
Y	WO 2005/080263 A1（東芝三菱電機産業システム株式会社） 2005. 09. 01, 【請求項1】、【請求項2】、【0 0 1 7】、【0 0 1 8】、 【0 0 4 9】、【0 0 6 1】、【0 1 3 0】 & JP 2011-63511 A & JP 2011-63512 A & JP 2011-88821 A & JP 2011-98886 A & JP 4953814 B & US 2006/0049738 A1 & EP 1719735 A1 & EP 2287114 A2 & WO 2005/080264 A & KR 10-2006-0012568 A	1-3, 5-7

☒ 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 4 . 0 2 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

1 0 . 0 3 . 2 0 1 5

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）

片山 真紀

4 D

4 5 0 5

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

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 2008-221144 A (栗田工業株式会社) 2008.09.25, 【0001】、 【0022】－【0030】、図1 (ファミリーなし)	4, 8