

研究開発テーマの高純度化・高機能化の流れ

鶴見曹達(株) 研究開発本部 前島武人

1 はじめに

鶴見曹達の研究開発の基軸は無機に特化し、国内市場に視野を置いたニッチな製品の開発に注力してきました。ごく最近では経営トップの方針により国外市場をも念頭に置いたグローバルニッチを目指しています。また、当社研究開発の特徴は小規模体質を活かし市場ニーズに即応する機動性、すなわち営業・研究部門の緊密な連携を心掛けて取り組んでいることです。

2 高純度化の流れ

さて当社の高純度化の走りは先輩の話では昭和9年の当社創立時に遡ります。当社の設立理由が味の素(株)川崎工業への食品向け合成塩酸の供給であったと聞き及んでいます。その時代に"瓶"に詰めるだけで試薬特級以上の品質が得られ、他社の副生塩酸では対応できない品質であったそうです。その後、この合成塩酸技術の延長として昭和38年に液化塩化水素製造販売の開始に至っています。この液化塩化水素に先立つその10年前の液化塩素を含めそれらの圧縮機の開発と高純度技術の源流は技術陣主導による技術開発で切り開かれた路線とも言えます。余談になりますが、当時では画期的であったこれらの製品開発に直接携われた先輩諸氏は年齢90歳を召され近年他界される方々が散見され、往年の功績に対し豊前感謝を申し上げる機会が残念ながら増えつつあります。

それはさて置き、液化塩化水素の高純度化は当初の一般レベルから現在では5N(99.999%以上)製品を達成し、また液相水分測定法の自社開発により液体中の水分の低濃度管理ができるようになってきました。この品質向上で現在の半導体向け高純度品のシェア確保と顧客満足度の充実を確実にしています。

次に、昭和40年の国内初の低食塩次亜(スーパー)の開発につながります。これはNaClを1%以下にするだけでなく、他の不純物も少なくすることで有効塩素の安定化を図るのもです。この後に登場したのが平成元年の電子材料向けT塩酸です。これは塩化水素一般品を超純水に吸収させることで、金属類の個々を0.1ppb以下と、純塩酸の凡そ1/100~1/1000にしたものです。この延長として製品化は未だですが、一層の不純物分離を行った超高純度塩酸の試作を行い評価も終了しています。これら塩酸製品群の品質比較例が表1です。1ppt以下の特に1~100ppqレベルの測定が必要となると、ICP-MSによる現行の測定法では実数値を求めることが難しく、新たな前処理による分析法が不可欠となります。塩酸製品ではここまで不純物を低下することができています。

表1 塩酸製品群の品質比較例

	純塩酸 ppb	T塩酸 ppt	超高純度塩酸ppt
Li	0.15	1	<1
Be	0.3	2	<1
Na	15	32	2
Mg	11	19	<1
Al	6.7	16	2
K	1.5	8	<1
Ca	37	19	<1
Cr	2.4	2	<1
Mn	0.42	1	<1
Fe	12	33	2
Co	0.43	2	<1
Cu	0.65	3	<1
Zn	0.26	2	<1
Ni	1.9	3	<1
Ga	0.25	1	<1
Sr	<1	<1	<1
Ag	0.48	2	<1
Cd	0.35	2	<2
Ba	0.12	1	<1
Tl	0.3	1	<1
Pb	0.62	2	<1
Bi	0.35	1	<1
HCl濃度 %	38.4	36.4	36.0~36.5

この高純度化の技術をベースとして最も新しい高純度製品としてCLEARCUT-S.Pの製品名で昨年から製造販売を開始したのが高純度苛性アルカリです。このアルカリ製品は図1に示す原理精製法でつくられますが、この考案は平成7年に行われ、直ぐに特許出願を行っています。

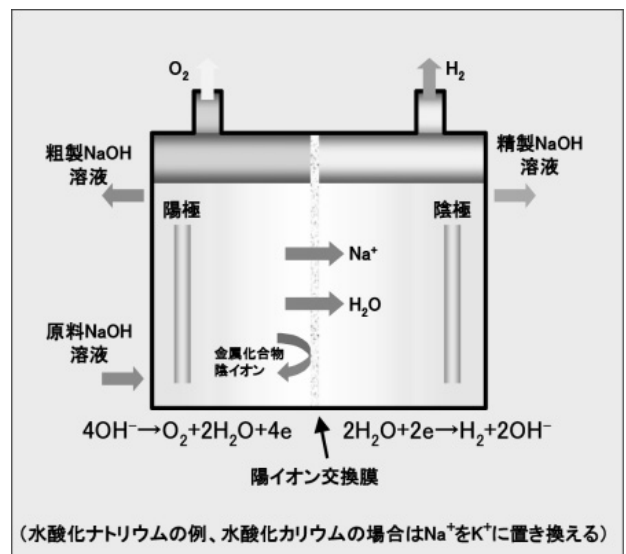


図1 高純度苛性アルカリの製造原理図

研究・技術・製造の担当チームによる実装置化の努力を経て平成13年に写真1に示す電槽で本格的な製造販売に漕ぎ着けました。

3 高機能化の流れ

品質規格並びに分析値一例は表2示します。現行規格は重金属個々がいずれも10ppb未満となっていますが、不純物の絶対値を求めべく努力した結果、表2の分析値一例の実数値を得ています。この値は、本製品が強アルカリでICP-MSの使用が難しく、色々検討した結果、自社で前処理濃縮法を確立し、ICP-AESでは最高感度を得られる機種を新規に導入して測定しているものです。この新製品の販売実績を確実に上げるべく営業・研究の連携で懸命な攻勢をかけています。

ところで、今までに述べた6種類の製品のいずれも酸がアルカリまたはそれらの誘導品であり、弊社の高純度化はクロールアルカリ製品を念頭に進めてきたものとも言えます。また、半分の3製品が先輩諸氏の努力と遺産を起点にしていることから、平成以降の3製品のみでは高純度化を謳うのがおこがましい気さえます。



写真1 高純度苛性アルカリの電槽

表2 高純度アルカリの成分比較表

CLEARCUT-S 高純度苛性ソーダ

項目	規格	分析例	電子工業従来品
外観	無色透明	無色透明	無色透明
純分 (wt%)	47.0以上	48	48
A l (wtppb)	10未満	1.2	300
C d (wtppb)	10未満	0.08	10未満
C r (wtppb)	10未満	<0.09	40
C u (wtppb)	10未満	0.6	35
F e (wtppb)	10未満	0.27	1000
M n (wtppb)	10未満	0.04	20
N i (wtppb)	10未満	0.18	100
Z n (wtppb)	10未満	3.19	10未満

CLEARCUT-P 高純度苛性カリ

項目	規格	分析例	電子工業従来品
外観	無色透明	無色透明	無色透明
純分 (wt%)	47.0以上	48	48
A l (wtppb)	10未満	4.4	300
C d (wtppb)	10未満	5未満	10未満
C r (wtppb)	10未満	5未満	50
C u (wtppb)	10未満	0.057	40
F e (wtppb)	10未満	0.042	300
M n (wtppb)	10未満	1未満	50
N i (wtppb)	10未満	0.25	50
Z n (wtppb)	10未満	5未満	100

機能製品の流れについても少し触れておきます。機能を重視した製品の走りは昭和56年に塩素化触媒用に開発した無水塩化第二鉄と思われる。それ以降、粉末冶金向け軸受材料としての銅メッキ鉄粉(昭和59年)、同用途で固体潤滑剤としての銅メッキ黒鉛・銅メッキ二硫化モリブデン(平成元年)、シャドウマスク用エッチング液としての50 Be鉄液(平成元年)、飛散防止とフレーク強度を重視した塩入りフレーク苛性ソーダ(平成5年)等々があります。

最近では、高機能製品として展開中のものに、銅プリント基板の塩酸・過酸化水素エッチングで発生する"塩銅液"を原料として得られる不純物の少ない易溶性酸化銅があります。この酸化銅粉末の特徴は、1.酸に容易に溶解し、2.流動性がある、3.不純物が少なくそのバラツキが小さい、等々の機能が売り物です。決して純度そのものではありません。それゆえ不溶性陽極を使うメッキ槽への最適の銅補給源となります。この酸化銅を主力製品に押し上げるよう営業・研究が全力を挙げて国内外のメッキ業界に展開中です。

4 今後の方向

繰り返しになりますが、昨年現在まで高純度化は苛性ソーダ・苛性カリ、高機能化はメッキ用易溶性酸化銅を最重点課題として取り組んでいます。表題の高純度化・高機能化にふさわしい開発商品の数は今まで述べた通り決して多くありませんが、弊社はこの路線を研究開発の大きな柱の一つとして位置付け、踏襲し発展させて行く方向で現在取り組んでいます。過去を降りかえり当社の高純度製品と機能製品の開発アウトラインを極簡単に説明しましたが、これからの近未来、中長期の展望を描く重要なものとしては表3に示すテーマがあります。

また具体的に品質目標の設定までは至っていませんが、これらの開発視野に入れているものとしては表4があります。いずれも容易に到達できる目標ではありませんが、これらのテーマに対し今から製法開発のための手探り実験と各種のマーケティングを併行して行っていく予定です。

高純度製品(厳密には極低不純物製品)例えば塩酸系、アルカリ系、それらの高純度誘導品の開発には、インフラとして更に低い検出下限界をもつ高感度分析機器とそれを収容できるクリーンルームが必須であることを身に沁みて感じています。現有のクリーン度はルーム:10,000、クリーンブース:100となっています。今後一層の低不純物化を志向する中では、分析技術の向上、特に、よりクリーン度の高い分析室、効果的な前処理法(濃縮法)の導入と開発、高感度機器の導入、卓越した熟練分析者の育成が常に急務となっています。

表3 近未来・中長期テーマ

現行製品名	現行品質	目標品質
液化塩化水素	Purity \geq 99.999% H ₂ O \leq 5ppm	Purity \geq 99.9999% H ₂ O \leq 1ppm
高純度苛性アルカリ	重金属個々 \leq 10ppb	重金属個々 \leq 0.1ppb
次亜スーパー	NaCl \leq 1%	NaCl \leq 0.1%
T塩酸	重金属個々 \leq 0.1ppb	重金属個々 \leq 1ppt

表4 今後の開発視野

新規志向製品
高純度ソーダ灰
次亜塩素酸
高純度鉄液（上水向け）

5 おわりに

以上の簡単な説明が当社のクロールアルカリ高純度化・高機能化のおおまかな大綱です。紙面の都合で多くを書けませんでした。詳細は弊社ホームページを参考にして頂くと共に鶴見工場を実地に見学されますようお願いいたします。最後に鶴見曹達の研究開発の一端を紹介できる場をご提供頂きましたことを心から感謝申し上げて筆を置きます。