

不織布フィルターによる ゲル状未溶解物の除去特性

日本ポール株式会社 応用技術研究所
角屋 正人

本稿は、世界濾過工学会日本会主催の「濾過分離シンポジウム」
(2013年10月31日～11月1日開催)の発表論文集に掲載されたものを編集いたしました。

1. はじめに

半導体、電子材料製造をはじめとして、プロセス流体中のゲル状異物が製品欠陥の原因となる工程は多い。例として、液晶ディスプレイ用カラーフィルターの製造では、パターンを作るために顔料分散カラーレジストがガラス基板上に塗布されるが、レジスト中未溶解樹脂が塗布されると、その部分が欠陥となる。携帯電話等の電気回路を構成するセラミックコンデンサーの製造には、セラミックスラリーが原材料として使われるが、スラリー中のバインダーの未溶解樹脂は、セラミックコンデンサーのポイド欠陥を引き起こす。これらゲル状異物の分離除去には、ろ過が重要な役割を担っている。

2. 実験

1) ゲル試料

メチルセルロース粉末を温水中に入れ攪拌すると粉末は溶解せず固形物として細かく分散する。加温、攪拌を止めると粉末は徐々に溶解するが、冷却が遅い場合、粉末の一部は未溶解のまま沈殿する。水温が室温まで下がると大部分のメチルセルロースは溶解するが、沈殿したメチルセルロースの一部は溶解せずゲル状未溶解物として残る。メチルセルロース濃度が高いと熱ゲル化温度が低下する^[1]ことが報告されている。未溶解メチルセルロースが沈殿すると容器底部に高濃度で集積されることになり、室温でも溶解しない条件になると考えられる。

図1に上記処方0.5%濃度で調製したメチルセルロース水溶液と加温せず冷水に溶解させたメチルセルロース水溶液をろ過精度1 μ mの不織布フィルターにより定圧ろ過したときの流束の推移を示した。加温調製した水溶液のみ急激に流量が低下、閉塞しており、大量の未溶解物の存在がわかる。

2) フィルター試料

実験に用いたフィルター試料を表1にまとめた。フィルターは5種類全て不織布フィルターである。膜厚が薄い順にフィルターA、B、C、D、Eとした。フィルターA、D、Eは長さ1インチのカートリッジ形状のフィルターで、濃度1%のメチルセルロース水溶液を定速ろ過した。FilterB、Cは47mm径のディスク形状のフィルターで、濃度0.5%で調製したメチルセルロース水溶液を定速ろ過した。

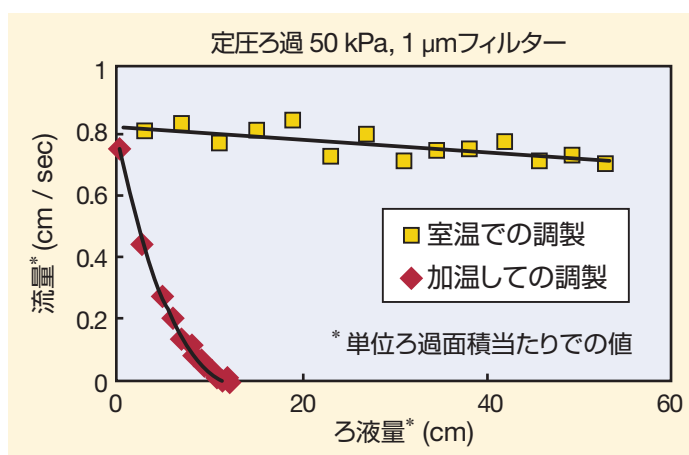


図1：0.5mass%メチルセルロース溶液を不織布フィルター(1 μ m)により定圧ろ過したときの流量低下比較

表1：試験フィルターおよび試験に用いたメチルセルロース(MC)水溶液濃度一覧

| フィルター名 | 厚み (mm) | β_{2-3} (-) | フィルター形状 | MC濃度 (%) |
|--------|---------|-------------------|---------|----------|
| A | 0.06 | >10000 | 1インチ | 1.0 |
| B | 0.24 | >10000 | 47 mm径 | 0.5 |
| C | 1.0 | 20 | 47 mm径 | 0.5 |
| D | 1.7 | 940 | 1インチ | 1.0 |
| E | 1.5 | 8100 | 1インチ | 1.0 |

表中に各フィルターの捕捉性能を β_{2-3} として示した。ここで β_{a-b} はサイズa~b μ mの粒子に対する β 値であり、(1)式で計算される。また阻止率Rとの関係は(2)式で示される。本報告では β 値100~10000の領域を主に扱うが、これを阻止率Rで示すと0.99~0.9999となる。

$$\beta_{a-b} (-) = \frac{[\text{原液のサイズ} a \sim b \mu\text{m 計数值}]}{[\text{ろ液のサイズ} a \sim b \mu\text{m 計数值}]} \quad (1)$$

$$R = 1 - (1/\beta) \quad (2)$$



表1に示した β_{2-3} は、ISOメディアムダストの水懸濁液をフィルターが閉塞するまで定速で通過し、粒子数を連続的に計数した結果より求めた各ろ過時間での β_{2-3} を平均したものである。図2に膜厚が最も薄いフィルターAの測定例、図3に膜厚が最も厚いフィルターEの測定例を示した。粒子のサイズが大きくなると、 β_{ab} は桁違いに大きくなる。測定例を割愛したがフィルターB、C、Dも同じ特性を示す。

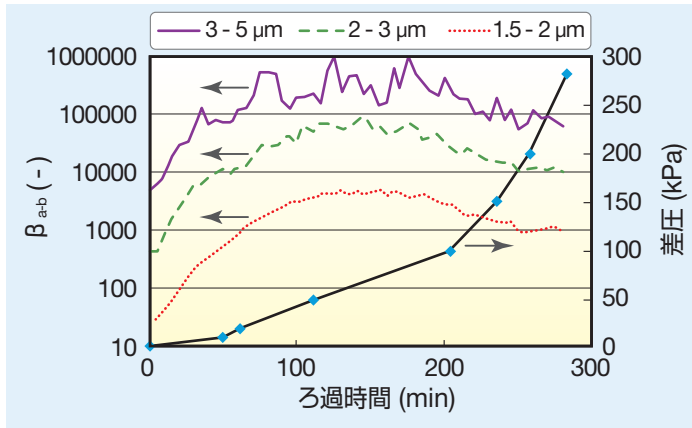


図2：ISOメディアムテストダスト懸濁液ろ過におけるフィルターAの β 値と差圧の推移

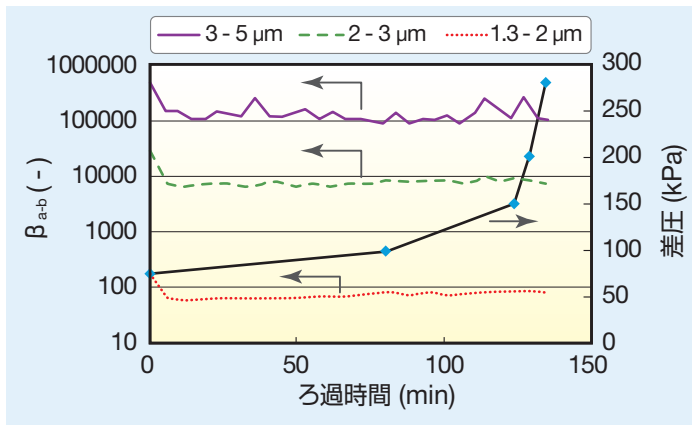


図3：ISOメディアムテストダスト懸濁液ろ過におけるフィルターEの β 値と差圧の推移

3) ろ過

図4に定速ろ過、ろ液計数の装置を示した。ゲル状未溶解物を含むメチルセルロース水溶液を攪拌しながら、ポンプによりフィルターに25mL/minの定速で通過した。フィルター下流側に設置したレーザーパーティクルカウンター（リオン製KS-65）により、ろ液中のゲルをサイズ毎に連続的に計数した。ろ過は差圧が100kPa程度に上昇するまで継続した。別途、原液中の未溶解物をサイズ毎に計数した。計数値から(1)式に従い β_{ab} を算出した。

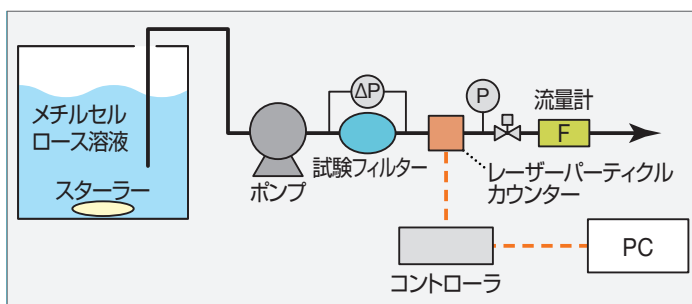


図4：ろ過、計数用装置

3. 結果と考察

1) サイズ毎の β 値

図5にゲル状未溶解物が分散した1%濃度メチルセルロース水溶液を膜厚0.06mmのフィルターAにより定速ろ過したときの、ろ過時間に対する β_{ab} と差圧を示した。 β_{ab} は、ゲルのサイズが2~3 μm 、3~5 μm 、5~10 μm と違ってほとんど差が無く、サイズの影響が顕れなかった。一方、図2に示したようにフィルターAの固形粒子に対する β_{ab} は、サイズが大きいと桁違いに高い。フィルターAによるゲル捕捉は固形粒子と挙動が異なると考えられる。 β_{ab} は初期にろ過時間経過にしたがい上昇傾向を示したが、その後急激に低下した。 β_{ab} は差圧上昇または捕捉ゲル量増加により低下する可能性がある。

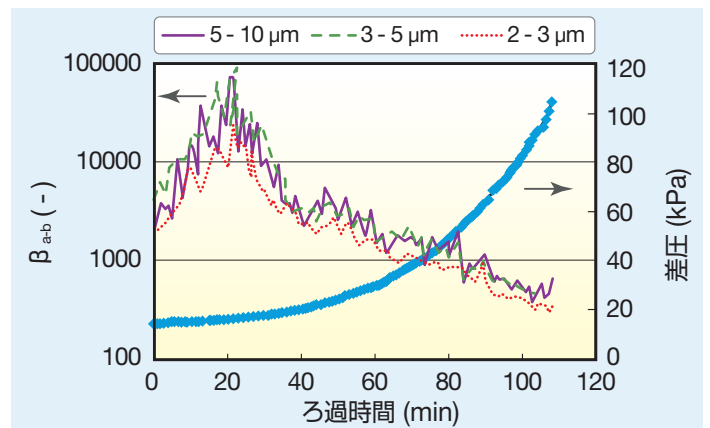


図5：1mass%メチルセルロース水溶液ろ過におけるフィルターA（厚み0.06mm）の β 値と差圧の推移

図6にゲル状未溶解物が分散した0.5%濃度メチルセルロース水溶液を膜厚0.24mmのフィルターBにより定速ろ過したときの、ろ過時間に対する β_{ab} と差圧を示した。前記フィルターAの場合と同様に、 β_{ab} は、サイズが2~3 μm 、3~5 μm 、5~10 μm と違ってほとんど差が無く、サイズの影響が認められなかった。 β_{ab} はろ過時間の経過とともに低下したが、フィルターAに見られた初期の上昇は無かった。

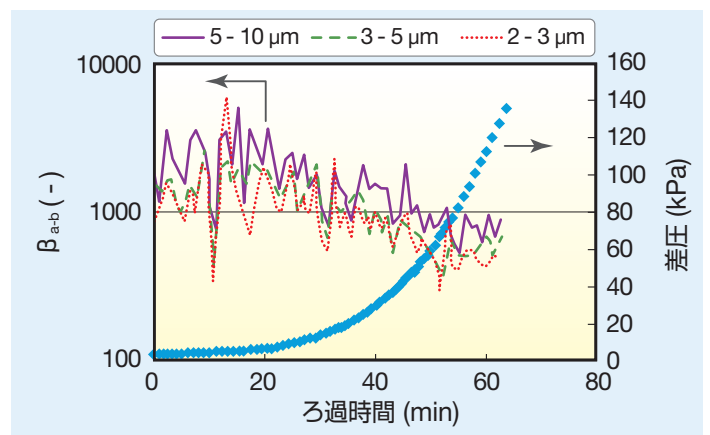


図6：0.5mass%メチルセルロース水溶液ろ過におけるフィルターB（厚み0.24mm）の β 値と差圧の推移

図7にゲル状未溶解物が分散した0.5%濃度メチルセルロース水溶液を膜厚1.0mmのフィルターCにより定速ろ過したときの、



ろ過時間に対する β_{a-b} と差圧を示した。フィルターCは表1に示した通り固形粒子に対する β_{a-b} が20と低く、他のフィルターに比べ孔が粗いため全く差圧上昇が見られなかった。ろ過時間60minでろ過を終了した。前記フィルターA、Bの場合と異なり β_{a-b} は、サイズが2~3 μm 、3~5 μm 、5~10 μm と大きくなると桁違いに高くなった。これは固形粒子に対する β_{a-b} と同じ特性である。 β_{a-b} のろ過時間に対する変化は少ないが、 β_{2-3} が若干の上昇傾向なのに対し β_{5-10} は若干の低下傾向であった。

図8に同じメチルセルロース水溶液をフィルターCの2枚重ねで定速ろ過したときの、ろ過時間に対する β_{a-b} と差圧を示した。フィルターC単独の時と同様に差圧上昇は見られなかった。 β_{a-b} はフィルターを重ねた分上昇し、 β_{2-3} 、 β_{3-5} 、 β_{5-10} の間には1桁から2桁の開きが生じた。 β_{a-b} のろ過時間に対する変化はほぼ無かったので、FilterC (2層) の β_{5-10} はフィルターA、Bのろ過終盤での β_{5-10} と同程度になった。

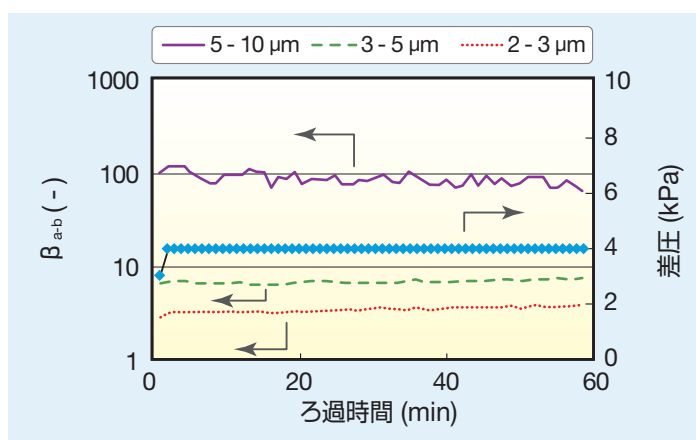


図7：0.5mass%メチルセルロース水溶液ろ過におけるフィルターC (厚み1.0mm) の β 値と差圧の推移

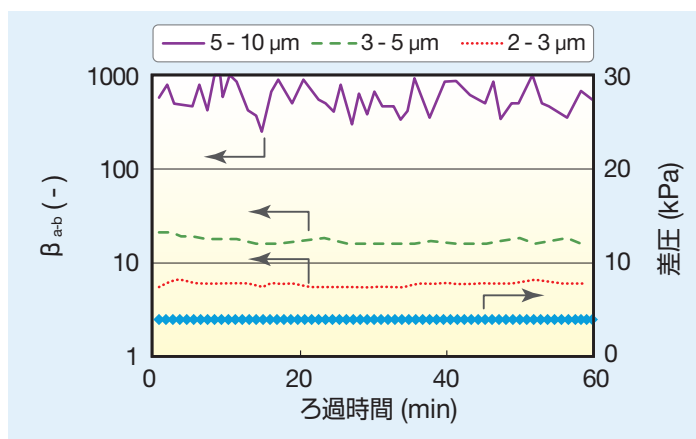


図8：0.5mass%メチルセルロース水溶液ろ過における2枚重ねしたフィルターC (厚み2.0mm) の β 値と差圧の推移

図9、図10にゲル状未溶解物が分散した1%濃度メチルセルロース水溶液を膜厚1.7mmのフィルターD、膜厚15mmのフィルターEにより定速ろ過したときの、ろ過時間に対する β_{a-b} と差圧を示した。前記フィルターCの場合と同様に β_{a-b} は、サイズが2~3 μm 、3~5 μm 、5~10 μm と大きくなると桁違いに高くなった。 β_{a-b} のろ過時間に対する変化は、 β_{2-3} が低下傾向なのに対し、 β_{5-10} には顕著な上昇が見られた。表1の β_{2-3} を

比較するとフィルターD、Eは固形粒子に対してはフィルターA、Bより捕捉性能が低いと考えられるが、未溶解物に対する β_{5-10} はフィルターA、Bより高い値を示した。なお、 β 値はろ液計数値が0になると計算上無限大となり値が決まらない。図10のupper limitと示した部分はそれである。

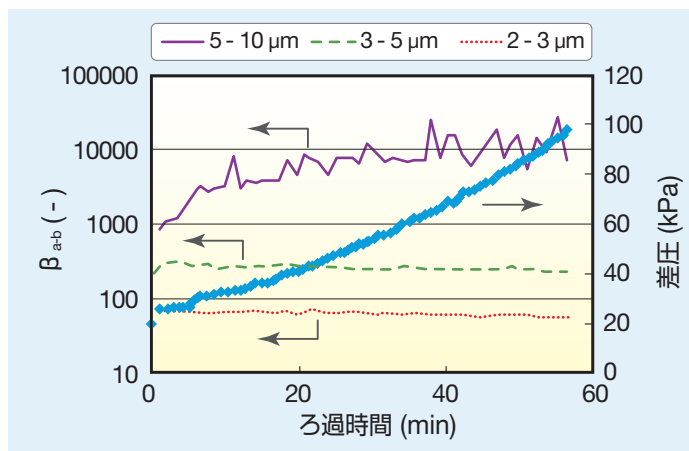


図9：1mass%メチルセルロース水溶液ろ過におけるフィルターD (厚み1.7mm) の β 値と差圧の推移

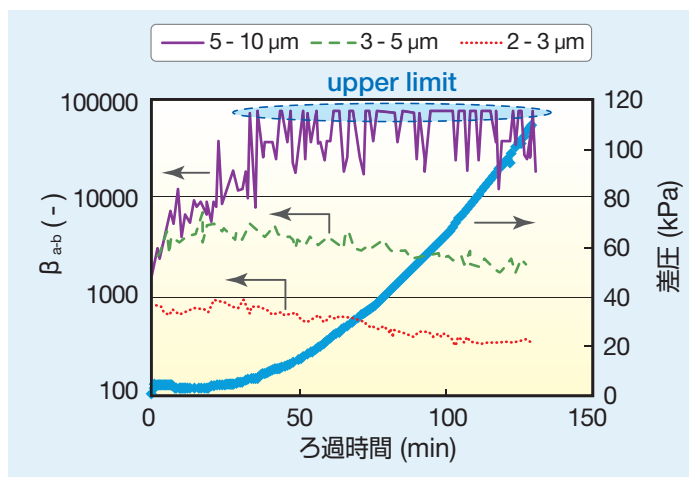


図10：1mass%メチルセルロース水溶液ろ過におけるフィルターE (厚み15mm) の β 値と差圧の推移

以上、図5から図10に各フィルターの β_{a-b} をろ過時間とともに示したが、膜厚0.06mmのフィルターA、膜厚0.24mmのフィルターBの挙動が膜厚1mm以上の他のフィルターと大きく異なった。膜厚の厚いフィルターでは、サイズが大きいほど高い β 値を示し確実に捕捉されたのに対し、薄いフィルターではサイズの効果が顕れず大きいサイズの β 値が頭うちとなった。 β 値の挙動はフィルターA、Bに捕捉された未溶解物が完全にはフィルター内で保持されず、一部の塊が流体中に放出されフィルターを通過したことを示唆するものと考えられる。厚い膜厚のフィルターでは、捕捉未溶解物の放出があっても下流側のろ材中で再捕捉されるため通過が難しいことが考えられる。



2) 差圧の影響

図11にフィルターA、B、D、Eの β_{2-3} を差圧に対して示した。なお、フィルターCは差圧上昇が無かったため省いた。フィルターA、Bの β_{2-3} は差圧が高いほど低く、差圧の影響があると考えられる。フィルターD、Eの β_{2-3} にも差圧に対して低下傾向が見られた。

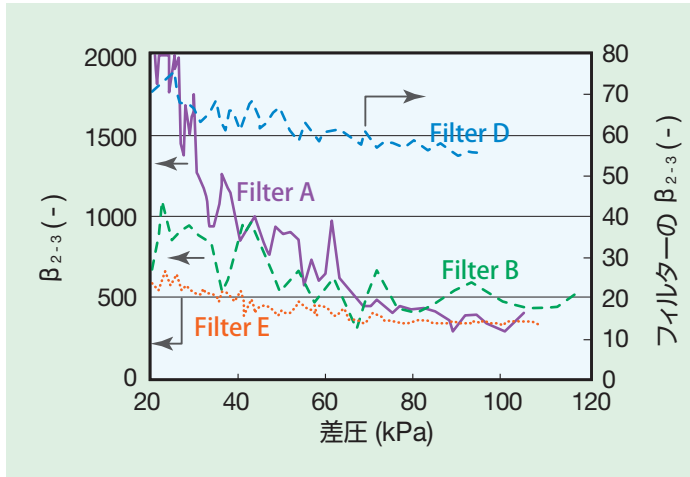


図11：メチルセルロース水溶液のろ過において差圧がフィルターA、B、D、Eの β 値に及ぼす影響

参考文献

- 1) 名倉茂広、中村紳一郎、恩田吉郎：“セルロースエーテル水溶液の熱可逆的ゲル化に伴う温度-粘度挙動”，高分子論文集, 38, 133-137 (1981)

4. 終わりに

ゲル状未溶解物が分散したメチルセルロース水溶液を、膜厚の異なる5種類のフィルターによりろ過、計数を行い、各フィルターの捕捉性能について β 値を指標として検討したところ、膜厚0.24mm以下のフィルターで未溶解物サイズが大きくても β 値が上がらず頭うちになる（サイズが大きくても完全には阻止されない）現象が確認された。膜厚1mm以上のフィルターは、固形粒子のろ過と同様にサイズが大きいと桁違いに β 値が上がっており、ゲル状未溶解物の確実な捕捉には膜厚が重要な役割を果たしていると考えられた。また β 値は、差圧の影響により低下することがわかった。

以上のとおり、メチルセルロース水溶液をフィルターに通液、連続計数する方法は、ゲル状未溶解物の捕捉挙動、至適なフィルター構造を検討する上で有効であった。ゲル状未溶解物の分離除去に高性能を発揮するフィルターを提供するためにさらに知見を積み重ねたい。

お問い合わせ

詳しい内容につきましてご質問がありましたら、下記までお問い合わせください。

【マイクロエレクトロニクス事業部】 TEL.03-6901-5700