

製品紹介

ガス溶解・脱気モジュール「リキセル®」

セルガード(株) 山田 拓司・Fred E.Wiesler・Paul A.Peterson

はじめに

外圧型分離膜モジュール「リキセル」(写真1)は1991年に上市して以来、食品、医薬、ボイラー、火力・原子力発電、電子産業などのさまざまな工業用途に使用されてきた。

この技術はセルガード社(旧ヘキストセラニーズ 分離膜事業部)の人工心臓を水処理用に応用したもので、開発当初から食品や医薬分野で用いられてきた。このような背景から、現在でもリキセルに使用している部材はFDA(アメリカ食品医薬品局)認可品を用いている。

リキセルは中空系の外部に水を流す外圧式を早くから採用し、また、ユニークなバブル構造(図1)により、従来技術にはない高効率・低圧損の分離膜モジュール⁽¹⁾を実現した。動作モードも真空法だけでなく、真空とスイープガスの併用方式(コンボモード)を用いることにより、高効率でありながら低ランニングコストを実現した。さらに分離膜モジュールとしては画期的な高流量の10インチモジュール(最大47.7m³/hr本)を開発し、これまでに500m³/hrを超す大型物件にも採用されている。この10インチモジュールのハウジングは、従来品のSUS316Lに加え、FRPとPVDFのコンビジットタイプの軽量ハウジング(写真2)をライ



写真1 外圧型分離膜モジュール「リキセル」



写真2 FRP/PVDFコンビジット10インチリキセル

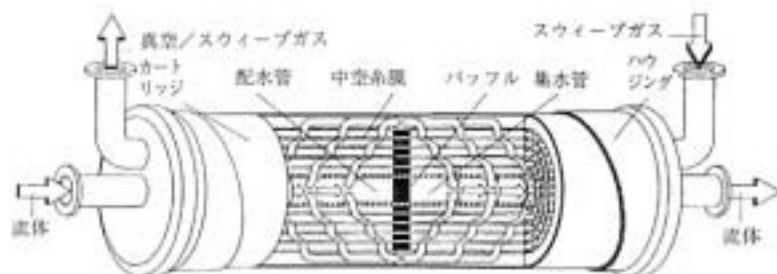


図1 外圧型分離膜モジュール「リキセル」(バブル構造図)

ンアップした。

1996年に開発されたX40中空糸は最大70℃での連続運転や80℃・30分の熱殺菌が可能で、ボイラーの復水の脱気処理や医薬・食品のプロセス水での利用されている。

また、今回開発された「リキセル・セミ・パー」は現像液やスラリー、エマルジョン等のマイクロバブルの除去

に適しており、フォトリソプロセスや写真フィルムでの応用が期待できる。

1. リキセルの特長

リキセルは分離膜にドライ製法で製造したクリーンなポリプロピレン製 Celgard 微多孔膜中空糸(図2)を用い、コンパクトでかつ高性能な分離膜

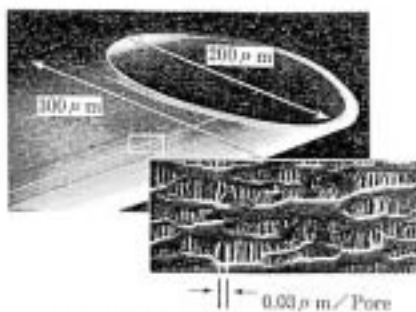


図2 多孔性中空糸膜セルガード®

モジュールである。広くは「脱気膜」とも呼ばれているが、溶存ガスを除去する「脱気」だけでなくガスを「溶解」することも可能で、その用途や分野は多岐にわたる。中空糸膜には無数の孔が空いているが、中空糸膜は疎水性であるため処理水は微孔を通過できず、気体と液体が分離された状態で「脱気」や「ガス溶解」される。

従来の脱気技術として、窒素脱気塔、真空脱気塔、Pd触媒樹脂脱気、ばっ気式炭酸塔、脱酸素薬品（ヒドラジン等）がある。リキセルはこれらの技術との置き換えはもちろん、膜モジュールの特長を生かした付加価値のある設計が可能である。

(1) 特長

- コンパクトで省スペース
- 屋内に設置可
- 短納期
- 増設、設計変更、移設が可能
- スキッドでの輸送が可能
- 処理流量が大きい（最大47.7m³/hr）
- 圧損が少ない（図3）
- 制御要素が少なく、制御や管理が簡便
- 80℃高温殺菌が可能
- FDA認可品使用により食品、医薬用途可
- 超純水装置のユースポイントに使用可
- 溶存酸素を1ppb以下
- 遊離炭酸は0.5ppm以下まで除去
- 最高70℃連続運転可能
- 揮発性TOC（VOC）の除去
- 洗浄性に優れている（酸・アルカリ・過酸化水素水洗浄可）

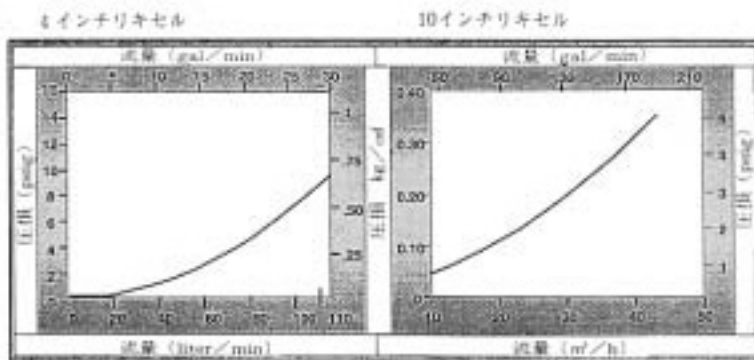


図3 リキセルの圧力損失

2. 溶存酸素除去

DRAMなどの半導体製造プロセスでは、溶存酸素を除去した超純水が不可欠であり、半導体プロセスの最新スペックでは溶存酸素濃度が数ppb以下⁽¹⁾の場合もある。リキセルは、モジュールの組み合わせにより溶存酸素濃度1ppb以下が達成可能で、既に最新スペックの次世代半導体純水装置に採用されている。また、コンパクトでフレキシブルな設計が可能のため、スペースに限られていたり、将来溶存酸素濃度や処理水量などのスペック変更が予想される場合などに最適である。

脱酸素水の用途は幅広く、発電設備⁽¹⁾、ボイラーの腐食防止、集合住宅、病院、ホテルなどの配管の腐食防止/赤水防止⁽¹⁾での効果も報告されている。

また、食品や医薬分野ではさまざまな試みが行われている。窒素ガスで酸素を除去し酸素置換したプロセス水を用い、飲料や医薬品の酸化劣化を防いで味や鮮度を保つ試みや、炭酸ガスをスイープガスとして溶存酸素を除去し炭酸水を常温で製造する方法⁽²⁾も大変興味深い。

(1) 用途

- 半導体、液晶等の電子産業分野での洗浄水の酸素除去
- 火力・原子力発電所のプロセス水、冷却水、洗浄水等の酸素除去

表1 10インチリキセル遊離炭酸除去例
エアースウィープモード
エアースウィープ量：20m³/hr

遊離炭酸 (Total)	処理水遊離炭酸量 (Outlet)			
	10m ³ /hr	15m ³ /hr	20m ³ /hr	30m ³ /hr
5ppm	0.8	1.1	1.4	1.9
10ppm	1.3	1.8	2.4	3.4
20ppm	1.7	2.1	2.8	4.0

- ボイラー給水の酸素除去
- ホテル、集合住宅、病院などの赤水防止、および鋼製水道配管の腐食防止
- 食品、飲料、医薬品製造プロセス水の酸素除去および酸素置換

3. 遊離炭酸除去（脱炭酸）

リキセルは、水溶液中に遊離したガスであれば、除去することができるため、溶存酸素同様に遊離炭酸も除去できる。近年は、電気再生式イオン交換膜（C-EDI）の普及とともに膜モジュールによる脱炭酸が注目されてきた。原水中の炭酸はスケーリングなどの不具合を誘因する恐れがあるからである。C-EDI処理水の遊離炭酸のスペックは機種や処理水質などの条件により異なるが、10ppmから数ppm以下と考えられる。リキセルはエア（大気）をブローするだけで遊離炭酸を効率的に除去できる（表1）。特に、逆浸透膜（RO膜）とC-EDIを用いた超純水製造装置では、RO膜とC-EDI間に設置

することにより、RO膜では除去できない遊離炭酸をアルカリなどの薬品を用いることなく、エアブローのみで除去できる。エアとしてはオイルフリーのプロアーや圧縮空気を用いることができる。

(1) 用途

- C-EDI原水の遊離炭酸除去
- アニオン交換樹脂の炭酸負荷の軽減
- 遊離炭酸除去による比抵抗の改善
- 2床3塔の脱炭酸塔の置換え

4. ガス溶解

一般的に混合または溶解することは、分離または除去することより技術的に容易である。リキセルの場合も同様で、ガス溶解は比較的容易にできる。ガスを溶解させながら同時に他の溶存ガスを除去したり、目的のガスのみ溶解することも可能である。特に十分に溶存ガスが除去された水には、比較的効率よくガスを溶解できる。

ガス溶解の目的は様々で、炭酸水のような溶解させるガスの溶解水が直接的に必用な場合と、溶解させるガスが水溶液になった時に派生する付加価値が必用な場合があり、後者を「機能水：activated water」と呼ぶ。特に、高濃度の薬品で高温プロセスを用いるRCA洗浄に替わる洗浄技術として、ガス溶解機能水⁽⁶⁾⁽¹¹⁾が着目されている。これは、水素ガスやオゾンガスを洗浄水に溶解させ、若干のpHをコントロールするだけRCA洗浄で用いていた高濃度の薬品と同等以上の洗浄効果が得られる画期的な手法である。常温でしかも薬品を大幅に削減できるだけでなく、洗浄効果も優れており、洗浄水の使用量も大幅に削減できる。リキセルはパーティクル等の洗浄に効果がある還元性機能水である「水素水」の製造が可能で、ここでは水素溶解モジュールとして用いられている。

(1) 用途

- 還元性機能水「水素水」の製造

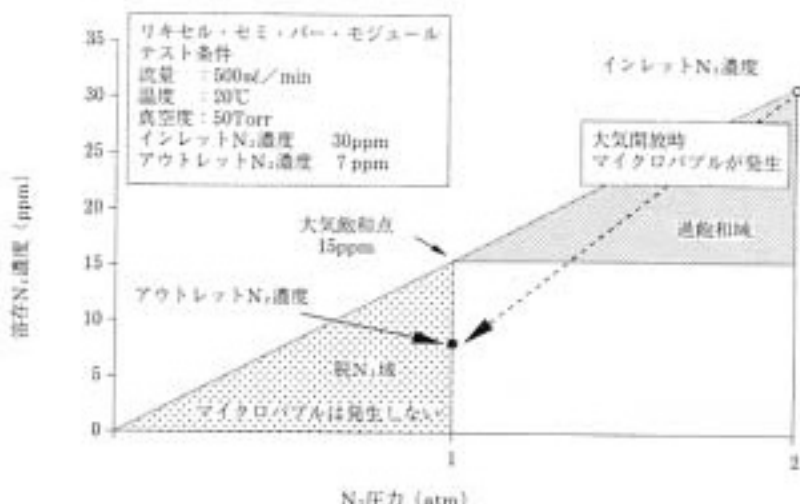


図4 クラリアントAZ327ダイエレクトリックの溶存N₂ガス除去特性

- N₂溶解洗浄水の製造
- ビール、炭酸飲料の炭酸水の製造
- ウェーハダイシング用低比抵抗CO₂溶解洗浄水の製造

5. 加湿モジュール

リキセルは溶存ガス除去やガス溶解時に、ガスとしての「水（水蒸気）」がプロセス水側から気体側へ移動する。この水蒸気の透過特性を応用したのが「加湿モジュール」である。シリコンウェーハの銅配線プロセスでは平坦化技術としてCMPプロセスを用いるが、CMPスラリーの圧送に用いる窒素ガスは完全に「ドライ」なためスラリーを乾燥させスラリーの含水バランスを崩してしまい、沈殿や固形化の誘因になる。リキセルはこのCMPスラリーの圧送用窒素ガスの加湿器として用いられ、CMPスラリーの含水率保持に応用されている。

6. 新製品現像液用脱気モジュール「リキセル・セミ・バー」

半導体の歩留まりを左右する要素は数多くあるが、現像液のディスペンス中に発生するマイクロバブルもその1つと考えられる。フォトリソ工程で、

現像液はN₂ガスの圧力を“ポンプ”としてキャニスター缶からディスペンスノズルを通して供給される。このN₂ガスは現像液に容易に溶解、平衡点に達するまで溶解する。現像液をディスペンスする時、現像液の圧力は供給装置のレベルから大気圧へ開放され、現像液に溶解しているN₂ガスは、過飽和の状態になる。この時現像液に溶解しているN₂ガスは遊離し、それが現像液中でマイクロバブルへと成長する（図4）。このマイクロバブルはウェーハの現像を妨害し、欠損の原因になると考えられる。

新聞発の現像液用脱気モジュール「リキセル®セミ・バー」はこのような水溶液中のマイクロバブルの除去に適しており、現像液の供給ラインのキャニスター缶とディスペンスノズルの間に設置（図5）し、真空源を接続することにより現像液中のマイクロバブルを除去することが可能である。中空糸の表面には特殊処理を施しているため、界面活性剤の含まれている現像液にも使用できる。内部構造は標準品の「リキセル」同様パッフル構造を採用しており圧損が少なく、さらに真空度をコントロールすることにより溶存ガス除去特性も向上させることが可能である。この最新技術を採用することにより、マイクロバブルによる歩留まりを向上

することが期待できる。また、本製品は現像液だけでなく、フォトリソグラフィや基板のエマルジョンの脱泡など、幅広い分野での応用が期待できる。

まとめ

リキセルは、疎水性の微多孔膜中空糸で気体と液体を分離し、分圧の差を利用し溶解気体を移動させる単純な機構の機能性分離膜モジュールである。機能性を高めるために構造を複雑にすると、得てして使い難くなるが、リキセル分離膜モジュールは高性能の機能性材料でありながらその単純な原理のため制御も容易で、また、その応用範囲の広がりも期待できる。

今後は、より多くの分野や用途で実績を増やしていきたい。

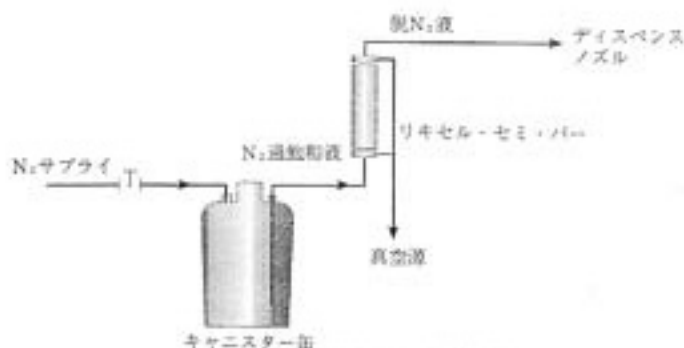


図5 リキセル・セミ・パーの設置例

<参考文献>

- (1) Fred Wiesler: ULTRAPURE WATER May/June 1996, 27-31 (1996)
- (2) 芝井麻里: 日経マイクロデバイス, 1997, 4月号, 32-34 (1997)
- (3) S.H.Macklin, W.E.Hass, W.S.Müller: IWC-95-41 (1995)
- (4) 小澤芳弘: Reform, 1996年7月号, 58-61 (1996)
- (5) F.Breitshopf, Poppenhausen, S.Dittrich and R.Koukol, Hanau: Brauwelt International, No.5/1997 (1997)
- (6) 山中弘次, 青木秀充, 三森健一: クリーンテクノロジー, 1998年10月号, 11-15 (1998)
- (7) 今岡孝之: セミコン関西99ULSI技術セミナー要綱集, 1-27-30 (1999)

【筆者紹介】

山田拓司

セルガード 社 LMCチーム アシスタントマネジャー
〒163-0427 東京都新宿区西新宿2-1-1 新宿三井ビル27F
TEL:(03)5324-3361 内
FAX:(03)5324-3369
E-mail:yamada@celgard.co.jp

セルガード株式会社

<代表者名> 八重樫 肇
<本社住所>
〒163-0427 東京都新宿区西新宿2-1-1 新宿三井ビル27F
TEL:(03)5324-3361 内 FAX:(03)5324-3369
E-mail:liquicel@celgard.co.jp
<事業内容および会社近況>
CELGARD LLC100%出資会社。リキセルのほかにはリチウム電池用セパレーター、人工心臓用中空糸の日本市場への輸入販売。アジアの中心的役割を果たす。

Fred E.Wiesler

CELGARD LLC
13800 South Lakes Drive, Charlotte, NC 28273 USA

CELGARD LLC

<代表者名> Milo A. Hassloch
<本社住所>
13800 South Lakes Drive, Charlotte, NC 28273 USA
TEL:1-704-587-8525 FAX:1-704-587-8610
URL:http://www.liqui-cel.com
E-mail:info@liquicel.com
<事業内容および会社近況>
ドイツヘキスト AG100%出資の機能性分離膜の製造会社。リキセルのほかにはリチウム電池用セパレーター、人工心臓用中空糸などを製造販売。ドイツヴィースバーデンと東京に100%子会社、韓国、台湾に代理店を持つ。

Paul A.Peterson

CELGARD LLC
13800 South Lakes Drive, Charlotte, NC 28273 USA