

(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
2020年12月17日(17.12.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/250495 A1

(51) 国際特許分類:

B01D 61/00 (2006.01) *C02F 1/42* (2006.01)
B01D 61/58 (2006.01) *C02F 1/44* (2006.01)
B01F 1/00 (2006.01) *C02F 1/66* (2006.01)
B01F 3/04 (2006.01) *C02F 1/70* (2006.01)
B01F 5/10 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/007425

(22) 国際出願日: 2020年2月25日(25.02.2020)

(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 2019-109577 2019年6月12日(12.06.2019) 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).

(72) 発明者: 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).

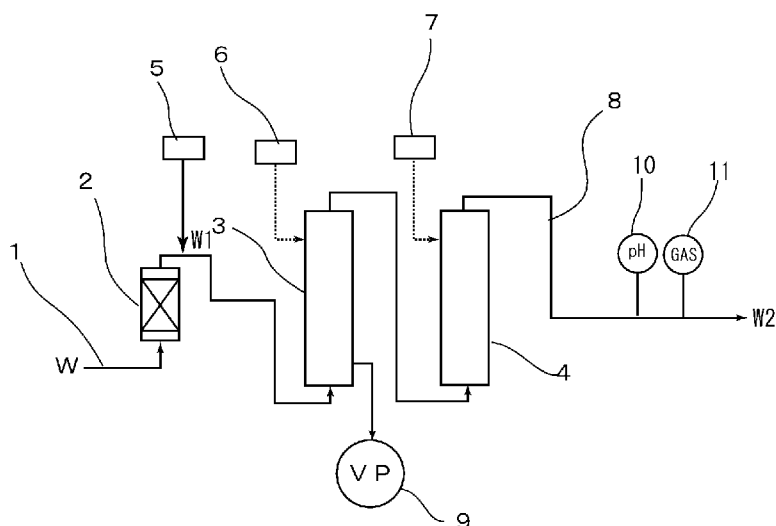
(74) 代理人: 早川 裕司, 外 (**HAYAKAWA Yuzi et al.**); 〒1070052 東京都港区赤坂六丁目6番15号 赤坂ウイングビル4階 特許業務法人 **SANSUI** 国際特許事務所 Tokyo (JP).

(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,

(54) **Title:** PH-ADJUSTED WATER PRODUCTION DEVICE

(54) 発明の名称: pH調整水製造装置

[図1]



(57) **Abstract:** This pH-adjusted water production device has a configuration wherein a platinum group metal support resin column 2, a membrane-type degassing device 3, and a gas dissolving membrane device 4 are provided on an ultra-pure water W supply line 1, and a pH-adjuster injection device 5 is provided between the platinum group metal support resin column 2 and the membrane-type degassing device. An inert gas source 6 is connected to the gas phase side of the membrane-type degassing device membrane 3 while an inert gas source 7 is connected also on the gas phase side of the gas dissolving membrane device 4, and a discharge line 8 communicates with the gas dissolving membrane device 4. This pH-adjusted water production device is capable of controlling the pH to a high degree.

HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, 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,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, 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).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：pH調整水製造装置は、超純水Wの供給ライン1に白金族金属担持樹脂カラム2と、膜式脱気装置3と、ガス溶解膜装置4とを備え、白金族金属担持樹脂カラム2と膜式脱気装置との間にpH調整剤注入装置5を設けた構成を有する。膜式脱気装置膜3の気相側には不活性ガス源6が接続しているとともにガス溶解膜装置4の気相側にも不活性ガス源7が接続していて、ガス溶解膜装置4には排出ライン8が連通している。本発明のpH調整水製造装置は、pHを高度に制御できる。

明 細 書

発明の名称： pH調整水製造装置

技術分野

[0001] 本発明は電子産業分野等で使用されるpH調整水製造装置に関し、特にpHを高度に制御可能なpH調整水製造装置に関する。

背景技術

[0002] LSI等の電子部品の製造工程では、微細構造を有する被処理体を処理する工程が繰り返される。そして、ウエハや基板等の処理体表面に付着している微粒子、有機物、金属、自然酸化皮膜等の除去を目的とした洗浄を行い、高度な清浄度を達成、維持することは製品の品質保持や歩留まり向上にとって重要である。この洗浄は、例えば、硫酸・過酸化水素水混合液、フッ酸溶液等の洗浄液を用いて行われ、該洗浄後に超純水を用いたすすぎが行われる。このすすぎ等の洗浄に供給される超純水や薬液には高い純度が要求される。また、近年では、半導体デバイスの微細化、材料の多様化、プロセスの複雑化により、洗浄回数が多くなっている。

[0003] 一般的に、超純水の製造には、前処理システム、一次純水システム、二次純水システム（サブシステム）で構成される超純水製造装置が用いられている。このような超純水製造装置で製造された超純水を用いたすすぎでは、超純水中の溶存酸素によりウエハ表面に薄い酸化皮膜が形成される、という問題点がある。この点を解決するために、特許文献1及び2には、脱ガスをして溶存酸素を除去した超純水に、水素ガスを溶解した水素溶解水を用いて、過酸化水素を低減させた水を用いてすすぎ等の洗浄を行う方法が提案されている。また、特許文献3には、原料の超純水に導電性物質を溶解させ、その後有機多孔質イオン交換体が充填されたイオン交換塔を通過させ、濃度の安定した導電性水溶液を提供する装置が提案されている。

[0004] ところで、半導体や液晶の製造プロセスでは、不純物が高度に除去された超純水を用いて半導体ウエハやガラス基板の洗浄が行われている。このよう

な超純水を用いた半導体ウエハの洗浄では、近年半導体デバイスの微細化に伴い、超純水に含まれる極微量の過酸化水素などによる配線金属の腐食や、比抵抗値の高い超純水を用いることで、洗浄時に静電気が発生しやすくなり、絶縁膜の静電破壊や微粒子の再付着を招くといった問題があることが知られている。そのため、近年では、超純水に二酸化炭素やアンモニアなどの薬液を添加させることでpH調整を行い、上述したような問題に取り組んでいる。特許文献4ではこうした上記課題に対し、微量の過酸化水素を添加して、酸化還元電位の調整をすることで有効に活用できる可能性があると示されている。また不活性ガスを添加して溶存酸素を除外することが提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2003-136077号公報

特許文献2：特開2010-017633号公報

特許文献3：特開2016-076590号公報

特許文献4：特開2018-167230号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献1～3に記載された技術では、添加する薬液に含まれる溶存ガス種の除去ができないため、超微細加工された半導体デバイスの洗浄時に生じる諸問題に対応することは困難である、という問題点がある。また特許文献4には、不活性ガスを溶解させることが提案されているが、その有効な濃度範囲についての言及はない。このため、実際に被処理基板の洗浄が行われるチャンバーにおいて大気中の酸素が溶解することによるリスクを回避しえない、という問題点がある。これらの電子産業分野等で使用される洗浄液では、溶存酸素を除去してpHを高度に制御することが望まれる。

[0007] 本発明は上記課題に鑑みてなされたものであり、pHを高度に制御可能なpH調整水製造装置を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 上記目的に鑑み、本発明は、超純水供給ラインに白金族金属担持樹脂カラムと膜式脱気装置とを順次備え、前記白金族金属担持樹脂カラムと前記膜式脱気装置との間にpH調整剤を注入するpH調整剤注入装置を設け、前記pH調整剤がアンモニア、塩酸、クエン酸又はフッ酸である、pH調整水製造装置を提供する（発明1）。

[0009] かかる発明（発明1）によれば、超純水供給ラインから超純水を白金族金属担持樹脂カラムに通水することにより、超純水中に微量含まれる過酸化水素を除去し、続いてpH調整剤を注入して所望のpHのpH調整水を調製した後、膜式脱気装置で脱気してpH調整水中の溶存酸素を除去することで、被処理基板などの洗浄対象の洗浄が行われるチャンバーにおいても、所望とするpHを反映した高純度のpH調整水を安全に製造・供給することが可能となる。特にアンモニアは金属イオンなどを含まないのでアルカリ領域でのpHの調整が容易かつ阻害要因となりにくく、同様に塩酸とクエン酸もまた金属イオンを含まないので酸性領域でのpHの調整が容易かつ阻害要因になりにくい。

[0010] 上記発明（発明1）においては、前記膜式脱気装置が不活性ガスを吸入する方式であることが好ましい（発明2）。

[0011] かかる発明（発明2）によれば、膜式脱気装置の気相側に不活性ガスを吸入し、液相側にpH調整水を供給することで、溶存酸素などの溶存ガスが効果的に脱気されるので、得られるpH調整水の溶存酸素濃度をさらに低減することができ、所望とするpHを反映した高純度のpH調整水を維持することができる。

[0012] 上記発明（発明1、2）においては、前記膜式脱気装置の後段に不活性ガス溶解装置を備えることが好ましい（発明3）。特に上記発明（発明3）においては、前記不活性ガスの濃度を15ppm以上に保持する機構を備える

ことが好ましい（発明４）。

[0013] かかる発明（発明３，４）によれば、高純度のｐＨ調整水に不活性ガスを飽和溶解量近傍まで溶解することで、得られるｐＨ調整水にガス成分が溶解しにくくし、所望とするｐＨを精確に反映した状態を維持することができる。

[0014] 上記発明（発明１～４）においては、前記膜式脱気装置の後段にｐＨ計測手段を備えることが好ましい（発明５）。

[0015] かかる発明（発明５）によれば、ｐＨ計測手段の測定結果に基づいて、得られるｐＨ調整水が所望のｐＨとなるようにｐＨ調整剤の添加量を制御することができる。

[0016] 上記発明（発明３～５）においては、前記膜式脱気装置の後段にガス濃度計測手段を備えることが好ましい（発明６）。

[0017] かかる発明（発明６）によれば、不活性ガス濃度計測手段の測定結果に基づいて、得られるｐＨ調整水が所望の不活性ガス濃度となるように不活性ガス濃度を制御することができる。

発明の効果

[0018] 本発明のｐＨ調整水の製造装置によれば、まず白金族金属担持樹脂カラムにより超純水中に微量含まれる過酸化水素及び溶存酸素を除去し、続いてｐＨ調整剤を注入してｐＨ調整水を調製した後、膜式脱気装置で脱気してｐＨ調整水中の溶存酸素を除去することで、所望のｐＨを反映した高純度のｐＨ調整水を安全に製造・供給することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0019] [図１]本発明の一実施形態によるｐＨ調整水製造装置を示す概略図である。

[図２]比較例１のｐＨ調整水製造装置を示す概略図である。

発明を実施するための形態

[0020] 以下、本発明のｐＨ調整水製造装置の一実施形態について、添付図面を参照にしながら詳細に説明する。

[0021] [ｐＨ調整水製造装置]

図1は、本実施形態のpH調整水製造装置を示しており、図1においてpH調整水の製造装置は、処理原水としての超純水Wの供給ライン1に白金族金属担持樹脂カラム2と、膜式脱気装置3と、ガス溶解膜装置4とを順次備え、白金族金属担持樹脂カラム2と膜式脱気装置3との間にpH調整剤注入装置5を設けた構成を有する。そして、膜式脱気装置膜3の気相側には不活性ガス源としての窒素ガス源6が接続しているとともにガス溶解膜装置4の気相側にも不活性ガス源としての窒素ガス源7が接続していて、ガス溶解膜装置4にはpH調整水の排出ライン8が連通している。この排出ライン8には、pH計測手段としてのpH計10と濃度計測手段としての窒素ガス濃度計11とが設けられている。そして、本実施形態においては、pH計10及びpH調整剤注入装置5は図示しない制御手段に接続されていて、この制御手段はこのpH計10の測定値に基づいてpH調整剤注入装置5の注入量を調整可能となっている。さらに、窒素ガス濃度計11も図示しない制御手段に接続されていて、窒素ガス源7に制御手段に接続した流量調整バルブを設けることで、窒素ガス濃度計11の測定値に基づいて、窒素ガスの流量を調整可能となっている。なお、9は膜式脱気装置3の真空ポンプである。

[0022] <超純水>

本実施形態において、処理原水となる超純水Wとしては、例えば、抵抗率：18.1 MΩ・cm以上、微粒子：粒径50 nm以上で1000個/L以下、生菌：1個/L以下、TOC (Total Organic Carbon)：1 μg/L以下、全シリコン：0.1 μg/L以下、金属類：1 ng/L以下、イオン類：10 ng/L以下、過酸化水素：30 μg/L以下及び水温：25 ± 2℃のものが好適である。

[0023] <白金族金属担持樹脂カラム>

(白金族金属)

本実施形態において、白金族金属担持樹脂カラム2に用いる白金族金属担持樹脂に担持する白金族金属としては、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム及び白金を挙げることができる。これらの白金族

金属は、1種を単独で用いることができ、2種以上を組み合わせで用いることもでき、2種以上の合金として用いることもでき、あるいは、天然に産出される混合物の精製品を単体に分離することなく用いることもできる。これらの中で白金、パラジウム、白金／パラジウム合金の単独又はこれらの2種以上の混合物は、触媒活性が強いので特に好適に用いることができる。また、これらの金属のナノオーダーの微粒子も特に好適に用いることができる。

[0024] (担体樹脂)

白金族金属担持樹脂カラム2において、白金族金属を担持させる担体樹脂としては、イオン交換樹脂を用いることができる。これらの中で、アニオン交換樹脂を特に好適に用いることができる。白金系金属は、負に帯電しているので、アニオン交換樹脂に安定に担持されて剥離しにくいものとなる。アニオン交換樹脂の交換基は、OH形であることが好ましい。OH形アニオン交換樹脂は、樹脂表面がアルカリ性となり、過酸化水素の分解を促進する。

[0025] <膜式脱気装置>

本実施形態において、膜式脱気装置3としては、脱気膜の一方の側（液相側）に超純水Wを流し、他方の側（気相側）を真空ポンプ9で排気することで、溶存酸素を膜を透過させて気相室側に移行させて除去するようにしたものを用いることができる。なお、この膜の真空側（気相側）には、不活性ガス源として窒素ガス源6を接続し、脱気性能を向上させることが好ましい。脱気膜は、酸素、窒素、蒸気等のガスは通過するが水は透過しない膜であれば良く、例えば、シリコンゴム系、ポリテトラフルオロエチレン系、ポリオレフィン系、ポリウレタン系等がある。この脱気膜としては市販の各種のものを用いることができる。

[0026] <ガス溶解膜装置>

本実施形態において、ガス溶解膜装置4は、ガス透過膜の一方の側（液相側）に超純水Wを流し、他方の側（気相側）にガスを流通させて液相側にガスを移行させて溶解させるものであれば特に制限はなく、例えば、ポリプロピレン、ポリジメチルシロキサン、ポリカーボネートポリジメチルシロキ

サンブロック共重合体、ポリビニルフェノールーポリジメチルシロキサンーポリスルホンブロック共重合体、ポリ(4-メチルペンテン-1)、ポリ(2,6-ジメチルフェニレンオキシド)、ポリテトラフルオロエチレンなどの高分子膜などを用いることができる。この水に溶解させるガスとしては、本実施形態においては不活性ガスとして窒素ガスを用い、この不活性ガスとしての窒素ガスは窒素ガス源7から供給する。

[0027] <pH調整剤>

本実施形態において、pH調整剤注入装置5から注入するpH調整剤としては、pH7未満に調整する場合には、塩酸、クエン酸、フッ酸が好ましく、また、pH7以上に調整する場合には、アンモニアを用いることができる。なお、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属溶液は、金属成分を含有するため好ましくない。例えば、遷移金属や半導体材料の洗浄液を調製する場合には、これらの材料の溶出を抑制するためにpHは最適に調整することが望ましく、特に銅、コバルトについてはpH9以上に、またタングステン、モリブデンについてはpH3以下に調整することが望ましい。

[0028] [pH調整水の製造方法]

前述したような構成を有する本実施形態のpH調整水製造装置を用いた高純度のpH調整水の製造方法について以下説明する。

[0029] まず、原水としての超純水Wを供給ライン1から白金族金属担持樹脂カラム2に供給する。この白金族金属担持樹脂カラム2では白金族金属の触媒作用により、超純水W中の過酸化水素を分解除去する。ただし、ここでは超純水W中の溶存酸素は、過酸化水素の分解によりわずかに増加傾向を示す。

[0030] 次に、この超純水に対しpH調整剤注入装置5からpH調整剤を注入してpH調整水W1を調製する。このpH調整剤注入量(流量)は、得られる洗浄薬液が所望のpHとなるように超純水Wの流量に応じて図示しない制御手段によりその注入量を制御すればよい。この結果、このpH調整水中には超純水Wの溶存酸素と、pH調整剤から持ち込まれた溶存酸素とが含まれることになる。

- [0031] 続いて、このpH調整水W1を膜式脱気装置3に供給する。膜式脱気装置3では、疎水性気体透過膜により構成された液相室及び気相室の液相室側にpH調整水W1を流すと同時に、気相室を図示しない真空ポンプで減圧することにより、pH調整水W1中に含まれる溶存酸素等の溶存ガスを疎水性気体透過膜を通して気相室に移行させることで除去する。このとき気相室側に発生する凝縮水は図示しないドレンタンクに回収する。本実施形態においては、膜式脱気装置3の気相室に不活性ガス源としての窒素ガス源6からスリープガスとして窒素ガス（N₂ガス）を減圧下で供給することにより、脱気効果が高まりpH調整水の溶存酸素除去効果が更に高くなる点で望ましい。
- [0032] ここで、本実施形態においては、不活性ガスとして、窒素ガスを用いたが、特にこれに限定されず希ガスなども用いることができる。ただし、窒素ガスは容易に入手でき、かつ高純度レベルでも安価であるため、好適に用いることができる。
- [0033] 次に、本実施形態においては、この脱気したpH調整水W1をガス溶解膜装置4に供給する。ガス溶解膜装置4では、疎水性気体透過膜により構成された液相室及び気相室の液相室側にpH調整水W1を流すと同時に、気相室側の圧力が液相室側より高くなる条件下で不活性ガス源としての窒素ガス源7から気相室に窒素ガス（N₂ガス）を供給することにより、液相室側に窒素ガス（N₂ガス）を移行させてpH調整水W1に溶解し、最終的なpH調整水（清浄pH調整水）W2を得ることができる。このとき気相室側に発生する凝縮水は図示しないドレンタンクに回収する。この窒素ガス（N₂ガス）の溶解により清浄pH調整水W2へのガス種の再溶解を抑制することができ、清浄pH調整水W2を溶存酸素が低減された状態に維持することができ、pHの変動を抑制することもできる。このようなガス溶解膜モジュールを用いる方法であれば、水中に容易にガスを溶解させることができ、また、溶存ガス濃度の調整、管理も容易に行うことができる。
- [0034] ここで、本実施形態においては、不活性ガスとして、窒素ガスを用いたが、特にこれに限定されず希ガスなども用いることができる。ただし、窒素ガ

スは容易に入手でき、かつ高純度レベルでも安価であるため、好適に用いることができる。

[0035] 上述したような清浄pH調整水W2のpH調整水製造方法において、膜式脱気装置3のガス溶解膜の後段、本実施形態においてはガス溶解膜装置4の後段にpH計10を設置して、pH調整水W1のpHを計測し、pH計10及びpH調整剤注入装置5にそれぞれ接続して制御手段を設け、pH調整剤の注入量をpHに流量に応じて調整することで、pHを正確にコントロールすることができる。

[0036] さらに、膜式脱気装置3のガス溶解膜の後段、本実施形態においてはガス溶解膜装置4の後段に窒素ガス濃度計11を設置して窒素ガス濃度を計測し、必要に応じて窒素ガス源6に気体流量調整バルブなどを設けて、窒素ガス濃度計11及び気体流量調整バルブにそれぞれ接続して制御手段を設け、N₂ガス溶解濃度に応じて窒素ガス源7の流量を調整することで、窒素ガスの濃度を常に飽和溶解量付近（例えば15ppm以上）にコントロールすることができるようになっている。これによりpH調整水W1の溶存酸素濃度を非常に低いレベルにまで低減することができ、その上pHの変動を抑制することができる、という効果も奏する。しかも、飽和のN₂ガスが、洗浄液がノズル先端から吐出されて被処理基板にかかり、被処理基板の端部に至る生じる大気中からの酸素の溶解を抑制することができる、という効果も奏する。

[0037] 上述したような本実施形態により製造されるpH調整水W1、特に清浄pH調整水W2は、半導体用シリコン基板、液晶用ガラス基板あるいはフォトマスク用石英基板などの電子材料の洗浄機に供給される。

[0038] 以上、本発明について添付図面を参照して説明してきたが、本発明は前記実施形態に限らず種々の変更実施が可能である。例えば、pH計10及び／又は窒素ガス濃度計11は、ガス溶解膜装置4の後段に設ける必要はなく、膜式脱気装置3のガス溶解膜の後段でガス溶解膜装置4の前段に、本実施形態においてはガス溶解膜装置4の後段に設けてもよい。また、流量計、温度計、圧力計、気体濃度計等の計器類を任意の場所に設けることができる。さ

らに、必要に応じて、酸化還元電位調整剤注入装置を設置し、かつ薬液流量調整バルブを設けたりしてもよい。さらにpH調整水の製造装置に他の薬液の注入装置を設けてもよい。

実施例

[0039] 以下の具体的実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

[0040] [実施例 1]

図 1 に示す構成で pH 調整水製造装置を構成し、供給ライン 1 から超純水 W を 3 L / 分の流量で供給し、白金族金属として白金を担持した白金族金属担持樹脂カラム 2 に流通した後、pH 調整剤注入装置 5 からアンモニア水溶液（濃度 28 重量%）を pH 9.5 ~ 10.2 の範囲内となるように供給して pH 調整水 W1 を調製した。この pH 調整水 W1 を膜式脱気装置 3 で脱気するとともにガス溶解膜装置 4 で窒素ガスを飽和濃度に近い 15 ppm となるようにガス溶解膜を介して調整し、清浄 pH 調整水 W2 を製造した。この清浄 pH 調整水 W2 の pH を pH 計 10 で測定した。また清浄 pH 調整水 W2 をビーカーに採取し、5 分間大気中に放置した後の溶存酸素濃度を溶存酸素計を用いて測定した。これらの結果を表 1 に示す。

[0041] なお、膜式脱気装置 3 としては、リキセル（セルガード社製）を用い、スweepガスとして窒素ガスを 10 L / 分の流量で流通した。また、ガス溶解膜装置 4 としては、三菱レイヨン製「MHF 1704」を用い、窒素ガスを 0.5 L / 分の流量で供給し、窒素ガスを飽和溶解とした。

[0042] [実施例 2]

実施例 1 において、ガス溶解膜装置 4 に不活性ガスを供給しなかった以外は同様にして、清浄 pH 調整水 W2 を製造した。この清浄 pH 調整水 W2 の pH を pH 計 10 で測定した。また清浄 pH 調整水 W2 をビーカーに採取し、溶存酸素計を用いて測定した。結果を表 1 にあわせて示す。

[0043] [比較例 1]

図 2 に示すように、図 1 に示す装置においてガス溶解膜装置 4 の後段で pH 9.5 ~ 10.2 の範囲内となるように pH 調整剤注入装置 5 からアンモ

ニア水溶液（濃度 2.8 重量％）を供給して清浄 pH 調整水 W2 を調製した以外は同様にして pH 調整水製造装置を構成した。この pH 調整水製造装置により実施例 1 と同様にして清浄 pH 調整水 W2 を製造した。この清浄 pH 調整水 W2 の pH を pH 計 10 で測定した。また清浄 pH 調整水 W2 をビーカーに採取し、溶存酸素計を用いて測定した。結果を表 1 にあわせて示す。

[0044] [表1]

例 No.	実施例 1	実施例 2	比較例 1
pH	9.6	9.6	8.8
溶存酸素濃度	< 50ppb	> 1ppb	< 50ppb

[0045] [実施例 3]

実施例 1 において、pH 調整剤注入装置 5 から pH 2.5 ～ 3.2 の範囲内となるように塩酸を供給して pH 調整水 W1 を調製した以外は、実施例 1 と同様にして清浄 pH 調整水 W2 を製造し、pH 計 10 で測定した。また清浄 pH 調整水 W2 をビーカーに採取し、溶存酸素計を用いて測定した。これらの結果を表 2 に示す。

[0046] [実施例 4]

実施例 3 において、ガス溶解膜装置 4 に不活性ガスを供給しなかった以外は同様にして、清浄 pH 調整水 W2 を製造した。この清浄 pH 調整水 W2 の pH を pH 計 10 で測定した。また清浄 pH 調整水 W2 をビーカーに採取し、溶存酸素計を用いて測定した。結果を表 2 にあわせて示す。

[0047] [比較例 2]

実施例 3 において、ガス溶解膜装置 4 の後段で pH 調整剤注入装置 5 から塩酸を pH 2.5 ～ 3.2 の範囲内となるように塩酸を用いて pH 調整したこと以外は実施例 3 と同様にして清浄 pH 調整水 W2 を製造し、pH 計 10 で測定した。また清浄 pH 調整水 W2 をビーカーに採取し、溶存酸素計を用いて測定した。結果を表 2 にあわせて示す。

[0048]

[表2]

例 No.	実施例 3	実施例 4	比較例 2
p H	3.0	3.0	3.4
溶存酸素濃度	< 50ppb	> 1ppm	100ppb

[0049] 表 1 及び表 2 から明らかなとおり、実施例 1 及び実施例 3 の p H 調整水製造装置では、p H が目標とする範囲内でかつ溶存酸素濃度が 50 p p b 未満目標であった。また、ガス溶解膜装置 4 で不活性ガスを供給しなかった実施例 2 及び実施例 4 の p H 調整水製造装置（ガス溶解膜装置 4 を設けない装置を想定）では、p H が目標とする範囲内であったが、溶存酸素濃度が高かった。これに対し、比較例 1, 2 の p H 調整水製造装置では、p H 値が目標値を外れていたが、溶存酸素濃度は低かった。これは p H 調整剤の注入位置が p H 測定位置に近すぎてコントロール性が低下したこと、及び p H 調整剤注入装置 5 から供給されるアンモニア水溶液に溶解している溶存酸素の影響であると考えられる。

符号の説明

- [0050] 1 供給ライン
 2 白金族金属担持樹脂カラム
 3 膜式脱気装置
 4 ガス溶解膜装置
 5 p H 調整剤注入装置
 6 窒素ガス源（不活性ガス源）
 7 窒素ガス源（不活性ガス源）
 8 排出ライン
 9 真空ポンプ
 10 p H 計（p H 計測手段）
 11 窒素ガス濃度計（不活性ガス濃度計測手段）
 W 超純水

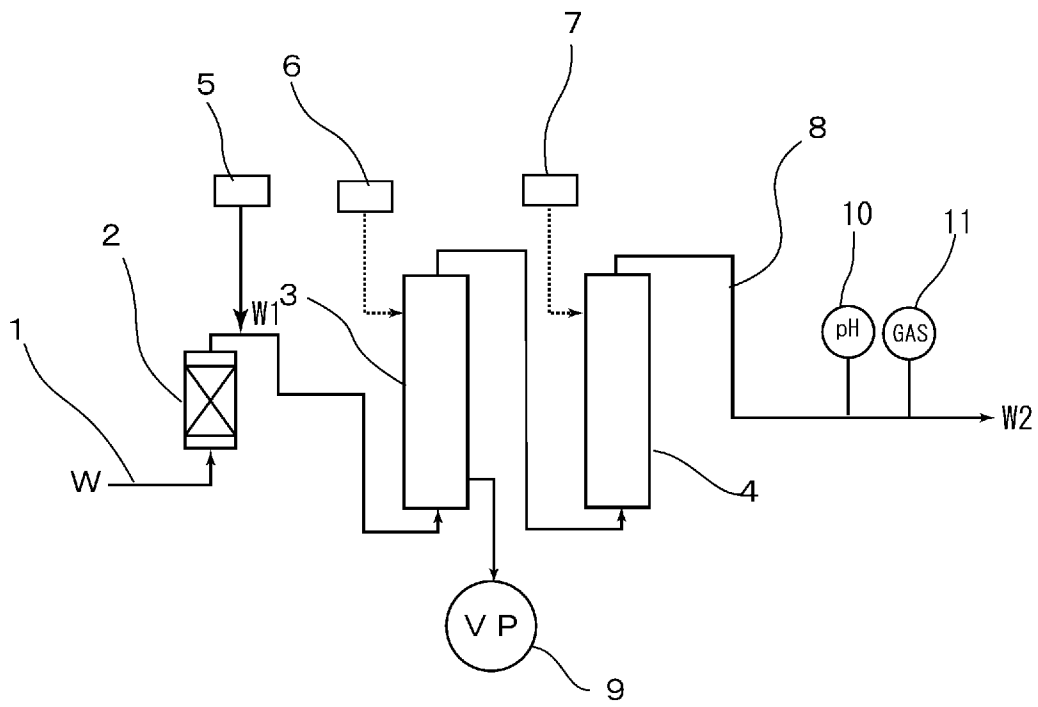
W 1 p H調整水

W 2 清浄 p H調整水

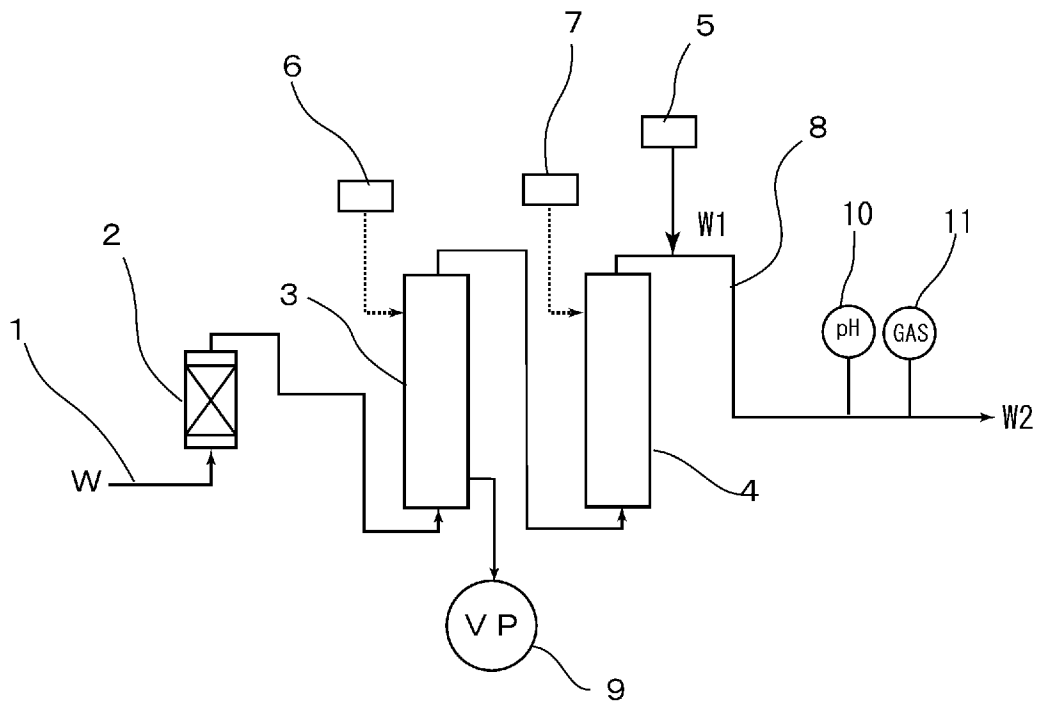
請求の範囲

- [請求項1] 超純水供給ラインに白金族金属担持樹脂カラムと膜式脱気装置とを順次備え、
前記白金族金属担持樹脂カラムと前記膜式脱気装置との間にpH調整剤を注入するpH調整剤注入装置を設け、
前記pH調整剤がアンモニア、塩酸、クエン酸又はフッ酸である、
pH調整水製造装置。
- [請求項2] 前記膜式脱気装置が不活性ガスを吸入する方式である、請求項1に記載のpH調整水製造装置。
- [請求項3] 前記膜式脱気装置の後段に不活性ガス溶解装置を備える、請求項1又は2に記載のpH調整水製造装置。
- [請求項4] 前記不活性ガスの濃度を15ppm以上に保持する機構を備えた、請求項3に記載のpH調整水製造装置。
- [請求項5] 前記膜式脱気装置の後段にpH計測手段を備える、請求項1～4のいずれか1項に記載のpH調整水製造装置。
- [請求項6] 前記膜式脱気装置の後段にガス濃度測定手段を備える、請求項3～5のいずれか1項に記載のpH調整水製造装置。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/007425

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. B01D61/00(2006.01)i, B01D61/58(2006.01)i, B01F1/00(2006.01)i,
B01F3/04(2006.01)i, B01F5/10(2006.01)i, C02F1/42(2006.01)i,
C02F1/44(2006.01)i, C02F1/66(2006.01)i, C02F1/70(2006.01)i

FI: C02F1/66510A, C02F1/66521E, C02F1/66522A, C02F1/66522F, C02F1/66530C,
C02F1/66530L, C02F1/66530K, C02F1/66540C, C02F1/66540Z, B01D61/00, C02F1/44J,
B01D61/58, C02F1/42A, B01F1/00A, B01F3/04Z, B01F5/10, C02F1/70Z

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. B01D61/00, B01D61/58, B01F1/00, B01F3/04, B01F5/10, C02F1/42,
C02F1/44, C02F1/66, C02F1/70

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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.
X Y	JP 2018-167230 A (KURITA WATER INDUSTRIES LTD.) 01.11.2018 (2018-11-01), claims, paragraphs [0028], [0034]-[0037], examples, fig. 1	1-3, 5-6 4-5
X Y	JP 2018-49872 A (KURITA WATER INDUSTRIES LTD.) 29.03.2018 (2018-03-29), claims, paragraphs [0030], [0035]-[0037], examples, fig. 1	1-3, 6 4-5
Y	JP 2007-699 A (KURITA WATER INDUSTRIES LTD.) 11.01.2007 (2007-01-11), claims, paragraphs [0018], [0024]	4



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
17.04.2020

Date of mailing of the international search report
12.05.2020

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
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/007425

JP 2018-167230 A	01.11.2018	JP 6299912 B1 WO 2018/179492 A1 CN 110225889 A KR 10-2019-0128161 A
JP 2018-49872 A	29.03.2018	US 2019/0233307 A1 claims, paragraphs [0033], [0038], [0039], examples, fig. 1 WO 2018/055801 A1 CN 109715568 A KR 10-2019-0053816 A
JP 2007-699 A	11.01.2007	(Family: none)

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B01D 61/00(2006.01)i; B01D 61/58(2006.01)i; B01F 1/00(2006.01)i; B01F 3/04(2006.01)i; B01F 5/10(2006.01)i; C02F 1/42(2006.01)i; C02F 1/44(2006.01)i; C02F 1/66(2006.01)i; C02F 1/70(2006.01)i FI: C02F1/66 510A; C02F1/66 521E; C02F1/66 522A; C02F1/66 522F; C02F1/66 530C; C02F1/66 530L; C02F1/66 530K; C02F1/66 540C; C02F1/66 540Z; B01D61/00; C02F1/44 J; B01D61/58; C02F1/42 A; B01F1/00 A; B01F3/04 Z; B01F5/10; C02F1/70 Z																				
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）） B01D61/00; B01D61/58; B01F1/00; B01F3/04; B01F5/10; C02F1/42; C02F1/44; C02F1/66; C02F1/70 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2020年</td> </tr> </table> 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）			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年										
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																			
日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年																			
日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年																			
日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年																			
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2018-167230 A（栗田工業株式会社）01.11.2018（2018 - 11 - 01） 特許請求の範囲、[0028]、[0034]-[0037]、実施例、図1</td> <td>1-3, 5-6</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>4-5</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2018-49872 A（栗田工業株式会社）29.03.2018（2018 - 03 - 29） 特許請求の範囲、[0030]、[0035]-[0037]、実施例、図1</td> <td>1-3, 6</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>4-5</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2007-699 A（栗田工業株式会社）11.01.2007（2007 - 01 - 11） 特許請求の範囲、[0018]、[0024]</td> <td>4</td> </tr> </tbody> </table>			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	X	JP 2018-167230 A（栗田工業株式会社）01.11.2018（2018 - 11 - 01） 特許請求の範囲、[0028]、[0034]-[0037]、実施例、図1	1-3, 5-6	Y		4-5	X	JP 2018-49872 A（栗田工業株式会社）29.03.2018（2018 - 03 - 29） 特許請求の範囲、[0030]、[0035]-[0037]、実施例、図1	1-3, 6	Y		4-5	Y	JP 2007-699 A（栗田工業株式会社）11.01.2007（2007 - 01 - 11） 特許請求の範囲、[0018]、[0024]	4
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																		
X	JP 2018-167230 A（栗田工業株式会社）01.11.2018（2018 - 11 - 01） 特許請求の範囲、[0028]、[0034]-[0037]、実施例、図1	1-3, 5-6																		
Y		4-5																		
X	JP 2018-49872 A（栗田工業株式会社）29.03.2018（2018 - 03 - 29） 特許請求の範囲、[0030]、[0035]-[0037]、実施例、図1	1-3, 6																		
Y		4-5																		
Y	JP 2007-699 A（栗田工業株式会社）11.01.2007（2007 - 01 - 11） 特許請求の範囲、[0018]、[0024]	4																		
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。																				
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な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抵触するものではなく、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 17.04.2020		国際調査報告の発送日 12.05.2020																		
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 山崎 直也 4D 3234 電話番号 03-3581-1101 内線 3468																		

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/007425

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2018-167230	A	01.11.2018	JP	6299912	B1	
				WO	2018/179492	A1	
				CN	110225889	A	
				KR	10-2019-0128161	A	
JP	2018-49872	A	29.03.2018	US	2019/0233307	A1	
				特許請求の範囲、[0033]、 [0038]-[0039]、実施例、図 1			
				WO	2018/055801	A1	
				CN	109715568	A	
				KR	10-2019-0053816	A	
JP	2007-699	A	11.01.2007	(ファミリーなし)			