

[F18p12]

## Development of A Making System for Ozone Gas or Ozonized Water with Ultra-high Concentration and Purity

Hiroshi HAIJIMA\* and Kenji SAITO

Cosmo Engineering Co. Ltd.

\* : 1355 - 7, Ishihara, Kumagaya-shi, Saitama-ken, 360-0816, Japan

High Energy Accelerator Research Organization (KEK)

1-1, Oho, Tsukuba-shi, Ibaraki-ken, 305-0801, Japan

### Abstract

Ozonized water is very effective to eliminate organic carbon contamination on metal surfaces. It has been used widely in the semi-conductor technology. Recently it has applied to the surface treatment of niobium superconducting cavities and reported an effect. The present concentration of ozone is less than 20 ppm. If it gets more high concentration, the effect and the efficiency could be increased. We have developed a test system to produce much higher concentrated ozonized water. In this paper we present experimental results and report that the 150 ppm ozonized water was produced by this method.

### 超高濃度・高純度オゾンガス、オゾン水(150 ppm)の製造装置の開発

#### 1. はじめに

高濃度オゾン水は、金属表面の有機系カーボン汚染を除去する有効な方法として半導体ウェハーの洗浄法に実用化されている [1]。また、加速器の分野においても、加速管での電界放出電子を減らすための洗浄法の一つとして適用され、ニオブ超伝導空洞でその有効性が報告されている [2]。また、超高純度オゾンガスの製造法が確立すれば、オゾン水と同様な効果が期待でき、加速器の場合にはその内面の有機系カーボン汚染のクリーニングを in-situ で実行できる可能性がある。

オゾン水について現状では、20 ppm 程度までのオゾン水製造装置が市販されている。しかし、オゾン濃度が一層高くなれば、それだけ強力なあるいは、効率的な洗浄効果が期待される。オゾンガスは比較的水に溶解し易い (500 ppm) ので、高濃度オゾン水を製造することは、如何にして高純度オゾンガスを作るかに帰着する。以下に示すようにオゾンガス発生装置で作られたオゾンガスをコールドトラップ法で捕集した後、それを蒸発させて水に溶解せしめる方法が考えられるが、高濃度オゾンガスは爆発性があり現在までそのような方法は、実用化に至っていない。

本論文では、安全にオゾンアイスを製造し、且つそれを安全に溶解・蒸発せしめて水に溶かす方法で、現在、市販されているオゾン水製造装置よりも一桁高い超高濃度オゾン水を製造することを目標に、まずはその方法の技術的成立性を確認するために、KEKと(株)コスモエ

ンジニアリングが共同で実施した基礎研究の実験結果について報告する。

#### 2. 超純度オゾンの製造原理

実験結果を報告する前に、コールドトラップ法による超高純度オゾンの製造法の原理について述べる。表1に示すようにオゾンの液化温度は、酸素に比べて70Kも高く、その凝固点は液体窒素温度よりも2.9K高い。したがって、酸素ガス(空気でも可)を使ってオゾンナイザーでオゾンを生じさせ、そこからのガスを液体窒素で冷却して、酸素とオゾンとを気液分離し、さらに冷却してオゾンアイスを作る。この気液分離の過程で単に冷却するだけでは酸素が混じってしまう。それを防ぐためにオゾンと酸素の平衡蒸気圧の違いを利用する。図1に酸素、オゾン、窒素に関する温度と平衡蒸気圧の関係を示す。オゾンの平衡蒸気圧は液体窒素温度(-195.8 °C)で1mmHg

表1. オゾン、酸素、窒素の液化温度、凝固点の比較

	液化温度 [K]	凝固点 [K]
オゾン (O <sub>3</sub> )	161	80.2
酸素 (O <sub>2</sub> )	90.2	54.3
窒素 (N <sub>2</sub> )	77.3	63.3

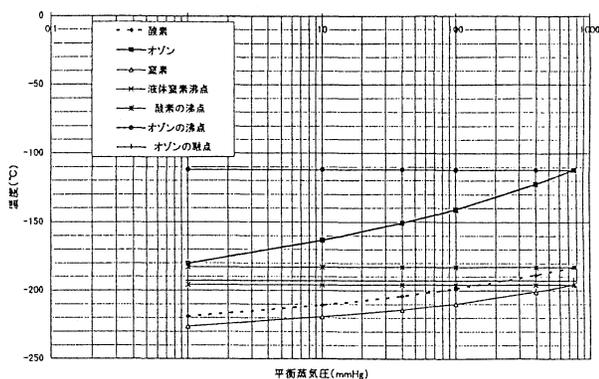


図1. オゾン、酸素、窒素の平衡蒸気圧の温度特性であるが、酸素は200mmHgであり、1mmHg程度の真空中に減圧することで酸素を外に排気してオゾンのみをトラップに捕集できる。

オゾンは自己分解作用（その時定数は、筆者の知る限りでは未知）があるので、折角捕集しても直ぐに分解してしまうことを危惧したが、後に示すように液体窒素温度程度の低温ではその作用は観察されず、非常に安定であることが分かった。そのことから、もし、液体窒素ボックスのような保存装置を製作して、オゾンをおゾンアイスとして保持すれば超高純度オゾンを必要な時に、必要な場所で使用できるので広範な応用が可能となる。

### 3. 試験方法

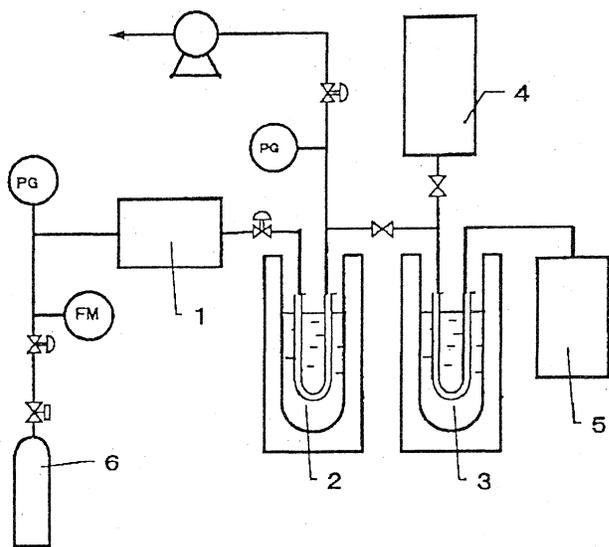
上に述べたアイデアを実現するために、そのテスト装置を試作し、オゾン製造の試験を行った。その試験に用いた装置を図2に示す。本装置では、オゾン発生器1より下流の部分は真空計PG（ステンレス製）を除いて、配管、弁及び容器(2,3,4,5)等オゾン接ガス部、オゾン接液部はすべてテフロン製である。

次に試験手順の概略を示す。

- 1) オゾン発生器1で発生させたオゾンガスを液体窒素で冷却した捕集用コールドトラップ2（スパイラル管）で固体オゾン（オゾンアイス）として捕集する。
- 2) 一定時間（オゾン発生器の能力によるが、例えば、0.6 g/hr の生成能力で約30分間）捕集後、精製用コールドトラップ3（スパイラル管）を液体窒素で冷却し、捕集用コールドトラップ2を冷却する液体窒素槽を降下させ、コールドトラップ2を室温にさらし、蒸発してくるオゾンガスを精製用コールドトラップ3に移し、再び、オゾンアイスとして固化する。
- 3) 精製用コールドトラップ3を同様な方法で暖めながら、純水槽4から純水または超純水を注入した後、その混合液を溶解びん5に送り、それをシェーキングしてオゾンを十分に溶解させる。
- 4) 溶解びん5よりオゾン水を採取し、純水で希釈し、市販の比色分析器でオゾン濃度を計量する。

### 4. 試験結果

試験結果の概要を表2に示す。本試験結果を要約すると以下のようになる。



1 オゾン発生装置 2 捕集用コールドトラップ  
3 精製用コールドトラップ 4 純水槽  
5 溶解槽 6 酸素ポンプ

図2. 超高濃度オゾン水製造試験装置の概要

表2. オゾン水製造試験結果

O <sub>2</sub> 流量 Ncc/min.	オゾンナイザー 放電形式	オゾン 捕集時間 (min.)	オゾン水量 (cc)	オゾン水 濃度 (ppm)
250	沿面放電	4	250	10
250	同上	30	250	50
125	同上	20	250	100
125	同上	30	250	120
125	同上	80	250	160
250	無声放電	30	250	100
250	同上	30	250	150

- 1) 250 cc（これはオゾンナイザーの生成能力からの制限）ではあるが、160 ppmまでの超濃度オゾン水が製造可能であることが分かった。尚、この濃度は市販の比色分析器で確認したものであるが、その後、より精度の高い化学分析（KI法）により、同程度の濃度を確認している。
- 2) オゾンの分圧が低い限り、オゾン爆発の可能性は少ない。今回の試験では、上記の操作において、オゾン捕集並びにオゾン精製用コールドトラップへの移送は低い分圧で実施され、爆発は生じていない。
- 3) 30回程度実施した試験の中で、1回だけであるが、水を精製用コールドトラップに注入した際、水が閉塞して流れず、オゾンガス分圧が増大し小爆発を起

塞して流れず、オゾンガス分圧が増大し小爆発を起こした。その前の試験で精製用コールドトラップに残った水が水結したことが原因と考えられ、以後、残留水のパージの確認を注意深くすることでそのような爆発は生じていない。オゾンガス圧力の増大を防止する機構を設けることにより、爆発の防止が可能であるが、十分な安全性を確保するために安全な圧力範囲をさらに実験的に確認する必要があると思われる。

### 5. 超高濃度オゾン水の減衰時定数の測定

超高濃度オゾン水は、時間と共に減衰する。図3は、それぞれ実験環境温度が28℃と32℃の二つの場合について時間に対するオゾン濃度の減衰を測定した結果である。オゾン水の初期濃度はオゾンガス生成量とその水への溶解温度に依存する。28℃の場合、実験時間の都合から32℃の場合よりも少ないオゾン生成量で行ったために、80ppmから始まっている。一方、32℃では120ppmから始められた。データフィティングから減衰時定数は半減期で28℃に対して18.8分、32℃で11.6分と求められた。環境温度に大きく依存し、温度が高い程半減期が短くなる傾向が伺える。

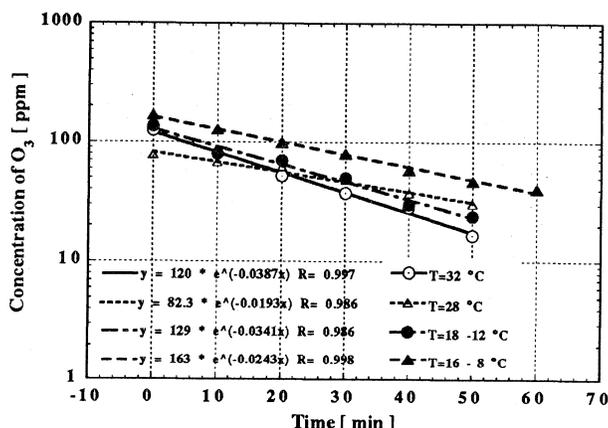


図3. 高濃度オゾン水濃度の時間に対する減衰

### 6. 今後の展開

今回の基礎試験によって、超高濃度オゾン水製造法に関する技術的成立性が立証できた。また、同じ装置を用いて超高純度オゾンガスの製造も可能である。今後、この超高濃度オゾン水や超高純度オゾンガスを使って、超伝導加速空洞の洗浄、金属の表面処理、有機カーボンで汚染された真空容器のクリーニングなどへの有効性実証試験に移りたいと考えている。さらに、今回の成果は超高純度オゾンの輸送の可能性を示唆する。すなわち、液体窒素で冷却された容器にオゾンアイスを保存して輸送できる可能性がある。ただし、輸送の安全性を確保するためにオゾン水分と共に凝結させ、また、例えば液体窒素が喪失しても一定の限度以上に圧力が上がらないような機構を設ける等の工夫が必要である。このような輸送容器の構想図を図3に示す。

オゾンの輸送が可能になると、どこでもオゾンの必要な場所に運んで利用できる。例えば、“オゾン宅急便”でそれを配達し、飲食店や食品工場で素材の殺菌に用いるような可能性もある。現在、地球上空のオゾンホール拡大が問題になっている。応急措置ではあるが、オゾン大量にオゾンホールに持ち込むことによってそれを埋めることも可能である。

また、将来の超高濃度・超高純度オゾン利用分野として次のような応用が有望である。1) 超高真空装置の内面処理：オゾンによりステンレス材にアモルファスの酸化膜を形成し、真空装置の放出ガス特性を大幅に低減させる。2) 機能性酸化膜の形成：半導体の代表であるSiO2膜、透明電導膜(In-Ti酸化膜)、高温超伝導体膜、TiO2膜、その他各種の酸化膜を超高濃度・超高純度オゾンにより、高効率で高強度、高純度な酸化膜を形成できると期待される。3) トリチウム非透過膜の形成：将来のエネルギー源として注目されている核融合炉の材料、並びにその燃料の吸排気系はトリチウム非透過性が要求される。その主要材料であるステンレスの内面に超高濃度・超高純度オゾンによりトリチウム非透過性のアモルファス酸化膜を形成する。4) 高耐食材料の形成：超高濃度オゾンによりアルミ材、ステンレス材等に強固な不動態膜を形成し、耐食性を飛躍的に向上させる。5) その他：繊維の漂白、医療用殺菌、ダイオキシン等有害物質の無害化なども上げられる。

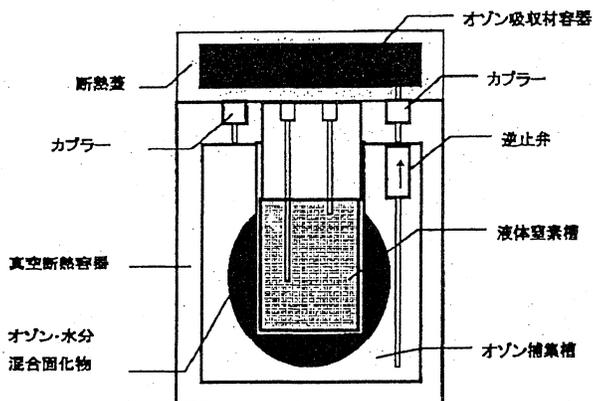


図3. オゾン輸送容器の構想図

いづれにせよ、このような技術の実用化に当たっては、安全性の絶対確保が不可欠であり、今後、そのための研究を行う予定である。

### 謝辞

本試験装置のオゾナイザーの一部は、高エネルギー加速器研究機構・加速器研究施設の久松広美氏より借用しました。ここに感謝の意を表明致します。

### 参考文献

[1] 大見忠弘, Nikkei Micro devices, Mar., 1997, p.90.  
 [2] 浅野清光, KEK Preprint 97-250, January, 1998 A.