

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3856558号

(P3856558)

(45) 発行日 平成18年12月13日(2006.12.13)

(24) 登録日 平成18年9月22日(2006.9.22)

(51) Int. Cl.

C02F 1/36 (2006.01)

F I

C02F 1/36

請求項の数 19 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願平10-77276	(73) 特許権者	000205041
(22) 出願日	平成10年3月25日(1998.3.25)		大見 忠弘
(65) 公開番号	特開平10-328657		宮城県仙台市青葉区米ヶ袋2-1-17-301
(43) 公開日	平成10年12月15日(1998.12.15)	(73) 特許権者	596089517
審査請求日	平成17年3月22日(2005.3.22)		ユーシーティ株式会社
(31) 優先権主張番号	特願平9-98142		東京都文京区本郷4-1-4
(32) 優先日	平成9年3月31日(1997.3.31)	(74) 代理人	100088096
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		弁理士 福森 久夫
		(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	川田 和彦
			宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉(無番地)
			東北大学工学部電子工学科内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 超純水の殺菌方法及び殺菌超純水供給システム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

製造源から供給される超純水を貯蔵する純水槽から超純水を使用するユースポイントへ超純水を供給するための超純水供給ライン途中において周波数が0.80MHzより高周波数である超音波を超純水に照射することを特徴とする超純水の殺菌方法。

【請求項2】

前記純水槽において超音波を照射することを特徴とする請求項1記載の超純水の殺菌方法。

【請求項3】

超純水に不活性ガスを添加した後または同時に超音波を照射することを特徴とする請求項1又は2記載の超純水の殺菌方法。

【請求項4】

製造源から供給される超純水を貯蔵する純水槽から超純水を使用するユースポイントへ超純水を供給するための超純水供給ライン途中において高周波の超音波を超純水に照射する超純水の殺菌方法であって、超純水に不活性ガスを添加した後または同時に超音波を照射することを特徴とする超純水の殺菌方法。

【請求項5】

ユースポイント手前で分岐し、未使用超純水を前記純水槽に戻す分岐ライン途中において高周波数の超音波を超純水に照射することを特徴とする請求項1ないし4のいずれか1

10

20

項記載の超純水の殺菌方法。

【請求項 6】

超純水供給ラインを構成する配管内を流れる超純水に超音波を照射することを特徴とする請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項記載の超純水の殺菌方法。

【請求項 7】

前記超音波は、配管内を流れる超純水の流れの方向と平行に照射することを特徴とする請求項 6 に記載の超純水の殺菌方法。

【請求項 8】

超音波照射槽を、前記純水槽からユースポイントの間に設け、該超音波照射槽内における超純水に超音波を照射することを特徴とする請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項記載の超純水の殺菌方法。

10

【請求項 9】

超音波照射槽を、前記分岐ライン途中に設け、該超音波照射槽内における超純水に超音波を照射することを特徴とする請求項 5 記載の超純水の殺菌方法。

【請求項 10】

製造源から供給される超純水を貯蔵する純水槽から超純水を使用するユースポイントへ超純水を供給するための超純水供給ラインから分岐して未使用超純水を前記純水槽に戻す分岐ライン途中において周波数が 0.80 MHz より高周波数である超音波を超純水に照射することを特徴とする超純水の殺菌方法。

【請求項 11】

超純水に不活性ガスを添加した後または同時に超音波を照射することを特徴とする請求項 10 記載の超純水の殺菌方法。

20

【請求項 12】

製造源から供給される超純水を貯蔵する純水槽から超純水を使用するユースポイントへ超純水を供給するための超純水供給ラインから分岐して未使用超純水を前記純水槽に戻す分岐ライン途中において高周波の超音波を超純水に照射する超純水の殺菌方法であって、超純水に不活性ガスを添加した後または同時に超音波を照射することを特徴とする超純水の殺菌方法。

【請求項 13】

前記不活性ガスの添加とともに過酸化水素又は次亜塩素酸を添加することを特徴とする請求項 11 又は 12 に記載の超純水の殺菌方法。

30

【請求項 14】

製造源から供給される超純水を貯蔵する純水槽と、該純水槽からユースポイントへ超純水を供給するための超純水供給ラインとを有し、該超純水供給ライン途中において、超純水に周波数が 0.80 MHz より高周波数である超音波を照射するための手段を設けたことを特徴とする殺菌超純水供給システム。

【請求項 15】

超純水に不活性ガスを添加するための手段を設けたことを特徴とする請求項 14 記載の殺菌超純水供給システム。

【請求項 16】

製造源から供給される超純水を貯蔵する純水槽と、該純水槽からユースポイントへ超純水を供給するための超純水供給ラインとを有し、該超純水供給ライン途中において、超純水に超音波を照射するための手段を設けた殺菌超純水供給システムであって、超純水に不活性ガスを添加するための手段を設けたことを特徴とする殺菌超純水供給システム。

40

【請求項 17】

ユースポイント手前において、前記超純水供給ラインから分岐し、未使用の超純水を純水槽へ戻す分岐ラインを設け、該分岐ライン途中に、超純水に超音波を照射するための手段を設けたことを特徴とする請求項 14 ないし 16 のいずれか 1 項記載の殺菌超純水供給システム。

50

## 【請求項 18】

前記超純水供給ライン上に、超純水に超音波照射するための超音波発振部を有する超音波照射槽を設けたことを特徴とする請求項 14 ないし 17 記載の殺菌超純水供給システム。

## 【請求項 19】

前記分岐ライン上に、槽内の超純水に超音波照射するための超音波発振部を有する超音波照射槽を設けたことを特徴とする請求項 17 又は 18 記載の殺菌超純水供給システム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【産業上の利用分野】

本発明は、半導体製造、電力、医薬等々の超純水を利用する分野における有効的な殺菌の方法及び殺菌超純水供給システムに関するものである。

## 【0002】

## 【背景技術】

超純水の生菌の殺菌方法として、紫外線を用いる方法が広く用いられている。一般には、超純水の配管中や貯槽に紫外線ランプ（波長：254 nm）を導入して超純水に紫外線を照射することにより照射部を通過する超純水を殺菌する方法である。またオゾンは、低濃度でも強い酸化力を有するために、ごく希薄な（100 ppb 以下）オゾンを超純水に添加して超純水槽ならびにユースポイント配管を殺菌する方法が考えられた。

## 【0003】

紫外線照射による超純水の殺菌は、紫外線が直接照射された超純水を殺菌することができるが、直接紫外線が当たらない部分の生菌を殺菌することができないという問題がある。具体的には、紫外線照射装置よりも下流側に生菌が存在していた場合に、その生菌が流れに乗って移動したとしても紫外線の照射部を通過しないので殺菌されずにユースポイントにまで到達してしまうことが挙げられる。

## 【0004】

オゾンによる殺菌は、配管系全体を有効に殺菌できるが、オゾンが強い酸化力を持っているために超純水システムの構成部材にダメージを与える問題がある。オゾンの酸化力に耐性のある材料として、特にイオン交換樹脂などの高分子材料は、オゾンにより劣化されやすくオゾンを分解する紫外線照射装置などと組み合わせる必要がある。

## 【0005】

そこで、本発明者らは、超純水の殺菌方法について、その効果、コスト面等を総合的に検討する中で、高周波数の超音波を照射することにより超純水中の生菌数が減少することを発見した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

## 【0006】

## 【発明が解決しようとする課題】

即ち、本発明は、殺菌効果が高くかつコスト安全性の面で優れた殺菌方法及び殺菌超純水供給システムを提供することにある。

## 【0007】

## 【課題を解決するための手段】

本発明の殺菌方法は、製造源から供給される超純水を貯蔵する純水槽から超純水を使用するユースポイントへ超純水を供給するための超純水供給ライン途中において 周波数が 0.80 MHz 以上より高周波数である超音波を超純水に照射することを特徴とする。

また、製造源から供給される超純水を貯蔵する純水槽から超純水を使用するユースポイントへ超純水を供給するための超純水供給ライン途中において 高周波の超音波を超純水に照射する超純水の殺菌方法であって、

超純水に不活性ガスを添加した後または同時に超音波を照射することを特徴とする。

## 【0008】

また、前記純水槽においても超音波を照射するのが好ましい。

## 【0009】

10

20

30

40

50

超音波の周波数が0.80MHzより高周波数であることを特徴とする。

【0010】

超純水に不活性ガスを添加した後または同時に超音波を照射することを特徴とする。さらに、不活性ガスとともに過酸化水素または次亜塩素酸を添加するのが好ましい。

【0011】

ユースポイント手前で分岐し、未使用超純水を純水槽に戻す分岐ライン途中において高周波数の超音波を超純水に照射することを特徴とする。

【0012】

超純水供給ラインを構成する配管内を流れる超純水に超音波を照射することを特徴とする。

10

【0013】

超音波照射槽を、純水槽からユースポイントの間に設け、該超音波照射槽内における超純水に超音波を照射することを特徴とする。

【0014】

超音波照射槽を、分岐ライン途中に設け、該超音波照射槽内における超純水に超音波を照射することを特徴とする。

【0015】

本発明の殺菌方法は、製造源から供給される超純水を貯蔵する純水槽から超純水を使用するユースポイントへ超純水を供給するための超純水供給ラインから分岐して未使用超純水を前記純水槽に戻す分岐ライン途中において周波数が0.80MHzより高周波数である超音波を超純水に照射することを特徴とする。

20

また、製造源から供給される超純水を貯蔵する純水槽から超純水を使用するユースポイントへ超純水を供給するための超純水供給ラインから分岐して未使用超純水を前記純水槽に戻す分岐ライン途中において高周波の超音波を超純水に照射する超純水の殺菌方法であって、

超純水に不活性ガスを添加した後または同時に超音波を照射することを特徴とする。

【0016】

超音波の周波数が0.80MHzより高周波数であることを特徴とする。

【0017】

超純水に不活性ガスを添加した後または同時に超音波を照射することを特徴とする。ここで、不活性ガスとともに過酸化水素または次亜塩素酸を添加するのが好ましい。

30

【0018】

本発明の殺菌超純水の供給システムは、製造源から供給される超純水を貯蔵する純水槽と、該純水槽からユースポイントへ超純水を供給するための超純水供給ラインとを有し、該超純水供給ライン途中において、超純水に周波数が0.80MHzより高周波数である超音波を照射するための手段を設けたことを特徴とする。

また、製造源から供給される超純水を貯蔵する純水槽と、該純水槽からユースポイントへ超純水を供給するための超純水供給ラインとを有し、該超純水供給ライン途中において、超純水に超音波を照射するための手段を設けた殺菌超純水供給システムであって、超純水に不活性ガスを添加するための手段を設けたことを特徴とする。

40

【0019】

ユースポイント手前において、該超純水供給ラインから分岐し、未使用の超純水を純水槽へ戻す分岐ラインを設け、該分岐ライン途中に、超純水に超音波を照射するための手段を設けたことを特徴とする。

【0020】

超純水供給ライン上に、槽内の超純水に超音波照射するための超音波発振部を有する超音波照射槽を設けたことを特徴とする。

【0021】

分岐ライン上に、槽内の超純水に超音波照射するための超音波発振部を有する超音波照射槽を設けたことを特徴とする。

50

## 【0022】

超音波の周波数が0.80MHzより高周波数であることを特徴とする。

## 【0023】

超純水に不活性ガスを添加するための手段を設けたことを特徴とする。

## 【0024】

本発明の超純水殺菌方法では、高周波数の超音波を超純水に直接または間接的に照射することで物理的な振動のエネルギーと、物理的なエネルギーにより超純水中で水分子が分解してラジカルを生成させる(sonochemistry的効果)が相乗的に働いて殺菌する方法である。

## 【0025】

本発明では、0.8MHz以上を用いる。0.95MHzがより好ましい。

10

## 【0026】

ここで超純水中にヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノンおよび窒素などの不活性ガスを超純水に溶解させた後もしくは溶解させながらメガソニックを照射するとラジカルの生成量が増加するために殺菌の効率が向上する。

## 【0027】

不活性ガスの溶解法としては、クリーンな不活性ガスと超純水の間にガス分離膜または脱気膜を設けて膜を介してガスを溶解させる方法が挙げられる。この方法では、水中に溶解させたガス成分の気泡を生じさせることなしに目的のガスを溶解させられる。

## 【0028】

メガソニックの照射法としては、直接超音波を発振させる振動部が殺菌される超純水と直接接触して音を伝播させる方法と、配管材や貯槽の壁の外側を超純水等の液体で満たしてその液体と超音波発振部を接触させて超音波を間接的に伝播させる方法のいずれかの方法が望ましい。

20

## 【0029】

超純水製造システムは、(1)純水槽、(2)純水槽の超純水をさらに処理するイオン交換装置、紫外線酸化装置および限外濾過膜などと(3)処理後の超純水をユースポイントへ供給する配管とユースポイントから純水槽への戻り配管から構成されるが、これらの任意の場所でこの超音波による殺菌を行うことができる。超純水への超音波照射は、連続および間欠のいずれの方法でも殺菌が可能である。

30

## 【0030】

高周波数の超音波を超純水に照射することで物理的な振動と振動によって生成したラジカルが相乗的に作用して超純水を殺菌できる。純水槽からユースポイントの間に超音波照射装置を設ければ、ユースポイントでの生菌の発生を抑制することができる。またユースポイントから純水槽へのリターンライン中に超音波照射装置を設ければ、ユースポイントからのリターン水で純水槽が生菌で汚染されることなく良好な水質が得られる。

## 【0031】

## 【発明の実施の形態】

以下に本発明の実施の形態を図1~3を用いて説明する。

## 【0032】

図1には本発明の殺菌超純水供給システムの一例を示す。図1において、一次純水を純水槽1に受水し、ポンプ2で圧送する。紫外線酸化装置3、イオン交換装置4および限外濾過膜5で処理をされた超純水は、ユースポイント6で使用される。一部の超純水は使用されずに分岐ライン8を通して再び1の純水槽に戻る装置構成となっている。

40

## 【0033】

なお、紫外線酸化装置3では有機物を分解し、イオン交換装置4では分解有機物、イオン金属を除去する。また、限外濾過装置5では微粒子や生菌の除去を行う。

## 【0034】

超音波を照射する手段は、図2に示す例では、超音波照射槽7aから構成されており、この超音波照射槽7aの外壁には超音波発振部10が設けられている。

50

## 【 0 0 3 5 】

また、超純水供給ラインを構成する配管 1 5 ( 図 3 ) の周囲に超音波発振部 1 0 を設けて超音波を照射する手段を構成してもよい。

## 【 0 0 3 6 】

なお、一般に未使用超純水は純水槽 1 に戻される。そのためにユースポイント 6 の手前で超純水供給ライン 2 0 を分岐して分岐ライン 8 が設けられている。通常、ユースポイント 6 には、7 割の超純水が供給され、分岐ライン 8 には 3 割の超純水が供給される。流れる量が少ないと菌は発生しやすい。すなわち、分岐ライン 8 の方が超純水供給ラインより菌が発生しやすい。従って、分岐ライン上に超音波を照射するための手段を設けることが好ましい。

10

## 【 0 0 3 7 】

なお、不活性ガスを添加して超音波を照射すると殺菌効果が向上するため、たとえば、図 1 の 9 に示すように、不活性ガスを超純水に添加するための不活性ガス導入口 9 を超音波照射槽 7 a に設けることが好ましい。また、不活性ガスを同時に過酸化水素や次亜塩素酸等の酸化剤を加えてもよい。

## 【 0 0 3 8 】

以下に実施例を挙げて具体的に説明する。

## 【 0 0 3 9 】

( 実施例 1 )

図 1 において、超音波照射槽 7 a を除いた超純水供給システムを用いてメガソニックの殺菌効果を調べた。

20

## 【 0 0 4 0 】

即ち、ユースポイント 6 と純水槽 1 の間の分岐ラインに 0 . 9 5 M H z の超音波発振器 7 b を設置してユースポイントから純水槽に戻る超純水に 1 3 0 W ( 2 . 5 W / c m <sup>2</sup> ) でメガソニックを照射した。なお、超純水は その 3 割が循環するものとし、1 時間で純水槽 ( 1 m <sup>3</sup> ) の超純水が入れ替わる条件とした。

## 【 0 0 4 1 】

1 時間超音波照射を続け、ユースポイントでの生菌数を J I S - K - 0 5 5 0 で測定した結果を表 1 に示す。

## 【 0 0 4 2 】

( 比較例 )

超音波の周波数を 1 0 0 K H z とした以外は実施例 1 と同様にして超音波を照射し、同様にして照射前後の生菌数を測定した。結果を表 1 に示す。

30

## 【 0 0 4 3 】

( 実施例 2 )

実施例 1 と同様にして、ユースポイント 6 と純水槽 1 の間の 7 b に 2 M H z の超音波発振器を設置してユースポイントから純水槽に戻る超純水に 2 . 5 W / c m <sup>2</sup> でメガソニックを照射した。超音波照射前後の生菌数を J I S - K - 0 5 5 0 で測定した結果を表 1 に示す。

## 【 0 0 4 4 】

( 実施例 3 )

ユースポイント 6 と純水槽 1 の間の 7 b に脱気膜 ( 大日本インキ製 ) と 0 . 9 5 M H z の超音波発振器を設置した。ユースポイントから純水槽に戻る超純水にまず脱気膜を介して窒素を溶解させた後に、実施例 1 と同様にして 2 . 5 W / c m <sup>2</sup> でメガソニックを照射した。超音波照射前後の生菌数を J I S - K - 0 5 5 0 で測定した結果を表 1 に示す。

40

## 【 0 0 4 5 】

( 実施例 4 )

窒素ガスの代わりにアルゴンガスを用いた以外は実施例 3 と同様にして超音波照射を行った。超音波照射前後の生菌数を J I S - K - 0 5 5 0 で測定した結果を表 1 に示す。

## 【 0 0 4 6 】

50

(実施例 5)

超音波照射槽 7 b の代わりに、超純水供給ラインに超音波照射槽 7 a を設け ( 限外濾過膜 5 とユースポイント 6 の間 )、0.95 MHz の超音波発振器によりユースポイントへ向かう超純水に 2.5 W / c m<sup>2</sup> でメガソニックを照射した。そのほかは実施例 1 と同じ条件である。超音波照射前後の生菌数を J I S - K - 0 5 5 0 で測定した結果を表 1 に示す。

【 0 0 4 7 】

(実施例 6)

超音波照射槽で超音波を照射する代わりに、超純水槽 1 の底面に 0.95 MHz の超音波発振機を設置して純水槽内の超純水に 2.5 W / c m<sup>2</sup> でメガソニックを照射した。他の条件は実施例 1 と同じである。超音波照射前後の生菌数を J I S - K - 0 5 5 0 で測定した結果を表 1 に示す。

【 0 0 4 8 】

(実施例 7)

0.8 MHz の超音波発振器を用いた以外は実施例 6 と同様にして純水槽内の超純水に 2.5 W / c m<sup>2</sup> でメガソニックを照射した。超音波照射前後の生菌数を J I S - K - 0 5 5 0 で測定した結果を表 1 に示す。

【 0 0 4 9 】

(実施例 8)

図 4 に示すようにして配管に 2.9 MHz の超音波発振器を設置し、超純水の流れる方向と平行に超音波 130 W を照射した。本実施例では、超純水を循環させず、毎分 1 リットルの超純水を流した。超音波照射前後の生菌数を J I S - K - 0 5 5 0 で測定した結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 0 】

【表 1】

	超音波照射前の生菌数 c f u / m l	超音波照射後の生菌数 c f u / m l
実施例 1	0.1	0.002
実施例 2	0.1	0.001
実施例 3	0.1	0.001 以下
実施例 4	0.1	0.001 以下
実施例 5	0.03	0.003
実施例 6	0.5	0.001
実施例 7	0.1	0.005
実施例 8	0.1	0.07
比較例	0.1	0.1

【 0 0 5 1 】

【発明の効果】

以上述べたように、本発明の超純水の殺菌の方法は、超純水に高周波数の超音波を照射することで超音波の物理的振動エネルギーと振動エネルギーにより生成したラジカル種が相

10

20

30

40

50

乘的に機能することにより効率的に超純水中の生菌を殺菌することができる。

【0052】

超音波発振機は長期に渡り連続で使用できるのでメンテナンスをする必要がなくなる。超音波は連続または間欠で超純水に照射させて有効なので、被処理水に存在する生菌数および処理後の生菌数に応じて運転方法を変化させることでランニングコストを節約できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例を示す超純水供給システム図である。

【図2】超音波を照射するための手段を示す概念図である。

【図3】超音波を照射するための手段を示す概念断面図である。

【図4】超音波の照射方法を示す概念図である。

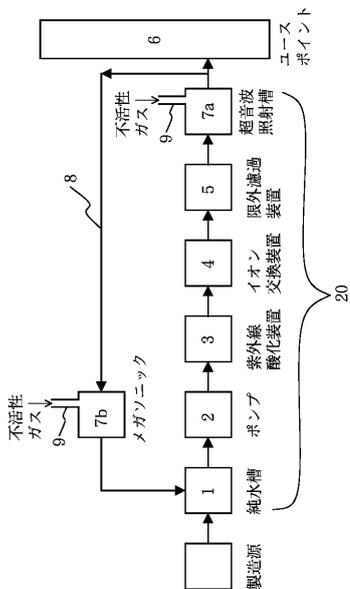
【符号の説明】

- 1 純水槽、
- 2 ポンプ、
- 3 紫外線酸化装置、
- 4 イオン交換装置、
- 5 限外濾過装置、
- 6 ユースポイント、
- 7 a , 7 b 超音波照射槽、
- 8 分岐ライン、
- 9 不活性ガス供給口、
- 10 超音波発振部、
- 15 配管
- 20 超純水供給ライン。

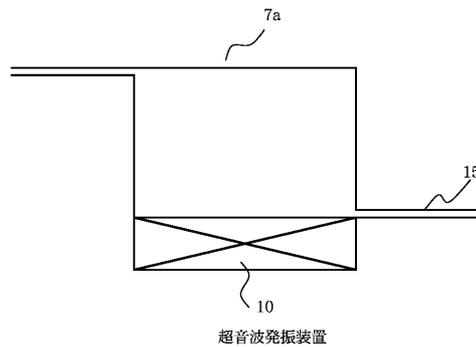
10

20

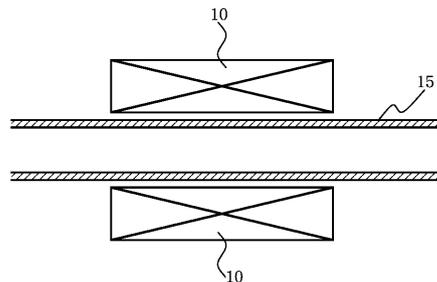
【図1】



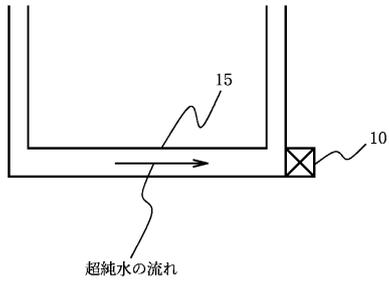
【図2】



【図3】



【 図 4 】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 自在丸 隆行  
宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉(無番地)東北大学工学部電子工学科内
- (72)発明者 新田 雄久  
東京都文京区本郷4丁目1番4号株式会社ウルトラクリーンテクノロジー開発研究所内

審査官 中村 敬子

- (56)参考文献 特開昭61-111189(JP,A)  
特公昭52-033904(JP,B1)  
特開平05-015874(JP,A)  
特開平05-345192(JP,A)  
特開平10-174965(JP,A)  
特開平4-74583(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

C02F 1/36  
A61L 2/00-2/26