(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3662111号

(P3662111)

(45)発行日　平成17年6月22日(2005.6.22)　(24)登録日　平成17年4月1日(2005.4.1)

(51)Int.Cl.[7]	F I	
C11D 11/00	C11D 11/00	
B01F 1/00	B01F 1/00	A
B08B 3/08	B08B 3/08	A
C11D 7/04	C11D 7/04	
C11D 17/08	C11D 17/08	

請求項の数 14　(全 17 頁)

(21)出願番号　特願平10-166695
(22)出願日　平成10年6月15日(1998.6.15)
(65)公開番号　特開平11-71600
(43)公開日　平成11年3月16日(1999.3.16)
審査請求日　平成13年8月2日(2001.8.2)
審判番号　不服2003-8427(P2003-8427/J1)
審判請求日　平成15年5月14日(2003.5.14)
(31)優先権主張番号　特願平9-167780
(32)優先日　平成9年6月24日(1997.6.24)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000010098
アルプス電気株式会社
東京都大田区雪谷大塚町１番７号
(73)特許権者　000205041
大見　忠弘
宮城県仙台市青葉区米ケ袋２－１－１７－３０１
(73)特許権者　000004400
オルガノ株式会社
東京都江東区新砂１丁目２番８号
(74)代理人　100075258
弁理士　吉田　研二
(74)代理人　100096976
弁理士　石田　純

最終頁に続く

(54)【発明の名称】洗浄液の製造方法およびそのための装置

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

電子部品等の被洗浄物の洗浄液の製造方法において、

純水を脱ガスし、脱ガスした純水に、酸化性ガス、還元性ガス、酸化性ガスと不活性ガスとの混合ガスまたは還元性ガスと不活性ガスとの混合ガスのいずれかのガスを、その供給圧力を大気圧を超えて制御しながら溶解させることを特徴とする洗浄液の製造方法。

【請求項２】

電子部品等の被洗浄物の洗浄液の製造方法において、

純水に、還元性ガスまたは還元性ガスと不活性ガスとの混合ガスのいずれかのガスを、その供給圧力を大気圧を超えて制御しながら溶解させることを特徴とする洗浄液の製造方法。

【請求項３】

電子部品等の被洗浄物の洗浄液の製造方法において、

純水を脱ガスし、脱ガスした純水に、還元性ガスまたは還元性ガスと不活性ガスとの混合ガスのいずれかのガスを、その供給圧力を大気圧を超えて制御しながら溶解させることを特徴とする洗浄液の製造方法。

【請求項４】

前記ガスの供給圧力を絶対圧力で、５ｋｇｆ／ｃｍ^{2}以下の圧力に制御しながら溶解させることを特徴とする請求項１～３のいずれか１つに記載の洗浄液の製造方法。

【請求項５】

前記還元性ガスは、水素ガスであることを特徴とする請求項１～４のいずれか１つに記載の洗浄液の製造方法。
【請求項６】
前記水素ガスの供給圧力を絶対圧力で、１．５ｋｇｆ／ｃｍ^{2}以上として、純水中の水素濃度が２．０ｐｐｍ以上となるように水素ガスを溶解させることを特徴とする請求項５に記載の洗浄液の製造方法。
【請求項７】
前記ガスの溶解は、ガス透過膜を介し、ガスを純水中に拡散させて行うことを特徴とする請求項１～６のいずれか１つに記載の洗浄液の製造方法。
【請求項８】
前記ガスの供給源を高圧ガスボンベとし、該ガスの純水への供給圧力の制御を減圧制御弁により行うことを特徴とする請求項１～７のいずれか１つに記載の洗浄液の製造方法。
【請求項９】
前記酸化性ガスまたは還元性ガスの供給源を、水の電気分解装置とし、酸化性ガスまたは還元性ガスの供給圧力の制御は該電気分解装置への水の供給圧力を制御することにより行うことを特徴とする請求項１～７のいずれか１つに記載の洗浄液の製造方法。
【請求項１０】
純水の供給源と、
前記純水の供給源からの純水を脱ガスする脱ガス装置と、
酸化性ガス、還元性ガス、酸化性ガスと不活性ガスとの混合ガスまたは還元性ガスと不活性ガスとの混合ガスのいずれかのガスを供給するガス供給源と、
前記脱ガス装置により脱ガスされた純水に前記ガスの供給源からのガスを溶解し被洗浄物に該溶解水を供給する溶解装置と、
前記ガスを前記純水に溶解する際前記ガスの供給圧力を大気圧を超えて制御するガス供給圧力制御装置と、
を有することを特徴とする洗浄液の製造装置。
【請求項１１】
純水の供給源と、
還元性ガスまたは還元性ガスと不活性ガスとの混合ガスのいずれかのガスを供給するガス供給源と、
前記純水の供給源からの純水に前記ガスの供給源からのガスを溶解し被洗浄物に該溶解水を供給する溶解装置と、
前記ガスを前記純水に溶解する際前記ガスの供給圧力を大気圧を超えて制御するガス供給圧力制御装置と、
を有することを特徴とする洗浄液の製造装置。
【請求項１２】
純水の供給源と、
前記純水の供給源からの純水を脱ガスする脱ガス装置と、
還元性ガスまたは還元性ガスと不活性ガスとの混合ガスのいずれかのガスを供給するガス供給源と、
前記脱ガス装置により脱ガスされた純水に前記ガスの供給源からのガスを溶解し被洗浄物に該溶解水を供給する溶解装置と、
前記ガスを前記純水に溶解する際前記ガスの供給圧力を大気圧を超えて制御するガス供給圧力制御装置と、
を有することを特徴とする洗浄液の製造装置。
【請求項１３】
前記溶解装置は、ガス透過膜を介し、ガスを純水中に拡散させる膜透過型ガス溶解装置であることを特徴とする請求項１０～１２のいずれか１つに記載の洗浄液の製造装置。
【請求項１４】
前記溶解水中における前記ガスの濃度を検出する濃度検出装置と、該ガス濃度検出装置か

らの信号に基づき前記ガス供給圧力制御装置を操作する制御装置とを有することを特徴とする請求項１０～１３のいずれか１つに記載の洗浄液の製造装置。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、洗浄液の製造方法およびそのための装置に係る。

【０００２】

【発明の背景】

本発明者らは、純水に水素ガスを溶解した水素水、あるいは、オゾンガスを溶解したオゾン水が例えば半導体装置の基板、液晶表示装置の基板などの電子部品の洗浄に効果的であることを見いだしている。

【０００３】

ところで、純水に水素を溶解する際、あるいはオゾンを溶解する際には、これらのガスを大気圧にして溶解せしめている。

【０００４】

しかし、このように、ガスを大気圧において溶解せしめると、所望のガス濃度に達するのに時間がかかってしまう。

【０００５】

また、ガスの溶解量に限度があり、高濃度の水素水やオゾン水が得られない。

【０００６】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、高濃度のガス溶解洗浄液を短時間で製造することができる洗浄液の製造方法およびそのための装置を提供することを目的とする。

【０００７】

純水の使用量低減や、洗浄排水のリサイクルを可能にするために、ガス溶解量の制御で洗浄力があり、かつリサイクルの容易な洗浄液の製造方法、およびそのための装置を提供することを目的とする。

【０００８】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するための本発明の洗浄液の製造方法は、純水に、酸化性ガス、還元性ガス、酸化性ガスと不活性ガスとの混合ガスまたは還元性ガスと不活性ガスとの混合ガスのいずれかのガスを、その供給圧力を大気圧を超えて制御しながら溶解させる。そして、脱ガスした純水に上記ガスを溶解させることまたは還元性ガスまたは還元性ガスと不活性ガスの混合ガスを用いることを特徴とする。

【０００９】

ここで、電子部品としては、たとえば、半導体装置の基体、液晶表示装置の基体、磁性基体などがあげられる。

【００１０】

還元性ガスとしては、たとえば、水素ガスがあげられる。

【００１１】

前記水素ガスの供給圧力を絶対圧力で、１．５ｋｇｆ／ｃｍ^{2}以上として、脱ガスした純水中の水素濃度が２．０ｐｐｍ以上となるように水素ガスを溶解させることが好適である。

【００１２】

純水とは、一般に原水を凝集沈殿装置、砂ろ過装置、活性炭ろ過装置、逆浸透膜装置、２床３塔式イオン交換装置、混床式イオン交換装置、精密フィルター等の１次純水処理系の装置で処理して得た水（１次純水）である。

【００１３】

又一般に超純水とは、上記純水をさらに２次純水処理系で処理して得た水で、２次純水処理系装置とは次のようなものである。すなわち、純水槽に貯留した純水を紫外線照射装置

、混床式ポリッシャー、限外ろ過膜装置や逆浸透膜装置のような膜処理装置を用いて順次２次処理し、前記純水に残留する微粒子、コロイダル物質、有機物、金属、陰イオン等を可及的に取り除いて、被処理物のウェット処理に適する超純水（２次純水）とするものである。なお、このようにして得た超純水は使用点において使用され、残余の超純水は前記純水槽に循環配管を介して循環するようになっている。超純水（２次純水）の水質は、表１に示した。

【００１４】

本発明では上記純水及び超純水を総称して純水とした。

【００１５】

【表１】

電気抵抗率	１８．０ＭΩ・ｃｍ　以上
全有機炭素	１０μｇＣ／リットル　以下
微粒子数	１０ヶ／ｍｌ以下（粒径０．０７μｍ以下）
生菌数	１０ヶ／リットル　以下
溶存酸素	１０μｇＯ／リットル　以下
シリカ	１μｇＳｉＯ$_2$／リットル　以下
ナトリウム	０．０１μｇＮａ／リットル　以下
鉄	０．０１μｇＦｅ／リットル　以下
銅	０．０１μｇＣｕ／リットル　以下
塩化物イオン	０．０１μｇＣｌ／リットル　以下
水素イオン濃度（ｐＨ）	７
酸化還元電位	４５０ｍＶ（対ＮＨＥ）

なお、ガスの供給源を高圧ガスボンベとした場合には、そのガスの純水への供給圧力の制御は減圧制御弁により行えばよい。

【００１６】

また、還元性ガス（水素ガス）の供給源を、水の電気分解装置とした場合には、酸化性ガスまたは還元性ガスの供給圧力の制御は電気分解装置への水の供給圧力を制御することにより行えばよい。すなわち、電気分解により発生する水素ガスの圧力は、電気分解装置へ供給する水の圧力の関数であり、水の圧力を所定の圧力に設定すれば発生する水素ガスの圧力は、それに対応した所定の圧力になる。具体的には、実際の各電気分解装置ごとに具体的に予め実験などにより求めておけばよい。

【００１７】

ガスの供給圧力としては、絶対圧力１．０ｋｇｆ／ｃｍ^2（＝９．８×１０^{4}Ｐａ、以下圧力の単位としてｋｇｆ／ｃｍ^{2}を使用する）以上が好ましい。かかる圧力でガスを溶解した場合には、洗浄力が特に優れた洗浄液を製造することができる。また、洗浄液を使用する場所は通常大気圧であり、５ｋｇｆ／ｃｍ^{2}以上の高圧により大量のガスを溶解しても意味のない場合が多い。従って、ガスの供給圧力としては、１ないし５ｋｇｆ／ｃｍ^{2}の圧力が好適である。

【００１８】

純水の圧力としては１ｋｇｆ／ｃｍ^{2}以上、特に１ないし５ｋｇｆ／ｃｍ^{2}の圧力が好適である。

【００１９】
そして、純水から脱ガスを行い、脱ガス後に、還元性ガスまたは還元性ガスと不活性ガスとの混合ガスを純水に溶解させた場合における洗浄液（還元性ガスまたは還元性ガスと不活性ガスとの混合ガスを溶解した純水）の洗浄能力は、脱ガスを行わずに還元性ガスまたは還元性ガスと不活性ガスとの混合ガスを溶解せしめた洗浄液の洗浄能力に比べると極めて優れている。この脱ガスには、真空脱気装置や膜脱気装置が利用される。
【００２０】
また、前記ガスの溶解は、ガス透過膜を介し、ガスを純水中に拡散させて行うことが好適である。
【００２１】
本発明の洗浄液製造装置は、純水の供給源と、酸化性ガス、還元性ガス、酸化性ガスと不活性ガスとの混合ガスまたは還元性ガスと不活性ガスとの混合ガスのいずれかのガスを供給するガス供給源と、純水に前記ガスの供給源からのガスを溶解し被洗浄物に該溶解水を供給する溶解装置と、前記ガスを前記純水に溶解する際前記ガスの供給圧力を大気圧を超えて制御するガス供給圧力制御装置と、を有する。特に、前記純水の供給源からの純水を脱ガスする脱ガス装置を設けること、または還元性のガスまたは還元性ガスと不活性ガスの混合ガスを用いることを特徴とする。
【００２２】
ガスの供給源としてはたとえばガスボンベそのものを用いればよい。また、還元性ガスが水素ガスの場合には電気分解装置を用いることができる。
【００２３】
そして、前記純水の供給源からの純水を脱ガスする脱ガス装置をさらに有し、この脱ガス装置で脱ガスした純水を溶解装置に供給することが好適である。通常の場合、純水には大気中の窒素ガスが溶解しており、これを除去することにより、得られた洗浄液における洗浄効果を高めることができる。
【００２４】
ガスを純水に溶解する際にガスの供給圧力を大気圧を超えて制御するガス供給圧力制御装置としては、前述したようにガスの供給源を高圧ガスボンベとした場合には減圧制御弁を用いればよい。また、ガスの供給源を電気分解装置とした場合には、純水の電気分解装置への供給圧力を制御するための装置（具体的には、加圧ポンプ）を用いればよい。
【００２５】
また、前記溶解装置は、ガス透過膜を介し、ガスを純水中に拡散させる膜透過型ガス溶解装置で行うことが好適である。
【００２６】
なお、ガスの供給圧力と純水に溶解するガス濃度とは比例関係にあるため純水中におけるガス濃度を検出することによりガス供給圧力の制御を行うことができる。このため、ガス溶解水中における前記ガスの濃度を検出するガス濃度検出装置を設けておき、該ガス濃度検出装置からの信号に基づき前記ガス供給圧力制御装置を操作する制御系とを設けておけば、ガス溶解水中のガス濃度を所望のものに制御することができる。
【００２７】
【発明の実施の形態】
（第１の実施の形態例）
図１、図２は、洗浄液の製造装置の構成例を示すものであり、図１は洗浄液の生成部（生成装置）および洗浄室を含む洗浄装置の構成図であり、図２はオゾンガスおよび水素ガスを発生する電気分解装置の構成例を示す概略図である。
【００２８】
洗浄液の生成部１では、オゾンガスおよび水素ガスを発生する電気分解装置２が設けられている。
【００２９】
図２に示すように電気分解装置２の内部は、陽極室２ａ、陰極室２ｂ、中心部のイオン交

換膜２ｃ、陽極側触媒２ｄ、陰極側触媒２ｅを有しており、電気分解用水（純水）が導入管３ｂから各室に供給される。また、電源回路３ａから陽極側の電極と陰極側の電極に対して直流電流が与えられる。電気分解により陽極室２ａに生成されたオゾン（O_3）は若干の酸素ガス（O_2）とともに供給管３ｃから排出され、陰極室２ｂに生成された水素ガス（H_2）は供給管３ｄから排出される。

【００３０】

超純水供給装置４は、前述したごとく１次純水を紫外線照射装置、混床式ポリッシャー、限外ろ過膜装置などを用いて微粒子、コロイダル微生物、有機物、金属、イオンなどを極低濃度まで除去した高純度な水を供給する。超純水供給装置４から供給される超純水は、弁５により切換えられて溶解装置６または溶解装置７に選択されて供給される。溶解装置６では、超純水が所定の流量で流れるガス透過膜からなる中空糸膜の外側から供給管３ｃを通じてオゾンガスが供給されて中空糸膜の流れ内で超純水にオゾンガスが混合されてオゾン水が生成される。同様に、溶解装置７では、超純水が流れるガス透過膜からなる中空糸膜の外側から水素ガスが供給され、中空糸膜の流れ内で超純水に水素ガスが混合されて水素水が生成される。

【００３１】

なお、純水にガスを溶解させる場合は、中空糸膜の内側をガスとし外側を純水としてもさしつかえない。また、ガス透過膜を用いずにエゼクターでガスを吸い込んで溶解させるような機械的な溶解装置を用いてもよい。さらに、加圧タンク内において、散気管を利用した曝気や、機械的攪拌など行い、ガスを溶解することもできる。

【００３２】

溶解装置６の次段には混合装置８が設けられ、溶解装置７の次段には混合装置９が設けられている。酸性溶液供給装置１１からは酸性溶液の薬液が供給され、この薬液が弁１２により切換えられて混合装置８または混合装置９のいずれかに選択されて供給される。アルカリ性溶液供給装置１３からはアルカリ性溶液の薬液が供給され、弁１４により切換えられて前記混合装置８または混合装置９のいずれかに選択されて供給される。混合装置８、混合装置９は通常ラインミキサーが用いられる。

【００３３】

酸性溶液供給装置１１から供給される酸性溶液は、たとえばＨＣｌ（塩酸）やＨＦ（フッ化水素）、HNO_3（硝酸）H_2SO_4（硫酸）などであり、アルカリ性溶液供給装置１３から供給されるアルカリ性溶液は、たとえばNH_4OH（水酸化アンモニウム）やＫＯＨ（水酸化カリウム）、ＮａＯＨ（水酸化ナトリウム）などである。

【００３４】

混合装置８において、ＨＣｌまたはＨＦ、HNO_3、H_2SO_4、などの酸性溶液とオゾン水が混合されると酸化力があり且つ酸性の洗浄液（酸性酸化性洗浄液）が生成され、同じく混合装置８において、NH_4OHまたはＫＯＨ、ＮａＯＨなどのアルカリ性溶液にオゾン水が混合されると酸化力があり且つアルカリ性の洗浄液（アルカリ性酸化性洗浄液）が生成される。

【００３５】

混合装置９において、NH_4OH、ＫＯＨ、ＮａＯＨなどのアルカリ性溶液と水素水が混合されると還元力があり且つアルカリ性の洗浄液（アルカリ性還元性洗浄液）が生成され、混合装置９においてＨＣｌ、ＨＦ、HNO_3、H_2SO_4などの酸性溶液と水素水が混合されると還元力があり且つ酸性の洗浄液（酸性還元性洗浄液）が生成される。

【００３６】

混合装置８から供給される酸性またはアルカリ性の酸化性洗浄液と、混合装置９から供給されるアルカリ性又は酸性の還元性洗浄液は、切換弁１５により切り換えられて選択され、洗浄室（チャンバ）１６内に供給される。そして洗浄室１６で、液晶基板等の被洗浄物が前記４種類の洗浄液の中のいずれかの洗浄液により洗浄される。すなわち前記洗浄液の生成部１では、前記４種類の洗浄液の中のいずれかの洗浄液が選択して生成され、これが洗浄室１６に送られ、ここで洗浄対象物である半導体デバイスの洗浄が行われる。なお、

半導体の製造は、複数の工程からなっており、工程に応じて、異なる性状の洗浄液が要求される場合が多い。そこで、洗浄液の生成部１に複数種類の洗浄液を順次生成することも好適である。溶解装置６、７は、酸化性のガス溶解水と、還元性のガス溶解水を同時に生成することができる。そこで、一方を貯留しておくことも好適である。さらに、混合装置を４つ設け、常時４種類の洗浄液を生成して、これをそれぞれ貯留しておき、適宜洗浄室１６に供給してもよい。さらに、半導体の製造においては複数の工程が別の場所で行われる場合もあり、この場合複数種類の洗浄液を必要な場所に供給してもよく、また１種類の洗浄液を複数の場所に供給してもよい。

【００３７】

また、洗浄液の生成部１では、混合装置８または混合装置９において、オゾン水または水素水に対する酸性溶液またはアルカリ性溶液の溶解濃度を調整することにより、酸化還元電位やｐＨを任意に設定できる。よって、たとえば、液晶基板の各製造工程において付着する汚染物質の種別に応じて、洗浄力の強弱を設定することが可能である。

【００３８】

図１に示す洗浄液の製造装置の特徴は、電気分解装置２に導入する純水を加圧するための加圧ポンプ２０を設けてある点である。この加圧ポンプ２０が本発明のガス供給圧力制御装置を構成する。すなわち、加圧ポンプの圧力を制御すると電気分解装置２において発生するオゾンガスおよび水素ガスの圧力が制御される。電気分解装置で発生するオゾンガスおよび水素ガスはそれぞれ溶解装置６と溶解装置７に供給されるためこれらのガスの圧力が供給圧力となる。電気分解装置２へ導入する純水の圧力をどの程度の圧力に制御すればオゾンガスおよび水素ガスの圧力を大気圧以上とすることができるかについては実際の装置を使用して実験的に求めておけばよい。一般的には、電気分解装置２に導入する純水の圧力を大気圧以上、好ましくは１ｋｇｆ／ｃｍ^2～５ｋｇｆ／ｃｍ^{2}に制御し、かつ、電気分解装置２内部の圧力を供給する純水の圧力と同じに制御すれば電気分解装置２において発生するオゾンガスおよび水素ガスの圧力を大気圧以上とすることができる。すなわち、電気分解装置２の内部が密閉状態となっているため、ここで発生するオゾンガス及び水素ガスもその圧力に応じて加圧されたものである。これがそのまま溶解装置６、７に導入されるため、ここで加圧状態におけるオゾンガス及び水素ガスの超純水への溶解が行われる。また、電気分解装置２の内部は加圧状態とはせず、電気分解により得られたガスを昇圧ポンプにより、大気圧以上に加圧してもよい。

【００３９】

一方、溶解装置６、７の内部は図３に示すような構成となっている。

【００４０】

この溶解装置が本発明における純水の供給源からの純水と前記ガスの供給源からのガスとを混合し、ガスを純水に溶解し、溶解水を被洗浄物に供給する溶解装置を構成する。

【００４１】

図３に示す溶解装置６は、容器３１の内部にガス透過膜からなる中空糸モジュール３３が配置されており、この中空糸モジュール３３の中空糸内部に純水を導入するための純水入口３２が形成され、また、中空糸内部の純水を外部へ排出するための純水（ガス溶解水）出口３６が形成されている。純水入口３２の他端は純水の供給源に接続されており、純水（ガス溶解水）出口３６は混合装置８または９に接続されている。なお、ｐＨを調整しない場合には、純水（ガス溶解水）出口３６はガス溶解水のユースポイントに接続される。

【００４２】

一方、容器３１には容器３１の内部にガスを導入するためのガス入口３４とガスを排出するためのガス出口３５が形成されている。ガス入口３４の一端はガスの供給源である（すなわち、本例では電気分解装置２に接続されており、加圧されたガスが容器３１内部に導入される）。一方、ガス出口３５の一端は排気系に接続されている。排気系には容器３１内部の圧力が所定の圧力となるように弁３７が設けられている。この弁３７は、開閉弁や減圧弁、さらに抵抗などガスを加圧状態に維持できれば何でもよい。さらに、溶解装置６、７内の圧力を測定する圧力計を設けておき、これによって、弁３７を制御することによ

って、溶解装置６、７内の圧力を所定値に制御することも好適である。

【００４３】

ガスと純水又は超純水とは中空糸を介して分離されているが、中空糸はガスのみを透過するため中空糸中の純水又は超純水にガスは溶解する。したがって、純水又は超純水出口３６から排出される純水又は超純水はガスが溶解している純水又は超純水である。

【００４４】

かかる溶解装置６としては、たとえば、セパレーションプロダクツジャパン株式会社製のＬｉｑｕｉ－Ｃｅｌ（商品名）を用いればよい。

【００４５】

また、図３の例では、中空糸内部の純水又は超純水の流通方向と、中空糸外部のガスの流通方向とを同方向（コンカレント）とした。しかし、中空糸内部の純水又は超純水の流通方向と、中空糸外部のガスの流通方向とを反対方向（カウンターカレント）とすることも好適である。さらに、中空糸の内部にガスを流通し、中空糸の外部に純水又は超純水を流通することも好適である。このようにすることによって、ガス圧を上昇することが容易になる。特に、水素ガスは、中空糸の内部に流通して純水又は超純水に溶解させることが好適である。一方、オゾンガスは、中空糸の外部に流通させて純水又は超純水に溶解させることが好適である。オゾンガスは強い酸化剤であるため、オゾンガスに晒される部材は、オゾンガスに耐えうる材質にしなければならない。ところが、中空糸の内部側の中空糸と配管との接続部などはオゾンガスに耐えうるもので構成することが難しいからである。容器３１の内部や、中空糸モジュール３３の外側などはオゾンに耐えうるように構成することが比較的容易である。

【００４６】

さらに、第１の実施の形態例では、超純水供給装置４と弁５との間に脱ガス装置１７が設けられている。この脱ガス装置１７は、超純水供給装置４からの純水から溶存ガスを除去する。例えば、充填材が充填された塔内を真空にし、ここに被処理水を落下させて、脱ガスを行う真空脱気装置や、溶存ガスをガス透過膜で拡散除去する膜脱気装置などが採用される。超純水供給装置４から供給される純水には、大気中の窒素が溶解しており、これを除去しておくことによって、酸化性及び還元性洗浄液による洗浄効果を上昇することができる。また、大気中には酸素ガスも存在し、これが純水中に含まれているが、この酸素ガスを除去することで、還元性洗浄液の洗浄効果が上昇する。

【００４７】

（第２の実施の形態例）

図４に第２の実施の形態例を示す。

【００４８】

本図は、図１に示す第１の実施の形態例において、溶解装置６、７にある溶解水中のガスの濃度を検出するガス濃度検出装置とガス濃度検出装置からの信号に基づきガス供給圧力制御装置（加圧ポンプ２０）を操作する制御系を付加したものである。又、ガス濃度検出装置からの信号に基づき、ガス発生速度を操作する制御系を付加したものである。

【００４９】

ガス濃度検出装置は、溶解装置６、７にそれぞれ設けられたガスセンサ２４、２５と濃度計２２、２３により構成されている。なお、ガスセンサ２４、２５は、溶解装置６、７内に設けずに他の場所、たとえば切換弁１５と洗浄室１６とを結ぶ配管中に設けてもよい。

【００５０】

２８は制御系であり、濃度計２２、２３からの信号に基づき加圧ポンプ２０の動作を制御し、電気分解装置２へ導入する純水の圧力を制御する。又は、濃度計２２、２３からの信号に基づき、電気分解装置２を制御し、ガスの発生速度を制御する。すなわち、電気分解装置２における電解電流量を制御することでガス発生量を制御することができる。

【００５１】

本例では洗浄液中におけるガス濃度を経時にも安定化することができ、ひいてはバラツキの少ない洗浄効果を達成することが可能となる。

【００５２】
特に、第１、第２の実施の形態においては、加圧ポンプ２０を溶解装置６、７におけるガス圧力の制御のために利用する。従って、ガス用に特別の昇圧ポンプが不要となる。溶解装置６、７内へのガス供給圧力としては、絶対圧力で、１ｋｇｆ／ｃｍ^{2}以上とすることが好適である。また、洗浄液は、大気圧で洗浄に使用されるため、あまり大量の酸化性ガスや還元性ガスを溶解しても意味のない場合も多い。また、あまり高圧にすると、各種の装置の耐圧をそれに従って、大きくしなければならず、経済的に不利である。従って、圧力としては、１ないし５ｋｇｆ／ｃｍ^{2}程度が好適であり、特に１ないし３ｋｇｆ／ｃｍ^{2}程度が特に好ましい。

【００５３】
（第３の実施の形態例）
本例は、ガスの供給源として高圧ガスボンベを用いた例であり、図５にその構成例を示す。

【００５４】
高圧ガスボンベ５１は、減圧制御弁５０を介して溶解装置６に接続されている。高圧ガスボンベ５１には、還元性ガス、不活性ガスあるいは酸化性ガスが高圧で充填されている。高圧ガスボンベ５１から出た高圧のガスは減圧制御弁５０で減圧され溶解装置６に導入される。従って、本例では、減圧制御弁５０がガス供給圧力制御装置を構成する。なお、減圧といっても大気圧以下には減圧しない。

【００５５】
本例では、電気分解装置をガス供給源とする場合とは異なり、ガスは１種であるためラインは１ラインであるが他の点は第１の実施の形態例と同様である。

【００５７】
なお、本例でも第２の実施の形態例と同様に、ガス濃度検出装置と、ガス供給圧力制御装置とを設けてもよい。又、還元性ガスと、不活性ガスのボンベを連結し、ガスを混合して、供給してもよい。酸化性ガスについても同様である。ただし、酸化性ガスと還元性ガスが、混合しないように、配管系は、明確に分けることが必要である。

【００５８】
特に、水素ガスボンベは、容易に入手できるため、還元性洗浄液を生成する場合には、この装置が非常に好適である。一方、大量のオゾン水を使用する場合には、無声放電などによるオゾン発生器を利用することも好適である。

【００５９】
【実施例】
（実施例１）
本例では、図５に示す洗浄液製造装置を用いて、溶解装置における超純水の圧力が、ガスの供給圧力を変えた場合における超純水へのガスの可能溶解量に影響を与えるか否かを調べた。

【００６０】
試験条件は次のとおりとした。

【００６１】
・溶解装置への超純水供給流量：２ｍ^3／時間
・溶解装置における超純水圧力：
１ｋｇｆ／ｃｍ^2
２ｋｇｆ／ｃｍ^2
３ｋｇｆ／ｃｍ^2
４ｋｇｆ／ｃｍ^2
・水素ガス供給圧力
０．５ｋｇｆ／ｃｍ^2
１．０ｋｇｆ／ｃｍ^2
１．５ｋｇｆ／ｃｍ^2

２．０ｋｇｆ／ｃｍ^2
・溶解装置：ヘキスト社製４”モジュール
試験結果を図６に示す。図６からわかるように、溶解装置における超純水圧力はガス溶解量に影響を与えない。このことは、中空糸モジュールにおける中空糸内外における差圧の違いによりガスの溶解量は影響を受けないことを意味する。
つまり、水素ガスは供給圧力がガス溶解量を支配していることがわかった。
【００６２】
従って、水素ガス供給圧力で、ガス溶解量は十分制御できることがわかる。
【００６３】
（実施例２）
本例では、図１に示す洗浄液製造装置を用いてガス供給圧力を一定とした時のガス溶解量が一定量に達するまでに要する時間を調べた。
【００６４】
条件は次の通りである。
【００６５】
・溶解装置への超純水供給流量：２ｍ^3／時間
・溶解装置における超純水圧力：２ｋｇｆ／ｃｍ^2
・水素ガス供給圧力
Ｄ：０．５ｋｇｆ／ｃｍ^2（１．０ｋｇｆ／ｃｍ^2）
Ｃ：１．０ｋｇｆ／ｃｍ^2（１．０ｋｇｆ／ｃｍ^2）
Ｂ：１．５ｋｇｆ／ｃｍ^2（１．５ｋｇｆ／ｃｍ^2）
Ａ：２．０ｋｇｆ／ｃｍ^2（２．０ｋｇｆ／ｃｍ^2）
ただし、（　）内は、電気分解装置への純水供給圧力
・溶解装置：ヘキスト社製４”モジュール
調査の結果を図７に示す。図７からわかるように、水素ガス供給圧力を１．５ｋｇｆ／ｃｍ^{2}とした場合には、１．０ｋｇｆ／ｃｍ^{2}の場合よりもガス溶解量を多くすることができるのみならず、所定の溶解量に達するまでの時間を短縮することが可能である。
【００６６】
同様に、オゾンを純水に溶解する場合のオゾンの溶解状況の調査結果を図１１に示す（図１に示す装置を使用）。また不活性ガスの場合（図５に示す装置を使用）も図１１に示すのと同様の傾向の結果が得られた。
【００６７】
（実施例３）
本例では、図１に示す装置を用いて洗浄液を製造し、水素ガス供給圧力が洗浄効果に与える影響について試験を行った。
【００６８】
試験条件は次の通りである。
【００６９】

・試験基板：Al_2O_3粒子／Ｃｒ／ガラス

・洗浄液：水素溶解超純水

・洗浄方法：

スピン洗浄　回転数３００ｒｐｍ

超音波照射　周波数１．５ＭＨｚ

出力　４８Ｗ

・水素ガス圧　（純水中の水素濃度）

0	ｋｇｆ／ｃｍ^2	（0　ｐｐｍ）
1	ｋｇｆ／ｃｍ^2	（1．1ｐｐｍ）
1．5	ｋｇｆ／ｃｍ^2	（2．0ｐｐｍ）
2	ｋｇｆ／ｃｍ^2	（2．8ｐｐｍ）
3	ｋｇｆ／ｃｍ^2	（4．0ｐｐｍ）
4	ｋｇｆ／ｃｍ^2	（5．5ｐｐｍ）
5	ｋｇｆ／ｃｍ^2	（7．0ｐｐｍ）

・洗浄時間：１５秒

試験結果を図８に示す。図８に示すように、ガス供給圧力が１．５ｋｇｆ／ｃｍ^2（水素濃度２．０ｐｐｍ）以上になるとAl_2O_3粒子（パーティクル）の除去率は１００％近くなり優れた洗浄効果を示す。

【００７０】

なお、上記の試験中における水素ガス供給圧力が１．５ｋｇｆ／ｃｍ^2 場合について図９に比較例とともに示す。

【００７１】

図９からもガス供給圧力を大気圧以上とすれば優れた洗浄効果を示す洗浄液の製造が可能なことがわかる。

【００７２】

なお、図９における洗浄液は次のとおりである。

【００７３】

Ａ：窒素溶解超純水	比較例
Ｂ：水素ガス大気圧溶解超純水（水素濃度１．３ｐｐｍ）	比較例
Ｃ：NH_4OH水	比較例
Ｄ：水素ガス１．５ｋｇｆ／ｃｍ^2 溶解超純水（水素濃度２．０ｐｐｍ）	実施例
Ｅ：カソード水（ｐＨ＝１０．２）	比較例

（実施例４）

本例では、純水にガスを溶解する前に純水から脱ガスを行った場合の効果を示す。

【００７４】

使用した洗浄液は次のとおりである。

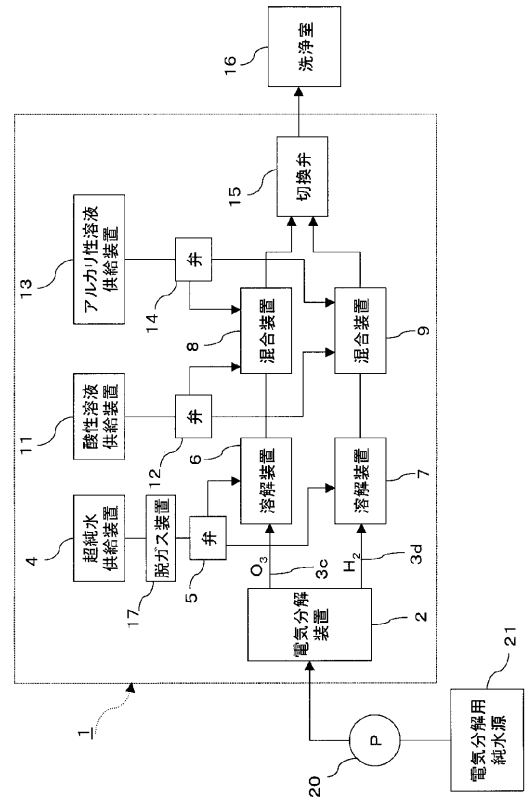
【００７５】

Ｆ：水素ガス大気圧溶解超純水－脱ガスなし（水素ガス１．３ｐｐｍ、窒素ガス１４ｐｐｍ含有）

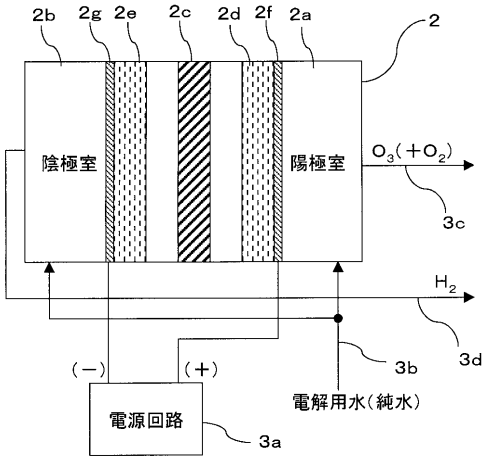
Ｇ：水素ガス大気圧溶解超純水－脱ガスあり（水素濃度１．３ｐｐｍ、窒素ガス無含有）
Ｈ：水素ガス１．５ｋｇｆ／ｃｍ^2　溶解超純水　脱ガスなし（水素ガス１．９ｐｐｍ、窒素ガス１４ｐｐｍ含有）
Ｉ：水素ガス１．５ｋｇｆ／ｃｍ^{2}溶解超純水－脱ガスあり（水素濃度２．０ｐｐｍ、窒素ガス無含有）
なお、洗浄条件は実施例３と同様である。
【００７６】
試験結果を図１０に示す。図１０からわかるように、ガス溶解前に脱ガスを行った場合には、脱ガスを行わなかった場合に比べ洗浄効果が著しく向上する。特に、０．５μｍから１μｍの粒子の除去効果の向上が著しいことがわかる。　なお、以上の実施例においては、超音波を照射した洗浄を示したが、超音波の照射とともにあるいは超音波の照射を行うことなく、ブラシ洗浄や高圧噴射洗浄を行ってもよいことはいうまでもない。
【００７７】
（実施例５）
本例では、水素ガスと不活性ガスとしてのヘリウムガスまたはアルゴンガスの混合ガス、窒素ガス単独、アルゴンガス単独を超純水に溶解して、超音波洗浄を行ったときの効果を示す。なお、洗浄についての試験条件は、実施例３と同様である。
【００７８】
使用した洗浄液は、次の通りである。
【００７９】
Ｊ：水素ガス分圧１．０ｋｇｆ／ｃｍ^2、アルゴンガス分圧０ｋｇｆ／ｃｍ^2、ヘリウムガス分圧０ｋｇｆ／ｃｍ^{2}での気体溶解超純水
Ｋ：水素ガス分圧０．９ｋｇｆ／ｃｍ^2、ヘリウムガス分圧０．１ｋｇｆ／ｃｍ^{2}での気体溶解超純水
Ｌ：水素ガス分圧０．９ｋｇｆ／ｃｍ^2、アルゴンガス分圧０．１ｋｇｆ／ｃｍ^{2}での気体溶解超純水
Ｍ：水素ガス分圧１．５ｋｇｆ／ｃｍ^2、アルゴンガス分圧０ｋｇｆ／ｃｍ^{2}での気体溶解超純水
Ｎ：水素ガス分圧１．４ｋｇｆ／ｃｍ^2、アルゴンガス分圧０．１ｋｇｆ／ｃｍ^{2}での気体溶解超純水
Ｏ：窒素ガス分圧１．０ｋｇｆ／ｃｍ^{2}での気体溶解超純水
Ｐ：アルゴンガス分圧１．０ｋｇｆ／ｃｍ^{2}での気体溶解超純水
すべて、ガス溶解前に脱ガスを行い、溶存酸素、溶存窒素をそれぞれ少なくとも１ｐｐｍ以下に低減した。
【００８０】
試験結果を図１２に示す。図１２からわかるように、水素ガスと不活性ガス（この場合、ヘリウムガスまたはアルゴンガス）の混合ガスを溶解した場合、水素ガスのみの溶解の場合に比べ洗浄効果が著しく向上する。すなわち、０．５μｍ以上及び１．０μｍ以上の微粒子のいずれにおいても洗浄効果が上昇している。また、窒素ガスが溶解しているものに比べ、アルゴンガスを溶解したものの微粒子除去効果が高いことがわかる。
【００８１】
【発明の効果】
本発明によれば、高濃度のガス溶解洗浄液を短時間で製造することができる洗浄液の製造方法およびそのための装置を提供することができる。
【図面の簡単な説明】
【図１】　実施の形態に係る洗浄液製造装置の構成図である。
【図２】　図１における電気分解装置の内部概念図である。
【図３】　図１における溶解装置の断面図である。
【図４】　他の実施の形態に係る洗浄液製造装置の構成図である。
【図５】　さらに他の実施の形態に係る洗浄液製造装置の構成図である。

【図６】　実施例１における試験結果を示すグラフである。
【図７】　実施例２における試験結果を示すグラフである。
【図８】　実施例３における試験結果を示すグラフである。
【図９】　実施例３における試験結果の一部を比較例とともに示すグラフである。
【図１０】　実施例４における試験結果を示すグラフである。
【図１１】　オゾン供給圧力毎の溶解時間と純水中のオゾン濃度との関係を示すグラフである。
【図１２】　実施例５における試験結果を示すグラフである。
【符号の説明】
１　洗浄液の生成部、２　電気分解装置、２ａ　陽極室、２ｂ　陰極室、２ｃ中心部のイオン交換膜、２ｄ　陽極側触媒、２ｅ　陰極側触媒、２ｆ　陽極、２ｇ　陰極、３ａ　電源回路、３ｂ　導入管、３ｃ，３ｄ　供給管、４　超純水供給装置、５，１２，１４　弁、６，７　溶解装置、８，９　混合装置、１１　酸性溶液供給装置、１３　アルカリ性溶液供給装置、１５　切換弁、１６　洗浄室、２０　加圧ポンプ、２１　電気分解用純水源、２２，２３　濃度計、２４，２５　ガスセンサ、２８　制御系、３１　容器、３２　純水入口、３３　中空糸モジュール、３４　ガス入口、３５　ガス出口、３６　純水出口、５０　減圧制御弁、５１　高圧ガスボンベ。

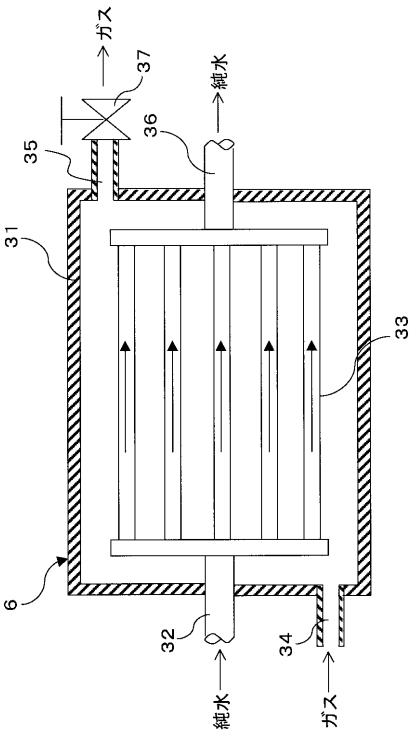
【図１】



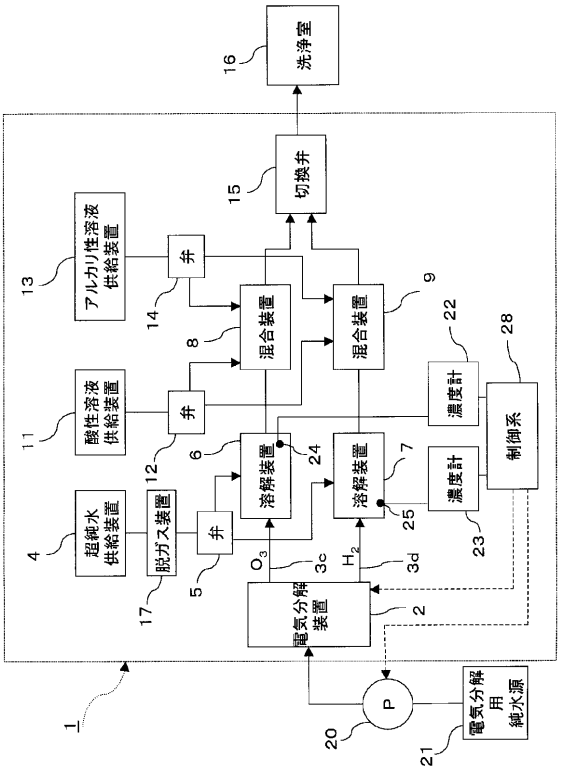
【図２】



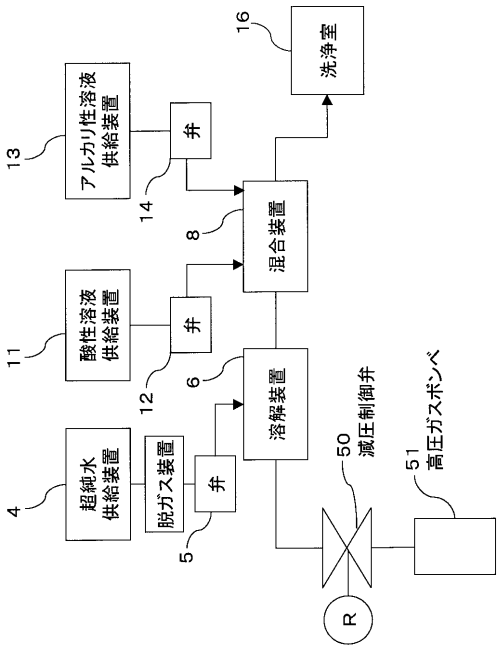
【図３】


ガス
37
純水
36
35
31
33
6
32
34
純水
ガス

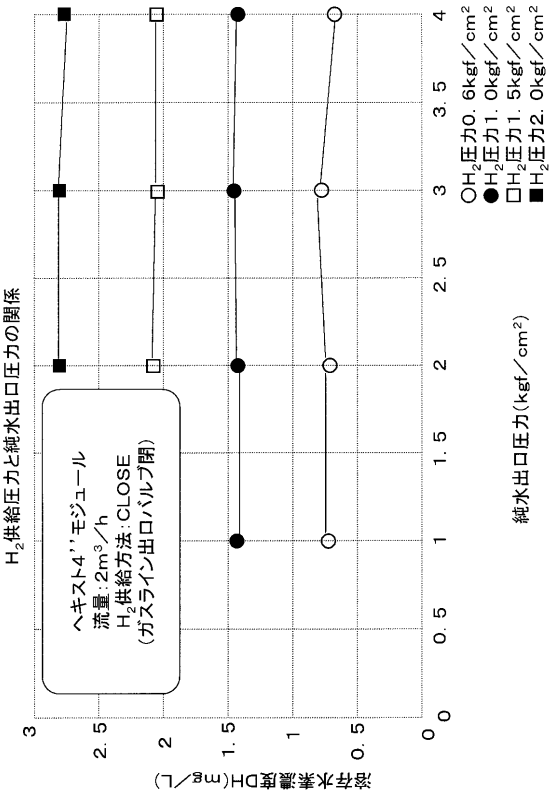
【図４】


16
洗浄室
15
切換弁
13
アルカリ性溶液供給装置
14
弁
9
混合装置
8
混合装置
22
濃度計
28
制御系
11
酸性溶液供給装置
12
弁
6
溶解装置
24
7
溶解装置
25
濃度計
23
4
超純水供給装置
17
脱ガス装置
5
弁
O_3
3c
H_2
3d
電気分解装置
2
1
20
P
21
電気分解用純水源

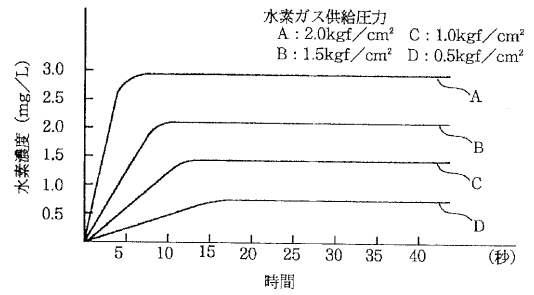
【図５】


16
洗浄室
13
アルカリ性溶液供給装置
14
弁
8
混合装置
11
酸性溶液供給装置
12
弁
6
溶解装置
4
超純水供給装置
脱ガス装置
5
弁
50
減圧制御弁
51
高圧ガスボンベ
R

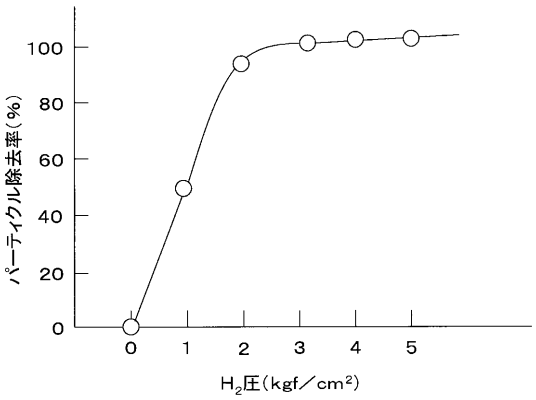
【図６】


H_2供給圧力と純水出口圧力の関係
ヘキスト4''モジュール
流量:2m³/h
H_2供給方法:CLOSE
(ガスライン出口バルブ閉)
溶存水素濃度DH(mg/L)
純水出口圧力(kgf/cm²)
○H_2圧力0.6kgf/cm²
●H_2圧力1.0kgf/cm²
□H_2圧力1.5kgf/cm²
■H_2圧力2.0kgf/cm²

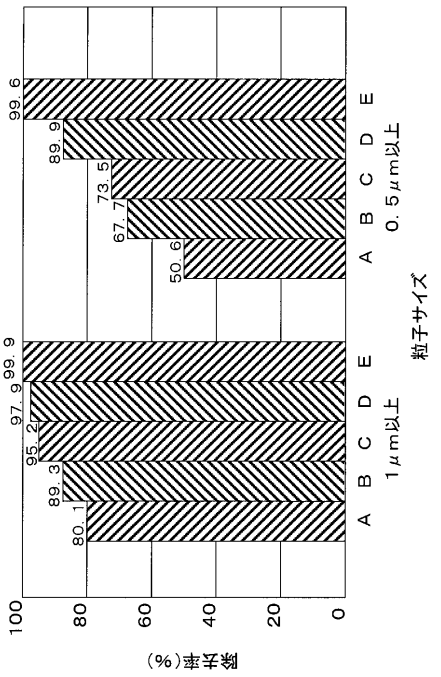
【図７】



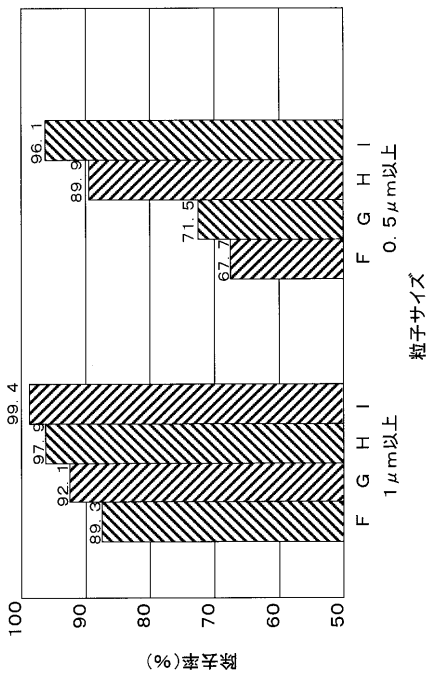
【図８】



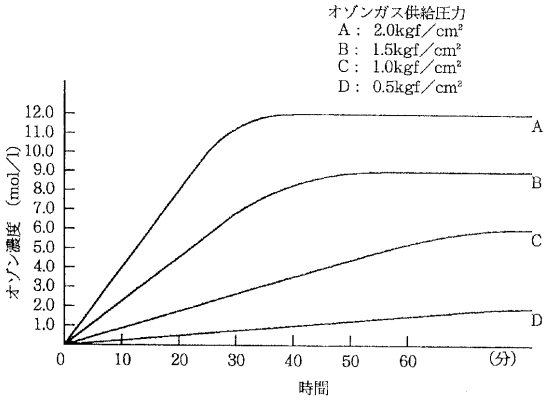
【図９】



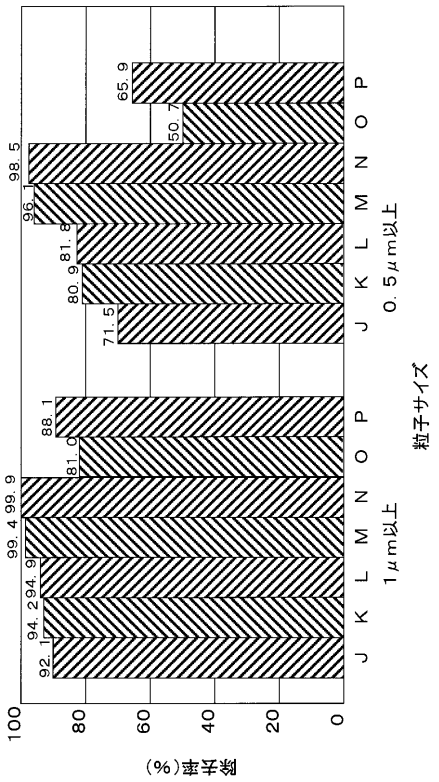
【図１０】



【図１１】



【図１２】


除去率(%)
100
80
60
40
20
0
J K L M N O P
1μm以上
92.1
94.2
94.9
99.4
99.9
81.0
88.1
J K L M N O P
0.5μm以上
71.5
80.9
81.8
96.1
98.5
50.7
65.9
粒子サイズ

フロントページの続き

(72)発明者　三森　健一
宮城県仙台市泉区明通三丁目３１番地　株式会社フロンテック内
(72)発明者　呉　義烈
宮城県仙台市泉区明通三丁目３１番地　株式会社フロンテック内
(72)発明者　笠間　泰彦
宮城県仙台市泉区明通三丁目３１番地　株式会社フロンテック内
(72)発明者　大見　忠弘
宮城県仙台市青葉区米ヶ袋２の１の１７の３０１
(72)発明者　今岡　孝之
東京都江東区新砂１丁目２番８号　オルガノ株式会社内

合議体
審判長　西川　和子
審判官　唐木　以知良
審判官　冨永　保

(56)参考文献　特開平８－４５８８６（ＪＰ，Ａ）
特開平８－１２４８８９（ＪＰ，Ａ）
特開平８－３１６１８７（ＪＰ，Ａ）
特開平８－１５５４０８（ＪＰ，Ａ）
特開平８－８９７７１（ＪＰ，Ａ）
特開平７－３２８４０２（ＪＰ，Ａ）
特開平９－８９９（ＪＰ，Ａ）
特開平１－２１１９２６（ＪＰ，Ａ）
特開平８－３２０５０４（ＪＰ，Ａ）
特開平７－１５５７０９（ＪＰ，Ａ）
特開平８－１１２５７３（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－１２８２５３（ＪＰ，Ａ）
特開平４－５８５２８（ＪＰ，Ａ）
特開平９－１０７１３（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C11D17/00
C11D7/00
B08B3/00
B01F1/00