

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006 年 8 月 3 日 (03.08.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/080211 A1

- (51) 国際特許分類:
G01N 1/10 (2006.01) G01N 15/00 (2006.01)
G01N 1/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/300586
- (22) 国際出願日: 2006 年 1 月 18 日 (18.01.2006)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2005-023706 2005 年 1 月 31 日 (31.01.2005) JP
特願2005-036462 2005 年 2 月 14 日 (14.02.2005) JP
特願2005-058221 2005 年 3 月 2 日 (02.03.2005) JP
特願 2005-336252 2005 年 11 月 21 日 (21.11.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 野村
マイクロ・サイエンス株式会社 (NOMURA MICRO
SCIENCE CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2430021 神奈川県厚
木市岡田 2 丁目 9 番 8 号 Kanagawa (JP). 旭化成ケミ
カルズ株式会社 (ASAHI KASEI CHEMICALS COR-
PORATION) [JP/JP]; 〒1008440 東京都千代田区有楽
町一丁目 1 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 遠藤 睦子 (EN-
DOU, Mutsuko) [JP/JP]; 〒2430021 神奈川県厚木市岡
田 2 丁目 9 番 8 号 野村マイクロ・サイエンス株式会
社内 Kanagawa (JP). 草野 徹 (KUSANO, Tooru) [JP/JP];
〒2430021 神奈川県厚木市岡田 2 丁目 9 番 8 号 野村
マイクロ・サイエンス株式会社内 Kanagawa (JP). 赤平
- 一成 (AKAHIRA, Kazunari) [JP/JP]; 〒1008440 東京都
千代田区有楽町一丁目 1 番 2 号 旭化成ケミカルズ
株式会社内 Tokyo (JP). 伊藤 隆 (ITO, Takashi) [JP/JP];
〒4168501 静岡県富士市鮫島 2 番地の 1 旭化成ケミ
カルズ株式会社内 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 須山 佐一 (SUYAMA, Saichi); 〒1010046 東
京都千代田区神田多町 2 丁目 1 番地 神田東山ビル
Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO,
RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可
能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD FOR MEASURING NUMBER OF FINE PARTICLES IN ULTRAPURE WATER, FILTRATION DEVICE FOR MEASURING NUMBER OF FINE PARTICLES, METHOD FOR MANUFACTURE THEREOF AND HOLLOW FIBER FILM UNIT FOR USE IN THE DEVICE

(54) 発明の名称: 超純水中の微粒子数測定方法、微粒子数測定用ろ過装置、その製造方法及びその装置に用いる中空糸膜ユニット

(57) Abstract: A method for measuring the number of fine particles in ultrapure water, characterized in that it comprises a step of subjecting the ultrapure water to a pressurized filtration by the use of a hollow fiber film having a skin layer capable of capturing fine particles in the ultrapure water at least on the inner surface thereof, a step of exposing the above inner surface of the hollow fiber film, and a step of determining the number of fine particles present on the above inner surface exposed.

(57) 要約: 本発明の超純水中の微粒子数測定方法は、超純水中の微粒子を捕捉可能なスキン層を少なくとも内表面に有する中空糸膜で超純水を内圧ろ過する工程と、前記中空糸膜の内表面を露出させる工程と、前記露出させた内表面の微粒子数を測定する工程とを含むことを特徴とする。

明 細 書

超純水中の微粒子数測定方法、微粒子数測定用ろ過装置、その製造方法及びその装置に用いる中空糸膜ユニット

技術分野

[0001] 本発明は、超純水中に含まれる微粒子数を測定する超純水中の微粒子数測定方法、微粒子数測定用ろ過装置、その製造方法及びその装置に用いる中空糸膜ユニットに関する。

背景技術

[0002] 従来、超純水製造設備等において要求水質が維持されていることを確認するため、例えばレーザー散乱や音波を応用するオンライン法、直接検鏡法(例えば、非特許文献1、2参照)等で超純水中の微粒子数が測定されている。

[0003] 直接検鏡法を用いた超純水中の微粒子数測定方法としては、例えば、超純水製造装置の出口水が流れる配管からサンプリング配管を分岐させて超純水の一部を微粒子数測定用のろ過膜でろ過し超純水中の微粒子を膜表面に捕捉した後、この膜表面を走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope)等で撮影、画像処理し微粒子数を計数する方法が提案されている(例えば、特許文献1参照)。しかし、微粒子を計数する際、ろ過膜は直径25mm程度であるため、走査型電子顕微鏡等で全膜面を直接観察することは実際上困難である。よって、通常、視野を移動させて有効ろ過面積の0.001～0.1%前後を実観察し、全有効膜面積におけるろ過で捕捉された超純水中の微粒子数(捕捉粒子数)を計算で求めている。

[0004] 近年、更なる水質の向上が要求されており、超純水の水質管理項目の一つである超純水中の微粒子数に関しても高度な要求がなされている。その要求水質は、例えば超純水1ml当たりに粒径0.05 μm 以上の微粒子が1個以下、あるいは粒径0.03 μm 以上の微粒子が10個以下という高レベルの場合もある。

[0005] このような超純水のより高い水質が要求されるにつれて、従来の微粒子数測定方法では以下のような問題があった。例えばろ過膜として平膜を用いた場合、膜表面が剥き出しになっているため、平膜表面には、製膜工程や取扱工程等で測定対象の超純

水に由来しないブランク粒子(汚染微粒子)が不可避免的に付着し易い。その結果、新品であってもその使用前の段階において、例えば測定対象を粒径 $0.05\mu\text{m}$ 以上の粒子とした場合で $10^5\sim 10^6$ 個/ cm^2 、粒径 $0.03\mu\text{m}$ 以上の粒子とした場合には $10^5\sim 10^7$ 個/ cm^2 のブランク粒子(汚染微粒子)が平膜に付着している。

[0006] そのため、分析精度を確保し分析下限値を引き下げるためには、捕捉粒子数がブランク粒子数(汚染微粒子)と同数又はそれ以上となる水量を通水しなければならない。例えば粒径 $0.05\mu\text{m}$ 以上の粒子を1個/ ml のレベルで測定する場合には、 $10^6\text{ml}=1\text{m}^3$ のろ過水量が必要となる。また、粒径 $0.03\mu\text{m}$ 以上の粒子を10個/ ml のレベルで測定する場合には、 $10^6\text{ml}=1\text{m}^3$ のろ過水量が必要となる。このように多量のろ過水量が必要となり、ろ過時間も長時間になる傾向にあった。

[0007] また、かかる微細な粒径の微粒子を従来の方法を用いて測定する場合には、より孔径の小さいろ過膜を用いる必要があるが、超純水を通水させるろ過膜は、その孔径が小さくなる程ろ過速度が遅くなり易い。例えば孔径 $0.1\mu\text{m}$ の平膜メンブレンフィルター(MF膜)のろ過速度は $4.0\text{ml}/\text{min}$ (25°C 、 $0.75\text{kgf}/\text{cm}^2$)であるのに対して、孔径 $0.03\mu\text{m}$ の平膜MF膜の場合には、 $0.1\text{ml}/\text{min}$ (25°C 、 $0.75\text{kgf}/\text{cm}^2$)でありろ過速度は大幅に遅くなる。

[0008] そこで、例えば加圧手段として遠心力を用いることでろ過時間を短縮したろ過装置が市販されている。しかし、このような装置では、標準回転数 $12,000\text{rpm}$ の高回転遠心力が発生するため、装置自体が高価で複雑になる。また、膜表面に付着したブランク粒子数(汚染微粒子数)にもバラツキがあるため、サンプリングに使用したろ過膜と同一製造ロットのろ過膜のブランク粒子数(汚染微粒子数)を複数測定しろ過膜のブランク粒子数(汚染微粒子数)の平均値と標準偏差を算出しておく必要があった。

非特許文献1: JISK0554-1990

非特許文献2: 半導体基盤技術研究会、12年委員会編、「UCS12年-半導体産業の発展とUCS12年の成果」株式会社リアライズ社、2000年9月30日、1、190-1、198頁

特許文献1: 特開昭59-83036号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0009] 本発明の目的は、これらの課題を解決するためになされたもので、測定可能粒径の極小化、分析精度の向上、ろ過時間の短縮及び簡便化が可能な超純水中の微粒子数測定方法、微粒子数測定用ろ過装置、その製造方法及びその装置に用いる中空糸膜ユニットを提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0010] 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、超純水中の微粒子数を測定するに際し、より微細な微粒子を捕捉可能なスキン層を少なくとも内表面に有する中空糸膜を用いることによって、測定可能粒径の極小化、分析精度の向上、ろ過時間の短縮及び簡便化が可能であることを見出し、本発明をなすに至った。
- [0011] すなわち、本発明の第1の態様の超純水中の微粒子数測定方法は、超純水中の微粒子を捕捉可能なスキン層を少なくとも内表面に有する中空糸膜で超純水を内圧ろ過する工程と、前記中空糸膜の内表面を露出させる工程と、前記露出させた内表面の微粒子数を測定する工程とを含むことを特徴とする。
- [0012] 本発明の第2の態様の超純水中の微粒子数測定方法は、超純水中の微粒子を捕捉可能なスキン層を少なくとも内表面に有する中空糸膜の一端が封止され、封止部分と開口部分との間の外周に樹脂モールド部を介して固定部材を固定してなる中空糸膜ユニットと、前記固定部材の一方の側に前記中空糸膜の封止部分を内装して接続された排水部外筒と、前記固定部材の他方の側に前記中空糸膜の開口部分を内装して接続され、給水口と前記給水口から供給された超純水を排出するブロー水排水口とを有する給水部外筒とを具備する超純水中の微粒子数測定用ろ過装置を用いた超純水中の微粒子数測定方法であって、前記給水部外筒の給水口からブロー水排水口に向けて超純水を通水する工程と、前記給水部外筒の給水口から給水される超純水の一部をブロー水排水口へ排出しながら中空糸膜で超純水を内圧ろ過する工程と、前記中空糸膜の内表面を露出させる工程と、前記露出させた内表面の微粒子数を測定する工程とを含むことを特徴とする。
- [0013] また、本発明の第1の態様の超純水中の微粒子数測定用ろ過装置は、超純水中の

微粒子を捕捉可能なスキン層を少なくとも内表面に有する中空糸膜の一端が封止され、封止部分と開口部分との間の外周に樹脂モールド部を介して固定部材を固定してなる中空糸膜ユニットを具備することを特徴とする。

[0014] 本発明の第1の態様の超純水中の微粒子数測定用ろ過装置の製造方法は、超純水中の微粒子を捕捉可能なスキン層を少なくとも内表面に有する中空糸膜の両端を封止し、中央部分の外周に樹脂モールドで固定部材を固定し両端封止の中空糸膜ユニットを形成する工程と、前記両端が封止された中空糸膜ユニットの固定部材を、中空糸膜を内装する排水部外筒に接続し、前記排水部外筒の排水口側から制菌効果を有する押出し水を逆通水するとともに中空糸膜の一端を切断する工程と、前記切断された中空糸膜の一端側に給水部外筒を接続し、前記制菌効果を有する押出し水を逆通水してろ過装置内部を満水にする工程とを含むことを特徴とする。

[0015] また、本発明の第1の態様の中空糸膜ユニットは、超純水中の微粒子測定用ろ過装置に用いる中空糸膜ユニットであって、超純水中の微粒子を捕捉可能なスキン層を少なくとも内表面に有する中空糸膜の両端が封止され、両端の封止部分の間の外周に樹脂モールド部を介して固定部材を固定してなることを特徴とする。

発明の効果

[0016] 上記構成により、超純水中の微粒子数を測定するに際し、測定可能粒径の極小化、分析精度向上、ろ過時間の短縮及び簡便化が可能な超純水中の微粒子数測定方法、微粒子数測定用ろ過装置、その製造方法及びその装置に用いる中空糸膜ユニットを提供することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]第1の実施形態に係る微粒子数測定用ろ過装置の構成を示す断面図。

[図2]図1に示す微粒子測定用ろ過装置を用いた超純水中の微粒子数測定方法の一例を示す概要図。

[図3]第2の実施形態に係る超純水中の微粒子数測定用ろ過装置の構成を示す断面図。

[図4]第3の実施形態に係る超純水中の微粒子数測定用ろ過装置に用いる中空糸膜ユニットの構成を示す断面図。

[図5]第4の実施形態に係る超純水中の微粒子数測定方法を示す概要図。

[図6]第5の実施形態に係る微粒子数測定用ろ過装置の構成を示す断面図。

[図7]図6に示す微粒子数測定用ろ過装置を用いた超純水中の微粒子数測定方法の一例を示す概要図。

[図8]実施例6に係る微粒子数測定用ろ過装置の構成を示す断面図。

[図9]実施例7に係る微粒子数測定用ろ過装置の構成を示す断面図。

発明を実施するための最良の形態

[0018] 次に、本発明の好適な実施の形態について説明する。なお、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。

[0019] 本発明の実施形態の中空糸膜は、少なくとも内表面にスキン層を有している。スキン層は、捕捉された微粒子数を後工程で計測するため、ろ過通水した際にその表面で対象粒径の微粒子を捕捉する構造である。中空糸膜は、少なくとも内表面にスキン層を備えていればよいが、内圧ろ過又は外圧ろ過のいずれも使用可能であること、構造的に破裂強度及び圧縮強度に優れ、高いろ過圧力を設定可能であること、ろ過時間を大幅に短縮可能であることから、内外両表面にスキン層を有していることが好ましい。なお、スキン層をもたず、その表面で微粒子を捕捉するスクリーンろ過ではなくデブスろ過により微粒子を捕捉する中空糸膜では、膜表面を観察して捕捉された微粒子を計数することが不可能であり、本発明には使用することができない。

[0020] スキン層は、粒径10nm以上、好ましくは5nm以上の超純水中の微粒子を捕捉可能である。その孔径は、測定対象微粒子の粒径以下であればよく、10nm以下、好ましくは5nm以下である。スキン層の厚さは、薄いほど透過速度が大きくなるため性能面からは好ましいが、強度や耐久性の点から0.1～0.3mmであることが好ましい。なお、捕捉可能な微粒子の粒径を判断する方法としては、例えば以下に示す方法が挙げられる。まず、既知粒径の微粒子を含む試料を微粒子数測定用ろ過装置に供給する。このとき、ろ過装置を直列に2つ接続する。1段目の捕捉粒子と2段目の捕捉粒子(1段目の抜けた粒子)を走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope)により観察、比較する方法が挙げられる。または、既知粒径の微粒子を既知濃度含む試料を微粒子数測定用ろ過装置に供給し、捕捉粒子数を走査型電子顕微鏡(Scann

ing Electron Microscope)により観察、計測する方法を用いてもよい。

[0021] 中空糸膜径は、特に限定されるものではないが、必要ろ過量を低減しろ過時間を短縮するため有効膜面積は小さい程よいことから、内径は0.8mm以下、特に0.5～0.8mmであることが好ましい。また、捕捉微粒子の計数時において作業性を高めるため、外径は1.0mm以上、特に1.0～1.9mmであることが好ましい。その膜構造は、対称膜(均質膜)であっても非対称膜(不均質膜)であってもよく、スキン層とコア層が同一材質からなるローブ型非対称膜でも、スキン層とコア層が異なる材質からなる複合膜であってもよい。また、中空糸膜の材質は、特に限定されるものではないが、例えばポリアクリロニトリル、ポリスルホン、ポリフェニレンスルホン、ポリフェニレンスルフィドスルホン、ポリフッ化ビニリデン、酢酸セルロース、ポリエチレン、ポリプロピレン等が挙げられ、ポリアクリロニトリル、ポリスルホン、ポリフッ化ビニリデン、酢酸セルロース、ポリエチレン、ポリプロピレンが好ましい。なかでも微小な孔径を有する中空糸膜を製造し易く、ろ過時間を短縮し易い点から、ポリアクリロニトリル、ポリスルホン、ポリフッ化ビニリデン等の破裂強度、圧縮強度が高く、0.5MPa以上の耐圧性を有する材質がより好ましい。なお、ろ過時間短縮のため0.8ml/min/cm²以上(0.1MPa、25℃)のろ過能力を有することが好ましい。

[0022] 中空糸膜は、その構造上、支持体が不要であり、例えばブランク粒子(汚染微粒子)を取り除くために洗浄する場合にも、モジュール化することにより容易に取り扱うことができる。その上、中空糸膜が密封されているため、洗浄後の再汚染を防止するために雰囲気中の微粒子が管理されたクリーンルーム内で洗浄しなくてもよい。これに対して、平膜は、ろ過抵抗を少なくするため膜厚が数～10μmと非常に薄く、使用の際は支持体を必要とし、取扱が煩雑である。また、その形状や強度の点から微粒子汚染を防止しながらブランク粒子(汚染微粒子)を洗浄、除去することは困難である。さらには、洗浄後の再汚染を防止する上で、クリーンルーム内で洗浄しなくてはならない。

[0023] また、中空糸膜は、従来の平膜のMF膜等と比べて、内表面に付着したブランク粒子数(汚染微粒子数)が少ない。すなわち、平膜は、内外両表面とも露出しているため、製膜工程等で雰囲気中の微粒子が付着し易く膜表面が汚染される傾向にある。

これに対して、中空糸膜は、外表面側は露出しているが、内表面側は露出していないため、製膜工程等での微粒子の付着を防止することができる。例えば、測定対象を粒径 $0.03\mu\text{m}$ 以上の微粒子とした場合に、平膜の膜表面には $10^5\sim 10^7$ 個/cm²のブランク粒子(汚染微粒子)が付着している。これに対して、内外両表面にスキン層を有する中空糸膜の外表面に付着したブランク粒子数(汚染微粒子数)は、 $10^5\sim 10^6$ 個/cm²、内表面に付着したブランク粒子数(汚染微粒子数)は $10^4\sim 10^5$ 個/cm²、好ましくは $10^3\sim 10^4$ 個/cm²まで低減することができる。よって、中空糸膜の内表面で微粒子を捕捉した場合、平膜と同一の分析精度を確保するためには、 $1/1000$ のろ過水量で充分であり、ろ過時間を大幅に短縮することができる。また、同一のろ過水量をろ過すれば、検出下限レベルを引き下げることが可能であり、 10 個/Lという微粒子の定量分析が可能である。

[0024] したがって、ろ過方向は、外圧ろ過又は内圧ろ過のいずれも使用可能であるが、中空糸膜は、上述したとおり、その内表面のブランク粒子数(汚染微粒子数)が外表面と比べて少ないため、内表面のスキン層で微粒子を捕捉する内圧ろ過を用いることが好ましい。内圧ろ過することによって、中空糸膜への超純水の通水量を低減し、ろ過時間を短縮することができる。また、ろ過方式はデッドエンドろ過(全量ろ過)、クロスフローろ過のいずれも使用可能であるが、供給された超純水中の全ての微粒子を捕捉するためデッドエンド(全量ろ過)が好ましい。

[0025] なお、ろ過膜に通水されるサンプル水は、液中に微粒子を含み、ろ過することにより中空糸膜で捕捉された微粒子数を計数可能なものであれば、超純水に限定されるものではない。

[0026] 次に、本発明の実施形態による中空糸膜を用いた超純水中の微粒子数測定用ろ過装置及び微粒子数測定方法について図面を参照して説明する。

[0027] (第1の実施形態)

本発明の第1の実施形態について、図1及び図2を参照して説明する。図1は、第1の実施形態に係る微粒子数測定用ろ過装置の構成を示す断面図である。図2は、図1に示す微粒子数測定用ろ過装置を用いた超純水中の微粒子数測定方法の一例を示す概要図である。

- [0028] 微粒子数測定用ろ過装置1は、図1に示すように、エポキシ樹脂等の接着剤2で一端が封止された中空糸膜3をニップル5等の固定部材に接着剤2(樹脂モールド部)で固定し、ニップル5の一方の側(中空糸膜3の開口端側)に給水部外筒6を接続し、他方の側(中空糸膜3の封止側)に排水部外筒4(ホルダー)を接続することによって作製される。排水部外筒4には、排水部継手7が接続されている。この微粒子数測定用ろ過装置1は、膜表面に付着したブランク粒子(汚染微粒子)を洗浄除去するため、ろ過方向(内圧ろ過)とは逆方向に通水可能な(逆洗可能な)構造を有している。すなわち、予め中空糸膜3を逆洗してもよい。中空糸膜3を逆洗することによって、中空糸膜の内表面に付着したブランク粒子(汚染微粒子)を洗浄除去することができるため、通水量をさらに低減し、ろ過時間をより短縮することが可能になる。
- [0029] 次に、図1に示す微粒子数測定用ろ過装置を用いた超純水中の微粒子数測定方法の一例について図2を用いて説明する。
- [0030] 超純水は、超純水製造設備の出口水が流れる供給配管21から、サンプリングバルブ23を設けたサンプル導入チューブ22を経て中空糸膜が装填された微粒子数測定用ろ過装置1に通水される。ろ過装置1にて、常温(25℃)～高温(80℃以下)で超純水中の微粒子を捕捉し、ろ過液計量槽24に一定水量が蓄えられるまで通水を行う。ろ過液計量槽24は、計量手段としての計量槽である。計量手段としては、一定量のろ過量を計測できるものであればよく、例えば計量槽のほかに流量積算計などが挙げられる。さらに必要に応じて、サンプル導入チューブ22とろ過装置1との間にポンプやガスによる加圧手段等を設けてもよい。加圧手段を用いることによって、ろ過速度を増加させ、ろ過時間の短縮を図ることができる。また、ろ過装置1の手前のサンプル導入チューブ22にヒータ等の加熱手段を設置し、サンプル導入チューブ22を加熱して、ろ過してもよい。
- [0031] サンプリングが終了した後、剃刀等によって中空糸膜3を長手方向に裁断して、超純水中の微粒子が捕捉されている内表面を露出させる。露出させた内表面を光学顕微鏡で観察する場合は、膜上の微粒子をフクシン-メチレンブルー染色液で染色し、走査型電子顕微鏡で観察する場合は、スパッタリング処理を施す。このような前処理を行った後、光学顕微鏡または走査型電子顕微鏡で、内表面を拡大して、計数視

野内の微粒子数を計数する。上述した顕微鏡により、視野を移動させて有効ろ過面積の0.01%前後を実観察して捕捉微粒子数を計数し、次式(粒子数濃度計算式)により単位体積あたりの超純水中の微粒子数を算出する。

[0032] [数1]

$$N = \left(\frac{N_s}{n_s} - \frac{N_b}{n_b} \right) \times \frac{A}{a} \times \frac{1}{V_s - V_b} \quad \dots (1)$$

N : 超純水1mlあたりの微粒子数 (個/ml)

N_s : 計数視野の微粒子数 (個)

N_b : 空試験の計数視野の微粒子数 (個)

n_s : 計数視野数

n_b : 空試験での視野数

A : 有効ろ過面積 (mm²)

a : 1視野の面積 (mm²)

V_s : ろ過量 (ml)

V_b : 空試験のろ過量 (ml)

[0033] (第2の実施形態)

本発明の第2の実施形態について説明する。

微粒子数測定用ろ過装置は、取外しが容易な継手(固定部材)に中空糸膜を接着剤(樹脂モールド部)により液密に接着固定してなる中空糸膜ユニットを備えた中空糸膜モジュールである。取外しが容易な継手(固定部材)としては、例えば市販のニップル、ソケット、ユニオン、ブッシング等のネジ込み継手が挙げられる。状況に応じて、丸棒等を切削加工して任意のネジを付与した加工物又はヘルール継手等でもよい。継手(固定部材)の材質は、サンプリングポイントに応じて、例えばステンレス、ポリ塩化ビニール樹脂、ポリフッ化ビニリデン樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂等のプラスチックが挙げられる。特に、耐圧、耐熱特性が良好であることから、例えばステンレス、ポリフッ化ビニリデン樹脂等が好ましい。

[0034] 中空糸膜を継手(固定部材)に固定する接着剤としては、耐圧、耐熱特性の点から、例えばエポキシ樹脂、ウレタン樹脂、シリコン樹脂等が挙げられる。

[0035] 中空糸膜モジュール(微粒子数測定用ろ過装置)の構造は、中空糸膜束の片側の末端開口部を接着剤で封止した片端開口構造でも、両側が開口した両端開口構造

でもよい。ただし、両端開口構造の場合は、超純水を全て濾過するため、中空糸膜モジュールの片側にバルブ等を付与する必要があるが、フラッシングやリンスを容易に行うことができる。

[0036] 継手(固定部材)に中空糸膜を液密に接着固定する方法としては、例えば、直線状の中空糸膜を継手(固定部材)に必要な本数入れて接着剤で固定する方法、継手(固定部材)に中空糸膜の膜径より大きな穴をあけてそこに中空糸膜を挿入して接着剤で固定する方法等がある。

[0037] また、長い直線状の中空糸膜がある場合には、以下に示す方法で継手(固定部材)に固定して図3に示すような微粒子数測定用ろ過装置31を作製することもできる。まず、長い直線状の中空糸膜32を1本用意し、O字状に折り曲げてリングをつくり、リングがそれぞれ折り重なるよう複数つくる。この状態で中空糸膜32を継手33(固定部材)に通して接着剤34で固定する。使用時には、超純水が導入される側(図3では上方側)を切断する。例えばリングを2回つくった場合には、使用時に中空糸膜32の超純水が導入される側を切断すると、開口した中空糸膜32の端部が6本集束することになる。この方法によれば、中空糸膜32を容易に固定可能であり、さらには、開口している部分が使用直前まで両端の2箇所のため、内表面への汚染微粒子の付着が少ない。なお、中空糸膜32の両端は、その内表面への汚染微粒子の付着をより効果的に防止するため、使用直前まで接着剤で封止しておくことが好ましい。

[0038] (第3の実施形態)

本発明の第3の実施形態について、図4を参照して説明する。図4は、第3の実施形態に係る微粒子数測定用ろ過装置に用いる中空糸膜ユニットの構成を示す断面図である。

[0039] 中空糸膜ユニット201は、両端が封止樹脂202(接着剤)で封止された中空糸膜203を有している。また、中空糸膜ユニット201は、両端の封止部分を露出させた状態で、ニップル204等の固定部材にエポキシ樹脂等の接着剤205(樹脂モールド部)で接着固定されている。このように中空糸膜203の両端を封止樹脂202等で予め封止することによって、微粒子の捕捉面である内表面を使用時まで清浄な状態に保つことができる。なお、中空糸膜203の本数は、特に限定されるものではなく、単数でも

複数本でもよい。

[0040] 使用時には、この中空糸膜ユニット201をホルダー（外筒）に装填し、両端の封止部分のいずれか一方（超純水を中空糸膜に導入する側）を切断して中空糸膜203を開口させてろ過装置を作製する。

[0041] （第4の実施形態）

本発明の第4の実施形態について、図5を参照して説明する。図5は、第4の実施形態に係る超純水中の微粒子数測定方法を示す概要図である。

[0042] 図5に示すように、超純水製造装置のサンプリング口に接続された接続治具301、超純水製造装置からユースポイントに向けて超純水が流れる配管から分岐された超純水の供給水ライン302、供給弁303、中空糸膜304、ハウジング305（外筒）、中空糸膜を固定する接着剤306、濃縮水ライン307、濃縮弁308、ろ過水ライン309、ろ過弁310、ブロー水供給ライン311、ブロー水供給弁312、ブロー水排出ライン313、ブロー水排出弁314、積算ろ過水量（ろ過量）を測定する手段315、微粒子数測定用ろ過装置316を備えている。なお、ろ過装置316内に装填される中空糸膜304の本数は、単数でも複数でもよいが、分析精度の向上を図る上で5本以上であることが好ましい。

[0043] まず、サンプリング開始前に、超純水製造装置のサンプリング口のブローを充分に行い、接続治具301によりサンプリング口に接続する。次に、濃縮弁308およびブロー水排出弁314を開き、ブロー水供給弁312をゆっくりと開いて、ろ過装置316内の置換を一定量行う。続いて、ブロー水供給弁312をゆっくりと閉じ、濃縮弁308およびブロー水排出弁314を閉じる。この後、濾過弁310を開き、供給弁303をゆっくりと開くことにより、微粒子を含む超純水は、超純水製造装置のサンプリング口の水压により、接続治具301、超純水の供給水ライン302、供給弁303を介してろ過装置316内の中空糸膜304に供給される。

[0044] 超純水は、水压により中空糸膜304にスクリーンろ過され、内表面のスキン層に超純水中の微粒子が捕捉される。微粒子が除かれた超純水は、ろ過水ライン309、濾過水弁310を介して積算ろ過水量（ろ過量）を測定する手段315に供給され、積算ろ過水量（ろ過量）が測定される。所定の積算ろ過水量（ろ過量）が得られた後、供給弁

303を閉じ、ろ過弁310を閉じてサンプリングを終了する。サンプリングが終了したろ過装置316は、5カ所の弁303、308、310、312、314を閉めることにより密封され、雰囲気からの中空糸膜304への汚染微粒子の付着(微粒子汚染)は完全に防止される。ろ過装置316から中空糸膜304を取出す際、中空糸膜304内に残存したホールドアップ液は、高濃度の微粒子を含んでいる。このため、ろ過弁310を開き常温または高温(各種部材の上限使用温度以下)で乾燥させる方法、エアフィルターを透過させた微粒子汚染のない清浄な N_2 ガス等でろ過側に押し出す方法、又はこれらを併用してホールドアップ液中の微粒子が流出しないようにする。

[0045] 次に、クリーンベンチ(クリーンルーム)等の清浄な環境でろ過装置316内から中空糸膜304を取出す。この後、汚染微粒子の付着(微粒子汚染)を防ぐため使用器具等に配慮し、捕捉微粒子を計数する機器に応じて試料を作成し中空糸膜のスキン層表面の微粒子数を計測機器により計数する。続けて、積算ろ過水量(ろ過量)、スキン層面積(有効ろ過面積)、観察視野面積(1視野の面積)、観察視野数(計数視野数)等から超純水中の微粒子数を計算する。なお、ろ過装置316に用いられる各構成機器や部材は、汚染微粒子の付着(微粒子汚染)の無い構造、材質、グレードのものをを用いることが必要である。特に超純水専用に市販されている部材が好ましい。スキン層表面の微粒子数を計数する方法としては、測定対象となる粒子径に応じて、例えば光学式顕微鏡、走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope)、レーザー光散乱方式による表面検査装置又はこれらを併用して測定する。特に高倍率、広視野、自動計数が可能な方法が好ましい。また、サンプリング終了後、装置316内に残存したホールドアップ液量は、全濾過水量のごくわずかであるため、上記積算濾過水量から除外しても構わない。

[0046] (第5の実施形態)

本発明の第5の実施形態について、図6及び図7を参照して説明する。図6は、本実施形態に係る微粒子数測定用ろ過装置の構成を示す断面図である。図7は、図6に示す微粒子数測定用ろ過装置を用いた超純水中の微粒子数測定方法の一例を示す概要図である。

[0047] 微粒子数測定用ろ過装置41は、中空糸膜ユニット43を有している。中空糸膜ユニ

ット43は中空糸膜51を有し、中空糸膜51は一方の端部が封止樹脂52(接着剤)で封止され、他方の端部は開口状態である。また、中空糸膜ユニット43には、中空糸膜51の封止部分と開口部分との間に設けられたエポキシ樹脂等の樹脂モールド部42(接着剤)を介してニップル44等の固定部材が固定されている。このニップル44には、排水部外筒45が接続されている。排水部外筒45は、中空糸膜51の覆いとして機能するものであり、排水部外筒45には排水口48を有する排水部継手49が接続されている。また、ニップル44の他方には給水口46を有する給水部外筒47が接続され、給水部外筒47には、給水口46側から超純水を供給した際に、前記超純水を装置41外へ排水するブロー水排水口50が設けられている。

[0048] 上記中空糸膜ユニット43、排水部外筒45、給水部外筒47及び排水部継手49は、それぞれ着脱自在に取付けることが可能である。これらの部材は、例えばねじ構造の嵌合方法で嵌合され、給水部外筒47の給水口46及びブロー水排水口50、排水部継手49の排水口48以外の部分で装置41内の密封性が確保されるようになっている。排水部外筒45、給水部外筒47及び排水部継手49の材質は、発塵、溶出がなければよく、例えばPVDF(ポリフッ化ビニリデン)、PFA(テトラフルオロエチレン—パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体)、PEEK(ポリエーテルエーテルケトン)等の合成樹脂が挙げられる。

[0049] 微粒子数測定用ろ過装置41は、ニップル44等により、中空糸膜51の開口端を介して中空糸膜51の内表面側と連通する一次側53と、中空糸膜51の外表面側と接する二次側54とに区分けされる。一次側53と二次側54との間での超純水中の微粒子等の移動は、中空糸膜51の膜面のみを介して行われる。

[0050] なお、図6において、中空糸膜51は、その一端が封止され他方の端部を開口した状態で固定されているが、中空糸膜51の固定方法はこれに限定されず、例えば中空糸膜51をU字状に折り曲げた状態で樹脂等の接着剤で固定してもよい。中空糸膜ユニット43は、排水部外筒45の一端縁に設けられているが、例えば外筒45の内壁に密接させた状態で内装してもよい。また、図6において、給水部外筒47には、給水口46とブロー水排水口50が設けられているが、このような超純水の給排水口が2個以上設けられていることが好ましい。排水部外筒45には、排水口48を有する排水

部継手49が接続されているが、このような超純水の給排水口が1個以上設けられていることが好ましい。

[0051] 次に、本実施形態の微粒子数測定用ろ過装置の製造方法の一例について、図6を用いて説明する。

[0052] まず、超純水中の微粒子を捕捉する中空糸膜51の内表面側が外部から汚染されることを防止するため、中空糸膜51の両端をエポキシ樹脂等で封止しておく。中空糸膜51の本数は1～10本が好ましく、中空糸膜51の長さはろ過装置41の組立完了時で30～100mmが好ましい。

[0053] 両端が封止された中空糸膜51をSUS (Steel Use Stainless: ステンレス鋼) 製又はPEEK製のニップル44等に通し、エポキシ樹脂等で中空糸膜51とニップル44とを密着固定して中空糸膜ユニット43を作製する。このとき、ニップル44等の固定部材には汚染微粒子が付着している可能性が高く、サンプリング時の測定誤差の要因となるため超音波照射等で予め洗浄処理しておく。洗浄方法としては、超音波照射以外に、例えばエタノール浸漬、界面活性剤洗浄、超純水洗浄等が挙げられる。

[0054] 続いて、作製した中空糸膜ユニット43を親水化処理する。親水化処理することにより、中空糸膜51の乾燥にともなって低下する透過水性を回復させることができる。また、中空糸膜51は無数の細孔を有しており、膜表面は微視的には非常に凹凸が激しい。ブランク粒子(汚染微粒子)は水に濡れ難い細孔や凹凸の隙間、細孔内部に吸着している場合が多いため、親水化作用のある薬剤又は熱純水により、これらの部分に浸透させて吸着しているブランク粒子(汚染微粒子)を除去することが好ましい。親水化する方法としては、例えば40℃以上の純水又は薬剤に0.5～12時間、好ましくは1～4時間浸漬する方法、25℃以上の純水で加圧通水する方法等が挙げられる。純水又は薬剤に浸漬する際には、ブランク粒子(汚染微粒子)の除去効果を向上させるため、さらに超音波や加温などを組み合わせてもよい。超音波の周波数に特に限定はないが、周波数0.8～3MHzの超音波が好ましく、より高いブランク粒子(汚染微粒子)の除去効果を得ることができる。一方、加温する場合には、ブランク粒子(汚染微粒子)の除去効果を高める上で、40～80℃が好ましい。前記薬剤としては、中空糸膜51に対して膜性能の低下、劣化などの影響を与えず、親水化作用を

発揮するものであればよく、例えばアルコール、界面活性剤などが挙げられる。アルコールを用いる場合は、その種類に特に限定はないが、メタノール、エタノール、イソプロパノール又はこれらの混合液などを好適に用いることができる。界面活性剤を用いる場合は、その種類に特に限定はないが、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤、両性界面活性剤を好適に用いることができる。その濃度は0.1～5%であることが好ましく、0.1～1%であることがより好ましい。なお、濃度調整して用いる場合、微粒子数の含有量が測定対象である超純水と同等、又はそれより少ない超純水を用いる。

- [0055] 親水化処理後、排水部外筒45と排水部継手49とを嵌合したろ過装置41の二次側54に押出し水を満たし、親水化処理された中空糸膜ユニット43を装着して、さらに押出し水を排水部継手49の排水口48へ供給して逆洗する。このとき、排水部外筒45や排水部継手49等の二次側部材は、超音波照射等で予め汚染微粒子を洗浄処理しておく。押出し水としては、少なくとも殺菌効果・制菌効果を有する制菌剤、すなわち菌の増殖を抑制する薬剤を用いることができ、さらに親水性を高める等の効果を併せもつとよい。制菌剤としては、中空糸膜51に対して膜性能の低下、劣化などの影響を与えず、制菌作用を発揮するものであればよく、例えばアルコール、還元剤等が挙げられる。アルコールを用いる場合は、その種類に特に限定はないが、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール又はこれらの混合液などを好適に用いることができる。還元剤を用いる場合には、その種類に特に限定はないが、例えば亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム等を用いることができる。その濃度は0.1～10%であることが好ましく、0.1～1%であることがより好ましい。制菌剤による逆洗工程にて、中空糸膜51の一次側より制菌剤の滲みを確認した後、前記中空糸膜51の一端を清浄な剃刀で切断して開口し、制菌剤を逆通水し続けた状態で、予め汚染微粒子が除去された給水部外筒47を装着する。制菌剤による逆洗圧力としては、0.5～3kgf/cm²が好ましく、1～2kgf/cm²がより好ましい。このとき、給水部外筒47の給水口46より制菌剤が溢れるまで行う。中空糸膜51内のエア抜きを確認後、制菌剤を封入させた状態で排水口48及び給水口46にキャップをして密封状態にする。このように制菌剤を中空糸膜51に逆通水した状態で微粒子捕捉装置41を組み立てることによ

て、中空糸膜51の内表面側及び装置41内への汚染微粒子の付着と微生物の繁殖を回避し、高い清浄度を維持することができる。また、中空糸膜51を保管、搬送する際に、中空糸膜51が外部から汚染される可能性があるが制菌剤を中空糸膜51表面に付着させたままの状態装置41を保管、搬送するため、中空糸膜51への汚染微粒子の付着を回避することができる。したがって、制菌剤を用いて中空糸膜51を逆洗することにより、ブランク粒子(汚染微粒子)を効果的に除去できるだけでなく、中空糸膜51への汚染微粒子の付着と微生物の繁殖等を防止することが可能となる。

[0056] 次に、本実施形態の超純水中の微粒子数測定方法の一例について図7を用いて説明する。図7は、図6に示すろ過装置を用いた本実施形態の超純水中の微粒子数測定方法を示す概要図である。

[0057] まず、検査対象となる超純水製造装置の供給配管61に取付けられたサンプリングバルブ62から、超純水をサンプル導入チューブ63に通して、制菌剤が封入されたろ過装置41の排水部継手49から供給配管61圧力を利用して逆通水する。逆洗時間としては1～60分が好ましく、5～20分がより好ましい。超純水で中空糸膜51の外表面側から内表面側に逆洗することによって、ろ過装置41内部に封入した制菌剤を排出して超純水に置換するとともに、中空糸膜51の内表面側の洗浄効果を高めることができる。

[0058] 超純水によって逆洗した後、排水部継手49にキャップをし、給水部外筒47のブロー水排水口50に流量調整用バルブ64を取付け、給水口46に超純水を供給し、ブロー水排水口50に向けて排出させる。これによって、ろ過装置41の取付け時に付着した微粒子(汚染微粒子)を除去することができる。このとき、流量(ブロー量)としては、200ml/min以上、特に300～600ml/minが好ましい。また、通水時間としては5分以上が好ましい。

[0059] 次に、超純水のサンプリングを行う。すなわち、超純水を中空糸膜ユニット43が装填されたろ過装置41に通水して内圧ろ過し、超純水中の微粒子を中空糸膜51の内表面に捕捉する。このとき、ブロー水排水口50に取付けた流量調整用バルブ64でブロー量を調整し、前記ブロー量とろ過流量との比(流量比)を3:1～100:1、特に20:1～50:1にすることが好ましい。ろ過装置41の中空糸膜51内表面で超純水中の

微粒子を捕捉し、ろ過液計量槽65に一定水量が蓄えられるまで通水を行う。ろ過液計量槽65は計量手段としての計量槽であるが、計量手段としては一定量のろ過量を計測できるものであれば、いかなるものでもよく、例えば計量槽のほかに流量積算計などが挙げられる。なお、必要に応じて、供給配管61にポンプ、ガスによる加圧手段等を設けてもよい。加圧手段を用いることによって、ろ過速度を増加させ、ろ過時間をさらに短縮することができる。さらに、供給配管21にヒータ等の加熱手段を設置し、供給配管61を加熱して、超純水を最高温度80℃以下で加温してろ過してもよい。

[0060] サンプリングを終了した後、剃刀等によって中空糸膜51を長手方向に裁断して、超純水中の微粒子が捕捉されている内表面側を露出させる。露出させた内表面側を光学顕微鏡で観察する場合に、膜上の微粒子をフクシンーメチレンブルー染色液で染色し、走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope)で観察する場合は、スパッタリング処理を施す。

[0061] このような前処理を行った後、光学顕微鏡または走査型電子顕微鏡で、内表面側を拡大して計数視野内の微粒子数を計数する。上述した顕微鏡により、視野を移動させて有効ろ過面積の0.01%前後を実観察して捕捉微粒子数を計数し、上述した式(1)により単位体積あたりの超純水中の微粒子数を算出する。

[0062] 以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

[0063] (実施例1、比較例1、2)

図1に示す微粒子数測定用ろ過装置1を用いて超純水中の微粒子数を測定した。まず、内径0.6mm、外径1.1mm、長さ3cm、有効膜面積3.1cm²のポリスルホン製中空糸膜3(OLT5026 旭化成社製)を6本束ねて接着剤2(エポキシ樹脂)でニップル5に固定した。この後、排水部外筒4(ホルダー)に収納し、給水部外筒6と排水部継手7をそれぞれ接続して図1に示すろ過装置1を作製した。次に、超純水製造装置のサンプル導入チューブに取付けられたサンプリングバルブから超純水をろ過装置1に直接導入し、ろ過圧力0.2MPa、25℃の条件で内圧ろ過した。サンプリングを終了した後、この中空糸膜3を取出し、剃刀で長手方向に裁断して内表面を露出させ、スパッタリングを行った。次に、中空糸膜3の内表面の微粒子数を走査型電

子顕微鏡(Scanning Electron Microscope)にて20,000倍で観察し、計数視野内で中空糸膜3の内表面に付着している微粒子数を計数した。測定対象を粒径 $0.02\mu\text{m}$ 以上の微粒子、ろ過日数を10日、計数視野数を1000視野として、ブランク粒子数(汚染微粒子数)、微粒子計数値、計数視野数、計数視野面積及びろ過量等を計数して、表1に示した。超純水1ml中に含有する微粒子数を算出した結果、超純水1ml中の微粒子数(粒子数濃度)は5個/mlであった。

[0064] 比較例として、孔径 $0.03\mu\text{m}$ 、ポリカーボネート製の平膜のMF膜(比較例1)、再生セルロース製の平膜のUF膜(比較例2)を用いた。

[0065] 比較例1として用いた平膜のMF膜は、測定対象となる微粒子よりも孔径が大きいため、本発明には不適當であった。

[0066] 比較例2として用いた平膜のUF膜は、実施例1の測定結果である $0.02\mu\text{m}$ 以上の微粒子数濃度が5個/mlとなるために必要なろ過水量、ろ過日数が膨大になることが想定されるため、本発明には不適當であった。

[0067] 以下に、ろ過水量とろ過日数の想定計算値の算出方法を示す。まず、単純化するために空試験のろ過量 V_b を0とみなした。ろ過膜の計数視野数と空試験の計数視野数は同じ300視野とした。粒子数濃度算出に必要な粒子数は、ブランク粒子数(汚染微粒子数)と同数である。すなわち、ろ過膜上の微粒子計数値(ブランク粒子含む)はブランク粒子数(汚染微粒子数)の2倍となる。上述した式(1)に $N=5$ 、 $N_s=N_b \times 2=1000$ 、 $N_b=500$ 、 $n_s=n_b=300$ 、 $A=314\text{mm}^2$ 、 $a=0.0000332\text{mm}^2$ を代入した結果、ろ過量 V_s は、3150Lであった。このろ過量を、ろ過流束、有効ろ過面積等から算出した1日あたりのろ過量で割ることによって、ろ過日数を算出した結果、ろ過日数は約280日であった。

[0068] (実施例2、比較例3、4)

実施例2として、測定対象を粒径 $0.03\mu\text{m}$ 以上の微粒子、ろ過日数を10日、計数視野数を1000視野とした以外は、実施例1と同様にして行った。ブランク粒子数(汚染微粒子数)、微粒子計数値、計数視野数、計数視野面積及びろ過量等を計数して、表2に示した。超純水1ml中に含有する微粒子数を算出した結果、超純水1ml中の微粒子数(粒子数濃度)は3個/mlであった。また、同じ中空糸膜について、計数

視野数を300視野として行ったが、捕捉粒子数は粒子数濃度算出に必要な粒子数に満たなかったため、粒子数濃度算出に必要な微粒子数を式(1)に代入して、超純水中1ml中の微粒子数(微粒子数濃度)を算出し、結果の表記はその値未満とし、表2に示した。

- [0069] 以下に、微粒子数濃度の算出方法を示す。微粒子数濃度算出に必要な微粒子数は最低20個であり、ブランク粒子補正をした捕捉粒子数がこれに満たない。

微粒子計数値(ブランク粒子含む) = 7

ブランク粒子数(汚染微粒子数) = 1

捕捉粒子数 = $7 - 1 = 6 < 20$

- [0070] そのため、捕捉粒子数を20個と仮定して、式(1)に代入し、得られた微粒子数濃度未満という結果とした。よって、300視野計数では粒子数濃度が8個/ml未満となった。以上から、実施例2において、この中空糸膜はブランク粒子数(汚染微粒子数)が少ないため、1000視野計数により必要な微粒子数20個を計数でき、3個/mlという測定結果を得ることができた。

- [0071] なお、比較例として、孔径0.03 μm 、ポリカーボネート製の平膜のMF膜(比較例3)、再生セルロース製の平膜のUF膜(比較例4)を用いた。

- [0072] 比較例3として、平膜のMF膜を用いて、ろ過日数を10日、計数視野数を300視野として、実施例2と同様にして行ったが、捕捉粒子数は、粒子数濃度算出に必要な粒子数に満たなかった。よって、粒子数濃度算出に必要な微粒子数を上述した式(1)に代入して超純水中1ml中の微粒子数を算出し、結果の表記はその値未満として表2に示した。表2に示すように、膜表面に付着したブランク粒子数(汚染微粒子数)が実施例2と比べて多いため、計数視野数を増やすメリットは望めない。

- [0073] 比較例4として、平膜のUF膜を用いて、ろ過日数を10日、計数視野数を300視野として、実施例2と同様にして行ったが、捕捉粒子数は、粒子数濃度算出に必要な粒子数に満たなかった。よって、粒子数濃度算出に必要な微粒子数を式(1)に代入して超純水中1ml中の微粒子数を算出し、結果の表記は、その値未満とし、表2に示した。表2に示すように、膜表面に付着したブランク粒子数(汚染微粒子数)が実施例2と比べて多いため、計数視野数を増やすメリットは望めない。

[0074] (実施例3、比較例5、6)

実施例3として、測定対象を粒径 $0.03\mu\text{m}$ 以上の微粒子、ろ過日数を3日、計数視野数を300視野とした以外は、実施例1と同様にして行った。ブランク粒子数(汚染微粒子数)、微粒子計数值、計数視野数、計数視野面積及びろ過量等を計数して、表3に示した。超純水1ml中に含有する微粒子数を算出した結果、超純水1ml中の微粒子数は25個/mlであった。

[0075] なお、比較例として、孔径 $0.03\mu\text{m}$ 、ポリカーボネート製の平膜のMF膜(比較例5)、再生セルロース製の平膜のUF膜(比較例6)を用いた。

[0076] 比較例5として、平膜のMF膜を用いて、ろ過日数を28日、計数視野数を300視野として、実施例3と同様にして行った。ブランク粒子数(汚染微粒子数)、微粒子計数值、計数視野数、計数視野面積及びろ過量等を計数して、表3に示した。超純水1ml中に含有する微粒子数を算出した結果、超純水1ml中の微粒子数は28個/mlであった。

[0077] 比較例6として、平膜のUF膜を用いて、ろ過日数を22日、計数視野数を300視野として、実施例3と同様にして行った。ブランク粒子数(汚染微粒子数)、微粒子計数值、計数視野数、計数視野面積及びろ過量等を計数して、表3に示した。超純水1ml中に含有する微粒子数を算出した結果、超純水1ml中の微粒子数は27個/mlであった。

表1乃至3より明らかなように、実施例は比較例と比べて、ブランク粒子数(汚染微粒子数)が少なく、微粒子の捕捉時におけるろ過膜への通水量は低減され、ろ過時間は大幅に短縮された。

[0078] (実施例4、比較例7～9)

図6に示す微粒子数測定用ろ過装置41を用いて超純水中の微粒子数を測定した。まず、内径 0.6mm 、外径 1.1mm 、長さ 50mm 、ろ過膜面積 94mm^2 のポリスルホン製のUF中空糸膜(OLT5026、旭化成社製)を1本、 $1/8\text{SUS}$ ニップル44に挿入し、樹脂モールド部42(エポキシ樹脂)で固定した。また、中空糸膜の両端をエポキシ樹脂で封止して、両端封止の中空糸膜ユニットを作製した。両端が封止された中空糸膜ユニットを界面活性剤に浸漬して親水化した。

- [0079] この後、排水部外筒45と排水部継手49とを接続してなる2次側部材内に亜硫酸水素ナトリウムを満たし、親水化された両端封止の中空糸膜ユニットを挿入した。排水部継手49より亜硫酸水素ナトリウムを供給した。中空糸膜上部より、亜硫酸水素ナトリウムが滲むことを確認した後、清浄な剃刀で中空糸膜上部（ニップル44より5～10 mm上部）を切断した。さらに、亜硫酸水素ナトリウムの逆通液を行い、中空糸膜内のエアを抜いた。続けて、亜硫酸水素ナトリウムを加圧した状態で逆通水しながら、給水部外筒47を取付けた。給水部外筒47の給水口46より、亜硫酸水素ナトリウムが溢れることを確認した後、給水口46にキャップを閉めた。排水部継手49の排水口48にキャップを閉めて、ろ過装置41を密封状態にした。
- [0080] 次に、検査対象の超純水製造装置の配管に取付けたサンプリングバルブから、超純水を清浄なサンプル導入チューブにより図6に示すろ過装置41へ導入した。ここで使用するサンプリングバルブは、取付け直前に熱純水にて殺菌を行い、12時間以上ブローを行ったものである。排水部継手49の排水口48に超純水を供給し、装置41内に封入している亜硫酸水素ナトリウムを逆通液により排出し、超純水に置換した。その後、排水部継手49の排水口48にキャップをし、給水部外筒47の給水口46に超純水を供給した。給水部外筒47のブロー水排水口50に流量調整用バルブを取付け、600ml/minでブローを開始した。5分ブローした後、流量調整用バルブにてブロー量を100ml/minに調整した。調整後、排水部継手49の排水口48のキャップを外した。
- [0081] この後、超純水のサンプリングを開始し、UF中空糸膜51で超純水をろ過圧力0.5 MPa、温度25℃で内圧ろ過した。ろ過流量は、4ml/minであった。給水部外筒のブロー水排水口のブロー量とろ過流量との比は25:1であった。ろ過期間は、30日で行った。30日後、排水部継手49の排水口48にキャップを閉めた。その後、流量調整バルブを取外しブロー水排水口50にキャップを閉めて、サンプリングバルブより給水部外筒47の給水口46にキャップをした後、密封状態でクリーンルームにろ過装置41を搬送した。
- [0082] クリーンルーム内において、装置41から中空糸膜ユニット43を取出し、剃刀で中空糸膜51を長手方向に切断して内表面を露出させ、スッパタリングを行った。次に、中

空糸膜51の内表面を走査型電子顕微鏡にて40,000倍で観察し、計数視野内で内表面に付着している微粒子数を計数した。測定対象を粒子径 $0.01\mu\text{m}$ 以上の微粒子、ろ過期間を30日、計数視野数を1200視野として、ブランク粒子数(汚染微粒子数)、微粒子計数値、計数視野数及びろ過量等を計算して表4に示した。超純水1ml中に含有する微粒子数を算出した結果、超純水1ml中の微粒子数濃度は1個/mlであった。

[0083] なお、以下に示す比較例7～9を行った。

比較例7として、再生セルロース製の平膜のUF膜を用いて、ろ過日数を30日、計数視野数を1200視野として、超純水のサンプリングを行った。具体的には、実施例4と同じ超純水製造装置のサンプル導入チューブに取付けたサンプリングバルブから超純水を用いてろ過した。必要ろ過量をろ過した後、密封状態でクリーンルームに搬送した。クリーンルーム内において、平膜をスパッタリングし、膜表面の微粒子数を走査型電子顕微鏡40,000倍で観察し、計数視野内で膜表面に付着している微粒子数を計数した。実施例4と同じろ過日数(30日)では、ブランク粒子数(汚染微粒子数)が多く、捕捉粒子数は粒子数濃度算出に必要な粒子数に満たなかった。そのため、粒子数濃度算出に必要な微粒子数を捕捉粒子数と仮定して上述した式(1)に代入し、超純水中1ml中の微粒子数(微粒子数濃度)を算出し、結果の表記はその値未満として表4に示した。表4に示すように、微粒子数濃度が20個/ml未満であるが、粒子数濃度を特定することはできなかった。次に、同じ平膜のUF膜を用いて、実施例4の測定結果である測定対象の微粒子数濃度が1個/mlとなるために必要なろ過水量、ろ過日数を上述した式(1)を用いて算出した。その結果、必要なろ過水量は12600L(但し、22L/日)であり、ろ過日数は580日間であった。

[0084] 比較例8として、ろ過装置41の給水部外筒47のブロー水排水口50へブローをしないこと以外は、実施例4と同様に行った。装置41を超純水製造装置の配管に取付けたサンプリングバルブに取付けるときに、給水部外筒47の給水口46からブロー水排水口50へ超純水をブローせずに、取付け直後に、排水部継手49の排水口48に付けたキャップを外してサンプリングを開始した。ろ過流速は、 $4\text{ml}/\text{min}$ であった。超純水1ml中に含有する微粒子数を算出した結果、超純水1ml中の微粒子数濃度は

5個／mlであった。

[0085] 比較例9として、ろ過装置41の製造時に制菌効果のない逆通液を行うこと以外は、実施例4と同様に行った。中空糸膜51の内表面の微粒子を走査型電子顕微鏡で観察した結果、生菌の繁殖により計数が不可能であった。

[0086] 表4より明らかなように、UF中空糸膜を用いた実施例4は、平膜を用いた比較例7と比べてブランク粒子数(汚染微粒子数)が少なく、微粒子捕捉時におけるろ過膜への超純水の通水量を低減し、ろ過時間を大幅に短縮することができた。また、実施例4は、給水部外筒47の給水口46からブロー水排水口50に向けて超純水ブローをすることによって、比較例8～9と比べてサンプリングバルブを含むろ過装置41の導入系由来の微粒子汚染を抑制することができた。

[0087] (実施例5)

図5に示す微粒子数測定用ろ過装置316を用いて超純水中の $0.03\mu\text{m}$ 以上の微粒子数を測定した。

[0088] まず、超純水製造装置(不図示)のサンプリングポイントに図5に示す微粒子数測定用ろ過装置316を設置し、以下のサンプリングを行った。まず、サンプリングポイントのサンプリングコックからの汚染微粒子の付着(微粒子汚染)を防止するため、十分に洗浄及び殺菌を行った。次に、微粒数測定用ろ過装置316を該サンプリングポイントに取付け、微粒子を捕捉する面と反対側の面(本実施例の場合は、外表面側)から超純水を供給して装置316内の封入水を置換し、中空糸膜304内の流路空間及び装置316ホールドアップ量の100倍相当(約100ml)のブローを行った。ブロー完了後、供給水圧 0.5MPa 、瞬間濾過水量を $250\text{ml}/\text{Hr}/\text{cm}^2$ 相当にて、内圧全濾過を行い中空糸膜304の内表面に微粒子を捕捉した。なお、中空糸膜304は、旭化成ケミカルズ株式会社製のポリスルホン製の内外両表面にスキン層を有するUF中空糸膜(公称分画分子量10,000)である。中空糸膜304の外径／内径 $=1.4/0.6\text{mm}$ のものを使用し、1本当たりの有効膜面積が 1cm^2 となるよう、中空糸膜304の全長を調整したものを10本、微粒子数測定用ろ過装置316内に装填した。市販の積算流量計により、積算ろ過水量(ろ過量)の測定を行った。

[0089] 一方、サンプリングに先立ち、サンプリングに用いた中空糸膜304と同一製造ロット

の中空糸膜及びA～Eの複数の別ロットを用い、ブランク粒子数(汚染微粒子数)を測定した。その結果を表5に示す。

[0090] 本実施例において、濾過量の目安は、使用中空糸膜のブランク粒子(汚染微粒子)と目標とする測定下限値から得られる。すなわち、濾過によって捕捉される微粒子数は推定される濃度×濾過量で求められるから、この値が中空糸膜のブランク粒子数(汚染微粒子数)より大幅に上回るように濾過量を定める。具体的には、上記ブランク粒子数の100倍程度の捕捉が理想となるゆえ、1000個/Lレベルの微粒子を含む超純水中の微粒子数を測定するためには、10L程度の濾過水量が必要となる。本実施例では、定量下限1個/mlとするため、10本の中空糸膜に通水するために必要な全濾過量を100Lと求めた。積算濾過水量が、上記所定濾過水量に達するのに要した時間は40時間程度であり、非常に短時間で超純水の微粒子捕捉を完了した。表6に、中空糸膜の内表面で観察された微粒子数を示す。

[0091] 中空糸膜の内表面に捕捉された微粒子数の平均値Nは、以下のように求められる。

[0092] [数2]

$$N = \frac{8.6}{200} \times \frac{100}{6.4 \times 10^{-5}} \\ = 67187$$

超純水中の微粒子濃度Cは次式により計算される。

$$C = \frac{N - N_s}{V_s \times 1000}$$

C：超純水中の微粒子濃度(個/ml)

V_s ：中空糸膜1本あたりの超純水の濾過量(L)

N_s ：ブランク粒子数(汚染微粒子数)の平均値

よって、本実施例における超純水中の微粒子濃度は、

$$C = \frac{67187 - 1 \times 10^4}{10 \times 1000} \\ = 6$$

[0093] また、100個以上/Lレベルを測定するためには、100L/mm²以上の濾過を行え

ば、信頼ある測定結果が得られる。なお、本実施例は、 $0.03\mu\text{m}$ 以下の微粒子についても同様の結果であり、現在測定の大難な $0.01\mu\text{m}$ 、 $0.02\mu\text{m}$ の極小粒径の微粒子についても、適切な孔径の中空糸膜を使用することにより測定することができた。

[0094] (実施例6)

図8に示す微粒子数測定用ろ過装置601を用いて超純水中の微粒子数を測定した。

[0095] 超純水製造設備のサンプリングポイントに、図8に示す旭化成ケミカルズ株式会社製の内外両表面にスキン層を有するポリスルホン製UF中空糸膜602(公称分画分子量10,000、中空糸膜の外径/内径=1.4/0.6mm)を使用した微粒子数測定用ろ過装置601(中空糸膜モジュール)を設置した。中空糸膜602は、その一端が接着剤604(ウレタン樹脂)で封止され、ポリフッ化ビニリデン製ニップル(PT1/2)603に接着剤604(ウレタン樹脂)で接着固定されている。ニップル603は、ネジA部605、ネジB部606を有している。本実施例では、ネジA部605は通常の1/2インチサイズのPTネジのため、サンプリングポイントに容易に取付けることができた。なお、ネジB部606は、微粒子を捕捉した後のろ液を捕集する外筒として利用してもよい。

[0096] 次に、超純水を中空糸膜602の開口部側より規定量通水し、最後に濾過水側より中空糸膜602の内表面側に残る水を吸引し切った。この後、装置601の設置と同じ手順で取外してブランク粒子数を電子顕微鏡で測定した。その結果、 1×10^4 個/ 100mm^2 あった。この値は、サンプリングに先立ち、サンプリングに用いた中空糸膜602と同一製造ロットの中空糸膜及びA～Eの複数の別ロットを用いてブランク粒子数(汚染微粒子数)を測定した表5とほぼ等しい。これは、サンプル導入ラインに容易に取り付け、取外しが出来るため汚染が極端に少なくなったことを示している。

[0097] (実施例7)

図9に示す微粒子数測定用ろ過装置701を用いて超純水中の微粒子数を測定した。

[0098] 超純水製造装置のサンプリングポイントに図9に示すように旭化成ケミカルズ株式会社製の内外両表面にスキン層を有するポリスルホン製UF中空糸膜702(公称分

画分子量10,000、中空糸膜の外径／内径＝1.4／0.6mm)を使用したろ過装置701(中空糸膜モジュール)を設置した。中空糸膜702は、その一端が接着剤705(エポキシ樹脂)で封止され、1Sステンレス製ヘルール継手704に接着剤705(エポキシ樹脂)で接着固定されている。このヘルール継手704に接着固定された中空糸膜702は、1Sヘルールパッキン703を介して、サンプリングポイントに取り付けるための1Sステンレス製ヘルール継手706(PT1／4、ネジ付き)に固定されている。本実施例では、1Sヘルールパッキン703を介して装置701をワンタッチでサンプリングポイントに取り付けることができ、更に簡便となった。

[0099] 次に、超純水を中空糸膜702の開口端側から規定量通水し、最後にろ過水側より中空糸膜702の内表面側に残る水を吸引した後、装置701の設置と同じ手順で取外し、実施例6と同様にブランク粒子数を電子顕微鏡で測定した。その結果、 1×10^4 個／100mm²あった。この値は、サンプリングに先立ち、サンプリングに用いた中空糸膜702と同一製造ロットの中空糸膜とA～Eの複数の別ロットを用いてブランク粒子数(汚染微粒子数)を測定した表5とほぼ等しい。これは、サンプルラインに装置701を容易に取り付け、取外しが出来るため汚染が極端に少なくなったことを示している。

[0100] [表1]

		実施例1	比較例1	比較例2
ろ過膜条件	ブラנק粒子数[個/cm ²]			
	ろ過流速[ml/cm ² /min/0.2MPa/25°C]	2.E+04	—	5.E+06
	有効ろ過面積[cm ²]	1.8	0.2	2.5
ろ過試験結果	孔径(分画分子量)	3.1	3.1	3.1
	ろ過量[L]	0.02(10,000)	0.03 μm	(100,000)
	ろ過日数[日]	78	使用不可	使用不可
	計数視野数	10		
	計数視野面積[mm ²]	1000		
	微粒子計数値(ブラנק粒子含む)[個]	0.033		
	ブラנק粒子数[個]	45		
	捕捉粒子数[個]	8		
	粒子数濃度算出に必要な粒子数[個]	37		
	微粒子数濃度[個/ml]	20		
		5		

* 粒子数濃度算出に必要な粒子数:[20個],[ブラנק粒子数と同数],[ブラנק粒子数の標準偏差×3]のうち最大の個数とする。
本実施例では、ブラנק粒子数が必要な粒子数であった。

[0101] [表2]

	実施例2	比較例3	比較例4
ろ過膜条件	ブラунк粒子数[個/cm ²] ろ過流速[ml/cm ² /min/0.2MPa/25℃] 有効ろ過面積[cm ²] 孔径(分画分子量)	2E+05 0.2 3.1 0.03μm	2E+06 2.5 3.1 (100,000)
ろ過試験結果	ろ過量[L] ろ過日数[日] 計数視野数 計数視野面積[mm ²] 微粒子計数値(ブラунк粒子含む)[個] ブラунк粒子数[個] 捕捉粒子数[個] 粒子数濃度算出に必要な粒子数[個] 微粒子数濃度[個/ml]	78 10 1000 0.033 26 4 22 20 3	113 10 300 0.01 21 20 1 20 <70

* 粒子数濃度算出に必要な粒子数:[20個][ブラунк粒子数と同数][ブラунк粒子数の標準偏差×3]のうち最大の個数とする。
本実施例及び比較例3では20個、比較例4ではブラунк粒子が必要な粒子数であった。

[0102] [表3]

[0103] [表4]

		実施例3	比較例5	比較例6
ろ過膜条件	ブランク粒子数[個/cm ²]	1.E+04	2.E+05	2.E+06
	ろ過流速[ml/cm ² /min/0.2MPa/25°C]	1.8	0.2	2.5
ろ過試験結果	有効ろ過面積[cm ²]	3.1	3.1	3.1
	孔径(分画分子量)	0.03(10,000)	0.03 μm	(100,000)
	ろ過量[L]	25	25	250
	ろ過日数[日]	3	28	22
	計数視野数	300	300	300
	計数視野面積[mm ²]	0.01	0.01	0.01
	微粒子計数値(ブランク粒子含む)[個]	21	42	415
	ブランク粒子数[個]	1	20	200
	捕捉粒子数[個]	20	22	215
	粒子数濃度算出に必要な粒子数[個]	20	20	200
	微粒子数濃度[個/ml]	25	28	27

* 粒子数濃度算出に必要な粒子数:(20個)。(ブランク粒子数と同数)。(ブランク粒子数の標準偏差×3)のうち最大の個数とする。
本実施例及び比較例5では20個、比較例6ではブランク粒子数が必要粒子数であった。

	実施例4	比較例7	比較例8	比較例9
ろ過膜条件	ブラунк粒子数[個/cm ²] ろ過流速[ml/cm ² /min/0.5MPa/25°C] 有効ろ過面積[cm ²] 孔径(分画分子量)	1.E+07 4.7 3.1 0.01(100000)	5.E+04 4.2 0.94 0.01(10000)	5.E+04 4.2 0.94 0.01(10000)
ろ過試験結果	ろ過量[L] ろ過日数[日] フロー流量[ml/min] 計数視野数 計数視野面積[mm ²] 微粒子計数値(ブラунк粒子含む)[個] ブラунк粒子数[個] 捕捉粒子数[個] 粒子数濃度算出に必要な粒子数[個]* 微粒子数濃度[個/ml]	648 30 0 1200 0.01 420 400 20 400 <20	173 30 0 1200 0.01 105 5 100 20 5	173 30 100 1200 0.01 計数不能 5 — 20 算出不可能

* 粒子数濃度算出に必要な粒子数:[20個],[ブラунк粒子数と同数],[ブラунк粒子数の標準偏差×3]のうち最大の個数とする。

[0104] [表5]

	中空糸膜の内表面に付着したブランク粒子数
ロット	平均値(微粒子数/100mm ²)
実施例5と同一	1×10^4
A	1.9×10^4
B	1.9×10^4
C	1×10^4
D	2.9×10^4
E	2.9×10^4

[0105] [表6]

	中空系膜の内表面に観察された微粒子数(視野数=200、1 視野面積=6.40×10 ⁻⁵ mm ² 、観察倍率15000倍)					
n数	1	2	3	4	5	平均
	9	7	6	10	11	8.6

産業上の利用可能性

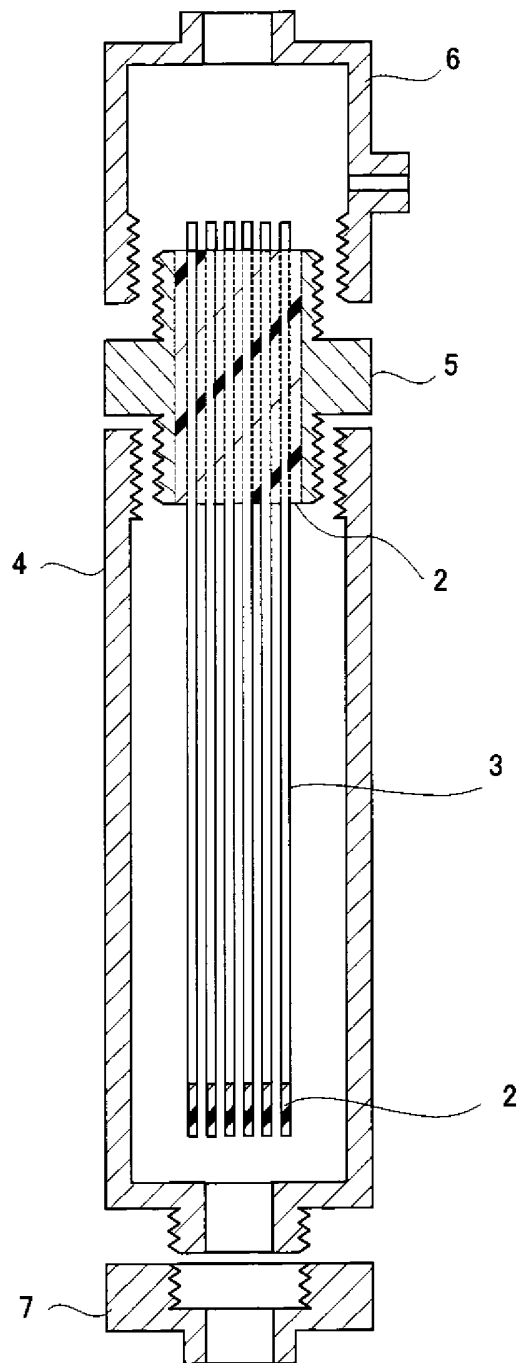
[0106] 本発明の超純水中の微粒子数測定方法、微粒子数測定用ろ過装置、その製造方法及びその装置に用いる中空糸膜ユニットは、測定可能粒径の極小化、分析精度向上、ろ過時間の短縮及び簡便化が可能である。したがって、より微細な粒径の微粒子を含む超純水の微粒子数測定方法、微粒子数測定用ろ過装置、その装置に用いる中空糸膜ユニットとして好適である。

請求の範囲

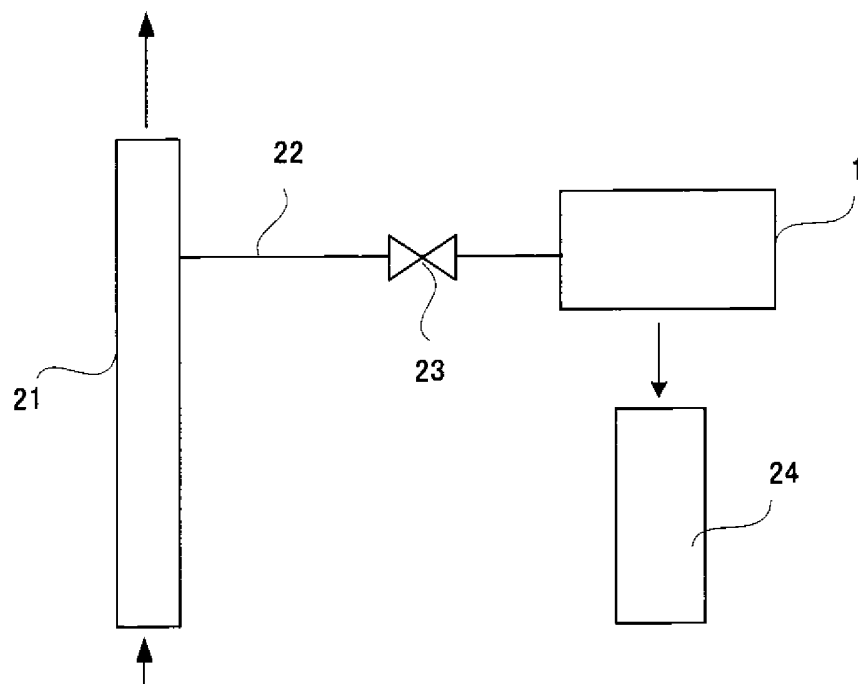
- [1] 超純水中の微粒子を捕捉可能なスキン層を少なくとも内表面に有する中空糸膜で超純水を内圧ろ過する工程と、
前記中空糸膜の内表面を露出させる工程と、
前記露出させた内表面の微粒子数を測定する工程と
を含むことを特徴とする超純水中の微粒子数測定方法。
- [2] 前記中空糸膜は、その内外両表面にスキン層を有することを特徴とする請求項1に記載の超純水中の微粒子数測定方法。
- [3] 前記中空糸膜の外径は1.0mm以上であり、その内径は0.8mm以下であることを特徴とする請求項1に記載の超純水中の微粒子数測定方法。
- [4] 前記中空糸膜の材質は、ポリアクリロニトリル、ポリスルホン又はポリフッ化ビニリデンであることを特徴とする請求項1に記載の超純水中の微粒子数測定方法。
- [5] 超純水中の微粒子を捕捉可能なスキン層を少なくとも内表面に有する中空糸膜の一端が封止され、封止部分と開口部分との間の外周に樹脂モールド部を介して固定部材を固定してなる中空糸膜ユニットと、
前記固定部材の一方の側に前記中空糸膜の封止部分を内装して接続された排水部外筒と、
前記固定部材の他方の側に前記中空糸膜の開口部分を内装して接続され、給水口と前記給水口から供給された超純水を排出するブロー水排水口とを有する給水部外筒と
を具備する超純水中の微粒子数測定用ろ過装置を用いた超純水中の微粒子数測定方法であって、
前記給水部外筒の給水口からブロー水排水口に向けて超純水を通水する工程と、
前記給水部外筒の給水口から給水される超純水の一部をブロー水排水口へ排出しながら中空糸膜で超純水を内圧ろ過する工程と、
前記中空糸膜の内表面を露出させる工程と、
前記露出させた内表面の微粒子数を測定する工程と
を含むことを特徴とする超純水中の微粒子数測定方法。

- [6] 前記中空糸膜は、その内外両表面にスキン層を有することを特徴とする請求項5に記載の超純水中の微粒子数測定方法。
- [7] 超純水中の微粒子を捕捉可能なスキン層を少なくとも内表面に有する中空糸膜の一端が封止され、封止部分と開口部分との間の外周に樹脂モールド部を介して固定部材を固定してなる中空糸膜ユニットを具備することを特徴とする超純水中の微粒子数測定用ろ過装置。
- [8] さらに、前記固定部材の一方の側に前記中空糸膜の封止部分を内装して接続された排水部外筒と、
前記固定部材の他方の側に前記中空糸膜の開口部分を内装して接続され、給水口と前記給水口から供給された超純水を排出するブロー水排水口とを有する給水部外筒と
を具備することを特徴とする請求項7に記載の超純水中の微粒子数測定用ろ過装置。
- [9] 前記排水部外筒及び給水部外筒の材質が、合成樹脂であることを特徴とする請求項8に記載の超純水中の微粒子数測定用ろ過装置。
- [10] 超純水中の微粒子を捕捉可能なスキン層を少なくとも内表面に有する中空糸膜の両端を封止し、中央部分の外周に樹脂モールドで固定部材を固定し両端封止の中空糸膜ユニットを形成する工程と、
前記両端が封止された中空糸膜ユニットの固定部材を、中空糸膜を内装する排水部外筒に接続し、前記排水部外筒の排水口側から制菌効果を有する押出し水を逆通水するとともに中空糸膜の一端を切断する工程と、
前記切断された中空糸膜の一端側に給水部外筒を接続し、前記制菌効果を有する押出し水を逆通水してろ過装置内部を満水にする工程と
を含むことを特徴とする超純水中の微粒子数測定用ろ過装置の製造方法。
- [11] 超純水中の微粒子測定用ろ過装置に用いる中空糸膜ユニットであって、
超純水中の微粒子を捕捉可能なスキン層を少なくとも内表面に有する中空糸膜の両端が封止され、両端の封止部分の間の外周に樹脂モールド部を介して固定部材を固定してなることを特徴とする中空糸膜ユニット。

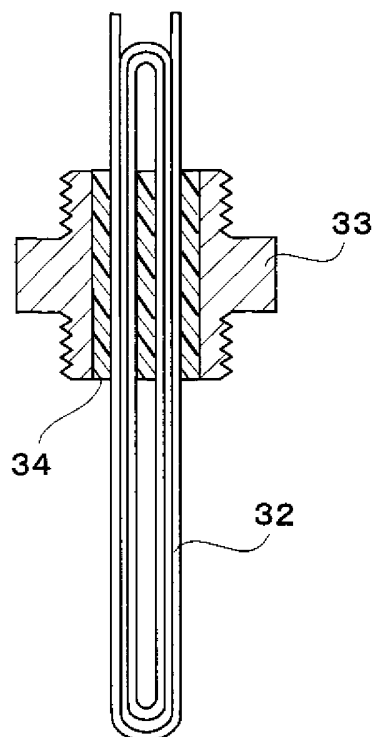
[図1]

1

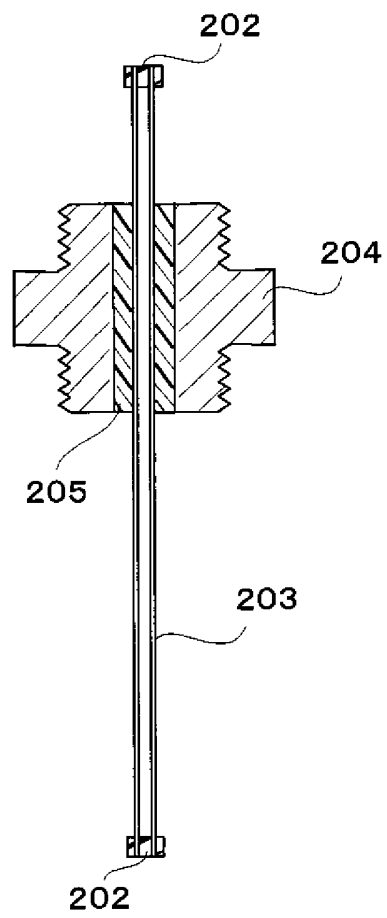
[図2]



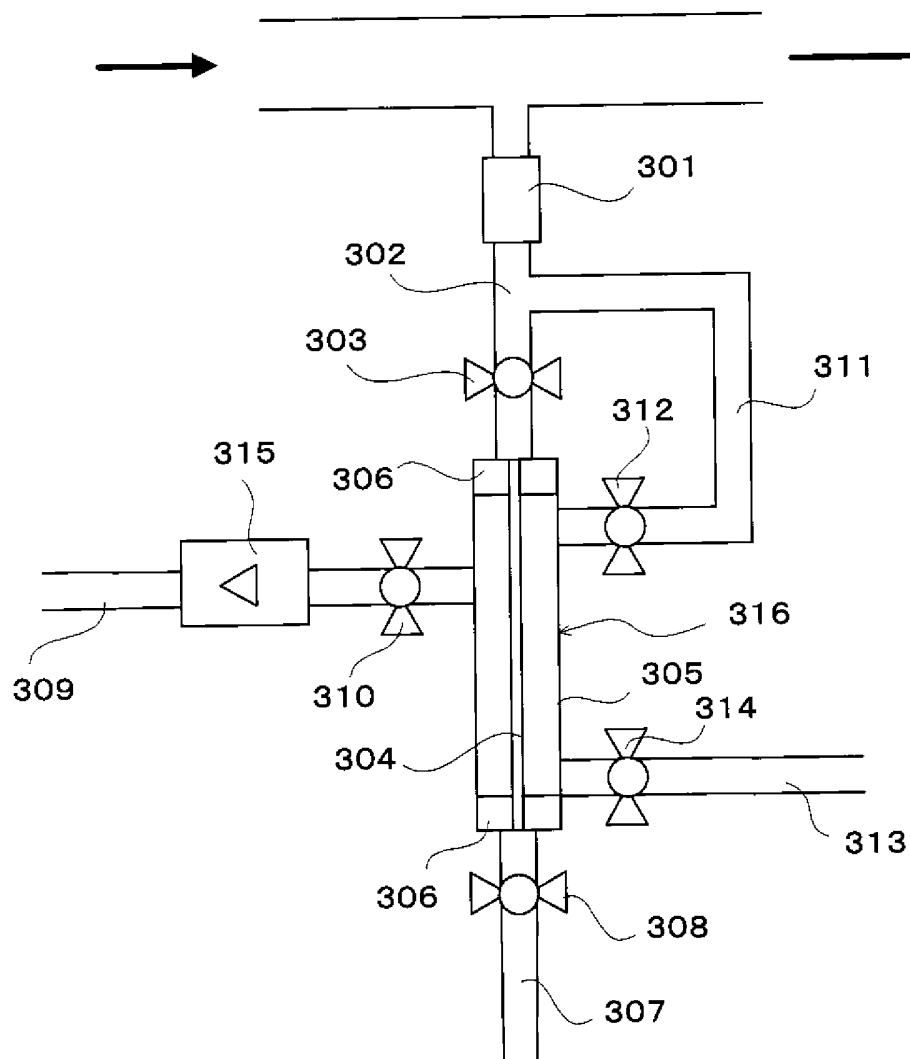
[図3]

31

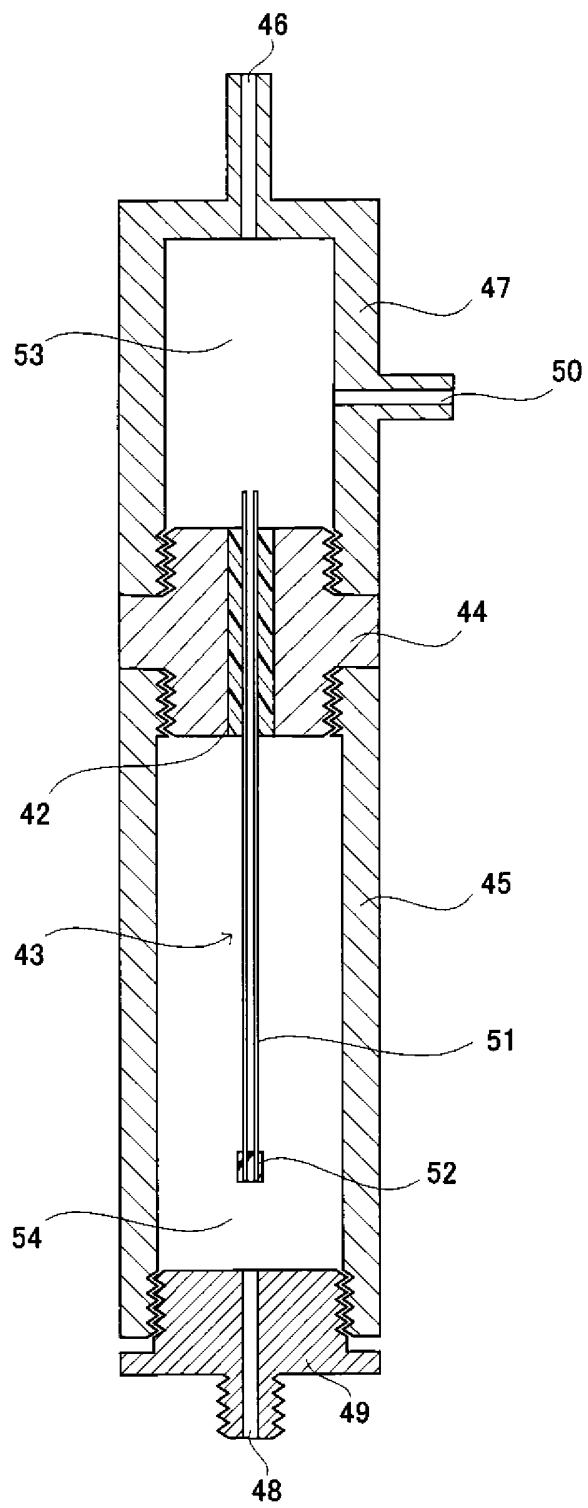
[図4]

201

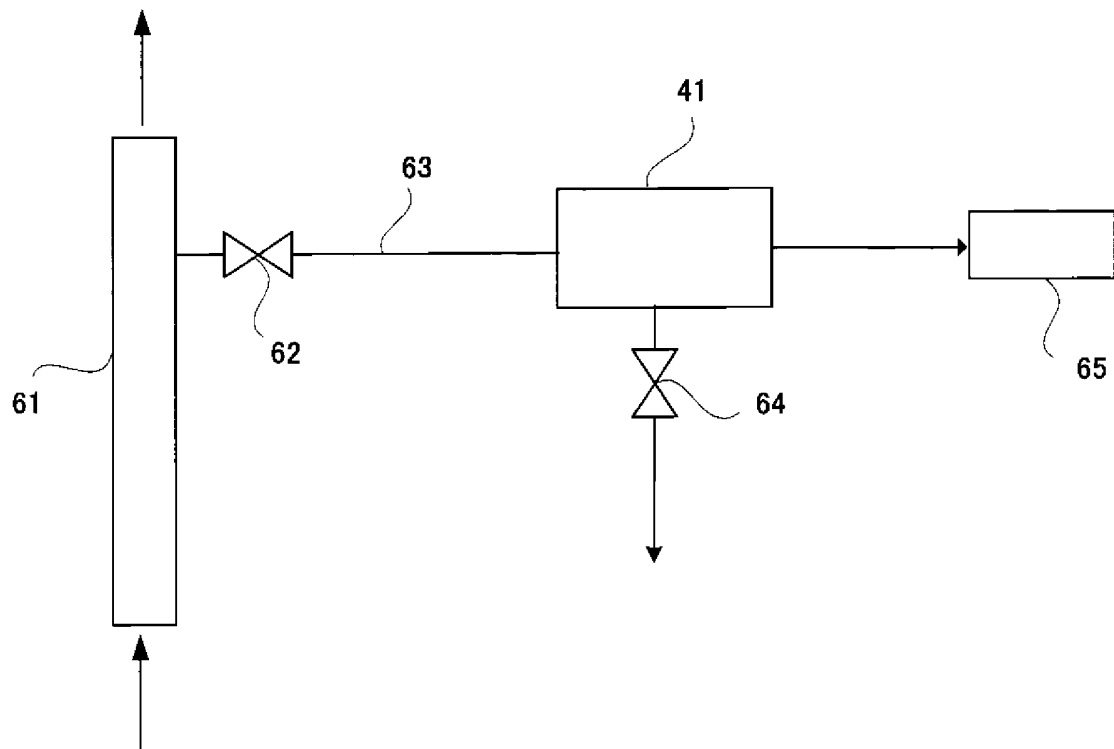
[図5]



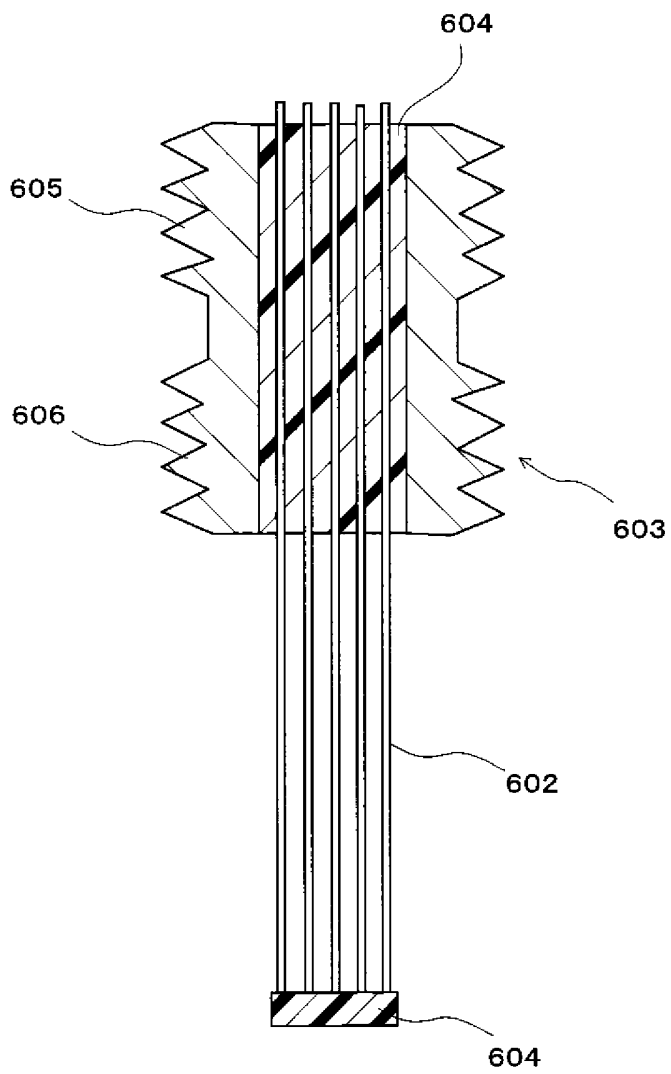
[図6]

41

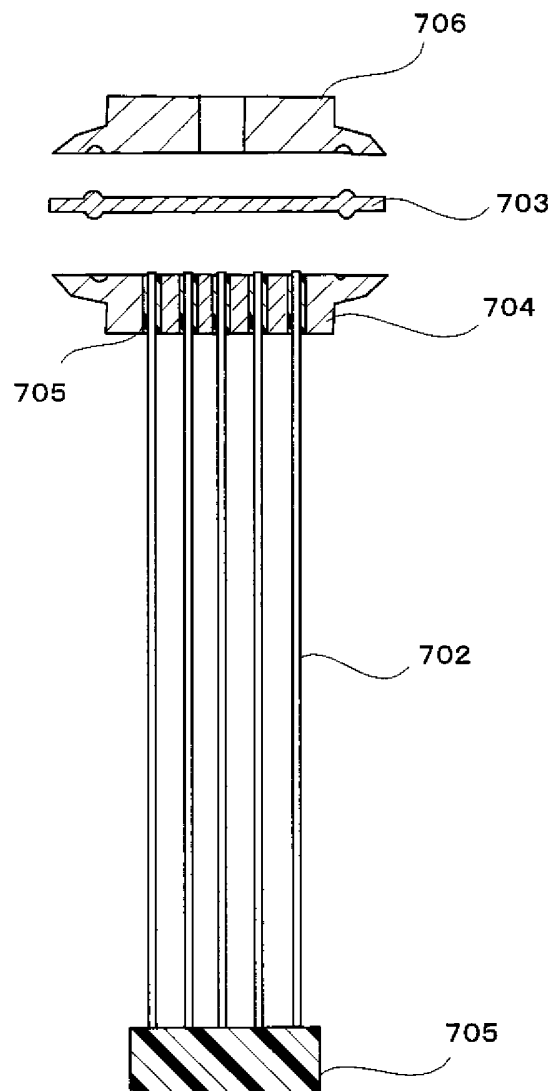
[図7]



[図8]

601

[図9]

701

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/300586

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N1/10(2006.01), G01N1/02(2006.01), G01N15/00(2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G01N1/00-44, G01N15/00-14, B01D53/22; 61/00-71/82, C02F1/44

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 3085130 U (Nobuhiro KUDO), 23 January, 2002 (23.01.02), Abstract; Fig. 2 (Family: none)	1-11
A	JP 3040292 B2 (Organo Corp.), 03 March, 2000 (03.03.00), Full text; all drawings (Family: none)	1-11
A	JP 3270722 B2 (Organo Corp.), 18 January, 2002 (18.01.02), Par. Nos. [0040], [0041] & US 2001/0006783 A1 & EP 940472 A1 & WO 98/013515 A1 & CN 1231701 A & TW 565616 B & JP 10-323178 A	1-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
11 April, 2006 (11.04.06)

Date of mailing of the international search report
25 April, 2006 (25.04.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/300586

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 8-257380 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 08 October, 1996 (08.10.96), Par. No. [0050] (Family: none)	1-11
A	JP 3-8349 Y2 (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 28 February, 1991 (28.02.91), Full text; Fig. 1 (Family: none)	1-11
A	JP 3-27254 B2 (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 15 April, 1991 (15.04.91), Full text; Fig. 1 (Family: none)	1-11
A	JP 5-32238 Y2 (Shinko Pantec Co., Ltd.), 18 August, 1993 (18.08.93), Column 2, line 23 to column 3, line 1; Fig. 1 (Family: none)	1-11
A	Takashi ITO, Takashi OGAWA, "Chojunsui Seizo Process ni okeru Maku Bunri Gijutsu", Clean Technology, Vol.8, No.10, 01 October, 1998 (01.10.98)	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G01N1/10(2006.01), G01N1/02(2006.01), G01N15/00(2006.01)

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G01N1/00-44, G01N15/00-14, B01D53/22; 61/00-71/82, C02F1/44

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 6 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPlus(JDreamII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 3085130 U (工藤信廣) 2002.01.23, 要約、第2図 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 3040292 B2 (オルガノ株式会社) 2000.03.03, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 3270722 B2 (オルガノ株式会社) 2002.01.18, 【0040】、【0041】 & US 2001/0006783 A1 & EP 940472 A1 & WO 98/013515 A1 & CN 1231701 A & TW 565616 B & JP 10-323178 A	1-11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 1 . 0 4 . 2 0 0 6

国際調査報告の発送日

2 5 . 0 4 . 2 0 0 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

2 J

9 2 3 4

西村 直史

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 5 2

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 8-257380 A (旭化成工業株式会社) 1996. 10. 08, 【0050】 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 3-8349 Y2 (住友ベークライト株式会社) 1991. 02. 28, 全文、第1図 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 3-27254 B2 (住友ベークライト株式会社) 1991. 04. 15, 全文、第1図 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 5-32238 Y2 (神鋼パンテック株式会社) 1993. 08. 18, 第2欄第23行ー第3欄第1行、第1図 (ファミリーなし)	1-11
A	伊藤隆・小川高史, 超純水製造プロセスにおける膜分離技術, クリーンテクノロジー, Vol. 8 No. 10, 1998. 10. 1	1-11