

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 9 月 22 日 (22.09.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/087396 A1

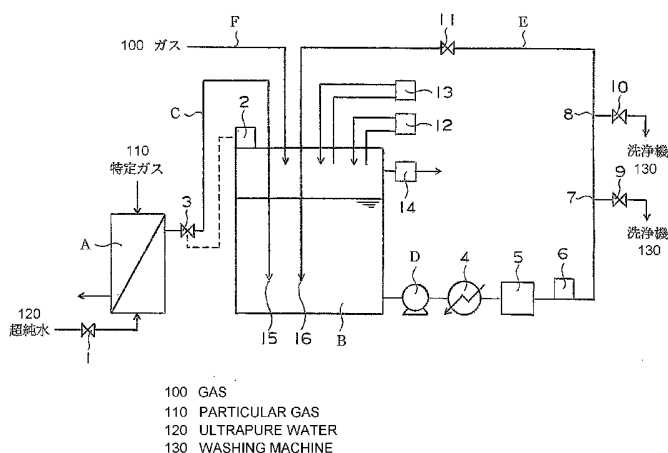
- (51) 国際特許分類: **B08B 3/08**,
B01F 1/00, C02F 1/68, H01L 21/304
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/004900
- (22) 国際出願日: 2005 年 3 月 14 日 (14.03.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2004-075624 2004 年 3 月 17 日 (17.03.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 栗田工業株式会社 (KURITA WATER INDUSTRIES 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): 床嶋 裕人 (TOKOSHIMA, Hiroto) [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). 井田 純一 (IDA, Junichi) [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). 森田 博志 (MORITA, Hiroshi) [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: 内山 充 (UCHIYAMA, Mitsuru); 〒1010041 東京都千代田区神田須田町一丁目 4 番 1 号 T S I 須田町ビル 8 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ,

[続葉有]

(54) Title: CIRCULATION TYPE GAS-DISSOLVED WATER SUPPLY DEVICE AND METHOD OF OPERATING SUCH DEVICE

(54) 発明の名称: 循環式ガス溶解水供給装置及び該装置の運転方法



(57) Abstract: A circulation type gas-dissolved water supply device comprising a dissolver (A) for producing a particular gas-dissolved water, a water tank (B) for storing the gas-dissolved water, a connection piping (C) for connecting the dissolver (A) to the water tank (B), a pump (D) for delivering the stored water in the water tank (B), a circulation piping (E) extending from the water tank (B) to a branch point to the pump (D) and to a washing machine and back to the water tank (B), a gas piping (F) for supplying gas to the upper space in the water tank (B), the lower ends of the pipings (C, E) lying below the water surface in the water tank (B); and an operating method wherein in the described device, the amount of gas-dissolved water resupplied from the dissolver (A) to the water tank (B) is 5 vol. parts or more per 100 vol. parts of the gas-dissolved water delivered by the pump (D). The invention makes it possible to feed the gas-dissolved water unused in the washing machine back to the water tank, to maintain above a fixed value the concentration of a particular gas present dissolved in the gas-dissolved water, and to keep low the concentration of the particular gas in the upper space of the water tank storing the gas-dissolved water.

[続葉有]



BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(57) 要約:

特定のガス溶解水を製造する溶解装置 (A)、ガス溶解水を貯留する水槽 (B)、溶解装置 (A) と水槽 (B) をつなぐ接続配管 (C)、水槽 (B) の貯留水を送り出すポンプ (D)、水槽 (B) よりポンプ (D) と洗浄機への分岐点を経て水槽 (B) に戻る循環配管 (E)、水槽 (B) の上部空間にガスを供給するガス配管 (F) を有する装置であって、前記配管 (C) と配管 (E) の下端が水槽 (B) 内の水面下に没している循環式ガス溶解水供給装置、及び、該装置において、溶解装置 (A) から水槽 (B) へ補給するガス溶解水の量を、ポンプ (D) により送り出されるガス溶解水 100 体積部に対して 5 体積部以上とする運転方法。本発明により、洗浄機で使用されなかったガス溶解水を水槽へ戻し、ガス溶解水に溶存する特定のガスの濃度を一定値以上に維持し、ガス溶解水を貯留する水槽の上部空間の特定のガスの濃度を低く保つことができる。

明細書

循環式ガス溶解水供給装置及び該装置の運転方法

5 技術分野

本発明は、循環式ガス溶解水供給装置及び該装置の運転方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、電子材料などのウェット洗浄工程で使用される特定のガスを溶解して洗浄効果を高めたガス溶解水供給装置において、洗浄機で使用されなかったガス溶解水を水槽へ戻し、ガス溶解水に溶存する特定のガスの濃度を一定値以上に維持し、かつ、ガス溶解水を貯留する水槽の上部空間の特定のガスの濃度を低く保つことができる循環式ガス溶解水供給装置及び該装置の運転方法に関する。

背景技術

半導体用シリコン基板、液晶用ガラス基板、フォトマスク用石英基板などの電子材料の表面から、微粒子、有機物、金属などを除去することは、製品の品質、歩留まりを確保する上で極めて重要である。ウェット洗浄工程のリンスに使用可能な高純度の純水あるいは超純水に、水素、オゾンなどの特定のガスを溶解した洗浄水が、数%オーダーの薬品を溶解した洗浄液に匹敵する洗浄効果を発揮する場合があることが分かってきた。強い酸化力を有し有機物や一部の金属汚染の除去に有効なオゾン水に加え、水素ガスを高濃度に溶解した水素水が、微粒子除去用の洗浄水として注目されるようになった。本発明者らは、微粒子により汚染された半導体用シリコン基板、液晶用ガラス基板などの電子材料を、使用する薬剤の量が少なく、しかも効率よく高い汚染物除去率で洗浄することができる電子材料用洗浄水として、溶存水素ガス濃度が0.7 mg/L以上飽和濃度以下であり、pHが6～12である超純水からなる電子材料用洗浄水を提案した(特許文献1)。

従来のガス溶解水を供給する装置は、溶存ガス濃度を維持するために一過式で供給することが一般的であり、ユースポイントでガス溶解水を使用していなくても、一定量のガス溶解水を通水してブローしていた。しかし、ガス溶解水の消費量を節減するために、ガス溶解水を循環供給することにより、無駄なブローをなくすことが試みられている。

例えば、洗浄用の水素含有超純水を、余剰が生じて廃棄することなく、使用水量が変動する場合にも、安定した溶存水素ガス濃度の水素含有超純水をユースポイントに供給する

ことができる水素含有超純水の供給装置として、超純水の溶存ガスを除去する脱気部と、水素ガスを脱気後の超純水に溶解させる溶解部と、ユースポイントで使われなかった余剰の水素含有超純水と補給される水素含有超純水の混合水を保持する密閉式の水槽を有し、密閉式の水槽の気相部に水位の変動に応じて水素ガスを補給することができ、水素含有超純水を送水ポンプによりフィルターを経由してユースポイントに送り、未使用の水素含有超純水を循環して水槽に戻す装置が提案されている(特許文献2)。しかし、この装置は水槽の上部空間が水素ガスで満たされるので、安全確保の面で不十分なものであった。

また、電子材料などのウェット洗浄に用いられるガス溶解水をユースポイントに供給し、ユースポイントで使用されなかった余剰のガス溶解水を貯留タンクに返送し、ガス溶解水のガス濃度に変動を生ずることなく、ガス溶解水を循環使用することができるガス溶解水供給装置として、ユースポイントで使用されなかった余剰のガス溶解水を返送する貯留タンクに、ガス溶解水の液面に接して上下動し、ガス溶解水と気相とを遮断する遮蔽材を設けたガス溶解水供給装置が提案されている(特許文献3)。この装置は、有用かつ安全であるが、特殊な部材を必要とするために、実用性には難点があった。

15 [特許文献1] 特開平11-29794号公報(第2頁)

[特許文献2] 特開平11-77021号公報(第2頁、図3)

[特許文献3] 特開2000-271549号公報(第2頁、図1、図2)

本発明は、電子材料などのウェット洗浄工程で使用する特定のガスを溶解して洗浄効果を高めたガス溶解水供給装置において、洗浄機で使用されなかったガス溶解水を水槽へ戻し、ガス溶解水に溶存する特定のガスの濃度を一定値以上に維持し、かつ、ガス溶解水を貯留する水槽の上部空間の特定のガスの濃度を低く保つことができる循環式ガス溶解水供給装置及び該装置の運転方法を提供することを目的としてなされたものである。

発明の開示

25 本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、ユースポイントで使用されなかったガス溶解水と、使用されたガス溶解水を補給するために供給したガス溶解水の混合水を保持する水槽を設け、水槽の水位を一定に保つことにより必要量のガス溶解水を補給し、補給するガス溶解水を一定量以上とすることにより、溶存する特定のガスの濃度を一定値以上に維持することができ、さらに、水に溶存している特定のガスが気相に揮散しても、窒素ガス、希ガスなどの不活性ガスを一定流量以上通気することにより、気相

中の特定のガスの濃度を一定値以下に抑えることができることを見だし、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、

- (1) 特定のガス溶解水を製造する溶解装置A、特定のガス溶解水を貯留する水槽B、溶解装置Aと水槽Bをつなぐ接続配管C、水槽Bの貯留水を洗浄機に送り出すポンプD、水槽BよりポンプDと洗浄機への分岐点を経て水槽Bに戻る循環配管E、水槽Bの上部空間にガスを供給するガス配管Fを有するガス溶解水供給装置であって、接続配管Cの下端と循環配管Eの下端が水槽B内の水面下に没していることを特徴とする循環式ガス溶解水供給装置、
- (2) ガス配管Fを通して不活性ガスを供給する(1)記載の循環式ガス溶解水供給装置、
- (3) 不活性ガスが、窒素ガスである(2)記載の循環式ガス溶解水供給装置、
- (4) 特定のガスが、水素ガスである(1)記載の循環式ガス溶解水供給装置、
- (5) 水槽Bの上部空間を監視する酸素ガス検知器又は酸素ガス濃度計を有する(4)記載の循環式ガス溶解水供給装置、
- (6) 特定のガス溶解水を製造する溶解装置A、特定のガス溶解水を貯留する水槽B、溶解装置Aと水槽Bをつなぐ接続配管C、水槽Bの貯留水を洗浄機に送り出すポンプD、水槽BよりポンプDと洗浄機への分岐点を経て水槽Bに戻る循環配管E、水槽Bの上部空間にガスを供給するガス配管Fを有し、分岐点において特定のガス溶解水が洗浄機に供給され、残余の特定のガス溶解水が循環して水槽Bに戻され、接続配管Cの下端と循環配管Eの下端が水槽B内の水面下に没している循環式ガス溶解水供給装置の運転方法において、溶解装置Aから水槽Bへ補給するガス溶解水の量を、ポンプDにより送り出されるガス溶解水100体積部に対して5体積部以上とすることを特徴とする循環式ガス溶解水供給装置の運転方法、
- (7) 特定のガスが水素ガスであって、溶解装置Aから水槽Bへ補給されるガス溶解水の溶存水素ガス濃度を0.6mg/L以上とする(6)記載の循環式ガス溶解水供給装置の運転方法、
- (8) ガス配管Fを通して供給するガスの流量を、水槽Bの気液接触面積に対して0.15~50L(標準状態)/min・m²とすることにより、水槽Bの上部空間中の水素ガス濃度を4.0体積%以下に保つ(7)記載の循環式ガス溶解水供給装置の運転方法、
- (9) 水槽Bから供給される水素ガス溶解水の溶存水素ガス濃度を、0.6mg/L以上

とする(7)又は(8)記載の循環式ガス溶解水供給装置の運転方法、及び、

(10) 水槽Bの液面の高さの変動を、標準水位の60%以下に保つ(6)記載の循環式ガス溶解水供給装置の運転方法、

を提供するものである。

5

図面の簡単な説明

Fig. 1は本発明装置の一態様の工程系統図、Fig. 2は実施例で用いた装置の説明図、Fig. 3は水素ガス溶解水の溶存水素ガス濃度の経時的変化を示すグラフ、Fig. 4は水槽の上部空間の水素ガス濃度の経時的変化を示すグラフである。図中符号Aは溶解装置、Bは水槽、Cは接続配管、Dはポンプ、Eは循環配管、Fはガス配管、aは溶解装置、bは水槽、cは接続配管、dはポンプ、eは循環配管、fはガス配管、1はバルブ、2は液面計、3はバルブ、4は熱交換器、5は純化機構、6はガス濃度計、7は分岐点、8は分岐点、9はバルブ、10はバルブ、11はバルブ、12は特定ガスモニター、13は酸素ガスモニター、14は圧力調整器、15は接続配管の下端、16は循環配管の下端を表す。

10
15

発明を実施するための最良の形態

本発明の循環式ガス溶解水供給装置は、特定のガス溶解水を製造する溶解装置A、特定のガス溶解水を貯留する水槽B、溶解装置Aと水槽Bをつなぐ接続配管C、水槽Bの貯留水を洗浄機に送り出すポンプD、水槽BよりポンプDと洗浄機への分岐点を経て水槽Bに戻る循環配管E、水槽Bの上部空間にガスを供給するガス配管Fを有するガス溶解水供給装置であって、接続配管Cの下端と循環配管Eの下端が水槽B内の水面下に没している。

20

本発明装置又は本発明方法を適用することができる特定のガスとしては、例えば、水素ガス、オゾンガス、酸素ガス、アルゴンガス、炭酸ガス、窒素ガスなどを挙げることができる。本発明は、これらの中で、水素ガス溶解水に特に好適に適用することができる。

25

Fig. 1は、本発明装置の一態様の工程系統図である。本態様の装置は、特定のガス溶解水を製造する溶解装置A、特定のガス溶解水を貯留する水槽B、溶解装置Aと水槽Bをつなぐ接続配管C、水槽Bの貯留水を洗浄機に送り出すポンプD、水槽BよりポンプDと洗浄機への分岐点を経て水槽Bに戻る循環配管E、水槽Bの上部空間にガスを供給するガス配管Fを有する。超純水がバルブ1を経由して溶解装置Aに送られ、特定のガスを溶

30

解してガス溶解水となる。水槽Bには液面計2が設けられ、液面計から送られる信号によりバルブ3の開度が制御され、水槽B内の水位が一定に保たれる。水槽B内に貯留されたガス溶解水は、ポンプDにより送り出され、熱交換器4により一定の温度になるように加温又は冷却され、ポンプの二次側に設置された純化機構5により微粒子などが除去され、

5 ガス濃度計6によりガス溶解水の特定のガス濃度が測定される。ガス溶解水は、循環配管Eの分岐点7、8で分流し、バルブ9、10を経由して洗浄機に送られ、電子材料などの洗浄に使用される。洗浄に使用されなかった余剰のガス溶解水は、循環配管Eを経て水槽Bに戻される。循環配管Eには、ユースポイントにおける水压を一定に保つためのバルブ11が設けられている。

10 水槽Bには、水槽Bの上部空間にガスを供給するガス配管Fが設けられ、ガス配管Fから供給されるガスにより、水槽Bの上部空間の特定のガスを希釈し、上部空間の特定のガス濃度を一定の値以下に保つ。水槽Bの上部空間には、上部空間の特定のガス濃度を監視する特定ガスモニター12、上部空間の酸素ガス濃度を監視する酸素ガスモニター13、上部空間を陽圧に保つための圧力調整器14が設けられている。

15 本発明の循環式ガス溶解水供給装置においては、接続配管Cの下端15と循環配管Eの下端16が水槽B内の水面下に没している。接続配管Cの下端15と循環配管Eの下端16が水槽B内の水面下に没することにより、接続配管Cから水槽Bに補給される特定のガス溶解水と、循環配管Eから水槽Bに戻される特定のガス溶解水が上部空間の気相と接触することがなく、ガス溶解水から特定のガスが揮散して、ガス溶解水の特定のガス濃度が

20 低下することを防止するとともに、上部空間の特定のガス濃度が上昇することを防止することができる。

本発明装置においては、ガス配管Fを通して不活性ガスを供給することが好ましい。水に溶解する特定のガスが、水素ガス、オゾンガスなどの危険性を有するガスである場合、ガス配管Fを通して水槽Bの上部空間に不活性ガスを供給することにより、上部空間の特定のガス濃度を下げて装置の安全性を高めることができる。供給する不活性ガスに特に制限はなく、例えば、窒素ガス、希ガスなどを挙げることができる。これらの中で、窒素ガスを好適に用いることができる。

本発明装置は、特定のガスが水素ガスである循環式水素ガス溶解水供給装置として好適に用いることができる。水素ガス溶解水は、電子材料などの洗浄に使用して、付着した微

30 粒子の除去に優れた効果を発揮する。しかし、水素ガス溶解水を水槽Bに貯留すると水槽

Bの上部空間は水素ガス濃度の高い状態となる。常温常圧における水素ガスと空気の混合気体の爆発下限界は、水素ガス4.1体積%なので、水槽Bの上部空間が水素ガス濃度の高い状態となると極めて危険である。本発明装置は、循環式水素ガス溶解水供給装置として用いても、水層Bの上部空間の水素ガス濃度を低く保つことができるので、安全を保つて水素ガス溶解水を洗浄機に供給することができる。

本発明装置において、特定のガスが水素ガスである場合には、水槽Bの上部空間を監視する酸素ガス検知器又は酸素ガス濃度計を設けることが好ましい。不慮の事故などにより、水槽Bの上部空間の水素ガス濃度が4体積%を超えて、そこに着火源があったとしても、酸素ガスが存在しなければ爆発は起こらない。本発明装置では、水槽B内は圧力調節器14により常に陽圧に保たれているので、外気から水槽Bへの酸素ガスの混入はなく、通常であれば水槽Bの上部空間の酸素ガス濃度は0体積%である。しかし、水槽Bの上部空間に不活性ガスを供給しても、万一空気が侵入した場合には危険な状態を招くことになるので、酸素ガス検知器又は酸素ガス濃度計を設け、水槽Bの上部空間を監視することにより、より安全性を高めることができる。

本発明の循環式ガス溶解水供給装置は、Fig. 1に示す態様とは異なる態様とすることができる。例えば、バルブ1とバルブ3のうちのいずれか1個を省き、残ったバルブに液面計2から信号を送って開度を制御し、水槽B内の水位を一定に保つことができる。また、ガス濃度計6は、循環配管Eと水槽Bの内部のガス溶解水の溶存ガス濃度を測定するためのものであり、循環配管Eのどこに位置していてもよく、水槽B内のガス溶解水の溶存ガス濃度をガス濃度計で直接測定することもできる。さらに、上部空間の特定のガス濃度を監視する特定ガスモニター12と上部空間の酸素ガス濃度を監視する酸素ガスモニター13の排気は、系外に排出することもできる。

本発明の循環式ガス溶解水供給装置の運転方法においては、特定のガス溶解水を製造する溶解装置A、特定のガス溶解水を貯留する水槽B、溶解装置Aと水槽Bをつなぐ接続配管C、水槽Bの貯留水を洗浄機に送り出すポンプD、水槽BよりポンプDと洗浄機への分岐点を経て水槽Bに戻る循環配管E、水槽Bの上部空間にガスを供給するガス配管Fを有し、分岐点において特定のガス溶解水が洗浄機に供給され、残余の特定のガス溶解水が循環して水槽Bに戻され、接続配管Cの下端と循環配管Eの下端が水槽B内の水面下に没している循環式ガス溶解水供給装置において、溶解装置Aから水槽Bへ補給されるガス溶解水の量を、循環水100体積部に対して5体積部以上とする。

本発明装置において、循環配管を循環するガス溶解水が分岐点で分流し、洗浄機において洗浄に使用されると、水槽Bへ戻るガス溶解水の量が減少し、水槽B内のガス溶解水の量が減少し始める。このとき、液面計2により液面の低下を検出し、バルブ3に信号を送ってバルブの開度を大きくし、液面の高さが一定になるように、溶解装置Aから水槽Bに
5 ガス溶解水を補給する。本発明方法において、水槽Bの液面の高さの変動は、標準水位の60%以下であることが好ましく、40%以下であることがより好ましく、20%以下であることがさらに好ましい。水槽の液面の高さの変動が標準水位の60%を超えると、接続配管Cの下端、循環配管Eの下端が水面下に没しにくくなるとともに、水槽Bの上部空間の気相の組成が変動して、本発明装置を安定して運転することが困難となるおそれがある。
10 通常、液面計2により、上限水位、下限水位を設定し、液面高さがこの範囲になるように接続配管Cからの補給水量を制御する。

本発明方法において、ポンプDにより送り出されるガス溶解水100体積部に対して、5体積部以上のガス溶解水が洗浄機において使用される場合は、洗浄に使用された量と等しいガス溶解水を溶解装置Aから水槽Bに補給することにより、ガス溶解水の溶存ガス濃度を所定の値に保つことができる。しかし、洗浄機において使用されるガス溶解水の量が、ポンプDにより送り出されるガス溶解水100体積部に対して5体積部未満である場合は、溶解装置Aから水槽Bへ補給するガス溶解水の量を、ポンプDにより送り出されるガス溶解水100体積部に対して5体積部以上とする。この場合は、水槽B又は循環配管Eからガス溶解水の一部をブローして、水槽Bの液面の高さを一定にすることが好ましい。
15 このために、水槽B又は循環配管Eの任意の位置に、ブロー配管を設けておくのがよい。溶解装置Aから水槽Bへ補給するガス溶解水の量が、ポンプDにより送り出されるガス溶解水100体積部に対して5体積部未満であると、ガス溶解水の溶存ガス濃度が低下するおそれがある。

本発明方法において、特定のガスが水素ガスであるときは、溶解装置Aから水槽Bへ補給される水素ガス溶解水の溶存水素ガス濃度を0.6mg/L以上とすることが好ましく、1.0mg/L以上とすることがより好ましい。電子材料などに付着した微粒子を水素ガス溶解水を用いて洗浄するとき、溶存水素ガス濃度が0.6mg/L以上であると、良好な洗浄効果が発現する。また、溶解装置Aから水槽Bへ補給する水素ガス溶解水の溶存水素ガス濃度を1.0mg/Lとすることにより、水槽BからポンプDにより循環配管E
25 へ送り出し、洗浄機において使用する水素ガス溶解水の溶存水素ガス濃度を容易に0.6

mg/L以上に保つことができる。

- 本発明方法において、特定のガスが水素ガスであるときは、ガス配管Fを通して供給するガスの流量を、水槽Bの気液接触面積に対して0.15～50L(標準状態)/min・m²とすることにより、水槽Bの上部空間の水素ガス濃度を4.0体積%以下に保つことが好ましい。ガス配管Fを通して供給するガスの流量が水槽Bの気液接触面積に対して0.15L(標準状態)/min・m²未満であると、水槽Bの上部空間の水素ガス濃度が4.0体積%を超えるおそれがある。常温常圧における水素ガスと空気の混合気体の爆発下限界は、水素ガス4.1体積%なので、水槽Bの上部空間の水素ガス濃度を4.0体積%以下とすることにより、水槽B内部での爆発事故を防止し得るのみならず、水槽Bの上部空間の気体が大気中に洩れた場合でも、爆発事故の可能性をなくすることができる。ガス配管Fを通して供給するガスの流量が水槽Bの気液接触面積に対して50L(標準状態)/min・m²を超えると、水素ガス溶解水から水槽Bの上部空間の気相への水素ガスの揮散量が多くなり、水素ガス溶解水の溶存水素ガス濃度が低下するおそれがある。ガス配管Fを通して水槽Bの上部空間に供給したガスは、圧力調整器14を経由して排出することができる。

実施例

以下に、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によりなんら限定されるものではない。

- 実施例及び比較例においては、Fig. 2に示すガス溶解水供給装置を用いて、水素ガス溶解水の循環試験を行った。この装置は、ポリプロピレン製のガス透過膜を備えた水素ガス溶解装置a、気液接触面積0.25m²、容積200Lの水槽b、溶解装置aと水槽bをつなぐ接続配管c、水槽bの水位変動を6.4cm以下に調整するバルブ3、水槽bより循環配管eに水素ガス溶解水を送り出すポンプd、水素ガス溶解水の温度を25℃に保つための熱交換器4、フィルター5、溶存水素ガス濃度計6、ブロー水排出バルブ9、循環配管e内の圧力を0.2MPaに保つバルブ11、水槽bの上部空間に窒素ガスを供給するガス配管f、供給ガスの出口側で水槽bの上部空間を陽圧に保つための圧力調整器14、水槽bの上部空間の水素ガス濃度を測定するセンサー12を備えている。接続配管cの下端15と循環配管eの下端16は、水槽の底から10cm上方に離れた位置にある。
- 実施例1

溶解装置 a で溶存水素ガス濃度 1.0 mg/L の水素ガス溶解水を調製し、水槽 b 内に水素ガス溶解水 160 L を入れ、循環配管 e を水素ガス溶解水で満たした。

溶解装置 a から水槽 b へ溶存水素ガス濃度 1.0 mg/L の水素ガス溶解水 1.0 L/min を供給し、ポンプ d により水槽 b から循環配管 e へ水素ガス溶解水 20 L/min を送り出し、ブロー水排出バルブ 9 からブロー水 1.0 L/min を排出して、水素ガス溶解水を循環した。また、ガス配管 f から窒素ガス $0.5 \text{ L (標準状態) / min}$ を水槽 b の上部空間に供給した。

溶存水素ガス濃度計 6 で測定した水素ガス溶解水の溶存水素ガス濃度は、運転開始時 1.0 mg/L 、1 時間後 0.88 mg/L 、2 時間後 0.75 mg/L 、3 時間後 0.68 mg/L 、4 時間後 0.66 mg/L 、5 時間後 0.65 mg/L 、6 時間後 0.65 mg/L であった。水槽 B の上部空間の水素ガス濃度は、運転開始時から 18 時間後まで一貫して 0.0 体積% であった。

比較例 1

溶解装置 a から水槽 b へ溶存水素ガス濃度 1.0 mg/L の水素ガス溶解水 0.5 L/min を供給し、ブロー水排出バルブ 9 からブロー水 0.5 L/min を排出した以外は、実施例 1 と同様にして、ポンプ d により水槽 b から循環配管 e へ水素ガス溶解水 20 L/min を送り出し、水素ガス溶解水を循環した。

溶存水素ガス濃度計 6 で測定した水素ガス溶解水の溶存水素ガス濃度は、運転開始時 1.0 mg/L 、1 時間後 0.85 mg/L 、2 時間後 0.73 mg/L 、3 時間後 0.65 mg/L 、4 時間後 0.57 mg/L 、5 時間後 0.53 mg/L 、6 時間後 0.49 mg/L であった

比較例 2

溶解装置 a から水槽 b への水素ガス溶解水の供給と、ブロー水排出バルブ 9 からのブロー水の排出を行わなかった以外は、実施例 1 と同様にして、ポンプ d により水槽 b から循環配管 e へ水素ガス溶解水 20 L/min を送り出し、水素ガス溶解水を循環した。

溶存水素ガス濃度計 6 で測定した水素ガス溶解水の溶存水素ガス濃度は、運転開始時 1.0 mg/L 、1 時間後 0.83 mg/L 、2 時間後 0.69 mg/L 、3 時間後 0.49 mg/L 、4 時間後 0.35 mg/L 、5 時間後 0.25 mg/L 、6 時間後 0.21 mg/L であった。

30 実施例 2

ガス配管 f から水槽 b の上部空間に供給する窒素ガスの量を $0.0375 \text{ L (標準状態) / min}$ とした以外は、実施例 1 と同様にして、溶解装置 a から水槽 b へ溶存水素ガス濃度 1.0 mg/L の水素ガス溶解水 1.0 L/min を供給し、ポンプ d により水槽 b から循環配管 e へ水素ガス溶解水 20 L/min を送り出し、ブロー水排出バルブ 9 からブロー水 1.0 L/min を排出し、水素ガス溶解水を循環した。

ガス濃度計 6 で測定した水素ガス溶解水の溶存水素ガス濃度は、運転開始時 1.0 mg/L 、1 時間後 0.88 mg/L 、2 時間後 0.75 mg/L 、3 時間後 0.68 mg/L 、4 時間後 0.66 mg/L 、5 時間後 0.65 mg/L 、6 時間後 0.65 mg/L であった。水素ガス濃度センサー 12 で測定した水槽 b の上部空間の水素ガス濃度は、運転開始時 $0.53 \text{ 体積\%}$ 、2 時間後 $1.48 \text{ 体積\%}$ 、4 時間後 $2.52 \text{ 体積\%}$ 、6 時間後 $3.13 \text{ 体積\%}$ 、8 時間後 $3.39 \text{ 体積\%}$ 、10 時間後 $3.56 \text{ 体積\%}$ 、12 時間後 $3.59 \text{ 体積\%}$ 、14 時間後、16 時間後、18 時間後はすべて $3.64 \text{ 体積\%}$ であった。

比較例 3

ガス配管 f から水槽 b の上部空間に窒素ガスを供給しなかった以外は、実施例 1 と同様にして、溶解装置 a から水槽 b へ溶存水素ガス濃度 1.0 mg/L の水素ガス溶解水 1.0 L/min を供給し、ポンプ d により水槽 b から循環配管 e へ水素ガス溶解水 20 L/min を送り出し、ブロー水排出バルブ 9 からブロー水 1.0 L/min を排出し、水素ガス溶解水を循環した。

特定ガスモニター 12 で測定した水槽 b の上部空間の水素ガス濃度は、運転開始時 $0.53 \text{ 体積\%}$ 、2 時間後 $1.77 \text{ 体積\%}$ 、4 時間後 $2.79 \text{ 体積\%}$ 、6 時間後 $3.49 \text{ 体積\%}$ 、8 時間後 $3.73 \text{ 体積\%}$ 、10 時間後 $3.88 \text{ 体積\%}$ 、12 時間後 $3.98 \text{ 体積\%}$ 、14 時間後 $4.02 \text{ 体積\%}$ 、16 時間後 $4.07 \text{ 体積\%}$ 、18 時間後 $4.10 \text{ 体積\%}$ であった。

実施例 1～2 及び比較例 1～3 の運転条件を第 1 表に、水素ガス溶解水の溶存水素ガス濃度の経時的変化を Fig. 3 に、水槽 b の上部空間の水素ガス濃度の経時的変化を Fig. 4 に示す。

第1表

	水素ガス溶解水 補給量 (L/min)	送り出し水100体積部 に対する補給水(体積部)	窒素ガス流量 (L/min・m ²)
実施例1	1.0	5	2.0
比較例1	0.5	2.5	2.0
比較例2	0	0	2.0
実施例2	1.0	5	0.15
比較例3	1.0	5	0

Fig. 3に見られるように、水槽bからポンプdにより循環配管eに送り出される水素ガス溶解水100体積部に対して、溶解装置aから水素ガス溶解水5体積部を補給した実施例1では、水槽bから送り出される水素ガス溶解水の溶存水素ガス濃度は、微粒子除去のための洗浄水として必要な0.6mg/L以上を保っている。これに対して、水槽bからポンプdにより循環配管に送り出される水素ガス溶解水100体積部に対して、溶解装置aから水素ガス溶解水2.5体積部を補給した比較例1では、水槽bから送り出される水素ガス溶解水の溶存水素ガス濃度は、0.6mg/Lを下回っている。溶解装置aから水槽bへの水素ガス溶解水の補給がない比較例2では、水槽bから送り出される水素ガス溶解水の溶存水素ガス濃度が急速に低下している。

この結果から、水素ガス溶解装置aから水槽bに補給する水素ガス溶解水の溶存水素ガス濃度を1.0mg/Lとし、水素ガス溶解水の補給量を、水槽bからポンプdにより循環配管eに送り出される水量100体積部に対して5体積部以上とすることにより、循環配管eに送り出される水素ガス溶解水の溶存水素ガス濃度を、洗浄水として十分な性能を発揮する0.6mg/L以上に保ち得ることが分かる。

Fig. 4に見られるように、水槽bの上部空間に水槽bの気液接触面積に対して、ガス配管fを通して2.0L(標準状態)/min・m²の窒素ガスを供給した実施例1では、水槽bの上部空間の水素ガス濃度は0体積%であり、ガス配管fを通して0.15L(標準

状態) / $\text{min} \cdot \text{m}^2$ の窒素ガスを供給した実施例 2 では、水槽 b の上部空間の水素ガス濃度は 3.64 体積% で安定する。これに対して、水槽 b の上部空間に窒素ガスを供給しない比較例 3 では、18 時間後には水槽 b の上部空間の水素ガス濃度は、水素ガスと空気の混合気体の爆発下限界とされる 4.1 体積% に達し、なおわずかに上昇する傾向にある。

- 5 この結果から、水槽 b の上部空間にガス配管 f を通して、水槽 b の気液接触面積に対して 0.15 N (標準状態) / $\text{min} \cdot \text{m}^2$ 以上の窒素ガスを供給することにより、水槽 b の上部空間の水素ガス濃度を 4.0 体積% 以下に保ち得ることが分かる。

産業上の利用可能性

- 10 本発明の循環式ガス溶解水供給装置及び該装置の使用方法によれば、電子材料などのウェット洗浄工程で使用される特定のガスを溶解したガス溶解洗浄水を用いて、洗浄機で使用されなかったガス溶解洗浄水を水槽へ戻し、ガス溶解洗浄水に溶存する特定のガスの濃度を一定値以上に維持し、かつ、ガス溶解洗浄水を貯留する水槽の上部空間の特定のガスの濃度を低く保つことができる。本発明装置及び方法は、水素ガス溶解水に適用して、溶
- 15 存水素ガス濃度を高く維持して十分な洗浄効果を発揮させ、しかも水素ガス溶解水を貯留する水槽の上部空間の水素ガス濃度を低く保ち、安全に水素ガス溶解水による電子材料などの洗浄を行うことができる。

請求の範囲

1. 特定のガス溶解水を製造する溶解装置A、特定のガス溶解水を貯留する水槽B、溶解装置Aと水槽Bをつなぐ接続配管C、水槽Bの貯留水を洗浄機に送り出すポンプD、水槽
- 5 BよりポンプDと洗浄機への分岐点を経て水槽Bに戻る循環配管E、水槽Bの上部空間にガスを供給するガス配管Fを有するガス溶解水供給装置であって、接続配管Cの下端と循環配管Eの下端が水槽B内の水面下に没していることを特徴とする循環式ガス溶解水供給装置。
2. ガス配管Fを通して不活性ガスを供給する請求の範囲1記載の循環式ガス溶解水供給
- 10 装置。
3. 不活性ガスが、窒素ガスである請求の範囲2記載の循環式ガス溶解水供給装置。
4. 特定のガスが、水素ガスである請求の範囲1記載の循環式ガス溶解水供給装置。
5. 水槽Bの上部空間を監視する酸素ガス検知器又は酸素ガス濃度計を有する請求の範囲4記載の循環式ガス溶解水供給装置。
- 15 6. 特定のガス溶解水を製造する溶解装置A、特定のガス溶解水を貯留する水槽B、溶解装置Aと水槽Bをつなぐ接続配管C、水槽Bの貯留水を洗浄機に送り出すポンプD、水槽BよりポンプDと洗浄機への分岐点を経て水槽Bに戻る循環配管E、水槽Bの上部空間にガスを供給するガス配管Fを有し、分岐点において特定のガス溶解水が洗浄機に供給され、残余の特定のガス溶解水が循環して水槽Bに戻され、接続配管Cの下端と循環配管Eの
- 20 下端が水槽B内の水面下に没している循環式ガス溶解水供給装置の運転方法において、溶解装置Aから水槽Bへ補給するガス溶解水の量を、ポンプDにより送り出されるガス溶解水100体積部に対して5体積部以上とすることを特徴とする循環式ガス溶解水供給装置の運転方法。

7. 特定のガスが水素ガスであって、溶解装置Aから水槽Bへ補給されるガス溶解水の溶存水素ガス濃度を 0.6 mg/L 以上とする請求の範囲6記載の循環式ガス溶解水供給装置の運転方法。
8. ガス配管Fを通して供給するガスの流量を、水槽Bの気液接触面積に対して $0.15 \sim 50 \text{ L (標準状態) / min} \cdot \text{m}^2$ とすることにより、水槽Bの上部空間中の水素ガス濃度を 4.0 体積%以下に保つ請求の範囲7記載の循環式ガス溶解水供給装置の運転方法。
9. 水槽Bから供給される水素ガス溶解水の溶存水素ガス濃度を、 0.6 mg/L 以上とする請求の範囲7又は8記載の循環式ガス溶解水供給装置の運転方法。
10. 水槽Bの液面の高さの変動を、標準水位の 60% 以下に保つ請求の範囲6記載の循環式ガス溶解水供給装置の運転方法。

Fig. 1

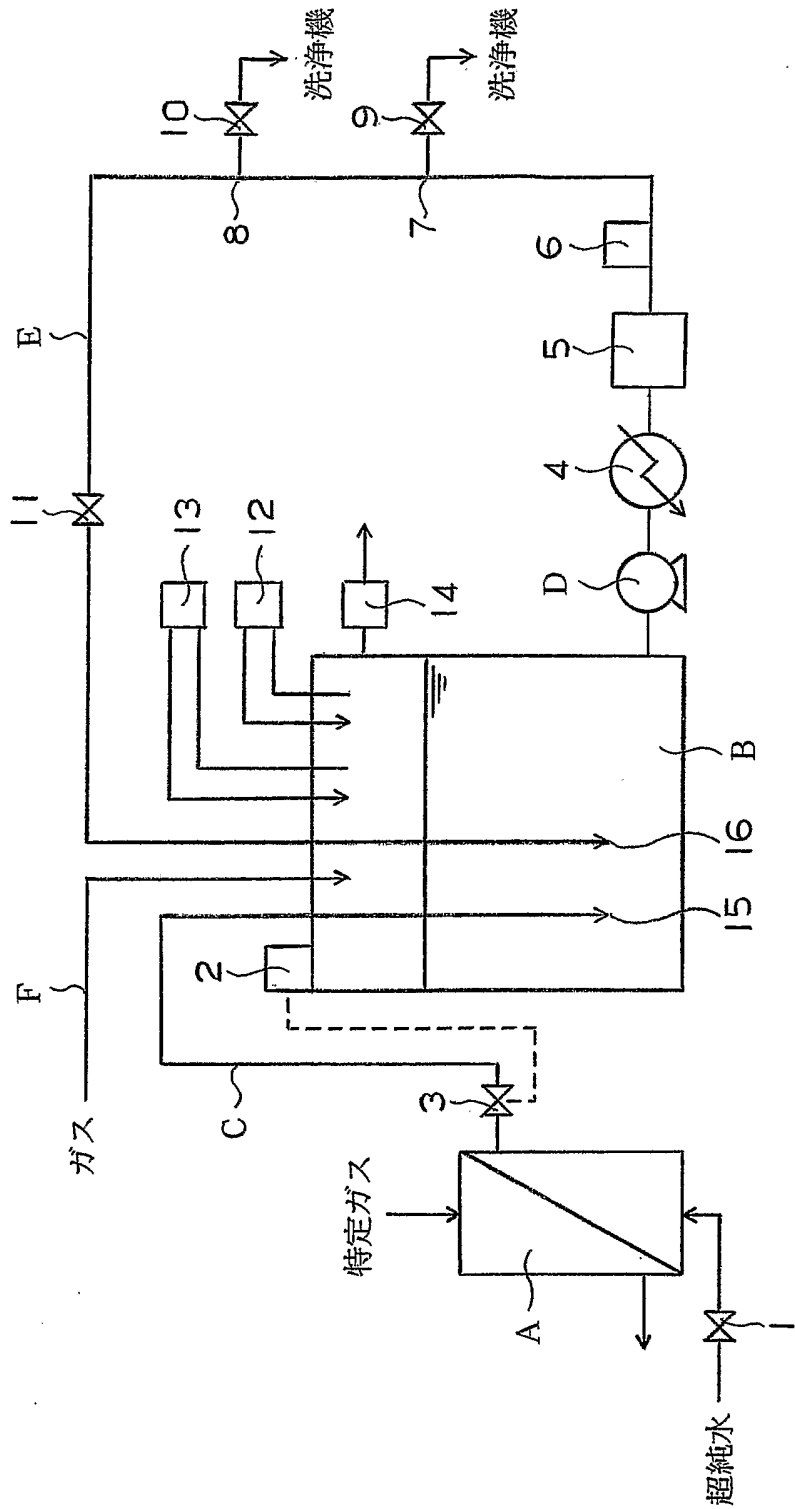


Fig. 2

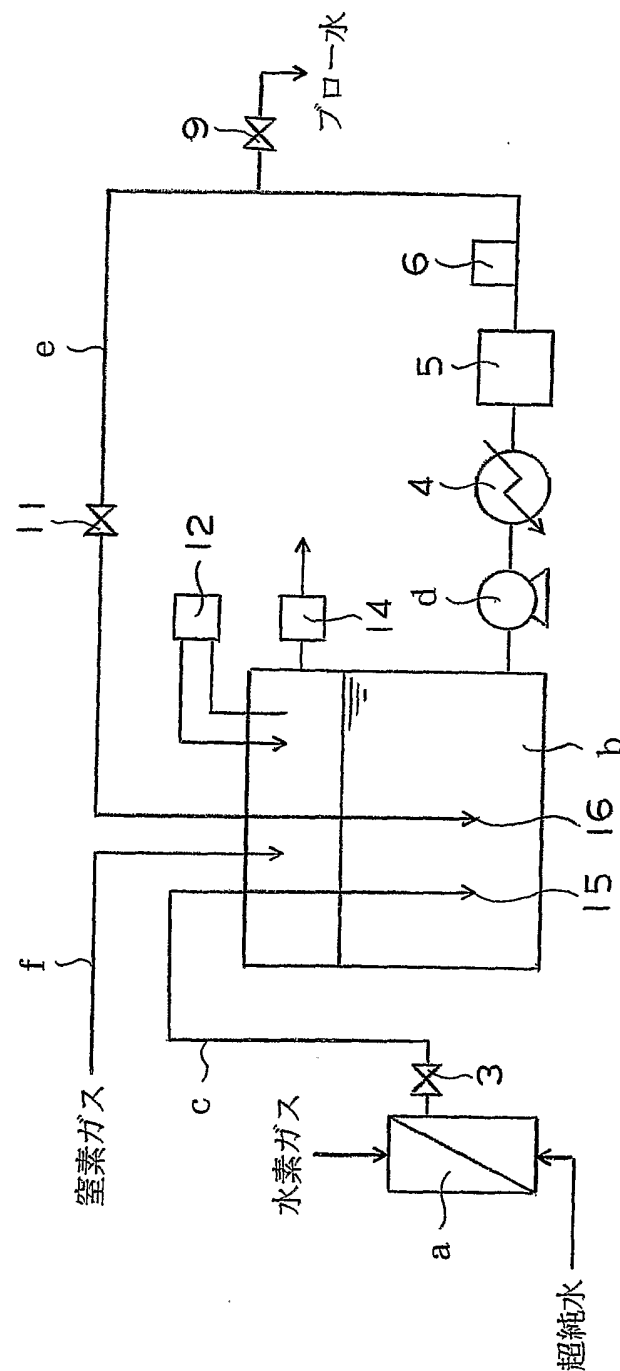


Fig. 3

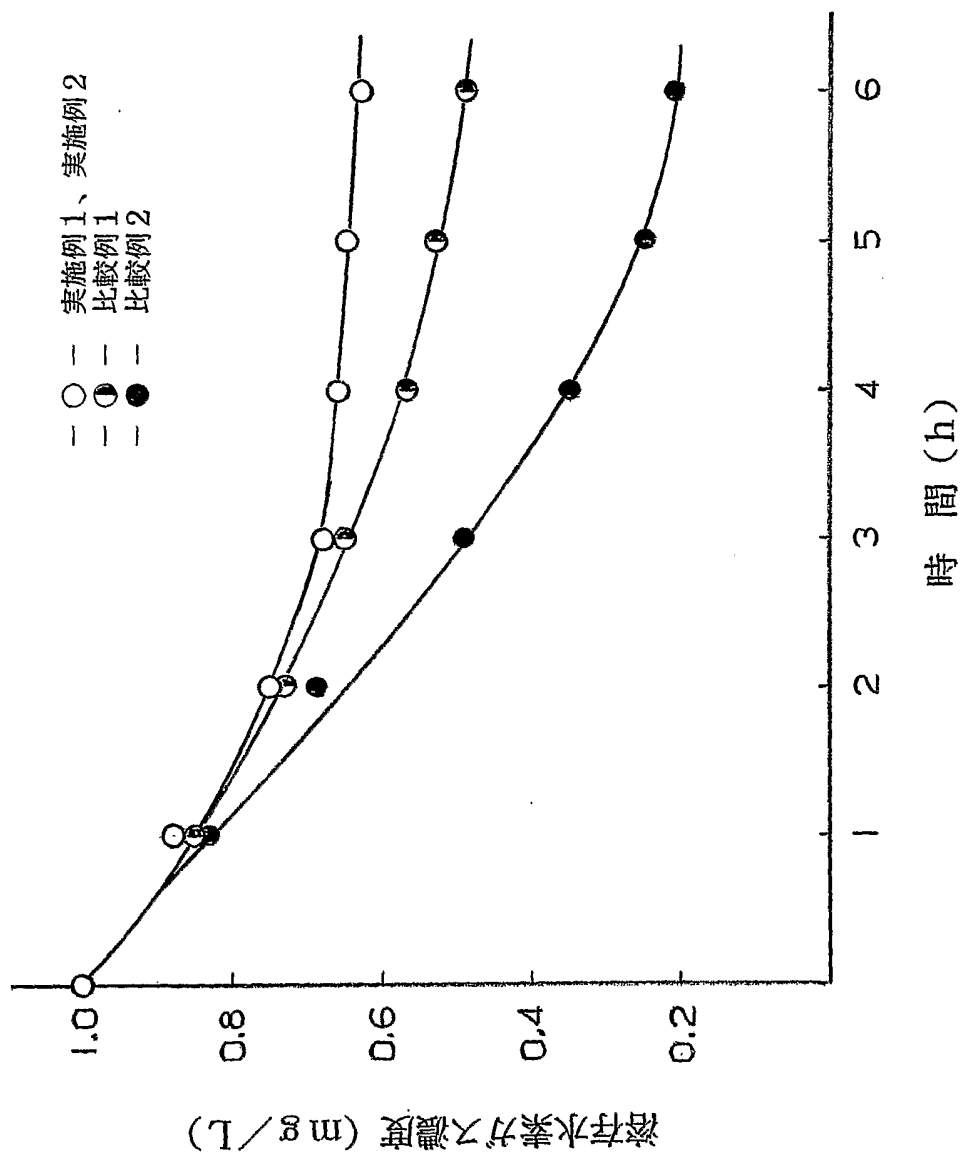
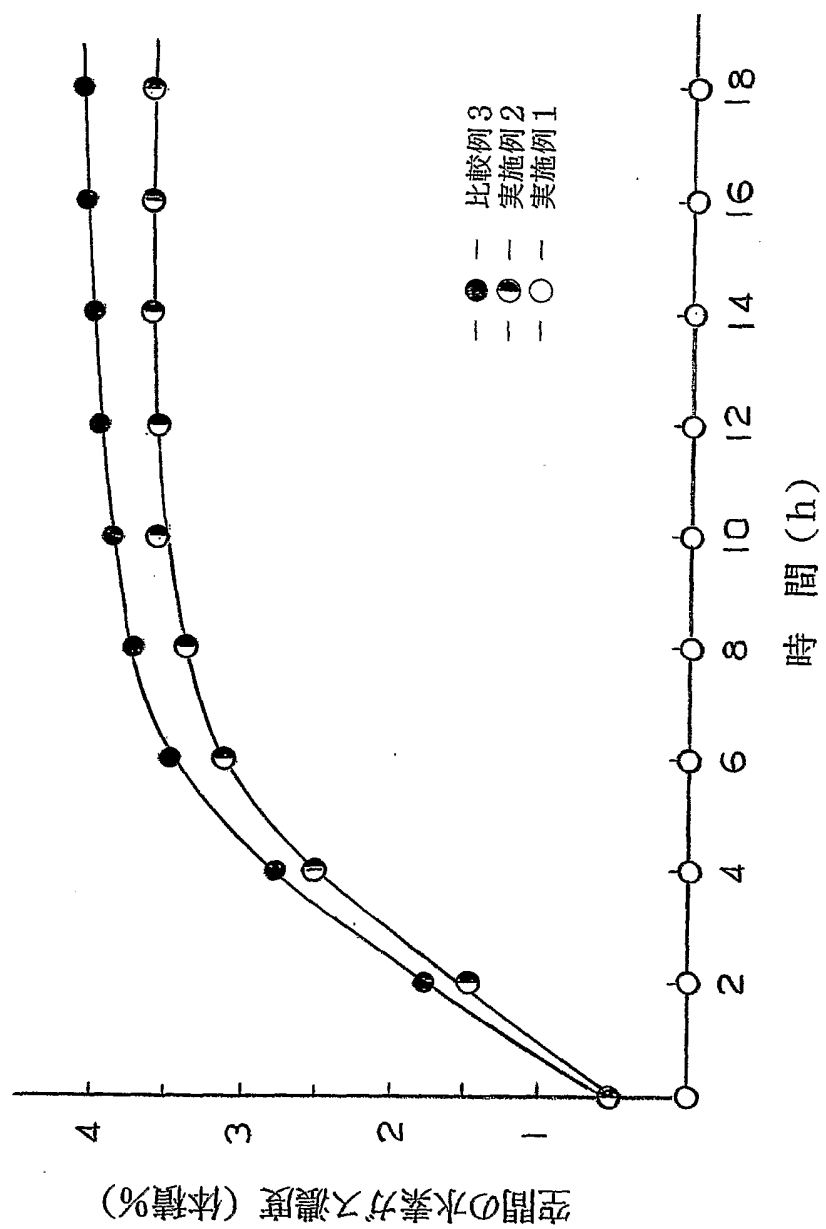


Fig. 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/004900

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ B08B3/08, B01F1/00, C02F1/68, H01L21/304

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)

Int.Cl.⁷ B08B3/08, B01F1/00, C02F1/68, 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	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

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 2003-334433 A (Kurita Water Industries Ltd.), 25 November, 2003 (25.11.03), Full text; Figs. 1 to 3 & WO 2003/097223 A1	1-10
Y	JP 2004-50119 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 19 February, 2004 (19.02.04), Full text; Figs. 1 to 6 & WO 2004/016447 A1	1-10
Y	JP 2003-221690 A (Mitsubishi Corp.), 08 August, 2003 (08.08.03), Par. Nos. [0058], [0068]; Fig. 1 & WO 2003/064727 A1	5

☒ 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
09 June, 2005 (09.06.05)Date of mailing of the international search report
28 June, 2005 (28.06.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/004900

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 2000-296899 A (Organo Corp.), 24 October, 2000 (24.10.00), Par. Nos. [0003], [0004]; Fig. 3 (Family: none)	8, 9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ B08B3/08, B01F1/00, C02F1/68, H01L21/304

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 (IPC))

Int.Cl.⁷ B08B3/08, B01F1/00, C02F1/68, 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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005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 請求の範囲の番号
Y	JP 2003-334433 A (栗田工業株式会社) 2003.11.25, 全文、第1-3図 & WO 2003/097223 A1	1-10
Y	JP 2004-50119 A (松下電器産業株式会社) 2004.02.19, 全文、第1-6図 & WO 2004/016447 A1	1-10

☒ 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

09.06.2005

国際調査報告の発送日

28.6.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

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)

山田 由希子

3K

3023

電話番号 03-3581-1101 内線 3332

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 請求の範囲の番号
Y	JP 2003-221690 A (三菱商事株式会社) 2003.08.08, 段落【0058】、段落【0068】、第1図 & WO 2003/064727 A1	5
Y	JP 2000-296899 A (オルガノ株式会社) 2000.10.24, 段落【0003】、段落【0004】、第3図 (ファミリーなし)	8、9