

(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
2018年10月4日(04.10.2018)



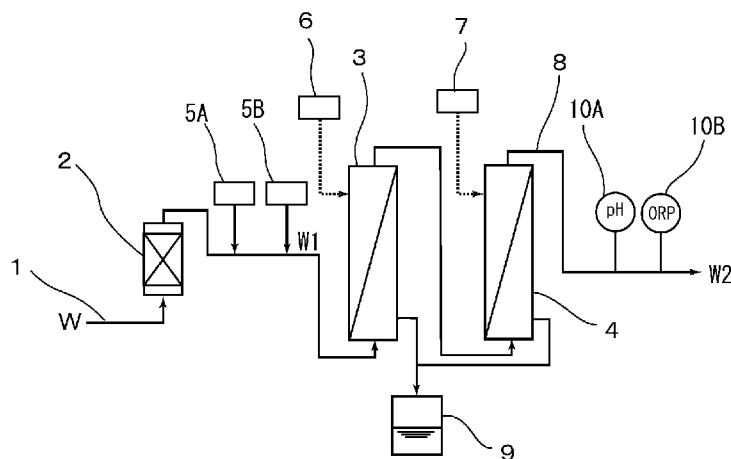
(10) 国際公開番号

WO 2018/179492 A1

- (51) 国際特許分類:
C02F 1/66 (2006.01) *C02F 1/74* (2006.01)
B01D 61/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/032790
- (22) 国際出願日: 2017年9月12日(12.09.2017)
- (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 2017-068601 2017年3月30日(30.03.2017) 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: 藤村 侑 (FUJIMURA Yu); 〒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). 顔 暢子 (GAN Nobuko); 〒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 Yuji 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 S A N S U I 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, 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,

(54) Title: DILUTED CHEMICAL LIQUID PRODUCTION APPARATUS CAPABLE OF CONTROLLING pH AND OXIDATION-REDUCTION POTENTIAL

(54) 発明の名称: pH及び酸化還元電位を制御可能な希釈薬液の製造装置



(57) Abstract: This diluted chemical liquid production apparatus is provided with, sequentially on a supply line 1 for ultrapure water W, a platinum group metal-supporting resin column 2, a membrane-type degassing device 3, and a gas-dissolving membrane device 4, wherein a pH adjusting agent-injecting device 5A and an oxidation-reduction potential adjusting agent-injecting device 5B are provided between the platinum group metal-supporting resin column 2 and the membrane-type degassing device 3. An inert gas source 6 is coupled to a gas-phase side of the membrane-type degassing device 3, an inert gas source 7 is coupled to a gas-phase side of the gas-dissolving membrane device 4, and a discharge line 8 is connected to the gas-dissolving membrane device 4. A pH meter 10A and an ORP meter 10B are provided to the discharge line 8. This diluted chemical liquid production apparatus can control the pH and the oxidation-reduction potential.



WO 2018/179492 A1

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).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 希釈薬液の製造装置は、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5Aと酸化還元電位調整剤注入装置5Bとを設けた構成を有する。膜式脱気装置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。この排出ライン8には、pH計10AとORP計10Bとが設けられている。かかる希釈薬液の製造装置によれば、pH及び酸化還元電位を制御可能である。

明 細 書

発明の名称：

pH及び酸化還元電位を制御可能な希釈薬液の製造装置

技術分野

[0001] 本発明は電子産業分野等で使用される希釈薬液の製造装置に関し、特にpH及び酸化還元電位を制御可能な高純度の希釈薬液の製造装置に関する。

背景技術

[0002] L S I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、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。

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2010-17633号公報
特許文献3：特開2016-76590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。
- [0007] そこで、本発明者が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の解決について検討した結果、微量の過酸化水素は、酸化還元電位の調整上、有効に活用できる可能性があることがわかった。そして、そのためにはpHと酸化還元電位を制御できることが望ましいが、従来このような制御可能な希釈薬液の製造装置はなかった。
- [0008] 本発明は上記課題に鑑みてなされたものであり、pH及び酸化還元電位を制御可能な高純度の希釈薬液の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

- [0009] 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、超純水にpH調整剤を添加するpH調整剤注入装置と酸化還元電位調整剤を添加する酸化還元電位調整剤注入装置とを設けた、希釈薬液の製造装置を提供する（発明1）。

[0010] 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調整剤及び酸化還元電位調整剤を注入して希釈薬液を調製した後、膜式脱気装置で脱気して希釈薬液中の溶存酸素を除去することで、原水中の溶存過酸化水素の影響を排除するとともに、pH調整剤及び酸化還元電位調整剤中の溶存酸素などを除去することで、所望とするpH及び酸化還元電位を反映した高純度の希釈薬液を安全に製造・供給することが可能となる。

[0011] 上記発明（発明1）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2）。

[0012] かかる発明（発明2）によれば、高純度の希釈薬液に不活性ガスを溶解することで、得られる希釈薬液にガス成分を溶解しにくくし、所望とするpH及び酸化還元電位を精確に反映した高純度の希釈薬液を維持することができる。

[0013] 上記発明（発明1、2）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によるものであることが好ましい（発明3）。

[0014] かかる発明（発明3）によれば、膜式脱気装置の気相側に不活性ガスを吸入し、液相側に希釈薬液を供給することで、溶存酸素などの溶存ガスが効果的に脱気されるので、得られる希釈薬液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及び酸化還元電位を反映した高純度の希釈薬液を維持することができる。

[0015] 上記発明（発明1～3）においては、前記膜式脱気装置の後段にpH計測手段と酸化還元電位計測手段とを備えることが好ましい（発明4）。

[0016] かかる発明（発明4）によれば、これらpH計測手段及び酸化還元電位計

測手段の測定結果に基づいて、得られる希釈薬液が所望とする pH 及び酸化還元電位となるように pH 調整剤及び酸化還元電位調整剤の注入量を制御することができる。

[0017] さらに、上記発明（発明 1～4）においては、前記 pH 調整剤がアンモニアであり、前記酸化還元電位調整剤が過酸化水素であることが好ましい（発明 5）。

[0018] かかる発明（発明 5）によれば、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、さらに過酸化水素は正の領域での酸化還元電位の調整が容易であり、これらにより所望とする pH 及び酸化還元電位とすることが可能となる。

発明の効果

[0019] 本発明の希釈薬液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 調整剤及び酸化還元電位調整剤を注入して希釈薬液を調製した後、膜式脱気装置で脱気して希釈薬液中の溶存酸素を除去することで、原水中の溶存過酸化水素の影響を排除して所望とする pH 及び酸化還元電位を反映した高純度の希釈薬液を安全に製造・供給することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]本発明の一実施形態による希釈薬液の製造装置を示す概略図である。

[図2]比較例 1 の希釈薬液の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

[0021] 以下、本発明の希釈薬液の製造装置の一実施形態について添付図面を参照にして詳細に説明する。

[0022] [希釈薬液の製造装置]

図 1 は、本実施形態の希釈薬液の製造装置を示しており、図 1 において希釈薬液の製造装置は、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 A と酸化還元

電位調整剤注入装置 5 B とを設けた構成を有する。この膜式脱気装置 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。なお、符号 9 は膜式脱気装置 3 及びガス溶解膜装置 4 のドレンタンクである。そして、本実施形態においては、排出ライン 8 の途中には、pH 計測手段としての pH 計 10 A と酸化還元電位計測手段としての ORP 計 10 B とが設けられている。

[0023] <超純水>

本実施形態において、原水となる超純水 W とは、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、水温：25 ± 2℃ のものが好適である。

[0024] <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。

[0025] (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。

[0026] <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）には窒素等の不活性ガス源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。

[0027] <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プロック共重合体、ポリビニルフェノール-ポリジメチルシロキサン-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窒素などの不活性ガスを用い、この不活性ガスは不活性ガス源7から供給する。

[0028] <pH調整剤>

本実施形態において、pH調整剤注入装置5Aから注入するpH調整剤としては特に制限はなく、pH7未満に調整する場合には、塩酸、硝酸、硫酸

、フッ酸などを用いることができる。また、pH 7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 7以上に調整するのが好ましく、したがってアンモニアを用いることが好ましい。

[0029] <酸化還元電位調整剤>

本実施形態において、酸化還元電位調整剤注入装置5 Bから注入する酸化還元電位調整剤としては特に制限はないが、フェリシアン化カリウムやフェロシアン化カリウムなどは、金属成分を含有するため好ましくない。また、ガス成分は、後段の膜式脱気装置で除去されるので適しない。したがって、酸化還元電位を正側に調整するには、過酸化水素水を用いることが好ましい。酸化還元電位を負側に調整するにはシュウ酸などを用いることが好ましい。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酸化還元電位は正に調整するのが好ましい。これらに基づき、過酸化水素水を用いることが好ましい。

[0030] [希釈薬液の製造方法]

前述したような構成を有する本実施形態のpH及び酸化還元電位を制御可能な希釈薬液の製造装置を用いた高純度の希釈薬液の製造方法について以下説明する。

[0031] 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。

[0032] 次に、この超純水Wに対しpH調整剤注入装置5 AからpH調整剤を注入するとともに酸化還元電位調整剤注入装置5 Bから酸化還元電位調整剤を注入して希釈薬液W1を調製する。pH調整剤及び酸化還元電位調整剤の注入量（流量）は、得られる希釈薬液W1が所望とするpH及び酸化還元電位と

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。ここで、この希釈薬液W1中には超純水Wの溶存酸素と、pH調整剤及び酸化還元電位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。

[0033] 続いて、この希釈薬液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希釈薬液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、希釈薬液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ドレンタンク9に回収する。本実施形態においては、膜式脱気装置3の気相室にスイープガスとして不活性ガスを不活性ガス源6から減圧下で供給することにより、脱気効果が高まり希釈薬液W1の溶存酸素除去効果が更に高くなる点で望ましい。不活性ガスとしては、特に限定されず希ガスや窒素ガスなどを用いることができる。特に、窒素は容易に入手でき、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。これにより希釈薬液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る。このようにpH調整剤及び酸化還元電位調整剤を直接脱気せずに希釈薬液W1とした後脱気することにより、これらの薬剤を真空脱気する際の薬液漏えいなどのリスクを低減することができる。

[0034] そして、本実施形態においては、この脱気した希釈薬液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希釈薬液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7から気相室に不活性ガスを供給することにより、液相室側に不活性ガスを移行させて希釈薬液W1に溶解し、最終的な希釈薬液（清浄希釈薬液）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ドレンタンク9に回収する。この不活性ガスの溶解により清浄希釈薬液W2へのガス種の再溶解を抑制することができ、清浄希釈薬液W2を溶存酸素が低減された状態に維持することができる。

る。不活性ガスとしては、特に限定されず希ガスや窒素ガスなどを用いることができる。特に、窒素は容易に入手でき、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。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、水中に容易に不活性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。

[0035] この清浄希釈薬液W2は、本実施形態においては、pH計10AによりpHが計測されるとともに、ORP計10Bにより酸化還元電位が測定され、所望とするpH及び酸化還元電位であるか否かを監視され、清浄希釈薬液W2が所望とするpH及び酸化還元電位となるように図示しない制御手段によりpH調整剤注入装置5A及び酸化還元電位調整剤注入装置5Bによる注入量を制御可能となっている。

[0036] 上述したような本実施形態により製造される清浄希釈薬液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。このような清浄希釈薬液W2は、上述したように所望とするpH及び酸化還元電位を有するのみならず、過酸化水素濃度1ppb以下、清浄溶存酸素濃度100ppb以下と非常に低いレベルとすることが可能で、清浄希釈薬液W2へのガス種の再溶解を抑制して低い状態を維持することが可能であり、清浄希釈薬液W2を洗浄に好適な状態に維持することが可能となっている。

[0037] 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、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、pH調整剤注入装置5A及び酸化還元電位調整剤注入装置5Bに薬液流量調整バルブを設けたり、不活性ガス源6及び不活性ガス源7に気体流量調整バルブ等の制御機器を設けたりしてもよい。さらに希釈薬液の製造装置に他の薬液の注入装置を設けても良い。

実施例

[0038] 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。

[0039] [実施例 1]

図 1 に示す構成で希釈薬液製造装置を構成し、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 9.5 ~ 10.2 の範囲内となるように pH 調整剤注入装置 5 A からアンモニア水溶液（濃度 28 重量%）を供給するとともに、過酸化水素濃度 10 ppm で酸化還元電位 400 mV となるように酸化還元電位調整剤注入装置 5 B から過酸化水素水（濃度 5 重量%）を供給して希釈薬液 W 1 を調製した。この希釈薬液 W 1 を膜式脱気装置 3 及びガス溶解膜装置 4 で処理して清浄希釈薬液 W 2 を製造した。この清浄希釈薬液 W 2 の pH を pH 計 10 A で測定するとともに ORP 計 10 B で酸化還元電位を計測し、さらに過酸化水素濃度計で過酸化水素（ H_2O_2 ）濃度を測定した。結果を清浄希釈薬液 W 2 の溶存酸素濃度とともに表 1 に示す。

[0040] 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 0.1 L / 分の流量で供給した。

[0041] [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 A からアンモニア水溶液（濃度 28 重量%）を供給するとともに、過酸化水素濃度 10 ppm で酸化還元電位 400 mV となるように酸化還元電位調整剤注入装置 5 B から過酸化水素水（濃度 5 重量%）を供給して清浄希釈薬液 W 2 を調製した以外は同様にして希釈薬液製造装置を構成した。この希釈薬液製造装置により実施例 1 と同じ条件で清浄希釈薬液 W 2 を製造した。この希釈薬液 W 1 を膜式脱気装置 3 及びガス溶解膜装置 4 で処理して清浄希釈薬液 W 2 を製造した。この清浄希釈薬液 W 2 の pH を pH 計 10 A で測定するとともに ORP 計 10 B で酸化還元電位を計測し、さらに過酸化水素濃度計で過酸化水素（ H_2O_2 ）濃度を測定した。結果を清浄希釈薬液 W 2 の溶存酸素濃度と

ともに表 1 にあわせて示す。

[0042] [比較例 2]

比較例 1 において、図 2 の装置において pH 調整剤注入装置 5 A から過酸化水素濃度を供給せずに pH 7.4 ~ 9.5 の範囲内となるように pH 調整剤注入装置 5 A からアンモニア水溶液（濃度 28 重量%）を供給し、酸化還元電位調整剤注入装置 5 B から過酸化水素水を供給しなかった以外は同様にして清浄希釈薬液 W 2 を製造した。この希釈薬液 W 1 を膜式脱気装置 3 及びガス溶解膜装置 4 で処理して清浄希釈薬液 W 2 を製造した。この清浄希釈薬液 W 2 の pH を pH 計 10 A で測定するとともに ORP 計 10 B で酸化還元電位を計測した。結果を清浄希釈薬液 W 2 の溶存酸素濃度とともに表 1 にあわせて示す。なお、比較のために参考例として超純水 W の pH 及び酸化還元電位及び溶存酸素濃度を表 1 にあわせて示す。

[0043] [表 1]

例 No.	実施例 1	比較例 1	比較例 2	参考例
溶存酸素濃度	<100ppb	> 1 ppm	> 1 ppm	<100ppb
pH	9.6	8.8	8.5	6.8
ORP	+400mV	+400mV	+200mV	+200mV
H ₂ O ₂ 濃度	9.8ppm	9.7ppm	<0.001ppm	<0.001ppm

[0044] 表 1 から明らかとなお、実施例 1 の希釈薬液製造装置では、溶存酸素濃度が 100ppb 未満で、pH が目標とする範囲内で、かつ ORP 及び過酸化水素濃度も目標とする値に非常に近似するものであった。これに対し、比較例 1 の希釈薬液製造装置では、過酸化水素は目標値に近いものの溶存酸素濃度は 1ppm 以上であり、pH は目標値を外れていた。これは pH 調整剤注入装置 5 A 及び酸化還元電位調整剤注入装置 5 B から供給されるアンモニア水溶液及び過酸化水素水に溶解している溶存酸素の影響であると考えられる。また、比較例 2 では過酸化水を添加していないので、過酸化水素濃度は目標値より小さく、溶存酸素濃度は 1ppm 以上であり、pH は目標値を外れていた。

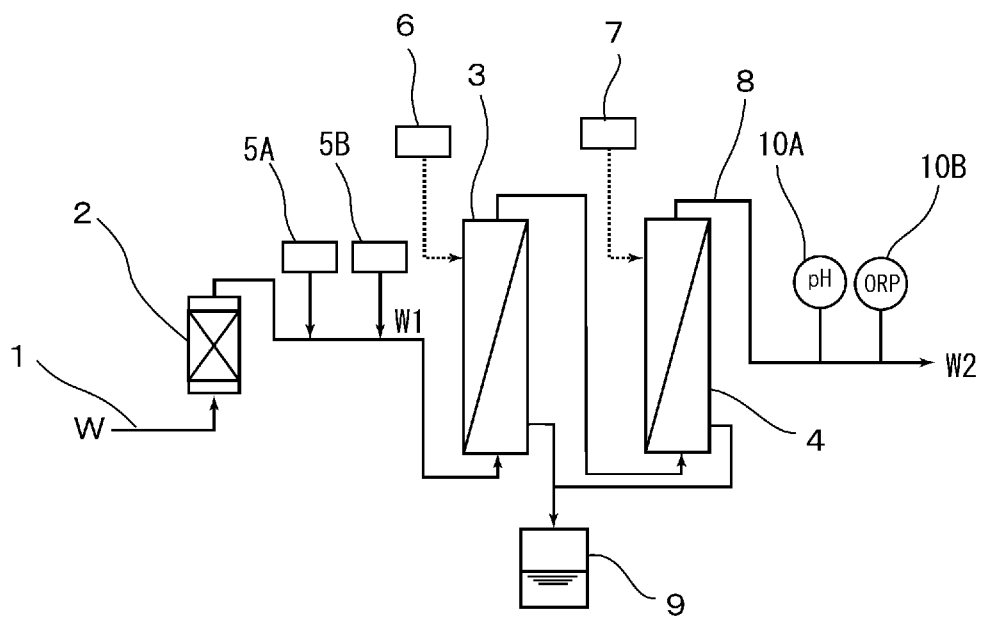
符号の説明

- [0045] 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 A pH調整剤注入装置
5 B 酸化還元電位調整剤注入装置
6 不活性ガス源
7 不活性ガス源
8 排出ライン
9 ドレンタンク
10 A pH計 (pH計測手段)
10 B ORP計 (酸化還元電位計測手段)
W 超純水
W 1 希釈薬液
W 2 清浄希釈薬液

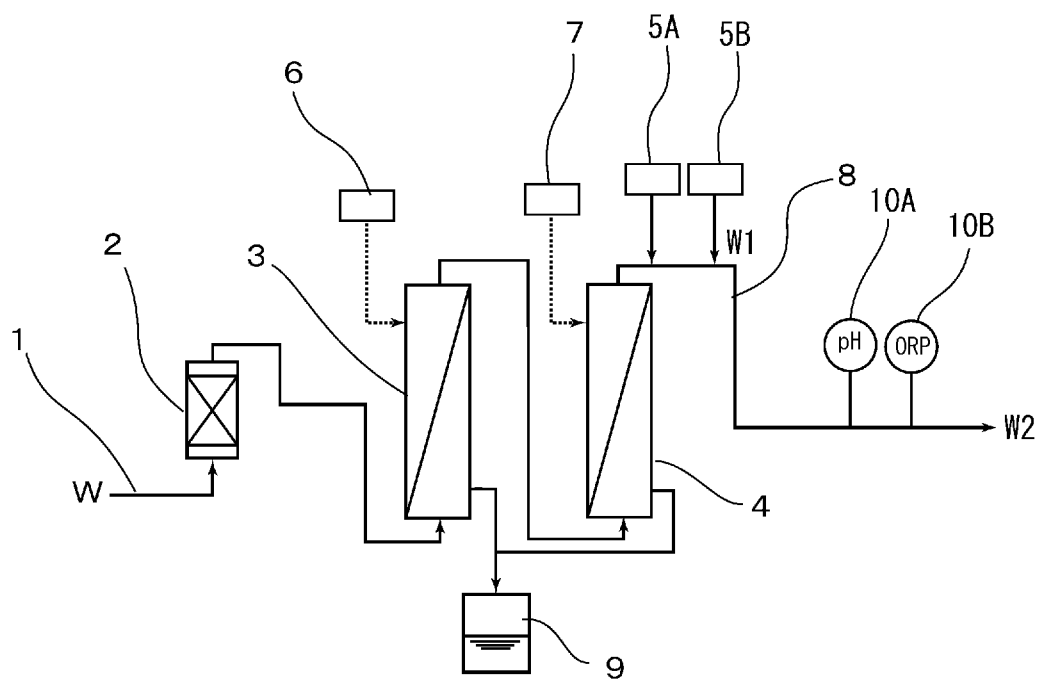
請求の範囲

- [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、超純水にpH調整剤を添加するpH調整剤注入装置と酸化還元電位調整剤を添加する酸化還元電位調整剤注入装置とを設けた、希釈薬液の製造装置。
- [請求項2] 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に記載の希釈薬液の製造装置。
- [請求項3] 前記膜式脱気装置が不活性ガスを吸入する方式によるものである、請求項1又は2に記載の希釈薬液の製造装置。
- [請求項4] 前記膜式脱気装置の後段にpH計測手段と酸化還元電位計測手段とを備える、請求項1～3のいずれか一項に記載の希釈薬液の製造装置。
- [請求項5] 前記pH調整剤がアンモニアであり、前記酸化還元電位調整剤が過酸化水素である、請求項1～4のいずれか一項に記載の希釈薬液の製造装置。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/032790

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C02F1/66(2006.01)i, B01D61/00(2006.01)i, C02F1/74(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)
C02F1/66, B01D61/00, C02F1/74

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII), Japio-GPG/FX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2015/045975 A1 (Organo Corp.), 02 April 2015 (02.04.2015), paragraphs [0001] to [0239]; fig. 1 to 13 & US 2016/0233082 A1 paragraphs [0001] to [0355]; fig. 1 to 13 & CN 105593976 A & KR 10-2016-0043043 A & TW 201530640 A	1-5
Y	JP 2012-063303 A (Organo Corp.), 29 March 2012 (29.03.2012), paragraphs [0072], [0078] to [0102]; fig. 4 to 5 (Family: none)	1-5

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 09 November 2017 (09.11.17)	Date of mailing of the international search report 21 November 2017 (21.11.17)
--	---

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/JP2017/032790

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 2003-205299 A (Organo Corp.), 22 July 2003 (22.07.2003), paragraphs [0001] to [0060]; fig. 1 to 3 & US 2003/0132104 A1 paragraphs [0001] to [0059]; fig. 1 to 3 & TW 200302206 A & CN 1432531 A & KR 10-0926743 B1	1-5
Y	JP 2005-019876 A (Trecenti Technologies, Inc.), 20 January 2005 (20.01.2005), paragraph [0055]; fig. 2 (Family: none)	1-5
Y	JP 2009-219995 A (Kurita Water Industries Ltd.), 01 October 2009 (01.10.2009), paragraphs [0001] to [0053]; fig. 1 to 2 & US 2011/0042281 A1 paragraphs [0001] to [0064]; fig. 1 to 2 & WO 2009/113682 A1 & CN 101970137 A & KR 10-2011-0005680 A	2-5
Y	JP 2000-216130 A (Kurita Water Industries Ltd.), 04 August 2000 (04.08.2000), paragraphs [0001] to [0021]; fig. 1 to 3 (Family: none)	2-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C02F1/66(2006.01)i, B01D61/00(2006.01)i, C02F1/74(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（IPC）） Int.Cl. C02F1/66, B01D61/00, C02F1/74			
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 1971-2017年 日本国実用新案登録公報 1996-2017年 日本国登録実用新案公報 1994-2017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） JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII) Japio-GPG/FX			
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	WO 2015/045975 A1 (オルガノ株式会社) 2015.04.02, [0001]-[0239], 図 1-13 & US 2016/0233082 A1, [0001]-[0355], Fig. 1-13 & CN 105593976 A & KR 10-2016-0043043 A & TW 201530640 A	1-5	
Y	JP 2012-063303 A (オルガノ株式会社) 2012.03.29, [0072][0078]-[0102], 図 4-5 (ファミリーなし)	1-5	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input type="checkbox"/> 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 09.11.2017		国際調査報告の発送日 21.11.2017	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 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） 富永 正史 電話番号 03-3581-1101 内線 3421	
		4D	8616

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 2003-205299 A (オルガノ株式会社) 2003. 07. 22, [0001]-[0060], 図 1-3 & US 2003/0132104 A1, [0001]-[0059], Fig. 1-3 & TW 200302206 A & CN 1432531 A & KR 10-0926743 B1	1 - 5
Y	JP 2005-019876 A (トレセンティテクノロジーズ株式会社) 2005. 01. 20, [0055], 図 2 (ファミリーなし)	1 - 5
Y	JP 2009-219995 A (栗田工業株式会社) 2009. 10. 01, [0001]-[0053], 図 1-2 & US 2011/0042281 A1, [0001]-[0064], Fig. 1-2 & WO 2009/113682 A1 & CN 101970137 A & KR 10-2011-0005680 A	2 - 5
Y	JP 2000-216130 A (栗田工業株式会社) 2000. 08. 04, [0001]-[0021], 図 1-3 (ファミリーなし)	2 - 5