遠紫外線 (Far UV) 照射法による水中全有機炭素 (TOC) の分解*

菅 原 拓 男**

Decomposition of Total Organic Carbon (TOC) in Water by Far-ultraviolet Light (Far UV) Irradiation Processes

Takuo SUGAWARA

1. は じ め に

半導体洗浄用超純水に求められる水質は近年、ますます厳しさを増している。表 1 に DRAM 集積度と洗浄用水の満たすべき水質の関係を示した¹⁾が、集積度の増大につれて超純水製造コストの上昇も懸念されるところで

表 1 半導体洗浄用超純水に求められる水質の変化

DRAM 集積度	[bit]	256 K	1 M	4 M	16 M
設計ルール	[μm]	1.5~2.0	1.0~1.2	0.8	0.5~0.6
(生産開始時期)		(1984~)	(1987~)	(1990~)	(1993~)
抵抗率	[$\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$]	>17.5	>17.5~18.0	>18.0	>18.1~18.2
微粒子	[個/ml]				
粒径					
>0.2 μm		<50	<10~20	<5	<1
>0.1					<5
>0.05					<1
生菌	[個/ml]	<100	<10	<5	<1
全有機炭素, TOC	[$\mu\text{g C/l}$]	<50~100	<30~50	<10~20	<1~5
シリカ	[$\mu\text{g SiO}_2/\text{l}$]	<10	<3~5	<1~5	<0.1~0.5
溶存酸素, DO	[$\mu\text{g O}_2/\text{l}$]	<100	<50~100	<20~30	<5~10
金属イオン類	[$\mu\text{g/l}$]		<0.1~0.5	<0.1	<0.01~0.05

図 1 半導体工業用超純水製造プロセスフローシート

* 平成 4 年 11 月 19 日本会第 89 回例会において発表

** 秋田大学鉱山学部資源・素材工学科教授
平成 4 年 10 月 16 日受理

ある。筆者は対処法の一つとして、先にシステム内で発生する超純水希薄廃水を循環利用するプロセスの可能性を指摘した²⁾。プロセスフローシートの全体を図 1 に、また一次、二次処理系、及び回収再生系をそれぞれ図 2, 3, 4 に示す¹⁾。二次処理、回収再生系において紫外線

図 2 一次処理系の例

図 3 二次処理系の例

図 4 回収再生系の例

照射法が組み込まれているが、それはこの方法がシステムの清浄性を保ち、またシステムを単純化するのに極めて効果的だからである。

紫外線を照射する目的としては、①殺菌、②イソプロピルアルコール (IPA) に代表される水中溶存有機物、すなわち全有機炭素 (TOC) の分解があげられる。①を目的とする場合を紫外線殺菌法、②を目的として、酸素共存下で分解する場合を紫外線酸化法 (UV-oxidation)、酸素を共存させず紫外線照射のみで分解する方法を紫外線分解法 (UV-decomposition) と呼ぶ。とくに低分子量の有機物は、単純なシステムを組むためにはもっぱら紫外線の働きを借りて分解するのである。

近年、200 nm 以下のいわゆる遠紫外線 (Far UV) を照射する方法が提案されている。この方法は酸素共存下 (遠紫外線酸化法) もしくは酸素を共存させないで (遠紫外線分解法) 185 nm の遠紫外線を含む低圧水銀灯を照射して TOC を低減させようとするものである。ここでは筆者の研究室で行っている遠紫外線酸化法及び分解法を紹介し、TOC 分解に及ぼすこの方法の可能性を示す。

2. 実験装置及び方法

実験装置のフローシートを図5に示す。本装置は反応液供給部、ガス供給部、反応器本体、液ガス分離部、ガス排出部などから成っており、液及びガス供給流路には流量調整のためロータメータを、反応器底部には液温測定用温度計を備えている。反応器上部には反応液サンプリングのためにシリコンチューブをつけたコックを設け、反応器出口にはサンプリングコックを備えた気液分離器を設置している。反応器本体を図6に示す。中心に発光長 450 mm の低圧水銀灯を据え付けた二重管型環状光反応器である。低圧水銀灯は遠紫外線 185 nm 及び 254 nm 光を発するランプ (以後ランプ A と呼ぶ) ならびに比較のためにほぼ 254 nm 光のみを発するランプ (以後ランプ B と呼ぶ) の二種類のランプを用いた。

図5 遠紫外線照射法プロセスフローシート

図6 気泡吹き込み型環状光反応器 (ランプ外径33.0, 内管外径38.5, 外管内径89.2)

本装置は気液共に流系操作が可能であるが、今回は液は回分、ガスのみを流系で行う半回分操作で実験を行った。

分解対象物としては IPA、及びギ酸を選定した。まず反応器内に反応溶液を満ち、ついで底部のスパージャーから供給ガス (紫外線酸化法の場合には一定分圧の酸素を含む窒素、酸素混合ガスを、また紫外線分解法の場合には純窒素) を気泡化して吹き込んだ。同時にランプを点灯し、実験を開始した。なお、反応器にはジャケットを取り付け、恒温水を循環させることにより実験中反応溶液温度を 25°C 一定に保った。また、ランプ周囲には窒素ガスを流すことにより 185 nm 光の酸素ガスによる吸収を防止すると共にランプの冷却を行った。

実験開始後任意の時間ごとに反応溶液をサンプリングし、分解対象物が IPA の場合は IPA 及び分解中間体と推定されるアセトン、酢酸、アセトアルデヒド濃度を FID 検出器付ガスクロマトグラフで定量した。有機物としての最終中間体と推定されるギ酸は吸収スペクトル分布形に細心の配慮を払いながら最大吸収波長 206 nm で吸光度定量した。紫外線酸化法では重要な中間生成物である過酸化水素は硫酸第 2 チタン溶液を用いて吸光度定量した。また溶液中の TOC 濃度は全有機炭素分析計 (島津 TOC-500) により測定した。なお、分解対象

物がギ酸の場合は、ギ酸、TOC 各濃度及び過酸化水素濃度を追跡した。

3. 実験結果及び考察

3.1 紫外線酸化法

(1) 遠紫外線の効果

ランプ A 及びランプ B を用いて IPA の紫外線酸化分解を行い、分解挙動の比較を行った。カーボン基準で 130 ppm ほどの初濃度の IPA が、本装置を用い、ランプ A 照射の場合約 5 時間で分解が完了したがランプ B の場合は 10 時間以上照射しても顕著な分解率の向上がみられなかった。明らかに遠紫外線が分解を促進している。これは、185 nm 光が酸素を分解もしくは活性化し、 $\text{HO}\cdot$ や $\text{HO}_2\cdot$ などのラジカル種を発生するためであると推定される。

(2) 遠紫外線酸化法による IPA の酸化分解

酸素ガスを供給ガスとし、ランプ A を用いて IPA の分解を行った結果の一例を図 7 に示す。IPA (○印) の減少と共にアセトン (△印) とわずかなアセトアルデヒド (◇印) の生成がみられる。同時に過酸化水素 (図 2 の上側の図中の○印) も生成してくる。アセトン、アセトアルデヒドの減少と共に酢酸 (□印) が生成し、やがてこれも減少に転じる。この間、過酸化水素はゆるやかに減少している。一方、TOC (○印) は反応経過と共に

に単調に減少しているが、酢酸の減少挙動よりもさらに遅れて減少する挙動を示している。

実験結果をもとにカーボンバランスをとってみると、反応の初期には IPA、アセトン、アセトアルデヒドの和が TOC の実測値とほぼ一致することがわかった。しかし、反応時間の経過と共に IPA、アセトン、アセトアルデヒド、そして酢酸の和が TOC の値より低くなる傾向がみられた。特定できていない有機中間体が存在することが推定される。反応の後期には紫外吸収スペクトル分布の形から、定性的ながらギ酸の存在が確認された。以上の観測事実をもとに反応機構を推定すると、IPA の遠紫外線酸化分解はアセトン、酢酸、ギ酸、炭酸ガスとなる逐次反応を主経路とし、一部 IPA から直接アセトアルデヒドが並発生成する過程も存在すると考えられる。なお未知中間体については生成、消滅機構は今後の検討課題である。一方、過酸化水素については IPA の分解と共に急速に生成され、その消滅と共に減少へと転じるが、その減少特性から IPA だけでなく他の分解中間体の反応によっても過酸化水素が生成されると推定される。補足実験によりこの反応はラジカル反応であることがわかっている。

いま、有機物を含む水溶液に酸素、遠紫外線が共存することにより $\text{HO}\cdot$ 、 $\text{HO}_2\cdot$ ラジカルが生成し、これらのラジカル種と共存有機化合物の反応により酸化分解が進行すると考え、下記のような反応スキームを仮定する。

図 7 遠紫外線酸化法による IPA の酸化分解

ここで Intermediate は TOC 量と観測された有機物量との差で与えられる未知中間体で、アセトンから酢酸に変化する途中に生成すると仮定した。各ステップでの反応は、有機物濃度について 1/2 次、過酸化水素、ラジカル濃度について各 1 次とし、ラジカル種についての定常状態仮定を適用することにより実験結果をシミュレートしてみた。RKG 法を用いて行ったシミュレーション結果の一例を図 7 中に曲線で示す。実験は観測された値に対する計算結果であり、点線は Intermediate の挙動、一点鎖線はギ酸の挙動と模擬した結果である。Intermediate の生成機構は不明であるが、TOC に関する計算値を実験結果との整合性からみて、一応、アセトンを生成源とみなすことでも説明ができることがわかる。

(3) 遠紫外線酸化法によるギ酸の酸化分解

(2) と同一の条件下で分解対象物をギ酸とした場合の実験結果を図 8 に示す。ギ酸濃度と TOC 濃度は一致し、ギ酸が有機形態として最終的なものであることがわかる。分解過程で過酸化水素の生成も確認された。

図8 遠紫外線酸化法によるギ酸の酸化分解

3.2 遠紫外線分解法

(1) 遠紫外線酸化法と分解法の比較

供給ガスを純窒素ガスとして遠紫外線照射下で IPA の分解を行った場合の IPA (○印) 及び TOC (△印) の時間変化を図9に示す。比較までに遠紫外線酸化法における実験結果も図中に○印 (IPA) 及び△印 (TOC) で示しておいた。窒素を供給ガスとした場合、酸素を供給ガスとした場合よりも速度が遅いものの明らかに分解が進んでいる。また、遠紫外線酸化法では重要な中間生成物である過酸化水素の時間変化も同図中の上側に示したが、窒素を供給ガスとした場合には過酸化水素が発生しないことから、共存ガスの違いにより分解機構が異なると推定される。

(2) 反応中間体の挙動

遠紫外線分解法における分解中間体としてアセトン、アセトアルデヒドを選び追跡した結果を図10に示す。しかし、これら中間体濃度の和と TOC 濃度との間には大きな差があり、未知の分解中間体が存在することが推定される。

(3) 遠紫外線分解法によるギ酸の分解

図9 遠紫外線酸化法と遠紫外線分解法による IPA の分解特性の比較

○, △…遠紫外線分解法
○, △…遠紫外線酸化法

図10 遠紫外線分解法による IPA の分解, 反応中間体の挙動

(2) と同一の条件下で分解対象物をギ酸とした場合の実験結果を図11に示す。3.1(3) に示した結果と異なり、206 nm を中心とするギ酸の吸収スペクトルに重なる吸収をもつ未知中間体が生成し、ギ酸の変化を定量的

図 11 遠紫外線分解法によるギ酸の分解

に追跡することができなかった。

水溶液中に溶存している低分子量有機物の遠紫外線照射による分解については未だ不明な点が多い。反応の後半で反応器上部の気液界面に重合生成物のような界面活性物質が現われてくることも観察されている。遠紫外線照射による直接分解の機構、後続の反応機構など今後検討すべき課題である。

4. お わ り に

実験事実をもとに遠紫外線酸化法と遠紫外線分解法を比較すると、前者の方がより強力な TOC 分解法であることがわかる。しかし、近年洗浄水中の微量溶存酸素に

よりシリコン表面にごく薄い酸化皮膜が形成され、これが高集積回路形成に悪影響を及ぼす恐れがあることが指摘されており、とくに超純水製造二次処理系において改めて遠紫外線分解法の意義が認識されている。

一方、希汚水回収再生系においては比較的高濃度の TOC の分解のために過酸化水素など近紫外域の光を吸収する酸化剤共存下で高圧水銀灯を照射する TOC 酸化分解法も採用されている。また、オゾン共存下で低圧水銀灯を照射する方法も提案され、筆者らもその効果をたしかめると共に速度論的検討を行っている³⁾。しかし、いずれにしても現状では TOC 負荷変動に対して紫外線照射法単独では対応できず、とくに高分子量物質に基づく TOC 負荷に対しては、逆浸透膜分離装置を紫外線酸化装置の前に設置してその負荷を低減すると共に紫外線照射法の特長である低分子量 TOC 分解の能力を十分発揮させる配慮も必要である

半導体洗浄用超純水の質の管理及び量の確保を行うのは資源の有効利用、環境の保全に関心を持つ技術者の役目である。超純水配水システムの一層のクローズド化が求められている。

付 記

本研究の遂行にあたりご協力頂いた(株)日本フォトサイエンスに感謝致します。

参 考 文 献

- 1) 菅原拓男：PETROTEC, 14 (11), 1022 (1991)
- 2) 菅原拓男：化学工学, 51 (6), 435 (1987)
- 3) 須田喜文, 菅原拓男：化学工学協会第52年会研究発表講演要旨集, G113, 名古屋 (1987. 4)