

超高濃度・高純度オゾン水生成装置

西原正己 Masami Nishihara

キーワード 超高濃度, 高純度, 減圧生成, 環境負荷低減

概要



超高濃度・高純度オゾン水生成装置

近年、産業界では環境負荷の低減が重要な課題となっている。特に半導体製造では、多量の薬品使用が環境への影響として懸念されており、この課題を解決するために薬品使用量の削減や代替技術の開発が進められている。このような背景の中で、環境に優しい技術として注目されているのがオゾン水である。オゾン水は殺菌や洗浄に利用でき、使用後は水と酸素に分解されるため、環境負担が極めて少ないという特長を持つ。

今回開発したピュアオゾン水生成装置は、従来にない高濃度かつ高純度のオゾン水（ピュアオゾン水）を生成できる。このピュアオゾン水によって、半導体業界をはじめとする多量の薬品を使用する業界で、新たな代替技術としての活用が期待されている。また、材料表面の特性を変化させる効果も有しており、幅広い分野での応用が見込まれる。

1 まえがき

近年、持続可能な社会の実現に向けて、産業界では環境負荷の低減が重要な課題となっている。例えば、半導体製造の洗浄工程では、大量の薬品を使用しており、その使用に伴う環境への影響が懸念されている。この課題に対応するため、薬品使用量の削減やリサイクル技術の向上をはじめとする持続可能な製造プロセスの開発が進められている。

こうした取り組みの中で、環境負荷の低い新技術の一つとしてオゾン水が注目を集めている。本稿では、オゾン水を超高濃度かつ高純度で生成できるピュアオゾン水生成装置（以下、OWG）を紹介する。

2 オゾン

オゾンは、三個の酸素原子から構成される分子式 O_3 で表される気体で、青みを帯びた色をしている。強い酸化力を持ち、殺菌や脱臭、材料表面処理など多様な用途に利用されている。

オゾン水は、オゾン水を水に溶解させた水溶液である。オゾンの酸化力に加え、薬液として汚れを洗い流し、立体形状にも均一に作用するなど、液体としての特性も期待できる。また、使用後は自然に水と酸素に分解されるため、環境に残留することなく、廃液の処理も容易となる。

このような背景から、オゾン水は環境負荷の低い殺菌・洗浄剤として近年注目を集めている。低濃度のオゾン水は食品工場での殺菌・洗浄、医療施設での消毒、水処理施設での浄水処理など、幅広い分野で活用が始まっている。

一方で、高濃度のオゾン（水）は人体に有害となる可能性があり、取り扱いには注意が必要である。

3 OWG

OWGは、ピュアオゾンジェネレータ（以下、POG）と組み合わせて使用するものである。POGは明電ナノプロセス・イノベーション(株)が製造・販売している。

POGは、濃度約100%のオゾンである「ピュアオゾンガス」を安全に連続供給できる装置である。OWGは、このピュアオゾンガスを原料とし、減圧生成方式によって超高濃度・高純度のオゾン水である「ピュアオゾン水」を生成する装置である。

従来のオゾン水生成装置は、汎用のオゾン発生器による濃度20%以下のオゾンガスを加圧溶解させる手法が広く使われている。この方式では、オゾン以外のガスも同時に溶解するため純度が低下する。また、大気解放時に気泡化が起り、オゾン水の濃度が低下するという課題があった。

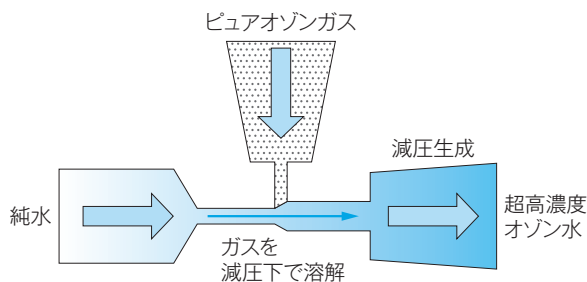
加えて、加圧溶解による高濃度オゾン水の生成では、安全性の問題が存在する。オゾンガスの加圧によって、爆発の危険性を内包していた。

第1図に今回開発したOWGのシステム概要を示す。酸素源からオゾナイザで生成された濃度20%程度のオゾンガスは、低温に冷却された密閉チャンバ内で、オゾンのみが液化され貯蔵される。その後、

チャンバ内を真空引きして酸素ガスを取り除くことで、濃度100%のピュアオゾンガスを減圧下で安全に生成・供給できる。

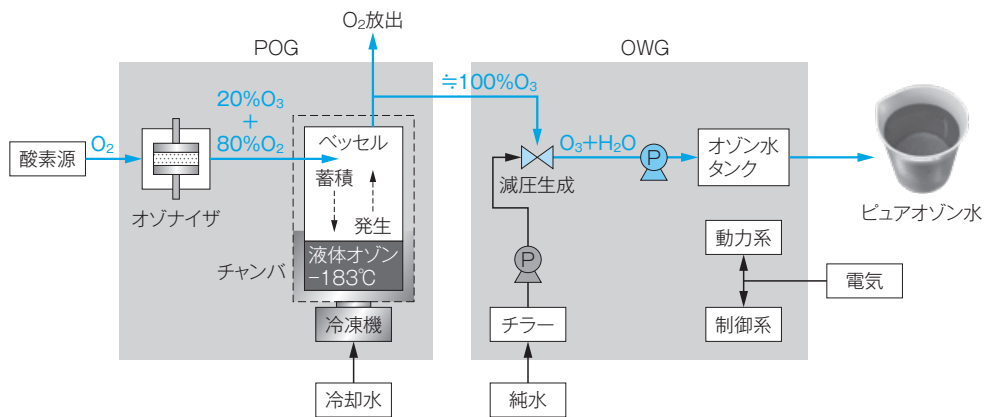
OWGの特長は、このピュアオゾンガスを当社独自の減圧生成方式で水に溶解させることである。原理的に不純物を含まないため、極めて高純度なオゾン水を生成できる。さらに減圧生成方式の採用によって、大気解放時における溶存ガスの急激な発泡や濃度低下の抑制を実現している。

本方式の中核となる機構は、エジェクタシステムである。第2図にエジェクタ動作原理を示す。内部に高速の液体を通過させることで、流れに垂直な方向に圧力差を生じる。その結果、ピュアオゾンガスを吸引する力が発生し、減圧下で供給されるピュアオゾンガスを水の中に溶解させることができる。高速の液体をノズルから噴射することで、真空を生成して吸引力を得るこの機構は、構造が単純である。可動部を最小限に抑えることで、メンテナンス性に



第2図 エジェクタ動作原理

左側から右側へ純水（液体）を流すことで真空状態を作り出す。



第1図 OWGのシステム概要

オゾンガス生成部とオゾン水生成部の概要を示す。

も優れている。また、各種センサ類及びモニタリングシステムを搭載し、自動制御及び運転状態の常時監視機能を備えている。

自動制御機能として、オゾン水濃度を一定にし、安定させるフィードバック制御を実装している。これは、時々刻々と変化するリアルタイムデータを基に制御することで、ピュアオゾン水の安定供給に貢献している。

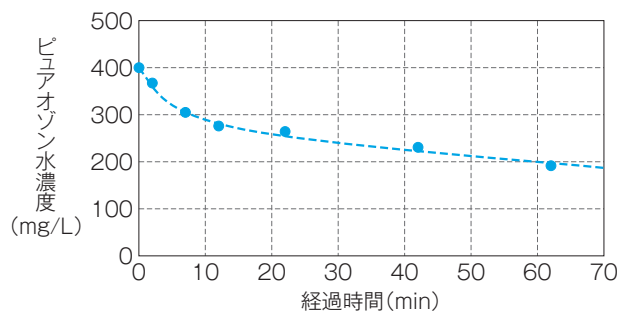
一方、安全面では半導体産業で広く認知されているSEMI (Semiconductor Equipment and Materials International) 規格に適合するように設計され、システム全体で高い信頼性を担保した装置である。例えば、「オゾン水漏えい」や「オゾンガス漏えい」などOWGに特有なものを含む複数の故障内容に応じて、それぞれ適切な停止方法を採用している。

4 ピュアオゾン水の特長

本装置から供給されるピュアオゾン水は、400mg/L（水1Lあたり400mgのオゾンが溶解している状態）の濃度を実現している。100mg/L以上は高濃度と呼ばれるオゾン水では、同値は業界最高水準の超高濃度である。これにより、濃度不足により代替が困難であった化学薬品もピュアオゾン水への代替を検討できる。

第三者機関で、オゾン水の水質評価を目的とした誘導結合プラズマ質量分析法（ICP-MS：Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry）を実施した。ICP-MSは、プラズマによって試料をイオン化し、質量分析計で分離・検出する高感度な分析手法である。この分析法は、水溶液中の微量金属・非金属元素を高精度で多元素を同時に測定できる。ピュアオゾン水の分析結果では、測定対象となった全元素が定量下限値以下で、極めて高い純度を達成している。

さらに本装置で生成されるオゾン水の優れた特長として、濃度の長時間保持が挙げられる。**第3図**に大気圧におけるオゾン水濃度曲線を示す。取り出し直後の400mg/Lという高濃度から、大気中で1時間経過後も200mg/L以上を維持している。この



第3図 大気圧におけるオゾン水濃度曲線

大気中で1時間経過後も200mg/L以上を維持していることを示す。

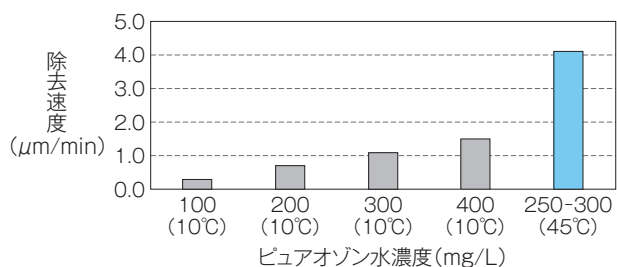
安定性によって、長時間にわたって効果を発揮し、様々な用途での実用性を高めている。

以上のとおり、当社のピュアオゾン水は、高濃度・高純度・安定性を備えている。この特長によって、従来のオゾン水よりはるかに高い性能を実現し、オゾン水の応用範囲を大きく広げることに成功している。

5 適用分野

半導体製造では、電子回路の形成過程で不可欠なレジスト除去プロセスで用いる薬品の環境負荷低減が長年の課題となっている。同工程では、濃硫酸と過酸化水素を混合し、100℃以上で加熱する手法である硫酸過酸化水素水溶液（SPM）洗浄が広く用いられている。半導体業界ではこの方法の代替を模索し続けてきたが、これまで効果的な解決策を見出すことができずにいた。当社が開発したピュアオゾン水は、この課題に対する新たなアプローチを提供するものである。

第4図にピュアオゾン水のレジスト除去速度を示す。高濃度の100mg/Lから更に高濃度の400mg/Lに上昇すると、レジスト除去速度が増加する。さらにピュアオゾン水の温度を10℃から45℃まで昇温することで、除去速度は飛躍的に高まることが分かった。本結果は、SPM洗浄の薬液代替に大きく近づくものであり、現在多くの問い合わせをいただいている。また、ピュアオゾン水は洗浄に限らず、様々な材料の表面を改質する処理でも高い効果を示している。



第4図 ピュアオゾン水のレジスト除去速度

同一温度では濃度に比例してレジスト除去速度が高まり、温度を45℃まで昇温することで除去速度が飛躍的に高まることを示す。

例えば、活性炭表面は本来水をはじく疎水性であるが、ピュアオゾン水の処理によって水となじみやすい親水性に変化することが確認されている。表面分析（XPS：X線光電子分光法）装置による調査の結果、活性炭表面に親水性を示唆するピークが新たに出現していることが分かった。これにより、活性炭の粉末は水中で均一に広がりやすくなり、安定した混合液を作製できる。

そのほか、シリコン基板・プラスチック・ガラスなどの各種材料に対する表面処理でも、ピュアオゾン水は優れた効果を示すことが期待される。中でも材料表面の接着性の改善は、電子機器製造・複合材料開発など、先端産業分野における新たな材料加工技術となる可能性がある。

このように、ピュアオゾン水は環境負荷を低減しながら、様々な材料の高性能化を実現できる。その応用範囲は、現在知られている用途を超えて、更に広がっていく可能性を秘めている。

6 むすび

環境負荷の低減という社会的要請に応える新技術として、ピュアオゾン水生成装置とその特長及び適用例を紹介した。ピュアオゾン水は一般的なオゾン水と比べ、高い濃度と純度、濃度維持性を実現している。そのため、半導体製造における薬品洗浄の代替や、各種材料の表面改質で優れた性能を示している。

今後は、更なる用途開発と性能向上を進め、環境調和型の製造プロセスの実現に貢献する所存である。

・本論文に記載されている会社名・製品名などは、それぞれの会社の商標又は登録商標である。

《執筆者紹介》



西原正己
Masami Nishihara
セラミック応用開発部
オゾン水生成装置の開発に従事