

希薄 TMAH 排水の処理技術

桑 野 秀 司

1. はじめに

半導体・液晶製造等でフォトリソ現像液として使用されるテトラメチルアンモニウムヒドロキシサイド（以降 TMAH という）は、約 15wt%の窒素を含有する難分解性の有機物である。したがって、半導体・液晶工場のフォトリソ現像液や工程水を排出する際には、前者は濃縮後産業廃棄物として処理を業者に委託、後者は生物処理等を行なって放流しているのが現状である。外部業者に委託した産業廃棄物の処理では燃焼によって窒素酸化物が発生するなど無害化するには至っていない。また、生物処理による方法は TMAH が難分解性有機物であることや窒素を含有することなどから処理に時間を要し、処理設備を大型化せざるをえない。したがって、水処理に必要なランニングコスト、イニシャルコストとも高額となる。環境負荷低減の要求の高まりや排水及び産業廃棄物処理コストの上昇から、希薄 TMAH 排水の無害化処理技術の確立は日本の産業をリードするエレクトロニクス産業が抱える課題の一つであると言える。近年、濃厚 TMAH 廃液の熱分解－触媒処理による TMAH の無害化は色々なメーカーにより提唱されている。また、当社においても触媒メーカーと共同で、高性能触媒を用いた濃厚 TMAH 廃液熱分解ガスの無害化が可能であることを確認した。そこで、比較的コンパクトな装置で処理が可能な、高性能触媒を用いた希薄 TMAH 排水の無害化処理技術の可能性を検討した。今回は処理技術のうち、主に希薄 TMAH のイオン交換樹脂を用いた濃縮について紹介する。

2. 処理方法の概要

TMAH は図 1 の構造を有する物質である。加熱すると 130℃でトリメチルアミンとメタノールに分解し、水溶液は強アルカリを呈する。

処理は、これらの性質を利用して、TMAH の熱分解生成物を高性能触媒で無害化するわけであるが、製造工程から排出される希薄 TMAH 排水の TMAH 濃度は 0.01～0.1%程度であるため、TMAH を濃縮して分解効率を上げる必要がある。したがって、希薄 TMAH 排水の処理は、TMAH を分解、無害化する「分解工程」の前に排水中の TMAH を濃縮する「濃縮工程」が必要となる。

半導体・液晶工場の含 TMAH 排水は TMAH 以外の物質はほとんど含まれないためイオン交換樹脂による濃縮が有効な手段と考えられるが、TMAH の吸着・脱着の繰り返しによる能力の低下や樹脂の損傷が懸念された。そこで、模擬工程水を使った TMAH の濃縮試験を行ない、イオン交換樹脂を使用する濃縮方法の有効性を評価した。

希薄 TMAH 排水の処理方法の概要を以下に示す。

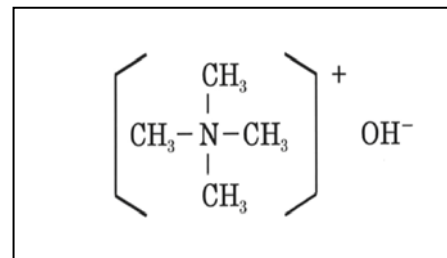


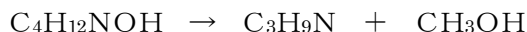
図 1 TMAH の構造

【濃縮工程】

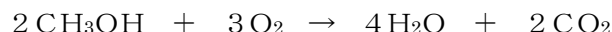
- ① 排水中(工程水中)の TMAH をイオン交換樹脂により吸着・除去する。
- ② イオン交換樹脂から TMAH を脱着し、中濃度の TMAH 廃液を作る。
- ③ 中濃度廃液を減圧濃縮し、濃厚廃液を作る。

【分解工程】

- ④ 加熱 (130℃以上) によって TMAH をトリメチルアミンとメチルアルコールに分解する。



- ⑤ 触媒によってメチルアルコールを水(水蒸気)及び二酸化炭素に分解する。



- ⑥ 触媒によってトリメチルアミンを窒素、水(水蒸気)及び二酸化炭素に分解する。



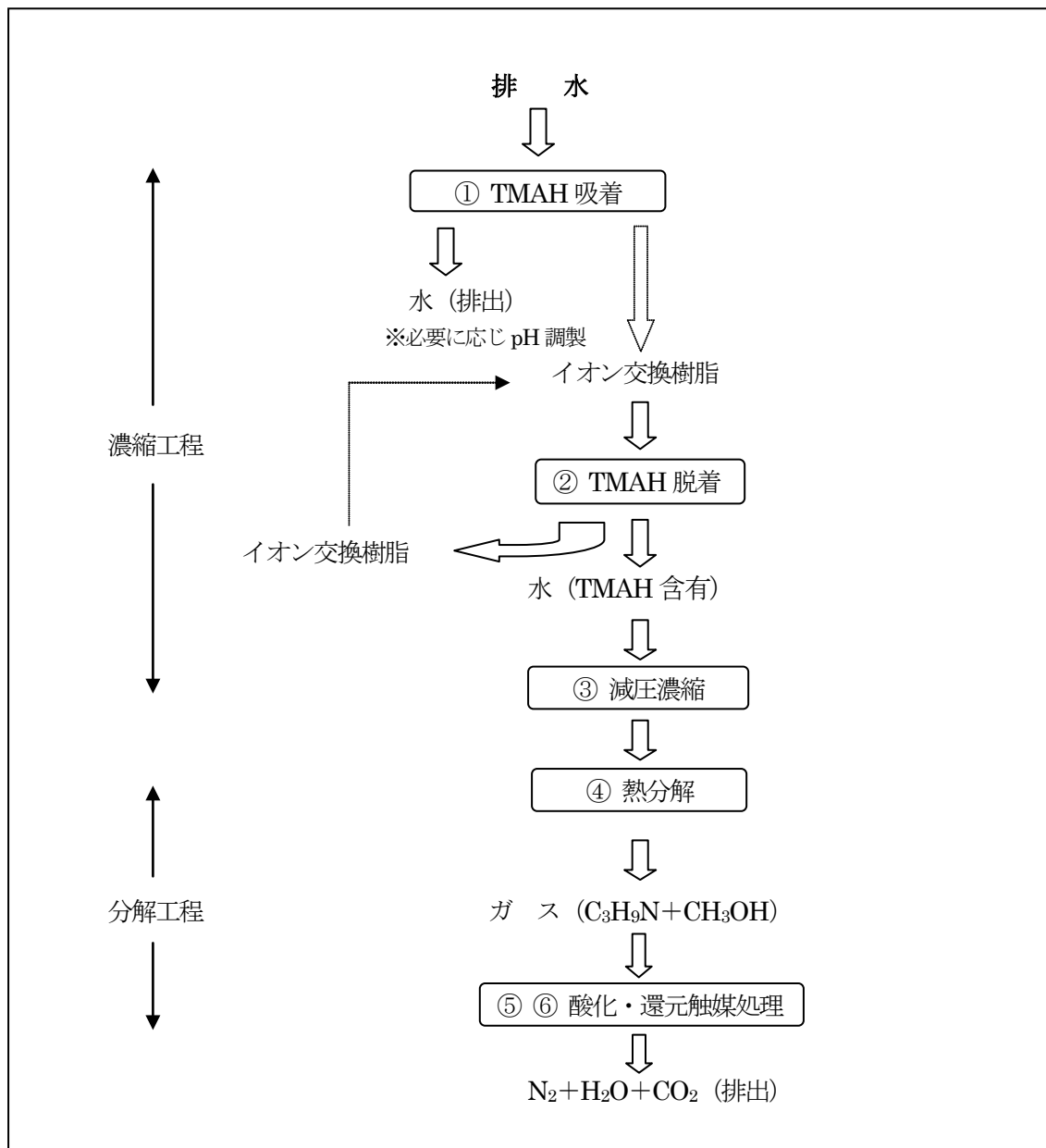


図2 TMAH含有排水処理フロー

3. イオン交換樹脂によるTMAHの除去・濃縮

模擬工程水は、濃厚なレジスト廃液を純水で希釈して表1に示す水質の試験水を調製した。レジスト廃液にはTMAHのほか、レジストに使われる樹脂成分（フェノール樹脂）が混在した。試験には表2に示す2種類の樹脂を使用した。

表1 試験水の水質

	試験水
pH	11
TOC (mg/L)	590
T-N (mg/L)	170
TMAH (Mass%)	0.11

表2 樹脂の性能等

	弱酸性陽イオン交換樹脂	強酸性陽イオン交換樹脂
総交換容量※ ¹ (meq/mL-R)	2.5 以上	2.0 以上
使用量 (mL)	5.5	

※¹総交換容量はカタログ値

1) TMAH の吸着

試験水に対する強酸性陽イオン交換樹脂及び弱酸性陽イオン交換樹脂の吸着を図3に示す。吸着率はイオン交換樹脂通過後の水に含まれる TMAH 量を試験水の TMAH 量で除した値で示した。

強酸性陽イオン交換樹脂、弱酸性陽イオン交換樹脂とも 80%以上の吸着率で、吸着、脱着の繰り返し後においても吸着性能に大きな低下は見られない。

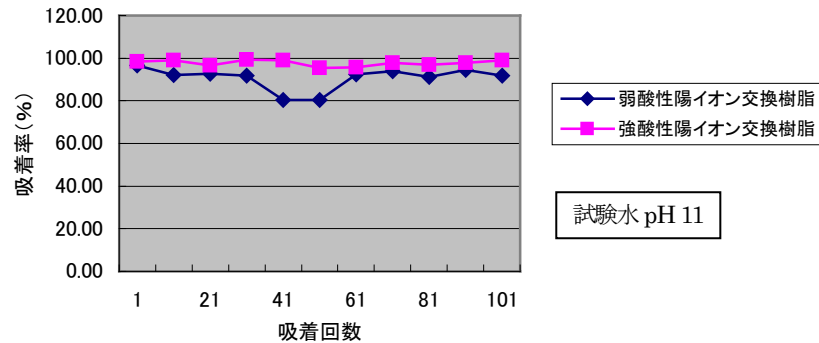


図3 TMAH の吸着率

弱酸性陽イオン交換樹脂の吸着能力は強酸性陽イオン交換樹脂に比べ、pH によって大きく変動するため、工程水の性状によっては 80%以上の吸着率を達成できない場合がある。

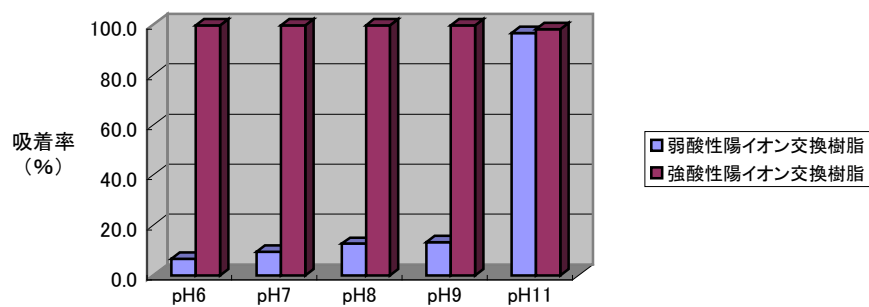


図4 pH による TMAH 吸着量の変化

2) TMAH の脱着

試験水に対する強酸性陽イオン交換樹脂及び弱酸性陽イオン交換樹脂の脱着を図4に示す。脱着率は、吸着試験から算出した吸着 TMAH に対する脱着液に含まれる TMAH の割合で示した。

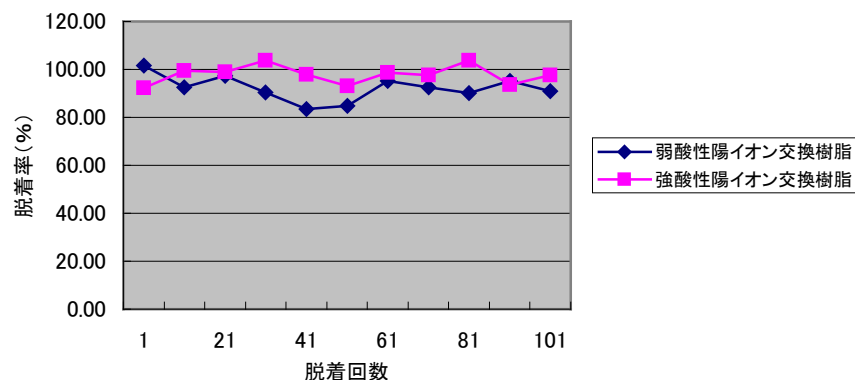


図5 TMAH の脱着率

図6に弱酸性陽イオン交換樹脂における脱着速度の変化を示した。

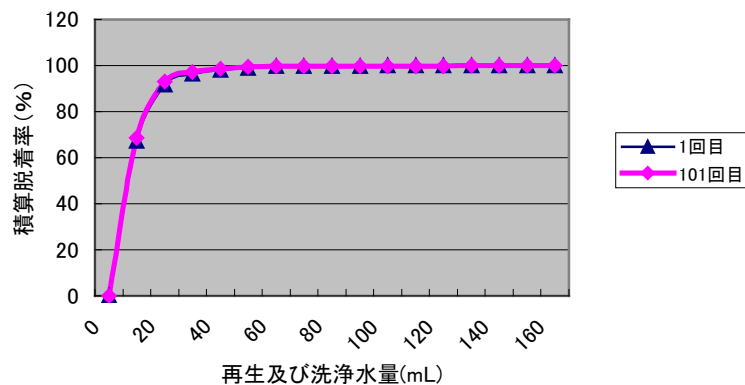
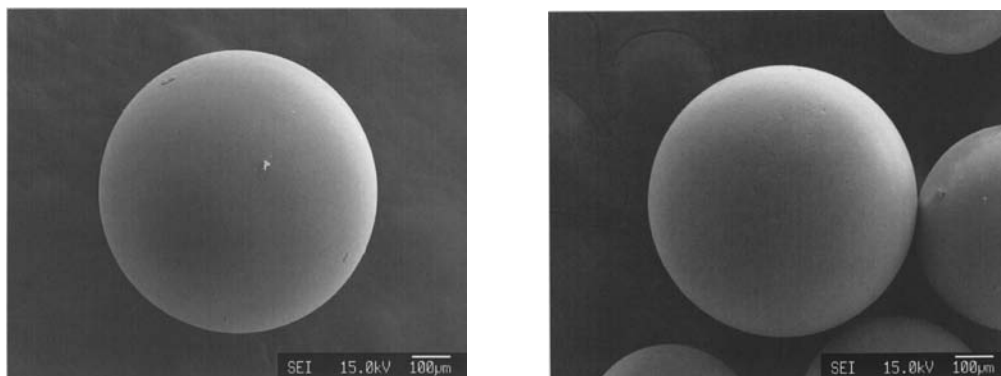


図6 弱酸性陽イオン交換樹脂の TMAH 脱着速度

吸着、脱着の繰り返しによる脱着性能の低下は見られなかった。また、再生・洗浄水 30mL で吸着 TMAH の 90%以上が離脱することが分かる。

3) イオン交換樹脂の劣化

イオン交換樹脂は、イオンの吸着・脱着によって膨張・収縮を繰り返すため、亀裂の発生や割れによって物理的損傷を起す場合がある。また、表面に異物が付着・堆積することによっての性能低下が懸念されるが、0.1%程度の TMAH では損傷等は発生しないことが確認された。



試験前

試験(101回)後

図7 試験前後の弱酸性陽イオン交換樹脂

4. おわりに

半導体・液晶製造等などで発生する洗浄水などの希薄な TMAH の除去にイオン交換樹脂を利用する方法は有効な手段である。次の機会に TMAH の分解工程を紹介させていただくこととするが、分解工程では TMAH 濃度が高いほど分解時の熱効率が良いため濃厚廃液にも熱分解・触媒処理による TMAH の無害化が可能である。弊社が提唱するこの手法について技術的な支援も可能であり、その結果により企業や社会の環境保全の一助になれば幸いである。

参考文献

- 1) 化学大辞典編集委員会 編 化学大辞典 6 共立出版(株) (1963)

筆者：技術開発部 リーダー

新たな化学物質規制「REACH」

～あなたの会社はだいじょうぶですか？～

黒崎 好一

化学物質規制「RoHS（ローズ）指令」※¹が2006年7月に施行されたのに続き、欧州連合（EU）が、市場に流通する約3万種類の既存化学物質について、企業に安全性評価などを義務づける新たな化学物質規制「REACH（リーチ）」※²を2007年6月に導入する見通しとなっている。

欧州連合化学物質規制

化学物質規制	施行時期	規制内容		規制に関する業界
		対象物質	規制値(ppm)	
RoHS指令 (ローズ指令)	2006年7月	カドミウム (Cd)	100	主に電機、情報、精密機器等
		鉛 (Pb)	1000	
		水銀 (Hg)	1000	
		六価クロム (Cr ⁶⁺)	1000	
		ポリ臭素化ビフェニル (PBB)	1000	
		ポリ臭素化ジフェニルエーテル (PBDE)	1000	
		上記6物質の使用を原則禁止。		
REACH (リーチ)	2007年6月	年間1トン以上を製造・輸入する企業について使用されている化学物質（約3万種類）を欧州化学庁に登録や安全性評価などを義務づける。		自動車、電機及び携帯電話、玩具等の日常品などと幅広い

先に施行された「RoHS（ローズ）指令」は、主に電機、情報、精密機器に使用されている鉛などの6種類の化学物質の製品への使用を原則禁止し、対象物質が規制値を超え含有されていることが判明すれば、制裁金や出荷停止などの対象となる。これに対し新たに施行される「REACH（リーチ）」は、化学、自動車、電機など幅広く、日常品である携帯電話や玩具にも適用される。メーカーや輸入企業は原則としてその製品に使用されている化学物質を欧州化学庁に登録する義務が発生する。その対象となる化学物質はおよそ3万種類以上とも言われている。

日本企業では製造コスト削減するため海外を含め部品の調達や製造を細分化しており、短期間に対応することは極めて困難な状況との予想ができる。また、近年アジア諸国の台頭によりコストダウンを迫られている中小企業にとっては、重い負担増となり新規制がもたらす影響は大きいと思われる。

市場への導入は、「REACH（リーチ）」規制施行後から3年以内で年間1000トン以上、その後の3年以内で100トン以上の化学物質を取り扱っている企業に登録の義務が発生し、1トン以上が対象となるのは施行後、11年以内に実施予定とされている。

現在弊社では、昨年7月に施行された化学物質規制「RoHS（ローズ）指令」に対応するため、機器及設備を整え様々な材料や製品について分析を行っている。メーカーの納入先の要求も様々であり、それらの問題に対しても対応できる体制を整えている。

※¹：「RoHS（ローズ）指令」とは、Restriction of the use of certain Hazardous substances in electrical and electronic.

（電気電子機器に含まれる特定有害物質の使用制限に関する指令）の略。

※²：「REACH（リーチ）」とは、Registration（登録）、Evaluation（評価）、Authorization（承認）of Chemical（化学物質）の略。

筆者：技術部 試験3課 課長

改正された労働安全衛生法

柳澤 雅明

表示・文書交付制度を改善した改正労働安全衛生法が 2006 年 12 月 1 日に施行された。これは国連の GHS^{*1} 勧告をふまえて実施され、化学物質を含有する製品のうち指定 99 物質を含有する場合は「表示」、指定 640 物質を含有する場合は「文書交付」が必要となった。

改正された労働安全衛生法の主な内容についてここで紹介する。

1. 表 示

製造許可物質(7 物質)、労働安全衛生法施行令で定める表示対象物質(92 物質)及びそれらの混合物を含む製品には以下の 1)～7)をラベル表示しなければならない。

- 1)名 称 ……製品又は化学物質の名称
- 2)成 分 ……含有成分のうち表示対象物質に該当するもの(ただし、含有量は記載不要)
- 3)注意喚起語……GHS 附属書 3 又は JIS Z 7251 附属書 A によって割り当てられた「注意喚起語」欄に示された文言(「危険」又は「警告」)
- 4)人体に及ぼす作用・安定性及び反応性……GHS 附属書 3 又は JIS Z 7251 附属書 A によって割り当てられた「危険有害性情報」欄に示された文言
- 5)貯蔵又は取扱い上の注意……曝露又は不適切な貯蔵若しくは取り扱いから生じる被害を防止するために取るべき措置
- 6)標 章 ……GHS 附属書 3 又は JIS Z 7251 附属書 A によって割り当てられた「絵表示」欄に示された標章
- 7)住所、氏名及び電話番号……表示する者の氏名(法人名)、住所及び電話番号



図 1 標章の例

2. 文書交付

製造許可物質(7 物質)、労働安全衛生法施行令で定める文書交付対象物質(633 物質)を含む製品には MSDS^{*2}を作成・交付しなければならない。MSDS には次の 1)～11)の項目を記載することになる。

- 1)名 称 ……製品又は化学物質の名称
- 2)成分及び含有量……含有成分のうち表示対象物質に該当するもの(ただし、対象物質以外についてもできる限り記載)
- 3)物理的及び化学的性質……外観、pH、凝固点、融点、沸点、引火点、発火点等の情報
- 4)人体に及ぼす作用……急性毒性・皮膚腐食性・刺激性等の有害性に関する情報
- 5)貯蔵又は取扱い上の注意……保管条件・取扱い上の注意等の情報

- 6)流出その他の事故が発生した場合において講ずべき応急措置……火災時・漏出時の措置、緊急時の応急措置
- 7)住所、氏名及び電話番号……化学物質等を譲渡又は提供する者の氏名(法人の場合は法人名)、住所及び電話番号
- 8)危険性又は有害性の要約……が有する危険性又は有害性の分類及びラベル要素(「注意喚起語」、「人体に及ぼす作用」、「安全性及び反応性」、「貯蔵又は取扱い上の注意」)
- 9)安定性及び反応性……避けるべき条件、混触危険物質、予想される有害な分解生成物など
- 10)適用法令 ……化学物質等に適用される法令及び規制
- 11)その他参考となる事項……その他の取り扱う上で重要な事項

今回の改正で、新たに表示・文書交付の対象となるものや在庫品等の現存品に対しては経過措置が定められているものの、一部の事項で2007年5月31日には経過措置期間が終了するため関係する製造業者等は素早い対応が求められる。弊社では、化学物質の沸点、引火点、発火点の測定など迅速な対応で顧客の支援が可能である。

※¹ GHS：化学品の分類および表示に関する世界調和システム(The Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals)として2003年7月に国連勧告として出された。

※² MSDS：化学物質等安全データシート (Material Safety Data Sheet)

筆者：技術管理部 調査役

… 新製品情報 …

検査・分析試験所向ディスポーザブル(使い捨て)紙タオル

【ラボタオル】

〈精度管理・品質の向上に〉

検査・分析試験所、検査機関、研究所、精密部品の取り扱い事業所に最適！

低汚染 高い性能・強度 環境に配慮

- ☆塩素・硫黄・フッ素等の腐食原因物質が少なく、拭き取りによる残留汚染が起きません。コンタミネーションや腐食を嫌う検査・試験機器の拭き取りや精密部品の安全な梱包材としても利用することができます。
- ☆使用による毛羽立ちが少なく、繊維脱落に起因する空気汚染の危険がありません。
- ☆表面にエンボス加工を施してあるため吸水性能・吸油性能・耐久性に優れています。エンボス加工はパルプ繊維を切断することが無いため、強度、耐久性にも優れています。
- ☆地球にやさしい低ハロゲン紙タオルです。ダイオキシン類の含有も少なく廃棄・焼却時の環境影響にも配慮しています。



ラボタオル

製品性状

腐食性物質		($\mu\text{g/g}$)
項目	試験結果	自社基準
塩素	30	70未満
硫黄	5未満	10未満
フッ素	5未満	10未満

その他		($\mu\text{g/g}$)
項目	試験結果	
ダイオキシン類	18【0.006】	

【 】内は毒性等量(pg-TEQ/g)

ラボタオルは汚染を嫌う検査・分析試験所(ラボラトリー)や精密機器等を取り扱う事業所向けに開発された使い捨て(ディスポーザブル)タイプの紙タオルです。弊社では、リーズナブルな価格でラボタオルを提供しています。

ラボタオルは、(株)ユニケミーの登録商標です