最近の超純水製造方法の研究状況*

柏谷光昭**

Non-chemical Pure Water Production System / Mitsuaki KASHIWAYA

Key words: pure water production system, PVDF, PEEK, TOC, contamination, piping, CDI, non-chemical

1. はじめに

・超純水とは

自然水の中には、不純物として塩類、有機物、微生物、微粒子、コロイド、溶存ガスなどさまざまな物質が混入している。超純水ではこれらの不純物が、ppb オーダ（10 億分の 1）まで除去されている。先端技術の分野で要求される水は、1 ppb の不純物濃度の汚れの混入しか許されないという非常に厳しい水質で、自然界には存在しない水である。従ってこのような純度の水を製造し、その純度を保つためには高度の技術が要求される。

・エレクトロニクスから食品産業まで

技術革新にともなって、純水を使用する分野は、年々増加している。その中心は電子産業で、とくに最新の半導体、LCD、TFT 製造ラインでは、1 時間当たり 50 m³ から 100 m³ もの超純水が使用されている。半導体製造工程では、シリコンチップに付着した薬品や汚れなどを除去するため、超純水で洗浄している。この水の中に不純物が含まれていると、製品の歩どまりが低下する。そこで洗浄工程で使う洗浄水には、理論純水に近い超純水が要求される。

電子産業ではこのほか、ディスク、電子部品、電子材料、精密機器の洗浄用としても、超純水の利用が広がっている。さらに最近のフロン規制にともなって、フロンを使った洗浄装置にかわり、温超純水を使うことが検討されている。

高品位の純水や超純水は、電子産業ばかりでなく、医薬品製造、食品製造、原子力発電などの産業をはじめ、研究所、病院など幅広い分野で使用されるようになり、量的な面だけではなく、純度や装置の信頼性やメンテナンス面での要求も高まっている。

1991 年後半に始まった需要の低下は、先端産業に対しても大きな影響を与え、従前の信頼性優先から、経済性へウェイトが移りつつある。

2. 省力化への取組み

信頼性向上の努力と同時に、省力化によるコストダウンを目的として、自動化への取組みが行われている。特に一次純水の製造におけるケミカルレス（non-chemical）は注目されている。

ケミカルレスによって

- ① 機器メンテナンスインターバルの大幅な延長
- ② 排水処理不要化によるオペレータの省力化
- ③ ケミカルのサプライ、ストックに要する費用の低減
- ④ 連続運転による品質のばらつき防止

が可能となり、サブシステム以降の品質管理に大幅な信頼性の拡大がみられる。

2.1 電気脱イオン装置（CDI；continuous deionization）

ケミカルレスのイオン交換装置として、電気透析膜

* 原稿受付 平成 4 年 11 月 5 日

** 栗田工業(株) (東京都新宿区西新宿 3-4-7)

1969 年栗田工業(株)入社。イオン交換樹脂の用途開発、予知予測管理システムなどの開発に参画。著書：配管防食マニュアル（共著）、水泳プール管理マニュアル（共著）

図1 電気脱イオン装置 (CDI) 10 m³・h⁻¹/unit の外観

とイオン交換樹脂を組み合わせた装置が使用され始めている。従前は小型の装置しか製造出来ず、研究のレベルや小規模用途に限定されていたが、10 m³・h/unit を超える大型装置 (図1) が開発され実用化されている (表1 参照)。

2.2 CDI の原理

イオン交換樹脂とイオン交換膜を組み合わせ、電気

を利用して水の脱イオンを行う画期的な純水製造装置である。図2のような原理で純水が製造されるため、薬品による再生が全く不要である。

イオン交換樹脂は固定イオン電荷をもつポリマーであり、反対電荷の自由イオンと反応 (交換) することができる。反応の程度は周知の平衡と速度の関係をを用いてモデル化することができる。イオン交換する能力があるためにイオン交換樹脂は電氣的に導電性である。電位の作用下において、イオンはポリマーを横切って移動でき、このため物質移動および電子の移動がともに生じる。イオン交換樹脂の導電率は、樹脂と接触するイオンの移動度と親和力によって異なるが、通常はイオン交換装置内のイオンの移動度の方が水中のイオンの移動度よりも数オーダー高い。

イオン交換樹脂に接触する希薄イオン溶液からなる系では、電位により推進されるイオン移動が生じるのは、水を通してではなく、ほとんどイオン交換樹脂を通してと考えられる。イオンの動きやすさはイオン交換樹脂中の特定イオンに関係しており、これが系の電気抵抗を定めるところになる。また、ある限度までは系の電気抵抗に対する印加電位の比によりイオン移動の程度が定まることになる。系を通してのイオンの移動の結果、電子の移動、すなわち電流は1化学当量の塩の移動により96 494 C (1 F) 電荷の移動が生じる。

イオン交換膜はシート状に製造されたイオン交換樹脂からなる。この場合、イオン交換樹脂はイオンに対

表1 電気脱イオン装置 (CDI) モジュール (例)

CDI 形式	H 030	H 060	H 090	H 120	H 240
標準仕様					
生産水量 (g/min) (l/min)	5 (19)	10 (38)	15 (57)	20 (76)	40 (151)
回収率 (%)	78~95	78~95	78~95	79~95	79~95
給水量 (g/min) (l/min)	6.4 (24.2)	12.7 (48.2)	19 (71.8)	25.2 (95.4)	50 (191)
圧力損失 @25°C (psid)	8	8	10	10	10
脱塩率 (%)					
RO 処理水 ≤50 μmho/cm	99	99	99	99	99
市水 ≤500 μmho/cm	98	98	98	98	98
市水 ≤1 000 μmho/cm	95	95	95	95	95
電気量					
150 μmho/cm 以下	220 V/7 A	220 V/7 A	220 V/7 A	220 V/7 A	220 V/21 A
150~600 μmho/cm	220 V/7 A	220 V/16 A	220 V/20 A	220 V/20 A	220 V/33 A
600~1 000 μmho/cm	220 V/16 A	220 V/20 A	220 V/21 A	220 V/21 A	220 V/45 A
外形寸法					
高さ (in) (cm)	45 (114)	45 (114)	45 (114)	45 (114)	46 (117)
幅 (in) (cm)	33 (84)	33 (84)	35 (89)	39 (99)	32 (82)
奥行 (in) (cm)	39 (86)	36 (91)	42 (107)	54 (137)	72 (183)
運転時重量 (lbs) (kg)	350 (159)	450 (201)	560 (252)	660 (300)	1 200 (544)
流量設定					
最少生産水量 (g/min) (l/min)	2 (8)	4 (15)	6 (23)	8 (30)	20 (76)
最大生産水量 (g/min) (l/min)	8 (30)	16 (61)	24 (91)	32 (121)	64 (242)

図2 電気脱イオン装置 (CDI) 原理図

して半浸透性である。つまり、特定の固定電荷の膜は反対イオンを通すが、同種イオンを通さない。また、イオン交換膜は水も通さないので、大量の液流の遮蔽膜ではなく、(浸透または水和イオンの移動による)少量の水の移動が起きるように、少量の同イオンの浸透が起きる。

イオン交換樹脂、および膜の移動および半浸透特性を水の脱イオン化に使用することができる。図2に

CDI 電気脱イオン法の図式を示す。この図では、印加直流電位を(+)と(-)で表す。

イオン浸透性をもつイオン交換膜は垂直線で表される。このイオン交換膜は、大量の水流に対する遮蔽手段として使用される。これらの膜は、別個の室を形成し、これらの室の中をイオンを含む液体がタンジェンシャルに、かつ互いに比較的独立して流れることができる。これらの室は膜間のスペースにより図示(図3)され、溶液中のイオンは(Na^+)および(Cl^-)により代表される。図2に示した特定の構成では、外部電源により加えられる直流電流により上記のメカニ

ズムに従うイオンの移動が生じる。希釈室と称する一つ一つの室においては、膜間のスペースがミックスベッドのイオン交換樹脂で満たされ、このイオン交換樹脂は対イオンの特性(陰イオン及び陽イオン)に応じて○と○によって表した。イオンの移動は矢印を用いて示した。希釈室に入ったイオンは親和力、濃度、および移動度に基づいてイオン交換樹脂と接触する。するとイオンは電位の傾きの方向に樹脂中を移動

FRONT VIEW

SIDE VIEW

外形寸法 (in)

CDI	A	B	C	D	E
H 030	34	20-3/4	33	22-3/4	44-5/8
H 060	36	25-1/4	33	22-3/4	44-5/8
H 090	41-1/2	36	35	22-3/4	44-5/8
H 120	54	28-3/4	39	22-3/4	44-5/8
H 240*	74-1/4	74	30-3/4	22-3/4	45-3/4

*本体のみで付属品は含まれていない

図3 電気脱イオン装置 (CDI) 外形図

図4 電気脱イオン装置 (CDI) 運転例 (1 段式 CDI, 市水給水標準流量)

すると同時に膜を横切って移動し、すべての室において電荷の中和が保たれる。膜の半浸透特性、ならびに電位の傾きの方向性のために、溶液中のイオンは希釈室では減少し、隣の濃縮室では濃縮されることになる。

本方式によって重要なことは希釈室にイオン交換樹脂を使用することである。イオン交換樹脂を使用する第1の理由は、樹脂によりもたらされるイオンの導電性がなければ、ほとんどの原水の場合、実用的な速度でイオンの移動が起こらないからである。水が脱イオン化されると、有効電流の移動（すなわち脱イオンに使用されるもの）より膜の効率の方が強い影響を及ぼすまでに水の電気抵抗が増加するので、濃縮室から希釈室へのイオンの逆移動が起こる。

希釈室に樹脂を必要とする第2の理由は水中の水素イオン (H^+) と水酸化イオン (OH^-) の平衡の濃度と印加電位との間に電気化学的な関係があることである。高い電位の傾きをもつ局部領域においてかなりの量の (H^+) および (OH^-) の生成のために局部的な pH の変動ならびに電流の非効率的使用という不利が生じる。ところが、図2に示すように、ミックスベットの樹脂を用いる場合の (H^+) および (OH^-) の生成にはかなりの利点がある。なぜなら、樹脂がある程度まで (H^+) および (OH^-) の形に電気化学的に再生されるミックスベットのイオン交換カラムとして作用し、化学量論に基づく量だけ (H^+) および (OH^-) を溶液中の塩と交換させる。この現象は CDI 法が脱塩率 95~99% (図4)、もしくは 2~18 $M\Omega \cdot cm$ (表2, 図5) の比抵抗の範囲まで水を効率的に脱イオン化できることを説明するものである。

3. 品質向上への取組み

ユースポイントまでの配管系統の品質向上の目的で、低溶出材の研究が進められている。1987 年超純水用の塩化ビニル管 (クリーン PVC=C-PVC) が実

表2 電気脱イオン装置 (CDI) 生産水水質例 (供給水は低圧 RO 処理水)

項 目	CDI 生産水
比抵抗	12~15 $M\Omega \cdot cm$
SiO ₂ (mg/l as ion)	0.30
Cl (mg/l as ion)	0.002
SO ₄ (mg/l as ion)	0.0012
Na (mg/l as ion)	0.0013
K (mg/l as ion)	0.0002 以下
微粒子 0.1 μm (個/ml)	100

図5 電気脱イオン装置 (CDI) 運転例 (1 段式 CDI, RO 生産水給水標準量)

用化された。最近では熱殺菌法の採用および温超純水の使用により、耐熱配管材料としては、ポリふっ化ビニリデン (PVDF)、ポリエーテルエーテルケトン (PEEK) 等がある。

最近の端末配管に多く使用されている耐熱配管材料 PEEK 配管、PVDF について TOC 溶出試験をした (図6 参照)。PEEK 配管の 20°C における TOC 溶出量を見ると浸漬日数 1, 2~7, 8~30 日の溶出量はそれぞれ 58, 8.6, 3.4 $\mu g/m^2 \cdot day$ であり、初期溶出が多く、時間経過とともに溶出は減る傾向を示した。PVDF も同様の傾向である。80°C では時間経過後 (8~30 日) の PEEK の溶出量が 22 $\mu g/m^2 \cdot day$ に対し、PVDF の溶出量は 1300 および 260 $\mu g/m^2 \cdot day$ であり、PVDF の方がけた違いに多い。

PVDF のふっ素溶出結果は、20°C の溶出に比較し、80°C では1けた程度溶出が増える傾向を示した。なお、PEEK は材料中にふっ素を含まないので溶出は認められない。

これら配管材料の溶出試験結果をもとに実配管での水質の低下を試算すると、TOC 溶出の水質への影響は、PEEK 配管は 20°C および 80°C とともにほとんど水質への影響は無視できる。PVDF 配管では 20°C の通水初期に多少影響を示す程度であるが、80°C では通水初期 9 ppb, 1 か月後でも 1 ppb 程度の影響を示す結果であった。

図6 PEEK, PVDF 配管材の TOC 溶出試験結果

配管材料としての強さを表す指標である引張強度、弾性係数を見ると PVC, PVDF に比較し、PEEK は格段に優れている。また、熱水殺菌および温超純水を通水する場合、配管の伸びをどのように施工上で解決するかという難問があったが、PEEK は PVDF に比較し、線膨張係数が 1/2 以下であり、加熱時の伸びが

小さく、金属に近いエンジニアリングプラスチックであるため、温度の変化による伸縮に対する考慮を大幅に低減できる材料である。

〈不純物の溶出試験方法〉

配管材料から溶出する不純物（イオン、有機物等）の溶出速度や量を測定する方法として短管封水試験が行われている。この方法は下端を同一材質で密封（溶着又は溶接による）した内径 25 mm、長さ 1 m の配管の中に超純水を封水し、一定期間放置後に封入水を取り出し、溶出した成分を分析する方法である。封水条件として温度（常温、80°C）、封水期間（1, 2~7, 8~30 日、同一配管を用いて封水）などを規定している。この方法は半導体基盤技術研究会を中心にして標準化が進められている。

4. おわりに

超純水の製造技術は多くの分野の人々の参加を得て日進月歩の発展をとげてきた。分離の技術から低溶出の技術へと進み、次世代は溶存酸素を含む脱ガス技術や、殺菌技術（特に常温レベルでの）確立が望まれる。

引用文献

- 1) 柏谷光昭：高品位連続純水製造装置，精密工学会誌，58，2（1992）202.
- 2) 本村敬人：超純水配管材料，クリンテクノロジー，（1992.2）.
- 3) 古市光春：超純水製造，供給技術，材料技術，（1990.10）.
- 4) 佐藤 武：超純水プラント技術の膜の適用と今後の方向，造水技術（1991.3）.

工技院，先端基礎研究で支援制度

工業技術院では、21 世紀に向けた先端の技術分野の中から有望な大型研究テーマを発掘するため先導的研究制度を来年度に創設する。

基礎的テーマについて 2~3 年の短期間で予備研究を実施、開発価値が大きいと評価したものを長期の国家プロジェクトに採択し、推進する。

工技院は現在の国家プロジェクト制度を来年度に再編、この一環として基礎的独創的研究開発を重視する姿勢を打ち出している。技術シーズを的確に評価するとともに、基礎分野の技術開発を強力に推進することで、国際的な日本への「基礎研究ただ乗り」批判をかかわす。

工技院はこれまで先端技術の研究開発を、主な次世代産業基盤技術研究開発制度（次世代プロジェクト）と、大型工業技術研究開発制度（大プロ）で推進してきた。いずれも 10 年程度の期間と総額数百億円の資金を投じ

る大型の研究開発制度だが、民間の研究開発力が高まったこともあり、近年では採択テーマの内容が実用性のはっきりしたものから基礎分野へと傾斜している。

基礎的な技術シーズは将来、どのくらい実用化に結びつくか分かりにくいいため、その中からどれを将来のプロジェクトに取り上げるか、評価が難しくなってきた。

先導的研究制度はこうした先端の基礎研究について将来性を予測する予備研究を支援し、一種のフィージビリティスタディを行う。

国立研究機関の指定研究に取り上げるほか、民間への委託研究やグラント（研究交付金）を活用し、1 件あたり年間 5 000 万円程度を充てる計画である。

（服部 敏夫）