平成 25 年度技術賞

受賞論文

イオン交換樹脂の電子材料精製への応用

高橋 一重*, 伊藤 美和

オルガノ(株) 開発センター 〒252-0332 神奈川県相模原市南区西大沼 4-4-1

(受理日: 2014 年 3 月 19 日)

要 旨

超純水製造で培ったイオン交換樹脂のクリーン化技術や分析技術の応用展開として、電子材料精製向けイオン交換樹脂の開発に取り組んできた。これまでに開発したイオン交換樹脂として、非水系対応品である乾燥樹脂「アンパーリスト™ DRY」シリーズ、また超低溶出品であるクリーン樹脂「オルライト™ DS」シリーズについてその特徴を紹介し、またいくつかの利用例について報告する。

キーワード: 電子材料, 精製, 乾燥樹脂, クリーン樹脂, 微量分析

1. はじめに

電子工業において、超純水は洗浄用水として多量に使用されており、製品の歩留りの向上、集積度の向上に極めて重要な役割を果たしている。また半導体製造技術の進歩に伴いデバイスの設計寸法が小さくなるに従って、超純水中に含まれる不純物もより厳しく管理することが求められており、例えば金属不純物においては ppt, さらにサブ ppt レベルと、非常に高純度までクリーン化する技術が必要となっている。

なかでも超純水製造にはイオン交換樹脂の利用は必要不可欠であるが、超純水製造用に利用されるイオン交換樹脂には水中の微量不純物を除去すると同時に、イオン交換樹脂自身からも溶出物を出さないことが求められている。そのためイオン交換樹脂のクリーン化要望は、超純水の要求水質とともに厳しくなっている。

超純水と同様に、電子工業用製品の製造過程で使用され

る様々な薬品、溶媒及び高分子ポリマー等の非水系溶液についても高純度化の要求は強く求められている。このような状況の中で、当社では超純水製造で培ったイオン交換樹脂のクリーン化技術を応用して、電子材料精製に最適なイオン交換樹脂の開発に取り組んでおり、これまでに開発したイオン交換樹脂の紹介や、今までに関わった中でいくつかの例を紹介させていただくことで、受賞論文と代えさせていただきたい。

2. イオン交換樹脂による電子材料精製の検討を行うにあたり

事例紹介の前に、まずイオン交換樹脂設備を検討するうえでの考え方を簡単に述べさせていただきたい。イオン交換樹脂を電子材料精製に使用する場合、大半は精製対象や原料が各メーカーによって一品一様であるため、システム開発や装置設計において通常の水処理と異なることが多

*本稿は平成 25 年度「技術賞」の研究内容をまとめたものである。

Kazushige TAKAHASHI

著者紹介

[略 歴] 2002 年 上智大学理工学部化学科修士課程修了
2002 年 オルガノ株式会社 総合研究所
2014 年 オルガノ株式会社 開発センター
現在に至る

[専 門] イオン交換樹脂, 触媒

[連絡先] 〒252-0332 相模原市南区西大沼 4-4-1

E-mail : takah-kz@organo.co.jp

URL http://www.organo.co.jp

「オルライトはオルガノ(株)の登録商標, アンパーリストはザ・ダウ・ケミカル・カンパニーおよびその関連会社の登録商標です」

く、導入前は都度検討が必要となる。検討の際に考慮すべき点としては、例えば精製対象の濃度、誘電率または極性が挙げられる。イオン交換樹脂は当然交換基と電解質が解離していないと反応が起こらないため、水和あるいは溶媒和によってイオンが解離している必要がある。従って、誘電率または極性の高い溶媒ほどイオン交換性は良い。ただしアルコールのような極性溶媒であってもアルコール濃度が100%に近くなるとイオン解離しづらいため、イオン交換樹脂の利用率は水中での利用率と比較して非常に低いものになるので注意が必要である。また溶媒の粘度が高くなると、反応速度が低下したり圧力損失が増大するため、粘度が高い場合は加温することで粘度を下げるのが望ましい。これらを考慮したうえで、最適なイオン交換樹脂および通液条件を決定する必要がある。

3. 低溶出な乾燥イオン交換樹脂 「アンバーリスト™ DRY」シリーズ

電子材料はほとんどの場合、有機溶媒や有機溶媒にポリマーなどが溶解したいわゆる非水系であり、水溶性の低い溶媒である場合が多い。一方、イオン交換樹脂は一般的に水で膨潤した形で販売されているため、非水系溶液にイオン交換樹脂を適用するためには、低級アルコールなど中間極性の溶液でイオン交換樹脂中の水を置換した後、さらに目的の溶液に置換して利用するといった前処理操作が必要である。

これを解決するため従来より非水溶液用イオン交換樹脂として乾燥タイプも販売されているが、強酸性陽イオン交換樹脂のタイプしか工業生産されておらず、また従来品は乾燥時に発生するイオン交換樹脂由来の可溶性有機物が精製対象物中に混入してしまうという問題点があった。

この問題を解決するために、陰イオン交換樹脂及び混床樹脂を新たにラインアップした。また原料樹脂の選定から

精製や乾燥工程、製品充填に至るまでの運転管理・品質管理方法を確立することで、クリーンな状態を維持しつつ、イオン交換樹脂の水分を除去した乾燥樹脂が「アンバーリスト™ DRY」シリーズである（Table 1）。「アンバーリスト™ DRY」シリーズは多孔質のMR構造を有しており、乾燥してもマクロポーラスを維持しているため、有機溶媒中でも効率よくイオン交換を行うことができる。

(1) 強酸性陽イオン交換樹脂「アンバーリスト™ 15JS-HG・DRY」

乾燥品の陽イオン交換樹脂は触媒樹脂として市販されている製品があるが、「アンバーリスト™ 15JS-HG・DRY」は乾燥条件、再生条件を最適化することで、従来品にくらべイオン交換樹脂由来の可溶性有機物の溶出量が大幅に低減されているため、溶出物による製品の汚染や副反応が起こりくい電子材料精製に適した製品である。

(2) 陰イオン交換樹脂「アンバーリスト™ B20-HG・DRY」

これまで陰イオン交換樹脂は熱に弱く分解反応が促進するため、乾燥品の工業的生産は行われていなかった。当社では独自のクリーン化処理を施した弱塩基性陰イオン交換樹脂を、コンタミがなくかつ樹脂の性能を損なわない条件にて乾燥することにより、電子材料精製に適したクリーンな乾燥陰イオン交換樹脂を製造することに成功した。「アンバーリスト™ B20-HG・DRY」は電子材料中の陰イオンや有機酸などの除去に優れた性能を示す。

(3) 混床樹脂「アンバーリスト™ MSPS2-1・DRY」

乾燥陰イオン交換樹脂の開発により、混床タイプの乾燥樹脂の製造が可能となった。混床樹脂は水処理と同様に、ワンステップで高純度の処理液が得られる非常に有効なイオン交換樹脂であり、単独での使用はもちろん、陽イオン交換樹脂や陰イオン交換樹脂の後段にポリッシングとして設置することもできる。

Table 1 Amberlyst DRY series

	15JS-HG・DRY	B20-HG・DRY	MSPS2-1・DRY
Type	MR	MR	MR
Functional Group	-SO ₃ M	-N(CH ₃) ₂	-SO ₃ M, N(CH ₃) ₂
Ionic form as Shipped	H	F.B.	H, F.B.
Shipping Weight (g/L) (Reference value)	590	400	465
Moisture Content (%)	≤2	≤10	≤10
Min. Capacity (eq/l)	4.7	4.6	Strong acid: 4.7 Weak base: 4.6
Max OP. Temperature (°C)	120	100	100
Solubility	Insoluble in acids, alkalis, organic solvents		
Packing	10 kg, PE bag (Heat sealing)	7 kg, PE bag (Heat sealing)	10 kg, PE bag (Heat sealing)

Fig. 1 Catalytic + Refinement system using Amberlyst DS series

Fig. 2 Ion exchange resin system for organic solvent waste liquid recovery system

(4) 乾燥樹脂の応用

乾燥イオン交換樹脂は、酸触媒、アルカリ触媒として利用することもできる。水湿潤タイプの樹脂と比較して溶媒への置換作業が省略できるほか、溶出物による副反応や溶出物の製品への混入も防止することができる。さらに高純度な製品を得るために、触媒樹脂の後段に混床樹脂「アンバーリスト™ MSPS2-1・DRY」を設置すると、触媒樹脂からリークする微量の溶出物や製品中の不純物イオンを除去することができ、高純度で付加価値の高い製品の製造が可能となる（Fig. 1）。

また Fig. 2 に示すように、蒸留法と組み合わせて廃有機溶媒を回収再利用することもできる。蒸留法で除去できなかった不純物を乾燥イオン交換樹脂で処理することにより、新液と同程度まで精製することができる。このシステムを導入することにより、有機溶媒使用量および廃液量を大幅に低減することが可能になった。

その他にも、当社ではこれまでに多様な電子材料の精製用途に実績がある。

4. 電子材料精製用超クリーンイオン交換樹脂「オルライト™ DS」シリーズ

(1) 「オルライト™ DS」シリーズの特徴

水処理と比較して有機溶媒などの非水系ではイオンの拡散速度が遅いため、イオン交換樹脂と被処理液との接触時間を長くとる必要がある。溶媒の種類にもよるが、カラム法にて処理する場合 SV5 前後の通液条件で利用されることが多い。一般にイオン交換樹脂の溶出物が処理液質に及ぼす影響は SV に反比例するため、処理 SV の遅い電子材料精製においては、イオン交換樹脂からの残留不純物の影

響が顕著に出てしまう。また溶媒によっては酸性を呈するものもあり、実際に汎用のイオン交換樹脂を用いて ppb や ppt オーダーの微量金属除去を実施しようとした場合、イオン交換樹脂に残留する金属類が溶出したことが原因となり、処理液をかえって汚染させてしまうケースも見られている。さらに前述したように、有機溶媒などの非水系ではイオン交換樹脂の利用率が極端に低下してしまう。

すなわち、電子材料中の不純物濃度を超純水並みに低減しようとするならば、それに用いるイオン交換樹脂は超純水用を超えるクリーン度を有していなければならない。

「オルライト™ DS」シリーズはこの点に着目し、電子材料中の不純物として最も要求の高い金属類を低減した超低溶出タイプのイオン交換樹脂であり、金属を ppt オーダーまで低減することが可能である。「オルライト™ DS」シリーズは、電子材料の厳しい金属低減の要求に対応するために、コンタミのない専用の設備で精製し、製品の溶出金属の分析とその厳しい管理のもと製造・出荷を行っている。そのため、ユーザー側ではイオン交換樹脂のロット間差等の問題を気にすることなく、安心して利用することができる。

「オルライト™ DS」シリーズは、ゲル形、MR 形をラインアップしており、陽イオン交換樹脂、陰イオン交換樹脂およびその混床タイプを取り揃えている（Table 2）。

(2) 「オルライト™ DS」シリーズの利用例

イソプロピルアルコール（IPA）は、半導体、液晶等の製造工程における、洗浄、乾燥等に多く使用されている。これらの用途において、IPA に対する高純度化の要求は、回路の緻密化に伴い、年々高度化している。不純物の多くは製造時の蒸留法によって除去することができるが、低沸点のイオン性不純物や一部原料由来、もしくは触媒由来の金属不純物が残留し問題となることがある。そのため、「オルライト™ DS」シリーズを用いることでこれまで蒸留法では除去しきれなかった不純物を除去することが可能になった。本設備は装置化され稼動している。

また、電子工業用薬品は半導体製造向けの規格を満たすため、多くのエネルギーを費やし金属不純物等の除去を行っている。それに伴い一般工業用薬品と電子工業用薬品の価格にも大きな差がある。

Table 3 に示したように、原液として一般工業用薬品を用いて「オルライト™ DS」シリーズに通液を行うことで、電子工業用グレードまで精製することが可能であることが分かる。

最近では過酸化水素水精製のイオン交換樹脂「オルライト™ DS-10」をラインアップした（Table 2）。過酸化水素水はシリコンウエハ上の粒子状汚染や金属汚染を除去する目的として、半導体製造工程における洗浄剤として多量に利用されている。過酸化水素水中に金属不純物が存在すると、半導体の歩留まりを低下させるため、高純度化が求められている。

Table 2 Orlite DS series

	Orlite DS-1	Orlite DS-4	
Type	GEL	MR	
Functional Group	-SO ₃ M	-SO ₃ M	
Ionic form as Shipped	H	H	
Min. Capacity (eq/l)	2.0	1.7	
Max OP. Temperature (°C)	120	120	
Packing	5L, PE Container	5L, PE Container	

	Orlite DS-2	Orlite DS-5	Orlite DS-6
Type	GEL	MR	MR
Functional Group	-N(CH ₃) ₃ X	-N(CH ₃) ₃ X	N(CH ₃) ₂
Ionic form as Shipped	OH	OH	F.B.
Min. Capacity (eq/l)	1.0	1.0	1.25
Max OP. Temperature (°C)	60	60	100
Packing	5L, PE Container	5L, PE Container	5L, PE Container

	Orlite DS-3	Orlite DS-7	Orlite DS-10
Type	GEL	MR	GEL
Functional Group	-SO ₃ M, -N(CH ₃) ₃ X	-SO ₃ M, -N(CH ₃) ₃ X	-SO ₃ M, -N(CH ₃) ₃ X
Ionic form as Shipped	H, OH	H, OH	Specific type
Volume mixing ratio (C/A)	1 : 1	1 : 1	1 : 1
Min. Capacity (eq/l)	Strong acid: 2.1 Strong base: 1.0	Strong acid: 1.7 Strong base: 0.8	Strong acid: 2.1 Strong base: 1.0
Max OP. Temperature (°C)	60	60	60
Packing	5L, PE Container	5L, PE Container	—

Table 3 Removal of metal impurities in organic solvents

(ppb)

	IPA		PGMEA		Methanol		THF		PGME	
	Feed*	Outlet	Feed*	Outlet	Feed	Outlet	Feed*	Outlet	Feed*	Outlet
Li	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.2	<0.1	<0.1	<0.1
Na	95	<0.1	40	<0.1	129	<0.1	5.4	<0.1	323	<0.1
Mg	4	<0.1	5	<0.1	0.2	<0.1	0.6	<0.1	<0.1	<0.1
Al	9	<0.1	8	<0.1	<0.1	<0.1	0.2	<0.1	0.9	<0.1
K	1	<0.1	5	<0.1	8	<0.1	1.2	<0.1	10	<0.1
Ca	7	<0.1	11	<0.1	8	<0.1	35	<0.1	1	<0.1
Cr	46	<0.1	18	<0.1	28	<0.1	0.2	<0.1	55	<0.1
Mn	44	<0.1	30	<0.1	<0.1	<0.1	0.2	<0.1	<0.1	<0.1
Fe	41	<0.1	29	<0.1	<0.1	<0.1	0.6	<0.1	<0.1	<0.1
Co	—	—	1	<0.1	0	<0.1	0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Ni	1	<0.1	1	<0.1	1	<0.1	0.6	<0.1	1	<0.1
Cu	42	<0.1	30	<0.1	0	<0.1	0.3	<0.1	1	<0.1
Cd	54	<0.1	37	<0.1	3	<0.1	<0.1	<0.1	4	<0.1
Pb	49	<0.1	29	<0.1	1	<0.1	0.8	<0.1	2	<0.1

*Extra Pure grade

Table 4 Removal of metal impurities in hydrogen peroxide (ppb)

	Na	Mg	Al	K	Ca	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
Feed	10	10	10	10	8	10	10	10	10	12	9	11	12	10
Outlet	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02

しかしながら過酸化水素水は、再生形のイオン交換樹脂と接触させると分解反応が促進され、発熱および酸素ガスが発生し非常に危険である。また微量分析用 ICP-MS のライン洗浄に用いられるほど金属成分に対しても抽出力の高い薬液であるため、汎用のイオン交換樹脂では逆に金属不純物が溶出してしまうという問題点があった。

これら問題を解決するために、過酸化水素水中での分解反応抑制対策として、イオン交換樹脂の官能基を特殊形に再生し、かつ超低溶出タイプである「オルライト™ DS-10」を採用した。さらに本樹脂は混床タイプで利用できるため、酸化力の強い過酸化水素水中において、イオン性

溶出物を溶出させることがなく利用することができる。

Table 4 で示すとおり、各種金属濃度が 10 ppb の原液を通過した場合においても、処理液は 20 ppt 以下まで低減することが可能である。

5. おわりに

当社ではイオン交換樹脂の開発の他、溶媒中の微量金属の分析技術、耐溶剤対応のコンタミの無いカラムや設備の開発にも取り組んでおり、電子材料精製に関してトータルで技術提供を行い、電子材料の更なる高純度化に貢献したいと考えている。

Award Paper

Application to the electronic materials refinement of the ion exchange resin

Kazushige TAKAHASHI* and Miwa ITO

ORGANO CO. 4-4-1 Nishi-onuma, Minami-Ku, Sagamihara, Kangawa, 252-0332, Japan

(Received March 19, 2014)

Abstract

Derived from our wide experience in the production and analysis of ultra-pure water, we developed a new series of ion exchange resins designed for the purification of chemicals & organic solvents used in the electronics industry. Here we will introduce the properties of two newly developed ion exchange resins, the “Amberlyst DRY” series, which are dry resins for non-aqueous liquids, and the “Orlite DS” series, which are clean resins with extremely low metal leaching. We will also report on some applications for these resins.

Keywords: electronic materials, refinement, dry resin, clean resin, microanalysis