解説

色材, 77 [11], 507-510 (2004)

産業分野で利用されている水の定義・性質・製法

山中弘次*

1. はじめに

水は、農業、漁業、鉱工業、林業など、ほぼあらゆる産業分野において利用されているといつてよく、その使用目的は、洗浄、希釈、溶解、エネルギー伝達、灌漑など非常に多岐にわたる。各種産業分野における用水・排水の特徴やそこで要求される水処理設備に関しては、詳細に記述された成書がある¹⁾。本稿では、産業で利用されている水の中で、精製して用いられる水、すなわち純水・超純水について、その定義、性質、利用分野等を概観する。さらに、水の新しい利用方法として、近年利用が進んでいる洗浄用機能水についても紹介する。

2. 純水・超純水

水中に含まれる不純物の内、イオン交換や蒸留によってイオン類を除去した水を一般に「純水」と呼び、さらに、残存する微粒子、有機物、生菌、溶存ガスなどを種々の水処理手段を組合わせて除去した高度精製水を「超純水」と呼ぶ。しかし、「純水」および「超純水」という呼称を明確に定義した公的な規格は存在しない。JIS、ISO、ASTM、日本薬局方などにおいて、化学分析用水、医薬品製造用水などをそれぞれの使用目的に応じて定めた水質基準は存在するが、これらの規格の中では、「純水」「超純水」という呼称は用いられていない。純水の水質指標としてもっとも一般的に用いられるのは、電解質の総量の指標となる比抵抗であり、概ね $1\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ at 25°C 以上の水が純水、さらに高度に精製された $10\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ at 25°C 以上の水が超純水と呼ばれている。

3. 水中の不純物と水質指標

工業用水や水道水の水源となる湖沼水や河川水、井水などの天然水中にはさまざまな不純物が含まれている。それらを大別すると以下ようになる。

- ①固体微粒子、コロイド状物質、高分子電解質：コロイド状シリカや金属酸化物、金属水酸化物、有機物や微生物（藻類、細菌類）など
- ②低分子電解質（無機イオン類）：ナトリウム、カルシウム、マグネシウムなどの陽イオン、塩化物、硫化物、硝酸塩、炭酸な

どの陰イオン

- ③低分子非電解質：溶存酸素、溶存窒素など

これら種々の不純物を除去目的に応じた水処理手段を組合わせて除去して得られるのが、純水・超純水である。純水・超純水中の不純物濃度はきわめて微量であるため、現在の化学技術を駆使してもこれらすべてを分析、定量することは困難である。したがって超純水の水質指標としては、個別に定量できる無機イオン類以外は、ある程度包括的な指標が用いられている。以下に主な純水・超純水の水質指標についてその概要を示す。

- (1) 比抵抗（電気伝導率）：比抵抗とは断面積 1cm^2 、距離 1cm の相対する電極間に存在する溶液のもつ電気抵抗であり、その単位として $\Omega\cdot\text{cm}$ ($10^6\Omega\cdot\text{cm}=1\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$) が用いられる。比抵抗の逆数が電気伝導率であり、 S/cm ($10^{-6}\text{S}/\text{cm}=1\mu\text{S}/\text{cm}$) が用いられる。純粋な水の比抵抗は水分子自体の解離によって生じる H^+ と OH^- の導電率の和にもとづいている。理論純水では、比抵抗は $18.25\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ 、電気伝導率は $0.05478\mu\text{S}/\text{cm}$ である (25°C)²⁾。
- (2) 微粒子：水中には多量の粒子が存在している。微粒子の計測方法には、一定孔径のろ過膜を用いて試料水をろ過し、膜面上に捕捉された微粒子を電子顕微鏡で観察して $0.02\mu\text{m}$ 程度までの微粒子を計測する直顕法と、試料水にレーザー光を照射し、散乱光の強度を検出することで、 $0.05\mu\text{m}$ 程度までの微粒子の大きさと個数を計測する微粒子計とがある。
- (3) 細菌類、エンドトキシン：大腸菌などで知られるように水中には種々の菌類や藻類などの微生物が生息している。超純水のような貧栄養下においても生息して増殖できる菌類があり、その代表としてシュードモナス属などの桿菌類があげられる。注射用水などの医薬薬用の超純水では発熱性物質の管理がきびしく行われている。一般的には細菌性発熱物質を指し、グラム陰性菌の細胞壁由来の毒素であるエンドトキシンの濃度で管理されている。

平成 16.8.24 受理

Water Qualities and the Treatment Systems for Various Industries
Koji YAMANAKA

*オルガノ株式会社開発センター商品開発室
東京都文京区本郷 5-5-16 (〒113-0033)

〔氏名〕 やまなか こうじ
〔現職〕 オルガノ株式会社 開発センター商品開発室長
〔趣味〕 ソフトテニス、合唱、ロックバンド
〔経歴〕 1982 年北海道大学理学部高分子学科卒業、1982 年オルガノ株式会社入社、1987 年米国ロームアンドハーススプリングハウス研究所へ留学、1997 年理学博士、1999 年埼玉大学客員教授

表-1 LSI 集積度と超純水水質要求値の変遷

DRAM 集積度 (bit)	256 k 1984～	1 M 1988～	4 M 1992～	16 M-64 M 1996～	128 M-256 M 1999～	256 M-1 G 2002～
パターン寸法 (μm)	1.2	1.0	0.8	0.5～0.3	0.25～0.18	～0.13
抵抗率 ($\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ at 25°C)	≥ 17.0	≥ 17.5	≥ 18.0	≥ 18.1	≥ 18.2	≥ 18.2
微粒子 $\geq 0.2\mu\text{m}$ (個/ml) $\geq 0.1\mu\text{m}$ $\geq 0.05\mu\text{m}$ $\geq 0.03\mu\text{m}$ $\geq 0.02\mu\text{m}$	≤ 100	≤ 10	≤ 5	≤ 5	≤ 1 ≤ 10	≤ 1 ≤ 10
生菌 (cfu/l)	≤ 100	≤ 50	≤ 10	≤ 1	≤ 0.1	≤ 0.1
TOC ($\mu\text{g C/l}$)	≤ 100	≤ 50	≤ 10	≤ 2	≤ 1	≤ 1
シリカ ($\mu\text{g SiO}_2/\text{l}$)	≤ 10	≤ 5	≤ 5	≤ 1	≤ 0.1	≤ 0.1
Na ($\mu\text{g Na/l}$)		≤ 0.5	≤ 0.05	≤ 0.01	≤ 0.005	≤ 0.001
Cl ($\mu\text{g Cl/l}$)		≤ 0.5	≤ 0.05	≤ 0.01	≤ 0.005	≤ 0.005
重金属類 ($\mu\text{g/l}$)	≤ 1	≤ 0.5	≤ 0.1	≤ 0.01	≤ 0.005	≤ 0.001
溶存酸素 ($\mu\text{g O/l}$)	≤ 100	≤ 100	≤ 50	≤ 10	≤ 5	≤ 2

- (4) TOC：水中に存在する有機物は多種多様であり，かつ超純水中に存在する有機物は微量であるため，それらを化学種ごとに定量することは不可能に近い。したがって有機物の指標としては，有機物を構成する炭素の総量を定量する全有機体炭素（TOC：Total Organic Carbon）が用いられている。TOC 計は水中に含まれている有機体炭素を酸化分解して，生成する二酸化炭素を定量している。
- (5) シリカ：ケイ素（Si）は地球にもっとも多く存在する元素で，その酸化物であるシリカ（ SiO_2 ）は水中でさまざまな形態をとる物質である。pH 中性領域ではわずかに解離して弱酸となるが，イオン交換樹脂や逆浸透膜（RO）でもっとも除去しにくい弱電解質の一つである。
- (6) 溶存酸素：大気と平衡にある水には酸素や窒素，炭酸ガスなどの気体が一定量溶解している。このうち炭酸ガスは水中では解離して，炭酸イオン，炭酸水素イオンとして存在するためイオン交換樹脂などで容易に除去できる。一方，酸素や窒素はイオン化しないため，除去するためには真空脱気や膜脱気などの操作が必要になる。

4. 超純水の主な用途と水質例

超純水は，電子工業の発展とともにこの分野における洗浄用水として急速に重要性が高まり高純度化が進められてきた。さらに原子力発電，医薬製薬工業，バイオテクノロジー関連，化学分析などの先端技術分野においても重要な役割を担っている。

(1) 電子工業用水

半導体や液晶などの電子デバイスでは，シリコンやガラス基板上に微細回路を形成していくが，高集積化とともにパターン寸法の微細化が進み，微粒子や金属類などのさまざまな不純物が製品の歩留まりに影響するようになってきている。超純水は基板表面処理後の残渣や汚染物質を除去する全ての工程の最終洗浄に用いられるため，そのクリーン度はとくに重要視され，常に最高グレードの超純水が要求されている。表-1に LSI（DRAM）の集積度とその世代における超純水の要求水質の変遷を示した³⁾。

(2) 原子力発電用水

日本の原子力発電は冷却材と減速材に普通の水（軽水）を使用

している軽水炉と呼ばれる原子炉が主流である。原子炉で発生した蒸気を直接タービンに送る軽水炉沸騰水型（BWR）と，原子炉容器中の水（一次系）は加圧することで沸騰させずに高温状態にし，その熱エネルギーを利用して蒸気発生器で外部の水（二次系）を蒸気にしてタービンに送る軽水炉加圧水型（PWR）の2種類がある。

BWR では，原子炉の蒸気条件は圧力約 7 Mpa，温度約 290°C と中圧ボイラ相当であるが，放射線照射の影響を受けるため冷却水中には腐食防止剤の添加は行えないので，電解質を極力低減した超純水が必要となっている。また鉄などの腐食生成物の低減による放射線量率の低減も重要な要素である。

一方 PWR では，蒸気発生器自体は中圧ボイラ相当であり水処理としてはとくにきびしいものではないが，蒸気発生器の伝熱管を介して一次系と二次系が仕切られているため，蒸気発生器の腐食防止に関して最大の注意が払われている。したがって二次系の水質は超純水並の水質が要求され，とくに塩化物イオン，アルカリ金属イオンの濃度およびその存在比率にきびしい管理がなされている。

表-2に BWR の水質基準の一例を，表-3に PWR の水質基準の一例を示した⁴⁾。

(3) 医薬製薬用水

医薬製薬分野で使用される水は，単に器具の洗浄に用いられるだけでなく，ドリンク剤や注射剤，輸血剤として体内に摂取されるため，その品質管理はきびしいものとなっている。医薬製薬用水は日本薬局方により常水，精製水，滅菌精製水，注射用水の4種類に区分され，水質規定が定められている。わが国の薬品や医療機器は世界中で使用されることから，たんに日本薬局方だけでなく，米国薬局方（USP），EU 薬局方（EP）などの規定に合致するよう設計され，さらに厚生労働省の GMP ガイドライン（Good Manufacturing Practice）や FDA（米国の Food and Drug Administration）のガイドラインにしたがって運用されることが多い。表-4にもっともきびしい規定のある注射用水の水質例を示した⁴⁾。

5. 超純水の製造方法

表-2 BWR 原子炉水および給水水質管理基準の一例

BWR 原子炉水水質管理基準例	
項目	基準値
電気伝導率 ($\mu\text{S}/\text{cm}$ at 25°C)	≤ 1
pH at 25°C	5.6~8.6
Cl ($\mu\text{g Cl}/\text{l}$)	≤ 100
シリカ ($\mu\text{g SiO}_2/\text{l}$)	≤ 1000

給水水質基準例

項目	基準値
電気伝導率 ($\mu\text{S}/\text{cm}$ at 25°C)	≤ 0.1
pH at 25°C	6.5~7.5
溶存酸素 ($\mu\text{g O}/\text{l}$)	20~200
全金属不純物 ($\mu\text{g}/\text{l}$) (as Fe, Cu, Ni, Cr)	≤ 15
全銅 ($\mu\text{g Cu}/\text{l}$)	≤ 2

表-3 PWR 二次系水質管理基準の一例

PWR 二次系 SG 水管理基準例

項目	基準値
pH at 25°C	8.6~9.1
カチオン電気伝導率 ($\mu\text{S}/\text{cm}$ at 25°C)	≤ 1.0
Na ($\mu\text{g}/\text{l}$)	≤ 20
Cl ($\mu\text{g}/\text{l}$)	≤ 20
SO ₄ ($\mu\text{g}/\text{l}$)	≤ 20
Na/Cl モル比	0.5 ± 0.2
シリカ ($\mu\text{g SiO}_2/\text{l}$)	≤ 500

PWR 二次系給水管理基準例

項目	基準値
pH at 25°C	8.8~9.3
O ₂ ($\mu\text{g O}/\text{l}$)	≤ 5.0
N ₂ H ₂ ($\mu\text{g N}_2\text{H}_2/\text{l}$)	≤ 5.0
全 Fe ($\mu\text{g Fe}/\text{l}$)	≤ 20
全 Cu ($\mu\text{g Cu}/\text{l}$)	≤ 5.0
全 Ni ($\mu\text{g Ni}/\text{l}$)	≤ 5.0

工業用水や井水などの天然水中に含まれている不純物の濃度は、地域や水源の種類によって異なるが、表-5 に示したように現在の最高レベルの超純水にするためには $1/10^3 \sim 1/10^6$ 以上のオーダーで不純物を低減する必要がある。したがって、一つの単位操作によって目的とする不純物を許容レベルまで除去することはむずかしく、通常は複数の単位操作を組み合わせることで超純水を製造している。図-1 に代表的な LSI, LCD 工場における水処理システムの構成例を示した。

①前処理設備

後段に設置される一次純水設備が安定して運転できるよう、原水中に含まれている懸濁物質や微粒子などを一定のレベル以下にまで低減することを目的として設置される。凝集沈殿+ろ過、凝集浮上+ろ過、凝集ろ過などが用いられているが、最近は膜除濁

表-4 医製薬用超純水の例 (注射用水)

項目	管理目標値	工程管理値
電気伝導率 ($\mu\text{S}/\text{cm}$ 25°C)	≤ 0.2	≤ 1
微粒子数 (個/ml)	$\geq 10\mu\text{m}$ $\geq 25\mu\text{m}$	≤ 1 ≤ 2
TOC ($\mu\text{g C}/\text{l}$)	≤ 100	≤ 300
エンドトキシン (ng/ml リムルス試験)	≤ 0.01	≤ 0.025

工程管理値：装置が適切であるか否かを製造者自身が設定する数値
管理目標値：工程管理値を常に満足するために設定する運転管理値

表-5 工業用水の水質例と超純水の比較

項目	工業用水	超純水
電気伝導率 ($\mu\text{S}/\text{cm}$ at 25°C)	200	0.055
微粒子 $\geq 0.2\mu\text{m}$ (個/ml) $\geq 0.03\mu\text{m}$	$10^7 \sim 10^8$ 測定不能	ND ≤ 1
生菌 (cfu/l)	測定不能	≤ 0.1
TOC ($\mu\text{g C}/\text{l}$)	1×10^3	≤ 1
シリカ ($\mu\text{g SiO}_2/\text{l}$)	25×10^3	≤ 0.1
Na ($\mu\text{g Na}/\text{l}$)	15×10^3	≤ 0.001
Cl ($\mu\text{g Cl}/\text{l}$)	35×10^3	≤ 0.005
Fe ($\mu\text{g Fe}/\text{l}$)	30	≤ 0.001
溶存酸素 ($\mu\text{g O}/\text{l}$)	8.5×10^3	≤ 2

図-1 LSI, LCD 工場の水処理システム

と呼ばれる膜分離技術が小規模装置を中心に採用される例も増えている。

②一次純水設備

各種の不純物の大部分を低減する超純水装置のメインとなる部分である。逆浸透装置（Reverse Osmosis：RO）とイオン交換装置が不純物の除去に主要な役割をはたしており、これに脱気装置などが適宜組合わされる。

③サブシステム（二次純水設備）

超純水としての最終仕上げのための設備で、一次純水設備で除去しきれなかった微量イオンや TOC、微粒子などを除去しユースポイントへ供給している。通常、TOC 分解用の UV 酸化装置、非再生型のイオン交換装置および限外ろ過装置（Ultra Filtration：UF）で構成される。

④純水回収設備

ユースポイントで使用された超純水中には前工程で使用された薬品や不純物の残渣が含まれている。したがって、これらの洗浄排水を処理または回収するために、薬品の種類や混入する濃度で分別している。一般的には有機系（アルコール類など）と無機系（HF、H₂SO₄、HNO₃、NH₄OH など）に分類し、かつ混入する濃度で希薄系と濃厚系に分別している。これらのうち希薄系は通常超純水の原水として回収しており、イオン交換装置、UV 酸化装置、活性炭、RO 装置などを適宜組合わせてシステムを構成している。

以上のように電子工業向けの超純水製造装置にはさまざまな単位操作が用いられている。これらの単位操作の中で現在の超純水製造技術の発展にもっとも大きく貢献した RO や UF などの膜分離技術について述べる。

超純水の製造分野で用いられている膜分離技術は精密ろ過（Micro Filtration：MF）、RO、UF などの圧力差を駆動力とする分離技術であり、その中心となるのが RO 法である。RO 法は 1960 年代に米国政府機関によって推進された海水淡水化プロジェクトにおいて採用されたことで、工業技術としての開発が進んだ。日本では電子工業用途に 1970 年代後半から世界に先駆け本格的に採用されはじめ、超純水製造技術に飛躍的な発展をもたらした。RO 法の最大の特徴はイオン類の除去と同時に微粒子や有機物、コロイドなどの非電解質も除去できる点にある。したがって、それまで問題となっていたイオン交換樹脂の有機物や金属水酸化物での汚染による性能低下や MF の目詰まりなどの抑制に絶大な効果を発揮した。採用当初の RO は酢酸セルロース膜が主流で操作圧力も 3 MPa 程度必要であったが、その後大幅に技術改良が進み、現在はポリアミド系膜が主流となっており、操作圧力も 0.5～1 MPa といった非常に低圧で運転できるようになっている。また脱塩性能も大幅に改良され、ほとんどのイオンが 98～99% 以上除去されるようになってきている。したがって、最近では RO 装置を多段に設置することで再生型のイオン交換装置の代替とし、再生薬品を使用しない非再生型の超純水製造システムも採用され始めている。さらに 1990 年代にはいって実用化が進んだ電気再生式純水装置（ElectroDeIonization：EDI）と RO 装置を組合わせた同様の超純水製造システムも小規模装置を中心に採用され始めており、今後の発展が期待される。

	洗浄効果	電解水	ガス溶解水
A	金属除去／有機物除去	酸添加アノード水	酸添加オゾン水
B	有機物除去	—	オゾン水
B'	リンス効果	超純水アノード水	—
C	微粒子除去	アルカリ添加カソード水	アルカリ添加水素水
D	微粒子除去	超純水カソード水	水素水

(ORP vs. NHE：酸化還元電位 対標準水素電極)

図-2 各種機能水の洗浄効果

6. 洗浄用機能水の利用

半導体や液晶の製造分野では、ウェーハの大口径化やデバイスの高集積化にともない、超純水の必要量も大幅に増加している。このような中で、超純水に必要な最小限の添加物を加える事で洗浄能力を高め、洗浄目的に合った機能をもたせた、いわゆる機能水が実用化されている⁵⁾。これら機能水の代表的なものとしては、超純水或いは微量の酸やアルカリを加えた超純水を電気分解することで得られる電解イオン水や、超純水に水素やオゾン等のガスを溶解することで得られるガス溶解水がある。

機能水の性質と代表的な洗浄効果を図-2 に示した。機能水は、濃厚な薬品による基板へのダメージを回避しつつ、洗浄効果を高めることができるため、CMP 後洗浄やウェーハの最終洗浄、TFT 液晶等のガラス基板洗浄等、さまざまなウェットプロセスで実用化されている。

文 献

- 1) 水処理管理便覧編集委員会編：「水処理管理便覧」丸善（1998）、水ハンドブック編集委員会編：「水ハンドブック」丸善（2003）など
- 2) 半導体基板技術研究会編：「超純水の科学」リアライズ社（1990）
- 3) 浦井：検査技術，p. 6, Vol. 6, No. 12（2001）
- 4) オルガノ株式会社超純水編集委員会編：「超純水」（1991）
- 5) 山中，青木，三森：「エレクトロニクス分野向け洗浄用機能水」，クリーンテクノロジー，第 8 巻，第 10 号，p. 11-15（1998）